

시화호에서 암모니아와 납의 저층용출

한명우 · 박용철 · 허성회¹
인하대학교 해양학과, ¹부경대학교 해양학과

Benthic Fluxes of Ammonia and Lead in Lake Shihwa

MYONG WOO HAN, YONG CHUL PARK AND SUNG-HOI HUH¹

Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea
¹Department of Oceanography, Pukyong University, Pusan 608-737, Korea

염분악층으로 발달한 강력한 성층에 의해 저염분-유산소의 표층수와 고염분-무산소의 저층수로 분리된 시화호의 한 정점에서 퇴적물을 시추하였다. 공극수 암모니아와 납은 매우 높은 농도로 분포하여, 암모니아는 퇴적깊이 9 cm에서 1420 μM 에 이르고 납은 3 cm에서 최대 농도 1348 nM에 이른다. 환원상태에서 안정한 암모니아와 납의 고 농도분포는 성층으로 형성된 저층수와 퇴적층의 무산소 환경이 심각한 상태임을 시사한다. 저층수의 고품은 저층용출에 의한 저층수의 수질오염 가능성을 제시한다. 암모니아의 총 저층용출량과 저층수의 암모니아 총량으로부터 저층수의 암모니아 체류시간을 3.1년로 유도하였는데, 이 시간은 방조제 완공후 조사 당시까지의 경과시간 2.5년과 거의 일치한다. 두 시간의 일치는 적어도 암모니아에 대해서 저층수의 수질오염이 대부분 시화호 바닥 퇴적물에서 발원하는 저층용출에 의해 진행되고 있음을 시사한다. 저층수 납의 체류시간은 20일 정도로 상당히 빠르게 나타나는데, 이것은 퇴적물에서 저층수로 용출된 납이 곧바로 침전되어 퇴적물로 돌아옴을 시사한다. 저층수의 높은 황화수소 농도와 세설성 입자의 높은 침강량은 납황화물 형태의 침전 가능성을 높여준다.

A 12-cm long sediment core was collected from a station in Lake Shihwa where high salinity-anoxic deep water is isolated from low salinity-oxic surface water by a strong halocline barrier. Unprecedented concentrations of porewater ammonia and lead are encountered: at 9 cm sediment depth ammonia builds up to 1420 μM and at 3 cm lead to 1348 nM. As they are stable in anoxic condition, high concentrations of ammonia and lead suggest a development of notorious anoxic condition in the benthic environment of the lake. The degree of pollution of the deep water is likely to be directly proportional to the magnitude of benthic flux, because the deep water is isolated from the surface water by the halocline. Apparent coincidence of the ammonia residence time in the deep water with the elapsing time after the completion of the artificial lake construction, as about three years, suggests that the deep water pollution is being progressed entirely by benthic flux at least with respect to ammonia. The residence time for lead is such a short 20 days that it suggests a rapid return of the bottom water lead, which is originated from porewater by benthic flux, back to sediments probably as metal sulfide phases. The speculation on the return of lead as sulfide phases is likely to be supported by high concentration of hydrogen sulfide in the deep water and by high sinking rate of non-organic particles in Lake Shihwa.

서 론

시화방조제 건설로 시화호라는 인공호수가 만들어졌으나, 저염분의 표층수와 고염분의 저층수가 괴리되는 강력한 성층이 발달하면서 수질오염이 심각한 문제로 대두되고 있다(박 등, 1997; Han *et al.*, 1997). 성층의 발달은 담수호로의 전환을 표층수에 국한시키고 있으며, 안산, 시흥, 화성 등 주변 육상지역의 생활하수, 공단폐수 및 농축 오염수가 담수 유입의 주종을 이루고 있어 담수화과정 자체가 시화호의 수질을 더욱 악화시키는 모순에 당착하고 있다. 시화호의 잦은 방류 및 수질 개선책의 강구 등은 이런 모순의 표출이며, 방조제가 완성된지 불과 삼년 밖

에 안되었음에도 불구하고 일각에서 방조제 제거를 주장하고 있는 데에서 모순의 표출은 절정을 이루고 있다.

성층 형성으로 인한 표층수와 저층수의 괴리, 그리고 부영양화된 표층수에서의 적조 발생으로 인한 유기입자체의 하강 등은 저층수에 무산소 환경을 발달시키는 주된 요인들이 되고 있다(박 등, 1997; 박 등, 1997; Han *et al.*, 1997). 무산소 저층수에 의해 조성된 퇴적물 내의 무산소 환경은 공극수에 용존된 영양염류와 미량원소를 높은 농도로 분포시킬 가능성이 있다. 특별히, 환원환경 하에서 안정성이 높고 재동성이 큰 화학종의 경우라면 공극수에 용존상태로 존재하려는 경향은 더욱 커진다(Berner, 1980; Klinkhammer, 1980). 공극수에 높은 농도로 분포

하는 화학종은 분자확산에 의해 저층수로 용출된다(Santschi *et al.*, 1990; Benoit and Hemond, 1991; Williams, 1992). 저층용출은 미량원소의 생지화학적 순환에 큰 비중을 차지하는 것으로 보고되고 있고(Flegal *et al.*, 1991; Smith and Flegal, 1993), 영양염류의 생지화학적 순환에도 중요한 역할을 담당하여 연안해역에서는 전체 영양염류 유입량에 대해 저층용출이 최대 70% 까지 차지하는 것으로 보고되었다(Zeitschel, 1979).

담수유입이라는 점원기원(point source)의 오염원이 시화호 표층수의 수질을 결정한다면, 저층수의 수질은 퇴적물로부터의 저층용출이라는 면원기원(area source)의 오염원에 의해 영향받을 가능성이 있다. 더구나, 성층의 발달로 저층수가 표층수로부터 피리된 시화호의 상황하에서는 면원기원에 의한 저층수의 수질오염 가능성은 더욱 커진다. 이 가능성을 본 논문에서는 암모니아와 납의 저층용출에 근거하여 파악하였다.

현장조사 및 분석방법

수중의 용존산소와 황화수소의 농도 분포 파악에 주력하였던 현장조사에서(1996년 5월) 산소-무산소 수괴의 경계면을 발견할 수 있었다. 경계면의 위치는 호수 표면으로부터 6~7 m 지점에 발달하였으며 수심이 깊을수록 경계면의 위치가 6 m 근방으로 향하여 발달하였다. 수심이 낮은(8 m 이하) 호수가 해역에서는 산소-무산소 경계면이 발달하지 않았다. 표층수와 저층수를 가르는 산소-무산소 경계면은 염분약층과 대략적으로 일치했다. 이와 같은 내용을 위시하여 시화호 수질과 관련된 사항은 박 등(1997)과 Han *et al.*(1997)에 상세히 보고되었다.

산소-무산소 경계면의 발달과 염분약층에 의한 성층의 발달로 표층수와 저층수의 구별이 확인한 정점 4(Fig. 1)에서 연장 12 cm 정도의 퇴적물을 시추하였다. 표층수와 저층수의 분리가 나타나는 다른 정점들에서도 시추를 시도하였지만 퇴적물의 조직이 예상외로 단단하거나 조립질인 경우가 많아서 정점 4에서

만 퇴적물 시추가 성공적이었다.

채취된 퇴적물 시료는 3 cm 간격으로 절단된 후, 함수를 측정하기 위해 10 g 정도의 시료만 별도 분리시키고, 나머지 시료는 냉장 보관하였다. 공극률(ϕ)과 함수율(W)과의 다음과 같은 관계식에 측정된 함수율 자료를 적용시켜 공극률을 결정하였다(Table 1).

$$\phi = \rho_s W / \{ \rho_w (1 - W) + \rho_s W \}$$

ρ_w 는 공극수의 평균 밀도이고, ρ_s 는 전체 고형 퇴적물의 평균 밀도이다. ρ_w 와 ρ_s 값은 각각 1.02 g/cm^3 와 2.45 g/cm^3 을 적용하였다.

공극수 추출은 현장조사 종료 후 48시간 이내에 완료하였다. 후드 안에 설치한 비닐 하우스 공간에 질소개스를 분사시키는 환경 하에서, 냉장 보관된 퇴적물 시료를 공극수 채취기에 옮긴 후 20~25 psi의 질소개스 압력을 20분 동안 채취기에 가하여 30~50 mL의 공극수 시료를 추출하였다.

암모늄 분석은 공극수 시료를 3배로 희석시킨 후 나이트로프로루사이드와 산화 용액을 섞어 발색시킨 다음 640 nm에서 분광광도계를 이용하여 측정하였다(Parsons *et al.*, 1984). 인산염은 몰리브덴산 암모늄과 타타르산 안티모닐칼륨 용액을 공극수 시료와 반응시켜 인몰리브덴산 착제를 형성시킨 다음 아스코르빅산 용액으로 환원시킨 상태에서 855 nm에서 분광광도계를 이용하여 측정하였다(Grasshoff *et al.*, 1983). 규산염은 공극수 시료를 몰리브덴산암모늄 용액과 반응시켜 규소몰리브덴산 착제를 형성시킨 다음 설파닉산으로 환원시켜 725 nm에서 분광광도계로 측정하였다(Parsons *et al.*, 1984).

미량원소의 농도 측정을 위한 시료의 전처리에는 Bruland *et al.* (1979)의 방법에 따라 액상대 액상에 의한 용매추출을 하였으며, 킬레이트제로는 APDC와 DDDC의 혼합액(5%+5%) 사용되었다. 킬레이트제에 의해 생성된 착화합물은 사염화탄소 용액을 사용하여 추출하였고, 추출된 용액은 질산용액을 이용하여

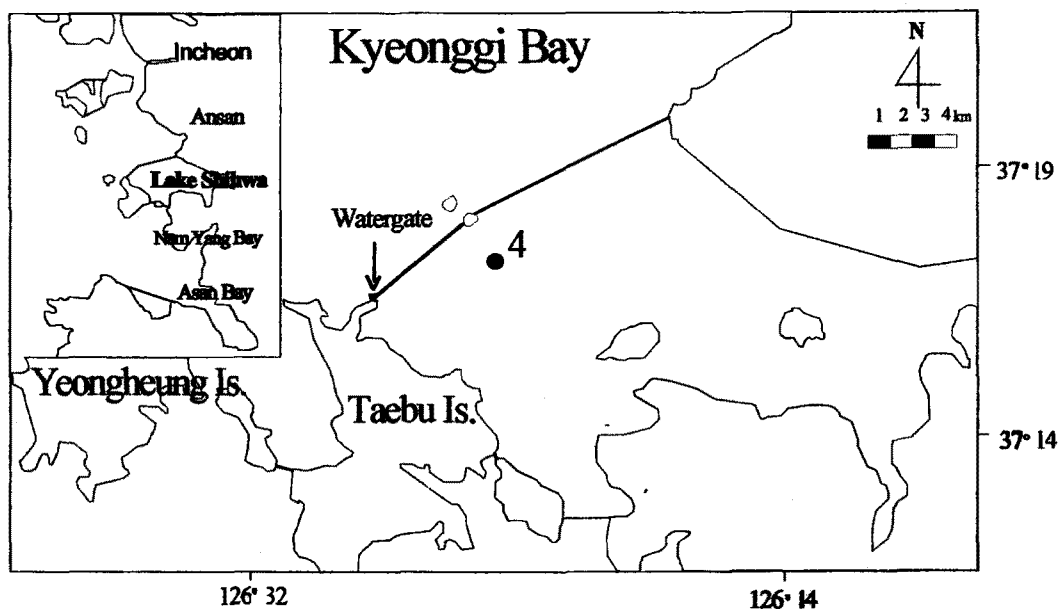


Fig. 1. Location map for Lake Shihwa showing Station 4 from which porewater chemistry data have been obtained.

Table 1. Porewater chemistry and porosity data obtained from Station 4 in Lake Shihwa in May, 1996.

Depth (cm)	Phosphate (μM)	Silica (μM)	Ammonia (μM)	Pb (nM)	Cr (nM)	Cd (nM)	Porosity
0	2.13	30.93	357.12	75.77	284.03	21.35	0.84
3	3.43	93.53	954.82	1348.07	301.54	55.43	0.80
6	9.42	151.15	824.99	1328.50	259.81	68.68	0.82
9	9.52	160.12	1420.04	1100.0	279.23	61.92	0.82

여 건조 및 digestion시켰다. 최종적으로 5 mL로 농축된 시료를 갖고 ICP-MS(VG Instrument Co.)를 이용하여 미량원소를 분석하였다.

결 과

퇴적물내 공극수에 용존된 암모니아와 납의 농도는 전반적으로 퇴적깊이가 증가함에 따라 증가하나, 납의 경우는 3 cm 깊이에서 최대 농도를 보인 후 그보다 더 깊어지면 점차 감소하는 경향을 보인다(Table 1, Fig. 2). 공극수 암모니아와 납의 농도 범위는 각각 357 μM ~1420 μM 및 75 nM~1348 nM이다. 공극수 암모니아와 납의 깊이 증가에 따른 농도 증가도는 분석된 공극수 용존 화학종들 중에서 가장 커서 각각 199.23 $\mu\text{M}/\text{cm}$ 및 424.1 nM/cm에 이른다.

공극수 규산염의 농도도 퇴적깊이 증가에 따라 증가하나 증가 정도는 14 $\mu\text{M}/\text{cm}$ 로 암모니아나 납만큼 현저하지는 못하다. 규산염의 농도 범위는 31 μM ~160 μM 이다(Fig. 3, Table 1). 공극수 인산염과 카드뮴의 농도도 퇴적깊이 증가에 따라 증가하는 분포를 보이나, 증가도는 각각 1.23 $\mu\text{M}/\text{cm}$ 및 4.5 nM/cm로 가장 미약하다(Fig. 3, Table 1). 공극수 인산염과 카드뮴의 농도 범위는 각각 2 μM ~10 μM 및 21 nM~69 nM이다.

공극수 크롬의 농도 범위는 260 nM~302 nM이다. 공극수 암

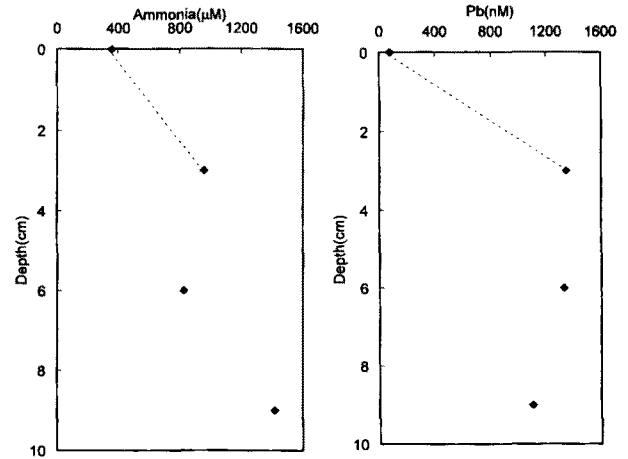


Fig. 2. Depth profiles of porewater ammonia and lead concentrations at Station 4 in Lake Shihwa. Dotted lines indicate the concentration gradients near the sediment-water interface for ammonia and lead. They are 199.23 $\mu\text{M}/\text{cm}$ and 0.424 $\mu\text{M}/\text{cm}$, respectively for ammonia and lead.

모니아, 납, 규산염, 인산염 및 카드뮴에 비하면 공극수 크롬은 퇴적깊이 변화에 따른 체계적인 농도 변화가 나타나지 않고 불규칙한 변화를 보이며 평균적으로 일정한 값을 유지한다 (Table 1).

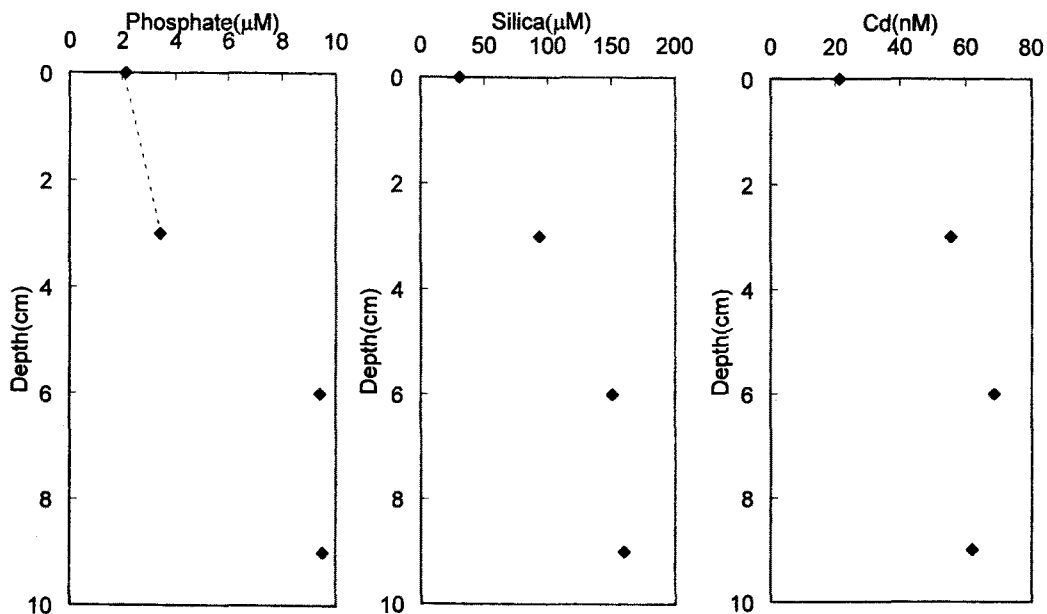


Fig. 3. Depth profiles of porewater silica, phosphate, and cadmium concentrations at Station 4 in Lake Shihwa. The dotted line indicates the concentration gradient near the sediment-water interface for phosphate, 0.43 $\mu\text{M}/\text{cm}$. No attempts have made for the gradients of silica and cadmium as their benthic fluxes were not estimated.

고 찰

공극수 용존 화학종의 농도분포

시화호 정점 4에서 공극수 암모니아의 농도는 대단히 높다. 불과 9 cm의 퇴적깊이에서 1.4 mM 이라는 mM 단위의 높은 농도값을 보인다. 암모니아에 대한 해수 수질이 III 급수로 나타나는 인천 연안 부두나 화수 부두 근처의 퇴적물내 공극수 암모니아의 농도도 상당히 높지만, 퇴적깊이 9 cm 부근의 농도는 0.9 mM 정도로(한, 1996) 시화호의 경우 보다는 2배 정도 낮은 값이다.

퇴적물내 초기속성작용으로 인한 유기물 분해와 무산소 저층수로 인한 퇴적층내 무산소 환경의 발달은 암모니아의 높은 농도를 가능케 해주고 있다. 무산소 환경에서 안정한 암모니아의 성질을 고려할 때 암모니아가 고농도로 존재하는 것은 시화호 표층 퇴적환경의 무산소도가 심각한 상태임을 극명하게 시사한다.

공극수 납에 대하여 지금까지 보고된 농도 범위는 0.58 nM~357 nM 이다(Duchart *et al.*, 1973; Sakata, 1985; Westerlund *et al.*, 1986; Frevert and Sollmann, 1987; Lyons *et al.*, 1988; Gobeil and Silverberg, 1989; McKee *et al.*, 1989; Williams, 1992; Duarte and Flegal, 1994). 시화호 정점 4에서 공극수 납의 최소 농도값 75.77 nM은 이 보고된 농도 범위에 안에 있으나, 나머지 값들은 이 범위를 초과한다. 최대 농도값 1348 nM은 보고된 농도의 상한 값을 4배 정도 상회하는 높은 값이다. 이러한 고농도 결과값에 대해 분석상의 오염 가능성을 고려해볼 수 있으나, 다음 세 가지 결과에 의해 그 가능성은 배제될 수 있다.

첫째, I등급의 양호한 수질을 보이는 시화호 밖 덕적도 근처의 서해 외해역에서 동일한 분석방법으로 측정된 공극수 납의 농도 범위가 45 nM~84 nM로(한과 박, 1992) 시화호 정점 4의 최소 농도값을 하회하는 낮은 값이면서, 동시에 기 보고된 공극수 납의 농도 범위 내에 분포한다는 점이다. 둘째, 시화호 정점 4의 공극수 납의 깊이 증가에 따른 농도 분포가(Fig. 2) 무산소 퇴적환경에서 나타나는 일반적인 분포 경향과 일치한다는 점이다. 일반적으로 납은 저층수와 퇴적물 경계면에서부터 퇴적 깊이가 증가에 따라 농도가 증가하다가 5~15 cm 깊이에서 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보인다(Westerlund *et al.*, 1986; Shaw *et al.*, 1990; Duarte and Flegal, 1994). 셋째, 납에 비해 분석이 비교적 용이한 공극수 암모니아의 농도도 정점 4에서 대단히 높다는 점이다. 이와 같은 근거로 우리는 공극수 납의 높은 농도가 분석상의 오류가 아니고 시화호의 악화된 수질오염과 무산소 퇴적환경을 반영하는 결과라고 본다.

공극수 카드뮴의 농도는 기존에 보고된 자료들과 비교하면 약 300배 정도 높다(Emerson *et al.*, 1984; Westerlund *et al.*, 1986; Frevert and Sollmann, 1987). 그러나, 이와 같은 공극수 카드뮴의 고 농도가 시화호의 오염을 반영하는 값인지 아니면 분석상의 오류에 의한 것인지 현 시점에서 단정하기는 어렵다. 공극수 카드뮴에 대한 발표자료는 납만큼 축적되어 있지 못한데다가 발표된 자료가 모두 수질 등급 I의 청정해역 퇴적물에서 얻어진 것이기 때문이다. 시화호 정점 4의 카드뮴 자료는 악화된 수질의(수질 등급 III 이상) 수괴 밑에 존재하는 퇴적물에서 얻어진 것이므로 오염의 결과일 개연성이 높으나 유사한 퇴적 환경으로부터 좀 더 많은 자료획득이 있기까지는 판단을 유보

하고 싶다. 공극수 크롬의 농도 분포에 관하여 보고된 자료는 많은 문헌조사에도 불구하고 찾아볼 수가 없었다. 이와 같은 이유로 시화호 정점 4의 공극수 카드뮴과 크롬의 농도 분포에 대한 해석과 판단은 유보하였으며, 따라서 저층용출량의 계산도 시도하지 않았다.

저층용출

미량원소들의 상당수는 부유물질에 의해 해수로부터 제거되고, 표층퇴적물에서 진행되는 초기속성작용에 의해 퇴적물로부터 저층수로 재동되는 생지화학적 순환과정을 따른다(Turekian, 1977; Bruland, 1980; Boyle *et al.*, 1981; Moore, 1981; Yeats and Campbell, 1983; Jones and Murray, 1984). 시화호 표층수의 낮은 적조발생과(박 등, 1997) 부유입자체의 하강은(홍 등, 1996) 성층의 발달에도 불구하고 표층수에 높은 농도로 존재하는 미량원소들을(박 등, 1996) 제거하여 퇴적층으로 끊임없이 이동시킨다. 공극수 납, 카드뮴, 크롬 등이 높은 농도로 분포하는 것은 Turekian(1977) 등이 제시한 미량원소의 순환기작이 시화호에서도 예외 없이 진행되고 있음을 시사한다.

퇴적물내 공극수에 고농도로 존재하는 미량원소 및 영양염류들은 저층용출에 의해 퇴적물에서 저층수로 이동한다. 저층용출은 분자확산에 의한 용출과 생물교란 작용에 의한 용출로 구성된다. 본 조사지역 무산소 퇴적환경에서는 생물교란 작용을 일으킬 정도의 저서생물은 존재하지 않으므로(류 등, 1997) 저층용출은 분자확산에 의해서만 진행된다고 볼 수 있다. 해저면에 영향을 미치는 강한 조류나 파랑에 의해서도 저층용출이 일어날 수 있으나, 시화호에서는 고려될 수 없는 기작이다.

분자확산에 의한 납과 암모니아의 저층 용출량은 Fick의 분자확산 제 1법칙에 의거 이들 공극수의 농도구배로부터 계산된다(Berner, 1980).

$$f_i = -\phi D_i (dC_i/dz)_{z=0} \quad (1)$$

f_i (moles $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)는 임의의 화학종 i 의 저층용출량, ϕ 는 공극률, z 는 퇴적물내 깊이(cm), D_i ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)는 임의의 화학종 i 의 퇴적물 내에서의 분자확산 계수, $(dC_i/dz)_{z=0}$ 는 임의의 화학종 i 의 $z=0$ 에서 농도구배를 나타내어 저층수와 퇴적층 경계면에서의 농도구배 값이 된다. 공극수의 자료 중에서 경계면에 가장 가까운 두 지점의(0 cm와 3 cm) 자료로부터 농도구배 값을 결정하였다(Figs. 2 and 3). 경계면 근방의 저층용출량 계산에 적용된 암모니아, 납, 인산염의 농도구배 값은 각각 199.23 $\mu\text{M}/\text{cm}$, 0.424 $\mu\text{M}/\text{cm}$, 0.43 $\mu\text{M}/\text{cm}$ 이었다(Table 2). 공극률은 경계면에서의 값 0.84를 적용하였다(Table 1).

Fick의 분자확산 관계식(1)을 엄밀히 적용하기 위해서는 퇴적 깊이를 독립변수로 하고 공극수 화학종의 농도를 종속변수로 하는 함수식을 수립한 후, 이로부터 $z=0$ 에서의 미분계수 값을 결정할 필요가 있다. 그러나, 대안적인 방법으로 경계면 근방의 자료 2~4 개로부터 농도구배 값을(기울기) 결정하기도 한다(Berner, 1980; Emerson *et al.*, 1984; and many others). 다만, 농도구배 값을 결정하는데 있어 자료의 선정을 몇 개로 하느냐의 문제는 있을 수 있다. 퇴적깊이 10 cm까지를 모두 경계면 근방으로 간주한다면 공극수 암모니아와 납의 농도구배 값은 앞에

Table 2. Benthic fluxes of porewater ammonia, lead, and phosphate at Station 4 in Lake Shihwa and the parameter values used for their estimations.

	Ammonia	Lead	Phosphate
D_i (10^{-6} cm ² /sec)	10.9	5.16	4.6
dC_i/dz (uM/cm)	199.23	0.424	0.43
Benthic flux, f_i (mol/cm ² sec)	1.8×10^{-12}	1.8×10^{-15}	1.7×10^{-15}
Total benthic flux, F_i (mol/sec)	1.1	1.1×10^{-3}	2.8×10^{-3}

서 제시한 값보다 작아지게 되고 공극수 인산염의 경우는 커지게 된다(Figs. 2 and 3). 퇴적물의 조직이 예상외로 단단하여 시추가 용이하지 않았던 점을 고려할 때 퇴적깊이 10 cm까지를 Fick의 분자확산 관계식의 경계면 영역으로 보기는 곤란할 것이다. 그러나, 경계면의 농도구배 값을 두 지점의 자료로 국한시켜 결정된 본 논문의 결과는 공극수 암모니아와 납의 경우 실제보다 높은 농도구배 값일 가능성도 배제할 수는 없다.

분자확산 계수 D_i 는 다음과 같은 경험식을 활용하여 결정하였다(Iversen and Jorgensen, 1993).

$$D_i = D_w / \{ (1+n(1-\phi)) \} \tag{2}$$

D_w 는 묽은 용액에서의 분자확산 계수, n 은 퇴적물의 입도 구성에 따라 결정된 상수값으로 점토 및 니질퇴적물의 경우는 $n=3$ 에 해당된다(Iversen and Jorgensen, 1993). 납, 암모니아, 인산염의 D_w ($\times 10^{-6}$ cm² sec⁻¹) 값들은 18°C에서 각각 7.95, 16.8, 7.15이다(Li and Gregory, 1974). 이들 D_w ($\times 10^{-6}$ cm² sec⁻¹) 값을 관계식(2)에 대입하여 계산한 퇴적물 내에서의 납, 암모니아, 인산염의 분자확산 계수 D_i ($\times 10^{-6}$ cm² sec⁻¹) 값들은 각각 5.16, 10.9, 4.64이다. 암모니아와 인산염의 분자확산 계수값은 유사한 온도하에서 퇴적물에서 직접 측정된 각각의 값 9.8 및 3.6(Krom and Berner, 1980; Rosenfeld, 1979)과 근사한 값이다.

관계식(2)에서 유도된 퇴적물내 분자확산 계수값, 저층수와 퇴적층의 경계면에서의 농도 구배값 및 공극률 등을 관계식(1)에 대입하여 계산한 공극수 납, 암모니아 및 인산염의 저층용출량은 각각 1.8×10^{-15} moles/cm²sec, 1.8×10^{-12} moles/cm²sec, 1.7×10^{-15} moles/cm²sec 이다(Table 2).

공극수 인산염의 완만한 농도구배는 낮은 용출량으로 나타났다. 깊이 증가에 따른 공극수 인산염의 농도 증가도가 크게 나타나지 않은 것은 인산염 광물의 침전 가능성을 시사한다. 유기물 침강량이 많은 페루-칠레, 서아프리카 등의 연안 용승대 무산소 퇴적층에서 인산염 광물의 침전이 보고된 것은(Burnett

and Froelich, 1988; Cook *et al.*, 1990; O'brien *et al.*, 1990) 시화호 퇴적층에서도 유사한 현상이 나타날 가능성을 시사하나, 광물분석이 병행되지 않은 상태에서 단정하기는 어렵다.

시화호의 연 면적 61 km²을 근거로(농업진흥공사, 1994), 공극수 암모니아의 저층용출량을 시화호 전체로 확대 적용하여 총 저층 용출량(F_i)을 계산하면 1.1 mol/sec이다(Table 2). 공극수 암모니아의 총 저층용출량 1.1 mol NH₄/sec은 곧 유기 질소 입자의 몰수 단위로 전환되어 1.1 mol org N/sec로 등가관계를 이룬다(Table 3). 한편, 홍 등은(1996) 시화호에서 입자성 유기물의 침강량을 조사한 결과 시화호 퇴적층으로 침강하는 입자성 유기 질소의 침강량을 0.4~5.5 g N m⁻² d⁻¹로 보고하였다. 이 값을 연 면적 61 km²의 시화호 전체로 확대 적용하여 총 입자성 유기 질소의 침강량(TPONF)으로 계산하면 20.2~277.4 mol org N/sec 가 된다(Table 3).

홍 등은(1996) 입자체 포획기를 시화호 해저면으로부터 1 m 상부 저층수에 설치했기 때문에, 이들의 입자체 유기질소의 침강량이 곧 퇴적층으로 유입되는 입자체 유기질소의 양이라고 간주할 수 있다. 또한, 홍 등은 시화호에서 입자성 물질의 평균 체류시간을 0.5일 이하로 보고하였다. 따라서, 퇴적층으로 유입된 입자체 유기질소가 모두 암모니아로 분해되어 저층용출로 나타난다고 가정하면, 입자체 유기질소의 침강량과 수중 평균 체류시간을 곱한 값은(즉, TPONF \times 0.5일) 공극수 암모니아의 총 용출량과 퇴적층에서 평균 체류시간을 곱한 값과 같아야 할 것이다(즉, $F_i \times$ the residence of ammonia within sediments). 이와 같은 질소 원소의 물질수지를 고려하면, 퇴적층으로 유입되는 입자체 유기질소의 침강량이 퇴적층에서 암모니아 형태로 빠져 나가는 용출량보다 18~252배 많은 것을 알 수 있고(즉, TPONF/ F_i =18~252 in Table 3), 이로부터 암모니아가 퇴적층 내에서 체류하는 시간은 9~126일로 유도할 수 있다(Table 3). 여기서, 암모니아가 퇴적층 내에서 체류하는 시간의 정확한 의미는 입자체로 유기질소가 퇴적된 시점부터 시작하여 암모니아가 발생 및 용출되기까지의 시간을 일컫는다.

그러나, 퇴적되는 입자체 유기질소 전부가 암모니아로 분해되는 것은 아니고 일정 부분 분해되지 않고 퇴적층에 잔류되는 입자체 유기질소도 있다. 따라서, 앞에서 유도된 암모니아의 퇴적층내 체류시간은 실제보다 길게 계산된 값일 가능성이 있다. 퇴적층 내에서 분해되지 않고 잔류되는 입자체 유기질소가 전체 입자체 유기질소에서 차지하는 정도에 따라 좀 더 정제된 암모니아의 체류시간 값이 유도될 수 있을 것이나, 본 논문에서는 더 이상 시도할 수 없었다.

Table 3. Budgetary comparisons between the upward moving benthic flux and the sinking particulate flux for the nitrogen-bearing substances in Lake Shihwa. Total benthic flux of ammonia in the unit of mol org. N/sec is an equivalent conversion from the unit of mol NH₄/sec in the last row of Table 2. Total particulate organic nitrogen flux is estimated from the data of Hong *et al.* (1996). Under the condition of a strict mass-balance between the total particulate organic nitrogen flux (TPONF) and the total benthic flux of ammonia (F_i), an ammonia regeneration time in sediments is speculated from the product of the ratio TPONF/ F_i with the mean residence time of particulate organic nitrogen in Lake Shihwa's water column which was given as 0.5 day by Hong *et al.* (1996).

Total benthic flux of ammonia, F_i (mol org. N/sec)	1.1
Total particulate organic nitrogen flux, TPONF (mol org. N/sec)	20.17-277.36
TPONF/ F_i	18-252
Ammonia regeneration time in sediments (day)	9-126

저층 용출에 의한 저층수의 수질오염 진전시간

염분약층으로 인한 성층의 발달로 저층수와 표층수의 혼합이 불가능해지면, 저층수의 수질은 저층용출에 의해 결정될 가능성이 크다. 물론, 수괴의 혼합 불가능으로 표층수의 수질이 저층수의 수질에 영향을 끼치지 못하더라도, 표층수에서 저층수로 하강하는 입자체 유기물은 저층수에서 분해되어 저층수의 수질에 영향을 끼칠 수 있다. 그러나, 시화호의 최대 수심이 20 m 내외이고 대부분 10 m 내외의 얇은 수심인데다, 성층이 표층으로부터 5~7 m 이심에 발달하고 있어서 실제 저층수의 두께는 크지 못하다. 또한, 시화호에서 입자체 유기물의 체류 시간은 0.5일 정도로 대단히 짧다(홍 등, 1996). 따라서, 표층수에서 저층수로 하강하는 입자체 유기물이 저층수에서 분해되어 저층수의 수질에 영향을 미칠 가능성은 높지 않다고 볼 수 있다. 오히려, 저층용출이 시화호 저층수의 수질에 큰 영향력을 발휘할 가능성이 높다. 이것은 먼원기원에 의한 수질오염 가능성을 의미하며, 구체적으로는 시화호의 바닥 퇴적물에서 발원하는 용존물질이 저층수로 유입되어 저층수의 수질을 오염시킬 수 있음을 의미한다.

이하 문단들에서는 저층용출에 의한 저층수의 수질오염 가능성을 파악하였다. 구체적으로 공극수 암모니아와 납의 저층용출에 의한 저층수의 '수질오염 진전시간'이라는 개념으로 파악하였다. 이 시간개념은 용존 암모니아와 납의 저층수에서의 체류시간이며, 암모니아와 납의 저층수 유입이 저층용출에 의해서만 진행된다는 전제 하에 유도한 체류시간이다. 또한, 입자체 유기물이 퇴적층에 도달하기 전에 저층수 중에서 분해됨으로써 기여되는 이들 원소의 저층수 유입량도 무시한다는 전제 하에 유도한 체류시간이다.

이런 전제조건들 하에서 계산한 원소의 저층수 체류시간이 방조제의 건설 종료시점으로부터 본 논문의 현장조사 시기까지의 경과시간 2.5년과 비슷하면, 그 원소의 저층수 농도를 저층용출이 주도적으로 결정한다고 볼 수 있을 것이다. 만약, 어느 원소의 저층수 체류시간이 2.5년 이란 시간보다 길면, 그 원소의 저층수 농도는 저층용출에 의해서만 결정될 수는 없고 저층용출 이외에 또 다른 유입기작이 있어야 함을 시사한다. 하강하는 입자체 유기물의 저층수중 분해가 추가적인 유입기작이 될 것이다. 만약, 어느 원소의 저층수 체류시간이 2.5년 이란 시간보다 짧으면, 그 원소의 저층수 농도를 결정하는 기작이 저층용출 및 하강 입자체 유기물의 수중 분해 등과 같은 것 이외에, 그 원소 자신이 저층수에서 제거되는 기작을 갖고 있음을 시사한다. 이와같은 다양한 가능성을 파악하기 위해 다음과 같은 체류시간 개념을 발전시켰다. 여기서 저층수는 성층의 발달로 표층수로부터 분리된 저층의 수괴로 정의된다.

성층 아래 존재하는 저층수의 전체 용적은(Q) 다음과 같이 표현된다.

$$Q = A \cdot H \quad (3)$$

A는 성층이 형성되어 저층수를 갖고 있는 영역의 호수 바닥 표면적이며, H는 저층수의 평균 두께이다. 임의의 화학종 i의 총 저층용출량은(F_i) 다음과 같이 표현된다.

$$F_i = f_i \cdot A \quad (4)$$

임의의 화학종 i의 저층용출량 f_i 는 관계식(1)에서 이미 유도하였다. 성층 형성 후 저층수에 유입된 임의의 화학종 i의 총량은(M) 다음과 같이 표현된다.

$$M_i = Q \cdot (C_i^1 - C_i^0) \quad (5)$$

C_i^1 는 임의의 시점에 존재하는 임의의 화학종 i의 저층수 농도이고 C_i^0 는 성층이 형성되기 전에 저층수에 분포하는 그 화학종 i의 농도이다. 임의의 화학종 i에 대하여 저층용출에 의한 저층수의 수질오염 진전시간은(T_i) 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$T_i = M_i / F_i \\ \text{즉, } T_i = Q \cdot (C_i^1 - C_i^0) / F_i \quad (6)$$

관계식(6)은 관계식(3)과(4)에 의해 다음과 같이 간단히 된다.

$$T_i = H \cdot (C_i^1 - C_i^0) / f_i \quad (7)$$

관계식(7)을 보면 저층수의 수질오염 진전시간을 결정하는 중요한 변수가 저층수의 두께와(H) 저층용출량인(f_i) 것을 알 수 있다. C_i^0 는 오염되지 않은 시화호 바깥 주변 해역에서의 농도 값으로 간주할 수 있으므로 상수 값이 된다. C_i^1 는 임의의 시점에 시화호 저층수에 존재하는 농도이므로 변수 값의 성질을 갖는다. 그러나, 방조제를 완성한 $t=0$ 의 시점에서부터 조사 당시까지의 경과기간과 저층 용출에 의한 저층수의 수질오염 진전시간이 일치하는 지의 여부를 파악해보려는 의도에서 볼 때 C_i^1 는 결국 조사 당시의 농도가 되므로, 역시 상수 값으로 작용하게 된다. 이 두 농도 값은 다른 변수들에 비해서 비교적 자료의 불확실성이 적은 값들로 간주할 수 있다. 성층이 발달하는 지역의 호수 바닥 면적이나(A) 저층수의 전체 용적(Q) 등은 관계식(7)에 의하면 전혀 필요 없는 자료임을 알 수 있다. 커다란 불확실성의 원인이 될 수 있는 이들 자료가 필요 없게 되었으므로, 관계식(7)에 의한 저층수의 수질오염 진전시간의 파악은 가능해진다. 이 결과값의 신뢰도를 높이는 조건은 결국 저층수 두께와 저층용출량 자료를 향상 시키는 것임을 알 수 있다.

표층수와 저층수를 분리시키는 성층의 위치는 장소와 계절에 따라 차이를 보이지만 대략 호수 표면으로부터 6~7 m 되는 지점에 발달하고 있으며, 수심이 낮은 곳에서는 7 m 근방에, 수심이 깊은 곳에서는 6 m 근방에 발달하는 특징을 보인다(Han et al., 1997). 성층이 발달하는 지점이 6~7 m이고 표층수의 두께가 최소한 2 m는 되기 때문에 성층이 발달하는 지점의 수심은 최소한 8~9 m 이상이다. 8~9 m 이하의 낮은 수심에서는 성층이 잘 발달하지 않는다.

시화호의 최대 수심은 20 m 근방까지도 측정할 수 있었으나 이 정도의 수심은 매우 제한된 영역에 국한되어 나타났고 대부분의 경우 최대 평균 수심은 15~16 m의 범위를 보였다. 따라서, 최대 평균 수심 15~16 m와 성층을 가질 수 있는 최소 수심 8~9 m를 평균한 11.5~12.5 m를 성층이 존재하는 평균 수심으로 가정하면, 저층수의 두께는 4.5 m(11.5-7)~6.5 m(12.5-6)로 대략 H=5.5 m이다. 수문 조절 때문에 수심이 수시로 변하고, 현존하는 해도도 방조제 축조 전의 것으로 실제 상황을 나타내지 못하는 현실을 감안하면, 저층수의 두께를 정확히 파악하는 것은 쉽지 않다. 그러나, 시화호의 수문 조작에 의한 수위 조절은 성층

아래에 있는 저층수의 두께보다 성층 위에 있는 표층수의 두께에 훨씬 큰 영향을 미칠 것이므로 저층수의 평균 두께의 변화는 크지 않을 것이다. 저층수 평균 두께의 편차가 최대 2 m 이상 나지 않는다고 보면, 앞에서 유도한 5.5 m 두께는 최대 36% 정도의 오차를 갖는다.

1996년 계절 전체 평균 저층수의 암모니아 농도 C_1^0 는 320 μM 이다(박 등, 1997). 시화호 바깥 주변 해역 해수중에 암모니아의 농도 C_1^0 는 0~10 μM 의 농도 범위를 갖는데(한 과 박, 1992), 이 값은 320 μM 에 비해 현저히 작은 값이므로 $C_1^0=0 \mu\text{M}$ 으로 간주한다. 암모니아의 저층 용출량 f 는 앞에서 $1.8 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2\text{sec}$ 로 결정되었다(Table 2). 이상에서 결정된 값들을 관계식(7)에 대입하면,

$$T_1 = 5.5 \text{ m} \times 320 \mu\text{M} / 1.8 \times 10^{-12} \text{ molcm}^{-2}\text{sec} = 3.1 \text{ yr}$$

암모니아의 관점에서 볼 때, 저층수의 수질이 저층용출에 의해 현 상태의 수질로 발달하는데 약 3년이 소요됨을 알 수 있다. 동일한 절차를 납에 대하여 적용하면, 저층수 납의 평균 농도를 2.4 nM로 볼 때(박 등, 1997) 납에 대하여 저층수의 수질이 저층용출에 의해 현 상태의 수질로 발달하는데 불과 9일이 소요됨을 알 수 있다. 암모니아 분석상의 오차 5%, 납 분석상의 오차 10%, 저층수의 평균 두께 오차 36%, 저층 용출량 계산상의 오차 20% 등을 고려하여 최종 결과값인 저층수의 수질오염 진전시간의 오차를 계산하면, 암모니아와 납에 대하여 각각 40%와 120%이다.

납에 대하여 파악한 저층수의 수질오염 진전시간은 120%의 오차를 감안하더라도 20일 정도로 여전히 빠르다. 납의 저층수 체류 시간이 방조제 건설 후부터 현장 조사 당시까지의 경과시간 2.5년에 비해 훨씬 빠른 것은 처음에 설정한 가정이 납에 대해서 타당하지 못함을 시사한다. 다시말해, 저층수로 유입되는 납의 유입량이 전적으로 납의 저층용출에 의해 결정되지 않음을 의미한다. 납의 저층수 체류 시간이 빠른 것은 저층수에서 납의 turn over 시간이 빠름을 의미한다. 빠른 turn over 시간은 저층용출에 의해 퇴적물에서 저층수로 방출된 납이 곧바로 침전되어 퇴적물로 돌아옴을 시사한다. 저층수의 높은 황화수소 농도(Han et al., 1997)와 쇄설성 입자의 높은 침강량(홍 등, 1996)은 용존 납이 금속황화물 형태로 침전될 수 있음을 시사한다.

암모니아에 대한 저층수의 수질오염 진전 시간이 3.1년인 것과 방조제 완성 후부터 현장 조사 당시까지 경과한 시간 2.5년 정도가 서로 상당히 근접하는 것은 처음에 설정한 가정이 암모니아에 대해서 상당히 타당할 수 있음을 시사한다. 다시말해, 저층수로 유입되는 암모니아의 유입량이 전적으로 저층용출에 의해 결정될 수 있음을 의미한다. 계산상의 오차를 고려할 때 유도된 암모니아의 저층수 체류 시간 3.1년과 방조제 완성 후 경과된 시간 2.5년을 비교하여 시간의 장단을 판정하는 것은 크게 의미가 없을 것이다. 그러나, 이러한 한계설정 하에 계산된 결과를 엄격히 비교한다면, 암모니아의 저층수 체류시간이 방조제 완성 후 경과한 시간보다 약간 길다. 이것은 저층용출이외에 추가적인 암모니아 유입 기작이 있음을 시사한다. 유기물의 저층수중 분해에 의한 암모니아 유입이 추가적인 유입 기작이 될 수 있음을 시사하며, 그 양은 저층용출량에 의한 유입량에 25% 정도에 해당된다고 볼 수 있다($0.6/2.5=0.24$). 그러나, 시화호의 낮은 수

심, 5.5 m 내외의 얇은 저층수의 두께, 홍 등이(1996) 제시한 0.5 일의 짧은 입자체 유기물의 수중 체류시간 등을 고려하면, 유기물의 저층수중 분해에 의해서 저층수에 공급되는 암모니아의 양은 저층 용출량에 비해 미미할 것으로 사료된다.

두 시간의 대략적인 일치는 첫째, 잦은 수문 개방과 방류에도 불구하고 성층 아래에 저층수는 본질적으로 방류되지 않은 상태에서 면원 기원의 오염원인 저층용출에 의해 저층수에 암모니아가 계속적으로 누적되어 왔음을 시사한다; 둘째, 금속 황화물의 침전과 같은 납의 제거 기작이 암모니아의 경우는 잘 발달하지 않고 있음을 시사한다; 셋째, 적어도 암모니아에 대해서는 저층수의 수질 오염이 거의 전적으로 저층용출에 의해 진전되고 있음을 시사한다; 마지막으로, 방류 규모가 대단히 커서 성층 이하의 저층수도 상당량 시화호 바깥으로 배출시킬 정도가 되지 않는 한, 또는 자체적인 조절 기작으로 높아진 화학종의 농도가 감소되는 화학평형적 반응이 발생되지 않는 한, 저층수의 수질은 가속적으로 악화될 수 있음을 시사한다.

결론

저층용출에 의한 시화호 저층수의 오염 가능성은 적어도 암모니아에 대해서는 극명하게 드러났다. 시화호 저층수에 적용한 오염 진전시간 모델은 저층수의 암모니아 수질이 대부분 호수 바닥 퇴적물에서 기원하는 저층용출에 의해 결정될 가능성이 대단히 높음을 시사한다. 공극수 화학종의 저층용출량, 성층 아래에 존재하는 저층수의 평균 두께, 저층수의 화학종의 농도 등 비교적 단순한 변수 몇 가지로 구성된 이 모델은 시화호 저층수의 수질오염에 관한 유용한 결과의 도출을 가능케 해준다. 시화호 저층수의 수질이 저층용출에 의해 결정적인 영향을 받는다는 결론이 좀 더 정밀한 수치로 개선 발전되기 위해서는 변수들에 대한 자료의 신뢰성을 높여야 할 필요가 있으며, 이것은 보다 많은 정점에서 좀 더 다양한 화학종들에 대한 지속적인 저층용출량 조사의 중요성을 의미한다.

사사

조사현장 접근이 쉽지 않은 상황 하에서 현장조사를 수행할 수 있게 협조해주신 현대건설 시화호 현장 관리소장님께 감사드립니다. 면밀한 심사를 통해 본 논문이 개선될 수 있게 해주신 두 분의 심사위원 충남대 김기현 교수님과 한국해양연구소 김동선 박사님께 감사드립니다. 내용에 대한 적절한 조언과 편집상의 개선을 도와주신 서울대 이창복 교수님께도 감사드립니다. 현장조사와 시료처리를 완수하고 농업진흥공사의 연구원이 된 이인호군에게 특별한 고마움을 포함합니다.

참고문헌

- 류종성, 최진우, 강성길, 고철환, 허성희, 1997. 시화방조제 건설 이후 시화호 다모류의 종조성 및 서식밀도 변화, 한국해양학회지, 「바다」2(2): 101-109.
- 농업진흥공사, 1994. 동양 최대의 간척사업: 서해안 지도바꾼

- 시화방조제 공사. 농어촌진흥공사 시화사업단 화보, 11 pp.
- 박용철, 박준건, 한명우, 손승규, 김문구, 허성희, 1997. 시화호 산화-환원환경하의 용존 유·무기 화합물의 생지화학적 연구, 한국해양학회지 「바다」 2(2): 53-68.
- 박 철, 허성희, 1997. 시화호 및 인근해역의 동물플랑크톤 분포로 본 시화호의 안정성, 한국해양학회지 「바다」 2(2): 87-91.
- 한명우, 박용철, 1992. 황해 덕적도 주변 해양 공극수의 환경특성, 한국환경과학회지, 1: 77-88.
- 한명우, 1996. 인천 항만 주변 해양 퇴적물내 공극수 화학 자료. 비출판 자료집.
- 홍기훈, 박선규, 홍대벽, 이상한, 1996. 시화호인공호수 입자성 침강유기물, 해양연구, 18: 89-92.
- Benoit, G. and H.F. Hemond, 1991. Evidence for diffusive redistribution of ^{210}Pb in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 1963-1975.
- Berner, R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton Univ. Press, 241pp.
- Boyle, E., S.S. Husted and S.P. Jones, 1981. On the distribution of copper, nickel, and cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 86: 8048-8066.
- Bruland, K.W., R.P. Franks, G.A. Knauer and J.H. Martin, 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater. *Anal. Chim. Acta*, 105: 233-245.
- Bruland, K., 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47: 176-198.
- Burnet, W.C. and P.N. Froelich, 1988. Preface. In: The Origin of Marine Phosphorite. The Results of the R.V. Robert D. Conrad Crusie 23-06 to the Peru Shelf, edited by W.C. Burnett and P.N. Froelich, *Marine Geology*, 80, iii-vi pp.
- Cook, P.J., J.H. Shergold, W.C. Burnett and S.R. Riggs, 1990. Phosphorite research: a historical overview. In: Phosphorite Research and Development, edited by A.J.G. Notholt and I. Jarvis, Geological Society Special Pub. No. 52, 1-22pp.
- Duarte, I.R. and A.R. Flegal, 1994. Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3307-3313.
- Duchart, P., S.E. Calbert and N.B. Price, 1973. Distribution of trace metals in the pore waters of shallow water marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 605-610.
- Emerson, S., R. Jahnke and D. Heggie, 1984. Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.*, 42: 709-730.
- Flegal, A.R., G.J. Smith, G.A. Gill, S. Sanudo-Wilhelmy and L. C.D. Anderson, 1991. Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay estuary. *Mar. Chem.*, 36: 329-363.
- Frever, T. and C. Sollmann, 1987. Heavy metals in Lake Kinneret (Israel) III. Concentrations of iron, manganese, nickel, cobalt, molybdenum, zinc, cadmium, lead and copper in interstitial water and sediment dry weights. *Arch. Hydrobiol.*, 109: 181-205.
- Gobeil, C. and N. Silverberg, 1989. Early diagenesis of lead in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1889-1895.
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt, K. Kremling, 1983. Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, 499pp.
- Han, M.W., Y.C. Park, S.H. Huh, J.K. Park, S.K. Sohn and I.H. Lee, 1997. The development of anoxic water in Shihwa Lake, Korea. Submitted to *Limnol. Oceanogr.*
- Iversen, N. and B.B. Jorgensen, 1993. Diffusion coefficients of sulfate and methane in marine sediments: Influence of porosity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 571-578.
- Jones, C.J. and J.W. Murray, 1984. Nickel, cadmium, and copper in the northeast Pacific off the coast of Washington. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 711-720.
- Klinkhammer, G., 1980. Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific. 2. Porewater metal results. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 81-101.
- Krom, M.D. and R.A. Berner, 1980. The experimental determination of the diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 327-337.
- Li, Y.H. and S. Gregory, 1974. Diffusions of ions in seawater and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703-714.
- Lyons, W.B., M.J. Spencer, M.E. Hines and H.E. Gaudette, 1988. The trace metal geochemistry of pore water brines from two hypersaline lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 265-274.
- McKee, J.D., T.P. Wilson, D.T. Long and R.M. Owen, 1989. Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from large lakes. *J. Great Lakes Res.*, 15: 68-83.
- Moor, R.M., 1981. Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminum in waters of the central Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2475-2482.
- O'Brien, G.W., A.R. Milnes, H.H. Veeh, D.T. Heggie, S.R. Riggs, D.J. Cullen, J.F. Marshall and P.J. Cook, 1990. Sedimentation dynamics and redox iron-cycling: controlling factors for the apatite-glaucinite association on the East Australian continental margin. In: Phosphorite Research and Development, edited by A.J.G. Notholt and I. Jarvis, Geological Society Special Pub. No. 52, 61-86pp.
- Parsons, T.R., Y. Maita and C.M. Lalli, 1984. A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, Pergamon Press, 173pp.
- Rosenfeld, J.K., 1979. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 356-364.
- Sakata, M., 1985. Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of a freshwater pond. *Water Res.*, 19: 1033-1038.
- Santschi, P., P. Hohener, G. Benoit and M.B. Brink, 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.*, 30: 269-315.
- Shaw, T.J., J.M. Gieskes and R.A. Jahnke, 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response

- of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 1233-1246.
- Smith, G.J. and A.R. Flegal, 1993. Silver in San Francisco Bay estuarine waters. *Estuaries*, **16**: 547-558.
- Turekian, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 1139-1144.
- Westerlund, S.F.G., L.G. Anderson, P.O.J. Hall, A. Iverfeldt, M. M.R. van der Loeff, and B. Sundby, 1986. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc, and lead in the coastal environment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 1289-1297.
- Williams, T.M., 1992. Diagenetic metal profiles in recent sediments of a Scottish freshwater loch. *Environ. Geol. Water Sci.* **20**: 117-123.
- Yeats, P.A. and J.A. Campbell, 1983. Nickel, copper, cadmium and zinc in the northwest Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, **12**: 43-58.
- Zeitschel, B., 1979. Sediment-water interactions in nutrient dynamics, In: *Marine Benthic Dynamics*, edited by B. Zeitschel, Univ. of South Carolina Press.