

TRACE METALS IN THE WATERS FROM THE ŠIBENIK
AND THE KORNATI ISLANDS AQUATORIUM

Marko BRANICA, Željko KWOKAL, Željko PEHAREC and Sonja KOZAR

Center for Marine Research, Rudjer Boskovic Institute,
Zagreb, Croatia (Yugoslavia).

The toxic trace metal concentration levels in the seawater are rather low. A reliable determination is very important due to the adsorption/desorption of trace metals from seawater on sediments and their accumulation in sea organisms. The concentration of dissolved copper, lead, cadmium and zinc in the Krka river estuary, coastal waters from the Šibenik area and the open seawater as reference location was studied.

In order to achieve unbiased results it is essential to realize sampling procedure as well as the whole sampling treatment without contamination and loss. The concentrations of cadmium, lead and copper have been determined simultaneously by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) in connection with a thin film electrode (TFE) at pH=8 for "ionic" forms, and at pH=2 for the "total" metal dissolved after acidification (Magjer and Branica, 1977; Branica et al., 1985). The concentration of zinc has been determined by DPASV with hanging mercury drop electrode (HMDE) at pH=8 and at pH=4.7 in acetate buffer.

In Table 1 the average concentrations of "Ionic" and "total" dissolved Cd, Pb, Cu and Zn in ng dm^{-3} from the R/V "A. Mohorovičić" cruise, 1980, in the Lim Channel, 1979, and the Šibenik aquatorium for the estuary samples, E, coastal samples, C, and reference location, the Kornati Islands, R, from July 1983, to May 1986 (13 sampling cruises for E and C locations and 7 sampling cruises for R locations) are presented.

REFERENCES:

- T. Magjer and M. Branica (1977), Croat. Chem. Acta, 49, 1-5.
M. Branica, Ž. Peharec, Ž. Kwokal and S. Kozar (1985), Rapp. Comm. Int. Mer Medit., 29, 111-113.

Table 1 Comparison of the results of the average concentrations for trace metals (ng dm^{-3}) in the Adriatic Sea

Locations	Metal			
	Cd	Pb	Cu	Zn
R/V "A. Mohorovičić" Jan. 1980				
"Ionic" (pH 8)	4	47	90	1.800
"Total" (pH 2)	7	71	240	
"Total" (pH 4.7)				3.700
Lim Channel June 1979				
"Ionic" (pH 8)	3	30	200	1.210
"Total" (pH 2)	15	130	400	
"Total" (pH 4.7)				2.170
Šibenik aquatorium Estuary 1983-86 (E)				
"Ionic" (pH 8)	8	41	86	460
"Total" (pH 2)	14	136	216	
"Total" (pH 4.7)				730
Coastal (C) 1983-86				
"Ionic" (pH 8)	10	35	54	470
"Total" (pH 2)	17	123	200	
"Total" (pH 4.7)				790
Reference loc. Open sea 1983-86 (R)				
"Ionic" (pH 8)	10	186	111	530
"Total" (pH 2)	15	243	265	
"Total" (pH 4.7)				910

From the comparison of the average concentration values for trace heavy metals (Cd, Pb, Cu and Zn) in the Šibenik aquatorium one can conclude that this location is practically unpolluted. Distribution of particular data spread over the investigated area show specific patterns which will be discussed in detail.

SALINITÉ ET MACROIONS CONSTITUANTS DES EAUX MARINES
DU LITTORAL ROUMAIN DE LA MER NOIRE

Adriana COCIASU

Institut Roumain de Recherches Marines, Constantza (Roumanie)

Sur tout le plateau continental roumain de la mer Noire, on s'aperçoit de l'effet puissant de certaines sources importantes d'eau douce concentrées au coin nord-ouest du bassin. C'est pourquoi la salinité des eaux se caractérise par une variabilité évidente en espace, dû à la façon différente de formation des masses d'eau résultées du mélange des eaux douces, déversées par les fleuves, avec celles marines, sous l'action déterminante du régime éolien. L'área Constantza, bien que situé dans la partie sud du littoral, caractérise l'état général d'instabilité de la zone, sa principale variable étant la salinité.

Les recherches systématiques, commencées des 1959 et qui continuent encore, ont mis en évidence un large spectre de valeurs pour la surface, entre 4,83‰ dans les conditions exclusives des vents de nord-est qui déplacent les eaux fluviales au long des côtes, et maximum 19,34‰ dû au phénomène d'upwelling. Généralement, les situations présentées constituent des cas isolés, les moyennes mensuelles atténuant les variations de brève durée déterminées par le vent; les limites habituelles sont plus restreintes, 10,42-18,68‰. La répartition des valeurs de la salinité par classes de concentrations, selon les données quotidiennes prises dans l'intervalle 1959-1985, désigne, pour la zone côtière de Constantza, la plus grande fréquence des valeurs de 13-17‰, la moyenne multiannuelle étant 15,16‰.

Les grandes oscillations de la salinité impliquent de grandes amplitudes de variation des macro-ions constituants, dont les limites de variation pour la période 1973-1981 sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Valeurs-limite des macro-ions (g/l), enregistrées à Constantza

	Cl^{-1}	CO_3^{-2}	HCO_3^{-1}	SO_4^{-2}	Na^{+1}	K^{+1}	Ca^{+2}	Mg^{+2}
Minimum	5,44	0,002	0,112	0,770	2,064	0,106	0,104	0,389
Maximum	10,60	0,061	0,210	1,475	5,991	0,210	0,346	0,885

Nos résultats antérieurs ont établi la grande variation en temps et en espace des macro-ions, leurs modifications de la concentration reflétant les particularités du régime de la salinité.

En vue d'une présentation suggestive du degré d'influence des eaux fluviales dans le processus de mélange avec celles marines, à partir de l'analyse de 1500 échantillons, on a calculé la structure ionique de la salinité pour les différentes valeurs de celle-ci qui caractérisent le littoral roumain, en la comparant ensuite avec celle des eaux fluviales (1) et océaniques (2) (Tableau 2).

Tableau 2 - Structure ionique des eaux de la mer Noire dans la zone du littoral roumain

	Danube	Océan	Mer Noire			
			Littoral bulgare	Littoral roumain		
			g/l			
Cl^{-1}	0,014	19,366	8,957	5,861	8,246	10,182
CO_3^{-2}	0,002	0,007	0,020	0,030	0,022	0,017
HCO_3^{-1}	0,188	0,097	0,170	0,130	0,171	0,179
SO_4^{-2}	0,030	2,705	1,256	0,846	1,147	1,388
Na^{+1}	0,008	10,722	4,915	3,171	4,518	5,595
K^{+1}	0,003	0,382	0,175	0,108	0,158	0,203
Ca^{+2}	0,053	0,417	0,271	0,171	0,224	0,267
Mg^{+2}	0,014	1,297	0,613	0,430	0,581	0,700
Σ	0,312	34,970	16,377	10,767	15,067	18,531
Σ/Cl	4,487	1,806	1,828	1,837	1,826	1,820
			$\%$			
Cl^{-1}	4,49	55,35	54,68	54,44	54,75	54,95
CO_3^{-2}	0,64	0,02	0,12	0,28	0,15	0,09
HCO_3^{-1}	60,25	0,29	1,06	1,39	1,13	1,02
SO_4^{-2}	9,61	7,73	7,67	7,86	7,62	7,49
Na^{+1}	2,56	30,63	30,00	29,45	30,00	30,20
K^{+1}	0,96	1,09	1,07	1,00	1,05	1,09
Ca^{+2}	17,00	1,19	1,66	1,59	1,49	1,44
Mg^{+2}	4,49	3,70	3,74	3,99	3,86	3,78
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les données du Tableau 2 mettent en évidence qu'à l'exception des carbonates, les concentrations des macro-ions augmentent par la croissance de la salinité, en rapports différents et variables, selon le taux des éléments respectifs dans les deux types d'eau du mélange. La composition pourcentuelle y est éloignée, prouvant qu'à mesure de la diminution de l'influence fluviale et, au fond, de la croissance de la salinité, les eaux littorales deviennent plus pauvres en sulfates, carbonates et bicarbonates de calcium et magnésium, s'enrichissant en chlorures de sodium et potassium. Mais, par rapport aux eaux océaniques, les eaux littorales roumaines, avec une salinité 2-3 fois plus petite, ont un taux sensiblement plus grand de sels sulfatés et carbonatés - état mis aussi en relief par les données de ROJDESTVENSKI pour le littoral bulgare (3).

En conclusion, l'influence considérable des eaux fluviales du coin nord-ouest au bassin, marquée par la diminution de la salinité (la moyenne multiannuelle de 15,16‰ étant beaucoup au-dessous de la valeur de 18,5‰, caractéristique aux eaux superficielles du large) et par la teneur élevée en carbonates et bicarbonates de calcium et magnésium, détermine un fort caractère saumâtre aux eaux littorales roumaines, avec des conséquences particulières sur le régime hydrobiologique de la zone.

Références bibliographiques

- COX R. A., CULKIN F., 1967 - Deep-Sea Res., 13, 789 p.
- DIACONU C., NIKIFOROV D., 1963 - Zona de vărsare a Dunării. Monografie hidrologică, București.
- ROJDESTVENSKI A. V., 1976 - Oceanologie, Sofia, 1: 70-80.