

УДК 550.465

ПЕРЕНОС КОЛЛОИДНОЙ КОМПОНЕНТЫ РЕЧНОГО СТОКА ЧЕРЕЗ ЭСТУАРИИ

© 2017 г. Е.В. Лазарева¹, А.М. Парфенова¹, Т.С. Демина², Н.Д. Романова³,
Н.А. Беляев³, Е.А. Романкевич³

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

³ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

e-mail: elasareva@ya.ru

Поступила в редакцию 20.05.2015 г.

После доработки 21.06.2016 г.

Предложена методика выделения коллоидной компоненты природных вод. Показано, что она является основной формой переноса веществ речного стока р. Обь, так как она на два порядка превосходит массу взвеси во внешней части эстуария. В модельных и натуральных экспериментах выявлена роль природы и концентрации органических веществ на их способность стабилизировать или флокулировать глинистые частицы при увеличении солености и тем самым влиять на дальность переноса веществ речного стока. Показано, что взаимодействие гуминовых кислот с глинистыми частицами и увеличение гидрофобности флокулянта увеличивают эффективность процесса флокуляции. Предложены критерии, по которым в эстуарной зоне можно выделить области значительного вклада флокуляционных процессов в седиментацию тонкодисперсных частиц. Показано, что новообразованные органические вещества, выделяющиеся из биоты при солевом стрессе, могут служить флокулянтами тонкодисперсной взвеси.

DOI: 10.7868/S0030157417040062

ВВЕДЕНИЕ

Эстуарий является своеобразным маргинальным фильтром, в котором при смешении речных и морских вод может задерживаться значительная часть взвеси и растворенных веществ речного стока [14, 19]. Грубодисперсные взвеси речного стока оседают в начале маргинального фильтра под действием гидродинамических факторов. По мере роста солености тонкодисперсные взвеси, обладающие большой поверхностной энергией, способны образовывать более крупные агрегаты и осаждаться в результате процессов коагуляции и флокуляции [4, 5]. В регулировании процессов, происходящих в маргинальном фильтре, большую роль играет растворенное органическое вещество (РОВ)¹. РОВ в зависимости от его состава, концентрации и способности сорбироваться на различных минералах может выступать как в роли флокулянта, что приводит к седиментации минеральных частиц, так и в роли стабилизатора и способствовать прохождению маргинального фильтра [27, 35]. Причем важна природа РОВ — или это довольно инертные гуминовые вещества

речного стока, или полифункциональные лабильные полиэлектролиты, возникающие *in situ* из речной и морской биоты вследствие изменения солености.

Изучение различных факторов, влияющих на механизмы массопереноса в эстуариях, актуально в настоящее время из-за необходимости оценки переноса компонентов речного стока в морскую среду при увеличивающейся антропогенной нагрузке на речные и прибрежные морские системы.

Природные воды представляют собой сложную дисперсную систему², где в качестве дисперсионной среды выступает вода с растворенными в ней истинно растворимыми веществами, а дисперсной фазой в этой среде выступают частицы (включая и живые организмы) различного размера и природы. При изучении природных вод принято определять взвешенную компоненту природных вод как способную задерживаться на фильтре с размером пор 0.6 и 0.45 мкм, а растворенную — как способную проходить через данные фильтры. При этом

¹ РОВ — растворенное органическое вещество природных вод, полученное после отделения взвешенного вещества через различные фильтры (в данной работе использованы GF/F фильтры с размером пор 0.6 мкм).

² Дисперсные системы условно делят на грубодисперсные и тонко(высоко)дисперсные. Последние, по традиции, называют коллоидно-дисперсными. В грубодисперсных системах частицы имеют размеры от 1 мкм и выше, в коллоидных — от 1 нм до 1 мкм. [Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 80.]

частицы коллоидной дисперсности в основном попадают в фильтрат. Рассмотрение такого сложного, мобильного объекта, как коллоидная компонента речного стока, с учетом меняющихся гидрохимических параметров среды и биологического разнообразия в эстуарной области, требовало моделирования природной системы и использования натуральных данных, полученных при изучении различных объектов речного стока.

Целью нашего исследования явилось изучение в модельных и натуральных экспериментах (на примере р. Обь) коллоидной компоненты речного стока и определение влияния природы и концентрации органических веществ (ОВ) на их способность служить стабилизаторами или флокулянтами речной взвеси и коллоидов в условиях увеличения солености.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для моделирования взвеси и коллоидных дисперсий были использованы глинистые минералы: монтмориллонит (Месторождение Джембел, фракция <1 мкм >50%), каолинит (Челябинское месторождение, средний размер частиц ~ 1 мкм) и гидроокись железа (средний размер частиц 20 нм), синтезированная по методике Крекке [17].

В качестве модельных РОВ были взяты вещества, полученные из природных объектов: калиевая соль гуминовой кислоты (ГК), выделенная из бурого угля – леонардита (Powerhumus, Humintech Ltd, Germany) и полисахарид хитозан (ХТЗ) (ММ 83 кДа, степень деацетилирования – 82%, ЗАО “Биопрогресс”, г. Щелково) в хлоридной форме и его гидрофобно-модифицированные производные – гидроксibuтилкарбамат хитозана (ХТЗ-ГБК) с различной степенью замещения (10, 20 и 40%) (ООО АРОМА-РОС, Москва).

Морскую и эстуарную воду моделировали растворами хлористого натрия, NaCl (хч).

В качестве модели биологической компоненты речного стока взято сообщество пресноводного нанопланктона аквариумной воды, полученное после отделения взвеси (ядерные фильтры, диаметр пор 0.4 мкм, производство г. Дубна). Исходная численность бактерий в экспериментах с гидроокисью железа составляла около 100 тыс. кл/мл, а при работе с глинами – 5 млн кл/мл.

В качестве переходной к природным системам модели, была использована морская вода (РОУ – 2.36 мг/л, соленость 17.4‰), отобранная на шельфе юго-восточной части Черного моря.

Природное коллоидное и взвешенное вещество выделяли из речной воды и вод эстуария р. Обь (характеристики даны ниже).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение глинистых суспензий и коллоидных дисперсий глин. Суспензии монтмориллонита и каолинита (концентрации 1 и 2 г/л, соответственно) получали встряхиванием навесок глины в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение нескольких минут. Суспензию монтмориллонита вследствие набухания частиц глины использовали после 3 суток. Коллоидные фракции монтмориллонита и каолинита (концентрация 0.3 г/л) получали из надосадочной жидкости после декантирования отстоянных в течение недели суспензий.

Получение золь гидроокиси железа. Золь $Fe(OH)_3$ получали гидролизом $FeCl_3$ при кипячении [17]. Для этого 250 мл дистиллированной воды нагревали до кипения в колбе и затем при постоянном перемешивании добавляли небольшими порциями 10 мл 2% раствора $FeCl_3$. Полученный золь кипятили еще 2–3 минуты.

Модификация глин хитозаном. К 10 мл суспензии глины (1 и 2 г/л), находящейся в колбе, по каплям добавляли 10 мл 1% раствора ХТЗ в хлоридной форме при перемешивании в течение 30 минут, при температуре 60 °С. После добавления всего количества реагента суспензию оставляли при тех же условиях еще на час [29].

Модификация глин гуминовыми кислотами. К суспензии глины добавляли раствор ГК (1 г/л) до конечной концентрации 10 мг/л, которая соответствует содержанию ГК в природных водах [13]. После ручного встряхивания в течение нескольких минут, суспензию оставляли при комнатной температуре на трое суток.

Метод спектрофотометрии. Эффективность флокулянта (хитозана и его производных) определяли по изменению относительной оптической плотности суспензий и коллоидных дисперсий глин. Пробы суспензий (20 мл) помещали в пробирки диаметром 1,5 см и добавляли к ним различное количество ХТЗ (концентрацией 1 г/л) для получения ряда концентраций ХТЗ от 0.5 до 10 мг/л. Пробирки встряхивали в течение минуты и оставляли на 20 минут. Затем отбирали из верхнего слоя аликвоту пробы и измеряли величину оптической плотности при λ 535 нм на спектрофотометре Agilent (Agilent Technologies США).

Метод лазерной дифракции. Размер частиц в дисперсиях глин и гидроксида железа определяли на приборе Zetatrac (Microtrac Inc, США).

Метод оптической микроскопии. Оценку размера агрегатов частиц проводили на микроскопе Axioskop 40 Pol (Carl Zeiss, Германия).

Реологические измерения. Реологические параметры пасты монтмориллонита с добавлением ГК и ХТЗ определяли по изменению напряжения сдвига при заданной скорости деформации на ротационном вискозиметре “Реотест-2”. Содержание глины составляло 14.5 масс. %, время набухания – 24 часа. В набухшую глину (или образец, модифицированный ГК) вводили ХТЗ (от 0.1 до 1.0 г/л). Концентрация ГК составляла от 0.01 до 0.1 г/л, время эксперимента от 1 до 5 дней.

Выделение коллоидной фракции РОВ природных вод. Фракцию коллоидного вещества (КВ) природной воды выделяли по методике, основанной на коагуляции коллоидных частиц электролитами [15], переводом их во взвешенную фракцию, которую затем отделяли фильтрацией через стекловолоконистые фильтры GF/F с размером пор 0.6 мкм. Предложенный метод основан на классических представлениях о коагуляции коллоидных частиц электролитами многозарядных катионов ($Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$) которые, в отличие от электролитов, содержащихся в морской воде, более сильно поджимают двойной электрический слой коллоидных частиц, снижают их дзета-потенциал, что приводит к слипанию коллоидных частиц, т.е. коагуляции. Для более полного извлечения РОВ, которое в основном было представлено гуминовыми веществами, осаждение проводили в щелочной среде при добавлении $Ca(OH)_2$. При этом образуются гидроксиды $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ и нерастворимый осадок гумата кальция, сорбирующий на новообразованных гидроксидах [10]. Концентрации и порядок смешения реагентов подбирали экспериментально по минимальной оптической плотности растворов речной воды, отстоянных после добавления реагентов. Пробы морской воды отбирали батометрами Нискина емкостью 30 л с различных горизонтов и фильтровали через предварительно прокаленные при 430 °С фильтры GF/F с диаметром пор 0.6 мкм. 300 мл пробы профильтрованной воды помещали в емкость для коагуляции объемом 0.5 л и последовательно добавляли 5 мл 1.2% раствора $Al_2(SO_4)_3$, 2 мл 1.5% раствора $FeCl_3$ и 2 мл 1.5% суспензии $Ca(OH)_2$, (что соответствовало концентрациям реагентов в объеме пробы 200, 100 и 100 мг/л, соответственно). Емкость с обработанной пробой встряхивали в течение 10 секунд и отделяли образовавшийся осадок, используя фильтр GF/F. Выделенную таким способом пробу коллоидной фракции промывали 50 мл дистиллированной воды, фильтр с пробой переносили в чашку Петри и хранили при температуре –10 °С до анализа на органический углерод (КОУ). Часть фильтрата (10 мл) подкисляли конц. HCl до pH 2 и хранили в холодильнике при –10 °С до определения истинно растворенного ОВ, оставшегося

в воде после коагуляции (ИстРОВ). Для определения общего количества коллоидного вещества в воде, фильтрацию подготовленной пробы проводили через предварительно обработанные и доведенные до постоянного веса ядерные фильтры, под вакуумом (< 600 мкбар). Ядерные фильтры после фильтрации промывали 50 мл дистиллированной воды, переносили в чашку Петри, сушили в сушильном шкафу при 50 °С до постоянного веса. Все анализы проводили в трехкратной повторности.

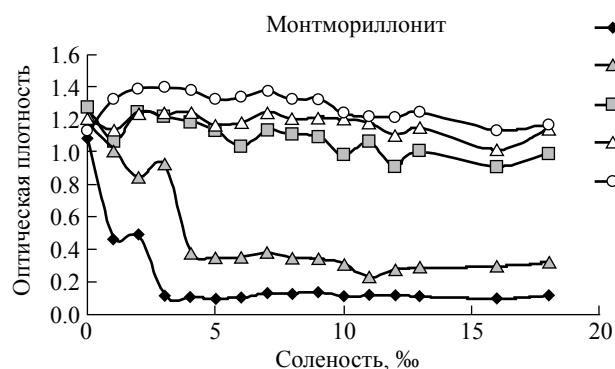
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коагуляция глинистых суспензий (лабораторный эксперимент). Процессы, протекающие в той части маргинального фильтра, где активно происходят процессы физико-химической трансформации веществ речного стока, принято рассматривать как объединенный процесс флокуляции³ и коагуляции⁴. Для оценки вклада коагуляции, приводящей к потере агрегативной устойчивости глинистых суспензий, нами было изучено поведение суспензий глин по мере увеличения солёности. Ранее в модельных опытах было показано, что устойчивость глинистых суспензий в присутствии соли (NaCl) зависит от природы глинистого материала – монтмориллонит более подвержен коагуляции по сравнению с каолинитом [8]. В природных системах частицы глины не существуют в нативном виде. Они, как правило, покрыты адсорбционным слоем, содержащим компоненты РОВ. Это может приводить к стабилизации суспензий и, как следствие, к увеличению дальности переноса частиц в направлении моря.

В лабораторном эксперименте было исследовано влияние гуминовых веществ, являющихся одним из основных компонентов речного РОВ, на агрегативную устойчивость суспензий глин. На рис. 1 представлены результаты измерений оптической плотности суспензий монтмориллонита в зависимости от солёности. Из рисунка видно, что практически полная коагуляция частиц глины (в отсутствие ГК) наблюдается уже при незначительной солёности (до 3‰). Модифицирование частиц глины ГК приводит к увеличению устойчивости суспензий в присутствии соли, которая

³ Флокуляция (от лат. слова *flocculi* – хлопья) – образования рыхлых хлопьевидных агрегатов из мелких частиц дисперсной фазы в присутствии флокулирующего агента [Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 106].

⁴ Коагуляция (от лат. слова *coagulatio* – свертывание, сгущение) – объединение частиц дисперсной фазы в агрегаты вследствие сцепления (адгезии) частиц при их соударениях [Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 412].



- ◆ 1 концентрации стабилизируют суспензию глины, что проявляется во влиянии порядка смешения реагентов [38]. При добавлении раствора ХТЗ в суспензию монтмориллонита (малая концентрация флокулянта) происходит выпадение рыхлого осадка флокул. На рис. 2 представлены микрофотографии образующихся флокул глины в присутствии хитозана, средний размер которых составляет ~15 мкм, и частицы монтмориллонита, размер которых, определенный методом лазерной дифракции, 448 нм. Кривые седиментации глинистых суспензий также подтвердили образование крупных флокул при малых концентрациях хитозана. Если сменить порядок добавления реагентов и суспензию глины добавлять к раствору хитозана, то органическое вещество, находясь в большей концентрации, адсорбируется на поверхности глинистых частиц, и размер их увеличивается до 663 нм. В природных системах поступление незначительных концентраций полиэлектролитов (меньше мкг/л), образующихся *in situ* как раз способно вызвать флокуляцию.
- ▲ 2
- 3
- △ 4
- 5

Рис. 1. Оптическая плотность суспензий монтмориллонита в присутствии гуминовых кислот в зависимости от солености и времени, где: 1 – суспензия монтмориллонита, 2 – суспензия монтмориллонита в присутствии ГК (1 час), 3 – то же (5 суток), 4 – то же (11 суток), 5 – то же (2 месяца).

повышается со временем. Следовательно, в этих условиях другой механизм приводит к потере агрегативной устойчивости глинистых дисперсий. Ниже будет показано, что этим механизмом является флокуляция.

Флокуляция глинистых суспензий (лабораторный эксперимент). Флокуляция глинистых частиц происходит как за счет электростатических взаимодействий с флокулирующим агентом (нейтрализационный механизм), так и за счет гидрофобных взаимодействий (мостиковый механизм) [21, 25, 30]. При низких концентрациях флокулянта (полиэлектролита) его молекулы своими функциональными группами способны взаимодействовать с несколькими частицами глины, объединяя их в рыхлый агрегат (флокулу). Природным полиэлектролитом, используемым для водочистки, является хитозан [28, 33]. При изучении флокуляции суспензий глин под действием хитозана было показано, что малые его концентрации приводят к флокуляции, тогда как большие

Природа глинистых частиц – это еще один из факторов, влияющих на флокуляцию. На рис. 3 и 4 показано поведение суспензий глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) при различных концентрациях хитозана. Как видно из рис. 3 хитозан является флокулянт для немодифицированного монтмориллонита во всем исследованном диапазоне концентраций, тогда как каолинит (рис. 4) подвергается флокуляции только при низких концентрациях ХТЗ и его производных (0.5–1 мг/л) [31]. Различие во взаимодействии глины с ХТЗ связано с различием в структуре глинистых минералов. Монтмориллонит имеет кристаллическую решетку трехслойного типа, которая очень подвижна и способна пропускать и закреплять молекулы хитозана в межслоевом пространстве. Кристаллическая решетка каолинита двухслойная. В отличие от монтмориллонита данный минерал не набухает. Хитозан

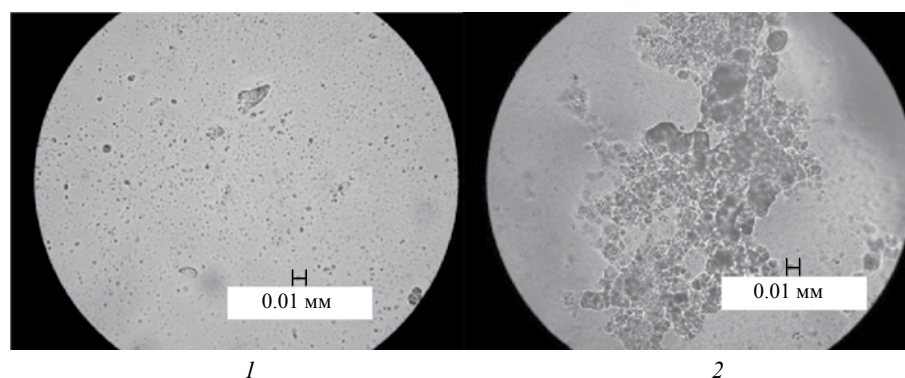


Рис. 2. Микрофотографии частиц монтмориллонита (1) и флокул монтмориллонита с хитозаном (2).

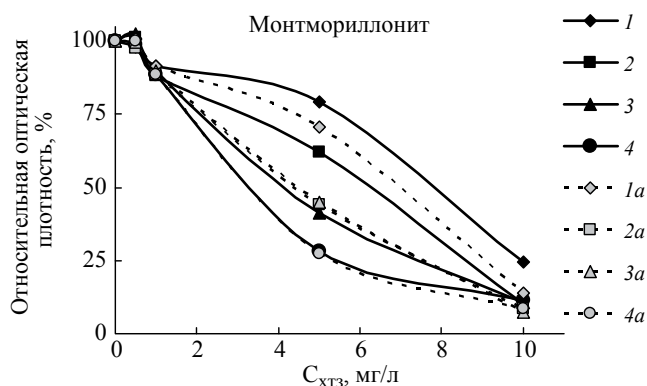


Рис. 3. Влияние концентрации хитозана и его гидрофобизованных производных на относительную оптическую плотность коллоидных дисперсий монтмориллонита, где: 1 – ХТЗ, 2 – ХТЗ-ГБК(90/10), 3 – ХТЗ-ГБК(80/20), 4 – ХТЗ-ГБК(60/40); 1a, 2a, 3a, 4a – то же в присутствии ГК.

адсорбируется только на поверхности частиц, что приводит к их модификации.

На поведение суспензии оказывает влияние не только концентрация флокулянта, но и степень его гидрофобности. Если взаимодействие флокулянта с дисперсными частицами осуществляется по мостиковому механизму (вследствие экранирования зарядов полиэлектролита ионами электролитов воды), то своими гидрофобными частями хитозан взаимодействует с гидрофобными центрами поверхности, при этом гидрофильные части направлены к воде [24]. Чем более гидрофобна молекула ХТЗ, т.е. чем больше аминогрупп замещено на гидроксibuтилкарбаматные группы, тем эффективнее действует хитозан как стабилизатор (рис. 4).

Полученные нами данные согласуются с результатами, представленными в работе [28], что в дистиллированной воде ХТЗ не флокулирует каолинит. В то же время в водопроводной воде ХТЗ вызывал флокуляцию каолинита [26]. Авторы работы исследовали действие присутствующих в водопроводной воде неорганических солей и показали, что они не влияют на флокуляцию. Вероятно, флокуляцию вызывали растворенные органические вещества (например, следы гуминовых веществ) присутствующие в пробах водопроводной воды. Для выяснения роли ГК при флокуляции глин мы провели опыты, используя модифицированный ГК каолинит (рис. 4). Гуминовые вещества по своей природе являются гидрофобно-гидрофильными соединениями [16]. Своими гидрофобными частями ГК ориентируются к поверхности каолинита, а гидрофильными – к воде. Молекула хитозана, также являясь гидрофильной,

взаимодействует с гидрофильными участками ГК, при этом гидрофобные участки оказываются в воде. Такая система в водной среде является неустойчивой за счет гидрофобных взаимодействий и ее частицы агрегируют. В данном случае, чем гидрофобнее молекула ХТЗ, тем более эффективна флокуляция. Роль гуминовых кислот сводится к модификации глинистых частиц, которая приводит к увеличению эффективности флокуляции хитозаном.

В природных условиях за счет взаимодействия органических гидрофильных флокулянтов, возникающих в зоне смешения, с менее гидрофильными консервативными веществами речного стока может происходить частичная гидрофобизация флокулянтов. Это, как показано выше, приводит к более эффективному процессу флокуляции.

В отличие от каолинита частицы монтмориллонита, как модифицированные ГК, так и немодифицированные, способны к эффективной флокуляции хитозаном. Оценить влияние ГК на органо-минеральные взаимодействия частиц глины и ХТЗ можно в реологических измерениях по прочности коагуляционных контактов, возникающих в монтмориллонитовых пастах в присутствии ГК и ХТЗ. Нами было показано, что предварительная модификация глин ГК увеличивает прочность контактов в системе [32]. Полученные результаты подтверждают связующую роль ГК при образовании агрегатов из частиц глины и поликатиона ХТЗ, в результате чего повышается прочность контактов в минерал-органических агрегатах.

Для выяснения устойчивости глинистых суспензий в присутствии природных РОВ в условиях различной солености мы использовали морскую

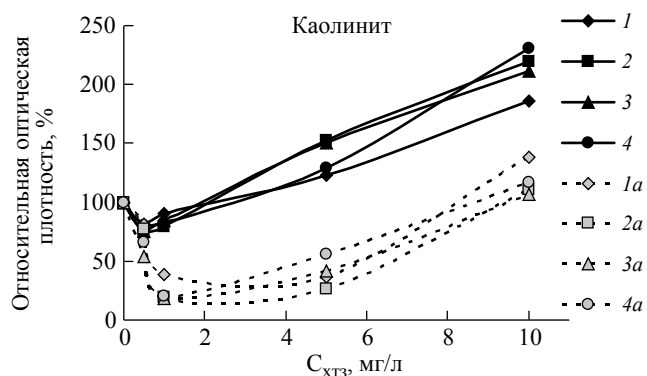


Рис. 4. Влияние концентрации хитозана и его гидрофобизованных производных на относительную оптическую плотность коллоидных дисперсий каолинита, где: 1 – ХТЗ, 2 – ХТЗ-ГБК(90/10), 3 – ХТЗ-ГБК(80/20), 4 – ХТЗ-ГБК(60/40); 1a, 2a, 3a, 4a – то же в присутствии ГК.

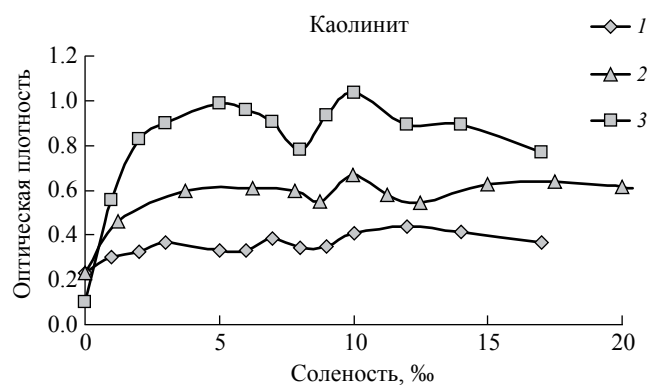


Рис. 5. Оптическая плотность суспензий каолинита в зависимости от солености (1), в присутствии морской воды (2), в присутствии морской воды и гуминовых кислот (3).

воду. Соленость проб создавали добавлением дистиллированной воды к морской воде. На рисунке 5 (1 и 2) приведены данные показывающие, что суспензии, приготовленные на морской воде, оказались более устойчивыми по сравнению с суспензиями, приготовленными на дистиллированной воде. Возможно, это связано с адсорбцией РОВ морской воды на поверхности глинистых частиц. Моделирование влияния РОВ добавлением гуминовых кислот к суспензии каолинита подтвердило роль РОВ в стабилизации суспензий глин в морских водах (3 на рис. 5) [9, 13].

Флокуляция глинистых суспензий (натурные исследования). Состав и содержание растворенного ОВ речной воды являются важнейшими факторами, которые определяют перенос и флокуляцию неорганических веществ речного стока [36]. Вопрос о том, какие вещества являются флокулянтами в природных условиях, остается до сих пор открытым. Принято считать поведение РОВ в эстуарных зонах консервативным и связывать это с понижением его концентрации в результате смешения речных и морских вод [37]. Однако в большинстве случаев при низкой солености в поведении РОВ наблюдается отклонение от общей тенденции снижения концентрации РОВ с повышением солености в сторону больших величин. Возможно, это связано с поступлением новообразованного РОВ в результате отмирания речного планктона. В ряде работ отмечается, что самая низкая численность фитопланктона наблюдается при солености 7–10‰ [20, 23]. Для фронтальной зоны р. Обь характерно по сравнению с опресненной зоной восьмикратное снижение численности и десятикратное снижение биомассы планктона [20]. Нами было выдвинуто предположение, что помимо растворенных ОВ речного стока, флокулянтами коллоидной компоненты могут быть органические вещества, секретлируемые

Таблица 1. Средняя численность фитопланктона ($N_{\text{фито}}$) и бактериопланктона ($N_{\text{бакт}}$) в эстуарии р. Обь

| N ст. | Соленость, ‰ | $N_{\text{фито}} \cdot 10^{-3}$, кл/л | $N_{\text{бакт}} \cdot 10^{-3}$, кл/л |
|-------|--------------|--|--|
| 4993 | 0.2 | 1560 | 788.6 |
| 4994 | 0.6 | 1442 | 319.7 |
| 4995 | 3.55 | 547 | 866.6 |
| 4996 | 5.96 | 158 | 196.7 |
| 4999 | 9.32 | 100 | 914.1 |
| 5000 | 19.8 | 162 | 629.2 |

* Координаты станций в работе [22].

микроорганизмами, а также выделяющиеся при лизисе их клеток при солевом стрессе непосредственно в эстуарии.

Сопоставление данных по численности фитопланктона с полученными нами данными по численности бактериального планктона в этом районе (54-й рейс НИС Ак.М. Келдыш, эстуарий р. Обь [22]) показало, что общая численность бактериального планктона ($N_{\text{бакт}}$) уменьшается неравномерно, имея минимальное значение при солености 0.6‰ и максимальное – в области 9‰, в отличие от численности фитопланктона ($N_{\text{фито}}$), которая равномерно снижается с ростом солености (табл. 1).

Для выяснения влияния пресноводного микробного сообщества на устойчивость коллоидных систем при увеличении солености были проведены лабораторные исследования стабильности коллоидного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии нанопланктона [11].

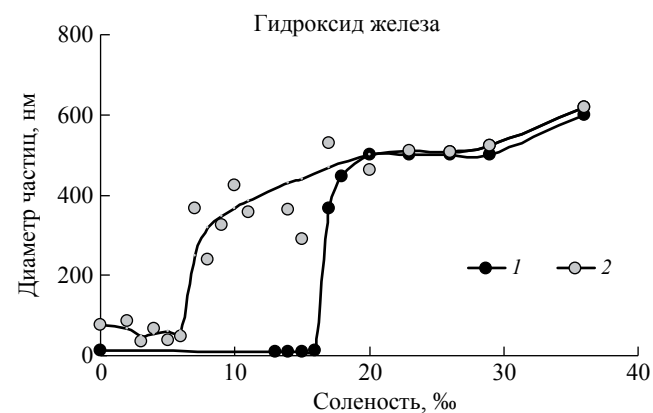


Рис. 6. Изменение размера частиц золя гидроксида железа при увеличении солености без пресноводных бактерий (1) и в присутствии бактерий (2).

Было показано, что размер частиц при увеличении солености от 0 до 16‰ увеличивается незначительно и резко возрастает до 500 нм выше 16‰ (рис. 6). Введение пресноводных бактерий приводит к увеличению размера частиц гидроксида железа уже при 5‰. Скорее всего, это связано с биогетерокоагуляцией отрицательно заряженных клеточных стенок бактерий с положительно заряженными частицами гидроксида железа и (или) прижизненным выделением микроорганизмами веществ, способных флокулировать золь Fe(OH)₃. Полученные данные о значительном укрупнении частиц гидроксида железа при ~5‰ согласуются с результатами натуральных исследований, в которых отмечалось снижение растворенной формы железа, в эстуарных областях при той же солености [6, 7, 34].

В эксперименте была определена общая численность бактерий, которая при увеличении солености снижалась по сравнению с контролем. Доля жизнеспособных клеток в сообществе микроорганизмов возрастала от 47 до 87% при изменении солености от 0 до 21‰ при времени экспозиции 30 мин и с 47 до 97% при времени экспозиции 4 часа (табл. 2). Доля активных клеток при исследованных временах экспозиции имела максимальные значения при солености 9‰. Это могло быть связано с разрушением нежизнеспособных клеток при изменении солености, а также с активизацией “спящих” бактерий в экстремальных условиях.

Сравнение численности микропланктона в лабораторном опыте (табл. 2) с натурными исследованиями (эстуарий р. Обь) (табл. 1) показало, что в обоих случаях при солености 9‰ наблюдается максимальная численность бактерий.

Коллоидная компонента речных вод. В эстуарии р. Обь по предложенной нами методике

после отделения взвешенной компоненты выделено коллоидное вещество [10]. В составе выделенного вещества возможно присутствие микроэлементов, способных при предложенных условиях коагуляции образовывать нерастворимые гидроксиды. Однако сопоставление с данными натуральных исследований показало, что доля растворенных элементов речного стока, способных коагулировать, на два порядка меньше выделенной нами коллоидной фракции [7]. Поэтому, имея в виду данное допущение, в дальнейшем коагулировавшую фракцию будем именовать как коллоидную. В табл. 3 и 4 сопоставлены полученные нами данные по содержанию коллоидного вещества с результатами по содержанию органического углерода в поверхностном слое воды эстуария р. Обь (табл. 3) и на глубине ~20 м (табл. 4) [2]. В 60 обработанных пробах содержание коллоидного вещества изменялось в диапазоне от 153 мг/л до 10 мг/л. Было показано, что отношение содержания коллоидной компоненты к содержанию взвеси (КВ/ВВ), коллоидного углерода к углероду взвешенного вещества (КОУ/ВОУ), к коллоидному веществу (КОУ/КВ) и к взвеси (КОУ/ВВ) могут быть чувствительными показателями происходящей в эстуарии трансформации форм переноса веществ.

Так, значительное возрастание отношения КВ/ВВ в поверхностном слое эстуария р. Обь (в 480 раз) при S = 19‰ сравнительно с водами речных станций может указывать на то, что основной формой переноса веществ речного стока в море становится коллоидная форма. Причем с глубиной (ст. 5004, табл. 3 и 4) соотношение КВ/ВВ также изменяется на два порядка по сравнению с речными водами. Эти данные и низкие отношения КОУ/КВ на мористых станциях позволяют сделать вывод, что основной формой поступления

Таблица 2. Изменение общей численности пресноводных бактерий и доли жизнеспособных клеток при изменении солености (S) и времени экспозиции (лабораторный эксперимент)

| S, ‰ | N _{бакт} · 10 ⁻³ , кл/л | % от исходной численности | Доля живых клеток, % | 30 мин | | 4 часа | |
|------|---|---------------------------|----------------------|---|---------------------------|---|---------------------------|
| | | | | N _{бакт} · 10 ⁻³ , кл/л | % от исходной численности | N _{бакт} · 10 ⁻³ , кл/л | % от исходной численности |
| 0 | 645.01 | 100 | 46.77 | 645.01 | 100 | 46.77 | |
| 3 | 576.84 | 89.43 | 43.30 | 389.65 | 60.41 | 52.48 | |
| 6 | 513.77 | 79.65 | 59.11 | 558.53 | 86.59 | 58.20 | |
| 9 | 514.78 | 79.81 | 83.30 | 471.04 | 73.03 | 84.67 | |
| 12 | 546.32 | 84.70 | 64.06 | 509.70 | 79.02 | 71.26 | |
| 15 | 486.30 | 75.39 | 66.95 | 497.49 | 77.13 | 86.71 | |
| 18 | 516.82 | 80.13 | 72.24 | 453.74 | 70.35 | 75.11 | |
| 21 | 392.70 | 60.88 | 87.18 | 494.44 | 76.66 | 96.09 | |

Таблица 3. Растворенное, взвешенное и коллоидное вещество в эстуарии реки Обь, поверхностный слой

| № ст. | S, ‰ | РОУ мгС/л | ВОУ мгС/л | ВВ, мг/л | ВОУ/ ВВ, % | РОУ/ ВОУ | КВ, мг/л | ИстРОУ мг/л | КОУ, мг/л | КОУ/ КВ, % | КОУ/ ВОУ | КВ/ ВВ | КОУ/ ВВ |
|-------|------|--------------|--------------|-------------|---------------|-------------|-------------|----------------|--------------|---------------|-------------|-----------|------------|
| 4993 | 0.2 | 11.94 | 0.92 | 23.13 | 4.0 | 13.0 | 21 | — | — | — | — | 0.9 | — |
| 4994 | 0.6 | 9.09 | 1.49 | 34.37 | 4.3 | 6.1 | 35 | 3.39 | 4.65 | 13.3 | 3.1 | 1.0 | 0.14 |
| 4995 | 3.6 | 7.11 | 0.71 | 21.68 | 3.3 | 10.1 | 41 | 2.70 | 3.64 | 8.9 | 5.1 | 1.9 | 0.17 |
| 4996 | 6.9 | 6.92 | 0.65 | 19.57 | 3.3 | 10.6 | 24 | 6.12 | 2.98 | 12.4 | 4.5 | 1.2 | 0.15 |
| 4999 | 9.3 | 7.46 | 0.45 | 6.47 | 6.9 | 16.5 | 36 | 3.55 | 3.26 | 9.1 | 7.2 | 5.6 | 0.50 |
| 5000 | 19.8 | 4.05 | 0.20 | 0.40 | 49.5 | 20.3 | 61 | 3.09 | 1.23 | 2.0 | 6.2 | 152.5 | 3.08 |
| 5001 | 20.6 | 2.46 | 0.12 | 0.32 | 36.7 | 20.9 | 153 | 1.94 | 1.53 | 1.0 | 13.0 | 478.1 | 4.78 |
| 5004 | 18.6 | 4.03 | 0.15 | 0.43 | 34.9 | 26.8 | 39 | 2.37 | 1.90 | 4.9 | 12.6 | 90.7 | 4.42 |

Таблица 4. Растворенное, взвешенное и коллоидное вещество в эстуарии реки Обь, глубинный слой

| № ст. | Глубина, м | S, ‰ | РОУ, мгС/л | ВОУ, мгС/л | ВВ, мг/л | ВОУ/ ВВ, % | РОУ/ ВОУ | КВ, мг/л | ИстРОУ, мг/л | КОУ, мг/л | КОУ/ КВ, % | КОУ/ ВОУ | КВ/ ВВ | КОУ/ ВВ |
|-------|---------------|------|---------------|---------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-----------------|--------------|---------------|-------------|-----------|------------|
| 4993 | 21 | 0 | 12.03 | 0.89 | 20.07 | 4.5 | 13.4 | 32 | 3.83 | 5.43 | 16.9 | 6.1 | 1.6 | 0.27 |
| 4994 | 16 | 0.7 | 9.35 | 2.40 | 80.80 | 3.0 | 3.9 | 10 | 4.48 | 5.00 | 50.0 | 2.1 | 0.1 | 0.06 |
| 4995 | 11 | 8.8 | 5.53 | 0.89 | 27.85 | 3.2 | 6.2 | 44 | 2.44 | 2.43 | 5.5 | 2.7 | 1.6 | 0.09 |
| 4996* | 15 | 24.4 | 3.52 | 0.64 | 14.65 | 4.4 | 5.5 | 53 | 6.72 | 1.36 | 2.6 | 2.1 | 3.6 | 0.09 |
| 4999* | 24 | 29.5 | 2.65 | 0.77 | 26.58 | 2.9 | 3.5 | 72 | 6.41 | 0.92 | 1.3 | 1.2 | 2.7 | 0.03 |
| 5001 | 23 | 31.9 | 2.96 | 0.22 | 8.40 | 2.6 | 13.6 | 55 | 0.06 | 0.56 | 1.0 | 2.6 | 6.6 | 0.06 |
| 5004 | 15 | 32.0 | 1.25 | 0.04 | 0.20 | 19.5 | 31.9 | 80 | 1.23 | 0.28 | 0.4 | 7.2 | 400 | 1.4 |
| 5004 | 40 | 33.6 | 1.91 | 0.05 | 0.27 | 17.1 | 38.2 | 94 | 1.23 | 0.33 | 0.4 | 6.6 | 348 | 1.2 |
| 5004* | 103 | 34.1 | 1.05 | 0.05 | 0.37 | 12.4 | 22.8 | 69 | 1.14 | 0.39 | 0.6 | 8.5 | 187 | 1.05 |

Примечания. Станции 4996*, 4999* и 5004* – придонные пробы. Координаты станций приведены в [22]. Данные по взвеси и РОУ взяты из [2].

веществ речного стока в морскую среду является минеральная коллоидная компонента.

Содержание коллоидного органического углерода снижалось с увеличением солёности от 5.43 мг/л (ст. 4993, 0‰) до 0.28 мг/л (ст. 5004, 32‰), составляя в среднем 2.18 мг/л, (n = 60). Между КОУ и РОУ наблюдается хорошо выраженная корреляция ($R^2 = 0.93$), для сравнения отметим, что между РОУ и ВОУ наблюдается меньшая корреляция ($R^2 = 0.88$). Сумма масс ИстРОУ и КОУ теоретически должна совпадать с РОУ, найденным до коагуляции. Сопоставление полученных величин (ИстРОУ + КОУ) дало хорошую сходимость с РОУ. Так, для поверхностных вод $R^2 = 0.87$ и для глубинных вод (без придонных станций) $R^2 = 0.92$.

Из данных табл. 3 и 4 следует, что содержание взвеси уменьшается с ростом солёности как в поверхностном, так и глубинном слое, за исключением 0.6‰ (ст. 4994), где отмечается увеличение

концентрации взвеси. При этой же солёности наблюдается увеличение значения ВОУ и уменьшение отношения РОУ/ВОУ по сравнению с более мористыми и более пресноводными станциями. Следует отметить, что на глубине 16 м на этой станции в составе коллоидной компоненты содержится 50% КОУ, что на два порядка превышает данный показатель для самой мористой станции (ст. 5004). Максимальное значение имеет содержание органического углерода в поверхностном слое донных осадков этой же ст. 4994 (1.51%), по сравнению с более пресноводной ст. 4993 (1.26%) и более морской ст. 4995 (0.88%) [2]. Все это свидетельствует о возможности новообразования ВОУ из РОУ и флокуляционном образовании КОУ уже при солёности в десятые доли промилле.

Довольно стабильное содержание коллоидной компоненты при изменении солёности имеет тенденцию резкого увеличения при 3.5‰ (в 40 раз)

и при 20.6‰ (в 4 раза) по сравнению с таковыми значениями для более мористых станций. Низкие значения отношения КОУ/КВ при данных соленостях могут свидетельствовать о соосаждении большей доли коллоидного органического вещества со взвесью.

Модельные опыты показали, что глинистые частицы, модифицированные гуминовыми веществами стабильны (не коагулируют) при увеличении солености, то есть могут мигрировать в море (рис. 1). Не модифицированные частицы глины осаждаются уже при солености в единицы промилле [8]. Так как в природе глинистые частицы, как правило, имеют адсорбционный слой из молекул РОВ, то повышение массы коллоидной фракции при солености 3.5‰ может быть связано не с коагуляцией, а с флокуляцией глинистых частиц.

Повышение отношения КОУ/ВОУ, и массы РОУ при $S = 9‰$, отношения КОУ/ВВ после этой солености, а также данные по микробиологическим исследованиям позволяют выделить еще одну область, связанную с поступлением новообразованного РОВ, способного быть флокулянтном. Значительное снижение численности и биомассы пресноводного фитопланктона фронтальной зоны, возрастание активных форм бактериального планктона, повышение содержания аммонийного азота и увеличение органического углерода донных осадков по сравнению с близлежащими станциями — все это приводит к выводу, что роль флокулянтов могут выполнять не только РОВ речного стока, а также РОВ, возникающие *in situ* при солевом стрессе биоты.

Наконец, повышенные значения величин РОУ/ВОУ, КОУ/ВОУ, ВОУ/ВВ при солености 19‰ указывают на возможный источник новообразованного РОВ, которое также может приводить к флокуляции тонкодисперсных частиц и дополнительной очистке речного стока поступающего в море.

Сравнение данных поверхностных и более глубоких горизонтов показывает, что увеличение массы взвеси с глубиной может указывать на процесс седиментации. Так при солености 0.6‰ (ст. 4994) масса взвеси в глубинном слое приблизительно в 2.4 раза превосходит массу поверхностной взвеси. Еще более выраженный характер изменения массы взвеси с глубиной обнаружен при 9 и 19‰, где масса взвеси на глубине в 6 раз превосходит массу взвеси поверхностного слоя, тогда как массы поверхностной и глубинной взвеси для речных вод были приблизительно равными. Эти данные хорошо коррелируют с результатами по содержанию первичной продукции, полученными в том же рейсе [20]. В области внутреннего шельфа (9.3–20.6‰) отмечается максимальное содержание первичной продукции в слое 24–29 м — 72.5 мгС/м²/сут. Для сравнения, на более

пресноводных станциях (0.6–5.9‰) эта величина составляла 11.0 мгС/м²/сут, а в области внешнего шельфа (17.9–19‰) — 56.5 мгС/м²/сут. Следует заметить, что удельное потребление фитопланктона мелкокоразмерным зоопланктоном во внешней шельфовой зоне было существенно выше, чем на других станциях [1].

В данную работу не входило исследование состава взвешенного и коллоидного вещества, но ранее при изучении углеводного состава взвеси в эстуарии р. Амазонка, нами было показано, что доля лабильных водорастворимых углеводов в общем составе углеводов взвеси резко возрастает в области 10.6‰ [12].

Таким образом, экспериментальные и натурные измерения в эстуарной области р. Обь охватили исследованием различные части маргинального фильтра речной транспортно-седиментационной системы. Исследования показали, что картина поведения стоковых веществ сложнее, чем представлялась ранее и зависит не только от состава и массы транспортируемой взвеси, но и от взаимодействия РОВ с минеральной компонентой речного стока. Полученные результаты позволяют выделить в области маргинального фильтра, связанной с наиболее активной физико-химической трансформацией веществ речного стока, районы с преобладанием различных механизмов переноса веществ. Так при 0.6‰, в районе, характеризующемся увеличением содержания взвеси, совместно с коагуляцией РОВ речного стока возможна и флокуляция взвешенных глинистых частиц, а при солености 3.5, 9 и 19‰ наблюдаемое увеличение коллоидной компоненты и ее органической части, по-видимому, связано с процессом флокуляции за счет новообразованного РОВ.

Полученные новые данные подтверждают общую идею В.И. Вернадского о существовании в природе активного биогеохимического взаимодействия между живым и косным веществом [3, 18]. При образовании глинистых агрегатов в условиях смешения пресных и соленых вод роль косного вещества выполняют глинистые частицы, а функцию активной компоненты — органические вещества, возникающие *in situ* в маргинальном фильтре при отмирании или солевом стрессе речной и морской биоты. Было показано, что незначительные концентрации этих полифункциональных органических соединений, содержащих активные группы, способны вызвать флокуляцию глинистых частиц. Присутствующее в воде гуминовые вещества сорбируются на частицах глины и увеличивают флокулирующее действие активной компоненты. Органические вещества, поступающие с речными водами,

могут частично гидрофобизовать новообразованные в маргинальном фильтре вещества, и способствовать увеличению их флокулирующей способности. Совместное взаимодействие двух типов органического вещества (живого и косного) может изменять миграционные формы растворенного и взвешенного вещества и влиять на дальность переноса веществ или их седиментацию.

ВЫВОДЫ

Впервые по предложенной методике выделена коллоидная фракция в водах эстуария р. Обь. Показано, что основной формой переноса веществ речного стока в море является коллоидная, которая во внешней части эстуария р. Обь на два порядка превосходит по массе взвесь.

Содержание коллоидной компоненты (КК) изменяется от 153 до 10 мг/л. Концентрация коллоидного органического углерода (КОУ) снижается по мере нарастания солености от 5.43 мг/л (0‰) до 0.3 мг/л (33.6‰). Между содержанием растворенной и коллоидной формы органического вещества эстуарных вод наблюдается хорошо выраженная корреляция ($R^2 = 0.93$).

Предложены критерии нормирования (КОУ/КВ, КВ/ВВ, КОУ/ВОУ и КОУ/ВВ), изменение

которых, совместно с полученными микробиологическими данными, позволяет в эстуарной зоне выделить области значительного усиления флокуляционных процессов и лучше понять механизм седиментации и миграции веществ речного стока в эстуарии. Было показано, что активными флокулянтами могут выступать новообразованные РОВ, выделяемые биотой при солевом стрессе.

Глинистые частицы, модифицированные ГК, в условиях увеличения солености эстуарных вод являются устойчивыми к агрегированию, однако дальнейшее взаимодействие с флокулянтами снижает их миграционную подвижность, и они седиментируют значительно быстрее, чем немодифицированные частицы.

Увеличение гидрофобности хитозана приводит к более эффективной флокуляции глинистых частиц. В природных условиях аналогом этого процесса может быть взаимодействие консервативного гидрофобного РОВ речного стока, способного частично гидрофобизовать новообразованное *in situ* РОВ и тем самым улучшить его флокулирующие свойства.

Авторы благодарят Г.А. Габриеляна (AROMA ROC) за синтез гидрофобизованных производных хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арашкевич Е.Г., Флинт М.В., Никишина А.Б. и др. Роль зоопланктона в трансформации органического вещества в Обском эстуарии, шельфовых и глубоководных районах Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 823–836.
2. Беляев Н.А., Пересыпкин В.И., Поняев М.С. Органический углерод воды, взвеси и верхнего слоя донных осадков западной части Карского моря // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 748–757.
3. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994. 671 с.
4. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.
5. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие между пресноводными и морскими гидросферами // *Геология и геофизика*. 2014. Т. 55. № 5–6. С. 721–744.
6. Гордеев В.В., Менько А.Н., Маккавеев П.Н. Растворенные и взвешенные микроэлементы в Обской губе летом и осенью 2010 г. // *Геология морей и океанов, Материалы XIX Международной научной конференции по морской геологии*. М.: ГЕОС, 2011. Т. 3. С. 14–19.
7. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Галкин С.В. и др. Биогеохимия некоторых тяжелых металлов и металлоидов на разрезе эстуарий реки Обь – Карское море // *Океанология*. 2010. Т. 50. № 5. С. 771–784.
8. Лазарева Е.В., Романкевич Е.А. Транспорт органического вещества и глинистых минералов в эстуариях Арктических морей (эксперимент и натурные наблюдения) // *Океанология*. 2009. Т. 49. № 1. С. 53–60.
9. Лазарева Е.В., Парфенова А.М. Влияние растворенного органического вещества морской воды на устойчивость суспензий глинистых минералов // *Науки о биосфере: инновации экологические исследования, опасности, решения / Отв. ред. Котелевцев С.В. и др.* М.: МАКС Пресс, 2013. Т. 19. С. 85.
10. Лазарева Е.В., Беляев Н.А., Романкевич Е.А. Методический подход к изучению коллоидной фракции органического вещества природных вод // *Геология морей и океанов: Материалы XVIII Международной научной конференции по морской геологии*. М.: ГЕОС, 2009. Т. 3. С. 80–82.
11. Лазарева Е.В., Парфенова А.М., Романова Н.Д. Влияние нанопланктона на агрегативную устойчивость природных коллоидных систем при различной солености // *Геология морей и океанов: Материалы XX Международной научной конференции по морской геологии*. М.: ГЕОС, 2013. Т. 4. С. 85–87.

12. Лазарева Е.В., Романкевич Е.А. Углеводы как индикаторы биогеохимических процессов // Океанология. 2012. V. 52. № 3. P. 362–371.
13. Левшина С.И. Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. Владивосток: Дальнаука, 2010. 145 с.
14. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 735–747.
15. Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. Эффект алюможелезных коагулянтов при очистке воды от глинозема и гуминовых веществ // Химия и технология воды. 2007. № 5. С. 433–447.
16. Милановский Е.Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения. М.: ГЕОС, 2009. 186 с.
17. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Куличихина В.Г., М.: Вузовский учебник: ИНФРА-М, 2014. С. 282.
18. Романкевич Е.А. О биогеохимии и ее концепциях // Биогеохимия пограничных зон Атлантического океана. Сб. научных трудов РАН, Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова / Под ред. Романкевича Е.А. М.: Наука, 1994. 399 с.
19. Романкевич Е.А., Ветров А.А. Цикл углерода в Арктических морях России. М.: Наука, 2001. 302 с.
20. Суханова И.Н., Флинт М.В., Мошаров С.А., Сергеева В.М. Структура сообществ фитопланктона и первичная продукция в Обском эстуарии и на прилежащем Карском шельфе // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. P. 785–800.
21. Таубаева Р., Месарош Р., Мусабеков К., Барань Ш. Электрокинетический потенциал и флокуляция суспензий бентонита в растворах ПАВ, полиэлектролитов и их смесей // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 1. С. 100–107.
22. Флинт М.В. 54-й экспедиционный рейс научно-исследовательского судна “Академик Мстислав Келдыш” в Карское море // Океанология. 2010. Т. 50. № 5. С. 677–682.
23. Хлебович В.В. Критическая соленость и хорогалникум: современный анализ понятий. Биология солоноватых и гипергалинных вод. Л.: ЗИН АН СССР, 1989. С. 5–11.
24. Balck G.U., Kulikova N.A., Hesse S., et al. Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. V. 66. P. 1805–1812.
25. Bratskaya S., Schwarz S., Chervonetsky D. Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate // Water Res. 2004. V. 38. P. 2955–2961.
26. Divakaran R., Pillai V.N.S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan // Water Res. 2001. V. 35. № 16. P. 3904–3908.
27. Environmental colloids and particles (behavior, separation and characterization) / Ed. Kevin J. Willinson, Jamic R. Lead, 2007. 687 p.
28. Huang C., Chen Y. Coagulation of colloidal particles in water by chitosan // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1996. V. 66. P. 227–232.
29. Kasirga Y., Oral A., Caner C. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications // Polymer Composites. 2012. V. 33. № 11. P. 1874–1882.
30. Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 100–102. P. 105–128.
31. Lasareva E., Demina T., Parfenova A., Gabrielyan G. Effect of Humic Acid on Flocculation of Colloidal Clays by Chitosan and Its Hydrophobic Derivatives // Third Int. Conf. of CIS JHSS on Humic Innovative Technologies, 19–23 November, Moscow HIT 2014, book of abstracts. P. 185.
32. Lasareva E.V., Parfenova A.M., Perminova I.V., Gabrielyan G.A. The influence of chitosan and humic acids on the rheological properties of montmorillonite clay // IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow, 2013. P. 543.
33. Pan J.R., Huang C., Chen S., Chung Y-C. Evaluation of modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 147. № 3. P. 359–364.
34. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Viers J. et al. Transformation of organic carbon, trace element, and organo-mineral colloids in the mixing zone of the largest European Arctic River // Ocean Sci. Discuss. 2013. V. 10. P. 1–58.
35. Renault F., Sancey B., Badot P.-M., Crini G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach // European Polymer Journal. 2009. V. 45. P. 1337–1348.
36. Sholkovitz E.R. Flocculation of dissolved organic matter during the mixing of river water and sea water // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1976. V. 40. P. 831–845.
37. Stein R., Fahl K. The Kara Sea: Distribution, Sources, Variability and Burial of Organic Carbon // The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean / Ed. Stein R., Macdonald R.W., Berlin: Springer, 2004. P. 237–266.
38. Stunina A.O., Lasareva E.V., Parfenova A.M. Preparation of montmorillonite composites modified with chitosan // IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow, 2013. P. 500–501.

Transport of River Colloids Through Estuaries

**E.V. Lasareva, A.M. Parfenova, T.S. Demina, N.D. Romanova,
N.A. Belyaev, E.A. Romankevich**

A new method for colloid separation from natural waters is proposed. The colloid fraction has been shown to be the main form of fluvial matter transported towards the sea, exceeding the mass of suspended matter by two orders of magnitude in the outer Ob estuary. Model and field experiments show that the ability of organic matter to stabilize or flocculate clay particles under increasing salinity and to affect the transport distance depends on the nature and concentration of organic compounds. The interaction of humic acids with clay particles, as well as the increase in flocculant hydrophobicity, contributes to the efficiency of flocculation. Criteria have been proposed allowing to localize sites in the estuarine zone where the flocculation governs the sedimentation of fine particles. The organic matter formed from river and marine biota under salt stress may behave as a flocculant of fine-grain suspensions.