



**HAL**  
open science

# Géochimie des acides carboxyliques dans les sédiments du lac Cadagno

Daher Sawsan

► **To cite this version:**

Daher Sawsan. Géochimie des acides carboxyliques dans les sédiments du lac Cadagno. Chimie. University of Geneva, 2004. Français. NNT : . tel-00403950

**HAL Id: tel-00403950**

**<https://theses.hal.science/tel-00403950>**

Submitted on 14 Jul 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Géochimie des acides carboxyliques dans les sédiments du lac Cadagno

## THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, mention chimique

par

**Sawsan DAHER**

de

Liban

Thèse N° 3516

GENÈVE

Atelier de reproduction de la Section de physique

2004

Les recherches faisant l'objet de cette thèse ont été effectuées dans le Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Université de Genève, sous la direction du Professeur Fazil Gülaçar.

Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Fazil Gülaçar de m'avoir permis de mener à bien ce travail dans un environnement scientifique et humain excellent et je lui exprime ma profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également au Professeur André Amblès de l'Université de Poitiers, ainsi qu'au Docteur Daniel Ariztegui de l'Université de Genève, qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Je désire témoigner ma reconnaissance au Professeur Georges Gorin et au Docteur Caroline Pellaton du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Genève pour leur aide et les échanges scientifiques que nous avons eus. J'adresse encore mes remerciements au Docteur Jean-Luc Loizeau de l'Institut de F.-A. Forel (Section des Sciences de la terre, Université de Genève) pour son travail concernant les datations de la carotte sédimentaire.

Ma gratitude va encore au Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique qui a subventionné une partie de ces recherches.

Je voudrais enfin remercier Monsieur Werner Kloeti pour son assistance technique, ainsi que tous les autres membres du groupe de Spectrométrie de Masse, qui par leurs encouragements, leur soutien scientifique et leur amitié ont rendu ce travail agréable: Professeur honoraire Armand Buchs, Geneviève Von Arx, Eliane Sandmeier, Nebahat Aydin, Gamze Kavran, Danielle Klink, Philippe Perrottet, Yvan Finck, Homayoun Nozary, Robert Biondina et Patrick Schüpfer.

## Avant propos

L'étude de molécules organiques, présentes dans des sédiments anciens et récents, peut donner des informations sur les origines et les conditions de déposition de la matière organique. Parmi les composés organiques sédimentaires, les acides gras, qui font partie des lipides, sont largement étudiés (Eglinton et al., 1968a; Cranwell, 1974; Farrington et Quinn, 1973; Kawamura et Ishiwatari, 1984; Zegouagh et al., 2000) car ce sont des constituants importants des organismes et leur concentration peut s'élever jusqu'à 15% du poids de la matière sèche (Tissot et Welte, 1978). La répartition des acides gras linéaires saturés a été étudiée dans le but de déterminer l'origine de ces acides (Cooper, 1962; Meyers et al., 1980). D'autres classes d'acides, plus spécifiques, ont également attiré l'attention des chercheurs. Il s'agit des acides branchés, insaturés et hydroxylés (Leo et Parker, 1966; Boon et al., 1978; Perry et al., 1979; Fulco, 1967; Cranwell, 1981). L'analyse de ces acides a suscité des intérêts considérables; la position des insaturations permet par exemple de différencier les origines planctoniques et bactériennes.

Les acides gras survivent souvent aux transformations ayant lieu durant la diagenèse précoce (Stefanova et Disnar, 2000). Ils peuvent persister des temps extrêmement longs, comme le prouve leur présence dans des sédiments âgés de centaines de millions d'années (Douglas et al., 1966). Dans d'autres études, ils ont été trouvés dans des sédiments remontant jusqu'au carbonifère, environ 350 millions d'années (Parker, 1969).

Dans notre laboratoire, les acides gras ont été étudiés dans des sédiments qui proviennent de deux lacs appartenant au bassin lémanique, le lac Léman et le Voua de la Motte (Mermoud, 1982; Mendoza, 1987a; Blum, 1999). Ces deux derniers ont un âge approximativement identique, moins de 15000 ans, et ont subi les mêmes influences externes. Par contre, ils évoluèrent de manière très différente à cause de leur taille et de leur environnement. Le lac Léman (profondeur maximale de 310 m) était dans un état oligotrophe jusqu'à la moitié du 20<sup>e</sup> siècle. Ensuite, l'activité anthropogénique a engendré un processus d'eutrophisation rapide. Ce qui a provoqué le passage d'un apport

mixte à un apport essentiellement autochtone. Le sédiment du fond de ce lac est oxique et la préservation de la matière organique est faible. Alors que le Voua de la Motte est un petit étang (9 m de profondeur) très riche en carbone organique à cause d'un apport autochtone important (activité bactérienne intense liée à la présence de grandes quantités d'azote et de phosphore, décomposition du phytoplancton) mais aussi d'un apport allochtone non négligeable (plantes supérieures). Il présente une forte préservation de la matière organique (environ 10%).

Ce travail avait un double but; d'une part d'étudier les variations au cours du temps des conditions de déposition d'un lac méromictique alpin, le lac Cadagno, à l'aide des marqueurs biologiques acides. Ce lac, situé à une altitude d'environ 2000 m, se trouve au-dessus de la limite des forêts et, actuellement, la contribution de la matière organique des plantes supérieures doit être peu importante. L'étude de la nature et de la distribution des acides gras le long d'une carotte sédimentaire nous fournira des informations sur l'évolution des conditions influençant le dépôt sédimentaire. D'autre part, le deuxième but est de contribuer aux connaissances déjà acquises sur les sources des acides gras.

Dans le cadre de ce travail, le premier chapitre permettra d'exposer brièvement la géochimie organique en mettant l'accent d'une façon succincte sur les origines et les processus de transformation de la matière organique sédimentaire. Les marqueurs biologiques utilisés dans le cadre de cette étude seront également présentés. Dans le deuxième chapitre, les études déjà publiées sur le lac Cadagno, seront rassemblées pour une meilleure compréhension du milieu de déposition de ce lac. Dans le troisième chapitre, nous montrerons la partie expérimentale. Au quatrième chapitre les résultats seront présentés, interprétés et discutés, en exposant le carbone organique total et l'étude optique des sédiments du lac Cadagno ainsi que l'étude géochimique détaillée des acides gras dans ces sédiments. Dans le cinquième chapitre intitulé "Désulfuration", nous parlerons des processus de transformation du soufre géochimique et nous exposerons les résultats de désulfuration que nous avons appliquée sur les sédiments de Cadagno. Nous finirons par une conclusion relative aux objectifs que nous nous sommes fixés.

*"Si vous voulez réussir, sachez ce que vous faites,  
aimez ce que vous faites et croyez en ce que vous faites."*

Will Rogers (1879-1935)

A Fadi

A nos parents et frères

## Table des matières

<b>Chapitre 1 La géochimie organique.....</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction .....	5
1.2 Origine de la matière organique sédimentaire et processus de transformation ...	6
1.2.1 Organismes source de la matière organique sédimentaire .....	6
1.2.2 Cycle du carbone dans le milieu aquatique.....	6
1.2.2.1 Dégradation aérobie .....	9
1.2.2.2 Dégradation anaérobie.....	10
1.2.3 Diagenèse de la matière organique dans les sédiments.....	12
1.2.4 Mécanismes de préservation et d'accumulation .....	13
1.3 Classification des organismes.....	14
1.4 Les algues .....	15
1.5 Les plantes.....	16
1.5.1 Introduction .....	16
1.5.2 Classification des plantes.....	16
1.5.3 Les cutines, les subérines et les lignines des plantes vasculaires .....	17
1.6 Les acides gras.....	18
1.6.1 Introduction .....	18
1.6.2 Géochimie des acides gras comme marqueurs biologiques.....	19
1.6.3 Libération des acides gras de la matrice sédimentaire .....	19
<b>Chapitre 2 Le lac Cadagno .....</b>	<b>21</b>
2.1 Location géographique et morphologie du lac Cadagno.....	21
2.2 Zones de transition et paramètres mesurés.....	22
2.3 Activité biologique dans le lac Cadagno .....	25
2.4 Datation des sédiments de Cadagno .....	25
<b>Chapitre 3 Partie expérimentale .....</b>	<b>29</b>
3.1 Echantillons de Cadagno .....	29

3.1.1 Sédiments de surface et carotte.....	29
3.1.2 Algues et plantes .....	29
3.2 Quantification du carbone organique total (TOC).....	30
3.3 Extraction de la matière organique aux ultrasons.....	30
3.3.1 Extraction des acides libres.....	30
3.3.2 Extraction des acides liés et fortement liés .....	31
3.3.2.1 Extraction des acides liés par saponification.....	32
3.3.2.2 Extraction des acides fortement liés par hydrolyse acide .....	32
3.4 Séparation des acides et des neutres.....	32
3.5 L'estérification.....	33
3.6 Fractionnement des acides.....	34
3.7 La triméthylsilylation .....	34
3.8 La spectrométrie de masse.....	35
3.8.1 Analyses .....	35
3.8.2 La quantification par spectrométrie de masse.....	35
3.9 La désulfurisation .....	37
<b>Chapitre 4 Résultats et discussion.....</b>	<b>39</b>
4.1 Identification des acides par GC-MS .....	39
4.2 Carbone organique total (TOC) et étude microscopique.....	40
4.3 Etude des acides non-substitués .....	45
4.3.1 Les acides linéaires .....	45
4.3.2 Les acides saturés branchés .....	49
4.3.3 Les acides insaturés.....	51
4.3.3.1 Les acides insaturés légers .....	51
4.3.3.2 Les acides insaturés lourds .....	52
4.4 Les acides hydroxylés .....	54
4.4.1 Les acides $\beta$ -hydroxylés .....	54
4.4.2 Les acides $\alpha$ -hydroxylés .....	58
4.4.3 Les acides $\omega$ -hydroxylés .....	61
4.4.4 Les acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés.....	64

4.5 Les acides $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques .....	66
4.6 Les acides hopanoïques .....	69
4.7 Les algues .....	70
4.8 Les plantes .....	74
4.9 Ester d'acide propanoïque, 3,3'-thiobis-, didodecyle .....	85
<b>Chapitre 5 La désulfurisation.....</b>	<b>87</b>
5.1 Introduction .....	87
5.2 Processus de transformation du soufre géochimique .....	87
5.3 Acides soufrés identifiés dans les sédiments de Cadagno.....	91
5.4 Différentes méthodes de désulfurisation .....	93
5.5 Résultats de désulfurisation.....	93
<b>Chapitre 6 Conclusion.....</b>	<b>97</b>
<b>Chapitre 7 Références .....</b>	<b>103</b>
<b>Annexe 1 Abréviations .....</b>	<b>115</b>
<b>Annexe 2 Glossaire .....</b>	<b>117</b>
<b>Annexe 3 Résultats quantitatifs des analyses.....</b>	<b>121</b>
<b>Annexe 4 Spectres de masse des acides gras .....</b>	<b>139</b>

# Chapitre 1 : LA GEOCHIMIE ORGANIQUE

## 1.1 Introduction

La géochimie est l'étude de la répartition, des quantités et des lois de comportement d'éléments chimiques dans les roches, les minéraux, les sols, les fluides et les gaz sur la terre. La géochimie organique se rapporte plus précisément à la chimie du carbone, élément essentiel à toute vie. Quant à la géochimie inorganique, elle porte sur la chimie de tous les autres éléments.

Des intérêts économiques évidents se présentent par les recherches géochimiques puisque la matière organique, produit de l'activité biologique, est la source unique de nos principaux combustibles fossiles, comme le charbon, le pétrole et le gaz naturel (Wünsche, 1987). La géochimie organique, par l'étude des matières organiques fossiles, permet de suivre l'évolution du carbone organique nécessitant la conjonction d'une multitude de paramètres géologiques et physico-chimiques. Les résultats des analyses des sédiments contemporains ou récents sont utilisés pour reconstituer les variations temporelles des facteurs influençant le dépôt (facteurs climatiques ou anthropiques par exemple) ou, au contraire, pour mettre en évidence l'influence précise de ces facteurs lorsque leur variabilité est connue.

De nombreuses transformations chimiques conduisant aux composés nommés 'marqueurs biologiques' ou 'fossiles chimiques' (Eglinton et Calvin, 1967) ont lieu à un stade précoce de la sédimentation. Ces composés ont subi des transformations tout en conservant suffisamment leurs caractéristiques structurales. La relation avec leurs précurseurs biologiques peut livrer de précieuses informations sur leur origine (algale, bactérienne, végétale supérieure). A un stade ultérieur, l'augmentation de température due à l'enfouissement produit des changements chimiques ou stéréochimiques qui peuvent être utilisés dans l'élaboration d'échelles de maturation en exploration pétrolière (Peters et Moldowan, 1993).

## **1.2 Origine de la matière organique sédimentaire et processus de transformation**

### **1.2.1 Organismes source de la matière organique sédimentaire**

Les composés organiques d'origine biologique présentent une grande variété de molécules et ils peuvent être classés en cinq familles: les hydrates de carbone, les lipides (dans notre cas nous nous intéressons aux acides gras), les protéines, les pigments et la lignine (Hunt, 1978 ; Tissot et Welte, 1978).

La matière organique sédimentaire dans les environnements aquatiques provient principalement de deux origines, allochtone ou autochtone (Killops et Killops, 1993):

- L'origine allochtone est issue d'un apport de matières exogènes provenant du ruissellement, des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. Il peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition des matières végétales) ou anthropique (apports de matières en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micro-polluants provenant des rejets agricoles, industriels et domestiques).

- L'origine autochtone de la sédimentation est le produit de la production primaire endogène du milieu. Cette production engendre des débris des phytoplanctons et des organismes qui se nourrissent d'une façon directe ou indirecte des phytoplanctons et vivent dans la colonne d'eau et sur les sédiments; ce sont les zooplanctons, les macroorganismes benthiques et les bactéries (voir paragraphe 1.2.3). La matière organique dans les sédiments de surface correspond donc à un mélange complexe et très diversifié reflétant la contribution au sédiment des divers producteurs.

### **1.2.2 Cycle du carbone organique dans le milieu aquatique**

Le cycle du carbone organique dans le milieu aquatique est schématisé dans la Figure 1.1 pour l'océan. A quelques détails près le même schéma s'applique aux milieux lacustres.

La photosynthèse des molécules constitutives des phytoplanctons (photoautotrophie) est l'étape dite de production primaire. Elle implique la conversion du carbone inorganique dissous (le gaz carbonique) et des nutriments en composés organiques par

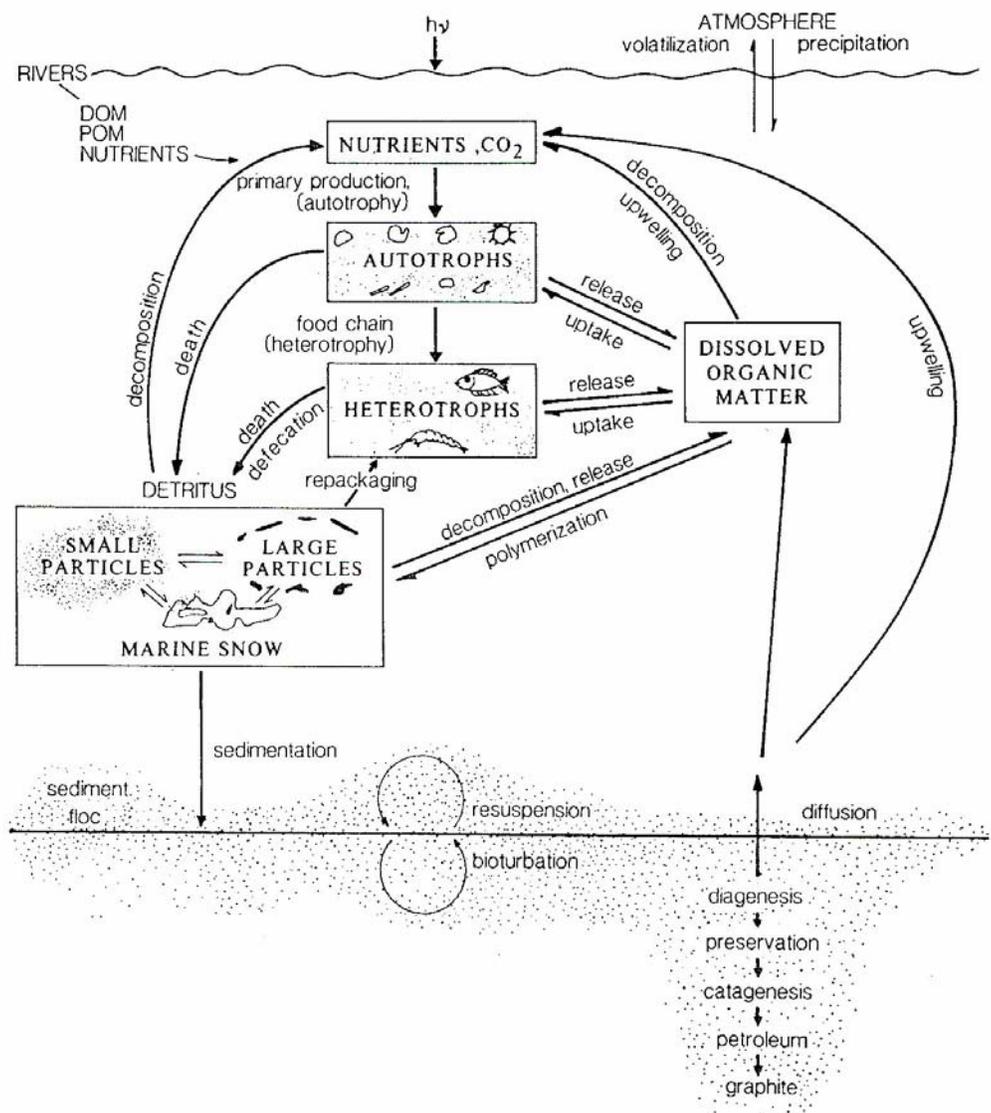


Figure 1.1 Schéma du cycle de la matière organique dans un océan. DOM: matière organique dissoute, POM: matière organique particulaire (Wakeham et Lee, 1993).

l'action de la lumière. Il existe une seconde forme d'autotrophie moins importante, la chimiosynthèse: certains organismes dérivent leur énergie, en oxydant des composés inorganiques réduits pour synthétiser un substrat organique à partir de gaz carbonique et d'eau, et sont nommés chimioautotrophes. Ils dépendent de la température par opposition aux photoautotrophes. De manière générale, les facteurs majeurs qui contrôlent la production primaire ou la photosynthèse des phytoplanctons dans les environnements

aquatiques sont la lumière (la vitesse de la production photosynthétique varie avec l'intensité de la lumière), la température, l'eau et les nutriments minéraux essentiels comme les phosphates, les nitrates, le gaz carbonique, les silicates, etc. (Richter G., 1993).

La plupart de la matière organique, produite par les phytoplanctons dans la zone photique, est consommée par les zooplanctons herbivores (macro- et microplanctons). Les détritiques, issus des pelotes fécales des zooplanctons et de la mort des organismes planctoniques (Figure 1.2), alimentent ensuite le flux particulaire vertical (sédimentation). Cependant, seulement une petite fraction (< 2%) de la matière organique issue du plancton atteint le sédiment de surface, la plus grande partie étant reminéralisée. Dans la colonne d'eau, l'activité bactérienne aérobie et anaérobie est fortement impliquée dans la reminéralisation de la matière organique. Les bactéries sont capables de décomposer la matière organique pour donner des composés organiques dissous et des nutriments. Ces derniers vont être recyclés en partie dans la colonne d'eau, tandis qu'une partie de la matière organique dissoute va être préservée par polymérisation et/ou adsorption sur des particules minérales en suspension, qui jouent un rôle essentiel dans le transport de la matière organique aux sédiments (Killops et Killops, 1993; Wakeham et Lee, 1993).

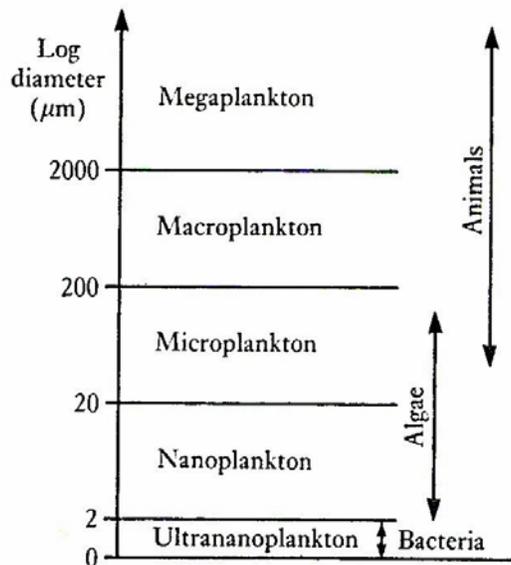


Figure 1.2 Classification des planctons suivant leurs tailles (Killops et Killops, 1993).

Les réactions de transformation de la matière organique se produisent dans la colonne d'eau, à l'interface eau-sédiment et dans le sédiment, dans des conditions aérobiques (oxiques) ou anaérobiques (anoxiques).

### 1.2.2.1 Dégradation aérobie

Dans l'environnement et plus particulièrement dans l'eau, les composés organiques sont dégradés par voie aérobie ou anaérobie en fonction de la présence ou de l'absence de l'oxygène (Figure 1.3). En milieu oxique les bactéries minéralisent ou

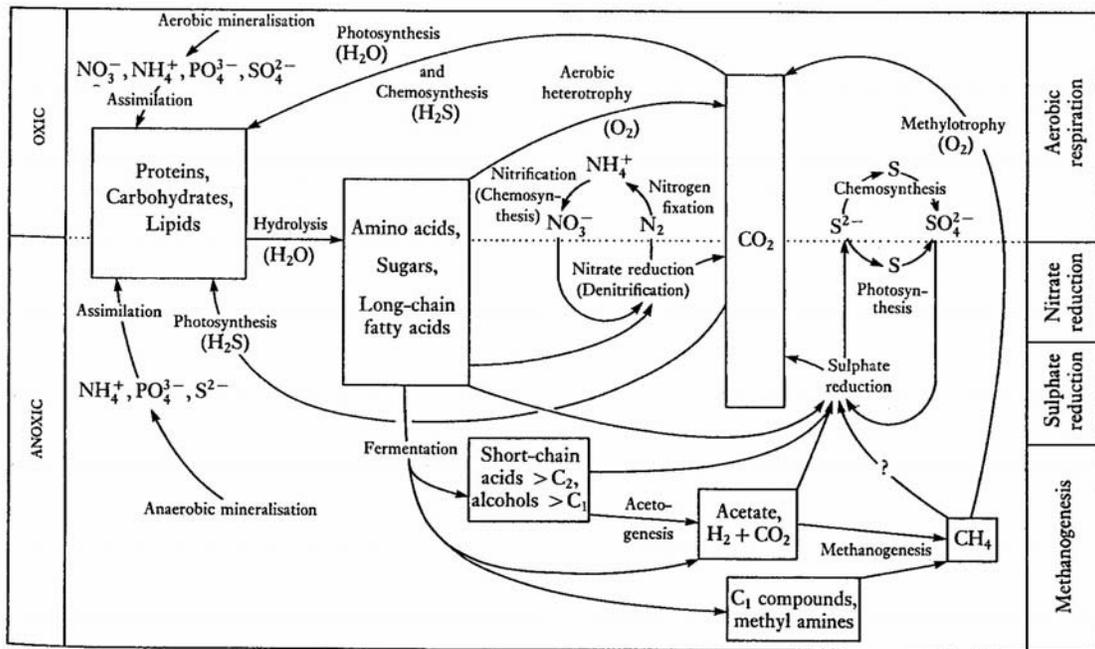


Figure 1.3 Schéma général représentant les rôles des bactéries dans le cycle du carbone et ses croisements avec les cycles de l'azote et du soufre (Fenchel et Jorgensen, 1977; Jorgensen, 1983; Parkes, 1987).

décomposent la matière organique en consommant de l'oxygène, il s'agit alors de métabolisme aérobie. Sous une colonne d'eau oxygénée, la vitesse de l'oxygénation du sédiment est influencée par la granulométrie. Une petite granulométrie cause une diminution de la circulation de l'eau et limite l'oxygénation du sédiment en profondeur.

Par contre, la bioturbation favorise l'oxygénation du sédiment. En effet, cette dernière est souvent limitée aux premiers millimètres, mais la bioturbation permet la pénétration de l'oxygène jusqu'aux premiers centimètres du sédiment (Revsbech et al., 1980).

#### 1.2.2.2 Dégradation anaérobique

La vitesse de la consommation de l'oxygène durant la dégradation aérobie de la matière organique et la diffusion de l'oxygène dans les sédiments sont affectées par la quantité de la matière organique. Quand l'oxygène est complètement consommé (ou disparaît) dans la colonne d'eau ou dans les sédiments, d'autres types de bactéries seront impliqués pour continuer la dégradation; ce sont les bactéries anaérobies. Ces bactéries sont capables de " respirer " non plus l'oxygène dissous, mais les nitrates, les oxydes de fer (III), le manganèse (IV), les bicarbonates ou les sulfates (Figure 1.4) pour transformer les molécules organiques jusqu'aux molécules simples comme CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, etc. (Jones, 1982; Killops et Killops, 1993). Les plus importantes de ces bactéries sont les nitrato-réductrices, les sulfato-réductrices et les méthanogènes. Certaines bactéries utilisent des processus hydrolytiques et fermentatives dans leurs métabolismes; la fermentation décrit les réactions dans lesquelles une source interne d'accepteurs d'électrons est utilisée au lieu d'une source externe comme les sulfates ou les nitrates.

Les bactéries aérobie et anaérobies sont responsables des croisements du cycle de carbone avec ceux de l'azote et du soufre. En effet, les nitrates sont réduits en nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) puis en azote par des bactéries nitrato-réductrices (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Thiobacillus denitrificans*) aérobie ou anaérobies facultatives. Les bactéries sulfato-réductrices (*Desulfovibrio*, *Desulfobacter*), anaérobies strictes, commencent leur activité après la consommation de nitrate, et nécessitent le sulfate comme accepteur final d'électrons lors de l'oxydation de la matière organique, tout en produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et du sulfure d'hydrogène. Plus la quantité de la matière organique est élevée, moins est la profondeur de la zone de réduction de sulfate, à cause de la consommation rapide de ce dernier. Les bactéries méthanogènes (*Methanobacillus*, *Methanococcus*) fermentatives qui sont anaérobies strictes, utilisent

des composés organiques simples comme source d'énergie conduisant à la production de méthane (Figure 1.4).

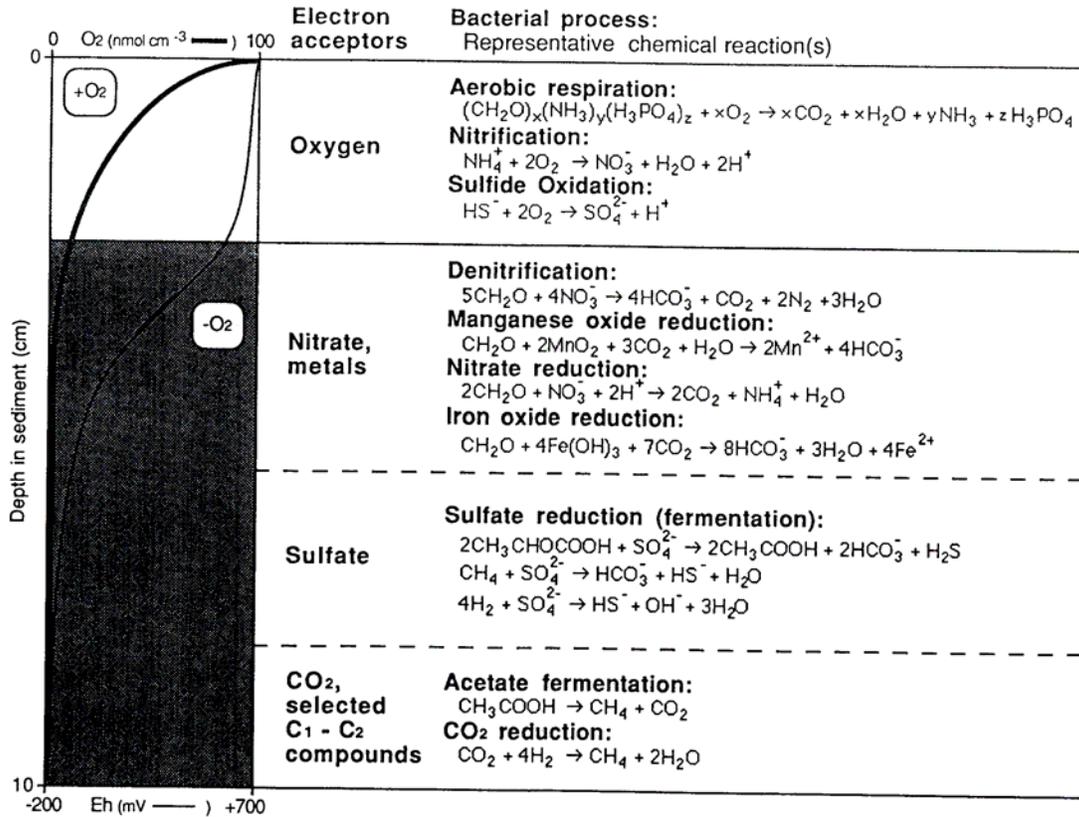


Figure 1.4 Les réactions de dégradation du carbone organique couplées aux fonctions respiratoires par les bactéries dans les sédiments marins (Deming et Baross, 1993).

L'hydrolyse des macromolécules (lipides, protéines et hydrates de carbone) dans l'eau donne des acides aminés, des sucres et des acides gras à longues chaînes. La dégradation de ces derniers au CH<sub>4</sub> s'effectue par trois réductions successives. Dans un premier temps, ces matières organiques subissent une fermentation qui libère une grande variété d'acides organiques et d'alcools (méthanol et éthanol) à courtes chaînes, mais aussi des amines méthylés, du gaz carbonique et de l'eau. Les métabolites organiques dérivés peuvent être convertis à leur tour par le groupe anaérobie des bactéries acétogènes, occupant une position intermédiaire entre les fermentants qui les précèdent et

les méthanogènes qui leur succèdent. L'acétate est le principal produit de cette fermentation; le gaz carbonique et l'hydrogène sont aussi produits. Les bactéries méthanogènes, strictement anaérobies, conduisent ensuite à la production du méthane à partir du mélange de gaz carbonique et d'hydrogène. Le méthane peut aussi être produit à partir du méthanol, du formate, d'acétate ou des amines méthylés (Fenchel et Jorgensen, 1977; Jorgensen, 1983; Parkes, 1987).

### **1.2.3 Diagenèse de la matière organique dans les sédiments**

On divise généralement en trois étapes la formation des combustibles fossiles par la transformation de la matière organique incorporée dans les sédiments. (Tissot et Welte, 1984):

1. La diagenèse: La diagenèse précoce englobe l'ensemble des processus physico-chimiques et biologiques auquel est soumis le matériel organique et inorganique, particulaire et dissous, dans les couches supérieures des sédiments récents. Après leur déposition dans les sédiments, les composés organiques de faible poids moléculaire (les acides gras, les stérols, les acides aminés et les sucres) subissent une dégradation bactérienne, qui a déjà commencé dans la colonne d'eau, et sont, en général, rapidement recyclés. La majorité des macromolécules comme les protéines, les lipides, les polysaccharides et la lignine sont hydrolysées pour donner également des composés assimilables de faible poids moléculaire. Par conséquent, il ne reste que 10% des macromolécules biologiques préservées dans les premiers centimètres de sédiment (Tissot et Welte, 1978). Avec l'enfouissement, les résidus non-utilisés par les micro-organismes deviennent progressivement insolubles en se polymérisant en géopolymères hydrolysables (acides fulviques et humiques) et forment finalement le kérogène, matériel organique insoluble dans les solvants organiques. Celui-ci représente 95% de la matière organique incorporée dans les sédiments. De faibles quantités de composés organiques solubles dans les solvants organiques, qui n'ont subi que de légères transformations, forment ce qu'on appelle le bitume. Celui-ci comprend de petites molécules libres (les hydrocarbures ayant comme origine les lipides) et des composés polymériques (la résine et l'asphaltène).

2. La catagenèse: Cette seconde étape correspond à des profondeurs supérieures et à des températures  $> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provoquant une dégradation thermique du kérogène. Celui-ci se scinde en molécules de plus en plus petites au fur et à mesure de l'enfouissement. La formation des hydrocarbures liquides, qui en se rassemblant forment des nappes pétrolières, a lieu à ce moment (Cranwell, 1982).

3. La métagenèse: C'est la phase ultime de l'évolution d'un kérogène. A certaines valeurs de la température et de la pression, les hydrocarbures liquides se transforment par craquage en gaz naturel et graphite.

### **1.2.4 Mécanismes de préservation et d'accumulation**

La dégradation de la matière organique est gouvernée par la profondeur de la colonne d'eau, la vitesse de sédimentation, la nature des sédiments et les conditions de l'eau de fond (oxiques ou anoxiques). La reminéralisation de la matière organique en  $\text{CO}_2$  est contrôlée par les processus diagénétiques suivants (Figure 1.5):

- L'encapsulation des marqueurs biologiques dans des structures macromoléculaires résistantes (cuticules, parois externes de certaines espèces d'algues, membranes cellulaires des bactéries, spores, pollens) permet leur préservation contre la dégradation microbienne (Tissot et Welte, 1984; Largeau et al., 1986; Chalansonnet et al., 1988; Goth et al., 1988).
- Une partie de petites molécules pourra échapper à la reminéralisation totale en se recondensant pour donner des substances humiques, qui à leur tour donnent des géomacromolécules par polycondensation et défonctionnalisation.
- L'incorporation abiogénique de soufre à un stade précoce de la diagenèse dans certains lipides et sucres conduit à la formation de macromolécules résistantes à la dégradation bactérienne (voir chapitre 5).
- Une proportion des marqueurs biologiques, qui sont liés par des liaisons chimiques au kérogène, est préservée pendant la diagenèse (incorporation des biomolécules à faibles poids moléculaires).
- La préservation de la matière organique labile dans les sédiments peut être assurée par adsorption sur des sites particuliers des argiles (Killops et Killops, 1993).

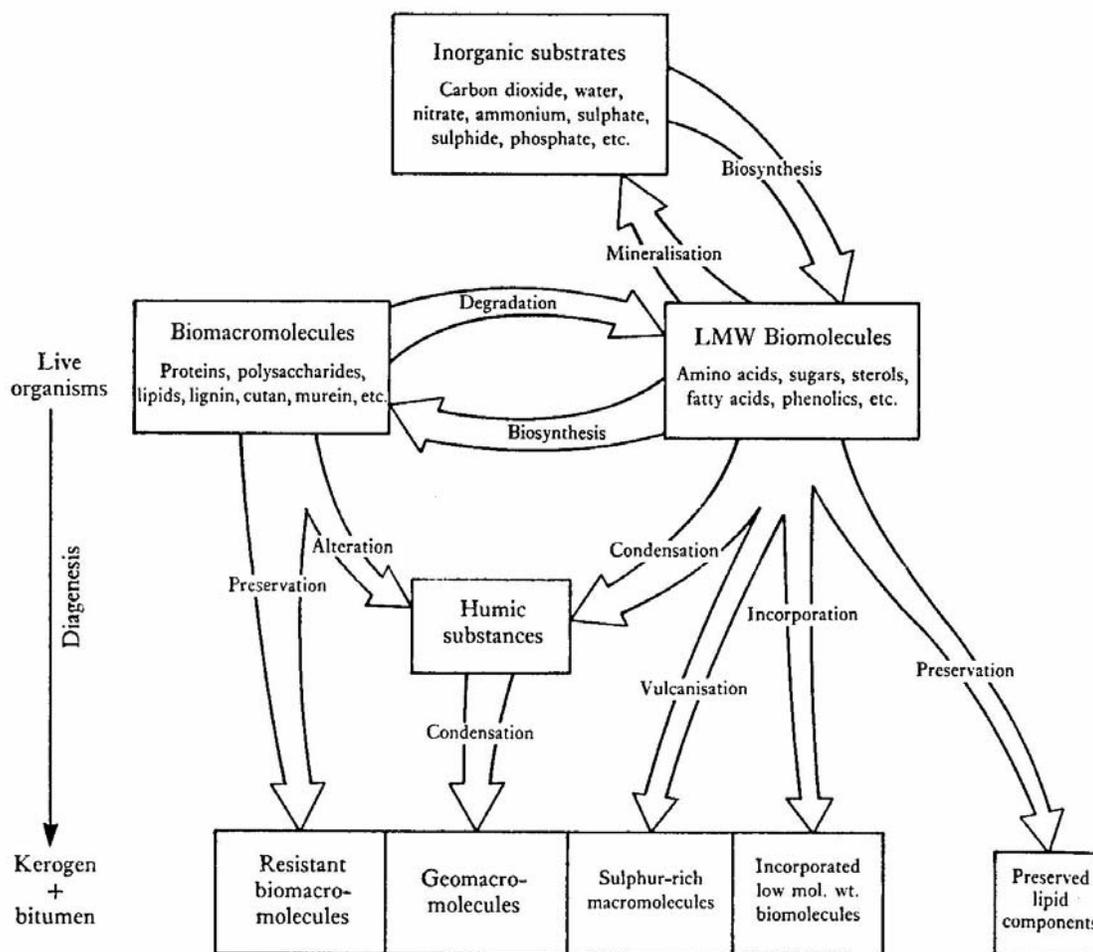


Figure 1.5 Modèle représentant la formation du kérogène combinant les modèles de préservation sélective et classique (Killops et Killops, 1993).

### 1.3 Classification des organismes

Les organismes peuvent être séparés en deux catégories: les procaryotes (sans noyau cellulaire) et les eucaryotes (Woese et al., 1990). Les procaryotes incluent les archaebactéries (*Methanogens*, *Halophiles* et *Thermoacidophiles*; Woese et Wolfe, 1985) et les vraies bactéries (les eubactéries) (Figure 1.6). Les archaebactéries vivant dans les milieux hostiles sont considérées les plus anciennes formes existantes de la vie cellulaire. Les eucaryotes regroupent tous les animaux et les plantes (voir paragraphe 1.5) unicellulaires ou multicellulaires nucléées possédant des ADN en forme chromosomique.

Les eubactéries peuvent être divisées en deux classes suivant la distinction que permet la coloration du Gram: Gram-positives (*Clostridium*, *Bacillus*, *Actinomycetes*) et Gram-négatives (*Pseudomonas*, *Methylomonas*) (Brock et al., 1984).

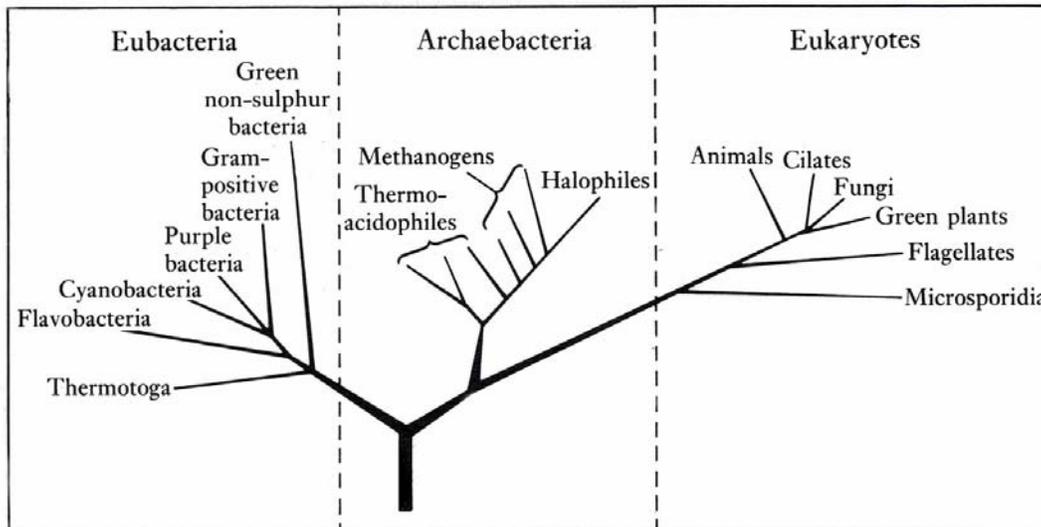


Figure 1.6 Classification des organismes en trois catégories: eubactéries, archaebactéries et eucaryotes (Woese et al., 1990).

## 1.4 Les algues

Le terme d'algue regroupe artificiellement un vaste échantillonnage de végétaux chlorophylliens sans racines ni vaisseaux, qui vivent dans l'eau de mer, l'eau douce, ou l'air humide. Ce sont des organismes unicellulaires ou pluricellulaires ayant des cellules eucaryotes. On divise classiquement les algues suivant leurs couleurs en trois grandes classes: les vertes *Chlorophytes*, les rouges *Rhodophytes*, et les brunes *Phaeophytes*. Les algues bleues-vertes (*Cyanobactéries*) ne sont pas de vraies algues, mais plutôt des bactéries photosynthétiques aérobies.

Les algues sont donc des végétaux photosynthétiques qui réalisent, en présence de lumière, la synthèse des substances organiques nécessaires à leur vie à partir de substances inorganiques prélevées dans le milieu, comme l'eau, les sels minéraux et le dioxyde de carbone; ils sont photoautotrophes. Certaines algues sont pourtant capables

d'utiliser des matières organiques du milieu, on les dits hétérotrophes (Spichiger et al., 2002).

## **1.5 Les plantes**

### **1.5.1 Introduction**

Les plantes sont capables de transformer par photosynthèse (autotrophie) la matière minérale en biomasses organiques. Par ailleurs, elles exercent des fonctions écologiques et économiques très diversifiées.

La diversité végétale est estimée à environ 250 000 espèces, le 1/6 de toutes celles repartoriées dans les cinq règnes (Monomères, Protistes, Animaux, Végétaux et Champignons) (Spichiger et al., 2002). Les plantes supérieures et les phytoplanctons sont les plus grands producteurs de biomasse (Tissot et Welte, 1978).

### **1.5.2 Classification des plantes**

Les plantes font le plus souvent l'objet des classifications vernaculaires (basées sur des noms et des concepts locaux). Une classification générale, basée sur la théorie de l'évolution distingue deux groupes: cryptogames (thallophytes, bryophytes et ptéridophytes) et phanérogames (gymnospermes et angiospermes) (Spichiger et al., 2002).

Les thallophytes sont des végétaux inférieurs pluricellulaires dont l'appareil végétatif est constitué par un thalle ne possédant ni feuilles, ni tige, ni racine. Ils incluent:

1- Les champignons qui sont des végétaux sans fleurs et sans chlorophylle. Il en existe environ 250000 espèces qui croissent dans les milieux humides, riches en matière organique et peu éclairés.

2- Les algues qui sont également des thallophytes pourvues de chlorophylle, vivant dans un milieu aquatique.

3- Les lichens qui sont des végétaux formés de l'association d'un champignon et d'une algue qui poussent sur les sols pauvres, les arbres ou les pierres.

Les bryophytes possèdent des tiges et des feuilles mais n'ont ni racines ni fleurs. Ce sont les mousses et les hépatiques.

Les ptéridophytes n'ont ni feuilles, ni fleurs, ni vraies racines, mais seulement des tiges ramifiées: ils se disséminent grâce à des spores. Les fougères sont les plantes les plus abondantes de ce groupe.

Les phanérogames sont des plantes, à fleurs et graines, on leur donne aussi le nom des spermaphytes ou spermatophytes. Ils comprennent:

1- Les angiospermes, dont les graines sont enfermées dans un fruit. On divise les angiospermes en monocotylédones et dicotylédones.

2- Les gymnospermes ou les conifères, à ovules nus et portant leurs graines dans un fruit ouvert.

A noter que les herbes font partie des angiospermes. Les plantes vasculaires terrestres (les ptéridophytes et les phanérogames) sont connues sous le nom des plantes supérieures afin de les différencier des plantes inférieures comme les algues (Killops et Killops, 1993).

### 1.5.3 Les cutines, les subérines et les lignines des plantes vasculaires

Les cutines et les subérines sont les enveloppes protectives des plantes supérieures (à l'exception des ptéridophytes qui ne contiennent pas des subérines). Ce sont des polymères composés principalement d'acides gras hydroxylés; ils sont résistants à l'oxydation et à l'attaque microbienne et enzymatique. La cutine recouvre les parties aériennes saines des plantes. Tandis que, la subérine recouvre les parties enterrées ou les parties aériennes blessées (Kolattukudy, 1980). Les constituants principaux de ces polymères sont:

- $\omega$ -hydroxyacides ( $C_{12}$ - $C_{16}$ ,  $C_{18:1}$ , et traces de  $\geq C_{20}$ ),

- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide  $C_{16:0}$ ,

-m,16-diOH  $C_{16:0}$  acide où m=8, 9 ou 10,

-m-OH- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacides  $C_{15:0}$  et  $C_{16:0}$  où m=7 ou 8,

-9,10-epoxy-18-hydroxyacide  $C_{18:0}$ .

Quelques acides phénoliques (notamment les acides coumariques et féruliques) sont également présents (Holloway, 1972 et 1982).

A signaler que la composition isomérique de l'acide m,16-dihydroxyhexadécanoïque (m,16-diOH C<sub>16:0</sub>) est propre aux plantes. Le 10,16-diOH C<sub>16:0</sub> est généralement majoritaire chez les angiospermes, par contre chez les gymnospermes le 9,16-diOH C<sub>16:0</sub> est majoritaire (Hu et al., 1988; Blum, 1999).

Dans les plantes vasculaires pourvues de dépôts de lignine, celle-ci est le constituant des parois des cellules de soutien et des cellules des vaisseaux conducteurs. C'est grâce à l'élasticité de ces cellules que les plantes acquièrent une haute résistance à la traction et à la pression (Richter, 1993). Les lignines sont des polymères composés de quatre principaux constituants phénoliques contenant des groupes p-hydroxyle, vanillyle, cinnamyle et syringyle (Hedges et Mann, 1979; Maman et al., 1996). Les produits dérivés de lignine sont considérés comme des marqueurs idéaux des plantes vasculaires dans les sédiments (Hedges et Parker, 1976; Hedges et al., 1988; Pulchan et al., 2003).

## **1.6 Les acides gras**

### **1.6.1 Introduction**

Les acides gras sont des composants organiques qui entrent dans la constitution des graisses naturelles. Ils jouent un rôle important dans l'entretien des membranes cellulaires (phospholipides et glycolipides). Ils servent d'isolant (cires) et fournissent de l'énergie concentrée (triglycérides).

La plupart des acides gras sont présents dans les organismes sous forme liée. Plus de 500 acides gras sont connus dans les plantes et les microorganismes; mais les plus abondants sont relativement peu en nombre, l'acide palmitique (n-C<sub>16:0</sub>) étant le plus commun. Dans les plantes supérieures, les acides insaturés et polyinsaturés linéaires prédominent généralement dans la fraction libre, avec les acides C<sub>18:1</sub>, C<sub>18:2</sub> et C<sub>18:3</sub> comme composants majeurs. La présence des acides non-substitués saturés linéaires > C<sub>20</sub> dominés par ceux à nombre d'atomes de carbone pair dans les sédiments, est

généralement considérée comme un indicateur de la contribution allochtone terrestre (Shaw et Johns, 1985).

Les acides gras des algues multicellulaires sont généralement similaires à ceux des plantes supérieures. Les trois acides insaturés de C<sub>18</sub> et l'acide C<sub>16:4</sub> sont aussi souvent abondants dans les algues vertes unicellulaires. Tous les champignons contiennent les acides gras C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> et C<sub>18</sub> insaturé (Johns et al., 1979; Killops et Killops, 1993).

### **1.6.2 Géochimie des acides gras comme marqueurs biologiques**

Les acides gras, qui sont des constituants des lipides, sont des marqueurs biologiques (Eglinton et Calvin, 1967) largement dispersés dans la nature. Dans les sédiments, ils sont soit adsorbés sur des particules minérales, soit liés à des matrices polymériques par des liaisons covalentes, d'où l'existence de deux formes: acides libres (non-liés) ou acides liés (où ils sont liés à d'autres composés par des ponts d'oxygène, d'azote ou de soufre).

La longueur de la chaîne et le CPI (Carbon Preference Index, voir paragraphe 4.3.1 dans le chapitre 4) sont d'une grande utilité pour indiquer le type de la source. Et beaucoup d'informations précieuses peuvent être tirées des acides branchés, insaturés, et hydroxylés. Alors une étude de la nature et de la distribution des acides gras permettent de tirer des résultats concernant les sources. Dans le chapitre 4, les sources de différents types d'acides gras seront discutées en détail.

### **1.6.3 Libération des acides gras de la matrice sédimentaire**

Afin d'avoir des informations sur les sources et sur la dégradation diagénétique de la matière organique, on applique différents traitements pour libérer les acides des sédiments. Les acides libres sont facilement extraits par des solvants organiques. Les acides liés sont libérés par l'hydrolyse acide fort (HCl 6N). On peut également libérer séquentiellement les acides liés par des liaisons ester et des liaisons amide. Les acides liés par des liaisons ester, nécessitent une saponification par KOH méthanolique 5% (p/p) (Amblès et al., 1987 et 1993; Zegouagh et al., 2000). Une hydrolyse acide fort, après la saponification, est capable de libérer les acides fortement liés à la matrice par des liaisons

amides (Goossens et al., 1986; Zegouagh et al., 2000). Pour libérer les acides liés par des ponts sulfure, il existe de nombreuses techniques parmi lesquelles celle au moyen de borure de nickel a été utilisée dans ce travail (voir chapitre 5).

## Chapitre 2: LE LAC CADAGNO

### 2.1 Location géographique et morphologie du lac Cadagno

Le lac Cadagno est un lac des Alpes situé à 1923 m (1921 m dans certaines références) au dessus de la mer, dans le val Piora, au sud de la Suisse (46°33' N, 8°43' E) (Figure 2.1). Il s'agit d'un lac avec une surface de  $26 \times 10^5 \text{ m}^2$  et une profondeur maximale de 21 m (Table 2.1) et qui présente une stratification permanente et naturelle des eaux (Wagener et al., 1990; Peduzzi et al., 1993). Son bassin a été formé durant la dernière période glaciaire, il y a environ 8000 ans (Stapfer, 1991; Del Don et al., 1998, 2001). Pendant l'hiver, le niveau du lac peut être abaissé de 2-3 m afin d'alimenter le barrage du Ritom (Del Don et al., 1998; Peduzzi et al., 1998).

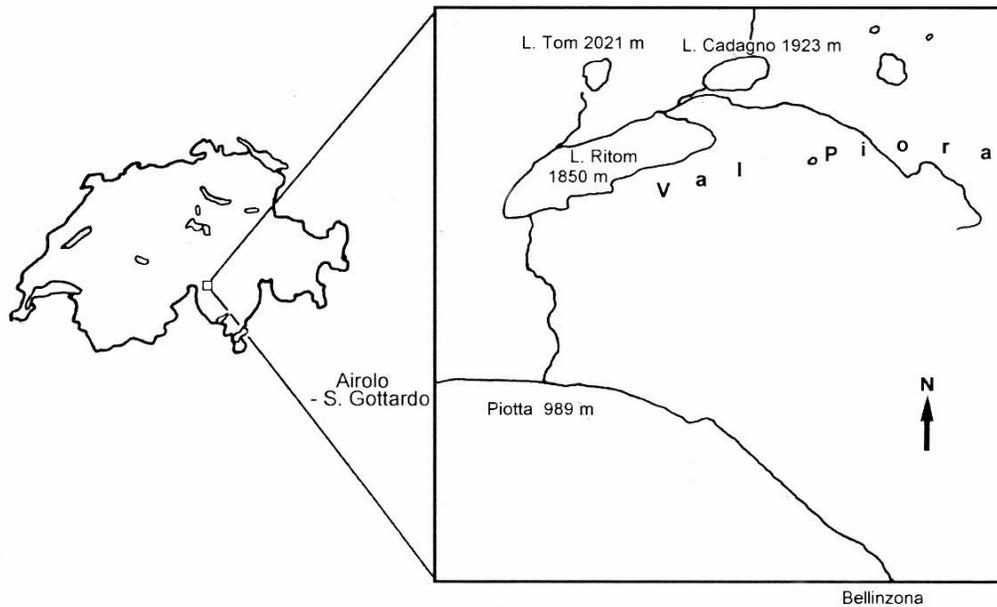


Figure 2.1 Le lac Cadagno situé dans les vallées de Piora (Peduzzi et al., 1998).

Les parties ouest et sud-ouest du bassin sont remplies par des dépôts glaciaires, formant ainsi des moraines naturelles. Les dépôts clastiques dans le lac proviennent des

avalanches, des érosions des sols et des accumulations de dolomite. La ligne de pente du côté sud-ouest est plate. Par contre, du côté nord, la présence des montagnes augmente fortement la pente.

Au nord du val Piora, se trouvent des roches cristallines métamorphiques, et au sud s'étale également une couche de roches cristallines, appelée Lukmanier. Des chenaux, résultant de l'action des eaux qui dissolvent le carbonate de calcium du système de Rauwacke et de Dolomite (situé au dessous des dépôts glaciaires au fond du Piora), forment un système hydraulique karstique qui alimentent une partie de l'eau du lac. L'eau entre aussi dans le lac par le ruissellement des marais alimentés par de petites sources. La composition de l'eau du mixolimnion, pauvre en sels, est déterminée par l'eau du versant nord qui est en contact avec des roches siliceuses (Del Don et al., 1998).

Paramètre	Été	Hiver
Altitude de la surface d'eau (m)	1921	1918
Profondeur maximale (m)	21	18
Profondeur moyenne (m)	9.27	7.87
Profondeur centrale (m)	8.5	7.8
Longueur de la rive (m)	2109	1924
Superficie (m <sup>2</sup> )	261043	215839
Volume total (m <sup>3</sup> )	2419850	1699600

Table 2.1 Paramètres du lac Cadagno (Del Don et al., 2001). Les profondeurs sont mesurées en mètres au dessus du sédiment de surface.

## 2.2 Zones de transition et paramètres mesurés

Les profils de la température, de la densité et de la concentration de l'oxygène en fonction de la profondeur permettent de diviser ce lac en zones distinctes (Del Don et al., 1998, 2001).

Grâce aux infiltrations de l'eau à travers le dolomite riche en gypse, Cadagno constitue un exemple de méromicticité crénogénique, caractérisé par une grande salinité

(concentrations élevées de sulfure) de la couche inférieure à 15 m (monimnion) et une zone anoxique permanente (chemocline ou oxycline) à une profondeur entre 9 et 14 m, au dessous de la zone oxique (mixolimnion) de faible salinité (Figure 2.2). La grande vitesse de réduction de sulfates, due aux populations denses de bactéries pourpres sulfato-réductrices phototrophes à l'interface oxique-anoxique, est parmi les caractéristiques de ce lac (Wagener et al., 1990; Peduzzi et al., 1993, 1998; Del Don et al., 2001).

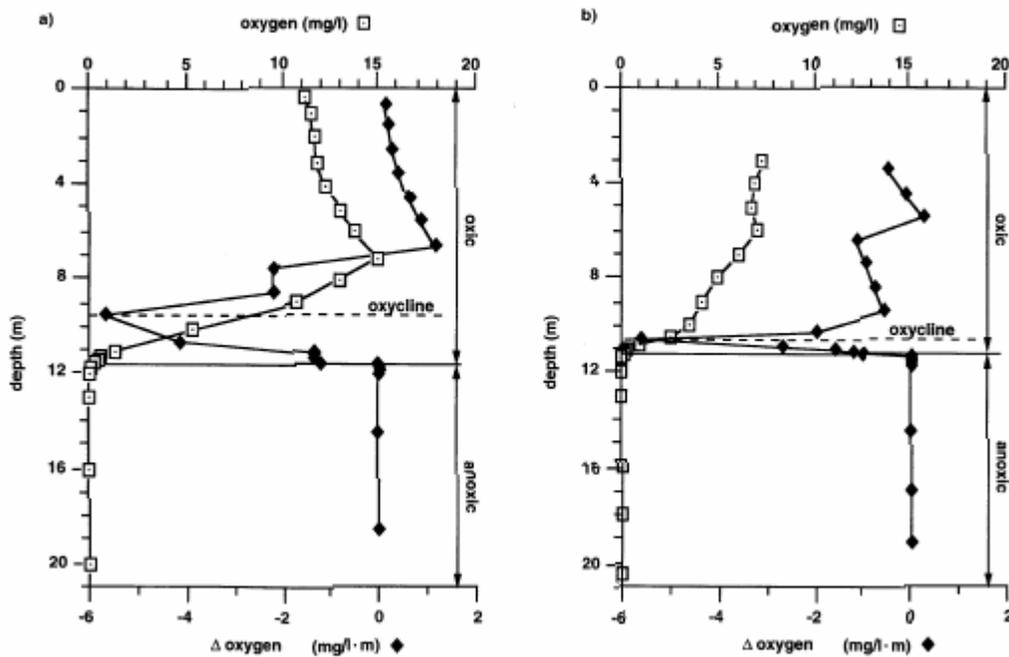


Figure 2.2 Les profils de la concentration de l'oxygène et du gradient  $\delta[O_2]\delta z$  en 1906 dans le lac Cadagno (a: en été; b: en hiver) (Del Don et al., 2001).

Le profil estival de la température montre trois zones: l'épilimnion variable entre le jour et la nuit et pouvant atteindre 5 m, le thermocline entre 7 et 8 m et l'hypolimnion au dessous de 11 m. Pendant l'été, la température de la surface du lac est de l'ordre de 17-15 °C. En hiver, l'eau de surface est gelée et le lac est recouvert de 2 mètres de neige et de glace pendant six mois. Au dessous de cette couche, entre 4 et 5 m, se situe le thermocline. La température des couches profondes est relativement stable durant toute l'année et ne dépasse pas le 5 °C (Figure 2.3).

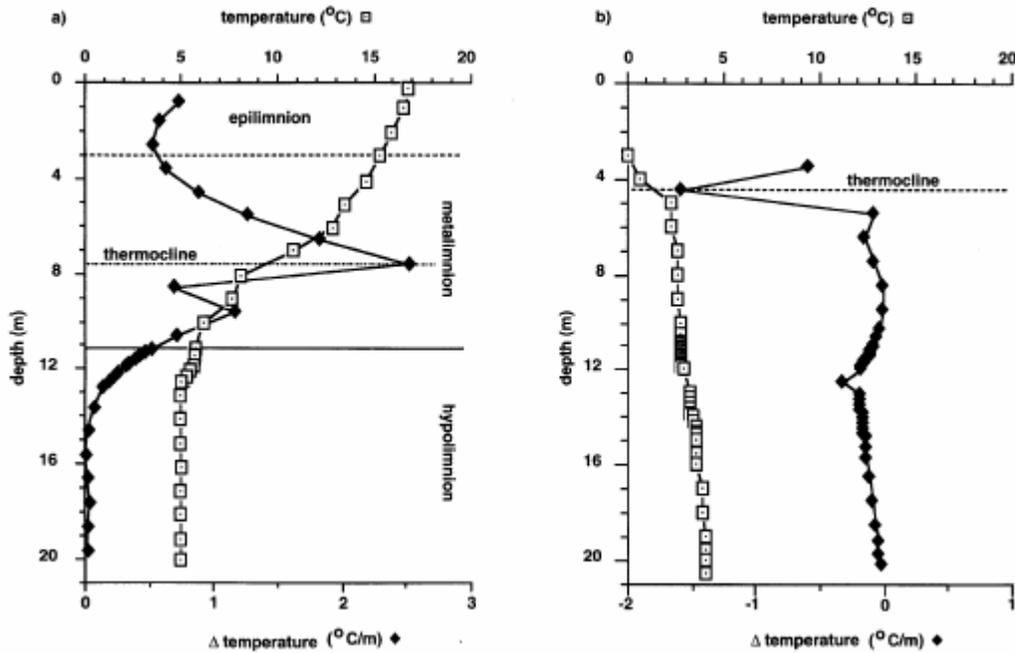


Figure 2.3 Les profils de la température et du gradient de température  $\delta T/\delta z$  dans le lac Cadagno (a: le 18 août, 1987; b: le 31 mars, 1985) (Del Don et al., 2001).

En ce qui concerne les profils de la densité de l'eau, deux zones y sont distinguées: le pycnocline 1 et le pycnocline 2. En été, la première, située entre 6 et 7 m de profondeur, est le résultat de variations verticales de la température, donc de la densité de l'eau; alors que la deuxième, située entre 8 et 9 m (6.5 m en automne à cause de la déstratification) au dessus du sédiment, est due à la grande salinité du monimolimnion. En outre, la densité et la température du monimolimnion sont stables durant l'été; alors que dans la zone entre 11 et 12 m, bien que la température est constante, le mouvement actif des bactéries déstabilise le gradient de densité (Del Don et al., 2001).

L'augmentation du pH dans les premiers mètres du mixolimnion, atteignant les valeurs 8.5 et 9.0 en été, est due à la photosynthèse aérobie des algues. Tandis qu'en hiver, le pH de la surface d'eau diminue jusqu'à 5.3 à cause de l'acidité de la couche de neige et de glace qui couvre le lac pendant cette période (Del Don et al., 1998, 2001).

### 2.3 Activité biologique dans le lac Cadagno

Les mesures de turbidité et de transparence indiquent une biomasse planctonique faible dans la couche supérieure (8.5 m) où on trouve des algues oxygéniques (Schanz et Stalder, 1998). La présence dans le même lac d'eaux riches en oxygène et d'eaux anoxiques produit un gradient d'oxydo-réduction verticale dans la colonne d'eau et par conséquent une stratification des peuplements biologiques. En effet, l'absence d'oxygène, la présence d'hydrogène sulfuré et la bonne pénétration de la lumière dans l'eau constituent les conditions qui permettent la prolifération massive, dans la zone de transition entre 11.5 et 13.5 m, d'une communauté de bactéries phototrophiques anaérobiques pourpres d'un haut degré de biodiversité. Ce sont principalement des bactéries sulfato-réductrices phototrophiques fleuries, dominées par les *Chromatium okenii* et *Amoebobacter purpureus* (récemment reclassées comme *Lamprocystis purpurea* et *Lamprocystis roseopersicina*) (Tonolla et al., 2003) et constituant 33% de la population bactérienne (Peduzzi et al., 1993, Fischer et al., 1996). Présentes en grandes densités de  $10^6$  à  $10^7$  par ml, elles donnent à l'eau une coloration pourpre intense grâce à la présence des caroténoïdes (Del Don et al., 1998; Tonolla et al., 1999, 2003). Ces bactéries réduisent le sulfate en sulfure qui, à son tour, réagit avec les ions de fer ainsi que d'autres métaux présents dans le milieu pour donner des sulfures métalliques tel que la pyrite  $\text{FeS}_2$  (voir chapitre 5). Ceux-ci se précipitent ensuite avec la matière organique comme une boue noire et amorphe (Birch et al., 1996). Récemment Tonolla et al. (2003) ont montré la coexistence de bactéries sulfato-réductrices vertes comme les *Chlorobium phaeobacteroides* dans le même environnement que les précédentes.

### 2.4 Datation des sédiments de Cadagno

Birch et al. (1996) ont regroupé diverses données pour conclure que le taux de sédimentation dans le lac Cadagno se situe entre 4 et 6 mm/an. En effet, cette conclusion a été basée sur: 1) leurs résultats de datation par les méthodes de  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  d'une carotte sédimentaire de Cadagno prélevée à 21 m en 1986; 2) les profils des concentrations de Pb, Zn et Cd des sédiments pris au même emplacement dans les années

1988, 1989 et 1991; 3) les archives météorologiques suisses (Anon., 1898-1965) et les discussions avec des indigènes (Knoll-Heitz, 1991) qui montrent qu'une avalanche a eu lieu en 1951 (20 à 25 maisons en pierre ont été détruites le long du côté nord) dont l'empreinte serait visible par une zone de forte turbidité. Néanmoins, l'interprétation des graphiques présentés dans cet article (Figure 2.4) ne permet pas de tirer un taux de sédimentation fiable.

Putschew et al. (1995) se sont basés sur un taux de sédimentation de 4 mm/année, en se référant à Züllig (1985) mais, là aussi les données de la référence originale ne semblent pas fiables pour une datation précise (observation d'un niveau à dominance siliceuse dans la carotte qui correspondrait à l'époque de la construction du retenu au début du 20<sup>ème</sup> siècle).

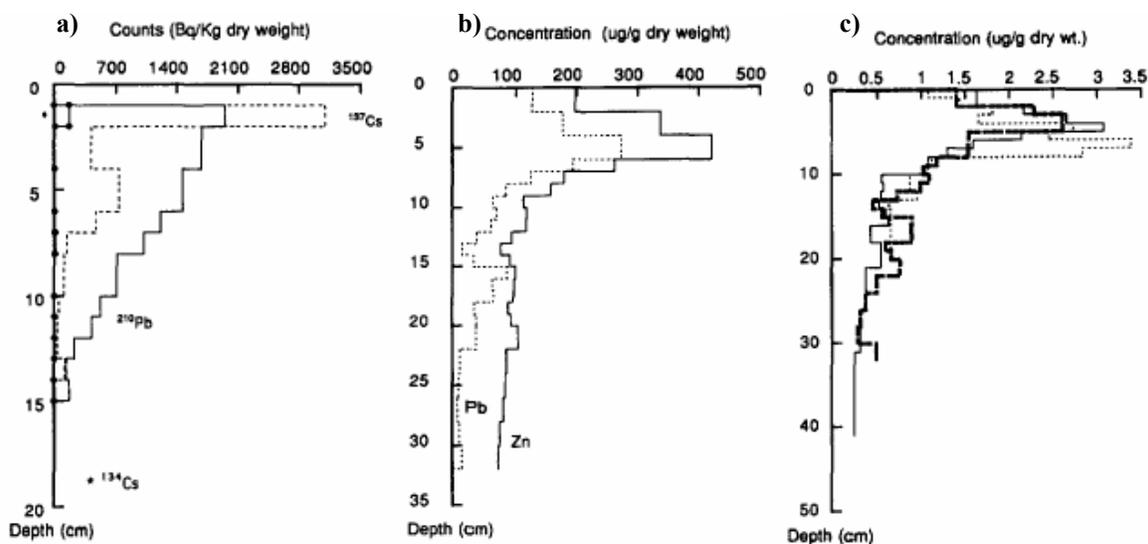


Figure 2.4 Les profils de  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  (1986) dans (a), de concentrations de Pb et Zn (1991) dans (b) et de concentrations de Cd (1988 - - -, 1989 —, 1991 ----) dans (c) dans des sédiments de Cadagno prélevés à 21 m (Birch et al., 1996).

Dans notre cas, des essais de datation de nos sédiments ont été faits à Genève, mais les résultats obtenus n'ont pas été concluants. La datation de la carotte anoxique au moyen des deux isotopes radioactifs  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  a été tentée par Dr J.-L. Loizeau

(Institut F.-A. Forel, section des Sciences de la Terre, Université de Genève). En ce qui concerne le  $^{137}\text{Cs}$ , les pics d'activité correspondant aux années 1963 (essais des armes nucléaires) et 1986 (désastre de Tchernobyl) ne pouvaient pas être clairement observés. La diffusion du  $^{137}\text{Cs}$  ou une perturbation du sédiment (*par ex.* brassage) peuvent expliquer ces résultats. Dans le cas du  $^{210}\text{Pb}$ , la décroissance dans les 40 premiers cm n'est pas exponentielle inverse comme attendu mais irrégulière suggérant à nouveau une perturbation du sédiment.

Une seconde tentative de datation en employant les mêmes méthodes a été faite sur une carotte oxicque prélevée à 12 mètres de profondeur du côté nord-ouest du lac. Cette tentative de datation a également échoué pour les mêmes raisons que celles citées pour la carotte anoxique.

En conclusion, ces données dénotent une incertitude sur la datation des carottes sédimentaires du lac Cadagno. Vu les échecs des tentatives de datation effectuées sur les carottes prélevées dans le cadre de ce travail, il a été préféré de parler en terme de profondeur (cm) plutôt que d'âge de la carotte dans le chapitre 4.

## **Chapitre 3: PARTIE EXPERIMENTALE**

### **3.1 Echantillons de Cadagno**

#### **3.1.1 Sédiments de surface et carotte**

Les échantillons que nous avons analysés ont été amenés lors des deux visites à Cadagno, la première le 11 juillet 2000 et la deuxième le 17 juillet 2002. Les sédiments de surface étudiés ont été prélevés lors de la première visite par benne Buchi à 21.4 m de profondeur dans la zone anoxique du lac Cadagno; ils représentent un mélange de sédiment entre interface eau-sédiment et environ 25 cm de profondeur. Une carotte de sédiment de 54 cm a été échantillonnée à 21 m de profondeur lors de la première visite à l'aide d'un carottier de gravité; alors qu'une seconde carotte de 248 cm, échantillonné au même emplacement à l'aide d'un carottier pneumatique du type Mackereth (Mackereth, 1958), a été ramenée lors de la deuxième visite. Ces sédiments sont de couleur noire, argileux et sentent l'oeuf pourri (présence de H<sub>2</sub>S et d'autres produits soufrés volatils).

Les sections analysées, de longueur de 2, 4 ou 6 cm, sont les suivantes:  
0-4; 4-6; 6-12; 12-18; 18-24; 24-30; 30-36; 36-42; 42-48; 48-54; 84-90; 129-132; 174-180; 219-225 et 242-248 cm.

#### **3.1.2 Algues et plantes**

Les algues macroscopiques filiformes *Chara*, proliférant dans la zone oxique du lac, ont été prises sous une colonne d'eau de 6 à 10 m. Ces algues, qui font des couches de plusieurs dizaines de cm, devraient constituer une source significative pour l'apport autochtone de la matière organique sédimentaire.

Un mélange de plantes herbacées a également été collecté sur les pentes herbeuses au nord du lac afin d'avoir une idée de la contribution allochtone dans les sédiments. Ces herbes constituent, dans le voisinage du lac, pratiquement la seule source pour l'apport allochtone de la matière organique.

## **3.2 Quantification du carbone organique total (TOC)**

Nous avons déterminé la matière organique par calcination en utilisant le Shimadzu TOC-5000A (Total Organic Carbon Analyzer) couplé au Shimadzu SSM-5000A (Solid Sample Module). La méthode qui a été choisie est la méthode directe: analyse du carbone total (TC) après élimination du carbone inorganique (IC). La valeur du IC est très faible, donc difficile à mesurer. C'est pourquoi la méthode différentielle, analyse du TOC par différence du TC et du IC, n'a pas été appliquée.

Pour faire les mesures, 10 à 100 g de sédiment lyophilisé et bien broyé ont été placés dans un creuset, 0.4 ml de HCl 6N ont été ensuite ajoutés d'une façon bien répartie sur le sédiment. Le creuset est alors introduit dans le compartiment IC, chauffé entre 200 et 250 °C, afin d'éliminer le carbone inorganique présent. Ensuite, le creuset est déplacé dans le compartiment TC, chauffé entre 900 et 980 °C pour la mesure du carbone organique total. Pour le calcul automatique de TOC, l'appareil a été calibré en mesurant trois masses différentes 5, 10 et 15 mg d'acide oxalique, choisi comme référence organique. Le coefficient de corrélation pour la courbe de calibration ainsi obtenue est égale à 0.999. Les creusets utilisés ont été préalablement calcinés à 900 °C pendant 2 h dans une four au moins quatre heures avant les analyses.

## **3.3 Extraction de la matière organique aux ultrasons**

### **3.3.1 Extraction des acides libres**

Après lyophilisation du sédiment, de l'eau distillée est ajoutée à l'échantillon sec, le pH est amené à 3 avec HCl 3N pour détruire les carbonates. L'échantillon est ensuite transféré dans une cartouche soxhlet placée dans un bécher afin de subir cinq extractions. Il est extrait tout d'abord deux fois à l'acétone, puis trois fois au  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dans un bain aux ultrasons. Les extraits à l'acétone sont concentrés au rotavapor puis extraits trois fois au chlorure de méthylène. Les extraits de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont alors tous réunis et évaporés à sec sous courant d'azote. Le résidu résultant est la matière organique libre que nous symbolisons par EOU (Figure 3.1).

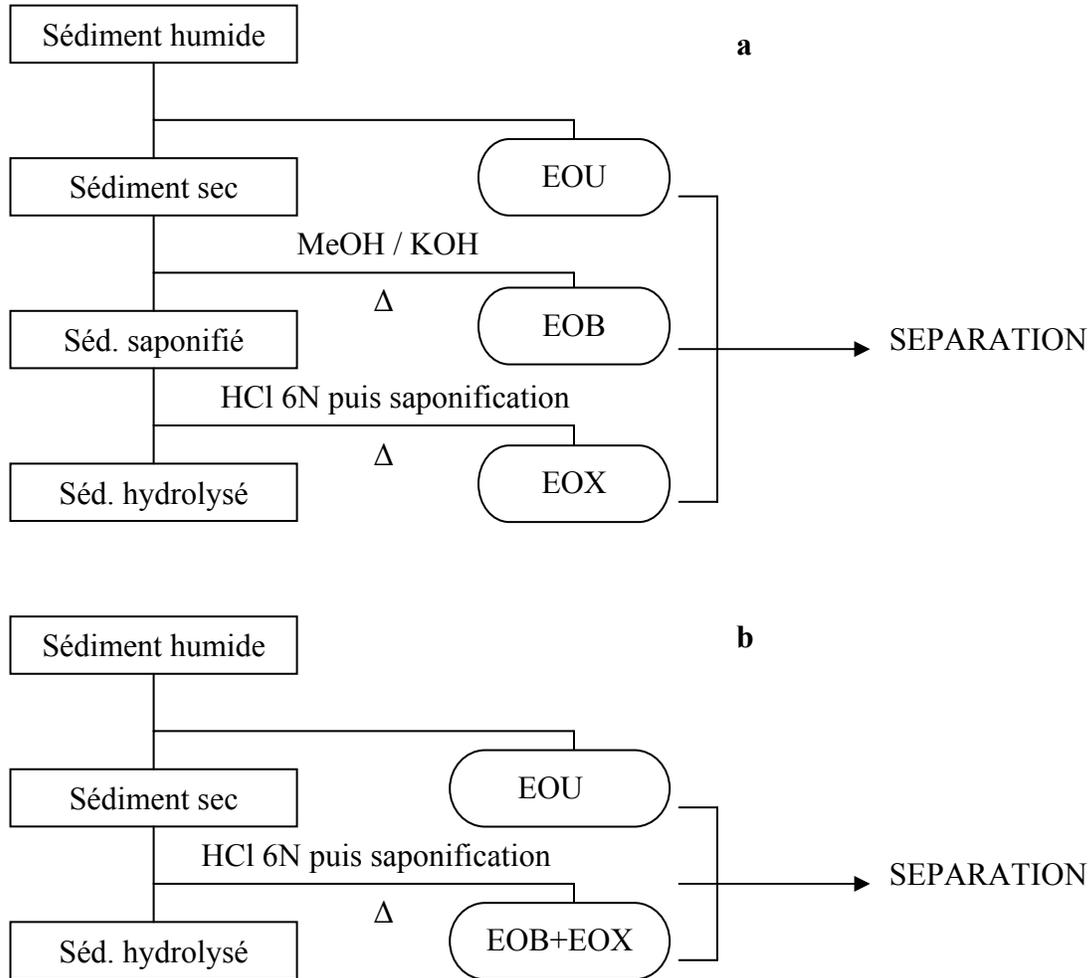


Figure 3.1 (a) Schéma d'extraction des trois fractions libres EOU, liées EOB et fortement liées EOX (Mendoza, 1987a); (b) Schéma d'extraction des deux fractions EOU et EOB+EOX.

### 3.3.2 Extraction des acides liés et fortement liés

Les acides liés (liés par liaison ester) et fortement liés (liaison amide) de la tranche 48-54 cm ont été extraits séparément pour avoir une idée de deux formes séparées. Alors que ceux des autres tranches de la carotte ont été obtenus en une seule étape d'extraction par hydrolyse acide directe du sédiment résiduel après l'extraction des acides libres.

### **3.3.2.1 Extraction des acides liés par saponification**

Les acides liés par des liaisons ester sont libérés par saponification. Après l'extraction des acides libres, le sédiment résiduel est séché et transféré dans un ballon muni d'un réfrigérant. 100 ml d'une solution méthanolique de KOH 5% (p/p) sont ajoutés et le mélange est mis à reflux pendant 12 heures, sous atmosphère d'azote. Le méthanol est évaporé au rotavapor et le mélange aqueux est acidifié à pH 3 avec HCl 3N. On transfère le mélange dans une cartouche soxhlet pour l'extraction ultrasonique comme décrite pour l'extraction des acides libres. L'extrait organique lié obtenu est symbolisé par EOB.

### **3.3.2.2 Extraction des acides fortement liés par hydrolyse acide**

Les acides fortement liés par des liaisons amide sont libérés par hydrolyse acide fort. Le résidu solide de l'opération précédente est transféré dans un ballon muni d'un réfrigérant, 100 ml de HCl 6N sont ajoutés et le mélange est porté à reflux durant 12 heures, sous atmosphère d'azote. Le pH est amené à 13-14 avec une solution aqueuse de KOH concentrée, et le mélange est porté à reflux durant 4 heures afin de saponifier les esters formés durant l'hydrolyse acide. Après refroidissement, le résidu solide est acidifié à pH 3 avec HCl 6N et extrait de la même manière que précédemment. L'extrait organique fortement lié est symbolisé par EOX.

## **3.4 Séparation des acides et des neutres**

L'extrait organique (EOU, EOB ou EOX) est séparé, en fractions neutres et acides (Figure 3.2), par chromatographie SPE (extraction en phase solide) au moyen d'une cartouche de type "Amino-2 g" (Separtis AG), échangeuse d'anions, permettant de fixer jusqu'à 100 mg d'acides. Tout d'abord, la cartouche est lavée avec 30 ml d'hexane. L'extrait, dissous dans le minimum de chlorure de méthylène, est déposé sur la cartouche. L'élution des neutres se fait en ajoutant un mélange (32 ml) éther-méthanol (2:1) et la fraction acide est déplacée de la colonne avec une solution (48 ml) d'acide formique dans

l'éther 4% (v/v). Les deux fractions obtenues sont concentrées au rotavapor et ensuite séchées sous azote.

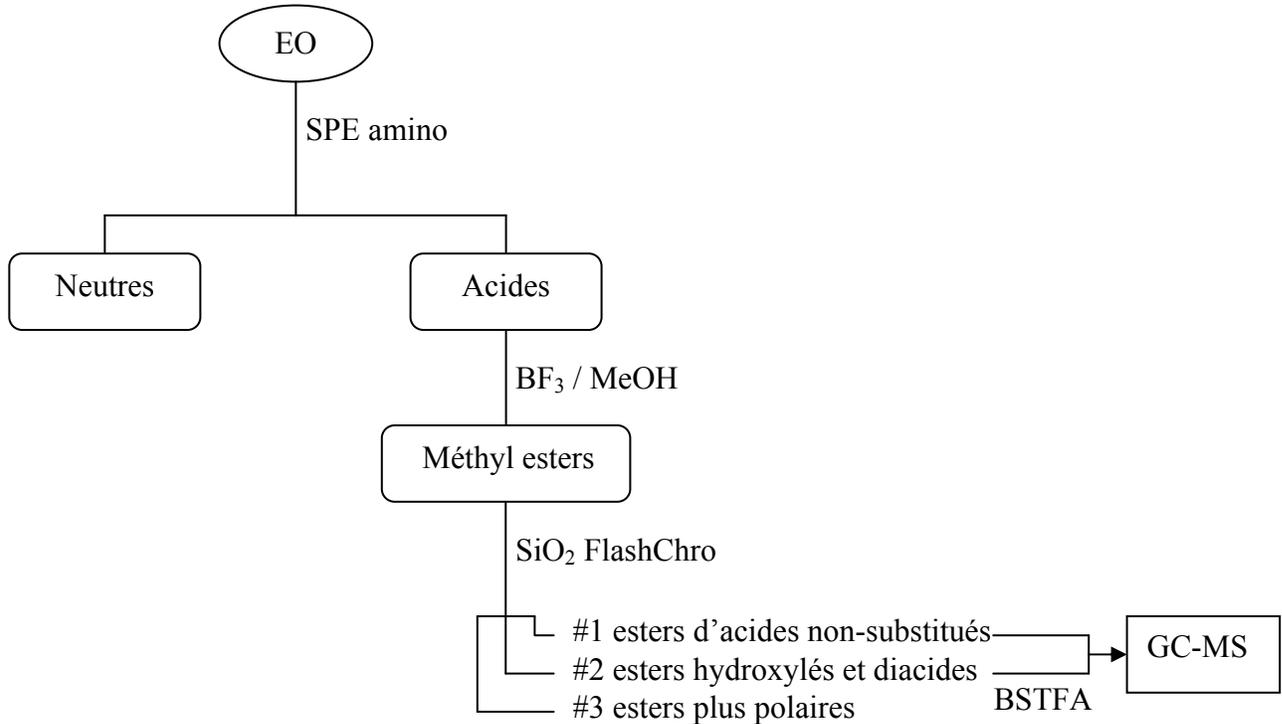


Figure 3.2. Schéma des séparations et des analyses GC-MS.

### 3.5 L'estérification

Les fractions acides sont redissoutes dans un minimum de chlorure de méthylène. Après l'addition d'une solution de  $\text{BF}_3$  dans le méthanol à 14% (4 ml), la solution est transférée dans un tube fermé hermétiquement avec un bouchon muni d'un joint en Téflon et chauffée à  $80^\circ\text{C}$  dans un bain-marie pendant 3 à 4 minutes. Après refroidissement, 4 ml d'eau bidistillée sont ajoutés pour détruire le  $\text{BF}_3$  en excès. La solution obtenue est extraite trois fois avec du chlorure de méthylène, concentrée au rotavapor et séchée sous azote.

### 3.6 Fractionnement des acides

Les esters méthyliques sont séparés en trois fractions de polarité croissante, par chromatographie sous pression d'azote (flash chromatography) (Mendoza, 1987a). La phase stationnaire (1.7 g) est composée du gel de silice 60, 70-230 mesh (Merck), préalablement activé par chauffage à 150 °C durant trois heures. La colonne est lavée avec 80 ml d'un mélange d'hexane/chlorure de méthylène (3:1). Les esters, dissous dans un minimum de chlorure de méthylène, sont déposés sur la colonne et élués successivement par i) 90 ml d'un mélange d'hexane/chlorure de méthylène (3:1) pour éluer les esters d'acides monocarboxyliques non substitués; ii) 90 ml d'un mélange de chlorure de méthylène/acétate d'éthyle (8:2) pour éluer les esters d'acides hydroxylés et diacides; iii) 70 ml d'un mélange de méthanol/acétate d'éthyle (1:1) pour éluer la fraction la plus polaire. Les trois fractions obtenues sont concentrées au rotavapor et séchées sous azote (Figure 3.2).

### 3.7 La triméthylsilylation

Pour une bonne séparation des pics chromatographiques par chromatographie gazeuse sur des colonnes capillaires avec des phases stationnaires apolaires ou peu polaires, il est nécessaire de triméthylsilyler les groupements hydroxylés des composés dans les fractions #2 et #3. L'échantillon est dilué de sorte à obtenir une concentration finale de 3.2 mg/ml; 20 µl de cette solution sont introduits dans un tube à point de fusion, puis 20 µl de BSTFA (N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) sont ajoutés. Le tube est ensuite scellé et mis à l'étuve à 100 °C pendant une heure. L'échantillon est alors prêt pour être analysé par GC ou GC-MS.

## 3.8 La spectrométrie de masse

### 3.8.1 Analyses

L'appareil MS utilisé pour les analyses est un spectromètre de masse à quadrupole, VG Masslab Trio-2, couplé à un GC Hewlett Packard 5890 séries II. La colonne utilisée est de type DB-5 (méthyle polysiloxane avec 5% de phényl, J & W), de 30 m de longueur, de 0.25 mm de diamètre interne et de 0.25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du film.

Le programme utilisé est le suivant:

Injection à 80 °C, 80 °C pendant une minute, chauffage jusqu'à 300 °C à 3 °C/min, puis isotherme pendant 22 minutes.

Les conditions du travail sur l'appareil:

Température de la source: 202 °C

Mode: EI+ impact électronique

Energie des électrons: 70 eV

Cycle complet de balayage: de  $m/z$  45 à  $m/z$  700 en 0.9 s et 0.1 s de repos

### 3.8.2 La quantification par spectrométrie de masse

Les acides utilisés comme références sont: l'acide nonadécanoïque (n-C<sub>19:0</sub>) pour les acides non-substitués, l'acide 3-hydroxyhénéicosanoïque ( $\beta$ -OH C<sub>21:0</sub>) pour les acides  $\beta$ -hydroxylés et l'acide 1,16-hexadecanedioïque pour les diacides (di-C<sub>16:0</sub>). Les quantifications de ces trois types d'acides ont été faites sur la base des surfaces de pics caractéristiques,  $m/z$  74,  $m/z$  175 et  $m/z$  98 respectivement. Le facteur de réponse pour les acides d'une même famille, ayant des chaînes de carbone de longueurs différentes, a été supposé égal à l'unité.

L'acide nonadécanoïque, a été utilisé comme standard externe, car il est absent ou présent en proportions négligeables dans les milieux naturels. Pour calculer les quantités absolues (en  $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) des acides  $\beta$ -hydroxylés et des diacides dans les échantillons analysés, nous avons déterminé les facteurs de réponse de l'acide 3-hydroxyhénéicosanoïque et de l'acide 1,16-hexadecanedioïque par rapport à l'acide

nonadécanoïque dans un mélange de ces trois références ayant des concentrations identiques.

$Rf_1$  = Surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  175 de  $\beta$ -TMS  $C_{21:0}$  / surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  74 de  $n$ - $C_{19:0}$ .

$Rf_2$  = Surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  98 de  $di$ - $C_{16:0}$  / surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  74 de  $n$ - $C_{19:0}$ .

En injectant dans le GC-MS un échantillon donné avec l'acide nonadécanoïque à concentration connue, on peut calculer l'abondance d'un acide appartenant à l'une des autres familles en tenant compte du facteur de réponse calculé comme décrite ci-dessus.

L'approche générale est:

Pour les acides  $\beta$ -hydroxylés :  $A_i$  [ $\mu$ g/g de sédiment sec] =  $(A_{175} \times C) / (A_{74} \times Rf_1)$

$A_i$  : Abondance de l'acide  $\beta$ -hydroxylé  $i$ .

$i$  : Identité de l'acide (par exemple  $\beta$ -TMS  $C_{16:0}$ )

$A_{175}$  : Surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  175 correspondant à l'acide  $\beta$ -hydroxylé  $i$ .

$C$  : Concentration en ppm ( $\mu$ g/g de sédiment sec) de l'acide  $n$ - $C_{19:0}$ .

$A_{74}$  : Surface du pic fragmentographique de l'ion  $m/z$  74 appartenant à la référence externe  $n$ - $C_{19:0}$ .

Pour les diacides, on utilise la même approche en remplaçant l'ion  $m/z$   $A_{175}$  par l'ion  $m/z$  98 et  $Rf_1$  par  $Rf_2$ .

Des références pour les acides  $\alpha$ -,  $\omega$ - et ( $\omega$ -1)-hydroxylés étant non disponibles, nous avons défini des unités arbitraires mais reproductibles pour chaque type de ces acides: [alpha], [omega] et [omega-1]. Ces unités ne sont pas comparables entre elles, mais une comparaison des abondances d'un acide d'une famille donnée est possible d'un échantillon à un autre ou d'une fraction à une autre, permettant ainsi de tracer ses profils d'abondance en fonction de la profondeur. La même approche décrite ci-dessus est utilisée en remplaçant l'ion  $m/z$   $A_{175}$  par l'ion  $[M-59]^+$ , l'ion  $m/z$  75 et l'ion  $m/z$  117 pour les acides  $\alpha$ -,  $\omega$ - et ( $\omega$ -1)-hydroxylés respectivement et sans tenir compte des facteurs de réponse.

De même pour les acides hopanoïques, benzoïques, dicarboxylés et dihydroxylés, on applique la même approche en remplaçant  $A_{175}$  par la surface totale du pic correspondant

à chacun de ces acides sans tenir compte des facteurs de réponse; les unités sont exprimées en unités arbitraires: [hopanoïque], [benzoïque], [dicarboxylé] et [dihydroxylé].

### **3.9 La désulfuration**

La méthode de désulfuration décrite par Schouten et al. (1993), utilisant le borure de nickel, a été appliquée sur l'extrait organique totale du sédiment de surface et des tranches 0-4 cm et 242-248 cm. On dissout 20 à 50 mg de EOU dans un mélange MeOH/tetrahydrofurane (1:1, v:v) et on ajoute 500 mg de chlorure de nickel sous un courant d'azote. Sur le mélange en agitation, 500 mg de NaBH<sub>4</sub> sont ajoutés et le mélange est porté à reflux, sous azote, pendant une heure. Celui-ci est ensuite déposé dans une cartouche soxhlet placée dans un bécher et extrait trois fois au chlorure de méthylène/méthanol (1:1, v:v) dans un bain aux ultra-sons durant 15 minutes. Les solvants sont évaporés au rotavapor, et une solution HCl aqueuse à pH 2 est ajoutée à l'extrait. Le mélange obtenu est extrait trois fois au chlorure de méthylène, après chaque extraction le pH de la solution HCl aqueuse est ramené à 2. La phase organique est collectée, concentrée au rotavapor et évaporée à sec sous azote. Pour obtenir des produits de désulfuration marqués avec du deutérium, le MeOD et le NaBD<sub>4</sub> sont utilisés à la place du MeOH et du NaBH<sub>4</sub>. Les séparations et les dérivatisations des fractions séparées sont faites comme décrites précédemment.

## Chapitre 4 : RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Identification des acides par GC-MS

Pour faciliter la recherche et l'identification des produits correspondants aux pics dans le chromatogramme du GC-MS, on utilise divers fragmentogrammes pour chaque type d'acides. De plus, les indices de rétention chromatographique (ECL) permettent d'attribuer souvent la structure des composés isomériques dont les spectres de masse ne sont pas suffisamment distinctifs. La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature et/ou l'interprétation des spectres permet, le cas échéant, de confirmer l'identité des composés.

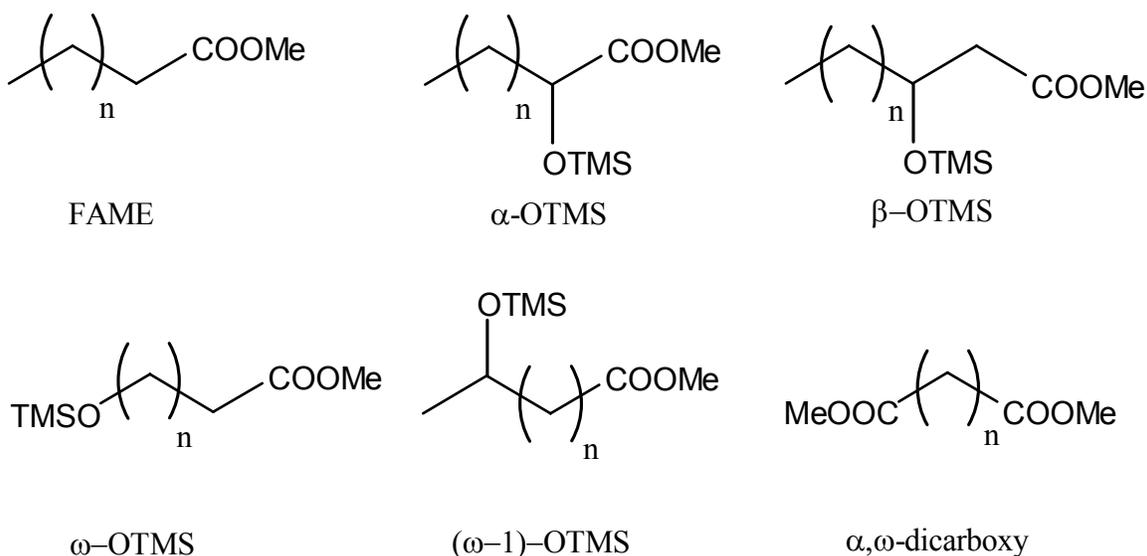


Figure 4.1 Structure des acides non-substitués (FAME), des acides  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\omega$ - et  $(\omega-1)$ -hydroxylés et des  $\alpha,\omega$ -dicarboxyacides.

Les pics caractéristiques des acides étudiés (Figure 4.1) sont les suivants:

Pour les acides non-susbstitués FAME (dérivés OMe): 74 (100), 87, 143, 199, M-43, M-31, M (voir spectre 1 de l'annexe 4).

Pour les acides  $\beta$ -hydroxylés (dérivés TMS): 73 (100), 89, 97, 103, 131, 133, 159, 175, M-73, M-47, M-31, M-15 (voir spectre 2 de l'annexe 4).

Pour les acides  $\alpha$ -hydroxylés (dérivés TMS): 73 (100), 89, 103, 129, 159, M-59, M-43, M-15 (voir spectre 3 de l'annexe 4).

Pour les acides  $\omega$ -hydroxylés (dérivés TMS): 75 (100), 73, 89, 103, 129, 146, 159, M-47, M-15 (voir spectre 4 de l'annexe 4).

Pour les acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés (dérivés TMS): 117 (100), 73, 74, 75, 146, 159, M-122, M-47, M-44, M-31, M-15 (voir spectre 5 de l'annexe 4).

Pour les  $\alpha,\omega$ -dicarboxyacides (dérivés OMe): 98 (100), 55, 59, 69, 74, 84, 87, 112, 126, M-105, M-106, M-73, M-64, M-32, M-31, M (voir spectre 6 de l'annexe 4).

## **4.2 Carbone organique total (TOC) et étude microscopique**

Le profil du carbone organique total en fonction de la profondeur, représenté dans la Figure 4.2, montre une diminution jusqu'à atteindre un minimum à 15 cm, ensuite deux maxima sont présents à 27 et 45 cm. On observe une augmentation de la courbe au-delà de 51 cm. Les valeurs élevées du TOC seraient caractéristiques d'un sédiment riche en matière organique.

Le minimum observé dans la section 15-21 cm peut être lié à une avalanche qui a eu lieu en 1951 (Anon., 1898-1965; Knoll-Heitz, 1991, voir Chapitre 2), si on admet un taux de sédimentation égal à 4 mm par année pour les 50 premiers centimètres de la carotte (Putschew et al., 1995; Birch et al., 1996). Les valeurs plus élevées du TOC dans les couches profondes peuvent être dûes au(x) changement(s) quantitatif et/ou qualitatif dans l'apport allochtone et/ou autochtone.

Dans le but de suivre le changement dans la composition de la matière minérale en fonction de la profondeur, des examens optiques des sections à 9, 15, 21, 27 et 132 cm ont été effectués sur des sédiments bruts dans le laboratoire du professeur Georges E. Gorin (Section des Sciences de la terre à l'Université de Genève). Un examen microscopique des sections à 15, 27, 132 et 245 cm a également été fait après traitement des échantillons par HCl (32%) et HF (70%), permettant ainsi l'étude optique de la

matière organique (tailles, étapes de préservation et proportions relatives) contenue dans les sédiments. Le grossissement utilisé varie entre 10 et 63 X selon les échantillons.

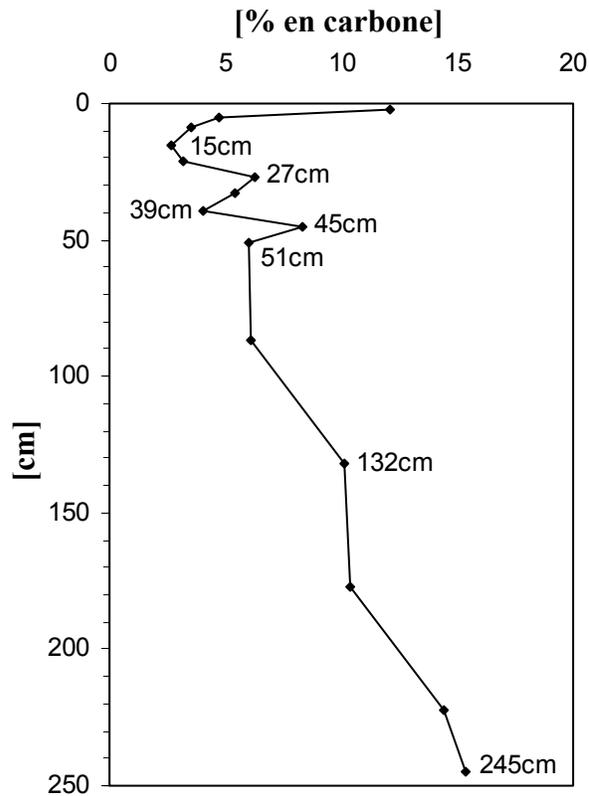
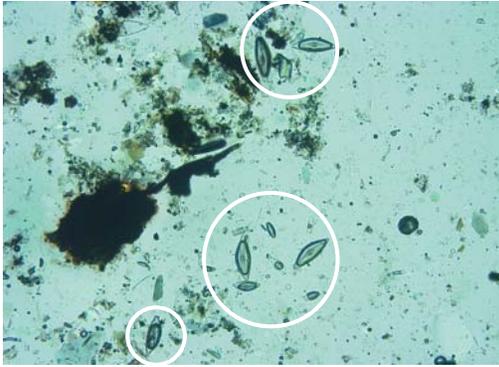


Figure 4.2 Profil du carbone organique total (TOC).

Les études optiques (Figure 4.3) du sédiment situé à 15 cm, avant et après traitement acide, ont montré la présence de 80-90% de matière minérale d'apport externe (pyrite, quartz, silicates), 5% de diatomées (fraction minérale d'origine organique autochtone), d'amas de cuticules préservés, de débris grossiers de lignine préservés, des pollens et des spores. Le sédiment brut à 21 cm ressemble au précédent et contient 75-80% de matière minérale externe et 20% de diatomées. Par conséquent, la composition de ces sédiments montre la prédominance de l'apport allochtone.



**(9, a) Diatomées (cercles) et matière organique (matière de couleur sombre)**



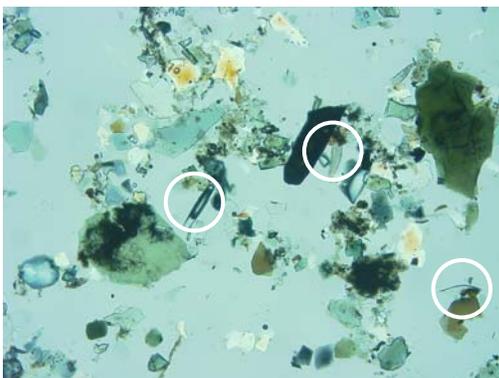
**(15, a) Cristaux siliceux, matière organique (matière de couleur sombre) et diatomées (cercles)**



**(15, b) Pollen (cercle) et débris de lignine préservée (flèche)**



**(15, b) Débris de cuticule préservée (cercle)**

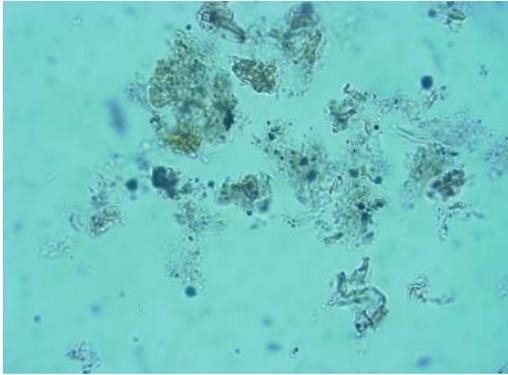


**(21, a) Cristaux siliceux, matière organique (matière en couleur sombre) et diatomées (cercles)**

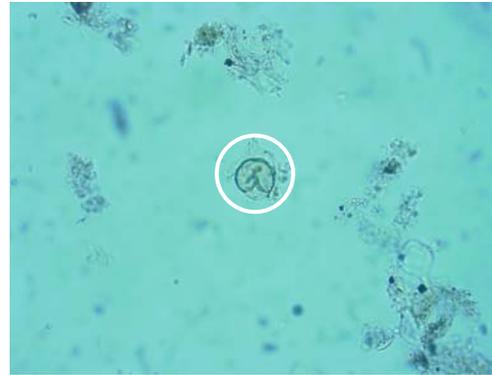


**(27, a) Diatomées (cercles) et matière organique (matière en couleur sombre)**

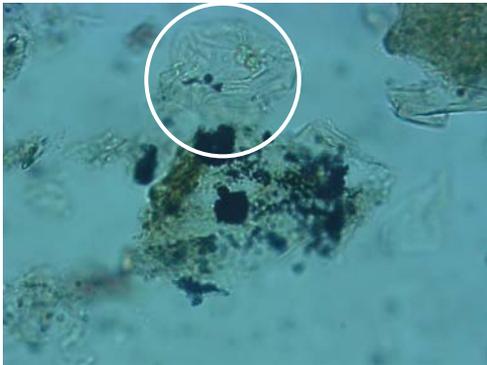
Figure 4.3 Photographies microscopiques des sections à 9, 15, 21, 27 cm de la carotte du lac Cadagno: (niveau en cm, a = sédiment brut ou b = sédiment après traitement acide).



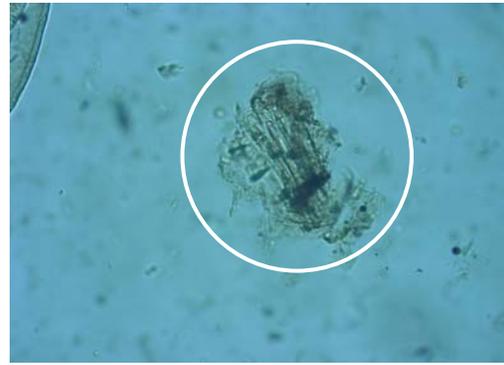
**(27, b) Matière organique amorphe pyritisée (amas pointillés en noir)**



**(27, b) Pollen (cercle)**



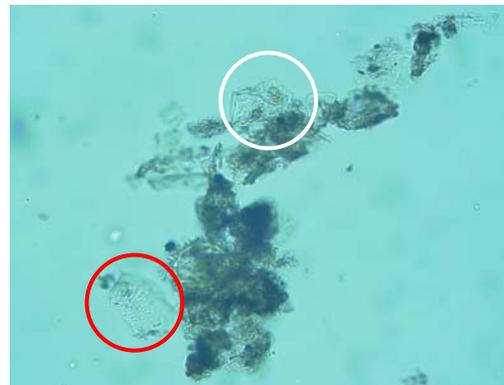
**(132, b) Matière organique amorphe pyritisée (amas pointillés en noir) et dinoflagellé (cercle)**



**(132, b) Débris de lignine préservée (cercle)**



**(245, b) Débris de lignine préservée (cercle)**



**(245, b) Matière organique amorphe pyritisée (amas sombres et amas pointillés en noir), dinoflagellé (cercle blanc) et pollen de conifère (cercle rouge)**

Figure 4.3 Photographies microscopiques des sections à 27, 132 et 245 cm de la carotte du lac Cadagno: (niveau en cm, a = sédiment brut ou b = sédiment après traitement acide).

Les sédiments bruts situés à 9 et 27 cm contiennent essentiellement des coquilles de diatomées 90-95%. L'examen après traitement acide du sédiment à 27 cm a mis en évidence la présence d'une matière organique amorphe plus dégradée et pyritisée qu'à 15 cm, de pollens, de spores et de peu de débris ligneux et de dinoflagellés.

Le changement de la matière minérale à 15-21 cm est probablement dû à l'apport de matière clastique par l'avalanche qui a eu lieu en 1951, et la bonne préservation des restes d'organismes durant la même période peut être liée à cette augmentation du taux de sédimentation. Un enfouissement plus rapide permet à cette matière d'échapper plus rapidement à la dégradation bactérienne (Figure 4.3).

Concernant le sédiment situé à 132 cm, on trouve ~90% de matière minérale (pyrite), beaucoup d'amas de matière organique amorphe pyritisée, des tissus ligneux cellulosiques, des cuticules, des spores et des dinoflagellés; les diatomées sont absentes. Il s'agit donc d'un mélange d'apport organique allochtone et autochtone.

Dans le sédiment situé à 245 cm, des pollens de conifères (gymnospermes) et de chênes sont présents en plus des débris ligneux, des dinoflagellés ainsi que de la matière organique amorphe pyritisée. Cette dernière y est présente en quantités plus importantes que dans le sédiment à 132 cm. Ceci montre une activité bactérienne plus élevée, résultant peut être d'un taux de sédimentation plus faible ou d'une augmentation de la population bactérienne. Le fait d'observer des pollens d'arbre seulement à cette profondeur nous permet de constater que la végétation environnante était différente.

Le minimum à 15 cm et les perturbations entre 15 et 51 cm présents dans le TOC se reflètent, comme nous allons voir, sur les profils d'abondance des acides étudiés.

### 4.3 Etude des acides non-substitués

#### 4.3.1 Les acides linéaires

Les acides non-substitués linéaires légers ( $< C_{20}$ ) représentent un apport essentiellement planctonique et bactérien; ils ne sont présents dans les plantes qu'en faibles proportions (Volkman et Johns, 1977; Perry et al., 1979; Duan, 2000). Les acides lourds ( $> C_{20}$ ) sont d'origine terrestre (Meinschein et Kenny, 1957; Cranwell, 1974; Matsuda et Koyama, 1977; Kawamura et Ishiwatari, 1984) et peuvent être considérés comme des marqueurs des plantes supérieures (Franich et al., 1985; Hu et al., 1988) bien qu'ils aient été trouvés également dans des levures (Fulco, 1967; Welch et Burlingame, 1973), des cyanobactéries et des algues (Rezanka et al., 1983).

Par conséquent, le rapport 'acides légers/acides lourds' donne une indication sur la source de la matière organique. Une prédominance du mode léger est un indicateur d'une contribution importante des planctons (Kawamura et al., 1987b), c'est un cas typique des fractions libres des lacs eutrophiques et mésotrophiques.

Dans la carotte de sédiment de Cadagno que nous avons étudiée, les acides gras saturés linéaires montrent une distribution bimodale (Figure 4.4): une centrée sur l'acide palmitique  $C_{16}$  dans les deux formes libre et liée et la deuxième centrée sur  $C_{24}$  (0-33 cm),  $C_{26}$  (39-45 cm) et  $C_{28}$  (51-245 cm) dans la forme libre, et sur  $C_{20}$  et  $C_{22}$  (0-45 cm),  $C_{28}$  (51 cm) et  $C_{26}$  (87-245 cm) dans la forme liée. Le CPI (Carbon Preference Index), qui est une mesure du rapport entre les acides linéaires ayant un nombre d'atomes de carbone pair et ceux avec un nombre d'atomes de carbone impair, reste toujours supérieur à 4.11 dans la forme libre et à 7.12 dans la forme liée (les valeurs du CPI le long de la carotte se trouvent sur les tables I et II de l'annexe 3).

$$\text{CPI} = \frac{n\text{-}C_{20:0} + n\text{-}C_{22:0} + n\text{-}C_{24:0} + n\text{-}C_{26:0} + n\text{-}C_{28:0} + n\text{-}C_{30:0}}{n\text{-}C_{21:0} + n\text{-}C_{23:0} + n\text{-}C_{25:0} + n\text{-}C_{27:0} + n\text{-}C_{29:0} + n\text{-}C_{31:0}}$$

Pendant l'enfouissement, les acides légers (LFA) subissent une dégradation diagénétique plus rapide que les acides lourds (HFA) pour donner des géopolymères (Haddad et al., 1992). Dans le cas présent, le profil des LFA libres, présenté dans la Figure 4.5, montre effectivement une diminution dans les 15 premiers cm de la carotte

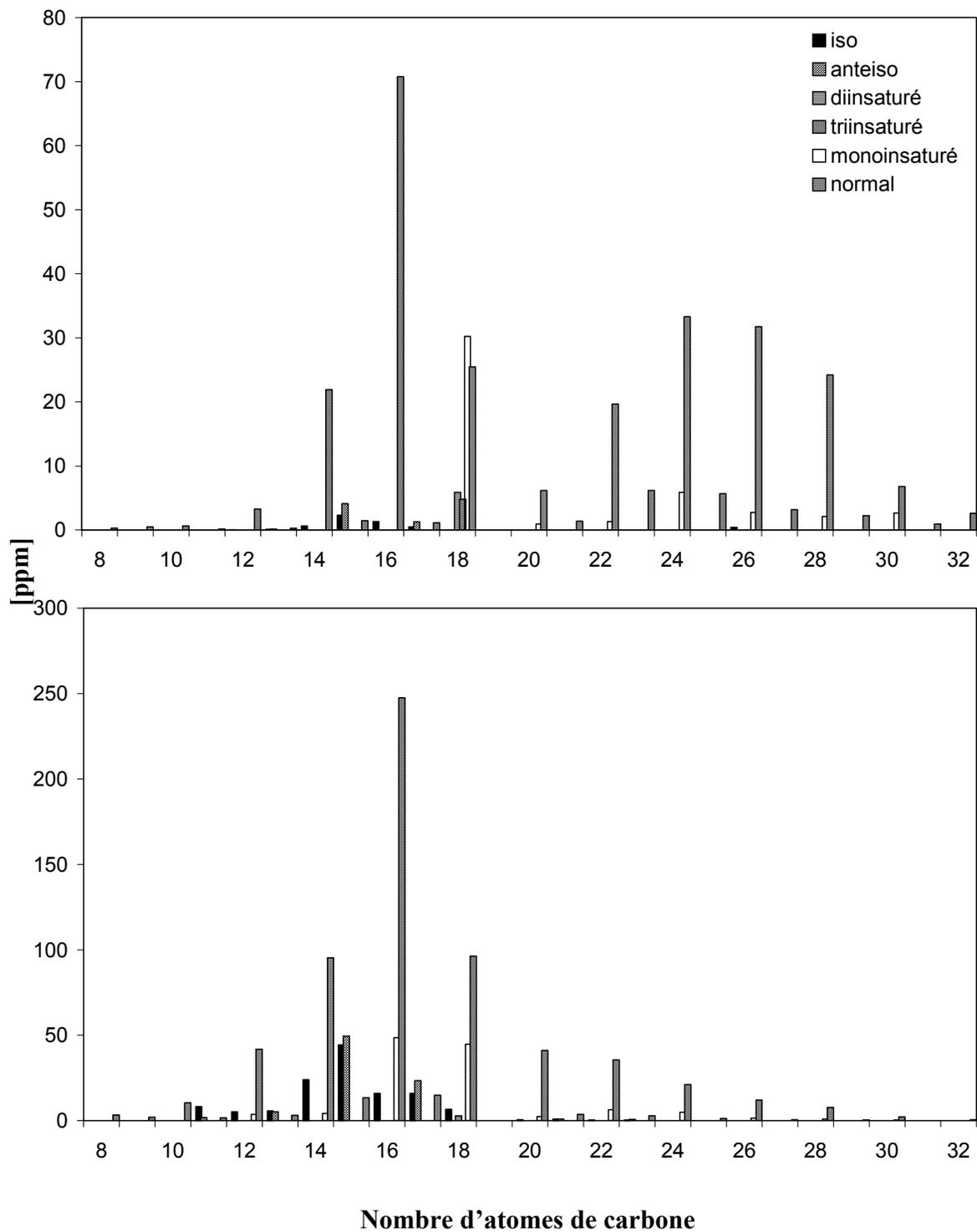


Figure 4.4 Distribution des acides non-substitués dans les premiers centimètres des sédiments du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

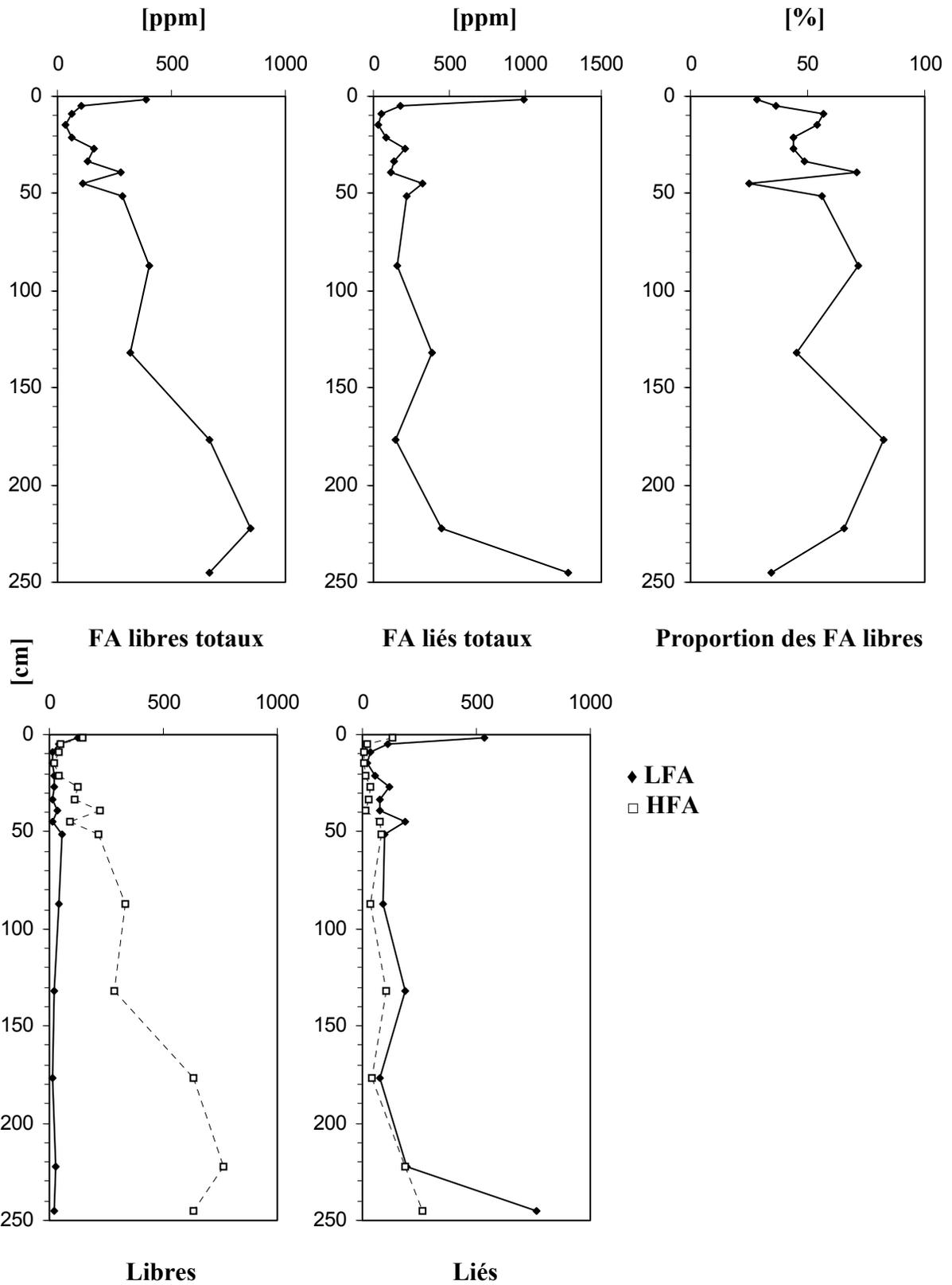


Figure 4.5 Profils d'abondance des acides non-substitués totaux (FA), légers (LFA) et lourds (HFA) et proportion des FA libres par rapport au total dans les sédiments du lac Cadagno.

suivie par des fluctuations entre 15 et 51 cm, puis la courbe devient presque stable entre 132 et 245 cm. Les HFA libres suivent les mêmes évolutions que les LFA libres entre 0 et 51 cm, ensuite une augmentation importante a lieu à partir de cette profondeur jusqu'au fond de la carotte. On peut expliquer cette augmentation par une plus grande contribution allochtone, et plus précisément par un changement de la végétation environnante. Cette hypothèse est confirmée par l'étude optique montrant la présence de pollens de conifères dans les sections les plus profondes de la carotte. Cette dernière observation implique que des forêts étaient plus proches du lac durant les périodes correspondantes à ces profondeurs.

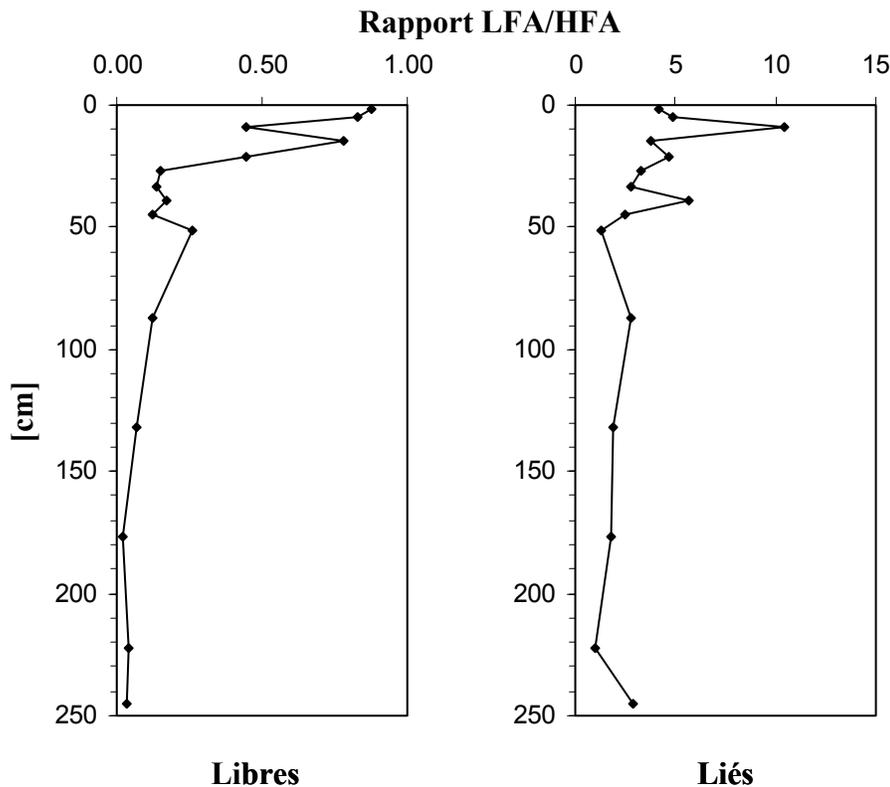


Figure 4.6 Profils du rapport LFA/HFA dans les sédiments du lac Cadagno.

Les HFA sont plus abondants dans la fraction libre, alors que les LFA sont prédominants dans la fraction liée. En effet, il est généralement admis que les LFA libres

sont plus facilement métabolisés par les microorganismes, ce qui se traduit par une prédominance des HFA dans la fraction libre. Par contre, les LFA sont beaucoup plus protégés dans la forme liée, ce qui explique leur prédominance dans cette forme (Mendoza, 1987a).

Comme le montre la Figure 4.6, le rapport LFA/HFA dans la fraction libre varie entre 0.87 en surface et 0.02 en profondeur. Il diminue jusqu'au niveau 9 cm, puis augmente considérablement à 15 cm, il subit ensuite une forte diminution légèrement cassée à 39 et 51 cm pour devenir presque stable vers le fond de la carotte. Les grandes proportions des HFA reflètent un apport terrestre important, ce qui est en accord avec l'examen microscopique des pollens. Dans la forme liée, la valeur moyenne du rapport LFA/HFA est supérieure à l'unité (3.58). Son profil fluctue fortement jusqu'à 50 cm, avec un maximum important à 9 cm (LFA/HFA = 10.45). En dessous de 50 cm le rapport reste plus ou moins constant.

#### **4.3.2 Les acides saturés branchés**

Les acides branchés (BA) se forment par l'incorporation des acides aminés par voie biosynthétique, pour donner les acides iso- et anteiso- branchés (voir les spectres 7 et 8 de l'annexe 4 comme exemple). Ils sont rarement insaturés, et se trouvent en général dans tous les sédiments avec un nombre impair d'atomes de carbone ( $< C_{20}$ ). Ils sont présents en très faibles proportions dans les champignons, les mollusques et les phytoplanctons, mais ils sont présents en grandes concentrations dans les bactéries (Cranwell, 1974; Volkman et al., 1980).

Dans nos sédiments, les acides saturés branchés iso- et anteiso- sont présents à nombres impair et pair d'atomes de carbone entre  $C_{10}$  et  $C_{20}$ , avec le maximum en  $C_{15}$ . Cependant, les acides iso- et anteiso-  $> C_{20}$  sont également présents dans les fractions liées (voir les tables I et II de l'annexe 3). Ceci est surprenant car ces derniers n'ont jamais été mentionnés dans la littérature jusqu'à présent.

Comme le montre la Figure 4.7, les BA libres et liés n'ont pas le même profil, signifiant que des microorganismes différents ou bien des organes différents de ces microorganismes, sont à l'origine de ces acides dans chaque forme. Si on compare les

profils des BA avec ceux des LFA (Figure 4.5), on remarque une grande ressemblance dans les variations de ces deux types d'acide pour les fractions libres et liées. Cela montre que la majorité des acides légers linéaires sont aussi d'origine bactérienne.

L'évolution du rapport BA/LFA dans les deux formes libre et liée en fonction de la profondeur (Figure 4.7), indique que la composante bactérienne n'était pas plus grande en profondeur. Il en résulte que le remaniement bactérien plus élevé entre 51 cm et le fond de la carotte, inféré d'après l'examen microscopique des sédiments (paragraphe 4.2), ne résulte pas d'une augmentation de la population bactérienne mais plutôt d'un taux de sédimentation plus faible.

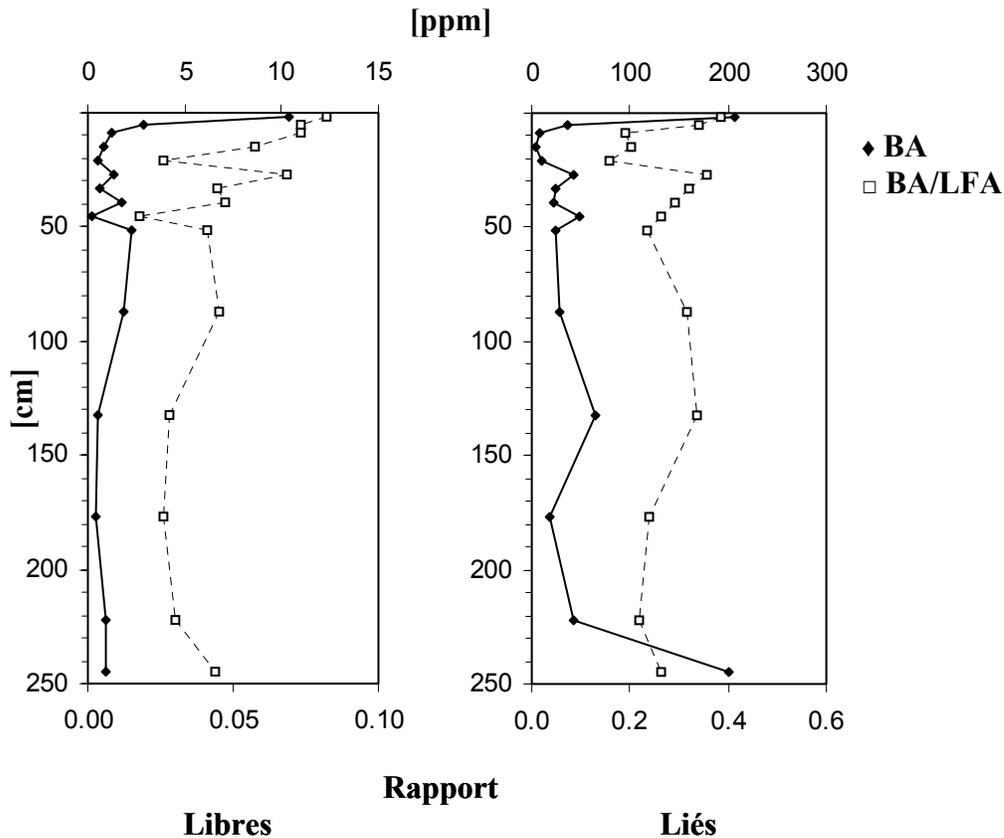


Figure 4.7 Profils d'abondance des acides branchés (BA) et du rapport BA/LFA dans les sédiments du lac Cadagno.

### 4.3.3 Les acides insaturés

La configuration *cis* est une préférence biologique pour la liaison C=C. Les acides gras polyinsaturés sont biosynthétisés à partir des acides gras saturés par l'action des enzymes désaturases, et ils sont très abondants dans les algues et dans les plantes supérieures. La position des doubles liaisons peut être utilisée pour l'identification des sources des organismes. Par exemple les plantes supérieures et les algues contiennent généralement le C<sub>18:3</sub>ω<sub>3</sub> parmi les acides C<sub>18</sub> insaturés (Killops et Killops, 1993).

De point de vue stabilité, les acides polyinsaturés sont considérés comme les extrêmes subissant une dégradation diagénétique très rapide, tant microbiologiquement que chimiquement; alors que les acides ω-hydroxylés et les α,ω-diacides (décrits plus loin) constituent l'autre extrême, étant donné qu'ils peuvent survivre dans des sédiments très anciens (Douglas et al., 1966; Haug et al., 1967; Simoneit et Burlingame, 1973). Les acides monoinsaturés, les acides branchés et les acides saturés sont situés dans l'ordre entre ces deux extrêmes (Parker et Leo, 1965; Farrington et Quinn, 1973). Par conséquent, les acides polyinsaturés disparaissent généralement rapidement dans les sols et les sédiments.

#### 4.3.3.1. Les acides insaturés légers

L'acide C<sub>16:1</sub> est souvent abondant dans les sédiments comme le C<sub>18:1</sub> (voir spectre 9 de l'annexe 4) et montre une abondance relative (par rapport à l'acide C<sub>16:0</sub>) similaire dans les bactéries et les algues (Volkman et Johns, 1977; Perry et al., 1979).

Les courbes de la Figure 4.8 montrent une similitude entre les variations des acides insaturés légers (LU: acides insaturés en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>) et celles des BA dans la forme libre. Ce fait indiquerait que les bactéries peuvent être les sources principales des LU libres. Par contre, les LU liés se comportent d'une façon différente par rapport aux BA liés à certains niveaux de la carotte. Il faut donc ajouter d'autres sources que les bactéries pour les LU liés; sources qui peuvent être d'origine planctonique ou terrestre.

Les rapports LU/LS (insaturés/saturés correspondants) des libres et des liés, représentés dans la Figure 4.8, diminuent considérablement dans les 10-20 premiers cm

de la carotte, due à la diagenèse rapide des LU comme signalée plus haut. Cependant, un examen détaillé des résultats d'analyses (annexe 3) montre que, cette diagenèse a lieu essentiellement dans les sédiments de surface. En effet, la fraction d'acides insaturés qui a survécu à cette diagenèse semble survivre dans les sédiments enfouis, puisque les rapports LU/LS ne diminuent pas en dessous de 20 cm mais varient de manière irrégulière.

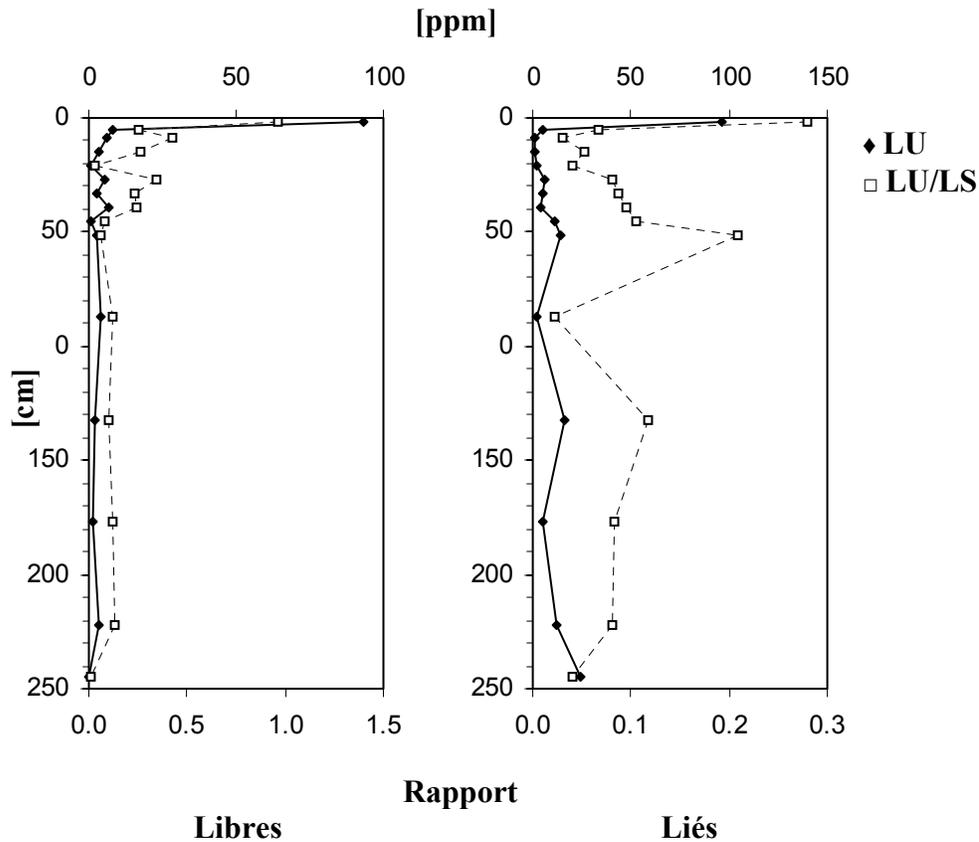


Figure 4.8 Profils d'abondance des acides insaturés légers (LU) et du rapport LU/LS dans les sédiments du lac Cadagno.

#### 4.3.3.2 Les acides insaturés lourds

Les levures (Fulco, 1967; Welch et Burlingame, 1973), les mycobactéries (Matsuda et Koyama, 1978), les lichens (Dembitskii et al., 1991) et les plantes supérieures (Gaskell et al., 1975) produisent les acides insaturés lourds (HU: acides insaturés entre C<sub>20</sub> et C<sub>32</sub>)

qui accompagnent leurs homologues saturés HFA. Bien que les HU soient également reportés dans quelques algues (phytoplancton des genres *Chlorella* et *Scenedesmus* très courants dans les milieux lacustres) et les cyanobactéries (Rezanka et al., 1983), ces acides peuvent être utilisés comme marqueurs de l'apport terrestre, étant donné que les levures et les mycobactéries sont des organismes hétérotrophes aérobies vivant surtout dans les sols et sur la matière végétale morte (Mendoza, 1987a).

En observant les profils des HU montrés dans la Figure 4.9, on constate une similitude avec ceux de leurs homologues saturés dans les deux formes étudiées. Cela nous permet d'attribuer aux HU les mêmes sources que leurs homologues saturés HFA.

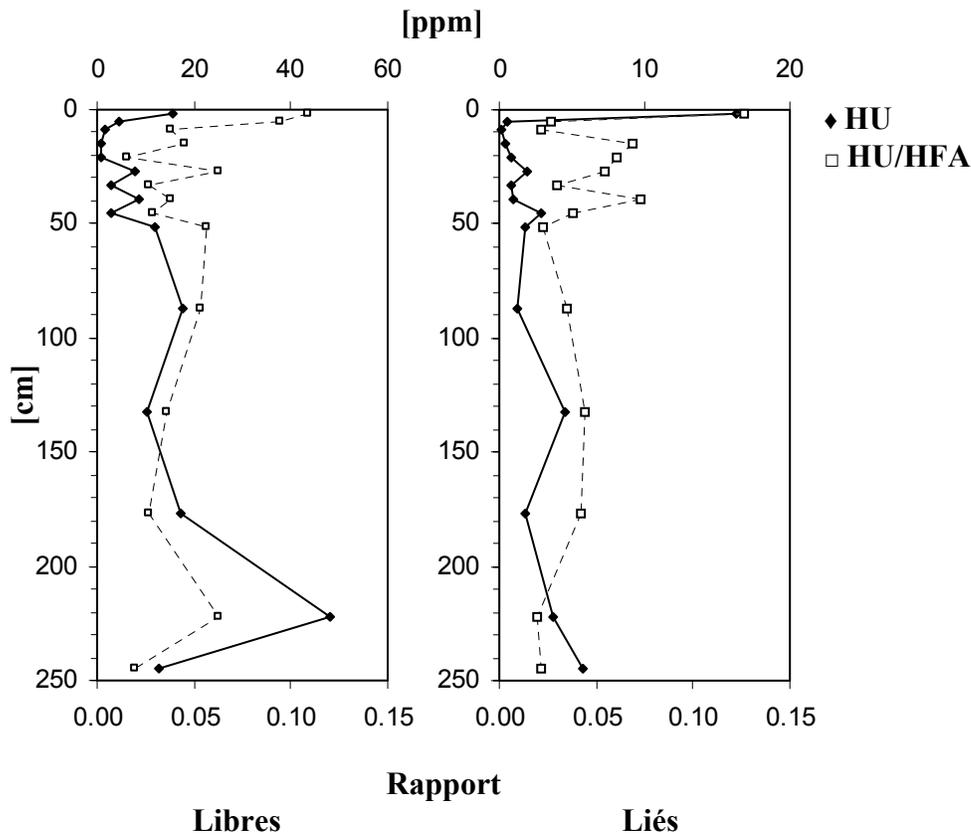


Figure 4.9 Profils d'abondance des acides insaturés lourds (HU) et du rapport HU/HFA dans les sédiments du lac Cadagno.

Les rapports HU/HFA (insaturés/saturés correspondants) des libres et des liés, représentés dans la Figure 4.9, diminuent dans les 10 premiers centimètres de la carotte.

Ils subissent ensuite des fluctuations jusqu'à 51 cm. Les évolutions de leurs courbes deviennent plus stables dans les couches les plus profondes de la carotte.

#### 4.4 Les acides hydroxylés

Cinq différents types d'acides hydroxylés sont présents dans la carotte de sédiment de Cadagno: les acides hydroxylés en positions  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$ , ( $\omega-1$ ) et les hydroxylés en milieu de chaîne.

##### 4.4.1 Les acides $\beta$ -hydroxylés

La présence de ces acides est l'indication la plus fiable d'une activité bactérienne. En fait, les acides  $\beta$ -hydroxylés liés  $< C_{20}$  sont caractéristiques des parois cellulaires des bactéries Gram-négatives (Weckesser et al., 1979; Goossens et al., 1986; Mendoza et al., 1987b). Ces acides (entre  $C_8$  et  $C_{26}$ ) ont été trouvés dans les cyanobactéries (bactéries Gram-négatives) et certaines microalgues (Eglinton et al., 1968a; Cardoso et al., 1977; Kawamura et Ishiwatari, 1982; Goossens et al., 1986; Mendoza et al., 1987b). Les isomères iso et anteiso des acides  $C_{15}$  et  $C_{17}$   $\beta$ -hydroxylés sont probablement des marqueurs spécifiques bactériens.

Dans les sédiments de Cadagno, ces acides ont été trouvés entre  $C_8$  et  $C_{30}$ ; ceux  $> C_{20}$  sont présents en faibles proportions dans la forme liée. La quantité totale de ces acides dans la forme libre (7,6% du total) est beaucoup plus faible que celle dans la forme liée (voir les tables III et IV de l'annexe 3). La Figure 4.10 montre une distribution typique de ces acides. Ils sont centrés sur  $C_{26}$  et  $C_{28}$  dans la fraction libre et sur  $C_{14}$  (à 15 et 21 cm) et  $C_{16}$  (dans les autres sections) dans la fraction liée.

Mendoza et al. (1987b) ont mentionné la présence des acides  $\beta$ -hydroxylés liés  $\leq C_{10}$  ( $C_8$ ,  $C_9$  et  $C_{10}$ ) dans un sédiment lacustre, mais ils ne les ont pas quantifiés à cause de la complexité du fragmentogramme  $m/z$  175 dans ces régions. C'est probablement pour cette raison que la littérature géochimique ne mentionne pas ces acides  $< C_{10}$ . Récemment, Keinänen et al. (2003), en analysant les esters méthyliques des acides gras hydroxylés par GC-MS en mode SIM ( $m/z$  103), sans purification ou dérivation des

groupes hydroxyles, ont mis en évidence des acides  $\beta$ -hydroxylés entre  $C_8$  et  $C_{20}$  dans du sol et du sédiment. Cependant, ils n'ont pas mentionné une source possible des acides  $< C_{10}$ . Nous avons illustré les profils d'abondance des acides  $\beta$ -OH(TMS)- $C_{8:0}$ ,  $\beta$ -OH(TMS)- $C_{9:0}$ ,  $\beta$ -OH(TMS)- $C_{10:0}$ ,  $\beta$ -OH(TMS)- $C_{14:0}$  et  $\beta$ -OH(TMS)- $C_{16:0}$  liés en fonction de la profondeur dans la Figure 4.11. En observant ces profils, nous remarquons que tous ces acides suivent les mêmes évolutions, ce qui suggère que tous les acides  $\beta$ -hydroxy  $C_8$ - $C_{18}$  liés proviennent de la même source, c.à.d., des bactéries Gram-négatives.

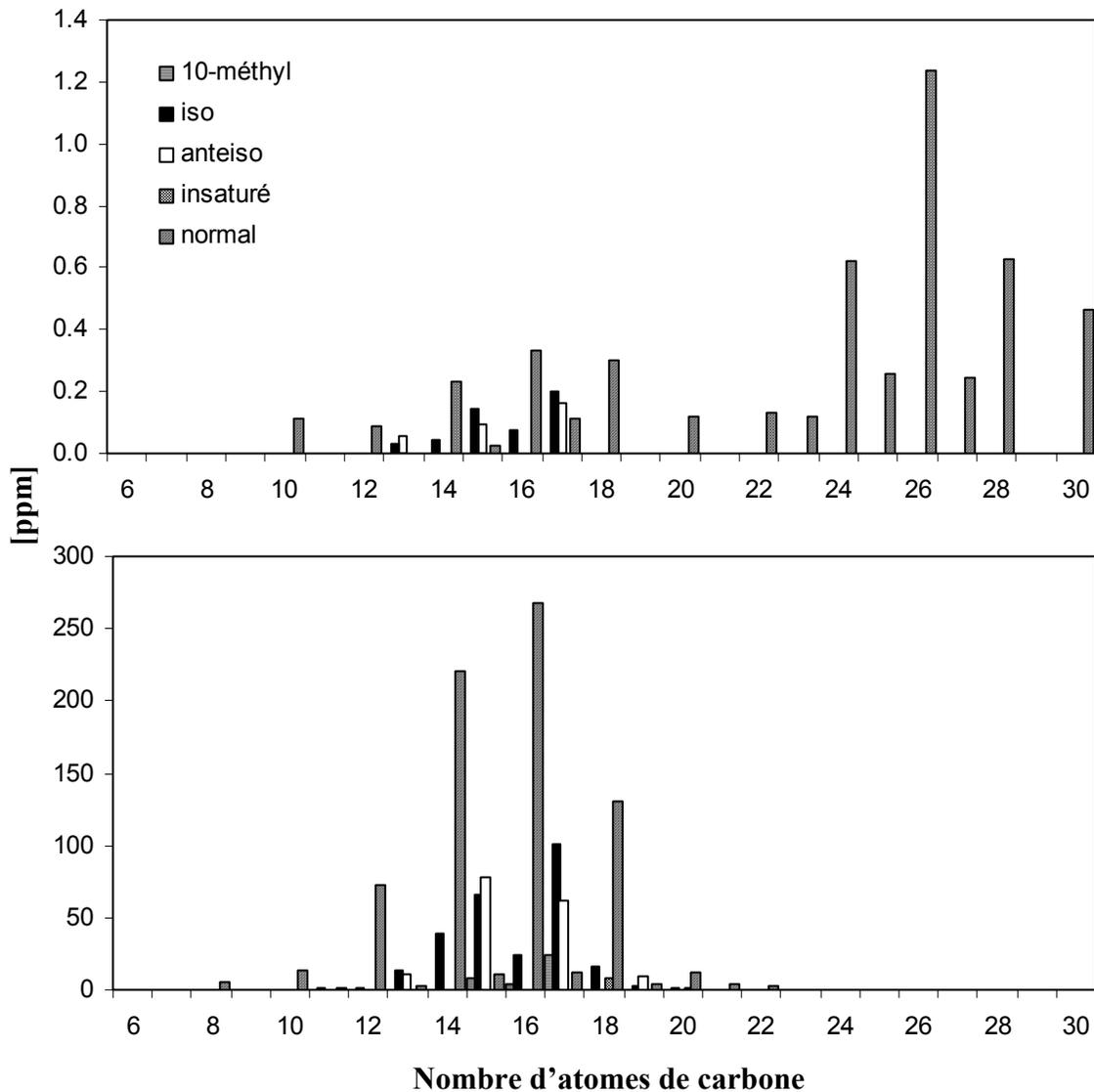


Figure 4.10 Distribution des acides  $\beta$ -hydroxylés dans les sédiments de surface du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

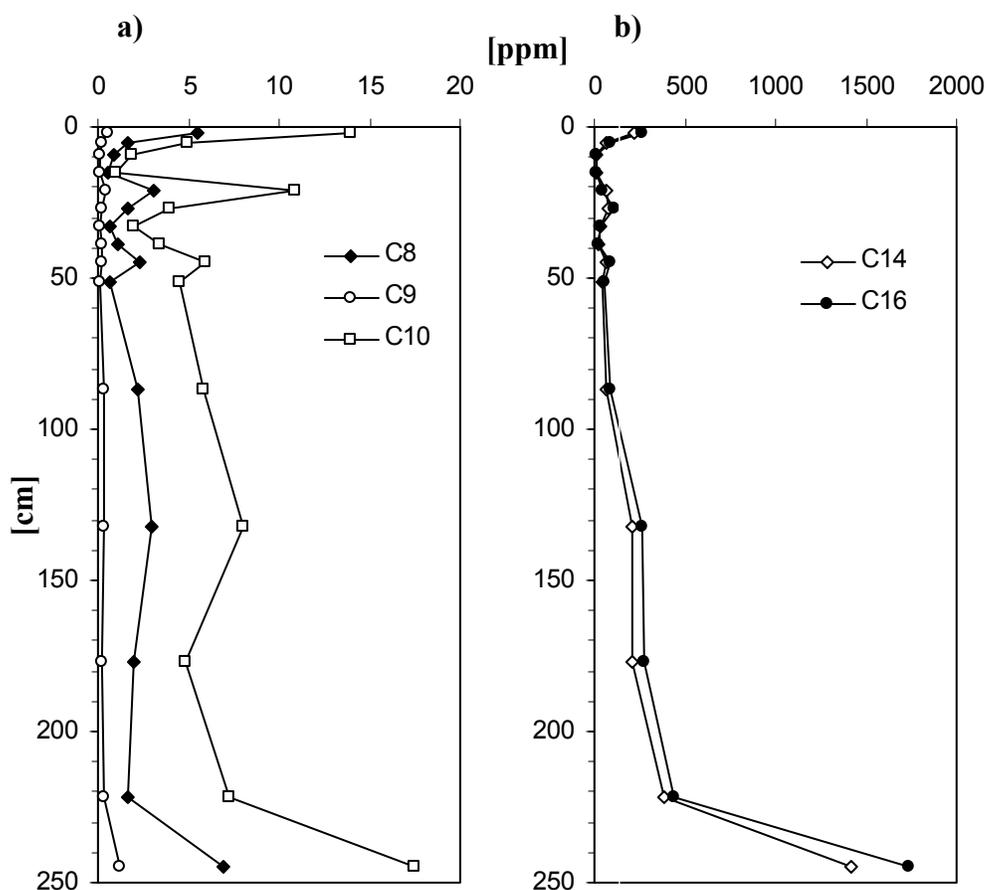


Figure 4.11 Profils d'abondance des acides  $\beta$ -hydroxylés liés dans les sédiments du lac Cadagno: a)  $\beta$ -OH(TMS)-C<sub>8:0</sub>,  $\beta$ -OH(TMS)-C<sub>9:0</sub>,  $\beta$ -OH(TMS)-C<sub>10:0</sub>,  $\beta$ -OH(TMS)-C<sub>14:0</sub> et  $\beta$ -OH(TMS)-C<sub>16:0</sub>.

Des homologues insaturés, et d'autres branchés en iso, anteiso et milieu de chaîne ont été aussi détectés (voir les tables III et IV de l'annexe 3). Durant l'hydrolyse à HCl 6N, la déshydratation des acides  $\beta$ -hydroxylés a donné des artefacts  $\alpha,\beta$ -insaturés (Mendoza, 1987b) ayant des spectres de masse à pic de base  $m/z$  87 (voir exemple de spectre 11 de l'annexe 4); on les trouve dans la fraction des acides non-substitués.

Les profils des acides  $\beta$ -hydroxylés totaux libres [ $\Sigma$ C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>] et liés [ $\Sigma$ C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>], montrés dans la Figure 4.12, sont différents impliquant des sources différentes pour chaque forme. Dans la forme liée, ces acides montrent une augmentation en fonction de la profondeur. Ce qui signifie que la contribution des bactéries Gram-négatives était plus importante dans les périodes correspondantes.

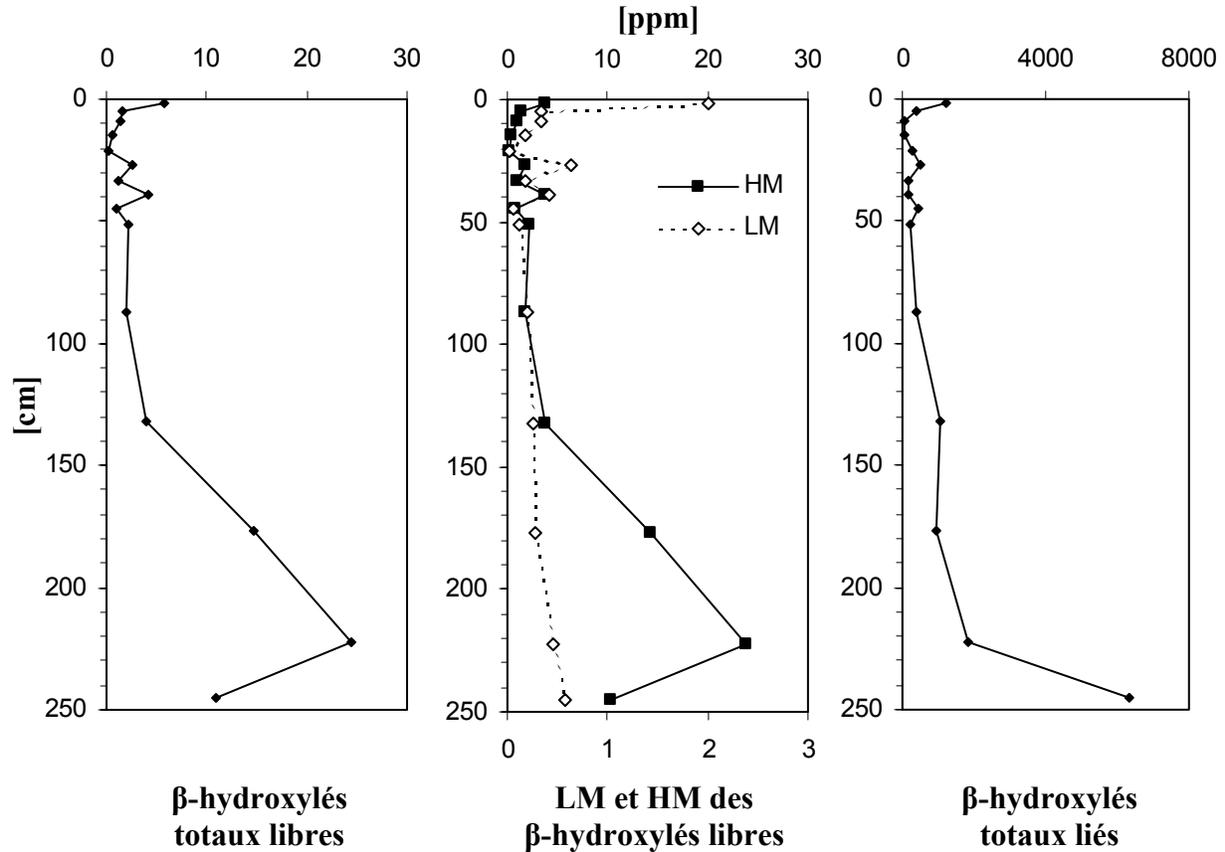


Figure 4.12 Profils d'abondance des acides  $\beta$ -hydroxylés totaux, légers (LM) et lourds (HM) dans les sédiments du lac Cadagno.

Le profil du mode lourd (HM) des acides  $\beta$ -hydroxylés ressemble à celui des HFA dans la forme libre (voir Figure 4.5). Compte tenu de la ressemblance de la distribution en longueur de chaîne, cela permet de déduire une relation entre les acides non-substitués et les acides  $\beta$ -hydroxylés libres. Eglinton et al. (1968a) ont proposé une possible transformation oxydative des acides non-substitués en acides  $\beta$ -hydroxylés. Cette dégradation peut avoir lieu dans des endroits oxiques de la colonne d'eau. Des analyses de la matière organique particulaire dans cette dernière pourraient éventuellement apporter des informations supplémentaires sur cette transformation.

#### 4.4.2 Les acides $\alpha$ -hydroxylés

Les acides  $\alpha$ -hydroxylés légers ( $\leq C_{18}$ ) proviennent de source bactérienne directe (Jantzen, 1984); et les acides lourds ( $\geq C_{20}$ ) sont plutôt d'origine terrestre. Ces derniers sont synthétisés par des levures comme intermédiaires d'un processus d'élongation de chaîne des acides non-substitués (Fulco, 1967; Nurminen et Suomalainen, 1971) et en

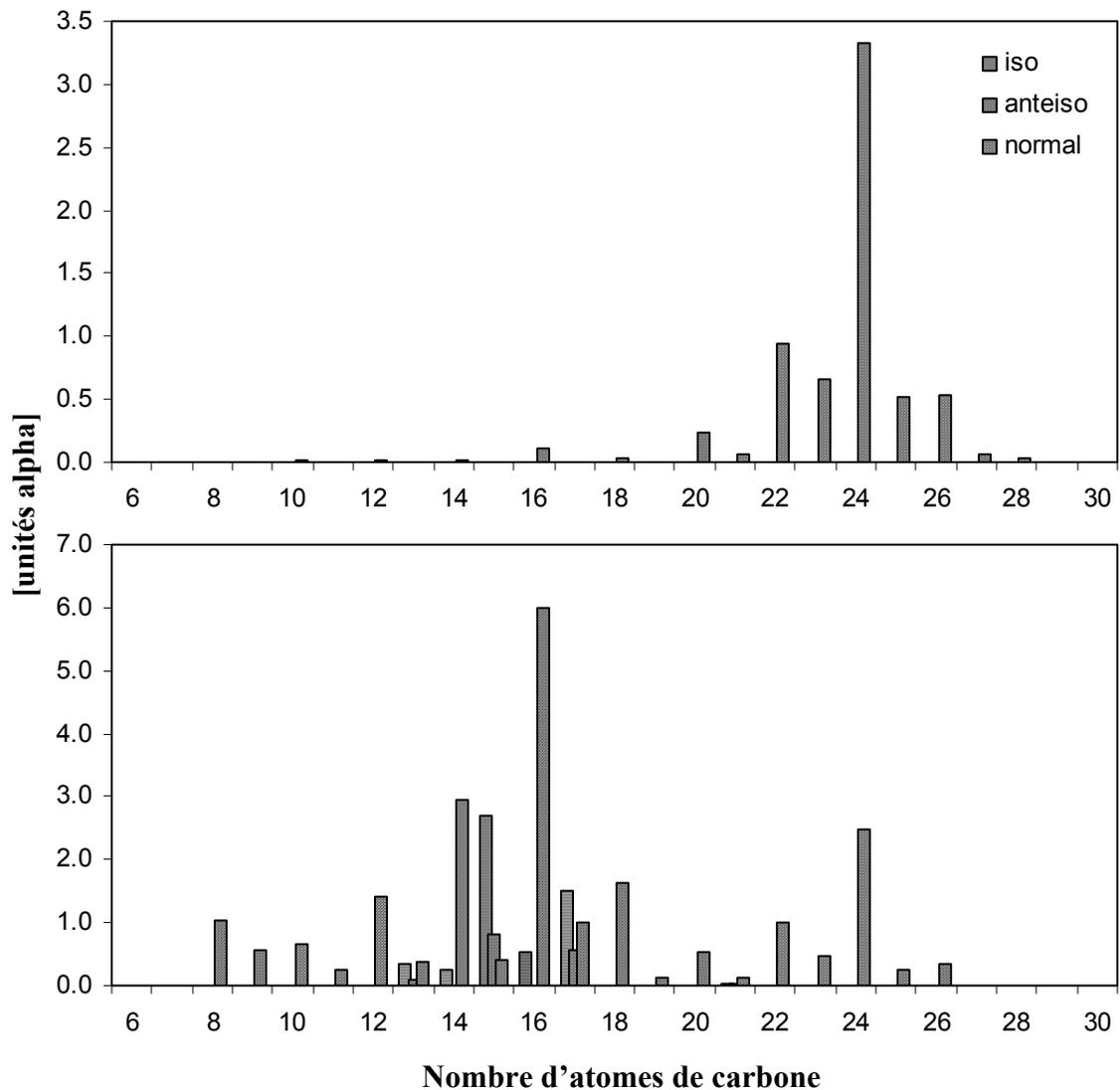


Figure 4.13 Distribution des acides  $\alpha$ -hydroxylés dans les sédiments de surface du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

faible quantité par les plantes supérieures ou par un microorganisme vivant en symbiose avec les plantes (Hu et al., 1988). Les acides à chaînes courtes sont généralement beaucoup moins abondants que les analogues  $\beta$ -hydroxylés aussi bien dans les bactéries que dans les sédiments.

Dans ces sédiments de Cadagno, les distributions typiques de ces acides dans les fractions libres et liées sont montrées dans la Figure 4.13, par l'exemple du sédiment de surface. Ils sont présents entre C<sub>8</sub> et C<sub>30</sub> avec une distribution bimodale. Le premier mode, celui des acides légers, est plus important dans la forme liée à l'exception du niveau 51 cm. Il a comme origine les parois bactériennes, étant donné qu'on y observe des acides branchés en iso et anteiso (Yano et al., 1976; Cranwell, 1981). Alors que le deuxième mode, celui des acides lourds centré sur C<sub>24</sub>, est plus important dans la forme libre.

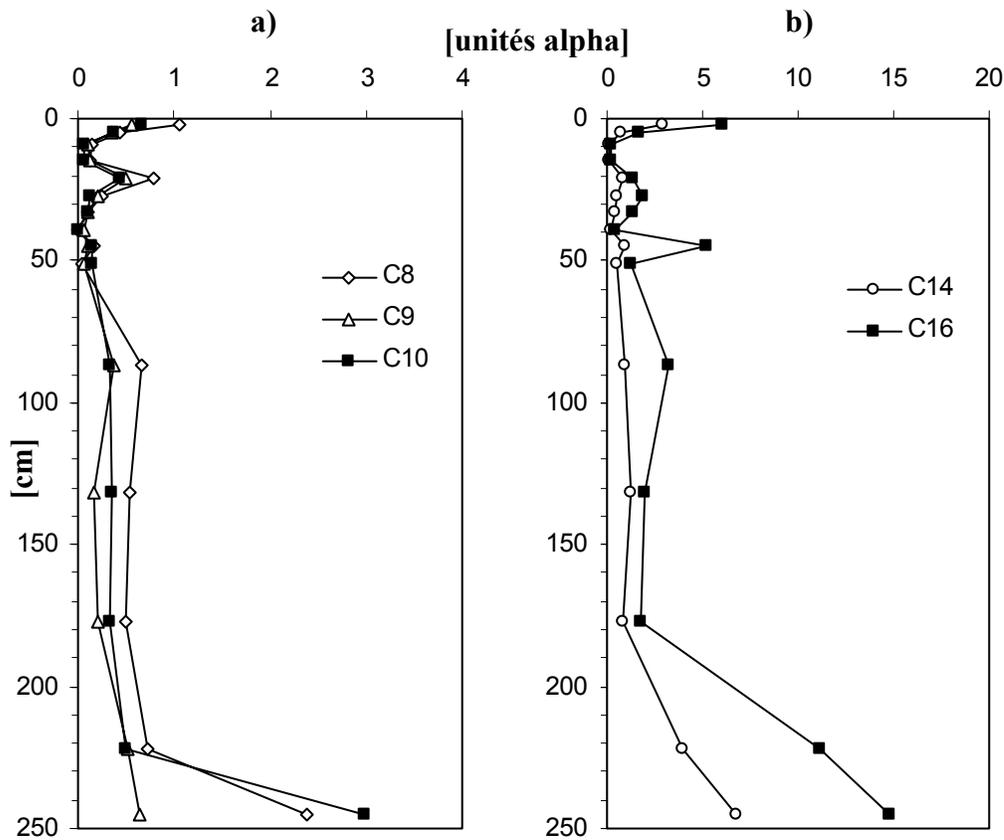


Figure 4.14 Profils d'abondance des acides  $\alpha$ -hydroxylés liés dans les sédiments du lac Cadagno: a)  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>8:0</sub>,  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>9:0</sub>,  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>10:0</sub>,  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>14:0</sub> et  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>16:0</sub>.

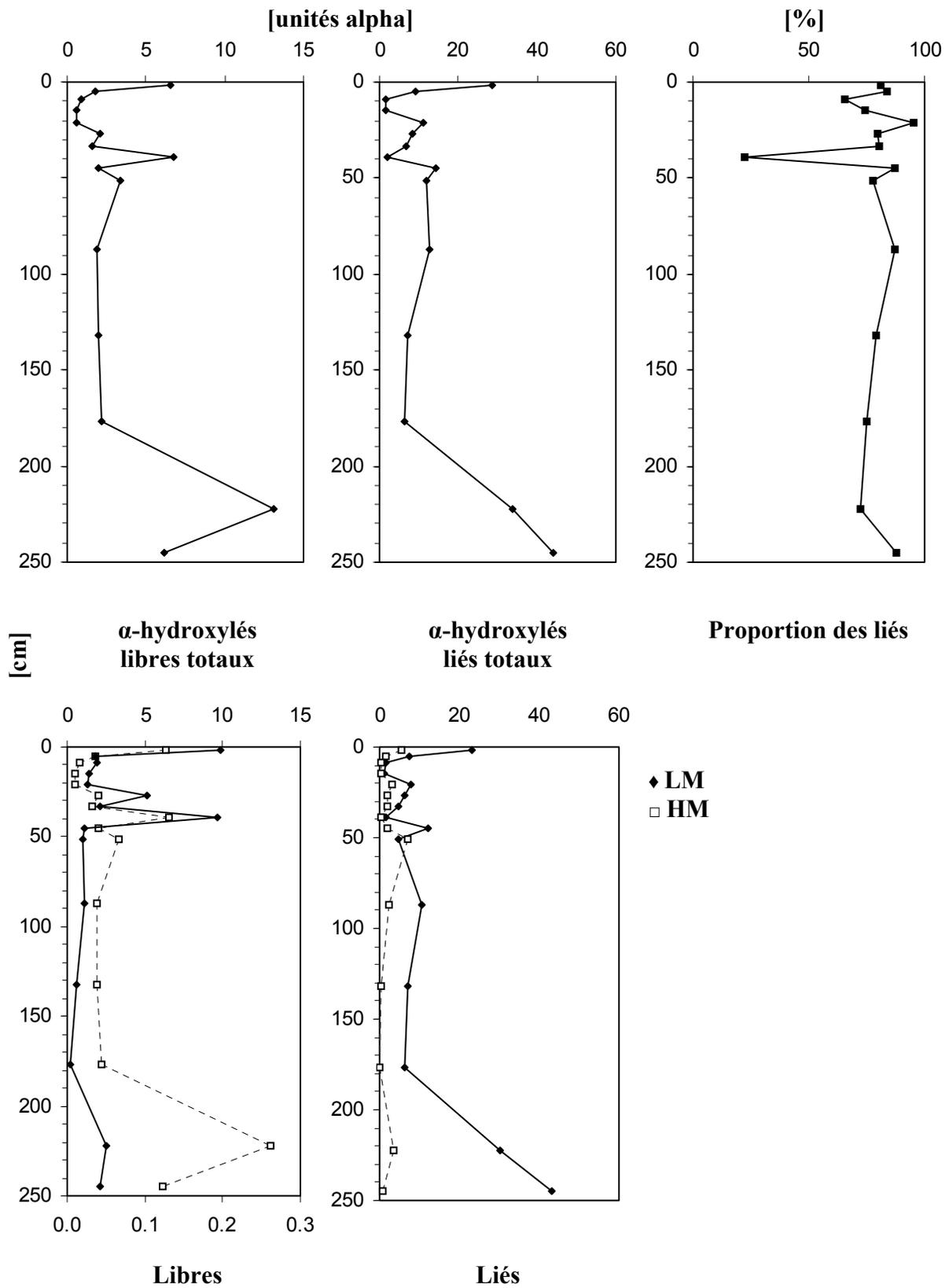


Figure 4.15 Profils d'abondance des acides  $\alpha$ -hydroxylés totaux, légers (LM) et lourds (HM) et proportion des liés par rapport au total dans les sédiments du lac Cadagno.

Concernant l'origine des acides  $\alpha$ -hydroxylés  $\leq C_{10}$ , nous avons procédé de la même manière que pour les acides  $\beta$ -hydroxylés  $< C_{10}$ . Les évolutions en fonction de la profondeur des acides  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>8:0</sub>,  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>9:0</sub> et  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>10:0</sub> dans la fraction liée, montrées dans la Figure 4.14, sont similaires à celles de  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>14:0</sub> et  $\alpha$ -OH(TMS)-C<sub>16:0</sub>, montrant ainsi qu'ils sont d'origine bactérienne. Par SIM (*m/z* 90 et M-59), Keinänen et al. (2003) ont aussi identifié ces acides entre C<sub>7</sub> et C<sub>27</sub> dans du sol et du sédiment.

La Figure 4.15 montre les profils des acides  $\alpha$ -hydroxylés totaux libres [ $\Sigma C_9-C_{30}$ ] et liés [ $\Sigma C_8-C_{30}$ ]. Les profils de ces acides sont différents dans les deux formes, donc ils proviennent de sources différentes. L'évolution du profil d'abondance du mode lourd de ces acides (HM) dans la forme libre est plus ou moins semblable à celle des HFA (Figure 4.5). Les différences pourraient être expliquées si l'on considère que les HFA dérivent directement des plantes supérieures, alors que les HM des  $\alpha$ -hydroxylés le sont indirectement.

Le profil du mode léger (LM) dans la forme liée ressemble à celui des  $\beta$ -hydroxylés liés (voir Figure 4.12) conformément à leur origine bactérienne commune.

#### 4.4.3 Les acides gras $\omega$ -hydroxylés

Les acides  $\omega$ -hydroxylés légers ( $\leq C_{18}$ ) sont des marqueurs des plantes vasculaires, dérivés de la cutine (Holloway, 1972; Kolattukudy, 1980). Les chaînes longues des acides  $\omega$ -hydroxylés ( $\geq C_{20}$ ) peuvent être les dérivés de la subérine de certaines plantes (Holloway, 1972). Des plantes marines produisent aussi ces acides, mais dans la fraction libre seulement (Volkman et al., 1980; Nichols et al., 1982; Shaw et Johns, 1985). Normalement, ces acides ne se trouvent pas dans les organismes planctoniques et les bactéries.

Certains chercheurs pensent qu'ils peuvent également résulter d'une oxydation aérobie d'acides non-substitués dans la colonne d'eau (Johns et Onder, 1975; Boon et al., 1977; Kawamura et Ishiwatari, 1984). En effet,  $\omega$ -oxydation des acides carboxyliques par des microorganismes aérobies a été démontrée par diverses expériences d'incubation (Tulloch et al., 1962; Kester et Foster, 1963; Stodola et al., 1967).

Ces acides sont observés dans les deux fractions, et ils sont dominés par les composés à nombres d'atomes de carbone pairs (Figure 4.16). La forme liée constitue 68% de la quantité absolue totale de ces acides.

Comme le montre la Figure 4.17, l'évolution des profils dans les formes libre et liée sont différentes signifiant qu'ils sont d'origines différentes. Cependant, on remarque que les profils des modes léger (LM) et lourd (HM) sont similaires dans les fractions libres et liées, ceci implique qu'ils ont les mêmes sources.

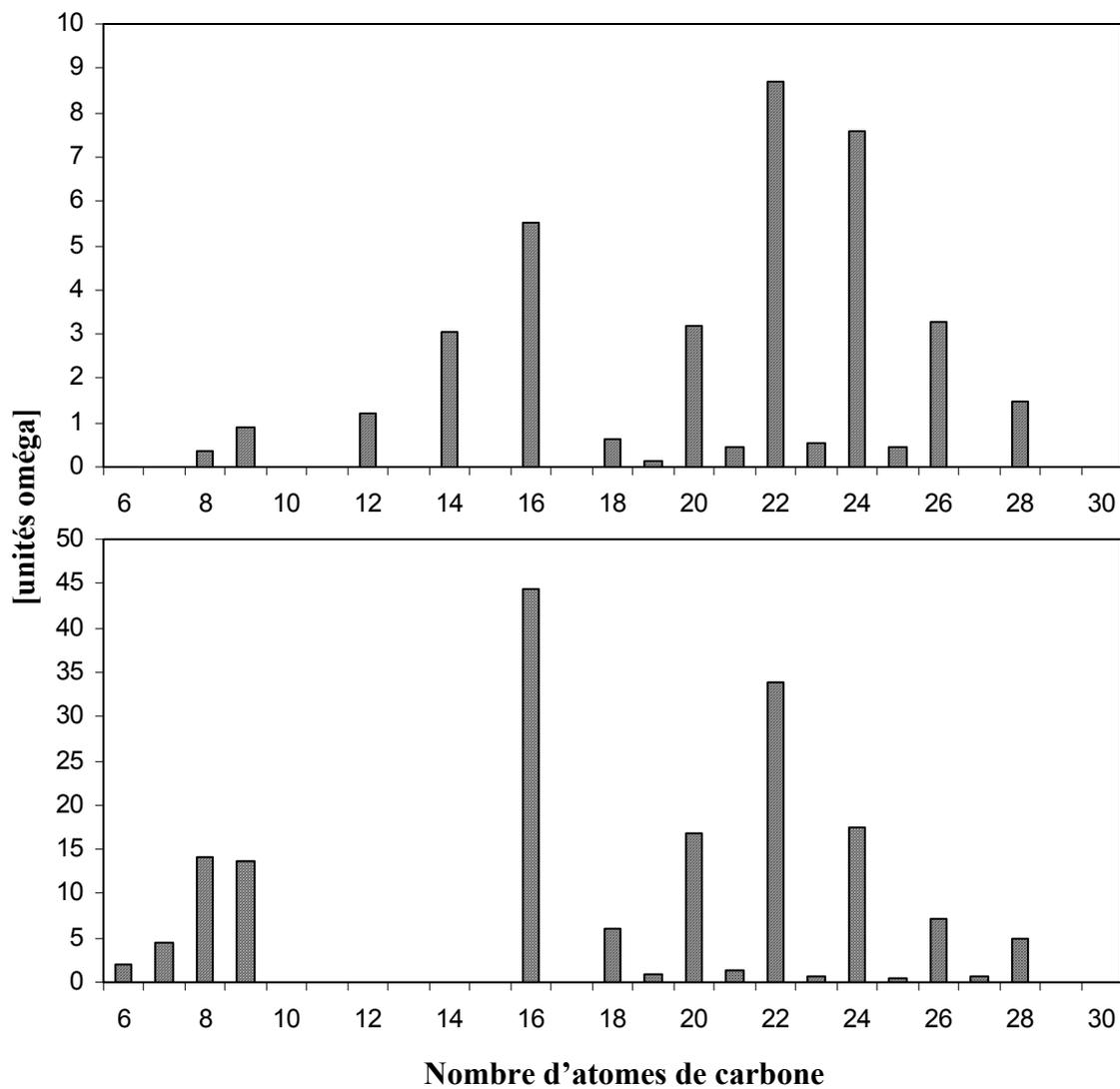


Figure 4.16 Distribution des acides  $\omega$ -hydroxylés dans les sédiments de surface du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

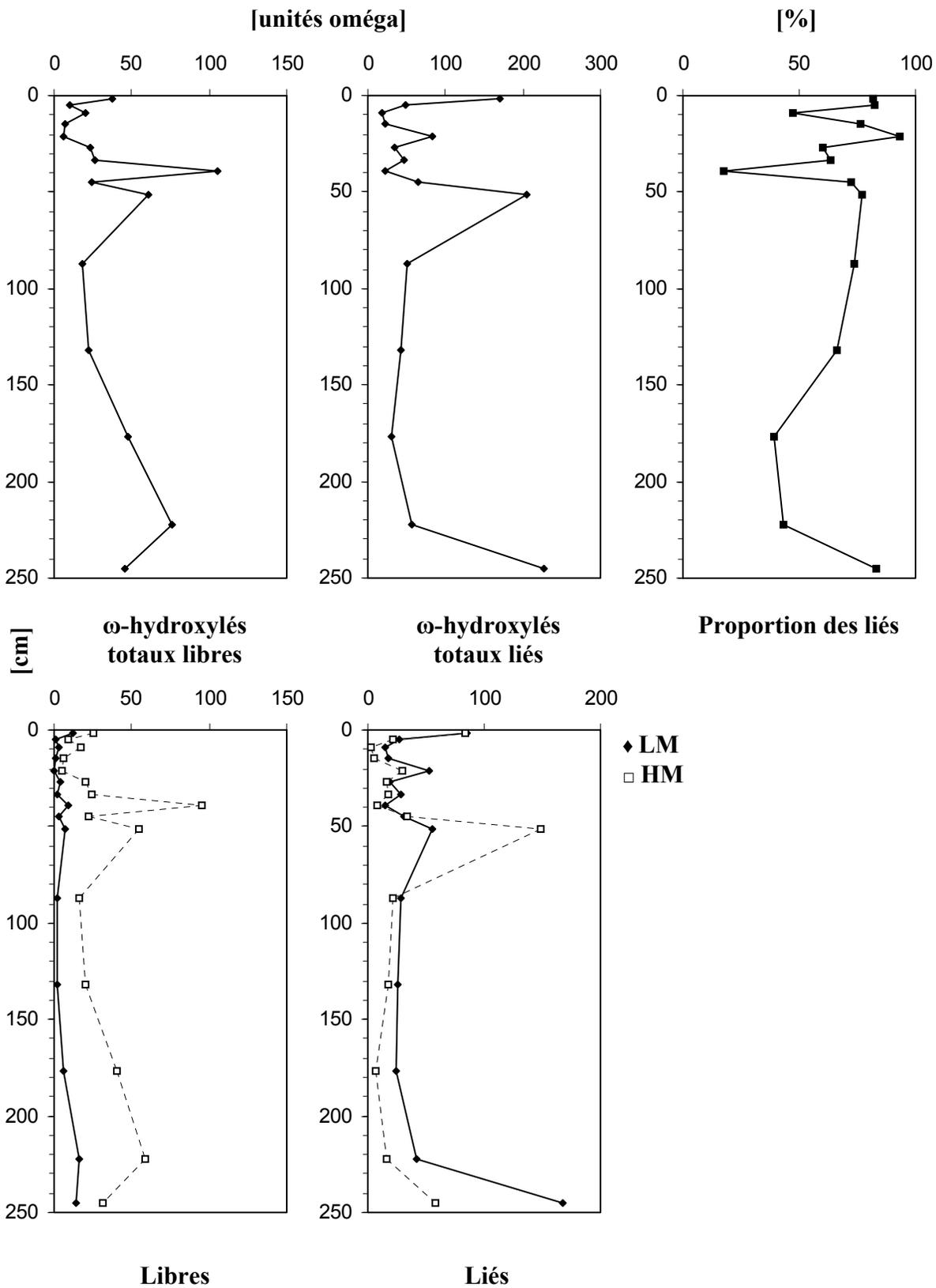


Figure 4.17 Profils d'abondance des acides  $\omega$ -hydroxylés totaux, légers (LM) et lourds (HM) et proportion des liés par rapport au total dans les sédiments du lac Cadagno.

La comparaison du profil des acides HFA libres (Figure 4.5), d'origine terrestre, avec celui des acides  $\omega$ -hydroxylés lourds libres (Figure 4.17, HM), ne montre qu'une faible ressemblance. La distinction pourrait être expliquée si l'on admet que les HFA dérivent directement des plantes supérieures, alors que les HM des  $\omega$ -hydroxylés le sont indirectement et que leur profil dépende plus de la présence des microorganismes.

L'évolution des acides  $\omega$ -hydroxylés lourds est plus ou moins semblable à celle des acides  $\alpha$ -hydroxylés lourds dans la forme libre. Les faibles différences montrent que des microorganismes différents synthétisent chaque type de ces acides à partir des acides non-substitués.

#### 4.4.4 Les acides gras ( $\omega$ -1)-hydroxylés

La distribution des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés dans le sédiment de surface est montrée dans la Figure 4.18. Dans la fraction libre, les acides légers  $C_{10}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  et  $C_{18}$  ont été détectés selon le niveau (voir Table IX de l'annexe 3). Dans le mode lourd, centré sur  $C_{28}$ , de la même fraction, les acides à nombre d'atomes de carbone pair entre  $C_{20}$  et  $C_{30}$  et l'homologue branché  $C_{31}$  (branchement méthyle sur la chaîne en position ( $\omega$ -2)) ont été identifiés. Les mêmes acides de la fraction libre, l'acide  $C_8$  et les homologues impairs branchés entre  $C_{27}$  et  $C_{33}$  ont été trouvés dans la fraction liée. Le mode lourd de cette dernière est centré sur  $C_{26}$  et  $C_{28}$ . La quantité de ces acides dans la fraction liée forme 76% du total.

Les sources de ces acides sont mal connues. En effet, Boon et al. (1977) pensent que ces acides peuvent être issus des organismes aérobiques, alors que Shaw et Johns (1985) supposent qu'ils proviennent des plantes marines. L'explication d'une oxydation microbiologique d'acides non-substitués a été évoquée (Boon et al., 1975; Kawamura et Ishiwatari, 1984). A signaler que les acides lourds n'ont été jamais détectés dans les organismes, et que l'acide  $C_{16}$  a été trouvé dans des cutines des plantes vasculaires (Caldicott et Eglinton, 1976).

Leur profil d'abondance en fonction de profondeur dans la forme libre, représenté dans la Figure 4.19, est semblable à celui des acides non-substitués. Donc, comme les

acides  $\beta$ -hydroxylés lourds, ceux-ci peuvent être le résultat d'une oxydation aérobie des acides non-substitués.

En comparant le profil d'abondance des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés dans la forme liée avec ceux des autres acides, on remarque une évolution similaire à celle de acides  $\omega$ -hydroxylés. Cette observation appuie une origine terrestre à ces acides.

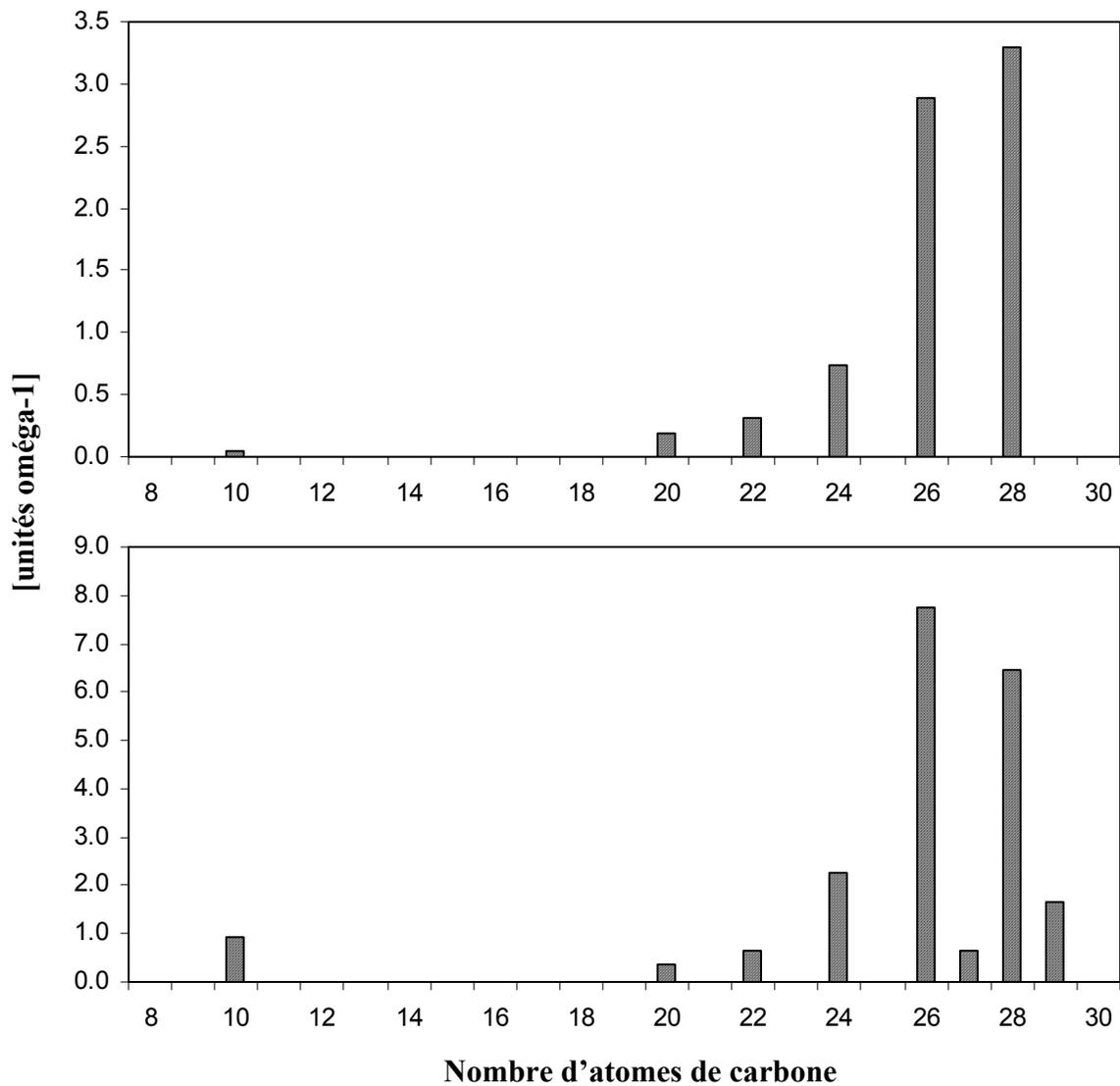


Figure 4.18 Distribution des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés dans les sédiments de surface du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

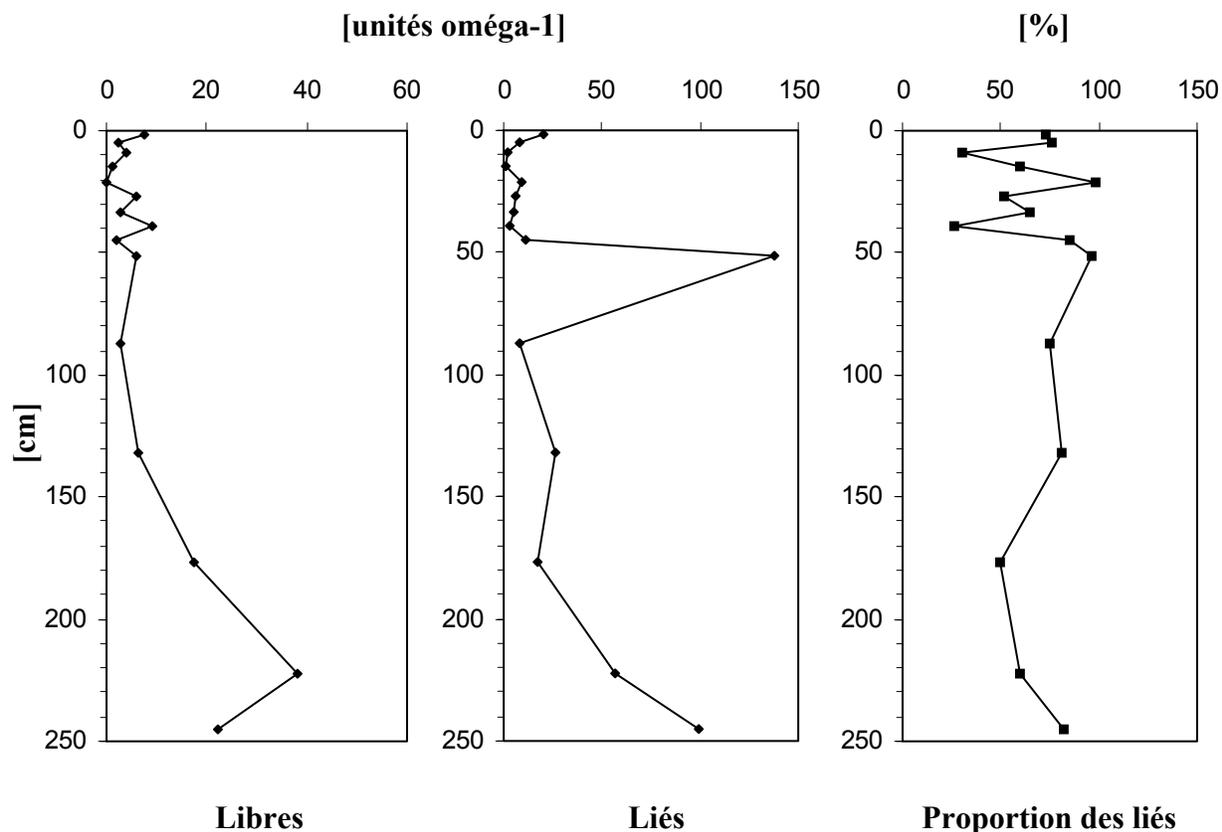


Figure 4.19 Profils d'abondance des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés et proportion des liés par rapport au total dans les sédiments du lac Cadagno.

#### 4.5 Les acides $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques

Les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques (ou diacides)  $\geq C_{13}$  ont comme origine unique les plantes supérieures, où ils sont le résultat de l'oxydation biosynthétique des acides  $\omega$ -hydroxylés correspondants (Figure 4.20). Par contre, les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques  $\leq C_{12}$  sont des produits diagénétiques des acides monocarboxyliques insaturés. En effet, l'oxydation complète des doubles liaisons en positions 9, 11, 12, etc. des acides monocarboxyliques insaturés, donne ces diacides que l'on trouve également dans les particules atmosphériques (Kawamura et Gagosian, 1987a; Kawamura et al., 1996).

La distribution des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques dans les sédiments de Cadagno est variable selon le niveau. Un exemple de leurs distributions dans les fractions libres et liées de la section située à 2 cm est montré dans la Figure 4.21. Ces acides ont été

détectés dans la plage C<sub>8</sub> à C<sub>30</sub>. Les fractions liées contiennent environ 69% du total de ces acides.

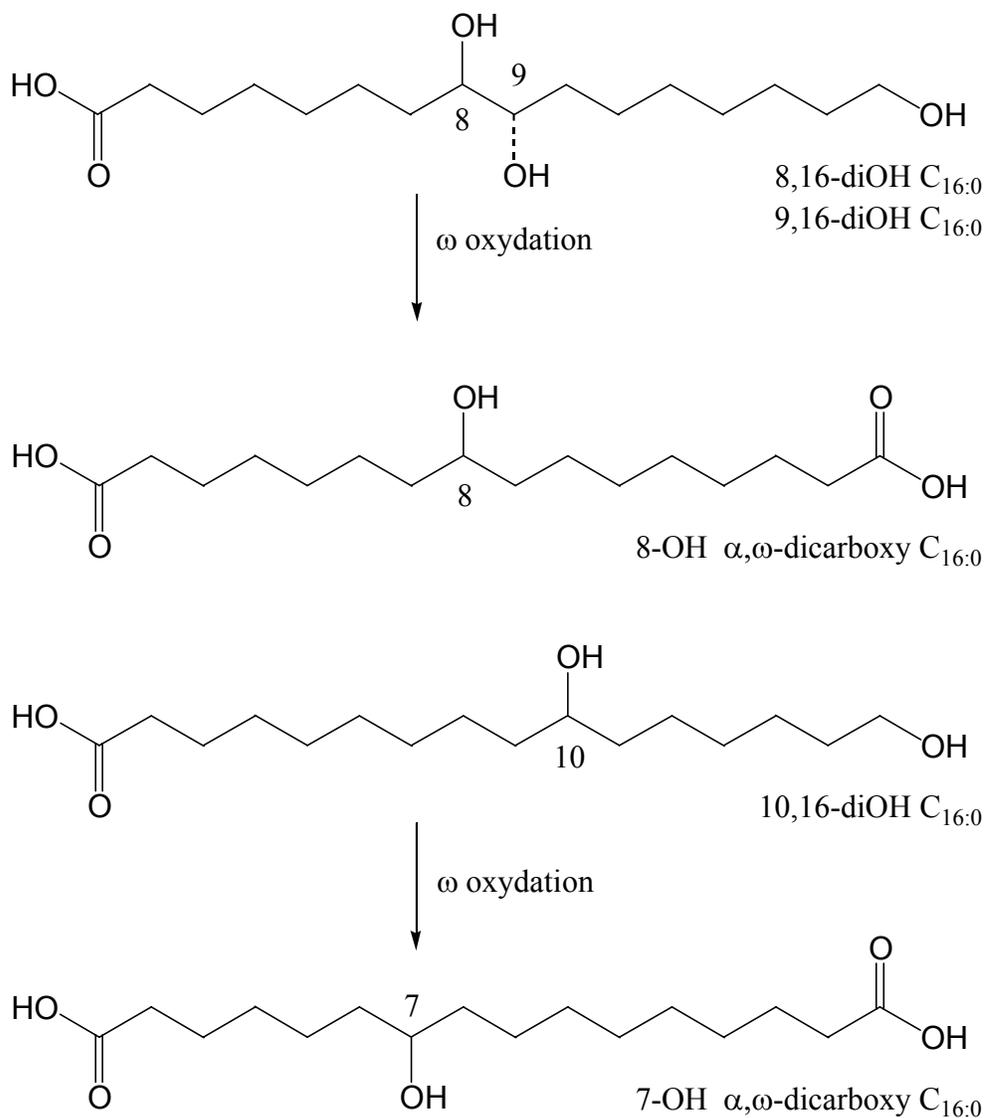


Figure 4.20 Oxydation de 8/9,16-diOH C<sub>16:0</sub> en 8-OH  $\alpha,\omega$ -dicarboxy C<sub>16:0</sub> et de 10,16-diOH C<sub>16:0</sub> en 7-OH  $\alpha,\omega$ -dicarboxy C<sub>16:0</sub>.

Les courbes de la Figure 4.22, dans la forme libre, montrent une similitude entre les profils des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et des acides  $\omega$ -hydroxylés. Ceci est raisonnable puisque les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques  $\geq$  C<sub>13</sub>, qui sont des dérivés des acides  $\omega$ -

hydroxylés, forment en moyenne 98% du total de cette fraction. Par contre les courbes dans la forme liée montrent des différences dans leur évolution, ce qui est logique, puisque la contribution des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques  $\leq C_{12}$  est aussi importante que celle des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques  $\geq C_{13}$ .

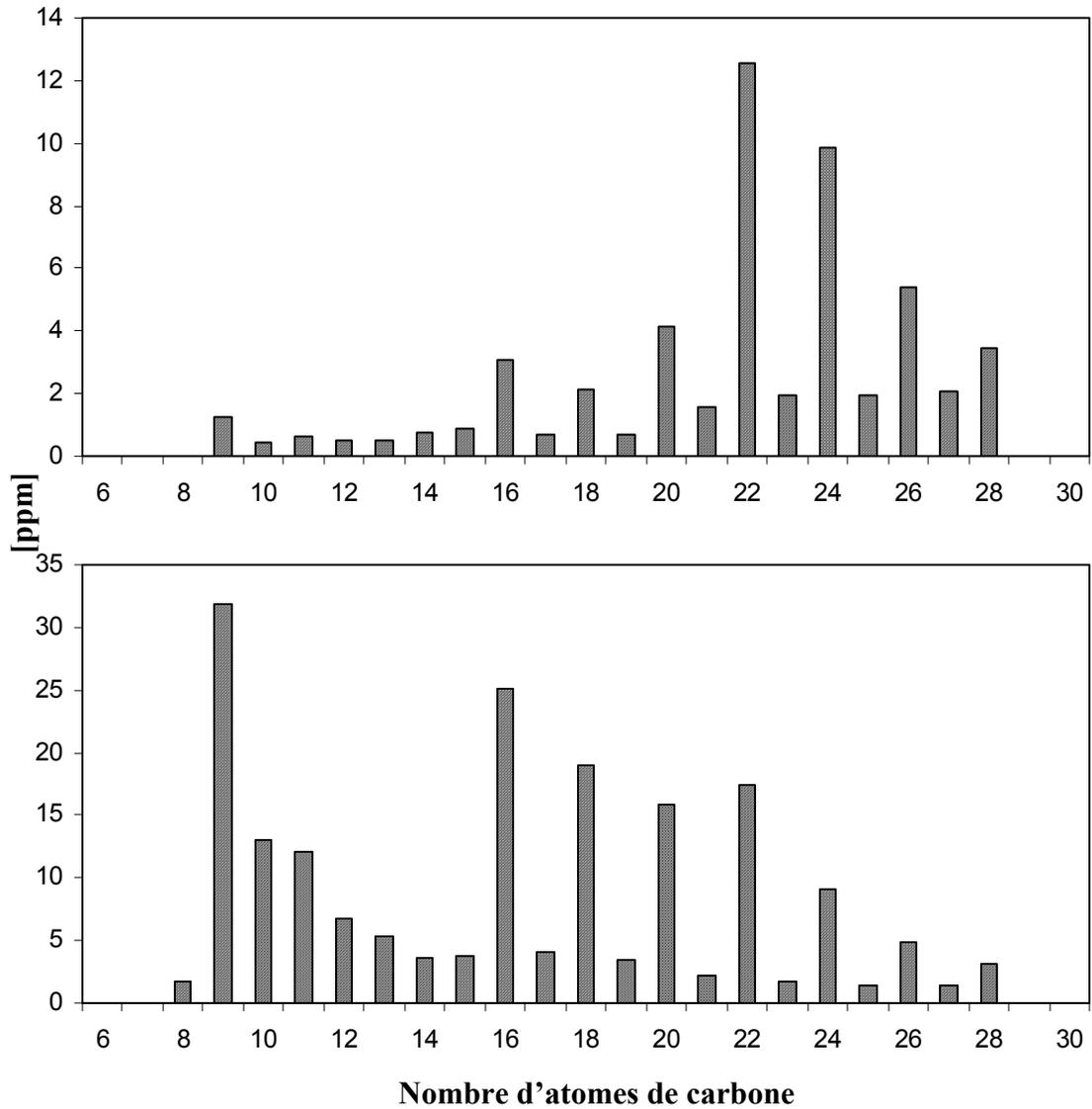


Figure 4.21 Distribution des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques dans les sédiments de surface du lac Cadagno. Acides libres (haut), acides liés (bas).

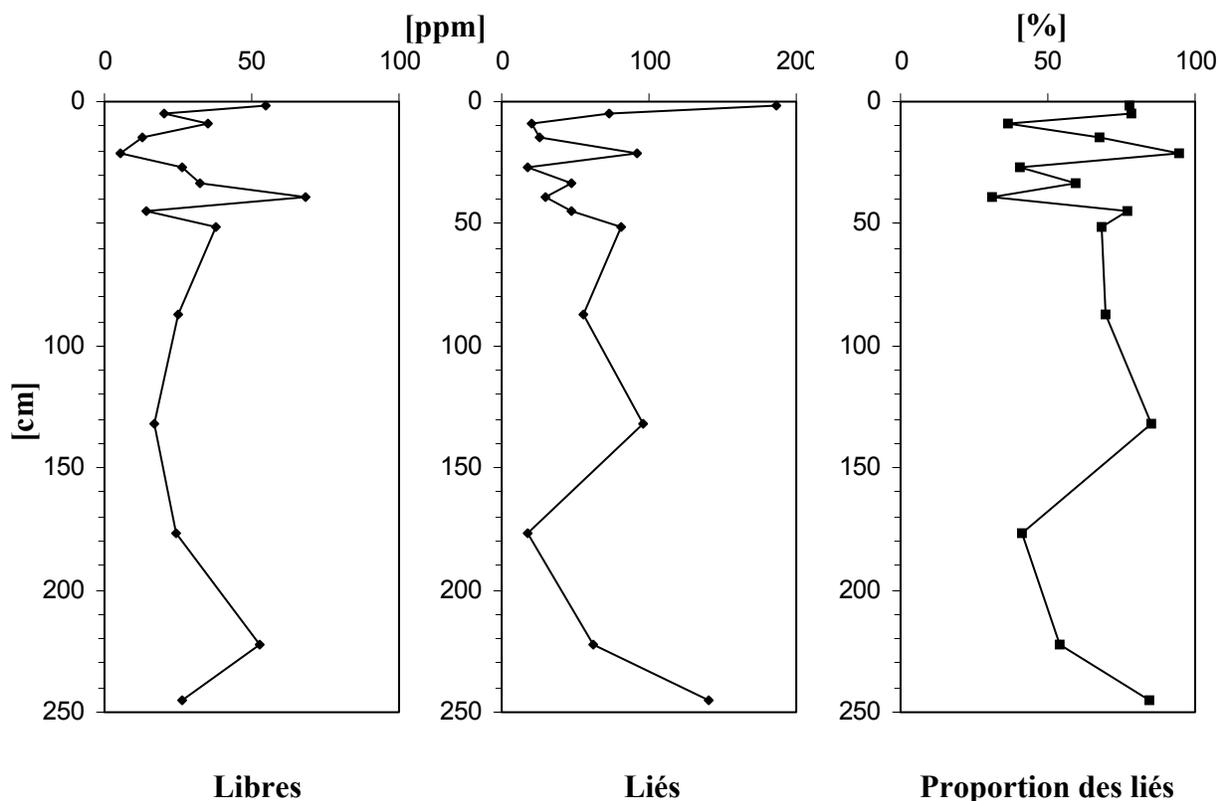


Figure 4.22 Profils d'abondance des acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques et proportion des liés par rapport au total dans les sédiments du lac Cadagno.

#### 4.6 Les acides hopanoïques

Les hopanoïdes (acides, cétones, alcools ou hydrocarbures insaturés) sont des biomolécules qui appartiennent à la famille des triterpénoïdes pentacycliques. Durant la diagenèse précoce, les bactériohopane-tétrols (polyhydroxy-bactériohopanes), qui contrôlent la fluidité des membranes cellulaires des bactéries (Ourisson et al., 1987), sont les précurseurs majeurs des cétones et des acides hopanoïques. Ces derniers, dans la plage entre  $C_{31}$  et  $C_{33}$ , sont des composés omniprésents dans les sédiments récents, où l'acide  $17\beta,21\beta(H)$ -bishomohopanoïque ( $C_{33}H_{56}O_2$ ) (Figure 4.23a) est souvent le plus abondant (Hartgers et al., 2000; Naraoka et al., 2000; Stefanova et Disnar, 2000; Winkler et al., 2001).

L'acide 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopanoïque est présent dans les sédiments du lac Cadagno (voir spectre de masse 12 de l'annexe 4) et il est plus abondant dans la forme libre que dans la forme liée. Son profil d'abondance dans la forme libre, présenté dans la Figure 4.23b, montre que la population bactérienne avait subi des perturbations entre 9 et 87 cm, alors qu'elle était plus stable dans les couches les plus profondes de la carotte. On remarque aussi que la contribution bactérienne n'était pas plus importante en profondeur, ce qui est en accord avec les profils des rapports BA/LFA libres et liés.

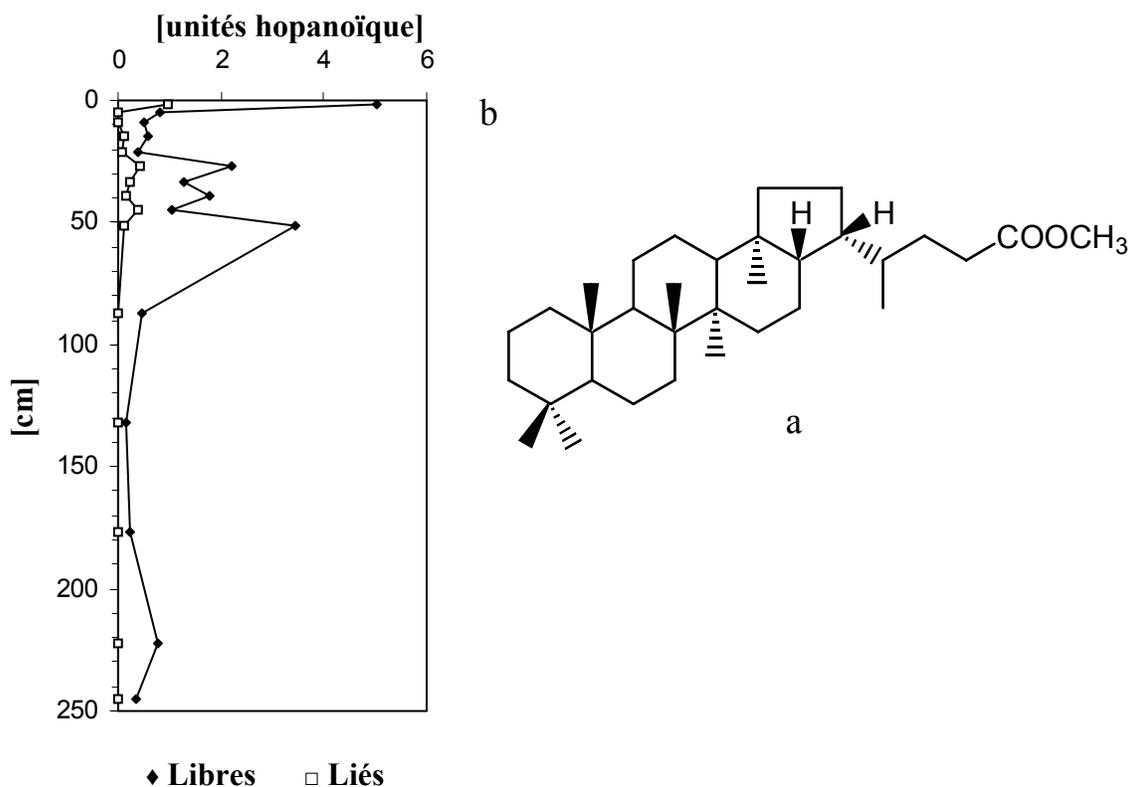


Figure 4.23 (a) Structure de l'acide 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopanoïque ( $C_{33}H_{56}O_2$ ), (b) profil d'abondance de cet acide dans les sédiments du lac Cadagno.

#### 4.7 Les algues

Lors des prélèvements avec benne Buchi sous 6 à 10 m, la plupart du temps notre équipe n'a pêché que des algues macroscopiques filiformes identifiées comme *chara* de couleur verte (*Chlorophytes*). Ces algues, qui forment une sorte de prairie rase dans la

zone oxiqne, sont des végétaux à tiges et ramifications raides et imprégnés de calcaire (Figure 4.24) et, compte tenue de leur abondance, peuvent contribuer significativement à la matière organique sédimentaire.



Figure 4.24 Photo des algues macroscopiques filiformes *chara* proliférant dans la zone oxiqne du lac Cadagno.

En analysant les distributions, des acides gras trouvés dans les algues (Figure 4.25), on peut constater les faits suivants:

- Les principaux acides non-substitués présents dans les sédiments le sont également dans ces algues. Ils sont dominés par  $C_{16}$  dans les deux formes. Le rapport LFA/HFA dans la forme libre est égal à 1.74 alors qu'il est inférieur à l'unité dans les sédiments étudiés. Par conséquent, la contribution de leur mode lourd dans ces derniers est moins importante que celle du mode léger, surtout que les acides à partir de  $C_{26}$  sont présents en petites quantités.
- Les concentrations des acides polyinsaturés et monoinsaturés  $C_{16:2}$ ,  $C_{16:1}$ ,  $C_{18:3}$ ,  $C_{18:2}$ ,  $C_{18:1}$ ,  $C_{20:3}$ ,  $C_{20:2}$ ,  $C_{20:1}$ ,  $C_{22:1}$  et  $C_{24:1}$  sont importantes.
- Les acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés sont absents, ce qui nous permet d'exclure les chara des sources possibles de ces acides.
- La présence des diacides  $< C_{18}$ , le  $C_{20}$  et le  $C_{22}$  dans la forme liée des algues suggère une probable contribution de ceux-ci dans nos sédiments, où ils sont aussi présents. Mais,

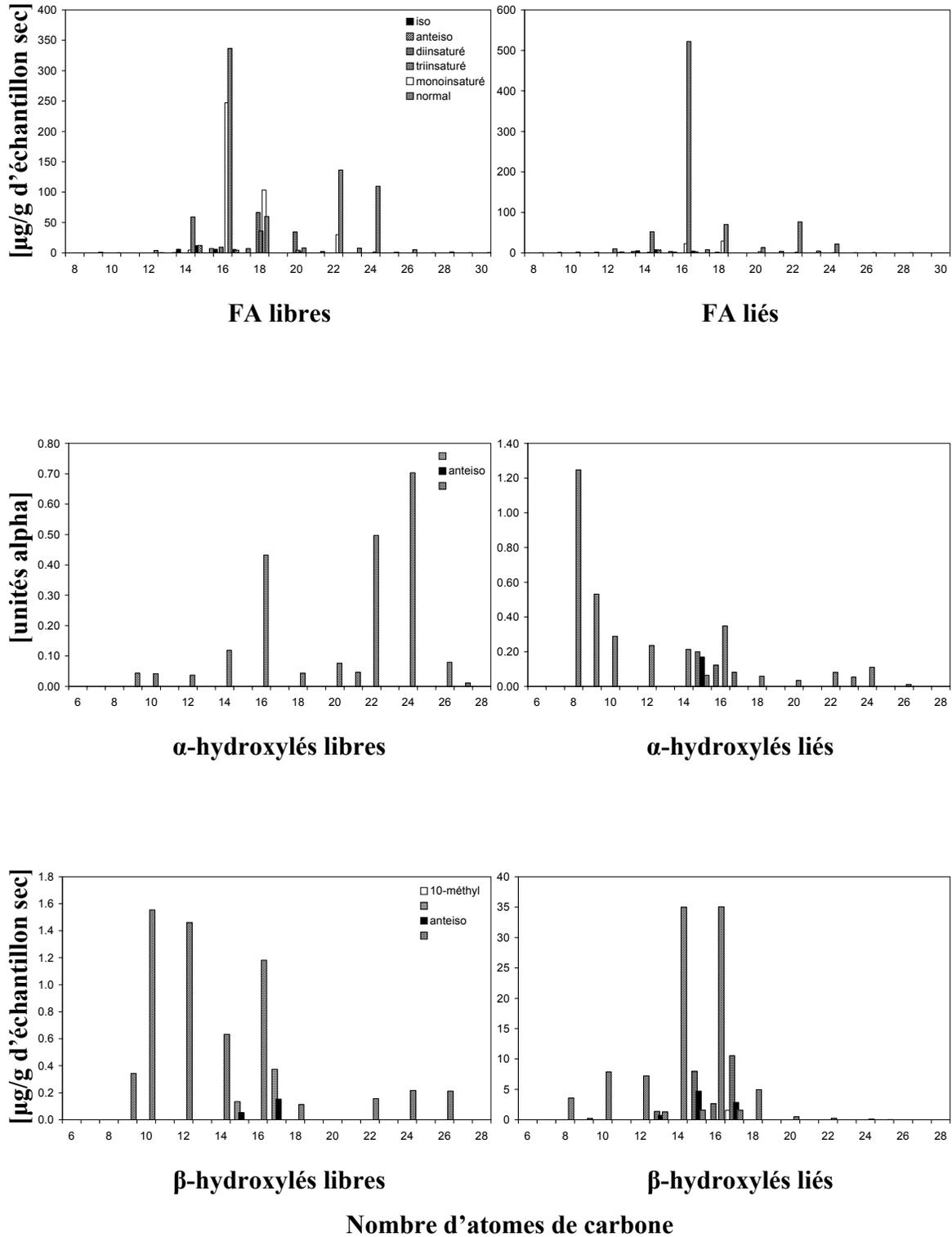


Figure 4.25 Distributions des acides non-substitués (FA), des  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxylés dans les algues.

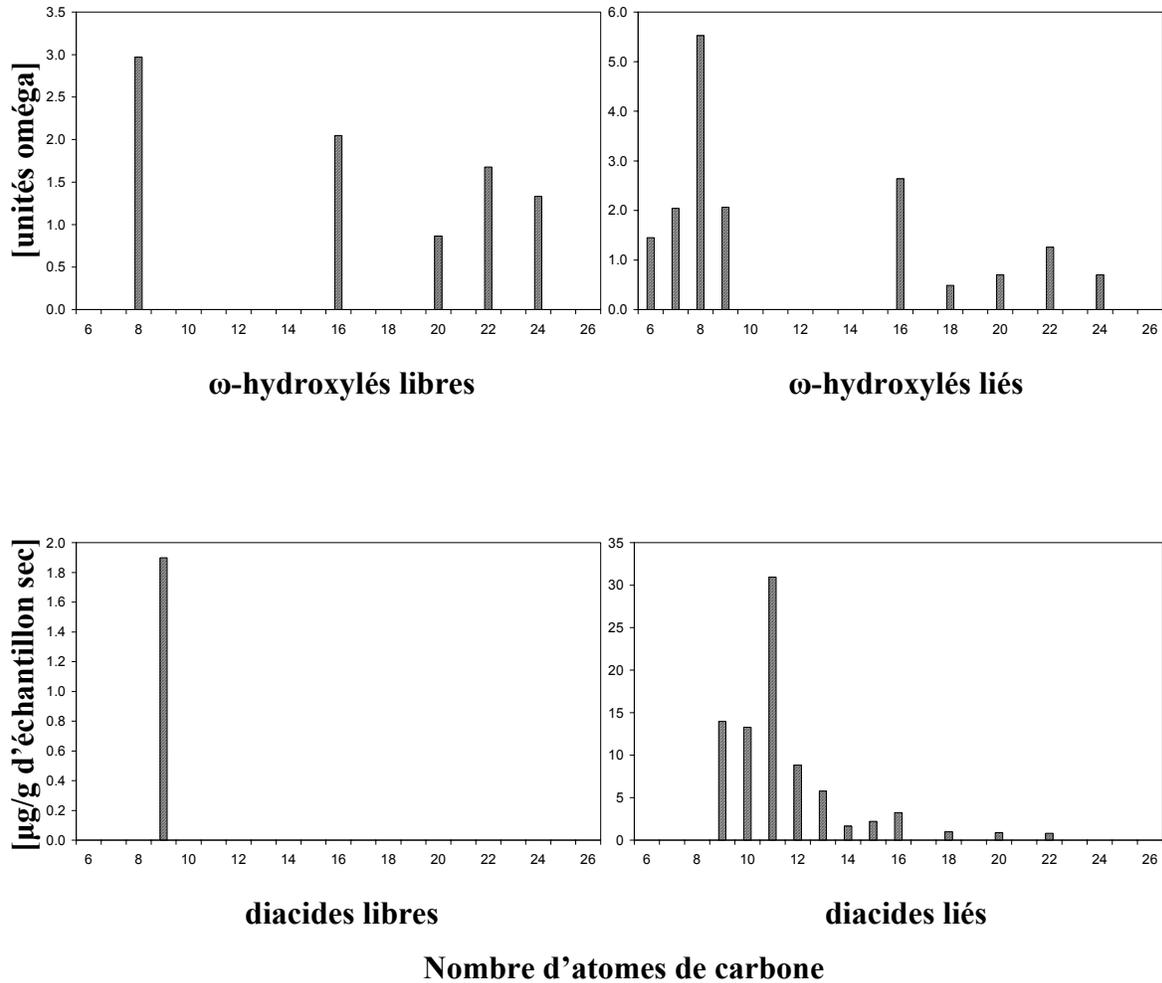


Figure 4.25 Distributions des acides  $\omega$ -hydroxylés et des diacides dans les algues.

les diacides lourds à chaînes plus longues que  $C_{22}$  n'ont pas été trouvés dans ces algues. Il s'ensuit que ces algues ne peuvent contribuer que partiellement aux diacides dans nos sédiments. Cela est également le cas pour les diacides libres, puisqu'on ne trouve que le diacide  $C_9$  seulement dans les chara.

- Les acides  $\omega$ -hydroxylés à nombre d'atomes de carbone impair (à l'exception de  $C_7$  et  $C_9$  dans la forme liée) et les acides  $C_{26}$  et  $C_{28}$ , présents dans les sédiments, sont absents dans ces algues. Par ailleurs, nous remarquons une ressemblance entre les distributions de ces acides entre  $C_{16}$  et  $C_{24}$  dans les sédiments et les algues dans les deux formes libre et liée. Les acides entre  $C_6$  et  $C_{10}$  ne sont pas pris en compte parce que leur

présence dans les sédiments peut être le résultat d'une dégradation biogénique et/ou abiogénique des acides monocarboxyliques insaturés. Ainsi, ces résultats montrent que les chara peuvent être des contributeurs aux acides  $\omega$ -hydroxylés sédimentaires, mais il existe d'autres sources possibles en raison d'absence des acides cités-dessus.

- Les distributions des acides  $\beta$ -hydroxylés trouvés dans les algues et les sédiments sont différentes dans la forme libre, tandis qu'elles sont semblables dans la forme liée. On peut expliquer les acides  $\beta$ -hydroxylés liés trouvés dans les algues par des bactéries Gram-négatives vivant en parasite sur ces algues. Par contre, il est difficile d'interpréter les acides  $\beta$ -hydroxylés libres, quantitativement beaucoup moins importants.

- Les acides  $\alpha$ -hydroxylés ont été déjà trouvés dans quelques algues (Matsumoto et al., 1984), cependant on les retrouve ici avec une distribution bimodale. Comme les acides branchés en iso et anteiso sont souvent bactériens, le mode léger provient certainement d'organismes vivant en symbiose avec ces algues.

#### 4.8 Les plantes

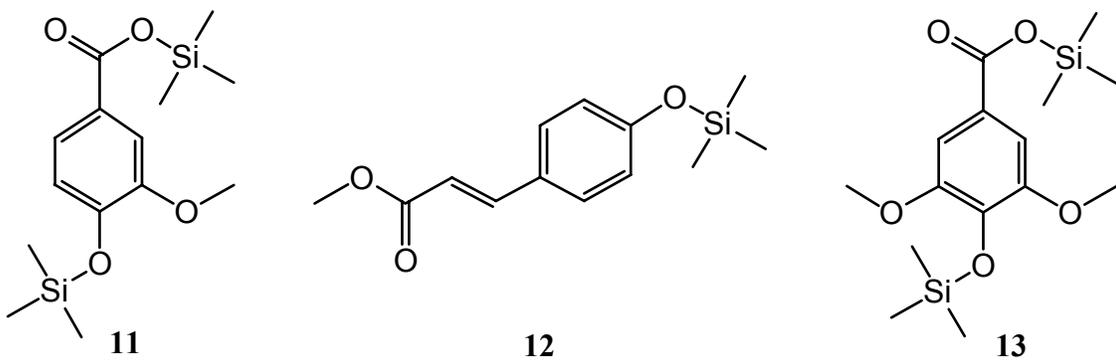
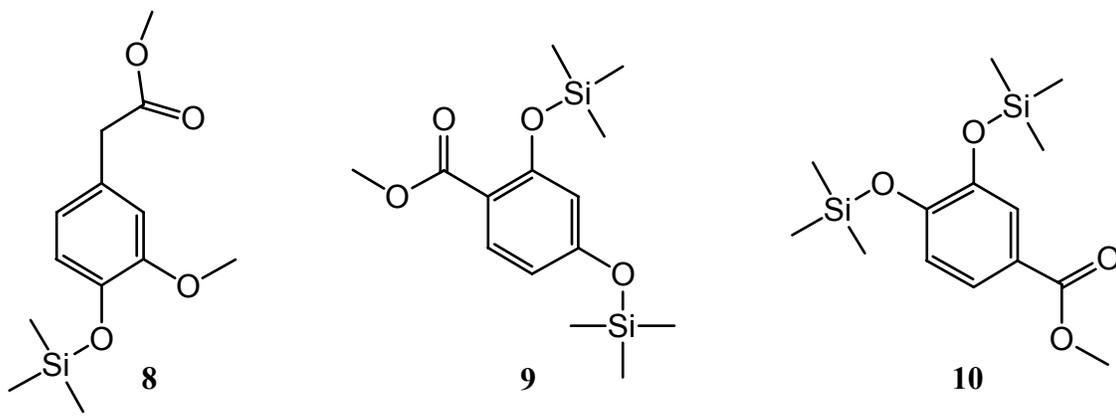
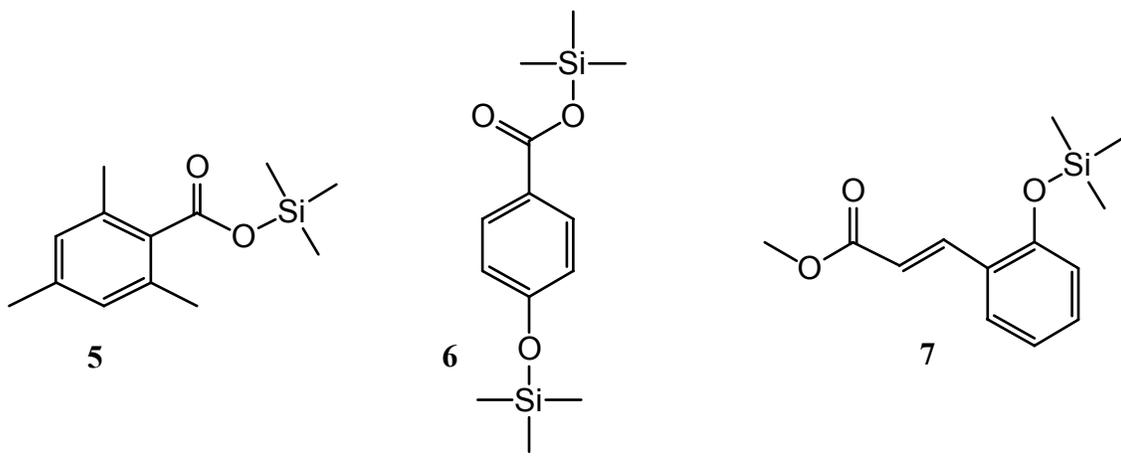
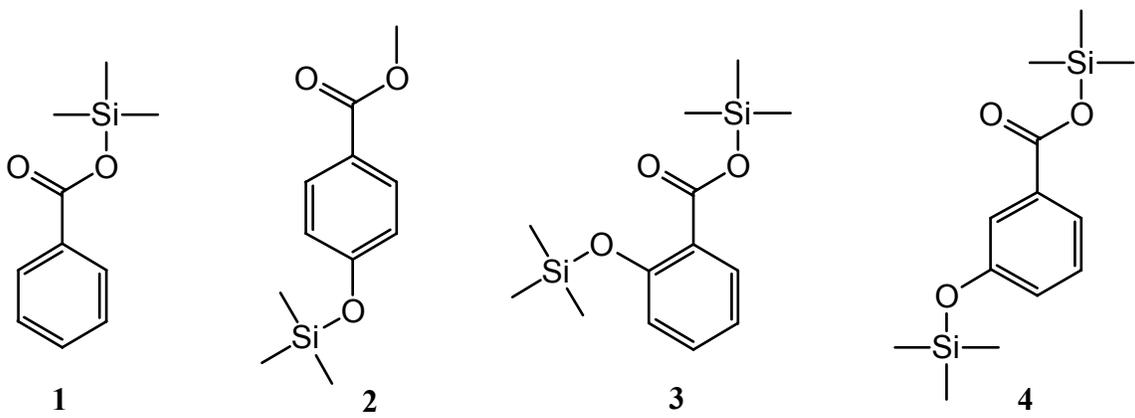
Dans le but d'étudier la contribution allochtone terrestre dans les sédiments du lac, nous avons fait des prélèvements d'un mélange de plantes herbacées poussant sur les pentes herbeuses au nord du lac.

Les principaux acides typiques des cutines, des subérines et de la lignine, cités dans le chapitre 1, ont été identifiés lors d'analyses de ces plantes (voir Table 4.1 et Figure 4.26). L'acide linoléique ( $C_{18:3}$ ) est l'acide prédominant dans la première fraction des libres et l'acide dihydroxypalmitique ( $m,16$ -diOH(diTMS)  $C_{16:0}$  où  $m = 8, 9$  et  $10$ ) est le plus abondant dans la deuxième fraction des liés.

Les compositions isomériques de  $m,16$ -diOH(diTMS)  $C_{16:0}$  et de  $m$ -OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide  $C_{16:0}$  montrent clairement la prédominance des isomères caractéristiques des angiospermes par rapport à ceux des gymnospermes dans les plantes et le long de la carotte. Comme le montre la Figure 4.27, le 8-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide  $C_{16:0}$  (angiospermes) est dominant par rapport à 7-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide  $C_{16:0}$  (gymnospermes) et le 10,16-diOH  $C_{16:0}$  (angiospermes) est dominant par rapport à 9,16-diOH  $C_{16:0}$  (gymnospermes) (voir Table XVI de l'annexe 3).

No	Ester	MM	Fraction	Formule
1	Benzoate de triméthylsilyle	194	a,b,c,d,e,f	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Si
2	Benzoate, 4-(triméthylsilyloxy)-, de méthyle	224	a,b,d,f	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Si
5	Benzoate, x,y,z-triméthyle-, de triméthylsilyle	236	a	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si
12	Ester méthylique de l'acide cinnamique 4-(triméthylsilyloxy)	250	b,c,d	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si
7	Ester méthylique de l'acide cinnamique 2-(triméthylsilyloxy)	250	c	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si
8	Ester méthylique de l'acide benzèneacétique 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)	268	b,d	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si
16	Ester méthylique de l'acide cinnamique 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)	280	a,b,c,d	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si
3	Benzoate, 2-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	282	d,f	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
4	Benzoate, 3-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	282	a,b,d,f	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
6	Benzoate, 4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	282	a,b,d	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
15	Ester triméthylsilylique de l'acide cinnamique 4-(triméthylsilyloxy) ou acide <i>p</i> -coumarique	308	b,c,d	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
9	Benzoate, 2,4-bis(triméthylsilyloxy)-, de méthyle	312	d	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
11	Benzoate, 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	312	a,b,c,d,f	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
10	Benzoate, 3,4-bis(triméthylsilyloxy)-, de méthyle	312	b,d	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
14	Ester triméthylsilylique de l'acide cinnamique 4-méthoxy-3-(triméthylsilyloxy)	338	d	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
17	Ester triméthylsilylique de l'acide férulique triméthylsilyloxy	338	b,c,d,f	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
13	Benzoate, 3,5-diméthoxy-4-(triméthylsilyloxy), de triméthylsilyle	342	a,b,d	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>
18	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyC <sub>14:0</sub> où m = 6 et 7	374	b,d,f	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> Si
19	10-OH(TMS)-nC <sub>18:0</sub> FAME	386	a,b,c,d,f	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub> Si
20	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>15:0</sub> où m = 6 et 7	388	b,d,f	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>5</sub> Si
22	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>16:0</sub> où m = 7 et 8	402	b,d,f	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> Si
24	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>17:0</sub> où m = 7, 8 et 9	416	b,d	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> Si
26	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>18:1</sub> où m = 7, 8 et 9	428	b,d	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub> Si
27	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>18:0</sub> où m = 7, 8 et 9	430	b,d	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub> Si
21	m,16-diOH(diTMS) C <sub>15:0</sub> où m = 8, 9 et 10	432	b,d	C <sub>22</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
29	m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>19:0</sub> où m = 8 et 9	444	d	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub> Si
23	m,16-diOH(diTMS) C <sub>16:0</sub> où m = 8, 9 et 10	446	b,d,f	C <sub>23</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
25	m,17-diOH(diTMS) C <sub>17:0</sub> où m = 8, 9 et 10	460	d	C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
28	m,18-diOH(diTMS) C <sub>18:0</sub> où m = 8, 9, 10 et 11	474	b,d,f	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
30	m,19-diOH(diTMS) C <sub>19:0</sub> où m = 8, 9 et 10	488	b,d	C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>

Table 4.1 Composés benzoïques, acides dihydroxylés et m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacides identifiés par GC-MS dans les sédiments de Cadagno (a libres, b liés), dans les plantes (c libres, d liés) et les algues (e libres, f liés). Les structures des composés dérivés de la lignine peuvent être regroupées en: p-hydroxyle **2**; vanillyle **11**; cinnamyle **7**, **12**, **14**, **15**, **16**, **17**; syringyle **13**. Dans les couples (**2** et **6**), (**12** et **15**) et (**16** et **17**) les fonctions esters COO-Me sont transesterifiées en COO-TMS. Les structures correspondantes sont montrées dans la figure 4.26. Les spectres de masse obtenus par GC-MS sont montrés dans l'annexe 4: spectres 13, 14, ...,32.



(Suite page suivante)

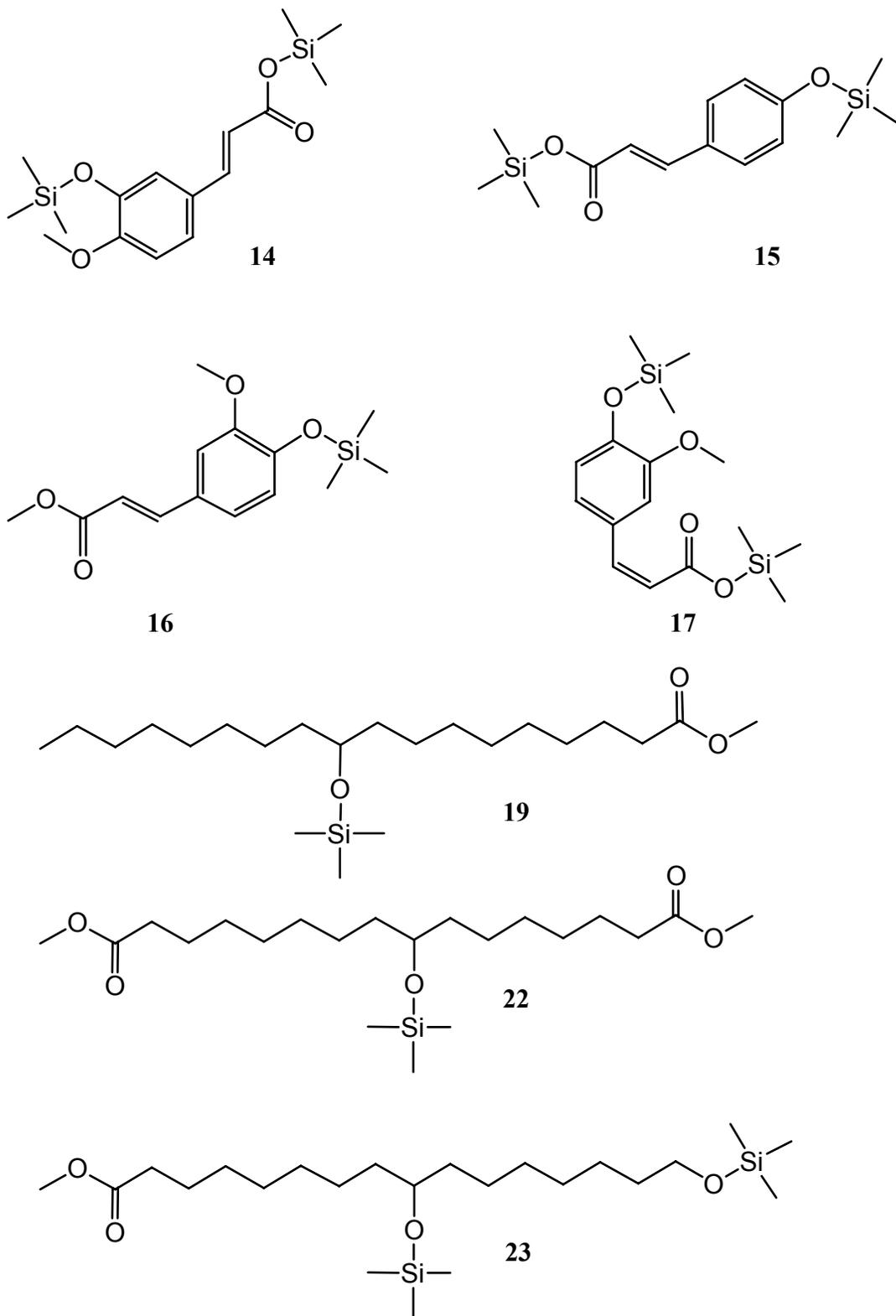


Figure 4.26 Structures des acides benzoïques, d'un acide dihydroxylé, de 10-OH(TMS)-nC<sub>18:0</sub> FAME et d'un m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide identifiés par GC-MS dans les sédiments de Cadagno, les plantes et les algues.

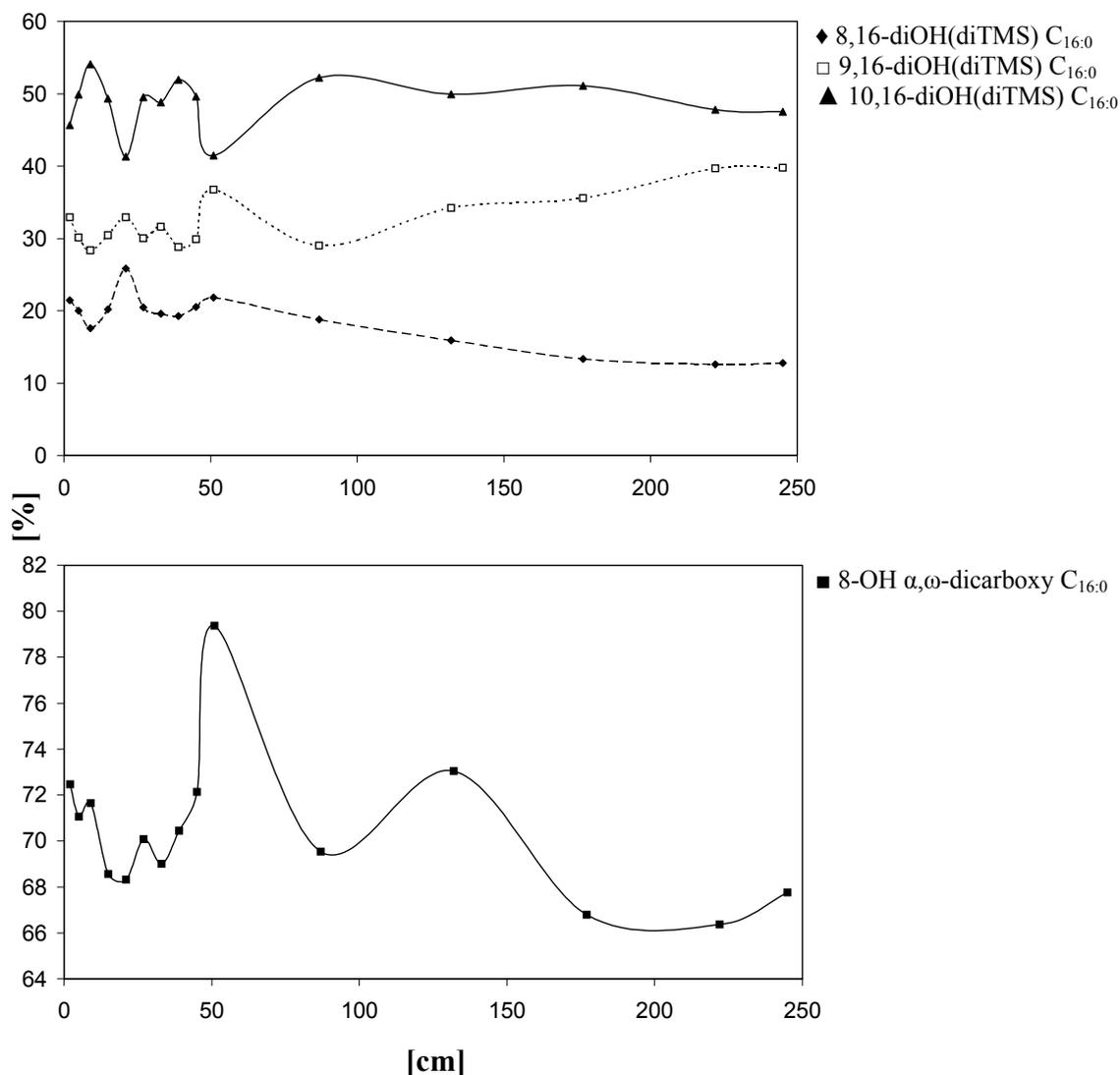


Figure 4.27 Composition en pourcentage des acides 8,16-, 9,16- et 10,16-diOH(diTMS) C<sub>16:0</sub> (haut) et 8-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyC<sub>16:0</sub> (bas) le long de la carotte.

D'autre part, les courbes d'un acide dihydroxylé, d'un m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide et de trois acides benzoïques dérivés de la lignine (Maman et al., 1996; Stefanova et Disnar, 2000), représentées dans la Figure 4.28, montrent une augmentation dans les parties profondes de la carotte. On pourrait en déduire que la contribution allochtone était plus importante en profondeur, ce qui est en accord avec le résultat obtenu d'après la courbe des HFA libres et d'après l'étude optique.

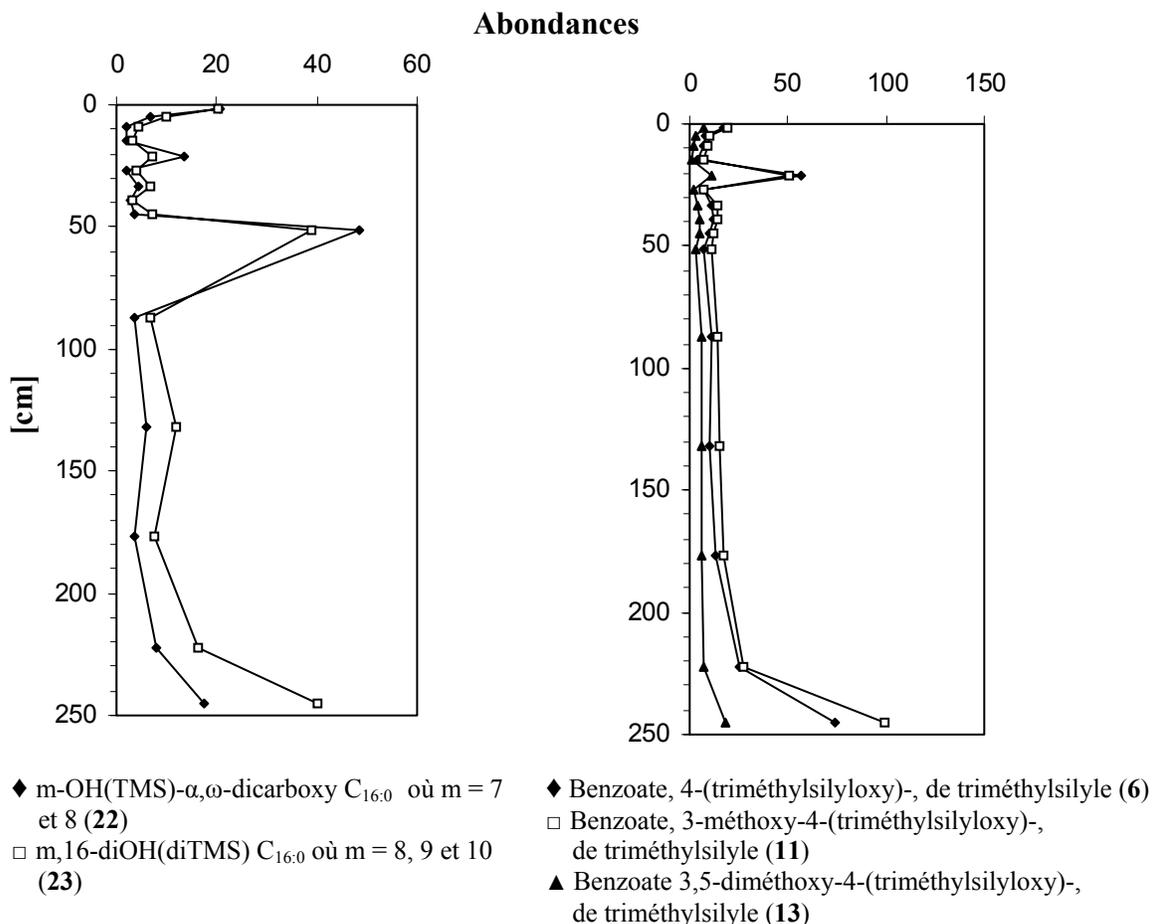


Figure 4.28 Profils d'abondance (exprimées en unités arbitraires pour chaque type de ces acides) d'un acide dihydroxylé (**23**), de trois acides benzoïques (**6**, **11** et **13**) et d'un m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide (**22**).

Comme nous l'avons déjà mentionné, les acides polyinsaturés  $C_{16:2}$ ,  $C_{16:3}$ ,  $C_{18:3}$ ,  $C_{18:4}$  et  $C_{20:2}$ , étant très propices à la dégradation diagenétique, disparaissent rapidement dans les premiers centimètres de la carotte et ne peuvent pas servir de biomarqueurs pour les organismes sources.

Comme le montre la Figure 4.29, les plantes contiennent les acides non-substitués libres dans la plage entre  $C_{12}$  et  $C_{34}$  centrés sur  $C_{18:3}$  dans le mode léger et sur  $C_{26}$  dans le mode lourd, et ceux liés le sont entre  $C_8$  et  $C_{32}$  centrés sur  $C_{16}$  et  $C_{22}$ . Le rapport LFA/HFA dans la forme libre est égal à 0.9; cette valeur est très proche de celle trouvée au sommet de la carotte (0.87). Par conséquent, ces données montrent qu'une portion significative des acides libres sédimentaires peut être attribuée aux plantes herbacées.

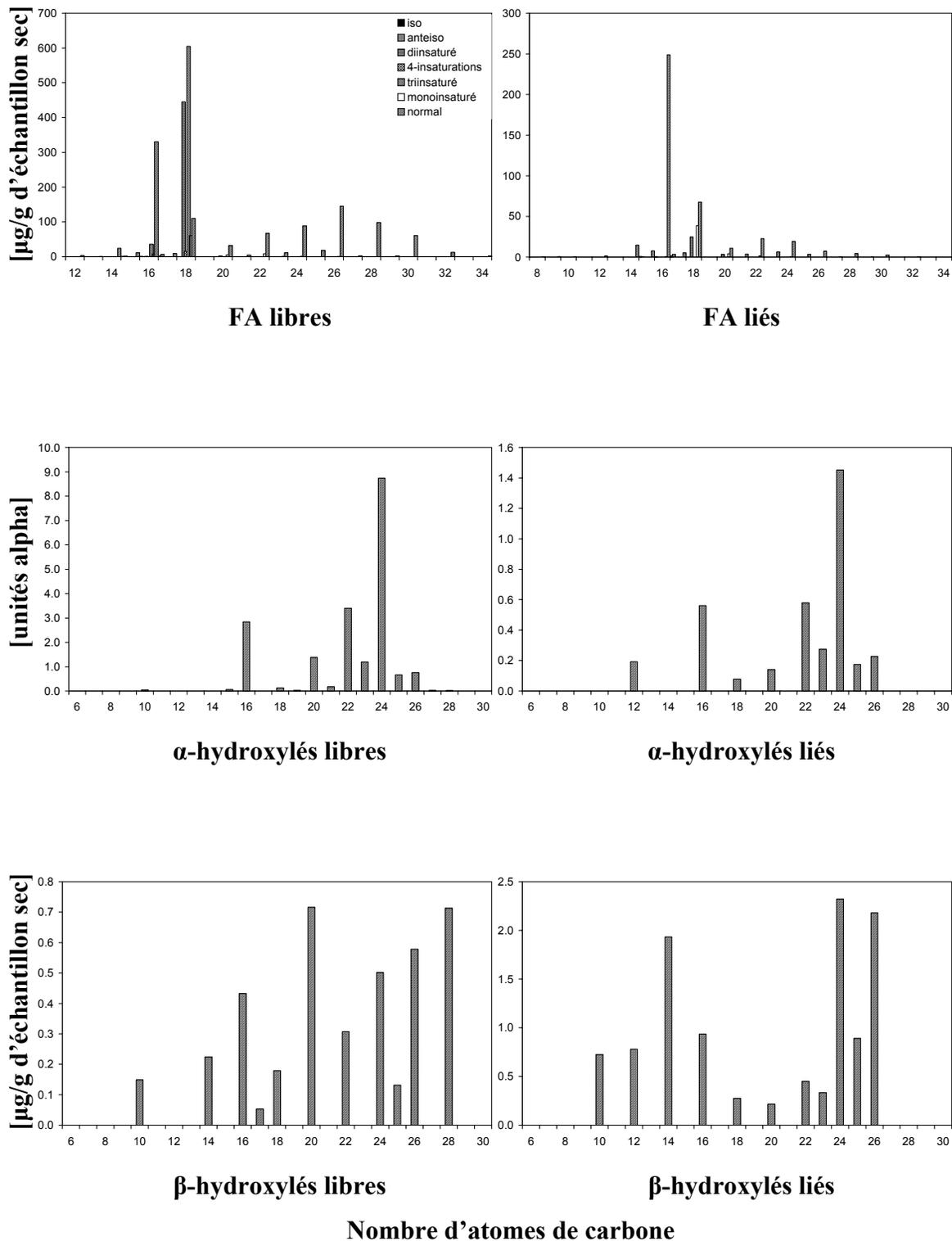


Figure 4.29 Distributions des acides non-substitués (FA), des  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxylés dans les plantes.

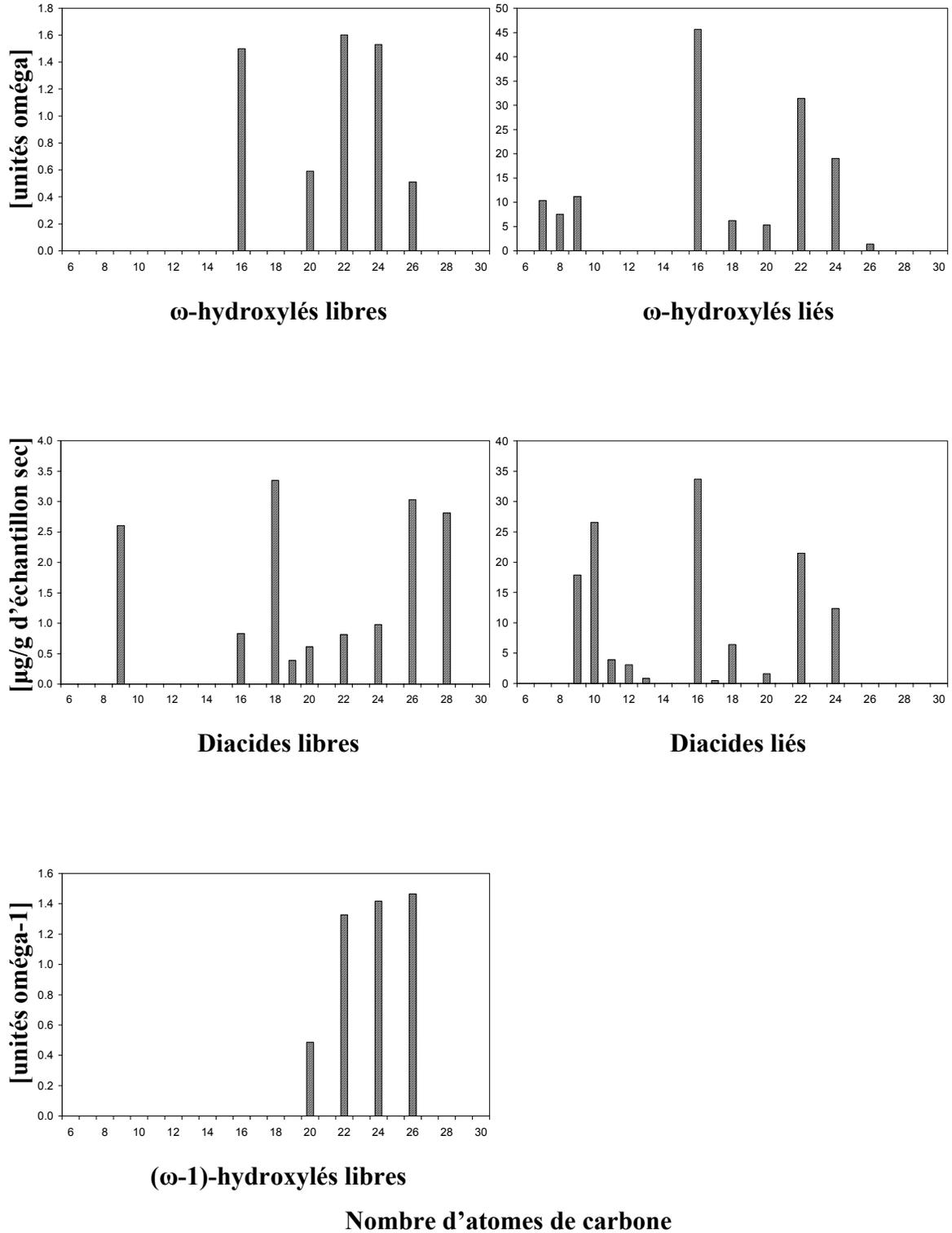


Figure 4.29 Distributions des acides ω- et (ω-1)-hydroxylés et des diacides dans les plantes.

La présence des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés dans la plage entre C<sub>20</sub> et C<sub>26</sub> uniquement dans la fraction libre permet de conclure que ces acides ne sont pas des constituants des cutines et des subérines, mais probablement produits de métabolisme des microorganismes parasites. Les différences dans les distributions de ces acides libres dans la carotte et les plantes peuvent provenir du fait que, lors du dépôt sédimentaire, des microorganismes, vivant dans la colonne d'eau par exemple, ont contribué à la synthèse de ces acides plus que les microorganismes parasites. Par contre, les distributions des acides  $\beta$ -hydroxylés dans les formes libre et liée sont plutôt indicatives d'une faible production directe de ces acides par les plantes herbacées.

Les acides  $\omega$ -hydroxylés sont présents dans la plage entre C<sub>7</sub> et C<sub>26</sub> dominés par C<sub>16</sub> et C<sub>22</sub>. Cependant, les acides C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub> sont absents. Ceci a été également observé chez tous les angiospermes lors des études faites dans notre laboratoire tandis que les gymnospermes contiennent des proportions significatives (Hu et al., 1988). L'absence des acides  $\omega$ -OH C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub> dans les sédiments de surface du lac est donc en accord avec la présence des angiospermes et l'absence des gymnospermes dans le bassin versant du lac. D'autre part, les acides à nombre d'atomes de carbone impair et l'acide C<sub>28</sub>, présents dans la carotte, sont absents dans les plantes de Cadagno. Les distributions des acides libres et liés à nombre d'atomes de carbone pair entre C<sub>16</sub> et C<sub>26</sub> dans les sédiments et les plantes herbacées sont semblables dans les deux cas (concernant les acides entre C<sub>6</sub> et C<sub>9</sub> voir paragraphe 4.7). Il résulte que les plantes herbacées peuvent être des contributeurs à ces acides dans les sédiments comme les chara. Or les profils des acides  $\omega$ - et ( $\omega$ -1)-hydroxylés liés dans les sédiments montrent que les deux proviennent de la même source. Et comme les chara ne donnent pas des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés, ceci nous permet de déduire que les plantes herbacées sont les contributeurs principales aux acides  $\omega$ -hydroxylés sédimentaires. Les acides  $\omega$ -hydroxylés, présents dans les sédiments mais qui sont absents dans les plantes et les chara, peuvent résulter d'une oxydation aérobie des acides non-substitués dans la colonne d'eau, bien que cette oxydation ait lieu dans une faible proportion. Ainsi, les acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés liés dans les sédiments, non détectés dans les plantes analysées, peuvent être des dérivés de la dégradation de ces plantes après leur mort.

Les diacides sont présents dans ces plantes dans la plage entre C<sub>9</sub> et C<sub>28</sub>. Dans la fraction libre, la distribution des diacides entre C<sub>16</sub> et C<sub>28</sub> est différente de celle des acides ω-hydroxylés, signifiant que ces diacides dérivent d'une ω-oxydation microbienne des acides gras autres que les acides ω-hydroxylés. Par contre dans la forme liée, les distributions sont semblables, ce qui implique que ces diacides résultent de l'oxydation biosynthétique des acides ω-hydroxylés correspondants. Compte tenu de la ressemblance entre les profils des diacides ≥ C<sub>13</sub> et ceux des acides ω-hydroxylés sédimentaires libres, on peut déduire que ces premiers dérivent aussi principalement des plantes herbacées. Les diacides sédimentaires ayant un nombre d'atomes de carbone impair entre C<sub>16</sub> et C<sub>28</sub> peuvent provenir d'une ω-oxydation des acides gras dans la colonne d'eau.

Les études antérieures faites dans notre laboratoire (Hu et al., 1988) ont montré la présence des acides α-hydroxylés dans les feuilles de plusieurs plantes typiques du bassin lémanique. Dans le cas des plantes herbacées de Cadagno, on a également trouvé des acides α-hydroxylés centrés sur C<sub>16</sub> et C<sub>24</sub>. Ces acides ayant des chaînes ≥ C<sub>20</sub> montrent une distribution semblable à celle du sédiment dans les deux fractions libre et liée. Ceci montre que ces acides ≥ C<sub>20</sub> seraient principalement d'origine terrestre.

Fisher et al. (2003) ont signalé la présence de l'acide ursolique (28-carboxyursen-12-enol, **I**) dans des sols forestiers contenant des détritrus de feuilles et son absence dans la pâture et les herbes. Or cet acide triterpénoïque et son isomère l'acide oléanolique (**II**) ont été trouvés dans les plantes que nous avons analysées avec un rapport (3:1) respectivement. L'ordre d'élution, les spectres et les structures de ces composés sont montrés dans les Figures 4.30 et 4.31. L'isomère (**I**) est également présent dans les sédiments de Cadagno. Il est possible que cette différence dans les résultats provienne du fait que les plantes analysées sont différentes dans les deux cas.

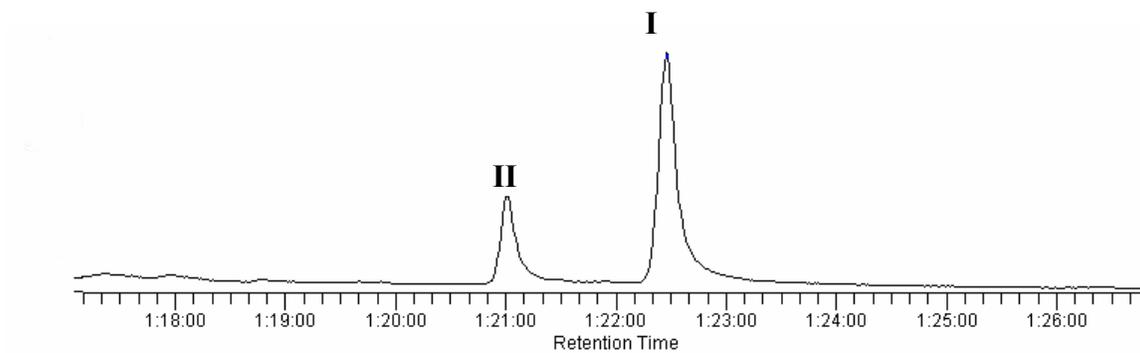


Figure 4.30 Ordre d'éluion de l'acide ursolique (TMS éther TMS ester) (**I**) et de son isomère l'acide oléanolique TMS ether TMS ester (**II**) dans les plantes herbacées de Cadagno.

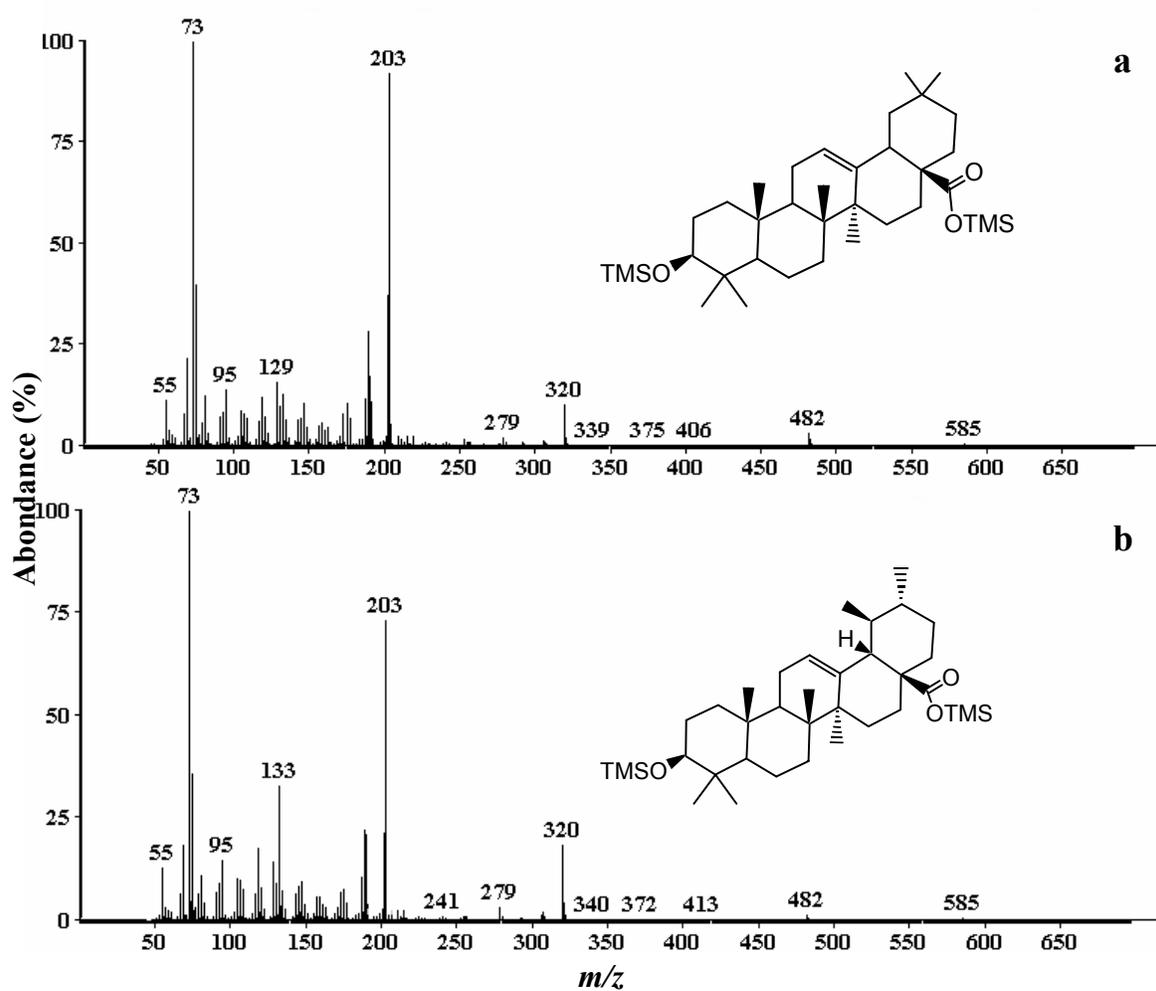


Figure 4.31 Spectres et structures: (a) de l'acide oléanolique (**II**) et (b) de son isomère l'acide ursolique (**I**) dans les plantes qui se trouvent à côté du lac Cadagno (TMS éther TMS ester).

#### 4.9 Ester d'acide propanoïque, 3,3'-thiobis-, didodecyle

Lors des analyses initiales des fractions d'acides monocarboxyliques des sédiments de surface de Cadagno nous avons détecté un composant dont le temps de rétention chromatographique ainsi que le spectre de masse étaient parfaitement en accord avec celui d'un acide n-C<sub>34:4</sub> reporté par Carballeira et Lopez (1989) comme constituant dans certaines éponges marines. Les positions des doubles liaisons n'avaient pu être déterminées à cause de faibles teneurs. Comme ce composant donnait un pic chromatographique majeur dans certains de nos échantillons nous avons pensé pouvoir déterminer la position des doubles liaisons au moyen de spectre de masse de dérivé pyrrolidide. Cependant tous les essais de dérivation ont échoué, suggérant que le composé observé dans nos échantillons n'est pas l'acide n-C<sub>34:4</sub>. Une recherche dans la base de données (NIST, Mass Spectral Library Search Program) a montré que l'ester d'acide propanoïque, 3,3'-thiobis-, didodecyle (Figure 4.32), utilisé dans l'industrie comme un agent antioxydant, a un spectre de masse tout à fait similaire à celui identifié comme l'acide n-C<sub>34:4</sub> par Carballeira et Lopez (1989). Le GC-MS de ce produit (Sigma AG), ainsi que sa coinjection avec notre échantillon nous ont permis de conclure qu'il s'agissait en effet de l'agent antioxydant, probablement dérivant des solvants/réactifs, et non pas de l'acide polyinsaturé. Ceci remet en question la présence de l'acide C<sub>34:4</sub> dans les éponges.

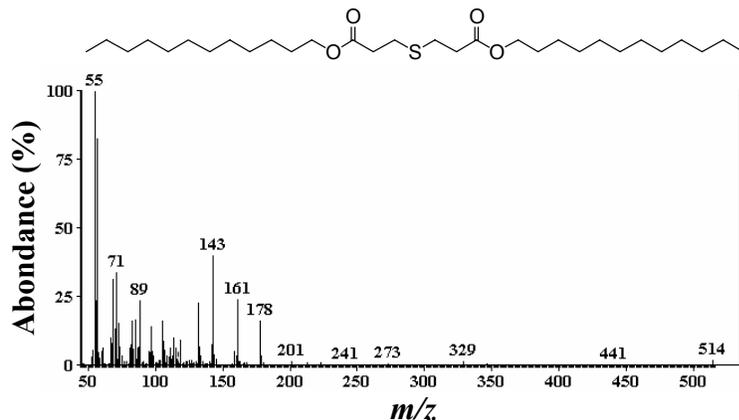


Figure 4.32 Structure et spectre de masse de l'ester d'acide propanoïque, 3,3'-thiobis-, didodecyle.

## Chapitre 5 : LA DESULFURISATION

### 5.1 Introduction

Le soufre est, en abondance, le 5ème élément sur notre planète. Il est bien connu depuis l'antiquité, mais son utilisation et celle de ses dérivés ont connu dans la chimie organique moderne un développement considérable au cours des dernières décennies. Cet élément est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou synthétiques d'utilisation courante et leur confère des propriétés spécifiques.

Dans l'environnement sédimentaire et pétrolier, le cycle du soufre a attiré beaucoup d'attention en raison de son croisement intime avec le cycle du carbone durant la diagenèse de la matière organique (Vairavamurthy et Mopper, 1989). Ces deux cycles contrôlent le taux de l'oxygène atmosphérique O<sub>2</sub>, l'oxydation des minéraux dans les roches, et les processus de la vie en général (Berner et Canfield, 1989). De plus, le cycle du soufre sédimentaire représente une partie quantitative majeure dans le cycle global du soufre (Berner, 1989; Holser et al., 1989).

Des études récentes de macromolécules riches en soufre ont permis d'élucider la mode de formation des molécules fossiles, obtenues par le biais de dégradations chimiques à partir des fractions macromoléculaires complexes présentes dans les sédiments. Celle-ci implique la réticulation de squelettes fonctionnels par des espèces inorganiques du soufre, produites par des bactéries, dans un processus de vulcanisation naturelle (Sinninghe et al., 1990) opérant à basse température à un stade précoce de la sédimentation. Ces études ont également permis la découverte de nouvelles réactions en chimie organique du soufre.

### 5.2 Processus de transformation du soufre géochimique

L'existence du soufre en plusieurs états d'oxydation entre -2 et +6 facilite largement les processus biologiques, jouant un rôle important dans le contrôle des transformations du soufre sédimentaire, particulièrement durant la diagenèse précoce. Le sulfate dissous

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, qui est le composé sulfuré le plus abondant dans les eaux et les sols, constitue le point de départ dans tous les chemins de transformation du soufre dans les environnements aquatiques.

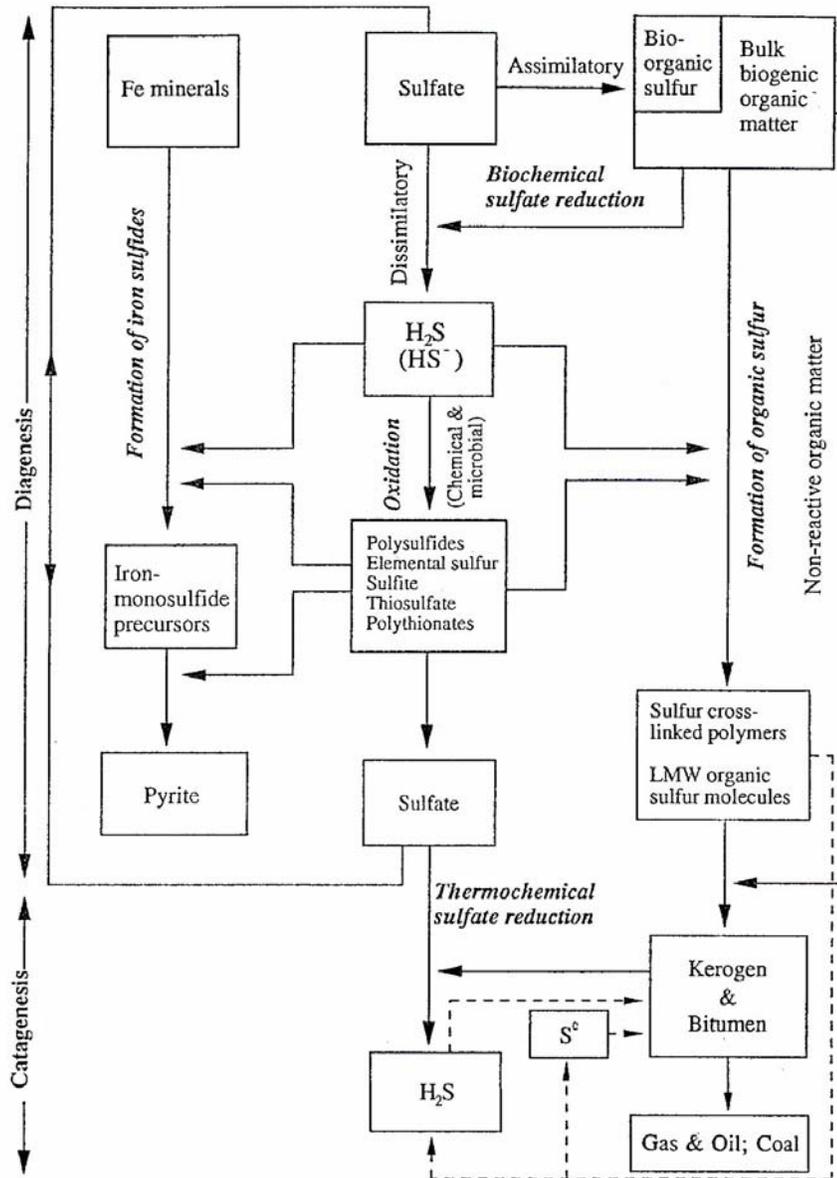


Figure 5.1 Diagramme représentant les chemins géochimiques majeurs de transformation du soufre sédimentaire (les lignes solides représentent des chemins connus, et les lignes en point représentent des chemins non établis) (Vairavamurthy et al., 1995).

La première étape est sa réduction qui se fait par deux voies différentes comme montré dans la Figure 5.1. Dans la première voie, il est assimilé par les organismes autotrophiques (par exemple les phytoplanctons) pour donner des composés biosynthétiques organiques sulfurés (Aizenshtat et al., 1995; Vairavamurthy et al., 1995). Ces derniers, dont la concentration dans la biomasse est faible, font partie des débris organiques dans les sédiments (François, 1987). Leurs structures sont très différentes par rapport aux composés trouvés dans les combustibles fossiles (cystéine et méthionine) (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990), car ils sont facilement dégradés par des processus microbiens et enzymatiques libérant le sulfure (Anderson, 1980). Néanmoins, la source majeure du soufre dans la pyrite et la matière organique sédimentaire résulte de l'action des bactéries sulfato-réductrices, dans des conditions favorisant leurs activités, sur le sulfate aqueux; c'est la deuxième voie réductrice. Les espèces réduites du soufre réagissent ensuite avec le fer (II), essentiellement dans les sédiments argileux et clastiques, formant des sulfures métalliques, surtout la pyrite  $\text{FeS}_2$ . Si la quantité de fer (II) est limitée (par exemple dans les sédiments carbonatés et siliceux), alors il y aura formation du sulfure d'hydrogène et des polysulfures ( $\text{HS}_4^-$ ,  $\text{HS}_5^-$ ,  $\text{S}_4^{2-}$  et  $\text{S}_5^{2-}$ ). La réaction de ces espèces inorganiques (les polysulfures sont extrêmement réactifs dans les réactions d'oxydo-réduction) avec des composés biogéniques labiles, possédant des groupes fonctionnels dans leurs structures tel que les groupes céto (R-CO), hydroxy (R- $\text{CH}_2$ -OH) et amino (R-NH) et/ou une double liaison carbone-carbone (C=C), produisent des composés organiques sulfurés (Orr et Sinninghe Damsté, 1990). Le soufre élémentaire  $\text{S}_8$  ne peut pas réagir directement dans les conditions douces de la diagenèse précoce, mais peut être indirectement impliqué dans la formation des polysulfides quand le  $\text{H}_2\text{S}$  est présent (Aizenshtat et al., 1995). Cette réaction ou incorporation peut avoir lieu sous une large gamme de température, et par différents mécanismes: ionique-nucléophile, électrophile et radicalaire (Krein, 1993).

Par exemple, d'après Sinninghe Damsté (1989), un modèle d'incorporation hypothétique, présenté dans la Figure 5.2, peut être expliqué par l'addition des sulfures inorganiques sur la double liaison C=C des composés monoinsaturés (ou sur un autre groupe fonctionnel réactif), durant la diagenèse précoce, pour donner des thiols. La réaction de ces derniers avec d'autres composés insaturés fournissent des substances

macromoléculaires à poids moléculaires élevés. Dans le cas des composés di- ou polyinsaturés (ou di- ou polyfonctionnels), des réactions intramoléculaires, donnant des structures cycliques sulfurés (leurs tailles dépendent des positions des doubles liaisons), ont lieu par addition du thiol, formé auparavant, sur la deuxième double liaison C=C et ainsi de suite. Si la position des doubles liaisons dans les précurseurs est favorable pour la formation de thiane ou de thiolane ( $n < 3$ ), l'incorporation donne alors un nombre limité d'isomères. Par contre, si les doubles liaisons sont en position non favorable ( $n > 3$ ) pour la formation de thiane ou de thiolane, les réactions donnant des composés à hauts poids moléculaires et celles d'addition/élimination de  $H_2S$  en séquence entrent en compétition et conduisent à la délocalisation des doubles liaisons le long de la chaîne. L'addition de  $H_2S$  a lieu définitivement lorsque la position des doubles liaisons est favorable pour la formation de thiane ou de thiolane ( $n < 3$ ).

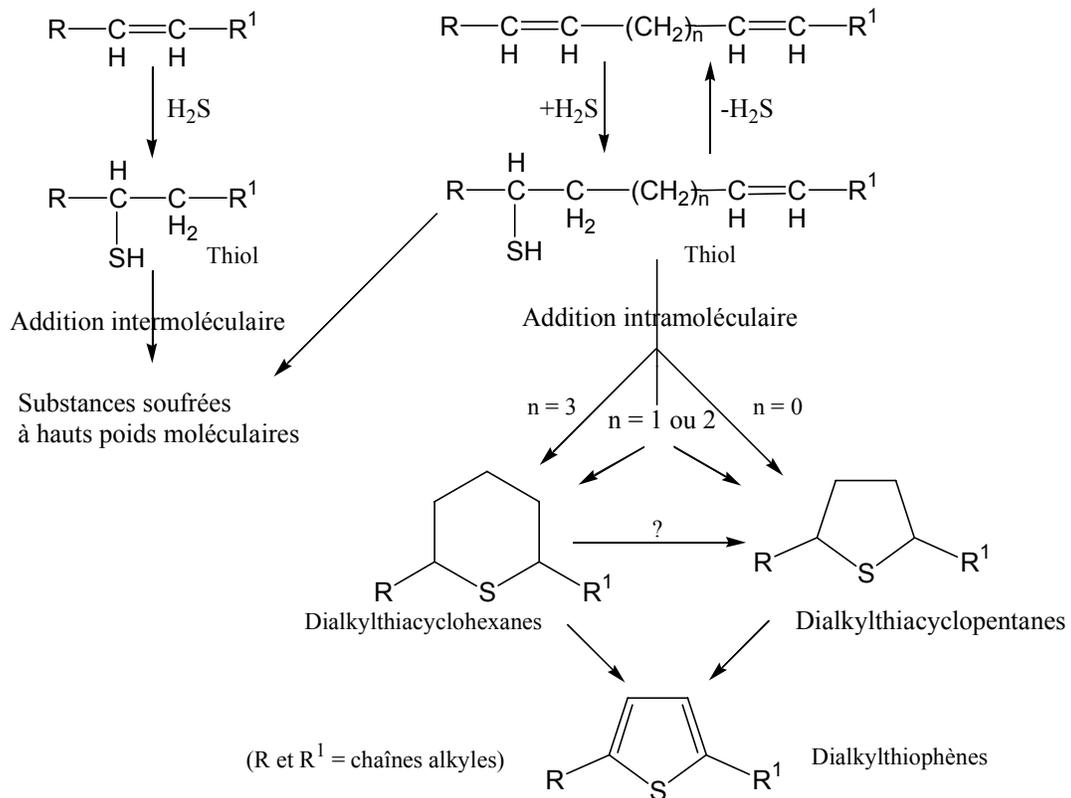


Figure 5.2 Mécanismes possibles de l'incorporation de soufre dans les substrats insaturés durant la diagenèse (Sinninghe Damsté et al., 1989; Killips et Killips, 1993).

### 5.3 Acides soufrés identifiés dans les sédiments de Cadagno

Russell et al. (2000) ont mis en évidence les acides thiophéniques (Figure 5.3), thiolaniques et thianiques pour la première fois dans les extraits sédimentaires lipidiques

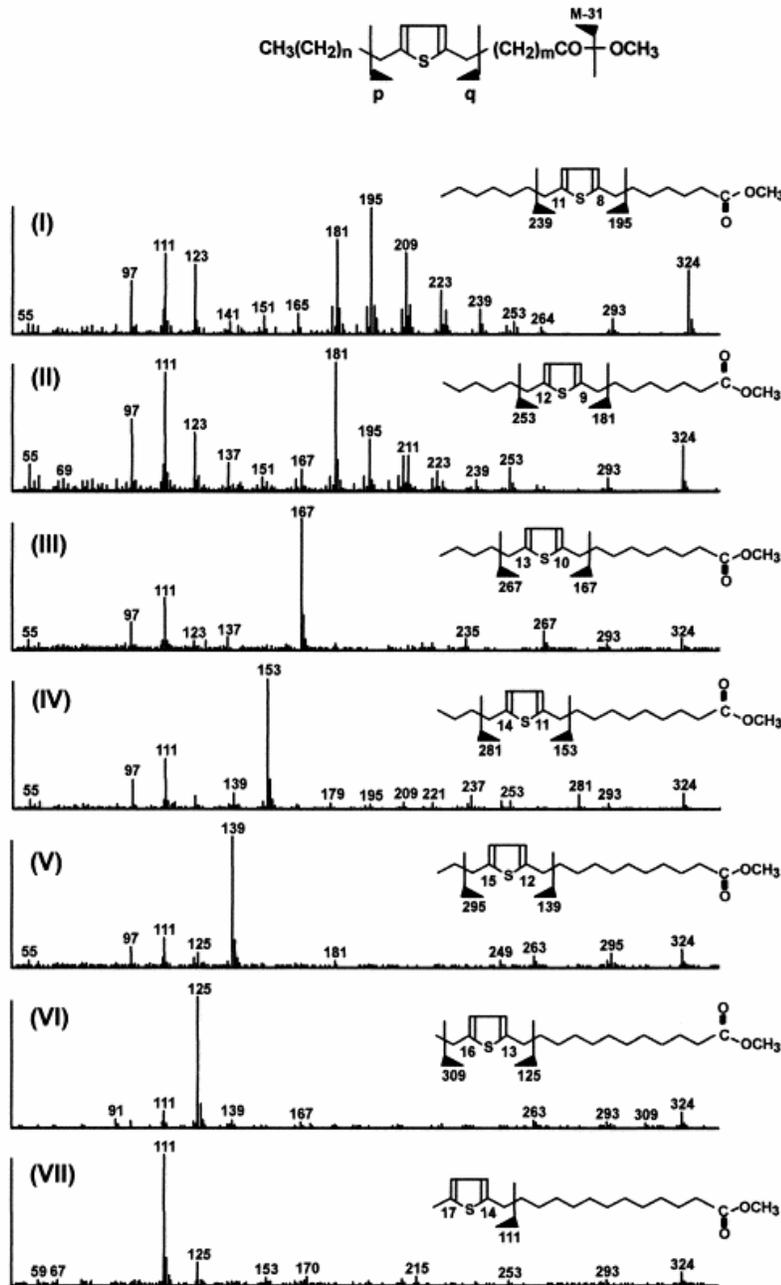


Figure 5.3 Spectres et structures des isomères de l'acide C<sub>18</sub> alkylthiophène; les spectres I et II consistent en un mélange des deux isomères (Russell et al., 2000).

après saponification par KOH/MeOH. Dans les sédiments de surface de Cadagno, les isomères de l'acide C<sub>18</sub> alkylthiophène FAME sont aussi présents en faible quantité dans la première fraction des acides non-substitués liés, éluant entre nC<sub>20:0</sub> et nC<sub>21:0</sub>. Le fragmentogramme à *m/z* 324 dans la Figure 5.4 montre l'ordre d'éluion de ces isomères dont les structures et les spectres sont montrés dans la Figure 5.3. On constate que l'isomère ayant incorporé le soufre sur les doubles liaisons C-9:C-12 est le composé majeur. Par conséquent, ces acides thiophéniques, contenant une liaison C-S et qui ont été libérés (par hydrolyse acide 6N) de la matrice à laquelle ils étaient liés par des liaisons esters, permettent la préservation de la position des doubles liaisons. Le fragmentogramme à *m/z* 328 qui permettent de détecter les isomères des alkylthiolanes et des alkylthianes a été aussi examiné, mais aucun pic n'a été observé.

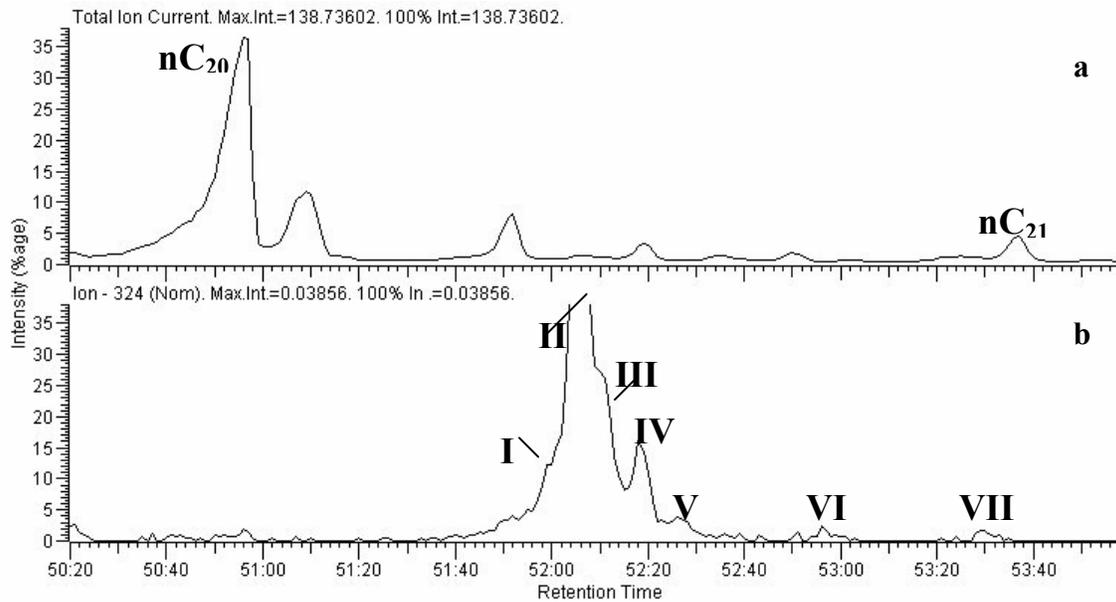


Figure 5.4 (a) TIC de la première fraction des acides liés du sédiment de la tranche 0-4 cm entre n-C<sub>20:0</sub> et n-C<sub>21:0</sub>. (b) fragmentogramme à *m/z* 324 montrant l'ordre d'éluion des isomères de l'acide C<sub>18</sub> alkylthiophène FAME dans ce même sédiment.

## 5.4 Différentes méthodes de désulfuration

Différentes méthodes chimiques ont été utilisées pour libérer les composés soufrés des sédiments: le borure de nickel, le nickel Raney, lithium/éthylamine,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{MeLi/MeI}$  et la pyrolyse (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1989, 1998; Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990; Kohnen et al., 1991; Hofmann et al., 1992; Schoell et al., 1992; Adam et al., 1993; Richnow et al., 1993; Schouten et al., 1993, 1995, 1997; Putschew et al., 1995, 1996, 1998; Schaeffer et al., 1995; Schaeffer-Reiss et al., 1998; Schwark et al., 1998; Mongenot et al., 1999; Russell et al., 2000; Sandison et al., 2002). Dans notre cas, le borure de nickel (Schouten et al., 1993) a été choisi comme agent de désulfuration pour les raisons suivantes: cet agent de désulfuration est un catalyseur hétérogène produit in situ par réaction du sel chlorure de nickel (II) avec le borohydrure de sodium, la facilité et la rapidité de la méthode, l'efficacité et la facilité de la deutération, les composés utilisés ne sont pas problématiques et il n'est pas nécessaire d'utiliser un équipement spécial. Un inconvénient de cette méthode est la difficulté de déterminer le nombre et la position des carbones liés via liaisons soufrées car les doubles liaisons 'libres' sont aussi deutérées lors de la réduction par  $\text{NaBD}_4$ .

Les études faites par Hartgers et al. (1996) montrent également que la désulfuration par le borure de nickel peut affecter certaines fonctions labiles présentes dans les lipides et les pigments. Cependant les acides gras et leurs esters méthyliques ne sont pas affectés.

## 5.5 Résultats de désulfuration

Les abondances (en  $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) et les distributions des acides non-substitués libres, extraits avant et après désulfuration par  $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$  du sédiment de surface et de la tranche 0-4 cm, sont montrées dans le Table XVIII de l'annexe 3 et dans la Figure 5.5 respectivement.

Le rapport ' $(\Sigma \text{ acides non-substitués après désulfuration} - \Sigma \text{ acides insaturés avant désulfuration}) / (\Sigma \text{ acides non-substitués avant désulfuration} - \Sigma \text{ acides insaturés avant désulfuration})$ ' est égal à 1.94 pour le sédiment de surface et 4.35 pour la tranche 0-4 cm. Ces valeurs indiquent que la somme des abondances des acides soufrés libérés après

désulfuration est presque égale à celle des acides extraits avant désulfuration dans le cas du sédiment de surface; alors qu'elle est trois fois plus grande dans le cas de la tranche 0-4 cm.

Une désulfuration de l'extrait EOU de la tranche 242-248 cm a été aussi effectuée, mais les faibles variations obtenues après désulfuration n'ont pas permis d'obtenir des comparaisons précises.

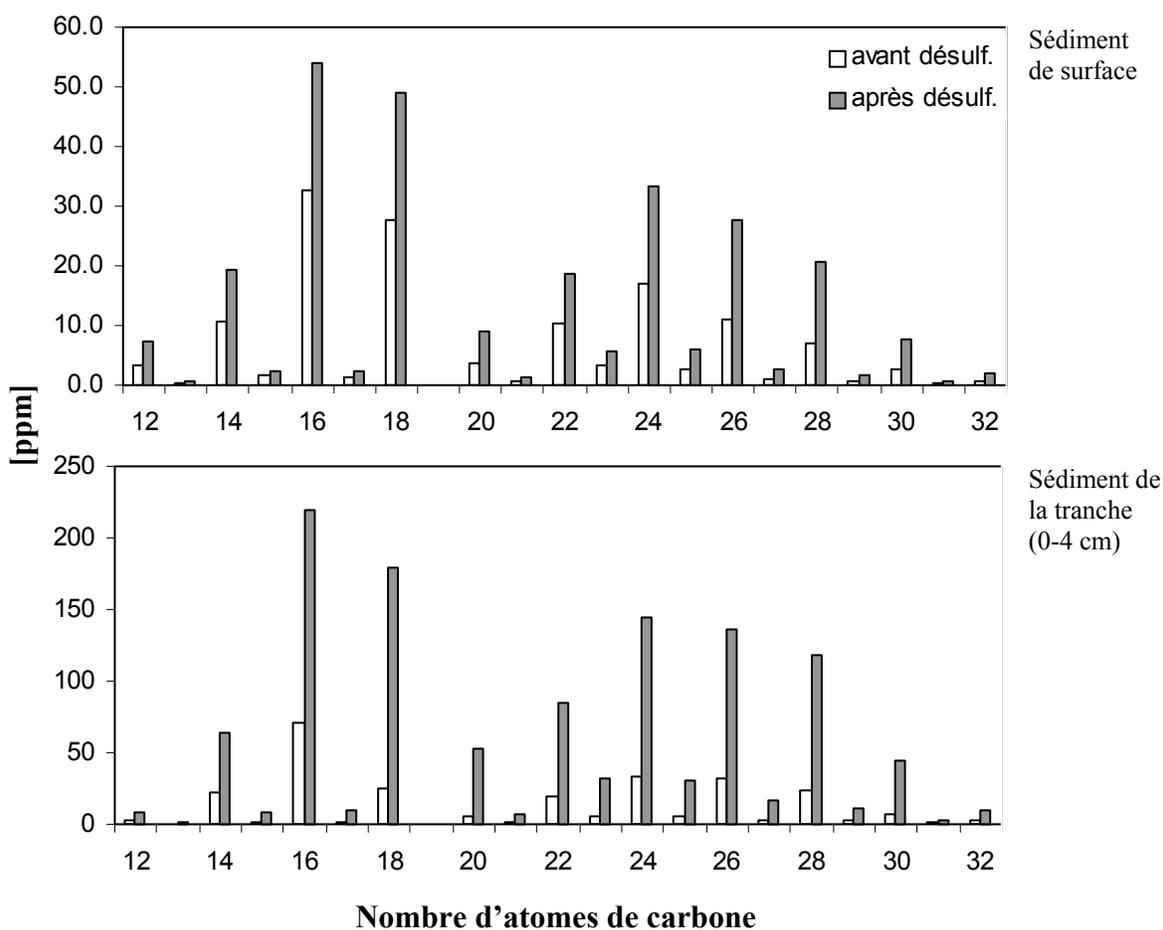


Figure 5.5 Distributions des acides non-substitués saturés linéaires libres extraits du sédiment de surface et de la tranche 0-4 cm avant et après désulfuration par  $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ . Les masses correspondantes à l'hydrogénation des doubles liaisons des acides insaturés sont soustraites de celles de leurs homologues saturés obtenus après désulfuration.

Les analyses de la deutération en GC-MS montrent que les acides non-substitués  $n\text{C}_{16:0}$ ,  $n\text{C}_{17:0}$ ,  $i\text{C}_{17:0}$ ,  $n\text{C}_{20:0}$ ,  $n\text{C}_{26:0}$ ,  $n\text{C}_{30:0}$  ont incorporé principalement deux atomes de

deutérium, le  $nC_{24:0}$  un seul atome de deutérium. Par contre, le  $nC_{18:0}$  a été marqué par un à sept atomes de deutérium (voir Table XIX de l'annexe 3): le rapport de la surface de  $m/z M+2$  (2D) sur celle de  $m/z M$  (0D) est le plus important parmi ceux de tous les autres acides (environ 1.2). Toutes ces variations obtenues après la désulfuration peuvent être dues au clivage intermoléculaire des liaisons C-S ou S-S liant ces acides à des macromolécules présentes dans la matrice à poids moléculaires élevés (polymères), et/ou au clivage intramoléculaire de ces liaisons dans des acides à faibles poids moléculaires (Sinninghe Damsté et al., 1988; Kohnen et al., 1991). Mais, il faut aussi ajouter l'hydrogénation des acides insaturés comme réaction parasite, qui augmente l'abondance des acides saturés après cette réaction.

Les composés liés à des macromolécules par des ponts de soufre ne sont pas volatils pour être détectés par GC-MS avant la désulfuration; tandis que ceux libres non-liés à des macromolécules et contenant des liaisons de soufre intramoléculaires (tels que les isomères de l'acide  $C_{18}$  alkylthiophène FAME trouvés dans la fraction liée) sont détectables par GC-MS (Sinninghe Damsté et de Leeuw, 1990; Hartgers et al., 1996). Puisque des composés typiques de ces derniers n'ont pas été détectés dans les fractions d'acides libres avant la désulfuration, ceci élimine la possibilité du clivage intramoléculaire du pont soufré pouvant provenir des acides libres. Quant à la deutération, dans le cas d'incorporation d'un seul atome de deutérium, il s'agit d'un clivage intermoléculaire comme le cas de  $nC_{18:0}$  et  $nC_{24:0}$  monodeutérés. La polydeutération des esters n'indique pas obligatoirement qu'ils étaient liés à la matrice par plusieurs liaisons de soufre, puisque la deutération peut provenir de la réduction des doubles liaisons par  $NaBD_4$ .

## Chapitre 6: CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude géochimique nous ont permis de constater que les facteurs influençant le dépôt sédimentaire des sections situées entre 0 et 51 cm sont différents de ceux des sections plus profondes.

Entre 0 et 51 cm, des fortes fluctuations sont observées sur le profil du carbone organique total ainsi que sur tous les profils d'abondance des acides gras étudiés. Entre 51 et 245 cm, les profils du carbone organique total, des acides caractéristiques des plantes supérieures (acides non-substitués linéaires lourds libres) et des acides provenant des bactéries Gram-négatives (acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -hydroxylés) montrent une augmentation progressive. Cette augmentation n'est pas observée dans les profils des acides qui proviennent de la population bactérienne en général (acides branchés); leurs courbes sont plutôt plus stables dans les sections profondes de la carotte.

L'examen microscopique des différentes sections de la carotte indique un changement de la matière minérale dans les minima observés dans le TOC entre 0 et 51 cm. Il s'agit des apports de matière clastique probablement dûs à des événements épisodiques tels que des avalanches ou des glissements de terrain, favorisés par les pentes abruptes du versant Nord-Nord-Ouest du lac. Ces apports ont dilué la matière organique sédimentaire, ce qui explique la diminution des valeurs du TOC à ces niveaux. Dans les sections situées entre 51 et 245 cm, les apports clastiques sont plus réguliers et faibles, donc une sédimentation plus calme, ce qui se traduit par des valeurs plus élevées et plus stables du TOC. La présence en quantités plus élevées de matière organique amorphe pyritisée dans ces sections profondes nous indique un remaniement bactérien plus élevé. Ce dernier résulte soit d'un taux de sédimentation plus faible soit d'une population bactérienne plus importante. L'observation des pollens de conifères dans les sections les plus profondes de la carotte implique que des forêts étaient plus proches du lac dans les périodes correspondantes.

L'étude de la nature, de la distribution et des profils d'abondance des acides gras le long de la carotte sédimentaire de Cadagno, nous a permis d'attribuer à ces acides des

sources connues et acceptées. Nous avons également obtenu des informations complémentaires sur certains types d'acides. On peut les résumer comme suit:

### **Les acides non-substitués**

Les acides non substitués linéaires légers dans les sédiments de Cadagno sont principalement d'origine bactérienne dans les formes libre et liée. Le profil des acides non substitués linéaires lourds, d'origine terrestre, et les valeurs du rapport 'acides légers/acides lourds' dans la forme libre montrent une contribution allochtone plus importante lors de la déposition des sections les plus profondes de la carotte.

La contribution des acides non-substitués lourds trouvés dans les algues est moins importante que celle des acides légers.

Une portion significative des acides non-substitués libres sédimentaires peut être attribuée aux plantes herbacées.

Les profils des acides branchés impliquent que des microorganismes différents ou bien des organes différents de ces microorganismes sont à l'origine de ces acides dans chaque forme. Le rapport acides branchés/acides linéaires montre que la contribution bactérienne n'était pas plus importante en profondeur. Ce qui permet de déduire que le remaniement bactérien plus élevé dans les couches les plus profondes de la carotte, inféré d'après l'étude optique, résulte d'un taux de sédimentation plus faible et non pas d'une population bactérienne plus importante.

Les acides insaturés légers libres sont essentiellement d'un apport bactérien. Ceux d'origine planctonique ou allochtone sont métabolisés par les bactéries dans la colonne d'eau et dans le sédiment de surface. Par contre, les acides insaturés liés proviennent aussi bien des bactéries que des planctons ou des plantes supérieures.

Les acides insaturés lourds proviennent des mêmes sources que leurs homologues saturés dans les formes libre et liée.

### **Les acides $\beta$ -hydroxylés**

Les acides  $\beta$ -hydroxylés lourds libres dans les sédiments sont probablement des produits de l'oxydation des acides non-substitués. Ceux liés entre C<sub>8</sub> et C<sub>18</sub> proviennent

tous des bactéries Gram-négatives. La contribution de ces dernières est plus importante en profondeur.

Les plantes herbacées produisent ces acides libres et liés en faibles quantités. Ceux liés trouvés dans les chara proviennent des bactéries Gram-négatives vivant en parasite sur ces algues.

### **Les acides $\alpha$ -hydroxylés**

Les acides  $\alpha$ -hydroxylés lourds dans les sédiments dérivent probablement indirectement des plantes supérieures. Ceux légers liés entre C<sub>8</sub> et C<sub>18</sub> proviennent de source bactérienne directe.

Dans les chara, le mode léger de ces acides provient certainement d'organismes vivant en symbiose avec ces algues. Dans les plantes herbacées, le mode lourd de ces acides libres et liés est certainement dû au métabolisme microbien.

### **Les acides $\omega$ -hydroxylés**

Les profils des acides  $\omega$ -hydroxylés libres et liés dans les sédiments sont différents signifiant qu'ils sont d'origines différentes. Ceux lourds libres dérivent indirectement des plantes supérieures et leurs profils dépendent plus de la présence des microorganismes. Ils sont synthétisés soit par des microorganismes différents de ceux responsables des acides  $\alpha$ -hydroxylés lourds libres, soit par les mêmes microorganismes mais utilisant des substrats spécifiques pour la production de différents acides hydroxylés.

L'absence des acides  $\omega$ -OH C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub> dans les sédiments de surface du lac est en accord avec la présence des angiospermes et l'absence des gymnospermes dans le bassin versant du lac. Les plantes herbacées sont les contributeurs principales aux acides  $\omega$ -hydroxylés sédimentaires; alors que les chara ne sont que des contributeurs secondaires. Les acides présents dans la carotte mais qui sont absents dans les plantes et les chara peuvent résulter d'une oxydation aérobie des acides non-substitués, bien que cette oxydation ait lieu dans une faible proportion. Ainsi, la différence entre les profils sédimentaires de ces acides dans les formes libre et liée est due au fait que les liés proviennent directement des cutines et des subérines des plantes supérieures, alors que les libres sont principalement les produits de métabolisme des microorganismes parasites.

### **Les acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés**

La présence des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés seulement dans la forme libre des plantes herbacées montre que ces acides ne sont pas des constituants des cutines et des subérines, mais probablement produits de métabolisme des microorganismes parasites.

Dans la forme libre des sédiments, ces acides peuvent être les dérivés du métabolisme des microorganismes vivant en symbiose avec les plantes et d'une oxydation aérobie des acides non-substitués dans la colonne d'eau. Dans le cas des sédiments de Cadagno, cette dernière semble être la source majeure .

### **Les acides $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques**

Les acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques dans la fraction libre des sédiments sont principalement des dérivés d'une  $\omega$ -oxydation microbienne des acides gras des plantes herbacées. Ceux liés  $\geq C_{13}$  résultent de l'oxydation biosynthétique des acides  $\omega$ -hydroxylés correspondants; alors que ceux  $\leq C_{12}$  dérivent de l'oxydation des doubles liaisons des acides monocarboxyliques insaturés. Les diacides sédimentaires ayant un nombre d'atomes de carbone impair entre  $C_{16}$  et  $C_{28}$  peuvent être les produits d'une  $\omega$ -oxydation des acides gras dans la colonne d'eau. Les chara contribuent partiellement aux diacides libres et liés dans les sédiments.

Le profil de l'acide  $17\beta,21\beta$ (H)-bishomohopanoïque, d'origine bactérienne, dans la forme libre montre que la contribution bactérienne n'était pas plus importante en profondeur ce qui est en accord avec les courbes de BA/LFA.

Les compositions isomériques de  $m,16$ -diOH(diTMS)  $C_{16:0}$  et de  $m$ -OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide  $C_{16:0}$  le long de la carotte montrent la prédominance des isomères caractéristiques des angiospermes par rapport à ceux des gymnospermes.

Les courbes d'un acide dihydroxylé, d'un  $m$ -OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide et de trois acides benzoïques dérivés de la lignine indiquent que la contribution allochtone était plus importante en profondeur, ce qui appuie, encore une fois, le résultat obtenu d'après la courbe des HFA libres et d'après l'étude optique.

Fisher et al. (2003) ont signalé l'absence de l'acide ursolique dans la pâture et les herbes, alors que ceci est présent dans les plantes herbacées de Cadagno. Cette différence

dans les résultats provient peut être du fait que les plantes analysées sont différentes dans les deux cas.

La recherche de la nature d'un composant, détecté lors des analyses initiales des fractions d'acides monocarboxyliques des sédiments de surface de Cadagno, nous a permis de déduire qu'il s'agissait d'un agent antioxydant, probablement dérivant des solvants/réactifs, et non pas de l'acide polyinsaturé reporté par Carballeira et Lopez (1989).

Les acides thiophéniques, contenant une liaison C-S et qui ont été libérés par hydrolyse acide 6N, gardent l'information sur la position des doubles liaisons.

Après désulfuration par  $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ , la somme des abondances des acides soufrés libérés est presque égale à celle des acides extraits avant désulfuration dans le cas du sédiment de surface; alors qu'elle est trois fois plus grande dans le cas de la tranche 0-4 cm.

Pour conclure, tous nos résultats s'accordent et indiquent que des événements provoquant des apports clastiques importants tels que les avalanches, glissements de terrains, crues torrentielles, sont plus fréquents entre 0 et 51 cm. Cette section correspond approximativement aux derniers 100 ans de sédimentation. Par contre, entre 51 cm et 245 cm, la sédimentation, plus calme, était caractérisée par un faible taux de sédimentation et une contribution plus élevée de la matière organique des plantes supérieures, actuellement peu importante.

## Chapitre 7 : REFERENCES

- Adam P., Schmid J.C., Mycke B., Strazielle C., Connan J., Huc A., Riva A. et Albrecht P. (1993) Structural investigation of nonpolar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3395-3419.
- Aizenshtat Z., Krein E.B., Vairavamurthy M.A. et Goldstein T.P. (1995) In: Vairavamurthy M.A. et Schoonen M.A.A. (Eds), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. ACS Symposium Series 612; American Chemical Society, Washington, DC 16-37.
- Amblès A., Dupas G. et Jacquesy J.C. (1987) Solubilization of imahdit (Morocco) oil shale kerogen catalysed by 18-crown-6. *Tetrahedron Letters* **28**, 6449-6452.
- Amblès A., Jacquesy J.C., Jambu P., Mayoungou P., Okome-Mintsa M., Hitsa C. et Parlanti E. (1993) High molecular weight lipids present in soils. Nature and origin. In: Øygard K. (Ed), *Organic Geochemistry*. Flach Hurtigtrykk, Oslo 668-671.
- Anderson D.F. (1980) In: Stumpf P.K. et Conn E.E. (Eds), *The Biochemistry of Plants*. Academic Press: New York **5**, 203-223.
- Anon. (1989-1965) Hydrographische Jahrbücher der Schweiz, (Annual Hydrological Reports of Switzerland). *Eidg. Post und Eisenbahndepartement*, Bern.
- Berner R.A. (1989) In: Dyrssen D. et Jagner D. (Eds), *The Changing Chemistry of the Oceans*. Nobel Symposium 20, John Wiley and Sons: New York 347-361.
- Berner R.A. et Canfield D.E. (1989) *American Journal of Science* **289**, 333-361.
- Birch L., Hanselmann K.W. et Bachofen R. (1996) Heavy metal conservation in Lake Cadagno sediments: historical records of anthropogenic emissions in a meromictic Alpine lake. *Water Research* **30**(3), 679-687.
- Blum O. (1999) Etude de la diagenèse des acides gras dans des milieux sédimentaires. Potentiel des acides gras hydroxylés et des acides gras insaturés comme indicateurs moléculaires paléoenvironnementaux. Thèse, Université de Genève.
- Boon J.J., De Lange F., Schuyl P.J.W., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1977) Organic Geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze –II. Occurrence and significance of the hydroxy fatty acids. In: Campos R. et Goni J. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Enadimsa, Madrid 255-272.
- Boon J.J., de Leeuw J.W. et Burlingame A.L. (1978) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze – III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 631-644.

- Boon J.J., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1975) Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. Occurrence and significance of the fatty acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 1559.
- Brock T.D., Smith D.W. et Madigan M.T. (1984) *Biology of microorganisms*. Prentice-hall, 4rd Edition.
- Caldicott A.B. et Eglinton G. (1976) Cutin acids from bryophytes: an  $\omega$ -1 hydroxy alcanoic acid in two liverwort species. *Phytochemistry* **15**, 1139.
- Carballeira N.M. et Lopez M.R. (1989) On the isolation of 2-hydroxydocosanoic and 2-hydroxytricosanoic acids from the marine sponge *Amphimedon compressa*. *Lipids* **24**, 89-91.
- Cardoso J.N., Eglinton G. et Holloway P.J. (1977) The use of cutin acids in the recognition of a higher-plant contribution to recent sediments. In: Campos R. et Goni J. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Enadimsa Madrid 273-287.
- Chalansonnet S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Peniguel G. et Couderc R. (1988) Cyanobacterial resistant biopolymers. Geochemical implications of the properties of *Schizothrix* sp. resistant material. *Organic Geochemistry* **13**, 1003-1010.
- Charlton M.N. (1980) Hypolimnion oxygen consumption in lakes: discussion of productivity and morphometry effects. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **37**, 1531-1539.
- Cooper J.E. (1962) Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. *Nature* **193**, 744-746.
- Cranwell P.A. (1974) Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* **14**, 1-14.
- Cranwell P.A. (1981) The stereochemistry of 2- and 3- hydroxy fatty acids in a recent lacustrine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 547.
- Cranwell P.A. (1982) Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* **21**, 271-308.
- Del Don C., Hanselmann K., Peduzzi R. et Bachofen R. (1998) Orographical and geochemical description of the meromictic Alpine Lake Cadagno. In: Peduzzi R., Bachofen R. et Tonolla M. (Eds), *Lake Cadagno: a meromictic Alpine lake*. Documenta Istituto Italiano di Idrobiologia **63**, 5-9.
- Del Don C., Hanselmann K.W., Peduzzi R. et Bachofen R. (2001) The meromictic alpine Lake Cadagno: Orographical and biogeochemical description. *Aquatic Sciences* **63**(1), 70-90.

- Dembitskii V.M., Rezanka T., Bychek I.A. et Shustov M.V. (1991) Identification of fatty acids from *Cladonia* lichens. *Phytochemistry* **30**, 4015-4018.
- Deming J.W. et Baross J.A. (1993) In: Engel M.H. et Macko S.A. (Eds), *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. A division of Plenum Publishing Corporation; Plenum Press, New York 119-144.
- Douglas A.G., Douraghi-Zadeh K., Eglinton G., Maxwell J.R. et Ramsay J.N. (1966) Fatty acids in sediments including the Green River Shale (Eocene) and Scottish Torbanite (Carboniferous). In: Dobson G.H. et Speers G.C. (Eds), *Advances in Organic Geochemistry 1966*. Pergamon Press, Oxford 315-334.
- Duan Y. (2000) Organic Geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry* **31**, 159-167.
- Eglinton G. et Calvin M. (1967) Chemical fossils. *Scientific American* **216**, 32-43.
- Eglinton G., Hunneman D.H. et Douraghi-Zadeh K. (1968a) Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids –II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-years old lacustrine sediment. *Tetrahedron* **24**, 5929.
- Eglinton G., Hunneman D.H. et McCormick A. (1968b) Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids.–III. The mass spectra of methyl ethers of aliphatic hydroxyacids. A facile method of double bond location. *Organic Mass Spectrometry* **1**, 593.
- Farrington J. W. et Quinn. J. G. (1973) Biogeochemistry of fatty acids in recent sediments from Naragansett Bay, R.I. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 259-268.
- Fenchel T.M. et Jorgensen B.B. (1977) Detritus food chains of aquatic ecosystems: the role of bacteria. In: Alexander M. (Ed), *Advances in Microbial Ecology*. Plenum Press, New York **1**, 1-57.
- Fischer C., Wiggli M., Schanz F., Hanselmann K.W. et Bachofen R. (1996) Light environment and synthesis of bacteriochlorophyll by populations of *Chromatium okenii* under natural environmental conditions. *FEMS Microbiology Ecology* **21**, 1-9.
- Fisher E., Oldfield F., Wake R., Boyle J., Appleby P. et Wolff G.A. (2003) Molecular marker records of land use change. *Organic Geochemistry* **34**, 105-119.
- François R. (1987) *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 17-27.
- Franich R.A., Goodin S.J. et Volkman J.K. (1985) Alkyl esters from *Pinus Radiata* foliage epicuticular waxes. *Phytochemistry* **24**, 2949.
- Fulco A.J. (1967) Chain elongation, 2-hydroxylation and decarboxylation of long chain fatty acids by yeast. *Journal of Biological Chemistry* **242**, 3608.

- Gaskell S.J., Morris R.J., Eglinton G. et Calvert S.E. (1975) The geochemistry of a recent sediment of Northwest Afrika. An assessment of the source of input and early diagenesis. *Deep Sea Research* **22**, 277.
- Goossens H., Rijpstra W.I.C., Duren R.R., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1986) Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. *Organic Geochemistry* **10**, 683-696.
- Goth K., de Leeuw J.W., Püttmann W. et Tegelaar E.W. (1988) Origin of Messel Oil Shale kerogen. *Nature* **336**, 759-761.
- Haddad R.I., Newell S.Y., Martens C.S. et Fallon R.D. (1992) Early diagenesis of lignin-associated phenolics in the salt marsh grass *partina alterniflora*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3751-3764.
- Hartgers W.A., Schouten S., Lopez J.F., Damsté J.S.S. et Grimalt J.O. (2000) C-13-contents of sedimentary bacterial lipids in a shallow sulfidic monomictic lake (Lake Ciso, Spain). *Organic Geochemistry* **31**(9), 777-786.
- Hartgers W.A., Lopez J.F., De Las Heras F.X.C. et Grimalt J.O. (1996) Sulphur-binding in recent environments. I. Lipid by-products from Ni<sub>2</sub>B desulphurization. *Organic Geochemistry* **25**, 353-365.
- Haug P., Schnoes H.K. et Burlingame A.L. (1967) Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado Green River Shale (Eocene). *Science* **158**, 772-773.
- Hedges J.I., Clark W.A. et Cowie G.L. (1988) Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography* **33**, 1116-1136.
- Hedges J.I. et Mann D.C. (1979) The characterisation of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1803-1807.
- Hedges J.I. et Parker P.L. (1976) Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 1019-1029.
- Hofmann I.C., Hutchison J., Robson J.N., Chicarelli M.I. et Maxwell J. R. (1992) Evidence for sulphide links in a crude oil asphaltene and kerogens from reductive cleavage by lithium in ethylamine. *Organic Geochemistry* **19**, 371-387.
- Holloway P.J. (1972) The composition of suberin from the corks of *Quercus Suber* L. and *Betula Pendula* roth. *Chemistry and Physics of Lipids* **9**, 158.
- Holloway P.J. (1982) The chemical constitution of plant cutins. In: D.F. Cutler, K.L. Alvin and C.E. Price (Eds), *The Plant Cuticle*. Linnean Soc. Lond. Academic Press, London 45-85.

- Holser W.T., Maynard J.B. et Cruikshank K.M. (1989) In: Brimblecombe P. et Lein A.Yu. (Eds), *Evolution of the Biogeochemical Sulfur cycle*. SCOPE 39, John Wiley and Sons: New York 21-56.
- Hu Z.-L., Mendoza Y.A., Buchs A. et Gülaçar F.O. (1988) Substituted fatty acids in the leaves of some higher plants. *Lipids* **23**, 679-681.
- Hunt J.M. (1978) *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman et al., San Francisco.
- Jantzen E. (1984) Analysis of cellular components in bacterial classification and diagnosis. In: Odham G., Larsson L. et Mardh P.-A. (Eds), *Gas Chromatography/Mass spectrometry*. Applications in microbiology, Plenum Press, New York 257.
- Johns R.B. et Onder O.M. (1975) Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 129-136.
- Johns R.B., Nichols P.D. et Perry G.J. (1979) Fatty acid composition of ten marine algae from Australian waters. *Phytochemistry* **18**, 799-802.
- Jones J.G. (1982) In: Nedwell D.B. et Brown C.M. (Eds), *Sediment Microbiology*. Special Publications of the Society for General Microbiology; no. 7 107-145.
- Jorgensen B.B. (1983) Processes at the sediment-water interface. In: Bolin B. et Cook R.B. (Eds), *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*. Wiley, Chichester 477-515.
- Kawamura K. et Gagosian R.B. (1987a) Implications of  $\omega$ -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature* **325**, 330-332.
- Kawamura K. et Ishiwatari R. (1982) Tightly bound  $\beta$ -hydroxy acids in a recent sediment. *Nature (London)* **297**, 144.
- Kawamura K. et Ishiwatari R. (1984) Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 251-266.
- Kawamura K., Ishiwatari R. et Ogura K. (1987b) Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: microbial degradation and resynthesis of lipids in the lake Haruna. *Organic Geochemistry* **11**, 251-264.
- Kawamura K., Kasukabe H. et Barrie L.A. (1996) Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* **30**, 1709-1722.
- Keinänen M.M., Korhonen L.K., Martikainen P.J., Vartiainen T., Miettinen I.T., Lehtola M.J., Nenonen K., Pajunen H. et Kontro M.H. (2003) Gas chromatographic-mass

- spectrometric detection of 2- and 3-hydroxy fatty acids as methyl esters from soil, sediment and biofilm. *Journal of Chromatography B* **783**, 443-451.
- Kester A.S. et Foster J.W. (1963) Diterminal oxidation of long chain alkanes by bacteria. *Journal of Bacteriology* **85**, 859-869.
- Killops S.C. et Killops V.J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific & Technical, New York.
- Knoll-Heitz F. (1991) Piora-Konzept für die Erhaltung einer Landschaft (Piora-a concept for the preservation of a landscape). WWF Sezione Svizzera Italiana, St Gallen, Switzerland.
- Kohnen M.E.L., Sinninghe Damsté J.S., Kock-Dalen A.C. et de Leeuw J.W. (1991) Di- or polysulphide-bound biomarkers in sulphur rich geomacromolecules as revealed by selective chemolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1375-1394.
- Kolattukudy P.E. (1980) Biopolyester membranes of plants: Cutin and Suberin. *Science* **208**, 990.
- Krein E.B. (1993) In: Patai S. et Rappoport Z. (Eds), *Supplement S: The Chemistry of the sulphur-containing functional groups*. Wiley & sons: New York 975-1032.
- Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A. et Sellier N. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus braunii*. Mechanism of formation and structure of Torbanite. *Organic Geochemistry* **10**, 1023-1032.
- Leo R.F. et Parker P.L. (1966) Branched-chain fatty acids in sediments. *Science* **152**, 649-650.
- Malcolm S.J. et Stanley S.O. (1982) In: Nedwell D.B. et Brown C.M. (Eds), *Sediment Microbiology*. Special Publications of the Society for General Microbiology; no. 7 1-14.
- Mackereth F.J.H. (1958) A portable core sampler for lake deposits. *Limnology and Oceanography* **3**, 181-191.
- Maman O., Marseille F., Guillet B., Disnar J.-R. et Morin Ph. (1996) Separation of phenolic aldehydes ketones and acids from lignin degradation by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* **775**, 89-97.
- Matsuda H. et Koyoma T. (1977) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 777-783.
- Matsuda H. et Koyama T. (1978) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – III. Changes in fatty acid composition in the sediments from a brackish water lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 1027.

- Matsumoto G. I., Shioya M. et Nagashima H. (1984) Occurrence of 2-hydroxyacids in microalgae. *Phytochemistry* **23**, 1421.
- Meinschein W. G. et Kenny. G. S. (1957) Analyses of a chromatographic fraction of organics extracts of soils. *Analytical Chemistry* **29**, 1153-1161.
- Mendoza Y.A. (1987a) Géochimie des acides carboxyliques dans deux sédiments lacustres. Thèse, Université de Genève.
- Mendoza Y.A., Gülaçar F.O. et Buchs A. (1987b) Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 2.  $\beta$ -hydroxyacids. *Chemical Geology* **62**, 321-330.
- Mermoud F. (1982) Géochimie des stérols et des acides gras dans les sédiments du lac Léman et du Voua de la Motte. Thèse, Université de Genève.
- Meyers P.A. et Ishiwatari R. (1993) In: Engel M.H. et Macko S.A. (Eds), *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. A division of Plenum Publishing Corporation; Plenum Press, New York 185-209.
- Meyers P.A., Bourbonnière R.A. et Takeuchi N. (1980) Hydrocarbons and fatty acids in two cores of lake Huron sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1215-1221.
- Mongenot T., Derenne S., Largeau C., Tribovillard N.-P., Lallier-Vergès E., Dessort D. et Connan J. (1999) Spectroscopic, kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). *Organic Geochemistry* **30**, 39-56.
- Naraoka H., Yamada K. et Ishiwatari R. (2000) Recent sedimentary hopanoids in the northwestern Pacific alongside the Japanese Islands - their concentrations and carbon isotopic compositions. *Organic Geochemistry* **31**(10), 1023-1029.
- Nichols P.D., Klumpp D.W. et Johns R.B. (1982) Lipid components of the seagrasses *Posidonia australis* and *Heterozostera tasmania* as indicators of carbon source. *Phytochemistry* **21**, 1613.
- Nurminen T. et Suomalainen H. (1971) Occurrence of long chain fatty acids and glycolipids in the cell envelope fractions of Baker's yeast. *Biochemical Journal* **125**, 963.
- Orr W.L. et Sinninghe Damsté J.S. (1990) In: Orr W.L. et White C.M. (Eds), *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. ACS Symposium Series 429; American Chemical Society, Washington, DC 2-29.
- Ourisson G., Rohmer M. et Poralla K. (1987) Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* **41**, 301-333.
- Parker P.L. (1969). In: Eglinton G. et Murphy M.T.J. (Eds), *Organic Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin, 357.

- Parker P.L. et Leo R.F. (1965) Fatty acids in a bluegreen algal mat communities. *Science* **148**, 373-374.
- Parkes R.J. (1987) Analysis of microbial communities within sediments using biomarkers. In: *Ecology of Microbial communities*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Peduzzi R., Demarta A. et Tonolla M. (1993) Dynamics of the autochthonous and contaminant bacterial colonization of lakes (Lake of Cadagno and Lake of Lugano as model systems). In: Vernet J.-P. (Ed), *Studies in Environmental Science Environmental Contamination*. Elsevier Publ., Amsterdam, The Netherlands **55**, 323-335.
- Peduzzi R., Demarta A. et Tonolla M. (1998) The meromictic Lake Cadagno: an overview. In: Peduzzi R., Bachofen R. et Tonolla M. (Eds), *Lake Cadagno: a meromictic Alpine lake*. Documenta Istituto Italiano di Idrobiologia **63**, 1-4.
- Perry G.J., Volkman J.K., Johns R.B. et Bavor Jr. H.J. (1979) Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1715-1725.
- Peters K.E. et Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall.
- Pulchan K.J., Helleur R. et Abrajano T.A. (2003) TMAH thermochemolysis characterization of marine sedimentary organic matter in a Newfoundland fjord. *Organic Geochemistry* **34**, 305-317.
- Putschew A., Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P., Koopmans M.P., de Leeuw J.W., Lewan M.D., Sinninghe Damsté J.S. et Maxwell J.R. (1998) Release of sulfur- and oxygen-bound components from a sulfur-rich kerogen during simulated maturation by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* **29**, 1875-1890.
- Putschew A., Scholz-Böttcher B.M. et Rullkötter J. (1995) Organic geochemistry of sulfur-rich surface sediments of meromictic Lake Cadagno, Swiss Alps. In: Vairavamurthy M.A. et Schoonen M.A.A. (Eds), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. ACS Symposium Series no. 612, American Chemical Society, Washington, D.C. 59-79.
- Putschew A., Scholz-Böttcher B.M. et Rullkötter J. (1996) Early diagenesis of organic matter and related sulphur incorporation in surface sediments of meromictic Lake Cadagno in the Swiss Alps. *Organic Geochemistry* **25**, 379-390.
- Revsbech N.P., Sørensen J. et Blachburn T.H. (1980) Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes. *Limnology and Oceanography* **25**, 403-411.
- Rezanka T., Jokoun J., Slavicek J. et Podojic M. (1983) Determination of fatty acids in algae by capillary GC-MS. *Journal of Chromatography* **268**, 718.

- Richnow H.H., Jenisch A. et Michaelis W. (1993) The chemical structure of macromolecular fractions of a sulfur-rich oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 2767-2780.
- Richter G. (1993) *Métabolisme des végétaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse.
- Russell M., Hartgers W.A. et Grimalt J.O. (2000) Identification and geochemical of sulphurized fatty acids in sedimentary organic matter from the Lorca Basin, SE Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3711-3723.
- Sandison C.M., Alexander R., Kagi R.I. et Boreham C.J. (2002) Sulfurisation of lipids in a marine-influenced lignite. *Organic Geochemistry* **33**, 1053-1077.
- Schaeffer P., Reiss C. et Albrecht P. (1995) Geochemical study of macromolecular organic matter from sulphur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. *Organic Geochemistry* **23**, 567-581.
- Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P. et Maxwell J.R. (1998) Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Vena del Gesso (Italy). *Organic Geochemistry* **29**, 1857-1873.
- Schanz F. et Stalder S. (1998) Phytoplankton summer dynamics and sedimentation in the thermally stratified Lago Cadagno. In: Peduzzi R., Bachofen R. et Tonolla M. (Eds), *Lake Cadagno: a meromictic Alpine lake*. Documenta Istituto Italiano di Idrobiologia **63**, 71-76.
- Schoell M., McCaffrey M.A., Fago F.J. et Moldowan J.M. (1992) Carbone isotopic compositions of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1391-1399.
- Schouten S., Pavlovic D., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1993) Nickel boride: An improved desulphurizing agent for sulphur-rich geomacromolecules in polar and asphaltene fractions. *Organic Geochemistry* **20**, 901-909.
- Schouten S., Schoell M., Rijpstra W.I.C., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1997) A molecular stable carbon isotope study of organic matter in immature Miocene Monterey sediments, Pismo basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2065-2082.
- Schouten S., Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1995) The occurrence and distribution of low-molecular-weight sulfoxides in polar fractions of sediments extracts and petroleum. *Organic Geochemistry* **23**, 129-138.
- Schwark L., Vliex M. et Schaeffer P. (1998) Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). *Organic Geochemistry* **29**, 1921-1952.

- Shaw P.M. et Johns R.B. (1985) Organic geochemical studies of a recent inner Great Barrier Reef sediment – I. Assessment of input sources. *Organic Geochemistry* **8**, 147.
- Simoneit B.R.T. et Burlingame A.L. (1973) Carboxylic acids derived from Tasmanian tasmanite by extractions and kerogen oxidations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 595-610.
- Sinninghe Damsté J.S. et de Leeuw J.W. (1990) Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry* **16**, 1077-1101.
- Sinninghe Damsté J.S., Kohnen M.E.L. et Horsfield B. (1998) Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry* **29**, 1891-1903.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1988) Origin of organic sulfur compounds and sulfur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry* **13**, 593-606.
- Sinninghe Damsté J.S., Rijpstra W.I.C., Kock-van Dalen A.C., de Leeuw J.W. et Schenck P.A. (1989) Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1343-1355.
- Spichiger R.-E., Savolainen V.V., Figeat M. et Jeanmonod D. (2002) *Botanique systématique des plantes à fleurs*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Suisse.
- Stapfer A. (1991) Pollenanalytische Untersuchungen im Val Piora (Tessin). Ein Beitrag zur Klimaund Vegetationsgeschichte der Nacheiszeit. *Geographica Helvetica* **46**, 156-164.
- Stefanova M. et Disnar J.R. (2000) Composition and early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments, lake Aydat (France). *Organic Geochemistry* **31**, 41-55.
- Stodola F.H., Deinema M.H. et Spencert J.F.T. (1967) Extracellular lipids of yeasts. *Bactriological Reviews* **31**, 194.
- Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Derenne S. et Largeau C. (1989) A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimiac Acta* **53**, 3103-3106.
- Tissot B.P. et Welte D.H (1978) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New-York.
- Tissot B.P. et Welte D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Second Revised and Enlarged Edition, Springer-Verlag, Berlin.

- Tonolla M., Demarta A., Peduzzi R. et Hahn D. (1999) In situ analysis of phototrophic sulfur bacteria in the chemocline of meromictic Lake Cadagno (Switzerland). *Applied and Environmental Microbiology* **65**(3), 1325-30.
- Tonolla M., Demarta A., Hahn D. et Peduzzi R. (1998) Microscopic and molecular in situ characterization of bacterial populations in the meromictic Lake Cadagno. *Documenta Istituto Italiano di Idrobiologia* **63**, 31-44.
- Tonolla M., Peduzzi S., Hahn D. et Peduzzi R. (2003) Spatio-temporal distribution of phototrophic sulfur bacteria in the chemocline of meromictic Lake Cadagno (Switzerland). *FEMS Microbiology Ecology* **43**(1), 89-98.
- Tulloch A.P., Spencer J.F.T. et Gorin P.A.J. (1962) The fermentation of the long chain compounds by *Torulopsis magnoliae*. *Canadian Journal of Chemistry* **40**, 1326.
- Vairavamurthy A. et Mopper K. (1989) In: Saltzman E.S. et Cooper W.J. (Eds), *Biogenic Sulfur in the Environment*. ACS Symposium Series 393; American Chemical Society, Washington, DC 231-242.
- Vairavamurthy M.A., Orr W.L. et Manowitz B. (1995) In: Vairavamurthy M.A. et Schoonen M.A.A. (Eds) *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. ACS Symposium Series 612; American Chemical Society, Washington, DC 1-14.
- Van Bergen P.F., Bull I.D., Poulton P.R. et Evershed R.P. (1997) Organic geochemical studies of soils from Rothamsted Classical Experiments-I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. *Organic Geochemistry* **26**, 117-135.
- Volkman J.K. et Johns R.B. (1977) The geochemical significance of positional isomers of unsaturated acids from an intertidal zone sediment. *Nature* **267**, 693-694.
- Volkman J.K., Johns R.B., Gillan F.T. et Perry G.J. (1980) Microbial lipids of an intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1133-1143.
- Wagener St., Schulz S. et Hanselmann K. (1990) Abundance and distribution of anaerobic protozoa and their contribution to methane production in Lake Cadagno (Switzerland). *FEMS Microbiology Ecology* **74**, 39-48.
- Wakeham S.G. et Lee C. (1993) In: Engel M.H. et Macko S.A. (Eds), *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. A division of Plenum Publishing Corporation; Plenum Press, New York 145-169.
- Weckesser J., Drews G. et Mayer H. (1979) Lipopolysaccharides of photosynthetic Prokaryotes. *Annual Review of Microbiology* **33**, 215.
- Welch J.W. et Burlingame A.L. (1973) Very long chain fatty acids in yeast. *Journal of Bacteriology* **115**, 464.

- Winkler A., Haumaier L. et Zech W. (2001) Variation in hopanoid composition and abundance in forest soils during litter decomposition and humification. *Organic Geochemistry* **32**(12), 1375-1385.
- Woese C.R. et Wolfe R.S. (1985) *The Bacteria – A Treatise on Structure and Function, Vol. VIII, Archaeobacteria* (series Ed. Gunsalus I.C.). Academic Press, New York.
- Woese C.R., Kandler O. et Wheelis M.L. (1990) Towards a natural system of organisms: proposal for the domains Archaea, Bacteria et Eucarya. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America* **87**, 4576-4579.
- Wünsche L. (1987) Géochimie des lipides neutres et diagenèse précoce des stérols dans des sédiments du bassin lémanique. Thèse, Université de Genève.
- Yano I., Ohno Y., Masui M., Kato K., Yabuchi E. et Ohyama A. (1976) Occurrence of 2- and 3- hydroxy fatty acids in high concentrations in the extractable and bound lipids of *Flavobacterium meningosepticum* and *Flavobacterium* IIb. *Lipids* **11**, 685.
- Zegouagh Y., Derenne S., Largeau C. et Saliot A. (2000) A geochemical investigation of carboxylic acids released via sequential treatments of two surficial sediments from the Changjiang delta and East China Sea. *Organic Geochemistry* **31**, 375-388.
- Züllig H. (1985) *Schweizerische Zeitschrift Fuer Hydrologie* **47**, 87-125.

## Annexe 1 : ABREVIATIONS

- FA** Acides non-substitués totaux.
- LFA** Acides légers (dont la chaîne contient moins de 20 atomes de carbone).
- HFA** Acides lourds (dont la chaîne contient plus de 20 atomes de carbone).
- BA** Acides branchés (dont la chaîne contient moins de 20 atomes de carbone).
- LS** Acides saturés linéaires C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>.
- LU** Acides insaturés linéaires en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>.
- HU** Acides insaturés linéaires entre C<sub>20</sub> et C<sub>32</sub>.
- LM** Acides  $\alpha$ -,  $\beta$ - ou  $\omega$ -hydroxylés contenant moins de 20 atomes de carbone.
- HM** Acides  $\alpha$ -,  $\beta$ - ou  $\omega$ -hydroxylés contenant plus de 20 atomes de carbone.
- ppm** Abondances =  $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec.
- ECL** Equivalent chain length.
- C<sub>18:3</sub> $\omega$ 3** 18:3 = nombre d'atomes de carbone:nombres d'insaturations;  $\omega$ 3 = position de la double liaison à partir de la terminaison de la chaîne.
- n12:0** n = acide linéaire; 12 = nombre d'atomes de carbone; 0 = nombre d'insaturations.
- i12:0** Branchement méthyle en iso.
- ai12:0** Branchement méthyle en anteiso.
- b12:0** Probablement un branchement méthyle en milieu de chaîne.

## Annexe 2 : GLOSSAIRE

Anthropique: De 'anthrôpos' signifiant homme.

Autotrophes (les plantes et certaines bactéries comme les cyanobactéries): Ce sont des organismes qui peuvent utiliser le carbone minéral comme source principale de carbone et qui peuvent tirer de l'énergie pour l'entretien de la vie, de l'oxydation d'éléments minéraux (chimiotrophe) ou de l'énergie lumineuse (phototrophe) tout en libérant dans l'atmosphère l'oxygène nécessaire à la phosphorylation oxydative.

Benthique: Se dit de l'ensemble des organismes animaux et végétaux qui vivent sur le fond des mers (benthos).

Bioturbation: Remaniement de sédiments par les mouvements et les modes de nutrition de la faune qui y vit.

Bitumen: Matière organique soluble dans les solvants organiques et constitués de composés qui n'ont subi que de légères transformations: ces composés sont appelés marqueurs biologiques. Il comprend des petites molécules libres les hydrocarbures ayant comme origine les lipides, et des composés polymériques: la résine et l'asphaltène.

Clastique: Se dit de roches formées de débris d'autres roches (par exemple le sable).

Conductivité: Grandeur physique qui mesure l'aptitude d'une substance à se laisser traverser par le courant électrique. La présence de sels dissouts dans l'eau augmente la conductivité de l'eau qui varie en fonction de la température. La conductivité électrique d'une eau s'exprime généralement en microsiemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Crénogénique: Etymologiquement qui ne se mélange jamais pour des causes naturelles.

Densité de l'eau: Quantité de sels dissous.

Dolomite: Carbonate naturel double de calcium et de magnésium.

ECL (Equivalent chain length): Indices de rétention relatifs par rapport à ceux d'esters méthyliques d'acides monocarboxyliques linéaires.

Fermentation: La fermentation est une oxydation biologique au cours de laquelle l'accepteur final des hydrogènes provenant du  $\text{NADH}, \text{H}^+$  est un composé issu de la dégradation incomplète du substrat oxydable. Le substrat oxydable joue donc un double rôle: à la fois source d'énergie et accepteur final d'électrons. Dans le cas de la respiration, l'accepteur final est exogène (cas de  $\text{O}_2$  mais aussi  $\text{NO}_3^-$  dans la dénitrification,...).

Hétérotrophes: Ils regroupent les zooplanctons, les protozoa et les bactéries et ce sont des organismes qui gagnent leur énergie en oxydant des composés carboniques organiques.

Karstique: Relief calcaire, relief particulier aux régions dans lesquelles les roches calcaires forment d'épaisses assises (briques), et résultant de l'action (en grande partie souterraine) d'eaux qui dissolvent le carbonate de calcium.

Matière organique dissoute: Molécules dissoutes qui dérivent soit de la dégradation d'organismes morts soit de l'excrétion de molécules.

Matière organique particulaire: Ensemble des particules organiques, mortes ou vivantes, en suspension dans les eaux.

Moraine: Accumulation de rochers et de débris, entraînés, puis déposés par le glacier. Selon leur situation, on distingue les moraines latérales, médianes et frontales. La moraine frontale se met en place au front d'un glacier, la moraine latérale se met en place entre le glacier et la paroi d'une vallée. Les moraines principales contiennent des sédiments d'origine glaciaire et fluvioglaciaire.

Nutriments: Ensemble des composés organiques ou inorganiques et des ions qui sont utilisés en premier lieu pour la nutrition des producteurs primaires, les phytoplanctons; exemple: les composés azotés et phosphorés.

Oxygénation: Diffusion de l'oxygène.

Procaryotes: Toutes les bactéries unicellulaires sans noyau, et dont leurs ADN ne sont pas en forme chromosomique, ils comprennent aussi les cyanobactéries.

Prostite: Organisme vivant formé d'une seule cellule dont les constituants sont les mêmes que ceux des organismes multicellulaires.

Stratification: Tendence à la formation de couches d'eau distinctes, par suite de variations verticales de la température, donc de la densité de l'eau.

Turbidité: Le poids de matière particulaire par unité de volume d'eau. La turbidité est la mesure traduite en quantité de particules en suspension, organiques ou inorganiques, présentes dans la colonne d'eau analysée.

Vulcanisation naturelle: Génération des matériaux à masses moléculaires élevées.

Zooplancton (zooplanctonique): Ensemble des animaux qui forment le plancton et qui se nourrissent d'autres formes de planctons (phyto- ou zooplancton).

## Annexe 3 : RESULTATS QUANTITATIFS DES ANALYSES

Table I. Abondances exprimées en ppm ( $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) des acides non-substitués libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n6:0	0.00	0.30	0.07	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n7:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n8:0	0.28	0.13	0.12	0.08	0.19	0.13	0.09	1.33	0.41	0.45	0.59	0.47	0.87	0.89	0.81
n9:0	0.49	0.19	0.14	0.09	0.19	0.16	0.11	0.68	0.32	0.73	0.54	0.25	0.29	0.26	0.61
n10:0	0.66	0.19	0.07	0.15	0.04	0.00	0.11	0.30	0.03	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i12:0	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	3.26	0.56	0.30	0.10	0.34	0.25	0.12	2.23	0.55	3.62	0.13	0.00	0.00	0.00	0.27
i13:0	0.08	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai13:0	0.16	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.25	0.08	0.03	0.03	0.02	0.05	0.02	0.10	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02
i14:0	0.61	0.15	0.06	0.03	0.03	0.07	0.03	0.11	0.01	0.12	0.12	0.00	0.00	0.06	0.01
n14:0	21.89	4.68	1.99	0.92	1.42	1.95	0.93	3.95	1.43	7.79	2.14	1.02	0.71	1.85	1.48
i15:0	2.29	0.64	0.29	0.16	0.13	0.29	0.14	0.42	0.06	0.57	0.44	0.14	0.09	0.19	0.25
ai15:0	4.09	1.16	0.48	0.31	0.16	0.46	0.22	0.60	0.06	0.41	0.54	0.14	0.09	0.19	0.25
n15:0	1.46	0.65	0.44	0.23	0.26	0.32	0.20	0.97	0.08	0.81	0.49	0.40	0.24	0.52	0.27
i16:0	1.34	0.21	0.12	0.08	0.04	0.14	0.06	0.13	0.01	0.24	0.14	0.00	0.00	0.17	0.06
16:2	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16:1	49.71	2.49	2.46	0.79	0.00	1.05	0.36	1.21	0.02	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16:1	1.97	0.26	0.33	0.32	0.05	0.14	0.14	0.47	0.02	0.12	0.31	0.26	0.40	0.35	0.00
n16:0	70.78	21.55	9.08	7.33	10.60	10.26	7.37	18.83	5.41	23.93	19.96	8.75	6.23	14.13	9.29
i17:0	0.47	0.18	0.08	0.05	0.04	0.10	0.06	0.10	0.01	0.31	0.27	0.10	0.10	0.14	0.12
ai17:0	1.30	0.55	0.23	0.17	0.10	0.25	0.16	0.33	0.05	0.56	0.36	0.15	0.12	0.16	0.18
n17:0	1.14	0.63	0.24	0.18	0.23	0.37	0.23	0.42	0.10	0.63	0.88	0.29	0.26	0.48	0.51
i18:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18:3	4.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18:2	5.85	0.69	0.37	0.33	0.04	0.79	0.21	0.98	0.04	0.00	1.00	0.46	0.00	1.21	0.00
18:1	22.45	3.20	1.88	1.39	0.05	2.58	1.83	2.89	0.32	1.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18:1	7.78	1.44	0.89	0.44	0.35	0.96	0.49	1.20	0.30	0.65	3.01	1.04	1.10	1.84	0.24
n18:0	25.46	10.40	4.75	5.06	6.35	5.93	5.71	8.95	3.08	16.74	16.84	8.01	6.30	11.80	6.80
20:1	0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.10	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20:1	0.16	0.07	0.06	0.01	0.01	0.05	0.02	0.13	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	6.16	2.49	2.05	1.28	1.48	2.38	2.97	3.65	1.12	3.81	5.72	1.72	1.88	4.07	2.33
n21:0	1.34	0.51	0.52	0.33	0.38	0.74	0.82	0.91	0.18	0.69	1.87	0.55	0.33	0.64	0.39
22:1	0.00	0.46	0.00	0.11	0.04	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22:1	1.34	0.64	0.27	0.17	0.06	0.28	0.20	0.00	0.03	0.57	0.04	0.00	0.12	0.20	0.00
n22:0	19.68	6.81	5.27	3.12	5.60	14.52	11.50	17.42	6.84	11.55	28.44	10.26	7.76	16.05	9.02
23:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n23:0	6.14	2.42	2.54	1.27	2.10	3.87	4.60	5.59	1.44	4.27	7.69	2.60	2.04	4.63	2.14
24:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24:1	5.87	0.69	0.27	0.11	0.00	0.98	0.11	1.16	0.34	0.49	2.40	0.81	1.18	1.61	0.61
n24:0	33.29	13.20	9.27	4.47	12.14	34.47	26.40	55.79	20.70	37.23	63.78	25.90	26.15	47.32	29.69
25:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.58	0.24	0.58	0.13	0.92	0.73	0.24	0.29	0.61	0.00
n25:0	5.67	2.05	2.04	0.95	1.86	4.09	5.01	6.43	2.06	6.83	8.22	4.02	5.38	14.06	5.42
i26:0	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.41	0.18	0.00	0.00	0.00	0.33	0.63	0.00
26:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00
26:1	2.74	1.58	0.70	0.42	0.45	3.54	1.49	3.63	1.29	2.94	7.22	2.06	1.80	4.76	0.97
n26:0	31.71	8.94	7.34	2.87	9.48	30.50	23.07	57.52	25.38	53.41	82.69	71.66	160.34	171.97	167.28
27:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.26	0.59	0.21	0.30	1.32	0.34	0.34	0.87	0.00
n27:0	3.19	0.98	1.05	0.47	1.00	3.01	3.25	4.24	1.81	5.90	10.16	10.15	24.83	50.62	24.45
28:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28:1	2.11	1.03	0.12	0.00	0.07	0.74	0.32	0.78	0.37	0.16	2.78	2.25	4.53	7.57	2.30
n28:0	24.20	5.04	4.77	1.73	6.21	20.44	17.12	47.43	23.72	63.15	89.59	120.36	308.93	248.36	294.13
29:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.72	0.00	0.34	0.00	0.00	0.00
n29:0	2.24	0.74	0.74	0.32	0.61	1.94	2.35	2.91	1.16	0.00	5.24	4.15	8.09	23.41	7.88

30:1	2.63	0.00	0.06	0.00	0.05	0.49	0.13	0.52	0.32	3.76	2.30	3.91	8.11	31.11	8.71
n30:0	6.79	2.86	1.99	0.87	2.32	8.11	7.54	17.03	6.50	17.96	24.00	27.03	76.09	141.05	76.47
n31:0	0.94	0.46	0.28	0.15	0.19	0.07	0.94	1.08	0.36	1.20	1.60	0.99	2.13	6.79	2.01
32:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.20	0.79	1.26	0.00
n32:0	2.59	0.99	0.68	0.32	0.53	2.44	2.48	3.72	1.54	4.67	5.39	4.26	8.58	31.28	10.75
n33:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.28	0.16	0.59	0.74	0.28
n34:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.45	0.26	0.53	0.26	1.19	0.96	0.73	1.05	2.67	1.18
Total	389.16	102.32	64.43	37.26	65.30	161.26	130.01	279.83	108.26	283.96	401.25	316.21	668.41	846.54	667.20
BA	10.38	2.89	1.27	0.82	0.51	1.33	0.67	1.78	0.20	2.28	1.88	0.54	0.39	0.90	0.88
LFA	125.81	39.37	17.22	14.22	19.64	19.40	14.88	37.83	11.41	55.21	41.57	19.20	14.89	29.97	20.07
HFA	143.95	47.50	38.54	18.14	43.96	127.03	108.31	224.62	93.06	211.87	335.65	284.54	634.16	763.66	633.42
BA/LFA	0.08	0.07	0.07	0.06	0.03	0.07	0.04	0.05	0.02	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
LFA/HFA	0.87	0.83	0.45	0.78	0.45	0.15	0.14	0.17	0.12	0.26	0.12	0.07	0.02	0.04	0.03
LS	96.24	31.95	13.82	12.39	16.95	16.18	13.08	27.77	8.48	40.67	36.80	16.77	12.52	25.93	16.10
LU	93.02	8.09	5.94	3.27	0.50	5.51	3.02	6.75	0.71	2.68	4.32	1.77	1.50	3.40	0.24
LU/LS	0.97	0.25	0.43	0.26	0.03	0.34	0.23	0.24	0.08	0.07	0.12	0.11	0.12	0.13	0.02
HU	15.61	4.47	1.47	0.81	0.68	7.99	2.92	8.44	2.70	11.94	17.83	10.16	17.15	47.99	12.59
HU/HFA	0.11	0.09	0.04	0.04	0.02	0.06	0.03	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.03	0.06	0.02
CPI	6.24	5.50	4.28	4.11	6.07	8.05	5.22	9.41	12.02	9.90	8.46	11.44	13.58	6.28	13.69

Table II. Abondances exprimées en ppm ( $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) des acides non-substitués liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n6:0	4.64	3.37	10.87	0.96	0.00	3.21	2.87	13.54	27.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n7:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n8:0	3.30	0.65	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.16	0.08	0.20	0.00	0.00	0.32	0.00
n9:0	2.01	0.46	0.00	0.00	3.87	1.98	1.27	0.87	4.16	0.11	0.19	0.38	0.00	0.24	4.92
n10:0	10.45	2.68	0.00	0.02	0.05	0.54	0.07	0.09	0.17	0.22	0.62	2.29	0.00	0.68	7.82
i11:0	8.18	1.97	0.00	0.01	0.07	0.71	0.07	0.30	0.00	0.29	0.59	2.07	0.00	0.82	3.66
ai11:0	1.86	0.55	0.00	0.01	0.05	0.28	0.21	0.12	0.00	0.04	0.51	1.30	0.00	0.70	3.03
n11:0	1.60	0.39	0.00	0.01	0.03	0.19	0.05	0.07	0.13	0.05	0.30	0.46	0.00	0.20	1.44
i12:0	5.19	1.21	0.03	0.02	0.05	0.72	0.25	0.32	0.75	0.29	0.36	1.45	0.22	0.63	2.78
i2:1	3.76	0.82	0.00	0.03	0.07	0.30	0.18	0.12	0.13	0.07	0.66	1.04	0.11	0.31	0.39
n12:0	41.79	10.34	0.61	0.40	1.41	5.30	2.49	3.25	6.02	4.66	3.64	11.67	2.96	8.25	34.10
i13:0	5.77	1.21	0.14	0.11	0.19	1.00	0.67	0.57	1.29	0.61	1.24	3.34	0.98	2.36	9.63
ai13:0	5.10	1.20	0.15	0.08	0.24	1.16	0.58	0.63	1.46	0.57	1.04	2.87	0.74	1.62	9.36
n13:0	3.09	0.52	0.06	0.07	0.14	0.76	0.34	0.35	0.87	0.34	0.50	1.23	0.19	0.80	3.77
i14:0	24.01	4.40	0.73	0.36	0.97	4.84	2.60	2.59	5.84	2.85	4.40	10.76	2.18	5.23	25.18
14:1	4.15	0.90	0.04	0.07	0.09	0.37	0.23	0.14	0.37	0.00	0.51	1.60	0.78	0.97	2.83
n14:0	95.32	18.29	3.97	2.09	6.62	18.34	10.82	10.79	28.83	21.27	12.17	26.62	9.17	23.80	94.52
i15:0	44.45	7.76	1.66	0.88	1.84	8.30	4.89	4.57	10.48	4.58	4.84	8.56	2.58	6.00	24.65
ai15:0	49.49	8.83	1.99	1.01	2.45	9.11	5.84	4.98	11.22	5.71	6.60	13.22	3.65	8.73	36.48
n15:0	13.38	2.43	0.52	0.40	0.81	2.70	1.80	1.44	4.16	1.88	2.22	3.33	2.17	2.87	15.99
i16:0	15.95	2.78	0.67	0.47	0.88	3.27	2.43	1.82	4.23	2.16	2.50	5.17	1.70	4.27	20.32
16:1	0.00	0.23	0.06	0.08	0.08	0.74	0.22	0.44	1.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53
16:1	0.00	1.06	0.09	0.07	0.17	1.43	0.43	0.48	1.86	3.68	0.05	1.19	0.00	0.20	4.61
16:1	48.58	1.06	0.11	0.14	0.18	1.02	0.61	0.56	1.43	1.09	0.38	9.85	2.12	10.60	6.39
n16:0	247.47	48.86	14.56	10.81	33.61	53.61	37.38	29.13	73.33	47.24	53.87	108.50	43.43	112.27	449.65
i17:0	15.95	2.70	0.70	0.59	0.98	3.87	2.81	1.84	4.33	1.85	3.81	7.58	2.89	6.08	30.74
ai17:0	23.56	3.41	0.82	0.55	1.18	5.01	3.07	2.41	6.74	2.89	2.49	5.95	2.36	4.33	26.77
n17:0	14.94	2.49	0.57	0.43	0.77	3.61	2.14	1.43	4.08	1.90	2.33	4.08	1.60	3.97	20.58
i18:0	6.53	1.42	0.21	0.13	0.33	3.53	1.37	1.23	2.32	1.66	0.94	1.81	0.84	1.17	8.52
18:3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00	0.00	0.00
18:2	2.82	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	1.02	0.35	0.00	0.27	0.00	0.00	1.10	0.00	0.00
18:1	20.90	0.89	0.22	0.29	1.05	1.32	1.12	1.50	2.79	6.96	0.61	2.46	1.10	0.91	4.73
18:1	23.92	1.35	0.16	0.23	0.30	1.48	0.86	0.61	3.25	2.29	0.58	2.17	0.58	0.61	3.12
18:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.31	0.00	0.53	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	4.81
n18:0	96.24	19.79	6.09	5.66	11.14	26.94	18.07	12.51	35.01	21.93	16.64	31.91	15.92	38.98	133.39
i20:0	0.51	0.11	0.00	0.04	0.08	0.25	0.18	0.12	0.31	0.15	0.33	1.60	0.49	0.72	4.05

20:1	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.28	0.17	0.09	0.44	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	1.53
20:1	2.36	0.07	0.01	0.02	0.03	0.20	0.13	0.07	0.39	0.27	0.13	0.76	0.30	0.13	2.11
n20:0	41.15	5.47	0.95	1.17	2.27	7.36	5.63	3.30	12.96	9.44	5.87	13.13	4.47	12.89	56.54
i21:0	0.86	0.14	0.00	0.00	0.06	0.20	0.19	0.09	0.26	0.09	0.18	0.44	0.21	0.44	1.73
ai21	0.85	0.35	0.00	0.00	0.10	0.28	0.23	0.19	0.42	0.17	0.33	0.69	0.32	0.87	4.26
n21:0	3.70	0.72	0.08	0.13	0.25	0.90	0.68	0.40	1.42	0.72	0.74	1.27	0.33	1.02	4.19
i22:0	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.06	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22:1	0.00	0.00	0.00	0.12	0.28	0.11	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22:1	6.36	0.36	0.07	0.20	0.36	0.30	0.25	0.13	0.46	0.32	0.31	0.08	0.29	0.13	0.73
n22:0	35.65	6.08	0.95	1.22	2.89	8.86	6.36	3.01	16.64	11.41	6.26	12.58	4.52	11.23	42.14
i23:0	0.30	0.00	0.00	0.02	0.02	0.11	0.08	0.04	0.11	0.03	0.10	0.26	0.09	0.16	0.38
ai23:0	0.66	0.00	0.00	0.05	0.07	0.18	0.15	0.09	0.18	0.09	0.15	0.36	0.08	0.30	0.84
n23:0	3.01	0.63	0.16	0.25	0.43	1.05	0.93	0.35	1.84	1.09	0.89	1.72	0.53	1.43	3.98
24:1	2.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17
24:1	2.37	0.10	0.00	0.04	0.02	0.18	0.12	0.13	0.27	0.24	0.19	0.91	0.19	0.40	0.23
n24:0	21.17	4.59	0.73	1.14	2.70	7.67	6.07	2.43	16.55	11.72	6.38	19.15	6.87	19.75	50.53
i25:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.10	0.11	0.07	0.00
ai25:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.12	0.30	0.00	0.28	0.00
n25:0	1.32	0.36	0.06	0.17	0.30	0.56	0.58	0.22	1.35	0.99	0.55	1.56	0.69	2.44	3.52
26:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26:1	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	0.07	0.29	0.64	0.00	0.14	0.26	0.12	0.27	0.16
n26:0	12.19	2.30	0.32	0.63	1.58	4.42	3.50	1.27	13.15	16.78	7.19	35.29	17.52	99.48	85.96
n27:0	0.53	0.11	0.03	0.07	0.10	0.32	0.25	0.14	0.81	0.97	0.56	2.52	1.21	6.85	4.33
28:1	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28:1	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.06	0.28	0.32	0.24	1.32	0.48	1.19	0.35
n28:0	7.71	1.71	0.20	0.41	1.15	2.84	2.30	1.16	7.78	20.71	3.65	11.31	5.28	28.07	13.60
n29:0	0.32	0.07	0.00	0.05	0.09	0.19	0.15	0.09	0.33	0.58	0.13	0.24	0.11	0.59	0.00
30:1	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.17	0.24	0.29	0.15	1.15	0.42	1.61	0.43
n30:0	2.23	0.68	0.09	0.22	0.55	1.09	0.90	0.41	1.96	4.27	0.95	2.50	0.89	5.61	1.40
n31:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	0.06	0.03	0.07	0.00	0.13	0.00
n32:0	0.60	0.00	0.00	0.00	0.17	0.34	0.39	0.20	0.35	1.11	0.18	0.30	0.00	0.67	0.00
n34:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	993.84	177.95	48.72	31.97	83.20	204.78	136.88	113.54	324.27	219.99	160.60	383.51	144.89	444.67	1277.88
BA	206.03	37.44	7.11	4.23	9.23	41.81	24.78	21.39	48.65	23.50	29.32	64.08	18.14	41.95	201.12
LFA	534.22	110.27	37.29	20.84	58.45	117.18	77.31	73.45	184.17	99.69	92.69	190.47	75.44	192.37	766.19
HFA	129.58	22.72	3.57	5.46	12.48	35.61	27.77	13.02	75.14	79.96	33.37	101.63	42.41	190.16	266.19
BA/LFA	0.39	0.34	0.19	0.20	0.16	0.36	0.32	0.29	0.26	0.24	0.32	0.34	0.24	0.22	0.26
LFA/HFA	4.12	4.85	10.45	3.82	4.68	3.29	2.78	5.64	2.45	1.25	2.78	1.87	1.78	1.01	2.88
LS	343.70	68.65	20.65	16.47	44.74	80.55	55.45	41.63	108.34	69.17	70.50	140.42	59.34	151.25	583.05
LU	96.22	4.60	0.64	0.86	1.79	6.46	4.86	3.94	11.39	14.47	1.63	16.46	4.91	12.32	24.18
LU/LS	0.28	0.07	0.03	0.05	0.04	0.08	0.09	0.09	0.11	0.21	0.02	0.12	0.08	0.08	0.04
HU	16.36	0.60	0.08	0.38	0.76	1.95	0.84	0.95	2.83	1.77	1.17	4.47	1.80	3.73	5.71
HU/HFA	0.13	0.03	0.02	0.07	0.06	0.05	0.03	0.07	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02
CPI	13.52	10.99	9.85	7.12	9.50	10.66	9.39	9.29	12.00	16.89	10.44	12.74	13.76	14.20	15.62

Table III. Abondances exprimées en ppm ( $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) des acides  $\beta$ -hydroxylés libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n8:0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n9:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n10:0	0.11	0.04	0.03	0.02	0.01	0.05	0.02	0.06	0.01	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.08
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.09	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
i13:0	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai13:0	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
i14:0	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.23	0.04	0.05	0.02	0.00	0.06	0.02	0.05	0.01	0.02	0.02	0.00	0.03	0.05	0.06
i15:0	0.15	0.04	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03
ai15:0	0.09	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03
n15:0	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i16:0	0.07	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.33	0.05	0.05	0.02	0.00	0.07	0.02	0.05	0.01	0.02	0.03	0.04	0.02	0.05	0.08
i17:0	0.20	0.04	0.03	0.01	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.01	0.07	0.11	0.10	0.11	0.21
ai17:0	0.16	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
n17:0	0.11	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n18:0	0.30	0.05	0.07	0.02	0.00	0.08	0.02	0.07	0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.09	0.08
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	0.12	0.02	0.03	0.01	0.00	0.05	0.01	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.04
n21:0	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.37	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.13	0.04	0.05	0.03	0.01	0.05	0.05	0.11	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.07	0.05
n23:0	0.12	0.04	0.04	0.02	0.01	0.04	0.03	0.07	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.07
n24:0	0.62	0.22	0.15	0.09	0.04	0.29	0.20	0.53	0.09	0.23	0.21	0.27	0.45	0.97	0.54
n25:0	0.26	0.08	0.08	0.04	0.01	0.09	0.08	0.19	0.04	0.08	0.08	0.08	0.18	0.35	0.15
n26:0	1.24	0.44	0.34	0.14	0.06	0.59	0.36	1.10	0.31	0.67	0.50	1.08	2.76	4.12	1.90
n27:0	0.25	0.11	0.09	0.03	0.01	0.09	0.06	0.16	0.05	0.10	0.07	0.13	0.41	0.74	0.26
n28:0	0.63	0.23	0.14	0.06	0.02	0.40	0.16	0.66	0.21	0.59	0.55	1.66	7.84	12.28	5.43
n29:0	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.07	0.03	0.12	0.00	0.07	0.04	0.09	0.34	0.67	0.25
n30:0	0.46	0.11	0.11	0.00	0.00	0.19	0.00	0.39	0.12	0.35	0.17	0.42	2.32	4.61	1.62
Total	5.84	1.66	1.43	0.59	0.18	2.51	1.16	4.19	0.91	2.28	1.92	4.07	14.68	24.35	10.86
LM	2.00	0.35	0.35	0.18	0.02	0.64	0.18	0.42	0.06	0.12	0.19	0.25	0.28	0.45	0.58
HM	3.83	1.31	1.08	0.41	0.16	1.88	0.98	3.77	0.86	2.16	1.73	3.82	14.40	23.90	10.28
LM/HM	0.52	0.26	0.32	0.43	0.15	0.34	0.18	0.11	0.06	0.05	0.11	0.07	0.02	0.02	0.06

Table IV. Abondances exprimées en ppm ( $\mu\text{g/g}$  de sédiment sec) des acides  $\beta$ -hydroxylés liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	245	
n8:0	5.51	1.68	0.89	0.55	3.05	1.65	0.63	1.09	2.35	0.70	2.18	2.93	1.97	1.67	6.91
n9:0	0.53	0.21	0.11	0.08	0.40	0.20	0.11	0.17	0.26	0.13	0.29	0.31	0.26	0.30	1.22
i10:0	0.40	0.24	0.05	0.02	0.12	0.10	0.04	0.00	0.13	0.00	0.18	0.23	0.19	0.57	2.08
n10:0	13.97	4.94	1.85	0.99	10.92	3.94	2.02	3.44	5.93	4.48	5.77	8.05	4.85	7.28	17.46
i11:0	1.13	0.46	0.16	0.05	0.61	0.34	0.19	0.36	0.63	0.56	0.39	1.14	0.89	1.61	4.13
ai11:0	0.57	0.26	0.09	0.05	0.54	0.24	0.20	0.35	0.57	0.39	0.34	1.38	1.06	2.62	6.60
n11:0	0.76	0.32	0.10	0.06	0.54	0.24	0.16	0.23	0.45	0.24	0.30	0.69	0.47	0.95	2.57
i12:0	1.37	0.45	0.11	0.04	0.49	0.33	0.21	0.27	0.42	0.00	0.26	0.78	0.65	1.31	3.84
12:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	72.11	25.50	5.25	3.05	38.54	32.09	12.16	15.14	30.31	11.42	19.99	55.07	35.60	80.79	176.91
i13:0	13.67	3.87	0.93	0.65	5.28	6.07	2.63	2.33	5.09	2.59	3.99	14.00	10.85	19.23	59.52
ai13:0	10.11	2.62	0.48	0.29	2.43	3.78	1.41	1.36	2.60	1.27	2.38	5.93	4.98	8.32	27.34
n13:0	3.20	1.66	0.27	0.26	1.26	2.55	0.71	0.74	1.88	0.77	1.31	3.45	2.78	5.86	23.75
i14:0	39.48	11.15	1.89	1.19	10.32	17.28	6.38	4.97	15.90	5.79	10.88	33.82	20.67	50.76	145.93
14:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.08	0.16	0.00	0.00	6.23	0.00	0.00
n14:0	220.52	69.03	9.75	6.73	65.64	75.87	31.22	26.12	62.81	41.21	66.77	212.72	213.84	380.35	1416.26
b15:0	7.90	2.55	0.24	0.12	1.28	0.80	0.61	0.53	1.85	0.00	1.26	3.06	2.29	6.68	18.99
i15:0	66.39	16.87	2.52	1.57	10.93	23.91	9.00	6.00	22.58	9.71	12.43	27.14	15.76	34.67	119.24
ai15:0	78.28	28.79	3.79	1.89	12.68	26.89	11.36	7.71	26.03	18.36	19.74	73.69	57.77	137.45	438.79
n15:0	10.75	3.35	0.59	0.34	2.36	7.90	2.04	1.60	6.34	2.23	3.63	6.13	3.58	7.54	30.46
b16:0	3.52	0.81	0.15	0.11	0.79	0.79	0.51	0.50	2.24	1.67	6.02	62.43	63.78	134.02	397.69
i16:0	24.66	6.12	0.96	0.63	3.60	10.04	3.68	2.49	8.64	3.89	6.47	13.44	7.30	15.31	53.41
16:1	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	267.94	83.03	10.62	6.31	38.84	106.28	35.88	26.96	86.97	59.21	92.45	262.22	277.27	437.37	1741.61
b17:0	24.61	6.73	0.64	0.29	2.06	6.40	2.50	2.73	11.26	3.71	2.12	3.42	1.58	5.09	15.68
i17:0	100.37	24.94	3.79	2.46	11.66	47.68	14.14	8.16	38.14	15.66	25.00	47.04	24.68	69.44	199.01
ai17:0	61.58	22.43	2.81	1.12	4.92	26.76	7.88	4.72	20.47	11.38	23.38	114.18	132.59	208.88	846.72
n17:0	11.65	4.28	0.69	0.42	1.49	9.24	2.62	1.74	6.85	2.01	4.60	6.35	5.85	9.01	36.97
b18:0	0.20	0.11	0.03	0.00	0.06	0.09	0.07	0.07	0.23	0.17	0.17	0.36	0.42	0.88	3.85
i18:0	16.60	3.71	0.66	0.31	0.93	14.42	2.83	1.96	6.48	2.77	1.89	3.03	2.58	5.11	24.73
18:1	7.66	2.08	0.20	0.24	1.07	1.24	0.73	0.00	2.64	1.77	1.80	2.93	2.36	5.13	0.00
n18:0	130.79	39.45	6.68	5.13	18.59	85.88	28.83	14.96	57.51	32.21	39.40	74.69	54.77	135.49	421.32
i19:0	2.48	0.78	0.15	0.08	0.28	0.63	0.44	0.27	1.09	0.38	0.76	1.26	0.94	1.82	6.91
ai19:0	9.14	2.01	0.39	0.16	0.48	1.75	1.21	0.64	4.14	2.22	1.09	1.66	1.20	3.30	11.71
19:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.44	0.00	1.31	0.15	0.15	0.24	0.00	0.62	0.00
n19:0	3.82	0.98	0.20	0.09	0.46	1.14	0.62	0.37	1.90	0.63	0.89	1.27	1.07	2.19	8.53
i20:0	1.22	0.32	0.08	0.05	0.15	0.33	0.29	0.00	0.83	0.35	0.38	0.42	0.37	0.77	3.45
20:1	1.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20:1	0.96	0.50	0.00	0.00	0.00	0.28	0.14	0.00	0.40	0.58	0.23	0.36	0.07	0.85	0.00
n20:0	12.33	3.76	0.79	0.57	1.67	4.18	3.25	1.68	8.20	4.32	5.63	8.75	8.25	16.66	57.49
b21:0	0.43	0.42	0.02	0.01	0.01	0.03	0.07	0.00	0.42	0.00	0.00	0.06	0.00	0.13	0.00
i21:0	0.46	0.16	0.04	0.02	0.07	0.13	0.09	0.00	0.24	0.00	0.13	0.21	0.14	0.46	1.52
ai21:0	0.58	0.16	0.04	0.03	0.08	0.17	0.12	0.00	0.29	0.00	0.20	0.29	0.25	0.68	2.36
n21:0	3.41	1.76	0.66	0.38	0.82	0.20	0.11	0.75	0.31	0.09	0.27	0.35	0.21	0.66	2.13
n22:0	2.40	0.72	0.12	0.09	0.40	0.76	0.56	0.24	1.24	1.13	0.89	13.81	1.01	2.71	7.23
n23:0	0.19	0.06	0.02	0.01	0.05	0.05	0.04	0.02	0.10	0.07	0.08	0.08	0.00	0.19	0.42
n24:0	0.44	0.13	0.04	0.03	0.15	0.19	0.15	0.06	0.29	0.39	0.20	0.21	0.14	0.51	1.25
n25:0	0.00	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.00	0.03	0.07	0.03	0.02	0.00	0.08	0.00
n26:0	0.25	0.08	0.03	0.03	0.14	0.13	0.09	0.04	0.23	0.56	0.14	0.20	0.16	4.97	0.84
n27:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.16	0.04	0.61
n28:0	0.07	0.04	0.00	0.01	0.08	0.04	0.04	0.00	0.11	0.59	0.09	0.14	0.00	0.56	0.00
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00
Total	1236.33	379.52	58.89	36.54	256.36	523.82	188.42	140.75	449.67	248.16	366.54	1069.95	971.83	1811.09	6347.44

Table V. Abondances exprimées en unités [alpha] des acides  $\alpha$ -hydroxylés libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n9:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n10:0	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.12	0.03	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n18:0	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	0.24	0.04	0.02	0.01	0.00	0.03	0.03	0.08	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02
n21:0	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.94	0.20	0.14	0.11	0.05	0.21	0.23	0.65	0.10	0.19	0.22	0.15	0.07	0.28	0.24
n23:0	0.65	0.16	0.11	0.07	0.05	0.18	0.19	0.53	0.10	0.15	0.18	0.10	0.06	0.27	0.20
n24:0	3.33	1.07	0.42	0.28	0.33	1.14	0.88	4.18	1.09	1.73	0.91	0.94	1.04	4.70	2.62
n25:0	0.51	0.13	0.08	0.04	0.05	0.18	0.12	0.51	0.22	0.36	0.18	0.20	0.13	0.93	0.49
n26:0	0.53	0.13	0.06	0.03	0.05	0.22	0.11	0.43	0.34	0.58	0.22	0.31	0.44	3.24	1.30
n27:0	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.07	0.06	0.12	0.06	0.11	0.19	1.61	0.59
n28:0	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.05	0.06	0.15	0.05	0.09	0.21	1.50	0.51
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.03	0.02	0.01	0.04	0.31	0.10
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.16	0.04
Total	6.55	1.80	0.88	0.58	0.56	2.12	1.64	6.77	2.03	3.37	1.89	1.97	2.20	13.09	6.16
LM	0.20	0.04	0.04	0.03	0.03	0.10	0.04	0.19	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.05	0.04
HM	6.36	1.76	0.84	0.55	0.53	2.02	1.59	6.58	2.00	3.35	1.87	1.96	2.20	13.04	6.11
LM/HM	0.03	0.02	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01

Table VI. Abondances exprimées en unités [alpha] des acides  $\alpha$ -hydroxylés liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n8:0	1.05	0.44	0.14	0.12	0.78	0.24	0.10	0.00	0.17	0.05	0.67	0.53	0.50	0.73	<b>2.38</b>
n9:0	0.55	0.36	0.09	0.13	0.49	0.21	0.10	0.06	0.10	0.06	0.37	0.17	0.20	0.51	<b>0.63</b>
n10:0	0.66	0.37	0.06	0.06	0.43	0.12	0.10	0.00	0.15	0.15	0.33	0.36	0.33	0.50	<b>2.98</b>
i11:0	0.00	0.00	0.01	0.01	0.09	0.02	0.02	0.00	0.03	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.26	0.19	0.02	0.03	0.33	0.05	0.05	0.00	0.08	0.15	0.15	0.07	0.10	0.33	0.00
i12:0	0.00	0.00	0.02	0.02	0.12	0.04	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	1.42	0.66	0.09	0.11	0.98	0.21	0.25	0.14	0.29	0.27	0.35	0.23	0.18	0.58	1.57
i13:0	0.34	0.14	0.02	0.04	0.21	0.06	0.07	0.00	0.13	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
ai13:0	0.09	0.04	0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	0.00	0.03	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.39	0.16	0.03	0.03	0.17	0.12	0.10	0.00	0.15	0.00	0.19	0.08	0.24	0.73	0.00
i14:0	0.25	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.00	0.55	0.00
n14:0	2.96	0.73	0.09	0.10	0.87	0.54	0.38	0.19	0.97	0.49	0.94	1.24	0.88	3.92	6.78
i15:0	2.71	0.67	0.11	0.14	0.68	0.63	0.46	0.14	0.80	0.53	0.90	0.48	0.37	3.06	2.84
ai15:0	0.81	0.24	0.03	0.03	0.15	0.23	0.14	0.06	0.32	0.20	0.25	0.20	0.16	0.78	1.30
n15:0	0.39	0.12	0.02	0.02	0.12	0.12	0.10	0.03	0.18	0.04	0.22	0.12	0.13	0.63	0.86
i16:0	0.53	0.15	0.03	0.04	0.12	0.15	0.14	0.05	0.23	0.05	0.24	0.11	0.06	0.45	0.00
16:1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	5.99	1.62	0.22	0.24	1.34	1.87	1.32	0.43	5.24	1.28	3.21	1.99	1.81	11.15	14.79
i17:0	1.51	0.39	0.07	0.07	0.26	0.43	0.34	0.08	0.63	0.24	0.70	0.30	0.24	1.68	1.67
ai17:0	0.55	0.15	0.02	0.02	0.06	0.12	0.08	0.03	0.17	0.07	0.19	0.26	0.26	0.92	1.94
n17:0	1.01	0.54	0.20	0.09	0.20	0.44	0.38	0.28	0.60	0.10	0.55	0.47	0.68	0.91	3.10
n18:0	1.65	0.47	0.06	0.06	0.25	0.77	0.44	0.12	1.90	0.46	0.79	0.30	0.30	2.56	2.14
n19:0	0.12	0.05	0.01	0.01	0.04	0.05	0.03	0.01	0.07	0.04	0.08	0.03	0.00	0.14	0.13
n20:0	0.55	0.13	0.02	0.02	0.08	0.14	0.10	0.02	0.23	0.17	0.19	0.05	0.05	0.32	0.28
i21:0	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00
ai21:0	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n21:0	0.12	0.06	0.01	0.01	0.04	0.04	0.03	0.01	0.06	0.05	0.07	0.00	0.00	0.11	0.08
n22:0	1.02	0.32	0.06	0.06	0.42	0.38	0.36	0.06	0.46	0.73	0.44	0.05	0.00	0.60	0.24
n23:0	0.48	0.16	0.04	0.04	0.32	0.19	0.23	0.03	0.17	0.48	0.22	0.02	0.00	0.24	0.04
n24:0	2.49	0.77	0.15	0.15	1.78	0.99	1.02	0.16	0.81	3.82	1.00	0.07	0.05	1.27	0.22
n25:0	0.25	0.07	0.02	0.03	0.25	0.10	0.11	0.02	0.08	0.60	0.09	0.01	0.00	0.19	0.00
n26:0	0.34	0.11	0.01	0.02	0.30	0.14	0.09	0.02	0.08	0.90	0.13	0.01	0.01	0.51	0.00
n27:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.16	0.00
n28:0	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.28	0.02	0.00	0.00	0.14	0.00
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Total	28.56	9.23	<b>1.68</b>	1.69	10.98	8.42	6.64	1.95	14.17	11.82	12.60	7.29	6.54	33.74	<b>43.98</b>
LM	23.24	7.60	<b>1.38</b>	1.36	7.74	6.43	4.68	1.61	12.29	4.74	10.40	7.08	6.43	30.15	<b>43.12</b>
HM	5.32	1.63	<b>0.30</b>	0.32	3.24	1.99	1.96	0.34	1.88	7.08	2.20	0.21	0.10	3.59	<b>0.86</b>
LM/HM	4.37	4.67	<b>4.54</b>	4.24	2.39	3.23	2.39	4.78	6.53	0.67	4.73	33.09	61.44	8.40	<b>50.22</b>

Table VII. Abondances exprimées en unités [oméga] des acides  $\omega$ -hydroxylés libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n6:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28
n7:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n8:0	0.38	0.00	0.14	0.09	0.00	0.17	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.00
n9:0	0.88	0.26	0.20	0.14	0.00	0.50	0.16	1.03	0.28	0.28	0.00	0.00	0.00	0.39	1.00
n10:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	1.20	0.00	0.15	0.07	0.00	0.24	0.11	0.74	0.19	0.44	0.00	0.04	0.79	1.96	1.76
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
n14:0	3.05	0.29	0.34	0.07	0.06	0.55	0.18	1.20	0.53	1.39	0.38	0.53	1.92	4.66	4.56
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.09	0.13	0.13	0.00	0.39
n16:0	5.51	0.60	1.38	0.50	0.30	1.60	0.83	4.67	1.25	3.69	1.08	1.07	2.90	7.07	5.63
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.24	0.07
n18:0	0.63	0.14	0.35	0.13	0.07	0.32	0.21	1.08	0.32	0.79	0.34	0.25	0.51	0.98	0.67
n19:0	0.11	0.00	0.09	0.03	0.00	0.07	0.05	0.24	0.05	0.09	0.08	0.06	0.09	0.32	0.12
n20:0	3.17	0.78	2.28	0.86	0.58	1.71	1.96	6.20	1.51	3.33	1.73	1.12	1.58	3.16	1.98
n21:0	0.45	0.15	0.31	0.12	0.07	0.23	0.24	0.82	0.19	0.41	0.23	0.15	0.20	0.42	0.28
n22:0	8.70	3.24	6.79	2.80	2.33	6.37	9.27	33.26	6.27	15.25	6.14	5.82	7.51	11.94	7.15
n23:0	0.54	0.16	0.39	0.13	0.09	0.34	0.40	1.17	0.24	0.55	0.29	0.31	0.44	0.64	0.48
n24:0	7.58	3.03	5.41	1.57	1.88	6.37	9.48	38.44	8.16	18.24	5.10	7.55	12.11	19.14	9.99
n25:0	0.45	0.00	0.42	0.08	0.05	0.25	0.35	0.70	0.26	0.97	0.18	0.44	0.64	0.91	0.51
n26:0	3.29	1.33	1.36	0.29	0.38	2.88	2.21	10.67	3.31	9.07	1.61	2.75	6.10	7.56	4.42
n27:0	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.28	0.15	0.46	0.21	0.77	0.22	0.16	0.75	0.75	0.54
n28:0	1.49	0.47	0.37	0.00	0.08	1.41	0.76	4.04	1.88	5.04	0.47	1.10	4.60	6.22	2.71
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.13	1.39	1.65	0.03
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.00	0.40	5.52	6.58	2.86
Total	37.43	10.44	20.25	6.89	5.88	23.50	26.51	104.91	24.66	61.25	17.94	22.01	47.28	75.55	45.48
LM	11.74	1.29	2.65	1.04	0.43	3.64	1.68	9.15	2.62	6.68	1.97	2.09	6.44	16.60	14.52
HM	25.69	9.16	17.60	5.85	5.45	19.85	24.83	95.76	22.04	54.56	15.97	19.92	40.84	58.95	30.95
LM/HM	0.46	0.14	0.15	0.18	0.08	0.18	0.07	0.10	0.12	0.12	0.12	0.11	0.16	0.28	0.47

Table VIII. Abondances exprimées en unités [oméga] des acides  $\omega$ -hydroxylés liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n6:0	1.91	0.65	0.82	0.43	7.75	0.48	0.55	0.49	1.74	0.43	1.07	0.00	2.20	0.00	0.00
n7:0	4.59	1.50	1.64	1.51	11.61	1.50	1.52	1.42	1.29	1.20	1.32	1.26	1.98	5.31	15.17
n8:0	14.03	6.51	5.41	4.89	10.60	4.35	5.31	3.78	3.68	5.97	6.26	4.15	4.40	7.68	28.04
n9:0	13.76	5.76	3.92	4.23	8.23	3.80	4.64	3.05	3.30	6.45	5.47	4.71	6.20	6.12	24.09
n10:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.00	0.00	0.15	0.21	0.54	0.31	0.00	0.00	0.31	0.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.10	0.00	0.15	0.15	0.63	0.38	0.36	0.00	1.05	2.37	0.65	1.50	1.66	3.12	19.37
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	44.33	10.47	3.04	5.02	12.03	6.51	13.62	4.95	15.25	34.07	11.49	12.56	7.10	16.28	70.87
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.45	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n18:0	6.15	1.34	0.39	0.49	0.94	1.05	1.80	0.60	3.25	3.66	1.91	1.78	0.93	2.31	10.69
n19:0	0.83	0.21	0.00	0.06	0.27	0.21	0.16	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00
n20:0	16.90	4.09	0.79	1.26	3.43	3.39	4.89	1.71	8.42	18.75	5.12	4.17	2.08	3.26	18.99
n21:0	1.34	0.29	0.09	0.11	0.42	0.42	0.26	0.11	0.53	1.60	0.42	0.54	0.30	0.60	3.07
n22:0	33.86	9.12	1.19	2.14	10.49	7.18	7.09	3.36	13.72	42.16	9.93	7.79	2.95	6.36	27.79
n23:0	0.68	0.28	0.00	0.05	0.24	0.10	0.09	0.07	0.27	1.16	0.26	0.30	0.00	0.51	0.00
n24:0	17.55	4.64	0.51	1.24	8.38	3.53	4.19	1.78	7.48	38.13	4.81	3.18	0.94	2.53	8.32
n25:0	0.49	0.20	0.00	0.06	0.27	0.15	0.27	0.00	0.22	1.37	0.17	0.20	0.00	0.29	0.00
n26:0	7.20	1.89	0.17	0.38	3.37	1.01	0.96	0.42	2.08	22.02	0.89	0.65	0.00	0.59	0.00
n27:0	0.71	0.22	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	1.24	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00
n28:0	4.89	1.14	0.00	0.13	2.17	0.60	0.30	0.19	1.07	19.89	0.42	0.44	0.00	0.77	0.00
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.85	0.00	0.00	0.00	0.98	0.00
Total	169.31	48.32	18.25	22.37	82.12	34.98	46.44	21.94	64.87	204.30	50.20	43.23	30.75	57.49	226.42
LM	85.70	26.44	15.51	16.99	53.02	18.59	28.40	14.29	31.07	55.13	28.18	25.97	24.48	41.29	168.24
HM	83.61	21.87	2.74	5.37	29.09	16.38	18.04	7.65	33.80	149.17	22.02	17.26	6.27	16.20	58.18
LM/HM	1.03	1.21	5.66	3.16	1.82	1.13	1.57	1.87	0.92	0.37	1.28	1.50	3.90	2.55	2.89

Table IX. Abondances exprimées en unités [oméga -1] des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n10:0	0.04	0.00	0.19	0.10	0.00	0.03	0.01	0.05	0.05	0.13	0.00	0.00	0.00	0.36	0.24
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.10	0.21
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n18:0	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.08	0.03	0.00	0.00	0.05	0.23	0.18	2.99	6.88	6.18
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	0.19	0.00	0.12	0.05	0.00	0.11	0.07	0.00	0.00	0.11	0.15	0.34	1.36	2.53	1.90
n21:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.31	0.00	0.24	0.10	0.00	0.15	0.17	0.43	0.07	0.15	0.16	0.23	0.47	0.78	0.63
n23:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n24:0	0.74	0.26	0.40	0.16	0.02	0.37	0.33	1.07	0.05	0.33	0.21	0.34	0.50	0.96	0.61
n25:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n26:0	2.89	0.89	0.96	0.28	0.05	1.93	0.91	2.63	0.56	1.20	0.87	1.81	3.26	6.34	3.23
n27:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n28:0	3.29	1.40	1.61	0.33	0.06	3.04	1.13	4.92	0.97	2.56	1.05	2.25	5.36	11.43	4.78
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n30:0	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34	1.23	0.11	1.02	2.61	6.29	2.43
n31:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.05	2.47	1.88
Total	7.47	2.55	4.02	1.01	0.14	5.81	2.67	9.09	2.04	5.85	2.76	6.17	17.61	38.14	22.10

Table X. Abondances exprimées en unités [oméga -1] des acides ( $\omega$ -1)-hydroxylés liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n8:0	0.00	0.00	0.47	0.36	0.00	0.79	0.41	0.33	0.75	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n9:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n10:0	0.92	0.57	0.16	0.07	0.28	0.22	0.16	0.13	0.26	0.32	0.55	0.00	0.39	1.68	2.72
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.21	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.53	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n18:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.78	1.65	0.00	0.00	3.98	4.81	22.69
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	0.37	0.09	0.10	0.06	0.06	0.09	0.11	0.00	0.28	0.69	0.00	0.00	0.26	0.56	3.28
n21:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.64	0.20	0.06	0.06	0.15	0.15	0.15	0.06	0.26	2.54	0.20	0.37	0.28	0.52	1.85
n23:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n24:0	2.26	0.71	0.13	0.13	0.66	0.55	0.38	0.31	1.08	8.96	0.74	2.21	1.46	3.16	8.50
n25:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n26:0	7.74	2.64	0.28	0.34	2.86	2.16	1.31	1.05	3.28	47.99	2.72	10.44	5.05	18.35	28.17
n27:0	0.64	0.36	0.08	0.06	0.22	0.32	0.37	0.17	0.84	0.74	0.52	2.15	1.38	3.28	7.61
n28:0	6.45	2.73	0.33	0.31	3.21	1.48	1.00	0.80	2.21	54.65	2.13	7.30	2.93	16.92	13.64
n29:0	1.67	0.69	0.16	0.12	0.42	0.28	0.46	0.17	0.91	3.62	0.83	2.16	0.93	2.88	4.75
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92	0.14	0.10	0.18	0.00	6.76	0.23	0.73	0.24	0.90	0.52
n31:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.12	0.24	1.40	0.66	3.94	5.67
n32:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n33:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	20.68	7.98	1.76	1.50	8.80	6.18	5.03	3.19	11.38	137.64	8.17	26.77	17.55	57.01	99.39

Table XI. Abondances exprimées en [ppm] des diacides libres dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n8:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n9:0	1.24	0.00	0.26	0.18	0.10	0.34	0.13	1.32	0.17	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n10:0	0.44	0.00	0.07	0.05	0.03	0.13	0.05	0.40	0.06	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.60	0.00	0.17	0.10	0.04	0.23	0.09	0.54	0.07	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.49	0.10	0.18	0.06	0.03	0.16	0.08	0.35	0.07	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.49	0.00	0.00	0.00	0.02	0.12	0.07	0.31	0.08	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.75	0.16	0.38	0.08	0.00	0.14	0.08	0.46	0.08	0.18	0.00	0.00	0.00	0.28	0.23
n15:0	0.85	0.00	0.21	0.10	0.03	0.31	0.15	0.45	0.08	0.14	0.18	0.00	0.00	0.50	0.38
n16:0	3.11	0.84	2.51	1.15	0.26	1.55	1.40	3.87	0.54	1.31	1.17	0.67	1.21	2.58	2.45
n17:0	0.68	0.19	0.41	0.15	0.00	0.24	0.20	0.45	0.07	0.17	0.20	0.03	0.09	0.28	0.40
n18:0	2.15	0.68	2.22	0.96	0.21	1.27	1.34	2.64	0.38	1.05	1.03	0.51	0.69	1.81	1.29
n19:0	0.70	0.24	0.59	0.25	0.06	0.28	0.36	0.64	0.09	0.25	0.27	0.18	0.13	0.51	0.36
n20:0	4.15	1.48	3.84	1.55	0.44	2.15	2.71	4.45	0.80	2.05	2.27	1.01	1.26	2.85	1.91
n21:0	1.55	0.49	1.15	0.49	0.14	0.66	0.89	1.53	0.24	0.65	0.70	0.38	0.58	1.11	0.97
n22:0	12.56	5.25	10.43	3.77	1.55	6.96	10.00	18.51	3.61	9.22	7.19	4.24	5.07	8.43	4.71
n23:0	1.92	0.87	1.43	0.48	0.19	0.91	1.36	2.14	0.37	1.15	0.90	0.83	1.00	2.47	1.28
n24:0	9.86	4.91	6.48	2.24	1.19	5.70	8.69	16.99	3.69	9.56	5.88	4.65	5.84	12.01	4.97
n25:0	1.96	0.76	0.85	0.27	0.13	0.67	0.94	1.19	0.38	1.04	0.68	0.68	1.09	1.90	0.98
n26:0	5.39	2.32	2.22	0.61	0.38	2.32	2.74	6.93	1.34	4.47	2.19	1.95	2.70	5.50	2.46
n27:0	2.04	0.56	0.79	0.20	0.10	0.71	0.64	1.53	0.32	1.18	0.53	0.51	0.51	1.77	0.86
n28:0	3.48	1.24	1.11	0.00	0.14	1.25	0.79	3.18	0.96	2.55	0.95	1.06	2.13	4.12	1.83
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.28	0.76	0.35	0.03	1.07	2.76	0.21
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	0.73	0.33	0.49	1.00	3.57	0.96
Total	54.41	20.09	35.32	12.69	5.08	26.09	32.71	67.99	14.00	37.73	24.82	17.23	24.39	52.46	26.27
≤ C12	2.77	0.10	0.68	0.38	0.20	0.86	0.36	2.72	0.38	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
≥ C13	51.65	19.98	34.64	12.31	4.87	25.23	32.35	65.26	13.62	36.63	24.82	17.23	24.39	52.46	26.27

Table XII. Abondances exprimées en [ppm] des diacides liés dans les sédiments de Cadagno.

Nb. de C	Niveau [cm]														
	2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
n8:0	1.78	0.75	0.47	0.47	1.68	0.25	0.52	0.42	0.52	0.26	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00
n9:0	31.93	14.27	7.40	6.93	28.10	4.24	8.04	7.73	9.24	7.48	8.27	5.93	2.66	4.64	22.53
n10:0	13.08	7.06	2.67	2.44	9.70	1.78	3.68	3.39	4.36	3.37	5.16	9.26	2.20	11.31	11.40
n11:0	12.02	8.10	2.02	1.75	7.58	1.91	3.05	3.14	4.52	4.29	6.49	16.99	5.82	16.52	45.14
n12:0	6.70	3.75	0.78	0.78	3.63	0.68	1.40	1.38	1.92	2.57	2.36	5.46	0.00	4.09	3.68
n13:0	5.35	3.30	0.60	0.65	3.16	0.43	1.16	1.10	1.52	2.83	2.18	4.60	0.00	0.00	9.28
n14:0	3.57	2.07	0.33	0.49	2.10	0.35	0.80	0.70	0.93	1.87	1.47	3.11	0.00	2.06	5.36
n15:0	3.82	2.27	0.35	0.45	1.47	0.52	1.14	0.69	1.42	1.85	2.07	6.48	0.12	0.00	11.81
n16:0	25.10	9.34	1.23	2.54	8.87	1.33	5.59	2.74	2.96	6.01	4.41	5.86	0.10	2.49	8.23
n17:0	4.07	1.50	0.36	0.45	1.30	0.38	1.23	0.63	1.20	1.98	1.87	3.23	0.27	0.00	5.13
n18:0	18.92	4.25	0.88	2.37	6.29	1.00	4.91	1.95	3.50	10.35	3.67	4.32	0.67	2.28	4.22
n19:0	3.38	1.28	0.24	0.38	0.90	0.41	1.07	0.40	1.13	1.62	1.55	4.01	0.78	2.44	3.91
n20:0	15.79	3.95	0.97	1.95	3.84	1.14	4.74	1.46	3.54	4.16	3.60	4.92	1.06	3.34	3.58
n21:0	2.15	0.84	0.29	0.42	0.66	0.31	0.85	0.33	0.91	1.74	1.30	4.60	1.56	3.80	4.08
n22:0	17.42	5.01	1.13	2.30	4.41	1.50	5.77	1.61	4.02	7.45	4.64	5.36	0.75	2.55	1.55
n23:0	1.79	0.62	0.17	0.31	0.80	0.27	0.60	0.27	0.72	1.65	1.02	3.08	0.59	2.11	1.27
n24:0	9.17	2.71	0.58	1.03	2.95	0.94	2.45	1.18	2.42	6.66	2.51	3.69	0.38	1.37	0.00
n25:0	1.38	0.44	0.00	0.15	0.69	0.14	0.28	0.28	0.37	1.34	0.84	2.54	0.36	1.51	0.00
n26:0	4.92	1.28	0.00	0.32	1.84	0.38	0.60	0.53	1.11	5.66	0.96	1.17	0.00	0.50	0.00
n27:0	1.46	0.00	0.00	0.00	0.56	0.00	0.00	0.18	0.00	1.83	0.73	1.39	0.00	1.37	0.00
n28:0	3.11	0.00	0.00	0.00	1.09	0.00	0.00	0.23	0.46	3.99	0.54	0.57	0.00	0.00	0.00
n29:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n30:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	186.90	72.80	20.47	26.19	91.62	17.97	47.89	30.35	46.76	81.02	56.01	96.60	17.33	62.40	141.16
≤ C12	65.51	33.93	13.34	12.37	50.69	8.86	16.70	16.06	20.56	17.96	22.67	37.65	10.68	36.57	82.75
≥ C13	121.39	38.87	7.13	13.82	40.93	9.11	31.19	14.28	26.20	63.06	33.34	58.95	6.65	25.83	58.41

Table XIII. Abondances exprimées en [ $\mu\text{g/g}$  d'échantillon sec] des acides non-substitués libres et liés dans les algues et les plantes.

Nb. de C	Algues		Plantes	
	Libres	Liés	Libres	Liés
n8:0	0.00	0.55	0.00	0.32
n9:0	1.10	1.05	0.00	0.69
n10:0	0.16	2.37	0.00	0.51
n11:0	0.00	1.37	0.00	0.00
n12:0	4.04	10.26	3.56	1.52
i13:0	0.35	1.10	0.00	0.00
ai13:0	0.34	2.56	0.00	0.00
n13:0	0.59	3.28	0.61	0.00
i14:0	5.98	5.10	0.00	0.00
14:1	4.81	1.39	0.00	0.00
n14:0	59.24	52.24	24.15	14.91
i15:0	11.92	7.85	0.68	0.89
ai15:0	12.30	7.04	1.51	0.37
n15:0	7.07	3.25	11.27	7.73
i16:0	6.04	2.34	0.68	0.65
16:3	0.00	0.00	36.07	0.00
16:2	9.69	0.00	0.67	0.00
16:1	246.97	2.64	0.00	0.00
16:1	0.25	19.97	7.56	0.81
n16:0	336.26	522.16	330.79	248.75
i17:0	5.72	4.61	2.30	1.65
ai17:0	4.42	2.93	6.44	3.37
n17:0	7.16	8.05	9.48	5.19
18:4	0.00	0.00	15.32	0.00
18:3	36.16	0.00	604.47	0.00
18:2	66.30	1.42	445.27	24.88
18:1	38.22	7.74	0.00	17.74
18:1	65.42	21.47	60.45	21.06
n18:0	59.64	70.29	110.22	67.66
20:3	4.54	0.00	0.00	0.00
20:2	34.25	0.00	1.94	3.37
20:1	1.97	1.04	0.00	2.02
20:1	0.00	2.13	5.07	1.97
n20:0	8.41	13.09	31.84	10.91
n21:0	2.29	3.94	4.38	3.75
22:1	0.00	0.00	4.95	0.00
22:1	29.99	1.97	3.26	1.46
n22:0	136.42	76.44	66.91	22.89
23:1	0.00	0.00	1.05	0.00
n23:0	7.73	4.94	11.42	6.30
24:1	1.76	0.47	1.43	0.66
n24:0	109.82	22.02	88.31	19.07
n25:0	1.26	0.22	17.59	3.35
26:1	0.00	0.00	0.25	0.00
n26:0	5.38	0.72	145.27	7.28
n27:0	0.26	0.00	2.56	0.13
n28:0	1.65	0.39	97.76	4.53
n29:0	0.25	0.00	2.31	0.17
n30:0	0.46	0.00	60.94	2.37
n31:0	0.00	0.00	0.00	0.00
n32:0	0.00	0.00	12.36	0.42

n33:0	0.00	0.00	0.00	0.00
n34:0	0.00	0.00	2.11	0.00
Total	1336.62	890.39	2233.22	509.34
BA	47.09	33.52	11.61	6.93
LFA	475.27	674.87	490.08	347.28
HFA	273.93	121.74	543.77	81.16
BA/LFA	0.10	0.05	0.02	0.02
LFA/HFA	1.74	5.54	0.90	4.28
LS	395.90	592.45	441.01	316.42
LU	463.02	53.24	1169.81	64.49
LU/LS	1.17	1.00	2.65	0.20
HU	72.52	5.62	17.95	9.48
HU/HFA	0.26	0.05	0.03	0.12

Table XIV. Abondances exprimées en [ $\mu\text{g/g}$  d'échantillon sec, alpha, oméga et oméga-1] des acides  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\omega$ -, et ( $\omega$ -1)-hydroxylés et des diacides libres dans les algues et les plantes.

Nb. de C	Algues				Plantes				
	$\alpha$ [alpha]	$\beta$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\omega$ [oméga]	Diacide [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\alpha$ [alpha]	$\beta$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\omega$ [oméga]	Diacide [ $\mu\text{g/g}$ ]	( $\omega$ -1) [oméga-1]
n8:0	0.00	0.00	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n9:0	0.04	0.34	0.00	1.90	0.00	0.00	0.00	2.61	0.00
n10:0	0.04	1.55	0.00	0.00	0.04	0.15	0.00	0.00	0.00
n11:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n12:0	0.04	1.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n14:0	0.12	0.63	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
i15:0	0.08	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai15:0	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n15:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.43	1.18	2.05	0.00	2.84	0.43	1.50	0.83	0.00
i17:0	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai17:0	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n17:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
n18:0	0.04	0.11	0.00	0.00	0.13	0.18	0.00	3.35	0.00
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.39	0.00
n20:0	0.08	0.00	0.87	0.00	1.38	0.72	0.59	0.61	0.49
n21:0	0.05	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.50	0.16	1.68	0.00	3.40	0.31	1.60	0.81	1.33
n23:0	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19	0.00	0.00	0.00	0.00
n24:0	0.70	0.22	1.33	0.00	8.74	0.50	1.53	0.98	1.42
n25:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.13	0.00	0.00	0.00
n26:0	0.08	0.21	0.00	0.00	0.76	0.58	0.51	3.03	1.46
n27:0	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
n28:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.71	0.00	2.81	0.00
Total	2.26	6.59	8.89	1.90	19.47	3.99	5.73	15.41	4.70

Table XV. Abondances exprimées en [ $\mu\text{g/g}$  d'échantillon sec, alpha et oméga] des acides  $\beta$ -,  $\alpha$ - et  $\omega$ -hydroxylés et des diacides liés dans les algues et les plantes.

Nb. de C	Algues				Plantes			
	$\alpha$ [alpha]	$\beta$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\omega$ [oméga]	Diacide [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\alpha$ [alpha]	$\beta$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	$\omega$ [oméga]	Diacide [ $\mu\text{g/g}$ ]
n6:0	0.00	0.00	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n7:0	0.00	0.00	2.04	0.00	0.00	0.00	10.33	0.00
n8:0	1.25	3.56	5.52	0.00	0.00	0.00	7.56	0.00
n9:0	0.53	0.23	2.06	13.95	0.00	0.00	11.17	17.88
n10:0	0.29	7.87	0.00	13.27	0.00	0.72	0.00	26.57
n11:0	0.00	0.00	0.00	30.94	0.00	0.00	0.00	3.88
n12:0	0.23	7.24	0.00	8.81	0.19	0.78	0.00	3.07
i13:0	0.00	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai13:0	0.00	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n13:0	0.00	1.29	0.00	5.77	0.00	0.00	0.00	0.84
n14:0	0.21	34.97	0.00	1.65	0.00	1.93	0.00	0.00
i15:0	0.20	7.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai15:0	0.17	4.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n15:0	0.06	1.58	0.00	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00
i16:0	0.12	2.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n16:0	0.35	35.08	2.64	3.23	0.56	0.94	45.63	33.68
b17:0	0.00	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
i17:0	0.08	10.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ai17:0	0.00	2.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n17:0	0.00	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.47
n18:0	0.06	4.94	0.49	0.98	0.08	0.28	6.23	6.42
n19:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n20:0	0.04	0.50	0.70	0.88	0.14	0.21	5.31	1.61
n21:0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n22:0	0.08	0.26	1.26	0.81	0.58	0.45	31.40	21.47
n23:0	0.05	0.00	0.00	0.00	0.27	0.33	0.00	0.00
n24:0	0.11	0.10	0.70	0.00	1.45	2.32	19.02	12.33
n25:0	0.00	0.02	0.00	0.00	0.17	0.89	0.00	0.00
n26:0	0.01	0.00	0.00	0.00	0.23	2.18	1.39	0.00
Total	3.85	131.62	16.85	82.50	3.68	11.04	138.04	128.25

Table XVI. Composition (%) isomérique de l'acide dihydroxyhexadécanoïque (m,16-diOH(diTMS) C<sub>16:0</sub> où m = 8, 9 et 10) et de l'acide hydroxy- $\alpha,\omega$ -dicarboxyhexadécanoïque (m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C<sub>16:0</sub> où m = 7 et 8) dans la carotte, les algues et les plantes.

Niveau [cm]	m-diOH(diTMS)-C <sub>16:0</sub>			m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>16:0</sub>	
	8,16-diOH	9,16-diOH	10,16-diOH	7-OH	8-OH
2	21	33	46	28	72
5	20	30	50	29	71
9	18	28	54	28	72
15	20	30	49	31	69
21	26	33	41	32	68
27	20	30	49	30	70
33	20	32	49	31	69
39	19	29	52	29	70
45	21	30	50	28	72
51	22	37	41	21	79
87	19	29	52	30	70
132	16	34	50	27	73
177	13	36	51	33	67
222	13	40	48	34	66
245	13	40	48	32	68
Plantes	20	27	53	37	63
Algues	17	32	52	29	71

Table XVII. Abondances relatives exprimées en unités arbitraires (les facteurs de réponse n'ont pas été calculées par rapport à l'acide non-substitué n-C<sub>19:0</sub>, voir la quantification dans le chapitre 3) de trois acides benzoïques, d'un acide dihydroxylé, d'un m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxyacide et de l'acide bishomohopanoïque C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> présents dans les sédiments de Cadagno.

Composé	Forme	Niveau [cm]														
		2	5	9	15	21	27	33	39	45	51	87	132	177	222	245
Benzoate, 4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	Liée	17.25	7.99	6.92	3.60	56.54	7.44	10.65	12.34	10.44	7.56	10.92	10.19	13.62	25.11	73.50
Benzoate, 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	Liée	19.61	10.34	9.37	6.67	50.44	7.36	13.69	13.90	12.64	10.81	14.11	15.32	17.50	27.62	99.82
Benzoate 3,5-diméthoxy-4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle	Liée	6.73	2.99	2.30	1.29	11.24	2.48	4.43	4.59	5.27	2.62	6.17	6.13	6.43	7.58	18.11
m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C <sub>16:0</sub> où m = 7 et 8	Liée	20.53	6.64	1.91	1.94	13.68	1.99	4.46	2.84	3.66	48.65	3.74	6.11	3.49	7.81	17.58
m,16-diOH(diTMS) C <sub>16:0</sub> où m = 8, 9 et 10	Liée	20.35	9.78	4.23	3.00	7.07	4.13	6.91	3.36	7.09	38.75	6.60	11.72	7.56	16.39	40.19
Acide bishomohopanoïque	Libre	5.04	0.80	0.48	0.58	0.39	2.21	1.29	1.80	1.06	3.45	0.48	0.16	0.22	0.77	0.33
	Liée	0.96	0.00	0.00	0.11	0.09	0.44	0.22	0.16	0.37	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table XVIII. Abondances exprimées en [ppm] des acides non-substitués libres extraits avant et après désulfurisation du sédiment de surface et de la tranche 0-4 cm.

Nb. de C	0-4 cm		Sédiment de surface	
	Avant désulf.	Après désulf.	Avant désulf.	Après désulf.
n12:0	3.26	7.65	3.37	7.49
i13:0	0.08	0.38	0.06	0.00
ai13:0	0.16	0.43	0.18	0.00
n13:0	0.25	1.05	0.18	0.52
i14:0	0.61	2.31	0.77	1.29
n14:0	21.89	63.47	10.66	19.19
i15:0	2.29	8.96	2.14	4.03
ai15:0	4.09	13.65	5.59	6.57
n15:0	1.46	8.56	1.54	2.48
i16:0	1.34	2.12	0.83	1.19
16:2	0.51	0.00	0.00	0.00
16:1	49.71	0.00	0.00	0.00
16:1	1.97	0.00	2.37	0.00
n16:0	70.78	271.07	32.70	56.24
i17:0	0.47	5.24	0.46	1.22
ai17:0	1.30	5.80	1.31	1.43
n17:0	1.14	9.47	1.36	2.32
i18:0	1.14	2.48	0.00	0.00
18:3	1.14	0.00	0.00	0.00
18:2	5.85	0.00	0.97	0.00
18:1	22.45	0.00	7.19	0.00
18:1	7.78	0.00	3.15	1.84
n18:0	25.46	216.53	27.55	60.42
20:1	0.76	0.00	0.00	0.00
20:1	0.16	0.00	1.59	0.00
n20:0	6.16	53.55	3.78	10.75
n21:0	1.34	6.63	0.78	1.27
22:1	1.34	0.00	0.28	0.00
n22:0	19.68	85.45	10.41	18.81
n23:0	6.14	31.40	3.31	5.81
24:1	0.00	0.00	0.07	0.00
24:1	5.87	0.00	0.06	0.00
n24:0	33.29	150.25	16.89	33.59
n25:0	5.67	30.08	2.53	5.85
i26:0	0.39	0.00	0.00	0.00
26:1	2.74	0.00	1.72	0.00
n26:0	31.71	138.68	10.99	29.45
n27:0	3.19	16.69	1.12	2.82
28:1	0.00	0.00	0.12	0.00
28:1	2.11	0.00	0.15	0.00
n28:0	24.20	120.83	6.91	20.90
n29:0	2.24	10.51	0.60	1.74
30:1	2.63	0.00	0.24	0.00
n30:0	6.79	47.27	2.59	7.79
n31:0	0.94	3.01	0.18	0.60
n32:0	2.59	10.31	0.59	2.06
Total	385.09	1323.85	167.28	307.66
Total - Σinsaturés	280.08	1218.85	149.37	289.75

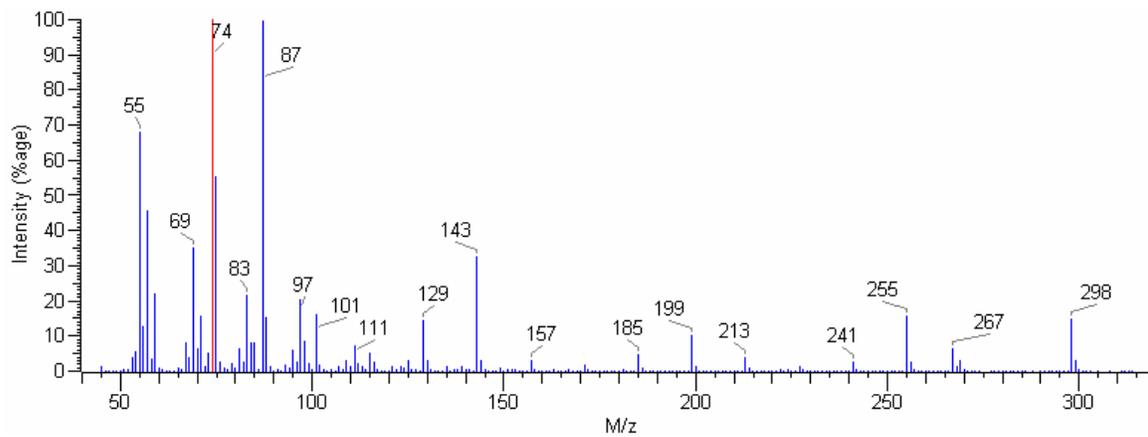
Table XIX. Incorporation du deutérium lors de la désulfurisation du sédiment de surface de Cadagno par  $\text{NaDB}_4/\text{MeOD}$ .  $A(M+n)/A(M)$  ( $n$  = nombre de deutériums incorporés) représente le rapport: surface du pic (M+n) sur surface du pic (M) (seulement les rapports  $> 0.1$  ont été rapportés).

Nb. de C	$m/z$	$A(M+n)/A(M)$
n16:0	270	
M+2	272	0.27
i17:0	284	
M+2	286	0.54
n17:0	284	
M+2	286	0.30
n18:0	298	
M+1	299	0.24
M+2	300	1.22
M+3	301	0.51
M+4	302	0.37
M+5	303	0.21
M+6	304	0.18
M+7	305	0.11
n20:0	326	
M+2	328	0.14
n24:0	382	
M+1	383	0.13
n26:0	410	
M+2	412	0.12
n30:0	466	.
M+2	468	0.11

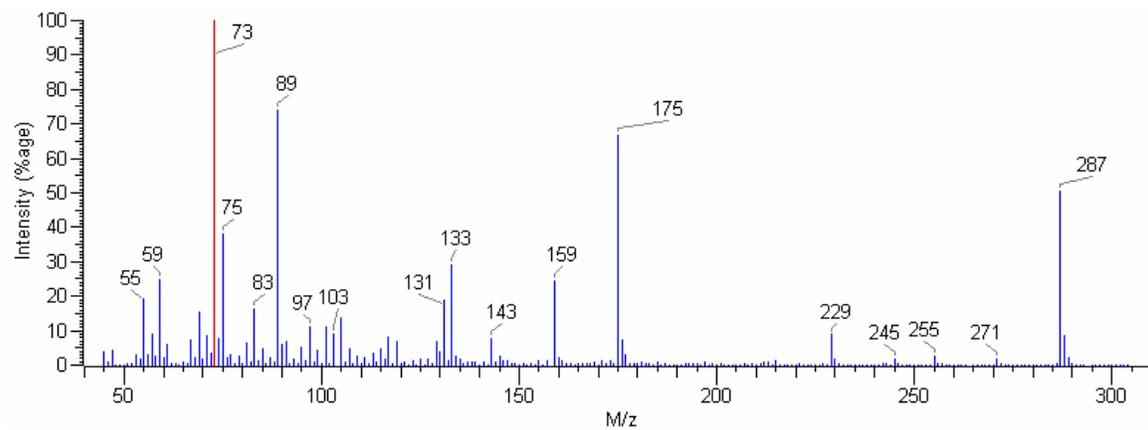
## Annexe 4: SPECTRES DE MASSE DES ACIDES GRAS

Spectres de masse obtenus par impact électronique (70 eV) des esters d'acides gras identifiés dans les sédiments du lac Cadagno:

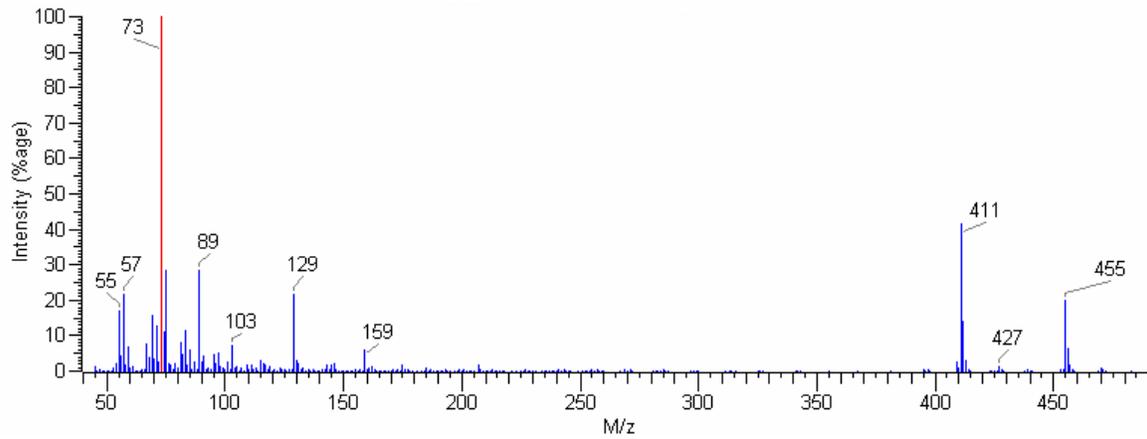
**Spectre 1:** Ester méthylique de l'acide octadécanoïque (**n-C<sub>18:0</sub>**) *MM* = 298



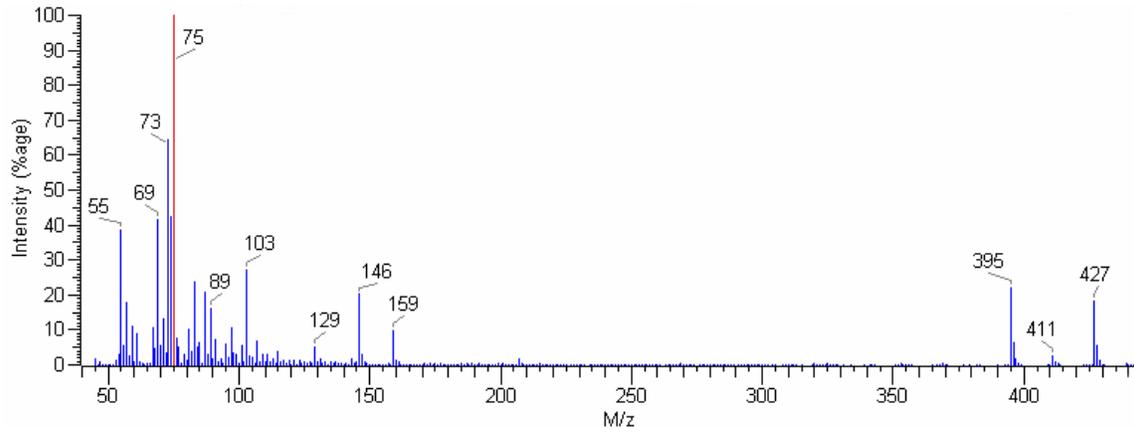
**Spectre 2:**  $\beta$ -triméthylsilyloxydodécanoate de méthyle ( **$\beta$ -C<sub>12:0</sub>**) *MM* = 302



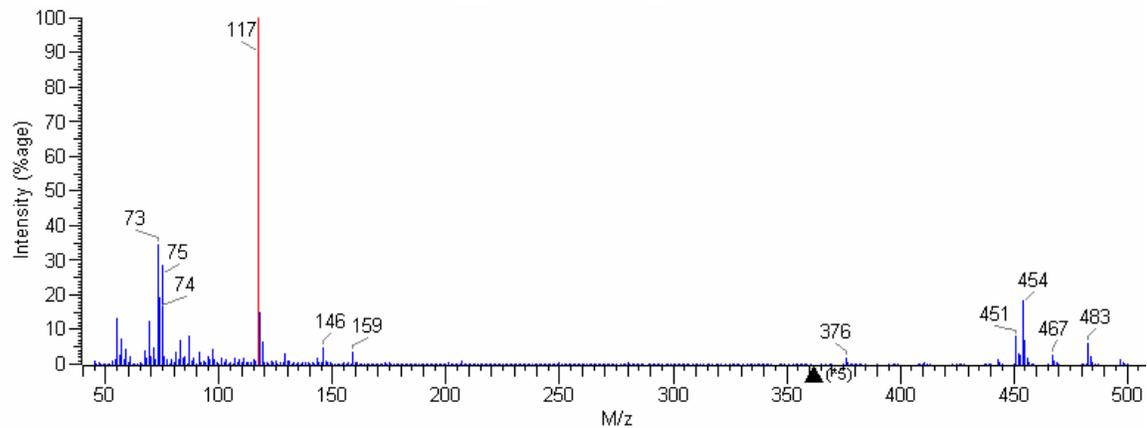
**Spectre 3:**  $\alpha$ -triméthylsilyloxytétracosanoate de méthyle ( $\alpha$ -C<sub>24:0</sub>) MM = 470



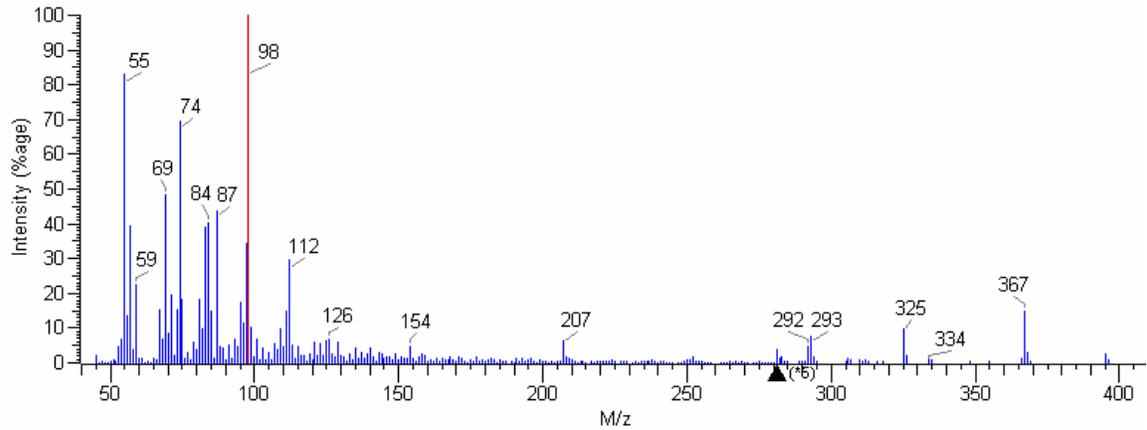
**Spectre 4:**  $\omega$ -triméthylsilyloxydocosanoate de méthyle ( $\omega$ -C<sub>22:0</sub>) MM = 442



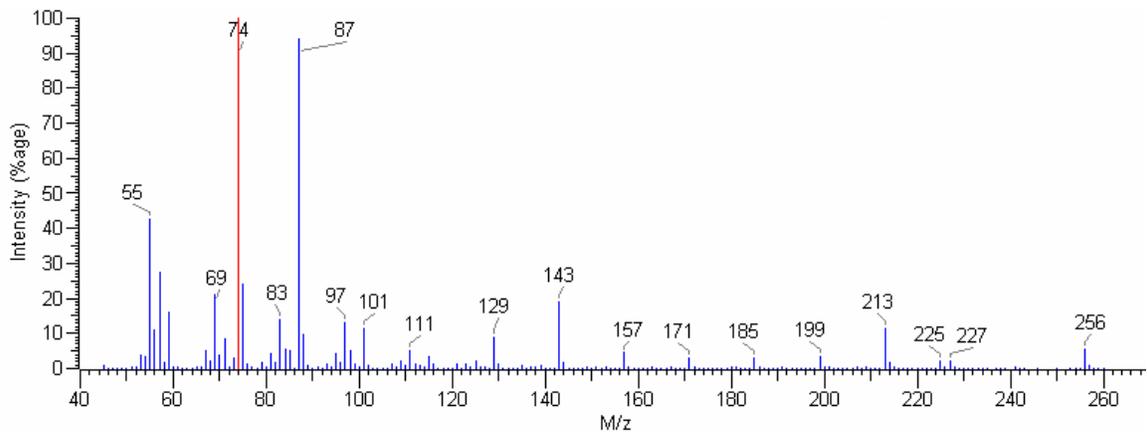
**Spectre 5:** ( $\omega$ -1)-triméthylsilyloxyhexacosanoate de méthyle ( $(\omega$ -1)-C<sub>26:0</sub>) MM = 498



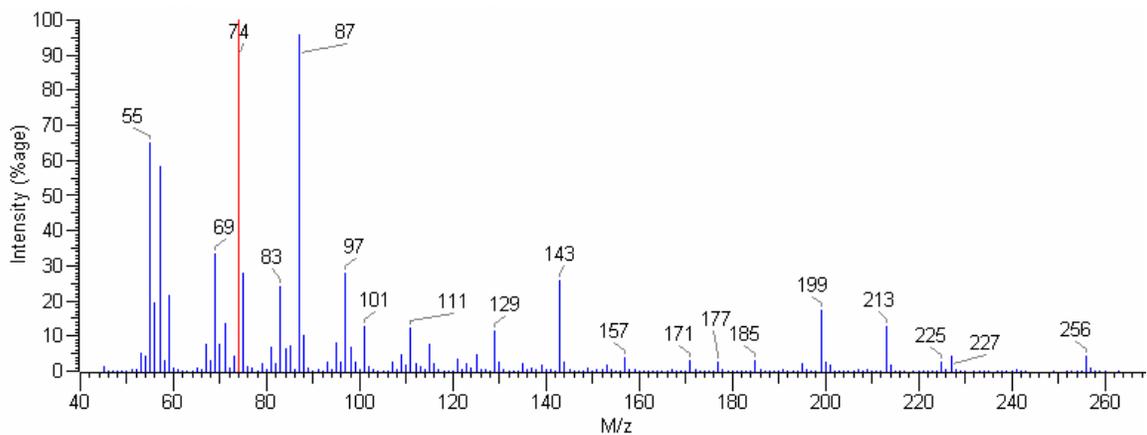
**Spectre 6:** Ester diméthylique de l'acide docosanedioïque ( $\alpha,\omega$ -dicarboxy  $C_{22:0}$ )  $MM = 398$



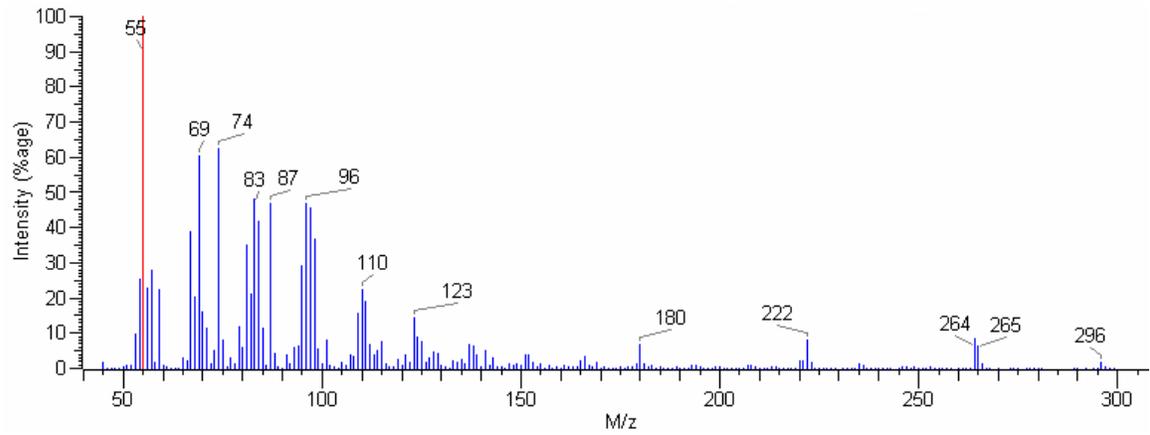
**Spectre 7:** 13-méthyltetradécanoate de méthyle ( $i$ - $C_{15:0}$ )  $MM = 256$



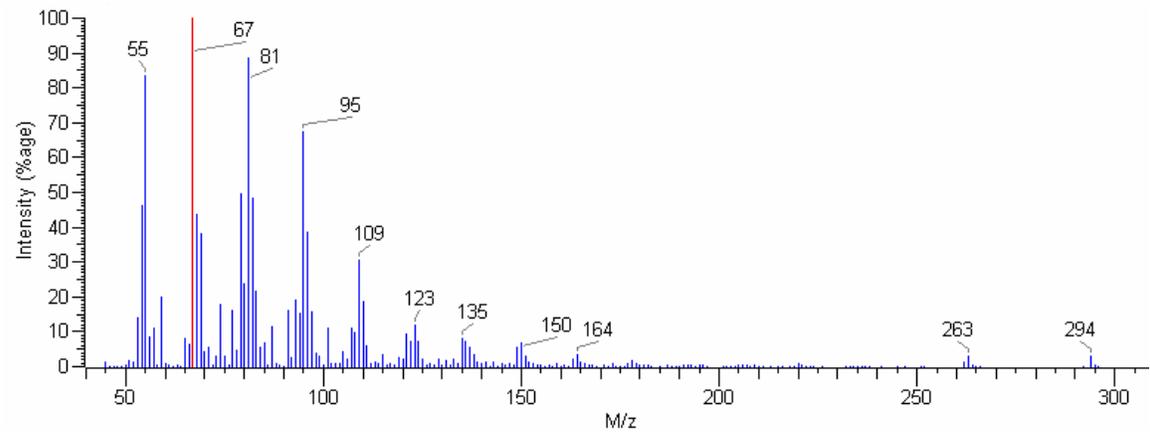
**Spectre 8:** 12-méthyltetradécanoate de méthyle ( $ai$ - $C_{15:0}$ )  $MM = 256$



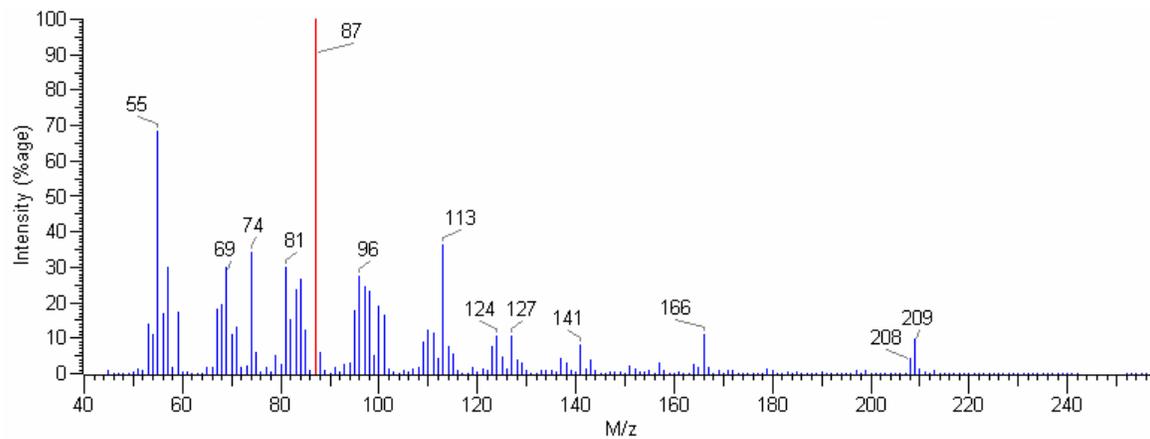
**Spectre 9:** Ester méthylique de l'acide oléique (**n-C<sub>18:1</sub>**) *MM* = 296



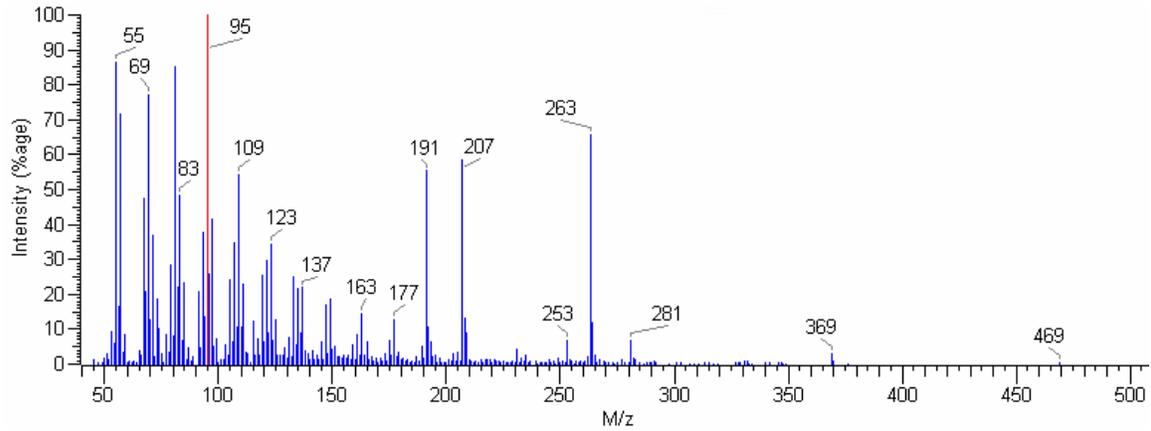
**Spectre 10:** Ester méthylique de l'acide linoléique (**n-C<sub>18:2</sub>**) *MM* = 294



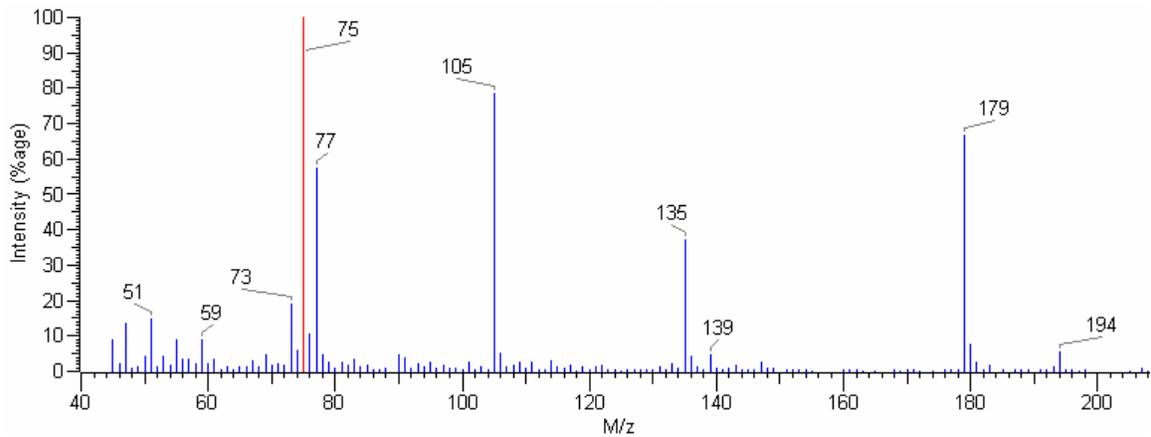
**Spectre 11:** Tetradéc-2-énoate de méthyle ( **$\alpha,\beta$ -nC<sub>14:1</sub>**) *MM* = 240



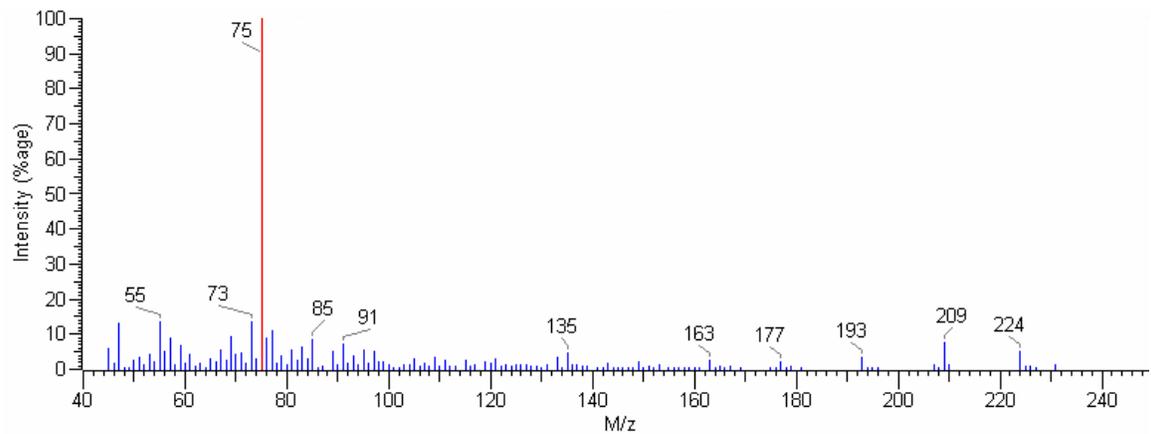
**Spectre 12:** Ester méthylique de l'acide 17 $\beta$ ,21 $\beta$ (H)-bishomohopanoïque *MM* = 484



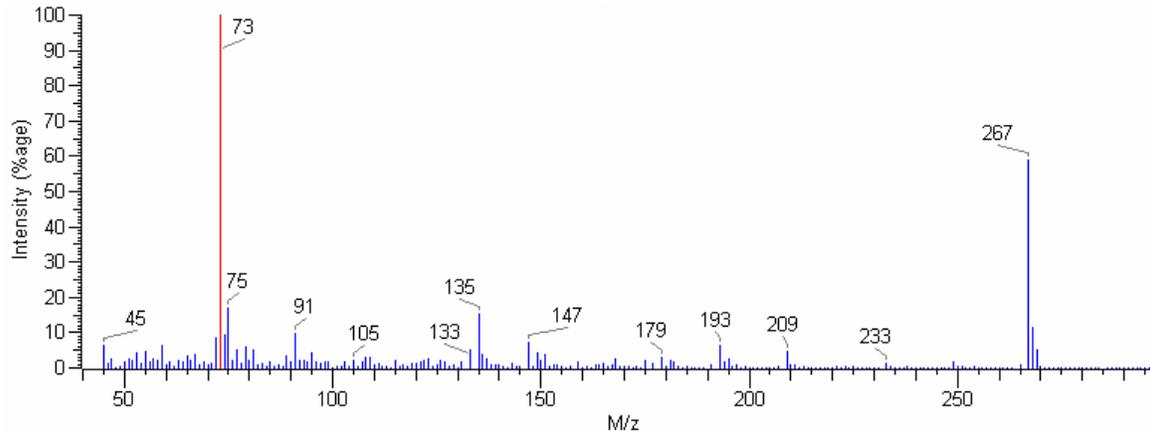
**Spectre 13:** Benzoate de triméthylsilyle *MM* = 194



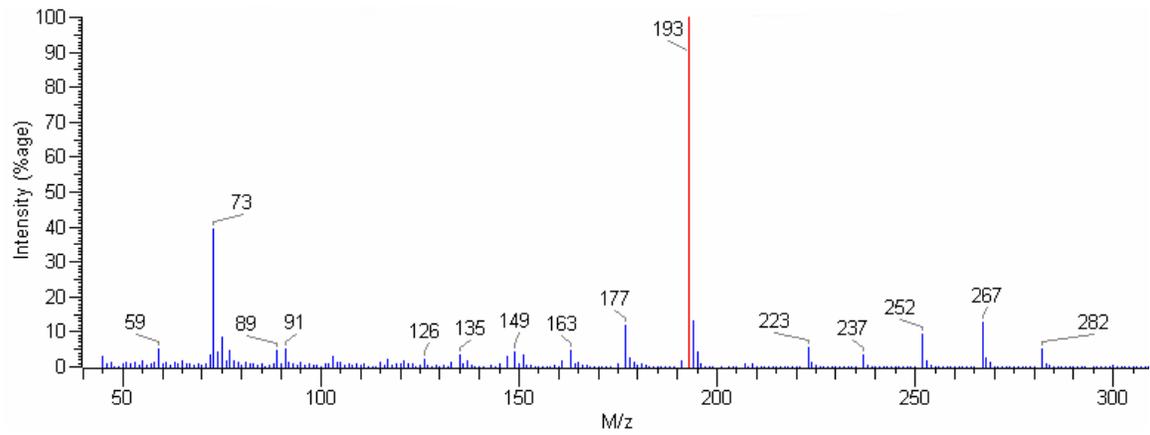
**Spectre 14:** Benzoate, 4-(triméthylsilyloxy)-, de méthyle *MM* = 224



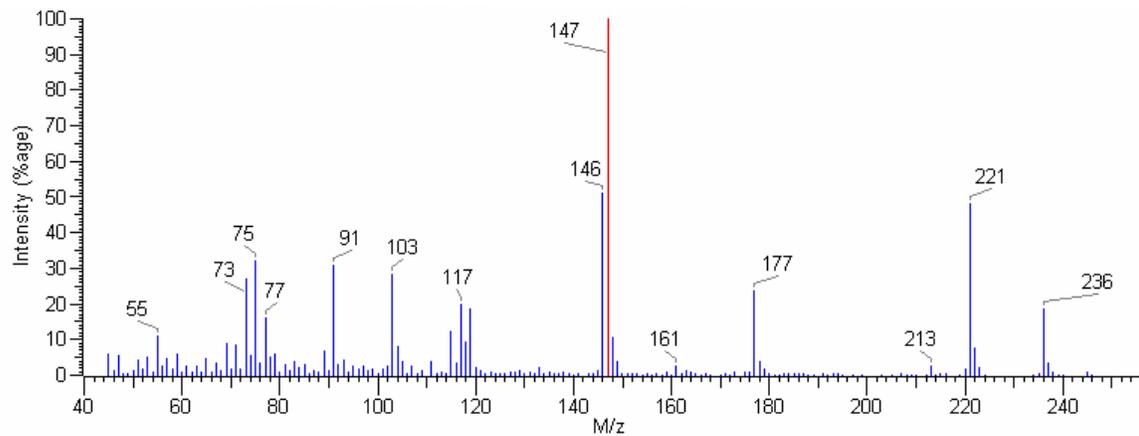
**Spectre 15:** Benzoate, 2-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle  $MM = 282$



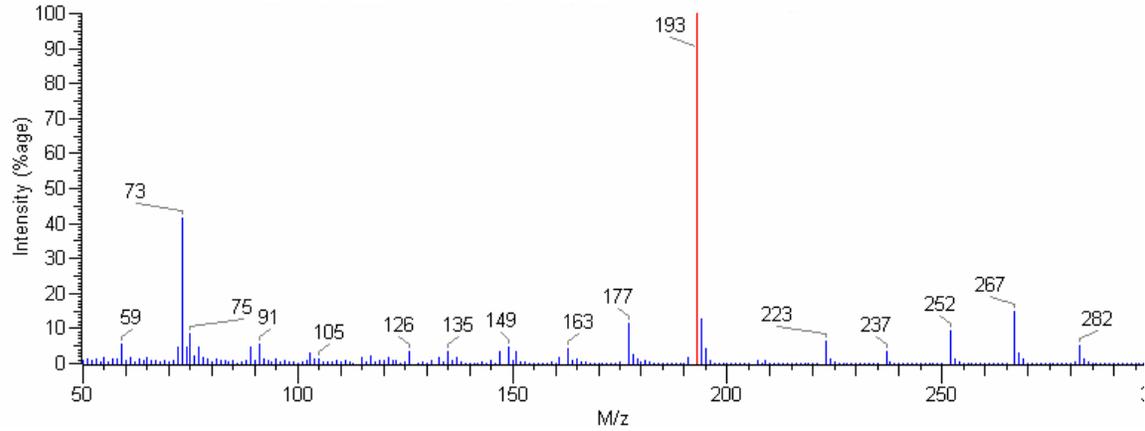
**Spectre 16:** Benzoate, 3-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle  $MM = 282$



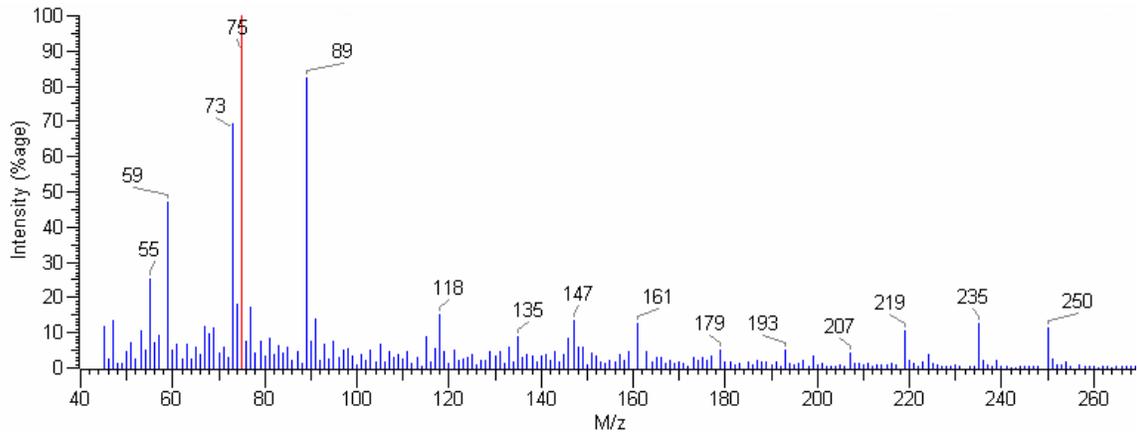
**Spectre 17:** Benzoate, x,y,z-triméthyle-, de triméthylsilyle  $MM = 236$



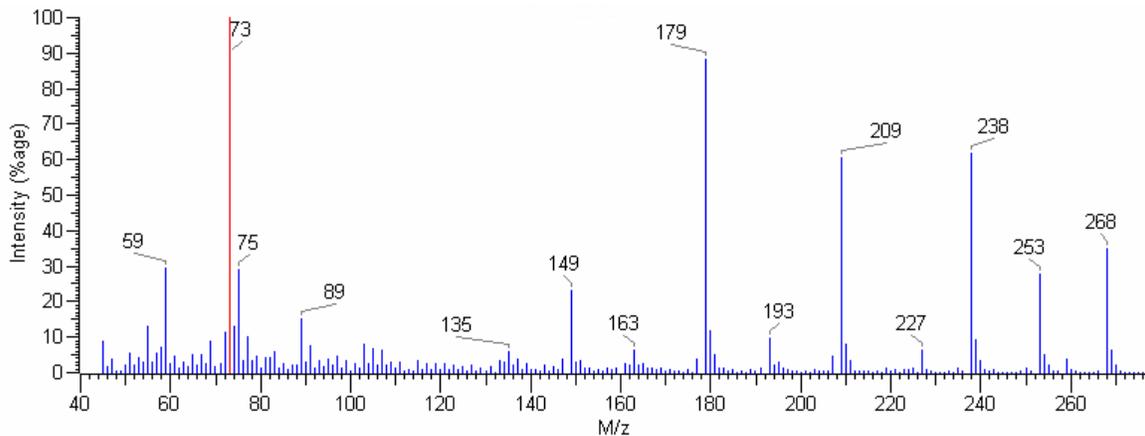
**Spectre 18:** Benzoate, 4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle  $MM = 282$



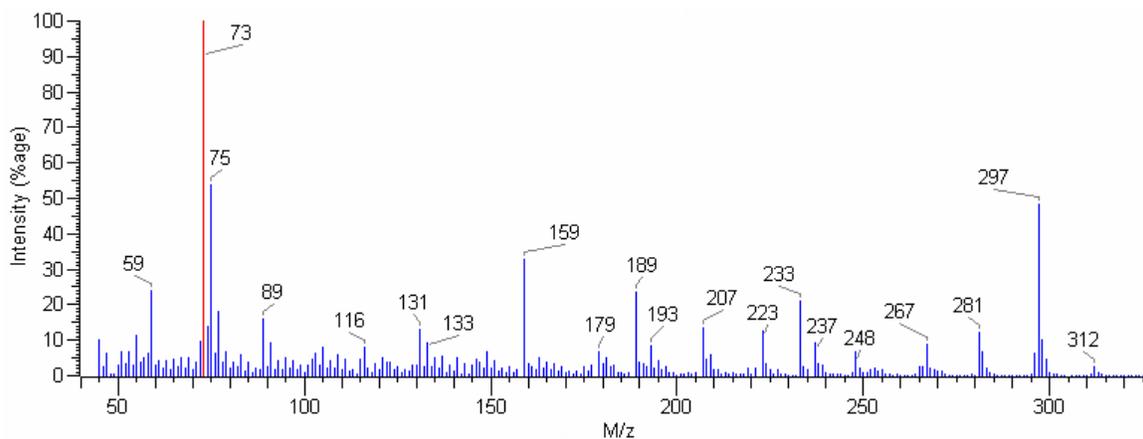
**Spectre 19:** Ester méthylique de l'acide cinnamique 2-(triméthylsilyloxy)  $MM = 250$



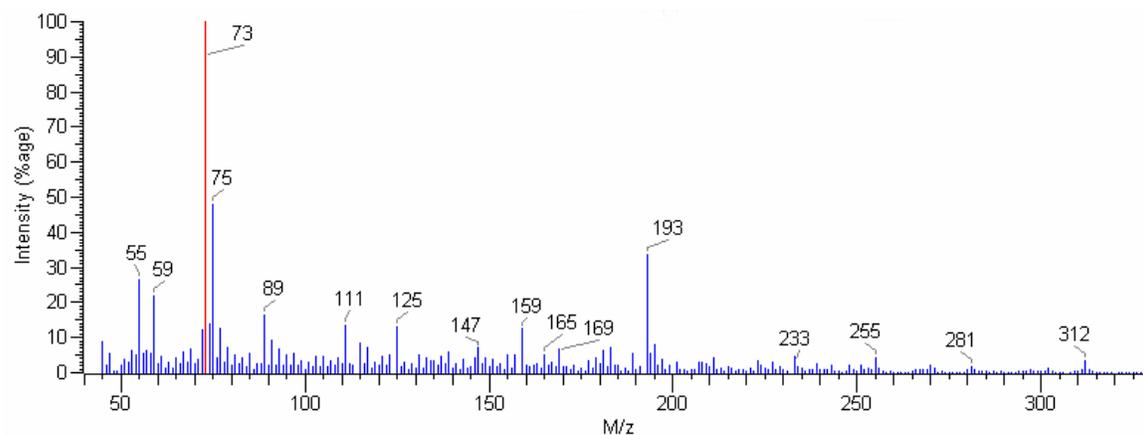
**Spectre 20:** Ester méthylique de l'acide benzèneacétique 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)  $MM = 268$



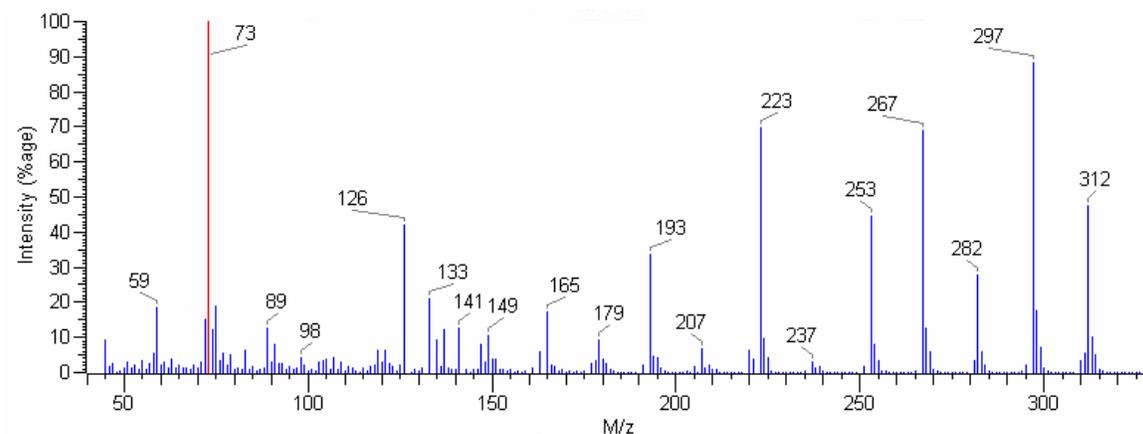
**Spectre 21:** Benzoate, 2,4-bis(triméthylsilyloxy)-, de méthyle  $MM = 312$



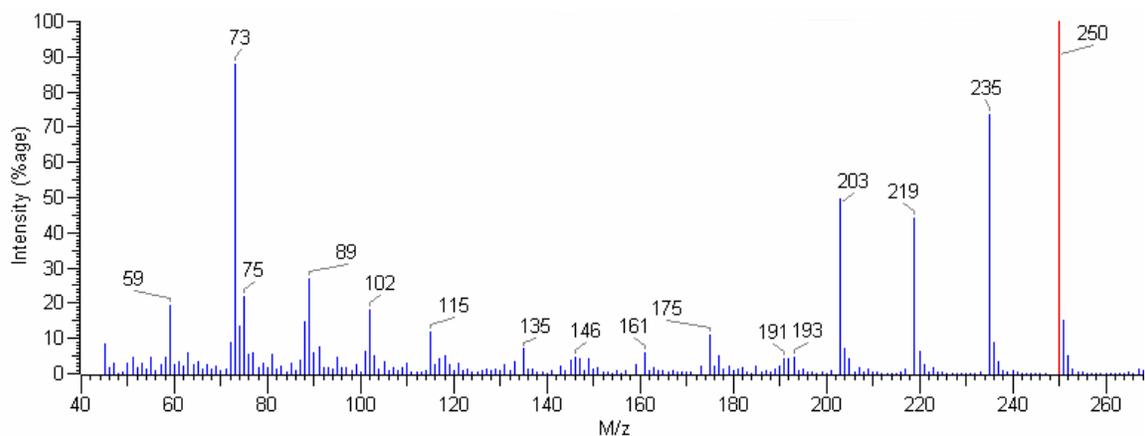
**Spectre 22:** Benzoate, 3,4-bis(triméthylsilyloxy)-, de méthyle  $MM = 312$



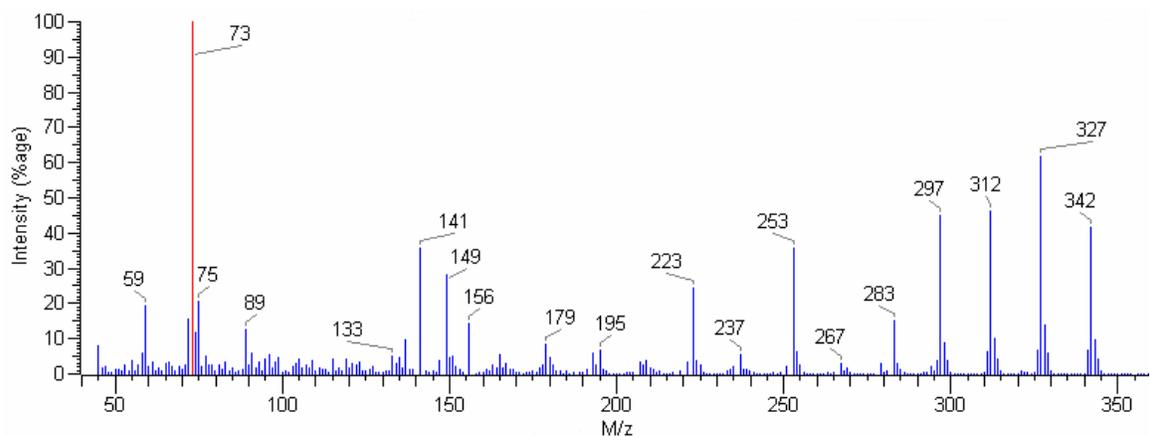
**Spectre 23:** Benzoate, 3-méthoxy-4-(triméthylsilyloxy)-, de triméthylsilyle  $MM = 312$



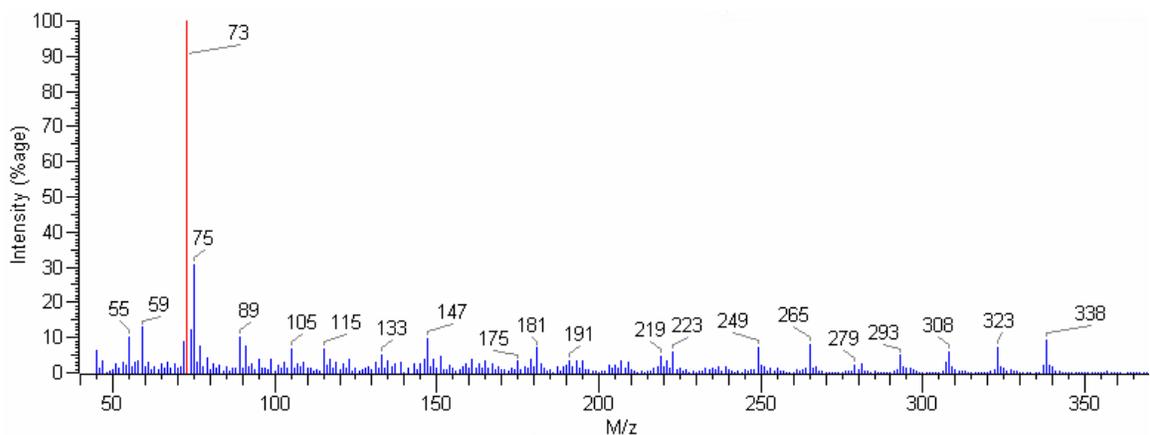
**Spectre 24:** Ester méthylique de l'acide cinnamique 4-(triméthylsilyloxy)  $MM = 250$



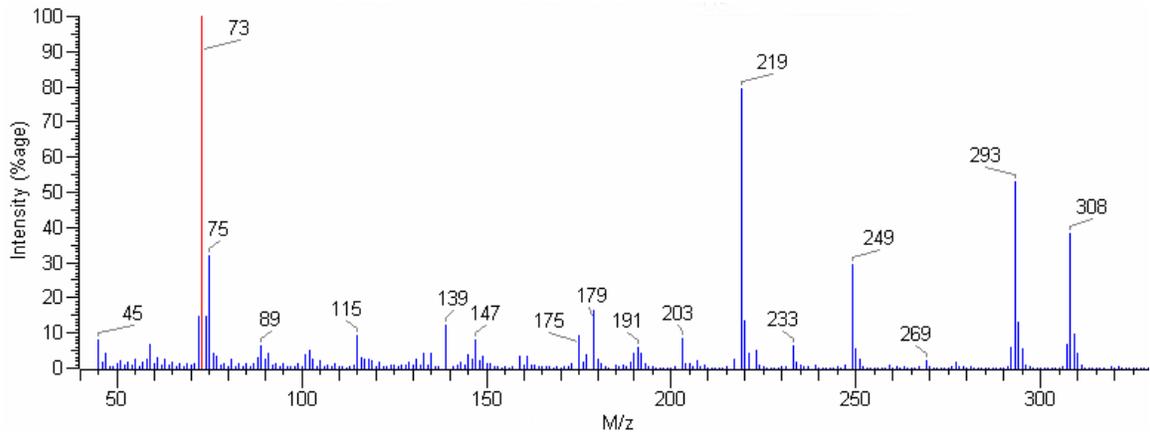
**Spectre 25:** Benzoate, 3,5-diméthoxy-4-(triméthylsilyloxy), de triméthylsilyle  $MM = 342$



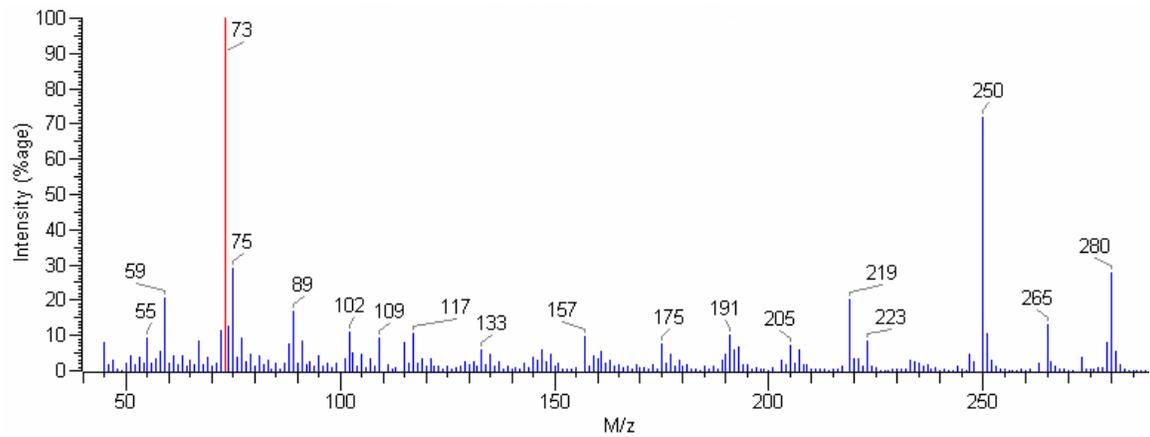
**Spectre 26:** Ester triméthylsilylique de l'acide cinnamique 4-méthoxy-3-(triméthylsilyloxy)  $MM = 338$



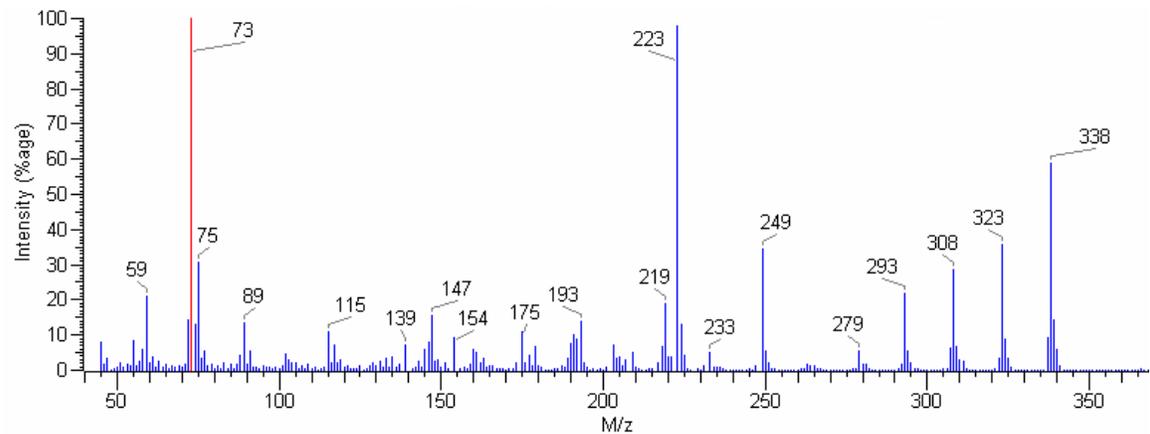
**Spectre 27:** Ester triméthylsilylique de l'acide cinnamique 4-(triméthylsiloxy)  $MM = 308$



**Spectre 28:** Ester méthylique de l'acide cinnamique 3-méthoxy-4-(triméthylsiloxy)  $MM = 280$

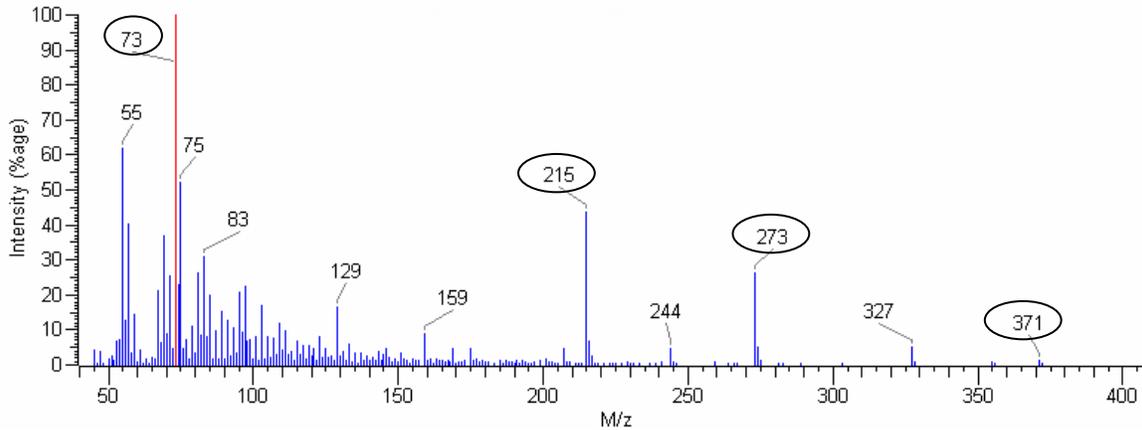


**Spectre 29:** Ester triméthylsilylique de l'acide férulique triméthylsiloxy  $MM = 338$

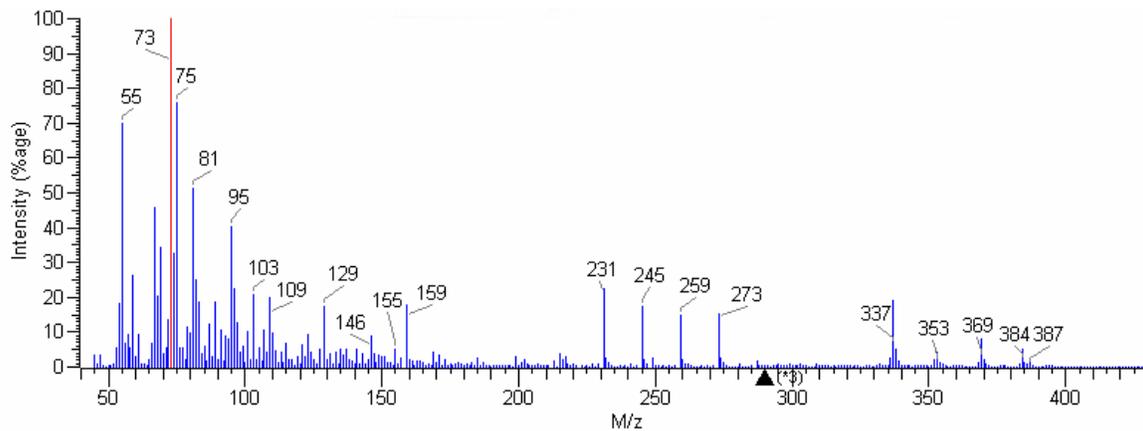


**Spectre 30:** Ester méthylique de l'acide 10-hydroxy octadécanoïque triméthylsiloxy (**10-OH(TMS)-nC<sub>18:0</sub> FAME**) *MM* = 386

*Note:* Le spectre de masse de cet acide, dont les ions caractéristiques sont encerclés, est légèrement contaminé par celui de  $\beta$ -C<sub>18:0</sub> qui coélué avec cet acide.



**Spectre 31:** Ester diméthylique de l'acide m-hydroxyhexadécane-1,16-dioïque où m = 7 et 8 (**m-OH(TMS)- $\alpha,\omega$ -dicarboxy C<sub>16:0</sub>**) *MM* = 402



**Spectre 32:** Ester méthylique de l'acide m,16-dihydroxyhexadécanoïque où m = 8, 9 et 10 (**m,16-diOH(diTMS)-C<sub>16:0</sub>**) *MM* = 446

