

시화호 퇴적물에서 인의 지화학적 특성

심무준⁽¹⁾, 조성록, 나공태, 신진선, 김은수

The geochemical properties of phosphorus from sediments of Lake Shihwa

by

Moo-Joon Shim, Sung-Rok Cho, Kong-Tae Na, Jin-Sun Shin
and Eun-Soo Kim

요 약

시화호 퇴적물에서 인의 지화학적 특성을 연구하였다. 퇴적인의 가장 큰 형태는 detrital apatite P와 Al-bound P이며 무산소환경이기 때문에 Fe-bound P는 그 비중이 낮았다. 퇴적 총인과 유기물의 상관성으로 볼 때, 퇴적물로 제거되는 인의 거동은 유기물에 의해 조절되는 것으로 나타났다. 또한, 유기물 유입의 영향을 직접적으로 받는 정점 C1에서 정점 C2에 비해 퇴적인의 함량, 유기물과의 상관성, 황산염환원에 의한 공극수내 인산염의 함량 및 플럭스가 높게 나타났다. 결국 시화호 퇴적물에서 인의 함량, 형태 및 공간에 따른 차이는 유기물에 의해 조절되는 것으로 밝혀졌다.

Abstract

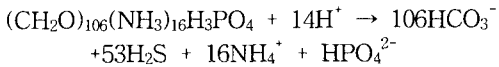
We have studied the phosphorus geochemistry in sediments from anoxic environments of Lake Shihwa. The dominant sedimentary phosphorus forms were detrital apatite P and Al-bound P, whereas the amount of Fe-bound P was low because of anoxic condition. Based on the correlation between TP(Total Phosphorus) and OC(Organic Carbon), the behavior of sedimentary phosphorus was influenced by organic matters. It shows that dissolved and solid phosphorus concentrations, the flux of phosphate and the correlation coefficients between sedimentary phosphorus and organic matter in St. C1 were higher than those in St. C2. The results indicate that the concentrations and distributions of phosphorus in sediments were controlled by organic matters.

Keywords : Phosphorus, Detrital apatite, Al-bound, Fe-bound, Flux, Lake Shihwa

(1) 한국해양연구원, marinechem@hanmail.net

1. 서 론

무산소환경에서 공극수의 인산염은 암모니아와 더불어 황산염환원으로 유기물이 분해되면서 방출되며(Rittenberg *et al.* [1955]) 그 반응식은 다음과 같다(Richards [1965]).



이와같이 유기물분해로 공극수에 생성된 인산염은 퇴적물입자에 흡착 또는 철산화물 등과 결합하여 퇴적물로 제거되는(Filippelli and Delaney [1996]) 반면, 암모니아는 상대적으로 광물형성이 적어 퇴적물로 제거되는 경우가 적다. 퇴적물로 제거되는 인은 여러 형태로 축적되는데 산화환경에서 가장 큰 형태는 철산화물에 흡착되어 있는 Fe-bound P이다(Jensen *et al.* [1995]). 그러나, 철산화물은 환원환경에서 황화수소의 산화제로 이용되면서 환원되고 이 과정에서 표면에 흡착되어 있던 Fe-bound P는 공극수로 방출된다(Thamdrup *et al.* [1994]). 즉 공극수에 존재하는 인산염은 황산염환원에 따른 유기물 분해와 철산화물 환원에 의해서 존재하게 된다. 이와같이 Fe-bound P는 퇴적인의 형태중 환경 변화에 따라 공극수로 방출할수 있는 유일한 형태이기 때문에(Paludan and Jensen[1995]) 공극수와 퇴적물에서 인의 함량을 조절하는 중요한 형태로 인식되어 왔다.

앞에서 언급한 두 기작으로 공극수에 생성된 인산염은 암모니아와 더불어 농도기울기에 의하여 저층수로 용출될 수 있다. 퇴적물에서 용출되는 인산염과 암모니아는 수질오염을 유발시킬수 있기 때문에, 퇴적물로부터 용출되는 이들의 플럭스 추정은 수질오염을 감시하는데 도움을 줄 것이다. 이와같이 인은 퇴적물과 공극수에서 재순환이 계속적으로 이루어지므로 공극수와 퇴적물에 존재하는 인의 분포와 형태를 파악하는 것은 해양환경에서 인의 순환을 이해하는데 극히 필요하다.

본 연구의 목적은 1) 퇴적인의 형태를 파악하고, 2) 공극수와 퇴적물에 존재하는 인, 유기물 및 철산화물과의 관련성을 밝히며, 3) 퇴적물로부터 저층수로 용출되는 인산염과 암모니아의 플럭스를 추정하는 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시화호

시화호는 경기도 안산시, 시흥시, 화성군, 오진군에 이르는 광활한 간석지를 개발하는 대규모 국토확장사업으로 수도권 인구의 분산 및 공업용지의 확보에 기여하고 농지조성과 6,100ha의 담수호를 조성, 1억 8천만톤의 수자원을 확보하여 영농기반을 마련하고 도서지역을 개발하려는 목적으로 만들어진 인공호수이다(한국수자원공사·농어촌진흥공사[1995]). 그러나 당초의 목적과는 달리 방조제 건설로 인해 인근 공단의 폐수와 도시의 인구증가에 따른 생활하수 유입 증가로 인해 1997년 여름철에는 표층수의 평균 COD는 18.0mg/l(한국해양연구소[1998])에 달했으며, 담수화를 포기하고 현재는 해수호를 유지하고 있다. 수질개선을 위하여 1998년 3월 이후 조석주기에 따라 갑문을 상시 개방하여 외해수를 유입시키고 호내의 물이 방류됨으로서 희석효과로 인해 본 연구가 이루어진 2000년 7월 표층수 평균 COD는 9.33mg/l(한국해양연구소[2001])로 낮아졌다.

2.2. 시료 채집

시료는 다이버를 고용하여 아크릴 재질의 라이너(직경 8cm, 길이 1m)로 2000년 7월에 채집했으며 채집한 정점은 Fig. 1에 나타났다. 채집한 시료는 밀봉하여 실험실로 옮긴 다음 질소기체하의 glove box내에서 절단한 후 공극수를 추출하기 위하여 절단한 퇴적물을 원심관에 넣어서 원심분리(4000rpm, 20min)하였다. 추출한 공극수는 막여과지(0.45um)로 여과하여 분석시까지 냉동보관하였으며 공극수를 추출하고 남은 퇴적물은 냉동보관 후 동결건조시켜 막자사발로 분쇄하여 보관하였다.

2.3. 분석 방법

퇴적인의 형태별로 분석하기 위하여 Jensen *et al.* [1995]이 보고한 방법을 이용하였다. 시료 약 1g을 취해 원심관에 넣은 후 선택적으로 시약을 사용하여 연속추출하였다(loosely adsorbed P, 1M MgCl₂ ; Fe-bound P, 0.11M Na₂S₂O₄ + 0.11M NaHCO₃ ; Al-bound P, 0.1M NaOH ; detrital apatite P, 0.5M NaCl ; refractory

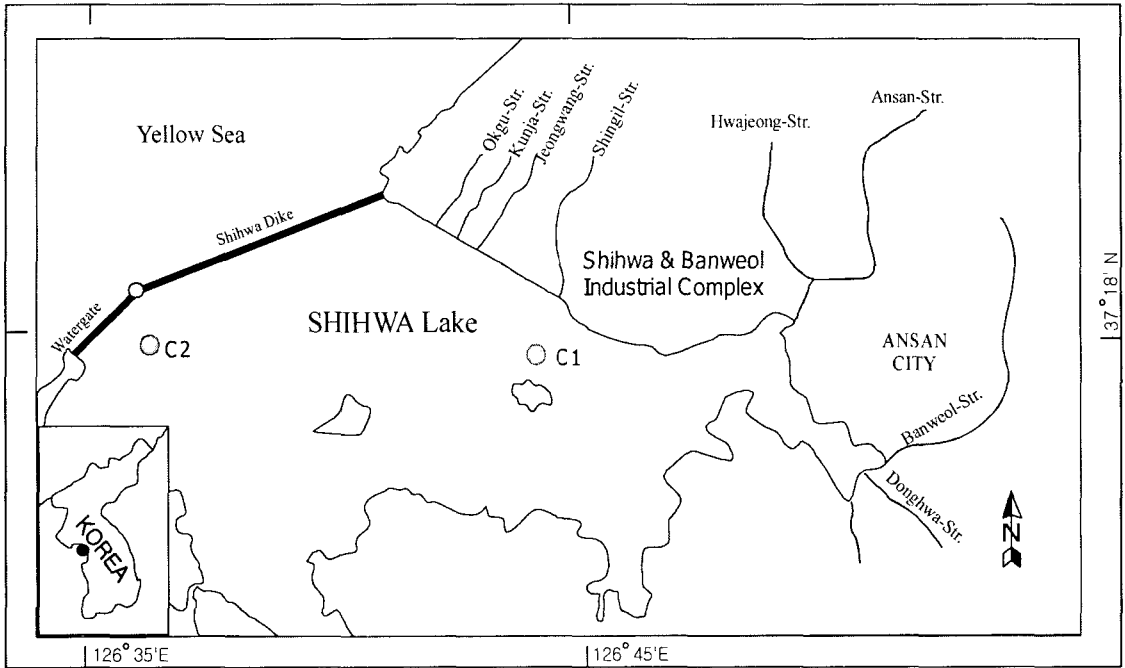


Fig. 1 Sampling stations in Lake Shihwa.

organic P, 1M HCl). 퇴적층인은 시료 약 0.5g을 태운후, HCl용액 50ml를 넣어 진탕기에서 16시간 동안 반응시켜, 원심분리하여 상층액을 취하여 분석하였다. 이와같이 추출된 퇴적인과 공극수 인산염은 FIA(Flow Injection Analyzer, Quick-chem AE)를 이용하여 측정하였다.

Fe-bound Fe(철산화물)는 건조된 시료 약 2.5g을 산으로 세척한 원심관에 넣고 1M HCl을 주입하여 16시간 동안 흔들어서 추출한 후 적절히 희석하여 Flame AA(Perkin Elmer, AAnalyst 300)로 측정하였다(Huerta-Diaz and Morse[1990]).

유기탄소는 10% HCl용액으로 처리한 후, LECO Carbon and Sulfur Analyzer(SC-444)로 측정하였고 공극수내 황산염은 시료 적당량을 취해 희석하여 이온 크로마토그래피(Dionex DX-100, AS4A column)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 퇴적인

각 형태에 따른 퇴적인과 퇴적층인의 함량은 정

점 C2보다 정점 C1에서 높은 함량을 나타내고 있다(Table 1). 이는 정점 C1이 공단과 인접하여 공단폐수로 인한 유기물 유입이 더 많기 때문으로 생각된다. Fig. 2에는 각 형태가 차지하는 비중을 퍼센트로 나타냈다. 정점 C1에서 가장 큰 형태는 Al-bound P와 detrital apatite P이다. 정점 C2에서도 같은 결과를 나타냈으나, detrital apatite P가 상대적으로 비중이 더 크다. Al-bound P라 함은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)에 흡착되어 있는 형태로서 무산소환경에서는 Fe-bound P대신 큰 비중을 차지하는 형태이다(Paludan and Jensen[1995]). Detrital apatite P는 $Ca_5[F(PO_4)_3]$ 의 구조를 가지며 심해에서 발견되는 자생기원의 carbonate apatite와는 다른 기원을 가진다. Fe-bound P는 비결정질 철산화물(amorphous ferrihydrite)에 흡착되어 있는 형태로서 비결정질 철산화물은 표면적이 넓고 반응성이 커서 수환경(aquatic systems)에서 가장 중요한 흡착제로 알려져 있다(Davis and Kent[1990]). 그러나 환원환경이 되면 철산화물이 환원되어 표면에 흡착되어 있던 Fe-bound P는 공극수로 방출된다. 따라서 산화환경에서 우세할 수 있는

Fe-bound P가 낮게 나타난 것은 시화호는 1994년 방조제 완성 이후 극심한 오염으로 무산소환경을 유지하였고 1998년 3월 외해수 유입을 시행한 이후에도 여름철에는 무산소층을 유지하기 때문으로 생각된다.

정점 C1에서는 퇴적총인과 Fe-bound P가 유기물에 의하여 조절됨을 알 수 있는 반면 정점 C2에서는 그 상관성이 정점 C1보다 약한 것으로 나타났다(Fig. 3). 정점 C1은 정점 C2에 비해 공단에 가깝고, 정점 C1의 수심(6m)도 정점 C2의

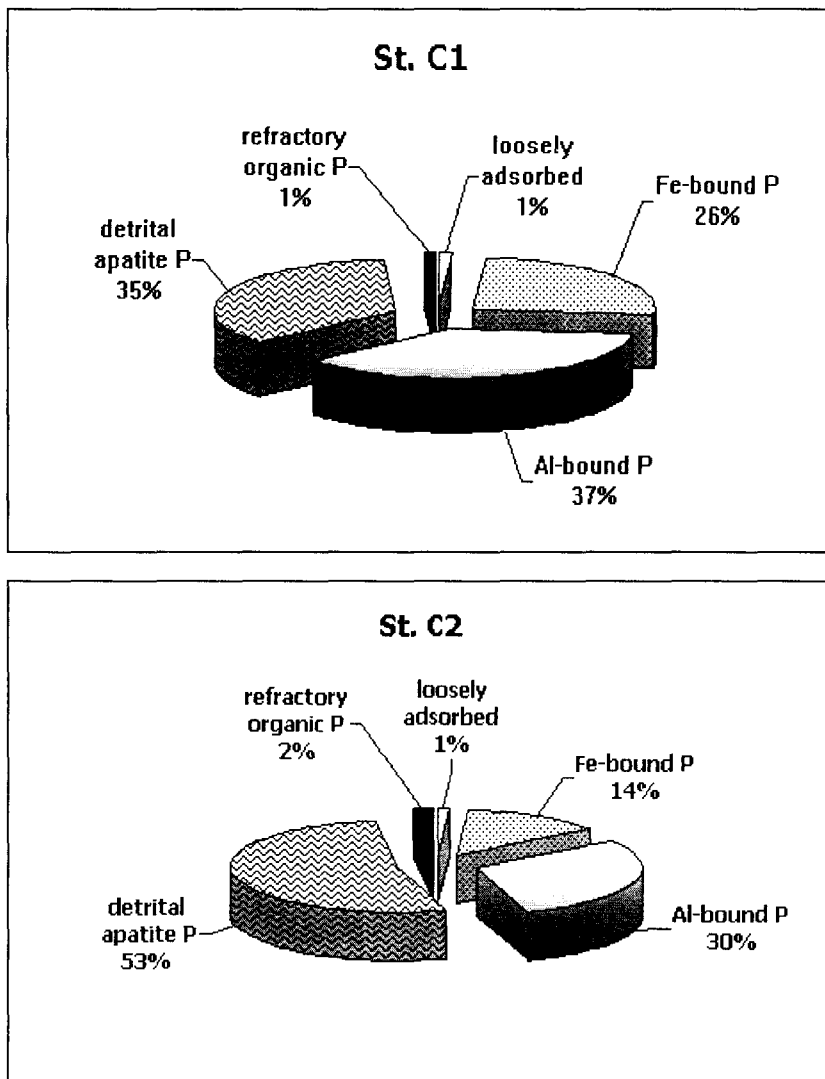


Fig. 2 The percentage of phosphorus reservoirs in sediments.

Table 1 The concentrations of phosphorus and organic carbon in sediments.

(unit : ug/g)

St.	Depth (cm)	Loosely adsorbed P	Fe-bound P	Al-bound P	Detrital apatite P	Refractory organic P	TP	Corg. (%)
C1	0-3	9.44	202	483	195	4.23	938	1.26
	3-6	11.9	204	439	205	4.59	1129	0.92
	6-9	15.0	292	-	210	5.76	958	1.96
	9-12	2.80	141	160	173	3.35	641	0.83
	12-15	2.08	202	346	164	5.31	908	1.00
	15-18	6.36	297	422	176	6.25	1169	1.43
	18-21	2.58	163	159	160	4.96	718	1.87
	21-24	1.48	180	210	146	4.07	728	1.26
	24-27	5.06	239	438	144	5.29	887	1.21
	27-30	12.3	184	213	205	2.22	708	0.90
	30-33	11.0	268	-	181	5.43	1460	1.49
	33-36	2.43	152	176	177	3.98	669	1.35
	36-39	4.69	206	266	175	4.37	882	1.65
	39-42	4.32	129	141	185	3.18	690	0.84
	42-45	2.84	95.3	95.2	180	2.78	542	0.51
	45-48	5.80	46.2	49.2	182	1.78	364	0.34
	48-51	5.28	58.2	66.2	180	2.13	347	0.33
	51-54	4.99	47.1	62.3	171	2.30	320	0.39
54-58	3.77	37.9	50.3	170	1.85	315	0.32	
58-63	5.62	16.9	30.5	259	1.14	247	0.15	
63-68	4.08	27.0	37.1	203	1.72	308	0.23	
68-78	3.93	36.4	52.8	187	1.83	315	0.23	
C2	0-3	8.13	60.0	68.4	173	3.01	404	0.78
	3-6	1.67	21.4	48.9	178	2.71	343	0.52
	6-9	1.23	32.2	49.0	162	3.18	350	0.56
	9-12	0.09	40.0	57.2	158	3.78	428	1.01
	12-15	0.10	45.6	71.4	154	4.20	445	1.32
	15-18	0.01	52.8	92.4	153	4.61	432	0.69
	18-21	0.18	40.1	99.1	140	5.64	464	0.67
	21-24	1.49	62.5	201	88.7	8.94	438	0.49
	24-28	6.65	47.6	182	96.4	9.94	481	0.39
	28-33	2.26	11.3	20.5	185	1.56	262	0.12
	33-37	2.01	10.1	20.4	187	1.61	224	0.12

- not determined

수심(14m)보다 얕기 때문에 유입된 유기물이 저층에 더 많이 쌓일 수 있는 조건을 가지고 있다. 유기물이 과도해지면 용존산소의 고갈로 이어지고 결국 유기물은 황산염환원에 의해 분해된다. 공극수 황산염 농도로 볼 때, 정점 C1에서 정점 C2에 비해 황산염환원이 더 크게 발생하는 것을 알 수 있다(Table 2). 따라서 정점 C1에서 유기물 분해로 공극수로 방출되어 퇴적물로 제거되는 인의 함량이 더 높다는 것을 의미한다(Table 1). Fig. 3에 나타난 바와 같이 정점 C1에 비해 정점 C2에서 퇴적물로 제거된 인과 유기물과의 상관성이 약한 것은 상대적으로 유기물 유입이 적어서 황산염환원으로 인한 유기물 분해가 약하기 때문으로 생각된다.

한국해양연구소[2001]는 무산소환경에서 생성

되는 황화철(pyrite)의 함량이 정점 C1에서는 58cm, 정점 C2에서는 28cm부터 표층쪽으로 증가하는 것으로 봐서, 이 깊이를 무산소 환경으로 변화가 시작될 때의 깊이로 보고하였다. 퇴적물로 제거되는 인도 무산소 환경에서 많이 생성될 수 있기 때문에 그 깊이를 찾을 수 있는 가능성을 모색하였다. 정점 C1에서 퇴적층의 수직분포는 42-45cm를 경계로 표층을 향해 서서히 증가하는 경향을 나타내다가 표층으로 올라갈수록 복잡한 경향을 나타냈다. 정점 C2에서는 24-28cm부터 표층에 이르기까지 거의 일정함로서, 두 정점 모두 황화철의 경향과는 다르다(Fig. 4). 퇴적된 황화철은 화학적으로 안정하지만, 인은 퇴적된 후에 무산소환경이 되면 Fe-bound P의 경우 다시 방출되어 나올 수 있는 여지가 있기

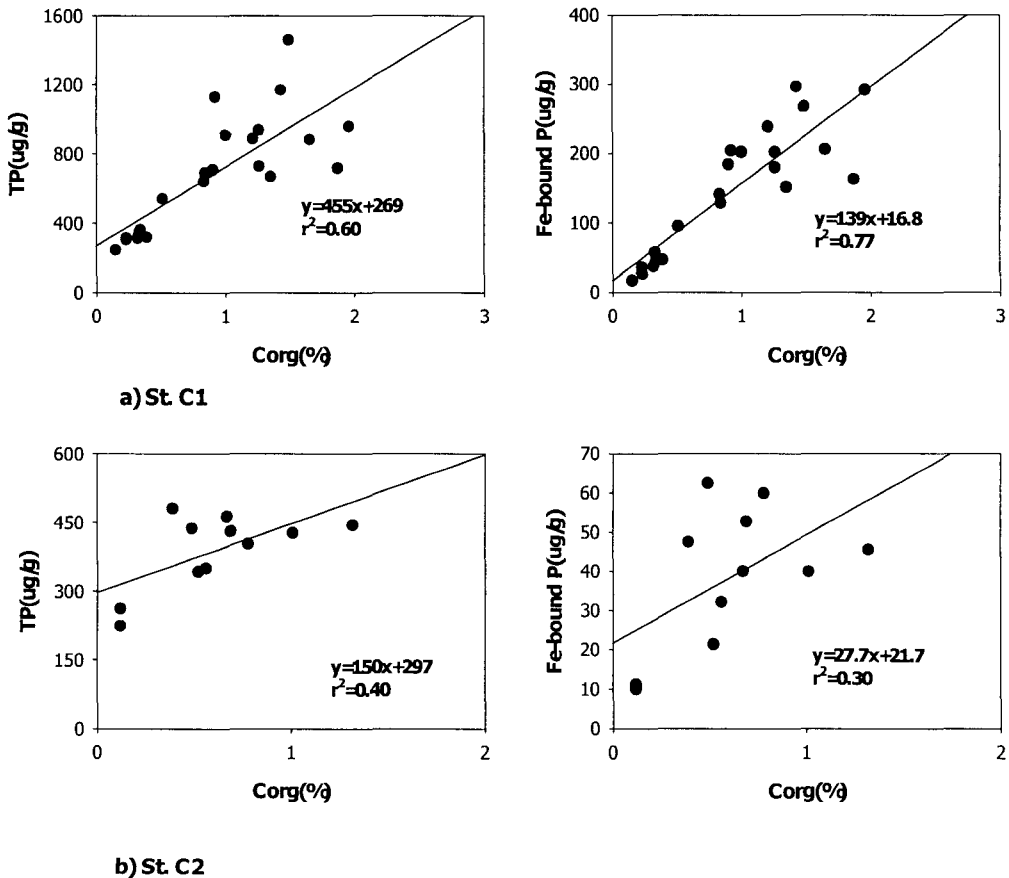


Fig. 3 Relationship between phosphorus and organic carbon in sediments.

Table 2 The concentrations of dissolved species in porewater.

St.	Depth(cm)	Phosphorus(uM)	Ammonia(mM)	Sulfate(mM)
C1	0-3	80.9	1.64	18.4
	3-6	85.6	1.61	18.8
	6-9	122	2.67	14.5
	9-12	288	2.40	17.2
	12-15	272	2.13	16.9
	15-18	121	2.52	11.5
	18-21	162	3.47	10.8
	21-24	269	3.49	8.63
	24-27	163	3.70	6.00
	27-30	119	2.57	4.28
	30-33	229	4.65	2.23
	33-36	229	5.42	1.05
	36-39	255	4.41	1.60
	39-42	151	4.56	1.23
	42-45	156	4.27	1.74
	45-48	114	3.79	1.26
	48-51	37.1	4.67	1.55
	51-54	18.2	4.80	0.48
54-58	6.44	4.60	0.73	
	58-63	-	-	-
	63-68	-	-	-
	68-78	11.0	5.38	1.67
C2	0-3	20.3	0.34	26.6
	3-6	4.63	0.23	28.0
	6-9	29.5	0.84	27.5
	9-12	26.3	1.21	24.8
	12-15	103	1.46	20.1
	15-18	61	1.61	20.1
	18-21	7.10	1.65	17.8
	21-24	5.70	2.04	17.7
	24-28	3.65	1.78	18.3
	28-33	1.24	1.60	19.9
	33-37	0.88	2.33	

- not determined

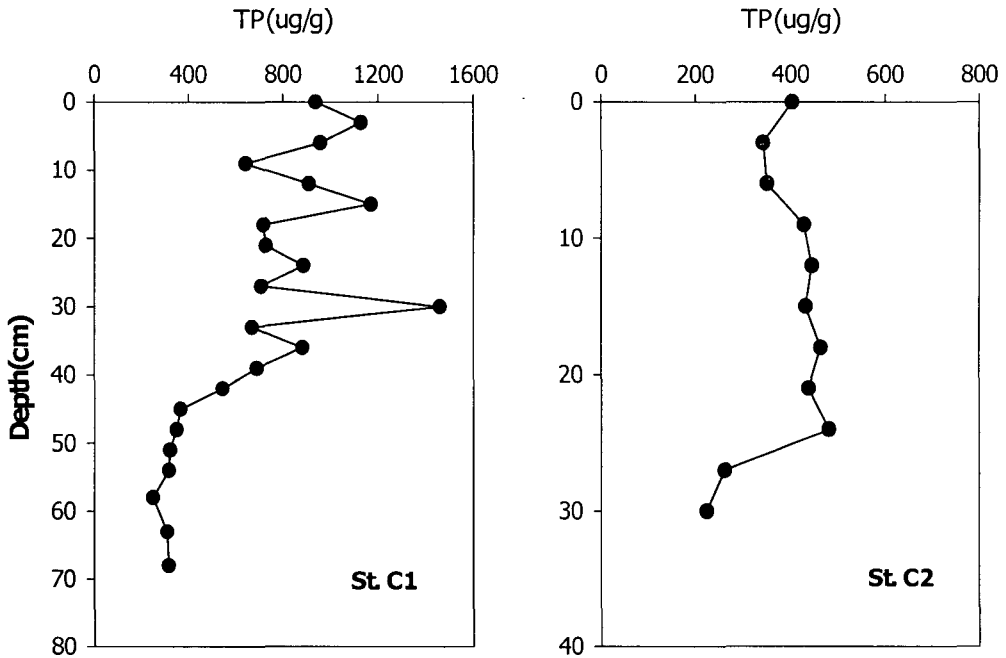


Fig. 4 Depth profiles of total phosphorus in sediments.

때문에 황화철과 같은 환경지시자(environmental indicator)로는 활용하기 어려울 것으로 생각된다.

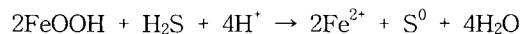
3.2 공극수 용존성분

인산염과 암모니아는 정점 C1에서 높고, 황산염은 정점 C2에서 높다(Table 2). 황산염이 정점 C2에서 높게 나타난 것은 Fig. 5에서 보듯이 황산염환원이 정점 C1에 비해 활발하지 못하다는 것과 외해수 유입의 영향을 많이 받기 때문으로 생각된다. 인산염과 암모니아의 수직분포는 정점 C1에 비해 정점 C2에서는 대체적으로 단순한 경향을 나타냈다.

황산염환원에 의하여 유기물이 분해될 때 인산염이 공극수로 방출되기 때문에 역상관성을 예상할 수 있으나, 두 정점에서 역상관성이 나타나지 않았다(Fig. 6). 이것은 앞에서 언급하였듯이 유기물분해로 생성된 인이 퇴적물로 제거되는 경우가 크기 때문이다. 반면, 유기물분해로 인산염과 더불어 공극수로 방출되는 암모니아는 상대적으로 퇴적물로 제거되는 경우가 작기 때문에 황산

염과의 관계에서 뚜렷한 역상관성을 나타냈다.

공극수에서 철산화물 환원으로 방출된 인산염이 황산염환원으로 유기물 분해시에 방출된 인산염보다 우세하다면 Fe-bound P와 공극수 인산염의 관계는 역상관성이 뚜렷해야 한다(Jensen and Thamdrup[1993]). 그러나 본 연구에서는 두 정점 모두 Fe-bound P와 공극수 인산염의 관계는 상관성을 보이지 않았다(Fig. 7). 철산화물은 무산소환경에서 황화수소를 산화시키고 자신은 환원되며 그 반응식은 아래와 같다(Boudreau[1990]).



따라서 무산소환경일지라도 철산화물은 황화수소와 반응을 하지 않으면 환원되지 않는다. 또한, 무산소환경에 존재하는 모든 황화수소가 철산화물과 반응하여 산화되는 것은 아니며, 황화수소는 철, 납, 구리, 아연 및 수은과 같은 중금속과 결합하여 중금속황화물을 형성하거나, 유기물과 흡착되어 유기황 형태로써 제거된다(Vairavamurthy *et al.* [1995]). 따라서 본 연구만으로 시

화호 퇴적물에서 황화수소의 지화학적 동태중 어느 것이 우세한지는 밝힐 수 없으나, 철산화물과 반응하여 산화되는 것 외에 나머지 동태에 대해서도 무시할 수 없을 것으로 생각되며, 이것이

Fig. 7에 나타난 경향의 이유로 생각된다. 본 연구지역에서 Fe-bound P의 정확한 동태를 밝히기 위해서는 황화수소의 지화학적 동태를 먼저 밝혀야 할 것으로 생각된다.

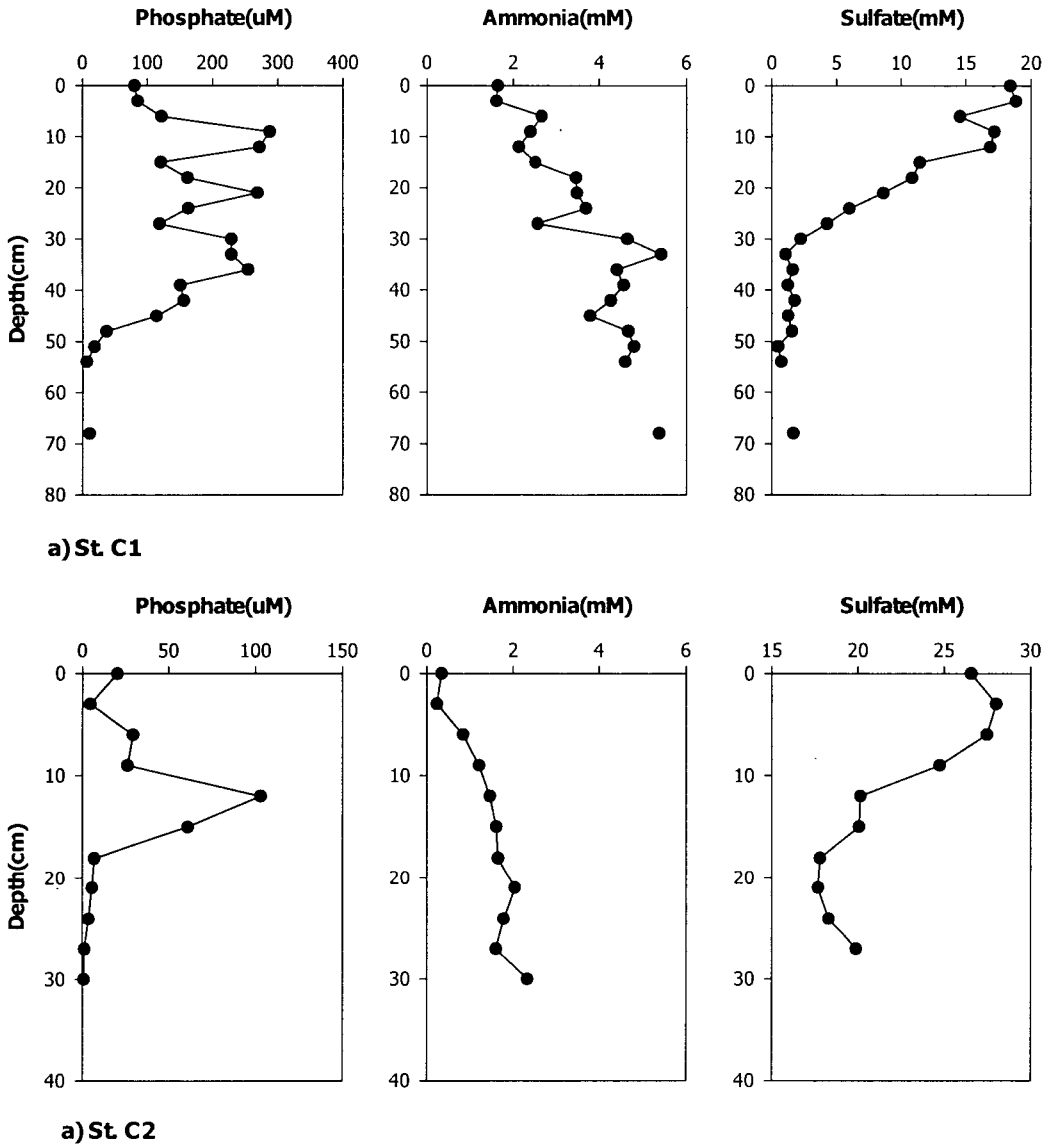
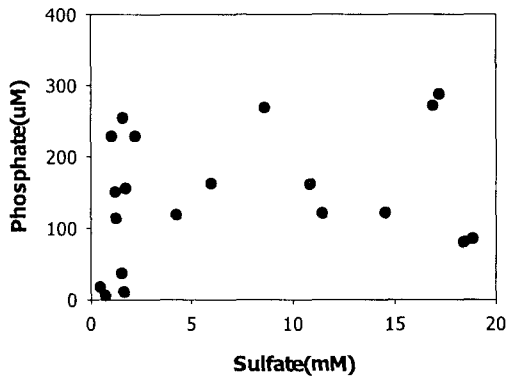
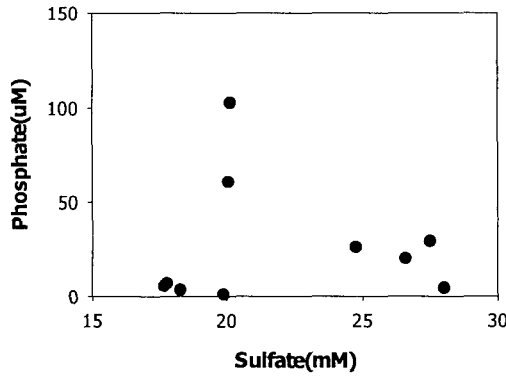
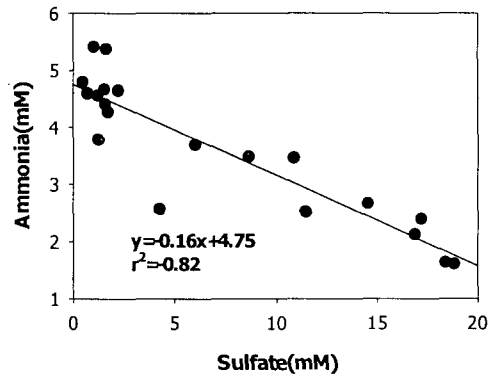


Fig. 5 Depth profiles of nutrients and sulfate in porewater.

시화호 퇴적물에서 인의 지화학적 특성



a) St. C1



b) St. C2

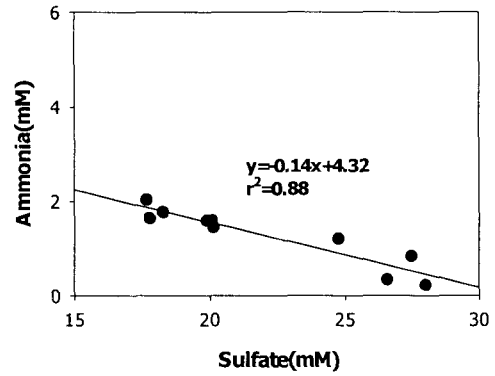


Fig. 6 Relationship between sulfate, phosphate and ammonia in porewater.

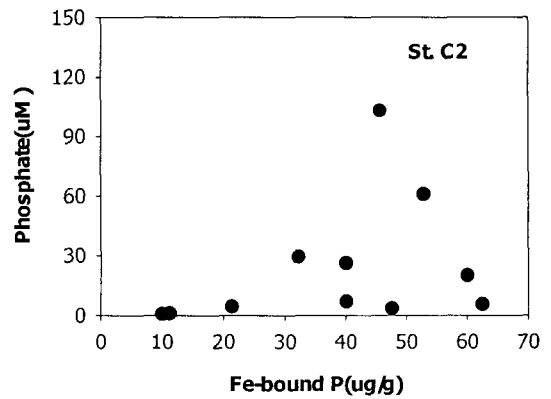
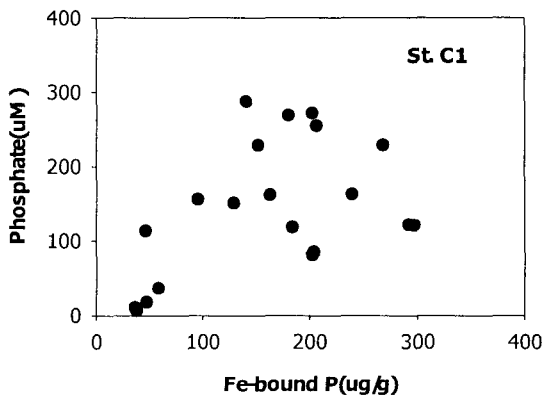


Fig. 7 Relationship between Fe-bound P and dissolved P.

3.3 인과 암모니아의 플럭스

어떠한 기작으로 생성되든 공극수 인산염은 퇴적물로 제거될 수 있지만, 농도기울기에 의하여 다시 저층수로 돌아갈 수도 있다. 저층수로 용출되는 인산염과 암모니아는 수질오염을 유발시킬수 있기 때문에, 플럭스 추정에 관한 연구가 많이 진행되어왔다. 본 연구에서 인산염과 암모니아의 플럭스 추정은 저층수와 공극수 표층의 농도기울기에 의한 계산법으로 추정하였으며, 그 계산식은 Fick's 법칙에 근거하였다.

$$J = -\phi \cdot D(dC/dZ)$$

- J : 용출되는 플럭스
- ϕ : 공극률
- D : 확산계수(cm²/yr)
- (dC/dZ) : 농도기울기

1998년과 1999년도의 저층수와 공극수 표층의 자료는 각각 한국해양연구소[2000, 2001]의 보고서에서 인용하였고, 인산염과 암모니아의 확산계수는 공극률로 보정된 값으로서 각각 76, 206cm²/yr(Krom and Berner[1981])를 이용하여 계산하였다 (Table 3).

용출되는 인산염의 플럭스 범위는 정점 C1에서 4.0-19.7 umol/cm² yr이며 정점 C2에서는 0.81-4.57 umol/cm² yr이다. 암모니아의 플럭스 범위는 정점 C1에서 207-268 umol/cm² yr이며

정점 C2에서는 43.6-245 umol/cm² yr이다. 암모니아와 인산염 모두 정점 C1에서 정점 C2보다 높은 플럭스를 나타내고 있다. 이는 정점 C1에 유입되는 유기물이 더 많기 때문으로 생각된다. 플럭스 추정 방식이 달라서 직접적인 비교는 어려우나, 1997년에 조사되어진 천수만의 인산염 플럭스 3.68 umol/cm² yr와 암모니아 플럭스 13.6 umol/cm² yr(김 등[1999])보다 훨씬 높은 값을 나타내고 있다.

4. 결론

퇴적인의 형태중 가장 큰 형태는 두 정점 모두 detrital apatite P와 Al-bound P로 밝혀졌으며 Fe-bound P는 무산소환경이므로 그 비중은 낮았다. 또한 유기물과 퇴적층인의 관계를 볼 때 퇴적물로 제거되는 인은 유기물의 영향을 받는 것으로 나타났으며 호수중앙부인 정점 C2에 비해 공단부근인 정점 C1에서 퇴적물내 인의 함량, 유기물과의 상관성, 황산염환원에 의한 공극수내 인산염의 함량 및 플럭스가 높게 나타났다. 이와 같이 시화호 퇴적물에서 인의 함량, 형태 및 공간에 따른 차이는 유기물에 의해 조절되는 것으로 밝혀졌다.

퇴적물로부터 저층수로 용출되는 인산염과 암모니아의 플럭스를 줄이기 위해서는 시화호내로 유입되는 오염물을 차단하여 유기물 유입을 우선적으로 막아야 하며 지속적으로 유입되는 하천의

Table 3 Flux calculated via Fick's law of nutrient across the sediment-water interface.

Sampling date	2000, 7				1999, 8				1998, 7	
	St. C1		St. C2		St. C1		St. C2		St. C1	
Elements	PO ₄	NH ₄	PO ₄	NH ₄	PO ₄	NH ₄	PO ₄	NH ₄	PO ₄	NH ₄
Bottom water(uM)	2.00	29.3	4.30	22.6	3.44	96.5	6.50	83.0	2.50	56.2
Porewater (uM)	80.9	1640	20.3	340	246	2050	96.8	1870	261	1060
Flux (umol/cm ² yr)	4.00	221	0.81	43.6	12.3	268	4.57	245	19.7	207

영양염 함량과 유량을 조사하여 정확한 부하량을 계산한 뒤 그에 대한 대책을 세워야 할 것이다.

참고문헌

- [1] 김기현, 조진형, 이재성, 1999, "해수-퇴적물 경계면을 지나는 우라늄 제거 과정과 플럭스 연구: 생지화학적 접근", 바다, Vol. 4, 188-197.
- [2] 한국수자원공사, 농어촌진흥공사, 1995, "시화호 담수호 수질보전대책 수립 조사 보고서"
- [3] 한국해양연구소, 1998, "시화호의 환경변화 조사 및 보전대책 수립에 관한 연구(2차년도)".
- [4] 한국해양연구소, 2000, "시화호의 해수화에 따른 환경변화 및 수질관리에 관한 연구(1차년도)".
- [5] 한국해양연구소, 2001, "시화호의 해수화에 따른 환경변화 및 수질관리에 관한 연구(2차년도)".
- [6] Boudreau B. P., 1990, "Modeling the sulfide-oxygen reaction and associated pH gradients in porewaters", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 55, 145-159.
- [7] Davis J. A. and Kent D. B., 1990, "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry", In *Rev. Mineral.* 23(ed. M. F. Hochella and A. F. White) p. 177-260. Mineral. Soc. Amer.
- [8] Filippelli G. M. and Delaney, M. L., 1996, "Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 60, 1479-1495.
- [9] Huerta-Diaz, M. A. and Morse, J. H., 1990, "A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite", *Mar. Chem.*, Vol. 29, 119-144.
- [10] Jensen, H. S. and Thamdrup, B., 1993, "Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction", *Hydrobiologia*, Vol. 253, 47-59.
- [11] Jensen H. S., Mortensen, P. B., Andersen, F. O., Rasmussen E. and Jensen, A., 1995, "Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark", *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 40, 908-917.
- [12] Krom, M. D. and Brener, R. A., 1981, "The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, 207-216.
- [13] Paludan C. and Jensen, H. S., 1995, "Sequential extraction of phosphorus in freshwater wetland and lake sediment: significance of humic acids", *Wetlands*, Vol. 15, 365-373.
- [14] Richards, F. A., 1965, "Anoxic basins and fjords", In J. P. Riley and G. Skirrow[Eds], *Chemical Oceanography*, V. 1. Academic. pp611-645.
- [15] Rittenberg, S. C., Emery, K. O. and Orr W. L., 1955, "Regeneration of nutrients in sediments of marine basin", *Deep-sea Res.*, Vol. 3, 23-45.
- [16] Thamdrup B., Fossing, B. H. and Jorgensen, B. B., 1994, "Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 58, 5115-5129.
- [17] Vairavamurthy M. A., Orr W. L. and Manowitz, B., 1995, "Geochemical transformations of sedimentary sulfur: An introduction", In *geochemical transformations of sedimentary sulfur*(e. d. M. A. Vairavamurthy and M. A. A. Schoonen), pp 1-14, Amer. Chem. Soc.