**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА И ТРАНСФОРМАЦИИ
РАСТВОРЕННОГО И ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА В ЭСТУАРИИ РЕКИ ЕНИСЕЙ*****Т.Р. Ерёмина¹, Е.А. Шипунова²***¹ Российский государственный гидрометеорологический университет, tanya.er@gmail.com² Институт озерадения РАН

Рассматривается процесс трансформации растворенного и взвешенного органического вещества в эстуарии Енисея в районе смешения речных и морских вод. Сформулирована двумерная математическая модель пространственно-временной изменчивости содержания органического вещества в пределах маргинального фильтра. В модели учтены процессы переноса вещества за счет стокового течения, турбулентной диффузией по вертикали и интрузии морских вод в эстуарий, а также геохимические процессы трансформации растворенного и взвешенного вещества за счет флокуляции. Численные эксперименты на модели проведены для различных скоростей течений и двух типов интрузий. Результаты моделирования позволили выделить диапазон солености, в котором процессы флокуляции растворенного органического вещества происходят наиболее интенсивно. Установлено, что процессы флокуляции возникают в интервале солености 10 — 20 ‰, а максимальные значения концентрации взвешенного вещества в значительной мере зависят от скорости стокового течения и типа интрузии, т. е. находятся в зависимости от стратификации в области смешения речных и морских вод.

Ключевые слова: эстуарий, Енисей, маргинальный фильтр, органическое вещество, трансформация, флокуляция, моделирование.

**MODELING OF TRANSFORMATION OF DISSOLVED AND
SUSPENDED ORGANIC MATTER IN YENISEI ESTUARY*****T.R. Eremina¹, E.A. Shipunova²***¹ Russian State Hydrometeorological University² Institute of Limnology RAS

The article deals with transformation of dissolved and suspended organic matter in the Yenisei estuary in the area of mixing of river and sea waters. A 2D mathematical model of the spatial-temporal variability of the organic matter content within the marginal filter has been formulated. The model takes into account the processes of substance transfer due to river flow, turbulent vertical diffusion and intrusion of sea waters into the estuary, as well as geochemical processes of transformation of dissolved and suspended matter due to flocculation. Numerical experiments on the model have been carried out for different flow rates and two types of intrusions. The simulation results allowed identifying the salinity range in which the processes of flocculation of dissolved organic matter occur most intensively. It has been established that flocculation processes occur in the salinity range of 10-20‰, the maximum values of the concentration of suspended matter largely depending on the flow velocity and the type of intrusion, i.e. on the stratification in the area of mixing of river and sea waters.

Keywords: estuary, Yenisei, marginal filter, organic matter, transformation, flocculation, modeling.

Введение

Эстуарии, будучи в наибольшей степени подвержены влиянию континентальных факторов — стоку рек, инженерному воздействию, загрязнению вод и осадков, оказываются наиболее уязвимыми участками береговой зоны океана. Геосистема эстуариев в настоящем и в ближайшем будущем оказывается под угрозой полного уничтожения [3] в результате сильнейшего антропогенного воздействия, обусловленного интенсификацией хозяйственной деятельности человека. Вместе с тем эстуарии — это уникальные геосистемы, отличающиеся особой интенсивностью процессов трансформации разнообразных химических соединений, поступающих с водосборных территорий рек, в водной среде и донных отложениях.

В эстуариях зона смешения речных и морских вод играет важную роль в осаждении различных форм органического вещества (ОВ), сорбции микроэлементов, дальности их распространения в океане [2]. Взвешенное ОВ на 40—90 % может оседать в эстуарных зонах и на прилегающем шельфе. В зонах смешения речных и морских вод растворенное органическое вещество в основной массе химически и биологически довольно устойчивое и лишь в малой части (5—15 %) переходит во взвесь и поступает на дно [24]. Однако количественные оценки этого процесса довольно противоречивы [14].

Растворенное органическое вещество (РОВ) играет весьма существенную роль в процессах образования комплексов с неорганическими и органическими компонентами, растворенными в воде, включая тяжелые металлы. При вхождении частиц речного генезиса в морские, более соленые воды состав растворенного органического вещества трансформируется: в результате флокуляции происходит переход во взвесь коллоидных частиц гуминовых кислот и вследствие этого увеличение удельного содержания тяжелых металлов во взвеси. Являясь эффективным сорбентом, взвешенное органическое вещество (ВОВ) поглощает различные химические элементы: фосфор, железо, тяжелые металлы и многие другие, что ведет к накоплению загрязняющих веществ в эстуариях и примыкающей к ним прибрежной зоне моря. Содержание взвешенного вещества в водной среде и его распределение также играют существенную роль в протекании продукционно-деструкционных процессов.

Следующие два процесса приводят к накоплению взвешенного вещества в эстуарии: гидродинамический (замедление стоковой составляющей течения) и физико-химический, связанный с электролитическими свойствами морской воды.

Действие последнего фактора способствует тому, что содержащиеся в речной воде растворенные гуминовые кислоты, а также мелкодисперсные глинистые частицы подвергаются процессам флокуляции и коагуляции. За счет этих процессов в эстуарии возникают уникальные участки (маргинальные фильтры), где концентрация взвеси выше, чем в речных и морских водах [1].

Несмотря на то что невозможно разработать адекватные модели переноса и трансформации РОВ и ВОВ в эстуариях без учета механизмов работы маргинальных фильтров, предпринимается мало попыток смоделировать геохимические процессы, протекающие в области смешения речной и морской воды.

Целью данной работы является изучение переноса и трансформации растворенного и взвешенного органического вещества с учетом процесса флокуляции

в стратифицированном эстуарии Енисея (Енисейский залив) методом математического моделирования.

Постановка задачи

Для расчета переноса и трансформации ОБ в водной среде эстуария используется двумерная линеаризованная система уравнений гидродинамики в приближении Буссинеска и гидростатики, дополненная уравнением адвекции-диффузии соли:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -g \frac{\partial \eta}{\partial x} - g\beta \int_0^z \frac{\partial S}{\partial x} dz_1 + \frac{\partial}{\partial z} K_u(z) \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} + w \frac{\partial S}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} K_s(z) \frac{\partial S}{\partial z}, \quad (3)$$

где u и w — горизонтальные и вертикальные составляющие скорости; η — отклонение уровня свободной поверхности; $K_u(z)$ — коэффициент вертикального турбулентного обмена импульса; $K_s(z)$ — коэффициент вертикального турбулентного обмена примеси; S — соленость морской воды; g — ускорение свободного падения; β — коэффициент солёностного сжатия.

Для определения уклона уровня свободной поверхности уравнения движения и неразрывности интегрируются от поверхности до дна с учетом следующих граничных условий. На свободной поверхности ($z = 0$) задается кинематическое граничное условие для вертикальной составляющей скорости потока:

$$w(x, 0, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t} + u \frac{\partial \eta}{\partial x}, \quad (4)$$

касательное напряжение трения ветра полагается равным нулю:

$$\tau_{0x} = \rho_0 K_u \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (5)$$

где t_0 — составляющая касательного напряжения трения на поверхности эстуария. На дне $z = H$ касательное напряжение трения задается в виде

$$\rho_0 K_u \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=H} = \tau_{hx}, \quad (6)$$

где τ_{hx} — составляющая касательного напряжения трения у дна. На дне также принимается условие отсутствия вертикальной составляющей скорости потока $w(x, H, t) = 0$.

В результате получается следующая система уравнений для расчета уровня свободной поверхности:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = gH \frac{\partial \eta}{\partial x} - \tau_{hx} - g\beta \int_0^H dz \int_0^z \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) dz, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

где τ_{hx} — придонное напряжение трения; q — полный поток жидкости:

$$q = \int_0^H u dz. \quad (9)$$

В начальный момент времени задается однородное распределение вектора скорости течения на речной границе, а на морской акватории скорость течения и возмущение уровня свободной поверхности полагаются равными нулю:

$$u(x, z, 0) = u(x, z) |^{t=0} = \begin{cases} 0 & 0 < x \leq L \\ u_0 & x = 0 \end{cases} \text{ при}$$

$$w(x, H, t) = 0, \quad \eta(x, z, 0) = 0.$$

Начальное условие для солености записывается в виде

$$S(x, z, 0) = S(x, z) |^{t=0} = \begin{cases} 0 & 0 < x \leq L \\ S^0(L, z) = 30 \text{ ‰} & x = L \end{cases} \text{ при} \quad (10)$$

и граничные условия:

$$S(0, z, t) = 0, \quad u > 0 \text{ — на речной границе,}$$

$$S(L, z, t) = 30 \text{ ‰}, \quad u < 0 \text{ — на морской границе.}$$

Для расчета динамики РОВ и БОВ в эстуарии записывается следующая система уравнений:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + u \frac{\partial C_p}{\partial x} + w \frac{\partial C_p}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} K_s(z) \frac{\partial C_p}{\partial z} - k_1 C_p^2 + k_2 C_k, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + u \frac{\partial C_k}{\partial x} + w \frac{\partial C_k}{\partial z} - \frac{\partial (w_f C_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} K_s(z) \frac{\partial C_k}{\partial z} + k_1 C_p^2 - k_2 C_k, \quad (12)$$

где k_1 — константа скорости перехода частиц из раствора во взвесь $(\text{сут})^{-1} \cdot (\text{мг/л})^{-1}$; k_2 — константа скорости обратного процесса растворения $(\text{сут})^{-1} \cdot (\text{мг/л})^{-1}$; w_1 — скорость оседания флюкул; C_p и C_k — концентрация растворённого и взвешенного органического вещества, соответственно.

Результаты полевых исследований коллоидных свойств гуминовых кислот, содержащихся в природных водах, свидетельствуют о значительной вариабельности их дисперсного состава [6, 8, 10, 12, 15, 18, 23]. Размер частиц растворенного органического вещества гуминовой природы, поступающих с речным стоком в морскую среду, составляет от нескольких до сотни нанометров, что связано как с исходным химическим составом речной воды, так и со структурными

особенностями самих гуминовых соединений [7, 11, 20]. В лабораторных опытах по изучению влияния катионов металлов на коагуляцию природных коллоидов, как правило, используются промышленные экстракты гуминовых кислот с исходной низкой молекулярной массой порядка 1—5 кДа, что соответствует размерному диапазону коллоидных частиц от 2 до 10 нм. В процессе коагуляции таких растворов образуются флокулы диаметром всего несколько микрон [5, 25, 26].

Однако натурные эксперименты с растворенным органическим веществом естественного происхождения, содержащимся в речной воде, показали, что процесс флокуляции не останавливается на этапе образования флокул диаметром несколько микрон — в последующие часы происходит формирование более крупных агрегатов размером 10—100 мкм. Данные агрегаты оказываются густо заселены бактериями и микрофлагеллятами. В ходе проведенного химического анализа данных агрегатов было установлено, что доля гуминовых веществ в их составе составляет примерно 50 % [27]. Флокулы ВОВ размером порядка 10 мкм были обнаружены также при изучении транспорта наносов в эстуариях рек Маккензи и Атчафалая (Мексиканский залив) [10, 19].

Примечательно [27], что в составе растворенного органического вещества, подвергающегося процессу флокуляции, обнаружены высокомолекулярные фульвокислоты, в то время как рядом авторов установлено, что низкомолекулярные фульвокислоты слабо флокулируют под действием катионов металлов [7, 23]. Таким образом, автор работы [27] придерживается точки зрения, согласно которой флокуляции плохо поддаются низкомолекулярные гуминовые соединения, растворимые в кислотах. Такие низкомолекулярные соединения поступают с водосбора после периода летней межени, чем можно объяснить отсутствие флокуляции, согласно [22], в пробах речной воды, собранных в начале осеннего половодья в эстуарии Енисея.

Степень укрупнения частиц в процессе флокуляции зависит также от ионной силы раствора. Чем сильнее нейтрализуется отрицательный заряд макромолекул органического вещества за счет взаимодействия с катионами металлов, тем более крупным размером характеризуются образуемые взвешенные частицы [25]. Кинетические кривые флокуляции гуминовых кислот построены при различных концентрациях хлорида натрия и, согласно полученным кривым, характерный временной масштаб процесса флокуляции, в течение которого устанавливается стационарное состояние равновесия между растворенной и взвешенной фазами органического вещества, составляет в зависимости от ионной силы раствора от 30 до 60 минут [25].

На основе результатов измерений известно, что в летний период в эстуарии Енисея наблюдается ярко выраженная стратификация вод (рис. 1).

Характерный градиент солёности составляет порядка 1 ‰ на 20 км и 2 м в горизонтальном и вертикальном направлении соответственно. При скорости горизонтального течения 20 см/с и коэффициенте вертикальной турбулентной диффузии $2 \cdot 10^{-4}$ м²/с характерные масштабы процессов горизонтальной адвекции и вертикальной турбулентной диффузии составляют 10^5 — 10^4 с. Таким образом, изменение концентрации вещества в растворенной и взвешенной фазах за счет процесса флокуляции происходит быстрее, чем за счет процессов адвекции и диффузии, и при расчетах можно использовать условие стационарного равновесия

Рис. 1. Вертикальное распределение солености в эстуарии Енисея [22].

Fig. Vertical distribution of salinity on the section in the Yenisei estuary [22].

между двумя фазами органического вещества. Это позволяет записать следующее соотношение между РОВ и ВОВ:

$$K(S)C_p^2 - C_k = 0, \quad (13)$$

где $K(S) = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия, зависящая от солености морской воды,

(мг/л)⁻¹.

В этом случае расщепление исходной системы уравнений (11) — (12) на две подсистемы, описывающие адвективно-диффузионный перенос и флокуляцию органического вещества, приводит к следующему алгоритму расчета:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} + u \frac{\partial C_0}{\partial x} + w \frac{\partial C_0}{\partial z} + \frac{\partial w_f C_k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} K_s(z) \frac{\partial C_0}{\partial z}, \quad (14)$$

где C_0 — суммарная концентрация органического вещества: $C_0 = C_p + C_k$,

$$C_p = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K(S) \cdot C_0}}{2 \cdot K(S)}; \quad C_k = C_0 - C_p. \quad (15)$$

Для определения константы равновесия используются результаты экспериментальных исследований [21] по изучению изменений содержания растворенного органического вещества в ходе процесса флокуляции, вызванного добавлением в раствор гуминовых кислот морской соли в различной концентрации. Полученные экспериментальные «кривые» трансформации РОВ в водах с различной соленостью позволяют определить равновесные концентрации растворенного и взвешенного органического вещества и аппроксимировать константу равновесия квадратичным уравнением следующего вида:

$$K(S) = 5 \cdot 10^{-4} S^2 + 0,0016 S, \quad (16)$$

где S — соленость воды.

Система уравнений (14) — (16) решается при следующих начальных и граничных условиях. В начальный момент времени принимается условие отсутствия вещества во взвешенной форме во всей области расчета:

$$C_k(x, z) \Big|_{t=0} = 0. \quad (17)$$

Для концентрации растворенного вещества задается следующее распределение:

$$C_p(x, z)|_{t=0} = \begin{cases} C_p^0, & x = 0, \\ 0, & x > 0. \end{cases} \quad (18)$$

Граничные условия задаются в следующем виде. Считается, что концентрация растворенного и взвешенного вещества на речной границе в узлах, где скорость течения положительна, не изменяется:

$$\begin{cases} C_p(0, z, t) = C_p^0, \\ C_k(0, z, t) = C_k^0 = 0. \end{cases} \quad \text{при } u > 0. \quad (19)$$

На морской границе в узлах, где $u < 0$, горизонтальный градиент концентрации как растворенного, так и взвешенного вещества полагается равным нулю:

$$\left. \frac{\partial C_{p,k}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad \text{при } u < 0. \quad (20)$$

На свободной поверхности ($z = 0$) ставится условие отсутствия потоков как растворенного, так и взвешенного вещества из атмосферы:

$$wC_p - K_s \left. \frac{\partial C_p}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad wC_k - K_s \left. \frac{\partial C_k}{\partial z} \right|_{z=0} = 0. \quad (21)$$

На дне ($z = H$) задается поток взвешенного вещества за счет оседания. Поток растворенного вещества ввиду отсутствия обмена с дном принимается равным нулю:

$$wC_p - K_s \left. \frac{\partial C_p}{\partial z} \right|_{z=H} = 0, \quad K_s \left. \frac{\partial C_k}{\partial z} \right|_{z=H} = 0. \quad (22)$$

Численные эксперименты и анализ результатов

Сформулированная модель была применена для расчета трансформации органического вещества речного генезиса на геохимическом барьере в устье реки Енисей. Численная реализация модели основана на простом алгоритме решения, предложенном в работе [9]. Модельные расчеты проводились при следующих значениях параметров модели: горизонтальное разрешение $\Delta x = 4000$ м; вертикальное $\Delta z = 1$ м; глубина $H = 20$ м; протяженность расчетной области $L = 600$ км; $\tau_h = 0,01u_h$, где u_h — придонная скорость. При проведении численных экспериментов начальная скорость стокового течения задавалась равной 10 и 15 см/с, содержание растворенного вещества в речной воде составляло 10 мг/л. Скорость оседания w_f задавалась равной 0,003 см/с, что соответствует размеру флокул от 1 до 10 мкм [16, 17]. Коэффициенты вертикального турбулентного обмена импульсом и примесью принимались равными между собой: $K_u = K_z$, а их изменение

с глубиной соответствовало параболическому распределению с выраженным экстремумом $(2,2 \dots 2,9) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ в зоне смешения речных и морских вод для значений скорости 10 и 15 см/с соответственно и с минимальными значениями вблизи поверхности и дна.

Для оценки влияния стратификации на процесс трансформации РОВ и ВОВ численные эксперименты были выполнены для двух типов вертикального распределения солёности, различающихся степенью выраженности и дальности распространения солёностной интрузии (рис. 2).

Согласно результатам расчетов, изменение горизонтальной составляющей скорости течения с глубиной носит двуслойный характер на протяжении всей моделируемой области, что приводит к S-образному профилю скорости с минимальными значениями в точке перегиба, ниже которой значения скорости имеют обратный знак. Результаты расчетов для слабовыраженной стратификации (см. рис. 2 а) показали, что концентрация растворенного органического вещества от речной границы довольно интенсивно убывает за счет переноса стоковым течением до Енисейского бара, где глубина увеличивается до 6 м (рис. 3 а и 4 а).

Наибольшие изменения значений концентрации РОВ происходят в слое 0—10 м, в котором скорость стокового течения достигает максимальных значений $u_{\text{max}} = 15 \text{ см/с}$ и $u_{\text{max}} = 20,2 \text{ см/с}$ при заданных значениях скорости 10 и 15 см/с соответственно. Севернее Енисейского бара изменение значений РОВ становится более плавным и контролируется в большей степени процессом флокуляции, что подтверждается возникновением здесь области максимальных значений ВОВ (рис. 3 б и 4 б). Следует отметить, что при высокой скорости течения

Рис. 2. Модельное вертикальное распределение солёности (‰) на разрезе в эстуарии Енисея для различных типов интрузии.

а) слабо выраженная стратификация; б) ярко выраженная стратификация.

Fig. 2. Model vertical distribution of salinity (psu) on the section in the Yenisei estuary for different types of intrusion.

a) stratification is weakly expressed; б) stratification is strongly expressed.

область повышенной концентрации взвешенного вещества за счет флокуляции (см. рис. 4 б) несколько смещена в направлении моря. Таким образом, область, в которой проявляется процесс флокуляции, расположена в диапазоне солёности 18—22 ‰.

Для случая ярко выраженной интрузии (см. рис. 2 б) распределение концентрации РОВ происходит плавно (рис. 5 а и 6 а), а повышение содержания взвешенного органического вещества происходит южнее Енисейского бара (рис. 5 б и 6 б);

Рис. 3. Распределение РОВ (мг/л) (а) и ВОВ (мг/л) (б) на вертикальном разрезе в эстуарии Енисея по результатам моделирования при задании $u^0 = 10$ см/с, $u_{\max} = 15$ см/с для случая слабо выраженной стратификации.

Fig. 3. Distribution of DOM (mg/l) (a) and POM (mg/l) (b) on a vertical section in the Yenisei estuary according to simulation results at $u^0 = 10$ cm/s, $u_{\max} = 15$ cm/s for the case of weak stratification.

Рис. 4. Распределение РОВ (мг/л) (а) и ВОВ (мг/л) (б) на вертикальном разрезе в эстуарии Енисея по результатам моделирования при задании $u^0 = 15$ см/с, $u_{\max} = 20,2$ см/с.

Fig. 4. Distribution of DOM (mg/l) (a) and POM (mg/l) (b) on a vertical section in the Yenisei estuary according to simulation results at $u^0 = 15$ cm/s, $u_{\max} = 20.2$ cm/s.

область флокуляции охватывает диапазон с соленостью 15—20 ‰. Максимальные значения концентрации ВОВ для значений скорости $u^0 = 10$ см/с и $u^0 = 15$ см/с составляют 2,8 и 3,2 мг/л соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее интенсивно процесс флокуляции происходит в диапазоне солености 15—20 ‰. При этом

Рис. 5. Распределение РОВ (мг/л) (а) и ВОВ (мг/л) (б) на вертикальном разрезе в эстуарии Енисея по результатам моделирования при задании $u^0 = 10$ см/с, $u_{\max} = 15$ см/с для случая ярко выраженной стратификации.

Fig. 5. Distribution of DOM (mg/l) (a) and POM (mg/l) (b) on a vertical section in the Yenisei estuary according to simulation results at $u^0 = 10$ cm/s, $u_{\max} = 15$ cm/s for the case of pronounced stratification.

Рис. 6. Распределение РОВ (мг/л) (а) и ВОВ (мг/л) (б) на вертикальном разрезе в эстуарии Енисея по результатам моделирования при задании $u^0 = 15$ см/с, $u_{\max} = 20,2$ см/с для случая ярко выраженной стратификации.

Fig. 6. Distribution of DOM (mg/l) (a) and POM (mg/l) (b) on a vertical section in the Yenisei estuary according to simulation results at $u^0 = 15$ cm/s, $u_{\max} = 20.2$ cm/s for the case of pronounced stratification.

с возрастанием скорости течения увеличивается содержание взвешенного органического вещества и его максимум сдвигается в сторону увеличения солености. Однако, согласно анализу работы маргинального фильтра [2], максимум концентрации взвешенного вещества за счет флокуляции приходится на интервал 7—12 ‰. В то же время, как указывалось выше, экспериментальные данные свидетельствуют о возможности возникновения флокуляции при более высоких значениях солености. Так, например, в ходе исследований геохимических барьеров Белого моря также было определено, что процесс флокуляции приходится на диапазон солености 15—20 ‰ [4] для случая слабо выраженной стратификации.

Следует отметить, что процесс флокуляции смоделирован для условий, когда другие гидродинамические факторы, такие как приливные течения, сгонно-нагонные явления, не учитывались. Возможно, что гидродинамические процессы, приводящие к возникновению турбулентности, могут усиливать процесс флокуляции.

Основные выводы

1. Несмотря на принятые упрощения, модель достаточно хорошо воспроизводит трансформацию растворенного органического вещества, обусловленную процессом флокуляции.
2. Модельные расчеты показали, что наиболее интенсивно процессы флокуляции протекают в интервале солености 10—20 ‰.
3. Расположение области максимума содержания взвешенного органического вещества за счет флокуляции в значительной степени зависит от скорости течения и режима смешения речной и морской воды (от наклона изогалин).

Список литературы

1. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 735—748.
2. Лисицын А.П., Шевченко В.П., Виноградов М.Е., О.В. Северина, В.В. Вавилова, И.Н. Мицкевич. Потоки осадочного вещества в Карском море и эстуариях Оби и Енисея // Океанология. 1994. Т. 34, № 5. С. 748—758.
3. Сафьянов Г.А. Геоэкология береговой зоны океана: Учебное пособие. М.: изд-во: МГУ, 2000, с. 130.
4. Скибинский Л.Э. Значение геохимических барьерных зон в формировании эколого-гидрохимического состояния прибрежных вод Белого моря. Проблемы изучения рационального использования и охраны ресурсов Белого моря // Материалы IX Междунар. конф., 11—14 октября 2004 г. Петрозаводск, 2005. 283 с.
5. Baalousha M., Motelica-Heino M., Le Coustumer P. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2006. V. 272, Is. 1—2. P. 48—55.
6. Baalousha M., Lead J. R. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles // Science of the Total Environment. 2007. V. 386, Is. 1—3. P. 93—102.
7. Baigorri R. et al. Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution // J. Physical Chemistry B. 2007. V. 111, No. 35. P. 10577—10582.
8. Batchelli S. et al. Size fractionation and optical properties of colloids in an organic-rich estuary (Thurso, UK) // Marine Chemistry. 2009. V. 113, No. 3—4. P. 227—237.
9. Benkhaldoun F., Sari S., Seaid M. A simple multi-layer finite volume solver for density-driven shallow water flows // Mathematics and Computers in Simulation. 2014. V. 99. P. 170—189.

10. *Droppo I.G.* et al. The prevalence of freshwater flocculation in cold regions: a case study from the Mackenzie River Delta, Northwest Territories, Canada // *Arctic*. 1998. P. 155—164.
11. *Filella M., Buffle J.* Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters // *Colloids in the Aquatic Environment*. Elsevier. 1993. P. 255—273.
12. *Gustafsson Ö.* et al. Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river — brackish bay mixing zone // *Marine Chemistry*. 2000. V. 71, No. 1—2. P. 1—21.
13. The Kara Sea Expedition of RV “Akademik Boris Petrov” 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study. Alfred-Wegener Inst. for Polar and Marine Research. Bremerhaven, 1999. 236 p.
14. *H. Köhler, B. Meon, V.V. Gordeev, A. Spitz, R.M.W. Amon* Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia Siberian Rivers Run-Off in the Kara Sea: Characterisation, Quantification, Variability and Environmental Significance / Eds. R. Stein et. al. In: *Proc. in Marine Sci.* V. 6. Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 281—308.
15. *Ledin A.* et al. Applicability of photon correlation spectroscopy for measurement of concentration and size distribution of colloids in natural waters // *Analytica chimica acta*. 1993. V. 281, No. 2. P. 421—428.
16. *Lee B.J.* et al. A two-class population balance equation yielding bimodal flocculation of marine or estuarine sediments // *Water Research*. 2011. V. 45, No. 5. P. 2131—2145.
17. *Mikeš D., Manning A.J.* Assessment of flocculation kinetics of cohesive sediments from the Seine and Gironde estuaries, France, through laboratory and field studies // *J. Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*. 2010. V. 136, No. 6. P. 306—318.
18. *Muller F.L.L.* Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy // *Analytica Chimica Acta*. 1996. V. 331, No. 1—2. P. 1—15.
19. *Safak I., Allison M.A., Sheremet A.* Flocc variability under changing turbulent stresses and sediment availability on a wave energetic muddy shelf // *Continental Shelf Research*. 2013. V. 53. P. 1—10.
20. *Schäfer A.I.* et al. Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter // *J. Membrane Science*. 2004. V. 242, No. 1—2. P. 73—85.
21. *Sholkovitz E.R.* The flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // *Geochim. Et cosmochim. Acta*. 1976. V. 40, No. 7. P. 831—835.
22. Siberian river run-off into the Kara Sea: Characterization, quantification, variability and environmental significance // *Proc. in Marine Sci.*, Elsevier. 2003. V. 6. 488 p.
23. *Stolpe B., Hasselöv M.* Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V. 71, No. 13, P. 3292—3301.
24. *Vetrov A.A., Romankevich E.A.* Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Berlin: Springer Verlag, 2004. 331 p.
25. *Wang L.F.* et al. Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions // *Environmental science & technology*. 2013. V. 47, No. 10. P. 5042—5049.
26. *Wall N.A., Choppin G.R.* Humic acids coagulation: influence of divalent cations // *Applied Geochemistry*. 2003. V. 18, No. 10. P. 1573—1582.
27. *Wotton L.S.* Salt flocculated organic material as a food source in estuarine food web. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of masters of science. Vancouver, Canada: University of British Columbia. 1989. 151 p.

References

1. *Lisitzin, A.P.* The marginal filter of the ocean. *Okeanologiya*. Oceanology. 1994, 5 (34): 671—682. [In Russian].
2. *Lisitsyn A.P., Shevchenko V.P., Vinogradov M.E., O.V. Severina, V.V. Vavilova, I.N. Mickevich* Sediment flows in the Kara sea and estuaries of the Ob and Yenisei. *Okeanologiya*. Oceanology. 1994, 5 (34): 748—758. [In Russian].
3. *Safyanov, G.A.* *Geocology of the coastal zone of the ocean: a tutorial*. Moscow: Publ. of Moscow University, 2000: 130 p.

4. Skibinsky L.E. The importance of geochemical barrier zones in the formation of ecological and hydrochemical state of coastal waters of the White sea. *Problemy uzucheniya racionalnogo ispolzovaniya i ohrany resursov Belogo morja. Materialy IX mezhdunarod. conf. 11-14 oktjabrja 2004*. Proceedings of IX international. Conf. October 11-14, 2004. Petrozavodsk, 2005: 283 p. [In Russian].
5. Baalousha M., Motelica-Heino M., Le Coustumer P. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2006, 1-2 (272): 48—55.
6. Baalousha M., Lead J.R. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. *Science of the Total Environment*. 2007, 1-3 (386): 93—102.
7. Baigorri R. et al. Simultaneous presence of diverse molecular patterns in humic substances in solution. *J. Physical Chemistry B*. 2007, 35 (111): 10577—10582.
8. Batchelli S. et al. Size fractionation and optical properties of colloids in an organic-rich estuary (Thurso, UK). *Marine Chemistry*. 2009, 3-4 (113): 227—237.
9. Benkhaldoun F., Sari S., Seaid M. A simple multi-layer finite volume solver for density-driven shallow water flows. *Mathematics and Computers in Simulation*. 2014, 99: 170—189.
10. Droppo I.G. et al. The prevalence of freshwater flocculation in cold regions: a case study from the Mackenzie River Delta, Northwest Territories, Canada. *Arctic*. 1998: 155—164.
11. Filella M., Buffle J. Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters. *Colloids in the Aquatic Environment*. Elsevier, 1993: 255—273.
12. Gustafsson Ö. et al. Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river—brackish bay mixing zone. *Marine Chemistry*. 2000, 71 (1-2): 1-21.
13. The Kara Sea Expedition of RV “Akademik Boris Petrov” 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study. Alfred-Wegener Inst. for Polar and Marine Research. Bremerhaven, 1999: 236 p.
14. Köhler H., Meon B., Gordeev V.V., Spitz A., Amon R.M.W. Dissolved organic matter (DOM) in the estuaries of Ob and Yenisei and the adjacent Kara Sea, Russia Siberian Rivers Run-Off in the Kara Sea: Characterisation, Quantification, Variability and Environmental Significance, Eds Stein R. et. al., in *Proceedings in Marine Sciences*. V. 6 Elsevier, Amsterdam, 2003: 281—308.
15. Ledin A. et al. Applicability of photon correlation spectroscopy for measurement of concentration and size distribution of colloids in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 1993, 2 (281): 421—428.
16. Lee B.J. et al. A two-class population balance equation yielding bimodal flocculation of marine or estuarine sediments. *Water Research*. 2011, 5 (45): 2131—2145.
17. Mikeš D., Manning A. J. Assessment of flocculation kinetics of cohesive sediments from the Seine and Gironde estuaries, France, through laboratory and field studies. *J. Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*. 2010, 6 (136): 306-318.
18. Muller F.L.L. Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 1996, 1-2(331): 1—15.
19. Safak I., Allison M.A., Sheremet A. Flocc variability under changing turbulent stresses and sediment availability on a wave energetic muddy shelf. *Continental Shelf Research*. 2013, 53: 1—10.
20. Schäfer A.I. et al. Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter. *J. Membrane Science*. 2004, 1-2 (242): 73—85.
21. Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1976, 7 (40): 831—835.
22. Siberian river run-off into the Kara Sea: Characterization, quantification, variability and environmental significance. *Proceedings in Marine Science – Elsevier*. 2003, 6: 488 p.
23. Stolpe B., Hassellöv M. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007, 13 (71): 3292—3301.
24. Vetrov A.A., Romankevich E.A. Carbon cycle in the Russian Arctic seas. Berlin, Springer Verlag, 2004: 331 p.
25. Wang L.F. et al. Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions. *Environmental science & technology*. 2013, 10 (47): 5042—5049.
26. Wall N.A., Choppin G.R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations. *Applied Geochemistry*. 2003, 10 (18): 1573—1582.

27. *Wotton L.S.* Salt flocculated organic material as a food source in estuarine food web. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of masters of science. The University of British Columbia. Vancouver Canada, 1989: 151 p.

Статья поступила 26.10.2019

Принята 26.11.2019

Сведения об авторах

Еремина Татьяна Рэмовна — канд. физ.-мат. наук, доцент, директор Института гидрологии и океанологии, Российский государственный гидрометеорологический университет, tanya@rshu.ru

Шипунова Екатерина Александровна — младший научный сотрудник, Институт озераведения РАН (ИНОЗ РАН), shipunova@mail.ru

Information about authors

Eremina Tatjana R. — director of the Institute of Hydrology and Oceanology, Russian State Hydrometeorological University

Shipunova Ekaterina A. — junior researcher, Institute of Limnology of RAS