1115

UNIVERSITE DE NEUCHATEL FACULTE DES SCIENCES

CARACTERISATION ET SIGNIFICATION GEOCHIMIQUE DES ALCOOLS LIBRES, ESTERIFIES ET NON ESTERIFIES, DANS LE SEDIMENT DU LAC DE NEUCHATEL. COMPARAISON AVEC DES TRACEURS ORGANIQUES D'ORIGINE SYNTHETIQUE ET DES TRACEURS INORGANIQUES.

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

André Pittet

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

LABORATOIRE DE GEOCHIMIE

INSTITUT DE GEOLOGIE

JANVIER 1990

UNIVERSITE DE NEUCHATEL FACULTE DES SCIENCES

CARACTERISATION ET SIGNIFICATION GEOCHIMIQUE DES ALCOOLS LIBRES, ESTERIFIES ET NON ESTERIFIES, DANS LE SEDIMENT DU LAC DE NEUCHATEL. COMPARAISON AVEC DES TRACEURS ORGANIQUES D'ORIGINE SYNTHETIQUE ET DES TRACEURS INORGANIQUES.

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

André Pittet

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

LABORATOIRE DE GEOCHIMIE

INSTITUT DE GEOLOGIE

JANVIER 1990

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Caractérisation et signification géochimique des alcools libres, estérifiés et non estérifiés, dans le sédiment du Lac de Neuchâtel. Comparaison avec des traceurs organiques d'origine synthétique et des traceurs inorganiques

de Monsieur André Pittet

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. les Professeurs B. Kubler et R. Tabacchi

et Mme M. Vandenbroucke (Paris)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 14 juin 1991

Le doyen:

Cl. Mermod

RESUME

L'analyse des alcools libres, esterifiés et non esterifiés, déposés dans le sédiment du lac de Neuchâtel est très intéressante, car la composition qualitative et quantitative de ces alcools renseigne sur l'origine soit autochtone (phyto- ou zoo-planctonique), soit terrestre (végétale ou humaine) du matériel organique lacustre. De plus, cette "empreinte organique" est encore décelable même après les nombreuses transformations biologiques et chimiques pouvant affecter le matériel organique sédimentaire.
La détermination de ces traceurs biologiques, ou biomarqueurs, dans l'ensemble du sédiment du lac de Neuchâtel par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse montre qu'une grande partie des alcools est d'origine autochtone planctonique, et que leur concentration est particulièrement importante dans la plaine bathyale et le haut-lac. La contribution en alcools d'origine allochtone n'est cependant pas nulle, et est reflètée notamment par la dispersion sédimentaire du coprostanol qui est avant tout un traceur d'origine humaine. Celui-ci présente de fortes concentrations dans des zones s'étendant devant les villes de Neuchâtel et Yverdon, et sa présence est liée aux rejets des eaux usées et des eaux traitées par les stations d'épuration.
La comparaison de la dispersion de ces biomarqueurs de type alcool avec des traceurs organiques allochtones d'origine synthétique (lindane, α-hexachlorocyclohexane, ..) et des traceurs allochtones inorganiques (phosphates, zinc) montre qu'il existe des différences notables dans les aires de déposition sédimentaire de ces produits. Nous en concluons que , si la matière particulaire fine peut s'associer aussi bien avec des organismes pathogènes, des métaux et des composés organiques, l'origine cependant dissemblable des différentes sources des marqueurs étudiés, ainsi que les constantes physico-chimiques différentes déterminant le type et la force de liaison de ces marqueurs avec d'autres produits organiques et inorganiques, contribuent à des dispersions sédimentaires distinctes dans le lac de Neuchâtel.

REMERCIEMENTS

Si ce travail a pu être mené à terme, il le doit à de nombreuses personnes que j'aimerais remercier ici, soit :

M. le Professeur B. Kübler , directeur de thèse, qui m'a proposé de faire partie de son équipe de recherche, et de devenir un "limnologue analyticien".Grâce à lui, des études pluridisciplinaires ont pu être entreprises qui permettent, avec l'analyse de nombreux paramètres bio-géo-chimiques, de mieux connaître le lac de Neuchâtel.

Mme M. Vandenbroucke, et M. le Professeur R. Tabacchi qui ont accepté de faire partie du jury de thèse. Leurs remarques et conseils m'ont été fort utiles pour corriger et améliorer ce travail.

Toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à résoudre les problèmes pratiques et théoriques qui se sont présentés lors de la réalisation de cette thèse, soit : G. Tsoupras, M. Wiedmann, R. Stettler, F. Crellier, A. Bapst, C. Beck, I. Huguenin, T. Adatte, G. Rumley, E. Zuur, P. Ruch, et tous ceux qui me pardonneront d'avoir oublié leurs noms !.

Le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique qui a soutenu financièrement ce travail (projets N° 2311-0.84 et suivants).

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION.....1

I.1. Composition, utilisation et transport de la matière organique dans le sédiment d'un lac.....1

A.Composition générale da la matière organique présente dans un sédiment lacustre.....1
B.Utilisation de composés organiques spécifiques comme biomarqueurs.....2
C.Composition de la matière organique, dite polaire, dans le sédiment d'un lac.....2
D.Transport du matériel organique dans le sédiment d'un lac.....8

II. ECHANTILLONNAGE.....11

II.1. Le site d'échantillonnage : le lac de Neuchâtel.....11

II.2. Les points d'échantillonnage.....11

III. LES CONSTITUANTS ORGANIQUES A FONCTION ALCOOL DANS LE SEDIMENT DU LAC DE NEUCHATEL.....14

III.1.Extraction.....14

III.2.Analyse en chromatographie en phase gazeuse.....15

A.Analyse des alcools aliphatiques.....15
B.Analyse des stérols et triterpénols.....17
C.Calcul d'erreurs.....17

III.3.Analyse par spectrométrie de masse.....17

A.conditions d'analyse.....17

III.4.Résultats.....17

A.Identification des constituants à fonction alcool de la fraction polaire sédimentaire de l'échantillon L31.....17

B.Distribution de la concentration des différents alcools pour l'échantillon L31.....51

C.Signification des différents alcools détectés au point III.4.A. en tant que biomarqueurs.....53

C.1.Les alcools aliphatiques saturés et insaturés...53
C.2.Les stérols.....53
C.3.Les triterpénols et leurs dérivés.....62
C.4.Les rapports d'alcools.....64

D.Dosage de certains biomarqueurs importants dans l'ensemble des échantillons sédimentaires de surface prélevés dans le lac de Neuchâtel.....65
D.1.Le coprostanol.....65
D.2.Le diatomstérol.....79
D.3.Le β-sitostérol.....82
D.4.Le dinostérol.....82
D.5.Le cholestérol.....82
D.6.Le cholestanol.....86
D.7.Le diatomstanol.....86
D.8.Le β-sitostanol.....86
D.9.Le rapport C29/C27.....86
D.10.Le rapport des alcools aliphatiques linéaires saturés.....87
D.11.Le phytol.....89

E.Variation de la concentration de biomarqueurs stéroïdiques dans un échantillon sédimentaire profond.....89
E.1.Le cholestérol, cholestanol et coprostanol.....91
E.2.Le diatomstérol et diatomstanol.....99
E.3.Le β-sitostérol et β-sitostanol.....99
E.4.Le phytol.....99
E.5.Le rapport des monoalcools linéaires saturés....99

F.Conclusions.....100

IV.QUELQUES CONSTITUANTS ORGANIQUES CHLORES D'ORIGINE SYNTHETIQUE DANS LE SEDIMENT DE SURFACE DU LAC DE NEUCHATEL.....103

IV.1.Introduction.....103

IV.2.Extraction.....103

IV.3.Analyse en chromatographie en phase gazeuse...105

IV.4.Calcul d'erreurs.....105

IV.5.Analyse qualitative.....105

IV.6.Résultats.....106

A.Le γ- et α-hexachlorocyclohexane.....106
B.L'heptachlore et son époxyde.....106

IV.7.Conclusions.....110

V.GEOCHIMIE DU SEDIMENT.....111

V.1.Introduction.....111

V.2.Analyse.....111

V.3.Résultats.....112

V.3.A.Origine et dispersion de quelques paramètres géochimiques importants.....112

A.1.Contribution silicique.....112

A.2.Contribution carbonatée.....112

A.3.Le carbone organique total sédimentaire....112

A.4. Cations et anions d'origine anthropique.....115
A.4.A.Le zinc.....115
A.4.B.Le phosphore.....116

V.3.B.Reconnaissance de bassins de sédimentation différente.....116

V.4.Conclusions.....121

VI.CONCLUSIONS GENERALES.....122

VII.BIBLIOGRAPHIE.....124

I. INTRODUCTION

I.1 COMPOSITION, UTILISATION ET TRANSPORT DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LE SEDIMENT D'UN LAC

A. composition générale de la matière organique présente dans un sédiment lacustre : on distingue deux grandes classes de composés organiques :

-les composés organiques ayant une origine naturelle.
-les composés organiques ayant une origine synthétique.

La première classe de composés organiques provient d'organismes d'origine végétale ou animale et terrestres ou aquatiques. Ces produits peuvent être transformés par des phénomènes biologiques, chimiques, ou physiques dans le sédiment.
La deuxième classe de composés organiques est constituée de produits créés par l'homme pour ses propres besoins. Ceux-ci ne sont généralement pas présents dans le règne animal ou végétal, et ils apparaissent dans le sédiment d'un lac par suite de rejets en eaux usées, de lessivage des sols, de transport atmosphérique, etc.. Ces produits , bien que souvent plus rémanents que les produits naturels, peuvent aussi être dégradés dans le milieu sédimentaire.

Parmi les composés organiques ayant une origine naturelle, on trouve notamment les produits suivants :

-des hydrocarbures acycliques saturés ou insaturés.
-des hydrocarbures cycliques saturés ou insaturés.
comme les stéranes ou les triterpanes.
-des acides gras
-des alcools et cétones acycliques saturés ou insaturés.
-des alcools et cétones cycliques saturés ou insaturés.
comme les stérols, les stérones, les triterpènols, etc..
-des pigments comme les caroténoïdes.
-des sucres.
-des acides aminés.
-des bases puriques et pyrimidiques.
-des acides humiques.
-des acides fulviques.
-etc...

La deuxième classe de composés organiques est constituée de nombreux produits d'usages domestiques ou agricoles comme :

-les produits phytosanitaires phosphorés, azotés ou chlorés.
-les plastifiants comme les phtalates.
-les surfactants.
-les hydrocarbures polycycliques aromatiques.
-etc...

Tous ces produits peuvent donc se trouver dans un sédiment lacustre dans des proportions qui dépendent principalement de la nature et de l'importance des organismes naturels vivant dans un lac, ainsi que des rejets d'origine humaine.

B.utilisation de composés organiques spécifiques comme biomarqueurs : l'intérêt de l'analyse de composés organiques présents dans le sédiment d'un lac réside dans le fait que certains de ces produits sont distribués de manière caractéristique dans des organismes aquatiques ou terrestres, et que leur détection permet de mieux comprendre l'origine du dépôt organique. De plus, certains composés ne peuvent être transformés sélectivement que par des bactéries bien précises, et leur mise en évidence renseigne donc sur la nature des microorganismes vivant dans le sédiment. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de l'origine principale de quelques composés organiques :

NOM	STRUCTURE	ORIGINE
épicholestanol	stanol	épimère du cholestanol produit par une bactérie réductrice (Chlorobium) (BUCHS A., 1985)
phytol	alcool acyclique	produit de dégradation de la chlorophylle, ou provenant de bactéries méthanogènes
β -amyrine	triterpènol	constituant de plantes terrestres (GARRIGUES P., 1985)
hopanetetrol	triterpènol	constituant de nombreuses bactéries (OURISSON G., 1986)

C.composition de la matière organique dite polaire dans le sédiment d'un lac : la fraction organique polaire sédimentaire est celle composée de constituants à liaisons covalentes polarisées tels que les cétones, les alcools, les aldéhydes, les acides, les produits azotés, etc... Les composés à fonctions polaires qui sont le plus souvent étudiés, car ils apparaissent fréquemment dans le milieu aquatique et sont de bons biomarqueurs, sont les alcools acycliques, les stérols, les triterpénols et leurs dérivés.

-les alcools acycliques : ils sont présents en grande quantité dans les sédiments marins et lacustres. Les alcools linéaires ayant entre 20 et 30 carbones proviennent généralement des plantes terrestres supérieures, alors qu'une origine bactérienne est spéculée pour les alcools à nombre de carbones plus petit que 20 (SEVER J., 1963). Il a été aussi montré que les alcools sont distribués de manière identique à celle des alkyl-esters correspondants, et qu'ils peuvent donc provenir principalement de la rupture de ces esters (SARGENT J.R., (1977). CRANWELL (1981) a trouvé que la distribution des n-alcools pour un sédiment de surface provenant d'un lac oligotrophe (Loch Clair) présente des concentrations importantes pour les alcools aliphatiques saturés ayant 22, 24, 26 et 28 carbones, alors que ceux ayant moins de 20 carbones sont absents. Par contre, la distribution des n-alcools pour un lac eutrophe (Crose Mere) est différenciée par deux maximum de concentration pour les alcools à 16 et 26 carbones. Le

premier pic de concentration est attribué à des apports autochtones dérivant de l'hydrolyse d'esters, alors que le second provient de plantes supérieures terrestres.

VOLKMANN (1980 a) cite aussi la présence considérable d'hexadécanol et d'hexadécèn-9-ol dans un sédiment marin. Il attribue cette concentration élevée en alcools aliphatiques aux esters d'acides gras qui sont partiellement ou totalement hydrolysés.
La chlorophylle est de même un précurseur courant d'alcools isoprénoïques tels que le phytol et ses dérivés . Le phytol est libéré par hydrolyse d'une fonction ester d'une chaîne latérale de la chlorophylle. Il peut ensuite être hydrogéné en dihydrophytol puis en phytane dans un milieu réducteur. Il peut aussi être oxydé en acide phytanique et décarboxylé en pristane, ou fragmenté en isoprénoïdes à nombre de carbones plus petit que 19 dans un milieu oxydant. Le pristane et le phytane ainsi formés sont intéressants car ils se rencontrent souvent, tout comme les stéranes et les triterpanes, dans la fraction non-hydrolysable de la matière organique sédimentaire (VANDENBROUCKE M., 1985).

-les stérols : ils sont présents en grande quantité dans la fraction organique sédimentaire et sont souvent utilisés comme indicateur de la contribution lipidique des différents organismes de type eucaryote (HUANG W.-Y., (1976). En effet, la diversité des positions et du degré d'insaturation, de même que la variété des positions et du type d'alkylation des stérols permet de déterminer l'origine spécifique de ces composés, et autorise donc une bonne correspondance avec des groupes taxonomiques. On peut citer comme exemple le dinostérol (4 α,23,24-triméthylcholest-22E-en-3β-ol) qui se trouve principalement chez les dinoflagellés (BOON J.J., 1979). De plus, les stérols ont l'avantage de se dégrader lentement par comparaison avec les acides gras ce qui facilite leur analyse. Les stérols rencontrés dans le milieu aquatique ont une structure présentant un noyau de type perhydrocyclopentanophénantrène ayant des substituants méthyls en position 4, 10 ou 13, une chaîne alkyle de type 1,5-diméthyl-hexane en position 17, et une fonction alcool en position 3 (cf figure 1).

Les différences principales existant dans la composition et la configuration de ces stérols réside dans les 8 points suivants :

1)présence ou absence d'insaturations dans le noyau perhydrocyclopentanophénantrène en position 5, 7 voire 8.

2)présence ou absence d'insaturations dans la chaîne alkyle en position 22, 24 ou 28.

3)absence dans la chaîne alkyle de groupements méthyles en

position 24 ou 27.

4)présence de groupes méthyles, isopropyles ou méthylènes sur la chaîne alkyle en position 22, 23 ou 24.

5)présence ou absence d'un groupe méthyle en position 4.

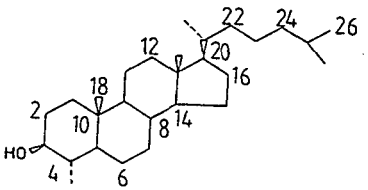
6)configuration α ou β de la fonction alcool en position 3 et de l'hydrogène en position 5.

7)isomérie cis ou trans de l'insaturation en position 22 sur la chaîne alkyle.

8)isomérie R ou S du carbone en position 24 de la chaîne alkyle.

figure 1

STRUCTURE DES STEROLS



En considérant toutes les variations pouvant modifier la composition et la configuration des stérols dans un milieu aquatique, on trouve un nombre considérable de stérols différents présentant un nombre total de carbone allant de 26 à 30. A titre d'exemple, on peut citer dans ces cinq catégories les stérols suivants :

-le 24-nor-cholesta-5,22E-dien-3β-ol (C26)

-le cholestérol (C27)

-le campestérol (C28)

-le 4α,24-diméthyl-5α-cholest-22-en-3β-ol (C29)

-le 23,24-diméthyl-22-méthylene-cholestérol (C30)

-les triterpénols : on distingue trois catégories de triterpénoïdes pouvant avoir une ou plusieurs fonctions alcool, et se trouvant abondamment dans le milieu aquatique (TISSOT B.P. et al., 1978) (cf figure 2) :

1)les triterpénoïdes pentacycliques appartenant à la famille de l'oléanane, de l'ursane, du lupane, du gammacérane, du fridelane, ou de l'arborane qui proviennent, à l'exception du gammacérane se trouvant dans des protozoaires, de plantes supérieures terrestres .

2)les triterpénoïdes pentacycliques ayant une structure semblable à celle du hopane, et qui proviennent de bactéries, d'algues ou de plantes terrestres tels les fougères ou les lichens.

3)les triterpénoïdes tetracycliques comme l'α-onocérine provenant de plantes terrestres supérieures .

-les dérivés des composés organiques polaires : les composés organiques déposés dans un sédiment lacustre peuvent selon l'activité microbiologique ou les conditions physico-chimiques régnant dans ce milieu être dégradés plus ou moins rapidement. Des réactions telles que la décarboxylation, la dépolymérisation, l'hydrogénation ou la fermentation productive de méthane peuvent affecter les molécules organiques (KOTAMA T., 1970). Au bout de ces réactions, les produits peuvent être transformés en dioxyde de carbone en milieu aérobique ou en méthane et dioxyde de carbone en milieu anaérobique. De manière alternative, ils peuvent être convertis en composés organiques divers, ou rester inaltérés. Ainsi, les stérols ayant une origine biogénique et possédant des insaturations en position 5 ou 22, et des substituants alkyles en position 4, 23 ou 24 comme le cholestérol, le brassicastérol, le β-sitostérol, etc.. montrent les chemins diagénétiques sédimentaires représentés à la figure 3 (GAGOSIAN R.B, 1971).

Il est évident que dans des sédiments plus profonds, les stérènes sont encore transformés par des réactions d'isomérisation, d'aromatisation ou de réduction en hydrocarbures polycycliques saturés, insaturés ou aromatiques comme les stéranes, les diastéranes, les stéroïdes triaromatiques, les phénanthrènes, etc.. (PHILP R.P., 1985).

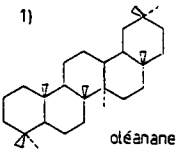
Un autre exemple de diagenèse fréquente dans le milieu sédimentaire est celui de la transformation du bactériohopantetrol qui est un constituant membranaire de bactéries en hopanes et en dérivés du hopane. Le nombre de dérivés du hopane déterminé jusqu'à présent est d'environ 200, et l'on doit à ALBRECHT et son équipe l'élucidation de leurs structures (OURISSON G., 1986).

On constate donc que le nombre de produits organiques résultant

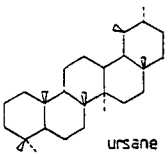
figure 2

CATEGORIES DE TRITERPENOIDES

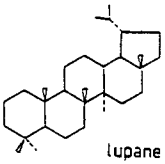
1)



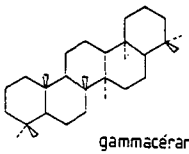
oléanane



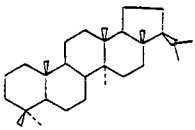
ursane



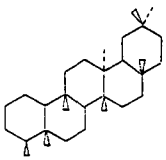
lupane



gammacérane

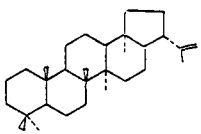


arborane



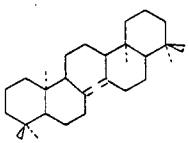
fridelane

2)



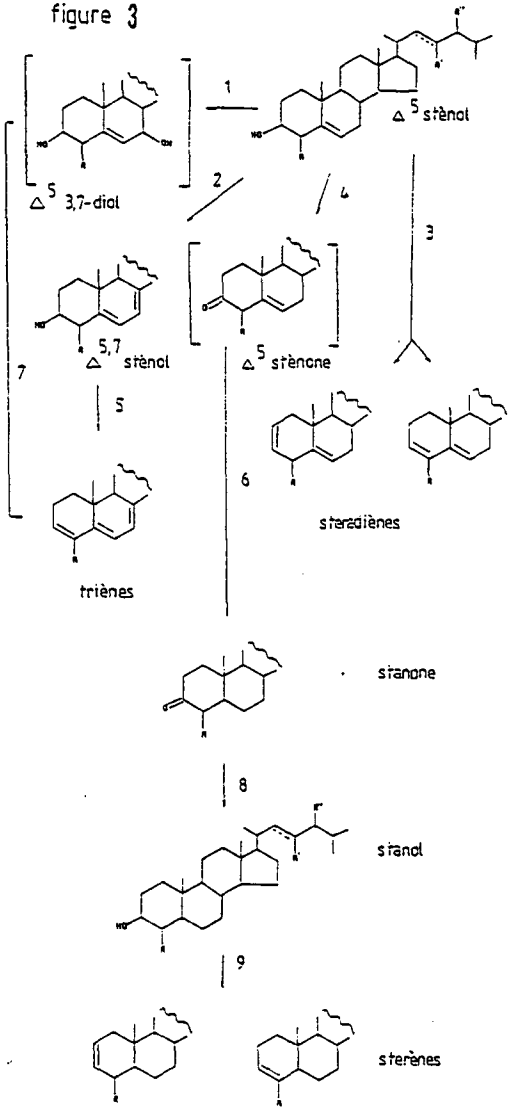
hopane

3)



onocérine

figure 3



1: hydroxylation microbienne
2: deshydrogénation microbienne
3, 5, 7, 9 : deshydratation
4 : oxydation microbienne
6, 8 : réduction microbienne

de la diagenèse du dépôt organique dans un sédiment lacustre est très grand. Ainsi, le fait qu'un produit déterminé peut avoir une origine biogénique, diagénétique ou mixte doit inciter à beaucoup de prudence quant à l'interprétation de la provenance et l'importance des composés organiques dans un sédiment.

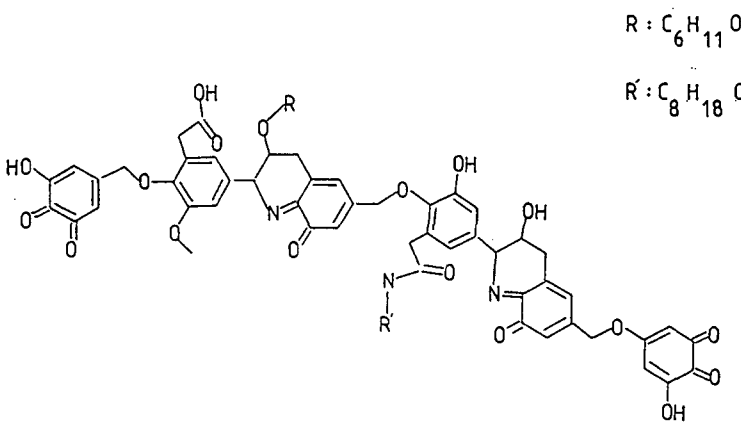
D.transport du matériel organique dans le sédiment d'un lac : l'interaction entre un composé organique et son support est le facteur déterminant le transport de ce composé organique dans l'environnement aquatique et sédimentaire. Le support peut être de nature organique comme les acides fulviques, les acides humiques, les colloïdes, etc... Le caractère hydrophile ou hydrophobe de certaines liaisons présentes dans le support organique et le matériel organique sont à la base des interactions existant entre ces composés, alors que les phénomènes de sorption expliquent les affinités trouvées entre un support inorganique solide et un composé organique.

-interaction entre un support organique et un composé organique : le matériel organique naturel le plus étudié à ce jour comme support organique en milieu aquatique est l'humus. Son origine est soit marine, soit terrestre. La stucture de l'acide humique qui est le composant principal de l'humus n'a pu être déterminé de façon précise par des méthodes dégradatives (GJESSING E., 1985). On peut simplement dire que cette macromolécule a un poids moléculaire variant de quelques centaines à plusieurs dizaines de millions d'uma, et qu'elle est composée principalement de cycles arômatiques hydrocarbonés et d'hétérocycles azotés (type furane) liés entre-eux par des carboxyphényles. Par exemple, DRAGUNON a proposé la structure représentée à la figure 4 (DRAGUNON W., 1974).

On constate donc que l'acide humique a des centres faiblement et fortement polarisés. Cette structure particulière explique pourquoi cette molécule est capable de fixer aussi bien des métaux tels le mercure, le fer, l'aluminium, etc... que des composés organiques comme les hydrocarbures polycycliques arômatiques, les organochlorés, les stérols, etc..(GJESSING E., 1985).

-interaction entre un support solide inorganique et un composé organique : on fait généralement référence au phénomène de sorption quand on parle des liaisons pouvant exister entre un solide et un composé organique en milieu aquatique. Si la liaison a lieu sur une surface à deux dimensions, on parle d'adsorption, alors qu'on utilise le terme d'absorption si l'on considère les trois dimensions du sorbant. En fonction de la structure chimique du composé organique, la nature de la surface du solide et la composition chimique de l'eau (pH, force ionique, etc..), un ou plusieurs mécanismes peuvent contribuer de manière significative à la sorption du matériel organique. C'est pourquoi, afin d'estimer le mécanisme de sorption d'un composé organique donné dans différents environnements, il faut faire appel à des modèles théoriques complexes permettant d'expliquer les différents processus de liaison.
Cependant, un modèle simple décrivant la sorption des composés organiques neutres a été élaboré par SCHWARZENBACH (1985). Dans ce modèle, la sorption des composés organiques neutres est

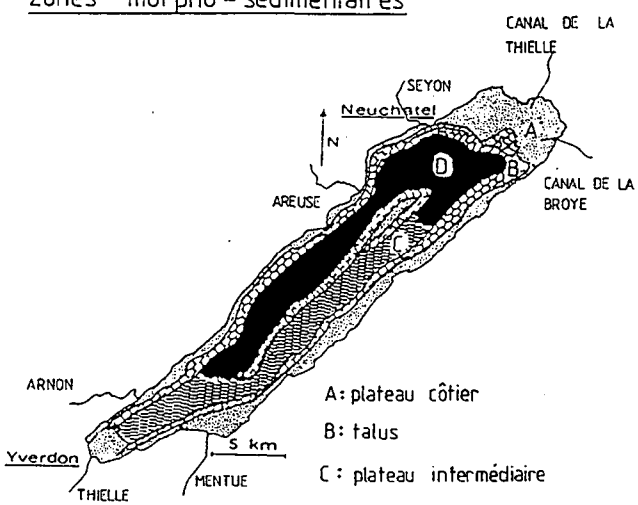
figure 4



STRUCTURE D'ACIDE HUMIQUE

figure 5

zones morpho - sédimentaires



déterminée principalement par leur "hydrophobicité", ou incompatibilité avec l'eau, plutôt que par leur affinité selective avec le sorbant. Ainsi, si la concentration en carbone organique totale est supérieure à 0.1%, le degré de sorption peut être exprimé par un coefficient de partition entre la phase aqueuse et sédimentaire qui est lui-même fonction de la constante de partition n-octanol/eau, et de la concentration en carbone organique du sorbant.

$$\log[A']/[A] = \log Kp = \log Foc + a \log Kow + b$$

[A] : composé en phase aqueuse
[A'] : composé en phase non aqueuse
Foc : fraction en carbone organique du sorbant
Kow : constante de partition n-octanol/eau pour le composé
a,b : constantes fonction du composé considéré

Ainsi, un composé organique neutre sera davantage sorbé dans un sédiment lacustre si il est peu soluble dans l'eau, et que la fraction organique totale sédimentaire est grande.
SCHWARZENBACH mentionne aussi que pour la sorption des composés hydrophobiques ionisables tels que par exemple les chlorophénols, il faut tenir compte des phénomènes comme les échanges d'ions, les échanges de ligands, et la formation de paires de complexes ioniques. C'est pourquoi la simple notion de coefficient de partition entre phase aqueuse et non-aqueuse ne suffit plus pour expliquer la sorption de ces produits. Il faut ainsi considérer d'autres paramètres comme, par exemple, le pH ou la force ionique de l'eau.

Si les interactions entre un composé organique et son support sont des processus importants permettant de comprendre le transport et la dispersion de ces produits dans un environnement aquatique, il est évident qu'il ne faut pas oublier d'autres phénomènes responsables aussi de l'augmentation ou la dilution en matériel organique sédimentaires comme par exemple :

-la diminution de la concentration en matériel organique sédimentaire par déposition de calcite autochtone.

-la remise en suspension de matériel organique sédimentaire par les vagues et les courants

-la situation des points de rejet des composés organiques typiquement allochtones, etc...

II.ECHANTILLONNAGE

II.1 LE SITE D'ECHANTILLONNAGE : LE LAC DE NEUCHATEL

Le lac de Neuchâtel, qui est situé sur la bordure Nord du bassin molassique suisse, a une superficie de 214.6 km carrés. Sa longueur maximum atteint 38.3 km, et sa largeur moyenne vaut 5.68 km. Sa profondeur maximale est de 153 m, et son volume vaut 13.77 km cubes.
Le lac est alimenté par 79 rivières et ruisseaux dont les principaux sont la Thielle à Yverdon, l'Areuse et le Canal de la Broye (cf figure 5). Selon la teneur en carbonates autochtones et la granulométrie des dépôts, on distingue trois aires sédimentaires (KUEBLER B. et BETRIX M.-A., 1979) (cf figure 5) :

-un plateau continental, de 0 à 20 m, soumis à l'action des vagues, constitué avant tout de sables et limons. La sédimentation carbonatée autochtone est très faible.

-un talus continental, épargné de l'agitation causée par l'action des vagues. La sédimentation carbonatée est maximum.

-une plaine bathyale généralement plus profonde que 100 m. Les particules les plus fines qui sont argilo-carbonatées sédimentent à cet endroit. De plus, une zone mixte, entre une vallée profonde et un plateau, a été identifiée dans la partie Sud-Sud-Est du lac, entre 60 et 80 m de profondeur.

II.2 LES POINTS D'ECHANTILLONNAGE : 34 échantillons de sédiment de surface ont été récoltés dans l'ensemble du lac de Neuchâtel durant la période allant du 16 juillet au 18 octobre 1986. Les coordonnées, la profondeur en eau et l'emplacement de ces échantillons sont présentés au tableau 1 et la figure 6. Le prélèvement de ces échantillons a été effectué à l'aide d'une benne à vase , prêtée par le Service Cantonal de la Protection de l'Environnement de Neuchâtel.
10 autres échantillons ont été récoltés de la même manière devant l'exutoire de la station d'épuration de Neuchâtel. Le tableau 2 et la figure 7 indiquent les coordonnées, la profondeur en eau et l'emplacement de ces points.

Un échantillon sédimentaire d'environ 25 cm de profond a été extrait au point L31 avec un "carottier" de marque ZULLIG commandé depuis un bateau. Ce "carottier" est la combinaison d'un "carottier-bélier" et d'une benne à vase. Le tube mesure 90 cm de long et a un diamètre de 112 mm.

Un autre échantillon sédimentaire de 12 m de profond a été extrait au point P de coordonnées 561 750/201 050 (cf figure 6) à l'aide d'un "carottier-piston" prêtée par l'université de Göttingen (Allemagne). Celui-ci avait une charge de 150 kg et un diamètre de 90 mm pour le prélèvement des échantillons allant de 0 à 3 m, et une charge de 1 tonne et un diamètre de 120 mm pour ceux allant de 3 à 12 m.

tableau 1

ECHANTILLONNAGE DES POINTS L1-L34

No	PROFONDEUR (m)	COORDONNEES
L01	11	565 000/205 420
L02	11	564 737/204 474
L03	7	566 684/204 053
L04	85	565 526/202 263
L05	48	565 842/202 947
L06	135	561 421/200 632
L07	9	558 947/198 421
L08	120	557 842/198 842
L09	130	558 895/199 947
L10	37	555 421/198 474
L11	90	556 474/196 053
L12	58	557 684/194 526
L13	35	554 000/191 316
L14	120	552 000/193 105
L15	100	548 737/191 316
L16	130	549 632/190 474
L17	75	550 526/189 210
L18	55	549 158/186 789
L19	52	546 053/185 632
L20	85	545 474/186 579
L21	45	545 316/187 526
L22	120	547 474/188 316
L23	70	547 000/189 421
L24	58	541 842/185 000
L25	41	540 947/183 736
L26	10	540 105/183 158
L27	26	540 684/183 053
L28	55	541 632/183 947
L29	32	544 579/184 473
L30	95	545 105/186 947
L31	110	563 421/202 473
L32	110	559 684/202 631
L33	85	557 210/201 000
L34	65	563 000/198 526

tableau 2

ECHANTILLONNAGE DES POINTS S1-S10 DE COORDONNEES 562 632/204 842

No	PROFONDEUR (m)
S01	6
S02	7
S03	10
S04	12
S05	7
S06	7
S07	10
S08	10
S09	7
S10	7

figure 6

ECHANTILLONNAGE DANS LE LAC DE NEUCHATEL

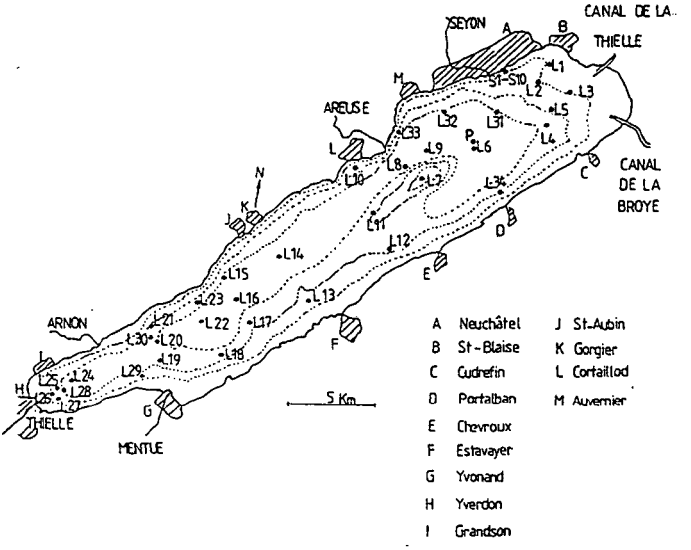
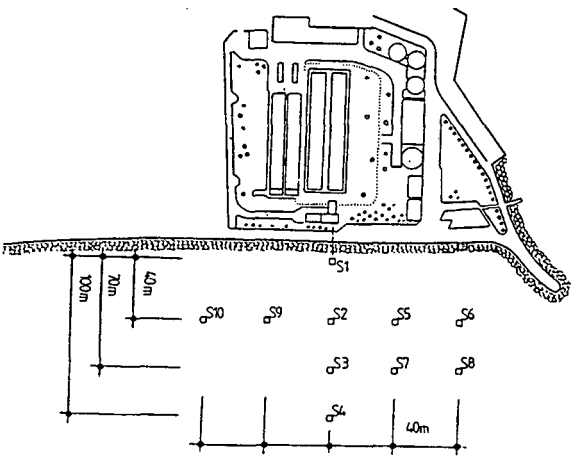


figure 7

ECHANTILLONNAGE DEVANT LA STEP DE NEUCHATEL



III.LES CONSTITUANTS ORGANIQUES A FONCTION ALCOOL DANS LE SEDIMENT DU LAC DE NEUCHATEL

III.1 extraction : la plupart des laboratoires utilisent la même procédure pour l'extraction des composés polaires à fonction alcool dans un sédiment. Les seules différences pouvant exister dans les phases d'extraction sont :

-la présence ou l'absence de réaction de saponification
-la présence ou l'absence de réaction de silanisation
-la méthode de purification employée.

Ainsi, le chemin d'extraction généralement utilisé peut être schématisé de la façon suivante :

EXTRACTION AVEC UN SOLVANT OU UN MELANGE DE SOLVANTS ORGANIQUES

↓

SAPONIFICATION FACULTATIVE DES ESTERS

↓

PURIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE

↓

SILANISATION FACULTATIVE DES ALCOOLS

Dans ce travail, nous avons employé la méthode d'extraction préconisée par PIERCE (PIERCE R.H., 1984). Celle-ci est relativement longue par rapport à d'autres méthodes, mais elle permet une bonne analyse quantitative des alcools libres esterifiés et non esterifiés dans un sédiment. Les étapes d'extraction sont les suivantes :

-séchage à 40 degrés dans une étuve d'un échantillon sédimentaire pour obtenir environ 60 g de sédiment sec.

-extraction au soxhlet durant 100 heures avec un mélange azéotropique composé de méthanol/toluène 72.5/27.5 V/V (puriss p.a.).

-concentration à environ 10 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif.

-ajout de prégnénolone comme étalon interne (ALDRICH).

-saponification avec KOH 0.5N (puriss p.a.) dans du méthanol (puriss p.a.) sous reflux pendant 2 heures.

-neutralisation avec HCl 0.1N (puriss p.a.).

-ajout de NaCl saturé (puriss p.a.).

-extraction dans un entonnoir à séparation avec 3x50 ml de dichlorométhane (puriss p.a.).

-concentration avec un évaporateur rotatif à environ 3 ml.

-élution sur colonne en verre (l=15 cm, d=1 cm) ayant 1.5 g de Silicagel 60 (0.063-0.200 mm, MERCK) sur 3.0 g d'oxyde d'aluminium neutre 90 (0.063-0.200 mm, MERCK) avec 30 ml d'hexane, de dichlorométhane et de méthanol (tous puriss p.a).

-récupération de la fraction alcoolique.

III.2 analyse en chromatographie en phase gazeuse

A.analyse des alcools aliphatiques : la solution alcoolique est séchée sous un léger flux d'azote. Elle est additionnée d'un volume (100 microlitres) de triméthylchlorosilane (puriss p.a.), de deux volumes (200 microlitres) d'hexaméthyldisilazane (puriss p.a.) et d'un volume (100 microlitres) de pyridine (puriss p.a.). La pyridine est utilisée car elle accélère la vitesse de réaction de silanisation des alcools (Laboratoire Municipal du Havre, 1985). Le schéma réactionnel est représenté à la figure 8.
Après 5 mn, les alcools silanisés peuvent être injectés en chromatographie en phase gazeuse (cf figure 9).

Les conditions d'analyse sont :

Appareil : Perkin-Elmer 8500.

Colonne : capillaire en silice fondue de 30m x 0.32mm, de type SPB5 (SUPELCO) avec une épaisseur de film de 0.25 µm.

Injecteur : type "PTV" allant de 140 degrés (5 mn) à 280 degrés (4 mn).

Détecteur : type "FID" à 310 degrés.

Programme de température : 145 degrés (5 mn) à 280 degrés (2 degrés/mn).

Gaz vecteur : He avec un débit de 1.4 ml/mn.

Rapport de split : 1/20.

Volume d'injection : environ 1 microlitre.

figure 8

SILANISATION DES ALCOOLS

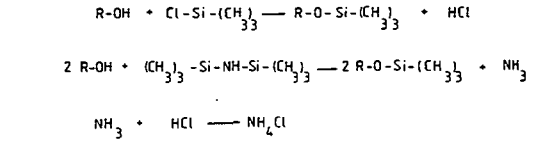
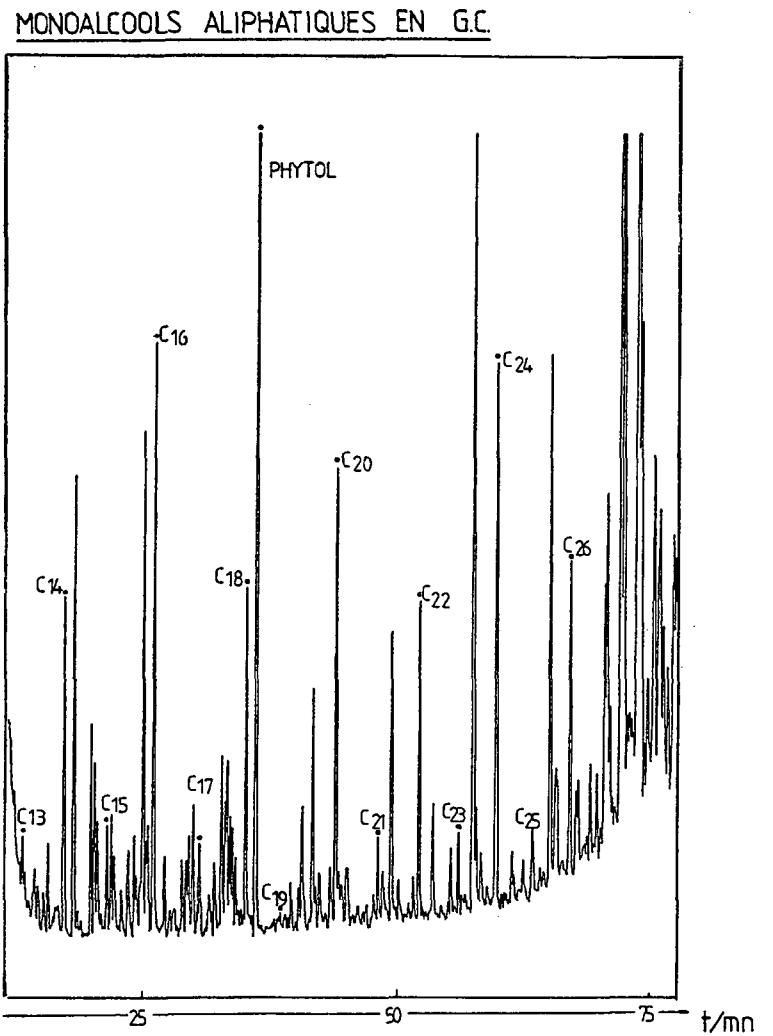


figure 9


MONOALCOOLS ALIPHATIQUES EN G.C.
PHYTOL
C16
C24
C20
C26
C14
C18
C22
C17
C15
C13
C21
C23
C25
C19
25
50
75
t/mn

B.analyse des stérols et triterpénols : la même fraction alcoolique qu'en A est utilisée. Les conditions de silanisation et d'analyse en chromatographie en phase gazeuse sont les mêmes que précédemment à l'exception des valeurs du programme de température, et des températures d'injection qui valent :

Injecteur : type "PTV" allant de 50 degrés à 280 degrés.

Programme de température : 235 degrés (10 mn) à 250 degrés (0.4 degré/mn).

Le chromatogramme est présenté à la figure 10.

C.calcul d'erreurs

Chaque échantillon est analysé trois fois. La déviation standard constaté après extraction et injection en chromatographie en phase gazeuse est de ± 5%.

III.3 analyse par spectrométrie de masse

A.conditions d'analyse : l'analyse des différents alcools présents dans la fraction polaire du sédiment s'est faite par spectrométrie de masse au département de chimie analytique de l'université de Neuchâtel à l'aide d'un appareil de marque NERMAG R 30-10 équipé d'un analyseur de masse de type "quadrupole". La colonne capillaire est une colonne SE 30 ,30m x 0.30 mm, et le programme de température est de 220 degrés (3 mn) à 310 degrés (0.8 degré/mn). L'injecteur est chauffé à 270 degrés, et le gaz vecteur (He) est à une pression de 0.7 Bar. Les conditions d'analyse en spectrométrie de masse sont les suivantes :

Température de la source ionique : 170 degrés.

Energie ionisante : 70 eV.

courant du filament : 250 microampères.

courant d'accélération : 1800 eV.

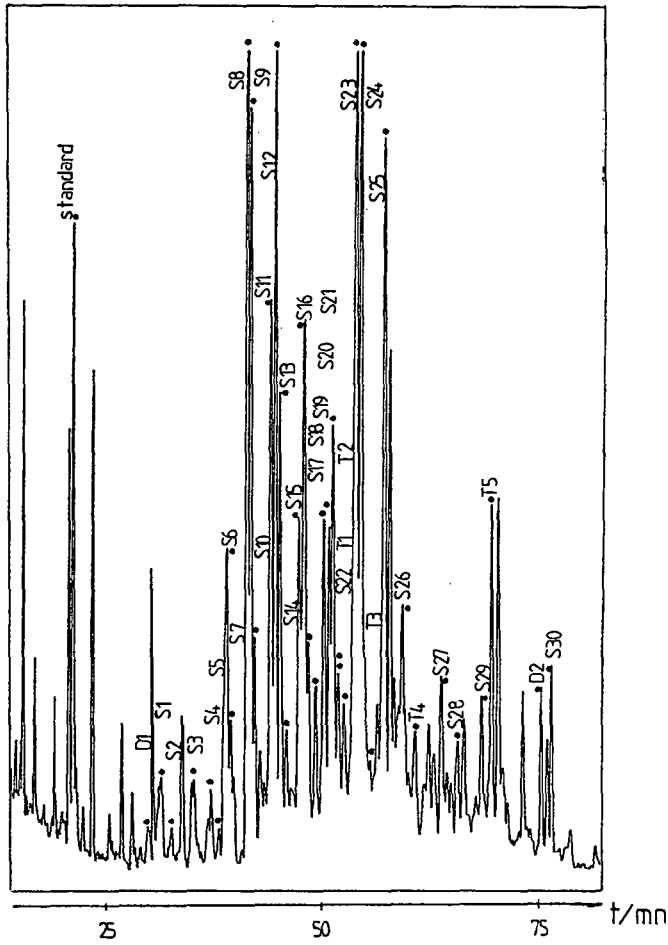
Balayage : 35 à 600 uma en une seconde.

III.4 résultats

A.identification des constituants à fonction alcool de la fraction polaire sédimentaire de l'échantillon L3I : les composés à fonctions polaires ont été identifiés par analyse des spectres de masse ainsi que par comparaison de ces mêmes spectres avec des résultats publiés dans la littérature. D'autres produits ont été mis en évidence par injection de standards, ou , pour des séries homologues, par représentation graphique du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre de carbones.

figure 10

DIOLS ALIPHATIQUES (D), STEROLS(S) ET TRITERPENES(T) EN G.C.



-les monoalcools linéaires saturés silanisés : ces alcools présentent un pic moléculaire très faible. En effet, la perte d'un groupement méthyle sur l'atome de silice tertiaire est rapide (cf figure 11).
Le pic le plus intense est donc celui à M-15. Les autres pics importants sont soit dus aux fragments résultant du squelette hydrocarboné (m/z=43, 57, 71, 85, 99, etc..), soit dus au groupement siloxy et ses dérivés (m/z=73, 75, 103 et 129) (SILVERSTEIN R.M., 1974) (DE LEEUW J.W., 1981). La fragmentation d'un alcool linéaire saturé silanisé est schématisé à la figure 12.
Les alcools linéaires saturés silanisés identifiés par spectrométrie de masse sont l'heinecosanol, le docosanol, le tricosanol, le tetracosanol, et l'hexacosanol (cf tableau 3).
Les autres alcools ayant de 13 à 26 carbones ont été mis en évidence par injection de standards (SIGMA), et par représentation graphique du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre de carbones.

-les diols linéaires saturés silanisés : les diols ayant un alcool secondaire présentent des spectres de masse avec un fragment ionique provenant de la scission en α du carbone porteur de la fonction alcool (cf figure 13).
L'intensité du pic moléculaire est faible, et l'on distingue plus aisément les pics M-15, M-31 et M-90 (cf tableau 3).

-les alcools aliphatiques insaturés : seul le phytol, qui est un composant important de la fraction organique considérée, a été identifié par injection de standard.

-les stérols silanisés : les spectres de masse des stérols silanisés sont caractérisés par une perte de fragment de masse 90 correspondant au départ du triméthylsilanol, par une rupture de la chaîne latérale en position 17, et par la présence des pics typiques des fragmentations hydrocarbonés. Le schéma habituel de fragmentation des stérols est ainsi résumé à la figure 14.
Les pics à m/z=215 et 257 sont indicateurs de la présence d'un stanol, alors que celui à m/z=255 révèle la présence d'un Δ5-stènol. L'intensité du pic à m/z=255, respectivement 257, est fonction de la présence ou l'absence d'insaturation dans la chaîne latérale. Ainsi, selon DJERASSI (1968) le stérol avec une insaturation dans la chaîne latérale en position 24 donne un pic de forte intensité à m/z=255 ou 257 selon le processus décrit à la figure 15a.
Les stérols à chaîne latérale insaturée en position 22 donnent également un pic de forte intensité à m/z=255 ou 257 , mais le mécanisme de transfert d'hydrogène est différent (cf figure 15b).
La présence de pics de fragmentation "traditionnels" comme ceux ci-dessus, et de pics plus spécifiques (m/z=374 pour le 24-méthyl-5α- cholest-22-èn-3β-ol, m/z=227 pour les stérols avec un méthyle en position 4, etc..) permet, avec l'aide de la littérature, l'identification des stérols mentionnés au tableau 4 et à la figure 16.

-les triterpénols silanisés : les spectres de masse des triterpénols silanisés présentent généralement des fragments ioniques provenant de ruptures au sein du cycle C (WU T.S., 1982) (cf figure 17).
Les ions caractéristiques qui en résultent valent souvent m/z=191. , et sont attribués aux fragments représentés à la

figure 11

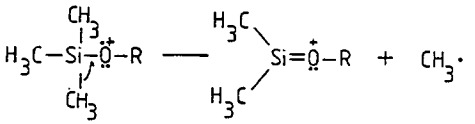


figure 12

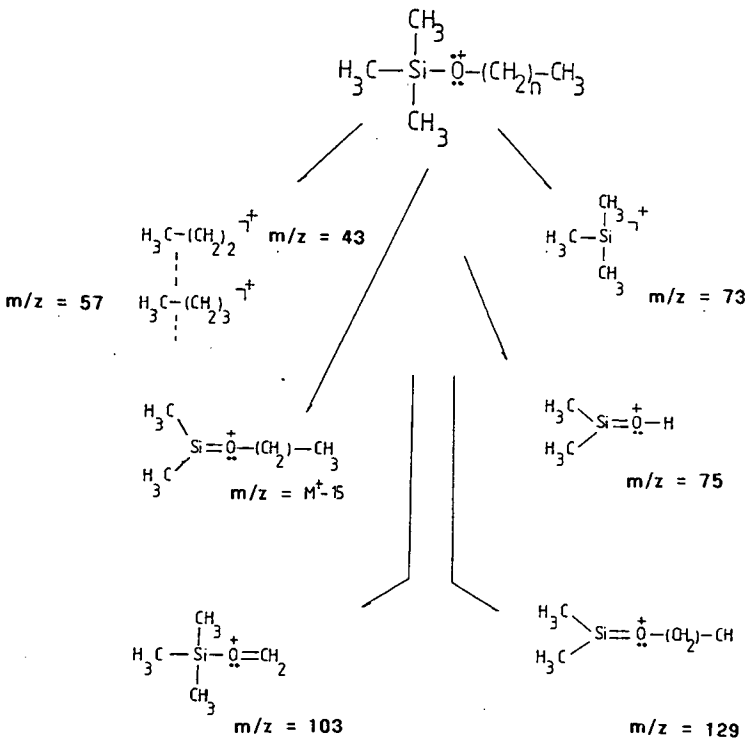


tableau 3

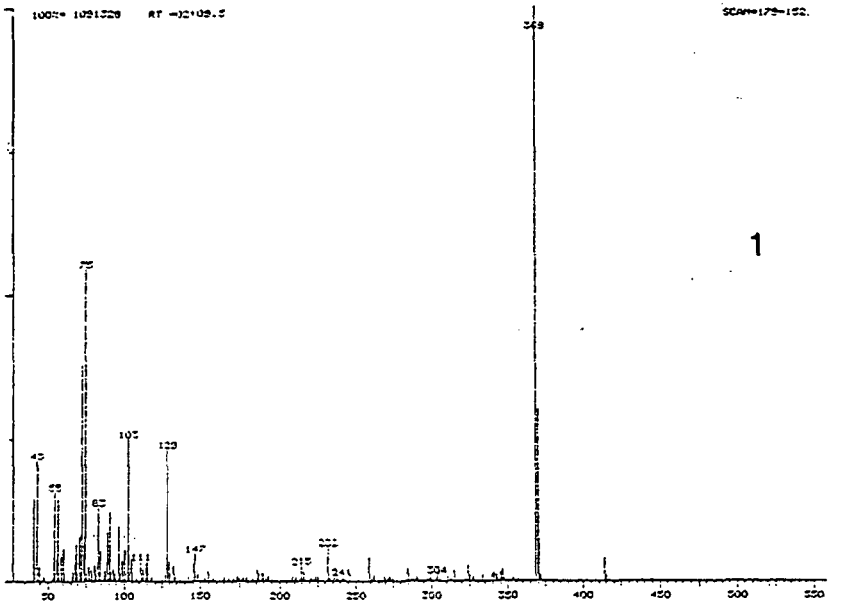
SPECTRES DE MASSE DES ALCOOLS ALIPHATIQUES

No	COMPOSE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
01	HEINECOSANOL	0.07	a	370(31), 369(100), 341(2), 324(3), 304(1), 285(2), 259(4), 241(1), 232(6), 215(4), 147(5), 129(23), 11(4), 103(25), 97(9), 91(12), 89(8), 85(5), 83(13), 75(54), 73(38), 71(7), 69(6), 61(6), 57(14), 55(16), 43(21), 41(14)
02	DOCOSANOL	0.16	a	384(32), 383(100), 353(1), 297(1), 269(1), 239(1), 157(1), 125(1), 115(3), 111(5), 102(22), 97(9), 91(8), 89(8), 85(5), 83(12), 75(44), 73(24), 69(12), 61(5), 57(18), 55(14), 43(26), 41(10)
03	TRICOSANOL	0.26	a	398(33), 397(100), 369(2), 297(1), 175(1), 159(6), 143(5), 129(4), 111(5), 103(22), 97(11), 95(6), 91(11), 89(10), 83(14), 75(44), 73(30), 69(13), 67(6), 61(4), 57(21), 55(19), 43(32), 41(12)
04	TETRACOSANOL	0.40	a	412(32), 411(100), 395(1), 325(1), 185(1), 171(1), 143(1), 129(2), 115(3), 111(6), 103(24), 101(4), 97(12), 91(11), 89(8), 85(7), 75(49), 73(26), 71(13), 69(13), 61(5), 57(24), 55(17), 43(29), 41(11)
05	PENTACOSAN-1,12-DIOL	0.68	a	397(13), 369(2), 345(11), 331(20), 299(2), 285(57), 271(49), 219(52), 174(7), 159(10), 147(31), 129(44), 119(12), 109(13), 105(10), 103(69), 97(48), 95(17), 93(11), 91(26), 83(21), 81(18), 79(12), 75(63), 73(100), 69(40), 57(21), 55(18), 43(63), 41(27)

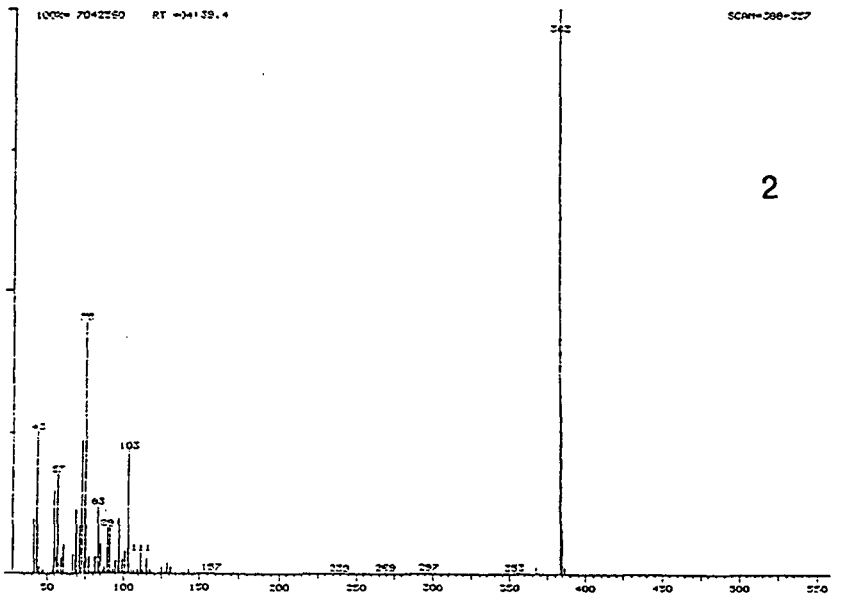
No	COMPOSE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
05	PENTACOSAN-1,12-DIOL	0.68	a	397(13), 369(2), 345(11), 331(20), 299(2), 285(57), 271(49), 219(52), 174(7), 159(10), 147(31), 129(44), 119(12), 109(13), 105(10), 103(69), 97(46), 95(17), 93(11), 91(26), 83(21), 81(18), 79(12), 75(63), 73(100), 69(40), 57(21), 55(18), 43(63), 41(27)
06	HEXACOSANOL	0.70	a	440(38), 439(100), 325(1), 185(1), 143(1), 129(3), 115(3), 111(7), 103(28), 101(6), 97(17), 91(14), 89(10), 85(9), 83(17), 75(58), 73(29), 71(15), 69(19), 61(8), 57(33), 55(22), 43(39), 41(13)
07	DOTRIACONTA-1,15-DIOL	2.14	a	447(1), 387(12), 359(19), 341(67), 313(52), 297(11), 279(10), 211(11), 189(20), 159(13), 149(52), 131(58), 129(34), 125(16), 123(31), 117(13), 111(13), 109(22), 103(33), 97(36), 95(13), 91(34), 85(20), 81(31), 75(60), 73(100), 69(22), 57(19), 55(32), 43(40)

Tr : TEMPS DE RETENTION PAR RAPPORT A CELUI DU CHOLESTEROL

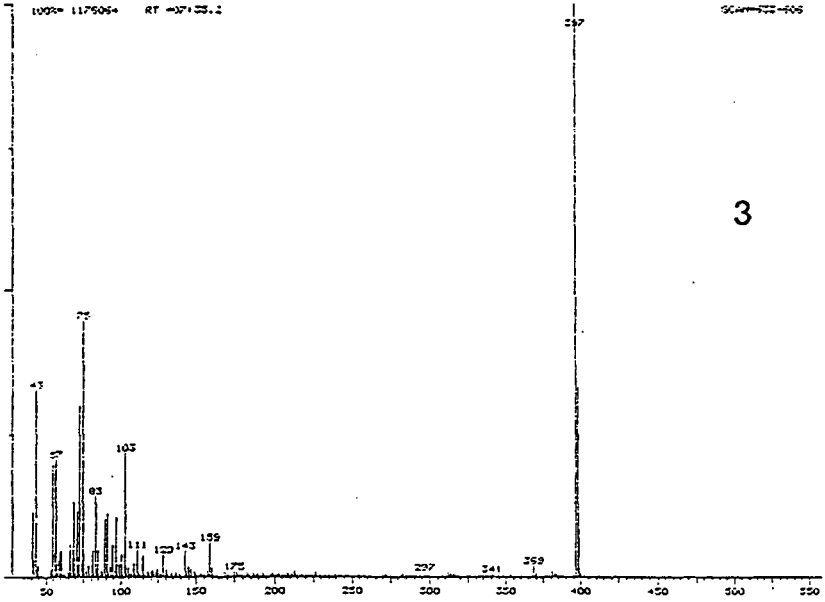
a : IDENTIFICATION BASEE SUR LE Tr ET LE SPECTRE DE MASSE



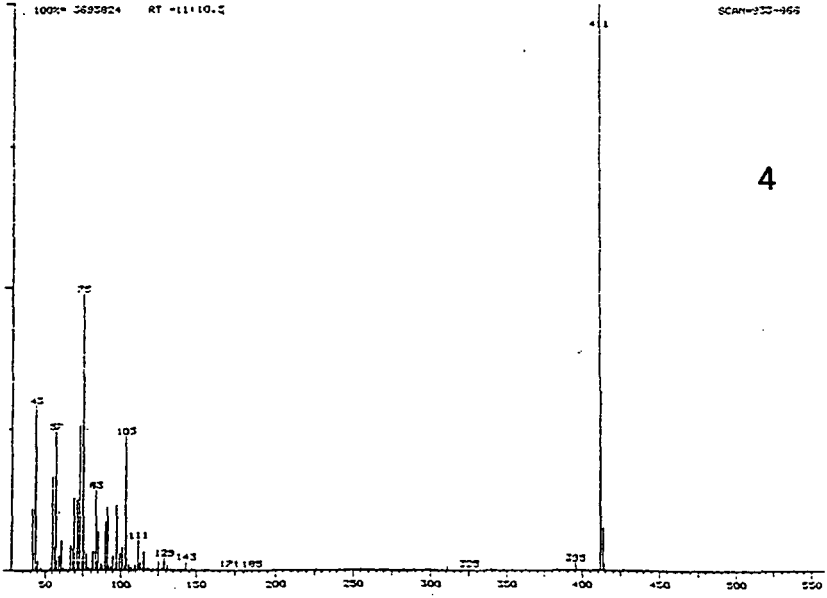
1



2

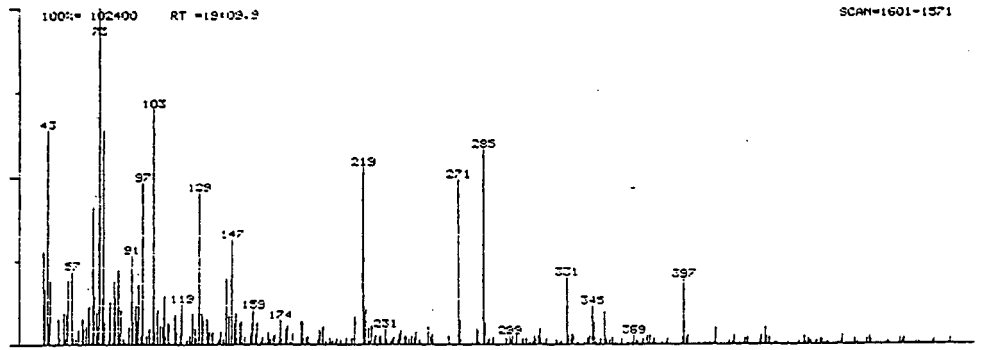

43
57
75
83
103
111
129
143
159
175
297
341
369
397
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

3

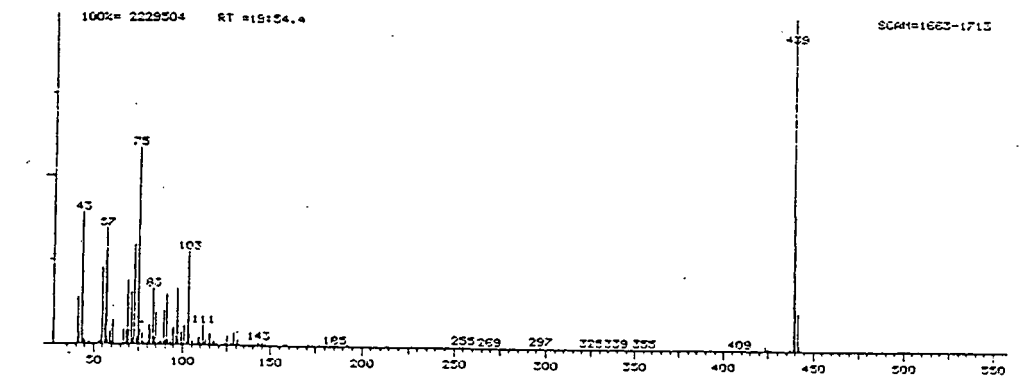

43
57
75
83
103
111
129
143
171
185
325
335
411
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

4

5


100%= 102400
RT =19:09.9
SCAN=1601-1571
43
57
75
91
97
103
119
129
147
159
174
219
231
271
285
299
331
345
369
397

6


100%= 2229504
RT =19:54.4
SCAN=1663-1713
43
57
75
83
103
111
143
185
255
269
297
325
339
355
409
439
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

7

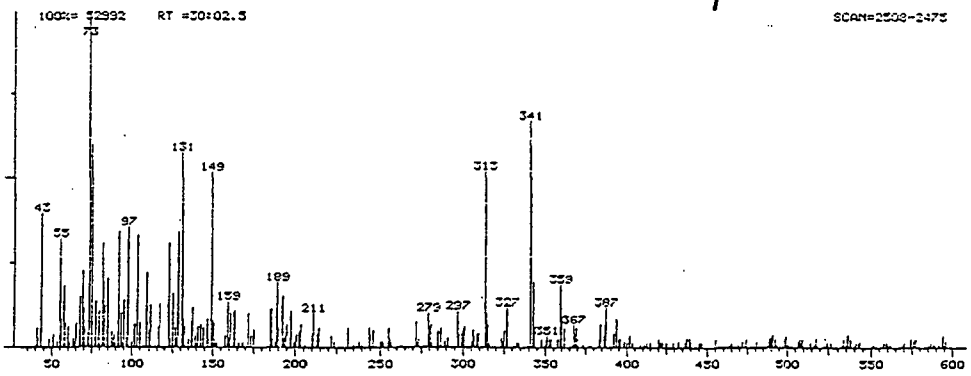

100%= 52992
RT =30:02.5
SCAN=2508-2475
73
131
149
43
55
97
159
189
211
273
297
313
327
341
351
359
367
387
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

figure 13

FRAGMENTATION GENERALE DES DIOLS LINEAIRES SATURES

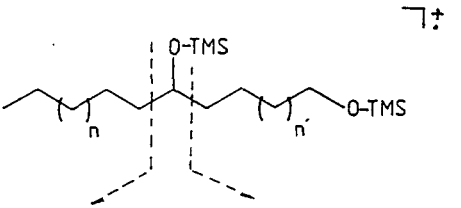


figure 14

FRAGMENTATION GENERALE DES STEROLS

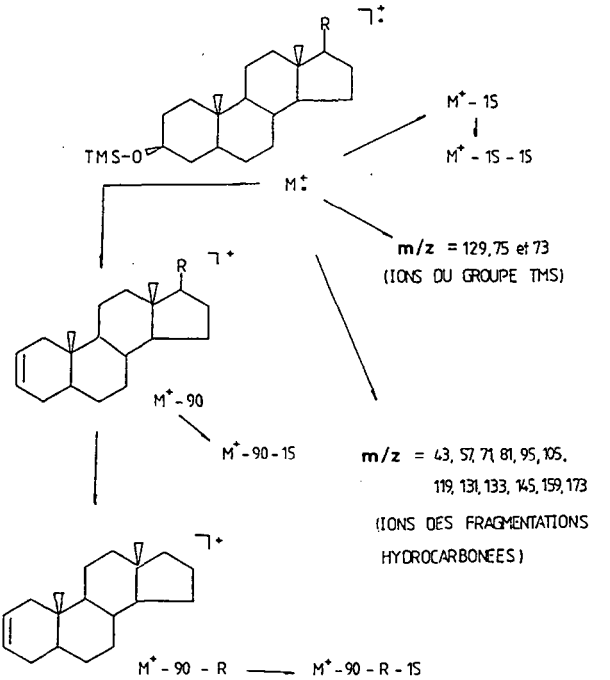
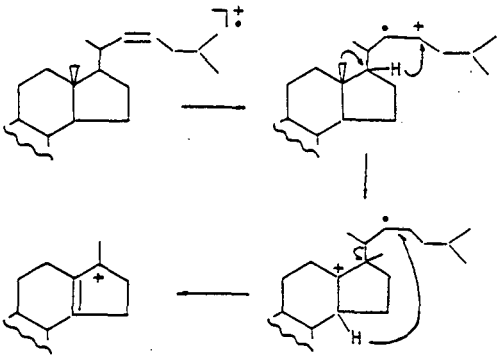


figure 15

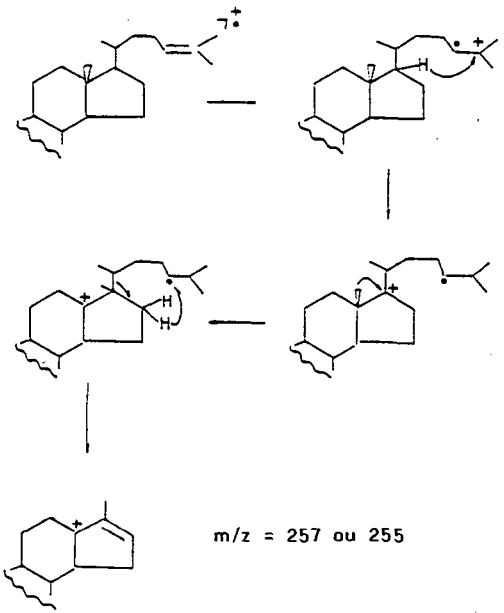
FRAGMENTATION DES STEROLS INSATURES EN POSITION 22 OU 24

A)



m/z = 257 ou 255

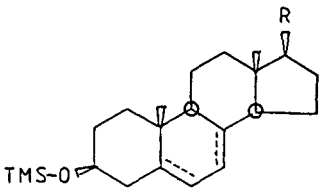
B)



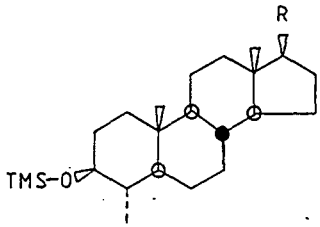
m/z = 257 ou 255

figure 16

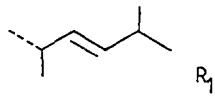
STEROLS IDENTIFIES DANS L'ECHANTILLON L31



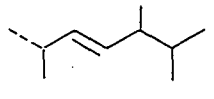
N_1



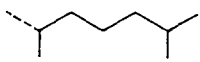
N_2



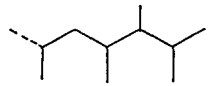
R_1



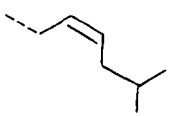
R_6



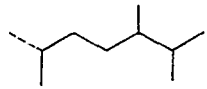
R_2



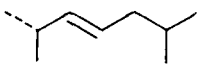
R_7



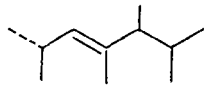
R_3



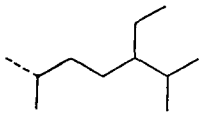
R_8



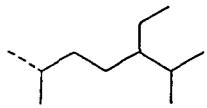
R_4



R_9



R_5



R_{10}

tableau 4

SPECTRES DE MASSE DES STEROLS

No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS(INTENSITE RELATIVE)
01	NON-DETERMINE	-	0.77		458(4), 443(9), 412(7), 403(21), 385(7), 368(38), 353(20), 329(14), 313(17), 274(6), 257(29), 241(16), 218(22), 203(17), 191(9), 173(18), 159(36), 145(51), 131(59), 132(41), 107(57), 103(100), 94(44), 81(70), 77(63), 73(80), 57(38), 55(96), 43(39), 41(50)
02	24-NOR-5α-CHOLESTAN-3β-OL	N1,Δ0, R1	0.80	a,b	446(3), 431(4), 374(7), 356(6), 345(4), 273(10), 257(6), 238(4), 215(29), 201(8), 188(7), 171(7), 159(9), 149(76), 147(48), 129(17), 121(11), 111(24), 107(17), 103(31), 95(26), 93(36), 83(31), 81(32), 77(34), 75(100), 73(47), 71(20), 69(26), 67(18), 57(37), 55(71), 43(44), 41(24)
03	5β-CHOLESTAN-3β-OL (COPROSTANOL)	N1,Δ0, R2	0.83	a,b	370(100), 355(34), 267(2), 257(14), 230(3), 215(33), 201(11), 189(4), 173(8), 161(13), 147(16), 135(16), 121(17), 107(26), 95(38), 93(28), 81(27), 75(71), 73(33), 69(21), 67(22), 57(24), 55(21), 43(33)
04	5β-CHOLESTAN-3α-OL (EPICOPROSTANOL)	N1,Δ0, R2	-	a,b	460(3), 445(4), 406(2), 391(1), 370(96), 355(41), 345(8), 325(2), 316(9), 285(4), 274(12), 257(24), 230(11), 215(80), 201(17), 189(7), 175(13), 161(11), 147(17), 133(21), 123(18), 109(32), 95(39), 81(41), 75(100), 73(53), 69(44), 67(26), 57(32), 55(33), 43(46), 41(23)
05	22(Z)-CHOLESTA-5,22-DIEN-3β-OL	N1,Δ5, R3	0.88	a,b	456(7), 441(1), 366(16), 351(8), 327(20), 255(20), 215(4), 199(20), 185(4), 173(18), 159(17), 143(16), 129(79), 119(35), 111(100), 103(13), 93(29), 91(34), 81(49), 75(52), 69(26), 67(37), 57(33), 55(68), 47(17), 45(14), 43(13)
06	22(E)-CHOLESTA-5,22-DIEN-3β-OL	N1,Δ5, R4	0.91	a,b	456(22), 441(4), 366(30), 35(8), 159(22), 145(27), 215(14), 199(7), 185(6), 173(8), 159(22), 145(27), 129(84), 119(26), 111(100), 105(32), 91(29), 81(40), 75(57), 73(66), 69(87), 55(81), 43(26), 41(22)

No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS(INTENSITE RELATIVE)
07	22(E)-CHOLEST-22-EN-3β-OL	N1,Δ0, R4	0.93	a,b	458(26), 443(2), 388(2), 374(39), 359(12), 345(27), 332(4), 317(9), 284(5), 269(9), 257(58), 227(3), 215(16), 201(7), 187(4), 175(11), 161(20), 147(32), 133(22), 121(27), 107(35), 95(43), 81(46), 75(100), 69(56), 55(76), 41(28)
08	CHOLEST-5-EN-3β-OL (CHOLESTEROL)	N1,Δ5, R2	1.00	a,b	458(27), 445(7), 425(1), 403(1), 368(41), 353(22), 340(2), 329(47), 301(3), 275(6), 255(10), 215(6), 173(8), 159(16), 145(22), 131(17), 129(100), 121(23), 119(27), 107(26), 95(38), 81(29), 75(44), 73(56), 69(21), 57(30), 55(27), 43(40), 41(19)
09	5α-CHOLESTAN-3β-OL (CHOLESTANOL)	N1,Δ0, R2	1.01	a,b	460(28), 445(30), 403(10), 370(13), 355(21), 315(2), 306(16), 257(4), 230(8), 217(29), 215(50), 201(6), 190(3), 173(4), 161(9), 147(17), 133(11), 121(18), 107(30), 95(32), 81(33), 75(100), 73(36), 69(22), 57(29), 55(30), 43(32), 41(17)
10	5α-CHOLESTAN-3α-OL (EPICHOLESTANOL)	N1,Δ0, R2	1.02	a,b	460(13), 445(16), 403(7), 384(36), 379(11), 368(12), 355(14), 331(7), 315(2), 305(13), 257(9), 230(9), 217(29), 215(51), 201(8), 189(11), 175(10), 161(6), 147(21), 135(20), 121(22), 107(24), 93(21), 81(24), 79(31), 75(100), 73(47), 57(28), 55(22), 43(28), 41(28)
11	24-METHYLCHOLESTA-5,22(E)-DIEN-3β-OL	N1,Δ5, R6	1.07	a,b	470(23), 455(3), 365(9), 341(12), 271(3), 255(27), 215(7), 213(9), 201(3), 187(3), 173(9), 159(18), 145(20), 129(69), 125(33), 119(21), 105(24), 93(21), 81(30), 75(33), 73(48), 69(100), 57(18), 55(53), 43(21), 41(13)
12	24-METHYL-5α-CHOLEST-22(E)-EN-3β-OL	N1,Δ0, R6	1.08	a,b	472(29), 457(4), 374(28), 359(7), 345(28), 332(4), 305(3), 285(6), 269(7), 257(49), 255(18), 229(7), 215(8), 201(8), 187(4), 175(9), 161(22), 147(27), 135(26), 121(23), 109(42), 107(36), 95(39), 93(32), 83(36), 81(48), 75(100), 73(39), 69(76), 57(21), 55(62), 43(28), 41(23)
13	NON-DETERMINE	-	1.11	-	370(9), 355(3), 345(11), 255(100), 231(4), 208(22), 173(6), 159(12), 145(12), 143(10), 133(9), 121(9), 119(10), 115(8), 107(13), 105(17), 95(10), 91(16), 81(18), 75(27), 73(43), 55(7), 43(12), 41(8)

No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
14	23,24-DIMETHYLCHOLEST-5-EN-3β-OL	N1,Δ5, R7	1.12	a,b	486(8), 471(6), 396(20), 381(11), 357(4), 345(11), 343(11), 282(4), 255(23), 231(16), 215(12), 197(12), 175(13), 161(29), 147(29), 129(41), 117(100), 107(42), 93(37), 83(54), 81(24), 79(24), 73(89), 71(24), 57(23), 55(19), 44(56)
15	4α-METHYL-CHOLEST-2-EN-3β-OL	N2,Δ?, R2	1.15	a,b	472(100), 457(23), 446(15), 401(11), 381(14), 367(26), 337(12), 316(10), 280(6), 269(11), 265(24), 253(17), 241(12), 218(17), 194(18), 183(17), 161(38), 159(36), 148(32), 146(31), 133(31), 129(34), 119(67), 107(30), 95(62), 83(31), 75(87), 73(88), 67(40), 56(59), 55(48), 43(36), 41(92)
16	24-METHYLCHOLEST-5-EN-3β-OL	N1,Δ5, R8	1.19	a,b	472(26), 457(6), 398(26), 382(41), 367(22), 343(42), 289(4), 273(2), 255(16), 229(2), 215(14), 201(7), 187(6), 173(11), 159(19), 145(26), 133(22), 131(22), 129(100), 121(24), 119(27), 109(22), 107(34), 105(28), 95(40), 93(29), 81(38), 75(60), 73(63), 57(30), 55(36), 43(69), 41(21)
17	24-METHYL-5α-CHOLESTAN-3β-OL	N1,Δ0, R8	1.21	a,b	474(23), 459(31), 417(8), 398(3), 384(12), 369(20), 345(3), 318(1), 306(13), 276(4), 237(2), 230(10), 217(20), 215(52), 201(8), 159(9), 147(21), 135(12), 133(11), 121(16), 107(32), 95(30), 81(26), 75(100), 73(33), 71(24), 69(13), 67(14), 57(22), 55(33), 43(50), 41(14)
18	23,24-DIMETHYL-CHOLESTA-5,22(E)-DIEN-3β-OL	N1,Δ5, R9	1.23	a,b	484(10), 469(3), 398(19), 372(11), 343(14), 300(2), 267(4), 255(24), 215(9), 143(8), 139(18), 129(39), 117(21), 105(13), 97(24), 91(19), 83(40), 75(41), 73(31), 69(100), 55(33), 43(19), 41(16)
19	24-ETHYL-CHOLESTA-5,22(E)-DIEN-3β-OL	N1,Δ5, R5	1.26	a,b	484(26), 469(8), 394(18), 379(9), 374(7), 355(8), 351(8), 345(16), 343(8), 271(3), 257(13), 255(29), 241(4), 229(8), 215(9), 213(8), 201(4), 187(4), 173(11), 171(13), 169(20), 147(21), 145(22), 133(28), 131(17), 129(62), 121(19), 119(25), 109(37), 107(27), 105(29), 97(28), 95(29), 93(24), 91(21), 83(100), 81(50), 79(25), 75(58), 73(53), 69(86), 67(22), 57(21), 55(75), 43(26), 41(24)
20	24-ETHYL-5α-CHOLEST-22(E)-EN-3β-OL	N1,Δ0, R5	1.27	a,b	486(29), 471(7), 389(6), 374(18), 367(3), 359(10), 353(21), 345(20), 332(7), 313(3), 285(8), 269(6), 257(32), 255(22), 228(2), 219(11), 201(11), 189(8), 179(11), 171(11), 165(12), 161(13), 149(14), 147(29), 137(20), 135(17), 123(27), 121(19), 109(27), 107(33), 97(34), 95(42), 93(36), 83(56), 81(49), 75(100), 73(38), 69(60), 67(32), 55(60), 43(43), 41(27)

No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
21	24-METHYL-5α-CHOLEST-7-EN-3β-OL	N1,△7, R8	1.30	a,b	472(63), 457(13), 410(4), 382(4), 367(10), 345(9), 269(6), 257(13), 255(73), 243(9), 229(14), 213(20), 204(23), 169(13), 175(12), 161(26), 159(20), 147(26), 135(23), 133(32), 129(34), 123(22), 121(38), 109(28), 107(36), 105(54), 95(39), 93(26), 91(32), 81(38), 75(100), 73(42), 69(50), 57(22), 55(59), 43(49), 41(21)
22	4α,24-DIMETHYL-CHOLESTAN-3β-OL	N2,△0, R8	1.31	a,b	488, 398, 359, 271
23	24-ETHYL-CHOLEST-5-EN-3β-OL	N1,△5, R10	1.37	a,b	486(16), 471(6), 396(39), 381(18), 357(38), 343(2), 329(2), 275(6), 255(12), 229(2), 217(6), 215(8), 213(6), 199(3), 173(9), 161(14), 159(16), 147(15), 145(23), 143(14), 133(17), 131(18), 129(100), 121(23), 119(26), 109(17), 107(29), 105(23), 95(33), 93(21), 91(18), 85(16), 83(13), 81(29), 75(44), 73(51), 71(19), 69(22), 67(14), 57(38), 55(29), 43(58), 41(16)
24	24-ETHYL-5 - CHOLESTAN-3β-OL	N1,△0, R10	1.40	a,b	488(27), 473(24), 431(7), 398(14), 383(20), 359(4), 305(13), 290(4), 257(6), 230(9), 217(19), 215(51), 201(8), 175(6), 173(8), 161(9), 159(9), 147(20), 145(13), 135(14), 133(12), 131(12), 129(12), 123(16), 121(20), 119(11), 107(19), 105(16), 95(34), 93(22), 91(16), 85(13), 83(12), 81(32), 79(18), 75(100), 73(33), 71(26), 69(27), 67(16), 57(34), 55(32), 43(51), 41(14)
25	4α,23, 24-TRIMETHYL-5α-CHOLEST-22-EN-3β-OL	N2,△0, R9	1:44	a,b	500(4), 485(2), 457(1), 429(1), 388(10), 367(4), 359(23), 339(2), 283(2), 271(22), 255(1), 189(4), 175(6), 161(8), 149(8), 147(10), 139(11), 129(12), 123(11), 121(14), 109(14), 97(29),95(26), 93(12), 83(28), 81(22), 81(11), 75(42), 73(33), 69(100), 61/(11), 57(8), 55(23), 43(14), 41(11)
26	24-ETHYL-CHOLEST-7-EN-3β-OL	N1,△7, R10	1.46	a,b	486(70), 471(11), 396(2), 381(7), 345(6), 313(6), 297(3), 276(4), 255(64), 243(6), 229(11), 213(23), 199(8), 187(13), 173(13), 171(12), 161(21), 159(21), , 145(16), 143(13), 133(17), 131(14), 129(18), 121(20), 119(36), 117(16), 109(17), 107(38), 105(22), 97(12), 95(24), 93(20), 91(27), 83(22), 81(36), 79(23), 75(100), 73(36), 69(33), 67(20), 57(28), 55(39), 43(43), 41(16)
27	4α-23, 24-TRIMETHYL-5α-CHOLESTAN-3β-OL	N2,△0, R7	1.58	a,b	502(6), 487(12), 412(29), 397(26), 383(12), 373(39), 320(8), 303(3), 289(5), 271(6), 261(16), 231(20), 229(22), 215(10), 205(17), 191(33), 175(8), 159(21), 149(19), 131(54), 130(40), 123(28), 121(34), 109(46), 107(41), 97(25), 95(71), 93(36), 91(26), 83(21), 81(56), 79(21), 75(100), 73(56), 71(22), 69(42), 67(28), 57(58), 55(58), 43(71), 41(32)

No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
28	4α-METHYL-STERADIENOL	N2,Δ?, ?	1.62	a	498(21), 483(13), 402(4), 393(33), 369(8), 345(9), 296(9), 281(17), 271(12), 255(17), 241(22), 229(10), 203(13), 185(12), 173(28), 159(23), 145(33), 129(52), 121(24), 107(47), 95(44), 81(39), 73(100), 69(51), 55(72), 43(56)
29	4α-METHYL-STERENOL	N2,Δ?, ?	1.82	a	486(20), 445(8), 429(8), 396(17), 345(13), 317(9), 281(11), 273(13), 250(18), 231(19), 215(14), 204(48), 196(24), 190(21), 189(32), 179(17), 171(22), 149(23), 133(41), 121(47), 109(50), 105(38), 97(39), 93(47), 83(61), 73(100), 69(77), 57(66), 43(39)
30	4α-METHYL-STERENDIOL	N2,Δ?, ?	2.16	a	574(36), 559(13), 484(44), 469(9), 431(46), 395(6), 349(27), 243(4), 171(11), 159(17), 147(22), 141(26), 129(31), 121(16), 107(19), 95(39), 85(18), 75(51), 73(100), 67(34), 57(52), 55(43), 43(70), 41(24)

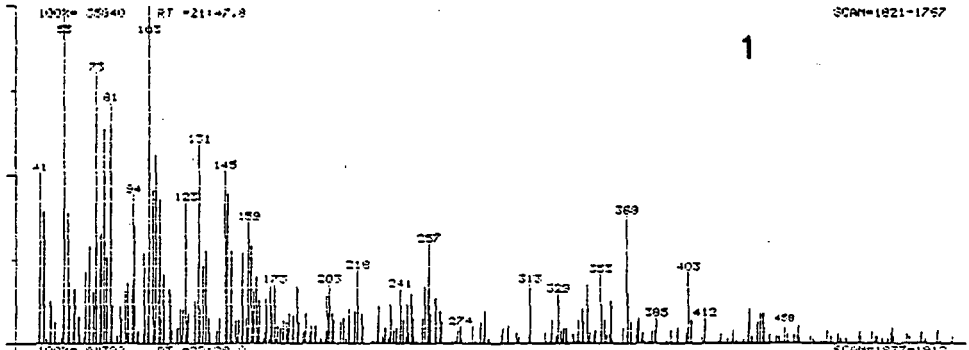
N,R : VOIR FIGURE 16

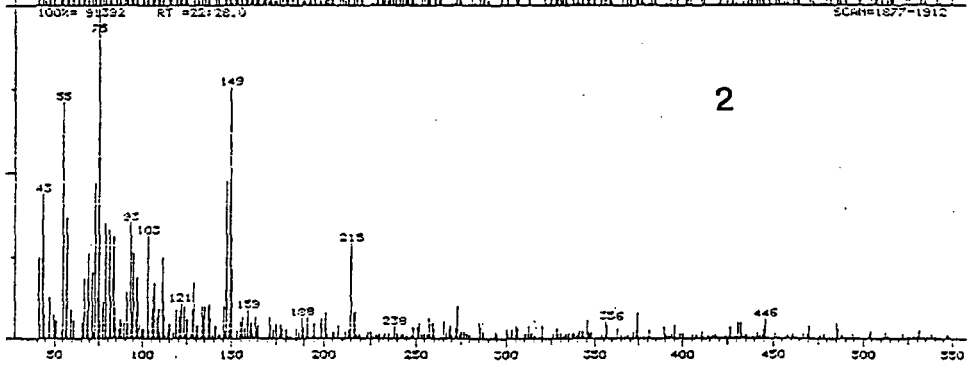
Δ : INSATURATION DANS LE CYCLE

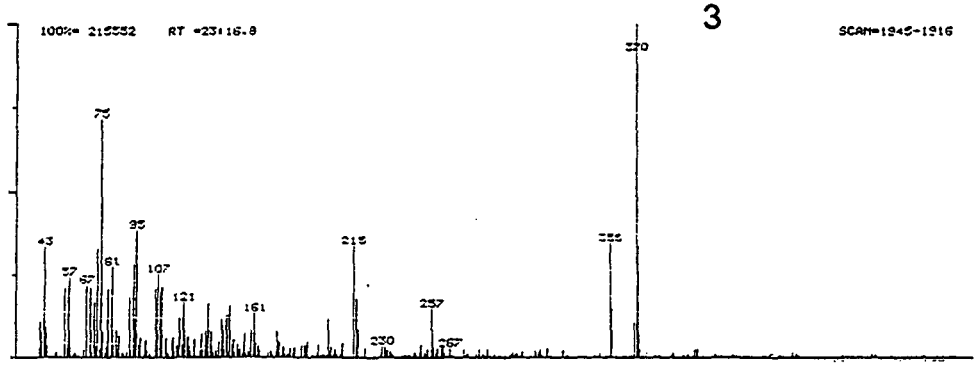
a : IDENTIFICATION BASEE SUR LE Tr ET LE SPECTRE DE MASSE

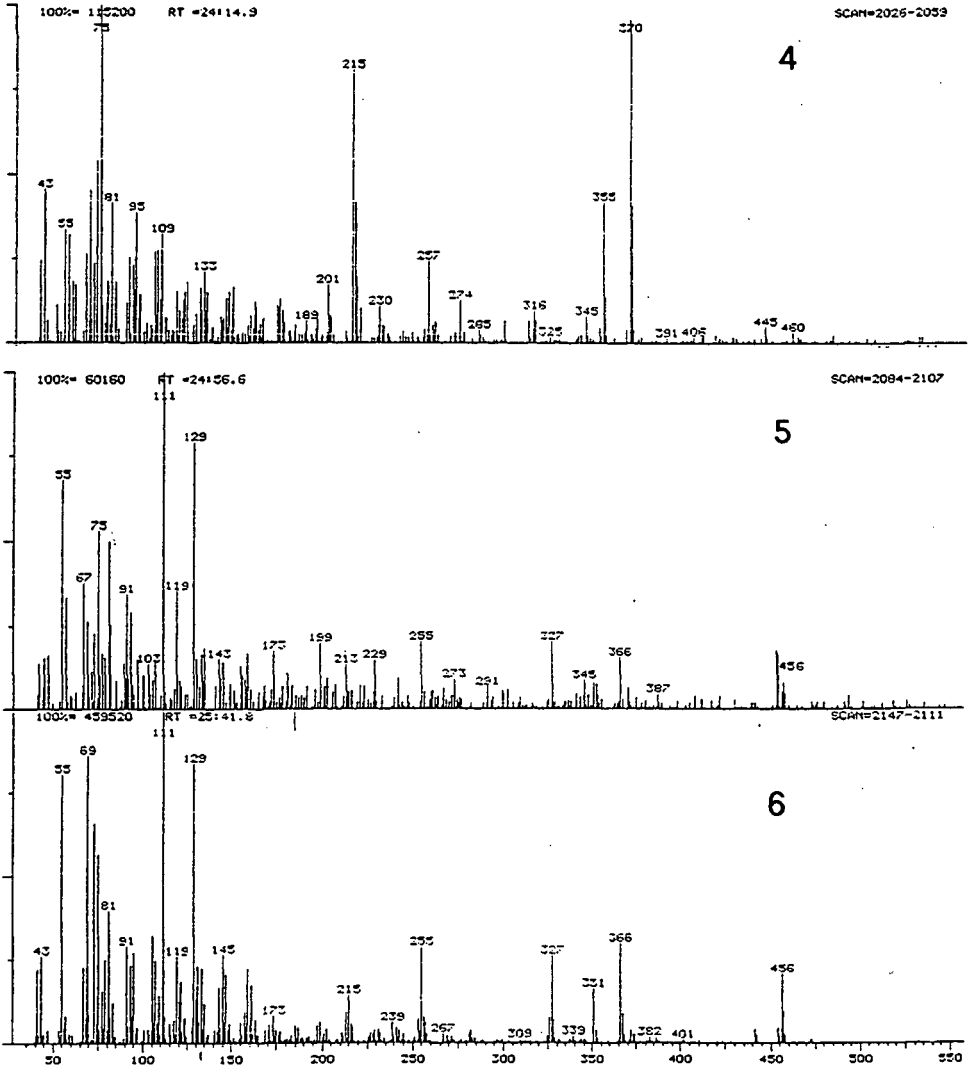
b : IDENTIFICATION FAITE PAR COMPARAISON DU SPECTRE DE MASSE AVEC CELUI DE LA LITTERATURE

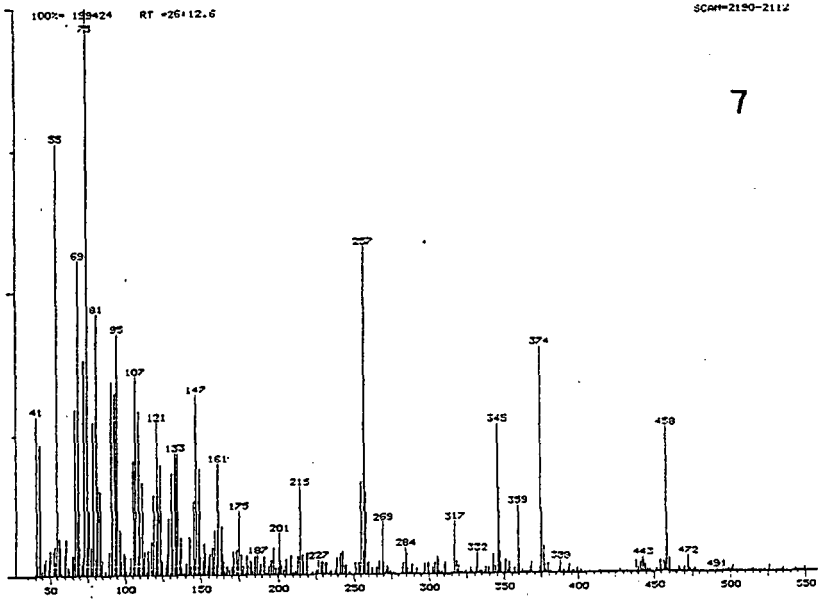
Tr : TEMPS DE RETENTION PAR RAPPORT A CELUI DU CHOLESTEROL

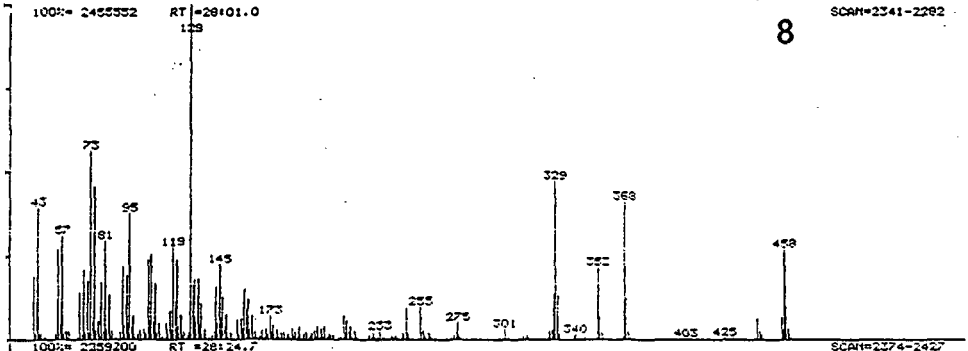

1
SCAN=1821-1767
41
55
73
81
94
103
123
131
145
159
173
203
218
241
257
274
313
329
353
369
385
403
412
458

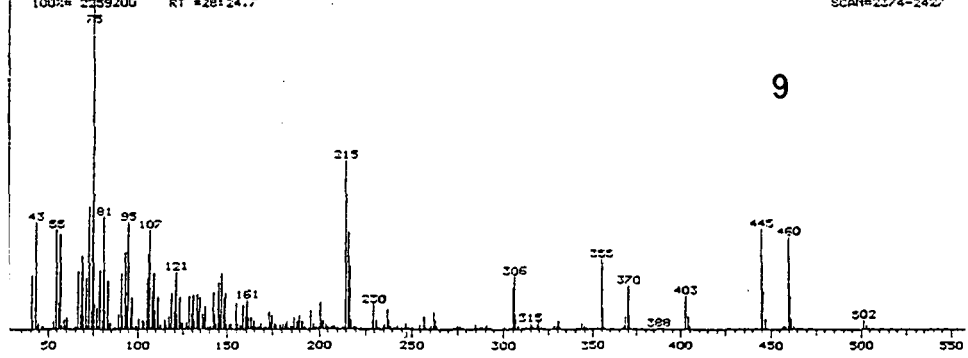

2
SCAN=1877-1912
43
55
75
93
103
121
149
159
188
215
238
356
446
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

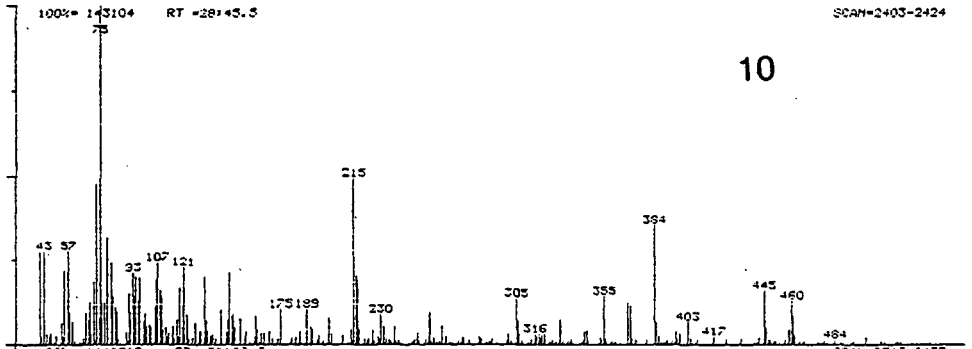

3
SCAN=1945-1916
43
57
67
75
81
95
107
121
161
215
230
257
267
355
370

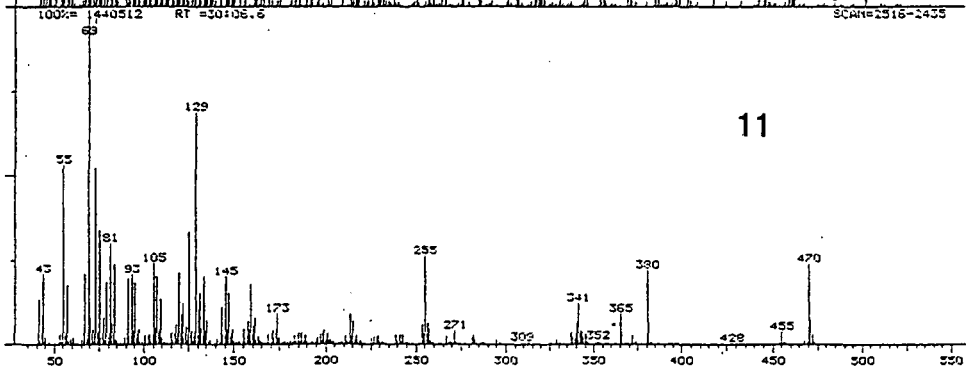

100%= 115200
RT =24:14.9
SCAN=2026-2059
4
100%= 60160
RT =24:56.6
SCAN=2084-2107
5
100%= 459520
RT =25:41.8
SCAN=2147-2111
6
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

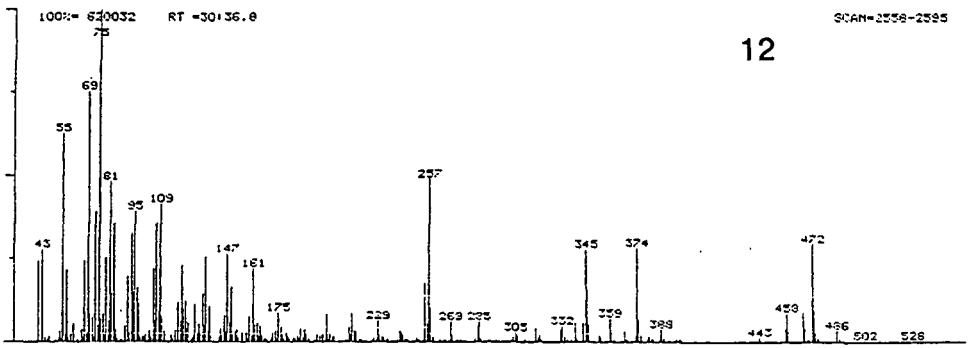

100%= 159424 RT =26:12.6
SCAN=2190-2112
7
75
55
69
81
95
107
121
133
147
161
175
187
201
215
227
257
269
284
317
332
345
359
374
388
443
458
472
491
41
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

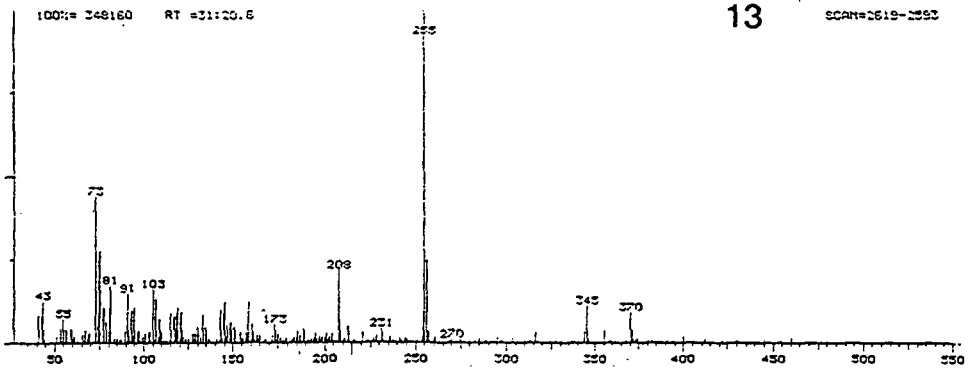

100%= 2455552 RT =28:01.0
SCAN=2341-2282
8
129
73
43
57
81
95
119
145
173
233
255
275
301
329
340
352
368
403
425
458

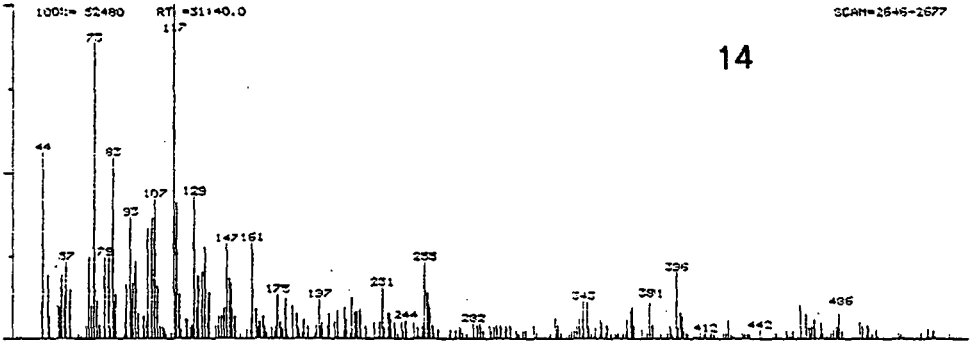

100%= 2259200 RT =28:24.7
SCAN=2374-2427
9
75
43
55
81
95
107
121
161
215
230
306
315
355
370
388
403
445
460
502
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

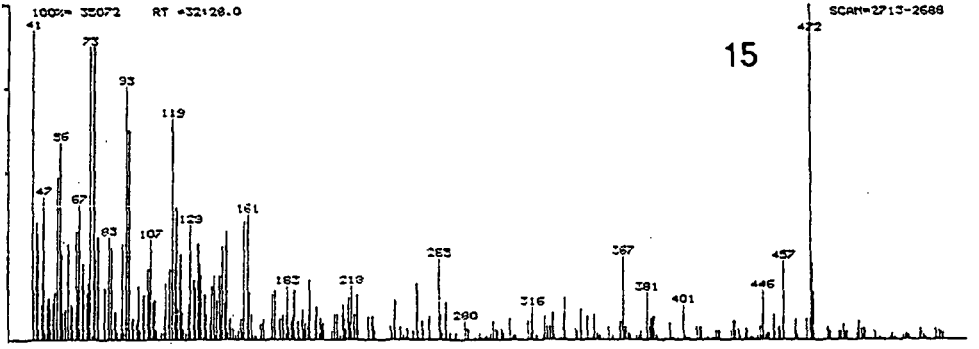

100%= 143104
RT =28:45.5
SCAN=2403-2424
10
75
215
394
43
57
93
107
121
175
189
230
305
316
355
403
417
445
460
484

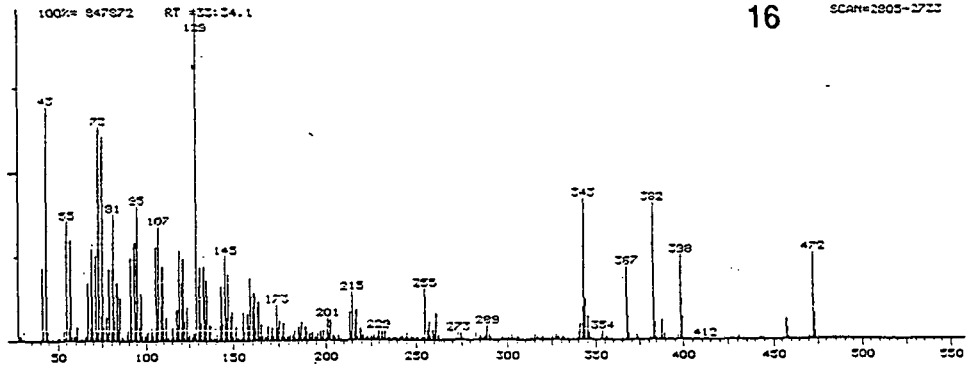

100%= 1440512
RT =30:06.6
SCAN=2516-2535
11
69
129
55
81
43
93
105
145
173
255
271
309
330
341
352
365
428
455
470
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

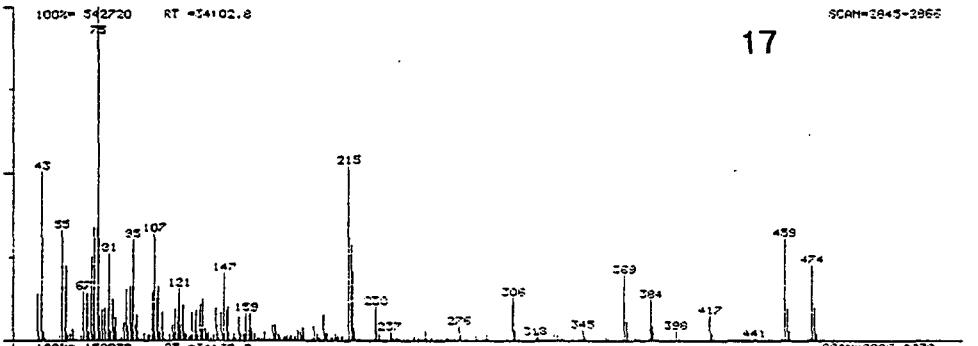

100%= 620032
RT =30:36.0
SCAN=2558-2585
12
75
69
55
61
95
109
43
147
161
175
229
257
269
285
305
332
345
359
374
388
443
458
472
486
502
526

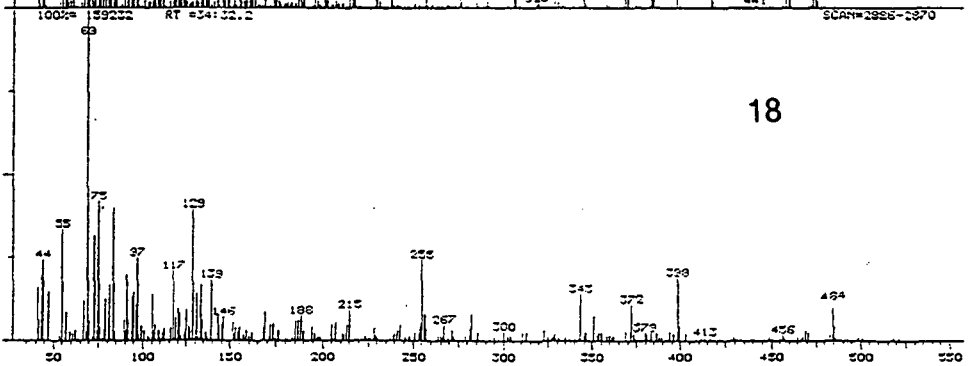

13
100%= 348160
RT =31:20.6
SCAN=2619-2593
255
73
208
43
55
81
91
103
173
231
270
345
370
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

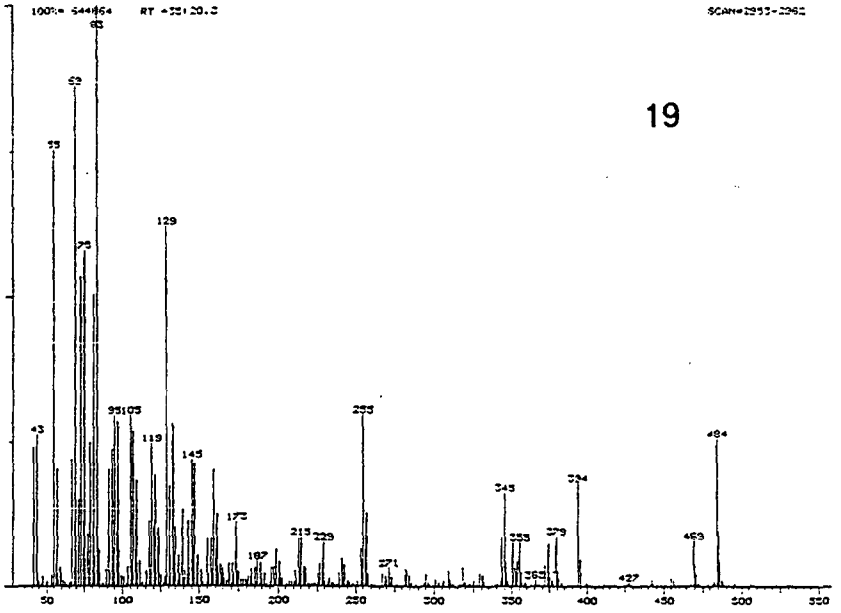

14
100%= 52480
RT =31:40.0
SCAN=2646-2677
117
73
44
83
107
129
93
147
161
57
79
255
175
197
231
244
282
345
391
396
412
442
486

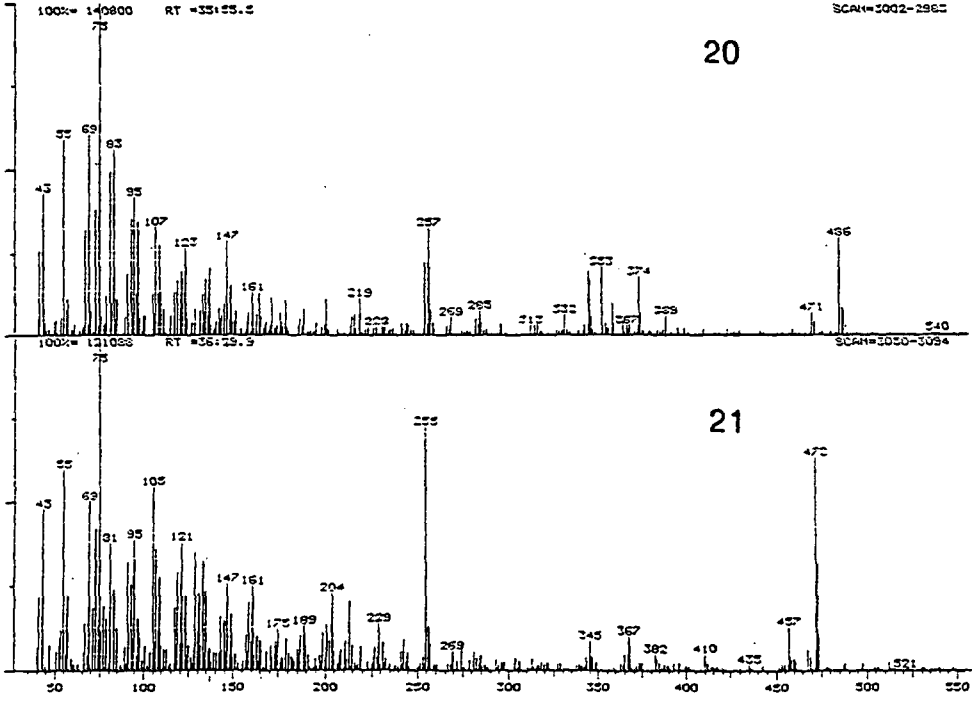

15
100%= 35072
RT =32:28.0
SCAN=2713-2688
41
73
93
119
56
47
67
83
107
129
161
183
213
265
280
316
367
381
401
446
457
472


16
100%= 847872
RT =33:34.1
SCAN=2805-2733
129
43
72
55
81
95
107
145
173
201
215
255
273
289
343
354
367
382
398
412
472
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

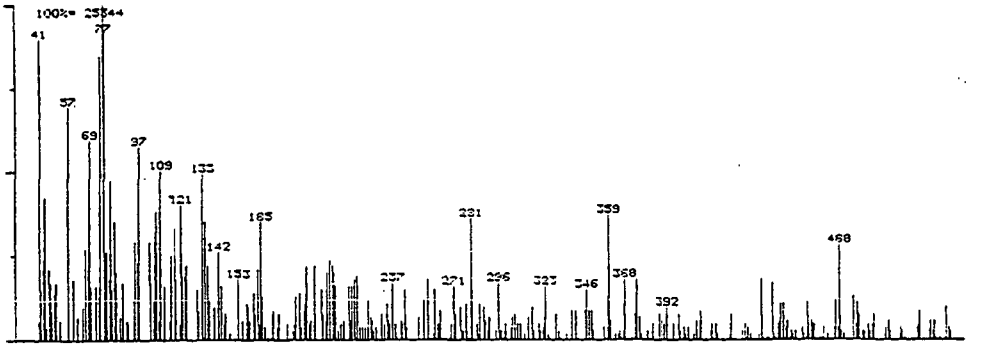

17
100%= 542720
RT =34:02.8
SCAN=2845-2866
75
43
55
67
81
95
107
121
147
159
215
237
276
306
313
345
369
384
398
417
441
459
474


18
100%= 159232
RT =34:32.2
SCAN=2926-2870
69
75
55
44
97
117
129
139
146
188
215
255
267
300
343
372
379
398
413
456
484
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

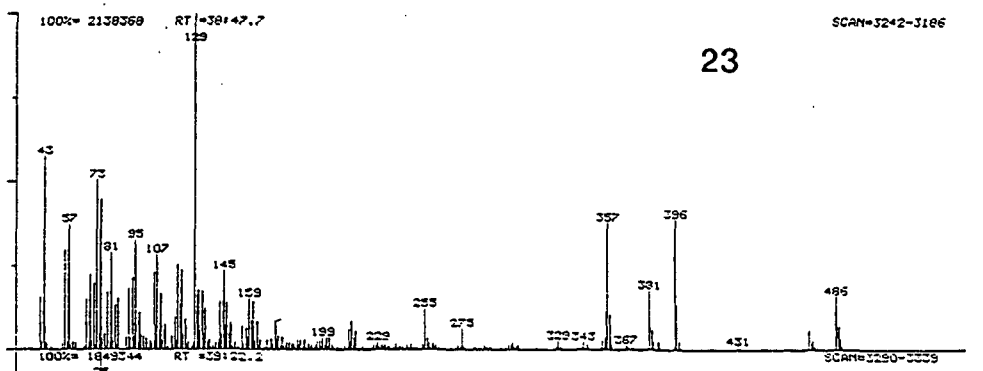

19


20
21

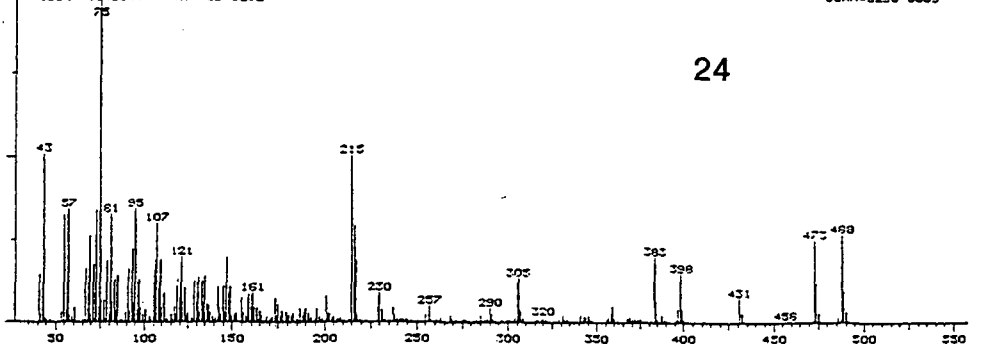
22

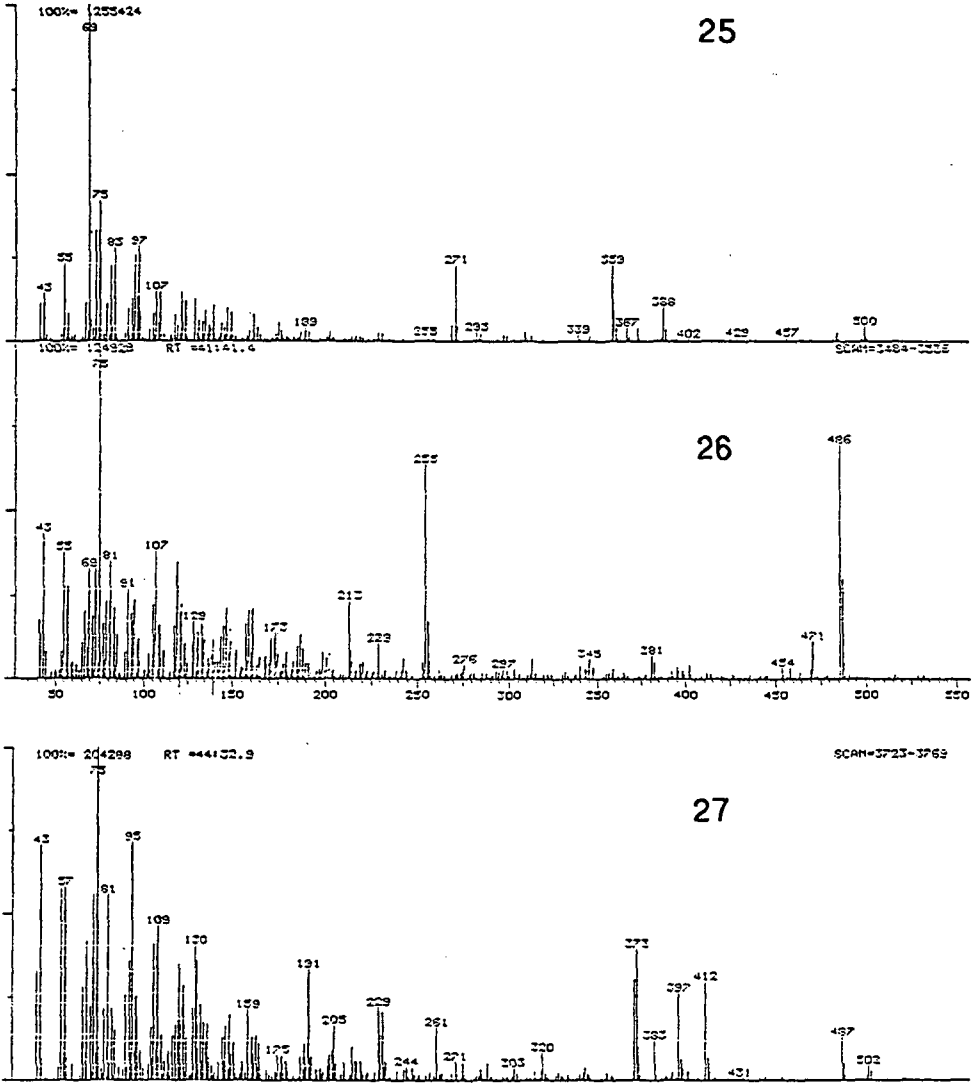

100%= 25344
41
57
69
77
97
109
121
133
142
153
165
237
271
281
296
323
346
359
368
392
468

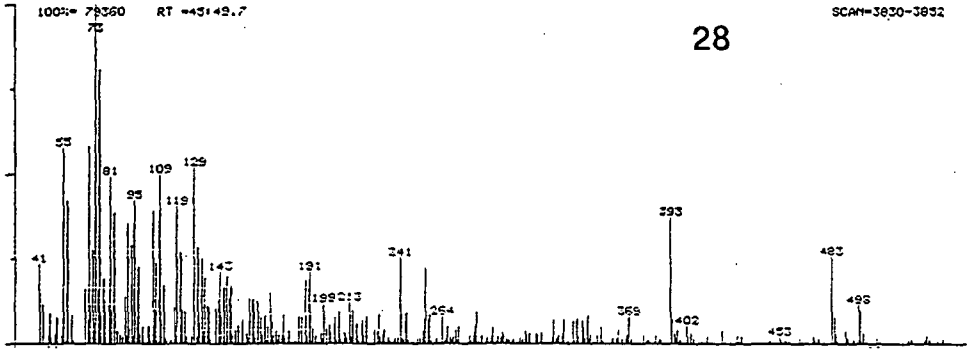
23

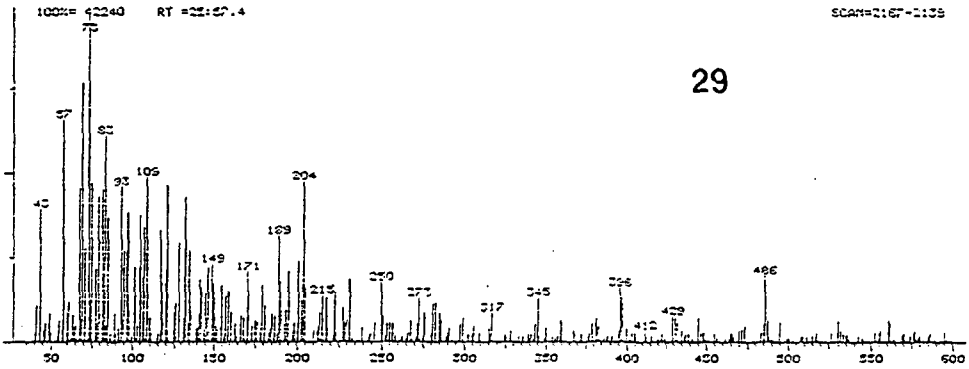

100%= 2138368
RT =38:47.7
SCAN=3242-3186
43
57
73
81
95
107
129
145
159
199
229
255
275
329
343
357
367
381
396
431
486

24


100%= 1849344
RT =39:22.2
SCAN=3290-3339
43
57
75
81
95
107
121
161
215
230
257
290
305
320
383
398
431
456
473
488
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550


25
26
27


28


29

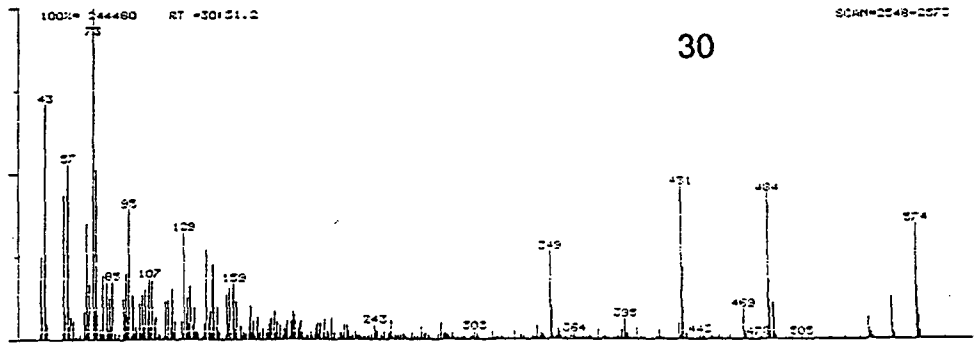

30

figure 17

FRAGMENTATION GENERALE DES TRITERPENOLS

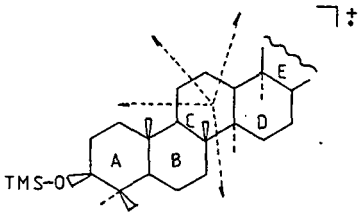


figure 18

FRAGMENTS m/z = 191

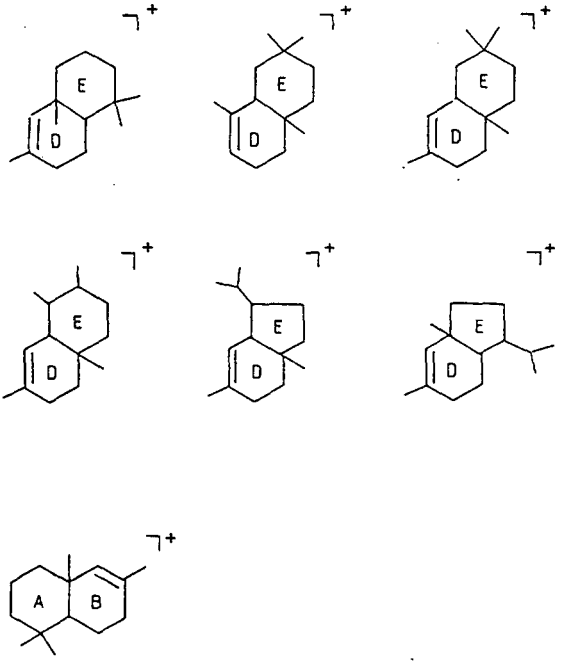
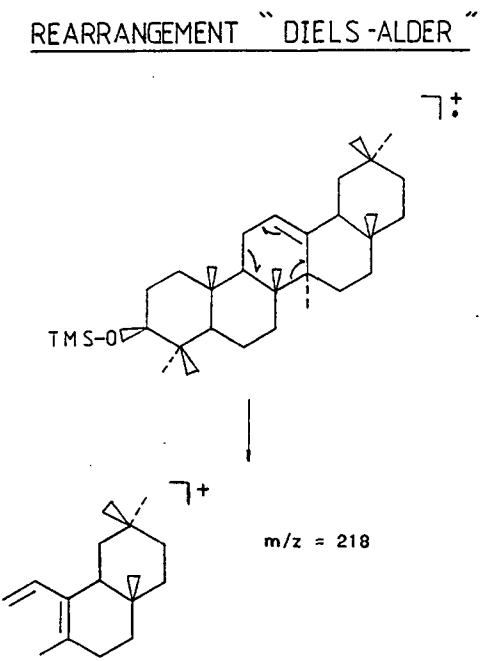


figure 18.
Si il existe une insaturation dans un des cycles, on assiste souvent à un réarrangement de type DIELS-ALDER (cf figure 19). Ainsi, les triterpénols ayant une insaturation en position 12 ont un pic d'intensité maximale à m/z=218 , et des pics importants à m/z=203 et 189 . Le tableau 5 et la figure 20 indiquent les triterpénols, ainsi que ses dérivés, qui ont pu être identifiés.

figure 19



SPECTRES DE MASSE DES TRITERPENOLS

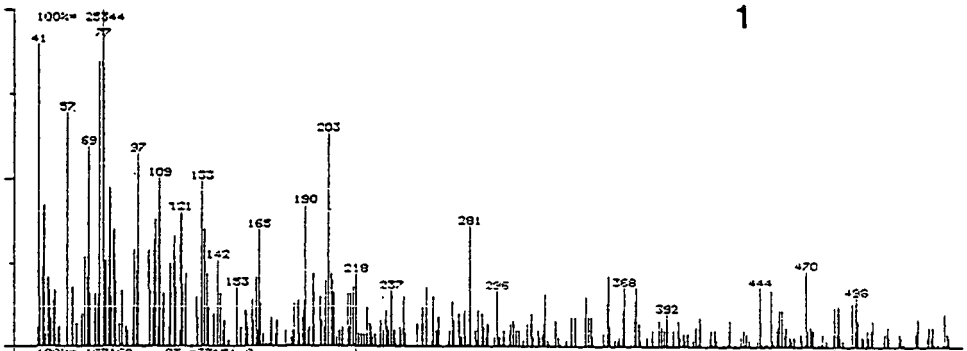
No	COMPOSE	STRUCTURE	Tr		IONS (INTENSITE RELATIVE)
01	FRIDEL-18-EN-3β-OL	T5	1.11	a,b	498, 281, 218, 203, 190
02	7-NOR-β-AMYRINE	T1	1.34	a,b	484(38), 396(10), 345(4), 233(4), 218(100), 203(49), 189(22), 179(11), 163(9), 161(12), 147(20), 145(13), 135(14), 133(17), 131(12), 129(29), 119(22), 109(17), 107(18), 105(20), 95(18), 93(9), 91(13), 61(21), 75(39), 73(49), 69(27), 57(9), 55(20), 43(11)
03	α-AMYRINE	T2	1.41	a,b	498(1), 483(1), 393(4), 218(100), 203(22), 189(30), 175(6), 161(7), 159(6), 149(11), 147(7), 145(9), 135(14), 133(8), 121(10), 109(16), 107(27), 105(9), 93(16), 91(12), 75(24), 73(27), 67(4), 65(4), 55(17), 53(8), 43(12), 41(4)
04	FRIDELANOL	T3	1.55	a,b	500(39), 485(6), 395(16), 369(11), 341(18), 326(6), 304(8), 273(31), 259(8), 246(26), 232(13), 216(36), 203(17), 203(22), 189(12), 175(15), 163(30), 147(47), 135(34), 133(32), 123(52), 109(81), 105(43), 95(100), 61(72), 75(52), 69(92), 67(62), 57(73), 55(93), 43(91)
05	DIPLOPTEROL	T4	1.87	a,b	500(4), 485(2), 410(2), 395(5), 367(2), 279(7), 231(3), 204(7), 191(100), 189(77), 175(6), 161(8), 149(9), 133(24), 129(23), 123(23), 109(32), 95(39), 81(31), 75(27), 73(41), 69(44), 55(20), 43(12), 41(11)

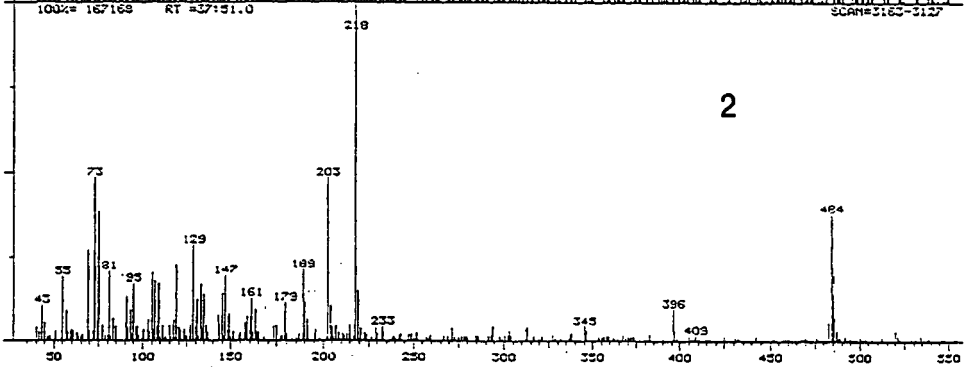
T : VOIR FIGURE 20

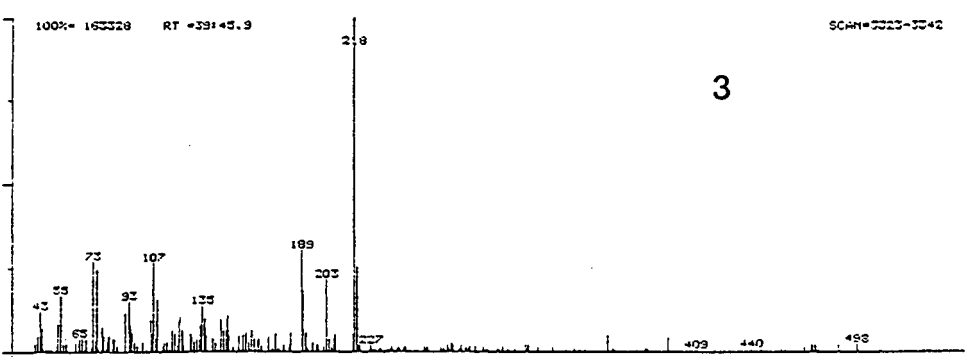
a : IDENTIFICATION BASEE SUR LE Tr ET LE SPECTRE DE MASSE

b : IDENTIFICATION FAITE PAR COMPARAISON DU SPECTRE DE MASSE AVEC CELUI DE LA LITTERATURE

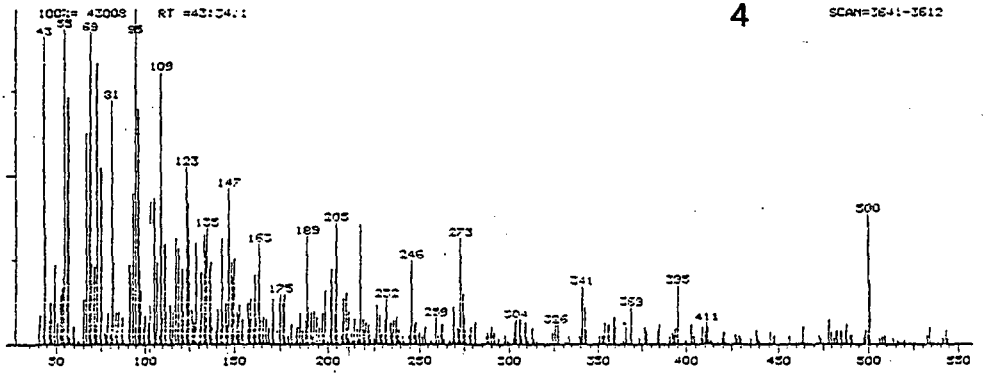
Tr : TEMPS DE RETENTION PAR RAPPORT A CELUI DU CHOLESTEROL


1
100%= 25344
41
57
69
77
97
109
121
133
142
153
165
190
203
218
237
281
296
368
392
444
470
496
100%= 167168
RT =37:51.0
SCAN=3163-3127


2
218
73
203
129
55
81
95
147
161
179
189
43
233
345
396
409
484
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550


3
100%= 163328
RT =39:45.9
218
73
107
189
203
55
93
135
43
65
227
409
440
498

4


100%= 43008
RT =43:34:1
SCAN=3641-3612
43
55
69
95
109
81
123
147
135
163
189
205
175
232
246
259
273
304
326
341
369
395
411
500
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550

5

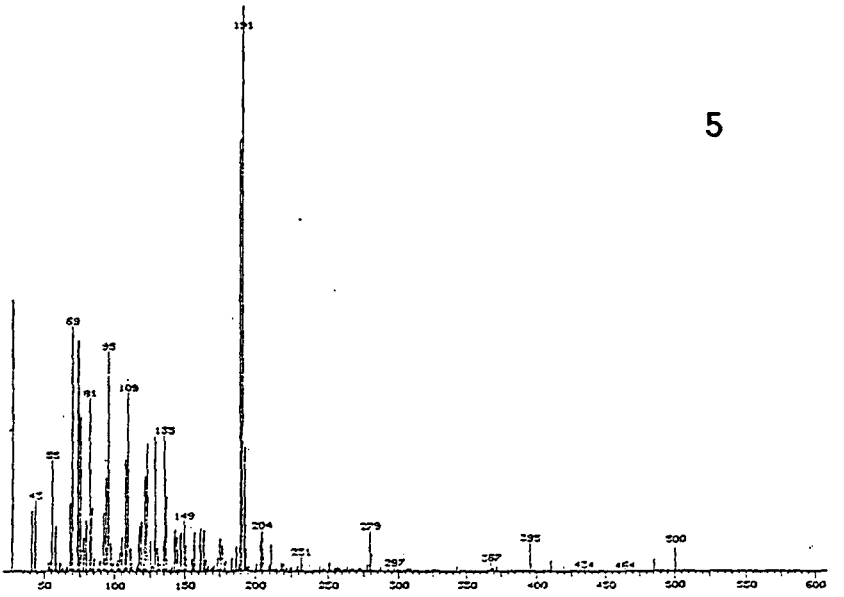
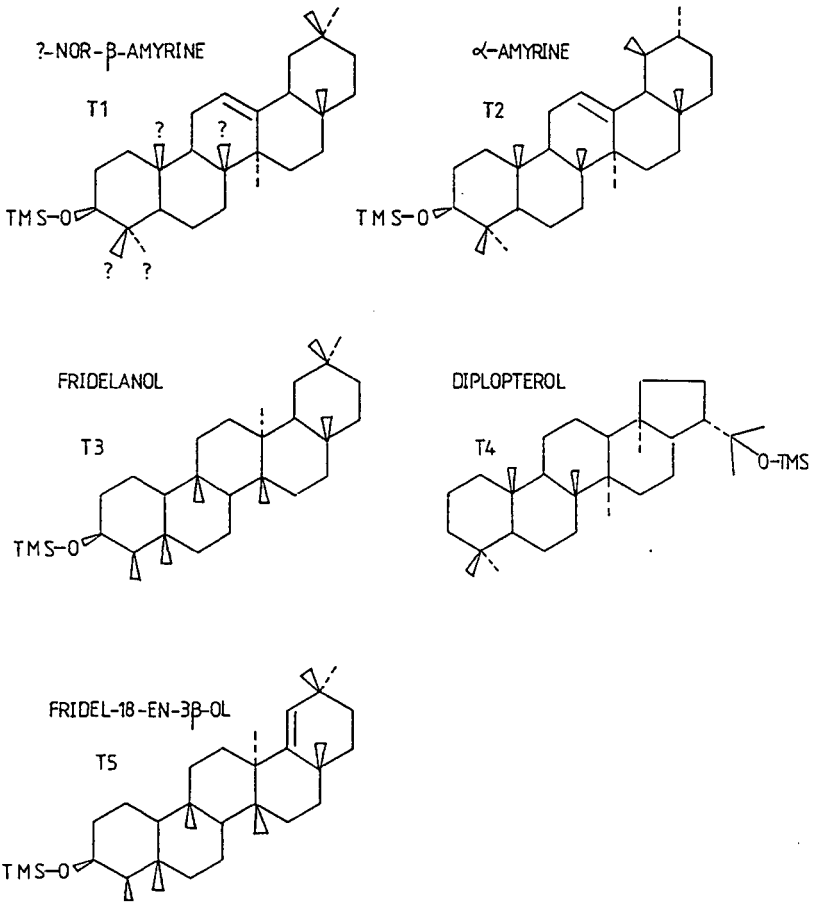

191
69
95
81
109
135
55
43
149
204
231
279
297
367
395
434
464
500
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

figure 20

TRITERPENOLS IDENTIFIES DANS L'ECHANTILLON L 31



B.distribution de la concentration des différents alcools pour l'échantillon L31 : la distribution de la concentration des alcools identifiés au point III.4.A. est représentée aux figures 21, 22 et 23.

figure 21

DISTRIBUTION DES STEROLS DE L'ECHANTILLON L31

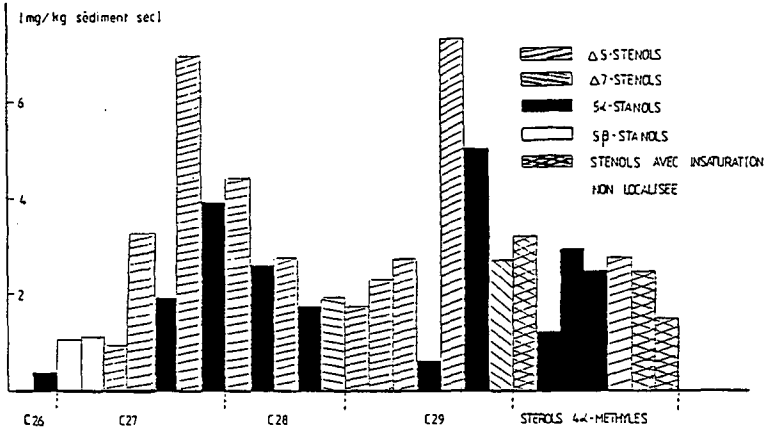


figure 22

DISTRIBUTION DES ALCOOLS ALIPHATIQUES DE L'ECHANTILLON L31

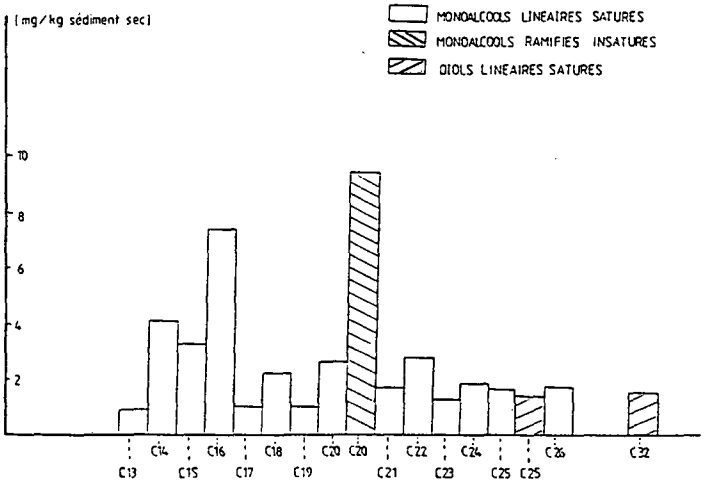
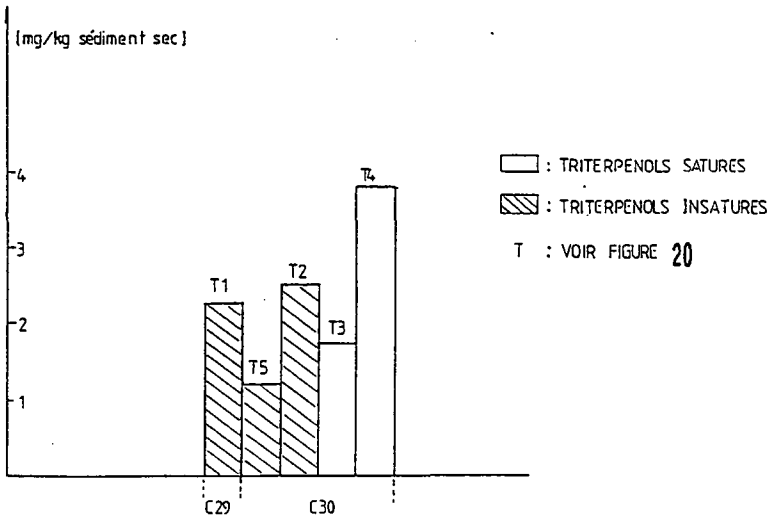


figure 23

DISTRIBUTION DES TRITERPENOLS DE L'ECHANTILLON L31



En considérant l'ensemble des alcools détectés comme valant 100, on observe que la concentration en stérols vaut environ 53%, celle en alcools aliphatiques saturés et insaturés 38%, et celle en triterpénols et ses dérivés 9%. Si l'on examine la distribution de la concentration en stérols de manière un peu plus détaillée, on voit que les stérols en C29 et C27 constituent la fraction la plus importante de ces composés. De plus, les stanols constituent une part non négligeable des alcools détectés car ils forment 38% de l'ensemble des stérols. Pour les alcools aliphatiques saturés et insaturés, le phytol et l'hexadécanol sont les constituants ayant la plus forte concentration, alors que le diploptérol est le triterpénol ayant la plus grande concentration dans le sédiment.

C.signification des différents alcools détectés au point III.4.A. en tant que biomarqueurs

C.1 les alcools aliphatiques saturés et insaturés (c.f. tableau 6)

-les monoalcools linéaires saturés à chaîne courte : les monoalcools linéaires à nombre de carbones plus petit que 20 qui ont été identifiés soit par spectrométrie de masse, soit par représentation graphique du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre de carbones, possèdent de 13 à 19 carbones. Ces alcools peuvent provenir soit des alkyl-esters de bactéries, soit des alkyl-esters d'invertébrés.

-les monoalcools linéaires saturés à longue chaîne : les monoalcools linéaires saturés à longue chaîne identifiés de la même manière que ceux à chaîne courte présentent de 20 à 26 carbones. Ces alcools proviennent généralement des alkyl-esters des plantes supérieures terrestres .

-les monoalcools ramifiés insaturés : le phytol est le seul produit mis en évidence par injection de standard en chromatographie en phase gazeuse. Celui-ci est libéré par hydrolyse d'une fonction ester d'une chaîne latérale de la chlorophylle (TISSOT B.P., 1978). Le phytol est donc un traceur des organismes photosynthétiques.
Il peut cependant aussi provenir de la dégradation des membranes d'archéobactéries, principalement méthanogènes, et donc être un marqueur bactérien.

-les diols linéaires saturés : selon DE LEEUW (1981) , le pentacosan-1,12-diol et le dotriaconta-1,15-diol peuvent provenir des acides mycoliques qui sont les constituants des membranes cellulaires de nombreuses bactéries. Les diols trouvés dans le sédiment seraient formés par décarboxylation et oxydation de la double liaison de l'acide mycolique.

C.2 les stérols (c.f. tableau 7)

-le 24-nor-5α-cholestanol : les stérols avec des chaînes

tableau 6

ALCOOLS ALIPHATIQUES SATURES ET INSATURES	BACTERIES	ZOOPLANCTON	PHYTOPLANCTON	PLANTES TERRESTRES
monoalcools linéaires saturés (13 à 19 carbones)	●●●	●●●		
monoalcools linéaires saturés (20 à 26 carbones)				●●●
phytol			●●●	●
pentacosan-1,12-diol	●			
dotriaconta-1,15-diol	●			

● : PRESENCE FAIBLE

●● : PRESENCE NOTABLE

●●● : PRESENCE ELEVEE

tableau 7

STEROLS	PHYTOPLANCTON MARIN	ZOOPLANCTON MARIN	PHYTOPLANCTON LACUSTRE	ZOOPLANCTON LACUSTRE
24-nor-5α-cholestan-3β-ol				
5β-cholestan-3β-ol (coprostanol)				
5β-cholestan-3α-ol (épicoprostanol)				
22-trans-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●●●		●●●	●
22-cis-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●		●	
22-trans-cholest-22-èn-3β-ol	●			
cholest-5-èn-3β-ol (cholestérol)	●●●	●●●	●●●	●●●
5α-cholestan-3β-ol (cholestanol)	●		●	●
24-méthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●●●		●●●	●
24-méthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol	●			
23,24-diméthyl-cholest-5-èn-3β-ol	●●			
4α-méthyl-cholest-?-èn-3β-ol	●			
24-méthyl-cholest-5-èn-3β-ol	●		●	●
24-méthyl-5α-cholestan-3β-ol			●	●
23.24-diméthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●●			
24-éthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●		●	●
24-éthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol				
24-méthyl-5α-cholest-7-èn-3β-ol	●			
4α,24-diméthyl-cholestan-3β-ol	●			
24-éthyl-cholest-5-èn-3β-ol	●		●	●
24-éthyl-cholestan-3β-ol	●		●	●
4α,23,24-triméthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol	●●●			
24-éthyl-cholest-7-èn-3β-ol	●			
4α,23,24-triméthyl-5α-cholestan-3β-ol	●			
4α-méthyl-stérols	●		●	

● : PRESENCE FAIBLE

●● : PRESENCE NOTABLE

●●● : PRESENCE ELEVEE

tableau 7 (SUITE)

STEROLS	REDUCTION OU TRANSFORMATION BACTERIENNE	PLANTES	ORIGINE HUMAINE	ORIGINE ALLOCHTONE INDETERMINEE
24-nor-5α-cholestan-3β-ol	●			
5β-cholestan-3β-ol (coprostanol)	●		●●●	
5β-cholestan-3α-ol (épicoprostanol)	●			●
22-trans-cholesta-5,22-dièn-3β-ol				
22-cis-cholesta-5,22-dièn-3β-ol	●			
22-trans-cholest-22-èn-3β-ol	●			●
cholest-5-èn-3β-ol (cholestérol)		●	●	
5α-cholestan-3β-ol (cholestanol)	●	●●		●●
24-méthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol				
24-méthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol	●			●●
23,24-diméthyl-cholest-5-èn-3β-ol				
4α-méthyl-cholest-?-èn-3β-ol				
24-méthyl-cholest-5-èn-3β-ol		●		
24-méthyl-5α-cholestan-3β-ol	●	●		
23.24-diméthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol				
24-éthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol		●		
24-éthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol	●			●
24-méthyl-5α-cholest-7-èn-3β-ol				
4α,24-diméthyl-cholestan-3β-ol	●			
24-éthyl-cholest-5-èn-3β-ol		●●●		
24-éthyl-cholestan-3β-ol	●	●		
4α,23,24-triméthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol				
24-éthyl-cholest-7-èn-3β-ol				
4α,23,24-triméthyl-5α-cholestan-3β-ol	●			
4α-méthyl-stérols	●			

● : PRESENCE FAIBLE

●● : PRESENCE NOTABLE

●●● : PRESENCE ELEVEE

latérales "24-nor" et "27-nor" se détectent souvent dans les sédiments, mais leur origine est encore largement inconnue. BOUNTRY (1980) a spéculé que certaines bactéries sont capables de transformer des stérols en leurs analogues "24-nor" ou "27-nor", mais il n'y a pas eu de confirmation directe de cette hypothèse. La question principale reste donc de savoir si la présence des stérols en C26, tels que les "24-nor" ou "27-nor", est due à un apport direct d'algues ou d'invertébrés, ou à une transformation de stérols précurseurs.

-le coprostanol : ce stanol en C27 est l'un des rares produits détectés dans le sédiment avec une orientation des cycles A et B autour de l'axe des atomes C5-C6 de type cis. Cela signifie que, contrairement à la plupart des stérols naturels, l'orientation de l'hydrogène en position 5 est de type β (cf figure 24).

Le coprostanol a deux origines dans un milieu sédimentaire :

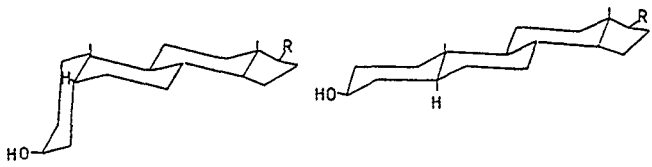
1)une origine diagénétique : le coprostanol peut dériver du cholestérol par réduction bactérienne de l'insaturation en position 5. Généralement, deux chemins sont postulés pour expliquer la réduction du cholestérol en coprostanol. Le premier passe par la formation de la cholest-4-èn-3-one, de la coprostanone et du coprostanol. L'autre chemin est celui de la réduction stéréospécifique immédiate du cholestérol en coprostanol . Il semble selon certains travaux (MERMOUD F., 1984 a) que la formation d'intermédiaires cétoniques est favorisée dans des sédiments oxiques, alors qu'une réduction immédiate du cholestérol en coprostanol est plus probable en milieu anoxique.

2)une origine naturelle : le coprostanol est le stérol principal d'origine fécale excrété par l'homme. Celui-ci est produit par la réduction microbienne intestinale du cholestérol (ROSENFIELD, 1954). Comme les rejets d'origine fécale sont la seule source naturelle en coprostanol, ce stérol peut être utilisé comme indicateur de rejet d'eaux usées pour autant que la réduction microbienne du cholestérol dans le sédiment soit faible.

-l'épicoprostanol : ce stérol qui est thermodynamiquement plus stable que le coprostanol a une origine peu connue. Cependant, on peut dire par analogie avec les hypothèses concernant l'origine de l'épicholestanol en milieu sédimentaire (MERMOUD F., 1984 b) que l'épicoprostanol peut provenir soit d'une source autochtone bactérienne, soit d'une source allochtone encore mal connue.

-le 22-trans-cholesta-5,22-dièn-3β-ol : ce stérol est souvent cité comme un des constituants lipidiques principaux des diatomées (SMITH D.J., 1982). MERMOUD (1981) mentionne que le 22-trans-cholesta-5,22-dièn-3β-ol et le cholestérol sont les stérols en C27 les plus importants dans le phytoplancton du lac Léman. Ce stérol se rencontre aussi dans le zooplancton lémanique, mais sa concentration est faible.

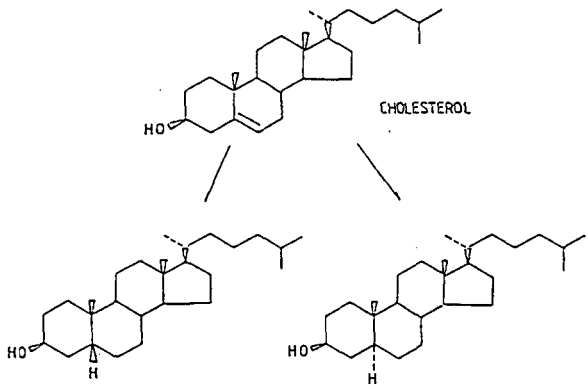
figure 24



COPROSTANOL CHOLESTANOL

figure 25

REDUCTION BACTERIENNE DU CHOLESTEROL



COPROSTANOL CHOLESTANOL

-le 22-cis-cholesta-5,22-diën-3β-ol : ce stérol a une stabilité moins grande que son isomère 22-trans, et il se détecte plus rarement dans des échantillons sédimentaires. Son origine est mal connue, mais on peut supposer que ce stérol provient soit de diatomées par apport direct, soit de l'isomérisation bactérienne du 22-trans-cholesta-5,22-diën-3β-ol.

-le 22-trans-cholest-22-èn-3β-ol : selon VOLKMAN (1981 a), ce stanol est un constituant présent en faible quantité chez les diatomées marines où il représente 0.9% de l'ensemble des stérols détectés. MERMOUD (1981), par contre, ne trouve pas ce stanol dans le zoo- et phyto-plancton du lac Léman. Il semble donc que ce stanol, souvent détecté dans le milieu sédimentaire, est soit le produit de réduction microbienne du stènol précurseur qui est le 22-trans-cholesta-5,22-diën-3β-ol, soit le produit provenant de l'apport direct en matériel organique terrestre.

-le cholestérol : c'est le constituant principal du phyto- et zoo- plancton du lac Léman (MERMOUD F., 1981). Il peut constituer jusqu'à 88% de l'ensemble des stérols dans le phytoplancton lacustre, et 94% du zooplancton lacustre. Le cholestérol est aussi le stérol principal du phyto- et zoo-plancton marin (AUSTIN J., 1970). Ce stérol se trouve aussi dans les plantes et algues supérieures terrestres, mais dans une proportion plus faible (NISHIMURA M., 1977). Il faut aussi noter que le cholestérol est un composant important des matières fécales humaines.

-le cholestanol : la proportion de ce stanol chez les diatomées d'origine marine est d'environ 1% (VOLKMAN 1981 a). MERMOUD (1981) détecte lui aussi ce composé dans le phyto- et zoo-plancton lacustre du lac Léman avec un pourcentage similaire. NISHIMURA (1976) trouve également du cholestanol dans le phyto- et zoo-plancton du lac Suwa (Japon). Une autre origine de ce stanol dans le sédiment est la réduction du cholestérol en milieu généralement anoxique par des microorganismes (NISHIMURA M., 1977). Cependant, les fortes concentrations en cholestanol trouvées habituellement dans les sédiments de surface relativement bien oxygénés ne peuvent être expliquées que par un apport d'origine allochtone (MERMOUD F., 1981).

-le 24-méthyl-cholesta-5,22-diën-3β-ol : ce stérol est souvent appelé diatomstérol car il prédomine là où se trouvent en abondance des colonies de diatomées. MERMOUD (1981) mentionne des proportions de ce stènol dans le phytoplancton lémanique, avant tout constitué de diatomées, pouvant aller jusqu'à 25% de l'ensemble des stérols. Ce stérol est aussi présent dans le zooplancton du lac Léman, mais son pourcentage est faible et vaut environ 3%. VOLKMANN (1981 a) détecte un pourcentage de l'ordre de 31% de ce produit dans les diatomées d'origine marine. NISHIMURA (1976) mentionne une proportion de 6% de ce stènol dans du phytoplancton lacustre composé d'algues bleu-vertes (Microcystis Aéruginosa), et de 19% dans du zooplancton lacustre constitué d'un rotifère (Brachionus Calyciflorus).

-le 24-méthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol : c'est un constituant mineur des diatomées marines. Sa composition en pourcent de l'ensemble des stérols ne vaut que 0.2% (VOLKMANN J.K., 1981 a). Les fortes concentrations de ce stanol dans le sédiment de surface laisse présager soit une origine diagénétique par réduction du diatomstérol, soit une origine allochtone.

-le 23,24-diméthyl-cholestérol : selon DE LEEUW (1983), ce stérol pourrait provenir du phytoplancton composé de dinoflagellés. Pour justifier son propos, DE LEEUW se fonde sur le fait que les 4-desméthylstérols, méthylés en positions 23 et 24, sont souvent présents en quantité importante avec les 4-méthylstérols , méthylés en position 23 et 24, qui sont des traceurs spécifiques des dinoflagellés.

-le 4α-méthyl-cholest-?-èn-3β-ol : ce stérol, comme la plupart des 4α-méthylstérols, est attribué aux dinoflagellés (DE LEEUW J.W., 1983). Selon certains auteurs, des bactéries seraient capables de synthétiser des 4α-méthylstérols ou 4,4-diméthylstérols, mais ceux-ci présenteraient généralement une insaturation en position 8 (BIRD C.W., 1971).

-le 24-méthyl-cholestérol : selon SMITH (1982), ce stérol proviendrait des diatomées. VOLKMANN (1981 a) détecte ce stérol dans des diatomées et des plantes (Zostera Muelleri) en mileu marin. MERMOUD (1981) trouve également ce stènol dans le phyto- et zoo-plancton du lac Léman, mais dans une proportion faible par rapport à d'autres stérols ayant 28 carbones. NISHIMURA (1976) met en évidence ce composé non seulement dans le phyto- et zoo-plancton du lac Suwa (Japon), mais aussi dans une plante terrestre (Zizania Latifolia).

-le 24-méthyl-cholestanol : ce stanol n'est ni détecté dans le phytoplancton, ni dans le zooplancton du lac Léman (MERMOUD F., 1981). VOLKMANN (1981 a) ne trouve pas ce produit dans des diatomées et des plantes marines. NISHIMURA (1976) révèle la présence en faible quantité de ce stanol dans le phyto- et zoo-plancton du lac Suwa, ainsi que dans une plante terrestre (Zizania Latifolia) et une plante aquatique (Potomageton Crispus). Ce produit peut aussi dériver de la réduction bactérienne du 24-méthyl-cholestérol dans le sédiment.

-le 23,24-diméthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol : ce stérol a été identifié par VOLKMAN (1980 b) comme constituant de la diatomée marine Biddulphia Sinensis, ainsi que des coccolithes Hymenomonas Carterae (VOLKMANN J.K., 1981 b). Selon De Leeuw (1983), ce stérol pourrait provenir d'organismes tels que les dinoflagellés.

-le 24-éthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol : ce stérol est détecté en trés faible quantité dans le phyto- et zoo-plancton du lac Léman (MERMOUD F., 1981). VOLKMANN (1981 a) trouve lui-aussi ce stérol dans une culture de diatomées et une plante (Zostera Muelleri) en milieu marin. Les coccolithes contiennent également ce stènol (VOLKMANN J.K., 1981b). NISHIMURA (1976) mentionne la présence de ce produit dans une plante terrestre

(Zizania Latifolia) et une plante aquatique (Potomageton Crispus) du lac Suwa (Japon).

-le 24-éthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol : ce stanol provient avant tout du 24-éthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol par hydrogénation bactérienne de la double liaison en position 5 en milieu sédimentaire. On postule aussi une origine allochtone indéterminée pour ce produit.

-le 24-méthyl-5α-cholest-7-èn-3β-ol : les stérols insaturés en position 7 sont souvent attribués, en milieu marin, à deux classes d'échinodermes (Astéroïdes et Holoturides), à une classe de mollusques (Chitons), à une classe de diatomées (B. Sinensis) (MORRIS R.J., 1977) et à des chlorophytes unicellulaires (PATERSON G.W., 1971). En eau douce, ce produit devrait donc provenir avant tout de diatomées, bien que la littérature soit avare de renseignements dans ce domaine !.

-le 4α,24-diméthyl-cholestan-3β-ol : ce stanol a été observé chez les dinoflagellés marins Cryphecodinium Cohnii (WITHERS N.W., 1979). De LEEUW (1983) trouve aussi ce produit dans de nombreuses cultures de dinoflagellés en eau salée. En eau douce, les dinoflagellés contribuent certainement à la présence de ce stanol dans le sédiment. La réduction bactérienne du 4α,24-diméthyl- cholestérol explique également la présence de ce produit dans le sédiment.

-le 24-éthyl-cholestérol : selon MERMOUD (1981), ce stérol représente 5% de l'ensemble des stérols détectés dans le phytoplancton, et 2% de tous les stérols détectés dans le zooplancton du lac Léman. Pour NISHIMURA (1976), ce produit constitue jusqu'à 89% de la totalité des stènols analysés dans la plante terrestre Zizania Latifolia, 60% de tous les stènols trouvés dans la plante aquatique Potomageton Crispus, 20% de l'ensemble des stènols détectés dans l'algue phytoplanctonique bleu-vert Microcystis Aeruginosa, et 8% de la somme des stènols mis en valeur dans le zooplancton Brachionus Calyciflorus en eau douce. VOLKMANN (1981 a) mentionne un pourcentage de 76% de 24-éthyl-cholestérol par rapport à tous les stérols identifiés dans la plante marine Zostera Muelleri, alors que ce pourcent n'est que de 3 pour une culture de diatomées. La prédominance de ce stérol dans les plantes supérieures terrestres et aquatiques est un fait établi qui a été encore rapporté par de nombreux auteurs (TOMITA Y., 1969), (Benneth R.D., 1969), etc..

-le 24-éthyl-cholestanol : ce stanol n'est ni présent dans le phytoplancton, ni le zooplancton du lac Léman (MERMOUD F., 1981). Il est, par contre, détecté en faible quantité dans le phyto- et zoo-plancton du lac Suwa (Japon) où il constitue respectivement 28 et 23% de l'ensemble des stanols analysés, et dans la plante terrestre Zizania Latifolia et la plante aquatique Potomageon Crispus où les pourcents valent 91 et 62 (NISHIMURA M., 1976). VOLKMANN (1981 a) trouve 0.2 et 0.4% de ce produit par rapport à l'ensemble des stérols identifiés pour des diatomées et la plante Zostera Muelleri en eau salée . Ce stanol peut évidemment aussi provenir de la réduction

bactérienne du 24-éthyl-cholestérol dans le sédiment.

-le 4α,23,24-triméthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol : ce stérol est l'un des composants principaux des dinoflagellés marins (De LEEUW J.W., 1983). Selon BOON (1979), le dinostérol est même un marqueur spécifique des dinoflagellés.

-le 24-éthyl-cholest-7-èn-3β-ol : ce Δ7-stènol a les mêmes origines que le 24-méthyl-5α-cholest-7-èn-3β-ol.

-le 4α,23,24-triméthyl-5α-cholestan-3β-ol : ce stanol a été identifié en concentration faible chez les dinoflagellés marins (De LEEUW J.W., 1983). Il peut aussi dériver du 4α, 23,24-triméthyl-cholest-22-èn-3β-ol par hydrogénation bactérienne.

-les stérols 4α-méthylés à insaturations non déterminées : selon DE LEEUW (1983), la plupart des stérols 4α-méthylés sont à mettre en relation avec la présence de dinoflagellés. Les seuls stérols 4α-méthylés insaturés connus qui n'ont pas cette origine sont les stérols 4α-méthylés avec une insaturation en position 8 qui proviennent de bactéries (BIRD C.W., 1971).

C.3 les triterpénols et leurs dérivés (c.f. tableau 8)

-le fridel-18-èn-3β-ol : PHILP (1985) mentionne que ce triterpénol provient de certains angiospermes.

-la ?-nor-β-amyrine : ce triterpénoïde à 29 carbone est, comme la β-amyrine, un constituant lipidique des plantes supérieures terrestres (BEATON J.M., 1955) et sa détection dans les sédiments marins ou lacustres est la preuve d'un apport allochtone végétal terrestre.

-l'α-amyrine : ce triterpénol est également un composé lipidique important des plantes supérieures terrestres (GARRIGUES P., 1986) , et il est souvent détecté en même temps que la β-amyrine.

-le 3(α ou β)-fridelanol : cet alcool provient, comme le fridel-18-èn- 3β-ol, de certains angiospermes (PHILP R.P., 1985).

-le diploptérol : ce triterpénol qui a une structure semblable à celle du hopane a été trouvé chez certains types de fougères (OURISSSON G., 1986). Ce composé est avec le bactériohopantétrol le principal précurseur des nombreux hopanes détectés dans les sédiments de toute sorte.

tableau 8

TRITERPENOLS	PLANTES TERRESTRES	
friedel-18-ène-3β-ol	●	(angiospermes)
?-nor-β-amyrine	●	
α-amyrine	●	
3(α ou β)-friedelanol	●	(angiospermes)
diploptérol	●	(fougères)

● : PRESENCE FAIBLE

●● : PRESENCE NOTABLE

●●● : PRESENCE ELEVEE

C.4 les rapports d'alcools

De la même façon qu'en pétrochimie, où on utilise des rapports de stéranes et triterpanes comme indicateurs de la provenance, ou de l'état de maturation, des pétroles, on peut utiliser des rapports d'alcools pour mieux connaître l'origine ou l'évolution diagénétique du matériel organique déposé dans un sédiment (PHILP R.P., 1985).

-le rapport de stérols C29/C27 : MERMOUD (1981) mentionne que le plancton et les plantes supérieures ont une composition en stérols relativement restreinte, et essentiellement limitée à des composés ayant généralement 27 atomes de carbone (parfois 26) pour les organismes les moins développés, et 29 pour les plantes supérieures. Ainsi, les Rhodophycées, qui sont des algues primitives, ont en majorité des stérols en C27, alors que les Phaéophycées proches des plantes supérieures contiennent une proportion importante de stérols en C29. Par contre, les algues vertes (Chlorophycées) peuvent avoir une prédominance de stérols en C27, C28 et C29. Malgré le fait que les plantes terrestres et le plancton présentent des stérols de même nature, on peut connaître la provenance du matériel organique en calculant le rapport R=C29/C27=(24-éthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol + 24-éthyl-cholestérol) / (cholesta-5,22-dièn-3β-ol + cholestérol). Ce rapport est plus élevé dans les plantes terrestres, où il est bien supérieur à 1, que dans le plancton (NISHIMURA M., 1978).

-le rapport stanols/stènols : les transformations diagénétiques des Δ 5-stènols en 5α- et 5β-stanols se déroulant dans le sédiment de surface par l'action de microorganismes sont les marques d'un milieu fortement anaérobique (TAYLOR C.D., 1981) Le rapport 5α-stanols/5β-stanols est fonction de la population bactérienne et du potentiel d'oxydo-réduction se trouvant dans le sédiment (GASKELL S.J., 1975). Il est indirectement un biomarqueur important car il permet de mieux comprendre les transformations bactériennes ayant lieu sur le matériel organique déposé dans un sédiment, et l'origine des stanols en milieu aquatique.

-le rapport des monoalcools linéaires saturés : comme mentionné aux points I.1.C et III.4.C.1., les alcools à chaîne carbonée plus grande que 20 proviennent avant tout des alkyl-esters des plantes supérieures terrestres, alors que ceux à chaîne carbonée plus petite que 20 dérivent des alkyl-esters de bactéries ou d'invertébrés. Le rapport des alcools à carbones supérieurs à 20 sur les alcools à carbones inférieurs à 20 sera d'autant plus grand pour un sédiment ayant un fort apport allochtone (lac oligotrophe), alors que ce rapport sera faible pour un sédiment ayant un fort apport autochtone (lac eutrophe) .

D.DOSAGE DE CERTAINS BIOMARQUEURS IMPORTANTS DANS L'ENSEMBLE DES ECHANTILLONS SEDIMENTAIRES DE SURFACE PRELEVES DANS LE LAC DE NEUCHATEL

Certains biomarqueurs détaillés au point III.4.C. ont été extraits et dosés dans l'ensemble des échantillons sédimentaires prélevés dans le lac de Neuchâtel, car ils présentent les avantages suivants :

-ils sont relativement bien spécifiques d'apports de type autochtones ou allochtones dans le sédiment.

-ils permettent de mieux comprendre certaines réactions diagénétiques se déroulant dans le sédiment.

-ils sont aisément analysés par chromatographie en phase gazeuse car leur concentration sédimentaire est de l'ordre du mg/kg de sédiment sec, et des mesures répétitives donnent des résultats reproductibles. De plus, ils sont présents généralement dans tous les échantillons, et cela permet une interprétation intéressante de leur dispersion dans l'ensemble du lac.
Les concentrations des biomarqueurs considérés dans ce chapitre pour le sédiment de surface des échantillons S1 à S10, et L1 à L34 sont présentées au tableau 9.

D.1 le coprostanol : ce stanol, comme la plupart des 5β-stanols, est un biomarqueur très intéressant car il provient presque exclusivement des rejets fécaux des mammifères supérieurs, donc principalement de l'homme, dans les eaux usées. Cette grande spécificité a fait de ce stanol un traceur de premier ordre pour déterminer l'impact de la pollution humaine, principalement fécale, dans les eaux et les sédiments (MURTAUGH J.J., 1967). Il faut dire que ce produit a un avantage indéniable par rapport aux mesures traditionnelles de contamination fécale par culture de bactéries telles que les Mésophiles Saprophytes, les Pseudomonas, les Coliformes, les E. Coli, les Salmonelles, les Streptocoques Feacalis, les Staphylocoques, et les Clostridium Perfringens : il est chimiquement bien stable dans l'environnement aquatique. En effet, contrairement aux colonies de bactéries, le coprostanol est peu affecté par des variables physico- chimiques comme la température, le chlore, les polluants organiques synthétiques, etc... Cet avantage a fait de ce stanol un paramètre additionnel important avec le comptage bactérien lors de l'évaluation du taux de contamination fécale d'une eau ou d'un sédiment.
Le seul problème qui altère un peu la spécificité de ce stanol comme marqueur fécal est le fait que le coprostanol, tout comme le cholestanol, peut être le produit de réduction bactérienne du cholestérol dans le sédiment (cf figure 25) (GASKELL S., 1975).
La conversion du cholestérol en coprostanol et cholestanol est fonction de plusieurs paramètres comme le potentiel Redox, l'acidité, le type de population bactérienne, la température, etc... C'est pourquoi, il est nécessaire d'estimer l'impact du coprostanol dérivant du cholestérol par hydrogénation bactérienne avant de considérer ce stanol comme traceur fécal.
En considérant les concentrations en coprostanol, cholestérol

tableau 9

CONCENTRATION SEDIMENTAIRE DES ALCOOLS (mg/kg sédiment sec)

No	COPR	DIAT	DIAN	SITO	SIAN	DINO	EROL	ANOL	C29/C27	RAP	PHYT
S01	26.46	2.52	1.21	5.80	2.84	1.37	10.17	6.51	0.51	4.82	6.44
S02	54.89	3.67	4.36	7.13	4.40	1.28	11.20	11.88	0.57	4.54	6.60
S03	37.34	2.63	2.91	8.14	5.56	1.40	11.78	10.93	0.50	10.29	10.69
S04	10.12	1.65	1.08	4.90	4.84	1.28	5.44	4.22	0.46	8.53	6.20
S05	17.48	1.17	0.82	2.28	1.90	0.66	4.22	3.78	0.54	6.31	1.54
S06	39.22	3.51	2.69	6.78	6.13	2.06	19.01	10.89	0.63	9.15	7.66
S07	21.59	2.62	2.50	10.38	6.61	2.74	9.30	8.64	1.10	6.52	11.17
S08	6.14	1.25	0.63	4.47	3.68	1.09	3.71	3.00	1.14	1.41	1.76
S09	48.05	4.15	2.10	8.36	5.42	1.47	15.70	9.10	0.53	9.55	8.87
S10	12.42	2.40	1.03	2.11	5.23	1.00	6.17	4.35	0.30	19.13	13.32
L01	0.45	1.47	0.68	5.97	5.15	3.20	3.02	1.09	1.82	0.47	2.96
L02	0.21	1.10	0.24	4.65	3.53	1.33	2.76	0.69	1.69	0.88	3.42
L03	0.34	2.22	0.49	3.92	4.07	1.48	2.13	0.80	1.74	2.86	16.60
L04	2.04	12.29	7.13	11.18	4.83	2.11	12.76	8.10	0.82	1.29	12.75
L05	1.66	5.68	2.19	10.17	4.49	2.27	8.65	4.49	1.14	2.27	48.23
L06	4.54	15.61	9.40	16.24	6.72	2.30	21.30	8.32	0.58	0.76	38.62
L07	0.40	2.43	0.53	4.92	5.44	0.73	3.56	0.78	1.94	1.34	24.16
L08	1.13	4.18	1.66	9.48	5.14	3.86	9.80	3.97	0.91	0.67	3.95
L09	1.23	4.54	2.45	12.44	7.54	6.13	8.72	4.09	1.36	0.82	11.87
L10	1.21	2.19	1.35	5.16	3.60	0.85	3.60	1.90	1.36	0.58	5.67
L11	1.20	6.00	2.92	11.62	7.25	3.64	10.07	4.64	1.04	0.66	16.06
L12	0.55	2.17	1.13	5.01	4.56	2.21	4.03	1.97	1.38	1.55	5.09
L13	0.16	0.29	0.12	1.34	1.91	0.18	1.02	0.26	1.37	1.11	1.09
L14	2.27	3.52	5.30	6.10	4.81	1.50	7.57	4.27	0.77	0.59	24.69
L15	0.25	1.13	0.29	2.19	1.93	0.45	2.30	0.45	0.95	1.61	2.65
L16	2.15	7.10	4.26	8.95	4.90	1.67	10.75	5.66	0.85	0.67	15.30
L17	0.48	3.07	1.30	7.44	4.45	2.29	5.21	2.40	1.21	0.74	7.08
L18	1.06	4.49	3.23	6.24	3.33	2.47	7.57	4.06	1.04	0.77	26.60
L19	1.14	3.96	2.24	6.27	3.45	1.78	6.03	3.69	1.19	0.55	13.22
L20	2.51	9.62	4.25	14.69	5.70	1.65	12.82	6.80	0.99	0.73	27.93
L31	0.09	0.74	—	3.08	2.83	1.18	2.47	0.64	1.12	1.07	3.42
L32	1.15	4.78	2.24	11.44	6.27	3.54	8.73	5.08	1.33	0.78	13.84
L23	0.91	2.40	1.79	3.66	2.69	1.20	3.39	2.00	1.04	0.64	10.74
L24	6.19	5.13	6.11	11.46	6.88	1.21	8.30	6.06	1.04	0.44	16.95
L25	5.18	8.40	4.13	16.37	4.52	1.69	15.20	7.57	0.87	0.80	26.18
L26	0.90	1.11	0.81	5.03	3.11	0.46	2.84	1.07	1.46	1.27	4.51
L27	17.70	9.14	13.48	8.67	3.74	2.68	13.67	4.64	0.46	0.84	44.70
L28	3.93	6.93	5.20	9.64	4.24	1.72	10.27	5.64	0.82	0.95	22.04
L29	2.62	3.14	1.14	14.30	4.87	3.29	5.57	2.43	2.23	1.02	13.28
L30	1.72	4.73	1.29	6.88	4.15	2.66	7.04	4.12	0.63	0.56	14.68
L31	1.09	4.47	2.63	7.26	5.06	2.92	6.95	3.97	1.00	1.00	7.25
L32	2.32	4.31	5.53	4.50	4.41	1.59	7.15	3.61	0.63	1.18	18.24
L33	1.97	5.06	5.04	4.90	3.10	1.29	7.92	3.92	0.60	1.80	43.40
L34	0.50	2.13	0.92	4.09	3.51	1.90	3.20	1.49	1.39	0.90	6.11

COPR : COPROSTANOL
DIAT : DIATOMSTEROL
DIAN : DIATOMSTANOL
SITO : SITOSTEROL
SIAN : SITOSTANOL
DINO : DINOSTEROL
EROL : CHOLESTEROL
ANOL : CHOLESTANOL
C29/C27 : RAPPORT DES STEROLS
RAP : RAPPORT DES ALCOOLS ALIPHATIQUES
PHYT : PHYTOL

et cholestanol dans tous les échantillons, nous constatons que le cholestanol, contrairement au coprostanol, a une bonne corrélation avec le cholestérol pour les points S1 à S10, et L1 à L34 (cf figure 26).
Il est de plus remarquable de trouver un rapport de concentration cholestanol/cholestérol presque identique pour les échantillons S1 à S10, et L1 à L34 !. Ce résultat peut s'expliquer par les deux hypothèses suivantes :

1)la vitesse de formation du cholestanol par réduction du cholestérol est constante et indépendante du potentiel Redox, de la température, du pH, etc.. La concentration en cholestanol dépend exclusivement de l'apport en cholestérol initial.

2)l'hydrogénation bactérienne du cholestérol en cholestanol et coprostanol dans le sédiment de surface est faible, et la concentration des différents stanols et stènols n'est fonction que de l'apport soit autochtone, soit allochtone de ces composés. Le fait que la concentration en cholestérol et cholestanol soit corrélée indique une même origine principale pour ces deux produits.

La deuxième hypothèse nous semble la plus probable. En effet, NISHIMURA (1977) observe que la réduction bactérienne de stènols dans des sédiments prédomine dans un milieu strictement anaérobique. On peut donc raisonnablement penser que la couche sédimentaire de surface étudié est encore suffisamment oxygénée, et que les phénomènes d'hydrogénation des stènols par des microorganismes sont peu importants.
Une autre manière de voir l'évolution relative de la conversion du cholestérol en cholestanol est de considérer la variation du rapport de concentration cholestérol/cholestanol en fonction de la profondeur du sédiment. La variation de ce rapport est ainsi un indicateur potentiel du processus de réduction affectant le cholestérol dans le sédiment (NISHIMURA M., 1977). Pour ce faire, l'échantillon L31 a été prélevé jusqu'à une profondeur de 25 centimètres. La variation du rapport de concentration cholestérol/cholestanol et des concentrations en coprostanol, cholestanol et cholestérol en fonction de la profondeur du sédiment sont présentés aux figures 27 et 28.
Nous voyons que :

-le coprostanol, cholestanol et cholestérol montrent une augmentation de concentration dans les 5 premiers centimètres du sédiment. En admettant que le vecteur principal de transport et dispersion des composés organiques dans le milieu aquatique est la matière particulaire fine solide composé soit de minéraux (chlorite, muscovite, etc..), soit de rejets détritiques de toute sorte (fibres cellulosiques, matériaux synthétiques,etc..) qui jouent le rôle de sorbant (cf point I.1.D.), et que le taux de sédimentation du lac de Neuchâtel est d'environ 2mm/an (BAPST A., 1987), le seul phénomène permettant d'expliquer l'élévation parallèle du coprostanol, cholestanol et cholestérol dans le sédiment de surface est la bioturbation ou brassage par des organismes vivants benthiques. En effet, sans bioturbation, la variation de concentration des stanols et du stènol devrait différer sensiblement par suite des réactions de décomposition et d'hydrogénation affectant ces produits pour un long temps de résidence.
Après les 5 premiers centimètres du sédiment, la concentration des deux stanols décroît régulièrement, alors que celle du

figure 26

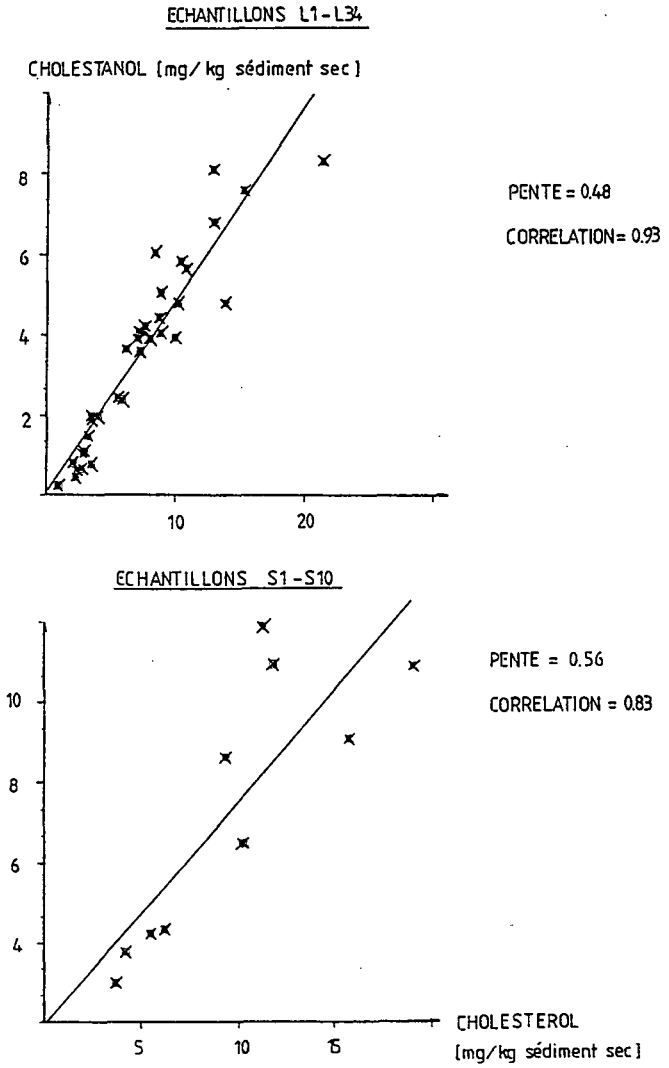

ECHANTILLONS L1-L34
CHOLESTANOL [mg/kg sédiment sec]
8
6
4
2
10
20
PENTE = 0.48
CORRELATION= 0.93
ECHANTILLONS S1-S10
10
8
6
4
5
10
15
PENTE = 0.56
CORRELATION = 0.83
CHOLESTEROL
[mg/kg sédiment sec]

figure 27

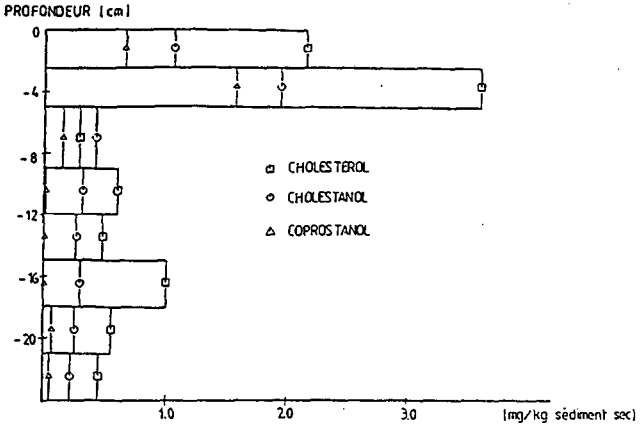
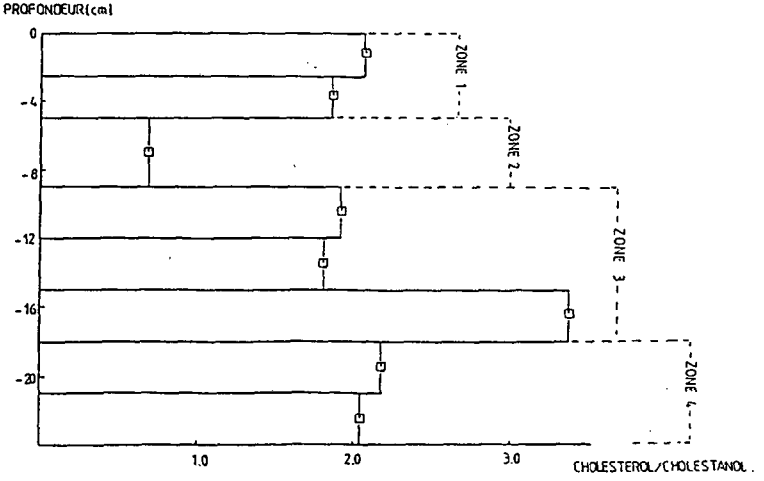


figure 28



cholestérol diminue de manière irrégulière en présentant des pics secondaires.

-la variation du rapport cholestérol/cholestanol en fonction de la profondeur du sédiment permet de distinguer 4 zones de conversion du stènol en stanol, soit :

1)une première zone sédimentaire de 0 à 5 centimètres où la variation du rapport est faible. On en déduit que la réduction bactérienne du cholestérol en cholestanol est ,à ce niveau, un phénomène mineur.

2)une seconde zone sédimentaire allant de 5 à 9 centimètres où le rapport cholestérol/cholestanol diminue fortement. Ce comportement peut être expliqué par une augmentation de la concentration en cholestanol due à la réduction bactérienne du cholestérol et/ou une dégradation préférentielle du stènol par rapport au stanol.

3)une troisième zone sédimentaire allant de 9 à 18 centimètres où le rapport augmente pour atteindre un maximum. Une telle variation peut trouver son origine dans la dégradation préférentielle du cholestanol par rapport au cholestérol, et une réduction bactérienne lente du stènol.

4)une quatrième zone sédimentaire de 18 à 24 centimètres où le rapport cholestérol/cholestanol décroît une seconde fois. Ceci peut être attribué à une dégradation préférentielle du stènol et/ou une hydrogénation bactérienne rapide du cholestérol en cholestanol.

Une autre manière de voir les choses est de considérer que le rapport cholestérol/cholestanol est relativement constant pour les 25 premiers centimètres du sédiment, et qu'il vaut environ 2. Les deux points qui s'écartent de cette valeur seraient dus aux imprécisions de la mesure. Il en découlerait que la réduction du stènol en stanol est faible pour les 25 premiers centimètres du sédiment, et qu'il n'y a pas de dégradation préférentielle de l'un ou de l'autre de ces composés.

Pour déterminer la relation qui existe entre la concentration en coprostanol et la densité de population des bactéries indicatrices de contamination fécale, le Laboratoire des Eaux de la Ville de Neuchâtel a réalisé un certain nombre de comptages bactériens dans les échantillons sédimentaires S1 à S10, et dans les échantillons d'eau situés verticalement 2 mètres au-dessus de ces points. Seuls les échantillons, situés devant l'exutoire de la station d'épuration de la ville de Neuchâtel, ont été considérés pour un comptage bactérien car ils présentent des colonies importantes en micro-organismes qui sont peu affectés par la mortalité engendrée notamment par le phénomène de dilution.
La liste des bactéries qui sont utilisés habituellement comme marqueurs de contamination fécale et que nous avons comptées est la suivante :

<u>les micro-organismes facultativement aérobiques</u>

-les Pseudomonas

les micro-organismes facultativement anaérobiques

-les Entérobactéries telles les Coliformes et les E.Coli
-les Entérocoques tels que les Streptocoques Faecalis
-les Micrococques tels que les Staphylocoques

les micro-organismes strictement anaérobiques

-les Clostridium Perfringens

Les méthodes d'énumération bactérienne utilisées sont les suivantes (Le CHEVALIER and al., 1983) (BUERKI and al., 1981) :

échantillons d'eau

a)Pseudomonas : un échantillon de 100 ml est filtré sur une membrane Millipore HCWG de 0.7 microns. La culture bactérienne a lieu sur un "Pseudogel Agar de BBL". L'incubation dure 48 heures à 37 degrés.

b)Coliformes : un échantillon de 100 ml est filtré sur une membrane Millipore HCWG de 0.7 microns. La culture a lieu sur "Agar MT7" . L'incubation dure 8 heures à 37 degrés, et 16 heures à 44 degrés.

c)E.Coli : un échantillon de 100 ml est filtré sur une membrane Millipore HCWG de 0.7 microns. La culture a lieu sur "TSA et ECD". L'incubation dure 4 heures à 37 degrés, et 20 heures à 44 degrés.

d)Entérocoques : un échantillon de 100 ml est filtré sur une membrane Millipore HCWG de 0.7 microns. La culture a lieu sur "Agar Enterococcus". L'incubation dure 48 heures à 37 degrés.

e)Staphylocoques : un échantillon de 100 ml est filtré sur membrane Millipore HCWG de 0.7 microns. La culture a lieu sur "Agar Baird Parker". L'incubation dure 48 heures à 37 degrés.

f)Clostridium Perfringens : un échantillon de 100 ml est mis en culture dans un milieu anaérobique de type "Agar de BBL SP5". L' incubation dure 48 heures à 25 degrés.

échantillons sédimentaires

Un gramme d'échantillon est pesé et dilué 10 fois dans de l'eau. La solution est homogénéisée avec un "mixer", et à nouveau diluée 10 fois. L'analyse est effectuée avec 1 ml de cette solution. Les conditions de culture et d'incubation bactériennes sont identiques aux échantillons d'eau.
Les résultats des comptages bactériens des échantillons d'eau et de sédiment sont présentés aux tableaux 10 et 11.
La déviation standard maximum pour des mesures effectuées 10 fois chacune est de 10%. Les coefficients simples de corrélation entre les stérols et les bactéries sont présentés au tableau 12.

tableau 10

NOMBRE DE BACTERIES DANS LES ECHANTILLONS SEDIMENTAIRES S1 - S10 (nb/g sédiment sec)

No	COL	ECO	ENT	PSE	STA	CLO
01	53500	48800	8000	300	2200	81900
02	81500	28100	10800	310	2100	86000
03	15200	5200	1000	100	300	55600
04	7500	2800	1200	20	150	7600
05	40800	7600	3200	210	300	55600
06	29000	1100	4100	140	460	48800
07	12500	5300	1800	70	250	17100
08	6100	1800	1800	30	140	17100
09	72300	29500	8000	280	2200	115000
10	1000	43100	430	---	130	3600

COL : COLIFORMES

ECO : E.COLI

ENT : ENTEROCOQUES

PSE : PSEUDOMONAS

STA : STAPHYLOCOQUES

CLO : CLOSTRIDIUM PERFRINGENS

tableau 11

NOMBRE DE BACTERIES DANS LES ECHANTILLONS D'EAU S1 - S10 (nb/100 ml)

No	COL	ECO	ENT	PSE	STA	CLO
01	160000	70000	13600	210	2400	2
02	60000	40000	8300	40	1100	3
03	40	30	6	0	2	1
04	23	58	5	0	1	1
05	9000	13000	1500	14	0	2
06	21000	11000	3000	23	300	0
07	500	60	4	0	3	0
08	11000	4000	2000	4	500	0
09	300	130	24	0	9	0
10	50	30	8	0	10	0

COL : COLIFORMES

ECO : E.COLI

ENT : ENTEROCOQUES

PSE : PSEUDOMONAS

STA : STAPHYLOCOQUES

CLO : CLOSTRIDIUM PERFRINGENS

tableau 12

CORRELATION ENTRE LE NOMBRE DE BACTERIES ET LA CONCENTRATION EN STEROLS DANS LE SEDIMENT

	EROL	COPR	COCH	ANOL
COL	0.45	0.80	0.76	0.47
ECO	----	0.23	0.21	---
ENT	0.45	0.76	0.64	0.45
PSE	0.38	0.71	0.73	0.34
STA	0.45	0.72	0.52	0.39
CLO	0.51	0.73	0.59	0.37

EROL : CHOLESTEROL
COPR : COPROSTANOL
COL : COLIFORMES
ECO : E. COLI
ENT : ENTEROCOQUES
COCH : COPROSTANOL/CHOLESTEROL
ANOL : CHOLESTANOL
PSE : PSEUDOMONAS
STA : STAPHYLOCOQUES
CLO : CLOSTRIDIUM PERFRINGENS

Nous constatons que, dans le sédiment, le coprostanol a une bonne corrélation avec toutes les populations de bactéries considérées, à l'exception de E.Coli. D'autre part, il n'existe pas de relation entre le nombre de bactéries décelées et la concentration en cholestérol,cholestanol et le rapport coprostanol/cholestérol qui est parfois utilisé comme indice de pollution fécale. Nous en déduisons que :

a)pour des échantillons sédimentaires situés devant un fort rejet d'eaux usées provenant de stations d'épuration, il existe une corrélation entre la densité de population de 5 bactéries commensales et fécales et la concentration en coprostanol. L'exception due à E.Coli est sans doute à mettre sur le compte d'une mauvaise méthode d'énumération de ces bactéries. Ainsi, pour 1 mg de coprostanol dans 1 kg de sédiment sec, il y a, pour 1 g de sédiment sec, environ :

-2200 Coliformes
-290 Entérocoques
-10 Pseudomonas
-80 Staphylocoques
-3200 Clostridium Perfringens

b)la mauvaise corrélation entre le rapport coprostanol/cholestérol et la population de 5 bactéries fécales et commensales est sans doute due à la faible hydrogénation du cholestérol dans le sédiment de surface que nous avons mise en évidence préalablement.

Nous voyons donc que le coprostanol est un traceur de contamination fécale typiquement allochtone dans les 5 premiers centimètres de sédiment de surface du Lac de Neuchâtel. Cette spécificité fait du coprostanol un marqueur très intéressant car sa dispersion dans le sédiment de surface du lac de Neuchâtel nous renseigne sur la manière dont se propage un composé organique rejeté par les eaux usées des sorties des stations d'épuration, des égouts et des affluents du lac.

-dispersion sédimentaire du coprostanol dans le lac : le traitement de la concentration en coprostanol mesuré pour l'ensemble des points par un programme de krigeage, ou d'interpolation statistique, BLUPACK, développé au Centre de Géostatistique de Fontainebleau, permet de réaliser une carte des isoconcentrations de ce stérol dans le sédiment du lac (cf figure 29).
Cette carte présente une augmentation de la concentration en coprostanol si l'on s'approche des zones littorales des villes de Neuchâtel et Yverdon. Cette croissance s'explique par la présence dans ces deux villes, de forte densité de population, de deux stations d'épuration traitant un grand volume en eaux usées (Service Cantonal de la Protection de l'Environnement de Neuchâtel, 1987). Il est intéressant de voir que l'impact du coprostanol rejeté par ces deux stations d'épuration est ressenti bien au-delà des sources d'émission. Ainsi, des points situés dans la zone profonde du lac à environ 4 km au sud de Neuchâtel montrent une concentration élevée en coprostanol qui doit provenir des rejets en eaux usées de la ville de Neuchâtel. De même, les fortes concentrations en coprostanol trouvées dans les sédiments au large d'Onnens et d'Yvonnand ont sans doute une origine à rechercher dans le rejet en eaux usées de la station d'épuration d'Yverdon. La

figure 29

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU COPROSTANOL (mg/kg sédiment sec)

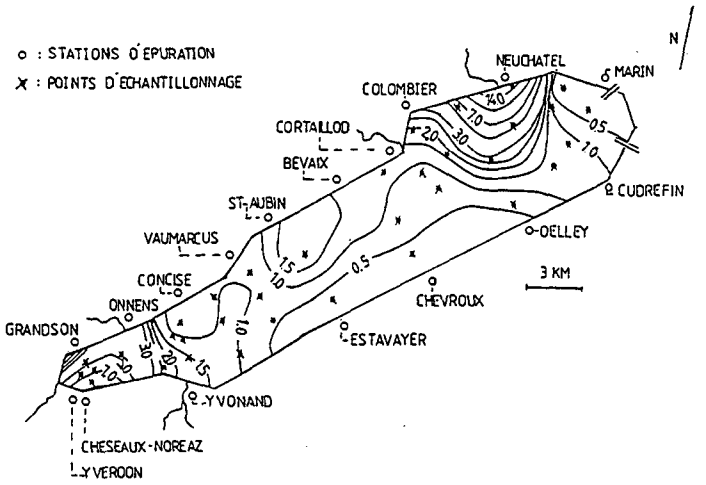
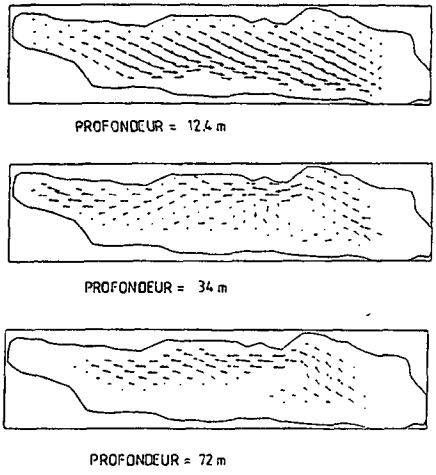


figure 30

CIRCULATION DES MASSES D'EAU DANS LE LAC DE NEUCHATEL



dispersion du coprostanol au loin des sources d'émission peut s'expliquer par les conditions hydrodynamiques régnant dans le lac en fonction de la bathymétrie (KUEBLER B., BETRIX M.-A., 1979). En effet, l'agitation des sédiments provogués par le brassage des masses d'eau est très forte pour le plateau continental du lac de Neuchâtel qui a une profondeur faible allant de 0 à 20 m. Celle-ci est, par contre, beaucoup moins marquée sur le talus , et est presque inexistante dans la plaine bathyale du lac qui a plus de 100 m de profondeur. Ces différentes conditions hydrodynamiques définissent 3 aires de sédimentation où les particules sédimentaires sont d'autant plus fines qu'on s'approche des grandes profondeurs. Dans notre cas, l'agitation violente des paticules fines solides constituant le support du matériel organique dans les zones peu profondes des exutoires des stations d'épurations de Neuchâtel et Yverdon provoque une dispersion du coprostanol dans des régions calmes plus profondes du lac. La direction des courants d'un lac, et donc de la dispersion du matériel organique, est fonction de nombreux paramètres comme la force et l'orientation du vent, la topographie du lac, la force de Coriolis, les coefficients de diffusion, etc.. C'est pourquoi il est nécessaire de faire appel à des modèles de simulation sur ordinateur pour mieux comprendre la circulation des masses d'eau dans un lac. ZUUR (1988) a développé un tel modèle en trois dimensions pour le lac de Neuchâtel avec les les simplifications suivantes :

-le lac est un bassin fermé où l'influence des rivières sur la circulation d'eau est négligée.
-le vent souffle uniquement du Sud-Ouest et cette orientation correspond au vent soufflant principalement durant une année sur le lac de Neuchâtel. Sa vitesse moyenne est de 10m/s.

Les résultats montrent pour le lac de Neuchâtel stratifié et non stratifié une circulation horizontale générale des masses d'eau allant dans l'axe du vent pour des profondeurs faibles et ayant un mouvement circulaire dans le sens contraire des aiguilles d'une montre pour les plus grandes profondeurs (cf figure 30).
L'effet de "tourbillon" postulé par ce modèle mathématique aux grandes profondeurs pourrait expliquer la propagation du coprostanol sédimentaire dans un axe orienté au Sud par rapport à la ville de Neuchâtel. Devant Yverdon, les courants prédominants aux faibles profondeurs détermineraient une orientation Nord-Est de la distribution de ce stanol.
Un autre point intéressant est le fait que la région montrant la plus faible concentration sédimentaire en coprostanol est celle s'étendant sur la rive sud du lac entre Portalban et Estavayer. Cette zone est en effet une zone de rejet de la station d'épuration d'Estavayer qui traite un volume important d'eaux usées . Trois raisons peuvent expliquer ce comportement :

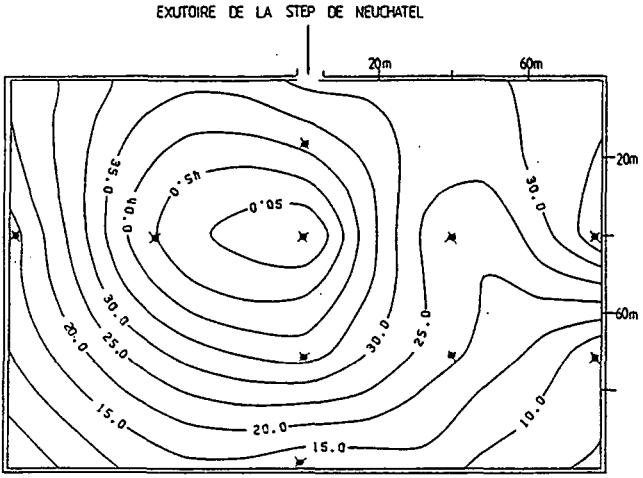
-l'agitation importante des masses d'eau dans cette région peu profonde entraîne et dilue la matière particulaire solide et la matière organique du littoral dans une direction fonction du vent dominant.
-la charge en coprostanol d'une eau usée n'est pas fonction du volume traité, mais principalement de la contamination fécale qui est fonction du nombre d'habitants raccordés au réseau de la station d'épuration.

-le nombre de points analysés dans cette zone est insuffisant, et des mesures supplémentaires sont nécessaires pour affiner les résultats.

Une dernière constatation intéressante est le fait que nous avons toujours pu détecter dans les points d'échantillonnage une concentration sédimentaire significative en coprostanol. PIERCE (1984) estime qu'une concentration en coprostanol sédimentaire supérieure à 0.01 mg/kg sédiment sec est révélatrice d'une contamination fécale d'origine humaine. Dans le lac de Neuchâtel, la plus faible concentration en coprostanol mesuré vaut 0.1 mg/kg de sédiment sec. Ce lac, contrairement à certaines baies ouvertes sur la mer, ne présente donc pas d'échantillons sédimentaires avec une concentration si faible en coprostanol que l'on puisse en déduire un impact nul en matériel organique provenant du littoral. Cela s'explique aisément par le fait que le lac de Neuchâtel est un lac aux dimensions relativement petites et de profondeur moyenne qui reçoit un volume important en eaux usées principalement des stations d'épuration bordant tout le lac, ainsi que de ses affluents.

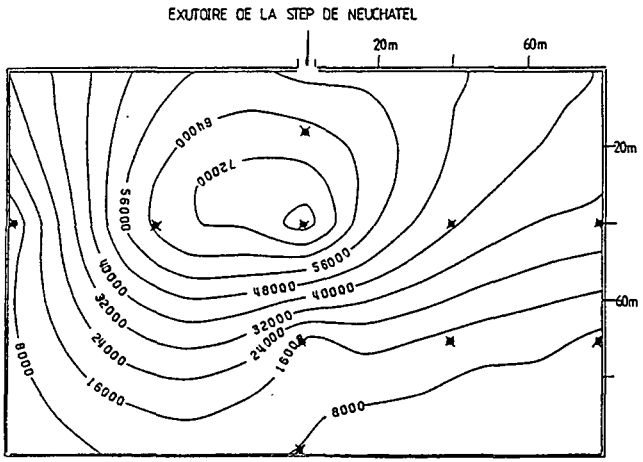
-dispersion sédimentaire du coprostanol devant la station d'épuration de Neuchâtel : le programme de krigeage BLUPACK nous permet de dessiner les isoconcentrations sédimentaires en coprostanol devant l'exutoire de la "STEP" de Neuchâtel (cf figure 31).
La dispersion de ce stanol montre un maximum de concentration de plus de 50 mg/kg de sédiment sec à 40 m dans l'axe de l'émissaire de la "STEP". Cette concentration décroît ensuite régulièrement à l'ouest et au sud de la sortie de la "STEP", alors, qu'à l'est, elle montre un point d'inflexion et s'élève à nouveau. Cette variation de concentration inhabituelle de coprostanol à l'est de la "STEP" de Neuchâtel peut s'expliquer par des phénomènes de courants locaux dus à la jetée de port du Nid-du-Crô dans cette zone de faible profondeur (ZUUR E., 1988).
La corrélation qui existe entre la concentration en coprostanol sédimentaire et la densité de population de bactéries fécales et commensales pour les points S1 à S10 fait que la dispersion de ces bactéries, calculée par krigeage, est très analogue à celle du coprostanol. A titre d'exemple, la dispersion sédimentaire de bactéries comme les Coliformes est présentée à la figure 32.
L'analyse de la concentration de ces mêmes bactéries dans l'eau devant la "STEP" de Neuchâtel, et le calcul de leur dispersion, montrent , par exemple, pour les Coliformes un étalement régulier et symétrique par rapport à l'axe de sortie de la "STEP". La concentration de ces Entérobactéries décroît plus l'on s'éloigne du point de rejet de la "STEP" (cf tableau 8 et figure 33). La distribution de la concentration des Coliformes dans l'eau se différencie de celle de la concentration de ces mêmes bactéries dans le sédiment. Ceci est dû au fait que le sédiment "intègre" pour un temps plus long les variations des conditions hydrodynamiques pouvant régner devant la "STEP" par suite de la modification de la provenance, et de la force, des courants sous-lacustres. La dispersion des bactéries dans l'eau reflète donc un état particulier instantané existant pour un jour donné, alors que celle des bactéries dans le sédiment est la somme des états particuliers instantanés ayant régné durant plusieurs jours. Ainsi, le grand avantage d'analyser

figure 31



COPROSTANOL (mg/kg sédiment sec)

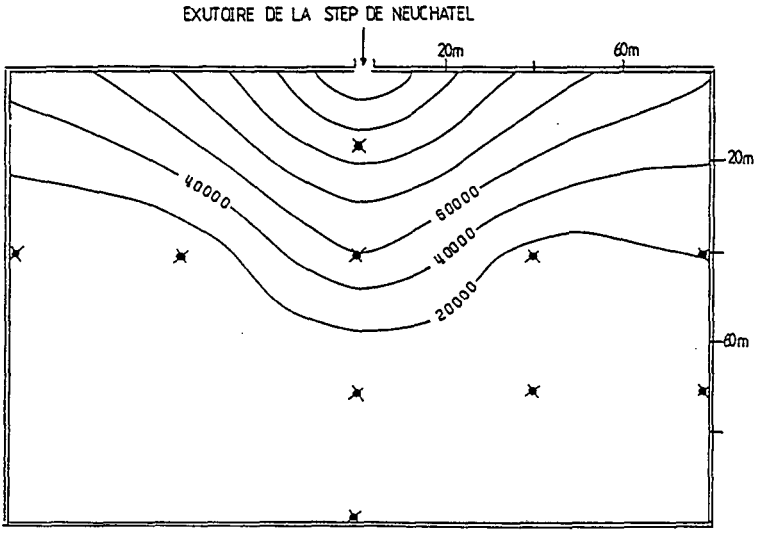
figure 32



COLIFORMES (nb/g sédiment sec)

des traceurs chimiques ou biologiques dans un sédiment est de mieux comprendre l'ensemble des phénomènes hyrodynamiques pouvant affecter la dispersion de ces marqueurs dans le milieu aquatique.

figure 33



COLIFORMES (nb/100 ml eau)

D.2 le 24-méthyl-cholesta-5,22-dièn-3β-ol ou diatomstérol ou brassicastérol : la distribution de ce stènol, qui est généralement considéré comme un marqueur d'algues autochtones, est calculée par krigeage pour le lac de Neuchâtel à la figure 34.
Il est intéressant de voir que l'on distingue trois aires de fortes concentrations dans le lac :

1)une zone située dans la plaine profonde au Nord-Est du lac où l'on observe une croissance de la concentration en diatomstérol si la profondeur augmente.
2)une aire de faible profondeur se trouvant dans le haut-lac où la concentration du stènol croît si l'on s'approche du littoral bordé par la "STEP" d'Yverdon.
3)une région de faible et forte profondeur s'étalant dans l'axe Nord de la sortie de l'affluent "La Mentue" dans le lac de Neuchâtel.

figure 34

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU DIATOMSTEROL (mg/kg sédiment sec)

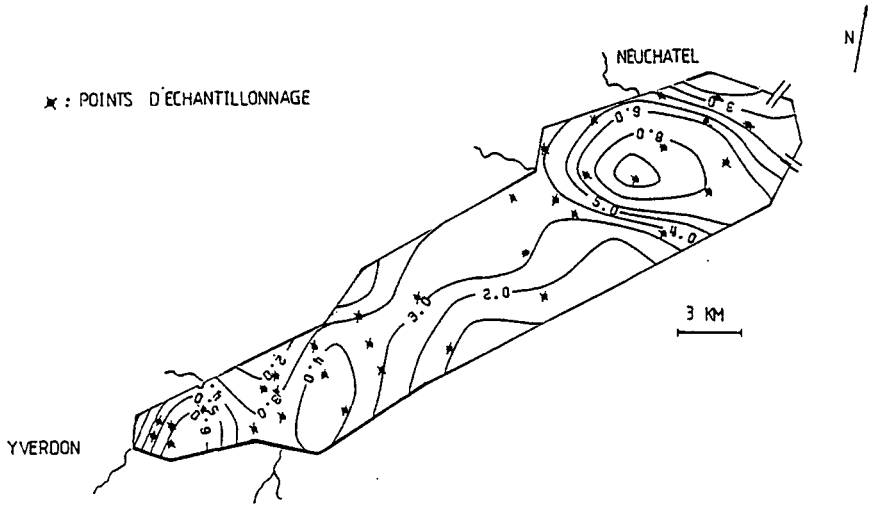
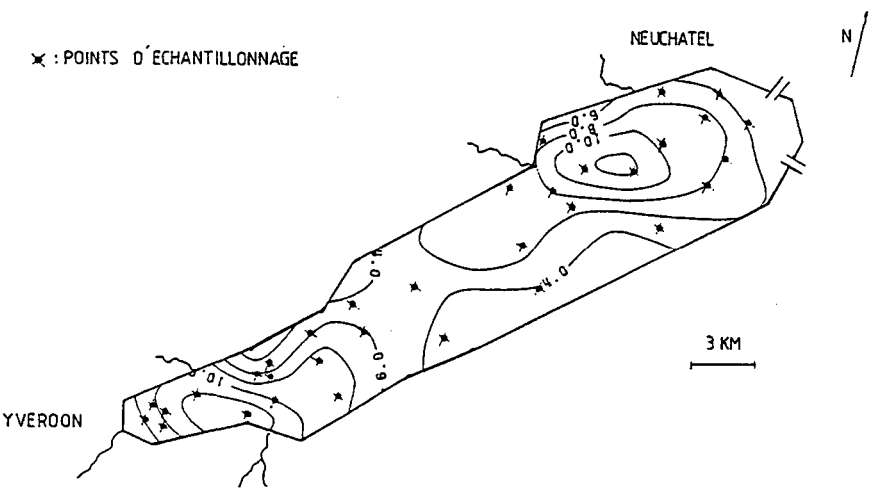


figure 35

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU B-SITOSTEROL (mg/kg sédiment sec)



Comme l'élévation de la concentration de ce stènol est souvent relié à l'augmentation des populations phytoplanctoniques de types diatomées, il est nécessaire de mieux comprendre quelles sont les espèces rencontrées dans le lac de Neuchâtel, et comment celles-ci croissent dans ce milieu. Les travaux de WUETRICH(1965), STRAUB (1984), SCHELSKE (1983) et BAPST (1987) montrent que les diatomées, qui sont des algues à kyste siliceux, abondent durant la période de productivité biologique du lac et prolifèrent notamment au début du printemps et à la fin de l'été pour des profondeurs allant de 0 à 30 m. Le rythme des intensités diatomiques dépend des conditions physico-chimiques de l'eau et du développement des autres espèces planctoniques. La concentration de la silice et du phosphore dans l'épilimnium du lac sont ainsi des facteurs limitants de la croissance des diatomées.
Les diatomées constituent la fraction la plus importante du phytoplancton et les espèces les plus fréquemment détectées dans le lac de Neuchâtel sont :

-Astérionella formosa
-Fragilaria crotonensis
-Tabellaria fenestra
-Mélosira islandica ssp. helvetica
-Synédra acus
-Stéphanodiscus parvus
-Stéphanodiscus minutulus

Ces renseignements supplémentaires permettent les remarques suivantes concernant la dispersion du diatomstérol dans le sédiment du lac :

-il provient avant tout des diatomées. En effet, l'analyse des stérols du phytoplancton du lac Léman, où prédominait des espèces de diatomées identiques au lac de Neuchâtel (Astérionella formosa, Fragilaria crotonensis, Synedra acus), montre une concentration importante en diatomstérol.

-la prolifération des diatomées, donc de l'apport en diatomstérol, est liée à la concentration en phosphore. Le phosphore est un produit qui se trouve principalement dans certains affluents comme le canal de la Broye et L'Areuse, ainsi que dans les rejets en eaux usées de la "STEP" de Neuchâtel (Service Cantonal de la Protection de l'Environnement de Neuchâtel, 1987). Cet apport en phosphore est sans doute à l'origine de la forte concentration sédimentaire en diatomstérol trouvée au Nord-Est du lac. De même, une même cause peut être postulée pour les concentrations sédimentaires élevées de ce stènol devant Yverdon et Yvonnand, où l'apport en phosphore par les affluents La Thielle et La Mentue , ou la "STEP" d'Yverdon, est important.

-le maximum de concentration en diatomstérol détecté dans la zone profonde doit aussi être lié aux conditions hyrodynamiques régnant dans le lac, soit à la force et à la direction des courants entraînant les diatomées mortes dans la plaine bathyale. De même, les mouvements importants des masses d'eau dans la région peu profonde au sud du lac entre Portalban et Estavayer, ainsi que le faible apport en phosphore, peut expliquer les faibles concentrations de ce stènol à cet endroit.

D.3 le 24-éthyl-cholestérol ou β -sitostérol : comme vu au point III.4.D.3., ce stérol se rencontre principalement dans les plantes supérieures terrestres et aquatiques. La dispersion de la concentration sédimentaire du β -sitostérol dans le lac effectué par krigeage est présenté à la figure 35.

Nous voyons que la carte de répartition de ce stènol a beaucoup d'analogies avec celle du diatomstérol. Nous distinguons ainsi deux aires de forte concentrations : une située dans la plaine bathyale au Nord-Est du lac , et une seconde localisée sur le plateau intermédiaire entre Yverdon et Yvonnand. Nous remarquons également une zone de concentration minimale pour ce produit se trouvant au sud du lac entre Portalban et Estavayer. Cette similitude entre la dispersion du diatomstérol, d'origine principalement autochtone, et du β -sitostérol nous incite à postuler une origine avant tout autochtone pour ce dernier. le β -sitostérol proviendrait donc avant tout des constituants lipidiques des plantes aquatiques supérieures.

D.4 le 4α,23,24-triméthyl-5α-cholest-22-èn-3β-ol ou dinostérol : ce stérol est un marqueur spécifique du phytoplancton composé de dinoflagellés. La répartition de sa concentration sédimentaire dans le lac par krigeage est présenté à la figure 36.
Bien que la distribution de la concentration de ce stènol présente des analogies avec celles du diatomstérol et du β -sitostérol, on remarque cependant quelques différences :

-la plaine bathyale au Nord-Est du lac présente une aire de forte concentration en dinostérol, mais avec un maximum décalé au Sud-Ouest par rapport au diatomstérol et β -sitostérol. La proximité de la sortie de l'affluent L'Areuse, qui transporte des quantités importantes en phosphore, peut être à l'origine de ce pic de concentration.
-le plateau côtier devant St-Blaise présente une forte concentration en dinostérol qui peut trouver une réponse dans les bonnes conditions régnant au niveau de l'oxygénation et de la lumière dans cette zone peu profonde, et donc de la prolifération en dinoflagellés.
-la région de faible et forte profondeur, qui s'étale devant Yvonnand dans un axe parallèle au lac, présente des concentrations élevées en dinostérol. Ce dernier doit provenir de l'augmentation de la population phytoplanctonique provoqué par l'apport important en phosphore rejeté par l'affluent La Mentue.

D.5 le cholestérol : ce stènol se trouve principalement dans le phyto- et zoo-plancton, bien qu'il puisse aussi provenir des lipides des plantes supérieures, et des stérols d'origine fécale humaine rejetés dans les eaux usées. La dispersion de la concentration de ce stérol dans le sédiment du lac calculé par krigeage est présenté à la figure 37.
Nous constatons que la dispersion du cholestérol ressemble beaucoup à celle du diatomstérol, qui est considéré comme un produit de production principalement autochtone. Ainsi, le dépôt du cholestérol dans le sédiment du lac de Neuchâtel

figure 36

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU DINOSTEROL (mg/kg sédiment sec)

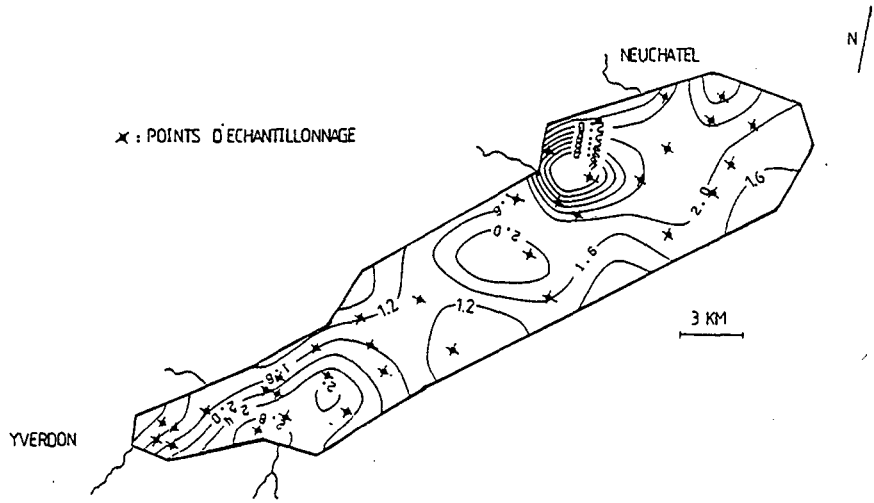


figure 37

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU CHOLESTEROL (mg/kg sédiment sec)

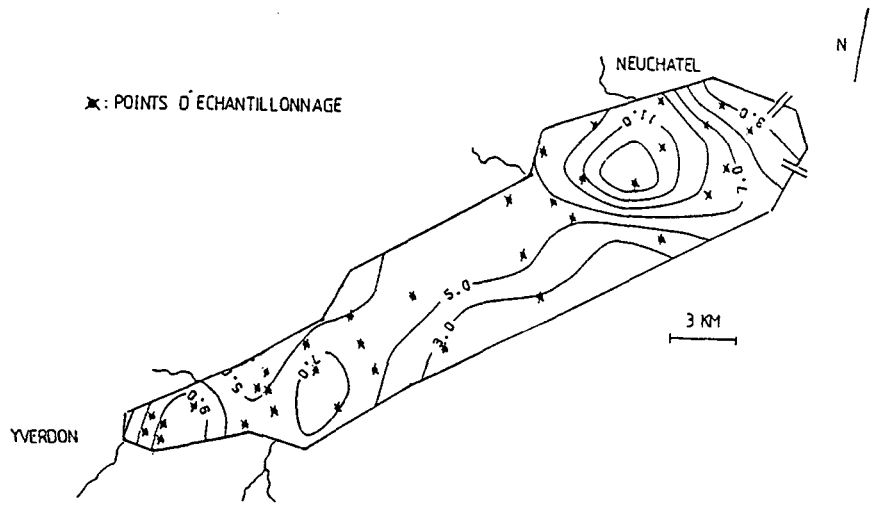
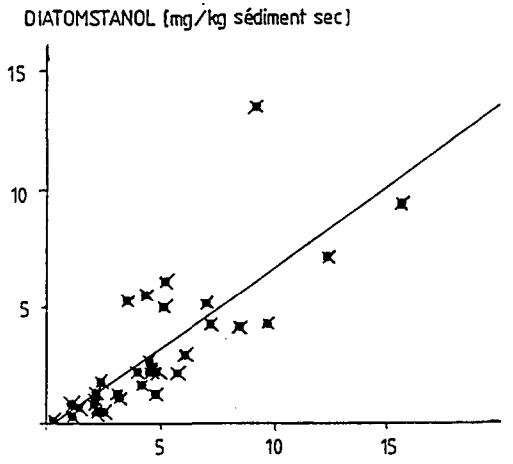


figure 38

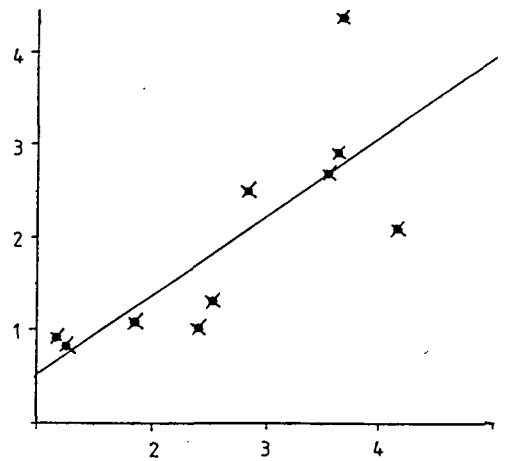
ECHANTILLONS L1 - L34



PENTE = 0.69

CORRELATION = 0.79

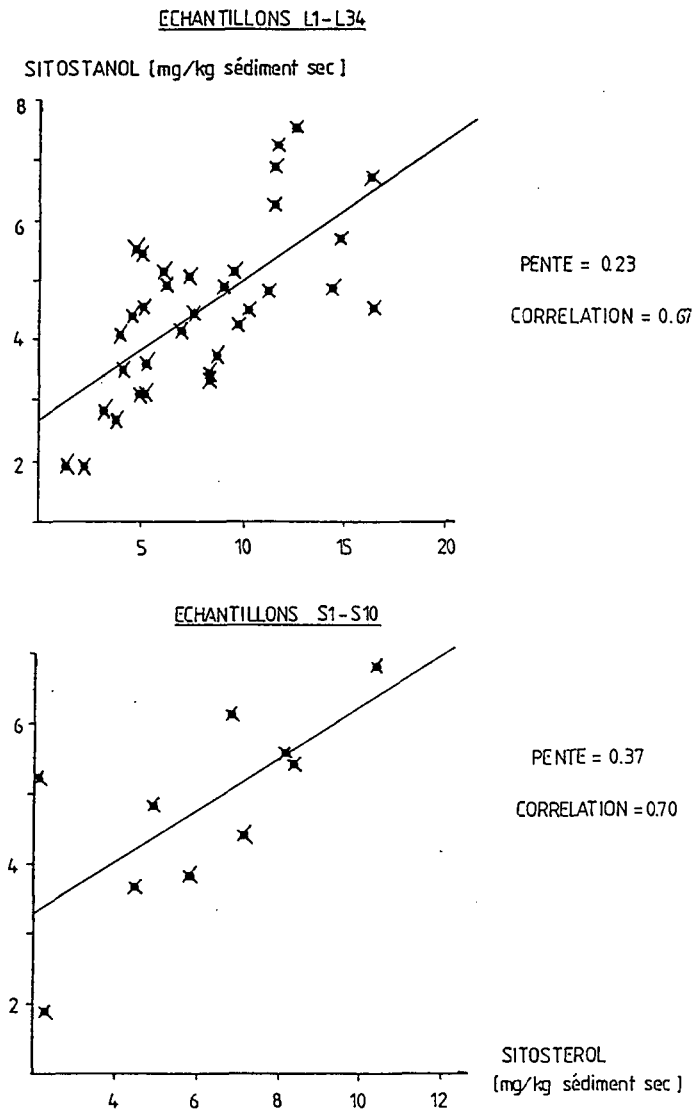
ECHANTILLONS S1 - S10



PENTE = 0.85

CORRELATION = 0.78

figure 39


ECHANTILLONS L1-L34
SITOSTANOL (mg/kg sédiment sec)
8
6
4
2
5
10
15
20
PENTE = 0.23
CORRELATION = 0.67
ECHANTILLONS S1-S10
6
4
2
4
6
8
10
12
PENTE = 0.37
CORRELATION = 0.70
SITOSTEROL
(mg/kg sédiment sec)

proviendrait pour la majeure partie du phyto- et zoo-plancton.

D.6 le cholestanol : l'excellente corrélation de ce stanol avec le cholestérol fait qu'il présente une carte de distribution de concentrations dans le lac identique au stènol. La fraction importante en stanols, et notamment en cholestanol, rencontrée dans le sédiment du lac de Neuchâtel, de même que la corrélation existant entre le cholestanol et le cholestérol, nous motive à postuler une origine principalement autochtone pour ce stanol. Nous serions d'avis d'attribuer plus précisément la provenance du cholestanol au phyto- et zoo-plancton mais, jusqu'à présent, toutes les analyses effectuées n'ont que faiblement détecté ce produit dans le plancton lacustre et marin (MERMOUD F., 1981; NISHIMURA M., 1977)

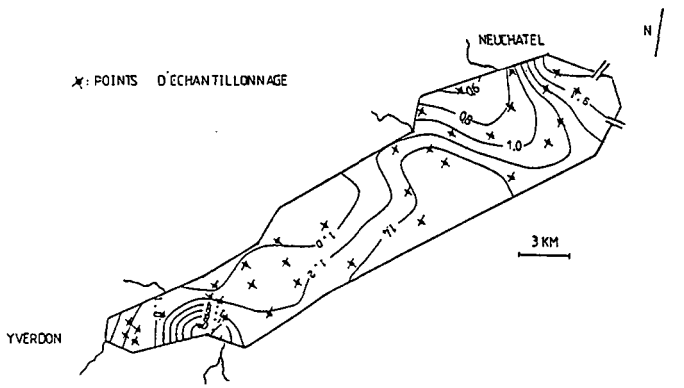
D.7 le 24-méthyl-cholest-22-èn-3β-ol ou diatomstanol : ce stanol a également une bonne corrélation avec le diatomstérol, et pour les mêmes raisons que le cholestanol, nous pensons que le diatomstanol doit provenir d'une source autochtone planctonique encore mal connue (cf figure 38).

D.8 le 24-éthyl-cholestanol ou sitostanol : contrairement aux deux couples stènol-stanol précédemment considérés, le sitostérol et sitostanol ont une moins bonne corrélation. Ceci pourrait être dû à l'origine mixte du sitostérol , et donc de son stanol, qui proviendraient des plantes supérieures terrestres et aquatiques dans des rapports différents (cf figure 39).

D.9 le rapport C29/C27 : ce rapport mentionné au point III.4.D.9. est un indicateur de l'apport en matériel organique terrestre dans le sédiment d'un lac. La dispersion de ce rapport calculé par krigeage dans l'ensemble du lac est présenté à la figure 40.

figure 40

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU RAPPORT C29/C27



Il diffère totalement des dispersions trouvées pour les stérols d'origine autochtone ou allochtone préalablement étudiés. En effet, les aires du lac présentant les rapports les plus grands sont celles situées sur le plateau côtier au Nord-Est du lac, sur le plateau intermédiaire de la rive sud du lac entre Cudrefin et Estavayer, et sur le plateau côtier et intermédiaire devant Yvonnand. A l'exception de la région devant Yvonnand, nous trouvons ainsi un rapport C29/C27 élevé dans des zones où la concentration en stérols d'origine principalement autochtone tels le diatomstérol, le dinostérol et le β -sitostérol est faible. Il est intéressant de voir que les valeurs de ce rapport varient de 0.6 à 2.0 pour l'ensemble du lac. MERMOUD (1981) trouve pour les sédiments de surface du lac Léman un rapport de 0.38, et il en conclut déjà une participation considérable des plantes supérieures terrestres au dépôt. Les valeurs élevées trouvées pour le sédiment du lac de Neuchâtel suggèrent donc une contribution en matériel organique non négligeable des plantes supérieures terrestres et aquatiques plus l'on s'approche des plateaux côtiers peu profonds.

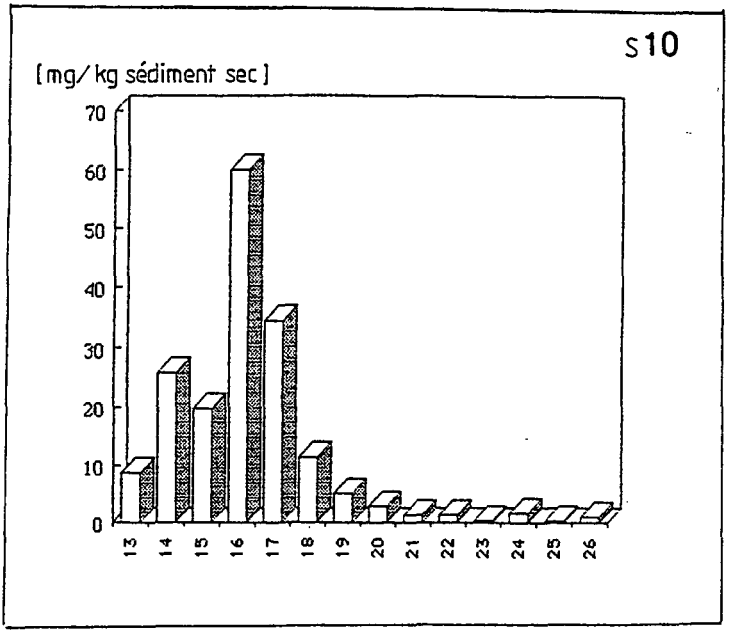
D.10 le rapport des alcools aliphatiques linéaires saturés : le rapport des monoalcools linéaires saturés ayant moins de 20 carbones sur ceux présentant plus de 20 carbones est intéressant car il permet aussi de déterminer l'impact allochtone des plantes supérieures terrestres dans un sédiment lacustre (cf point III.4.D.10). Les histogrammes des concentrations de ces alcools pour un nombre de carbones allant de 13 à 26 est présenté à la figure 41 pour un point devant la "STEP" de Neuchâtel (S10) et un point dans le lac (L29).
Nous constatons que :

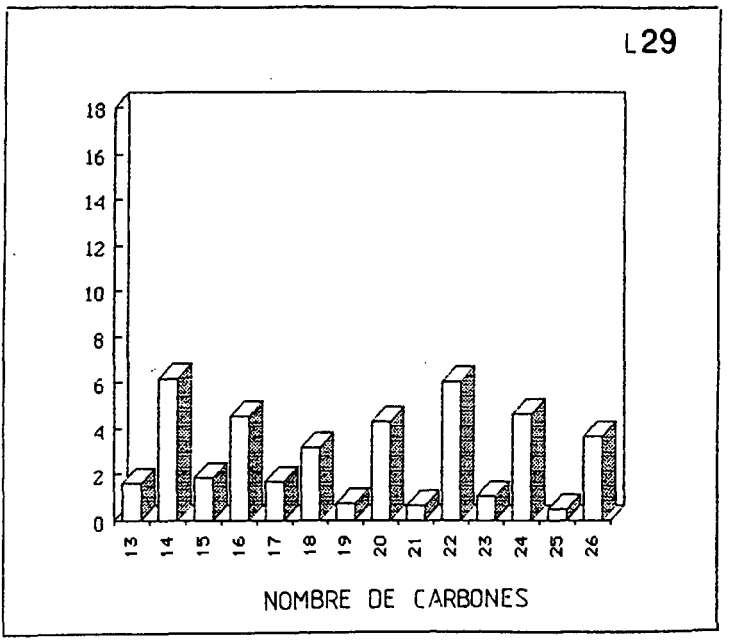
-les monoalcools à nombre pair de carbones prédominent dans les histogrammes de concentrations de tous les échantillons analysés.
-la somme de la concentration en monoalcools linéaires saturés ayant moins de 20 carbones est très grande pour les échantillons sédimentaires prélevés devant la "STEP" de Neuchâtel par rapport à ceux du lac en en général.
-les histogrammes des échantillons S1 à S10 présentent généralement deux pics de concentration pour un nombre de carbones valant soit C16 et C22, soit C16 et C24. Les histogrammes des échantillons L1 à L34 ont quant à eux un premier pic de concentration pour un nombre de carbones valant soit C14, soit C16 et un second pic où le nombre de carbones peut prendre toutes les valeurs paires entre 18 et 26.

La dispersion sédimentaire dans l'ensemble du lac du rapport des monoalcools linéaires saturés est montré à la figure 42.
Nous voyons qu'il existe deux aires où ce rapport est élevé et qui sont situés sur le plateau côtier devant le Canal de la Broye, ainsi que sur le plateau côtier et le talus s'étendant devant la "STEP" de Neuchâtel. Par contre, ce même rapport a des valeurs faibles et relativement homogènes dans le reste du lac.
Cette dispersion singulière ne peut donc être mise en parallèle avec celle du rapport C29/C27 qui est un indicateur habituel de l'apport allochtone des lipides des plantes supérieures. Ceci tendrait à prouver qu'il est mal aisé d'utiliser ce rapport pour déterminer l'origine de la matière organique sédimentaire.

figure 41

HISTOGRAMME DES MONOALCOOLS LINEAIRES SATURES





En effet, si les monoalcools linéaires saturés à chaîne longue semblent provenir du matériel organique végétal terrestre, l'origine des alcools à chaîne courte qui influencent dans une large mesure la valeur du rapport considéré est multiple. Ceux-ci peuvent provenir soit de l'hydrogénation des acides gras, soit de l'hydrolyse des alkylesters, présents chez de nombreuses algues et bactéries. La seule conclusion que nous pouvons faire est que le sédiment de la majeure partie du lac de Neuchâtel contient dans une proportion sensiblement égale des monoalcools linéaires saturés ayant de 13 à 19, et 20 à 26 carbones, et que l'augmentation de la concentration des alcools à chaîne courte proviendrait du rejet en eaux usées de stations d'épuration, ou de l'apport en eau de certains affluents.

D.11 le phytol : cet alcool est un traceur des organismes photosynthétiques comme le phytoplancton, les algues et les plantes supérieures terrestres et aquatiques. La dispersion sédimentaire de ce produit calculé pour l'ensemble du lac est présenté à la figure 43.
Nous distinguons 3 aires de forte concentration :

-le plateau côtier devant la sortie du Canal de la Broye
-le plateau côtier, le talus et la plaine profonde s'étalant dans l'axe Est de Colombier
-le plateau côtier devant la "STEP" d'Yverdon

L'augmentation en phytol devant la Canal de la Broye peut s'expliquer par la prolifération d'organismes phytoplanctoniques. En effet, des traceurs typiques de phytoplancton, comme le diatomstérol et le dinostérol, présentent des concentrations élevées à ce même endroit. L'augmentation du rapport C29/C27 devant le Canal de la Broye nous permet de dire que l'apport en matériel organique provenant des plantes supérieures doit contribuer aussi à l'élévation de la concentration en phytol dans cette zone.
L'augmentation du phytol dans les deux autres aires du lac sont à mettre en relation avant tout avec la forte concentration en stérols d'origine phytoplanctonique, comme le diatomstérol et le dinostérol, trouvée dans ces régions.

E.VARIATION DE LA CONCENTRATION DE BIOMARQUEURS STEROIDIQUES DANS UN ECHANTILLON SEDIMENTAIRE PROFOND

L'analyse de la variation de la concentration de stérols dans un sédiment marin ou lacustre profond n'a été jusqu'à présent que peu détaillé. SALIOT (1984) s'est notamment intéressé à voir l'évolution de la concentration de trois couples stènol/stanol dans un échantillon sédimentaire ayant environ 6 m de profond, mais des mesures n'ont été faites que pour 4 points ! . Il est dommage qu'il n'existe pas de résultats plus nombreux, car la variation de la concentration en stérols dans un sédiment profond permet de mieux comprendre les différents processus de type diagénétique ou dégradatif qui

figure 42

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU RAPPORT DES MONOALCOOLS LINEAIRES SATURES

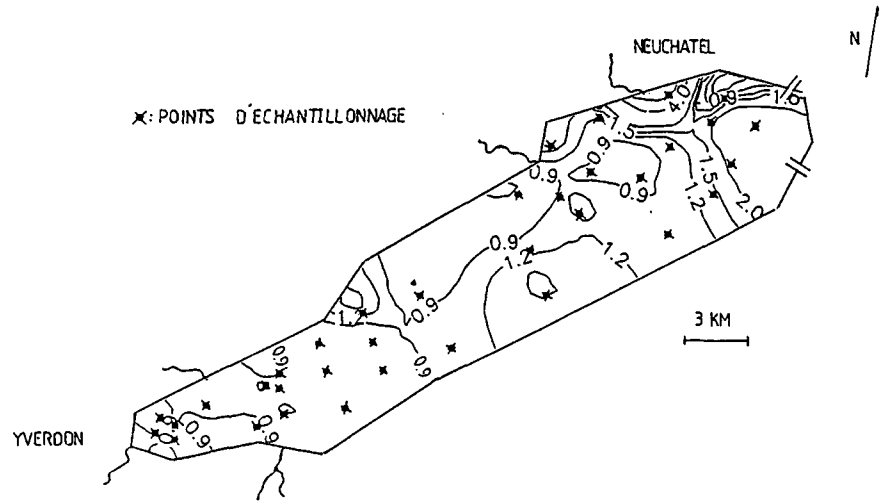
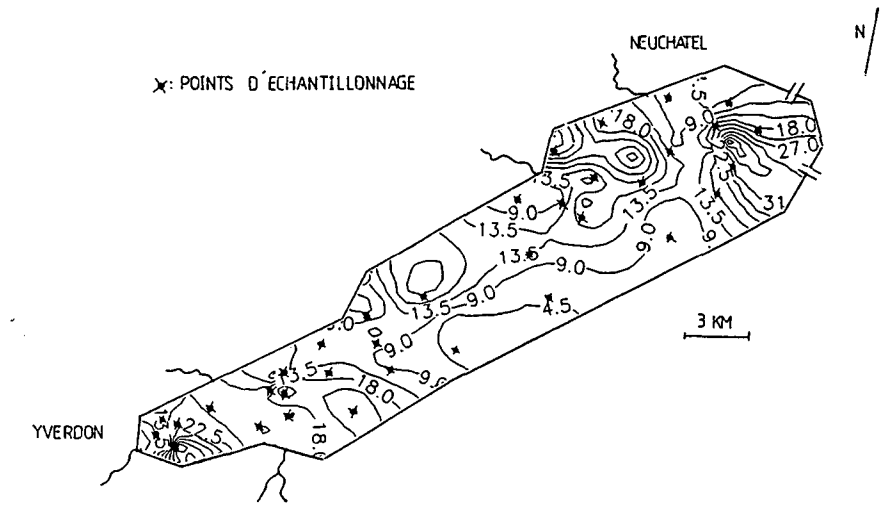


figure 43

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU PHYTOL (mg/kg sédiment sec)



affectent ces produits, ainsi que les modifications de l'apport en matériel organique au cours des ans dans un environnement aquatique.
La variation de la concentration des stérols étudiés dans ce chapitre pour la carotte P profonde d'environ 12 m est présentée au tableau 13 et aux figures 44, 45, 46, 47, 48 et 49.

E.1 le cholestérol, cholestanol et coprostanol : l'interprétation de la variation de la concentration de ces trois stérols dans un sédiment implique la connaissance de plusieurs phénomènes soit :

a)la concentration due à l'apport direct de ces trois stérols dans le sédiment
b)la réaction de réduction du cholestérol en cholestanol et coprostanol
c)les réactions dégradatives affectant les trois stérols

Comme les apports en matière organique, de même que les conditions physico- chimiques (potentiel Redox, pH, etc..) régnant dans le sédiment, varient dans les couches sédimentaires de l'échantillon et affectent les réactions de transformation ou de dégradation des stérols, l'interprétation de la variation de la concentration des stènols et stanols dans un échantillon sédimentaire profond n'est pas simple. On peut cependant faire les remarques suivantes :

-la variation de la concentration de ces trois stérols est parallèle, c'est à dire qu'à une augmentation ou une diminution de la concentration d'un des stérols correspond une évolution identique des deux autres. Ce comportement nous incite à penser que les concentrations des trois stérols sont dépendantes les unes des autres, et que la réaction d'hydrogénation bactérienne des stènols en stanols en est la cause principale. De plus, on constate que le rapport de concentrations cholestérol/cholestanol/ coprostanol n'est pas constant. Il faut donc en conclure soit une variation de la population bactérienne responsable de la conversion du stènol en stanols, soit une variation de l'apport, ou de la constante de dégradation, de chaque stérol. Ainsi, on trouve des pics de concentration en stérols où le rapport cholestérol/cholestanol/coprostanol est différent, et où le stérol pouvant avoir la plus grande concentration est soit le coprostanol, soit le cholestérol.
Si l'on fait l'hypothèse que les constantes de dégradation des trois stérols sont identiques et constantes dans le sédiment, la variation de la concentration de ces produits dans l'échantillon sédimentaire nous renseigne sur les modifications de la réaction de réduction du stènol en stanols et les apports en matériel organique. En effet, à chaque pic de concentration des trois stérols doit correspondre un apport plus important en matériel organique qui peut être dû par exemple à une prolifération phyto- et zoo-planctonique. Il est intéressant de constater que les pics de concentrations des trois stérols apparaissent pour environ -1.2, -4.0, -7.5 et -11.0 m, soit pour des intervalles de temps, pour une vitesse de sédimentation supposée constante, assez réguliers. Avec ces simplifications, on pourrait ainsi imaginer que le dépôt en matériel organique d'origine principalement autochtone phyto- et zoo-planctonique est périodique dans le temps et correspond

tableau 13

CONCENTRATION SEDIMENTAIRE DES ALCOOLS DANS UN ECHANTILLON DE 0 A 12 m DE PROFOND (mg/kg sédiment sec)

PROF [m]	COPR	EROL	ANOL	DIAT	DIAN	SITO	SIAN	C29/C27	PHYT	RAP
-00.00-00.05	1.61	1.13	0.92	1.01	0.02	0.55	0.24	0.41	2.11	0.52
-00.10-00.15	0.57	2.13	1.15	1.09	0.80	4.38	4.65	1.89	4.51	0.45
-00.20-00.25	0.56	1.42	0.67	0.75	0.59	3.07	3.32	2.21	5.21	0.56
-00.30-00.35	0.26	1.71	0.92	0.84	0.44	3.95	4.81	2.08	3.95	0.47
-00.40-00.45	1.00	1.39	0.90	1.03	1.19	1.84	1.26	2.34	6.03	0.25
-00.50-00.55	0.77	1.01	0.64	0.60	0.32	1.17	0.81	1.66	1.68	0.32
-00.60-00.65	1.33	1.63	0.95	1.32	1.74	2.42	1.36	2.04	4.73	0.35
-00.70-00.75	1.38	1.50	1.01	1.39	1.41	3.38	2.23	1.94	5.93	0.26
-00.80-00.85	2.55	1.88	1.10	1.86	0.61	1.78	1.07	0.61	2.64	1.29
-01.00-01.05	2.83	1.71	1.08	2.13	1.05	1.66	0.78	0.63	3.41	0.84
-01.20-01.25	3.77	2.25	1.13	1.92	1.90	2.79	0.58	1.92	7.31	0.25
-01.40-01.45	0.98	2.41	1.23	1.14	1.12	6.32	4.79	2.57	6.58	0.69
-01.60-01.65	0.27	1.56	0.82	0.96	0.31	3.83	4.32	2.22	4.31	0.66
-01.80-01.85	0.32	1.70	0.90	0.70	0.35	4.07	4.61	2.22	3.74	0.65
-02.00-02.05	0.22	1.79	0.85	0.56	0.01	4.79	5.29	2.46	2.38	0.58
-02.50-02.55	0.38	1.42	0.56	0.54	0.23	3.88	4.45	2.55	1.91	0.93
-03.00-03.05	0.33	1.52	0.83	0.53	0.27	6.37	6.82	3.42	2.29	0.82
-03.46-03.51	0.48	1.34	0.83	1.19	0.13	1.59	1.13	0.90	2.35	0.84
-04.02-04.07	0.66	1.46	1.22	1.86	0.01	1.89	0.73	0.63	2.84	1.15
-04.48-04.53	0.44	0.79	0.67	1.39	0.01	0.99	0.01	0.53	1.10	0.72
-05.01-05.06	0.07	0.80	0.63	0.38	0.16	3.50	4.86	2.96	1.27	0.38
-05.51-05.56	0.25	0.61	0.41	0.67	0.02	1.16	0.01	0.86	5.06	0.97
-06.01-06.06	0.26	0.65	0.50	1.14	0.01	1.59	0.01	1.09		
-06.50-06.55	0.53	0.86	0.67	0.57	0.61	2.65	3.42	1.92	2.14	0.52
-07.00-07.05	0.36	0.91	0.70	0.47	0.29	3.18	4.53	2.40	3.21	0.98
-07.50-07.55	0.68	0.77	0.51	0.24	0.65	3.42	3.83	3.36	4.87	1.03
-08.00-08.05	0.10	0.90	0.60	0.27	0.14	3.62	5.88	3.44	1.06	0.42
-08.45-08.50	0.01	0.02	0.38	0.01	0.01	0.63	0.85	6.00	0.03	0.54
-09.00-09.05	0.10	0.78	0.56	0.32	0.24	4.57	6.85	4.81	0.89	0.36
-09.50-09.55	0.29	0.84	0.67	0.31	0.23	1.93	2.61	3.34	1.82	0.52
-10.00-10.05	0.22	0.84	0.63	0.43	0.23	3.62	5.24	3.64	1.00	0.50
-10.50-10.55	0.60	0.71	0.55	0.40	0.23	2.98	4.29	5.75	2.56	0.47
-11.00-11.05	0.74	0.73	0.71	0.47	0.36	1.62	3.10	5.55	2.51	0.47
-11.50-11.55	0.58	0.71	0.61	0.45	0.28	4.97	5.61	5.69	1.64	0.25
-11.98-12.04	0.07	0.74	0.51	0.30	0.35	2.91	4.50	2.82	0.89	0.30

COPR : COPROSTANOL
EROL : CHOLESTEROL
ANOL : CHOLESTANOL
DIAT : DIATOMSTEROL
DIAN : DIATOMSTANOL
SITO : SITOSTEROL
SIAN : SITOSTANOL
C29/C27 : RAPPORT DES STEROLS
PHYT : PHYTOL
RAP : RAPPORT DES ALCOOLS ALIPHATIQUES

figure 44

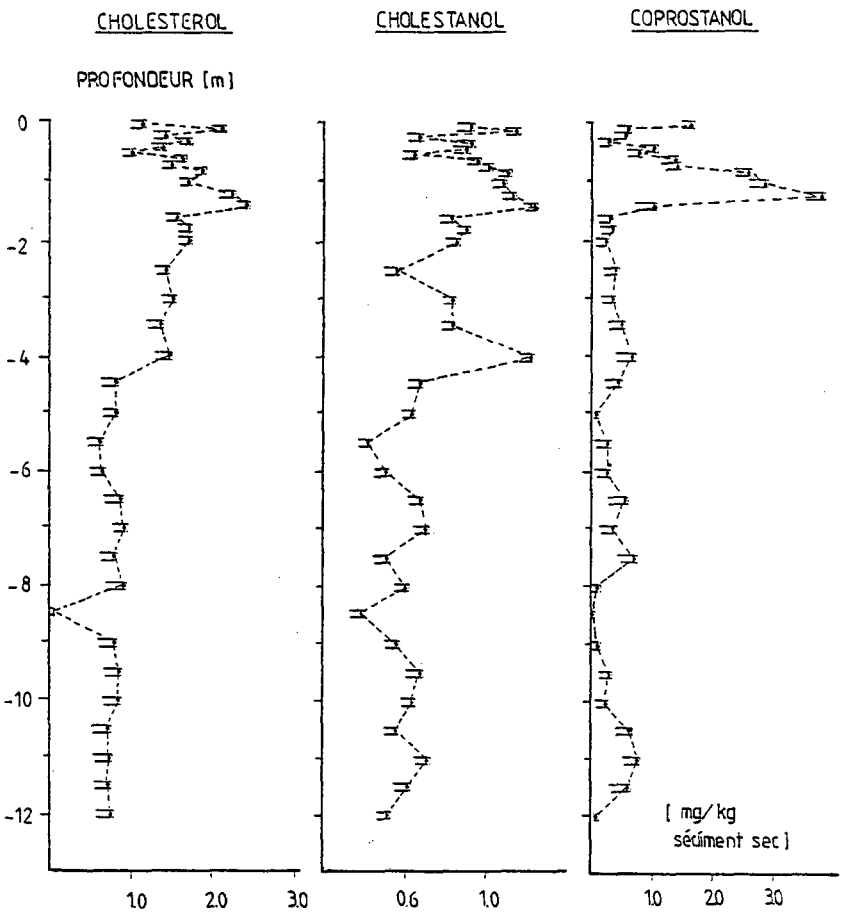

CHOLESTEROL
CHOLESTANOL
COPROSTANOL
PROFONDEUR (m)
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
1.0
2.0
3.0
0.6
1.0
1.0
2.0
3.0
[mg/kg
sédiment sec]

figure 45

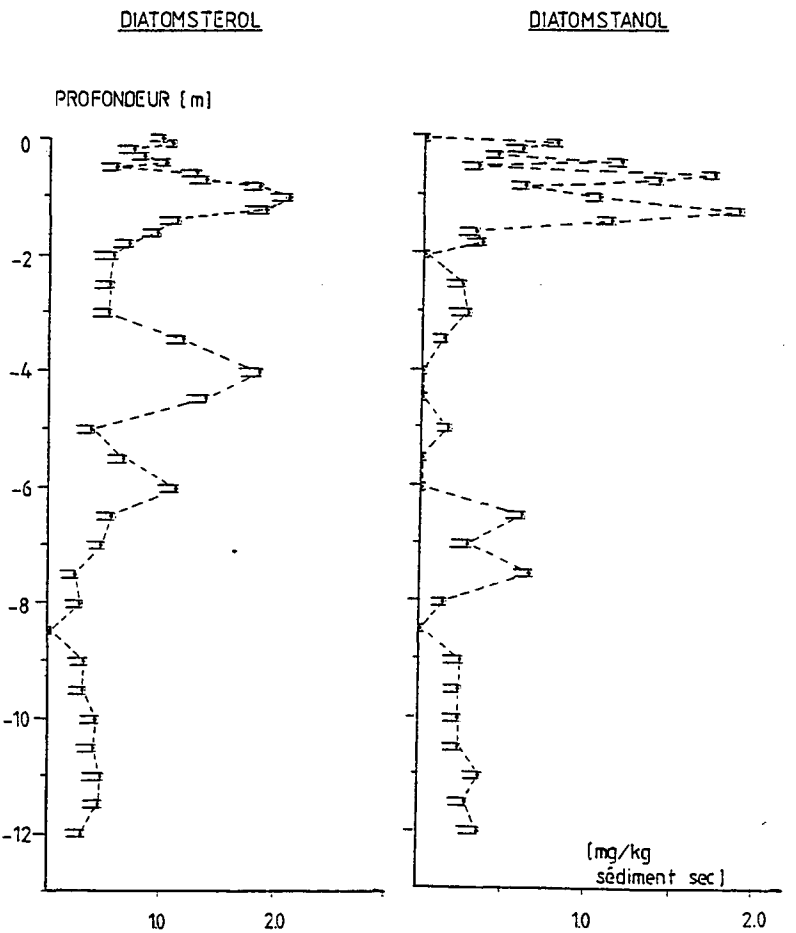

DIATOMSTEROL
DIATOMSTANOL
PROFONDEUR [m]
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
1.0
2.0
[mg/kg
sédiment sec]
1.0
2.0

figure 46

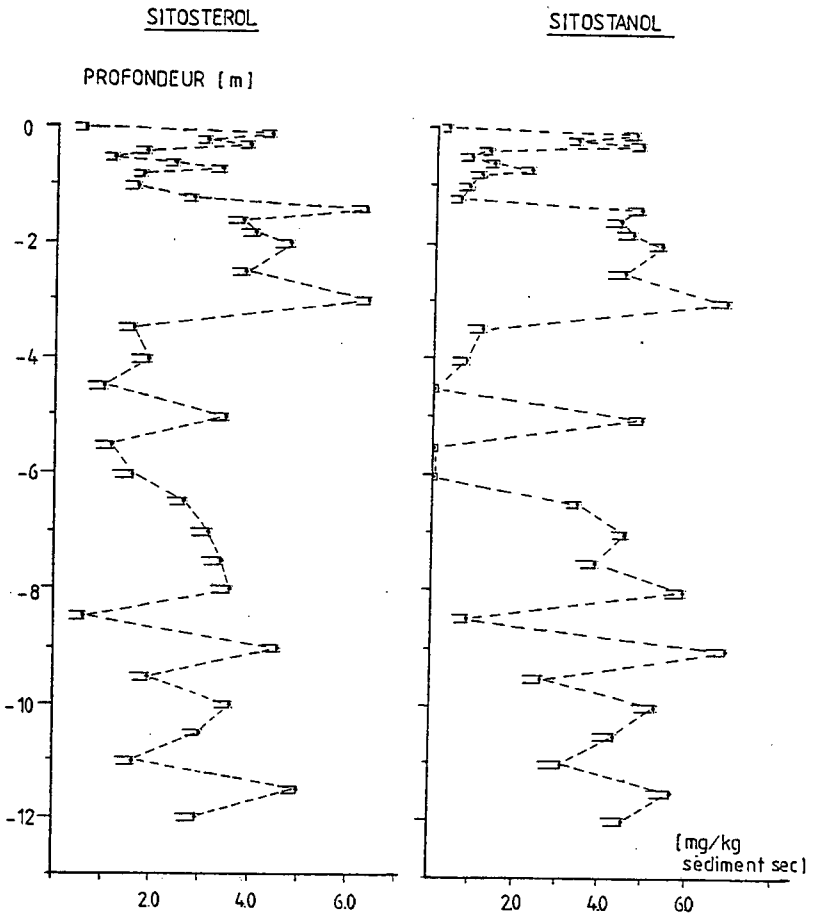

SITOSTEROL
SITOSTANOL
PROFONDEUR (m)
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
2.0
4.0
6.0
2.0
4.0
6.0
(mg/kg
sédiment sec)

figure 47

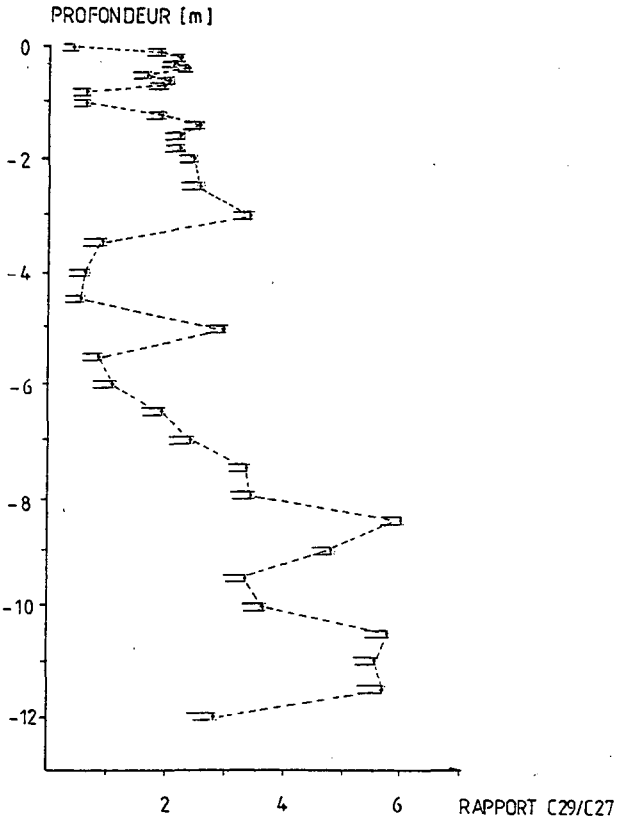


figure 48

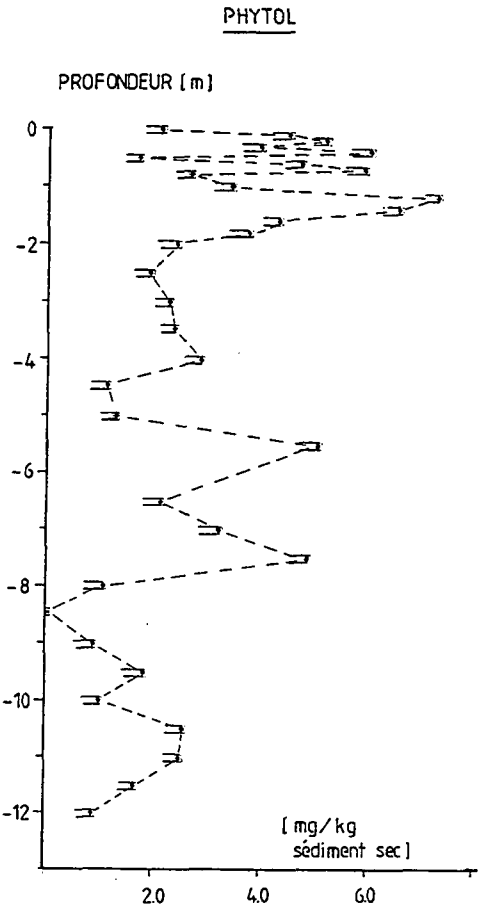
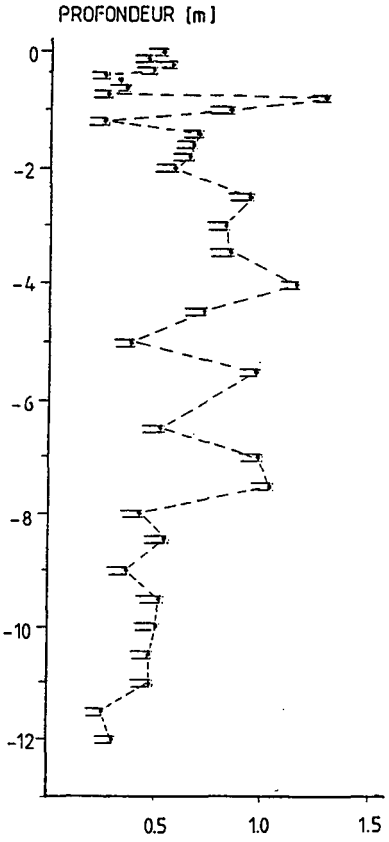


figure 49

RAPPORT DES MONOALCOOLS LINEAIRES SATURES



à des cycles de croissance de ces organismes.

E.2 le diatomstérol et diatomstanol : la variation de la concentration en diatomstérol présente trois pics de concentration décroissante alternant à environ -1.0, -4.0 et -6.0 m. La variation de la concentration du stanol n'est pas parallèle à celle du diatomstérol, et il semble donc que la réaction de réduction du stènol contribue peu à la variation du stanol. Ainsi, en faisant toujours l'hypothèse d'une constante de dégradation constante et identique pour les deux stérols, les pics de concentration en diatomstérol doivent provenir avant tout de l'augmentation du dépôt en matériel organique due à la prolifération phytoplanctonique des diatomées.

E.3 le β-sitostérol et β-sitostanol : la variation de la concentration en β-sitostérol dans le sédiment est parallèle à celle de son stanol. On observe de nombreux pics de concentration non décroissante pour ces deux produits. Pour les mêmes raisons qu'aux points précédents, on peut admettre des cycles de croissance du sitostérol et sitostanol liés à la prolifération périodique de plantes supérieures aquatiques et/ou terrestres. La période des cycles est plus courte que pour le diatomstérol et le cholestérol provenant principalement du phyto- et zoo-plancton. En admettant toujours une constante de dégradation constante et identique pour le sitostérol et son stanol, il faut admettre une diminution de l'apport de ces stérols dans les premiers mètres du sédiment. Ceci peut s'expliquer par une diminution de l'apport en matériel organique lipidique des plantes supérieures aquatiques et/ou terrestres. Le fait que le rapport C29/C27 est également plus faible pour le sédiment peu profond serait aussi une preuve supplémentaire de la participation moins importante des plantes supérieures au dépôt organique sédimentaire par rapport au phyto- et zoo-plancton.

E.4 le phytol : la variation de la concentration de cet alcool dans le sédiment présente une alternance de pics non décroissants qui peut être mis suivant les cas en correspondance soit avec un marqueur phytoplanctonique comme le diatomstérol, soit avec un marqueur de plantes supérieures comme le sitostérol. En effet, l'évolution de la concentration du phytol et la position des pics observés de 0 à -4 m sont semblables à celle du diatomstérol, alors que celles-ci pour une profondeur allant de -4 à -12 m s'apparentent plutôt au sitostérol et au rapport C29/C27, et correspondent à une augmentation de l'apport en matière organique des plantes supérieures.

E.5 le rapport des monoalcools linéaires saturés : la variation du rapport des monoalcools linéaires saturés ayant moins de 20 carbones sur ceux ayant 20, ou plus, de carbones dans le sédiment montre des alternances qu'il est difficile d'expliquer de par l'origine multiple des alcools à chaîne carbonée plus petite que 20. Cependant, il est intéressant de

noter pour l'intervalle de profondeur allant de -8 à -12 m une diminution sensible de ce rapport qui pourrait être dû à un apport important en lipides des plantes supérieures terrestres et/ou aquatiques.

F.conclusions : l'analyse des alcools cycliques et acycliques libres esterifiés et non esterifiés dans le sédiment de surface du lac de Neuchâtel montre que :

1)les stérols prédominent par rapport aux alcools aliphatiques saturés et insaturés, et par rapport aux triterpénols. Les stérols 4α- desméthylés ayant 27 et 29 carbones constituent la fraction la plus importante de ces composés.

2)l'origine spécifique de certains alcools permet l'utilisation de ceux-ci comme marqueurs de la matière organique allochtone ou autochtone déposé dans le sédiment. Ainsi, le coprostanol est un stanol de provenance exclusivement allochtone et il a pour origine la contamination fécale humaine des eaux. Le diatomstérol provient du phytoplancton composé des diatomées, alors que le dinostérol dérive du phytoplancton formé de dinoflagellés.
L'interprétation de la dispersion d'autres alcools moins spécifiques dans le sédiment par rapport à des traceurs d'origine connue, permet ainsi de postuler une source principalement autochtone due aux plantes supérieures aquatiques pour le β-sitostérol, et une source autochtone et planctonique pour le cholestérol. La forte concentration en stanols détectée dans les stérols, et le faible taux de réduction bactérienne trouvé pour le cholestérol en cholestanol, suggère un apport direct autochtone ou allochtone de ces produits. La bonne corrélation existant entre le cholestérol et cholestanol nous inciterait plutôt à opter pour une origine autochtone planctonique pour les stanols. De plus, les rapports élevés en C29/C27 trouvés dans l'ensemble des échantillons sédimentaires suggèrent une contribution en matériel organique non négligeable des plantes supérieures terrestres.

3)l'utilisation des alcools comme biomarqueurs dans le sédiment du lac de Neuchâtel permet de définir, de manière générale, plusieurs zones de déposition plus ou moins importante de matériel organique d'origine soit allochtone, soit autochtone :

-le coprostanol, qui est un marqueur allochtone rejeté avant tout par les eaux usées, détermine deux aires de fort impact s'étalant dans l'axe Sud de la ville de Neuchâtel jusque dans la plaine bathyale, et l'axe Nord-Est de la ville d'Yverdon dans l'ensemble du haut-lac.

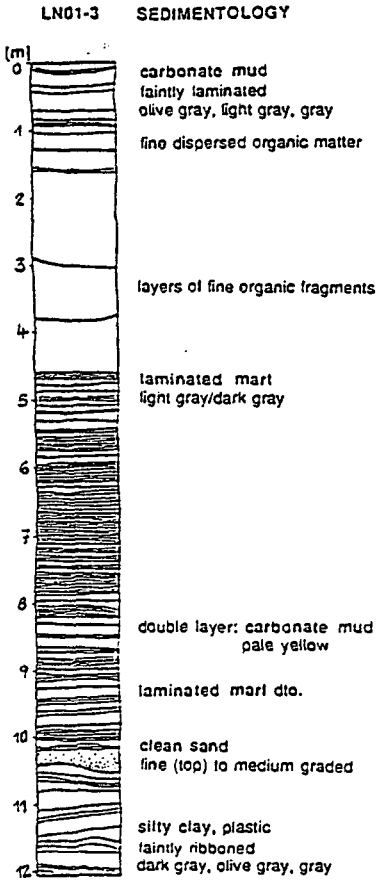
-les stérols d'origine autochtone phytoplanctonique comme le diatomstérol ou le dinostérol montrent des concentrations maximales dans la plaine bathyale à l'Est du

lac, et dans le haut-lac devant Yvonand et Yverdon.

-le rapport C29/C27 élevé, et la faible concentration totale en stérols, délimite une zone formée par la vallée Sud du lac entre Yvonand et Portalban, où l'apport en matériel organique des végétaux supérieurs prédomine par rapport au matériel organique planctonique.

L'analyse de ces mêmes alcools dans un échantillon sédimentaire profond montre que la variation parallèle de la concentration des stènols et stanols correspondants doit être due principalement à la réaction de réduction bactérienne des Δ5-stènols. De plus, la variation cyclique de la concentration de stérols, comme le cholestérol ou le diatomstérol, doit être lié à la prolifération plus ou moins grande des organismes planctoniques au cours des ans. La diminution du rapport des monoalcools linéaires saturés, de même que l'augmentation du rapport C29/C27 et de la concentration en sitostérol pour des échantillons profonds du sédiment, suggèrent une participation plus grande des plantes supérieures aquatiques et/ou terrestres au dépôt en matériel organique par rapport aux premiers mètres de sédiments. Cette augmentation en matériel organique dans les couches plus profondes du sédiment est nette si l'on regarde la sédimentologie de la carotte analysée (cf figure 49'). On observe ainsi aisément une augmentation du nombre des couche sombres en marne, riche en matériel organique, à partir de -4 mètres et demi. Cette élévation en matériel organique qui se manifeste dans nos résultats par une augmentation en stérols en C29, et donc en apport en matériel organique provenant des plantes supérieures aquatiques et/ou terrestres, doit être dû probablement à un réchauffement de température ayant induit une croissance importante en végétaux supérieurs. Il est intéressant de constater que nos résultats ne montrent pas une augmentation en stérols provenant du phyto- et zoo- plancton, tels que le diatomstérol ou le cholestérol, pour les échantillons sédimentaires profonds. Cette différence peut s'expliquer soit par une constante de stabilité plus faible pour ces composés par rapport aux stérols en C29, soit alors par une croissance prépondérante des plantes supérieures par rapport aux organismes phyto- et zoo-planctoniques.

figure 49'


LN01-3
SEDIMENTOLOGY
(m)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
carbonate mud
faintly laminated
olive gray, light gray, gray
fine dispersed organic matter
layers of fine organic fragments
laminated marl
light gray/dark gray
double layer: carbonate mud
pale yellow
laminated marl dto.
clean sand
fine (top) to medium graded
silty clay, plastic
faintly ribboned
dark gray, olive gray, gray

IV.QUELQUES CONSTITUANTS ORGANIQUES CHLORES D'ORIGINE SYNTHETIQUE DANS LE SEDIMENT DE SURFACE DU LAC DE NEUCHATEL

IV.1 introduction : comme mentionné au point I.1., on rencontre fréquemment dans le matériel organique déposé dans un sédiment lacustre, des constituants d'origine synthétique provenant d'utilisations domestiques et agricoles. Parmi ceux-ci, on rencontre des insecticides chlorés qui sont intéressants à analyser pour les raisons suivantes :

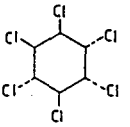
-ils sont des marqueurs récents d'un impact d'origine allochtone, et leur dispersion peut être comparée avec profit avec celle des alcools détectés au chapitre précédent.
-ils sont peu volatils et très rémanents. Les procédures d'extraction, de conservation et d'analyse en sont ainsi grandement facilitées.
-ils sont détectés pour de très faibles quantités (picogramme) grâce au développement de détecteur en chromatographie en phase gazeuse de haute sensibilité et spécificité de type ECD (Electron Capture Detector).

Nous avons ainsi choisi d'extraire et de quantifier quatre insecticides chlorés tels le lindane ou γ-hexachloroxyclohexane (γ-HCH), l'α-hexachlorocyclohexane (α-HCH), l'heptachlore, et l'heptachlore époxyde (cf figure 50) :

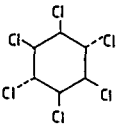
-le lindane : c'est un insecticide utilisé pour la protection de certains arbres fruitiers , de légumes , et de céréales. Il se transforme aisément dans le milieu naturel en ses isomères α et β . Ce produit est encore utilisé, sous certaines réserves, comme produit phytosanitaire en Suisse.
-l'heptachlore : c'est un des composés principaux du chlordane. Il est un insecticide employé pour lutter contre les insectes du sol. Il se dégrade rapidement, et est métabolisé par les oiseaux, les insectes, les microorganismes, les mammifères et les plantes en heptachlore époxyde. Il est interdit d'utilisation en Suisse depuis le 30 septembre 1972.

IV.2 extraction : les insecticides organochlorés ont été extraits des échantillons sédimentaires de surface par une méthode mixte qui s'inspire des travaux de CHEVREUIL (1978), BURGERMEISTER (1982) et EGLI (1984).
Dans un Erlenmeyer de 250 ml, on introduit environ 20 g de sédiment humide dont la teneur en eau a été préalablement déterminée par séchage dans une étuve. Nous ajoutons 60 ml hexane (qualité pesticide), contenant le standard interne (1,2,4-trichlorobenzène FLUKA), et agitons mécaniquement la solution durant 40 mn. Celle-ci est ensuite transvasée et centrifugée à 3500 t/mn pendant 5 mn. Le solvant est récupéré, et l'opération est renouvelée une seconde fois avec 60 ml hexane, puis une troisième fois avec 60 ml de dichlorométhane (qualité pesticide). Les extraits organiques sont réunis ,séchés sur 10 g de sulfate de sodium (qualité pesticide) durant 10 mn, puis filtrés. La solution est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Elle est ensuite éluée sur une colonne, contenant 10 g de Florisil (SERVA) désactivé 60-100 Mesh, et du sulfate de sodium en tête et fin de colonne. Le Florisil désactivé est préparé à partir de Florisil laissé à

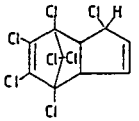
figure 50



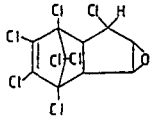
alpha - HCH



gamma - HCH ou LINDANE



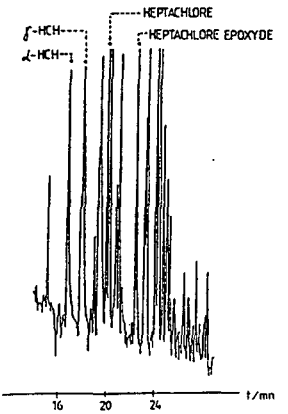
HEPTACHLORE



HEPTACHLORE EPOXYDE

STRUCTURE DES ORGANOCHLORES

figure 51



ORGANOCHLORES EN G.C.

l'étuve 24 heures à 200 degrés auquel on ajoute, un jour après refroidissement, 5 ml d'eau distillé pour 100 g de trisilicate de magnésium. L'activité, ou la non activité, du Florisil est basée sur la présence de sites d'adsorption importants de type -OH qui peuvent libérer de l'eau à haute température.
La solution éluée est additionnée de 0.5 g de poudre de cuivre (puriss p.a.) et agitée mécaniquement durant 8 heures pour réduire les composés souffrés, puvant interférer dans l'analyse en chromatographie en phase gazeuse, en sulfures. La solution est filtrée, et concentrée sous flux d'azote à un volume de l'ordre du ml.

IV.3 analyse en chromatographie en phase gazeuse : les conditions d'analyse sont les suivantes :

Appareil : CARLO-ERBA 5160.

Colonne : capillaire en verre SE 54 de 30 m de long et 0.25 mm de diamètre interne.

Injecteur : type "on column".

Détecteur : type "ECD" Ni 63 chauffé à 330 degrés.

Programme de température : 70 degrés (2 mn) à 300 degrés (8 degrés/mn).

Gaz vecteur : hydrogène avec un débit de 2.5 ml/mn.

Le chromatogramme est représenté à la figure 51.

IV.4 calcul d'erreurs : la déviation standard pour des échantillons analysés trois fois est de ± 15%. Cette relative imprécision dans le dosage quantitatif des organochlorés est à mettre en relation avec les concentrations très faibles de ces produits dans le sédiment. De plus, l'emploi du Florisil améliore sensiblement l'analyse qualitative en évitant la confusion entre les insecticides et d'autres substances chlorées, mais il altère la reproductibilité d'un essai à l'autre par suite de phénomènes de tassement du trisillicate de magnésium, et de variation de la vitesse d'élution qui en résulte.

IV.5 analyse qualitative : l'analyse s'est faite par comparaison du temps de rétention des organochlorés avec celui de standards connus (SERVA puriss P.A.).

IV.6 résultats : la concentration sédimentaire des organochlorés considérés est présentée au tableau 14. De la même manière que pour les alcools, nous avons calculé et visualisé la dispersion sédimentaire de ces produits dans l'ensemble du lac de Neuchâtel par interpolation statistique.

A. le γ - et l' α -hexachlorocyclohexane : la dispersion sédimentaire de ces deux produits est représenté aux figures 52 et 53. Nous voyons que la distribution de ces deux organochlorés est relativement semblable. Elle est caractérisée par une concentration élevée pour les points L7, L8, L11 et L12 situés dans des zones bathymétriques différentes dans la plaine profonde et sur la colline sous-lacustre "La Motte". Ces points déterminent donc une aire de fort impact en α - et γ -HCH qui s'étale depuis la rive Sud du lac entre Estavayer et Cudrefin jusque dans la plaine profonde et sur "La Motte". Le reste du lac présente des concentrations faibles et homogènes de ces produits.
Cette distribution est singulière par rapport à celle observée pour d'autres traceurs organiques comme les alcools. Elle présente notamment des concentrations élevées en HCH dans des échantillons sédimentaires ayant des teneurs en silice et carbone organique total faibles, et en carbonate importantes (voir chapitre V). La géochimie du sédiment, qui conditionne les phénomènes d'adsorption, doit donc être un phénomène mineur dans le contrôle de la dispersion de ces produits. La particularité de la nature de la matière organique déposé dans les échantillons sédimentaires de "La Motte" qui présentent une concentration faible en carbone organique total, mais une fraction importante en composés humiques, pourrait être la cause de réactions d'association de nature hydrophobique importantes avec des composés chlorés (GJESSING E., 1985). De plus, cette matière organique est encore caractérisée, malgré la faible profondeur et l'agitation hydrodynamique forte affectant le sédiment de "La Motte", par un rapport élevé en stérols C29/C27 qui prouve l'impact important de composés organiques d'origine terrestre dans cette zone, et qui pourrait expliquer également le transport et le dépôt de produits typiquement allochtones comme les HCH dans ce sédiment.
Il faut encore noter que la dispersion relativement semblable du γ - et de l'α-HCH dans le sédiment de l'ensemble du lac doit être due à l'isomérisation rapide du lindane en son isomère dans cet environnement.

B. l'heptachlore et son époxyde : la dispersion sédimentaire de ces deux produits dans le lac est présentée aux figures 54 et 55. Nous voyons que l'heptachlore a des concentrations sédimentaires élevées aux points L7, L10 et L11 qui déterminent une zone centrale du lac de forte concentration. Celle-ci englobe à nouveau des points de bathymétrie différente situés dans la plaine profonde du lac et sur "La Motte". Le métabolite de l'heptachlore, soit l'heptachlore époxyde, présente également des concentrations plus fortes au centre du lac, et une dispersion relativement homogène dans le reste du lac. Les fortes teneurs en organochlorés aux points L7 et L11 par rapport à tous les autres points déterminent à nouveau cette dispersion particulière. Les mêmes raisons évoquées pour expliquer la distribution des HCH dans le sédiment sont donc toujours valables pour l'heptachlore et son époxyde. De plus, les concentrations faibles détectées pour l'heptachlore époxyde

tableau 14

CONCENTRATION SEDIMENTAIRE DES ORGANOCHLORES (µg/kg sédiment sec)

No	α-HCH	γ-HCH	HEPTACHLORE	HEPTACHLORE EPOXYDE
S01	12.8	25.8	33.5	47.9
S02	25.2	54.5	71.9	23.2
S03	45.5	nd	57.9	21.1
S04	140.4	27.3	68.9	92.6
S05	7.2	7.8	7.3	6.4
S06	7.4	2.3	8.4	5.1
S07	13.0	21.3	11.5	nd
S08	61.3	94.7	45.9	56.6
S09	8.8	14.5	10.3	1.6
S10	18.2	18.0	15.7	17.7
L01	5.6	3.1	12.3	1.7
L02	18.6	14.4	46.0	nd
L03	13.6	13.7	14.8	4.8
L04	18.5	26.9	37.8	nd
L05	3.6	1.4	9.9	nd
L06	12.3	11.5	39.8	nd
L07	57.5	85.2	88.6	19.5
L08	13.5	18.3	9.9	4.9
L09	3.6	3.9	nd	nd
L10	11.5	7.5	51.2	nd
L11	10.5	15.0	112.7	nd
L12	21.5	21.5	25.0	15.6
L13	11.0	11.2	33.8	nd
L14	2.6	5.2	7.5	1.0
L15	10.2	10.7	22.5	10.7
L16	9.6	12.0	48.8	8.5
L17	12.1	14.8	9.4	nd
L18	3.3	0.8	12.6	0.7
L19	2.0	1.3	14.3	nd
L20	3.0	3.6	32.1	0.1
L21	14.3	18.1	12.3	11.6
L22	3.4	2.8	21.0	nd
L23	5.6	8.2	30.2	nd
L24	7.8	10.5	24.3	nd
L25	15.2	94.4	61.2	nd
L26	0.5	2.4	9.5	nd
L27	3.3	22.7	33.8	nd
L28	3.9	3.8	21.3	nd
L29	11.0	nd	46.3	nd
L30	1.8	0.1	16.9	2.8

nd: non détecté (concentration inférieure à 0.1 µg/kg sédiment sec)

figure 52

DISPERSION SEDIMENTAIRE DE L' α -HCH (µg/kg sédiment sec)

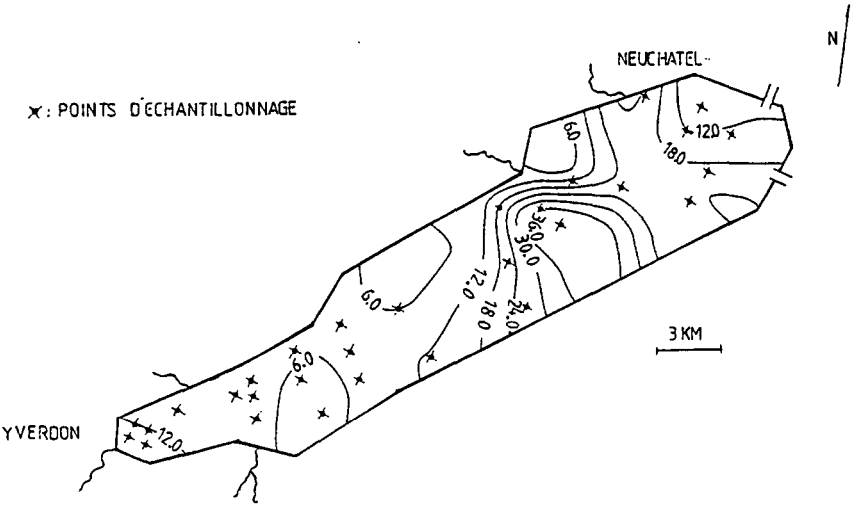


figure 53

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU γ -HCH (µg/kg sédiment sec)

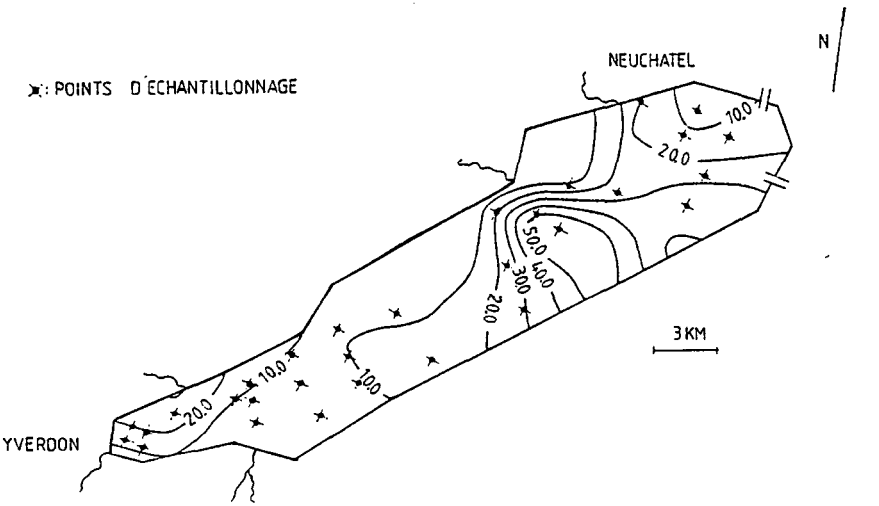


figure 54

DISPERSION SEDIMENTAIRE DE L'HEPTACHLORE (µg/kg sédiment sec)

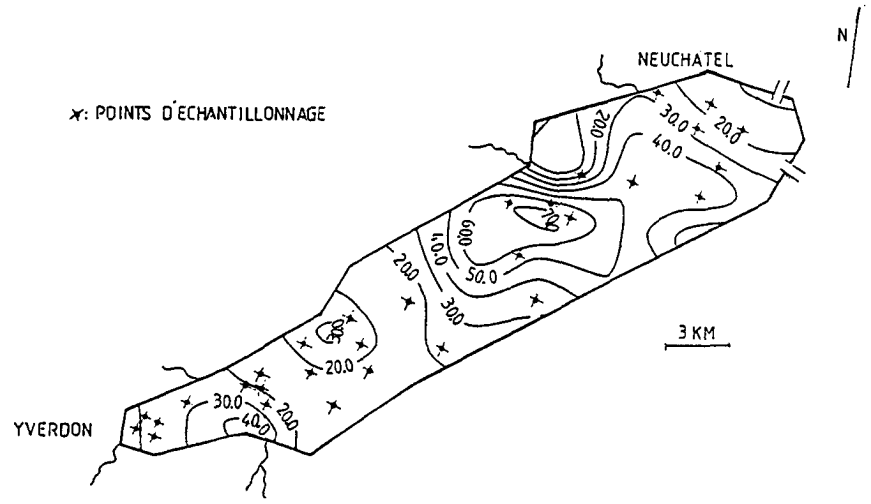
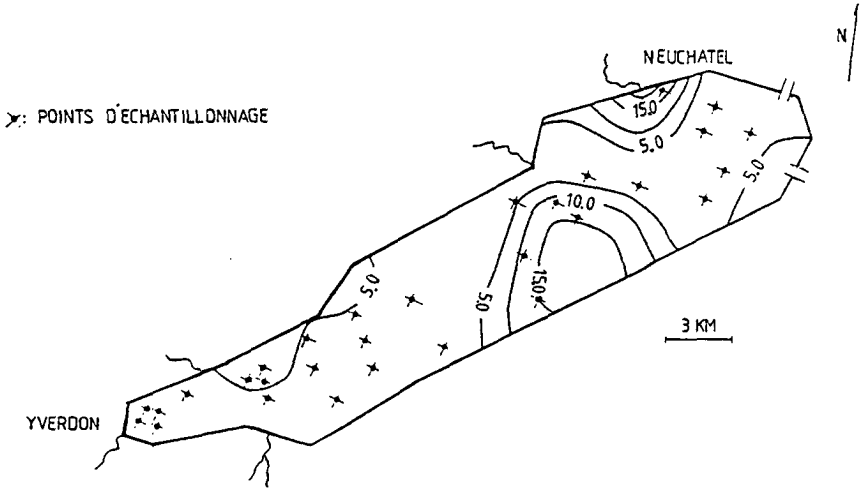


figure 55

DISPERSION SEDIMENTAIRE DE L'HEPTACHLORE EPOXYDE (µg/kg sédiment sec)



par rapport à l'heptachlore sont à mettre en relation avec une métabolisation lente de l'heptachlore dans le lac.

IV.7 conclusions : l'intérêt principal de l'étude de la dispersion sédimentaire de produits organochlorés d'origine typiquement allochtone est la comparaison de celle-ci avec d'autres marqueurs organiques d'origine allochtone comme par exemple le coprostanol. En effet, certains auteurs (PIERCE R.H., 1984) mentionne qu'une importante caractéristique de la matière particulaire, qui est le support de la matière organique, est qu'elle s'associe aussi bien avec des organismes pathogènes, des métaux et des composés organiques et, que la distribution de la concentration de ces différents produits peut parfois être corrélée. Dans notre cas, la dispersion du coprostanol se singularise totalement de la dispersion des organochlorés étudiés. Cette différence doit trouver une explication dans l'origine dissemblable des sources de ces traceurs et des constantes physico-chimiques qui déterminent le type, et la force, des liaisons de ces produits avec d'autres composés organiques comme, par exemple, les acides humiques.

V.GEOCHIMIE DU SEDIMENT

V.1 introduction : la détermination de la composition géochimique d'un sédiment est importante car celle-ci est à la base des mécanismes de sorption existant entre un composé organique dissout dans l'eau et ce même sédiment. Par exemple, la distribution de charges non homogènes, ainsi que la grande surface spécifique d'argiles fréquemment rencontrés dans le milieu aquatique comme la chlorite, la muscovite ou la kaolinite sont la cause de phénomènes d'adsorption considérables de composés organiques non neutres comme les macromolécules des acides humiques ou fulviques. D'autres minéraux comme les oxydes d'aluminium, ou les oxydes de fer peuvent également fixer, par suite de réaction de type acide-base des acides organiques (STUMM W., 1981). Les molécules organiques complexes fixées, de par leur nature hydrophile, sur un sorbant sédimentaire présentent aussi des centres faiblement polarisés qui sont responsables de liaisons de type hydrophobe avec des molécules organiques neutres. C'est pourquoi certains auteurs ont développé un modèle théorique simple dans lequel la constante de partition d'un composé organique neutre, ou faiblement polarisé, dans l'eau et le sédiment est fonction uniquement de la solubilité de ce produit dans l'eau et de la fraction organique du sédiment (voir I.1.D.). C'est la raison pour laquelle nous nous sommes interessés plus particulièrement dans ce chapitre à la variation sédimentaire du pourcentage en carbone organique total et en silicates qui déterminent dans une large mesure les réactions de sorption de produits organiques dissouts.
De plus, la distribution de certains cations et anions détectés dans le sédiment et qui ont une origine allochtone anthropique permet des comparaisons utiles avec celle d'un marqueur organique provenant d'une pollution humaine comme le coprostanol.

V.2 analyse : 1 g d'échantillon sédimentaire, séché à 110 degrés durant une nuit, est additionné de 20 ml de HCl 1N. La solution est chauffée à 80 degrés durant 30 mn sous agitation. Elle est ensuite filtrée sur membrane Millipore (HVLP), et le filtrat est amené à 100 ml avec de l'eau désionisée. Le résidu insoluble est pesé et rapporté au poids total.
Dans la phase soluble, les cations sont dosés par absorption atomique (Perkin Elmer 603). Le calcium est analysé potentiométriquement avec une électrode spécifique de calcium. Une méthode colorimétrique (Technicon) est utilisée pour le dosage des anions phosphate et silicate.
L'analyse du carbone organique total se fait par la mesure du carbone organique dans le résidu insoluble et dans la phase acide. Le carbone organique du résidu insoluble est mesuré à l'aide d'un appareil Carmhomat qui chauffe l'échantillon à 950 degrés sous courant d'oxygène, et qui mesure la quantité de dioxyde de carbone dégagé. Le carbone acido-soluble est dosé dans un appareil Dohrmann DC-180 par oxydation dans un réacteur UV et mesure du dégagement de dioxyde de carbone.

V.3 résultats : la concentration des cations et anions, ainsi que du carbone organique, mesurée dans les différents échantillons sédimentaires du lac de Neuchâtel est représentée au tableau 15.

V.3.A.origine et dispersion de quelques paramètres géochimiques importants

A.1.contribution silicique : l'apport en silice est généralement lié à l' apport en alumino-silicates dans le sédiment. Les alumino-silicates sont aussi responsables pour la majeure partie de l'apport en Mg, Mn, Fe et K dans le sédiment du lac (BECK C., 1987; BAPST A., 1987). La représentation graphique par interpolation bilinéaire de la dispersion sédimentaire de la silice dans le lac de Neuchâtel montre une zone de forte concentration pour la moitié Ouest du lac, alors que celle-ci décroît devant Neuchâtel et devient très faible pour des échantillons de "La Motte" et du plateau côtier au large de Cudrefin. (cf figure 56).

A.2.contribution carbonatée : l'apport principal des carbonates provient des carbonates de calcium. Contrairement aux silicates, ceux-ci n'ont pas de propriétés d'adsorption envers les composés organiques. On dit d'ailleurs souvent que les carbonates de calcium "diluent" la part de la matière organique dans un sédiment. La distribution du calcium dans l'ensemble du lac est représenté à la figure 57. Nous voyons que la distribution de cet élément est relativement homogène à l'exception des échantillons sédimentaires prélevés sur "La Motte" qui ont une concentration élévée en carbonate de calcium, alors que ceux devant Yverdon présentent une concentration faible. De plus, les concentrations en carbonate de calcium diminuent si l'on s'approche des zones peu profondes bordant l'ensemble du lac. Cet "effet de bord" est lié à la déposition autochtone carbonatée faible due au fort brassage des vagues et courants régnant à cet endroit.
La dispersion des carbonates de calcium et alumino-silicates dans le lac de Neuchâtel montre donc que les phénomènes d'adsorption entre des sorbants inorganiques chargés et des composés organiques polarisés doit avoir lieu de manière préférentielle dans le haut-lac.

A.3.le carbone organique total sédimentaire : cette valeur est utilisée par certains auteurs comme indication de la teneur en composés humiques (GJESSING E., 1985). Ces derniers ont en effet souvent des concentrations sédimentaires bien supérieures aux autres composés organiques. Cependant, la relation entre le carbone organique total, ou COT, et la concentration en composés humiques dans le sédiment du lac de Neuchâtel n'est pas si simple. BECK (1987) trouve notamment une diminution de la concentration en acides fulviques et humiques si la teneur en COT augmente. Par contre, la valeur en COT augmente parallèlement avec celle en humine qui est la partie organique non extraite avec les composés humiques, mais qui est libérée après addition d'acides très forts comme HF 40% et HCl 6N. L'humine constitue la fraction organique principale du sédiment du lac de Neuchâtel, et elle peut représenter jusqu'à 80% de la matière organique.
Le fort pourcentage en COT détecté dans la région du haut-lac et la plaine bathyale doit donc contribuer de manière importante à la mobilisation de composés organiques peu

tableau 15

GEOCHIMIE DU SEDIMENT (% PAR RAPPORT AU SEDIMENT SEC)

No	RI	PO_4	SiO_2	Ca	Mg	Mn	Fe	K	Al	Zn	COD	COT	C_{tot}	CORI	C_{min}
S01	46.32	2.0524	——	18.04	.1988	——	1.1091	.0209	.0899	.0180	.29	1.26	6.89	2.09	5.63
S02	48.34	1.0542	——	16.14	.1984	——	.8369	.0226	.0982	.0109	.33	0.93	7.23	1.24	6.30
S03	41.35	1.8997	——	15.20	.2982	——	1.0863	.0310	.0141	.0298	.57	1.74	7.68	2.84	5.94
S04	39.34	.7003	——	16.64	.1985	——	.7095	.0207	.1082	.0139	1.56	3.51	10.98	4.96	7.47
S05	42.79	1.8158	——	15.94	.1988	——	1.0950	.0241	.1183	.0189	.40	0.93	7.46	1.24	6.53
S06	42.40	1.8644	——	14.53	.1998	——	1.0659	.0257	.0999	.0190	1.05	1.74	8.10	1.62	6.36
S07	46.27	1.3940	——	18.55	.2973	——	.9384	.0259	.1437	.0248	0.09	1.81	7.99	3.72	6.18
S08	43.03	.5154	——	15.74	.1989	——	.5956	.0197	.0925	.0109	0.01	1.21	8.50	2.78	7.29
S09	47.95	.5213	——	14.12	.1981	——	.5977	.0189	.0632	.0099	1.23	1.66	6.85	0.69	5.19
S10	48.49	.4336	——	14.48	.1980	——	.5633	.0218	.0841	.0079	0.01	0.60	7.32	1.22	6.72
L01	38.39	.4084	.5238	25.82	.3962	.0248	.5546	.0258	.1387	.0030	.43	2.17	9.14	4.53	6.97
L02	34.87	.3713	.4959	27.41	.3977	.0278	.4076	.0288	.1591	.0030	.36	1.43	9.01	3.07	7.58
L03	49.35	.3246	.4404	21.29	.4963	.0248	.3971	.0258	.1390	.0030	.28	.71	6.74	.88	6.03
L04	36.86	.4599	.2974	25.58	.3986	.0269	.5481	.0289	.1794	.0040	.44	1.84	9.04	3.80	7.20
L05	36.71	.4806	.6463	25.70	.3982	.0269	.6172	.0319	.1991	.0050	.42	1.81	9.12	3.79	7.31
L06	28.11	.6925	.7175	28.80	.3976	.0706	.7852	.0368	.2187	.0080	.60	2.50	10.53	6.75	8.03
L07	4.88	.0936	.1143	38.67	.1981	.0069	.0783	.0188	.0396	.0020	.46	1.01	12.80	11.31	11.79
L08	27.17	.4825	.6305	29.62	.3480	.0428	.5468	.0298	.1790	.0080	.57	2.27	10.54	6.27	8.27
L09	26.54	.4912	.6169	29.25	.3986	.0429	.6278	.0299	.1694	.0090	.60	2.27	10.62	6.28	8.35
L10	31.98	.4589	.6190	24.61	.3967	.0188	.4760	.0397	.1785	.0069	.50	2.13	9.64	5.11	7.51
L11	25.61	.4913	.5942	29.39	.2975	.0347	.5356	.0117	.1686	.0079	.89	1.53	10.76	2.48	9.23
L12	57.07	.3439	.5191	17.92	.2973	.0228	.3567	.0327	.1486	.0030	.32	.64	5.65	.56	5.01
L13	34.54	.6626	.9154	25.97	.3986	.0309	.6087	.0499	.2894	.0030	.30	.77	8.18	1.36	7.41
L14	27.16	.6825	.7947	28.58	.3976	.0875	.7853	.0348	.2286	.0099	.59	2.34	10.54	6.44	8.20
L15	41.87	.7102	1.0142	23.73	.6960	.0338	.8749	.0577	.3281	.0040	.17	.67	7.28	1.20	6.61
L16	30.19	.6776	.8728	27.63	.3991	.0579	.7683	.0479	.2694	.0100	.70	2.54	10.38	6.11	7.84
L17	28.99	.4901	.6822	28.90	.2991	.0339	.5583	.0349	.1994	.0080	.49	1.61	9.85	3.88	8.24
L18	34.54	.5865	.7966	25.97	.3986	.0299	.5580	.0418	.2391	.0080	.65	2.33	9.76	4.85	7.43
L19	39.49	.6675	.9277	24.27	.3990	.0289	.6385	.0459	.2793	.0080	.64	2.63	9.30	5.03	6.67
L20	39.28	.8072	.7070	24.06	.3987	.0478	.9769	.0239	.2990	.0070	.74	2.74	9.25	5.09	6.51
L21	30.24	.4633	.6481	28.47	.4953	.0267	.4755	.0337	.1783	.0040	.41	1.39	9.50	3.25	8.11
L22	30.93	.6607	.8230	28.17	.3980	.0537	.7363	.0388	.2388	.0090	.64	2.53	10.32	6.10	7.79
L23	26.58	.4041	.5479	30.34	.3992	.0240	.4391	.0309	.1597	.0070	.55	1.99	10.11	5.40	8.32
L24	53.25	.6536	1.0815	20.13	.5925	.0346	.0783	.0188	.0396	.0020	.62	2.74	8.00	3.98	5.26
L25	45.05	.7832	1.0847	26.36	.4975	.0308	.8158	.0517	.3383	.0080	.76	2.80	8.68	4.52	5.88
L26	72.45	.4255	.6424	11.56	.4984	.0297	.5541	.0327	.2177	.0040	.24	.65	3.69	.57	3.04
L27	33.84	.5749	.7198	26.38	.3975	.0258	.0616	.0417	.2186	.0070	.79	2.85	10.39	6.09	7.54
L28	46.29	.6697	.8441	21.66	.5925	.0316	.7308	.0454	.2963	.0079	.69	2.78	8.73	4.52	5.95
L29	70.35	.7167	1.0403	11.89	.4930	.0365	——	.0128	.3550	.0049	.46	1.96	4.78	2.13	2.82
L30	11.93	.5696	.9187	27.03	.3995	.0300	.7491	.0419	.2697	.0100	.53	2.06	9.92	4.79	7.86

RI : RESIDU INSOLUBLE
COD : CARBONE ORGANIQUE ACIDO-SOLUBLE
COT : CARBONE ORGANIQUE TOTAL
C_{tot} : CARBONE TOTAL
CORI : CARBONE ORGANIQUE DU RESIDU INSOLUBLE
C_{min} : CARBONE MINERAL

figure 56

DISPERSION SEDIMENTAIRE DE LA SILICE (% SEDIMENT SEC)

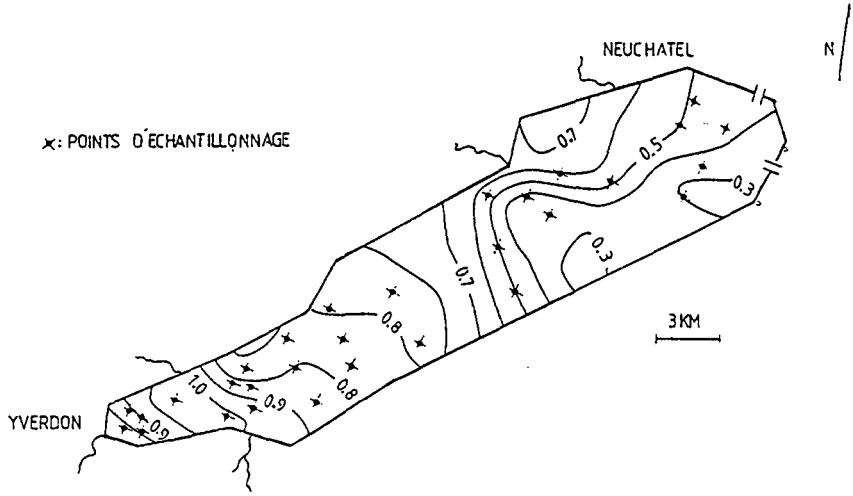
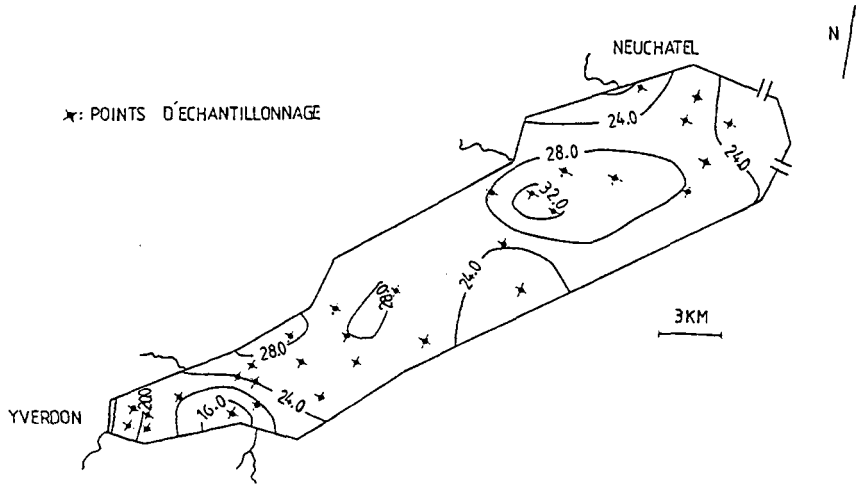


figure 57

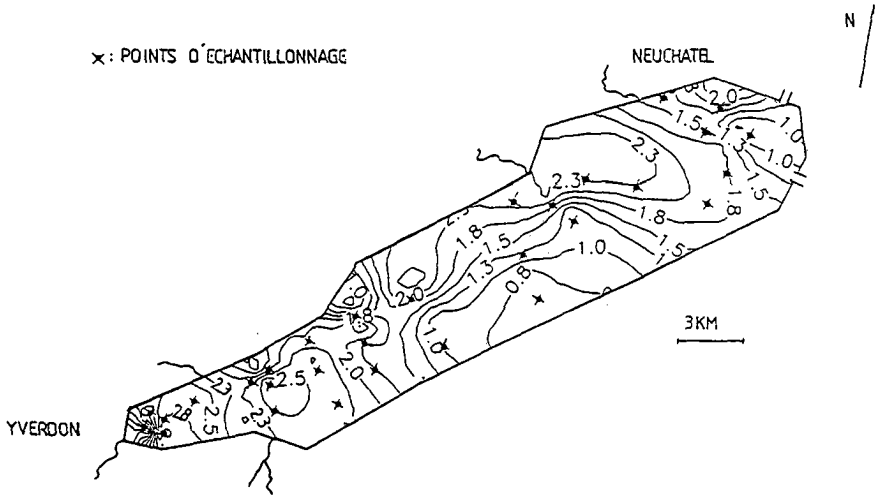
DISPERSION SEDIMENTAIRE DU CALCIUM (% SEDIMENT SEC)



polaires dans le sédiment par des associations de type hydrophobe (cf figure 58).
Il est possible d'exprimer la teneur en composés organiques dans un sédiment par rapport à la concentration en carbone organique total. Ceci permet d'annuler l'effet de "dilution" des carbonates présents dans le sédiment du lac, et de mieux rendre compte de la composition réelle en matériel organique transporté dans le sédiment. Ainsi, on pourrait recalculer l'ensemble des concentrations en alcools exprimées au tableau 9 en tenant compte des valeurs en COT du tableau 15. Cependant, seuls quelques points ont des valeurs en COT s'écartant sensiblement des valeurs moyennes, et le recalcul de la dispersion de la concentration en alcools par rapport au COT pour l'ensemble des échantillons sédimentaires du lac n'apporte pas de modifications notables.

figure 58

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (% SEDIMENT SEC)



A.4.les cations et anions d'origine anthropique : l'écart des teneurs élémentaires , comparées à celles prévues par les lois naturelles et par les écarts aux régressions normales entre éléments de même affinité, a permis de définir plusieurs éléments caractéristiques de la pollution anthropique dont le zinc et le phosphore (KUEBLER B., 1979). Le zinc provient entre autres des rejets liés à l'activité industrielle, alors que le phosphore a pour origine les phosphates utilisés dans les produits agricoles et les lessives.
A.4.A.le zinc : la dispersion de ce cation dans le sédiment de l'ensemble du lac montre de nombreuses similitudes avec celle d'un autre traceur organique allochtone comme le coprostanol

(cf figure 59). On observe, en effet, de forte concentrations en zinc dans une zone sédimentaire s'étalant devant Neuchâtel jusque dans la plaine bathyale. De plus, le plateau intermédiaire à l'Est du lac, ainsi que la vallée Sud-Est ont des teneurs en zinc très faibles. Par contre, la région du haut-lac ne présente pas, contrairement au coprostanol, des concentrations élévées en zinc. La bonne analogie existant entre la dispersion de ces deux traceurs allochtones anthropiques dans la majeure partie des zones sédimentaires du lac de Neuchâtel suppose que les points de rejet, l'association avec la matière particulaire et le transport sont très semblables.
A.4.B.le phosphore : la concentration sédimentaire en phosphates est considérable dans la région se prolongeant depuis Neuchâtel jusque dans la plaine bathyale, ainsi que dans celle devant Yverdon. Par contre, les teneurs en phosphates sont faibles sur le plateau côtier à l'Est du lac, et dans les échantillons prélevés sur "La Motte" et dans la vallée Sud-Est (cf figure 60). Le phosphate peut donc être également considéré comme un marqueur allochtone anthropique dont les variations de concentration sédimentaire sont à mettre en relation avec d'autres traceurs comme le zinc et le coprostanol.

V.3.B.reconnaissance de bassins de sédimentation différente

Les tableaux de corrélation entre les différents paramètres géochimiques analysés dans le sédiment du lac permettent de distinguer des aires de sédimentation distincte. Nous pouvons ainsi délimiter :
-la zone du bas-lac constituée des points L1 à L6, et L8 à L9. Celle-ci est caractérisée par des coefficients simples de corrélation négatifs entre le RI et le CORI, COD, COT, phosphate, et le fer (cf tableau 16). Cela signifierait que la matière organique et le phosphate de fer (vivianite) sont principalement d'origine anthropique. La bonne corrélation entre le fer et le phosphate confirme de plus une origine identique pour ces deux paramètres. Les éléments liés généralement au RI tels la silice, l'aluminium et le fer ne covarient pas positivement entre-eux. Ceci pourrait être dû à une granulométrie trop grande et à une teneur en matière organique élevée.
-une seconde zone particulière constituée par la région située devant Yverdon et comprenant les points L24 à L28. Elle est caractérisée par une zone de faible profondeur (0 à 20 m) où la teneur en RI est grande, alors que celles en calcium, en carbone minéral, et COT sont faibles. Pour des profondeurs plus grandes, l'agitation résultant des vagues est moindre, et le RI diminue. Ici, à nouveau, la corrélation entre le RI et le COT, COD, CORI et le phosphate est négative (cf tableau 17). De même, il n'existe pas de corrélation entre la silice et le RI, alors que la corrélation entre le phosphate et la silice est bonne. Cette région est donc , comme la région du bas-lac, fortement influencée par le rejet en matériel organique d'origine anthropique.
-une troisième zone au Nord du lac constituée des points L7 à L11, L14 à L16, et L21 à L23. Elle est caractérisée par la bonne corrélation positive existant entre le RI et le phosphate, la silice, le magnésium, le fer, le potassium, et l'aluminium (cf tableau 18). Ceci montre que l'origine du matériel sédimentaire est avant tout détritique. Cependant, la

figure 59

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU ZINC (% SEDIMENT SEC $\cdot 10^{-3}$)

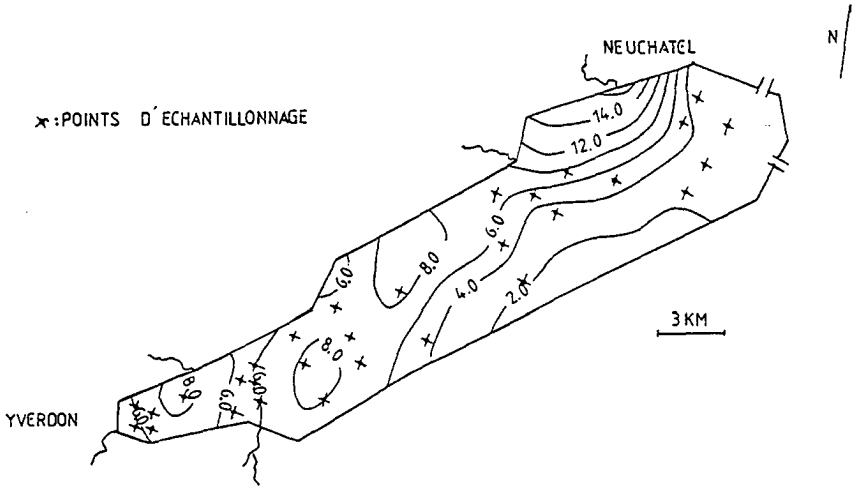
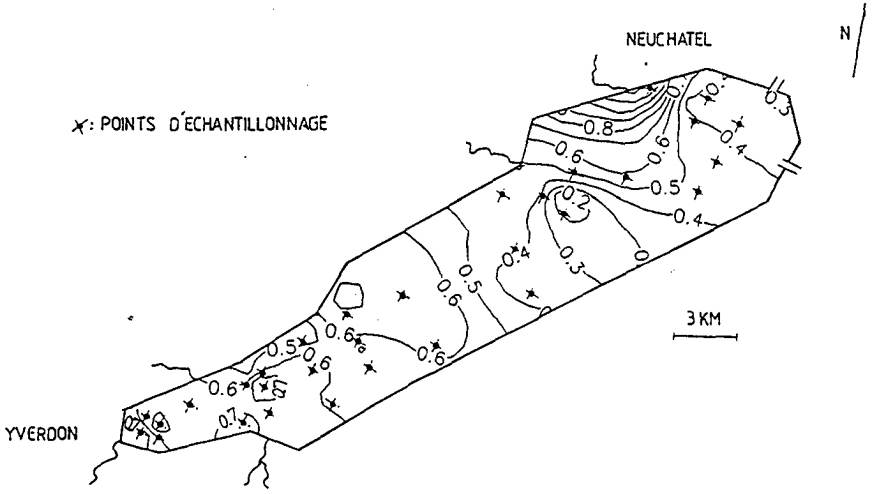


figure 60

DISPERSION SEDIMENTAIRE DU PHOSPHATE (% SEDIMENT SEC)



BAS-LAC

tableau 16

Correlation Matrix for Variables: X_1 .. X_{16}

	P04	Si02	Ca	Mg	Mn	Fe	K	Al
P04	1							
Si02	.635	1						
Ca	.632	.589	1					
Mg	-.459	-.378	-.858	1				
Mn	.901	.677	.637	-.312	1			
Fe	.95	.645	.563	-.428	.784	1		
K	.925	.661	.568	-.378	.838	.825	1	
Al	.88	.54	.519	-.447	.705	.795	.957	1
Zn	.725	.684	.768	-.487	.779	.698	.641	.602
COD	.81	.621	.875	-.685	.785	.803	.645	.611
COT	.778	.565	.84	-.806	.64	.821	.575	.562
Ctot	.739	.613	.971	-.851	.678	.719	.624	.598
CORI	.801	.651	.91	-.771	.756	.799	.63	.587
Cmin	.646	.597	.985	-.811	.647	.58	.607	.574
RI	-.702	-.602	-.988	.825	-.686	-.646	-.63	-.595
PROFOND...	-.801	-.465	-.739	.525	-.788	-.741	-.685	-.695

1

Correlation Matrix for Variables: X_1 .. X_{16}

	Zn	COD	COT	Ctot	CORI	Cmin	RI	PROFON...
Zn	1							
COD	.923	1						
COT	.703	.913	1					
Ctot	.819	.947	.934	1				
CORI	.85	.981	.964	.973	1			
Cmin	.835	.891	.804	.963	.896	1		
RI	-.84	-.926	-.863	-.986	-.938	-.993	1	
PROFOND...	-.934	-.926	-.736	-.814	-.845	-.802	.825	1

2

YVERDON

tableau 17

Correlation Matrix for Variables: $X_1 - X_{16}$

	PO4	SiO2	Ca	Mg	Mn	Fe	K	Al
PO4	1							
SiO2	.852	1						
Ca	.768	.462	1					
Mg	.282	.484	-.297	1				
Mn	.36	.688	-.244	.928	1			
Fe	.308	.094	-.069	.262	.139	1		
K	.417	-.064	.531	-.362	-.488	.669	1	
Al	.289	-.151	.307	-.267	-.418	.806	.967	1
Zn	.448	-.072	.617	-.325	-.494	.565	.975	.91
COD	.786	.493	.98	-.148	-.132	-.109	.447	.222
COT	.819	.614	.904	.081	.099	-.168	.259	.043
Ctot	.661	.367	.946	-.201	-.211	-.257	.362	.125
CORI	.633	.338	.944	-.239	-.247	-.283	.358	.118
Cmin	.536	.205	.927	-.358	-.384	-.297	.405	.168
RI	-.599	-.255	-.954	.34	.361	.223	-.462	-.228
PROFOND...	-.749	-.768	-.428	-.716	-.7	-.006	.11	.203

1

Correlation Matrix for Variables: $X_1 - X_{16}$

	Zn	COD	COT	Ctot	CORI	Cmin	RI	PROFON...
Zn	1							
COD	.567	1						
COT	.399	.966	1					
Ctot	.51	.98	.95	1				
CORI	.506	.974	.937	.999	1			
Cmin	.552	.943	.876	.983	.989	1		
RI	-.598	-.964	-.892	-.987	-.99	-.996	1	
PROFOND...	-.011	-.569	-.751	-.526	-.492	-.368	.389	1

2

NORD DU LAC

tableau 18

Correlation Matrix for Variables: X_1 .. X_{16}

	PO4	SiO2	Ca	Mg	Mn	Fe	K	Al
PO4	1							
SiO2	.978	1						
Ca	-.805	-.865	1					
Mg	.654	.781	-.771	1				
Mn	.753	.617	-.316	.146	1			
Fe	.987	.969	-.781	.68	.746	1		
K	.802	.887	-.835	.827	.288	.799	1	
Al	.95	.988	-.838	.806	.559	.95	.935	1
Zn	.609	.471	-.356	-.1	.773	.589	.158	.384
COD	.026	-.132	.187	-.65	.316	-.025	-.348	-.208
COT	.341	.22	-.172	-.282	.562	.295	-.06	.123
Ctot	-.672	-.798	.879	-.962	-.098	-.677	-.855	-.815
CORI	-.596	-.68	.789	-.74	-.073	-.576	-.657	-.661
Cmin	-.84	-.905	.958	-.821	-.385	-.824	-.821	-.874
RI	.84	.916	-.967	.861	.327	.825	.858	.894
PROFOND...	-.773	-.693	.417	-.26	-.8	-.815	-.395	-.648

1

Correlation Matrix for Variables: X_1 .. X_{16}

	Zn	COD	COT	Ctot	CORI	Cmin	RI	PROFON...
Zn	1							
COD	.667	1						
COT	.878	.595	1					
Ctot	.039	.542	.234	1				
CORI	-.057	.138	.237	.844	1			
Cmin	-.393	.252	-.253	.881	.723	1		
RI	.307	-.255	.109	-.932	-.835	-.98	1	
PROFOND...	-.8	-.329	-.562	.241	.239	.517	-.483	1

2

bonne corrélation du phosphate avec le fer et la silice montre que l'apport en matériel sédimentaire d'origine anthropique n'est pas nul. Nous constatons aussi qu'à profondeur égale les points de la vallée Sud-Ouest (L14, L16 et L22) sont plus riches en RI, phosphate, silice, manganèse, fer, potassium, aluminium et zinc. Par contre, ils contiennent moins de calcium et de carbone minéral.

V.4 conclusions : a)la fixation de la matière organique dans le sédiment du lac de Neuchâtel est fonction de la géochimie du sédiment, et plus particulièrement de deux variables :

-la fraction organique du sédiment
-la teneur en silicates

Les valeurs élévées de ces deux variables dans la zone sédimentaire du haut-lac doivent contribuer de manière importante à la mobilisation des composés organiques rejetés dans le milieu aqueux. Dans la region sédimentaire de la plaine bathyale du lac, seul le pourcentage en carbone organique total doit privilégier la fixation de composés organiques peu polaires par des associations de type hydrophobe.

b)la dispersion de la concentration sédimentaire de deux éléments d'origine allochtone anthropique comme le zinc et le phosphore peut être comparée dans une certaine mesure avec celle du coprostanol. Les points de rejet, l'association avec la matière particulaire fine et le transport des ces composés inorganiques et organiques doivent être très similaires dans le lac de Neuchâtel.

VI. CONCLUSIONS GENERALES

Parmi les nombreux composés constituant la matière organique extractible présente dans le sédiment du lac de Neuchâtel, les alcools de type stérols sont plus particulièrement intéressants car ils sont non seulement présents en grande quantité, mais ils sont aussi de bons biomarqueurs. En effet, leur analyse renseigne sur la nature des organismes précurseurs du matériel organique, et sur l'origine soit allochtone, soit autochtone du dépôt organique dans le sédiment.
Les différents stérols qui ont été ainsi mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse sont caractérisés par :

-une concentration importante en stérols 4α-desméthylés par rapport aux stérols 4α-méthylés. Les stérols ayant 27 et 29 carbones constituent la fraction la plus grande des stérols 4α-desméthylés.

-une forte concentration en 5α-stanols qui doivent provenir avant tout de sources autochtones plutôt qu'allochtones ou diagénétiques.

-une faible concentration en 5β-stanols où les deux seuls représentants détectés sont le coprostanol et l'épicoprostanol. Le coprostanol est un marqueur de la contamination fécale humaine, alors que l'épicoprostanol a une origine mal définie.

-une faible concentration en stènols insaturés en position 7, où seul le 24-méthyl-5α-cholest-7-èn-3β-ol, qui proviendrait des diatomées, est mis en évidence.

L'analyse des concentrations relatives de ces différents stérols, et de l'interprétation de leur origine permet de dire qu'une grande proportion de la matière organique incorporée dans le sédiment du lac de Neuchâtel est d'origine planctonique autochtone. Cependant, l'apport allochtone en composés de type stérols dans le sédiment n'est pas nul. Il est reflété par la valeur du rapport C29/C27 supérieur à 1 qui est dû à une paticipation des plantes supérieures terrestres au dépôt organique dans le sédiment, et par la présence de coprostanol qui est un traceur d'origine spécifiquement allochtone humaine. L'origine principalement autochtone de la matière organique présente dans le sédiment du lac de Neuchâtel est encore mise en évidence par la faible concentration d'alcools de type triterpénols extraits en même temps que les stérols, et qui proviennent principalement des plantes supérieures terrestres.
Si l'origine des stérols rencontrée dans le lac de Neuchâtel est avant autochtone et planctonique, les concentrations sédimentaires plus ou moins importantes de traceurs comme le coprostanol ou le rapport C29/C27 permettent de définir des zones d'impact plus ou moins fort en matériel organique d'origine allochtone. Ainsi, les fortes concentrations en coprostanol trouvées devant la ville de Neuchâtel et Yverdon déterminent deux aires de relargage intense en contaminants d'origine humaine, alors que le rapport C29/C27 élévé délimite une zone dans la vallée Sud du lac entre Yvonnand et Portalban où l'apport en matériel organique dérivant des végétaux supérieurs terrestres est plus marqué.
Les composés organiques d'origine autochtone, comme par exemple le diatomstérol ou le dinostérol, ont quant à eux des concentrations maximum dans la plaine bathyale du lac et dans le haut-lac devant Yverdon et Yvonnand.
Tous ces résultats confirment dans une certaine mesure les

analyses de résonnance magnétique nucléaire effectuées par BECK (1987) sur les acides humiques. En effet, les acides humiques d'origine allochtone, ayant un nombre plus élévé de protons aromatiques, se trouvent avant tout dans des échantillons sédimentaires prélévés devant Yverdon et Neuchâtel. Tous les autres échantillons analysés ont des acides humiques avec un fort pourcentage de protons aliphatiques provenant de matériel organique autochtone.
Si les alcools rencontrés dans le sédiment de surface sont peu affectés par des réactions d'hydrogénation bactérienne des doubles liaisons, il n'en est pas de même pour ceux se trouvant dans des échantillons sédimentaires profonds. En plus des réactions de réduction des insaturations des stérols, il faut aussi considérer les réactions de dégradation modifiant la concentration de ces composés. La variation de la concentration de quelques couples stènol/stanol considérés, comme par exemple le cholestérol/cholestanol ou le β-sitostérol/ β-sitostanol, en fonction de la profondeur du sédiment montre des modifications cycliques qui pourraient être dues à des cycles de prolifération des organismes précurseurs.
D'autres traceurs organiques synthétiques allochtones tels le lindane, l'α- hexachlorocyclohexane, l'heptachlore et l'heptachlore époxyde, ou inorganiques tels le zinc et le phosphate ont été analysés pour comparer leur dispersion sédimentaire avec celle d'un marqueur naturel spécifiquement allochtone comme le coprostanol. Seuls le zinc et le phosphate ont une répartition de concentration sédimentaire qui s'approche de celle du stanol. Il est donc évident que, si la matière particulaire fine peut s'associer aussi bien avec des organismes pathogènes, des métaux et des composés organiques, l'origine cependant dissemblable des différentes sources des traceurs étudiés, ainsi que les constantes physico-chimiques différentes déterminant le type et la force de liaison de ces mêmes traceurs avec d'autres produits organiques et inorganiques, contribuent à des dispersions sédimentaires distinctes dans le lac de Neuchâtel.

VII. BIBLIOGRAPHIE

AUSTIN J.; 1970.
The sterols of marine invertebrates and plants.
Advances in steroid biochemistry and pharmacology; 1; 73-96.

BAPST A.; 1987.
Physico-chimie et turbidimétrie des eaux du lac de Neuchâtel.
Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, faculté des Sciences.

BEATON J.M.; 1955.
The constitution of taraxerol.
Chem. Soc.; 37; 2131-2137.

BECK C.; 1987.
Etude des composés humiques, et essais de caractérisation de la matière organique dans les sédiments récents du lac de Neuchâtel.
Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, faculté des Sciences.

BENNETH R.D.; 1969.
A function of sitosterol.
Phytochem.; 8; 2325-2328.

BIRD C.W.; 1971.
Steroids and squalene in Methylcoccus Capsulatus grown on methane.
Nature; 230; 473-474.

BOON J.J.; 1979.
The Black Sea sterol.
Nature; 277; 125-127;

BOUNTRY J.L.; 1980.
New results about the C26 sterols also concerning their possible origin.
Bull. Soc. Chim. Belg.; 89; 1075-1077.

BUCHS A.; 1985.
5α(H)-cholestan-3α-ol in sediments.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 49; 459-462.

BUERKI and Al.; 1981.
Methoden zum direkten Nachweis von E.Coli im Wasser.
Z. Bakt. Hyg.; 1; 61.

BURGERMEISTER G.; 1982.
Concentration en PCB et DDT des sédiments superficiels de la rive suisse du lac Léman.
Schweiz. Z. Hydrol.; 45; 233-245.

CHEVREUIL M.; 1978.
Evolution et transfert de pesticides;
Thèse de diplôme de docteur en troisième cycle, université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

CRANWELL P.A.; 1981;
Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment.
Org. Geochem.; 3; 79-89.

DE LEEUW J.W.; 1981.
The occurence and identification of C30, C31 and C32 alkan-1,15-diols and alkan-15-on-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 45; 2281-2285.

DE LEEUW J.W.; 1983.
Free, esterified and residual bound sterols in Black Sea Unit I.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 47; 455-465.

DJERASSI C.; 1968.
Mass spectrometry in structural and stereochemical problems.
J. of Org. Chem.; 33; 305-313.

DRAGUNON W.; 1974;
Formation of haloforms during chlorination of natural waters.
Water treatment and examination; 23; 234-245.

EGLI P.; 1984.
Bestimmung von Pestiziden mittels Gas-Chromatographie.
Labor-Bericht, Wasserversogung Zürich.

GAGOSIAN R.B.; 1971.
Stenols and stanols in the oxic and anoxic waters of the Black Sea.
Adv. in Org. Geochem.; 323-333.

GARRIGUES P.; 1986.
Biogeochemical aromatic markers in the sediments from Mahakam Delta (Indonesia).
Adv. in Org. Geochem.; 10; 959-964.

GASKELL S.J.; 1975.
Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment.
Nature; 254; 209-211.

GJESSING E; 1985;
Properties of humic material in relation to transport phenomena.
Organic Micropollutants in the Aquatic Environment, Proc. of the 4th European Symposium (Reidel Publishing Company); 178-186.

HUANG W.-Y.; 1976.
Sterols as source indicators of organic materials in sediments.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 40; 323-330.

KOTAMA T.; sept. 1970.
Decomposition of organic matter in lake sediments.
Proc. Symp. Hydrochem. Bio-geochem.; 2; 512-535.

KUEBLER B. et BETRIX M.-A.; 1979.
Répartition de quelques éléments dans les sédiments de surface du lac de Neuchâtel.
Bull. Soc. Neuch. Sciences Nat.; 102; 129-148.

Laboratoire Municipal du Havre (CREATE); 1985.
Valeur et fiabilité du coprostanol comme indicateur chimique de contamination fécale.
Publication interne.

LE CHEVALIER and Al.; 1983.
New medium for improved recovery of coliform bacteria from drinking water.
Appl. Envir. Microbiol.; 45; 484.

MERMOUD F.; 1981;
Analyse des acides gras et des stérols dans le plancton du lac Léman.
Arch. Sci. SPHN, Genève; 367-382.

MERMOUD F.; 1984 a.
Steroidal Ketones in the early diagenetic transformation of 5-sterols in different types of sediments.
Org. Geochem.; 6; 25-29.

MERMOUD F.; 1984 b.
5alpha(H)-cholestan-3alpha-ol in sediments : characterization and geochemical significance.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 49; 459-462.

MORRIS R.J.; 1977.
Marine lipids.
Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.; 15; 73-102.

MURTAUGH J.J.; 1967.
Sterols as a measure of fecal pollution.
J. Water Pollut. Control. Fed.; 39; 404.

NISHIMURA M.; 1977.
The occurence of stanols in various living organisms, and the behavior of sterols in contemporary sediments.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 41; 379-385.

NISHIMURA M.; 1978.
Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenols in the Suwa sediments.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 42; 349-357.

OURISSON G.; MAI 1986.
Des pétroles à l'évolution des biomembranes.
L'Actualité Chimique; 23-30.

PATERSON G.W.; 1971.
Distribution of sterols in algae.
Lipids; 6; 120-127.

PHILP R.P.; 1985.
Fossil fuel biomarkers, applications and spectra.
Elsevier, Amsterdam.

PIERCE R.H.; 1984.
Coprostanol distribution from sewage discharge into Sarasota Bay.
Bull. Envir. Contam. Toxicol.; 32; 75-79.

ROSENFELD R.S.; 1964.
Further studies of the biotransformation of cholesterol to coprostanol.
Steroids; 4; 515.

SALIOT A.; 1984.
Sterols in interstitial waters of marine sediments.
Org. Geochem.; 7; 53-59.

SARGENT J.R.; 1977.
Wax esters in the marine environment.
Mar. Chem.; 5; 573-584.

SCHELSKE C.L.; 1983.
Early eutrophication in the lower Great Lakes.
Science; 222; 320-322.

SCHWARZENBACH R.P.; 1985.
Sorption behavior of neutral and ionizable hydrophobic organic compounds.
Organic Micropollutants in the Aquatic Environment, Proc. of the 4th European Symposium (Reidel Publishing Company); 168-177.

Service Cantonal de la Protection de l'Environnement de Neuchâtel; 1987.
Rapport interne sur l'étude des affluents du lac de Neuchâtel.

SEVER J.; 1963.
Fatty alcohols in sediments.
Science; 164; 1052-1054.

SILVERSTEIN R.M.; 1974.
Spectrometric identification of organic compounds.
Wiley Edition.

SMITH D.J.; 1982.
Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the namibian shelf.
Oceanol. Acta; 5; 365-378.

STRAUB F.; 1984.
Notes algologiques.
Bull. Soc. Neuch. Sci. Nat.; 107; 5-9.

STUMM W. and MORGAN J.; 1981.
Aquatic Chemistry.
Wiley-Interscience Publication.

TAYLOR C.D.; 1981.
Use of microbial enrichments for the study of the anaerobic degradation of cholesterol.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 45; 2161-2168.

TISSOT B.P. et al.; 1978.
Petroleum formation and occurences.
Springer-Verlag (Berlin).

TOMITA Y.; 1969;
Sesquiterpenes and phytosterols in the tissue cultures of Lindera Strychnifolia.
Pytochem.; 8; 2249-2252.

VANDENBROUCKE M.; 1985.
Geochemical characterization of the organic matter from recent sediments by a new pyrolysis technique.
Publication interne, Institut Français du Pétrole.

VOLKMANN J.K.; 1980 a.
Microbial lipids of an intertidal sediment.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 44; 1133-1143.

VOLKMANN J.K.; 1980 b.
Sterols and fatty acids of the marine diatom Biddulphia Sinensis.
Phytochem.; 19; 1809-1813.

VOLKMANN J.K.; 1981 a.
Source of neutral lipids in a temperate intertidal sediment.
Geochim. and Cosmochim. Acta; 45; 1817-1828.

VOLKMANN J.K.; 1981 b.
Sterol and fatty acid composition of four marine haptophycean algae.
J. Mar. Biol. Ass., U.K.; 61; 509-527.

WITHERS N.W.; 1979.
Isolation of sterols.
Tetrah. Letters; 3605-3608.

WU T.S.; 1982.
Triterpenoids from Humata Pectinata.
J. of Nat. Prod.; 45; 721-724.

WUETRICH M.; 1965.
Le phytoplancton du lac de Neuchâtel.
Schweiz. Z. Hydrol.; 28; 1.

ZUUR E.; 1988.
The soms models and its application to the lake of Neuchâtel.
Rapport interne, université de Neuchâtel, groupe "PROSPER".