

УДК 551.48:556.54

А.В. Савенко¹

ТИПЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УСТЬЕВЫХ ОБЛАСТЯХ РЕК

Рассмотрены консервативный, неконсервативный и квазиконсервативный типы распределения растворенных компонентов в устьевых областях рек. Показано, что для установления типов поведения растворенных компонентов и выделения физических, химических и биологических процессов, контролирующих их миграцию в зоне смешения речных и морских вод, необходим комплексный подход, который сочетает натурные наблюдения, отражающие интегральное действие различных факторов, и экспериментальное моделирование, позволяющее получать количественные характеристики отдельных внутриводоемных процессов.

Ключевые слова: зона смешения речных и морских вод, растворенные компоненты, консервативное и неконсервативное поведение, квазиконсервативное поведение, натурные наблюдения, экспериментальное моделирование.

Введение. Устьевые области рек представляют собой пограничное связующее звено континентальной и океанической ветвей глобального гидрологического цикла, где происходит заключительный этап трансформации материкового стока, определяющий реальное поступление в океан растворенных и твердых веществ, которое существенно отличается от величин, рассчитанных по данным о составе речных вод [Лисицын с соавт., 1982]. По современным оценкам [Гордеев, 2012], на геохимическом барьере река–море задерживается в среднем 90% взвешенных и влекомых наносов и от 0 до 80% различных химических элементов, переносимых речными водами в растворенном состоянии. Также здесь резко изменяется миграционная способность различных загрязняющих веществ, включая радионуклиды и сильные токсиканты, что отражается на экологическом состоянии устьевых областей рек. Цель работы – анализ типов распределения растворенных компонентов в зоне смешения речных и морских вод, включая методические аспекты выделения физических, химических и биологических процессов трансформации материкового стока растворенных веществ в устьях рек по данным натурных наблюдений и экспериментального моделирования.

Материал и методы исследований. Материалом для настоящего исследования послужили результаты многолетних натурных наблюдений по изучению миграции растворенных веществ на геохимическом барьере река–море, проводившихся со второй половины XX в. в устьевых областях рек России (в том числе в последние 20 лет при участии автора) и мира, а также данные экспериментального моделирования различных внутриводоемных процессов, протекающих в зоне смешения речных и морских вод, обобщение которых выполнено в ряде отечественных и зарубежных монографий [Liss, 1976; Гордеев, 1983, 2012; Савенко, 2003; Савенко, Ефимова, 2007; Gordeev et al., 2007; Бреховских с соавт., 2017].

При проведении натурных наблюдений применялась стандартная апробированная методика отбора и подготовки проб для анализов содержания компонентов основного солевого состава, биогенных элементов и микроэлементов принятыми в современной мировой практике методами (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, спектрофотометрии, объемного титрования, ионной хроматографии, капиллярного электрофореза, ионометрии), исключающая возможность загрязнения и изменения химического состава образцов [Савенко с соавт., 2011б].

При лабораторном физико-химическом моделировании соблюдалось соответствие параметров экспериментальной среды природным условиям и использовалась методика оценки баланса масс растворенных химических элементов в устьевых областях рек, основанная на сравнении количественных характеристик изучаемых процессов в речной и морской воде [Гордеев, 1983, 2012; Савенко, 2003].

Результаты исследований и их обсуждение.
Консервативное и неконсервативное поведение растворенных компонентов. Поведение растворенных компонентов в устьевых областях рек принято подразделять на консервативное и неконсервативное в зависимости от степени их вовлечения во внутриводоемные процессы [Liss, 1976; Гордеев, 1983, 2012; Михайлов, 1997; Савенко, 2003]. Распределение растворенных консервативных компонентов (большинство главных ионов, Li, Rb, Cs, Sr, As, Sb, Mo, W и др.) контролируется исключительно физическими процессами динамического смешения речных и морских вод (в некоторых, достаточно редких случаях необходимо, по-видимому, также учитывать поступление подземных вод, испарение и выпадение атмосферных осадков). Распределение растворенных неконсервативных компонентов (биогенные элементы, Ba, Al, Mn, Fe, Pb, Y, редкоземельные элементы и др.) зависит еще и от внутриво-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., канд. геогр. н.; e-mail: alla_savenko@rambler.ru

доемных химических и (или) биологических процессов, приводящих к изменению соотношений между растворенными и взвешенными формами химических элементов, а также процессов массообмена на границах раздела вода–воздух и вода–дно. К таким процессам относятся сорбция и десорбция, растворение и осаждение твердых фаз, коагуляция и флокуляция коллоидов, биоаккумуляция, биоседimentация, поступление из атмосферы и из донных отложений.

Ввиду трудоемкости определения изотопного состава природных вод, на практике обычно пользуются косвенной характеристикой консервативности, основанной на химической и биологической инертности некоторых компонентов. Наилучшим показателем в этом отношении служат хлориды [Liss, 1976; Гордеев, 1983], для которых характерно слабое участие в химических и биологических процессах. Использование солености, или суммарной минерализации, в качестве консервативного показателя, строго говоря, некорректно и допустимо только для приближенных оценок, поскольку другие компоненты основного солевого состава не проявляют достаточной химической и биологической инертности.

Если какой-либо компонент i является консервативным, его распределение в зоне смешения речных и морских вод описывается линейной зависимостью от содержания хлоридов (рис. 1, линия 1):

$$[i] = a + b[Cl], \quad (1)$$

где a – постоянный параметр, близко соответствующий концентрации компонента в речной водной массе; b – угловой коэффициент, принимающий соответственно положительное или отрицательное значения в случае более высокой или более низкой концентрации компонента в морской воде по сравнению с речным стоком.

При слабой пространственно-временной изменчивости отношений i/Cl в материковом стоке зави-

симости концентраций консервативных компонентов от содержания хлоридов имеют общие параметры в разные сезоны и годы для всех устьев рек, впадающих в одну морскую акваторию, что, например, характерно для лития, рубидия и цезия (рис. 2, А). На распределение главных ионов, стронция и фтора в устьях крупных рек этот фактор, напротив, оказывает существенное влияние (рис. 2, Б).

Отклонения концентрации компонента i от линейной зависимости (1) свидетельствуют о его неконсервативном поведении, которое может быть вызвано как внутриводоемными химическими и биологическими процессами, так и обменом на границах раздела вода–воздух и вода–дно. При наличии источников дополнительного поступления или удаления вещества фактические концентрации неконсервативного компонента будут соответственно выше или ниже расчетных значений по уравнению консервативного смешения (рис. 1, линии 2 и 3). Проведение расчетных линий консервативного смешения осуществляется, исходя из предположения об изменении концентрации изучаемого компонента исключительно в процессе гидродинамического смешения речной и морской водных масс, то есть в соответствии с уравнением (1).

Поскольку в природных условиях могут одновременно протекать несколько внутриводоемных процессов, действующих в одном или разных направлениях, для подтверждения предположений о том или ином источнике дополнительного поступления или удаления растворенного компонента в зоне смешения речных и морских вод, сделанных на основе данных натурных наблюдений, необходимо экспериментальное изучение этих процессов. Применение методов экспериментального моделирования позволяет определять значения частных производных функции многих переменных $u = f(x, y, \dots, z)$, из которых складывается ее полный дифференциал:

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \dots + \frac{\partial u}{\partial z} dz.$$

Имея информацию по «частным производным», можно исключать заведомо малозначимые факторы и уменьшать число версий при интерпретации результатов натурных наблюдений.

Так, экспериментально установлено [Coffey et al., 1997], что барий в зоне смешения речных и морских вод интенсивно вовлекается в сорбционно-десорбционные процессы, причем в большинстве изученных устьев рек наблюдается его дополнительное поступление в раствор [Гордеев, 2012; Савенко с соавт., 2011б, 2014, 2016, 2018]. Обращает внимание распределение растворенного бария в эстуарии Мезени, в котором вследствие аномально высокого содержания взвешенного вещества (до нескольких $кг/м^3$) и продолжительного контакта терригенного материала с осолоненными водами десорбционный поток бария в 5–8 раз больше такового в устьях других крупнейших рек водосбора Белого моря – Онеги и Северной Двины – и превышает вы-

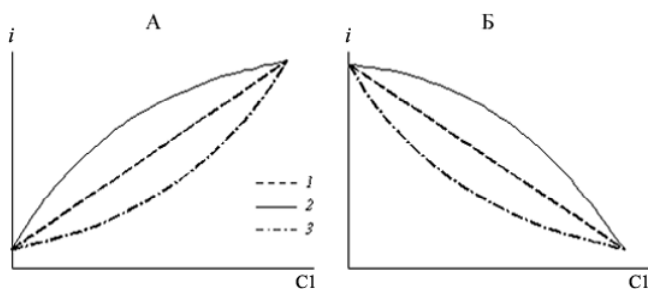


Рис. 1. Зависимости концентрации растворенного компонента i от содержания хлоридов при консервативном поведении (1) и наличии процессов дополнительного поступления (2) или удаления (3) данного компонента в зоне смешения речных и морских вод: А и Б – случаи, когда концентрация компонента i в речной воде соответственно больше или меньше, чем в морской воде

Fig. 1. Dependence of the concentration of dissolved component i from the chloride content under the conservative behavior (1) and under the processes of additional input (2) or removal (3) of the component in the mixing zone of river water and seawater: A and B – are cases when concentration of component i in river water is respectively below or above than in seawater

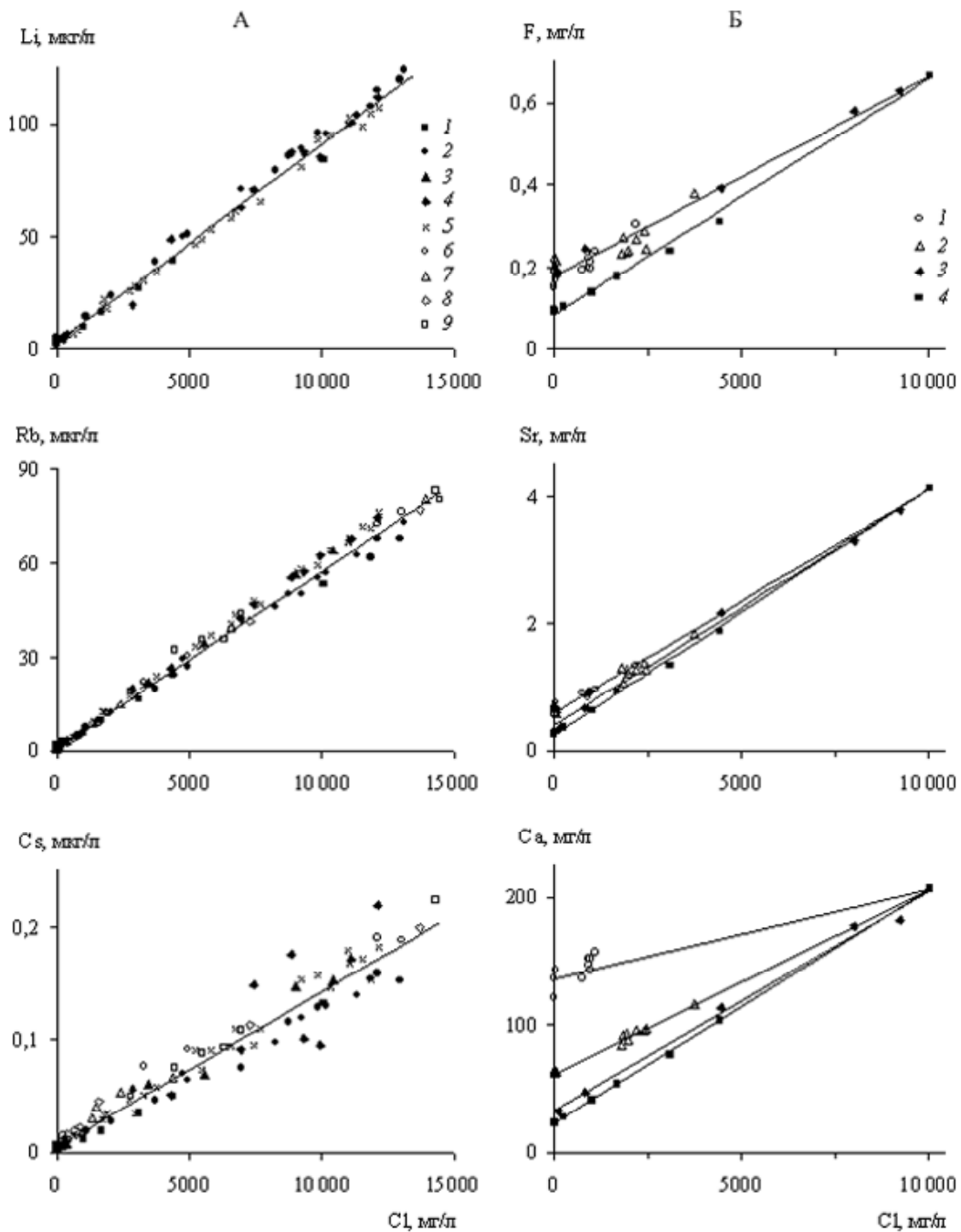


Рис. 2. Влияние пространственно-временной изменчивости отношения i/Cl в материковом стоке на распределение консервативных компонентов в зоне смешения речных и морских вод. Обозначения: А – распределение растворенных форм лития, рубидия и цезия в устьевых областях рек водосбора Белого моря [Савенко, Ефимова, 2007; Савенко с соавт., 2011б, 2016, 2018]: 1 – р. Северная Двина, июнь 2002 г.; 2 – р. Онега, июнь–сентябрь 2002 г.; 3 – то же, июнь 2011 г.; 4 – р. Мезень, июль 2009 г.; 5 – то же, август 2015 г.; 6 – ручей в Долгой губе Кандалакшского залива, июль 2008 г.; 7, 8 – р. Индера и Чаваньга, сентябрь 2008 г.; 9 – р. Кемь, июль 2001 г.; Б – распределение растворенных форм фтора, стронция и кальция в устьевой области Северной Двины [Savenko et al., 2003]: 1 – устье рук. Кузнечиха, март 1999 г.; 2 – то же, март 2000 г.; 3 – устье рук. Корабельный, июль 2000 г.; 4 – устье рук. Маймакса, июнь 2002 г.

Fig. 2. Influence of spatio-temporal variability of i/Cl ratio in the continental runoff on the distribution of conservative components in the mixing zone of river water and seawater: А – distribution of dissolved forms of lithium, rubidium, and cesium in the mouth areas of rivers of the White Sea drainage basin [Savenko, Efimova, 2007; Savenko et al., 2011b, 2016, 2018]: 1 – Severnaya Dvina River, June 2002; 2 – Onega River, June–September 2002; 3 – the same, June 2011; 4 – Mezen’ River, July 2009; 5 – the same, August 2015; 6 – creek in Dolgaya Bay of the Kandalaksha Bay, July 2008; 7, 8 – Indera and Chavan’ga rivers, September 2008; 9 – Kem’ River, July 2001; Б – distribution of dissolved forms of fluorine, strontium, and calcium in the mouth area of the Severnaya Dvina River [Savenko et al., 2003]: 1 – Kuznechikha branch mouth, March 1999; 2 – the same, March 2000; 3 – Korabel’ny branch mouth, July 2000; 4 – Maimaksa branch mouth, June 2002

нос этого элемента в составе материкового стока (рис. 3). Многократное возрастание результирующего эффекта обменных процессов в поглощенном комплексе речных взвесей также послужило причиной десорбции в эстуарии Мезени растворенного урана (рис. 3), для которого в большинстве изученных устьев рек мира отмечалось формально консервативное поведение [Гордеев, 2012; Савенко с соавт., 2014,

2016], а экспериментальные исследования [Савенко, 2007] показали его незначительное сорбционное поглощение, составляющее 4–6% поступления с глобальным материковым стоком.

Для железа, марганца, алюминия, иттрия, редкоземельных элементов, титана и циркония, присутствующих в растворе в форме прочных органических комплексов, характерно резкое уменьшение концентрации на начальном этапе смешения речных вод с морской водой, постепенно замедляющееся по мере приближения к морской границе устьевых областей, которое происходит в результате их извлечения из раствора в процессе коагуляции и флокуляции органических и органо-минеральных коллоидов. Ведущая роль этого процесса в миграции растворенного железа, представляющего собой сумму истинно растворенной и коллоидной форм, а также редкоземельных элементов подтверждена экспериментальными исследованиями и натурными наблюдениями в устьевых областях рек мира; на распределение растворенных форм марганца и алюминия, помимо флокуляции коллоидов, существенное влияние могут оказывать сорбционно-десорбционные процессы [Гордеев, 2012].

При изучении трансформации стока биогенных элементов гидрохимические исследования необходимо также дополнять анализом гидробиологических параметров – биомассы и видового состава водной биоты, поскольку продукционно-деструкционные процессы являются главным фактором, контролирующим их миграцию в устьевых областях, начиная с акваторий дельт крупных рек.

В частности, в водотоках дельты Волги существует хорошо выраженная взаимосвязь между содержанием растворенных фосфатов и кремния, характер которой (простая положительная или отрицательная линейная зависимость, ломаная линейная зависимость) определяется вариациями биомассы фитопланктона, более чем на 90% сформированной диатомовыми водорослями, потребляющими оба эти элемента [Савенко с соавт., 2011а]. В еще большей степени межгодовая изменчивость абсолютных концентраций и степени неконсервативности поведения минерального фосфора и кремния проявляется в зоне

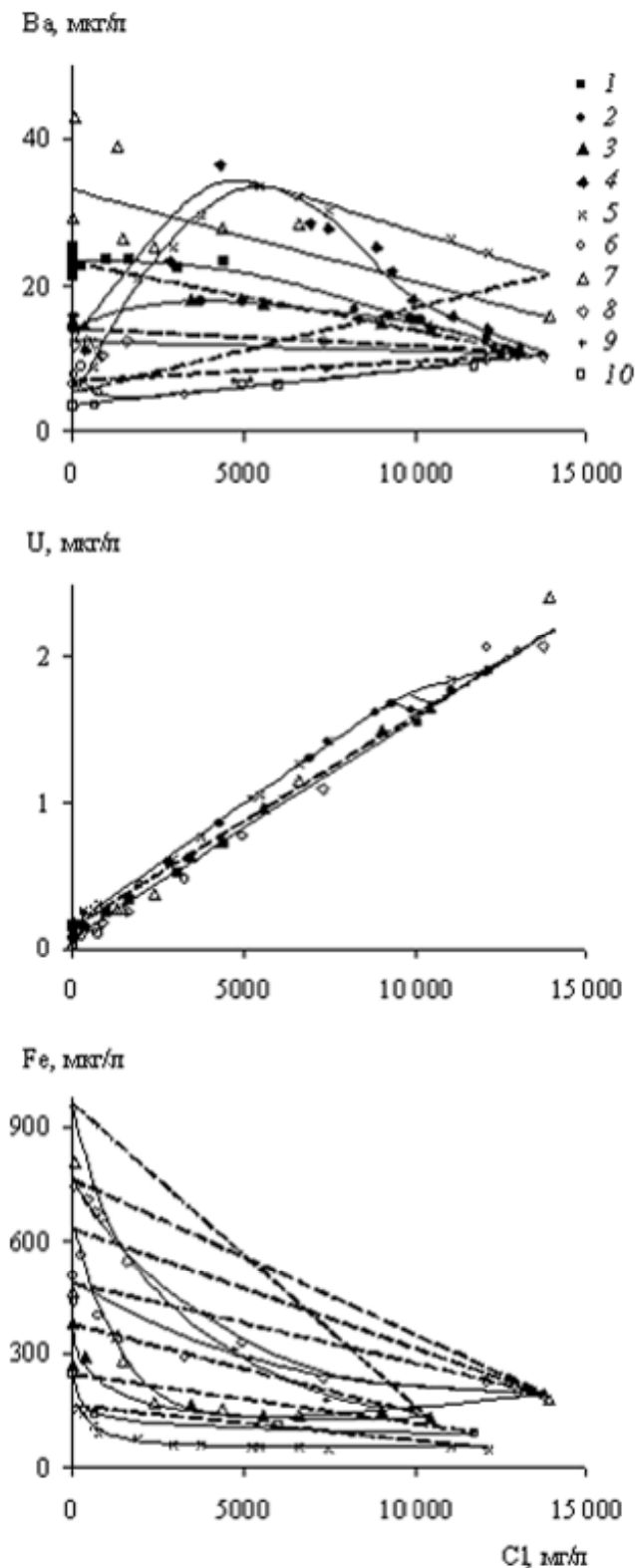


Рис. 3. Распределение растворенных форм бария, урана и железа в устьевых областях рек водосбора Белого моря [Савенко с соавт., 2011б, 2016, 2018; Pokrovsky, Schott, 2002]: 1 – р. Северная Двина, июнь 2002 г.; 2 – р. Онега, сентябрь 2002 г.; 3 – то же, июнь 2011 г.; 4 – р. Мезень, июль 2009 г.; 5 – то же, август 2015 г.; 6 – ручей в Долгой губе Кандалакшского залива, июль 2008 г.; 7, 8 – р. Индера и Чаваньга, сентябрь 2008 г.; 9 – р. Ундукса, июль 1999 г.; 10 – р. Калга, август 1999 г.

Fig. 3. Distribution of dissolved forms of barium, uranium, and iron in the mouth areas of rivers of the White Sea drainage basin [Pokrovsky, Schott, 2002; Savenko et al., 2011b, 2016, 2018]: 1 – Severnaya Dvina River, June 2002; 2 – Onega River, September 2002; 3 – the same, June 2011; 4 – Mezen' River, July 2009; 5 – the same, August 2015; 6 – creek in Dolgaya Bay of the Kandalaksha Bay, July 2008; 7, 8 – Indera and Chavan'ga rivers, September 2008; 9 – Unduksa River, July 1999; 10 – Kalga River, August 1999

смешения волжских и каспийских вод (рис. 4, А), что указывает на ведущую роль продукционно-деструкционных процессов в перераспределении форм биогенных элементов в вегетационный период [Савенко с соавт., 2014].

В устьевых областях рек, впадающих в северные моря России, ассимиляция гидробионтами приводит к извлечению меньшей части биогенных элементов из раствора, но также сохраняет определяющее влияние на внутриводоемную трансформацию их стока: по оценкам А.В. Савенко с соавт. [20116], в вегетационный период на побережьях Белого моря происходит удаление до 20–46% растворенных фосфатов и до 3–22% кремния, поступающих с речными водами.

Распределение растворенных фосфатов и кремния в эстуарии Мезени (рис. 4, Б) не типично для устьев рек водосбора Белого моря и контролируется, по-видимому, процессом реминерализации органического вещества в донных отложениях, которые в силу гидрологических особенностей эстуария регулярно взмучиваются и контактируют с вертикально перемешивающейся водной толщей [Савенко с соавт., 2016, 2018].

биоогенных элементов находится в прямой зависимости от количества осаждающихся в разных частях эстуария взвешенных наносов (и соответственно подвергающегося деструкции органического вещества), которые наиболее интенсивно аккумулируются вскоре после выхода смешивающихся вод в эстуарий, а затем седиментационный поток уменьшается пропорционально степени разбавления речных вод морской водой.

Квазиконсервативное поведение растворенных компонентов. Традиционная интерпретация данных натурных наблюдений, позволяющая различать только два типа поведения химических компонентов – консервативный и неконсервативный – не может быть принята безоговорочно. Если концентрация какого-либо компонента в одной из смешивающихся водных масс (речной или морской) намного выше, чем в другой, то в зоне преобладания объемной доли этой водной массы из-за конечной точности аналитических методов чрезвычайно сложно зафиксировать наличие процессов, приводящих к дополнительному поступлению или удалению компонента из раствора. Это дает основания утвер-

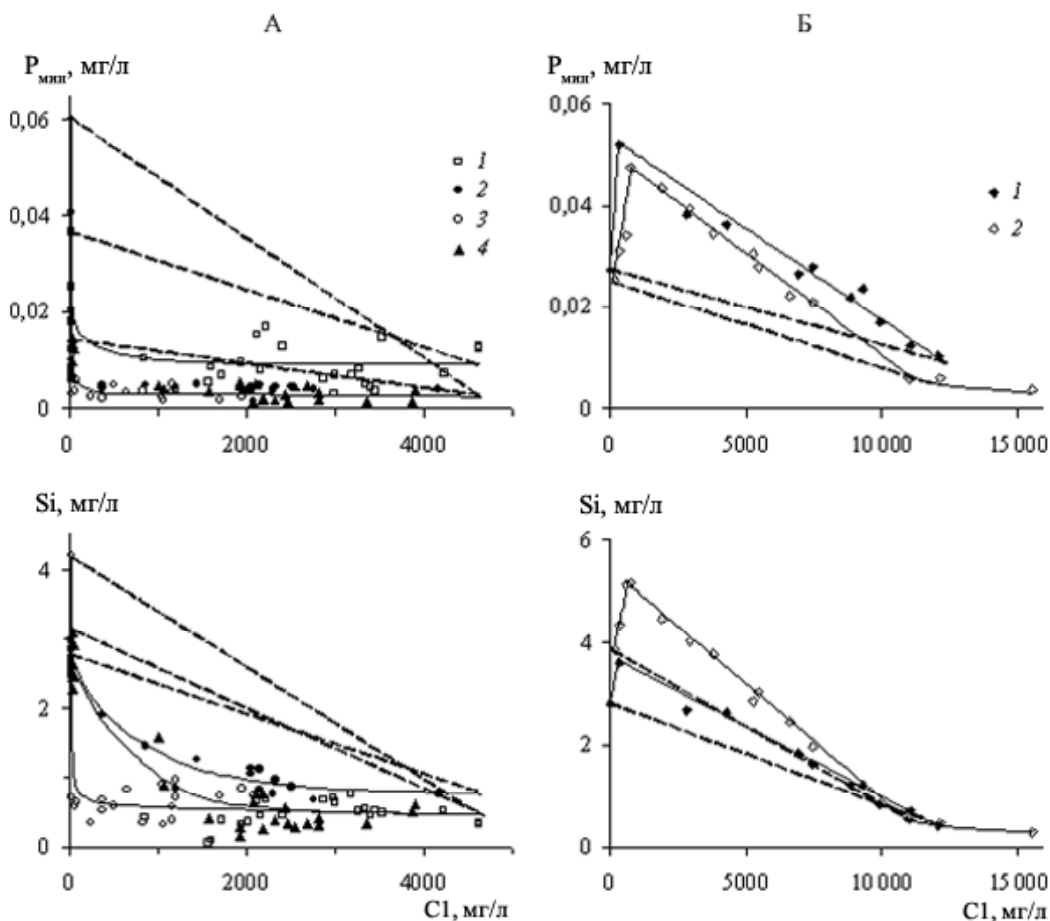


Рис. 4. Распределение растворенных форм минерального фосфора и кремния: А – в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря, август 2003 (1), 2004 (2), 2005 (3) и сентябрь 2006 (4) гг. [Савенко с соавт., 2014]; Б – в эстуарии Мезени, июль 2009 (1) и август 2015 (2) гг. [Савенко с соавт., 2016, 2018]

Fig. 4. Distribution of dissolved forms of mineral phosphorus and silica: (A) in the mixing zone of the Volga River and the Caspian Sea waters, August 2003 (1), 2004 (2), 2005 (3), and September 2006 (4) [Savenko et al., 2014]; (B) in the Mezen’ River estuary, July 2009 (1) and August 2015 (2) [Savenko et al., 2016, 2018]

ждать, что установленное по данным природных наблюдений консервативное поведение растворенных компонентов в зоне смешения речных и морских вод не может служить однозначным доказательством их геохимической инертности.

В частности, для элементов с невысокими коэффициентами биологического накопления наибольшее значение имеют сорбционно-десорбционные процессы, поскольку в устьевых областях рек происходит резкое изменение состава раствора, сопровождающееся трансформацией состава поглощенного комплекса речных взвесей. Результирующее влияние сорбционно-десорбционных процессов не всегда удается обнаружить по данным природных наблюдений из-за низкого содержания взвешенного вещества, особенно в морской части зоны смешения, недостаточного для аналитически значимого изменения концентраций компонентов в растворе.

Так, для растворенных форм бора и фтора в ходе экспериментальных исследований выделен и описан новый *квазиконсервативный* тип поведения [Савенко, 2003], при котором, несмотря на формальное соответствие данных консервативному распределению, взаимодействие речных взвесей с морской водой приводит к сорбционному удалению значительной части

(соответственно 67–80 и 7–18%) поступления этих элементов с речным стоком. Для урана также экспериментально установлено сорбционное поглощение речными взвесями, составляющее 4–6% его выноса глобальным материковым стоком [Савенко, 2007].

Выводы:

– для определения типов поведения растворенных компонентов в устьевых областях рек и выделения физических, химических и биологических процессов, контролирующих их миграцию в зоне смешения речных и морских вод, необходимо проведение комплексных исследований, сочетающих два направления: 1) натурные наблюдения, отражающие интегральное действие различных факторов, 2) экспериментальное моделирование, позволяющее получать количественные характеристики отдельных внутриводоемных процессов;

– комплексный подход помогает раскрыть структуру сопряжения физических, химических и биологических процессов на геохимическом барьере река–море и создает необходимые предпосылки для разработки обобщенной модели трансформации материкового стока растворенных веществ, учитывающей совокупное действие различных процессов и верифицированной по данным природных наблюдений.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 16-05-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бреховских В.Ф., Островская Е.В., Волкова З.В., Моначов С.К., Перекальский В.М., Абрамов Н.Н., Немировская И.А., Савенко А.В., Покровский О.С., Агатова А.И., Лапина Н.М., Торгунова Н.И., Брезгунов В.С., Петрова Н.В., Курдина Л.В., Курапов А.А., Зубанов С.А., Непоменко Л.Ф. Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна. Астрахань: Изд-во Сорокин Р.В., 2017. 408 с.
- Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
- Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
- Лисицын А.П., Лукашин В.Н., Гурвич Е.Г., Гордеев В.В., Демина Л.Л. О соотношениях выноса элементов реками и их накопления в донных осадках океанов // Геохимия. 1982. № 1. С. 106–113.
- Михайлов В.Н. Гидрологические процессы в устьях рек. М.: ГЕОС, 1997. 176 с.
- Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
- Савенко А.В. Факторы, контролирующие геохимию урана в зоне смешения речных и морских вод // Геохимия. 2007. № 9. С. 1030–1037.
- Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Лабунская Е.Н. Межгодовая изменчивость распределения растворенных форм биогенных элементов в водах дельты Волги и ее связь с вариациями биомассы фитопланктона // Аридные экосистемы. 2011а. Т. 17. № 4(49). С. 70–75.
- Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Покровский О.С. Миграция растворенных микроэлементов в зоне смешения вод Волги и Каспийского моря (по многолетним данным) // Геохимия. 2014. № 7. С. 590–604.
- Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С. Пространственно-временная изменчивость трансформации стока растворенных веществ в эстуарии Мезени // Океанология. 2018. Т. 58. № 6.
- Савенко А.В., Демиденко Н.А., Покровский О.С. Химическая трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях Онеги и Мезени // Геохимия. 2016. № 5. С. 447–456.
- Савенко А.В., Ефимова Л.Е. Трансформация стока растворенных веществ в зоне смешения речных и морских вод // Геоэкологическое состояние Арктического побережья России и безопасность природопользования. М.: ГЕОС, 2007. С. 285–299.
- Савенко А.В., Покровский О.С., Кожин М.Н. Трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях малых водотоков южного побережья Кольского полуострова // Океанология. 2011б. Т. 51. № 5. С. 837–848.
- Coffey M., Dehairs F., Collette O., Luther G., Church T., Jickells T. The behaviour of dissolved barium in estuaries // Estuar. Coast. Shelf Sci. 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
- Gordeev V.V., Beeskov B., Rachold V. Geochemistry of the Ob and Yenisey estuaries: A comparative study. Berichte zur Polar- und Meeresforschung. 2007. V. 565. 235 p.
- Liss P.S. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing // Estuarine Chemistry. L.: Acad. Press, 1976. P. 93–130.
- Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // Chem. Geol. 2002. V. 190. № 1–4. P. 141–179.
- Savenko A.V., Shevchenko V.P., Novigatskii A.N., Efimova L.E. Effect of seasonal variability in the chemical composition of the riverine runoff on the distribution of dissolved forms of strontium, calcium, fluorine, and boron in the mouths of the Severnaya Dvina and Onega Rivers // Oceanology. 2003. V. 43. Suppl. 1. P. S99–S107.

Поступила в редакцию 25.10.2016
Принята к публикации 01.11.2017

A.V. Savenko¹

TYPES OF DISTRIBUTION OF DISSOLVED COMPONENTS IN RIVER MOUTH AREAS

The conservative, nonconservative, and quasi-conservative types of distribution of dissolved components in river mouth areas are considered. It is shown that a complex approach is necessary to identify the types of dissolved components behavior and discover physical, chemical, and biological processes controlling their migration in the zone of river water and seawater mixing. This approach combines natural observations revealing the integrated action of various factors and the experimental modeling which allows obtaining the quantitative characteristics of particular inter-reservoir processes.

Key words: mixing zone of river water and seawater, dissolved components, conservative and nonconservative behavior, quasi-conservative behavior, natural observations, experimental modeling.

Acknowledgements. The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 16-05-00369).

REFERENCES

- Brekhovskikh V.F., Ostrovskaya E.V., Volkova Z.V., Monakhov S.K., Perekal'skii V.M., Abramov N.N., Nemirovskaya I.A., Savenko A.V., Pokrovskii O.S., Agatova A.I., Lapina N.M., Torgunova N.I., Brezgunov V.S., Petrova N.V., Kurdina L.V., Kurapov A.A., Zubanov S.A., Nepomenko L.F.* Zagryaznyayushhie veshchestva v vodah Volzhsko-Kaspijskogo bassejna [Pollutants in waters of the Volga-Caspian Basin]. Astrakhan: Publ. Sorokin R.V., 2017. 408 p. (in Russian).
- Coffey M., Dehairs F., Collette O., Luther G., Church T., Jickells T.* The behaviour of dissolved barium in estuaries // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1997. V. 45. № 1. P. 113–121.
- Gordeev V.V.* Geohimiya sistemy reka–more [Geochemistry of a river–sea system]. M., 2012. 452 p. (in Russian).
- Gordeev V.V.* Rechnoj stok v okean i cherty ego geohimii [River runoff into the Ocean and specific features of its geochemistry]. M.: Nauka, 1983. 160 p. (in Russian).
- Gordeev V.V., Beeskov B., Rachold V.* Geochemistry of the Ob and Yenisey estuaries: A comparative study. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung.* 2007. V. 565. 235 p.
- Lisitzin A.P., Lukashin V.N., Gurvich E.G., Gordeev V.V., Demina L.L.* O sootnosheniyah vynosy elementov rekami i ih nakopleniya v donnyh osadkah okeanov [About relationships between the riverine delivery of elements and their accumulation in bottom sediments of the oceans] // *Geohimiya.* 1982. № 1. P. 106–113 (in Russian).
- Liss P.S.* Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing // *Estuarine Chemistry.* L.: Acad. Press, 1976. P. 93–130.
- Mikhailov V.N.* Gidrologicheskie processy v ust'yah rek [Hydrological processes in river mouths]. M.: GEOS, 1997. 176 p. (in Russian).
- Pokrovsky O.S., Schott J.* Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia) // *Chem. Geol.* 2002. V. 190. № 1–4. P. 141–179.
- Savenko A.V.* Factors controlling uranium geochemistry in the mixing zone of river- and seawaters // *Geochemistry Int.* 2007. V. 45. № 9. P. 945–952.
- Savenko A.V.* Geohimiya stronciya, ftora i bora v zone smesheniya rechnyh i morskikh vod [Geochemistry of strontium, fluoride, and boron in the river water – seawater mixing zone]. M.: GEOS, 2003, 170 p. (in Russian).
- Savenko A.V., Brekhovskikh V.F., Labunskaya E.N.* Year-to-year variations in the distribution of dissolved forms of biogenic elements in Volga Delta water and their correlation with phytoplankton biomass variations // *Arid Ecosystems.* 2011 a. V. 1. № 4. P. 241–245.
- Savenko A.V., Brekhovskikh V.F., Pokrovskii O.S.* Migration of dissolved trace elements in the mixing zone between Volga River water and Caspian seawater: Results of observations over many years // *Geochemistry Int.* 2014. V. 52. № 7. P. 533–547.
- Savenko A.V., Demidenko N.A., Pokrovskii O.S.* Chemical transformation of the runoff of dissolved matters in the mouth areas of the Onega and Mezen' rivers // *Geochemistry Int.* 2016. V. 54. № 5. P. 439–448.
- Savenko A.V., Demidenko N.A., Pokrovskii O.S.* Spatial and temporal variability of the transformation of dissolved matter runoff in the Mezen' River estuary // *Oceanology.* 2018. V. 58. № 6.
- Savenko A.V., Efimova L.E.* Transformatsiya stoka rastvorenykh veshchestv v zone smesheniya rechnyh i morskikh vod [Transformation of dissolved matter runoff in the mixing zone of river water and seawater] // *Geoekologicheskoe sostoyanie Arkticheskogo poberezh'ya Rossii i bezopasnost' prirodopol'zovaniya.* M.: GEOS, 2007. P. 285–299 (in Russian).
- Savenko A.V., Pokrovsky O.S., Kozhin M.N.* Transformation of the dissolved components runoff in the mouth areas of small watersheds of the southern coast of the Kola Peninsula // *Oceanology.* 2011 b. V. 51. № 5. P. 785–795.
- Savenko A.V., Shevchenko V.P., Novigatskii A.N., Efimova L.E.* Effect of seasonal variability in the chemical composition of the riverine runoff on the distribution of dissolved forms of strontium, calcium, fluorine, and boron in the mouths of the Severnaya Dvina and Onega Rivers // *Oceanology.* 2003. V. 43. Suppl. 1. P. S99–S107.

Received 25.10.2016

Accepted 01.11.2017

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Department of Geochemistry, Senior Research Scientist, PhD in Geography; e-mail: alla_savenko@rambler.ru