

**Etude des composés humiques et essais  
de caractérisation de la matière organique  
dans les sédiments récents (post - glaciaires)  
du lac de Neuchâtel.**

**Thèse présentée à la faculté des sciences par**

**Carlos Beck**

**Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel  
pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences**

# IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Etude des composés humiques et essais de  
caractérisation de la matière organique dans  
les sédiments récents (post-glaciaires) du  
lac de Neuchâtel

de Monsieur Carlos Beck

---

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

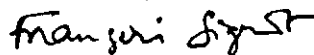
La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,  
sur le rapport des membres du jury,

Messieurs B. Kubler, F. Zwahlen, R. Tabacchi  
et Mme M. Vandembroucke (Rueil-Malmaison)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 19 mai 1987

Le doyen:



François Sigrist

## RESUME

L'influence du type d'extraction sur la quantité de produits humiques extractibles ainsi que sur la composition élémentaire des acides humiques a été démontrée.

La spéciation des carbonates a permis de distinguer trois bassins dans le lac.

L'origine autochtone de la matière organique du lac de Neuchâtel a été démontrée en faisant appel à trois techniques:

- La pyrolyse Rock-Eval, sur le sédiment et les résidus stables.
- L'analyse élémentaire, C, H, O, N, S, sur les acides fulviques, les acides humiques et sur le résidu stable.
- et l'analyse par résonnance magnétique nucléaire (proton) sur les acides fulviques et humiques.

La complémentarité entre ces trois méthodes est excellente.

## ABSTRACT

The influence of the extraction type on the quantity of extractible humic compounds and on the elementary composition of humic acids has been demonstrated.

The speciation of carbonates permits one to distinguish among three different basins in the lake.

The autochthonous origin of the organic matter of Lake Neuchâtel was shown with three different methods :

- The Rock-Eval pyrolysis, on the sediment and the stable residues.
- The elementary analysis, C, H, O, N, S, on the fulvic acids, humic acids and stable residues.
- and the analysis by nuclear magnetic resonance (proton) on the fulvic and humic acids.

The complementarity among these three methods is very good.

## RENERCIEMENTS

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration, le support et l'assistance de certaines personnes que je tiens à remercier.

Mes remerciements vont:

- à M.Kübler, pour m'avoir soutenu amicalement tout au long de ce travail, de m'avoir fait bénéficier de sa rigueur dans son jugement scientifique, et de l'aide qu'il m'a donnée lors de la rédaction du manuscrit.

- Mme.Vandenbroucke, de m'avoir si bien reçu dans son laboratoire à l'I.F.P., de ces conseils, de son amitié, et d'avoir effectué de si nombreuses analyses.

- M.Tabacchi, de m'avoir fait partager sa passion de la chimie organique. Sans ces connaissances ce travail n'aurait pu être mené à bien.

- M.Zwahlen, de prendre son temps pour corriger ma thèse.

- M.S.Claude, qui a effectué les analyses RMN.

- Mme Fabre, de l'I.F.P., de m'avoir aidé dans mes travaux de laboratoire.

- P.Dubois et D.Teucher, de l'EPFL, pour les analyses effectuées.

- mes amis I.Regli, T.Adatte, A.Bapst, M.A.Béatrix, Y.Bouyer, C.H.Godet, F.Nyffeler, A.Pittet, P.Ruch, G.Rumley, E.Zuur, pour leur aide en informatique, en français, en géologie, et pour leurs encouragements.

- M.Magranville, Ph.Stauffer pour leur aide technique et leur bonne humeur.

- tous les membres de l'Institut de Géologie et Chimie pour des multiples services.

- les apprentis du Laboratoire pour les analyses effectuées

- Enfin, je remercie tout spécialement ma femme, mes enfants et ma famille pour leur compréhension, la patience et le support moral qu'ils m'ont apporté pendant la préparation de ce travail.

Ce projet a été supporté financièrement par le Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique (requête no 2.444-0.82, 2.110-0.81, 2.311-0.84).

## TABLE DES MATIERES

<b>CHAPITRE 1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	
1.1	LE LAC . . . . .	1-1
1.1.1	Physiographie . . . . .	1-1
1.1.2	Caractère Physico-chimique Général De L'eau À Proximité Du Fond . . . . .	
1-3		
1.2	LE SEDIMENT . . . . .	1-4
<b>CHAPITRE 2</b>	<b>ECHANTILLONNAGE</b>	
2.1	SEDIMENTS DE SURFACE [SERIE P] . . . . .	2-1
2.2	DESCRIPTION GENERALE DU SEDIMENT [SERIE P] . . . . .	2-1
2.3	SITUATION DES POINTS D'ECHANTILLONAGE AUX MOIS DE MAI ET JUIN 1984 . . . . .	2-2
2.4	CARDTTES LONGUES [SERIE C](TABLEAU 2.2) . . . . .	2-3
<b>CHAPITRE 3</b>	<b>METHODES D'ANALYSE</b>	
3.1	ANALYSE DU SEDIMENT . . . . .	3-1
3.1.1	Dosage Du Carbone Minéral . . . . .	
3-1		
3.1.2	Dosage Du Carbone Organique . . . . .	3-1
3.1.3	Dosage Du Carbone Organique Acidesoluble [COA] . . . . .	3-1
3.1.4	Dosage De L'azote . . . . .	3-2
3.2	SPECIATION DES CARBONATES . . . . .	3-2
3.2.1	Analyse De La Phase Soluble . . . . .	3-2
3.3	ISOLEMENT ET PURIFICATION DES COMPOSES HUMIQUES . . . . .	3-3
3.3.1	Décarbonatation . . . . .	
3-3		
3.3.2	Extractions Alcalines . . . . .	3-3
3.3.2.1	Méthode Des Extraits Sodiques . . . . .	
3-3		
3.3.2.2	Méthode Inspirée De KONONOVA . . . . .	
3-4		
3.4	CARACTERISATION DES COMPOSES HUMIQUES . . . . .	3-4
3.4.1	Détermination Du Carbone Organique Dans Les Fractions Humiques. . . . .	3-4
3.4.2	Pyrolyse Rock-Eval . . . . .	3-5
3.4.3	Analyse Élémentaire Des Composés Humiques . . . . .	
3-6		
3.4.4	Analyse RMN-H . . . . .	3-6
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>BILAN DU CARBONE</b>	
4.1	INTRODUCTION . . . . .	4-1
4.2	LE SEDIMENT . . . . .	4-1
4.2.1	Carbone Minéral Et Organique [C.MIN] Et [C.ORG] . . . . .	

4-1			
4.2.2	Carbone Organique Acidosoluble [C.O.A]		4-4
4.2.3	Azote Total, Et Rapport C/N [TABLEAU 4.5] [SERIE P]		4-5
4.3	LES COMPOSES HUMIQUES.		4-7
4.3.1	Taux O'extraction Alcaline Et Rapports AF/AH		4-7
4.3.2	Controle De L'efficacité Des Méthodes D'extraction Par Diffraction X		4-10
4.4	CONCLUSIONS		4-11
CHAPITRE 5	SPECIATION DES CARBONATES		
5.1	INTRODUCTION		5-1
5.2	SPECIATION DES CARBONATES. LES CARBONATES ET LE RESIDU INSOLUBLE		5-2
5.3	LES ELEMENTS EXTRAITS A L'HCL ET LES COMPOSES HUMIQUES EXTRAITS A LA SOUOE		5-5
5.4	CONCLUSIONS		5-7
CHAPITRE 6	PYROLYSE ROCK-EVAL		
6.1	INTRODUCTION		6-1
6.2	PYROLYSE ROCK-EVAL DES SEDIMENTS ET DU RESIDU STABLE DU LAC DE NEUCHATEL		6-2
6.3	PYROLYSE DU SEDIMENT		6-3
6.4	SEDIMENT, HUMINE ET RESIDU STABLE [TABLEAU 6.2]		6-4
6.5	CONCLUSIONS		6-5
CHAPITRE 7	ANALYSE ELEMENTAIRE		
7.1	INTRODUCTION		7-1
7.2	LES ACIDES HUMIQUES [SERIE P]		7-4
7.3	INFLUENCE DE LA METHODE D'EXTRACTION SUR L'ANALYSE ELEMENTAIRE		7-5
7.4	LES ACIDES FULVIQUES		7-7
7.5	LE RESIDU STABLE		7-8
7.6	ACIDES HUMIQUES ET RESIDU STABLE		7-9
7.7	ANALYSE ELEMENTAIRE ET PYROLYSE ROCK-EVAL SUR LE RESIDU STABLE.		7-10
7.8	ANALYSE ELEMENTAIRE DES ACIDES HUMIQUES DE LA SERIE C [TABLEAU 7.7]		7-12
7.9	CONCLUSIONS		7-14
CHAPITRE 8	ANALYSE RMN		
8.1	INTRODUCTION		8-1
8.2	ANALYSE RMN DES ACIDES HUMIQUES, FULVIQUES ET DES TOURBES.		8-2
8.3	CONCLUSIONS		8-5

<b>CHAPITRE 9</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	
9.1	INFLUENCE DE LA METHODE D'EXTRACTION . . . . .	9-1
9.1.1	Taux D'extraction Et Rapport AF/AH . . . . .	9-1
9.1.2	Méthode D'extraction Et Analyse Élémentaire (C, H, O, N, S) . . . . .	9-2
9.2	ORIGINE DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS DU LAC DE NEUCHATEL. . . . .	9-2
9.2.1	Pyrolyse Rock-Eval . . . . .	9-2
9.2.2	Analyse Élémentaire (C, H, O, N, S) . . . . .	
9-3		
9.2.3	Analyse RMN . . . . .	9-4
<b>CHAPITRE 10</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

#### 1.1 LE LAC

##### 1.1.1 Physiographie

Le lac de Neuchâtel est orienté parallèlement à la chaîne du Jura. Les coordonnées du centre de la figure sont: 46° 55' de latitude nord et 6° 50' de longitude est (Portner, 1951). Ce point est situé sur le plateau prolongeant la Motte au SW, à 1,2 Km à l'Est de la profondeur maximum (Sollberger, 1974).

D'après Kübler (1979) le lac de Neuchâtel conjugue des caractéristiques très favorables pour qu'à l'aide d'un nombre restreint de données, un modèle sédimentologique raisonnable puisse être élaboré.

Parmi ces caractéristiques, il faut citer.

1. Le caractère basique des eaux qui conduit à une précipitation de la calcite (sédimentation autochtone typique).

## INTRODUCTION

2. La présence, sur presque toutes les rives, de sables où limons terrigènes à base de grains détritiques provenant soit des macigno de la molasse, soit des dépôts morainiques où fluvio-glaciaires qui ne peuvent jamais être confondus avec les sédiments autochtones carbonatés.

3. Un faible apport allochtone, en terrigènes détritiques, dû à l'absence de rivières importantes.

4. Une orientation du grand axe du lac parallèle à la direction des vents dominants d'est et d'ouest, une profondeur relativement faible (145m pour la plus grande profondeur), un rapport volume surface petit, une allure assez rectiligne des rives, ensemble de conditions qui favorisent une homogénéité de l'agitation en fonction de la bathymétrie.

Trois grandes aires de sédimentation ont été définies.

- Le plateau (zone littorale) de 0 à 20m, soumis à l'agitation des vagues, sur lequel la sédimentation carbonatée autochtone est hydrodynamiquement difficile à impossible, constitué principalement de sables et de limons d'origine fossile.

-Le talus où l'action des vagues ne se fait plus sentir et

## INTRODUCTIDN

où la sédimentation carbonatée peut atteindre son maximum.

- La plaine, plus profonde que 100m en général.
- La Motte, monticule au milieu du lac (voir carte), qui forme dans le lac un haut-fond dont le point culminant est situé 9m au-dessous du niveau moyen des eaux.

### 1.1.2 Caractère Physico-chimique Général De L'eau À Proximité Du Fond

Au-delà des couches supérieures (Epilimnium et Métalimnium) qui peuvent atteindre une épaisseur maximale d'une quarantaine de mètres, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau conservent une certaine homogénéité (Bapst et Kübler, 1987). Quelle que soit la profondeur des stations d'observation, des mesures réalisées en été 1985 avec une sonde Hydrpolytester HPTC-84 de Zullig à un mètre du fond (Bapst, 1987) ont confirmé que: [tableau 1.1]

- La température ne subit que très peu de fluctuations.
- La concentration en oxygène dissous ne s'abaisse jamais en

## INTRODUCTION

dessous de 8 mg/l.

- Le caractère basique de l'eau persiste tout au long de l'année.

Tableau 1.1: Résultat des mesures effectuées par Bapst avec une sonde Hydropolytester HPTC-84 de Zullig à un mètre du fond en été 1985

! Prof.[H <sub>2</sub> O] !	Temp.	! oxygène !	pH	!
! [mètres] !	[°C]	! [mg/l] !		!
! 50 !	! 5.5-6.8 !	! 9.0-11 !	! 7.7-7.9 !	!
! 80 !	! 5.1-5.5 !	! 8.5-11 !	! 7.7-8.1 !	!
! 100 !	! 5.1-5.4 !	! 8.0-11 !	! 7.7-8.2 !	!
! 130 !	! 4.9-5.1 !	! 8.0 11 !	! 7.7-8.2 !	!

### 1.2 LE SEDIMENT

Les sédiments lacustres sont composés essentiellement de matériel provenant de la zone terrigène et de matériel autochtone précipité dans le lac. De ce fait, la nature chimique d'un sédiment est fonction tant des caractéristiques du milieu de sédimentation que de l'eau du lac.

L'analyse chimique des sédiments renseigne sur la précipitation dans le lac et sur son arrière-pays. Cependant, de la matière organique est présente dans chaque aire de sédimentation. Comme les minéraux, elle peut avoir une origine autochtone ou allochtone.

La matière organique du sédiment est formée de composés humiques et non-humiques. Les non-humiques appartiennent à

## INTRODUCTION

des groupes bien connus de la chimie organique et ce sont essentiellement des hydrates de carbone, protéines, lipides, acides aminés, et des composés organiques de faible poids moléculaire. Ils sont le résultat, soit des composés résultant de la production primaire et qui ont résisté à la minéralisation et à la dégradation dans la colonne d'eau et dans les premiers centimètres de sédiment, soit des produits de la synthèse microbienne à partir d'organismes en décomposition (Cranwell, 1976).

Les composés humiques résultent de la polycondensation des composés organiques de faible poids moléculaire et n'ont plus de propriétés physiques et chimiques caractéristiques (p.ex: point d'ébullition, index de réfraction, spectres IR bien définis). Ils sont de couleur brune (voire noire), et ont des poids moléculaires très élevés (Schnitzer, 1979). On les divise en trois groupes:

- Les acides fulviques: ils restent en solution après acidification des extraits alcalins.
  
- Les acides humiques: ils précipitent lorsqu'on acidifie les extraits alcalins.
  
- L'humine: il s'agit de la fraction organique insoluble dans les bases et les acides.

Selon les valeurs tirées de la littérature (Schnitzer et

INTRODUCTION

Khan, 1972), il apparaît que les trois fractions diffèrent par leur poids moléculaire, leurs groupements fonctionnels et leur analyse élémentaire.

Tableau 1.2:  
Analyse élémentaire des AH et AF  
(Schnitzer et Khan, 1972)

element %	AH	AF
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-6	1-3
S	0-2	0-2

Les éléments majeurs des composés humiques sont le carbone et l'oxygène. Les acides humiques contiennent plus de carbone et d'azote mais moins d'oxygène que les acides fulviques. L'analyse élémentaire de l'humine ne peut être faite qu'après destruction des minéraux (résidu stable). Toujours d'après Schnitzer, la moyenne des valeurs des groupements fonctionnels oxygénés de douze différents composés humiques de sols est donnée au tableau 1.3:

Tableau 1.3:  
Groupements fonctionnels oxygénés(meq/g)

composé	COOH	phénol OH	alcool OH	cétone C=O	quinone C=O	methoxhyl
AH	4.4	3.3	1.9	1.2	1.0	0.3
AF	8.1	3.9	4.0	1.4	0.6	0.3
H	3.1	2.2	-	3.1	2.0	0.4

## INTRODUCTION

Pour caractériser les composées humiques, on fait appel à des méthodes dégradatives et non dégradatives.

Les méthodes dégradatives rendent possible l'isolation de composés organiques facilement identifiables qui servent de base à l'élaboration de formules structurales. Les méthodes dégradatives dites douces, comme l'hydrolyse, affectent surtout la partie périphérique de la molécule. Les méthodes comme l'oxydation, la pyrolyse et la fusion alcaline détruisent beaucoup plus les molécules. Par des méthodes comme l'hydrolyse, on obtient surtout des acides aminés et des hydrates de carbone, tandis qu'avec l'oxydation, on obtient des acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques.

Les méthodes non dégradatives sont essentiellement spectroscopiques: RMN, RX, IR, spectrophotométrie UV-VIS et permettent une analyse fonctionnelle plus au moins fine et une estimation des groupements carbonés aliphatiques et aromatiques.

## CHAPITRE 2

### ECHANTILLONNAGE

#### 2.1 SEDIMENTS DE SURFACE [SERIE P]

Les campagnes ont eu lieu en Mai et Juin 1984. Les stations de prélèvement représentent une bonne couverture des aires sédimentaires du talus, de la plaine profonde, et de la Motte. [Voir carte du plan d'échantillonnage et tableau 2.1]

Les carottes sont prélevées avec un carottier Züllig, système Ambühl, spécialement étudié pour les sédiments lacustres (Ambühl, 1969).

Il s'agit de la combinaison d'un carottier-bélier et d'une benne à vase. Le tube de forage mesure 0.9 mètres de long et 112 mm de diamètre intérieur. Le sédiment est retenu à l'intérieur du tube de forage par deux demi-pelles qui se referment sur elles-mêmes par la traction d'un ressort.

Les carottes sont découpées sur place et les échantillons sont ensuite lyophilisés et congelés.

#### 2.2 DESCRIPTION GENERALE DU SEDIMENT [SERIE P]

Tous les échantillons ont été prélevés au-delà de 30 mètres

## ECHANTILLONNAGE

de profondeur; le sédiment est fin, homogène et de couleur sombre. Aucune structure sédimentologique nette n'a été observée. Au-delà de 20 cm, certaines carottes profondes ont présenté un retour à une couleur plus claire. Une couche oxydée de quelques 5 mm forme une pellicule claire à l'interface eau sédiment. Sur la Motte (haut-fond au milieu du lac), les sédiments sont très clairs et beaucoup plus grossiers. Selon Portner (1951), il s'agit d'une creie lacustre renfermant près de 90 % de calcite.

### 2.3 SITUATION DES POINTS D'ECHANTILLONNAGE AUX MOIS DE MAI ET JUIN 1984

TABLEAU 2.1: Situation des points d'échantillonnage du sédiment, aux mois de Mai et Juin 1984

Ech.	Prof. eau (mètres)	Localité	Coordonnées
P1	9	St. Blaise	565 210 / 205 315
P2	34	Neuchâtel	563 050 / 204 080
P3	60	Serrières	559 525 / 203 130
P4	90	Seyon	561 420 / 203 210
P6	135	Areuse	557 370 / 198 737
P7	10	Motte SW	558 525 / 197 630
P8	85	Cudrefin	566 520 / 201 260
P9	11	Motte NE	560 000 / 199 000
P10	50	Bevaix	553 730 / 196 840
P11	120	Vaumarcus	550 500 / 190 625
P12	58	Chevroux	557 000 / 194 100
P13	48	Estavayer	553 260 / 190 300
P14	57	Forel	555 730 / 192 730
P15	35	Grandson	541 050 / 183 840
P16	60	Champagne	542 000 / 184 680
P17	120	Font	549 470 / 188 420
P18	90	Onnens	544 580 / 186 370
P19	60	Concise	545 370 / 187 520
P20	135	La Reissée	548 740 / 189 000
P21	120	Gorgier	553 210 / 192 890
P22	120	Portalban	561 950 / 198 790
P23	135	Serrières	559 920 / 201 130

ECHANTILLONNAGE

2.4 CAROTTES LONGUES [SERIE C][TABLEAU 2.2]

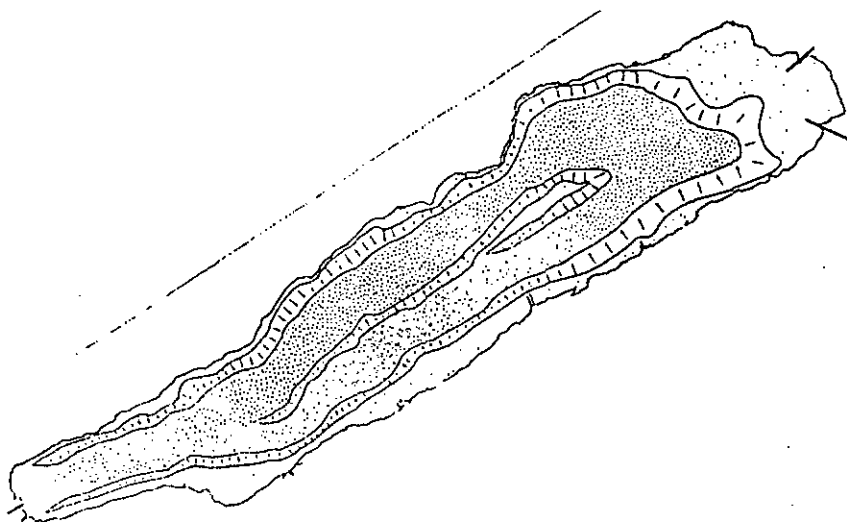
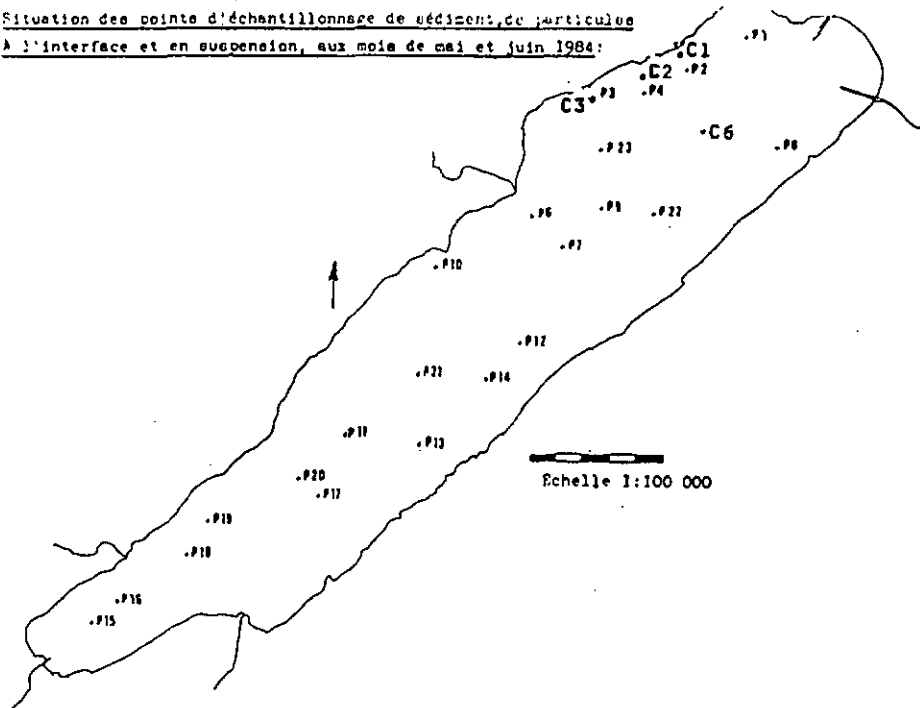
Durant l'été 1982, quatre carottes longues ont été prélevées à différentes profondeurs. Elles ont fait l'objet d'études minéralogiques et de géochimie minérale (Kübler et al, 1984).

Elles ont également servi à la mise au point de nos méthodes pour l'étude de la matière organique.

TABLEAU 2.2: Situation des points d'échantillonnage du sédiment, été 1982 [serie C]

!carotte!	!Prof.eau! !(mètres)!	Localité	Coordonnées
! C1	! 31	! STEP-Neuchâtel	! 562 875 / 204 038 !
! C2	! 65	! Seyon	! 561 700 / 203 788 !
! C3	! 105	! Serrières	! 559 788 / 202 688 !
! C6	! 128	! Plaine-Ne	! 562 570 / 201 038 !

Situation des points d'échantillonnage de sédiments, de particules  
à l'interface et en suspension, aux mois de mai et juin 1984:



AC DE NEUCHÂTEL 1980  
 planche 7 :  
 répartition des zones  
 géomorphologiques

Plateau côtier  
 -en pointillé  
 Plateau intermédiaire  
 -en pointillé fort  
 Talus  
 -fléché

Zone profonde  
 -tracé petits traits

CHAPITRE 3  
METHODES D'ANALYSE

3.1 ANALYSE DU SEDIMENT

3.1.1 Dosage Du Carbone Minéral

Le dosage du carbone minéral s'effectue au moyen du Carmomat Wosthoff en mesurant la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée, lorsqu'on fait réagir 25 ml d'HCl 10% avec 300 mg de sédiment.

3.1.2 Dosage Du Carbone Organique

Une fois le sédiment décarbonaté (HCl 1N, 1/2 heure, 80°C), ce dosage s'effectue sur le résidu insoluble, au moyen du Carmomat après chauffage de l'échantillon à 950 °C, sous courant d'oxygène.

3.1.3 Dosage Du Carbone Organique Acidosoluble [COA]

Il est mis en solution lors de la décarbonatation du sédiment par de l'acide chlorhydrique 2N, à 40°C, pendant 16 heures.

## METHODES D'ANALYSE

Le carbone [COA] est oxydé dans un réacteur UV, et le CO<sub>2</sub> dégagé est mesuré par un détecteur infrarouge (TOC.ASTRO).

### 3.1.4 Dosage De L'azote

Il est déterminé selon KJELOAHL. Après minéralisation de l'échantillon, l'azote total (ion ammonium) est dosé par colorimétrie automatique, (technicon).

## 3.2 SPECIATION DES CARBONATES

Sur une aliquote (1 gramme) d'un échantillon qui a été séché une nuit à 110 °C, broyé à l'agate pendant 3 minutes et homogénéisé, on ajoute 20 ml d'HCl 1N et on chauffe à 80°C pendant 30 minutes sous agitation. Après filtration sur filtre millipore 0.45 m (HVLP) le filtrat est amené à 100 ml avec de l'eau désionisée. Le résidu insoluble est pesé et rapporté à la roche totale (%RI).

### 3.2.1 Analyse De La Phase Soluble

- Les cations solubles

L'absorption atomique (Perkin. Elmer 603), est utilisée pour les cations suivants: Mg, Sr, Mn, Fe, K, Al. Le calcium est analysé potentiométriquement sur un Metrhom 678 avec une électrode spécifique de calcium.

- Les anions

On utilise une méthode de colorimétrie (technicon autoanalyser) pour le dosage du phosphore acidosoluble et de la silice.

### 3.3 ISOLEMENT ET PURIFICATION DES COMPOSES HUMIQUES

#### 3.3.1 Décarbonatation

Chaque échantillon de sédiment (300g) est décarbonaté avec de l'HCl 2N durant 16h à 40°C et jusqu'à pH=2.

Après centrifugation et lavage du culot à neutralité, le sédiment est prêt pour les extractions alcalines.

#### 3.3.2 Extractions Alcalines

Deux méthodes ont été employées pour l'extraction du sédiment décarbonaté.

Celle des extractions sodiques (NaOH pH=13) qui a été utilisée avec les sédiments de surface de la série P, et celle de KDNONOVA (1966), utilisent un mélange à pH=13 de pyrophosphate de sodium 1% et NaOH 0,1N et qui a été employée pour les sédiments de la série C.

##### 3.3.2.1 Méthode Des Extraits Sodiques -

Le sédiment est extrait cinq fois une heure par du NaOH 0,1N

## METHODES D'ANALYSE

(sous N2). Les extraits sont flocculés avec du NaCl 4% et centrifugés à 10000G. Le surnageant est isolé et les acides humiques, en solution, sont précipités avec du HCl à pH=2, redissous dans du NaOH, dialysés et passés sur une résine Amberlite IR 120 sous forme H+ et lyophilisés.

La solution contenant les acides fulviques (solubles à pH=2) est ramenée à pH=8 avec de la soude, concentrée, dialysée, passée sur résine et lyophilisée.

L'humine, qui n'est pas extraite par les réactifs alcalins, est attaquée avec un mélange de HCl 6N/ 40% HF et on obtient ainsi le résidu stable. (Durand et Nicaise, 1980)

### 3.3.2.2 Méthode Inspirée De KONONOVA -

Le sédiment décarbonaté est extrait sous atmosphère inerte d'azote, trois fois une heure avec un mélange de Na4P2O7 1% et NaOH 0,1N à pH=13. Les acides humiques ainsi extraits sont précipités et purifiés comme précédemment.

## 3.4 CARACTERISATION DES COMPOSES HUMIQUES

### 3.4.1 Détermination Du Carbone Organique Dans Les Fractions Humiques.

Cette analyse s'effectue sur une aliquote des extraits humiques et des acides fulviques. Le carbone des acides humiques est obtenu par différence.

Le carbone organique (des composés humiques et des acides fulviques) est oxydé dans un réacteur UV (ultra-violet), et le CO<sub>2</sub> dégagé est mesuré par un détecteur infrarouge.

Les résultats obtenus, rapportés au pourcentage de carbone organique du sédiment, permettent d'obtenir le taux d'extraction des composés humiques et le rapport AF/AH.

#### 3.4.2 Pyrolyse Rock-Eval

La pyrolyse Rock-Eval du sédiment, et des résidus stables est effectué à l'Institut Français du Pétrole. Elle permet avec certaines restrictions, d'avoir un équivalent du diagramme H/C, O/C des Kérogènes et donc de classer les matières organiques en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution.

Cette méthode est basée sur la détection des composés hydrocarbonés et du CO<sub>2</sub> provenant de la combustion du sédiment sous atmosphère inerte suivant une programmation de température. Trois pics résultent de cette analyse: le pic S1 qui correspond aux hydrocarbures déjà présents dans la roche et volatilisés à une température inférieure à 300 °C; le pic S2 qui représente les composés hydrocarbonés qui restent à produire par la matière organique; S2 est utilisé pour calculer l'index d'hydrogène (IH) exprimé en mg d'hydrocarbures/ % de carbone organique total. le pic S3 correspond au CO<sub>2</sub>. Sa surface permet de calculer l'index d'oxygène (IO) exprimé en mg CO<sub>2</sub>/% de carbone organique

total. La température T au sommet du pic S2 est caractéristique du degré d'évolution de la matière organique (Espitalié et al, 1977).

#### 3.4.3 Analyse Élémentaire Des Composés Humiques

L'analyse élémentaire C,H,O,N et S a été confiée aux laboratoires ATX (FRANCE).

- Le dosage C, H, N, s'effectue sur un appareil technicon.
- L'analyse de l'oxygène est basée sur la transformation de l'oxygène en dioxyde de carbone sous gaz inerte. Le dioxyde est dosé dans une cellule d'électrolyse par acidimétrie coulométrique.
- Le soufre est transformé en dioxyde de soufre à 1320 °C sous courant d'oxygène. Le dioxyde est dosé par acidimétrie coulométrique.

#### 3.4.4 Analyse RMN-H

Les spectres sont effectués sur un Bruker WP 200MHZ à l'institut de chimie de l'université de Neuchâtel dans le département de M.Tabachi.

On place l'échantillon (20 mg) dans du D2O et, du NaOD est ajouté jusqu'à dissolution (Wilson et al, 1983).

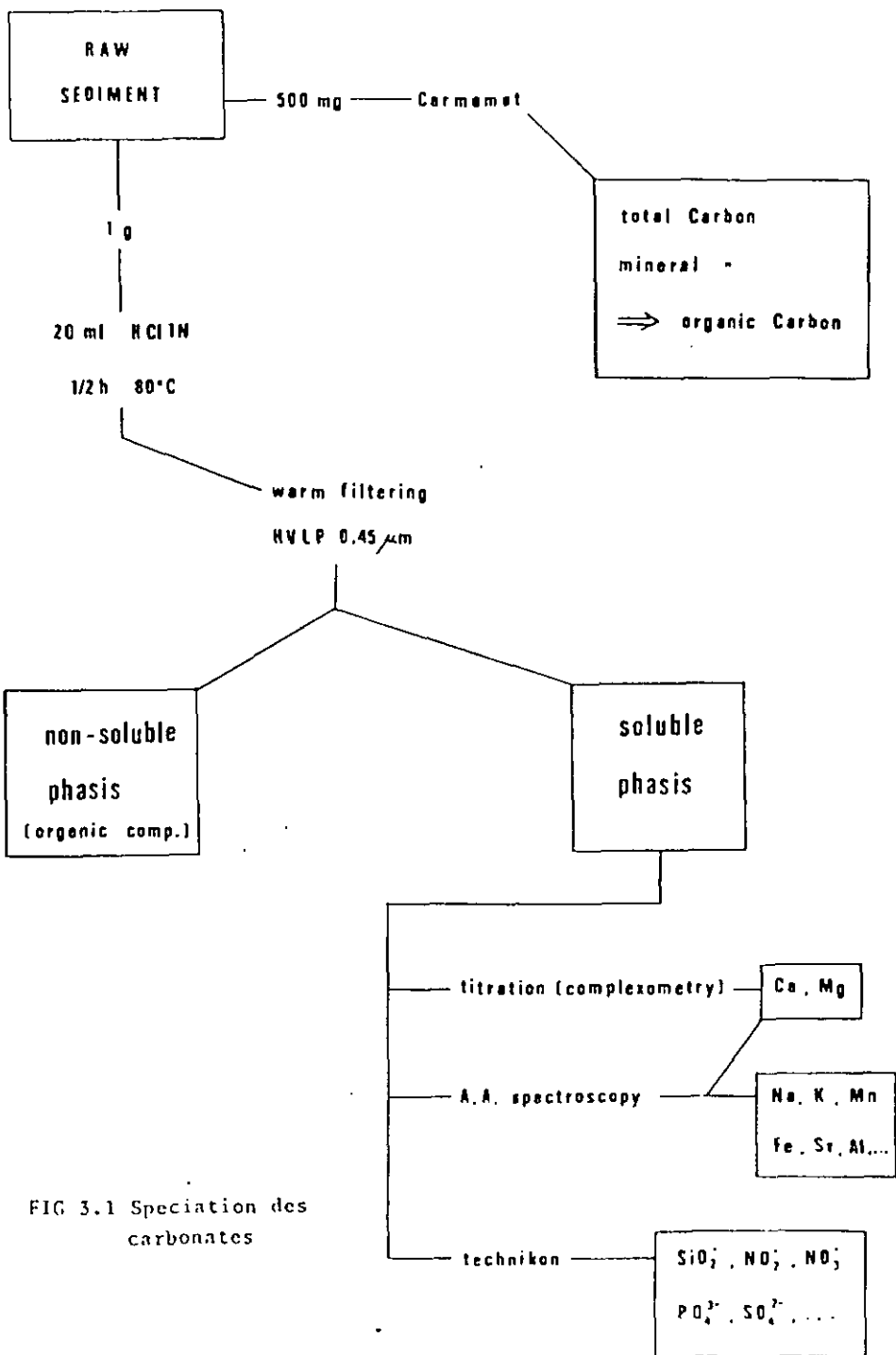


FIG 3.1 Speciation des carbonates

# Procédé d'isolement des fractions organiques

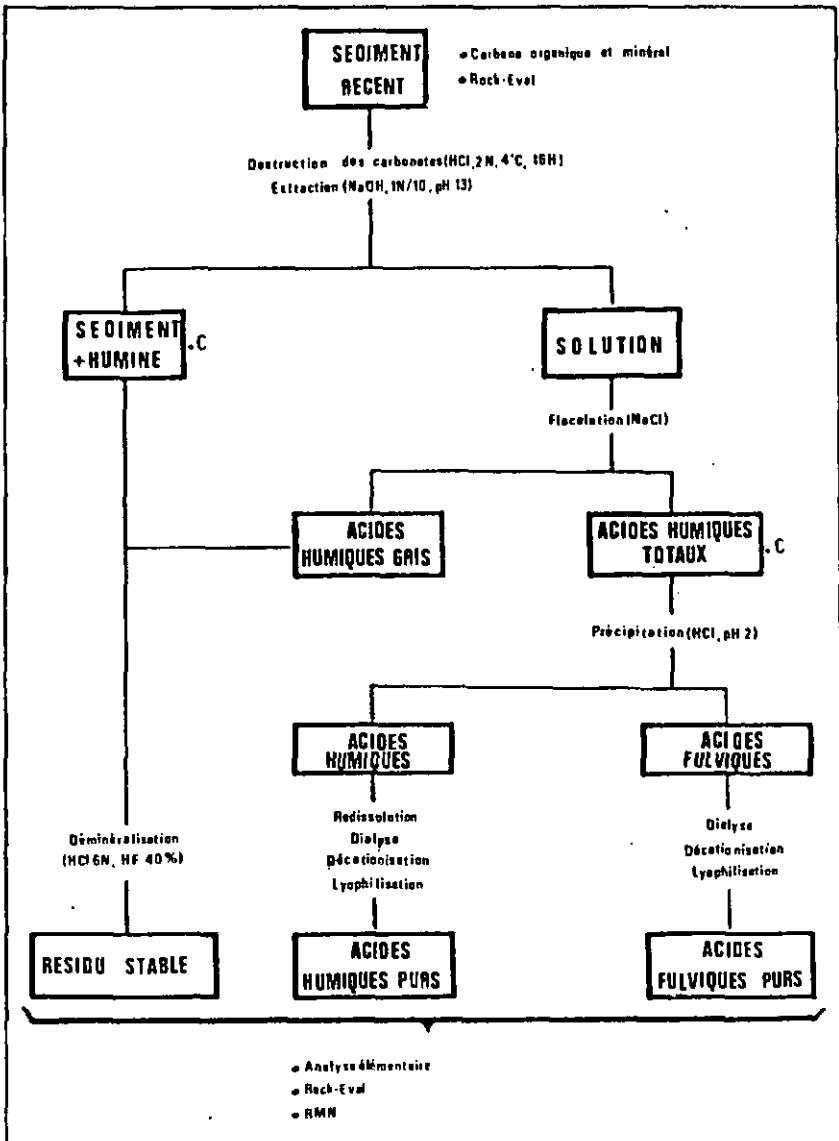


FIG 3.2

## CHAPITRE 4

### BILAN DU CARBONE

#### 4.1 INTRODUCTION

Deux types de carottes sont étudiés dans ce chapitre. Les carottes de surface de la série P (extraction sodique), et les carottes profondes de la série C (méthode de Kononova).

#### 4.2 LE SEDIMENT

##### 4.2.1 Carbone Minéral Et Organique [C.MIN] Et [C.ORG]

###### 1. SERIE P:

###### La Motte-

Le carbone minéral prend les valeurs les plus élevées (11.1%) et le carbone organique passe de 0.48% pour P7 à 1.24% pour P9.

BILAN DU CARBONE

TABLEAU 4.1: [LA MOTTE]  
TENEURS EN CARBONE MINERAL [CMIN] ET ORGANIQUE [CORG] DANS  
LE SEDIMENT. TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ACIDOSOLUBLE [COA]  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH.	PROF.[H2O] mètres	PROF.DANS SEDI.[CM]	% CMIN	% CORG	% COA
P7-1	10	0-15	11.10	0.48	60.45
P9-1	11	0-10	10.55	1.24	25.78

Le Talus-(30-90m)

Il montre une grande dispersion dans les valeurs de carbone minéral [CMIN], 5.80% pour P15 et 8.79% pour P14 et de carbone organique [CORG] avec 0.85% pour P12 et 2.00% pour P18.

TABLEAU 4.2: [TALUS]  
TENEURS EN CARBONE MINERAL [CMIN] ET ORGANIQUE [CORG] DANS  
LE SEDIMENT. TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ACIDOSOLUBLE [COA]  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH.	PROF.[H2O] mètres	PROF.DANS SEDI.[CM]	% CMIN	% CORG	% COA
P2-1	34	0-10	8.30	1.26	
P3-2	60	10-20	7.61	1.76	
P8-1	85	0-10	7.73	1.44	10.78
P10-1	50	0-15	7.93	0.88	18.39
P12-1	58	0-12	7.27	0.85	30.04
P13-1	48	0-10	8.44	0.93	20.31
P14-1	57	0-14	8.79	1.27	16.63
P15-1	35	0-15	5.80	1.93	7.58
P16-1	60	0-10	6.56	1.53	
P18-1	90	0-15	6.56	2.00	8.35
P19-1	60	0-10	7.12	1.57	10.94

La Plaine-(120-135m)

Le carbone minéral [CMIN], passe de 7.28% pour P6 à 8.80%

## BILAN DU CARBONE

pour P22, et pour le carbone organique [CORG], les valeurs varient de 1.07% pour P21 à 1.76% pour P6.

Compta tenu de la précision des mesures, les teneurs en carbone minéral et organique sont très homogènes par rapport aux autres carottes de la serie P. Ceci pourrait être dû à leur plus grande profondeur.

TABLEAU 4.3: PLAINE.  
TENEURS EN CARBONE MINERAL [CMIN] ET ORGANIQUE [CORG] DANS LE SEDIMENT. TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ACIDOSOLUBLE [COA] RAPPORTEES AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH.	PROF.[H2O] metres	PROF.DANS SEOI.[CM]	% CMIN	% CORG	% COA
1P6-1	135	0-16	7.28	1.76	24.90
1P17-1	120	0-10	7.99	1.26	16.38
1P20-1	135	0-15	7.41	1.26	14.56
1P21-1	130	0-15	8.41	1.07	25.31
1P22-1	120	0-20	8.80	1.37	26.25
1P23-1	135	0-10	7.82	1.56	11.70

Il n'y a pas de bonne corrélation entre les valeurs de carbone minéral et de carbone organique et la profondeur d'eau dans les différentes carottes de surface de la série P.

### 2. SERIE C:

La carotte C1 (31 m) avec 5.3% de carbone minéral [CMIN], a les plus faibles valeurs. Dans la carotte C3 (105m) la teneur est en moyenne plus élevée (de 6 à 8%). Il n'y a pas de relation entre la teneur en carbone minéral et

## BILAN DU CARBONE

l'enfouissement dans le sédiment.

La teneur en carbone organique est assez faible dans la carotte C1, autour de 0.6%. Les valeurs sont plus élevées dans la carotte C3 et varient autour de 1%.

Les teneurs en carbone minéral et organique sont homogènes sur les quatre ou cinq premiers mètres de sédiment.

TABLEAU 4.4: [SERIE C]  
TENEURS EN CARBONE MINÉRAL [C<sub>MIN</sub>] ET ORGANIQUE [C<sub>ORG</sub>] DANS LE SÉDIMENT. TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ACIDOSOLUBLE [C<sub>OA</sub>] RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE.

! ECH. !	! PROF. [H <sub>2</sub> O] !	! PROF. DANS !	! % C <sub>MIN</sub> !	! % C <sub>ORG</sub> !	! % C <sub>OA</sub> !
! [M] !	! mètres !	! SEDI. [CM] !	! !	! !	! !
! C1-1 !	! 31 !	! 0-50 !	! 5.77 !	! 0.66 !	! 9.01 !
! C1-2 !	!	! 50-100 !	! 5.68 !	! 0.64 !	! 7.77 !
! C1-3 !	!	! 100-150 !	! 5.33 !	! 0.59 !	! 14.29 !
! C1-4 !	!	! 150-200 !	! 5.41 !	! 0.56 !	! 13.34 !
! C1-5 !	!	! 200-250 !	! 5.53 !	! 0.57 !	! 7.38 !
! C1-6 !	!	! 250-300 !	! 5.63 !	! 0.55 !	! 10.11 !
! C1-7 !	!	! 300-350 !	! 5.39 !	! 0.52 !	! 8.68 !
! C1-8 !	!	! 350-400 !	! 5.31 !	! 0.54 !	! 9.47 !
! C1-9 !	!	! 400-450 !	! 5.58 !	! 0.56 !	! 9.11 !
! C1-10 !	!	! 450-500 !	! 5.74 !	! 0.58 !	! 10.5 !
! C3-1 !	! 105 !	! 0-50 !	! 8.15 !	! 1.05 !	! 17.19 !
! C3-2 !	!	! 50-100 !	! 7.44 !	! 0.74 !	! 20.41 !
! C3-3 !	!	! 100-150 !	! 6.87 !	! 1.14 !	! 14.01 !
! C3-4 !	!	! 150-200 !	! 7.02 !	! 0.99 !	! 15.10 !
! C3-5 !	!	! 200-250 !	! 6.16 !	! 0.94 !	! 13.99 !
! C3-6 !	!	! 250-300 !	! 6.37 !	! 1.07 !	! 11.40 !
! C3-7 !	!	! 300-350 !	! 6.46 !	! 0.95 !	! 13.41 !
! C3-8 !	!	! 350-400 !	! 6.35 !	! 1.05 !	! 12.07 !

### 4.2.2 Carbone Organique Acidosoluble [C.O.A]

#### 1. SERIE P:

La Motte-

Le carbone organique acidosoluble représente jusqu'à 60.45%

## BILAN DU CARBONE

du carbone organique [CORG] pour P7 et 25.78% pour P9, respectivement 0.29% et 0.32% par rapport à la roche totale.

### Le Talus-

Le carbone organique acidosoluble [COA], varie entre 7.58% pour P15 et 30.04% pour P12 par rapport au carbone organique [CORG] et 0.15% pour P15 et 0.26% pour P12 par rapport à la roche totale.

### La Plaine-

Le carbone organique acidosoluble [COA] varie entre 8.90% pour P6 et 26.25% pour P22 par rapport au carbone organique [CORG], respectivement 0.16% et 0.36% par rapport à la roche totale.

L'échantillon P7 (sur la Motte), se distingue des autres par son fort taux de COA, ce qui est normal compte tenu du faible carbone organique, et est donc un indice d'une altération importante. Les échantillons P15 et P18, les plus riches en carbone organique, ont respectivement le plus faible COA. Pour les autres, il n'y a pas de relation ni avec la profondeur d'eau, ni avec l'environnement sédimentologique.

## BILAN DU CARBONE

### 2. SERIE C:

Les teneurs varient dans la carotte C1 entre 7.38% et 14.29%. Dans la carotte C2 les valeurs sont plus élevées et varient entre 11.4% et 20.4%.

Il n'y a pas de relation entre le carbone organique acidosoluble et l'enfouissement dans le sédiment.

On peut par contre remarquer que dans C1, bien que les teneurs en carbone organique soit très faibles, le taux de COA est très bas comparé aux autres échantillons, (aussi bien C3 que P).

### 4.2.3 Azote Total, Et Rapport C/N [TABLEAU 4.5] [SERIE P]

Les teneurs élevées en azote sont associées à des valeurs élevées en carbone organique, ce qui va de paire avec une meilleure conservation de la matière organique. Le rapport C/N est faible (9.8 pour P3 à 5.1 pour P21), indice de l'abondance de protéines (C/N=6.6), et donc d'une matière organique peu évoluée, d'origine planctonique (L. Jocteur-Monrozier, 1979).

## BILAN DU CARBONE

TABLEAU 4.5:  
TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ET EN AZOTE DANS LE SEDIMENT.  
RAPPORT [C/N].

ECH.	PROF.[H2O] mètres	PROF.DANS SEDI.[CM]	% CORG	%N	C/N
IP7-1	10	0-15	0.48	0.08	6.0
IP9-1	11	0-10	1.24	0.23	5.4
IP3-1	60	0-10	0.98	0.10	9.8
IP8-1	85	0-10	1.44	0.23	6.3
IP10-1	50	0-15	0.88	0.11	8.0
IP12-1	58	0-12	0.85	0.15	5.7
IP13-1	48	0-10	0.93	0.15	6.2
IP14-1	57	0-14	1.27	0.21	6.1
IP15-1	35	0-15	1.93	0.24	8.0
IP16-1	60	0-10	1.53	0.28	5.5
IP18-1	90	0-15	2.00	0.28	7.1
IP19-1	60	0-10	1.57	0.22	7.1
IP6-1	135	0-16	1.76	0.26	6.8
IP17-1	120	0-10	1.26	0.16	7.9
IP20-1	135	0-15	1.26	0.19	6.6
IP21-1	130	0-15	1.07	0.21	5.1
IP22-1	120	0-20	1.37	0.19	7.2
IP23-1	135	0-10	1.56	0.21	7.4

### 4.3 LES COMPOSES HUMIQUES.

#### 4.3.1 Taux D'extraction Alcaline Et Rapports AF/AH

##### 1. SERIE P:

La Motte-

Par rapport au carbone organique [CORG] le taux d'extraction

BILAN DU CARBONE

des composés humiques varie de 19.91% pour P7-1 à 33.43% pour P9, respectivement avec des rapports AF/AH de 2.4 et 0.9.

L'humine est calculée par différence.

TABLEAU 4.6: [LA MOTTE]  
TAUX D'EXTRACTION DES COMPOSES HUMIQUES [CH, AH et AF],  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. RAPPORT AF/AH ET TENEUR EN  
HUMINE RAPPORTE AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH	%CH	%AH	%AF	AF/AH	%H
P7-1	19.91	5.78	14.13	2.4	19.64
P9-1	33.43	17.45	15.98	0.9	40.79

Le Talus-

La quantité de composés humiques extractibles passe de 7% pour P3-2, à 16% pour P12 avec des rapports AF/AH de 6.1(P15) et 1.2(P18).

TABLEAU 4.7: [TALUS]  
TAUX D'EXTRACTION DES COMPOSES HUMIQUES [CH, AH et AF],  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. RAPPORT AF/AH ET TENEUR EN  
HUMINE RAPPORTE AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH	%CH	%AH	%AF	AF/AH	%H
P3-2	6.95	1.27	5.68	4.5	
P8-1	12.32	2.33	9.99	4.2	76.90
P10-1	13.30	3.88	9.42	2.4	68.31
P12-1	16.33	4.62	11.71	2.5	53.63
P13-1	15.63	3.95	11.68	2.9	64.06
P14-1	14.24	3.81	10.43	2.7	69.13
P15-1	7.51	1.06	6.45	6.1	84.91
P18-1	15.95	7.11	8.84	1.2	75.70
P19-1	9.76	2.07	7.69	3.7	79.30

BILAN OU CARBONE

Le Plaine-

On extrait de 7.6%(P6) à 9.7%(P17) de composés humiques avec des rapports AF/AH passant de 3.9 pour P17 à 9.6 pour P20.

TABLEAU 4.8: [FLAINE]  
TAUX D'EXTRACTION DES COMPOSES HUMIQUES [CH,AH et AF],  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. RAPPORT AF/AH ET TENEUR EN  
HUMINE RAPPORTE AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH	%CH	%AH	%AF	AF/AH	%H
P6-1	7.63	0.86	6.77	7.9	83.47
P17-1	9.73	1.96	7.77	3.9	73.89
P20-1	8.89	0.84	8.05	9.6	76.55
P21-1	9.31	1.12	8.19	7.6	65.38
P22-1	9.15	1.10	8.05	7.3	64.60
P23-1	8.21	0.80	7.41	9.4	80.09

2. SERIE C:

Pour ce type d'extraction les taux varient autour de 20% pour C1 et entre 25 et 33% pour C3 (HUC, 1973;-16 à 52%). Les rapports AF/AH varient de 0.9 à 1.8 pour C1 et de 1.1 à 2 pour C3.

Il n'y a pas de variation ordonnée du taux d'extraction et du rapport AF/AH avec l'enfouissement dans le sédiment.

Ceci est probablement dû à la nature de nos sédiments dans lesquels il n'y a pas apparemment beaucoup de bactéries actives malgré l'oxygénation du milieu, alors que dans un milieu marin les bactéries sulfatoréductrices sont très actives et l'alteration de la matière organique se poursuit à l'intérieur du sédiment.

BILAN DU CARBONE

TABLEAU 4.9:  
TAUX D'EXTRACTION DES COMPOSES HUMIQUES (CH,AH et AF),  
RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. RAPPORT AF/AH ET TENEUR EN  
HUMINE RAPPORTE AU CARBONE ORGANIQUE.

ECH	% CH	% AH	% AF	AF/AH
C1-1	20.7	10.2	10.5	1.0
C1-2	21.3	10.9	10.4	1.0
C1-3	21.6	10.7	10.9	1.0
C1-4	22.1	10.5	11.6	1.1
C1-5	22.8	8.3	14.5	1.8
C1-6	20.4	8.9	11.5	1.3
C1-7	21.5	10.5	11.0	1.0
C1-8	22.9	12.1	10.8	0.9
C1-9	21.6	10.8	10.8	0.9
C1-10	20.3	9.8	10.5	1.1
C3-1	25.4	10.2	15.2	1.5
C3-2	32.5	13.8	18.7	1.3
C3-3	22.7	7.5	15.2	2.0
C3-4	26.2	8.4	17.8	2.1
C3-5	29.3	13.7	15.6	1.1
C3-6	22.6	9.2	13.4	1.5
C3-7	27.1	12.1	15.0	1.3
C3-8	25.1	10.8	14.3	1.3

3. Comparaison entre les méthodes d'extraction.

Il est intéressant de comparer les deux méthodes d'extraction sur des échantillons de la série P et C voisins. Ainsi C1 peut être comparé à P3-2, et C3 à P23.

## BILAN DU CARBONE

TABLEAU 4.10: COMPARAISON ENTRE LES ECHANTILLONS DE LA SERIE P ET DE LA SERIE C.

ECH.	%COA	%CH	%AH	%AF	AF/AH
IC1	10	20	10	10	1
IP3-2	10	7	1.3	5.7	4.5
IC3	15	25	10	15	1.5
IP23	12	8	0.8	7.4	9.4

On voit ainsi que la différence des taux d'extraction des composés humiques porte essentiellement sur les acides humiques. On extrait par la soude le moitié des acides fulviques et seulement 1/10 des acides humiques.

### 4.3.2 Contrôle De L'efficacité Des Méthodes D'extraction Par Diffraction X

(Kübler et al, 1985)

Des acides humiques extraits par la méthode des extraits sodiques et par la méthode de Kononov ont été analysés par diffraction X.

Les conclusions de cette analyse sont les suivantes:

- L'extraction la plus efficace pour la séparation des acides humiques du lac de Neuchâtel était celle du mélange pyrophosphate soude. En effet les extraits ne présentent pas de pics de diffraction dans les diagrammes RX, dus aux minéraux argileux.

## BILAN DU CARBONE

- Pour l'extraction par la soude uniquement, l'efficacité de la séparation n'est pas suffisante si l'on ne procède pas à une floculation. Sans floculation, il subsiste trop d'argiles augmentant d'autant la teneur en cendres des composés humiques.

- Les argiles sont principalement des smectites, des micas interstratifiés et des chlorites avec peut-être des traces de kaolinite difficilement prouvables.

### 4.4 CONCLUSIONS

Ces analyses mettent en évidence les faits principaux suivants:

1- Il n'y a pas de variation significative d'aucun des paramètres étudiés avec la profondeur d'eau [SERIE P] et l'enfouissement dans le sédiment [SERIE C].

2- Le carbone organique semble diminuer avec l'augmentation du carbone minéral, (teneur en carbonates) [FIG 4.1].

3- Le carbone organique acidosoluble, les composés humiques alcalinosolubles (acides fulviques et humiques), et l'humine rapportés au carbone organique montre que: [SERIE P -extraits sodiques].

## BILAN DU CARBONE

- Le carbone organique acidosoluble (COA), augmente avec la teneur en carbone minéral [FIG 4.2], et diminue avec l'accroissement du carbone organique [FIG 4.3].

- Les taux d'extraction alcaline des composés humiques (acides humiques + fulviques), diminuent avec l'augmentation du carbone organique [FIG 4.4, 4-5, et 4-6].

La Motte avec les taux d'extraction les plus élevés (20 à 33 %), pourrait être un cas à part, malheureusement nous ne possédons pas assez d'échantillons à cette endroit. En dehors de la Motte deux régions se distinguent; le talus où les taux passe de 7 % pour P3-2 et P15 (situés dans des régions à fort apport détritique) à 16 % pour P18; La plaine profonde où les taux d'extraction sont faibles (7 à 10%). La sédimentation, (minéraux argileux sur la plaine), en est probablement la cause.

- Le rapport AF/AH augmente avec la teneur en carbone organique dans le talus. Dans la plaine, ce rapport est très élevé (4 à 10), et on n'observe pas de variation ordonnée [FIG 4.7].

- Les acides fulviques augmentent avec la teneur en carbone organique acidosoluble [FIG 4.8].

- L'humine augmente avec le carbone organique [FIG 4.9].

4- L'azote total augmente avec le carbone organique [FIG 4.10].

5- La méthode de Kononova extrait davantage de composés

humiques [20-33%-Serie C], que la méthode des extraits sodiques [ 7 à 16% -serie P]. La Motte où le taux d'extraction sodique est particulièrement élevé, (20 à 33%) pourrait être un cas isolé, mais comme le nombre d'échantillons est très faible (2) nous pouvons pas en tirer des conclusions.

6- Pour les acides humiques extraits par la méthode de Kononova, la floculation des extraits n'est pas nécessaire, car la teneur en minéraux argileux des acides humiques est plus faible par cette méthode que par celle des extraits sodiques. [Voir controle de la pureté des acides humiques par diffraction X]

7- La comparaison des méthodes d'extraction sur des échantillons de la série P et C voisins, montre:

La différence des taux d'extraction porte essentiellement sur les acides humiques. Par la soude on extrait seulement la moitié des acides fulviques et 1/10 des acides humiques.

8- Les rapports C/N faibles (<10) sont l'indice de l'abondance des protéines (C/N=6.6), composés peu évolués, et d'une origine planctonique (L. Jocteur-Monrozier, 1979).

%CORG

FIG 4.1: CORG ET CMIN.

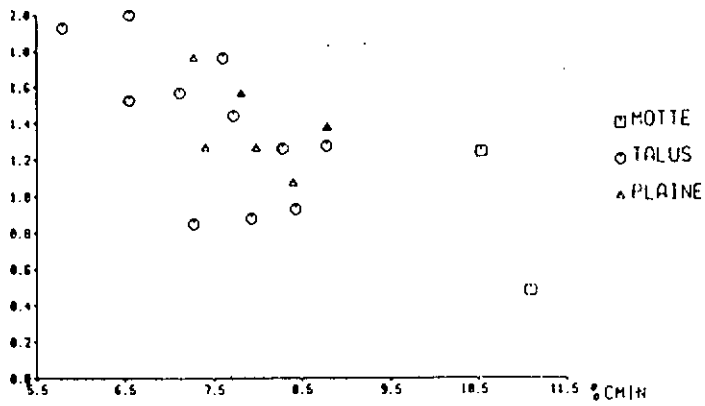


FIG 4.1: Diminution de la teneur en carbone organique [CORG], avec le carbone minéral [CMIN]

%CORG

FIG 4.2: COA ET CMIN.

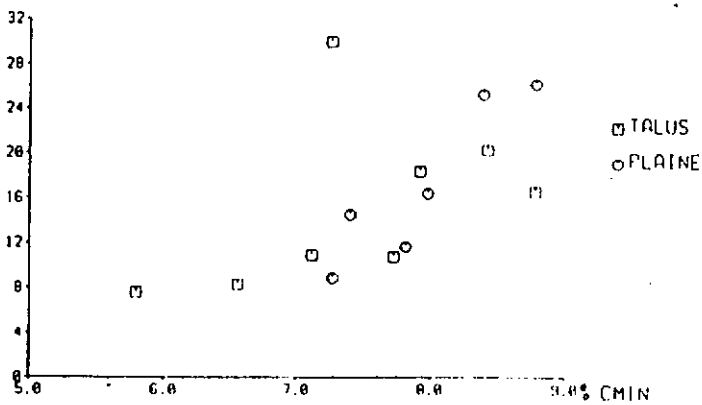


FIG 4.2: Augmentation de la teneur en carbone organique acidosoluble [COA] avec le carbone minéral [CMIN].

% COA

FIG 4.3: COA ET CORG.

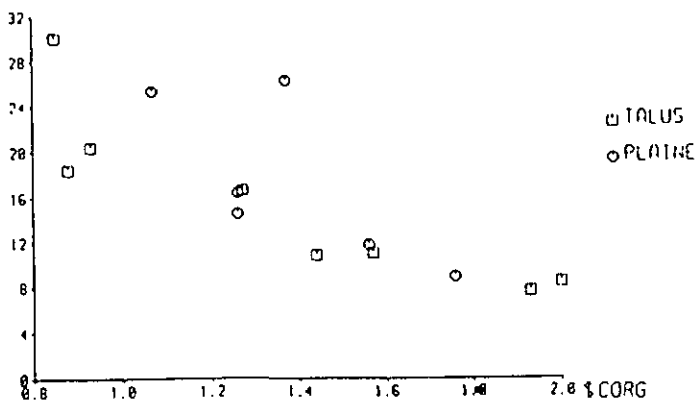


FIG 4.3: Le carbone organique acidosoluble [COA] et le carbone organique [CORG].

XCH

FIG 4.4: TAUX D'EXTRACTION.

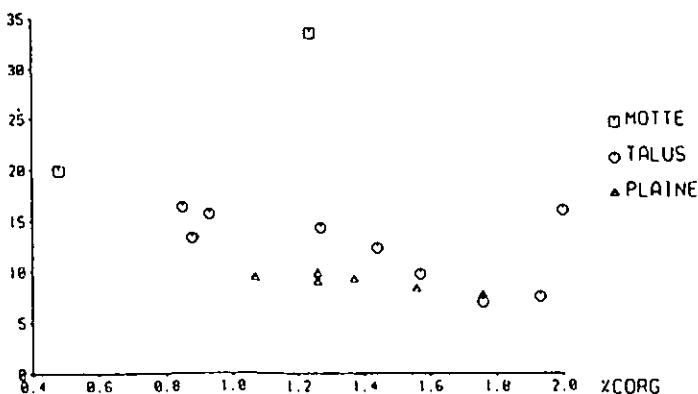


FIG 4.4: Taux d'extraction des composés humiques [CH] par la méthode des extraits sodiques, et le carbone organique [CORG]. Trois régions se dessinent; la Motte, avec les taux d'extraction les plus élevés (20 à 33%); le talus où les taux passe de 7% pour P3-2 et P15 à 16% pour P18; la plaine profonde où les taux d'extraction sont faibles (7 à 10%)

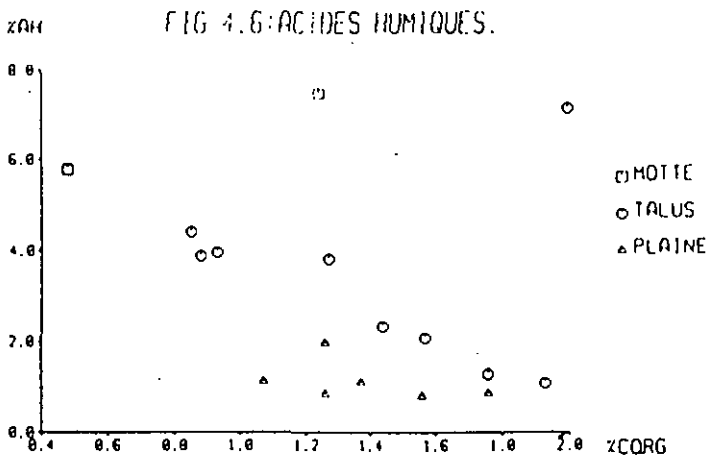


fig 4.6: Variation de la teneur en acides fulviques [AF] avec le carbone organique [CORG].

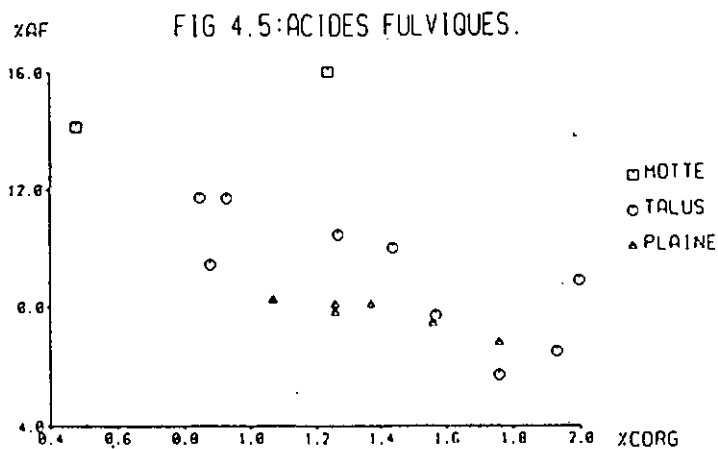


FIG 4.5: Variation de la teneur en acides humiques [AH] avec le carbone organique [CORG].

AF/AH

FIG 4.7: AF/AH ET LE CORG.

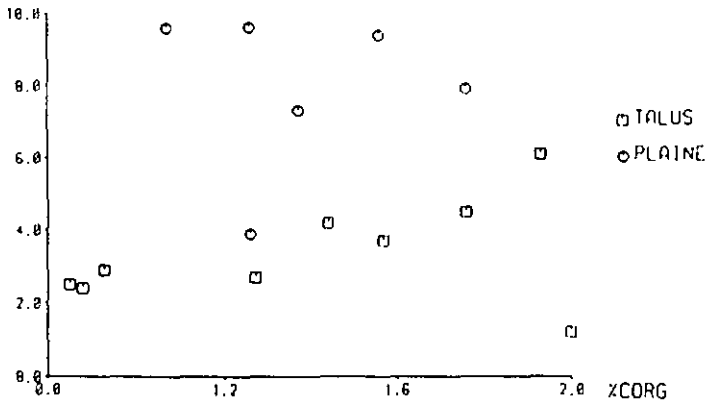


FIG 4.7: Le rapport AF/AH et le carbone organique [CORG].

XAF

FIG 4.8: AF ET COA.

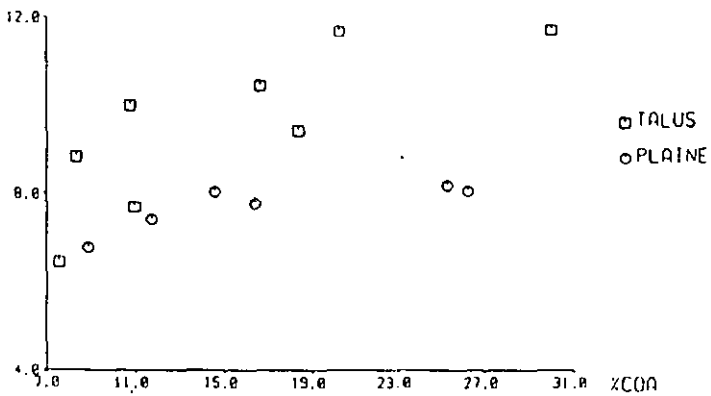


FIG 4.8: Augmentation de la teneur en acides fulviques [AF] avec le carbone organique acidosoluble [COA].

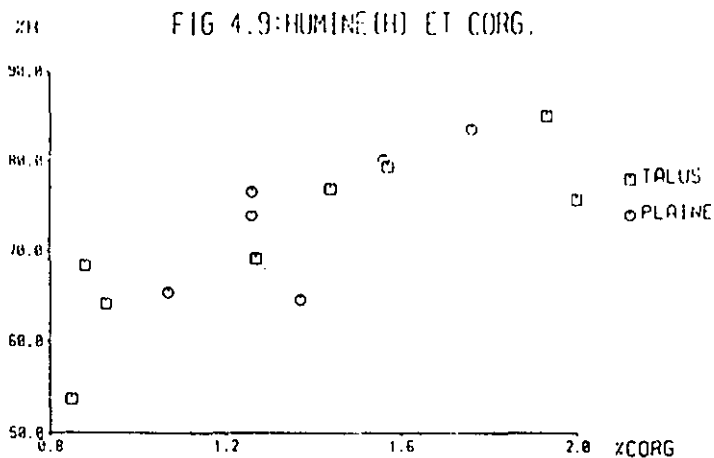


FIG 4.9: L'humine [H] augmente avec la teneur en carbone organique [CORG].

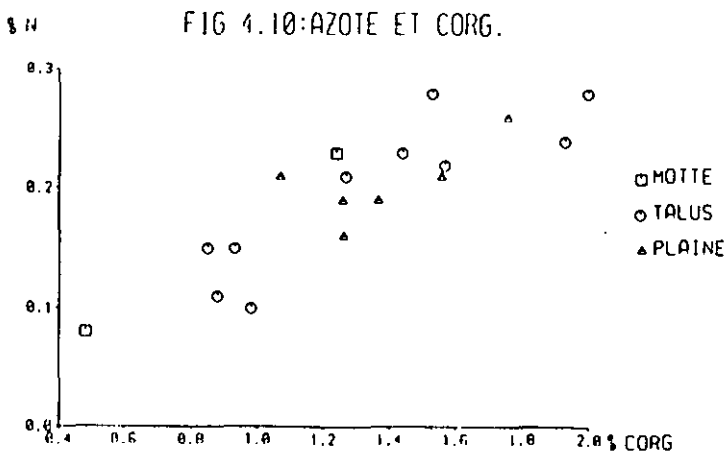


FIG 4.10: Corrélation entre l'azote [N] et le carbone organique [CORG].

%AF

FIG 4.11: AF ET RAPPORT C/N.

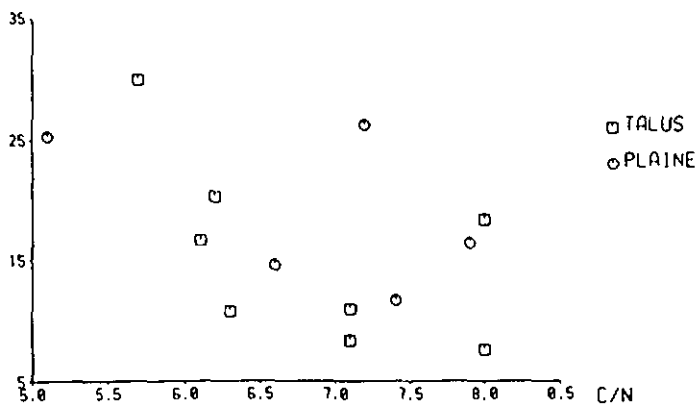


Fig 4.11: Interdépendance entre les acides fulviques [AF] et le rapport C/N (carbone organique/ azote) du sédiment.

## CHAPITRE 5

### SPECIATION DES CARBONATES

#### 5.1 INTRODUCTION

Les sédiments du lac de Neuchâtel sont composés essentiellement de deux phases distinctes:

- une phase carbonatée principalement authigène et autochtone
- une phase détritique

Les travaux effectués précédemment par (Kübler et al, 1979), ont démontré l'importance du tri hydrodynamique (agitation due aux vagues) sur la distribution des tailles du sédiment, et sur la répartition des éléments des phases carbonatée et détritique.

Les travaux ont montré :

- une décroissance de la granulométrie du sédiment en fonction de la bathymétrie.
- un fort accroissement des éléments de la phase carbonatée dans les premiers 20 mètres ( plateau ).
- un accroissement en carbonates beaucoup plus faible au

## SPECIATION DES CARBONATES

dessous de 20 mètres.

La phase détritique subit une évolution inverse à la phase carbonatée.

L'étude géochimique des sédiments a été réalisée sur des carottes prélevées aux mois de Mai et de Juin 1984. Pour l'étude des roches carbonatées la méthode appliquée est celle mise au point depuis 1967, par le laboratoire de minéralogie de géochimie et pétrographie (LMPG), de l'Université de Neuchâtel [voir méthodes d'analyse - chapitre 3].

### 5.2 SPECIATION DES CARBONATES. LES CARBONATES ET LE RESIDU INSOLUBLE

L'attaque chlorhydrique met en solution principalement, les cations provenant de la phase carbonatée, mais aussi (pro parte) des minéraux argileux, de la matière organique, des phosphates, de la silice amorphe, et des hydroxides de fer et d'aluminium (Kübler et al, 1979).

L'analyse des données s'est effectuée d'abord sur tous les échantillons, puis uniquement sur ceux de la zone centrale du lac.

SPECIATION DES CARBONATES

A- sur tous les échantillons [Annexe I].

Dans l'analyse effectuée sur 42 échantillons, distribués sur toute la surface du lac (sauf la Motte), trois groupes distincts ont été déterminés selon les coefficients de corrélation [Tableau 5.1].

- Le calcium est inversement proportionnel au résidu insoluble (R=-.99).
- Le carbone organique, l'azote ainsi que le phosphore covarient ensemble (Tableau 5.1).
- Covariation du Mn, Fe, K, et Al avec le SiO<sub>2</sub>, et (dans une moindre mesure) avec le résidu insoluble.
- Covariation du Mg, Fe, K et Al.

Tableau 5.1: [Lac]  
Coefficients de corrélation entre éléments.

	R	nombre de paires	figure
Sr-Ca	.39	42	Fig 5.1
Ca-RI	-.99	42	Fig 5.2
Mg-SiO <sub>2</sub>	.56	42	Fig 5.3
Mn-SiO <sub>2</sub>	.68	42	Fig 5.4
Fe-SiO <sub>2</sub>	.65	42	Fig 5.6
K-SiO <sub>2</sub>	.73	42	Fig 5.7
Al-SiO <sub>2</sub>	.77	42	Fig 5.8
Mg-Mn	-	42	Fig 5.9
Mg-Fe	.74	42	Fig 5.10
Mg-R	.74	42	Fig 5.11
Mg-Al	.67	42	Fig 5.12
Mn-Fe	.45	42	Fig 5.13
Mn-K	.62	42	Fig 5.14
Mn-Al	.53	42	Fig 5.15
Fe-K	.82	42	Fig 5.16
Fe-Al	.83	42	Fig 5.17
K-Al	.86	42	Fig 5.18
N-C.org	.92	20	Fig 5.19
N-P	.66	20	-

## SPECIATION DES CARBONATES

Si l'analyse des coefficients de corrélation permet d'individualiser des lois de variation entre les éléments, l'analyse graphique amène des renseignements supplémentaires. D'après les graphes (Fig 5.1 à Fig 5.19), trois régions semblent s'individualiser.

- La région d'Yverdon : elle est caractérisée par les plus fortes valeurs du résidu insoluble (35.05 - 42.47 %) et de tous les éléments liés à cette phase ; le SiO<sub>2</sub>, le Mg, le Mn, le Fe, le K, et le Al. Le calcium (20.59 - 23.55%) et le strontium ont les plus faibles valeurs.

- La région de Neuchâtel : les valeurs du résidu insoluble (22.93 - 34.31 %) sont plus faibles, ainsi que celles des éléments liés à cette phase (SiO<sub>2</sub>, Mg, Mn, Fe, K, Al). La teneur en calcium (24.44 à 28.62 %) est plus élevée que précédemment.

La région centrale: Cette région est caractérisée par l'absence de rivières se déversant dans le lac et de villes côtières importantes, (voir carte du lac). Le calcium peut atteindre les valeurs les plus élevés ( 29.99 % pour P14) et le résidu insoluble les plus faibles ( 20.39% pour P14). Par l'examen des figures (5-1 à 5.18), on remarque que les échantillons de la région d'Yverdon, ainsi que ceux du bassin neuchâtelois, s'écartent souvent des droites définies par les points de la région centrale.

B-zone centrale [Annexe II].

L'analyse des données sur les 18 échantillons de cette région centrale montre que si on enlève les échantillons de

SPECIATION DES CARBONATES

la région de Yverdon, et ceux de Neuchâtel, les coefficients de corrélation entre les éléments d'une même phase s'améliorent nettement (Tableau 7.2).

On observe pour ces 18 échantillons:

- Une corrélation entre le calcium et le strontium.
- Le calcium est toujours inversement proportionnel au résidu insoluble.
- Covariation du Mg, Mn, Fe, K, Al et SiO<sub>2</sub>.
- Les alcalins, les alcalino-terreux, ainsi que le Fe, Al et SiO<sub>2</sub>, sont inversement proportionnels au strontium, et dans une moindre mesure au calcium.

Tableau 5.2: [Centre]  
Coefficients de corrélation entre éléments.

!	!	R	!	nombre de paires	!	figure	!	
!	Ca-Sr	!	.73	!	18	!	Fig 5.1	!
!	Ca-Rl	!	-.98	!	18	!	Fig 5.2	!
!	Mg-SiO <sub>2</sub>	!	.86	!	18	!	Fig 5.3	!
!	Mn-SiO <sub>2</sub>	!	.83	!	18	!	Fig 5.4	!
!	Fe-SiO <sub>2</sub>	!	.95	!	18	!	Fig 5.6	!
!	K-SiO <sub>2</sub>	!	.87	!	18	!	Fig 5.7	!
!	Al-SiO <sub>2</sub>	!	.91	!	18	!	Fig 5.8	!
!	Mg-Mn	!	.72	!	18	!	Fig 5.9	!
!	Mg-Fe	!	.82	!	18	!	Fig 5.10	!
!	Mg-K	!	.81	!	18	!	Fig 5.11	!
!	Mg-Al	!	.84	!	18	!	Fig 5.12	!
!	Mn-Fe	!	.90	!	18	!	Fig 5.13	!
!	Mn-K	!	.87	!	18	!	Fig 5.14	!
!	Mn-Al	!	.83	!	18	!	Fig 5.15	!
!	Fe-K	!	.96	!	18	!	Fig 5.16	!
!	Fe-Al	!	.96	!	18	!	Fig 5.17	!
!	K-Al	!	.95	!	18	!	Fig 5.18	!

SPECIATION DES CARBONATES

5.3 LES ELEMENTS EXTRAITS A L'HCL ET LES COMPOSES HUMIQUES  
EXTRAITS A LA SOUOE

On a comparé, pour la région centrale du lac, l'interdépendance entre les cations solubles à l'HCl, et le taux d'extraction des composés humiques (CH: % de carbone organique extractible, rapporté à la roche totale) par la méthode des extraits sodiques.

D'après les coefficients de corrélation on voit que:

- Les composés humiques (acides humiques + fulviques) covariant avec le Sr (R=.94), et le calcium (R=.71)

La teneur en composés humiques est inversement proportionnelle au, SiO<sub>2</sub>, RI, Mn, Fe, K et Al, (tous avec des coefficients supérieurs à -.70).

Tableau 5.3: [Centre]  
Coefficient de corrélation entre éléments.

		R	nombre de paires
CH-RI	-.68	12	
CH-SiO <sub>2</sub>	-.70	12	
CH-Ca	.71	12	
CH-Sr	.94	12	
CH-Mn	-.81	12	
CH-Fe	-.82	12	
CH-K	-.87	12	
CH-Al	-.80	12	

## 5.4 CONCLUSIONS

Pour les sédiments du lac de Neuchâtel la spéciation des carbonates met en évidence les faits principaux suivants:

- La bonne corrélation entre le calcium et le strontium (surtout dans la région centrale du lac;  $R=0.73$ ), serait due à la précipitation autochtone du strontium avec la calcite, (Kübler et al, 1979).
- L'interdépendance entre les alcalins, les alcalino-terreux, le fer, l'aluminium et le  $SiO_2$ .
- Il semble exister une zone centrale dans le lac, comprise entre 48 et 135 mètres de profondeur où la sédimentation serait moins perturbée par les apports allochtones. L'existence des meilleurs coefficients de corrélation entre les éléments et l'analyse graphique pourrait en constituer la preuve.
- L'apport détritique (résidu insoluble) est plus fort dans la région d'Yverdon.
- Kübler(1979), a constaté que les plus grands gradients entre les éléments, la granulométrie et la profondeur, se situent sur le plateau au dessus de 20 mètres. La mauvaise corrélation entre les éléments extraits à l'HCl et la bathymétrie prouve que dans la plaine profonde et dans le talus, la sédimentation est homogène par rapport à la sédimentation de plateau.
- La corrélation inverse entre le calcium et le résidu insoluble, prouverait la grande indépendance des cations

## SPECIATION DES CARBONATES

solubles (à part le strontium), par rapport au calcium (calcite). Ceci prouve aussi l'existence d'une phase carbonatée autochtone et d'une phase détritique d'origine allochtone, qui est représentée par le résidu insoluble et tous les cations qui lui sont liés.

- L'azote covarie avec le carbone organique [ $R=0.92$ ].

- La bonne corrélation entre le strontium et les composés humiques (acides humiques+fulviques) extractibles ( $R=0.94$ ), pourrait être l'indice (sans être la preuve) de leur origine autochtone.

- La corrélation négative entre les composés humiques et le  $SiO_2$ , RI, MG, Mn, Fe, K et Al, (coefficients de corrélation supérieurs à  $-0.70$ ) prouvent l'indépendance de ces composés par rapport à la phase détritique. Or la phase détritique étant allochtone, ceci pourrait constituer une preuve de l'origine autochtone de la matière organique extractible (acides humiques et fulviques).

FIG 5.1: STRONTIUM ET CALCIUM.

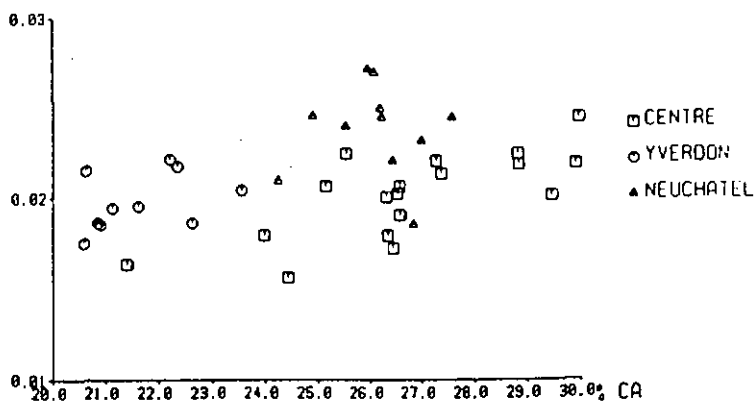


FIG 5.1: Corrélation entre le calcium et le stontium ( $R=0.79$ ). Le coefficient de corrélation pour les 18 échantillons de la zone centrale du lac est de ( $R=0.73$ ). La région d'Yverdon a des plus faibles teneurs en calcium et en strontium que la région de Neuchâtel.

FIG 5.2: CALCIUM ET RI.

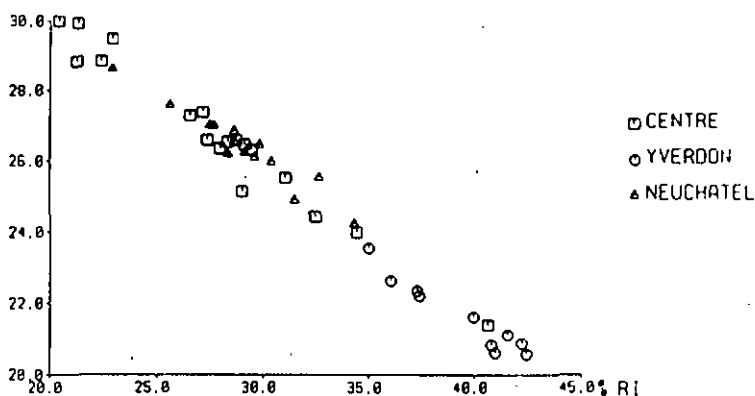


FIG 5.2: Diminution de la phase carbonatée avec l'augmentation du résidu insoluble, ( $R=-0.99$ ). Les plus fortes valeurs de calcium se trouvent dans le talus de la région centrale. La phase détritique est plus importante dans la région d'Yverdon, que dans les autres régions.

g MG

FIG 5.3: MG ET SiO2.

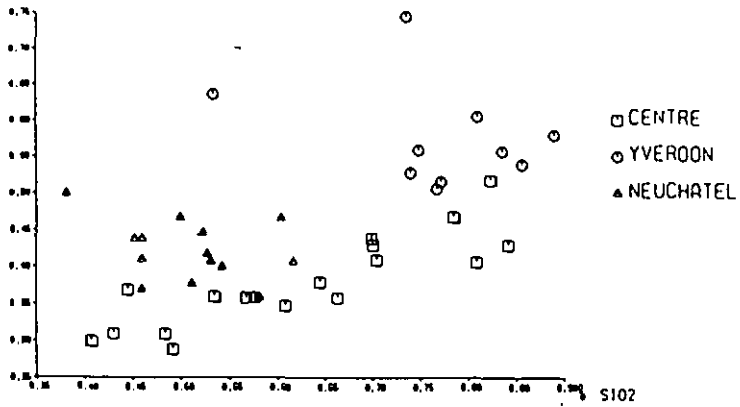


FIG 5.3: Le magnésium augmente avec le teneur en silice (R=56). La corrélation est meilleure dans la région centrale (R=86). Le bassin d'Yverdon présente des plus fortes valeurs en silice et en magnésium que le bassin de Neuchâtel.

g MN

FIG 5.4: MN ET SiO2.

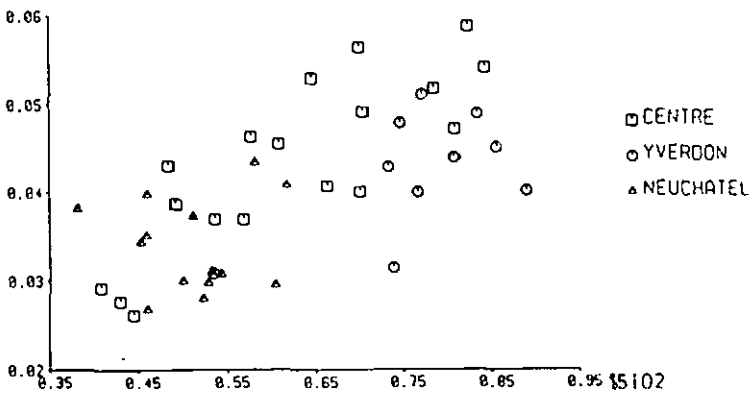


FIG 5.4: Le manganèse augmente avec la silice (R=68). Dans la région centrale, le coefficient de corrélation est de (R=83).

%FE

FIG 5.6:FE ET SiO2.

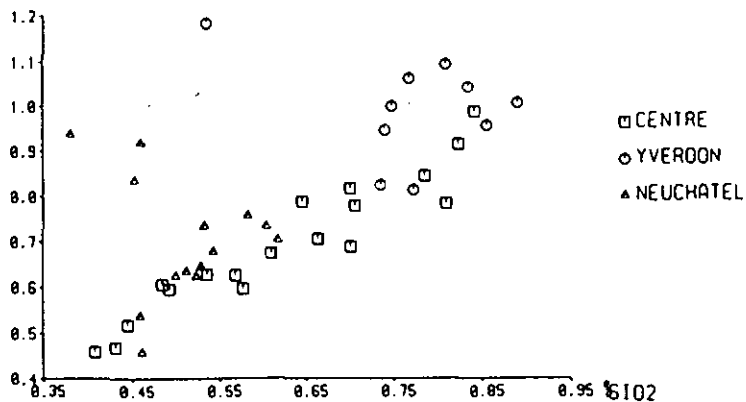


FIG 5.6: Le fer augmente avec la silice (R=65). Les teneurs en fer sont plus élevées dans la région d'Yverdon. Pour la région centrale le coefficient de corrélation est de (R=95).

%K

FIG 5.7:K ET SiO2.

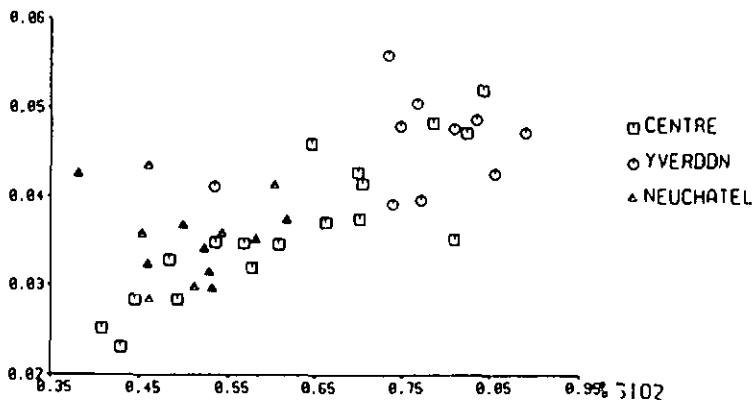


FIG 5.7: Covariation potassium, silice (R=73). Région centrale (R=87).

% AL

FIG 5.8: AL ET SIO2.

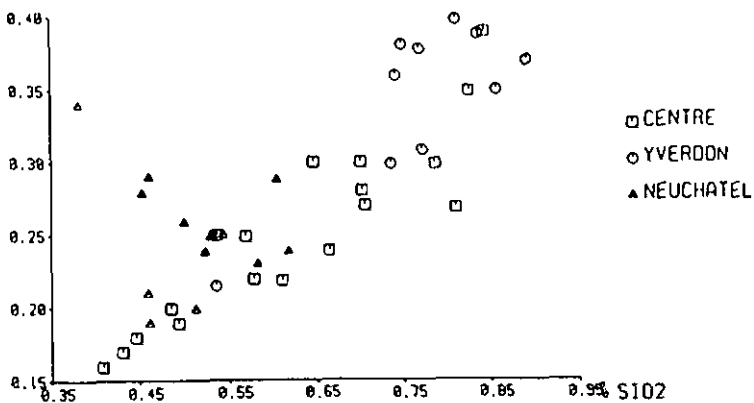


FIG 5.8: Coverietion aluminium, silice (R=77). Région centrale (R=91). Le bassin d'Yverdon est plus riche en aluminium que le bassin neuchâtelois.

% MN

FIG 5.9: MN ET MG.

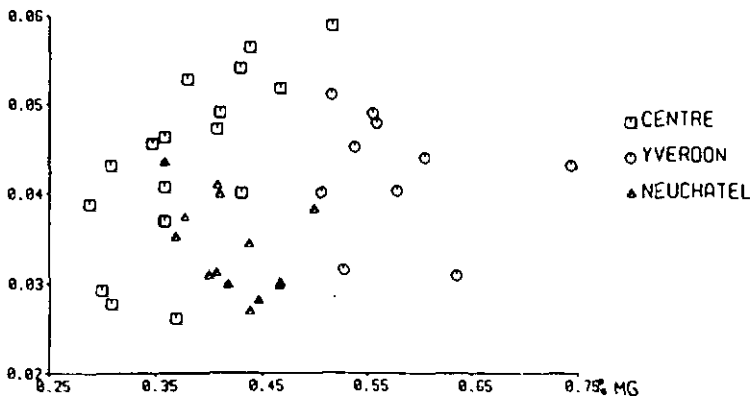


FIG 5.9: Mauvaise corrélation entre le manganèse et le magnésium. Dans le bassin central la corrélation est de (R=72).

VE

FIG 5.10: FE ET MG.

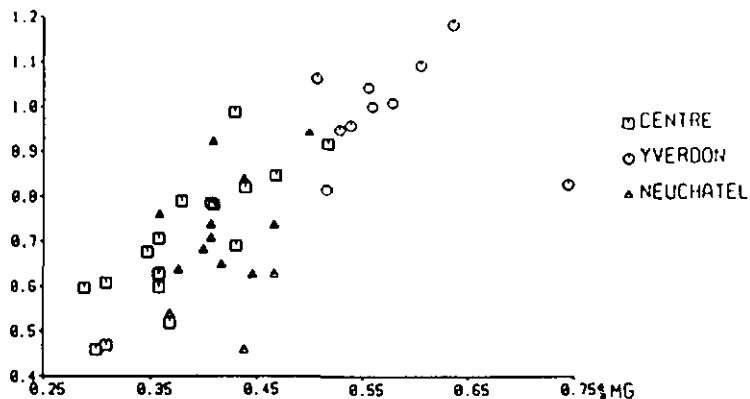


FIG 5.10: Corrélation du fer avec le magnésium ( $R=72$ ). Zone centrale ( $R=82$ ). Les teneurs en fer et magnésium acidosolubles sont plus fortes dans la région d'Yverdon.

% K

FIG 5.11: K ET MG.

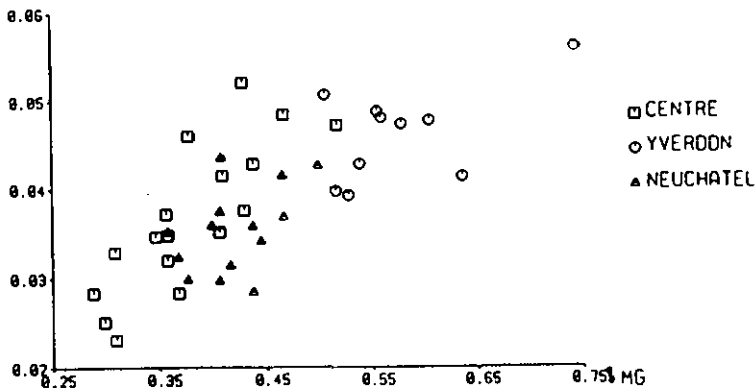


FIG 5.11: Le potassium et le magnésium covariant ( $R=74$ ). Enrichissement en potassium par rapport au magnésium pour la région d'Yverdon.

% AL

FIG 5.12: AL ET MG.

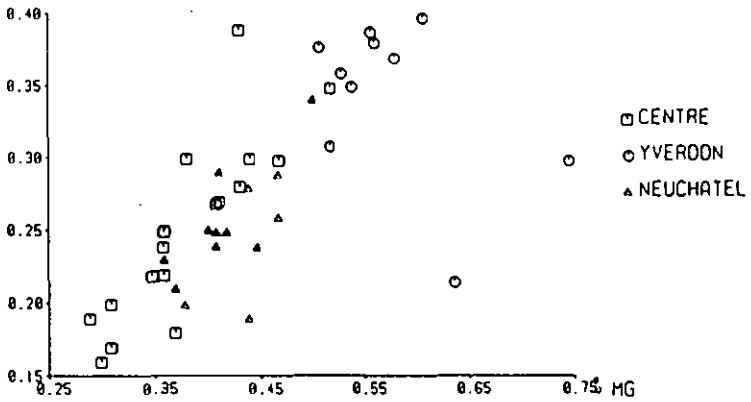


FIG 5.12: Augmentation de la teneur en aluminium avec la teneur en magnésium (R=67). Région centrale (R=84).

% FE

FIG 5.13: FE ET MN.

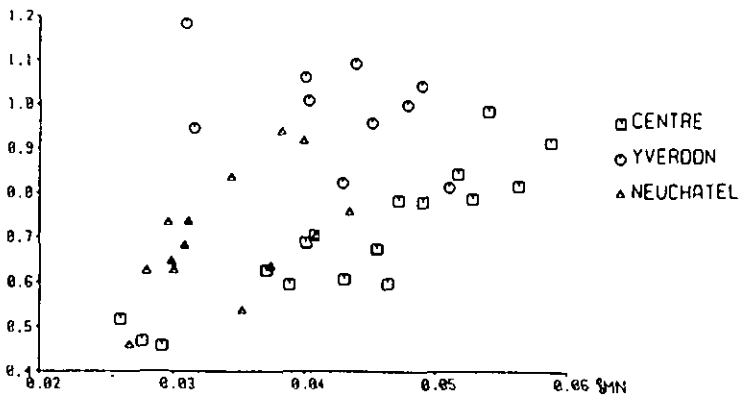


FIG 5.13: La corrélation fer, manganèse est bonne dans la région centrale (R=90).

% K

FIG 5.14: K ET MN.

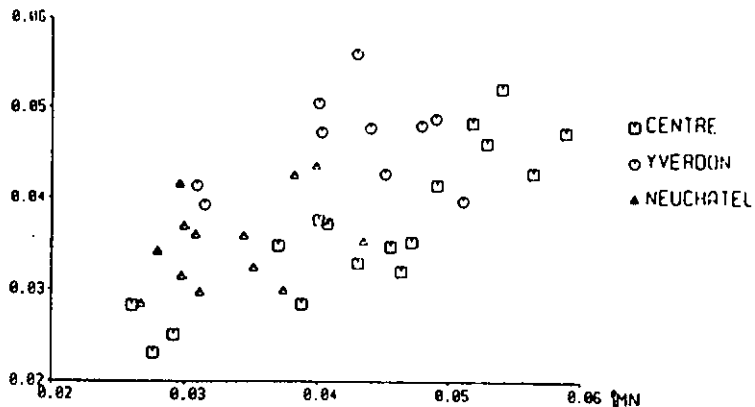


FIG 5.14: Corrélation potassium, manganèse (R=62). Région centrale (R=87).

% AL

FIG 5.15: AL ET MN.

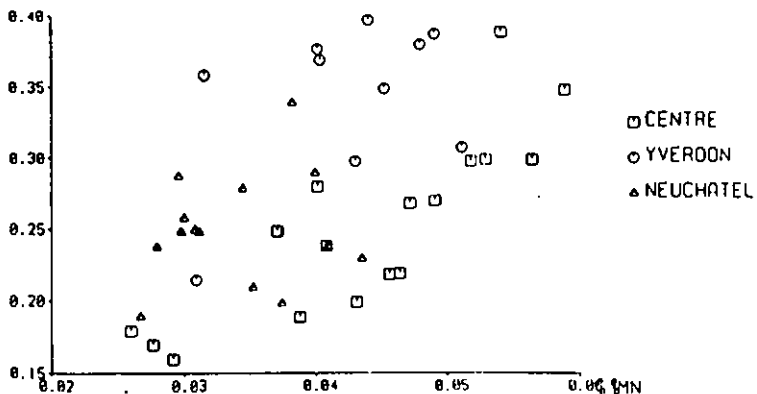


FIG 5.15: Corrélation de l'aluminium avec le manganèse (R=53). Région centrale (R=83).

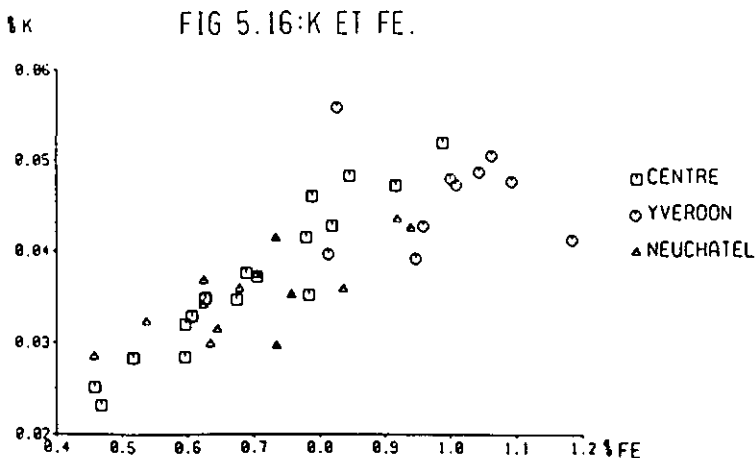


FIG 5.16: Corrélation potassium, fer ( $R=0.82$ ). Zone centrale ( $R=0.96$ ). Enrichissement en fer par rapport au potassium pour la région d'yverdon.

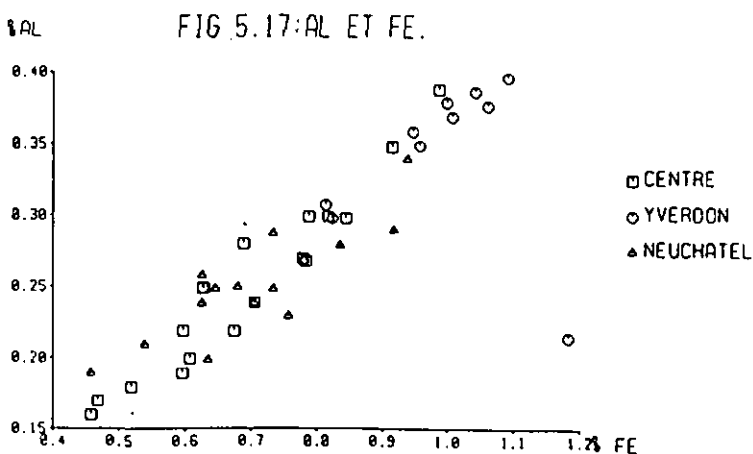


FIG 5.17: Bonne corrélation aluminium, fer ( $R=0.83$ ). On voit l'enrichissement en fer et aluminium de la région d'Yverdon par rapport au bassin Neuchâtelois. Le coefficient de corrélation pour la zone centrale est de ( $R=0.96$ ).

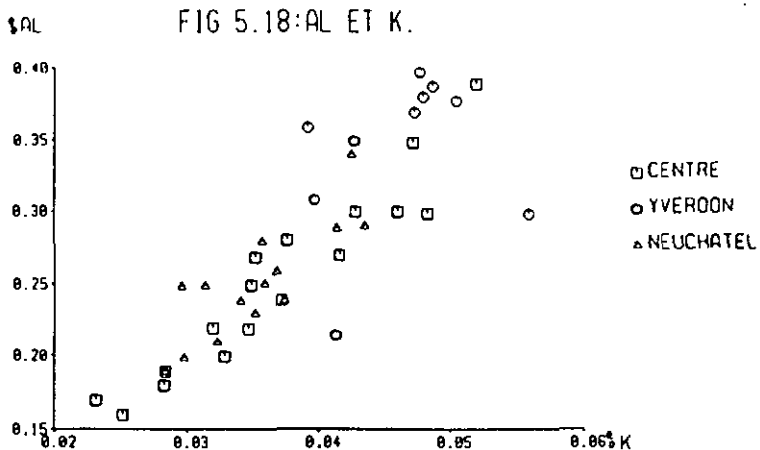


FIG 5.18: Excellente corrélation potassium, aluminium ( $R=0.86$ ). Pour la zone centrale du lac la corrélation est de ( $R=0.95$ )

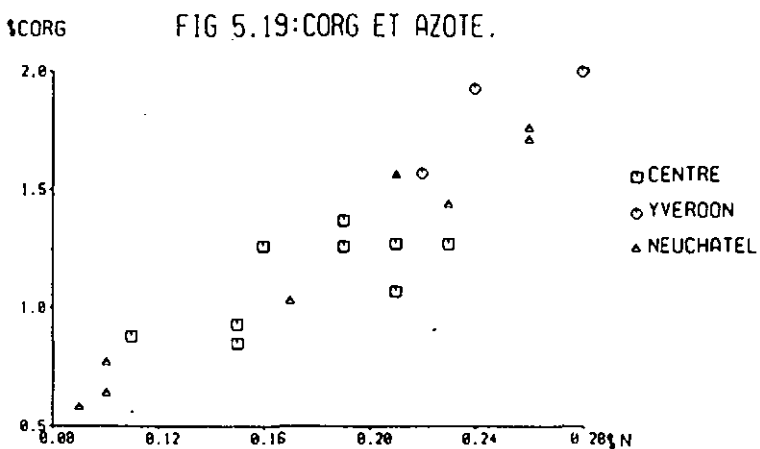


FIG 5.19: Augmentation du carbone organique avec l'azote ( $R=0.92$ ).

%CHRT

FIG 5.23: CHRT ET SR.

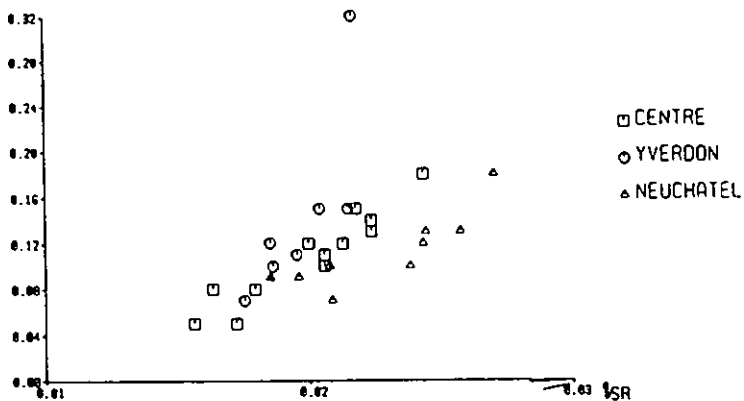


FIG 5.23: Corrélation entre le taux d'extraction des composés humiques (rapportés à la roche totale) et le strontium dans la zone centrale (R=94).

## CHAPITRE 6

### PYROLYSE ROCK-EVAL

#### 6.1 INTRODUCTION

Cette méthode (Espitalié et al, 1977) est basée sur la détection des composés hydrocarbonés et du CO<sub>2</sub> provenant de la combustion du sédiment sous atmosphère inerte suivant une programmation de température. Trois pics résultent de cette analyse: le pic S1 qui correspond aux hydrocarbures présents dans la roche et volatilisés à une température inférieure à 300 °C; le pic S2 qui représente les composés hydrocarbonés; exprimés en mg d'hydrocarbures rapportés à 100g de roche. S2 est utilisé pour calculer l'index d'hydrogène (IH)  $[IH=S2/COT]$ ; le pic S3 correspond au CO<sub>2</sub>. Sa surface permet de calculer l'index d'oxygène (IO) exprimé en mg CO<sub>2</sub> rapportés au carbone organique total. La température T au sommet du pic S2 est caractéristique du degré d'évolution de la matière organique.

La pyrolyse Rock-Eval est utilisée surtout pour l'étude de la matière organique des sédiments anciens. Cependant (Harbin et Dercoo, 1979; Herbin 1981) l'ont appliquée à

l'analyse des sédiments récents (ou une partie de la matière organique est encore acidosoluble, alcalinosoluble et hydrolysable), dans la but de définir leur potentiel pétrolier.

Pour l'application de cette méthode aux sédiments récents, quelques remarques doivent être faites.

- L'abondance de composés hydrolysables et alcalinosolubles (riches en groupements fonctionnels carbonylés et carboxylés), va faire augmenter la surface du pic S3, qui dépend de la quantité de CO2 dégagée (Pichaud, 1979).

- Comme dans tout sédiment où la phase minérale est majoritaire devant la phase organique la présence de minéraux argileux risque de diminuer la quantité d'hydrocarbures dégagés à cause du piégeage de la fraction lourde des hydrocarbures sur les argiles (J.Espitalié et al, 1984).

## 6.2 PYROLYSE ROCK-EVAL DES SEDIMENTS ET DU RESIDU STABLE DU LAC DE NEUCHATEL

Cette analyse a été effectuée sur tous les sédiments bruts des campagnes de carottage de Mai et Juin 1984, ainsi que sur les résidus stables isolés à partir de l'humine par destruction de la matrice minérale (attaque HF+HCL).

Cinq humines ont été choisies pour la préparation du résidu

stable, et ceci en fonction de:

- Leurs teneurs assez élevées en matière organique (rapportées à la roche mère: 1.24 % de carbone organique pour P9 à 1.93 % pour P15).
- Leurs emplacements dans le lac : Les carottes P3 (remblayage N5) et P15 (Yverdon) sont situées dans la région du lac où l'apport détritique est le plus élevé. P9 est sur la Motte et P8 et P23 dans la plaine profonde du bassin neuchâtelois du lac [Voir carte du lac].
- La profondeur d'eau.

### 6.3 PYROLYSE DU SEDIMENT

Pour les sédiments du lac, on constate que: [tableau 6.1]

- La température du pic de pyrolyse, très variable comme dans tous les sédiments récents, est inférieure à la transition diagenèse/catagenèse (435°C), là où la matière organique commence à former des hydrocarbures liquides. Donc la matière organique est immature (Espitalié et al, 1977).
- L'index d'hydrogène, compris entre 144 et 427, et l'index d'oxygène 222-445 (carottes de surface), sont (d'après les diagrammes d'Herbin et Deroo 1979) le signe d'une matière organique peu évoluée et indifférenciée [Fig 6.1 et 6.2]. Or nous savons que la matière organique du lac de Neuchâtel

PYROLYSE ROCK-EVAL

a une origine algaire et non indifférenciée (analyse élémentaire RMN et pyrolyse sur le résidu stable). Ces diagrammes ne nous permettent donc pas de donner une classification exacte sur l'origine de la matière organique du lac, et ceci a cause de la faible teneur en matière organique de nos échantillons, et a cause de l'effet de la matrice minérale.

Par contre ce qui est intéressant de signaler, c'est que même sur le sédiment brut, avec des faibles taux de carbone, certains index d'hydrogène dépassent 300, donc la matière organique est probablement algaire. Pour confirmer cela il faut préparer les résidus stables pour s'affranchir de l'effet de matrice minérale.

TABLEAU 6.1:  
TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE. INDEX D'HYDROGENE ET  
D'OXYGENE RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. TEMPERATURE  
DE PYROLYSE DANS LES SEDIMENTS BRUTS.

! ECH. !	! %CORG. !	! INDEX IH !	! INDEX IO !	! TEMP. DU PIC !
!	!	!	!	! [°C] !
!P1-1 !	! 0.77 !	! 187 !	! 293 !	! 425 !
!P2-1 !	! 1.26 !	! 260 !	! 244 !	! 421 !
!P3-2 !	! 1.76 !	! 215 !	! 221 !	! 397 !
!P6-1 !	! 1.76 !	! 259 !	! 222 !	! 422 !
!P7-1 !	! 0.48 !	! 322 !	! 445 !	! 426 !
!P8-1 !	! 1.44 !	! 302 !	! 237 !	! 421 !
!P9-1 !	! 1.24 !	! 427 !	! 300 !	! 318 !
!P10-1 !	! 0.88 !	! 179 !	! 284 !	! 419 !
!P12-1 !	! 0.85 !	! 254 !	! 289 !	! 422 !
!P13-1 !	! 0.93 !	! 197 !	! 313 !	! 415 !
!P14-1 !	! 1.27 !	! 247 !	! 274 !	! 421 !
!P15-1 !	! 1.93 !	! 226 !	! 234 !	! 419 !
!P16-1 !	! 1.53 !	! 164 !	! 236 !	! 406 !
!P17-1 !	! 1.26 !	! 144 !	! 287 !	! 408 !
!P18-1 !	! 2.00 !	! 236 !	! 232 !	! 415 !
!P19-1 !	! 1.57 !	! 212 !	! 259 !	! 416 !

TABLEAU 6.1:(suite)

!P20-1 !	1.26 !	179 !	392 !	415 !
!P21-1 !	1.07 !	195 !	441 !	411 !
!P22-1 !	1.37 !	264 !	370 !	416 !
!P23-1 !	1.56 !	281 !	330 !	417 !

6.4 SEDIMENT, HUMINE ET RESIDU STABLE [TABLEAU 6.2]

Il y a une forte augmentation de l'index d'hydrogène ainsi qu'une forte diminution de l'index d'oxygène, en passant de la roche brute et de l'humine au résidu stable, [fig 6.3].

Pour les résidus stables, les index d'hydrogène compris entre 349 et 663, et les index d'oxygène compris entre 15 et 112, sont le signe d'une matière organique d'origine essentiellement algaire (Vandenbroucke, 1986).

La température du pic de pyrolyse comprise entre 396 et 424 oC, est comme pour la roche brute un signe de matière organique immature.

TABLEAU 6.2:  
PYROLYSE ROCK EVAL. INDEX D'HYDROGENE (IH),  
INDEX D'OXYGENE(IO) DANS LE SEDIMENT, DANS L'HUMINE ET  
DANS LE RESIDU STABLE.

! ECH	! SEDIMENT BRUT!		HUMINE		! RESIDU STABLE !	
	! IH	! IO	! IH	! IO	! IH	! IO !
!P3-2 !	215 !	221 !	291 !	259 !	349 !	80 !
!P8-1 !	302 !	237 !	434 !	310 !	548 !	91 !
!P9-1 !	427 !	300 !	417 !	279 !	663 !	15 !
!P15-1 !	226 !	234 !	330 !	303 !	412 !	112 !
!P23-1 !	281 !	330 !	592 !	223 !	528 !	94 !

## 6.5 CONCLUSIONS

Pour le sédiment brut les fortes valeurs de l'index d'oxygène, sont probablement dues, comme prévu, aux composés alcalinosolubles et acidosolubles (Pichaud, 1979). Pour le résidu stable, ces effets ne se font plus sentir grâce à l'élimination de ces composés.

- D'après la température du pic de pyrolyse, la matière organique tant au niveau du sédiment brut que du résidu stable est immature (Espitalié, 1977).

- Les index d'hydrogène au niveau de la roche brute permettent déjà de prévoir l'origine plus au moins autochtone, de la matière organique. En effet les index d'hydrogène sont d'après (Verheyen et al, 1984), la mesure des hydrocarbures aliphatiques produits lors de la pyrolyse de l'échantillon. Des faibles valeurs de cet index refléteraient un apport de matière organique d'origine terrigène ou une altération oxydante au cours du dépôt de la matière organique.

- Pour les résidus stables, les index d'hydrogène compris entre 349 et 663, et les index d'oxygène compris entre 15 et 112, sont le signe d'une matière organique essentiellement algale (Vandenbroucke, 1986).

Cette méthode permet donc au départ, de sélectionner les échantillons, de limiter le nombre d'échantillons à traiter en détail et, couplée avec d'autres méthodes (analyse élémentaire, RMN), de préciser l'origine et la composition

de la matière organique.

FIG 6.1: LE SEDIMENT IH ET IO

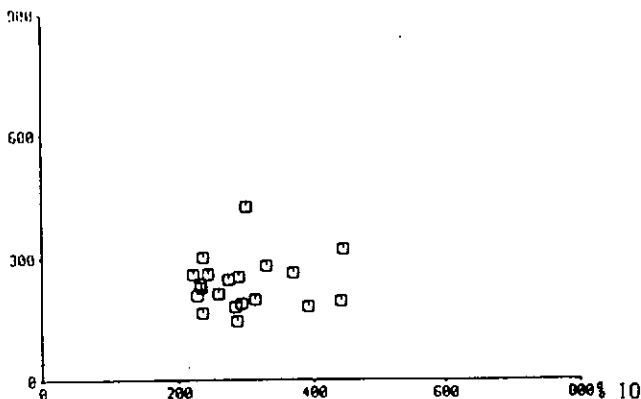


FIG 6.1: Pour les sédiments de surface du lac de Neuchâtel, l'index d'hydrogène compris entre 144 et 427 et l'index d'oxygène entre 222 et 445, sont d'après les diagrammes d'Herbin et Deroo (1979) le signe d'une matière organique peu évoluée et indifférenciée. Les index d'oxygène particulièrement élevés proviennent de la présence des groupements hydrolysables et alcalinosolubles (Pichaud, 1979), ainsi que de l'interaction des carbonates avec les argiles. (Espitalié et al, 1984).

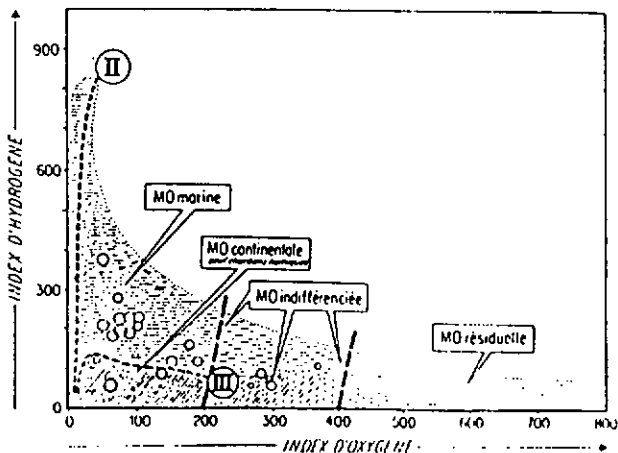


FIG 6.2: Localisation de matières organiques diverses dans le diagramme de référence des index de pyrolyse (Herbin et Deroo, 1979).

%H

FIG 6.3: SEDIMENT ET RESIDU STABLE

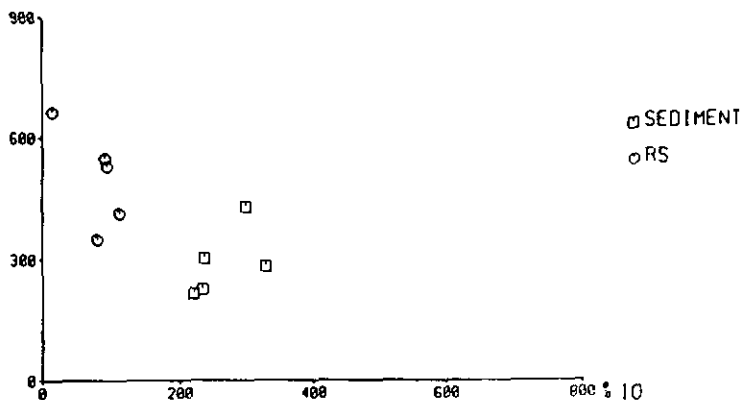


FIG 6.3: Forte augmentation de l'index d'hydrogène, ainsi qu'une forte diminution de l'index d'oxygène en passant de la roche brute au résidu stable. Pour les résidus stables, les index d'hydrogène compris entre 349 (pour P3-2 remblayage N5) et 663 (pour P9 sur la Motte) et les index d'oxygène compris entre 112 (pour P15 près d'Yverdon) et 15 pour P9, sont d'après le diagramme de référence des index de pyrolyse (Herbin et Deroo, 1979), le signe d'une matière organique d'origine essentiellement alguaire. Pour les cinq échantillons étudiés, ce sont P3-2 et P15 (à cause de l'apport détritique plus important) qui ont les index d'hydrogène les plus faibles, soit pour le sédiment brut soit pour le résidu stable.

%H

FIG 6.4: %H ET TEMPERATURE.

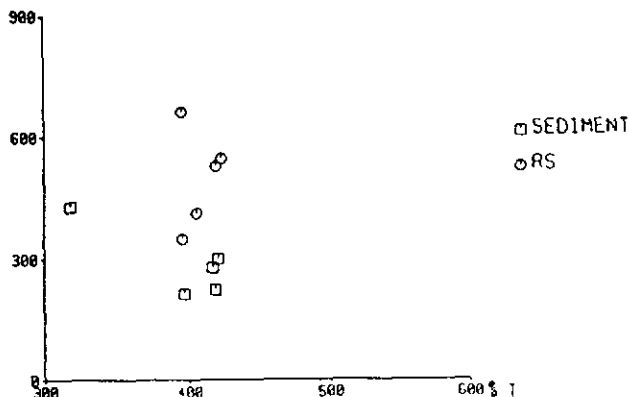


FIG 6.4: Les températures du pic de pyrolyse toujours inférieures à 435 °C (transition diagenèse, catagenèse), sont le signe d'une matière organique immature. (Espitalié et al, 1977)

CHAPITRE 7  
ANALYSE ELEMENTAIRE

7.1 INTRODUCTION

A partir de l'analyse élémentaire C, H, O, N, S, on peut calculer les rapports atomiques H/C, O/C et N/C et on peut établir des diagrammes (H/C en fonction de O/C et N/C), inspirés de Van Krevelen (1961) pour les composés humiques du Lac de Neuchâtel qui, comparés à des valeurs tirées de la littérature pour des sédiments récents de référence donnent une indication sur l'origine de la matière organique, ainsi qu'une idée de leur structure.

D'après Oebyser (1978), les acides humiques qui présentent des rapports atomiques  $H/C > 1.30$ ,  $N/C > 0.075$  et  $S/C > 0.02$ , correspondent à une matière organique d'origine algale marine ou lacustre. Des rapports H/C élevés traduiraient un caractère aliphatique marqué. Au contraire la matière organique d'origine continentale et des sols terrestres présente généralement des rapports atomiques  $H/C < 1.00$ ,  $N/C < 0.05$  et  $S/C < 0.01$ . Le rapport S/C élevé (Gadel, 1980)

dans les milieux marins réducteurs, traduirait une action de bactéries sulfatoréductrices dans le milieu de dépôt.

Kononova (1966) a relié la baisse du rapport H/C, à l'augmentation du degré d'aromaticité de la matière organique, et Kumada (1965) l'a mis en relation avec l'augmentation des électrons ( $\pi$ ) dans les molécules des acides humiques.

Les valeurs prises comme référence sont: [TABLEAU 7.1]

- Des sédiments marins

1. Baie de Bourgeneuf dont la matière organique est d'origine planctonique (diatomés), (Gouleau, 1975).
2. Golf de Guinée - matière organique d'origine essentiellement terrigène allochtone (Klingebiel et al, 1975).
3. Mer d'Oman- les coccolites pour les acides humiques et les diatomés pour le résidu stable (M.Vandenbroucke, 1986).

ANALYSE ELEMENTAIRE

- Des sédiments lacustres

4. Lac Léman -lac peri-alpin (Debyser et al, 1977).
5. Lac Tanganyka -diatomés- (M.Vandenbroucke, 1986).
6. Lac Bogoria -spirulines- (M.Vandenbroucke, 1986).

-Du plancton

7. Scenedesmus, lacustre (Otsuki et al, 1967).
8. Zooplankton du lac Ontario (Schnitzer et al, 1962).

Ces valeurs de référence sont résumés dans le tableau 7.1.

TABLEAU 7.1:  
 RAPPORTS ATOMIQUES H/C,N/C,O/C et S/C DES ACIDES  
 HUMIQUES(AH), FULVIQUES(AF), ET RESIDUS STABLES(RS),  
 DE REFERENCE.

TECH.	H/C	N/C	O/C	S/C	TYPE
11.BB	1.40	0.100	0.47	0.020	AH
11.BB	0.99	0.039	0.23	-	RS
12.GG	0.88	0.044	0.43	0.012	AH
12.GG	0.86	0.031	0.26	-	RS
13.MO	1.29	0.099	0.46	0.011	AH
13.MO	1.32	-	0.23	-	RS
13.MO	1.55	0.102	0.85	0.033	AF
14.LL	1.43	0.097	0.41	0.014	AH
14.LL	0.90	-	0.23	-	AH
15.LT	1.17	0.040	0.24	0.040	RS
15.LT	1.35	0.063	0.71	-	AF
16.LB	1.43	-	0.18	-	RS
17. S	1.73	0.152	0.46	-	AH
18. Z	1.62	0.196	0.47	-	

## 7.2 LES ACIDES HUMIQUES (SERIE P)

Pour les extraits sodiques des sédiments de surface du lac de Neuchâtel (Tableau 7.2), le rapport H/C, qui traduit le caractère aliphatique de la matière organique (Debyser et al, 1978) est toujours très élevé (1.35 pour P15 à 1.68 pour P8), le rapport N/C supérieur à 0.071(P22) et allant jusqu'à 0.107(P19) est élevé et traduit l'abondance de composés protéiques (Huc, 1973), très abondants dans les organismes lacustres et marins, (les végétaux terrestres sont plus riches en lignine et cellulose - de 50 à 70 % de leur poids sec), (Tissot et Welte, 1978).

Les rapports O/C sont forts et varient de, (0.44 pour P17 à 0.57 pour P1) et le rapport S/C de (0.008 pour P16 à 0.022 pour P18). Les valeurs des rapports atomiques H/C en fonction de O/C et N/C sont reportés dans les diagrammes (Fig 7.1 et 7.2). Sur ces diagrammes, les acides humiques du lac de Neuchâtel se situent dans le domaine d'existence des acides humiques marins et lacustres d'origine autochtone pris comme référence. [voir tableau 7.1]

Pour les échantillons (P8, P9 et P19), les valeurs de H/C de 1.63 pour P9 de 1.66 pour P19 et de 1.68 pour P18 se rapprochent de celles du plankton pris comme référence, (H/C de 1.62 à 1.73 -tableau 7.1).

## ANALYSE ELEMENTAIRE

TABLEAU 7.2:  
RAPPORTS ATOMIQUES H/C,N/C,O/C et S/C DES ACIDES HUMIQUES.  
LAC DE NEUCHATEL.

IECN.	H/C	N/C	O/C	S/C
1P1-1	1.49	0.086	0.57	0.011
1P2-1	1.51	0.099	0.52	0.016
1P3-1	1.41	0.082	0.48	0.014
1P4-1	1.41	0.092	0.49	0.012
1P6-1	1.50	0.090	0.49	0.017
1P7-1	1.56	0.085	0.55	0.020
1P8-1	1.68	0.097	0.54	0.022
1P9-1	1.63	0.103	0.51	0.019
1P10-1	1.53	0.084	0.53	0.018
1P12-1	1.57	0.076	0.52	0.018
1P13-1	1.59	0.093	0.52	0.015
1P14-1	1.56	0.086	0.46	0.010
1P15-1	1.39	0.087	0.48	0.009
1P16-1	1.46	0.087	0.47	0.008
1P17-1	1.42	0.088	0.44	0.009
1P18-1	1.51	0.097	0.44	0.009
1P19-1	1.66	0.107	0.55	0.019
1P22-1	1.47	0.071	0.44	0.013
1P23-1	1.45	0.092	0.56	0.021

### 7.3 INFLUENCE DE LA METHODE D'EXTRACTION SUR L'ANALYSE ELEMENTAIRE

Il est intéressant de comparer les résultats sur des mêmes échantillons extraits soit par la méthode des extraits sodiques soit par la méthode de Kononova [tableau 7.3].

Par la méthode des extraits sodiques (voir méthodes d'analyse) on procède à une floculation des solutions d'extraction. Cette floculation d'après Scheffer (1954) sépare les acides humiques en deux fractions:

## ANALYSE ELEMENTAIRE

- Les acides humiques gris: ils flocculent lors de l'addition d'un électrolyte; ils sont plus liés aux minéraux argileux et, pour une même quantité d'oxygène, ils possèdent relativement plus de carbone et moins d'hydrogène que les acides humiques bruns.

- Les acides humiques bruns: sont plus solubles, moins évolués et restent en solution lors de l'addition d'un électrolyte.

La méthode de Kononova ne nécessite pas de floculation (teneur en cendres des acides humiques extraits par cette méthode plus faible) et de ce fait on ne sépare pas les acides humiques en deux fractions (gris et bruns).

Dans les diagrammes (fig 7.3 et 7.4) on voit que pour les acides humiques extraits par la méthode de Kononova:

- Le rapport H/C est plus faible pour tous les échantillons.

- Le rapport O/C augmente sur quatre des cinq échantillons étudiés.

- Le rapport N/C diminue pour tous les échantillons extraits par cette méthode.

La méthode d'extraction joue donc un rôle très important dans la composition élémentaire des acides humiques. La floculation dans le cas des extraits sodiques en est probablement une des causes. En effet, le rapport H/C plus faible dans le cas des extraits pyro+soudée, confirmeraient les idées de Scheffer (1954), comme quoi les acides humiques

## ANALYSE ELEMENTAIRE

gris sont plus riches en carbone et plus pauvres en hydrogène que les acides humiques bruns.

D'après Brenner (1955), les acides humiques bruns sont plus riches en azote que les acides humiques gris. Cela expliquerait le plus faible rapport N/C, des composés obtenus par la méthode de Kononova.

Une autre explication, serait le fait que avec la soude on extrait les acides humiques liés à H<sup>+</sup> et aux cations monovalents, pendant qu'avec le pyro+soude, on extrait en plus des premiers, ceux liés aux cations di et tri-valents (W.Flaig, 1975).

TABLEAU 7.3:  
RAPPORTS ATOMIQUES H/C,N/C,O/C et S/C DES ACIDES HUMIQUES,  
DANS LES EXTRAITS SODIQUES ET PYRO. LAC DE NEUCHATEL

ECH.	H/C	N/C	O/C	Extraction
P8-1	1.68	0.097	0.54	NaOH
P8-1K	1.41	0.068	0.54	PYRO
P15-1	1.39	0.087	0.48	NaOH
P15-1K	1.36	0.064	0.57	PYRO
P16-1	1.46	0.087	0.47	NaOH
P16-1K	1.31	0.060	0.61	PYRO
P18-1	1.51	0.097	0.44	NaOH
P18-1K	1.32	0.068	0.50	PYRO
P19-1	1.66	0.107	0.55	NaOH
P19-1K	1.48	0.067	0.51	PYRO

## 7.4 LES ACIDES FULVIQUES

Ils se distinguent des acides humiques par des rapports H/C et O/C plus élevés (fig 7.5 et 7.6), et des rapports N/C plus bas (tableau 7.4).

Ceci est bien en accord avec les valeurs des échantillons des sédiments récents d'origine marine et lacustre pris comme référence (voir tableau 7.1), et confirme leur origine autochtone. De plus, les idées de Schnitzer et Khan (1972), comme quoi les acides fulviques sont plus riches en oxygène et plus pauvres en carbone et azote (tableau 2.1-chapitre 1), que les acides humiques sont confirmées.

TABLEAU 7.4:  
RAPPORTS ATOMIQUES H/C, N/C, et O/C DES ACIDES FULVIQUES  
ET HUMIQUES. LAC DE NEUCHATEL.

ECH.	H/C		N/C		O/C	
	AF	AH	AF	AH	AF	AH
P1-1	1.67	1.49	0.065	0.086	0.69	0.57
P1-2	1.53	1.34	0.072	0.080	0.78	0.50
P2-1	1.55	1.51	0.079	0.099	0.69	0.52
P3-1	1.38	1.41	0.070	0.082	0.73	0.48

## 7.5 LE RESIDU STABLE

Il est obtenu après avoir débarassé l'humine de sa ganque minérale, et par son mode de préparation, il peut être comparé au Kérogène des sédiments anciens (Huc, 1973).

Les rapprts H/C, O/C et N/C des résidus stables des sédiments du lac de Neuchâtel sont élevés et, comparés à

## ANALYSE ELEMENTAIRE

ceux des échantillons de référence (tableau 7.1), ils se situent dans la région de la matière organique d'origine lacustre et marine autochtone (fig 7.7 et 7.8, tableau 7.5). Ils sont dans la lignée des Kérogènes de (type II) de Van Krevlen. Peu évolués, ils correspondent à une matière organique d'origine planctonique, mais avec des rapports O/C plus élevés, caractère commun à tous les résidus stables des sédiments récents (Huc, 1973).

TABLEAU 7.5:  
RAPPORTS ATOMIQUES H/C, N/C, et O/C DANS LES ACIDES HUMIQUES (AH) ET LE RESIDU STABLE (RS). LAC OE NEUCHATEL.

ECH	H/C		N/C		O/C	
	AH	RS	AH	RS	AH	RS
P3-2	1.43	1.04	0.080	0.024	0.44	0.27
P8-1	1.68	1.29	0.097	0.035	0.54	0.25
P9-1	1.63	1.36	0.103	0.066	0.51	0.27
P15-1	1.39	1.16	0.087	0.031	0.48	0.30
P23-1	1.45	1.30	0.092	0.034	0.56	0.26

### 7.6 ACIDES HUMIQUES ET RESIDU STABLE

En passant des acides humiques au résidu stable, on observe: (tableau 7.5)(fig 7.9 et 7.10).

- une baisse du rapport H/C
- une forte baisse du rapport N/C
- et une baisse importante du rapport O/C

## ANALYSE ELEMENTAIRE

Ceci s'explique par le fait que ce qui permet de solubiliser les acides humiques et fulviques, ce sont l'abondance de groupements fonctionnels acides, donc de type  $-COOH$  et  $-OH$ , l'azote  $-NH_2$  est amphotère, mais par contre très sensible à l'hydrolyse. L'insolubilité de l'humine correspond à une plus faible teneur en H fonctionnel ou O, donc H/C et O/C baissent. Quand on l'hydrolyse pour préparer le résidu stable, on perd également N, donc N/C baisse aussi.

### 7.7 ANALYSE ELEMENTAIRE ET PYROLYSE ROCK-EVAL SUR LE RESIDU STABLE.

D'après Tissot et Welte (1978), les index d'hydrogène et d'oxygène obtenus par pyrolyse Rock-Eval, sont en étroite corrélation avec les rapports atomiques H/C et O/C de l'analyse élémentaire.

A partir des index d'hydrogène (IH) et d'oxygène (IO), on peut établir des diagrammes (IH en fonction de IO), comparables aux diagrammes de Van Krevlen (H/C en fonction de O/C), qui permettent de déterminer l'origine et le degré d'évolution des Kérogènes.

Ces deux méthodes appliquées au résidu stable permettent de mieux confirmer l'origine de la matière organique.

Sur les cinq résidus stables des sédiments récents du lac de Neuchâtel, on a comparé les résultats de l'index

ANALYSE ELEMENTAIRE

d'hydrogène, qui d'après Vernheyen (1984), sont la mesure des hydrocarbures aliphatiques produits lors de la pyrolyse de l'échantillon, et le rapport H/C qui traduit le caractère aliphatique de la matière organique, (Debyser, 1978). Nos résultats sont comparés à des échantillons de référence d'origine diverse [Tableau 7.6].

Les échantillons de référence (M.Vandenbroucke, 1986) sont:

- des sédiments lacustres:

Lac Tanganika- diatomés.

Lac Bogoria- spirulines.

- des sédiments marins:

Mer d'Oman- diatomés.

Delta de la Mahakan- végétaux terrestres.

TABLEAU 7.6:  
ANALYSE ELEMENTAIRE ET PYROLYSE ROCK EVAL.  
INDEX D'HYDROGENE (IH) ET RAPPORT H/C, DANS LES  
ECHANTILLONS DE REFERENCE.

ORIGINE	RESIDU STABLE	
	IH	H/C
Tanganika	517	1.17
Bogoria	801	1.43
Oman	510	1.32
Mahakan [vt]	313	1.12

Les résultats pour nos échantillons montre que, (tableau 7.7, et fig 7.11):

## ANALYSE ELEMENTAIRE

Les échantillons P9, situé sur la Motte ainsi que P8 et P23 situés sur la plaine profonde du bassin Neuchâtelois du lac ont des valeurs proches des échantillons lacustres et marins d'origine autochtone et algaire, pris comme référence. Les échantillons P3 (travaux de remblayage de la H5) et P15 (près d'Yverdon) avec des index d'hydrogène, et des rapports H/C plus faibles se situent entre l'échantillon marin d'origine terrestre (Mahakan), et les échantillons d'origine algaire. Ceci pourrait traduire pour ces deux échantillons la présence d'un léger apport détritique.

TABLEAU 7.7:  
ANALYSE ELEMENTAIRE ET PYROLYSE ROCK EVAL. RAPPORT H/C ET O/C. INDEX D'HYDROGENE (IH) ET INDEX D'OXYGENE (IO) DANS LE RESIDU STABLE. LAC DE NEUCHATEL.

ECH	RESIDU STABLE			
	IH	H/C	IO	O/C
P3-2	349	1.04	80	0.27
P8-1	548	1.29	91	0.25
P9-1	663	1.36	15	0.27
P15-1	412	1.16	112	0.30
P23-1	528	1.30	94	0.26

### 7.8 ANALYSE ELEMENTAIRE DES ACIDES HUMIQUES DE LA SERIE C [TABLEAU 7.8]

De ces carottes, extraites par la méthode de Kononova, on peut tirer quelques renseignements.

## ANALYSE ELEMENTAIRE

- pas de variation des rapports H/C, N/C, O/C et S/C avec  
l'enfouissement dans le sédiment

TABLEAU 7.8:  
RAPPORTS ATOMIQUES H/C, N/C, O/C ET S/C DES ACIDES HUMIQUES.

! ECH. !	H/C	N/C	O/C	S/C
! C1-1 !	1.18	0.059	0.54	0.008
! C1-2 !	1.09	0.058	0.43	0.006
! C1-3 !	1.07	0.053	0.42	0.007
! C1-4 !	1.03	0.057	0.44	0.005
! C1-5 !	1.05	0.048	0.41	0.008
! C1-6 !	1.01	0.054	0.41	0.007
! C1-7 !	1.02	0.053	0.39	0.010
! C1-8 !	1.06	0.056	0.40	0.006
! C1-9 !	0.98	0.047	0.38	0.006
! C1-10 !	1.06	0.056	0.36	0.007
! C2-1 !	1.47	0.086	0.48	0.010
! C2-2 !	1.36	0.083	0.38	0.007
! C2-3 !	1.41	0.076	0.42	0.008
! C2-4 !	1.37	0.090	0.40	0.010
! C2-5 !	1.36	0.087	0.41	0.008
! C2-6 !	1.26	0.078	0.40	0.012
! C2-7 !	1.21	0.075	0.43	0.006
! C2-8 !	1.24	0.077	0.41	0.010
! C2-9 !	1.37	0.080	0.47	0.012
! C2-10 !	1.12	0.069	0.44	0.007
! C3-1 !	1.34	0.088	0.39	0.006
! C3-2 !	1.32	0.076	0.38	0.011
! C3-3 !	1.46	0.081	0.39	0.009
! C3-4 !	1.46	0.071	0.38	0.013
! C3-5 !	1.40	0.071	0.40	0.010
! C3-6 !	1.32	0.061	0.38	0.010
! C3-7 !	1.34	0.087	0.47	0.016
! C3-8 !	1.36	0.085	0.40	0.012
! C3-9 !	1.36	0.085	0.43	0.012
! C6-1 !	1.36	0.081	0.42	0.008
! C6-2 !	1.29	0.080	0.41	0.008
! C6-3 !	1.28	0.087	0.42	0.007
! C6-4 !	1.37	0.085	0.44	0.009
! C6-5 !	1.38	0.082	0.50	0.011
! C6-6 !	1.28	0.088	0.49	0.011
! C6-7 !	1.31	0.081	0.47	0.010
! C6-8 !	1.33	0.060	0.52	0.013
! C6-9 !	1.34	0.068	0.53	0.011
! C6-10 !	1.32	0.082	0.44	0.011

- A part la carotte C1, dans laquelle on peut reconnaître une certaine contribution de matière organique d'origine détritique, (rapports H/C et N/C les plus faibles, les autres carottes montrent des caractéristiques similaires aux échantillons de la série P.

## 7.9 CONCLUSIONS

Le caractère autochtone de la matière organique des sédiments du lac de Neuchâtel (acides humiques, fulviques et résidu stable), est mis en évidence. Tous les échantillons se situent, selon les diagrammes H/C en fonction de O/C et N/C, dans la région des échantillons marins et lacustres à matière organique autochtone pris comme référence.

Les acides humiques avec des rapports H/C toujours plus élevés que 1.35 ont un caractère aliphatique (Debyser et al, 1978). Leur rapport N/C en dessus de 0.071 traduit l'abondance des composés protéiques (Huc, 1973).

Les acides fulviques sont bien plus pauvres en carbone et en azote et plus riches en oxygène que les acides humiques, ce qui est normal car ils doivent être plus riches en groupements -COOH pour rester en solution à  $\text{pH}=2$ .

Dans les diagrammes H/C en fonction de N/C et O/C, les résidus stables, sont (par rapport aux échantillons marins et lacustres de référence) d'origine autochtone.

## ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse Rock-Eval couplée avec l'analyse élémentaire à permis de confirmer l'origine autochtone, essentiellement algaire et aliphatique des résidus stables (Vandenbroucke, 1986)(Verheyen et al, 1984).

La méthode d'extraction joue un rôle important dans la valeur des rapports atomiques des acides humiques. Les rapports H/C et N/C sont abaissés dans les extraits effectués par la méthode de Kononova, soit à cause de la présence des acides humiques gris (plus riches en carbone et plus pauvres en hydrogène que les acides humiques bruns), dans ces extraits, soit par le fait qu'avec la soude extrait les acides humiques liés aux cation monovalents, cependant que le pyro+soude extrait aussi ceux liés aux cations bi et trivalents.

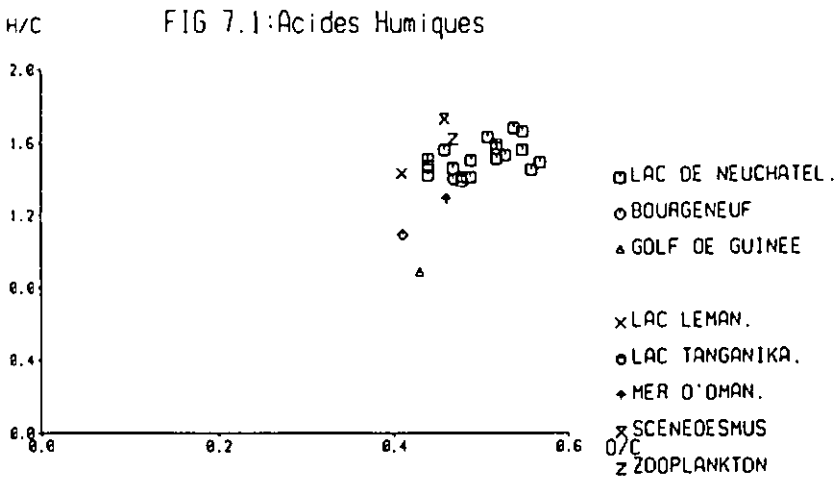


FIG 7.1: Diagramme H/C et O/C dans les acides humiques du lac de Neuchâtel. La comparaison avec les échantillons de référence montrent leur origine autochtone. Le rapport H/C des échantillons P9, P8 et P19 approchent celui du plancton pris comme référence.

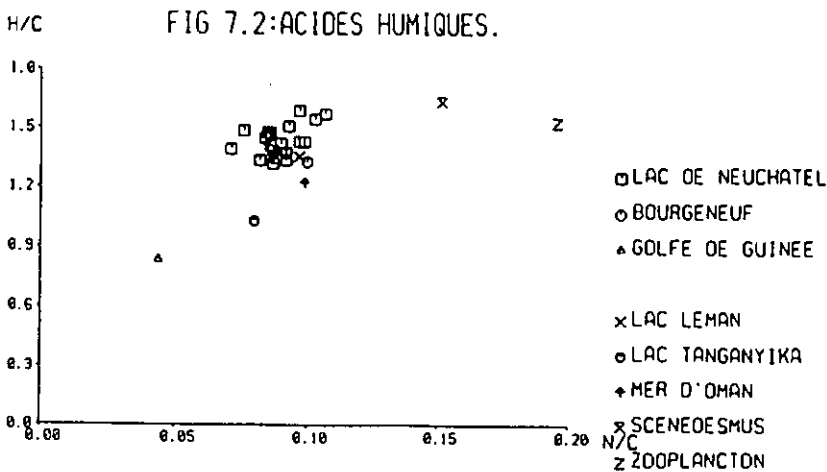


FIG 7.2: Diagramme H/C et N/C. Les acides humiques du lac de Neuchâtel se situent dans la région des acides humiques de référence d'origine marine et lacustre autochtone pris comme référence.

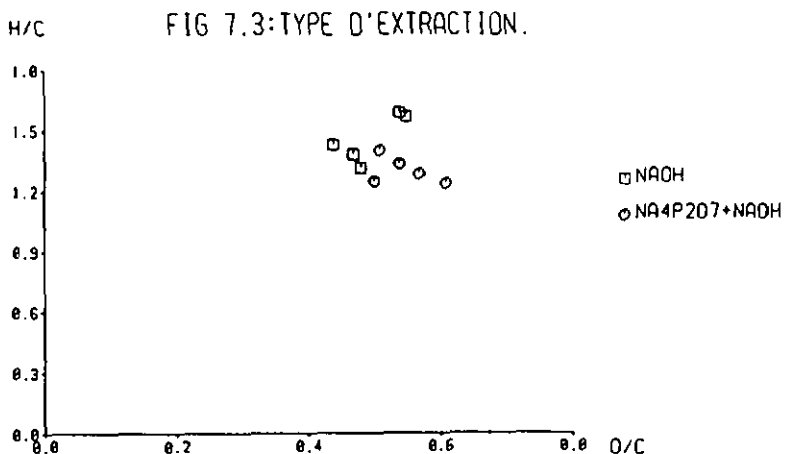


FIG 7.3: Influence du type d'extraction sur le rapport H/C et O/C. Pour les acides humiques extraits par la méthode de Kononova (pyro+soude), il y a une baisse du rapport H/C pour tous les échantillons, et une augmentation du rapport O/C sur quatre des cinq échantillons étudiés.

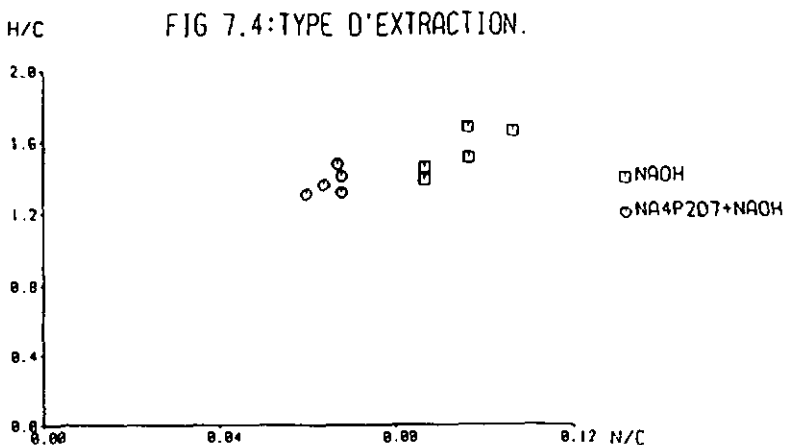


FIG 7.4: Baisse du rapport H/C et N/C pour les acides humiques extraits par la méthode de Kononova.

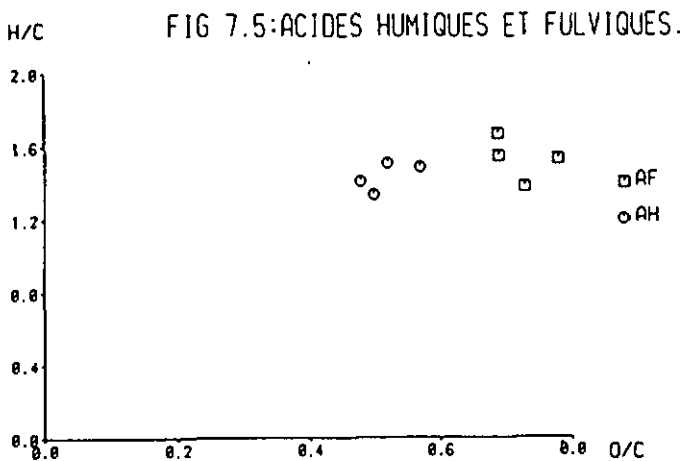


FIG 7.5: Diagramme H/C et O/C des acides humiques et fulviques. Le rapport O/C beaucoup plus élevé pour les acides fulviques traduit leur plus grande richesse en groupements oxygénés.

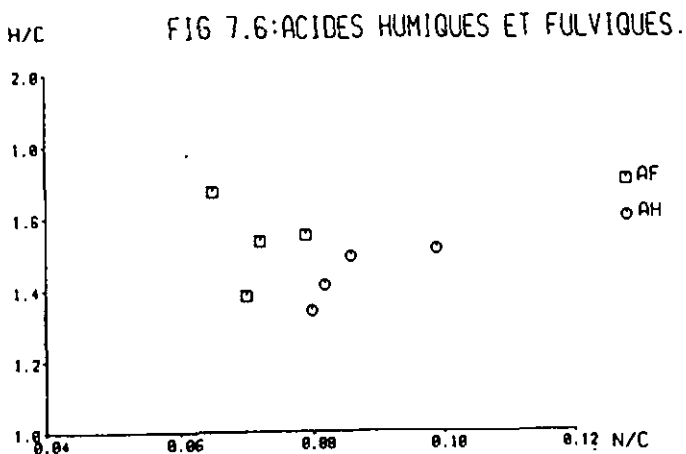


FIG 7.6: Les acides humiques sont plus riches en azote que les acides fulviques. Le rapport N/C le prouve.

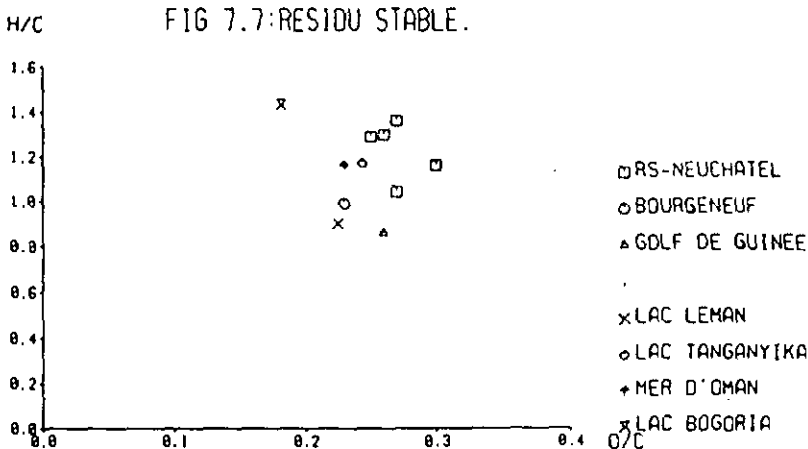


FIG 7.7: Diagramme H/C et O/C pour le résidu stable. Par rapport aux échantillons d'origine marine et lacustre de référence, les résidus stables des sédiments du lac de Neuchâtel ont une origine autochtone.

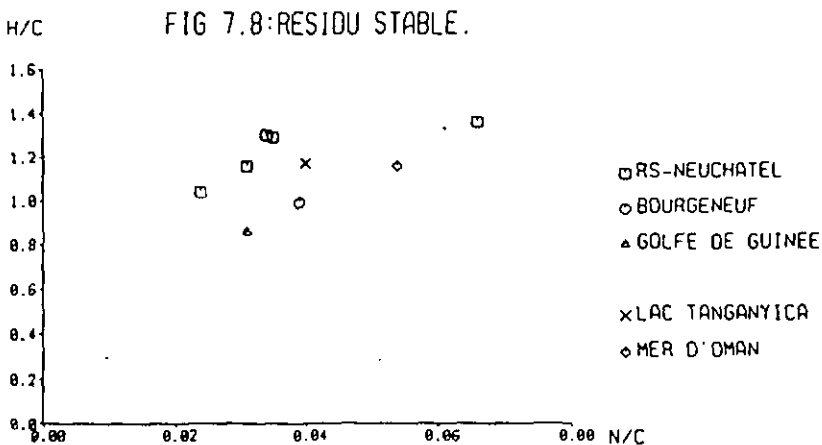


FIG 7.8: Rapports H/C et N/C pour les résidus stables du lac de Neuchâtel. Ils sont comparables aux échantillons de référence d'origine marine et lacustre autochtone.

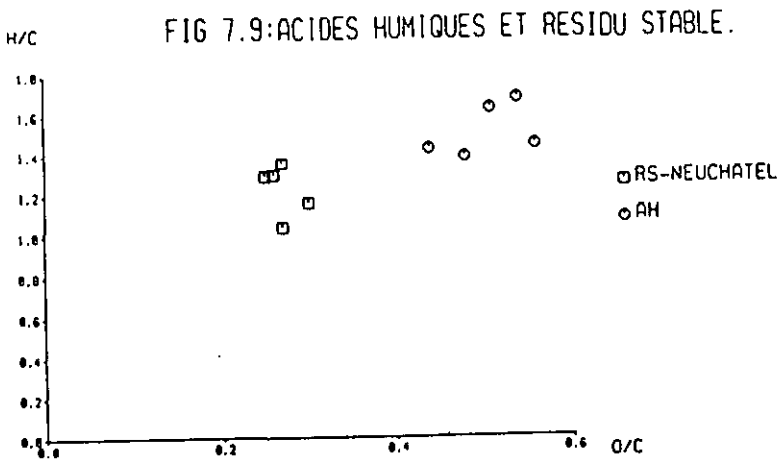


FIG 7.9: Baisse du rapport H/C et O/C lors du passage des acides humiques au résidu stable.

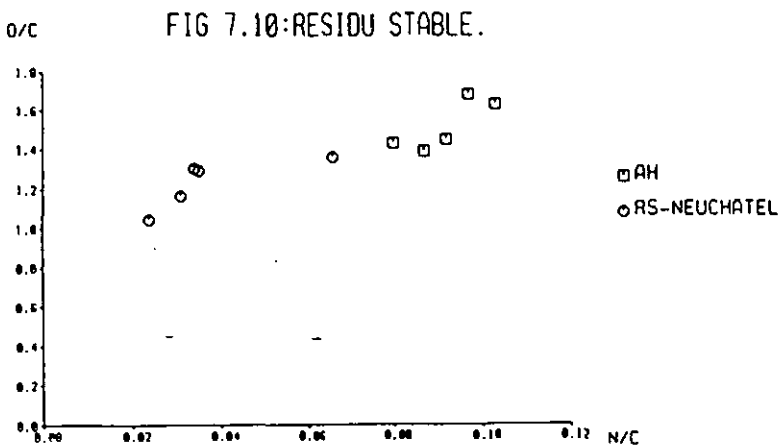


FIG 7.10: Baisse du rapport H/C et N/C lors du passage des acides humiques au résidu stable.

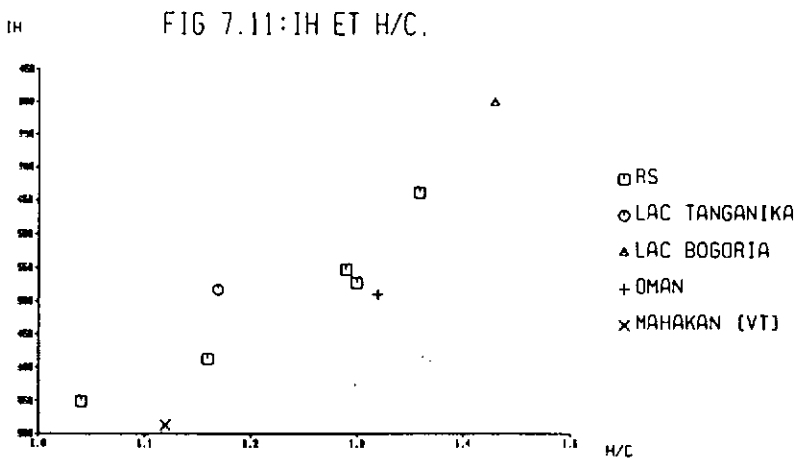


FIG 7.11: Bonne corrélation entre l'index d'hydrogène et le rapport atomique H/C des résidus stables. ( $R=0,96$ )

## CHAPITRE 8

### ANALYSE RMN

#### 8.1 INTRODUCTION

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN), est basée sur le fait que le noyau d'un atome tourne autour de son axe, c'est - à - dire qu'il a un moment angulaire et se comporte comme un dipôle aimanté.

Le moment angulaire est donné par:  $\mu = [h/2\pi][I(I+1)]^{1/2}$ , où h est la constante de Planck et I le nombre de spin.

Le nombre de spin peut avoir les valeurs suivantes:  $0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$  et dépend du noyau de l'atome en question: il est nul pour les noyaux ayant un nombre de masse et un nombre de charge pairs, comme He ou C, égal à  $1/2$  pour les noyaux à nombre de masse impair, comme  $1H, 13C, 15N$ .

Si un noyau est placé dans un champ magnétique  $H_0$ , il peut prendre  $2I+1$  orientations par rapport à la direction du champ. Pour l'hydrogène  $1H$  ( $I=1/2$ ), il peut prendre

$[(2I+1)=2]$  deux orientations possibles. Chaque orientation à un niveau d'énergie différent et il est possible de provoquer la transition entre chaque état d'énergie en utilisant une radiation électromagnétique dont le champ magnétique est perpendiculaire au champ  $H_0$  et dont la fréquence est:  $\nu = \gamma(H/2\pi)$ , où  $(\gamma)$  est le moment gyromagnétique, caractéristique de chaque type de noyau.

Les différentes fréquences de résonance (maximum de nombre de noyaux passant à l'état d'énergie supérieur, soit  $I=-1/2$ ) sont caractéristiques de l'environnement électromagnétique des noyaux et permettent donc de caractériser les liaisons chimiques contractées par ces noyaux.

Il y a deux façons de mettre le noyau en résonance. Soit on maintient le champ magnétique  $H_0$  constant et on fait varier la fréquence  $\nu$  du champ électromagnétique (ou vice-versa) jusqu'à ce qu'on observe une résonance.

L'autre méthode consiste à exciter tous les noyaux par une impulsion très rapide du champ électromagnétique, produisant un ensemble de fréquences et à utiliser la transformée de Fourier des signaux des noyaux en fonction du temps pour enregistrer le spectre en fréquence.

C'est cette dernière méthode qui a été utilisée car elle permet d'obtenir de spectres de meilleure qualité, les impulsions pouvant être répétées un grand nombre de fois, et les spectres accumulés de manière à augmenter le rapport signal/bruit (Wilson, 1981).

Les fréquences de résonance sont généralement transformées

en déplacements chimiques par rapport à un étalon qui est le tetraméthylsilane (TMS), et exprimés en ppm.

$$[\delta = \{(\nu_{\text{éch.}} - \nu_{\text{TMS}}) / \nu_{\text{TMS}}\} \cdot 10^6]$$

## 8.2 ANALYSE RMN DES ACIDES HUMIQUES, FULVIQUES ET DES TOURBES.

Plusieurs spectres ont été effectués sur des acides humiques et fulviques du lac, et sur des acides humiques de tourbes du Bois des Lattes.

Les spectres peuvent être divisés en trois régions: la région 0.5 à 2.5 ppm caractérise les protons aliphatiques, celle entre 3 et 4.7 caractérise les protons en position ( $\alpha$ ) d'un oxygène, par exemple sur les fonctions méthoxyl, ester, alcool et éther, la région entre 5 et 6 ppm les oléfines et la région 6.4 à 8.5 les protons aromatiques.

Pour la région 0 à 2.5 ppm, celle des protons aliphatiques. Le signal à 0.9 ppm est dû à la résonnance des groupements méthyle -CH<sub>3</sub>; le pic à 1.3 ppm, aux protons des groupements méthylène (CH<sub>2</sub>) linéaire (chaines carbonées), et celui à 1.6 aux groupements méthylène cyclique (polysaccharides). Le spectre des acides fulviques (AF) et Humiques (AH) montre toujours une plus large proportion de protons dues aux groupements méthylène qu'aux groupements méthyle. Ceci

## ANALYSE RMN

pourrait être le signe de la présence de longues chaînes aliphatiques. La présence du pic à 2ppm est dû aux protons attachés aux carbones des fonctions carboxyle.

Les protons des carbones des liaisons ether et alcool entrent en résonance entre 3-4.5ppm. Ce pic est très important dans tous les échantillons et surtout dans les acides fulviques (P3-1). Ishiwatari (1972) ainsi que Stuermer et Payne (1976) ont cité les hydrates de carbone (surtout des acides uroniques) comme étant parmi les principaux composés des acides fulviques. Ce pic à 3,7 pourrait être dû à leur présence.

La grand pic observé à 5ppm est dû aux traces d'hydrogène du solvant utilisé pour dissoudre les acides humiques (D2O+NaOD), qui n'est jamais deutéré à 100%.

Entre 6 et 8.5ppm on observe les protons aromatiques.

Dans nos spectres ces protons contribuent de 3 à 11% de la totalité des protons ce qui confirme l'origine autochtone de nos acides humiques. En effet les acides humiques d'origine terrestre contiennent beaucoup plus de composés aromatiques (17-35%) dûs à la présence de lignine dans les végétaux supérieurs (Hatcher, 1980).

### 8.3 ANALYSE QUANTITATIVE

De l'analyse (semi) quantitative a été effectué sur nos spectres en intgrant les surfaces des pics et en les normant

## ANALYSE RMN

à 100%. Les résultats sont résumés dans le tableau 7.1.

TABLEAU 7.1:  
ESTIMATION DES TYPES D'HYDROGENE DANS LES ECHANTILLONS EXTRAITS.  
(Le surface de pics a été intégré et normé a 100%).

ECH.	composé	aliphatique% 0.5-2.5ppm	carbone(a) oxygène% 3-4.7ppm	aromatique% 6.4-8.5ppm
P1-1	AH	58.7	35.2	6.1
P2-1	AF	35.7	63.3	1.0
P2-1	AH	65.9	31.2	2.9
P3-1	AF	35.3	64.4	0.3
P3-1	AH	62.0	27.1	10.9
P3-2	AH	58.0	30.8	11.2
P3-3	AH	61.2	33.0	5.8
P3-4	AH	59.8	34.4	5.8
P4-1	AH	69.0	25.2	5.8
P6-1	AH	62.9	31.1	6.0
P8-1	AH	53.2	46.8	0
P8-2	AH	68.2	30.1	1.7
P9-1	AH	57.7	39.4	2.9
P14-1	AH	75.9	21.7	2.5
P15-1	AH	70.0	21.8	8.2
P15-1K	AH	69.4	21.7	8.9
P18-1	AH	70.3	23.6	6.1
P18-1K	AH	68.2	22.2	4.6
P19-1	AH	63.6	33.1	3.3
P20-1K	AH	68.7	28.5	2.8
1176T	AH	48.1	24.0	27.9
1177T	AH	33.4	35.9	30.8

## 8.4 RESUME

Pour les composés humiques du lac, les faits qui ressortent de l'analyse RMN sont les suivants:

- L'abondance des composés aliphatiques dans les acides

## ANALYSE RMN

humiques (53-76%). Elle semble être beaucoup plus faible dans les acides fulviques (P3 et P2 35%).

- Le pic à 2ppm, témoin de la présence des protons attachés aux carbones des fonctions carboxyle.

- Le pic entre 3-4.5 ppm, surtout dans les acides fulviques (P3 et P2 64%). Les acides uroniques pourraient être les principaux responsables (Iechiwatari, 1972).

- La presque absence de protons aromatiques (0-11%), dans les acides humiques et fulviques, contrairement aux tourbes (28-31%) [Tableau 7.1, et spectres RMN].

La région aromatique (6-8.5ppm) rend parfaitement compte de l'origine de la matière organique. Le phytoplancton, principal producteur de la matière organique lacustre est très riche en lipides, protéines et sucres, contrairement aux végétaux terrestres riches en lignine. La lignine surtout contribue à la richesse des protons aromatiques des sédiments d'origine allochtone.

8.5 CONCLUSIONS.

Plusieurs résultats intéressants ressortent de cette analyse:

1- Comparaison des acides fulviques et humiques:(P2-1 et P3-1)

Les acides fulviques sont plus pauvres en chaînes aliphatiques et ne contiennent pratiquement pas de protons aromatiques; ils sont très riches en oxygène simplement lié.

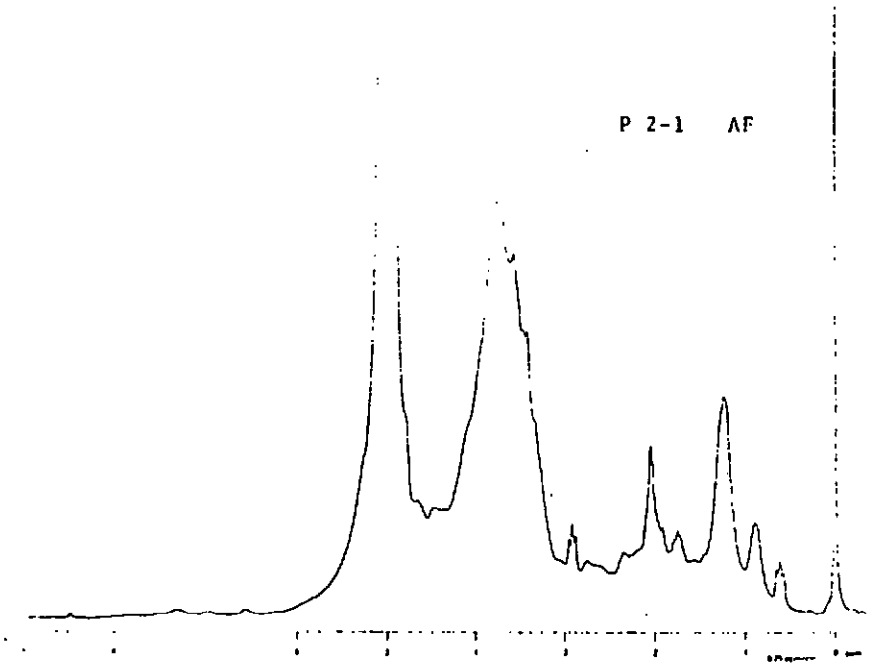
2- Comparaison acides humiques du lac, acides humiques des tourbes.

Le rapport aliphatique/aromatique est d'environ 10 dans les premières, pour 1 dans les secondes.

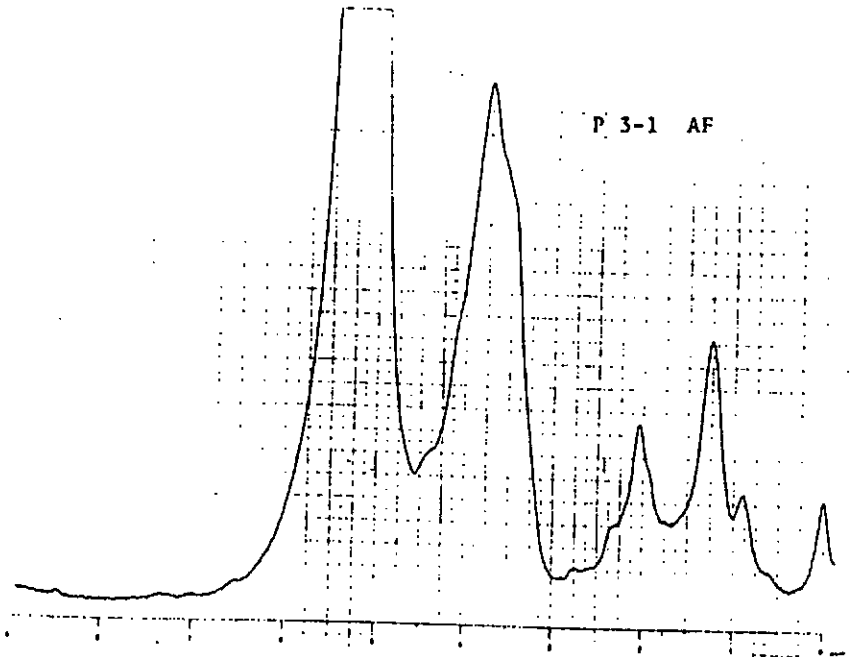
3- Comparaison entre la méthode d'extraction soude, et soude+pyro.

Alors que l'analyse élémentaire montrait des différences, l'analyse RMN n'en montre pas.

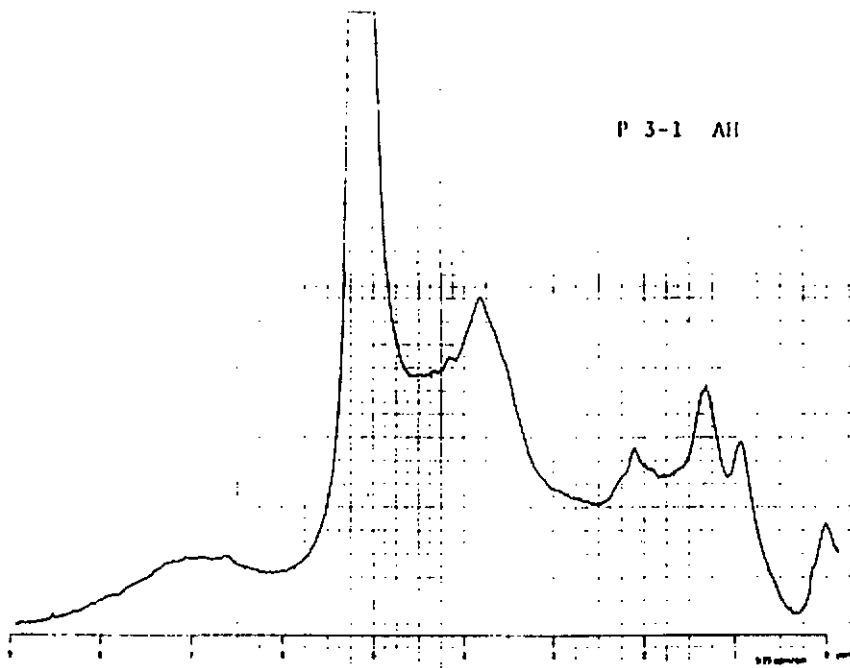
P 2-1 AF



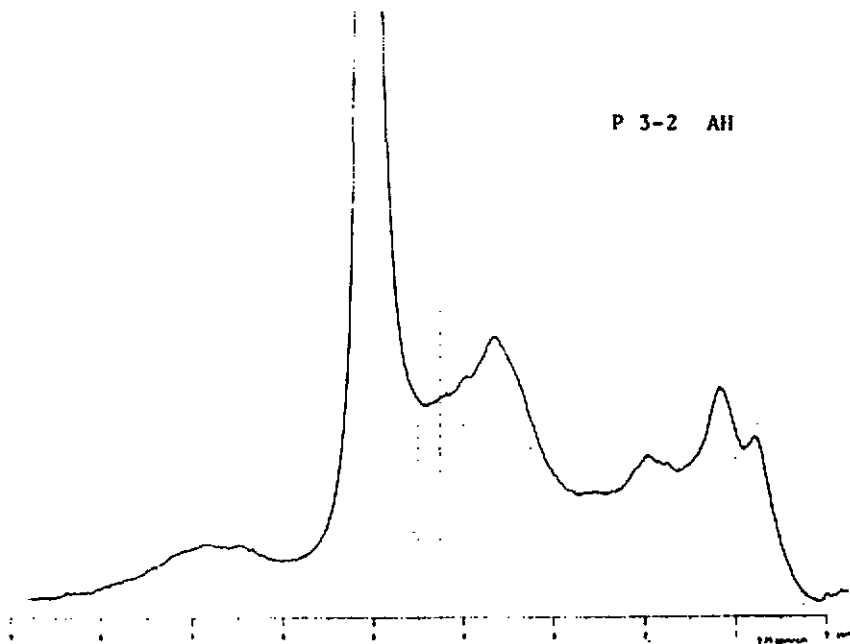
P 3-1 AF



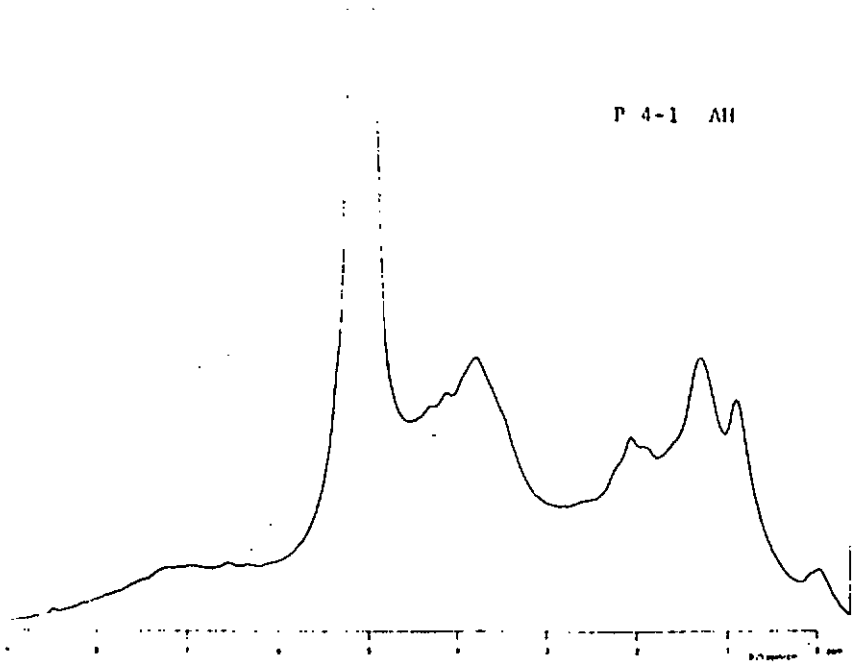
P 3-1 AH



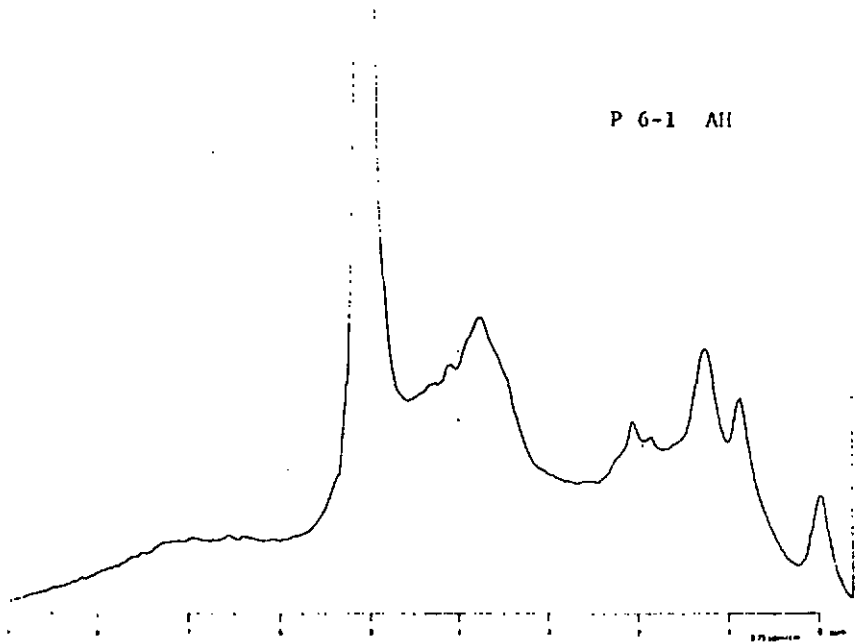
P 3-2 AH

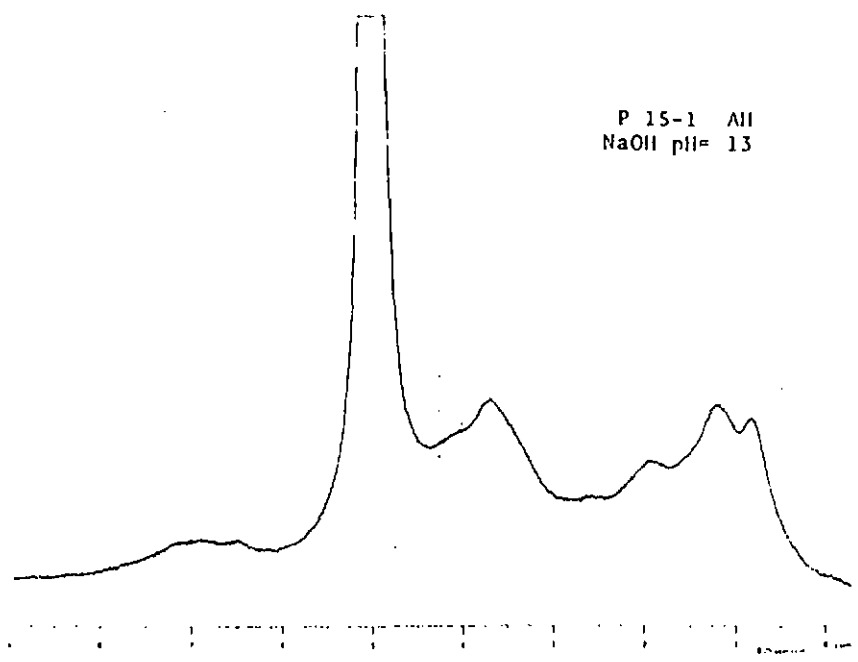
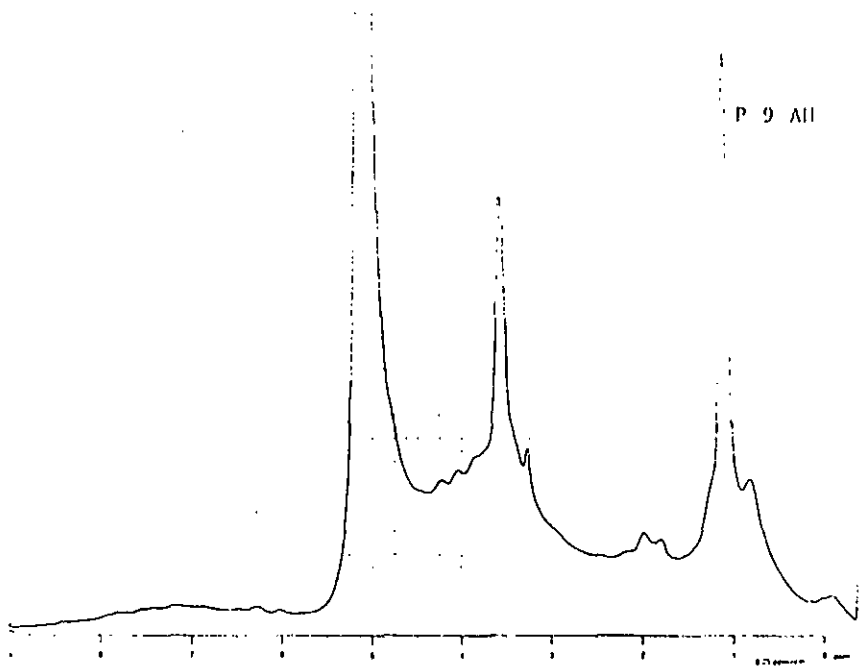


P 4-1 AH

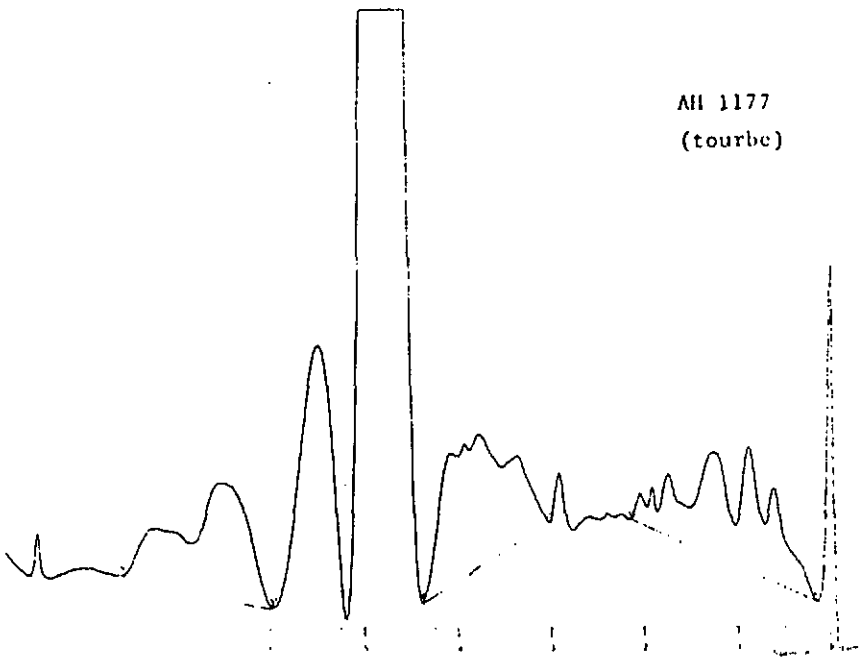


P 6-1 AH

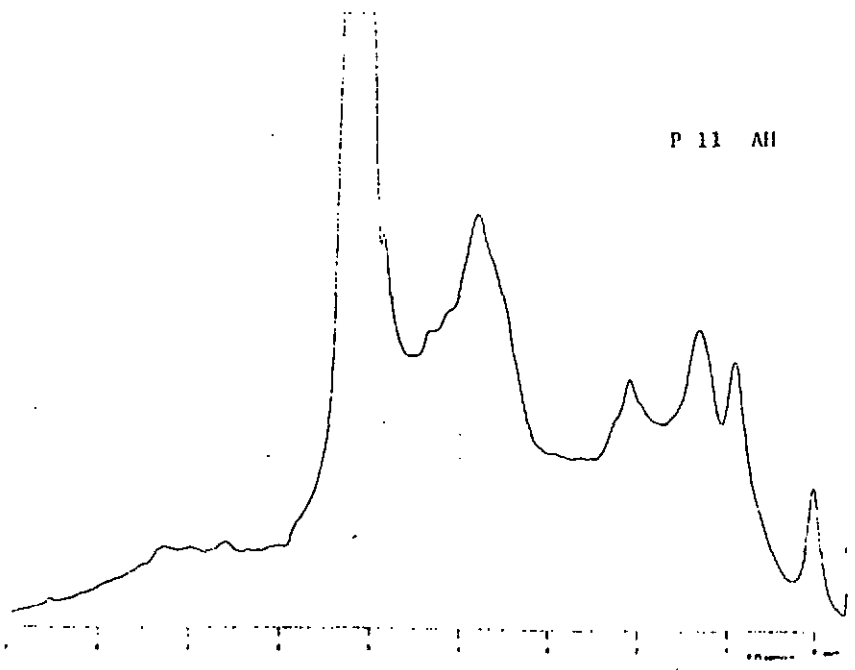


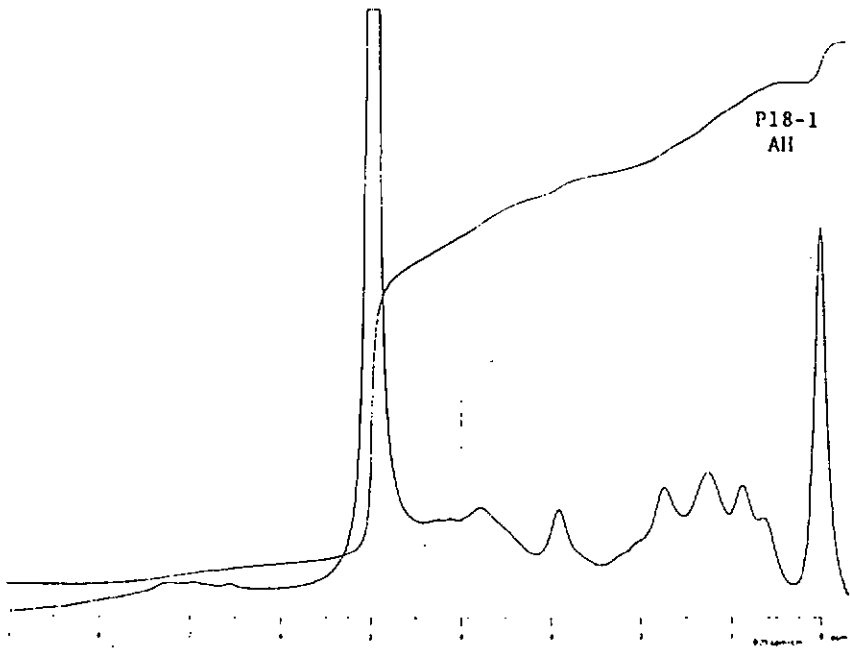
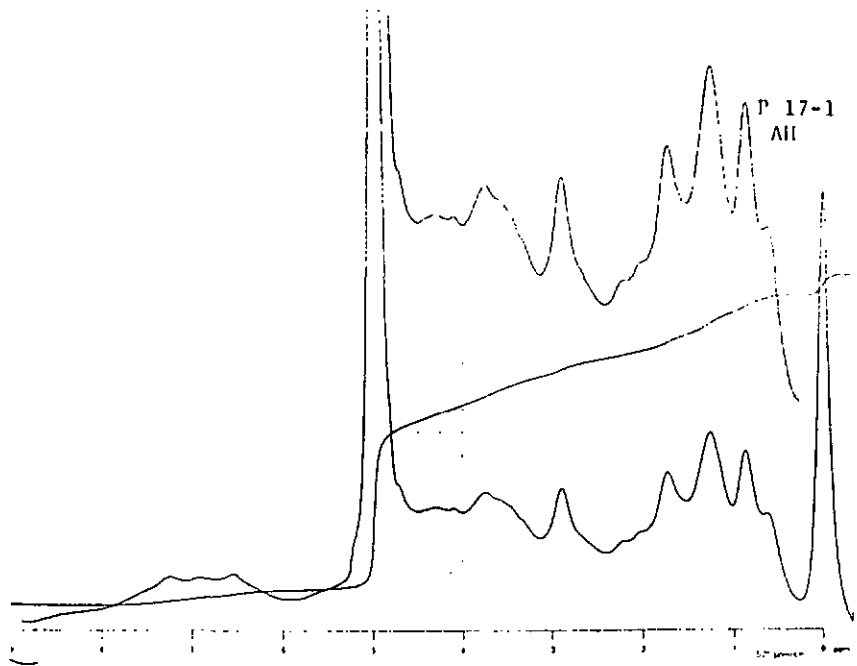


AH 1177  
(tourbe)



P 11 AH





chapitre 9  
CONCLUSION GENERALE

9.1 INFLUENCE DES CONDITIONS SEDIMENTOLOGIQUES DU LAC

La matière organique du lac de Neuchâtel présente une homogénéité tout à fait remarquable, tant en ce qui concerne les sédiments superficiels (éch P) que ceux obtenus jusqu'à 5 mètres d'enfouissement (éch C). Dès que la profondeur d'eau dépasse 30 mètres, et jusqu'à 135 mètres, les taux de carbone oscillent généralement entre 1 et 2%. La carotte C1 est une exception, non confirmée par les dragages voisins P2 et P3-2. Dans les carottes (serie C) on observe aucune variation avec l'enfouissement sédimentaire ce qui semble indiquer une absence d'activité bactérienne à l'intérieur du sédiment.

La position vis-à-vis des aires de sédimentation ne semble jouer un rôle qu'au niveau du plateau littoral, mais on ne dispose pas d'analyses de matière organique dans cette zone. Tous les échantillons de talus et de plaine sont très voisins. Quant à la Motte, où on n'a malheureusement que deux échantillons, dont un est très altéré, l'échantillon

## CONCLUSION GENERALE

non suspect (P9) a des caractéristiques très semblables à celles des autres échantillons; la seule différence porte sur le taux de carbone minéral.

### 9.2 NATURE DE LA MATIERE ORGANIQUE

Toutes les analyses confirment l'origine essentiellement autochtone de la matière organique (algues). On peut cependant reconnaître dans F3 et F15 une contribution détritique observable surtout par la pyrolyse Rock-Eval, et l'analyse élémentaire du résidu stable, ainsi qu'en RMN par une légère baisse du caractère aliphatique des acides humiques.

Cette matière organique est semblable à celle d'autres sédiments de référence marins et lacustres et se caractérise par une aliphaticité élevée, une teneur en azote et en groupements osidiques élevée et un fort index d'hydrogène.

chapitre 10

BIBLIOGRAPHIE

Bapst,A. et Kübler,B.-(1987). Evolution estivale de la turbidité dans le lac de Neuchâtel. Schweiz.Zeit.fur Hydrol.,Vol. 49,Fasc. 1.

Bapst,A,- (1987). Thèse en préparation.

Bremner,F.E.-(1955b). Nitrogen transformation during the biological decomposition of straw composted with inorganic nitrogen. J. Agric. Sci., Vol. 45.

Cranweel,S.-(1976). Organic geochemistry of lake sediments. In. J.O.Nriagu, ed., Environmental Biogeochemistry, vol. 1, Ann Arbor Science, pp 75-89.

Debyser,Y.,Oastillung,M. et Gadel,F.-(1977). Organic geochemistry of marine and lacustrine recent sediments. VIIIth Inter.Congress.Organic Geochemistry Moscow.

Debyser,Y. et Gadel,F.-(1977). Etude géochimique des composés humiques et des kérogènes. Géochimie organique des sédiments marins profonds. Orgon I, Mer de Norvège, C.N.R.S., Paris, 247-268.

Debyser, Y et Gadel,F.-(1978). Etude géochimique des compésés humiques, des kérogènes et de la fraction hydrolysable dans les sédiments. Géochimie organique des sédiments marins profonds. Orgon II. Atlantique, NE Brésil. C.N.R.S., Paris, 339-354.

Debyser,Y. et Gadel,F.-(1979). Géochimie des kérogènes dans les sédiments. Géochimie organique des sédiments

## BIBLIOGRAPHIE

marine profonds. Orgon III, Mauritsnie, Sénégal, Iles du Cap-Vert, C.N.R.S., Paris, 375-403.

Debyser, Y. et Gadel, F.-(1981). Géochimie des kérogènes dans les sédiments. Géochimie organique des sédiments marins profonds. Orgon IV, Golfe d'Aden, Mer d'Oman, C.N.R.S., Paris, 448-482.

Duchaufour, Ph et Jacquin, F.-(1966). Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. Bull. E.N.S.A. Nancy, VIII (1), 23-25.

Durand, B. et Nicis, G.-(1980). Procedures for Kerogen isolation, in Kerogen, Ed. B.Durand, éditions Technip, Paris, pp 35-53.

Espitalié, E., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P. et Paulet, J. -(1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. Rev. Inst. Fr. Pét. 32, 23-43.

Espitalié, E., Makadi, K. et Trichet, J.-(1984). Role of mineral matrix during Kerogen pyrolysis 11th international Meeting on Organic Geochemistry. The Hague, September 12-16.

Flaig, W., Bentelspacher, H. et Rietz, E.-(1975). In soil components, voll. Ed. J.E.Gieseking, Springer-Verlag.

Gadel, F.-(1969). Etude des substances humiques des sédiments lagunaires et marins. Vie et Milieu, B, XX, 2-B, 221-256.

Gadel, F.-(1980). Géochimie des composés humiques dans les dépôts superficiels. Colloques internationaux du C.N.R.S., No 293, Biogéochimie de la matière organique à l'interface eau-sédiment marin.

Gouleau, D.-(1975)- Les premiers stades de la sédimentation sur les vasières littorales. Thèse de Doctorat Sciences. Université de Nantes.

Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesel, L.A. et Tokar, J.M.-(1983).

## BIBLIOGRAPHIE

The structure of marine fulvic and humic acids. Marine chemistry, 12, 119-132. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Hatcher, P.G.-(1980). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR of marine humic acids. Organic geochemistry, vol. 2, pp 77-85, Pergamon Press Ltd.

Herbin, J.P. et Deroo, G.-(1979). Sédimentation de rift. Géochimie organique dans le forage DSDP de la mer Rouge et du golfe d' Aden. Publ. interne Inst. Fr. Pétr., réf. 23597.

Huc, A.-(1973). Contribution à l'étude de l'humus marin et de ces relations avec les kérogènes. Thèse de doctorat Ingé. Université de Nancy.

Ishiwatari, R.-(1972). Chemical nature of sedimentary humic acids. Proc. Int. Meet. Humic Substances. Pudoc, Wageningen, 87-107.

Jocteur-Monrozier, L. et Jeanson, P.-(1979). Etude de la répartition de l'azote dans les sédiments, Géochimie organique des sédiments marins profonds, Orgon III, Mauritanie, Sénégal, îles du Cap Vert, CNRS, Paris, pp 405-422.

Klingebiel, A.-(1975). Etudes stratigraphique, sédimentologique et géochimique de sédiments carottés dans le Golfe de Guinée au cours de la campagne Benin. Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine, 17, 101-232.

Kononova, M.-(1966). Soil organic matter. Pergamon Press second edition.

Kübler, B., Béatrix, M.A. et Faugel, P.H.-(1979). Répartition de quelques éléments dans les sédiments de surface du lac de Neuchâtel, modèle sédimentologique et géochimique. Bulletin de la société neuchâteloise des sciences naturelles, t 102.

Kübler, B. et Beck, C.J.-(1985). Analyse par diffractométrie automatique APD Philips d'acides Humiques isolés de carottes du lac de Neuchâtel, pour le contrôle de l'efficacité des méthodes d'extraction. Cahiers de l'institut de géologie. Etude 277.

## BIBLIOGRAPHIE

Kumada, K.-(1965). Studies on the color of humic substances. Part I. On the concepts of humic substances and humification. *Soil Sci. Plant Nutrition* 11, 151-156.

Otsuki, A et Hanya, T.-(1967). Some precursors of humic acid in recent lake sediment suggested by infrared spectra. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 31, 1505-1515.

Pichaud, G.-(1979). Etudes comparatives par pyrolyse de différentes fractions de la matière organique de sédiments DSDP (Atlantique, mer Rouge, golfe d'Aden. Publ. interne Inst. Fr. Pétr., réf. 27203.

Portner, C.-(1951). La formation du sédiment calcaire du lac de Neuchâtel. Thèse Sc., Université de Neuchâtel. Bâle (Birkhauser), 94 pp.

Scheffer, F.-(1954). Neuere Erkenntnisse in der Humusforschung. *Transact. 5th Intern. Congr. of Soil Science.*, Vol. 1, Leopoldville.

Schnitzer, M. et Desjardins, J.G.-(1962). Molecular and equivalent weights of the organic matter of a podzol. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, pp 362-365.

Schnitzer, M et Khan, S.-(1972). Humic substances in the environment. Ed. Marcel Dekker, inc, New York, 327p.

Schnitzer, M.-(1979). The chemistry of humic substances. In J.O. Nriagu, ed., *Environmental Biogeochemistry*, vol. 1, Ann. Arbor Science, pp 89-107.

Sollberger, H.-(1974). Le lac de Neuchâtel. Ses eaux, ses sédiments, ses courants sous lacustres. Thèse Sc., Université de Neuchâtel.

Stuermer, D.H. et Payne, J.R.-(1976). Investigation of seawater and terrestrial humic substances with carbon 13 and proton nuclear magnetic resonance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40. pp 1109-1114.

Tissot, B.P. et Welte, D.H.-(1978). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York.

## BIBLIOGRAPHIE

Vandenbroucke, M. et Behar, F.-(1986). Geochemical Characterisation of the organic matter from some recent sediments by a new pyrolysis technique. Institut Français du Pétrole.

Van Krevlen, D.W.-(1961). Coal. Elsevier Publ. Co. Ed.

Verheyen, T.V., Johns, R.B. et Espitalié, J.-(1984). An evaluation of Rock-Eval pyrolysis for the study of Australian coals including their Kerogen and humic acids fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, Pergamon Press Ltd, pp 63-70.

Wilson, M.A.-(1981).- Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter. *Journal of Soil Science*, 32, 167-186.

Wilson, M.A., Gillam, A.H. et Collin, P.H.J.-(1983). Analysis of the structure of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance. *Chemical geology*, 40, 187-201, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

## ANNEXE 1: SPÉCIFICATION DES CARBONATES

ECH	PROF	CHIN	MO	RI	PO4	SiO2	CA	MG	SR	NO	FE	K	AL	BALANCE
P1-1	9	7.10	.77	32.68	.1278	.4611	25.54	.4377	.0239	.0268	.4576	.0284	.1890	100.88
P2-1	34	8.30	1.26	29.14	.1372	.5230	26.23	.4458	.0244	.0280	.6241	.0341	.2377	100.31
P2-2	34	7.90	.99	27.51	.1134	.6033	27.00	.4656	.0231	.0296	.7331	.0414	.2873	100.93
P2-3	34	7.80	.85	29.86	.1017	.5000	26.44	.4663	.0220	.0300	.6258	.0368	.2579	101.18
P4-1	90	7.60	1.71	29.62	.1552	.5430	26.10	.3993	.0269	.0308	.6788	.0359	.2496	99.39
P4-2	90	7.40	1.00	28.36	.1417	.4530	26.20	.4375	.0249	.0344	.8353	.0350	.2704	98.88
P6-1	135	7.20	1.76	31.53	.1840	.5117	24.90	.3768	.0245	.0374	.6347	.0298	.1983	99.70
P8-1	85	6.40	1.44	30.42	.1702	.5261	25.97	.4169	.0271	.0298	.6452	.0314	.2482	101.21
P8-2	85	7.60	1.03	25.65	.1066	.5317	27.58	.4067	.0244	.0311	.7341	.0296	.2480	100.19
P8-3	85	6.60	.58	34.31	.0838	.3816	24.24	.4989	.0209	.0382	.9378	.0425	.3392	101.00
P8-4	85	7.20	.64	28.65	.0727	.4594	26.84	.3683	.0185	.0352	.5376	.0323	.2091	100.07
P10-1	50	8.20	.88	27.19	.0911	.4451	27.38	.3685	.0213	.0261	.5178	.0283	.1792	100.05
P11-1	120	7.70	1.27	26.58	.1714	.6986	27.28	.4385	.0220	.0564	.8172	.0428	.2990	100.16
P11-2	120	7.40	1.00	28.35	.1374	.5768	26.54	.3583	.0202	.0464	.5972	.0320	.2198	98.79
P11-3	120	7.30	.95	27.39	.1238	.7009	26.59	.4293	.0190	.0401	.6889	.0376	.2796	98.68
P12-1	58	7.40	.85	31.10	.1125	.4304	25.54	.3088	.0224	.0277	.4662	.0231	.1694	99.04
P12-2	58	9.40	.56	21.31	.0855	.5680	29.92	.3578	.0218	.0370	.6262	.0346	.2485	100.88
P13-1	48	8.10	.93	22.41	.1096	.5356	28.85	.3587	.0218	.0371	.6278	.0349	.2491	99.69
P13-2	48	6.50	.52	29.13	.0857	.6451	26.46	.3789	.0172	.0529	.7876	.0460	.2991	100.83
P13-3	48	7.10	.53	32.48	.0837	.8421	24.44	.4285	.0156	.0541	.9865	.0520	.3886	100.33
P14-1	57	8.00	1.27	20.39	.1326	.4078	29.99	.2991	.0244	.0292	.4587	.0251	.1595	93.75
P15-1	35	5.80	1.93	41.00	.1302	.5343	20.63	.6362	.0215	.0309	1.1829	.0413	.2142	100.67
P16-1	60	6.58	1.53	37.43	.1718	.7396	22.21	.5279	.0221	.0315	.9463	.0392	.3586	100.61
P16-2	60	6.15	2.05	41.57	.1586	.8894	21.13	.5786	.0194	.0403	1.0076	.0473	.3691	103.02
P16-3	60	6.22	1.60	40.82	.2074	.8093	20.85	.6053	.0186	.0440	1.0916	.0477	.3969	101.51
P17-1	120	7.99	1.26	29.49	.1626	.8090	26.32	.4065	.0200	.0472	.7832	.0352	.2677	101.72
P17-2	120	7.10	1.07	34.43	.1475	.7849	23.99	.4667	.0179	.0518	.8440	.0483	.2979	101.03
P17-3	120	6.57	.69	40.65	.1596	.8236	21.41	.5169	.0163	.0588	.9146	.0472	.3479	100.96
P18-1	90	6.56	2.00	37.34	.1161	.7673	22.35	.5059	.0217	.0401	1.0614	.0505	.3769	101.68
P18-2	90	6.23	1.39	39.97	.1152	.8556	21.62	.5385	.0195	.0452	.9573	.0427	.3490	101.60
P18-3	90	6.23	1.24	42.24	.2487	.7476	20.90	.5593	.0185	.0479	.9988	.0480	.3795	102.31
P19-1	60	6.83	1.57	35.86	.1523	.7341	23.55	.7440	.0204	.0430	.8234	.0559	.2976	101.41
P19-2	60	6.82	.93	36.09	.1816	.8345	22.63	.5557	.0186	.0490	1.0419	.0487	.3870	100.30
P19-3	60	5.39	.76	42.47	.1041	.7716	20.59	.5157	.0175	.0511	.8133	.0397	.3074	100.18
P20-1	135	7.76	1.26	28.75	.1195	.6886	26.58	.3472	.0206	.0458	.6746	.0347	.2183	100.76
P21-1	120	7.00	1.07	29.05	.1059	.4845	25.15	.3084	.0206	.0431	.6058	.0329	.1990	96.82
P21-2	120	7.86	.71	27.98	.1378	.7048	26.35	.4093	.0179	.0491	.7787	.0415	.2695	99.61
P22-1	120	8.51	1.37	21.25	.1287	.4926	28.81	.2883	.0224	.0388	.5965	.0264	.1889	98.45
P22-2	120	8.58	.76	22.92	.1008	.6634	29.48	.3575	.0201	.0468	.7051	.0372	.2384	
P23-1	135	7.64	1.56	28.66	.1324	.5816	26.55	.3585	.0258	.0435	.7568	.0352	.2290	101.19
P23-2	135	8.45	1.02	22.93	.1813	.4604	28.62	.4090	.0208	.0399	.9178	.0435	.2893	100.72
P23-3	135	7.93	.82	27.69	.2178	.6172	26.99	.4069	.0196	.0409	.7046	.0374	.2382	100.72

## ANNEXE 2: SPECIFICATION DES CARBONATES

DCH	PROF	CHIM	MO	RI	PO4	STO2	CA	MG	SR	NI	FE	K	AL	BALANCE
P10-1	50	8.20	.88	27.19	.0911	.4451	27.38	3.685	.0213	.0161	.5128	.0283	.1791	100.03
P11-1	120	7.70	1.27	26.58	.1714	.6996	27.28	4.385	.0220	.0564	.6171	.0428	.2990	100.16
P11-2	120	7.40	1.00	28.35	.1374	.5768	26.54	3.583	.0202	.0464	.5972	.0320	.2100	98.79
P11-3	120	7.30	.85	27.39	.1238	.7009	26.59	4.293	.0190	.0401	.6889	.0376	.2796	98.68
P12-1	58	7.40	.85	31.10	.1126	.4304	25.54	3.088	.0224	.0277	.4682	.0231	.1694	99.04
P12-2	58	9.40	.56	21.31	.0855	.5680	28.92	3.578	.0218	.0370	.6262	.0348	.2485	100.88
P13-1	48	8.10	.93	22.41	.1096	.5356	28.85	3.587	.0218	.0371	.6278	.0349	.2491	99.69
P13-2	48	6.50	.52	29.13	.0857	.6451	26.46	3.789	.0172	.0529	.7876	.0460	.2991	100.83
P13-3	48	7.10	.53	32.48	.0837	.8421	14.44	4.285	.0156	.0541	.9865	.0520	.3886	100.33
P14-1	57	8.00	1.17	20.39	.1326	.4078	29.99	2.991	.0344	.0297	.4587	.0251	.1595	93.75
P17-1	110	7.99	1.26	28.49	.1626	.8090	28.32	4.065	.0200	.0472	.7832	.0352	.2677	101.72
P17-2	120	7.10	1.07	34.43	.1475	.7849	23.99	4.667	.0179	.0518	.8440	.0483	.2979	101.03
P17-3	120	6.57	.69	40.65	.1596	.8238	21.41	5.169	.0163	.0588	.9145	.0472	.3479	100.96
P20-1	135	7.78	1.26	28.75	.1195	.6886	26.58	3.472	.0206	.0456	.6746	.0347	.2183	100.76
P21-1	120	7.00	1.07	29.05	.1059	.4845	25.15	3.884	.0206	.0431	.6068	.0329	.1990	96.82
P21-2	120	7.86	.71	27.98	.1378	.7048	26.35	4.093	.0179	.0491	.7787	.0415	.2695	99.61
P22-1	120	8.51	1.37	21.25	.1287	.4926	28.83	2.883	.0224	.0388	.5965	.0284	.1889	98.45
P22-2	120	8.58	.76	22.92	.1088	.6634	29.48	3.575	.0201	.0408	.7031	.0372	.2384	

ANNEXE 3:  
TENEURS EN CARBONE MINERAL ET ORGANIQUE DANS LE SEDIMENT.  
TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE ACIDOSOLUBLE.

ECH. [M]	PROF. [H <sub>2</sub> O]	PROF. DANS SEDI. [CM]	% C.min	% C.org	%C.O.A.
P1-1	9	0-6	7.40	0.77	18.36
P1-2		6-15	6.12	0.78	
P2-1	34	0-10	8.30	1.26	
P2-2		10-16	7.90	0.99	
P2-3		16-25	7.80	0.85	
P3-1	60	0-10	5.62	0.98	
P3-2		10-20	7.61	1.76	
P3-3		20-30	7.34	1.10	
P3-4		30-39	7.19	0.74	
P6-1	135	0-16	7.28	1.76	
P6-2		16-25	7.51	1.74	
P7-1	10	0-15	11.10	0.48	60.45
P7-2		15-30	10.90	0.49	51.70
P7-3		30-39	10.70	0.48	55.03
P8-1	85	0-10	7.73	1.44	10.78
P8-2		10-20	7.67	1.03	16.62
P8-3		20-30	7.16	0.58	24.50
P8-4		30-39	8.21	0.64	26.85
P9-1	11	0-10	10.55	1.24	25.78
P10-1	50	0-15	7.93	0.88	18.39
P12-1	58	0-12	7.27	0.85	30.04
P12-2		12-21	8.44	0.56	
P13-1	48	0-10	8.44	0.93	20.31
P13-2		10-20	8.87	0.52	36.40
P13-3		20-29	7.81	0.53	29.15
P14-1	57	0-14	8.79	1.27	16.63
P14-2		14-23	8.78	0.63	
P15-1	35	0-15		1.93	7.58
P15-2		15-24		0.74	
P16-1	60	0-10	6.56	1.53	
P16-2		10-20	6.15	2.05	
P16-3		20-29	6.22	1.60	
P17-1	120	0-10	7.99	1.26	16.38
P17-2		10-20	7.10	1.07	15.58
P17-3		20-29	6.57	0.69	14.27
P18-1	90	0-15	6.56	2.00	8.35
P18-2		15-30	6.23	1.39	10.36
P18-3		30-39	6.23	1.24	14.69
P19-1	60	0-10	7.12	1.57	10.94
P19-2		10-20	6.82	0.93	17.55
P19-3		20-29	6.45	0.76	16.45
P20-1	135	0-15	7.41	1.26	14.56
P21-1	130	0-15	8.41	1.07	25.31
P21-2		15-24	7.86	0.71	
P22-1	120	0-20	8.80	1.37	26.25
P22-2		20-29	8.58	0.76	
P23-1	135	0-10	7.82	1.56	11.70
P23-2		10-20	8.22	1.02	19.10
P23-3		20-29	8.21	0.82	21.81

ANNEXE 4:  
 TAUX D'EXTRACTION DES COMPOSES HUMIQUES. RAPPORT AF/AH ET  
 TENEUR EN HUMINE.

ECH	%CH	%AH	%AF	AF/AH	%H
P1-1	13.31	5.11	8.20	1.6	68.33
P3-1	7.35	1.61	5.74	3.6	
P3-2	6.95	1.27	5.68	4.5	
P3-3	9.60	2.21	7.39	3.3	
P3-4	12.20	2.81	9.39	3.3	
P6-1	7.63	0.86	6.77	7.9	83.47
P7-1	19.91	5.78	14.13	2.4	19.64
P7-2	16.32	5.38	10.94	2.0	31.98
P7-3	15.34	4.62	10.72	2.3	29.63
P8-1	12.32	2.33	9.99	4.2	76.90
P8-2	11.33	2.20	9.13	4.1	72.05
P8-3	12.08	2.09	9.99	4.7	63.42
P8-4	14.10	2.85	11.25	3.9	59.05
P9-1	33.43	7.45	15.98	0.9	40.79
P10-1	13.30	3.88	9.42	2.4	68.31
P12-1	16.33	4.62	11.71	2.5	53.63
P13-1	15.63	3.95	11.68	2.9	64.06
P13-2	10.30	1.83	8.47	4.7	53.30
P13-3	9.04	1.46	7.58	5.1	61.81
P14-1	14.24	3.81	10.43	2.7	69.13
P15-1	7.51	1.06	6.45	6.1	84.91
P17-1	9.73	1.96	7.77	3.9	73.89
P17-2	7.27	1.11	6.16	5.5	77.15
P17-3	11.05	1.76	9.29	5.3	74.68
P18-1	15.95	7.11	8.84	1.2	75.70
P18-2	7.85	1.11	6.74	6.1	81.79
P18-3	9.31	1.69	7.62	4.5	76.00
P19-1	9.76	2.07	7.69	3.7	79.30
P19-2	11.39	2.85	8.54	3.0	71.06
P19-3	9.15	1.50	7.65	5.1	74.40
P20-1	8.89	0.84	8.05	9.6	76.55
P21-1	9.31	1.12	8.19	7.6	65.38
P22-1	9.15	1.10	8.05	7.3	64.60
P23-1	8.21	0.80	7.41	9.4	80.09
P23-2	9.93	1.29	8.64	6.6	70.07
P23-3	10.05	1.67	8.83	5.3	68.14

## ANNEXE 5:

TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE. INDEX D'HYDROGENE ET D'OXYGENE RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. TEMPERATURE DE PYROLYSE DANS LES SEDIMENTS BRUTS. SERIE C (C1).

ECH.	PROF. [H <sub>2</sub> O] [M]	PROF. DANS SEDI. [CM]	C.ORG.	INDEX IH	INDEX IO	TEMP. DU PIC [°C]
C1-1	31	0-50	0.66	103	400	422
C1-2		50-100	0.64	77	370	431
C1-3		100-150	0.59	78	369	424
C1-4		150-200	0.56	82	391	421
C1-5		200-250	0.57	67	395	413
C1-6		250-300	0.55	65	362	424
C1-7		300-350	0.52	71	410	421
C1-8		350-400	0.54	65	391	418
C1-9		400-450	0.56	70	380	423
C1-10		450-500	0.58	79	433	418

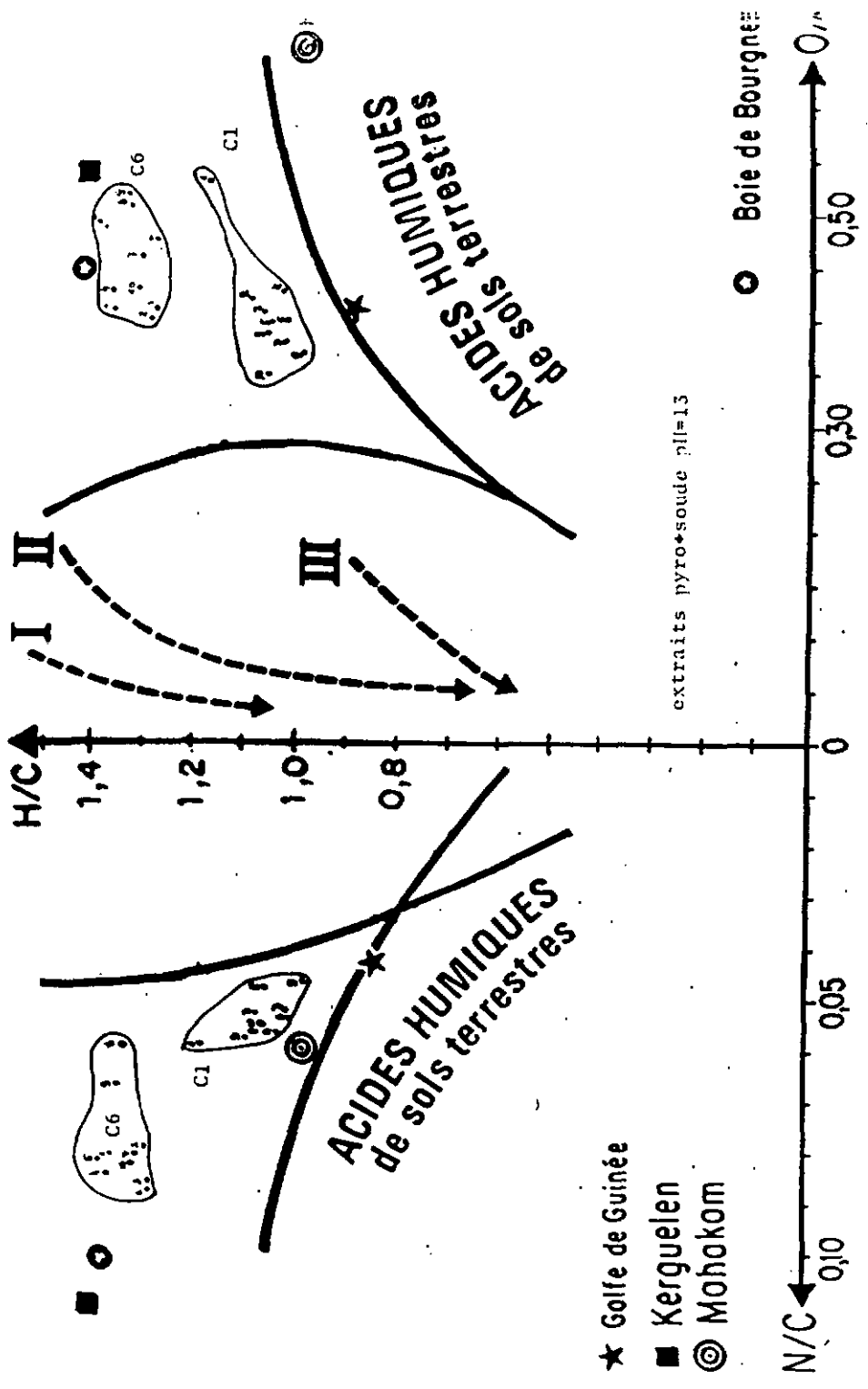
ANNEXE 6:

TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE, INDEX D'HYDROGENE ET D'OXYGENE RAPPORTES AU CARBONE ORGANIQUE. TEMPERATURE DE PYROLYSE DANS LES SEDIMENTS BRUTS. SERIE P.

ECH.	PROF. [H <sub>2</sub> O] [M]	PROF. DANS SEDI. [CM]	C.ORG.	INDEX 1H	INDEX IO	TEMP. DU PIC [°C]
P1-1	9	0-6	0.77	187	293	425
P1-2		6-15	0.78	160	264	423
P2-1	34	0-10	1.26	260	244	421
P2-2		10-16	0.99	206	313	414
P2-3		16-25	0.85	165	296	417
P3-1	60	0-10	0.98	207	228	391
P3-2		10-20	1.76	215	221	397
P3-3		20-30	1.10	179	272	415
P3-4		30-39	0.74	136	370	407
P6-1	135	0-16	1.76	259	222	422
P6-2		16-25	1.74	202	226	416
P7-1	10	0-15	0.48	322	445	426
P7-2		15-30	0.49	287	397	426
P7-3		30-39	0.48	279	416	423
P8-1	85	0-10	1.44	302	237	421
P8-2		10-20	1.03	220	283	415
P8-3		20-30	0.58	148	312	411
P8-4		30-39	0.64	171	337	409
P9-1	11	0-10	1.24	427	300	318
P10-1	50	0-15	0.88	179	284	419
P12-1	58	0-12	0.85	254	289	422
P12-2		12-21	0.56	123	418	400
P13-1	48	0-10	0.93	197	313	415
P13-2		10-20	0.52	113	392	401
P13-3		20-29	0.53	101	351	397
P14-1	57	0-14	1.27	247	274	421
P14-2		14-23	0.63	133	374	403
P15-1	35	0-15	1.93	226	234	419
P15-2		15-24	0.74	129	367	402
P16-1	60	0-10	1.53	164	236	406
P16-2		10-20	2.05	241	228	417
P16-3		20-29	1.60	179	247	407
P17-1	120	0-10	1.26	144	287	408
P17-2		10-20	1.07	166	293	408
P17-3		20-29	0.69	124	376	396
P18-1	90	0-15	2.00	236	232	415
P18-2		15-30	1.39	182	290	410
P18-3		30-39	1.24	157	295	405
P19-1	60	0-10	1.57	212	259	416
P19-2		10-20	0.93	130	393	403
P19-3		20-29	0.76	97	416	400
P20-1	135	0-15	1.26	179	392	415
P21-1	130	0-15	1.07	195	441	411
P21-2		15-24	0.71	132	552	398
P22-1	120	0-20	1.37	264	370	416
P22-2		20-29	0.76	140	500	403
P23-1	135	0-10	1.56	281	330	417
P23-2		10-20	1.02	184	443	409
P23-3		20-29	0.82	146	453	409

## ANALYSE ELEMENTAIRE DES ACIDES HUMIQUES. RAPPORTS ATOMIQUES H/C,N/C,O/C et S/C

LECH.	%C	%H	%N	%D	%S	H/C	N/C	O/C	S/C
!P1-1	! 47.25	! 5.85	! 4.75	! 35.90	! 1.38	! 1.49	! 0.086	! 0.57	! 0.011
!P1-2	! 51.33	! 5.72	! 4.78	! 34.39	! 1.34	! 1.34	! 0.080	! 0.50	! 0.009
!P2-1	! 50.60	! 6.35	! 5.83	! 34.89	! 2.13	! 1.51	! 0.099	! 0.52	! 0.016
!P3-1	! 50.96	! 5.99	! 4.87	! 32.42	! 1.83	! 1.41	! 0.082	! 0.48	! 0.014
!P3-2	! 53.39	! 6.36	! 4.97	! 31.14	! 1.66	! 1.43	! 0.080	! 0.44	! 0.012
!P3-3	! 52.20	! 6.54	! 5.37	! 34.06	! 1.68	! 1.50	! 0.107	! 0.49	! 0.012
!P3-4	! 44.50	! 5.94	! 5.90	! 35.40	! 2.51	! 1.60	! 0.114	! 0.60	! 0.021
!P4-1	! 51.63	! 6.05	! 5.52	! 33.39	! 1.70	! 1.41	! 0.092	! 0.49	! 0.012
!P6-1	! 50.99	! 6.38	! 5.37	! 33.49	! 2.26	! 1.50	! 0.090	! 0.49	! 0.017
!P6-2	! 54.19	! 6.64	! 5.80	! 34.84	! 2.83	! 1.47	! 0.092	! 0.48	! 0.020
!P7-1	! 48.30	! 6.28	! 4.76	! 35.56	! 2.58	! 1.56	! 0.085	! 0.55	! 0.020
!P7-2	! 49.82	! 6.41	! 4.74	! 30.57	! 2.92	! 1.54	! 0.082	! 0.46	! 0.022
!P7-3	! 49.74	! 6.51	! 5.03	! 31.16	! 2.51	! 1.57	! 0.087	! 0.47	! 0.019
!P8-1	! 47.43	! 6.65	! 5.36	! 34.33	! 2.74	! 1.68	! 0.097	! 0.54	! 0.022
!P8-2	! 48.15	! 6.38	! 5.10	! 32.69	! 2.59	! 1.59	! 0.091	! 0.51	! 0.020
!P8-3	! 48.96	! 6.43	! 5.09	! 33.31	! 2.53	! 1.58	! 0.081	! 0.51	! 0.019
!P8-1K	! 51.13	! 6.00	! 4.03	! 36.95	! 1.39	! 1.41	! 0.068	! 0.54	! 0.010
!P8-2K	! 53.72	! 6.15	! 4.75	! 35.38	! 1.42	! 1.37	! 0.076	! 0.49	! 0.010
!P8-3K	! 53.24	! 5.76	! 4.32	! 33.22	! 1.31	! 1.30	! 0.070	! 0.47	! 0.009
!P8-4K	! 53.75	! 5.78	! 3.95	! 34.26	! 1.14	! 1.29	! 0.063	! 0.48	! 0.008
!P9-1	! 48.47	! 6.59	! 5.80	! 32.85	! 2.51	! 1.63	! 0.103	! 0.51	! 0.019
!P10-1	! 50.59	! 6.46	! 4.95	! 35.85	! 2.37	! 1.53	! 0.084	! 0.53	! 0.018
!P12-1	! 51.13	! 6.68	! 4.57	! 35.21	! 2.49	! 1.57	! 0.076	! 0.52	! 0.018
!P13-1	! 52.30	! 6.94	! 5.66	! 36.41	! 2.11	! 1.59	! 0.093	! 0.52	! 0.015
!P14-1	! 54.76	! 7.10	! 5.46	! 33.84	! 1.46	! 1.56	! 0.086	! 0.46	! 0.010
!P15-1	! 53.48	! 6.19	! 5.42	! 34.31	! 1.23	! 1.39	! 0.087	! 0.48	! 0.009
!P15-2	! 51.94	! 5.76	! 4.34	! 34.25	! 1.23	! 1.33	! 0.072	! 0.49	! 0.009
!P15-1K	! 47.93	! 5.42	! 3.57	! 36.18	! 1.32	! 1.36	! 0.064	! 0.57	! 0.010
!P16-1	! 54.48	! 6.62	! 5.53	! 33.87	! 1.21	! 1.46	! 0.087	! 0.47	! 0.008
!P16-2	! 53.97	! 5.70	! 4.70	! 32.76	! 1.58	! 1.27	! 0.075	! 0.46	! 0.011
!P16-3	! 53.70	! 5.99	! 4.90	! 33.98	! 1.54	! 1.34	! 0.078	! 0.47	! 0.011
!P16-1K	! 52.06	! 5.67	! 3.63	! 42.55	! 1.26	! 1.31	! 0.060	! 0.61	! 0.009
!P17-1	! 54.88	! 6.47	! 5.63	! 32.48	! 1.25	! 1.42	! 0.088	! 0.44	! 0.009
!P18-1	! 55.18	! 6.95	! 6.24	! 32.41	! 1.39	! 1.51	! 0.097	! 0.44	! 0.009
!P18-1K	! 52.40	! 5.76	! 4.17	! 34.83	! 0.90	! 1.32	! 0.068	! 0.50	! 0.007
!P19-1	! 48.62	! 6.72	! 6.05	! 35.56	! 2.49	! 1.66	! 0.107	! 0.55	! 0.019
!P19-1K	! 51.53	! 6.37	! 4.00	! 35.07	! 1.11	! 1.48	! 0.067	! 0.51	! 0.081
!P20-1K	! 54.05	! 6.17	! 4.56	! 34.73	! 1.12	! 1.37	! 0.072	! 0.48	! 0.008
!P21-1K	! 55.65	! 7.43	! 4.67	! 37.47	! 1.03	! 1.60	! 0.072	! 0.51	! 0.007
!P22-1	! 56.48	! 6.92	! 4.65	! 32.82	! 1.92	! 1.47	! 0.071	! 0.44	! 0.013
!P23-1	! 49.36	! 5.98	! 5.29	! 36.61	! 2.78	! 1.45	! 0.092	! 0.56	! 0.021



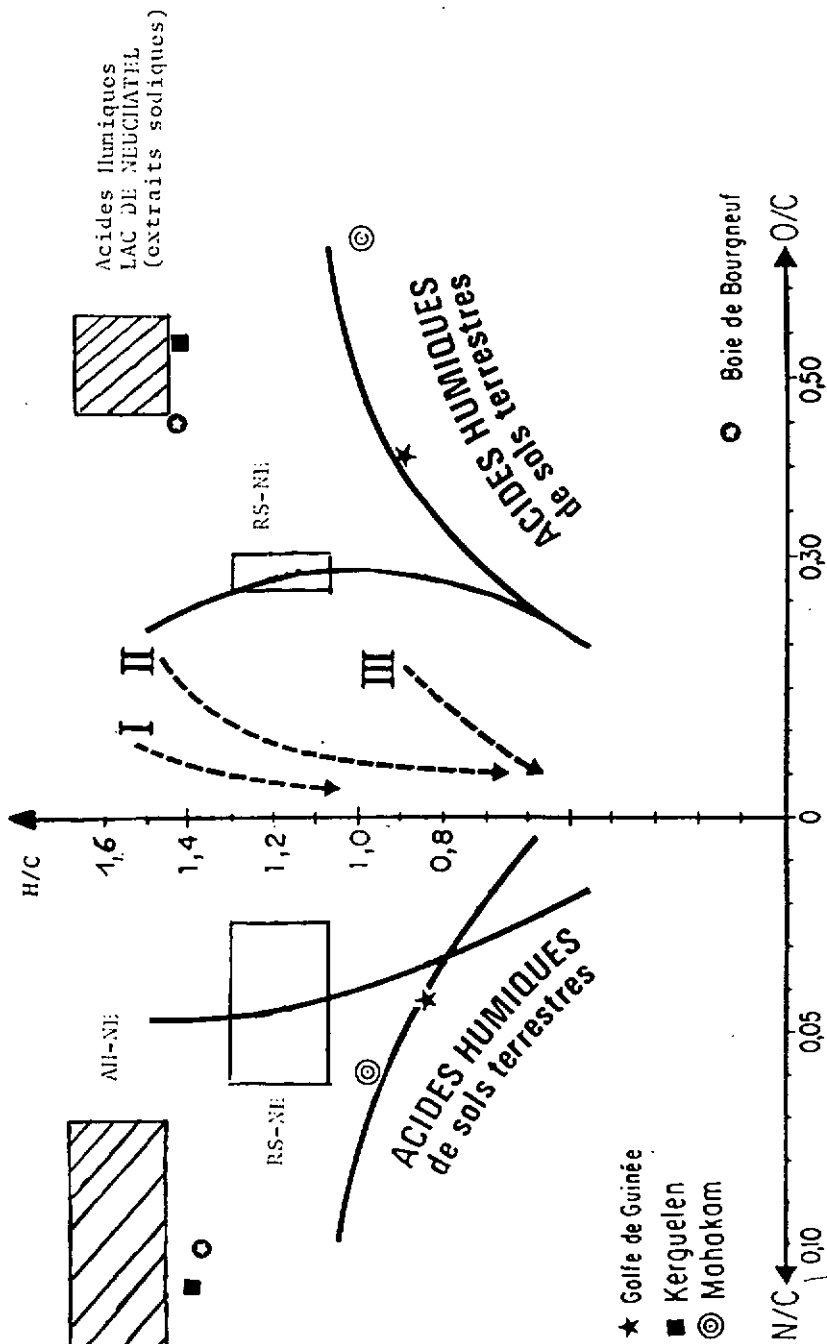


Fig. - Variation des rapports atomiques H/C, O/C et N/C dans les acides humiques

BRUKER

SPECTROSPIN

MNz-

Sample P2-1  
AH

Date 11/15/75 11:15 AM

Solvent

Temp 25.0°C

Comments

Lock  H  D  F  G  
Substance

Shift  H  D  F  G  
Change F1 base

Offset

Filter

PAW

F1 pulse

Acc

Delay

Decoupling  H  D  F  G  
 H  D  F  G  H  D  F  G

Offset

Sync

Transform

LA (TC)

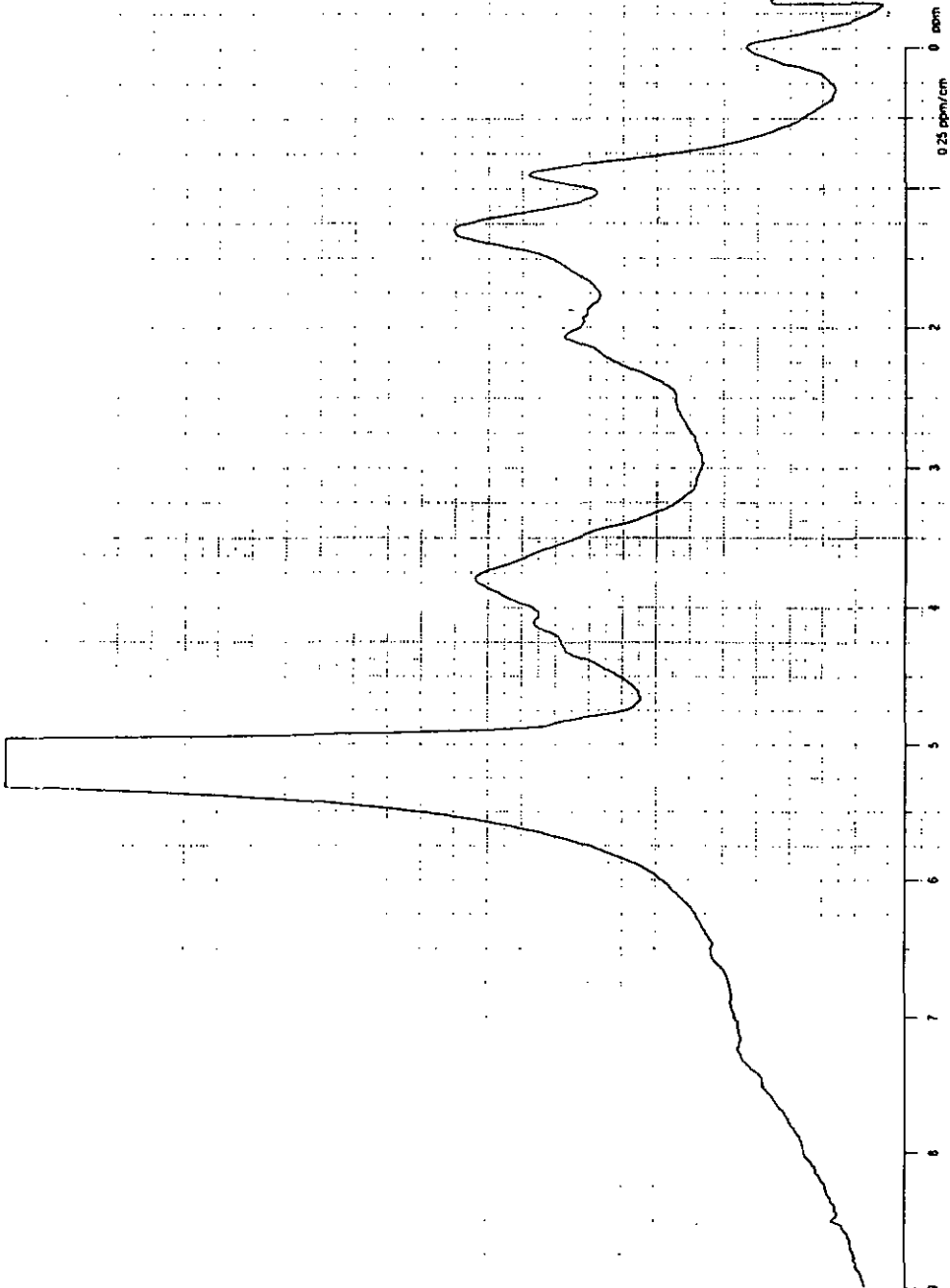
GB

Plot  standard  100 ppm

Reference

SR

Date



0.25 ppm/cm

0 ppm

8 ppm

BRUKER  
SPECTROSPIN

MHZ-  
Sample P3-3  
AH

Date 11-26-73 10:15  
Core 20 10:25  
Solvent  
Temp 25.0  
Comments

Lock  ON  OFF  
 at  Gas  LUP

Substance  
Shift  P1  
Observed  CT  CW  CW  
 Single  Coupled

Spin  ON  OFF  
Offset

SW  
Pulse  
P1  
P2  
P3  
P4  
P5  
P6  
P7  
P8  
P9  
P10  
P11  
P12  
P13  
P14  
P15  
P16  
P17  
P18  
P19  
P20

Delay  
K  
S  
V  
W  
X  
Y  
Z

Receiving  N  C  
 HD  DV  BB  HD  
 Scaled  Compensated

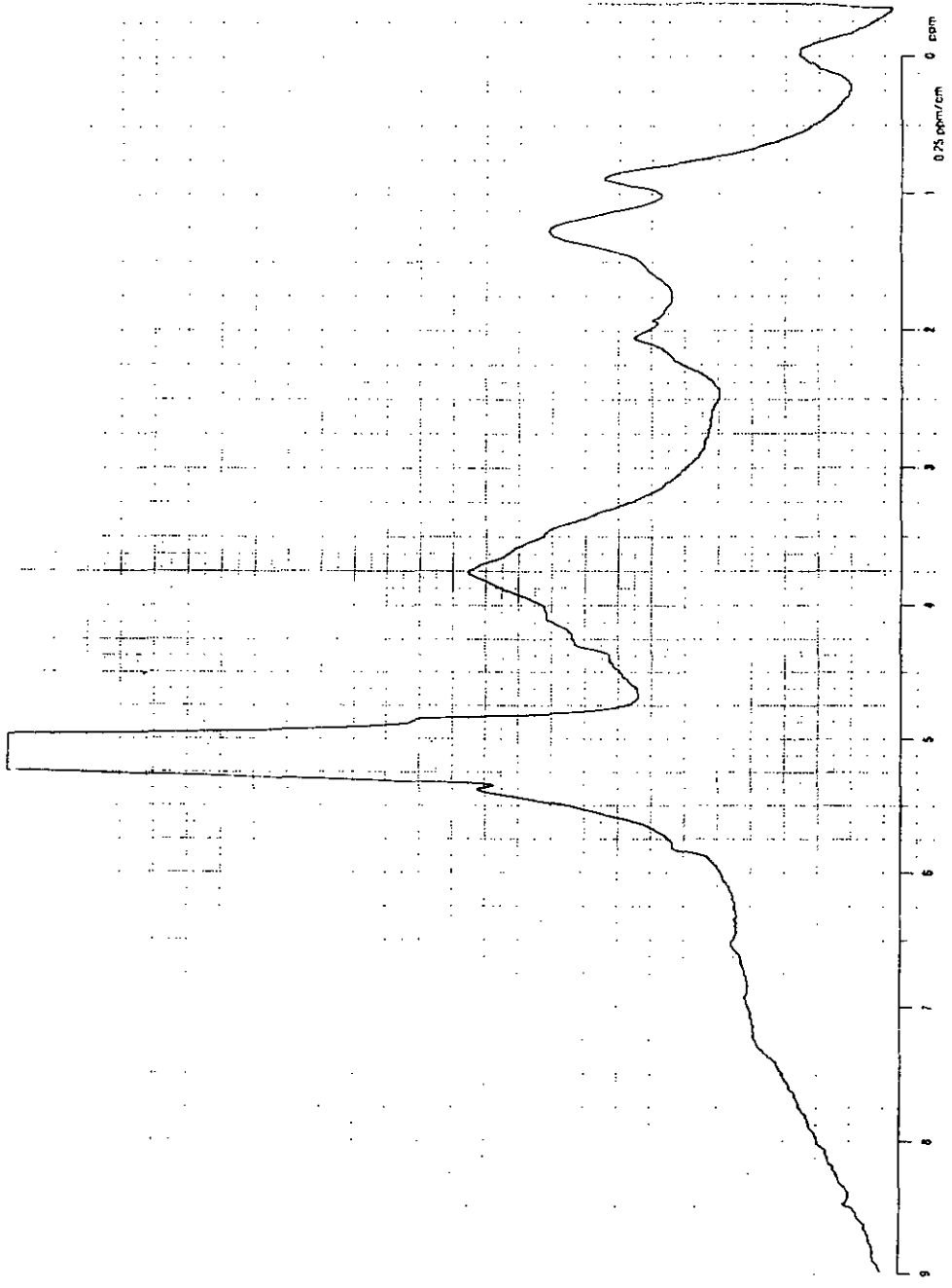
Offset  
Scale  
S  
A  
M  
R  
E  
P  
V  
W  
X  
Y  
Z

Transfer  
 FM  CD  GM  
LB (TC)

GB  
Plot  Horizontal  Vertical  
A  
M  
R  
E  
P  
V  
W  
X  
Y  
Z

Reference  
SR

Date  
Operator



BRUKER

SPECTROSPIN

\_\_\_\_\_ MHz

Sample PS-4  
AH

Date 03.05.19

Conc 0.25

Solvent \_\_\_\_\_

Temp  Amb & \_\_\_\_\_

Comments \_\_\_\_\_

Lock:  RF  CH

Substance \_\_\_\_\_

Unit \_\_\_\_\_

Observed  FLOW  \_\_\_\_\_

Scale  Peak  Area

Symbol \_\_\_\_\_

Offset \_\_\_\_\_

SW \_\_\_\_\_

FW \_\_\_\_\_

PM \_\_\_\_\_

Fl Gate \_\_\_\_\_

ACB \_\_\_\_\_

Delay \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

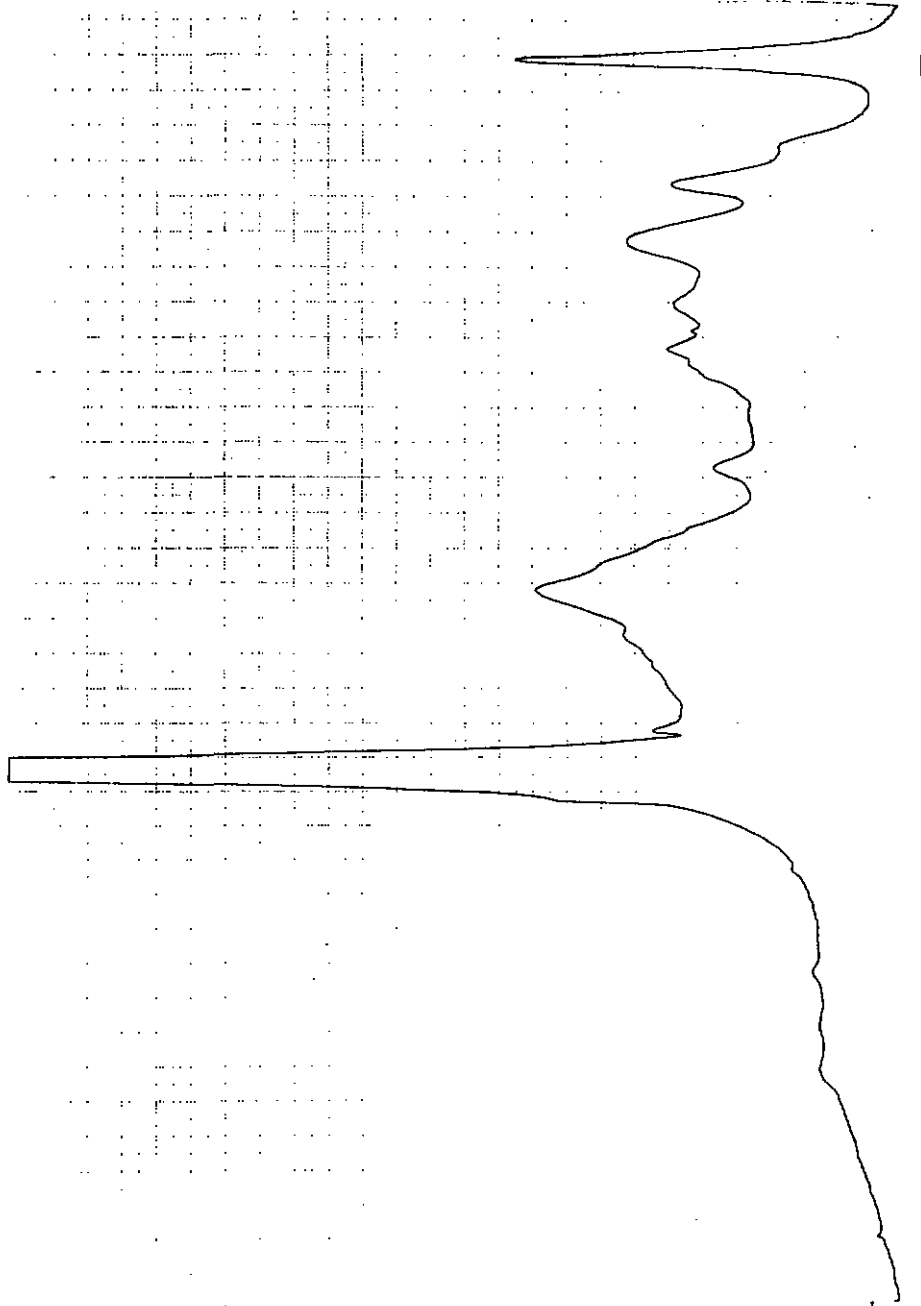
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



0 ppm  
0.75 ppm/cm  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9



BUKKER

SPECTROSPIN

MHz

Sample **FB-20**  
**AH**

Dem  1.5  0.5  0.1  0.05  0.025  0.01

Conc

Solvent

Temp  100  100.0

Comments

Lock  H  F  D  G

Substance

Shift

Channel  1  2  3  4  5

Synth  1  2  3  4  5

Orbit

SW

Filter

PW

P1 Power

ACQ

Delay

Decoupling  H  F  D  G

Orbit

Synth

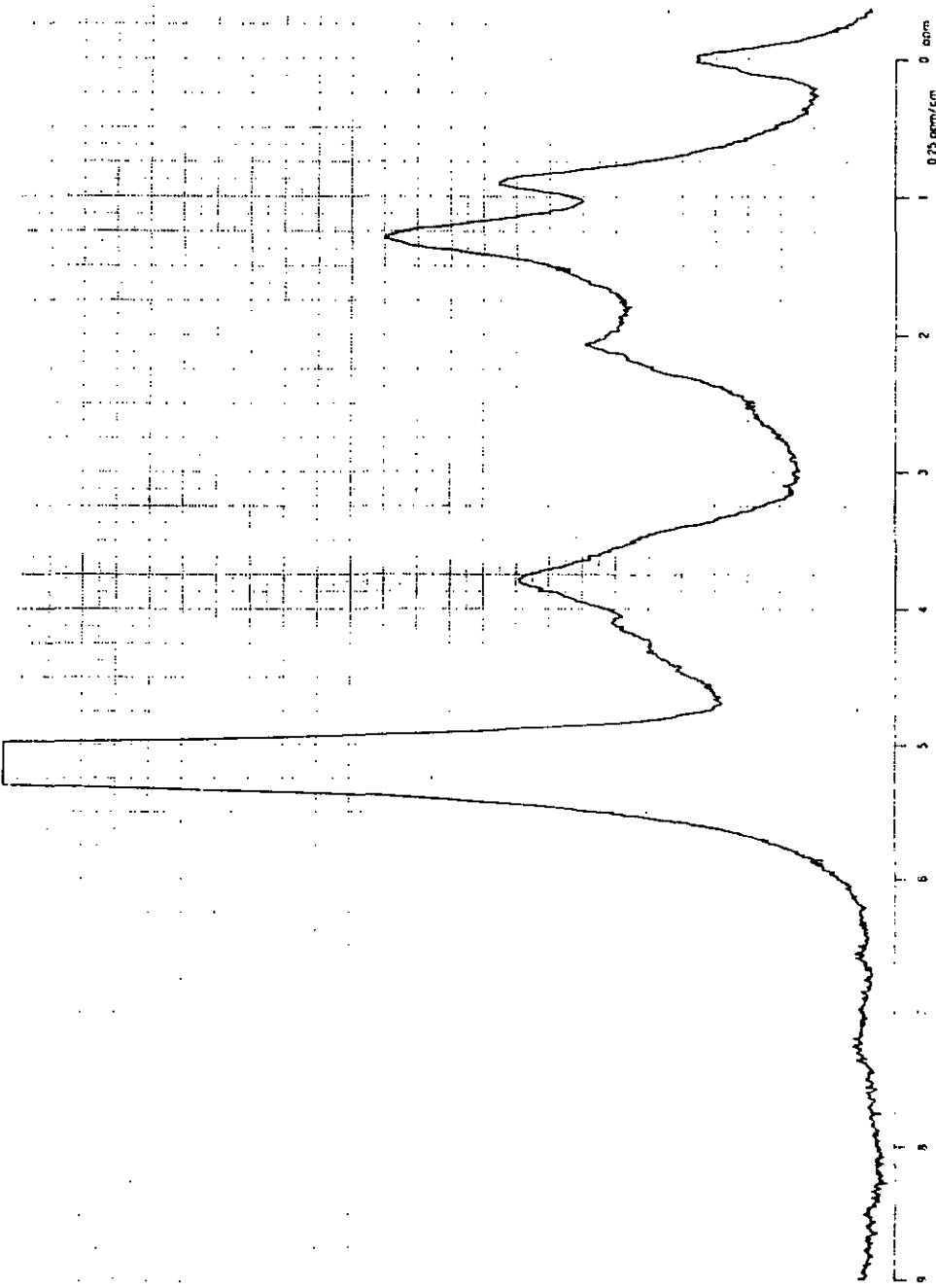
Transchem

LB (Hz)

CB

Mod  1  2  3  4

1 1 62



0 ppm  
0.25 ppm/cm  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

BRUKER

SPECTROSPIN

MHz

Sample **P14-1**  
**AH**

Date: 2/1/74  
Time: 2:15 PM  
Operator: J. J. ...  
Reference: ...

Lock: ...  
Substrate: ...  
Solvent: ...

Chemical: ...  
Sample: ...

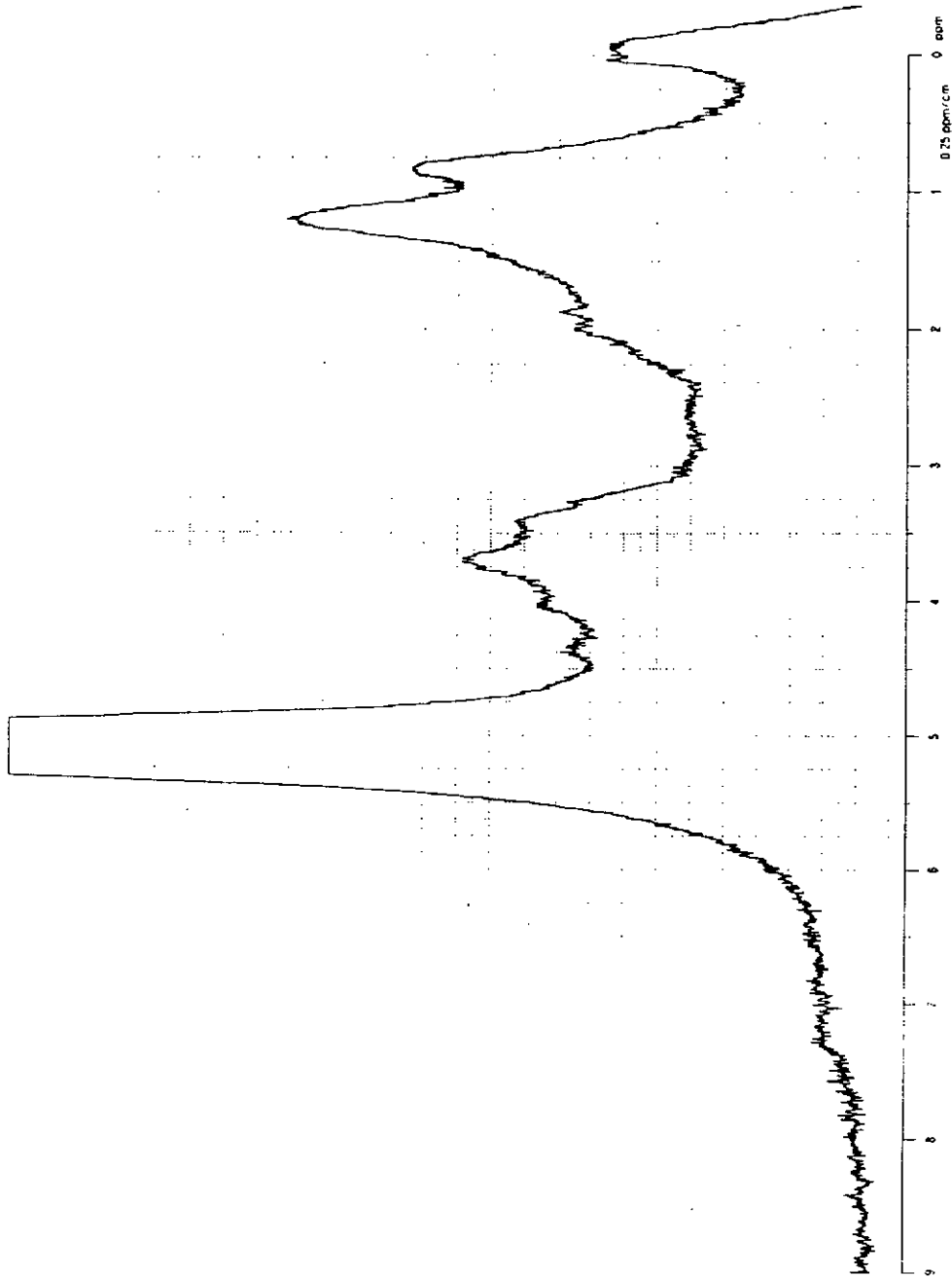
Spin: ...  
SW: ...  
Pulse: ...

ADC: ...  
Data: ...

Processing: ...  
Gain: ...

Reference: ...

Scale: ...



**BRUKER**  
**SPECTROSPIN**

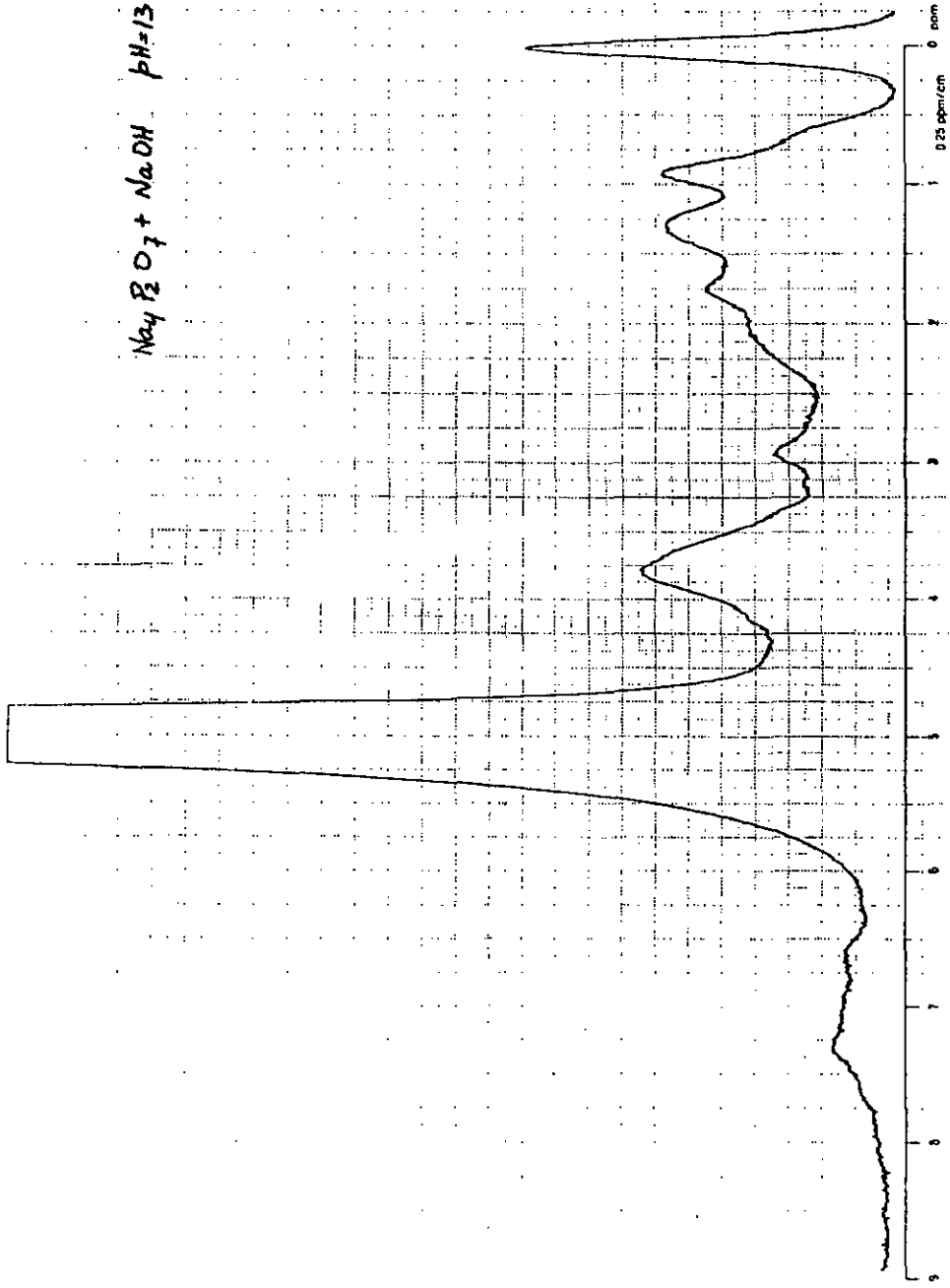
MHz:           
PS-1 K  
AH

Date: 25 JUN 61  
 Time: 10:30  
 Operator:           
 Sample:           
 Comments:         

Label:           
 Solution:           
 Observed:           
 Sample:           
 Synth:           
 Obs:           
 SW:           
 Integ:           
 F1:           
 Acc:           
 Delay:         

Decoupling:           
 NO  CW  BB  NOG  NOG  
 gated  inverse gated  
 Other:           
 Synth:           
 Transform:           
 EM  CD  GM  
 LB (Hz):           
 GB:           
 Peak standard [Hz] [cm<sup>-1</sup>]:  
 Hz:           
 cm<sup>-1</sup>:           
 Reference:           
 SR:           
 Date:           
 Operator:         

*Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + NaOH pH=13*





BRUKER  
SPECTROSPIN

MHz

Sample P18-A K  
AH

Date: 11/13/80 1118

Conc: 0.20 0.75

Solvent: \_\_\_\_\_  
Temp: \_\_\_\_\_  
Comments: \_\_\_\_\_

Lock:  HI  LO  ...  
 on  off  cap

Substance: \_\_\_\_\_

Synth: \_\_\_\_\_

Observed:  FT  CW  Con

single  dual

Synth: \_\_\_\_\_

CHW: \_\_\_\_\_

SW: \_\_\_\_\_

Entry: \_\_\_\_\_

SW: \_\_\_\_\_

FT power: \_\_\_\_\_

AGC: \_\_\_\_\_

Delay: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

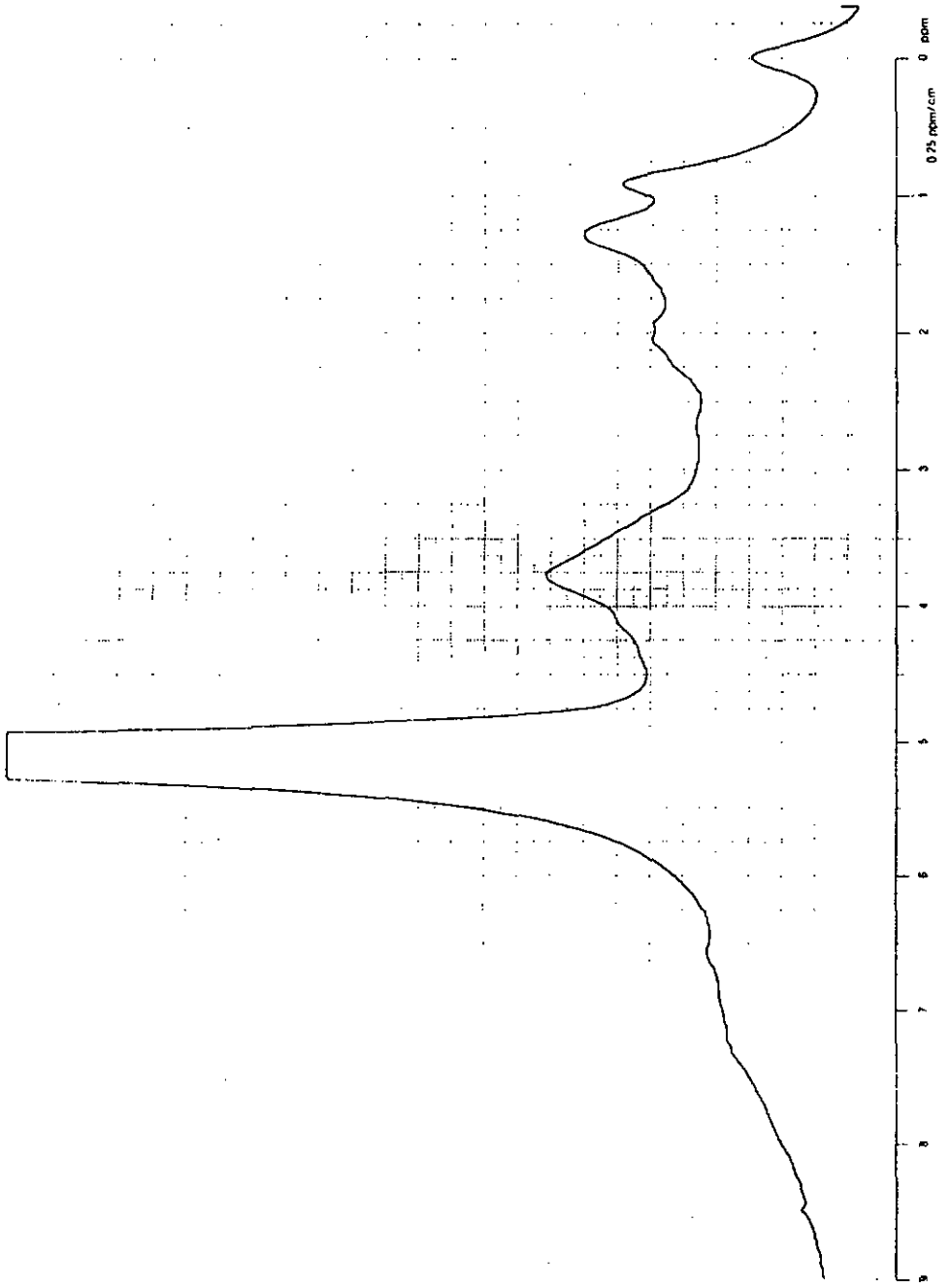
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



BRUKER

SPECTROSPIN

NIHZ-

Sample P15-2  
AH

Date 12/15/78  
Time 12:00  
Solvent  
Temp 25.00  
Comments

Lock  
Substance  
Solvent  
Concn  
Transfer

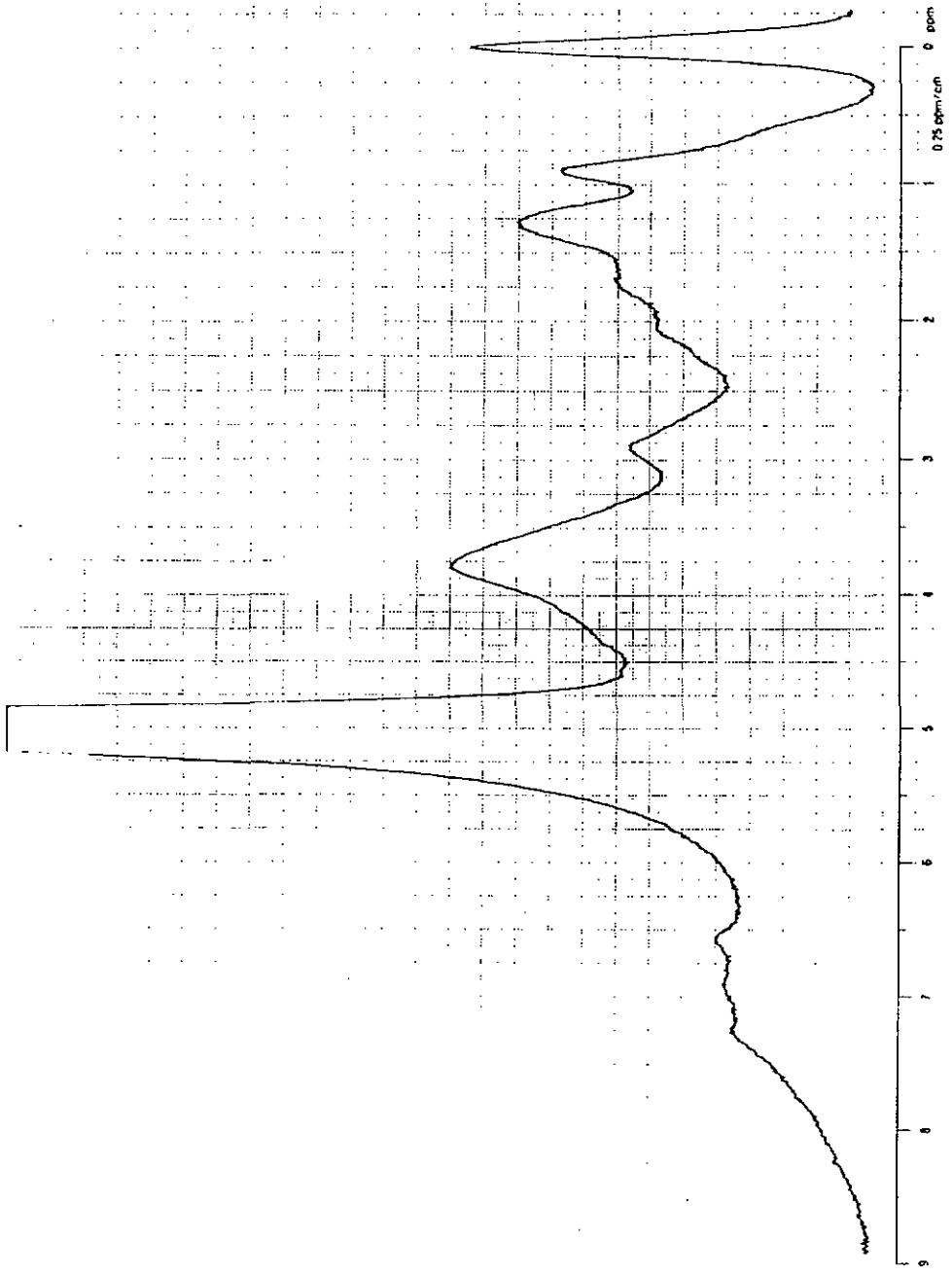
SW  
Filter  
Pul  
C1  
ACQ  
Delay

Decoupling  
NO  
DM  
Simp  
Offset  
Smith

Transform  
EM  
LF  
GB  
Ref

Reference  
SA

Date  
Operator



BRUKER

SPECTROSPIN

MMHZ

NAME: **PS-I**  
**AH**

NUM: 21 5:00 PM  
DATE: 11/11/68  
TIME: 4:58 PM  
OPERATOR: [unclear]

LOCK: [unclear]  
MAGNETIC: [unclear]

SW: [unclear]  
GAIN: [unclear]  
TEMP: [unclear]

SYNTH: [unclear]  
OTHER: [unclear]

PROB: [unclear]  
PULP: [unclear]

ACC: [unclear]  
DRIVE: [unclear]

RECORDING: [unclear]  
MODE: [unclear]

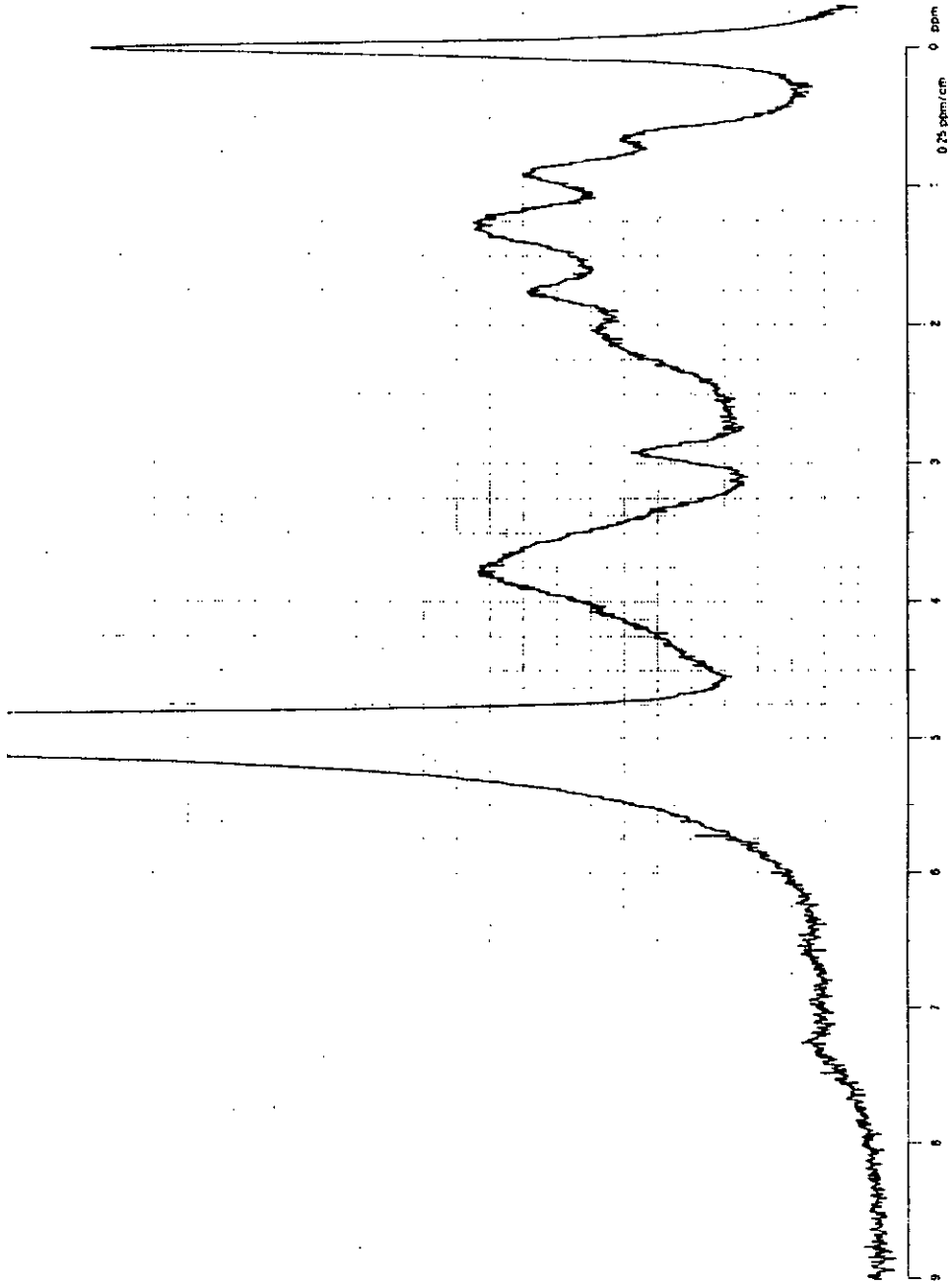
OTHER: [unclear]  
SYNTH: [unclear]

PROB: [unclear]  
PULP: [unclear]

ACC: [unclear]  
DRIVE: [unclear]

RECORDING: [unclear]  
MODE: [unclear]

OTHER: [unclear]  
SYNTH: [unclear]



74  
**BRUKER**

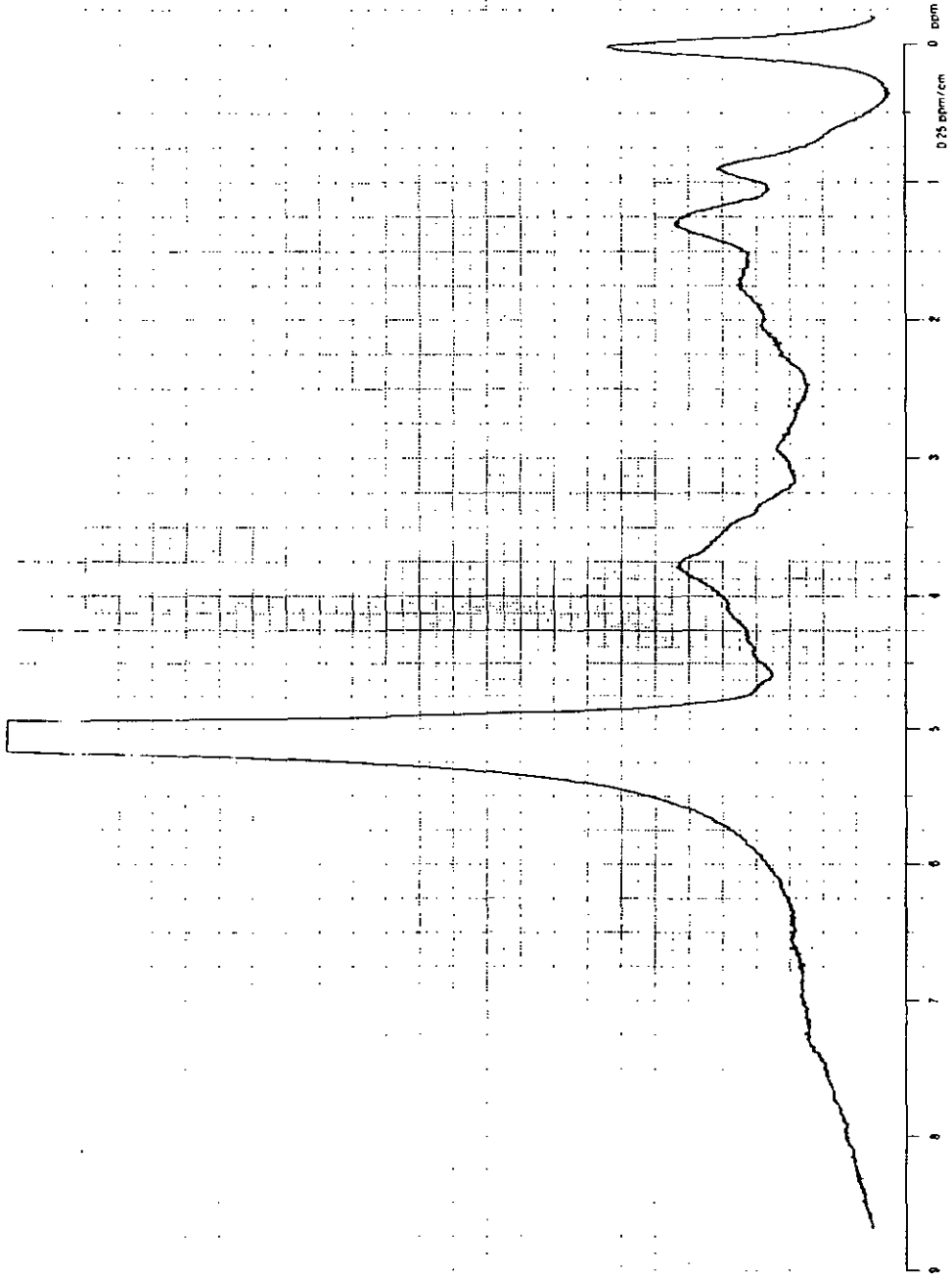
**SPECTROSPIN**

MIHZ-  
Sample **P20-X K**  
**AH**

Date: 1973 05 10 0:15  
Time: 1:00 1:05:11  
Solvent  
Temp: ( ) and/or  
Comments

Lock:  H  F  O  
 CH  NH  CO  
Substance  
Soln: \_\_\_\_\_ % in \_\_\_\_\_  
Observed:  CW  GM  
 Single  Quad  
Synth: \_\_\_\_\_ Hz  
Offset: \_\_\_\_\_ Hz  
SW: \_\_\_\_\_ Hz  
F1 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F2 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F3 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F4 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F5 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F6 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F7 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F8 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F9 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F10 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F11 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F12 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F13 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F14 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F15 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F16 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F17 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F18 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F19 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F20 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F21 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F22 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F23 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F24 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F25 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F26 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F27 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F28 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F29 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F30 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F31 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F32 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F33 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F34 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F35 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F36 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F37 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F38 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F39 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F40 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F41 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F42 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F43 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F44 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F45 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F46 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F47 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F48 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F49 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F50 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F51 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F52 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F53 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F54 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F55 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F56 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F57 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F58 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F59 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F60 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F61 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F62 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F63 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F64 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F65 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F66 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F67 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F68 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F69 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F70 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F71 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F72 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F73 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F74 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F75 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F76 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F77 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F78 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F79 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F80 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F81 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F82 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F83 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F84 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F85 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F86 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F87 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F88 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F89 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F90 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F91 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F92 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F93 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F94 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F95 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F96 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F97 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F98 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F99 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz  
F100 (MHz): \_\_\_\_\_ Hz

Decoupling:  N   
 HD  CW  BB  HD/DB  
 J-mod  Over-modulated  
Offset: \_\_\_\_\_ Hz  
Synth: \_\_\_\_\_ Hz  
dB: \_\_\_\_\_  
wAT: \_\_\_\_\_  
Transform:  
 EM  GD  GA  
LB (Hz): \_\_\_\_\_ Hz  
GB: \_\_\_\_\_ Hz  
Phase:  in-phase  90  180  
rcm: \_\_\_\_\_ Hz  
Reference: \_\_\_\_\_ Hz  
SA: \_\_\_\_\_ Hz



0 1 2 3 4 5 6 7 8 9  
0 ppm/cm

Date  
Operator



BRUKER

SPECTROSPIN

MINZ

Sample C2-4  
AH

Chem: 25.000000000000000  
20.75

Temp: 300.2 K  
Pulse: 10.000000000000000

Lock: 1.000000000000000  
Subst: C2H4

Solvent: CDCl3  
Observed: 101.527000000000000  
Calculated: 101.527000000000000

System: 100 MHz  
P1: 12.000000000000000  
P2: 0.000000000000000

Excite: 100.000000000000000  
F1: 100.628120000000000  
F2: 100.628120000000000

Acq: 1.000000000000000  
Decay: 0.000000000000000

Reference: 1.000000000000000  
Scale: 1.000000000000000

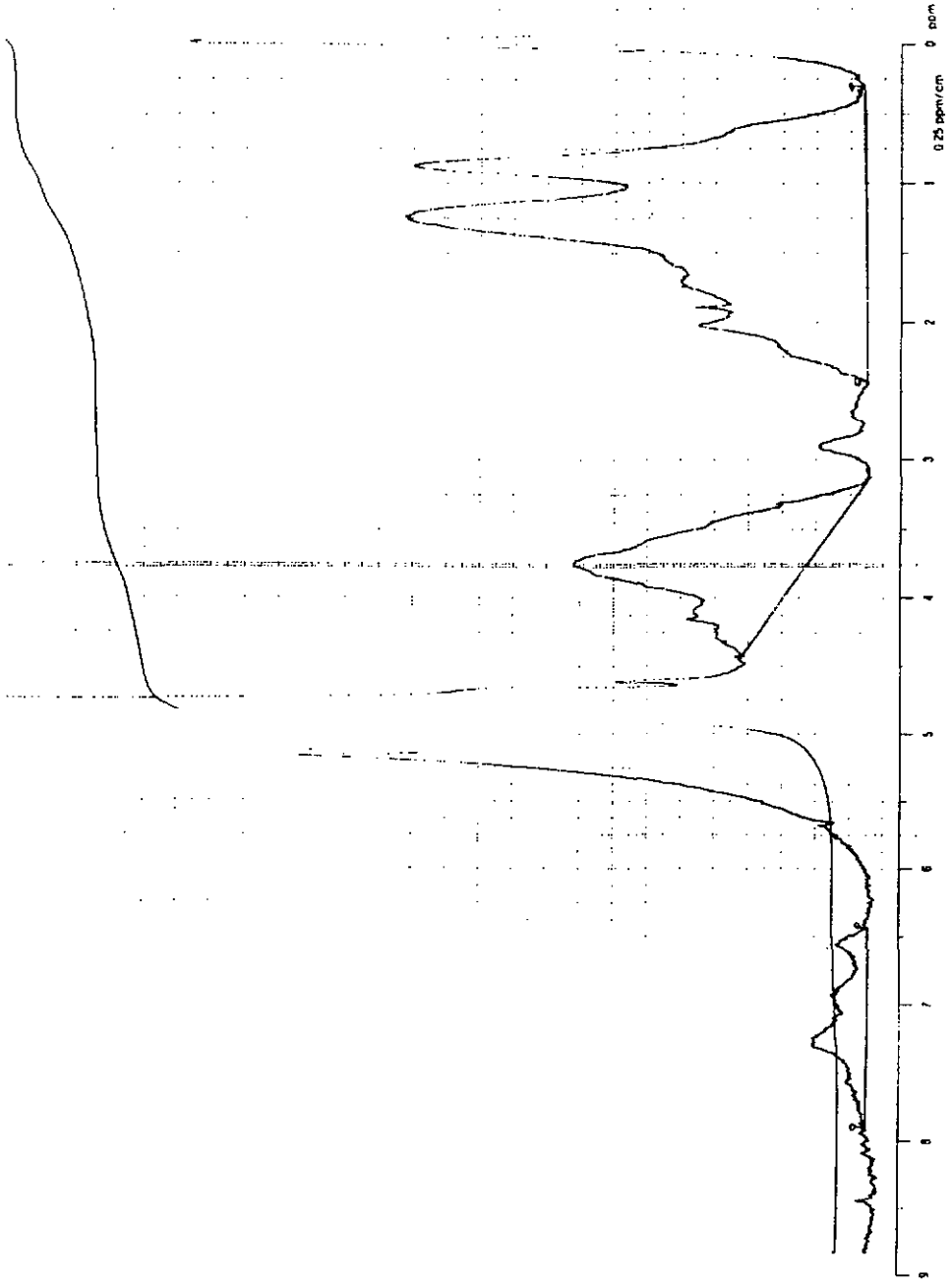
Processing: 1.000000000000000  
1.000000000000000  
1.000000000000000

Integration: 1.000000000000000  
1.000000000000000  
1.000000000000000

1.000000000000000  
1.000000000000000

1.000000000000000  
1.000000000000000

1.000000000000000  
1.000000000000000



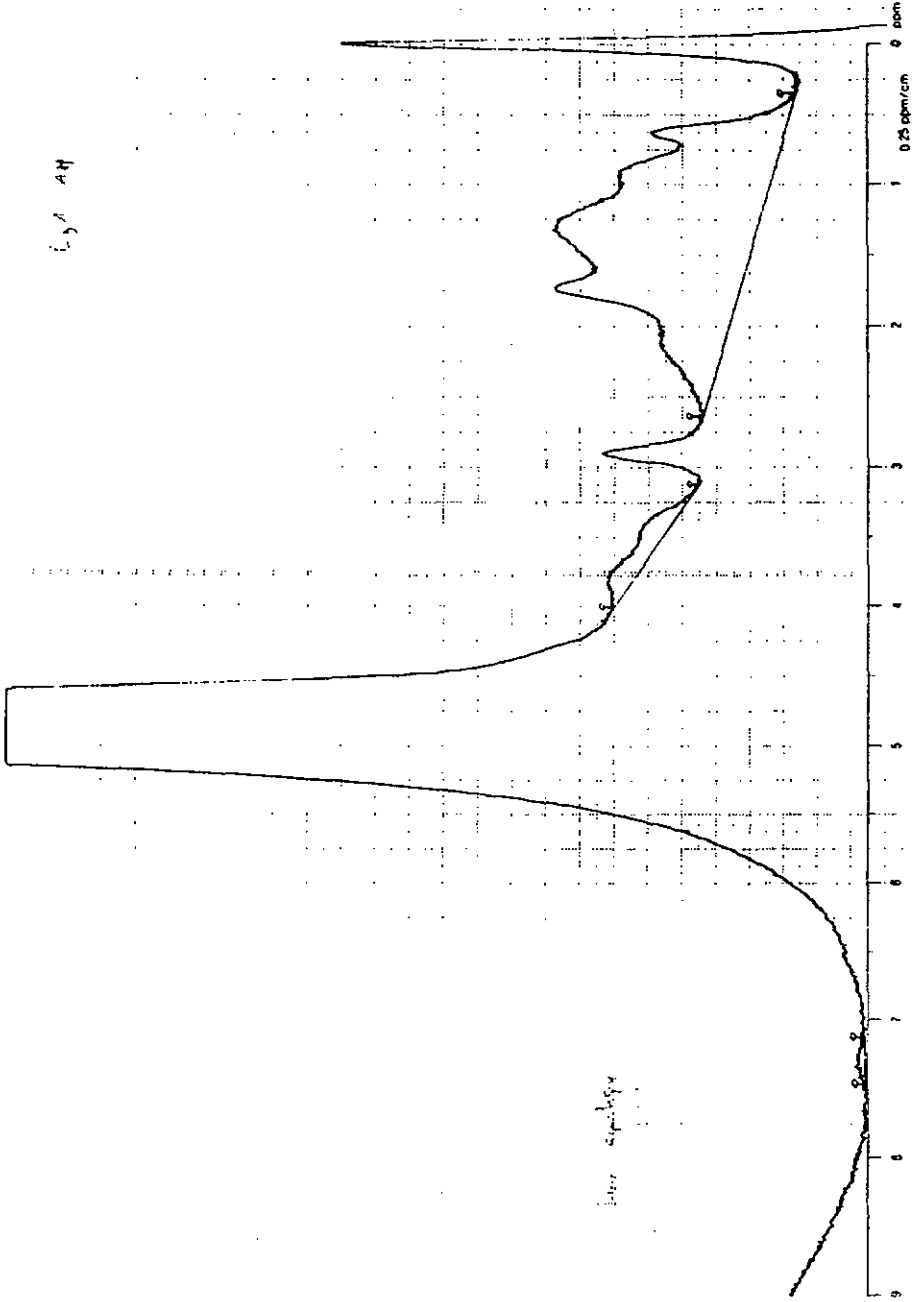
BRUKER

SPECTROSPIN

MHZ

C3-1  
AH

C3-1 AH



Date: 10/11/64  
 Time: 10:30  
 Name: [blank]  
 Sample: [blank]  
 Concentration: [blank]

Lock: [blank]  
 Substance: [blank]  
 Spin: [blank]  
 Channel: [blank]  
 Probe: [blank]  
 Solvent: [blank]  
 SW: [blank]  
 Freq: [blank]  
 P1: [blank]  
 P2: [blank]  
 P3: [blank]  
 P4: [blank]  
 P5: [blank]  
 P6: [blank]  
 P7: [blank]  
 P8: [blank]  
 P9: [blank]  
 P10: [blank]

Distilled:  H<sub>2</sub>O  
 Me<sub>2</sub>CO  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Benzene  
 Other: [blank]  
 Solvent: [blank]  
 Name: [blank]  
 Reference: [blank]  
 SR: [blank]  
 Date: [blank]  
 Operator: [blank]

**BRUKER**  
**SPECTROSPIN**

MHz: \_\_\_\_\_  
 Sample: **C3-4**  
 AH

Date: 11/15/81 10:11:15  
 Run: 100000  
 Solvent: \_\_\_\_\_  
 Temp: 12.0°C  
 Operator: \_\_\_\_\_

Lock:  1H  13C  
 Lock:  1H  13C  
 Substance: \_\_\_\_\_

Scan: \_\_\_\_\_ Hz  
 Observed:  F1  CW  CW  
 single  burst

Sym: \_\_\_\_\_ Hz  
 Offset: \_\_\_\_\_ Hz  
 SW: \_\_\_\_\_ Hz

Rate: \_\_\_\_\_ Hz  
 P1: \_\_\_\_\_ Hz  
 P2: \_\_\_\_\_ Hz  
 Acc: \_\_\_\_\_ Hz  
 Delay: \_\_\_\_\_ Hz

Decoupling:  1H  13C  
 NO  ON  OFF  NO/ON  
 gated  inverse gated

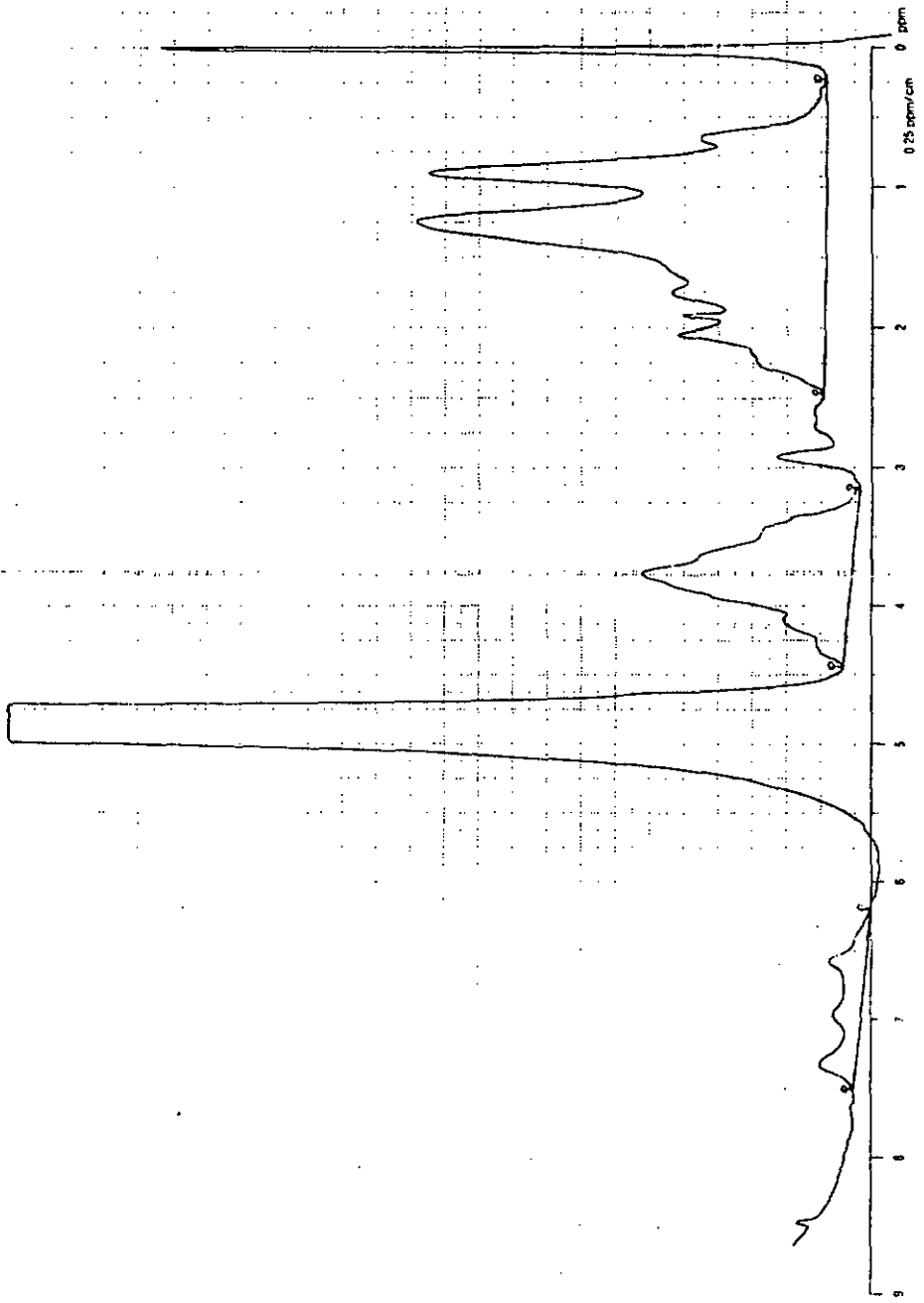
Other: \_\_\_\_\_ Hz  
 Sym: \_\_\_\_\_ Hz  
 SW: \_\_\_\_\_ Hz

Resolution:  EM  GM  
 LB (Hz): \_\_\_\_\_ Hz  
 GB: \_\_\_\_\_ Hz

Phase:  standard  1H  13C  
 with \_\_\_\_\_ Hz  
 F1: \_\_\_\_\_ Hz  
 F2: \_\_\_\_\_ Hz

Reference: \_\_\_\_\_ Hz  
 SR: \_\_\_\_\_ Hz

Line: \_\_\_\_\_ Hz  
 Capable: \_\_\_\_\_ Hz



**BRUKER**  
**SPECTROSPIN**

MHZ-

Sample **C6-1**  
**AH**

Date: 11/23/85 10:15

Conc  
Solvent  
Temp  Auto or  
Comments

Lock:  Off  On  
 Off  On

Substance

SWH

Observed  FID  CW  Conv

Triangle  Square

Synch

Offset

SW  Hz or  KHz

RF  MHz or  GHz

FT  Jovet  Other

Acc  Hz  KHz

Delay  sec  min

\_\_\_\_\_ K \_\_\_\_\_ MHz

Decoupling  H  D

NO  ON  BB  INDOE

Gated  Inverse gated

Offset

Synch  Hz  KHz

dB

Transform

F1  G1  G4

LS (1/2)

OS  sine  time

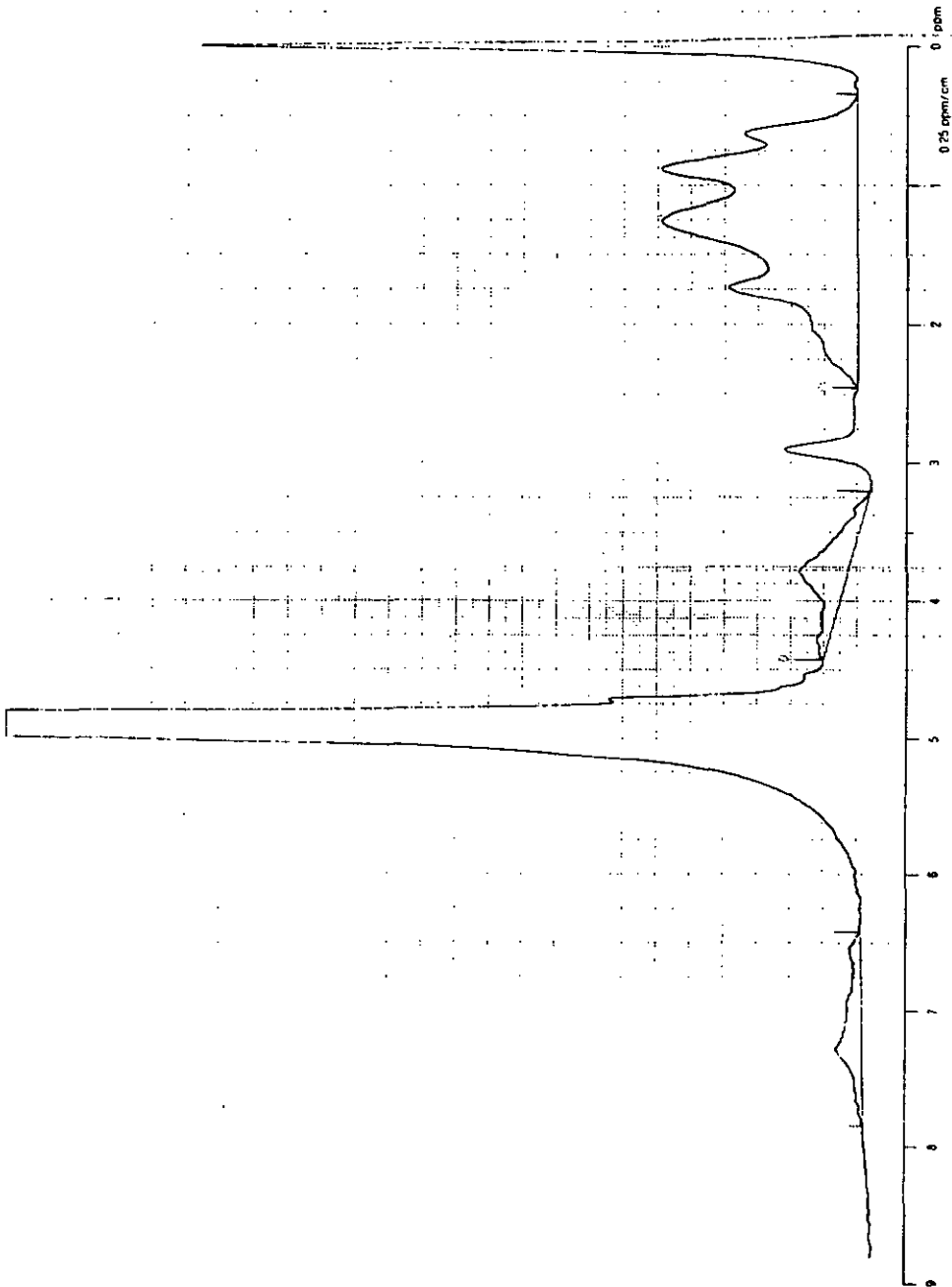
Ref  standard  H<sub>2</sub>O  D<sub>2</sub>O

Acq.  Hz  KHz

ft

ft

ft



0 0.25 ppm/cm 0 ppm

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

Date

SM

Operator