

금강 부유물중 미량 금속의 함량과 이동*

최만식¹ · 이창복² · 조영길²

¹기초과학지원연구소

²서울대학교 해양학과

Trace Metals of Suspended Particulate Matters in the Keum River*

MAN SIK CHOI¹, CHANG-BOK LEE² AND YEONG-GIL CHO²

¹Korea Basic Science Institute

²Department of Oceanography, Seoul National University

금강 기원 부유물중 금속의 함량과 이동양상을 파악하기 위하여 상류의 한 지점에서 1년 동안 총 18개 부유물 시료를 주기적으로 채취하였으며, 이를 대상으로 주성분 원소(Al, Fe, P, Mn)와 미량 원소(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U)를 분석하였다.

Al 및 Fe을 제외한 금속들의 함량은 계절에 따라 큰 폭으로 변화하였으며, 유량이 작고 부유물 농도가 낮은 겨울철에 최대값을, 부유물 농도가 높은 홍수기와 봄철에 최소값을 보였다. 각 금속별 함량은 중국의 황하와 양자강의 부유물에 비해 Fe, Co, Cr, Cu 및 Ni은 비슷하였으나 Mn, Zn, Cd, Pb 및 U의 함량은 금강에서 매우 높았다. 이러한 하천간 금속함량 차이는 집수역의 지질(U) 및 인위적인 영향의 차이(Mn, Pb) 때문으로 해석된다. 금강을 통한 입지상 금속의 이동량은 부유물 농도가 높은 홍수기에 가장 큰 값을 보였으며, Mn, P 및 Cd을 제외한 모든 금속에서 풍수기 동안 이동되는 양이 전체 이동량의 70% 이상을 차지하였다. 이동 형태별 금속의 이동량을 파악하기 위하여 부유물중 금속의 존재형태를 채설성 및 비채설성 부분으로 나누었고, 각 부분의 이동량을 용존상과 함께 비교하였다. 각 금속별 용존상과 비채설성 부분의 합이 차지하는 비율은 총 이동량의 50%(Co)에서 92%(Mn) 범위였으며, Mn>Cd,U>Cu>Zn>Ni>Pb>Co 순으로 이 부분의 비율이 감소하였다.

To investigate the concentrations and transport patterns of particulate metals in river suspended matters, eighteen samples were collected from a fixed station located in the upper part of the Keum River through one year, and analysed for major elements (Al, Fe, P, Mn) and trace elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U).

The contents of metals in suspended particulate matters (SPM) varied greatly with season and SPM load; maximum value in winter with low SPM level and minimum value in flood period and in spring with high SPM. The contents of Mn, Zn, Cd, Pb and U were higher than those in the Huanghe and Yangtze SPMs. The different trace metal level between rivers of Korea and China may be caused by the different geology of drainage basin(U) and by the different extent of anthropogenic input(Mn, Pb). Most of all particulate metals (>70%) except Mn, P and Cd were transported in the flood period with high water discharge and high suspended load. The magnitude of each transport phase (dissolved, non-detrital and detrital metals) was compared. The portions of labile metals (dissolved plus non-detrital metals) in the aquatic environment were in the range of 50%(Co) to 92%(Mn) of total metal transport and in the rank of Mn>Cd,U>Cu>Zn>Ni>Pb>Co.

*본 연구는 교육부 학술진흥재단의 지원(BSRI-94-5409)에 의해 수행되었음.

서 론

하천 기원의 입자상 금속들은 강에서 해양으로 이동되는 동안 일어나는 여러 가지 물리·화학적 반응에 참여하게 되며 궁극적으로는 해양 퇴적물 중 금속들의 주요 기원이 된다. 따라서 하천 기원 부유물 중 금속에 관한 연구는 그 금속의 지화학적 순환을 이해하는데 중요한 역할을 한다.

부유물 중 금속은 주로 알루미늄규산염 광물, 유기물 및 산화물과 결합되어 있고(Gibbs, 1977), 금속함량 및 이동 형태의 공간적인 차이는 부유물의 기원과 그 지역의 물리·화학적 및 생물학적 제반 조건들에 따라 결정된다(Förstner, 1989). 뿐만 아니라 동일 지역내에서도 구성 물질의 종류와 금속함량이 계절적으로 변화하는데, 이는 생물 활동이나 풍화 작용, 또는 하천의 물리·화학적 조건이 계절적으로 변화하기 때문이다(Troup and Bricker, 1975). 오염물질의 유입 또한 부유 물질의 조성 변화에 중요한 요인이다.

한반도의 5대 강에 속하는 금강은 서해로 다량의 퇴적물을 공급하는 주요 하천 중의 하나이다. 금강에서의 부유물에 관한 연구는 여러차례 수행되었으나 대부분 하구 지역에서의 부유물 농도 분포와 변화에 관한 것으로서(최, 1993; Lee and Kim, 1987), 금속

원소에 대한 연구는(Lee, 1985) 미미한 실정이다. 그러나 강 하구 지역은 물리·화학적 변화가 큰 환경으로 이 지역에서 부유물의 화학 조성은 하천 기원 물질의 특성이 이미 변화한 후의 상태를 나타낸다(Regnier and Wollast, 1993). 따라서 하천 기원 물질의 화학적 특성을 파악하기 위해서는 하구쪽으로 일정 방향의 흐름이 있는 강 상류 지점을 연구 대상으로 삼아야 한다. 특히 하천 오염과 관련한 상류 지점에서의 입자상 금속에 관한 연구가 매우 중요함에도 불구하고, 금강 상류에서의 입자상 금속과 관련된 연구는 아직 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 금강수계의 전반적인 지구 화학적 특징을 이해하기 위한 연구의 첫 단계로서 금강기원 부유물 중 금속의 함량 및 그 변화를 계절적인 측면에서 고찰하고 금속의 이동 및 이동형태를 살펴보고자 한다.

시료채취 및 분석방법

1. 시료채취

금강기원 부유물의 화학성분을 파악하기 위하여 공주에서 상류 방향으로 약 10km 떨어진 한 지점에서 1991년 7월부터 1992년 8월까지 1년 동안 매월 1~3회에 걸쳐 총 18개의 부유물 시료를 채취하였으며, 동시에 입자상 금속의 거동을 이해하기 위해 비교군으로써 '92년 10월 군산의 외항 부근에서 표층퇴적물 3개를 채취하였다(Fig. 1). 아울러 다른 강과의 비교를 위해 연구기간 중 2월, 5월 및 7월에 걸쳐서 한 차례씩 한강의 판라루와 중지도에서 총 7개의 부유물을 추가로 채취하였다.

부유물 시료는 20l 플라스틱 용기로 물을 채취한 다음, 실험실에서 침적시킨 후 상층물을 조심스럽게 따라버리고 회수하였다. 회수한 부유물은 60°C의 건조로에서 충분히 말리고 아게이트 모르타르에서 혼합한 후 분석시까지 보관하였다. 0.45 μm 이상의 입자가 침적되는데 걸리는 시간은 채수한 용기의 높이가 약 50 cm이므로 Stoke's 법칙에 따라 계산하면 3일 정도가 요구되나, 침적속도는 입자의 형태에 따라 달라지므로 상층액이 맑아지는데는 대개 10일 이상이 소요되었다. 이에, 본 연구에서는 침적시간에 따라 생길 수 있는 금속농도의 변화 가능성을 검증하기 위하여 같은 장소에서 20l 물 시료 3개를 동시에 채취하고 10일, 15일, 20일 동안 침적시킨 다음

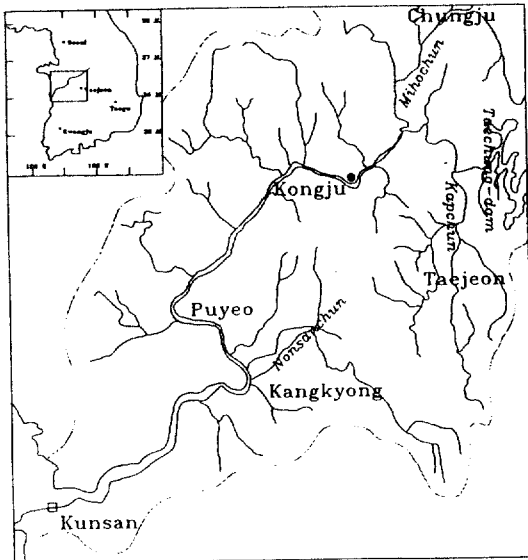


Fig. 1. Study area and sampling sites. Locations of SPM (●) and sediments(□) sampling sites are shown.

Table 1. The results of deposition test. (ppm)

	10 days*	15 days	20 days
Cr	62	64	59
Mn	2862	2995	275
Co	18	19	18
Ni	45	52	47
Cu	54	54	58
Zn	249	226	230
Cd	1.6	1.4	1.6
Pb	69	73	75
U	8	10	10

*; days represent the time for recovering particulates.

회수한 부유물을 동일한 방법으로 분석하였는데, 일단 침적이 되고나면 화학성분의 변화가 없는 것으로 나타났다(Table 1). 한편, 부유물을 현장에서 직접 여과한 시료와 침적시킨 시료간에는 금속농도의 차이가 없다고 보고된 바 있어(Etcheber and Jouanneau, 1980), 이 부분에 대한 검증은 생략하였다.

2. 시료 전처리 및 분석방법

부유물을 산 분해하기 위하여 먼저 분말시료 0.1 g을 Savillex사의 60 ml 저압용 테플론 용기에 넣고 여기에 불산, 질산 및 과염소산을 4:4:1의 비율로 혼합한 용액 5 ml를 첨가하였다. 뚜껑을 손으로 닫고 뚜껑 회전기로 약 15° 정도 더 돌린 다음 200°C의 가열판에서 하루 밤 동안 가열하고 식힌 뒤 뚜껑을 열고 가열판에서 용액을 건조시켰다. 건조된 시료에 다시 혼합산 2 ml를 넣어 위의 과정을 반복한 후 건조 직전까지 증발시키고, 여기에 묽은 질산 수 ml를 첨가한 다음 100°C 이하의 가열판에서 남아있는 겔 상태의 고체를 투명한 용액이 될 때까지 용해시켰다. 마지막으로 투명해진 용액을 냉각한 후 1% 질산으로 50 g이 되도록 희석, 총 희석 배율이 약 1:500이 되도록 하였다. 사용된 시약은 Merck GR급이었으며, 용기들은 테플론의 경우 왕수와 1:1(v/v) 질산으로, 폴리에틸렌의 경우는 5% 염산으로 4시간 이상 끓인 후 18 MΩ 이상의 초순수로 세척하여 사용하였다.

주성분 원소는 산 분해된 시료를 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP/OES; Perkin Elmer, 모델 80)에 직접 주입하여 측정하였으며, 이 때 검량선의 변화를 고려하기 위해 시료 5개당 검량선을 반복측정하였다. 미량원소는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP/MS; VG Elemental, 모델 PQ II+)를 이용하여 측정하였고, 기기의 감도변화(sensitivity drift) 및 배경효과

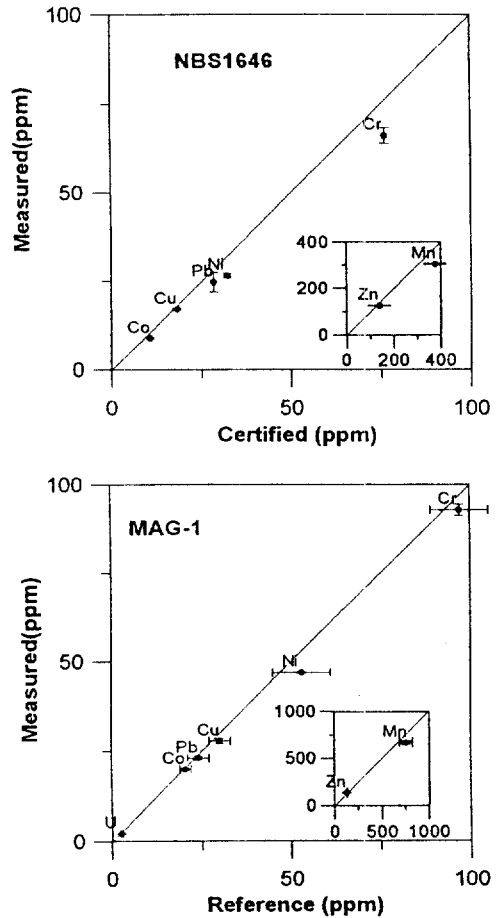


Fig. 2. Comparisons of measured values with certified (NBS1646) and reference (MAG-1) values. Error bars designate 2 sigma.

(matrix effect)를 보정하기 위해 내부 표준용액으로 ¹¹⁵In과 ²⁰⁵Tl을 사용하였다. 미량원소의 분석시에는 분석자료의 신뢰도를 평가하기 위해 2개의 표준물질(USGS의 MAG-1, NIST의 NBS1646)을 시료와 동일한 방법으로 각각 3중 분석하였으며, Fig. 2에 결과를 도시하였다. 측정값을 표준물질의 기준값과 비교하면 분석한 모든 원소가 10~15% 이내에서 일치하였으며, 같은 시료를 3중 분석한 상대표준편차를 고려할 때 미량원소 자료의 오차는 10~15% 범위였다.

결과 및 토의

1. 부유물중의 금속함량

부유물 중의 금속함량을 시료채취시의 유량 및 부

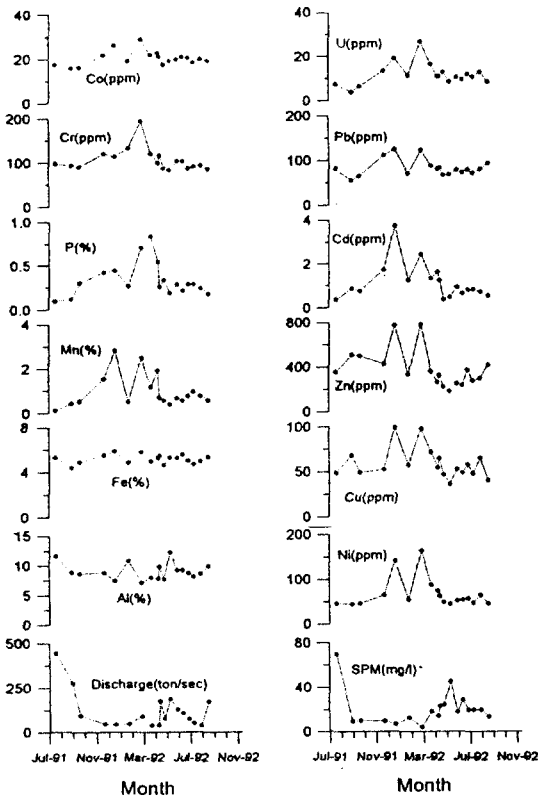


Fig. 3. Temporal variations of particulate metals.

유물 농도와 함께 Table 2에 제시하였으며, 시간에 따른 금속함량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Al 및 Fe의 함량은 각각 7.17~12.26%(평균 9.0%)와 4.4~5.86%(평균 5.2%) 범위로 Al은 평균농도의 30% 내에서, Fe는 20% 내에서 변화하였다. 미량금속의 평균 함량과 그 범위는 Cr 105 ppm (82~191 ppm), Ni 68 ppm (45~166 ppm), Co 20 ppm (16~29 ppm), Pb 83 ppm (56~125 ppm), Mn 1.0% (0.37~2.82%), U 11.8 ppm (3.9~26.9 ppm), Cd 1.2 ppm (0.4~3.8 ppm), Cu 59 ppm (37~100 ppm), 그리고 Zn은 386 ppm (188~787 ppm)으로 나타났다. 미량금속의 함량은 Al 및 Fe에 비해 계절적인 변화의 폭이 매우 컸으며, 전체적으로 유량이 큰 여름철 또는 부유물의 농도가 큰 여름과 봄철에 가장 낮고, 유량과 부유물 농도가 작은 겨울철에 가장 높은 것이 특징적이다(Fig. 3). 한편, 연구기간중 부유물의 농도는 4.5~70 mg/l (평균 20.7 mg/l)의 범위로 변화의 폭이 매우 컸으며, 봄철 4~5월과 여름철 홍수기에 가장 높았고 가을과 겨울철에는 거의 일정하였다.

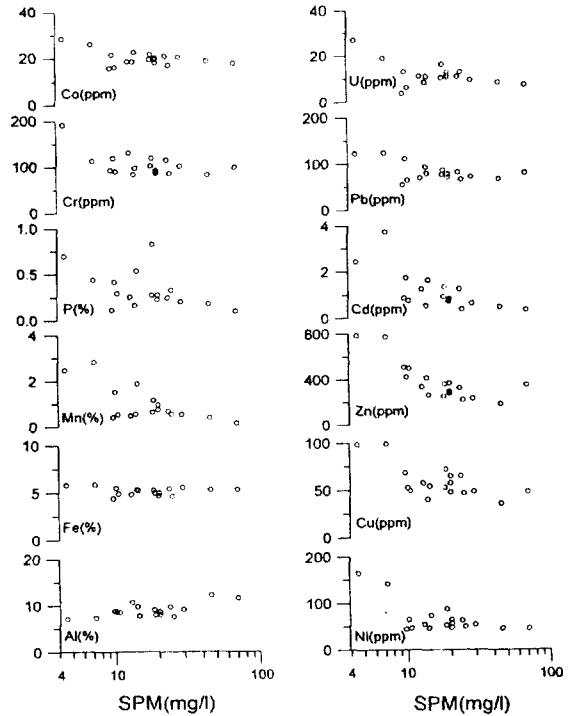


Fig. 4. Elemental variations with SPM concentration.

부유물 중의 금속함량은 그 금속이 결합되어 있는 지화학 성분(geochemical substances)의 함량에 따라 변화하므로(Horowitz, 1991), 금속함량의 변화는 궁극적으로 부유물을 구성하는 성분의 변화로 이해될 수 있다. 여기서 부유물의 성분변화는 또한 부유물 농도에 따라 크게 좌우되므로 금속함량 역시 부유물 농도와 밀접한 관련성을 갖는다. Fig. 4에는 부유물 농도에 따른 금속함량의 변화가 도시되었다. Al의 함량은 부유물 농도의 증가와 함께 증가하나, Fe의 함량은 거의 변화가 없다. 타 금속들은 비록 자료의 분산이 심하지만 전반적으로 부유물 농도가 낮을 때 최대값을 보이고 부유물 농도가 증가하면서 금속함량이 감소하는 경향을 보인다. 부유물의 농도가 낮은 시기는 유량이 작아서 가볍고 세립한 물질만 이동되는 겨울철이거나, 아니면 유량이 비교적 크더라도 이전의 홍수로 인해 축적된 물질이 다량 씻겨나간 후(예; 91년 8월 28일)로 생각할 수 있다. 전자의 경우는 금속함량이 매우 높으며, 후자의 경우는 부유물 농도가 최대인 홍수시와 유사한 수준으로 낮은 값을 보인다(Table 2).

이처럼 부유물중의 금속함량이 부유물 농도와 유

Table 2. Contents of metals in river suspended matters and river mouth sediments.

Sampling date	Discharge (ton/sec)	SPM (mg/l)	Al (%)	P (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	U (ppm)
91/07/18	445	70	11.7	0.1	5.31	0.13	97.8	17.6	46.6	48.8	356	0.38	81.3	7.3
91/08/28	277	9.7	8.85	0.12	4.4	0.42	92.9	15.8	45.3	68.5	511	0.88	55.6	3.9
91/09/18	94	10.5	8.68	0.3	4.92	0.54	90.5	16.2	47	49.8	502	0.77	65.5	6.5
91/11/20	47	10.1	8.76	0.42	5.51	1.53	120	21.6	65.4	52.9	427	1.74	112	13.3
91/12/18	45	7.2	7.45	0.44	5.86	2.82	113	26.2	142	99.7	776	3.76	125	19.2
92/01/22	47	12.9	10.8	0.26	4.85	0.49	131	18.7	55.6	57.8	338	1.25	70.8	11.2
91/02/25	93	4.5	7.17	0.70	5.82	2.48	191	28.6	166	98.4	787	2.44	123	26.9
92/03/21	39	18.6	8.03	0.83	4.98	1.17	118	21.6	89.1	72.3	365	1.35	87.3	16.4
92/04/08	43	14.4	7.81	0.54	5.26	1.9	97.2	22.6	74.8	54.7	268	1.64	80.9	11
92/04/12	176	23.6	9.82	0.25	5.44	0.68	114	20.8	64	65.2	330	1.27	83.5	11
92/04/23	78	24.8	7.68	0.33	4.62	0.55	85.6	17	50.5	47.3	225	0.4	67.6	12.9
92/05/09	188	45.5	12.3	0.18	5.3	0.37	81.7	18.7	46.3	36.5	188	0.5	68.8	8.5
92/05/28	130	18.3	9.18	0.28	5.26	0.65	101	19.4	53.7	53.2	255	0.94	78.5	10.6
92/06/11	108	29.1	9.24	0.21	5.55	0.53	101	20.5	55.2	49.1	237	0.65	73.4	9.5
92/06/26	76	20	8.75	0.28	5.00	0.74	84.8	20	57.9	57.9	373	0.81	79.3	11.7
92/07/09	53	20	8.10	0.28	4.67	0.95	88.4	17.9	48	48.3	281	0.85	72.8	10.8
92/07/28	39	20	8.64	0.23	4.94	0.74	91.6	19.4	65.7	65.2	300	0.74	80.4	12.9
92/08/17	174	14	9.87	0.17	5.33	0.56	83.1	18.5	47.1	40.8	420	0.55	94.4	8.5
avg.	120	20.7	9.0	0.3	5.2	1.0	105	20.1	67.8	59.2	386	1.2	83.4	11.8
d.w.c.*			9.76	0.24	5.16	0.66	101	19.0	58.7	55.9	378	0.89	79.4	9.73
spm w.c.**			9.73	0.27	5.17	0.67	98.2	19.2	58.0	53.5	327	0.85	79.1	10.4
Sediments	Size(φ)													
kb19	7.10		7.85	0.06	3.48	0.07	62.7	12.2	23	16.3	73.9		26.3	2.1
kb20	6.35		7.43	0.05	3.17	0.06	47.5	10.3	21.8	14.2	69.9		25.7	2.33
kb21	5.82		7.26	0.05	3.00	0.06	52.9	9.9	20	13	68.8		24.1	2.45

*discharge weighted concentration = $\Sigma(\text{conc.} \times Q) / \Sigma Q$ **spm weighted concentration = $\Sigma(\text{conc.} \times \text{SPM}) / \Sigma \text{SPM}$

Table 3. Concentrations of trace elements in the river suspended particulates (ppm).

	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	U	References
Keum River	5.17	6700	98.2	19.2	58	53.5	327	0.85	79.1	10.4	this work
Han River	5.36	3158	120	20.3	79.2	156	433				this work
Changjiang	5.2		122.5	19	124	62.3	120.2	0.32	50.1	3.01	Zhang et al(1990); Huang et al(1992)
Huanghe	4.4	885	94.9	15.4	52.2	22.7	52.8	0.39	14	2.85	Zhang et al(1990); Huang et al(1992)
Mississippi	4.43	1260	77	21	50.5	38.5	193	0.99	39		Presley et al(1980); Trefry et al(1986)
Amazon	5.55	1033	193.7	41.4	105.1	266					Gibbs(1977)
Yukon	6.31	1270	115.3	40.6	136	416					Gibbs(1977)
Zaire	7.1	1400	211	29.6	54	100	300		220		Martin and Meybeck(1979)
Gironde	4.25	1100	140	15			550		72		Elbaz-Poulichet et al.(1982)
Nile	6.8					543			245.8		Abdel-Moati(1990)
Orinoco	7.4	588	83.5		34	60.8	76.5				Emeis(1985)
Mean World	4.8	1050	100	20	90	100	250	1	100	3	Martin and Whitfield(1983)

량에 따라 크게 변화하므로 연구지역의 금속함량을 보다 더 합리적으로 제시하기 위해서는 분석된 시료의 산술평균농도 보다는 부유물 가중농도나 유량 가중농도를 사용하는 것이 타당하다. Table 3에서 금강 부유물중 금속함량과 다른 하천의 금속함량을 비교하였다. 금강 부유물중 Fe, Co, Cr, Cu, 및 Ni의 함량

은 중국의 황하나 양자강의 금속함량과 비슷한 반면, Mn, Zn, Cd, Pb, 및 U의 함량은 상당히 높게 나타난다. 황하나 양자강 부유물중 금속 함량은 유량이나 부유물 농도 변화로 인한 영향이 적으며(10~15%), 황하보다는 양자강 부유물중 금속 함량이 상대적으로 높다(Zhang et al., 1990; Huang et al., 1992). 황하

Table 4. Monthly particulate metal fluxes.

	Water (10 ⁹ ton)	Total SPM (10 ³ ton)	P (ton)	Fe (ton)	Mn (ton)	Cr (ton)	Co (ton)	Ni (ton)	Cu (ton)	Zn (ton)	Cd (ton)	Pb (ton)	U (ton)
Jul-91	1.04	72.9	72.9	3871	95	7.13	1.28	3.40	3.56	26.0	0.028	5.93	0.53
Aug-91	0.83	8.0	9.7	354	34	0.75	0.13	0.36	0.55	4.11	0.007	0.45	0.03
Sep-91	0.62	6.6	19.7	322	35	0.59	0.11	0.31	0.33	3.29	0.005	0.43	0.04
Oct-91*	0.25	2.4	8.3	123	22	0.24	0.04	0.13	0.12	1.14	0.003	0.20	0.02
Nov-91	0.12	1.3	5.3	69	19	0.15	0.03	0.08	0.07	0.54	0.002	0.14	0.02
Dec-91	0.10	0.7	3.1	41	20	0.08	0.02	0.10	0.07	0.54	0.003	0.09	0.01
Jan-92	0.13	1.6	4.1	77	8	0.21	0.03	0.09	0.09	0.53	0.002	0.11	0.02
Feb-92	0.14	0.6	4.5	37	16	0.12	0.02	0.11	0.06	0.50	0.002	0.08	0.02
Mar-92	0.16	3.0	25.2	151	35	0.36	0.07	0.27	0.22	1.11	0.004	0.26	0.05
Apr-92	0.21	4.3	16.2	222	45	0.43	0.09	0.27	0.24	1.19	0.005	0.34	0.05
May-92	0.27	8.5	19.5	447	43	0.77	0.16	0.42	0.38	1.87	0.006	0.62	0.08
Jun-92	0.25	6.2	15.2	327	39	0.58	0.13	0.35	0.33	1.89	0.005	0.47	0.07
Year total (ton/yr)	4.12	116	203	6041	411	11	2.1	5.9	6.0	42.7	0.07	9.1	0.9
% of flood period	61	75	50	75	40	74	72	69	74	78	57	75	65

*In order to calculate year total, we used weighted average values between samples of Sep and Nov in proportion to water transport.

의 낮은 금속 함량은 부유물중 금속 함량을 변화시킬 정도로 인위적인 영향이 아직 심하지 않기 때문이며(Zhang *et al.*, 1988) 또한 높은 부유물 농도(수 g/L 수준)로 인한 희석 작용에 기인한다(Huang *et al.*, 1992). 한편, 한강 부유물중 Fe, Cr, Co, Ni 및 Zn의 함량은 금강과 유사하나 Mn의 함량은 금강 부유물에서 2배 높고 Cu의 함량은 한강 부유물에서 3배 높았다. 이와같이 황하나 양자강에서보다 한강과 금강에서 Mn, Zn, Cd, Pb 및 U의 함량이 높은 것은 ① 부유물의 기원이 되는 집수역 지질 ② 풍화 특성 ③ 부유물 구성 성분 ④ 인위적인 영향 등의 차이에 기인한다. 예를 들면 U는 주로 석회석의 용해나 탄질 세일의 풍화에 의해 하천으로 배출되는데(Palmer and Edmond, 1993), 금강의 집수역에는 U를 다량 함유하고 있는 탄질 세일층이 분포하므로(So and Kang, 1978) 이들의 풍화에 의해 부유물중 U함량이 높게되리라 예상된다. Mn, Zn, Cd 및 Pb의 공급원에 대해서는 단정하기는 곤란하지만 인위적인 영향의 가능성이 크다. 하천 평균값 (Martin and Whitfield, 1983)에 비해서는 금강 및 한강에서의 Zn, 금강의 Mn과 U, 그리고 한강의 Cu 함량이 상대적으로 높았으며, Fe, Cr, Co, Ni, Pb 및 Cd은 비슷하거나 다소 낮은 함량을 나타낸다.

2. 금속의 이동 및 이동양상

월별 입자상 금속의 이동량은 부유물중의 금속함

량, 부유물 농도 및 월평균 유량을 이용하여 산정할 수 있으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 입자상 금속의 이동량은 원소에 따라 정도의 차이는 있지만 전반적으로 유량에 비례하는 경향이 뚜렷하며, 계절 별로는 유량이 작은 겨울철에 최소이고 유량이 큰 여름철 풍수기에 최대값을 보여 풍수기 때의 이동량이 대부분을 차지하였다. 즉, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Zn 및 Pb는 SPM과 함께 여름철 풍수기에 이동되는 부분이 전체 이동량의 70% 이상을 차지하였으며, U 65%, Cd 57%, P 50%, 그리고 Mn은 이 시기에 전체의 40%가 이동되었다. 금속에 따라 이동 정도가 다른 것은 갈수기에 농축되는 정도가 서로 다르고 또한 홍수시의 희석된 농도가 금속에 따라 최소값이 아니기 때문이다. 예를 들면 Mn, P 및 Cd은 부유물 농도가 최대인 홍수시에 금속 농도가 최소이나 타 금속들은 이 시기에 전체 평균 농도와 유사하거나 오히려 컸다(Al의 경우). 그러므로 Mn의 경우연중 총 유량의 60% 이상을 차지하는 여름철 풍수기 뿐만 아니라 다른 계절의 이동량도 중요함을 알 수 있다. 갈수기의 부유물 구성 성분은 풍수기와는 상당히 다르리라 예상되며, 각 금속의 농축 정도도 특정 구성 물질과의 친화도(affinity) 차이에 따라 크게 달라질 수 있으므로 각 금속의 이동량 변화를 보다 더 세부적으로 이해할 수 있기 위해서는 해당 금속의 이동 형태를 파악할 필요가 있다.

입자상 금속의 이동 형태를 알기 위해서는 금속의

화학적 존재 형태와 그 환경에서의 가능한 지화학적 반응을 모두 고려해야 하며 존재 형태 및 금속 원소 사이의 관련성은 화학적 부분 추출(chemical partitioning)을 통해 파악할 수 있다(Horowitz, 1991). 부분추출에 따른 금속의 존재형태는 일반적으로 ① 흡착부분, ② 유기물부분, ③ 금속산화물 혹은 수산화물부분 및 ④ 광물격자부분으로 구분된다(Gibbs, 1973, 1977). 그러나, 보다 더 간편한 방법으로 보존성 원소를 이용하여 계산된 해당 금속의 농축비로부터 존재형태를 유추할 수도 있다(Bruland *et al.*, 1974). 예컨대, Yeats and Bowers (1982)는 St. Lawrence 강의 부유물중 금속의 존재 형태를 보존성 원소와의 비율로부터 채설성 부분 및 비채설성 부분으로 나누었고, 비채설성 부분이 화학적 부분추출에 의한 값과 유사함을 보였다. 비록 제시된 두 방법에 따른 존재형태별 금속함량은 서로 직접적으로 비교할 수는 없으나, 전자의 광물격자부분(⑤)은 후자의 채설성 부분의 최소값에 상응하는 것으로 표현될 수 있으며 또한 전자의 나머지 추출부분(①-④)을 모두 합하여 비채설성 부분의 최대값으로 생각할 수 있다.

부유물 중의 금속이 채설성 기원과 비채설성 기원의 물질로 이루어져 있고 아울러 강하구의 퇴적물이 주로 채설성 기원 물질로 구성되어 있다고 가정하면, 다음과 같은 관계식으로부터 부유물중 비채설성 금속함량을 구할 수 있다.

$$C_{nd} = \{(C/Al)_r - (C/Al)_d\} \times Al$$

여기서, 밑글자 nd는 비채설성 부분, d는 채설성 부분 즉 하구 퇴적물, r은 하천 부유물을 의미하며, C_r 는 채설성 혹은 비채설성 부분의 금속함량을, Al_r 는 채설성 혹은 하천 부유물중의 Al함량을 나타낸다. 물론 강하구 퇴적물이 주로 채설성 기원 물질로 구성되어 있다는 가정은 정확하지 않다. 퇴적물중 금속들도 흡착, 유기물, 산화 혹은 수산화물 및 결정격자 부분으로 존재하며 각 부분의 비율은 시·공간적으로 변화할 수 있다. 특히 강하구 퇴적물에는 해안에 위치한 공단에서의 금속 배출에 의한 인위적인 영향도 무시할 수 없다. 그러나 하구 퇴적물은 하천 부유물의 세립한 물질과 하천에서 밀집으로 이동된 조립한 물질의 혼합으로 생각할 수 있고, 이 중 조립한 물질은 주로 알루미늄규산염 광물들로 구성되며 세립한 물질은 이동되면서 또는 퇴적된 후 용액/고체 반응의 결과로 이해할 수 있다. 특히 대조차 환경인

금강 염하구에서는 강한 조류에 의한 재부유/퇴적 작용이 반복되므로 바깥쪽 염하구에서 채취한 퇴적물은 염하구 내에서 일어날 수 있는 반응을 모두 겪은 산물이라 할 수 있다(Lee and Kim, 1987). 또한 대조차 환경으로 금속의 인위적인 배출이 있다고 하더라도 잔류하는 시간이 짧아 퇴적물에 축적되는 양은 비교적 적으리라 예상된다. 반면에 하천 부유물은 하천으로 유입된 후 특정한 변화없이 하구로 이동되는 물질이므로 공급될 때의 성격을 그대로 유지한다고 할 수 있다. 따라서 정확한 구분은 아니지만 하천 부유물과 비교하였을 때는 염하구 퇴적물중 금속 함량을 하천 부유물중 채설성 부분으로 간주할 수 있을 것이다.

하구의 채설성 기원 퇴적물중 금속함량을 파악하기 위하여 본 연구에서는 92년 10월 군산 외항 부근에서 채취한 퇴적물 3개와 조 등 (1993)의 연구에서 제시된 금강하구 시료 4개의 평균값을 이용하였다(Table 5). 하구 퇴적물 중 Al과 금속의 함량비는 지각물질 (Martin and Meybeck, 1979)의 그것에 비해 Mn, P, Co 및 U의 경우는 비슷하며, Fe, Cr, Ni, Cu 및 Zn는 상대적으로 낮고 Pb는 2배 가량 높다. 부유물에서 나타난 금속 함량비는 하구 퇴적물에 비해 Mn, P, Cu, Zn 및 U이 3배 이상 높으며, Fe, Cr, Co, Ni, Pb 역시 부유물에 농축되어 있지만 농축 정도는 2배 이하였다.

퇴적물중의 금속함량은 일반적으로 입자의 크기가 감소하면서 증가하며 (Förstner and Wittman, 1979), 이러한 현상은 한반도의 서해안 퇴적물에서도 보고되었다 (이 등, 1992; 조 등, 1993). 부유물중의 금속함량이 퇴적물중 니질부분(<2 μm)의 금속함량과 잘 일치하며(Yeats and Bowers, 1982), 또한 퇴적물에 비해 부유물에서 3배 이상 높은 함량비를 나타낸 Cu 및 Zn의 경우 타 지역의 연구에서도 니질부분에서 나타난 함량의 반 이상이 비채설성 부분인 것으로 보고된 바 있다(Loring, 1978). 이상의 논의에 근거할 때 하구 퇴적물에 비해 하천 부유물에 농축된 부분은 비채설성 부분으로 간주될 수 있을 것이며, 이 때의 금속함량비는 입도와 무관하게 된다. 따라서, 부유물 중 금속의 비채설성 부분을 농도로 환산하고 총 농도에 대한 백분비로 표시하면 Mn, P, Cu, Zn, U은 70% 이상이 비채설성 부분이고 Ni과 Pb이 50%, Cr과 Co는 30%, 그리고 Fe은 20% 가량이 비채설성 부분에 해당된다(Table 5). 본 연구에서

Table 5. Metal/Al ratios* of sediments and calculated concentrations of non-detrital river particulate metals.

	P	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	U
Keum River total particulate (ratios)	0.028	0.53	0.069	0.001	0.0002	0.0006	0.00055	0.0034	0.0000087	0.00081	0.00011
River mouth detrital sediments (ratios)	0.0069	0.43	0.0088	0.00072	0.00014	0.00029	0.00019	0.00094		0.00034	0.00003 this work(n=3) Cho et al.(1993), n=4
Crusta rocks (ratios)	0.0088	0.52	0.01	0.001	0.00019	0.00071	0.00046	0.0018	0.0000029	0.00023	0.00004 Martin and Meybeck (1979)
River particulate minus detrital sediments	0.0208	0.1	0.06	0.00031	0.00006	0.0003	0.00039	0.0026		0.00041	0.0008
River particulate minus crustal rocks (ratios)	0.0192	0.01	0.059	0.000	0.00000	-0.00015	0.0001	0.0022	0.0000058	0.00056	0.0007
River total particulate (conc unit)	0.27 (%)	5.17 (%)	0.67 (%)	98.2 (ppm)	19.2 (ppm)	58 (ppm)	53.5 (ppm)	327 (ppm)	0.85 (ppm)	79.1 (ppm)	10.4 (ppm)
Non-detrital river particulate** (conc unit)	0.2 (%)	0.97 (%)	0.58 (%)	30.7 (ppm)	5.84 (ppm)	29.2 (ppm)	37.9 (ppm)	253 (ppm)	0.56 (ppm)	39.9 (ppm)	7.78 (ppm)
% of non-detrital	74	19	87	31	30	50	71	77	66	50	75
Measured non-detrital river particulate(% of total) (conc. unit)				32.1(31%) (ppm)	9.15(44%) (ppm)	28.6(40%) (ppm)	34.3(43%) (ppm)	188(58%) (ppm)	0.48(85%) (ppm)	41.8(55%) (ppm)	7.0(63%) this work(n=2)

*; %/ % or ((ppm/%) / 10000)
 **C_{me} = {(C/Al)_r - (C/Al)_d} × Al_r

Table 6. Keum river metal fluxes.

	Dissolved (ton/yr) (%)*	non-Detrital (ton/yr) (%)	Detrital (ton/yr) (%)	Particulate (ton/yr) (%)	Total (ton/yr)
Mn	287 (41)	358 (51)	53.4 (8)	41.4 (59)	698
Co	0.8 (28)	0.6 (22)	1.5 (50)	2.1 (72)	2.9
Ni	5.6 (48)	3.0 (26)	2.9 (26)	5.9 (52)	11.5
Cu	4.1 (41)	4.3 (42)	1.7 (17)	6.0 (59)	10.1
Zn	4.6 (10)	32.9 (70)	9.8 (20)	42.7 (90)	47.3
Cd	0.09 (55)	0.05 (30)	0.02 (15)	0.07 (45)	0.16
Pb	4.5 (33)	4.6 (33)	4.6 (33)	9.1 (67)	13.6
U	0.5 (36)	0.7 (48)	0.2 (16)	0.9 (64)	1.4

*; percentage of each phase in total metal fluxes

는 이를 검증할 목적으로 금강의 부유물 시료 2개를 Tessier *et al.* (1980)의 방법에 따라 화학적으로 부분 추출하여 광물겨자부분을 제외한 나머지 부분을 합하여 비쇄설성 부분으로 간주하고 총 농도에 대한 백분비로써 Table 5에 나타내었다. 이렇게 제시된 값들은 20~30%의 차이를 보이는 Cu와 Zn을 제외하면 윗 식으로부터 구한 연평균적 비쇄설성 부분의 농도 및 백분비와 대체로 일치한다.

3. 금속의 연간 유출량 및 제언

금강에서 하구로 이동되는 금속의 연간 총 이동량은 용존 및 입자상 금속의 월평균 농도에 월평균 유량을 곱하여 더해 줌으로써 구할 수 있으며, 비쇄설성 금속의 연간 이동량 또한 입자상 금속의 이동량에 비쇄설성 부분의 백분비를 곱해줌으로써 구할 수 있다. 이에 의거 '91년 7월부터 '92년 6월까지의 비쇄설성 금속 및 쇄설성 금속의 이동량을 연간 유출량으로 간주하고 용존금속의 이동량(Choi *et al.*, 1995)과 함께 Table 6에 제시하였다. 91년 10월에는 채취한 시료가 없어서 9월과 11월의 값에 대해 유량 변화를 고려하여 평균한 값을 총 이동량 계산에 이용하였다. Mn은 연간 총 698톤이 이동되고, Co 2.9톤, Ni 11.5톤, Cu 10.1톤, Zn 47.3톤, Cd 0.16톤, Pb 13.6톤 그리고 1.4톤의 U이 이동된다. 그러나 입자상 금속 중 쇄설성 부분은 주로 광물겨자 속에 위치하므로 해양으로 이동되면서 거의 변화를 받지 않고 퇴적되며 용존 금속과 비쇄설성 부분의 입자상 금속은 이동되면서 제반 물리 화학적 및 생물학적 반응에 참여하게되므로 위에서 열거한 총 금속의 양은 해양에 영향을 주는 부분을 과대평가할 수 있다. 따라서 하구로 이동되어 해양 환경에 영향을 줄 수 있는 금속의 이동량은 용존 금속과 비쇄설성 입자상 금속의 합만으로 표시하는 것이 타당하다. 총금속의

이동량중 용존 및 비쇄설성 금속의 합이 차지하는 비율은 50%(Co)에서 92%(Mn)의 범위였으며, 금속별로는 Mn>Cd,U>Cu>Zn>Ni>Pb>Co순으로 이 부분이 중요하였다.

하천에서 총 금속 이동량 중 입자상 금속이 차지하는 비율은 인위적인 영향을 평가하는 척도로 사용될 수 있는데, 오염된 하천에서 금속들 상호간 이 비율의 크기 순서는 오염되지 않은 하천과 유사하나 비율의 절대적인 크기는 작다(Salomans and Förstner, 1984). 금강에서 총 금속의 이동량 중 입자상 금속이 차지하는 비율은 45%(Cd)에서 90%(Zn) 범위로 비교적 많은 부분을 차지하며 그 중요성은 Zn>Co>Pb>U>Cu,Mn>Ni>Cd 순으로 Mn을 제외하면 캐나다의 St. Lawrence River(Yeats and Bewers, 1982)에서와 유사하다. 그러나 절대적인 입자상 금속의 비율은 Amazon River(Gibbs, 1977)나 Mississippi River(Trefry and Presley, 1976)에 비해 매우 작게 나타나며 이는 금강 상류에 인위적인 영향이 큼을 시사한다. 그렇지만 하천에서 총 금속의 이동량 중 입자상 금속의 비율은 그 하천의 부유물 농도 수준에 따라 변화할 수 있으므로 이에 대한 고려가 필요하다(Yeats and Bewers, 1982; Horowitz, 1991). 즉 조사 기간중 평균 부유물 농도는 20.7 mg/l로 Amazon(65 mg/l)이나 Mississippi(580 mg/l) 보다는 매우 낮다. Horowitz(1991)는 오염되지 않은 여러 강에서의 용존 금속 농도와 오염되지 않은 퇴적물에서의 금속 함량을 이용하여 부유물 농도 수준에 따라 총 금속중 입자상 금속이 차지하는 비율을 계산하여 자연 상태에서도 있을 수 있는 비율의 변화 폭을 제시하였다. 마찬가지로 이 농도들과 금강에서의 부유물 농도 20 mg/l를 이용하여 오염이 없는 자연 상태일 때의 총 금속중 입자상 금속의 비율을 계산하면 Pb(95%), Mn(94%)>Zn(90%)>Co(88%)>Cu(67%)>Ni(63%)>

Cd(50%) 순서로 나열된다. 이를 Table 6에서의 결과와 비교하면 Pb와 Mn을 제외한 타 금속들은 유사한 값과 동일한 순서를 보인다. 따라서 금강 상류에서는 Pb와 Mn이 특히 인위적인 영향을 보인다고 할 수 있다. 이러한 결과로 금강 부유물중 이들 금속 함량이 황해보다 5~8배 높게 나타난다. 또한 Mn과 Pb은 황해 저층 퇴적물의 지역적인 분포에서 한반도 쪽에 높은 함량이 나타나는 것으로 보고되었는데(이 등, 1992; 조 등, 1993) 이는 금강 기원 부유물중 높은 금속 함량과 밀접한 관계가 있다.

금강으로부터 서해안으로 유출되는 금속의 양이 황해규모에서 보다 세부적으로 평가될 수 있기 위해서는 금속함량과 존재 형태의 계절적 및 연간 변화를 볼 수 있도록 계속적인 시료 채취와 화학적 부분 추출 실험이 필요하며, 하천 및 하구에서의 용존상-입자상 반응작용에 대한 연구도 추가되어야 한다. 또한 한반도에서 서해안으로 유입되는 타 하천에서의 연구가 추가적으로 이루어지고, 이것이 황해로 유입하는 중국하천의 자료와 비교, 종합되어야 가능할 것이다. 이러한 점에서 볼 때 Table 6에 제시된 금속의 이동량은 황해의 물질수지를 이해하는데 있어 기초 자료로 이용될 수 있으리라 생각된다.

요약 및 결론

금강기원 부유물 중 입자상 금속의 함량과 이동양상을 이해할 목적으로 상류의 한 지점에서 12개월 동안 매일 부유물을 채취하여 주성분 원소(Al, Fe, P, Mn)와 미량원소(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, U)를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 부유물중의 금속함량은 Al 및 Fe을 제외한 모든 원소에서 계절에 따라 큰 폭으로 변화하였으며, 유량이 작고 부유물 농도가 낮은 겨울철에 최대값을, 부유물 농도가 최대인 홍수기와 봄철 4 5월에 최소값을 보였다. 특히 겨울철에 농축되는 정도는 Mn과 P가 가장 높았으며, Co, Cr, Pb, Cu가 가장 낮았다.

2) 부유물 가중 농도로 타 하천과 금속함량을 비교하였는데, 금강 부유물중 Fe, Co, Cr, Cu, 및 Ni의 함량은 중국의 황하나 양자강의 금속함량과 비슷한 반면, Mn, Zn, Cd, Pb, 및 U의 함량은 상당히 높게 나타난다. 금속함량의 차이는 집수역 지질의 차이(U), 부유물 구성 성분 및 인위적인 영향 차이(Mn, Pb)에 기인한다.

3) 입자상 금속의 이동량은 하천유량과 밀접하게 관련되어 부유물 농도가 최대인 홍수기에 가장 컸으며, Mn, P 및 Cd을 제외한 모든 금속에서 풍수기의 이동량이 총 이동량의 70% 이상을 차지하였다.

4) 부유물 중의 Al함량에 대한 금속함량비와 하구 퇴적물중 금속함량비를 비교하여, 부유물중 금속을 선택성 및 비선택성 부분으로 구분하였으며, 이에 따른 금속별 존재형태에 있어서는 비선택성 부분이 Mn, P, Cu, Zn 및 U의 경우엔 전체의 70% 이상을, Ni과 Pb은 50%, Cr과 Co는 30%, 그리고 Fe은 전체의 20%를 차지하였다.

5) 해양 환경에 영향을 줄 수 있는 금속의 이동량을 용존 및 비선택성 금속의 합으로 계산하였고, 총 금속의 이동량에 대한 이들 금속의 비율은 50%(Co)에서 92%(Mn) 범위였으며, 금속별로는 Mn>Cd,U>Cu>Zn>Ni>Pb>Co 순으로 이 부분이 중요하였다. 총 금속중 입자상 금속의 비율로 볼 때 금강 상류에서는 특히 Pb와 Mn이 인위적인 영향을 받은 것으로 판단된다.

사 사

본 논문을 검토하고 심사해주신 서울대학교 김경렬 교수님과 인하대학교 한명우 교수님께 감사드립니다. 시료 채취와 처리를 해준 나태경씨에게 감사드립니다.

참고문헌

- 이창복, 정희수, 정갑식, 1992. 황해 남동해역 표층퇴적물 중 수중 금속원소의 분포 특성에 관한 연구. 한국해양학회지, 27: 55-65.
- 조영길, 이창복, 박용안, 김대철, 강효진, 1993. 황해 동부 대륙붕과 한반도 서해안 표층퇴적물의 지화학적 특성. 한국제 4기학회지, 7: 69-92.
- 최진용, 1993. 금강하구 및 인근해역에서 부유퇴적물의 계절적 변동에 관한 연구. 한국해양학회지, 28: 272-280.
- Abdel-Moati, A. R., 1990. Behaviour and flux of copper and lead in the Nile river estuary, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 30: 153-165.
- Bruland, K. W., K. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg, 1974. History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8: 425-432.
- Choi, M. S., T. K. Na, C. B. Lee and Y. G. Cho, 1995. Dissolved trace metals in the Keum River. *J. Oceanol. Soc. Korea*, in preparation.

- Elbaz-Poulichet, F., W. W. Huang, J. Jednacak-Biscan, J. M. Martin and A. J. Thomas, 1982. Trace metals behaviour in the Gironde estuary: The problems revisited. *Thalassia Jugoslavica*, **18**: 61-95.
- Emeis, K., 1985. Particulate suspended matter in major world rivers-II: Results on the rivers Indus, Waikato, Nile, St. Lawrence, Yantze, Parana, Orinoco, Caroni, and Mackenzie. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*, edited by Degens E.T., pp. 593-617. Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband.
- Etcheber, H. and J.M. Jouanneau, 1980. Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: Deposition, filtration and centrifugation; Consequences for the determination of some Heavy metals. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **11**: 701-707.
- Förstner, U., 1989. Heavy metals. chap 11. In: *Global freshwater quality; a first assessment*, edited by Meybeck M., D. Chapman and R. Helmer, Blackwell Inc., Oxford, 306 pp.
- Förstner, U. and G.T.W. Wittmann, 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*, Springer-Verlag, New York, 486 pp.
- Gibbs, R. J., 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, **180**: 71-73.
- Gibbs, R. J., 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **88**: 829-843.
- Horowitz, A. J., 1991. *A primer on Sediment-Trace Element Chemistry*, Lewis Pub., USA, 136 pp.
- Huang, W. W., J. Zhang and Z.H. Zhou, 1992. Particulate element inventory of the Huanghe(Yellow River): A large, high-turbidity river. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 3669-3680.
- Lee, C. B., 1985. Sedimentary processes of fine sediments and the behaviour of associated metals in the Keum estuary, Korea. In: *Marine and estuarine geochemistry*, edited by Siglo A.C. and Hattori A., Lewis Pub., Inc., 209-225.
- Lee, C. B. and T. I. Kim, 1987. Formation and evolution of turbidity maximum in the Keum estuary, west coast of Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, **22**: 105-118.
- Loring, D. H., 1978. Geochemistry of zinc, copper, and lead in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. *Can. J. Earth Sci.*, **15**: 757-772.
- Martin, J. M. and M. Meybeck, 1979. Elemental mass-balance of material carried by world major rivers. *Mar. Chem.*, **9**: 173-206.
- Martin, J. M. and M. Whitfield, 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: *Trace metals in sea water*, edited by Wong C. S., E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg, Plenum, New York, pp. 265-298.
- Palmer, M. R. and J. M. Edmond, 1993. Uranium in the river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**: 4947-4955.
- Presley, B. J., J. H. Trefry and R. F. Shokes, 1980. Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments. A historical view. *Water, Air, Soil Pollut.*, **13**: 481-494.
- Regnier, P. and R. Wollast, 1993. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary. *Mar. Chem.*, **43**: 3-19.
- Salomons, W. and U. Förstner, 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349 pp.
- So, C. S. and J. K. Kang, 1993. Mineralogy and geochemistry of uranium-bearing black slates in the Ogcheon Group, Korea. *J. Geol. Soc. Korea*, **14**: 93-102.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson, 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci.*, **17**: 90-150.
- Trefry, J. H., T. A. Nelsen, R. P. Trocine, S. Metz and T. W. Vetter, 1986. Trace metal fluxes through the Mississippi river delta system, Rapp. P.-V. Reun. Cons. int. Explor. Mer., **186**: 277-288.
- Trefry, J. H. and B. J. Presley, 1976. Heavy metal transport from the Mississippi River to the Gulf of Mexico. In: *Marine pollution transfer*, edited by Windom, H. L. and R. A. Duce. Heath & Co Lexington, pp. 39-76.
- Troup, B. N. and O. P. Briker, 1975. Processes affecting the transport of materials from continents to the ocean. In: *Marine chemistry in the coastal environment*, edited by Church T. M., Amer. Chem. Soc., ACS Symp. Ser. 18, pp. 133-151.
- Yeats, P. A. and J. M. Bewers, 1982. Discharge of metals from the St. Lawrence river. *Can. J. Earth Sci.*, **19**: 982-992.
- Zhang, J., W. W. Huang and J. M. Martin, 1988. Trace metals distribution in Huanghe(Yellow River) estuarine sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **26**: 499-516.
- Zhang, J., J. M. Martin, A. J. Thomas and P. Nirel, 1990. Fate of the particulate elements in the Changjiang estuary and the East China Sea. In: *Proc. Int. Symp. on the biogeochemical study of the Changjiang estuary and its adjacent coastal waters of the East China Sea*, edited by Guohui Y., J. M. Martin, Z. Jiayi, H. Windom and R. Dawson. China Ocean Press, pp. 220-244.