

# RESULTATS PRELIMINAIRES DE L'ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LES SEDIMENTS RECENTS DE LA SEBKHA DE MOKNINE.

Raja Chairi\* et Habib. Belayouni

Université de Tunis II, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Géologie, Tunis, Tunisie

## Résumé

La superposition de niveaux pauvres ( $0,23\% < \text{COT} < 0,54\%$ ) et de niveaux riches ( $0,5\% < \text{COT} < 1,55\%$ ) en matière organique (MO) dans les sédiments récents de la sebkha de Moknine correspond à la présence de deux stocks organiques dans la colonne lithologique. Le premier, allochtone d'origine continentale est amené par les cours d'eau, le second, autochtone correspond à la destruction sur place du couvert végétal à la suite des inondations intermittentes. La pyrolyse Rock-Eval, révèle que l'essentiel de MO est d'origine continentale, ligno-cellulosique et qu'elle ne dépasse pas le stade de la diagenèse précoce. L'étude des bitumes libres montre que ce milieu est régi par une intense activité bactérienne et microbienne, confirmée par la prédominance des n-alcane, nC18 et nC22. Cette activité est méthanogène et halophile. Elle est clairement exprimée par la présence de deux "marqueurs biochimiques fossiles" à savoir l'isoprénoïde en C25 et le squalane. L'analyse des hydrocarbures atteste l'absence de pollution dans le système par ces composés. Ces derniers proviennent pour la plupart de la synthèse microbienne.

*Mots clés : matière organique, sédiments lacustres récents, biodégradation, activité méthanogène, marqueurs biologiques*

## Introduction

La distribution de la matière organique (MO) peut être suivie par la mesure du COT contenu dans les sédiments (1). Sa préservation dans les faciès sédimentaires est sous la dépendance de plusieurs facteurs : type de la matière organique, le milieu de dépôt et les conditions au cours de la diagenèse précoce (2). Cette MO se présente sous la forme d'un mélange de substance. Les hydrocarbures ne constituent qu'une fraction faible des composés lipidiques totaux, qui à leur tour ne représentent qu'une fraction subordonnée de MO du milieu (10% du COT). L'étude de ces composés nous renseigne sur l'origine de la MO (marine ou terrestre) et la nature des différents organismes qui la composent. Ils fournissent aussi des informations sur les conditions biophysico-chimiques ayant régnées dans le milieu et le degré de dégradation de la MO (3). Dans ce travail, l'étude de la MO avait plusieurs buts :

- la détermination des facteurs contrôlant la distribution de la MO dans les sédiments récents de la sebkha,
- les variations quantitatives latérale et verticale de cette MO sédimentée,
- la détermination de l'origine continentale (allochtone) ou lacustre (autochtone) de la MO, et
- l'étude de la composition de la MO et les conditions d'évolution qui permettent d'avoir une idée sur les différentes transformations, ayant lieu dans les premiers centimètres du sédiment.

## Matériels et méthodes

**Site d'échantillonnage :** sept carottes sont prélevées dans la sebkha de Moknine (novembre 1996). Cette dernière est située au Sud-Est de Moknine et au Nord-Ouest de Mahdia (Tunisie). Toutes les carottes sont implantées dans la zone orientale pour éviter toute interférence avec des MO d'origine anthropique.

**Mode d'échantillonnage :** Le carottage a été réalisé à l'aide de tube en PVC ( $\varnothing=75\text{mm}$ ) sur une profondeur moyenne de 1m.

## Etude de la MO:

- Analyse du COT par coulométrie à l'aide de l'appareil coulomat 702.
- Analyses des composés hydrocarbonés par la méthode de pyrolyse Rock Eval (O.S.A.).
- Extraction des bitumes libres et détermination de leur composition par fractionnement à l'aide de la C.P.L. et analyse de la fraction saturée par C.P.G. (Carlo Erba HRGC 5300 MEGA SERIES).

## Résultats et discussion

**COT :** L'hétérogénéité des lithofaciès s'accompagne d'une hétérogénéité dans la distribution de la MO. Seule les carottes internes montrent une nette corrélation négative avec la profondeur.

**Pyrolyse Rock Eval :** les valeurs relatives aux hydrocarbures libres (S1) sont en général faibles ( $< 0,3 \text{ mg/g}$  de roche) et ne dénotent pas d'une origine provenant d'une source de pollution. Les valeurs des hydrocarbures potentiels (S2) sont (S1) sont hérités de la biomasse originelle. A la périphérie, ces composés ne montrent aucune variation ni avec la profondeur, ni avec la nature lithologique. Cependant vers l'intérieur (SM3 et SM6), ces derniers enregistrent une nette diminution avec la profondeur. Ce résultat atteste encore de l'homogénéité de la MO de point de vue origine et degré d'évolution vers le centre de la sebkha. Les valeurs des composés hydrocarbonés (S1+S2) sont faibles à moyennes et typique d'une MO type III (ligno-cellulosique). Enfin les valeurs de l'index IH sont généralement faibles provenant encore

l'origine continentale de cette MO.

**Bitumes libres :** Les teneurs en extrait chloroformique sont faibles. Elles varient entre 65 ppm et 465 ppm à la périphérie et de 95 ppm à 500ppm vers l'intérieur. L'essentiel de cet extrait est sous forme de composés polaires (40 à 90% en poids) attestant l'absence de pollution par les hydrocarbures. Les chromatogrammes montrent un mode centré sur les légers (C17 et C23), avec un maximum en nC18 et nC22 donc l'origine est algale et/ou planctonique (3). Un deuxième mode est centrée sur C25-C31 avec une forte prédominance des composés à nombre d'atomes de carbone impair, typique de cires cuticulaires des végétaux supérieurs (4). La prédominance du nC22 est conforme à l'hypothèse d'une importante activité bactérienne. La présence des isoprénoïdes acycliques considérables est un signe d'une biodégradation partielle (5). Le rapport Pr/Ph $<1$  montre que la chaîne de phytol a évolué dans un milieu réducteur (6) et indique encore une activité bactérienne très importante. Enfin la présence du squalane et l'isoprénoïde irrégulier en C25 reflète une activité méthanogène (7) dans les sédiments de surface de la sebkha.

## Conclusion

La matière organique sédimentée dans la sebkha de Moknine est peu abondante. Elle présente deux origines : une allochtone apportée par les cours d'eau à partir du continent et une autre autochtone correspondant à la destruction sur place du couvert végétal suite à des inondations intermittentes. Cette matière organique hétérogène a évolué dans un milieu anoxique régie par une activité bactérienne et microbienne méthanogène.

## Références

- 1-Deseur W.G., Ross E.H. and Anderson R.F., 1981 : Seasonality in the supply of sediment to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of matter to the deep ocean. *Deep-sea Research*, 28 : 495-505.
- 2-Simoneit B.R.T., 1983 : Organic geochemistry of laminated sediments from the gulf of California. Coastal up Welling its sediments Record. Part A : Responses of the sedimentary regime to present coastal upwelling. , pp. 527-543, Erwin Suess (ed). Plenum Press. New York and London
- 3-Saliot A. Boussugue C. Fevrier A. Gout M. Tissier M. J. et Tusseau D., 1983 : Origine et bilan des apports verticaux de matières organiques de l'océan superficiel à l'interface eau-sédiment. *Géochimie organique des sédiments marins profonds*. pp 397-406. Orgon A Misedor. Ed., C.N.R.S., Paris.
- 4-Lipiatou E., Colom-Altes M., Grimalt J.O and Albatiges J., 1992 : Particle association of lipids in the western Mediterranean aerosol. *Water pollution Research Reports "EROS 2000"*. Third workshop on the North-West Mediterranean sea. pp 237-246
- 5-Risatti J.B., Rowland S. J. Yan, D.A. and Maxwell J.R., 1984 : Stereochemical studies of acyclic isoprenoids-XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributorsto sediments. *Organic Geochemistry*, Vol. 13, pp. 671-675.
- 6-PetersK.E. and Moldowan J.M., 1993 : Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, Vol. 17, pp. 47-61.
- 7-Rowland S.J., 1990 : Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry*, Vol. 15, pp. 9-16.

# ELECTROCHEMISTRY OF COMPLEXED COPPER(II) AT SEAWATER CONCENTRATION LEVELS

Vlado Cuculic\* and Marko Branica

Center for marine and environmental research - Zagreb, Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia  
cuculic@rudjer.irb.hr, branica@rudjer.irb.hr

## Abstract

The electrochemical reactions of the copper(II)-salicylaldoxime complex (Cu(II)-SA) adsorbed onto mercury drop are influenced by the "neutral" buffer 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid (HEPES). The reduction currents of the Cu(II)-SA complex in 0.55 M NaCl and 0.7 M NaClO<sub>4</sub> solutions increased by a factor of two in the presence of the HEPES (pH = 8.0), whereas the reduction potential shifted to more positive values. The weak adsorption of the HEPES onto mercury drop facilitates the electron transfer between the mercury electrode and the adsorbed Cu(II)-SA complex.

**Keywords:** electrochemistry, trace elements, metals, copper(II)

## Introduction

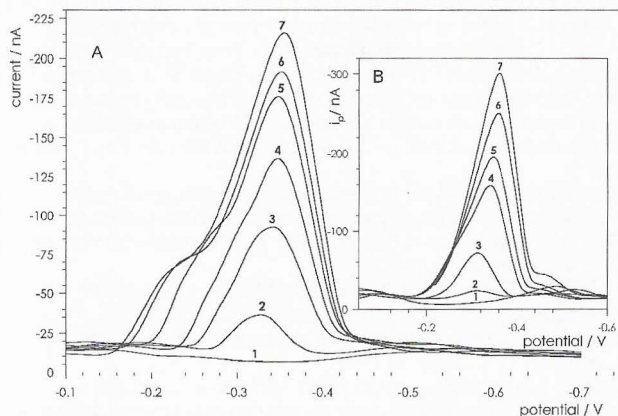
Chemical speciation and determination of trace metals in natural waters have been extensively studied using various electrochemical methods and techniques (1,2). The determination of the concentrations of copper ion in natural waters by a cathodic stripping voltammetry (CSV) using ligands such as: catechol, 8-hydroxyquinoline (oxine), tropolone, 1,10-phenanthroline, and salicylaldoxime (SA) is described (3). Various buffers, such as *N*-2-hydroxyethylpiperazine-*N'*-2-ethanesulfonic acid (HEPES) and piperazine-*N,N'*-bis(2-ethanesulfonic acid) (PIPES), generally accepted as chemically inactive compounds, are commonly applied (4). Since all of these buffers are zwitterionic acids with pK<sub>a</sub> values between 6.8 (PIPES) and 8.1 (HEPPS), they are suitable for the experiments in the pH range of natural waters. It has been observed that the HEPES enhances by factors two and four the electrochemical signal of Co(II) and Ni(II)-cyclohexane-1,2-dione dioxime (nioxime) complexes, as well as Fe(III)-salicylaldoxime (SA) complex (5,6). The role of the HEPES buffer can only be clarified by detailed investigations.

## Methods and materials

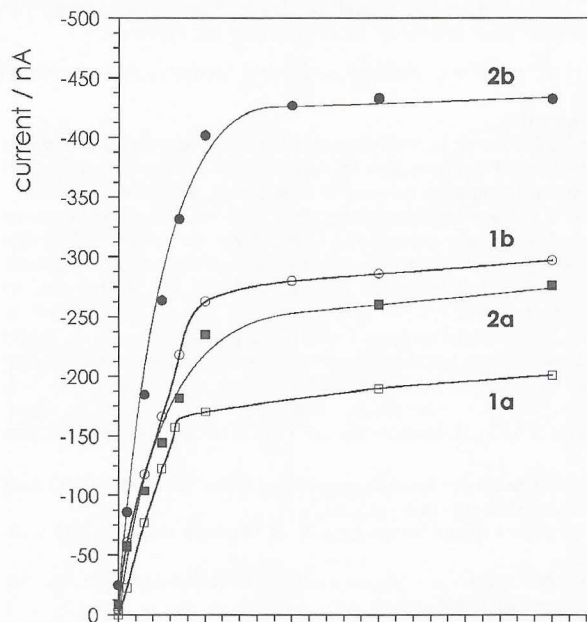
The experiments were performed using an AUTOLAB potentiostat PSTAT 10 (ECO Chemie, Utrecht, The Netherlands) in an electroanalytical quartz cell (50 ml). The working electrode was a hanging mercury drop electrode (HMDE) (Metrohm, Herisau, Switzerland), Ag/AgCl as reference electrode and counter electrode was platinum wire. The stock solutions of 10<sup>-5</sup> M of copper(II) (p.a., Kemika, Zagreb, Croatia), and a 10<sup>-2</sup> M of salicylaldoxime (SA) (p.a., Acros Organics, New Jersey, USA) and 1.3 M of HEPES (p.a., Chempur, Karlsruhe, Germany) were prepared.

## Results and discussion

The electrochemical measurements of the redox system Cu(II)-SA were performed either in a 0.55 M NaCl or a 0.7 M NaClO<sub>4</sub> solution (Fig. 1), both in the absence and in the presence of the HEPES buffer (pH=8.0). The HEPES buffer surely affects the electrode process of the Cu(II)-SA complex, since the reduction peak current doubles in a 0.7 M NaClO<sub>4</sub> solution, and the reduction potential shifts towards more positive values (for about 50 mV) (Fig. 2). These results suggest a mechanism which facilitates an electron transfer between the electrode and the adsorbed Cu(II)-SA complex in the presence of the HEPES molecules. Also, the surface coverage of the Cu(II)-SA complex remained unchanged regardless of the presence of the HEPES buffer. The facilitated electron transfer possibly includes the reorientation of the Cu(II)-SA molecules in the presence of the HEPES buffer which acts as a surfactant. Thus, the electron transfer rate to the



**Fig. 1** Dependence of the DPCSV reduction current of the complex Cu(II)-SA on added Cu(II) concentration.  
1) 0.55 M NaCl, 2) 0.7 M NaClO<sub>4</sub>. (a) without, (b) with HEPES. 25 mM SA, 6.5 mM HEPES, pH=8.0, E<sub>acc</sub> = -0.05 V, t<sub>acc</sub> = 300 s, a = 25 mV, scan rate = 20 mV/s.



**Fig. 2** DPCS reduction voltammograms of the Cu(II)-SA in (A) 0.55 M NaCl and (B) 0.7 M NaClO<sub>4</sub>; 25 mM SA; [Cu(II)]/M = (1) 0; (2) 1x10<sup>-8</sup>; (3) 3x10<sup>-8</sup>; (4) 5x10<sup>-8</sup>; (5) 7x10<sup>-8</sup>; (6) 1x10<sup>-7</sup>; (7) 5x10<sup>-7</sup>; pH=8.0; E<sub>acc</sub> = -0.05 V; t<sub>acc</sub> = 300 s; a = 25 mV; scan rate = 20 mV/s.

mercury drop electrode surface is accelerated by a more favourable orientation of the adsorbed Cu(II)-SA molecules (5).

## Conclusion

Generally, we suggest that prior to measurements, the electrolytes containing the so-called "inert" buffers, should be thoroughly tested in order to prevent potential effects they might exert upon the electrochemical and chemical reactions of the systems investigated, as well as to avoid ambiguous results.

It can be concluded that applied analytical procedure enables determination of dissolved copper ion in natural waters at the concentration level below 10<sup>-9</sup> M Cu.

## References

- 1 Branica M., Petek M., Barc A. and Jeftic Lj., 1969. Polarographic characterisation of some trace elements in sea water, *Rapp. Comm. Int. Mer. Médit.*, 19: 929-933.
- 2 Branica M. (ed.), 1990. *Environmental Research in Aquatic Systems*, Scientific Series of the International Bureau, Vol. 3, Forschungszentrum Juelich, GmbH
- 3 Cuculic V., Mlakar M. and Branica M., 1997. Synergetic adsorption of copper(II) mixed ligand complexes onto the SEP-PAK C18 column, *Anal. Chim. Acta*, 339: 181-186.
- 4 Vasconcelos M.T.S.D., Azenha M.A.G.O. and Lage O.M., 1996. Electrochemical evidence of surfactant activity of the HEPES pH buffer which way may have implications on trace metal availability to cultures in vitro, *Anal. Biochem.*, 241: 248-253.
- 5 Donat J.R. and Bruland K.W., 1988. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1,2-dione dioxime complexes, *Anal. Chem.*, 60: 240-244.
- 6 Rue E.L. and Bruland K.W., 1995. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration / adsorptive cathodic stripping voltammetric method, *Mar. Chem.*, 50: 117-138.