

## 금강 퇴적물 중 미량금속의 분포 특성

최 만식\*, 이 석훈\*, 이 창복\*\*, 조 영길\*\*\*

\* 기초과학지원연구소

\*\* 서울대학교 해양학과

\*\*\* 목포대학교 해양자원학과

## Trace metals in sediments of the Keum River

Man Sik Choi\*, Seok Hoon Lee\*, Chang-Bok Lee\*\* and Young-Gil Cho\*\*\*

\* Isotope Research Group, Korea Basic Science Institute

\*\* Department of Oceanography, Seoul National University

\*\*\* Department of Marine resources, Mokpo National University

### 요 약

금강 퇴적물의 지화학적 특성을 파악하기 위하여 상류에서 하류까지 21개의 표층 퇴적물을 채취하고 총 금속(Al, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb), 입도별 금속 및 존재 형태별 금속을 분석하였다. 또한 하천에서 연안역까지 미량 금속의 공간적 변화를 보기 위해 부유물을 일정 간격으로 채취하여 미량 금속을 분석하였다.

퇴적물 중 미량 금속 함량은 평균 입도와 밀접히 관계하여 변화하며, 세립질 실트 이하 부분에서 가장 높은 함량을 보였고, 이 높은 함량은 하천 부유물 중 금속 함량과 Mn을 제외하고 거의 유사한 수준이었다. Pb은 조립질 모래에서도 높은 함량을 보이는데 이는 조립질 모래에 많이 포함된 정장석에 의한 영향이고, 세립질 실트에서의 높은 금속 함량은 세립한 중광물에 의한 영향이다. Mn과 Pb을 제외한 금속들은 퇴적물 중 주로(70% 이상) 결정 격자와 관계하여 존재하는데 이는 퇴적물의 주구성 입도가 조립하며, 금속이 풍부하고 세립한 중광물에 의한 영향이 크기 때문이다.

하천에서 염하구로 금속 함량이 급격히 감소하는데 이는 용존  $Mn^{2+}$ 이온이  $MnO_2$ 로 변화하는 산화 반응과 하천 구역에서의 퇴적 그리고 염하구에서 금속이

적어진 입자(염하구 내에서 유기물 분해/용해로 만들어지거나 재부유 작용에 의한 조립질 물질)와 하천 부유물과의 혼합 작용에 의해 이루어진다.

## ABSTRACT

Trace metals(Al, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Pb) were analysed in bulk and size-fractionated samples to investigate the geochemical characteristics of Keum river sediments. Solid-state speciation experiment for muddy sediments was also performed by sequential extraction technique. Dissolved and particulate trace metals from river to coast were measured to understand the spatial variation throughout the river.

Among the size parameters( $<2\mu\text{m}$ ,  $<16\mu\text{m}$ ,  $<63\mu\text{m}$ ,  $<125\mu\text{m}$ , mean size), mean size shows the best correlation with metal contents of bulk sediments. In the size-fractionated samples, finer fractions than the fine silt have the highest metal contents. The lead content in a coarse sand fraction is relatively high (half of fine mud) and results from the K-feldspar which is one of the major minerals in that fraction. The heavy minerals may make metal contents high in the fine silt because maximum content of heavy minerals (amphibole, pyroxene, ilmenite etc.) is found in that fraction. Crystal-lattices carry most of portions(more than 70%) in trace metals except Mn and Pb. This small labile portions may be understood by the facts that major size fractions in Keum river sediments are fine sand and coarse silt and heavy minerals may be the important carrier of trace metals in sediments.

The trace metals decrease significantly from river to estuary. This spatial variation need other processes in addition to the mixing of metal-rich riverine particles and metal-poor estuarine particles (metal-impooverished particle by degradation/dissolution of organic matter/oxy-hydroxide or resuspended metal-poor coarse particle). We suggest an additional process as the combination of the oxidation/precipitation reaction of dissolved manganese and physical trapping of precipitates by plants or coarse grains in the riverine region.

## 서 론

염하구 환경은 육상 기원 물질이 해양으로 이동되면서 거치게되는 중간 경로로서 해양 기원 물질과 혼합되는 곳이다. 해양 환경에서 금속의 지화학적 순환을 이해하기 위해서는 하천 기원 물질 자체의 특성뿐만 아니라 염하구에서의 변화 양상을 이해하는 것이 필수적이다.

연안 및 염하구 퇴적물 중 미량 금속은 그 지역의 미량금속 오염 정도에 대한 지표로 사용될 수 있고(Bruland et al., 1974; Förstner and Wittman, 1979), 염하구 내에서의 미량 금속 변화를 추적하는데도 사용할 수 있다(Salmons and Förstner, 1983; references therein).

염하구에서의 부유물 중 미량 금속은 하천과 염하구 부유물 및 해양과 염하구 부유

물의 혼합(mixing)에 따라 변화하거나 염하구 내에서의 물리·화학적 환경 변화에 따른 침가(흡착 및 침전) 및 제거(탈착 및 용해)작용에 의해 변화한다(Jouanneau, 1983). 부유물 중 금속의 변화 기작은 각 염하구의 수력학적·퇴적학적 조건에 따라 달라지므로 부유물 중 금속함량 변화가 염하구마다 달리 나타날 수 있다. 금강은 한반도에서 황해로 유입되는 하천 중 세번째로 큰 강으로 하천 배수량이  $4.1 \sim 6.4 \times 10^9$ 톤이고 부유물 배출량은 약  $0.1 \times 10^9$ 톤이다. 유역의 지질은 주로 선캠브리아기의 변성암 복합체와 중생대 화강암체로 구성되어 있고 육천대의 변성퇴적암도 강을 따라 넓게 분포한다. 하구에는 큰 조차(평균 대조기 조차 약 6m)로 인해 완전혼합형 또는 부분혼합형의 순환 형태를 갖는 염하구 환경이 발달하고, 하천 배수량이 작은 시기의 대조기에는 최대 혼탁수(turbidity maximum)가 형성된다(Lee and Kim, 1987).

금강에서의 미량 금속에 관한 연구는 여러 차례 수행되었으며, 퇴적물에 비하여 부유물 중 미량 금속 함량이 높고(Lee, 1985), 하천 기원 부유물 중 미량 금속 함량이 계절적으로 크게 변화한다는 것이 보고되었다(최 등, 1995). 그러나 하천에서 연안역에 걸친 미량 금속의 변화에 대한 연구는 용존 Fe(Lee, 1992)에 관한 보고뿐으로 부유물과 퇴적물에서의 미량 금속 변화에 대한 연구는 보고된 바 없다. 또한 최근 하구연의 준공으로 퇴적물의 지화학적 특성 변화가 예상되므로 하구연이 준공되기 전의 염하구 퇴적물의 지화학적 특성을 검토할 필요가 있다.

본 연구에서는 금강수계의 전반적인 지구화학적 특징을 이해하기 위한 연구의 둘째 단계로 하천에서 연안역에 걸친 부유물 중 미량 금속의 공간적 변화와 염하구 퇴적물의 지화학적 특성을 살펴보고자 한다.

## 시료 채취 및 분석 방법

금강 염하구 퇴적물의 지화학적 특성을 살펴보기 위해 1992년 10월 14일부터 16일까지 금강 상류에 위치한 마암에서 군산 외항까지의 총 21개 지점에서 표층퇴적물을 채취하였다(Fig. 1). 공주에서 부여(B1~B5)까지는 하천 구역으로 하상 퇴적물이 주로 조립질 모래로 구성되어 있고, B6에서 B10까지는 염분의 영향은 없으나 동력적 조석(dynamic tide)의 영향은 있어 사질과 니질 퇴적물이 교호하는 층이 발견되며 B10에서 하구로는 조간대 뺨에 세립물질이 퇴적된다(Fig.1, Appendix table 1). 채취지점은 자동차로 접근할 수 있는 지역을 택했으며 가능한 한 일정간격을 유지할 수 있도록 하였다. 세립질 퇴적물은 수로가 없는 뺨에서 표층 약 0.5cm 정도를 테플론 재질 판으로 긁어 채취하였으며, 이 때 조간대 뺨에서 퇴적물 분포 변화에 영향주는 가장 큰 요인은 지형의 높·낮이(Dalrymple et al., 1991)이므로 이를 고려하여 서로 유사한 장소를 선택하였다. 마암(S4)에서 강경 상류까지의 구역에서는 하상의 모래와 함께 하천의 중간에서 작은 배를 이용하여 부유물질도 채취하였다. 염하구 구역 내의 부유물 조성 변화를 하천과 비교하기 위해서 상기 시기와 유사한 계절인 87년 11월 채취된 부유물을 함께 분석하였다(Lee, 1992). 그리고 용존 및 입자상 Mn의 시간에 따른 변화를 보기위하여 94년 2월 마암(S4)에서 하천수 20ℓ를 채취하여 실험실로 운반한 뒤, 약 8일간 수 회에 걸쳐 한 번에 500mℓ 정도를 여과하여 용존 금속을 위해서는 pH 2 이하가 되도록 정제한 질산을 첨가하였으며, 부유물은 건조하여 분석 시까지 보관하였다.

채취한 퇴적물은 건조 오븐에서 60℃로 48시간 동안 건조시키고 아게이트 모르타르를 이용하여 분말화하였다. 부유물질은

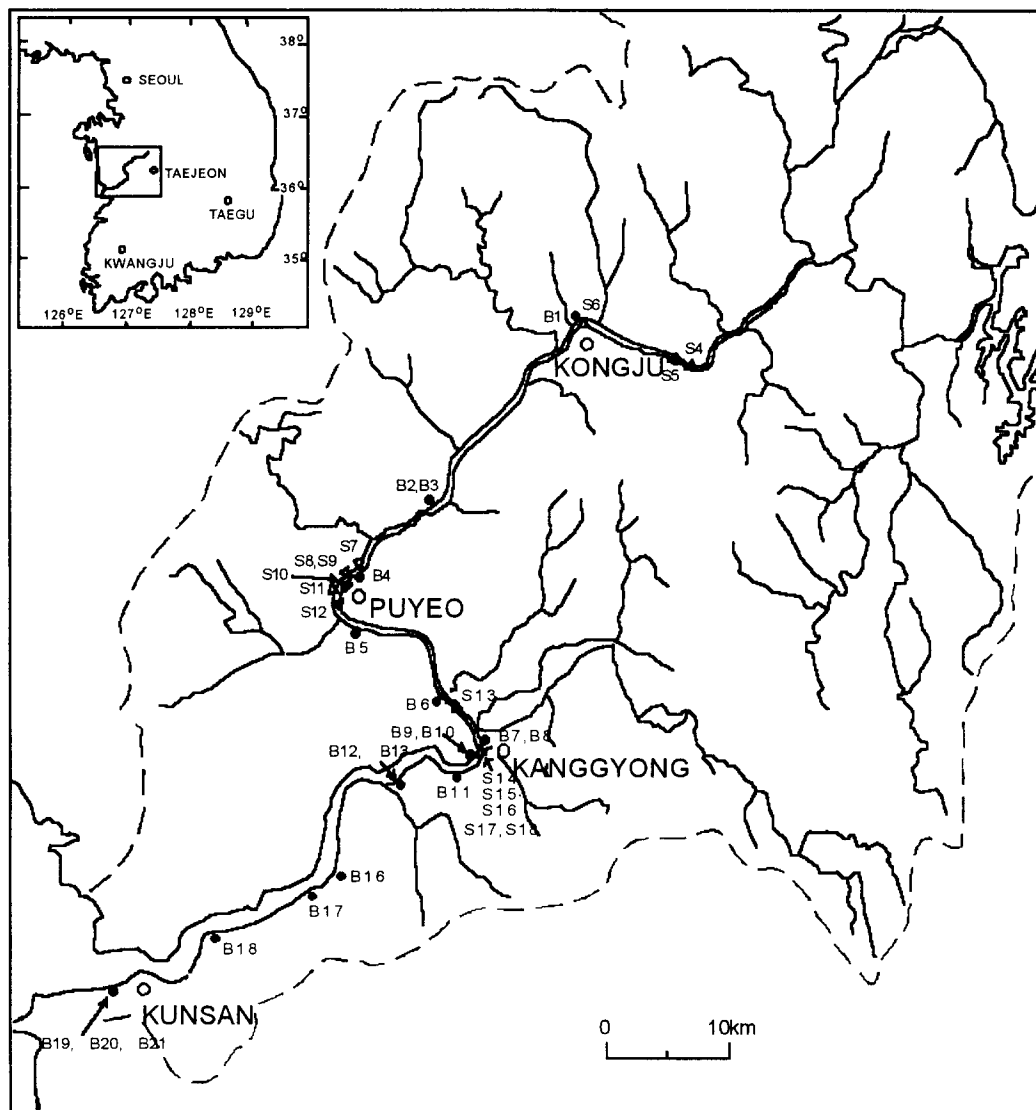


Fig. 1. Drainage basin and tributaries of the Keum River. Sampling sites of suspended particulate matter( $\Delta$ ) and bank sediment( $\bullet$ ) are located along the main stream.

Table 1. Non-parametric correlation coefficients with physical factors (N=21, S=0.05%)

	Mean	<125 $\mu\text{m}$	<63 $\mu\text{m}$	<16 $\mu\text{m}$	<2 $\mu\text{m}$
Mn	0.93	0.93	0.92	0.90	0.93
Co	0.90	0.89	0.86	0.82	0.80
Ni	0.90	0.88	0.92	0.88	0.82
Cr	0.82	0.80	0.80	0.73	0.67
Zn	0.87	0.84	0.86	0.82	0.79
Cu	0.87	0.86	0.87	0.84	0.81
Pb	0.82	0.80	0.82	0.82	0.84

N : number of samples, S : significant level

마리 산으로 세척하고 무게를 측정한 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 여과지와 진공 펌프를 이용하여 여과하고 건조 오븐에서 건조시켜 무게를 측정하여 부유물질(SPM) 농도(mg/l)를 계산하고 화학 분석시까지 보관하였다.

입도별 금속 함량을 조사하기 위해 염하구 내의 3개 시료(B9, B15, B17)를 먼저 초순수에 넣고 초음파 세척기에서 입자들을 떨어뜨리고 나일론 채(250 $\mu\text{m}$ , 63 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$  구경)와 멤브레인 여과지(5 $\mu\text{m}$ , 1.2 $\mu\text{m}$ , 0.4 $\mu\text{m}$  구경)를 이용하여 입도별로 분리하였다. 각 구경의 나일론 채에 걸린 시료는 초순수로 씻었고, 여과지는 작은 양의 초순수에 담근 후 초음파 세척기에서 여과지와 입자를 분리하였으며, 초순수에 혼합된 시료를 원심분리기를 이용하여 분리하였다. 원심관에 남은 고체는 위 퇴적물 처리 방법과 동일한 방법으로 처리하였다.

금속의 화학적 존재형태별 분석을 위해 Kitano and Hujiyoshi(1980)의 방법에 따라 다음과 같은 시약을 사용하여 연속적으로 추출하였다.

(1)흡착부분(adsorbed) : 1M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

(2)탄산염 부분 (carbonate) : 1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

(3)산화물 부분 (reducible) :  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}(0.04\text{M}) + \text{CH}_2\text{COOH}(25\% \text{ v/v})$

(4)유기물 부분 (oxidizable) : 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$

(5)잔류 부분 (residual) :  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$

주성분원소를 분석하기 위해서 먼저 시료를 백금도가니에 넣고  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  용제를 이용하여 자동 제작기에서 용융시킨 후 유리 구슬 판을 만들었다. 주성분원소는 기초과학지원연구소(KBSI)의 XRF(Philipse; Model PW1480)로 분석하였고 이 분석 방법의 정밀도는 시료를 네 개의 다른 유리 구슬 판으로 만들어 평가하였는데  $\text{P}_2\text{O}_5$ (상대 표준 편차 5.2%)를 제외하면 2% 이내였다.

미량 원소는 최 등(1995)에서와 같은 방법으로 혼합산( $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ )으로 용해하여 기초과학지원연구소의 ICP/MS(VG Elemental; Model PQII+)로 분석하였다. 표준물질 (USGS의 MAG-1, NIST의 NBS1646)을 함께 분석하여 살펴본 오차는 10~15% 범위였다. 금속의 화학적 존재형태별 분석을 위해 연속추출한 용액을 총 금속과 같은 방법으로 분석하였으며, 각 부분을 모두 합하여 총 금속과 비교하면 약 20% 내에서 일치하였다. 그리고 하천수 중 용존 금속은 전처리 없이 ICP/MS에 직접 분무하여 분석하였다.

퇴적물의 유기 탄소 함량은 기초과학지원연구소의 CHN(Calo Elba) 원소 분석기로 측정하였고, 퇴적물의 입도는 표준 채 및 피펫팅 방법에 따라 분석하였다.

## 결과 및 토의

### 1. 표준 퇴적물의 지화학적 특성

주성분 원소 및 미량금속 함량과 입도와의 관계

표준 퇴적물의 주성분 원소 함량을 평균 입도에 대하여 Fig. 2에 도시하였다(Appendix table 1). 주성분 원소의 함량 변화는 퇴적물 중 광물 조성의 변화로 생각할 수 있다. 입도에 대한 변화 형태로 부터 주성분 원소는 크게 세 그룹으로 대별되는데; 1) 세립해지면서 함량이 감소하는 원소( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), 2) 세립해지면서 함량이 증가하는 원소( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , POC), 3) 평균 입도 4 $\phi$ 를 기준으로 조립해지거나 세립해지면서 감소하는 원소( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ )이다. 퇴적물 중 광물 조성에 관한 자료는 없지만 채취한 시료의 입도 분포가 단일 모드형이므로 Fig. 2에 근거하면 조립질 모래에는 석영과 K-장석이 우세하며,

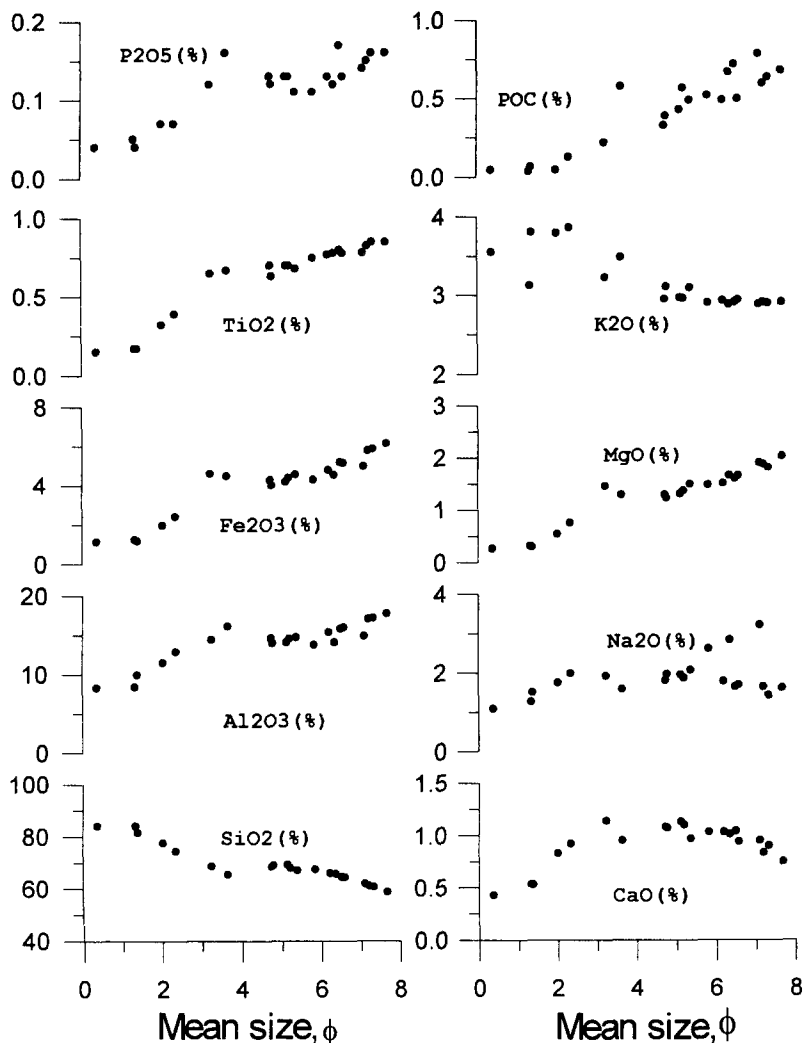


Fig. 2. Variations of major element contents with mean size in phi unit. Phi unit designate  $\log_e(1/d)$  where d is diameter in mm.

Table 2. Enrichment factor(EF) of trace metals in bottom sediments from some estuaries and continental shelf of the Yellow Sea.

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Keum <sup>1</sup>	0.77	0.80	0.71	0.52	0.53	0.86	
This study	0.71	0.85	0.69	0.35	0.46	0.88	1.47
Huanghe <sup>2</sup>	0.86	0.62		0.83	0.59	0.91	1.31
Changjiang <sup>3</sup>	0.90	0.83	0.81	0.56	0.64	1.00	1.28
Eastern <sup>4</sup>	0.80	0.57	0.67	0.51	0.42	0.82	
Yellow Sea							
Western <sup>5</sup>	0.91	0.85	0.86	0.48	0.45	0.93	1.36
Yellow Sea							

Sources of data; <sup>1</sup>조 등(1993), <4φsamples; <sup>2</sup>Zhang et al.(1988); <sup>3</sup>Xiangui et al(1990); <sup>4</sup>Zhao et al.(1995)

세립질 모래에는 Na- 및 Ca-장석이 우세하고, 산화물과 점토광물은 세립한 퇴적물에서 증가한다.

퇴적물 중 미량 금속의 농도는 퇴적물의 입도, 표면적 및 구성 요소에 의해 지배받는다. 퇴적물의 입도가 세립해지면 금속 농도는 증가하고, 화학적 구성 요소는 철·망간 산화물, 유기물 및 점토 광물로 대별된다(Horovitz, 1991). 퇴적물의 입도 특성을 보정한 미량 금속 농도를 구하기 위하여  $< 2\mu\text{m}$ ,  $< 16\mu\text{m}$ ,  $< 63\mu\text{m}$ ,  $< 125\mu\text{m}$  부분의 함

량이나 평균 입도를 흔히 사용한다. 이들 퇴적물의 입도 특성과 연구 지역 표층 퇴적물 중 미량 금속 함량과의 상관 계수가 Table 1에 있다. 분석한 모든 원소가 퇴적물의 입도 특성 인자와 양호한 상관 관계를 보이거나 그 중에서도 평균 입도와 가장 양호한 상관 관계를 보인다.

Fig. 3은 평균 입도와 각 금속의 상관 관계이다(Appendix table 2). 분석한 모든 미량 금속은 조립질 퇴적물에서 최소 함량을 보이고 가장 세립한 퇴적물에서 최대 함량

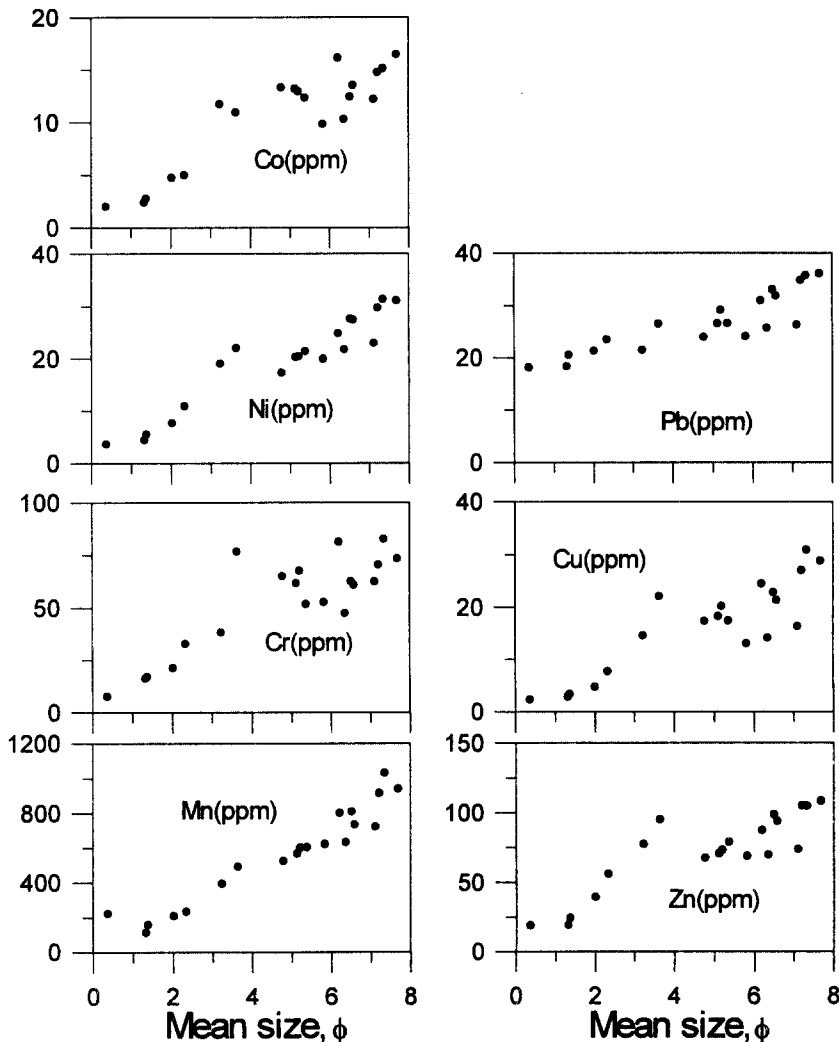


Fig. 3. Variations of metal contents with the mean size of sediments.

를 보인다. 표층퇴적물 중 미량 금속 함량은 Mn이 113~1032ppm 범위이고, Co는 2~16.5ppm, Ni는 3.7~31.4ppm, Cr은 7.8~82.7ppm, Zn가 19~109ppm, Cu는 2.4~31ppm, Pb이 18~36ppm 범위였다.

금강 염하구 표층 퇴적물 중 미량 금속 함량과 퇴적물의 평균 입도의 관계에서 두 가지 특징을 찾을 수 있다. 먼저 모래 중의 미량 금속 함량이다. Pb를 제외한 모든 금속에 대해 조립질 모래 중의 함량이 가장 세립한 퇴적물 중 금속 함량에 비하여 20% 이하이다. Pb는 모래 중에도 18ppm 정도 존재하며 이 함량은 가장 세립한 퇴적물 중 Pb 함량(36ppm)의 50%에 이른다. 또 다른 특징은 Ni, Co, Cu 및 Zn는 조립질

퇴적물(평균 입도 0 $\phi$ 에서 4 $\phi$  사이)과 세립질 퇴적물(평균 입도 4 $\phi$  이상)에서 평균 입도에 따른 미량 금속 함량이 변화하는 기울기가 다르다. 조립질 모래에서 Pb의 함량이 큰 원인은 Fig. 4에서와 같이  $K_2O/Al_2O_3$  및 Pb/Al의 평균 입도에 대한 변화로부터 유추할 수 있다. Pb는 K-장석에 2~700ppm(평균 53ppm) 범위로 존재하고(Salomons and Förstner, 1984), 조립질 퇴적물에서 K의 변화와 유사하게 변화하며, K의 변화는 K-장석의 변화로 생각할 수 있기 때문에 조립질 모래의 높은 Pb함량은 K-장석의 영향이다. Ni, Co, Cu 및 Zn 함량의 입도에 따른 변화가 입도 구간에 따라 달리 나타나는 것은 하상 퇴적물에 많이 포함된 중광물

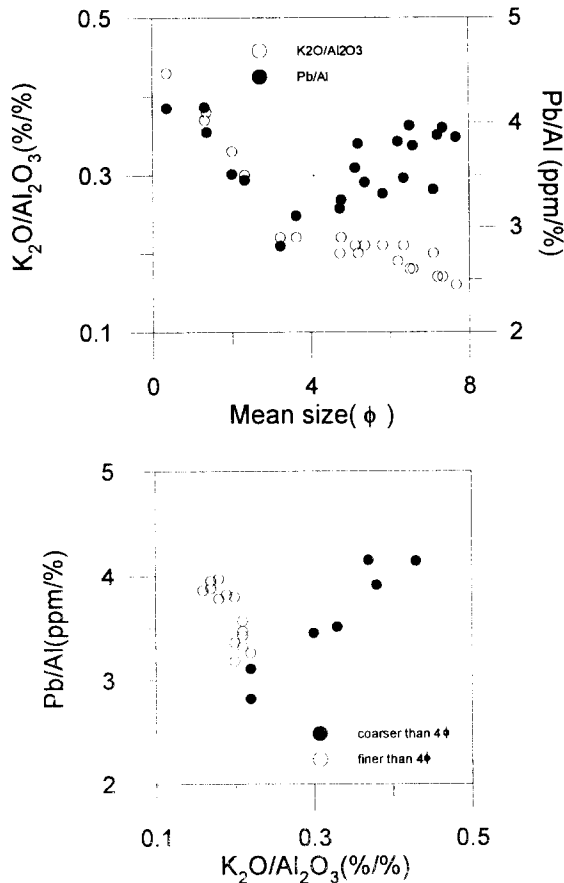


Fig. 4. Variations of Pb and K with mean size of sediments(upper) and the covariation of Pb with K in sands(lower).



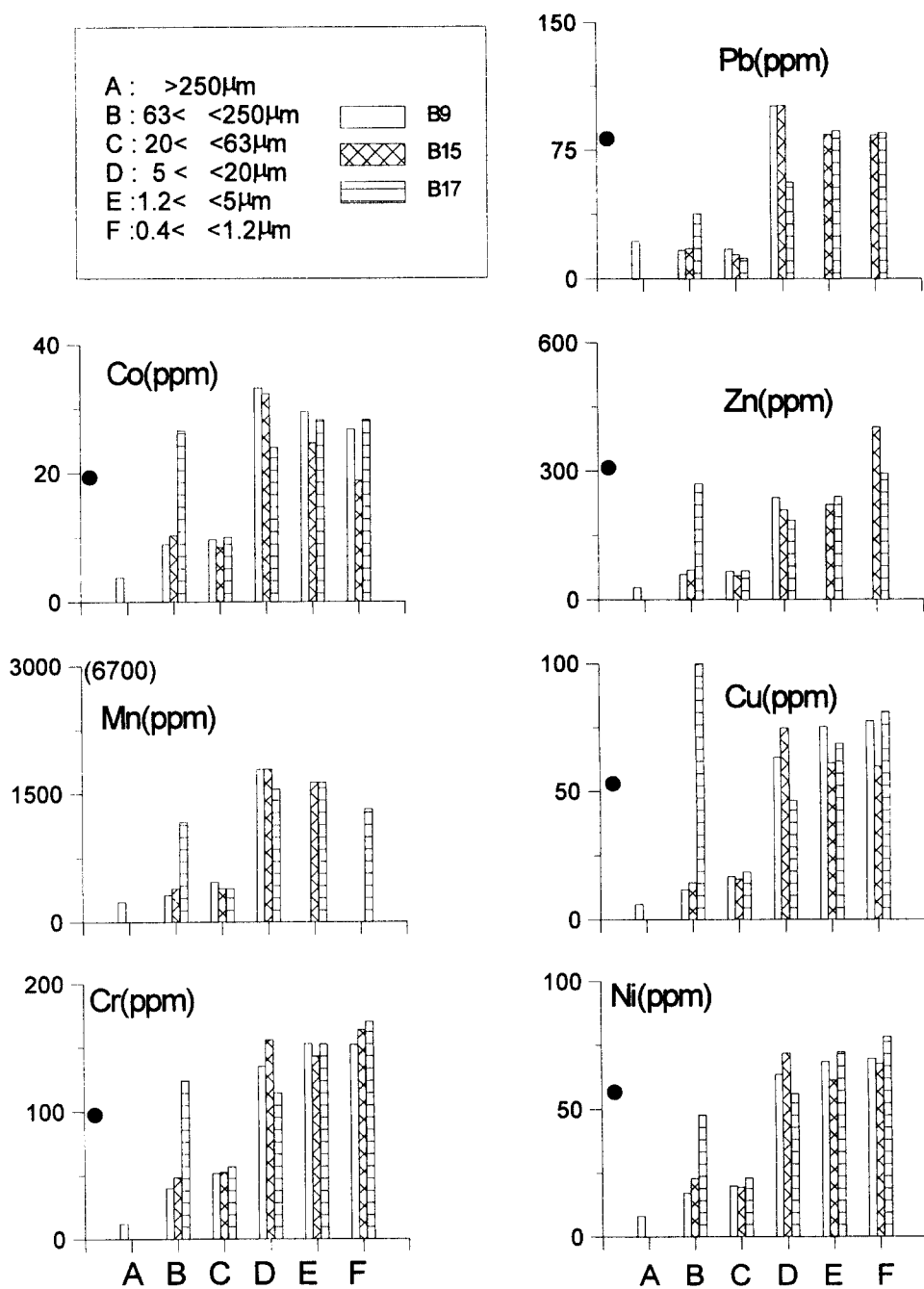


Fig. 5. Contents of metals in each size fraction. Closed circles and value(Mn) are the spm-weighted concentrations of river SPMs.(최 등, 1995).

(amphibole, pyroxene, biotite 등)의 영향으로 생각할 수 있으나 평균 입도만의 상관관계로 부터 살펴보기 어려우므로 아래에서 직접 입도별 시료를 분리하여 금속 함량 변화를 고찰하였다.

#### 금속 함량의 입자 크기에 따른 변화

입도에 따른 금속 함량의 변화를 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 염하구 표층 퇴적물 3개를 나일론 채(250 $\mu$ m, 63 $\mu$ m, 20 $\mu$ m 구경)와 멤브레인 여과지(5 $\mu$ m, 1.2 $\mu$ m, 0.4 $\mu$ m 구경)를 사용하여 입자 크기별로 분리한 후 미량 금속을 분석하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전체적으로는 세립한 입자에서 미량 금속의 함량이 크고 Pb를 제외한 모든 금속이 조립질 모래에서 최소 함량을 보인다. Pb는 조립질 실트 부분에서 최소 함량을 갖는다. 조립질 실트(C 부분)와 세립질 모래(B 부분)에서의 금속함량은 거의 유사하며, 세립질 실트(D부분) 이하의 세립한 입자에서 금속함량이 거의 일정하다. 그러나 시료 B17의 경우 세립질 모래 부분에서 모든 금속의 함량이 높았으며, 더욱이 Cu의 경우 세립질 실트 이하의 입자보다도 높은 함량을 보인다. 그리고 Co, Cr, Zn의 함량은 세립한 입자에서의 함량과 유사한 수준이고 Mn, Ni는 70%수준, Pb는 40%정도이다. 세립질 모래에서 미량 금속이 높은 함량으로 나타나는 것은 광물에 의한 효과로 예상되어 이 시료의 주성분 원소를 분석하였다. Fig. 6은 주성분 원소의 입자 크기에 대한 함량 분포이다. 주성분 원소의 입자 크기에 따른 함량 분포를 보면 시료 채취 장소에 따라 차이는 없고 단지 입자 크기에 따라 함량이 변화한다. 이들 주성분 원소의 입자 크기에 대한 함량 분포는 평균 입도에 대한 주성분 원소 함량 변화와 TiO<sub>2</sub>를 제외하면 잘 일치하며(Fig. 2), 특징적인 것은 입도가 세립해지면서 함량이 증가하는

원소(Al, Fe, Mg)들은 미량 원소와 마찬가지로 계단형의 변화를 보인다. 즉 세립질 모래와 조립질 실트에서 함량이 유사하고, 세립질 실트 이하에서 일정하면서 최대의 함량을 보인다. 따라서 미량 금속의 입도에 따른 변화는 Al, Fe, Mg의 입도에 따른 변화에 의해 조절되며, 퇴적물의 구성 성분 중 산화물 및 점토 광물의 함량에 따라 미량 금속 함량이 변화한다고 할 수 있다.

그런데 B17의 세립질 모래는 다른 시료와 달리 Al, Fe, Ti, K, Mg의 함량이 크고 Si, Na 및 Ca의 함량이 작다. 특히 900°C에서 가열한 후 없어지는 부분이 12%(w/w)로 다른 시료의 2~3%에 비하여 매우 크다. 따라서 수화 광물 중 Al, Fe, K, Mg이 풍부한 광물이고 이는 흑운모가 해당된다. 광물 조성에 대한 직접적인 자료는 없으나, 흑운모는 미량금속을 많이 함유하는 광물이고(예를 들면, Cu 1~480ppm, Zn 34~4,000ppm, Pb 7~95ppm; Salomons and Förstner, 1984), 판상의 형태이므로 하상 퇴적물에 많이 집적될 가능성이 있다. 따라서 앞 장의 평균 입도와 Ni, Co, Cu 및 Zn의 함량 관계에서 세립질 모래에 금속 함량이 높은 것은 흑운모 같은 중광물의 영향으로 생각된다. 중국의 황하나 양자강의 부유물 질에서도 세립질 모래 중 금속 함량이 높았는데 이를 Huang and Zhang(1990)은 중광물에 의한 영향으로 해석하였다.

TiO<sub>2</sub>는 ilmenite, amphibole, pyroxene 같은 중광물에 주로 함유되는 원소로서 세립질 실트(D) 부분에서 최대 함량을 보이므로 이 입도에 중광물이 가장 많이 함유됨을 의미한다. 따라서 미량 금속 중 세립질 실트에서 최대 함량을 보이는 Mn, Co, 및 Pb은 이들 중광물의 영향이 포함된 결과로 보인다(Salomons and Förstner, 1984). 또한 다른 금속들도 세립질 실트(D) 부분에서 금속 함량이 더 세립한 입자들(E, F 부분)과 유사한 수준으로 높았는데, 이는 입도가

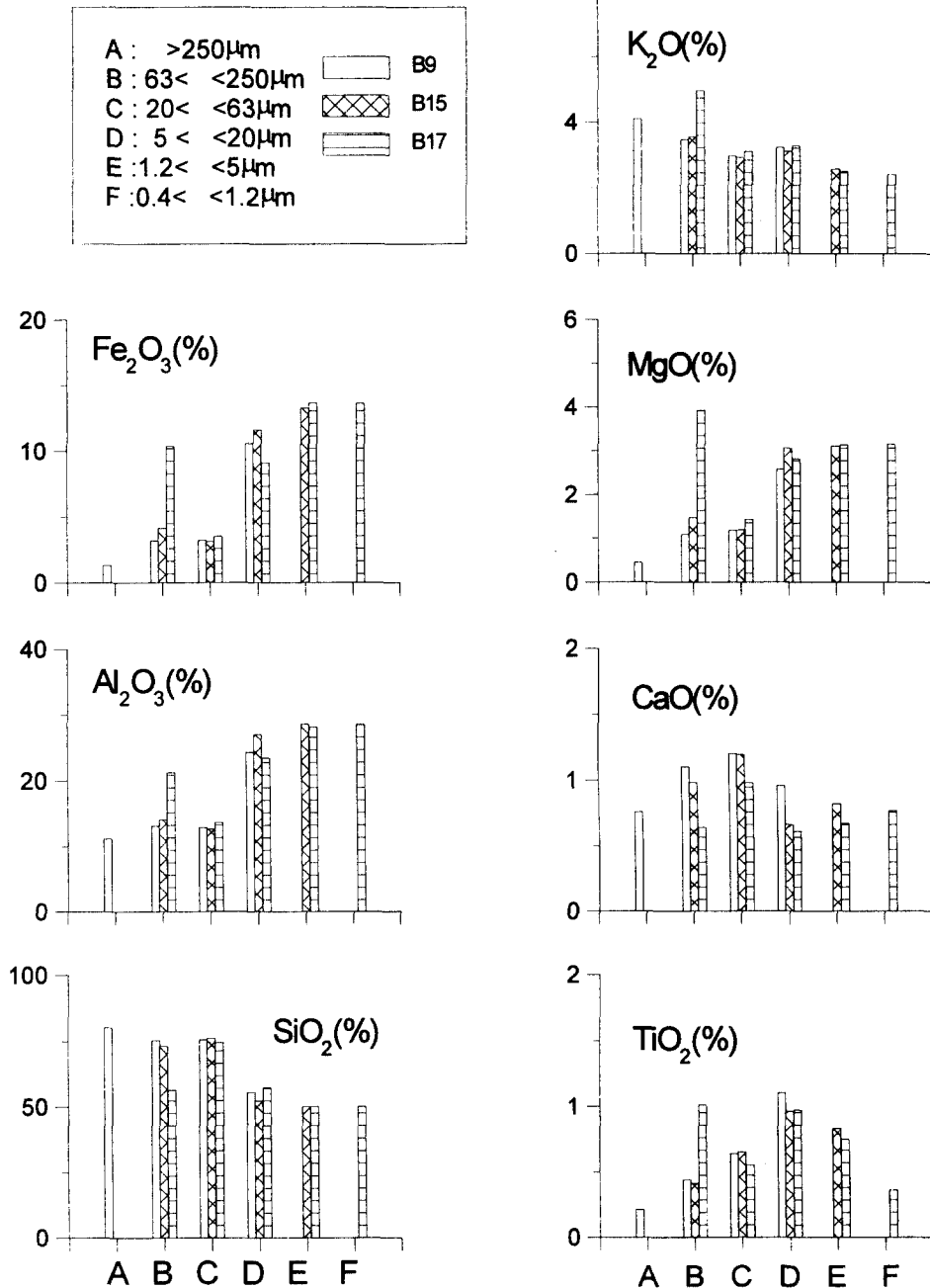


Fig. 6. Contents of major oxides in each size fraction.

세립해지면서 표면적의 증가로 산화물 및 점토 광물이 증가됨으로써 금속 함량이 증가하는 원인 이외에 중광물에 의해 금속 함량이 더 증가하기 때문이다.

세립한 실트 이하의 입자가 갖는 금속 함량을 하천 부유물 중의 미량 금속 함량(최등, 1995)과 비교하였다(Fig. 5). 퇴적물과의 비교이기 때문에 하천 부유물 중 금속

함량을 연중 부유물 가중 평균값을 사용하였다. 퇴적물 중 세립질 실트 이하 부분의 금속 함량은 Mn을 제외하고 하천 부유물 중 금속 함량과 유사하다. 즉 상대적으로 매우 높은 금속 함량을 보이는 하천 부유물 질은 염하구 표층 퇴적물 중 실트 이하의 입자에서 나타나고, 염하구 퇴적물의 금속 함량이 상대적으로 매우 낮은 것은 금속 함량이 낮은 조립질 실트 이상의 입자들이 혼합되기 때문이다. 실제로 채취한 니질 퇴적물 중 세립질 실트 이하의 입자가 차지하는 비율은 14%~54% 범위였다. 그러나 Mn의 함량은 위와 같은 단순한 혼합으로는 설명할 수 없을 정도로 하천 부유물과 퇴적물 중 세립질 실트 이하 사이에 차이가 크다. 이 부분은 다음 장의 금속의 공간적인 분포에서 더 살펴본다.

금강 염하구의 미량금속 함량 수준을 황해의 중국쪽 강 및 대륙붕 지역과 비교해보았다. 서로 다른 지역의 금속 함량을 비교하기 위해서는 우선 퇴적물 입도에 의한 금속 함량의 변화가 심하므로 이에 대해 보정하여야 한다. 입도에 대한 보정은 미량금속과 입도 사이의 상관 관계가 같고 풍화나 이동중에 보존적인(conservative) 원소를 선택하여 비율을 계산함으로써 가능하다. 그리고 퇴적물 중 금속의 인위적인 영향을 평가하기 위해서 농축 인자(Enrichment factor)를 아래와 같이 정의하여 활용한다(Martin and Meybeck, 1979; references therein).

$$E.F. = (M/Al)_s / (M/Al)_{fr}$$

여기서  $(M/Al)_s$ 은 퇴적물 중 금속 함량과 Al 함량의 비율이고  $(M/Al)_{fr}$ 은 퇴적물의 기원이 되는 신선한 암석이나 토양에서의 금속과 Al 함량 비율이다. 그러나 대개 집수역의 암석이나 토양의 화학 조성은 매우 다양하여 대표적인 성분을 찾기란 매우

어렵다. 따라서 이 연구에서는 평균 세일의 미량 금속 함량(Turekian and Wedepohl, 1961)을 이용하여 각 금속의 농축인자를 계산하고 이를 다른 지역과 비교하였다(Table 2). Pb를 제외한 모든 금속들의 농축인자가 황해 주변부의 강 및 대륙붕에서 모두 1이하이고 Pb는 비교한 모든 지역에서 1~2사이의 값을 보였다. 황해 주변부의 퇴적물 중 금속 함량이 평균 세일보다 작다는 결과는 기존의 여러 연구에서 보고되었는데 그 원인은 인위적인 영향이 적게 되었거나(Zhang, 1988, 1995; Huang et al., 1992), 집수역의 지질이 주로 결정질 규산염 암석으로 구성되어 있기 때문이다. 황해 뿐만 아니라 남해 대륙붕 표층퇴적물에서도 금속 함량이 평균 세일보다 낮음이 보고되었다(조 등, 1994). 지역적으로 비교해보면 Mn과 Pb의 경우 중국쪽 강보다 연구 지역의 퇴적물에서 금속의 농축 인자가 더 크나 다른 금속들은 오히려 중국쪽의 농축인자가 더 크다. Mn과 Pb는 인위적인 영향에 의해 금강 부유물에 농축되고(최 등, 1995), 또한 황해 표층 퇴적물 중 한반도 쪽에 높은 함량을 보이는 금속이었다(이 등, 1992; 조 등, 1993).

#### 퇴적물의 구성 성분에 따른 금속 함량의 변화

퇴적물의 구성 성분에 따른 금속 함량의 차이를 보기 위해서는 직접적인 분리가 필요하나 이는 거의 불가능하여 금속을 용출시키는 성질과 시약의 강도를 이용하여 연속적인 부분 용출 실험을 하여 구성 성분에 따른 금속 함량을 살펴본다(Gibbs, 1977; Tessier et al., 1980). 연속적 부분 용출 실험에 의한 자료는 미량 금속 오염 정도, 생물체 가용정도 등의 연구에 많이 이용된다. 이 연구에서는 퇴적물을 흡착 부분/탄산염 부분/환원 가능 부분/산화 가능 부분/결정적자 부분의 5단계로 나누는 방법(Kitano

Table 3. Metal portions (%) of each chemical species in estuarine sediments(N=8).

	Cr	Mn	Co	Cu	Ni	Zn	Pb
Adsorbed	0.1(0.1)*	7.7(4.3)	0.3(0.1)	0.7(0.2)	0.3(0.1)	0.5(0.1)	<0.1
Carbonate	0.7(0.2)	48.5(4.2)	12.1(2.6)	7.7(2.3)	3.0(0.7)	6.2(1.5)	6.3(2.2)
Reducible	3.3(0.8)	18.2(6.1)	13.8(3.6)	8.7(2.7)	4.0(1.2)	9.8(3.0)	35.8(6.2)
Oxidizable	5.0(1.5)	2.0(0.5)	3.2(0.5)	18.1(3.4)	2.7(0.5)	1.7(0.4)	16.1(5.1)
Residual	90.8(2.2)	23.7(3.5)	70.5(5.5)	64.8(7.4)	90.0(2.3)	81.8(4.7)	41.7(10.5)

\* : parentheses are standard deviations

and Husiyoshi, 1980)에 따라 퇴적물의 구성 성분에 따른 미량 금속 함량을 살펴보았다. 대상 시료는 표층 퇴적물 중 니질 퇴적물 8개였고 각 부분을 전체 함량의 백분비로 나타내고 이것들의 평균값과 표준편차를 표로 요약하였다(Table 3).

각 구성 성분이 차지하는 비율이 금속 종류에 따라 매우 다르게 나타났으나, 시료들 간의 변화는 미약하였다. 결정 격자 부분은 퇴적물이 해양으로 이동되면서 변화하지 않는 부분으로 Cr, Ni, Zn는 80%이상, Co는 70%, Cu는 65%, Pb이 42%, 그리고 Mn은 가장 적은 24%였다. 흡착 부분의 금속은 구성 성분 중 가장 적은 부분을 차지하였는데 Mn이 7.7%로 가장 컸으며 나머지 금속들은 1%이내로 매우 작았다. Mn은 흡착 부분과 산화물 부분을 합하면 전체의 74.4%로 연구 지역에서 용존상과 입자상 사이의 반응이 활발히 이루어질 가능성이 있다. 하천 부유물질에서도 비쇄설성 부분이 전체의 87%였고(최 등, 1995), 염하구 퇴적물 중 세립질 실트 이하의 입자 중 Mn 함량과 하천 부유물 사이에는 큰 차이가 있었음이 이 가능성을 뒷받침 해준다.

망간산화물을 포함하는 탄산염 부분은 Mn이 48.5%, Co가 12.1%, Cu 7.7%, Pb 6.3%, Zn 6.2% 순이었으며 철·망간산화물과 관계있는 환원가능한 부분은 Pb(35.8%), Mn(18.2%), Co(13.8%), Zn(9.8%), Cu(8.7%) 순이었다. 유기물 및 황화합물과 관계있는 산화 가능한 부분은 Cu(18.1%)와 Pb(16.1%)에 있어 중요하였다.

부분 용출 실험 결과를 다른 연구와 비교하는 것은 매우 어렵다. 왜냐하면 퇴적물 시료의 건조 방법, 사용되는 시약 종류, 실험 조건(pH, Eh, 온도, 시간 등)에 따라 그 결과가 달라질 수 있고, 추출 후 재흡착 작용에 의한 오차도 무시할 수 없다(Zhang, 1995). 따라서 이 연구에서는 연속적 추출 실험 중 앞부분의 4단계, 즉 결정 격자 이

외의 부분을 모두 합하여 이를 이동하면서 변화할 수 있는 부분으로 생각하고 서로 비교하였다. 우선 금속들 사이에는 이 부분이 전체의 9.2%~76.3% 범위였으나, Mn, Pb, 및 Cu를 제외한 다른 금속들은 30% 이내였다. 금속별 크기는  $Mn > Pb > Cu > Co > Zn > Ni > Cr$  순이었다. 황하 퇴적물에서도 결정 격자 이외의 부분이 17%~68%이고, 금속별 순서는 연구 지역과 거의 유사하였다 (Zhang et al., 1988). 그러나 Mn, Pb 및 Cu를 제외하면 결정 격자 부분이 70% 이상으로 인위적인 영향이 심한 유럽이나 북미 염하구에서와는 매우 다른 양상을 보인다. 유럽의 Weser, Elbe, Ems 등의 염하구에서 부유물질 및 표층 퇴적물 중 금속의 60%~70% 이상이 결정 격자 이외의 부분이였다 (Schoer and Eggersgluess, 1982). 이러한 차이는 퇴적물의 입도 분포와도 밀접히 관련 되는데 (Zhang, 1995) 퇴적물의 입도가 조립해지면 탄산염 부분과 결정 격자 부분이 증가한다 (Schoer and Eggersgluess, 1982). 또한 총 금속 함량 중 중광물에 의한 영향이 크면 결정 격자 부분이 증가할 것이다. 따라서 황해 주변부 염하구 퇴적물 중 금속이 유럽의 염하구에서보다 결정 격자에 많이 포함된 이유는 퇴적물의 입도가 조립하다는 것과 총 금속 함량에 중광물의 영향이 클 수 있다는데서 찾을 수 있다. 즉, 황하 퇴적물에서는 조립질 실트가 주 구성 입도이고 (Huang and Zhang, 1990), 금강 염하구 퇴적물에서는 세립질 모래와 조립질 실트가 주 구성 입도이며, 세립질 실트에서 중광물에 의해 금속 함량이 증가되기 때문에 금속의 결정 격자 부분이 많은 부분을 차지하게 된다.

## 2. 미량 금속의 공간적인 변화

이상에서 금강 퇴적물 중 미량 금속 함량의 변화에 영향주는 입도, 주성분 원소 및

구성 성분에 관하여 살펴보았다. 염하구내에서 용존 및 입자상 물질들의 농도는 시·공간적으로 크게 변화하며, 퇴적물 중 금속 함량도 시·공간적으로 큰 변화를 보인다 (Förstner and Wittman, 1979). 예를 들면 금강 기원 부유물 중 금속 함량은 부유물 농도와 하천 유량 변화와 밀접히 관련되며 또한 뚜렷한 계절적 변화를 보인다 (최 등, 1995). 그리고 하구에서는 조석 작용에 의해 하천 기원 물질과 해양 기원 물질의 혼합이, 상부 염하구에서는 금속이 풍부한 하천 기원 물질과 잔류 시간 증가에 의해 금속이 작아진 염하구 부유물 사이의 혼합으로 부유물 중 금속 함량이 시·공간적으로 변화할 수 있다 (Jouanneau, 1983).

금강 염하구는 대조차(평균조차 6m) 환경으로 인하여 부분 혼합(partially mixed) 및 완전 혼합(vertically homogeneous) 형태의 순환이 이루어진다. 이러한 수계의 순환 형태와 관련하여 하천 유량과 조석 주기에 따라 염하구내에는 최대 혼탁수가 형성 및 소멸되고 부유물질은 퇴적과 재부유작용을 반복한다 (Lee and Kim, 1987).

하천 부유물과 하구 퇴적물 사이에는 금속 함량이 매우 다르고 (최 등, 1995), 퇴적물 입도별 금속 함량에서 세립질 실트 이하의 입자 중 금속 함량이 하천 부유물 중 금속 함량과 유사하므로 (Mn은 제외) 이 연구에서는 하천에서 하구까지 입자상 금속 함량의 변화를 살펴보고 그 변화 요인을 추정하려 하였다. 이를 위해 금강 상류 지점인 마암(S4)에서 강물이 외해로 유출되는 군산까지 퇴적물 중 금속 함량의 공간 분포를 살펴보았다 (Appendix table 3). 강경에서 군산까지는 조석의 영향이 있는 곳으로 한 조석 주기 동안에도 큰 변화가 있을 것이므로 표층 퇴적물을 대상으로 택했으며 마암(S4)에서 강경(S18)까지는 세립질 퇴적물이 퇴적되지 않아 부유물질을 선택하였다. 또한 염하구에서 부유물과 퇴적물 사이에는

금속 함량의 차이가 심할 수 있으므로(Lee, 1985), 같은 시기는 아니지만 유사한 계절에 채취한 부유물 중 금속 함량을 함께 분석하여 비교하였다(Fig. 7). 부유물과 퇴적물을 비교하였으므로 입도에 따른 변화를 제거하기 위하여 각 금속의 함량과 Al 함량의 비율로 나타내었다.

금속과 Al 함량 비율로 입도 영향을 제거하는 방법은 많은 연구에서 시도되고 있지만 이 방법이 완벽하지는 않다. 즉 풍화

나 이동 중 광물조성 변화에 의한 금속 함량 변화를 완전히 제거할 수는 없다(Huang et al., 1992). 실제로 평균 입도와 금속 함량의 변화 기울기 및 평균 입도와 Al 함량의 변화 기울기가 서로 다르기 때문에(Fig. 1, 2) 금속 함량과 Al 비율도 입도가 세립해지면서 증가하게 된다(예를 들면, Fig. 4의 4 $\phi$ 이상 시료). 그러나 입도변화에 따른 금속과 Al 비율 변화 폭이 실제 공간 변화보다 작다면 입도이외의 영향을 검토할 수

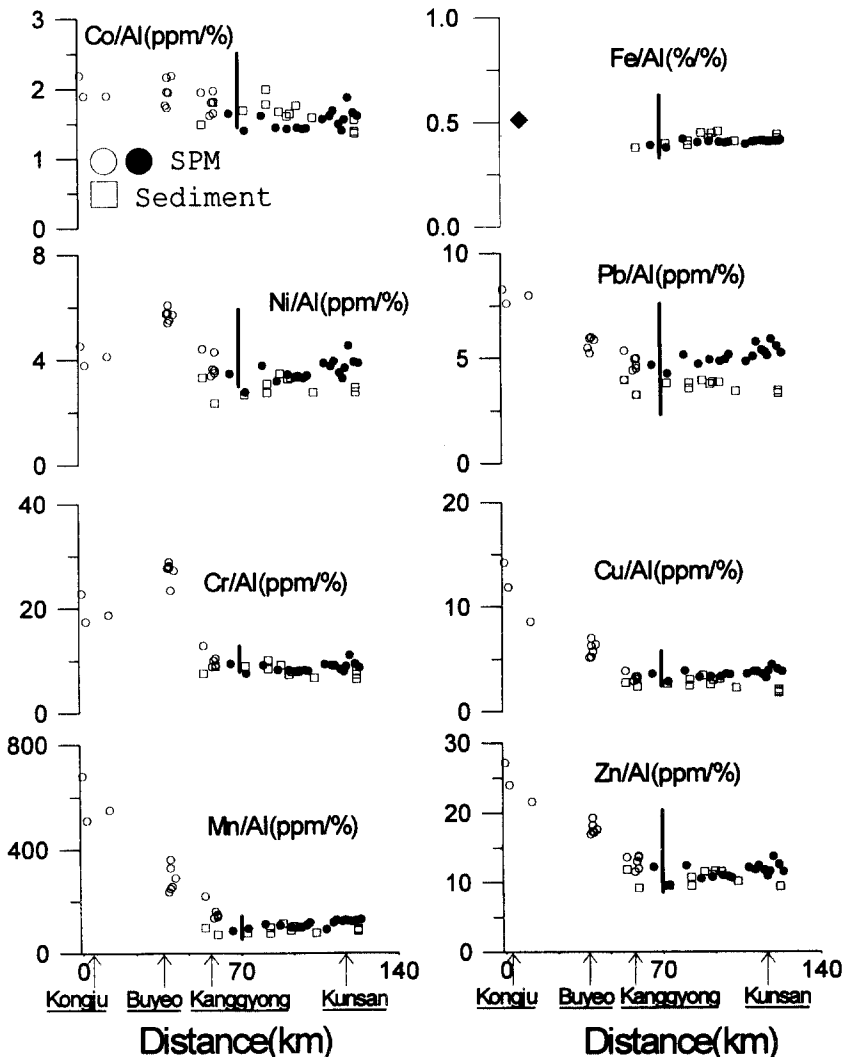


Fig. 7. Spatial variations of trace metals in suspended matters and sediments from up-stream to lower estuary.

있을 것이다. 퇴적물 중 입도 변화에 따른 금속과 Al 비율 변화 범위는 각 입경별 시료에서의 금속과 Al 함량(Fig. 5, 6)에서 계산하여 Fig. 6에 선으로 표시하였다.

염하구 내에서의 부유물과 퇴적물은 서로 비교적 유사한 비율을 보이나 퇴적물의 경우 가장 세립한 물질(평균 입도 6.6 $\phi$ ~7.7 $\phi$ )이 퇴적되는 곳(마암에서 80~100km 지점)에서 최대값을 보이고 부유물의 경우 Fe를 제외한 금속들에 대해 하구쪽으로 금

속과 Al의 비율이 증가한다. 특히 Pb은 하구쪽에서 퇴적물보다 부유물이 약 1.5배 가량 큰 값을 보인다.

하천 부유물과 염하구 부유물 및 퇴적물을 비교하면 Mn, Cu, Zn, Pb과 Al의 비율은 상류에서 염하구 입구까지 급격한 감소를 보이다가 조석 작용에 의해 재부유 작용이 원활히 일어나는 염하구 지역내에서는 일정한 값을 보인다. Co는 하천에서 하구로 가면서 점진적으로 감소하였으며 변화폭은

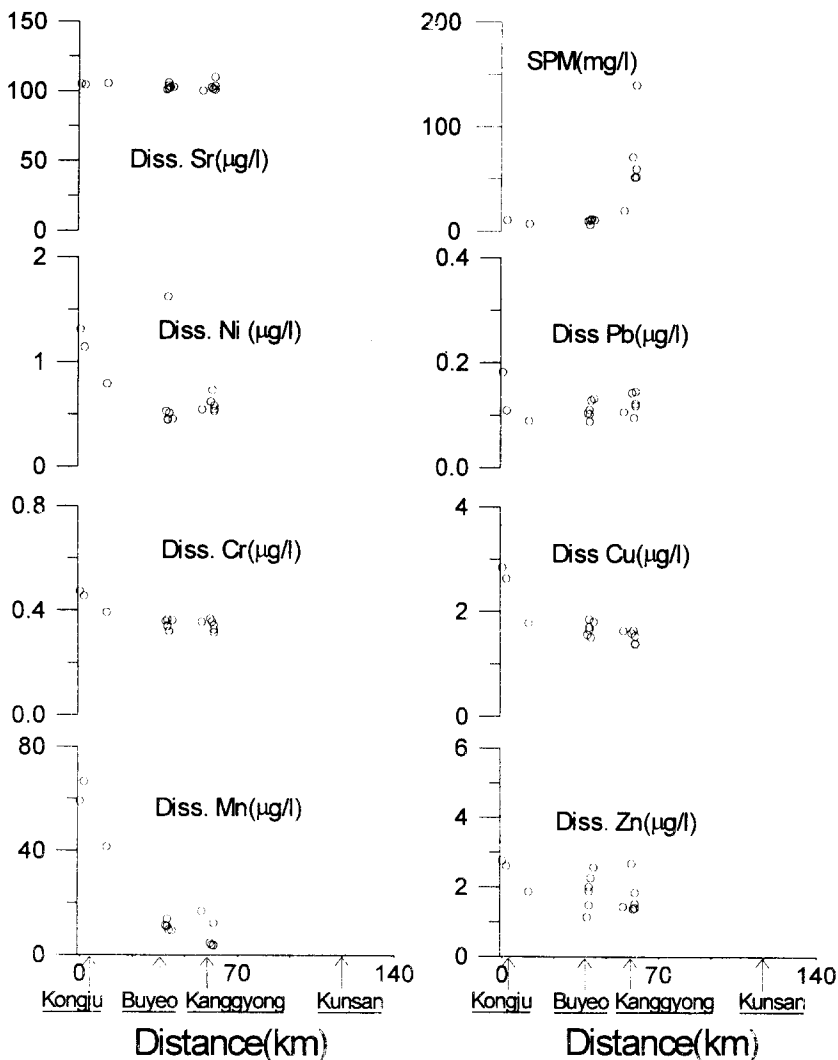


Fig. 8. Spatial variations of dissolved trace metals from upstream to upper estuary.



매우 작았다. Ni과 Cr은 상류에서 하류로 감소하는 형태를 보이나 부여 부근에서 상류인 마암(S4)에서보다 약 1.5배 큰 비율을 보였다.

이상에서 금속의 공간적인 변화를 살펴보았는데 가장 특징적인 것은 하천에서 높은 금속과 Al의 비율이 염하구 입구에서 감소하고, 다시 하구쪽으로 증가하는 양상이다. 먼저 염하구 입구에서 금속 함량의 급격한 감소가 입도 변화에 의한 영향인지를 파악하기 위하여 입경별 금속 자료로부터 계산한 금속과 Al비율 범위와 비교해 보았다. Co와 Fe의 공간적인 변화 범위는 입경 변화에 의한 비율 변화 범위 내에 포함되었으나 Cr, Ni, Mn, Pb, Cu, 및 Zn의 공간적인 변화 범위는 입경 변화에 의한 금속과 Al 비율 변화 범위를 상회한다. 따라서 후자의 원소들의 감소는 입경 변화와는 다른 기작에 의해 이루어진다.

공주(B1)에서 강경까지의 Cl 이온의 농도는 14~15 mg/ℓ 범위였고, pH는 7.1~7.4의 범위를 보였다. 더욱이 같은 시기의 용존 금속의 농도 변화(Fig. 8, Appendix table 4)에서도 강물에 비하여 부유물 농도가 급격히 증가하는 염하구 입구에서 금속 농도가 감소하는 것을 보여준다. 따라서 물리·화학적 반응에 의한 금속의 감소에 대한 가능성은 배제할 수 있다.

Jouanneau et al.(1983)은 Gironde 염하구에서 부유물 중 금속 함량이 강과 염하구 사이에서 변화하는 것을 서로 다른 조성을 갖는 부유물질의 혼합으로 설명하였다. 즉, Zn의 경우 강에서 풍부한 유기물이 염하구 내의 양쪽성 순환으로 인한 잔류 시간 증가로 분해/용해되어 염하구의 부유 물질에는 유기물 및 금속이 결핍되고, 이러한 부유물이 강의 금속과 유기물이 풍부한 부유물과 혼합되어 금속의 공간적인 분포에서 감소 형태를 보이게 된다. 다른 금속(Cu와 Pb)들에 대해서도 하천에서 염하구로 금속 함

량이 감소하나, 유기물과의 관련성은 뚜렷하지는 않았다.

이 연구에서 부유물 중의 유기물을 측정하지 못했기 때문에 유기물 감소를 직접적으로 알 수는 없지만 다른 시기의 부유물 중 유기 탄소 함량은 강에서 2.3%인 반면에 염하구 입구에서는 0.7%까지 감소하였고, 이 때의 부유물 농도는 20mg/l에서 92mg/l로 증가하였으며, 금속(Cu, Ni, Zn, Pb) 함량도 2배 이상 감소하였다. 그러나 같은 시료에서 금속의 존재 형태 중 유기물 부분에 관한 자료에는 하천에서 염하구로의 감소가 Cu와 Zn에만 나타나고 다른 금속은 오히려 증가되거나(Pb), 변화가 없었다(Ni)(나, 1993). 그리고 금강에서 부유물 중 유기탄소 함량은 부유물 농도 증가에 대해 감소하는 경향을 보이고(신, 1996), 금속들의 함량도 부유물 농도 증가에 대해 감소한다(최 등, 1995). 따라서 위의 유기 탄소 함량과 금속 함량의 감소는 부유물 농도가 급증하는 염하구 입구에서 유기 탄소 및 금속을 적게 함유하는 조립질 물질에 의한 희석으로 해석될 수 있다. 조석이 강한 염하구에서는 강한 조류에 의한 저층 퇴적물의 재부유 작용이 활발한데, 금강의 경우 퇴적물의 이동에 중요한 인자인 경계면 전단속도(boundary shear velocity)가 매우 커서 세립질 모래 입자들도 재부유될 수 있다(나, 1993). 즉 염하구내 부유물에 조립질 물질이 많이 포함되므로 이들로 인해 희석되어 금속과 Al 비율이 염하구내에서 하천보다 감소하게 된다. 이 과정은 부유물 중 금속의 감소가 염하구 내에서의 물리·화학적 환경 변화에 의한 금속의 변화와 관계없이 일어날 수도 있음을 의미한다.

그러나 하천 구역(0km에서 40km까지)에서의 부유물 농도는 7~11mg/l 범위로 거의 일정하였는데도 부유물 중 금속과 Al 비율은 상류로 부터 하류로 계속 감소하였고, 용존 Sr이 101~105 μg/ℓ의 범위

거의 일정하였는데 반하여 용존 금속(Ni, Mn, Cu)의 농도는 상류에서 하류로 감소하였다. 특히 용존 Mn은 상류에서  $62 \mu\text{g}/\ell$  였는데 약 40km 지점인 부여에서는  $10 \mu\text{g}/\ell$  수준으로의 급격한 감소를 보였다. 부유물 중 금속도 이 구역에서의 변화가 전체 변화의 상당한 부분을 차지한다(Fig. 7). 따라서 금속이 적은 염하구 물질(염하구 내에서 유기물 분해/용해로 만들어지거나 재부유 작용에 의한 조립질 물질)과 금속이 풍부한 하천 물질과의 혼합이외의 다른 과정이 이 연구지역 금속의 공간분포에 기여한다.

용존 금속과 입자상 금속 모두의 감소는 이들 금속의 농도가 작은 지류가 유입해서 혼합되거나, 화학적 환경 변화없이 용존 금속이 침전되고 수층에서 제거되어 퇴적되는 과정에 의해 이루어질 것이다. 먼저 이 연구에서 마암(S4) 하류의 지류 중 금속 자료는 없으나 본류에 영향을 줄 수 있는 큰 지류는 없고, 특히 용존 Sr의 농도가 거의 일정한 것으로 보아 지류에 의한 금속 감소의 가능성은 배제할 수 있다. 화학적 환경 변화없이 하천수에서 용존 금속이 침전되는 것은  $\text{Mn}^{2+}$  이온이 자체 촉매 작용 (autocatalytic reaction)에 의해  $\text{MnO}_2$ 로 산화되는 경우이다. 이 과정은 실험실 연구에서는 반응속도가 매우 느린 것으로 나타나나, 실제의 호수나 하천에서는 생물 작용과 밀접히 관계되어 산화 반응속도가 pH 6.5에서도 수 일 수준으로 매우 빠르게 나타난다(Ponter et al., 1992; references therein).

이 연구에서는 94년 2월 마암(S4)에서 하천수를 채취하여 실험실에서 시간에 따른 용존 및 입자상 Mn의 변화를 살펴보았다(Fig. 9). 용존 Mn은 채취한 즉시 여과하여 산을 첨가한 시료에서 약  $100 \mu\text{g}/\ell$  였는데 5일 후에는  $2 \mu\text{g}/\ell$  로 거의 대부분이 침전되었으며, 이는 부유물 중 Mn 함량( $1300 \mu\text{g}/\text{g}$ 에서  $8300 \mu\text{g}/\text{g}$ 으로)의 변화에 나타난

다. 물론 이 때 실험은 용존 Mn의 산화 반응에 중요한 인자인 온도를 조절하지 않았기 때문에 실제 자연 상태의 산화 반응속도를 반영하지 않을 수도 있지만, 용존과 입자상 모두의 상호적인 변화는 산화 반응에 의한 용존 Mn의 침전과 이에 따른 부유물 중 금속의 증가를 뚜렷이 나타낸다. 반응속도를 거리에 따른 용존 Mn 농도의 변화(Fig. 8)로 부터 계산해 볼 수 있다. 시료 채취시의 유량이  $78 \text{m}^3/\text{s}$  이었고, 하천 단면적이  $100 \text{m} \times 3 \text{m}$  정도 되므로 평균 유속은  $26 \text{cm}/\text{s}$  가 된다. 이 속도로 상류에서 부여까지 왔을 때 걸리는 시간은 42.8시간이고, 이 때 용존 Mn의 농도 변화는  $52 \mu\text{g}/\ell$  이므로 산화되어 제거되는 속도는  $1.2 (\mu\text{g}/\ell)/(\text{hr})$  가 된다. 실험실에서 시간에 따른 용존 Mn농도의 변화 속도는 처음 3일간 평균  $1.1 (\mu\text{g}/\ell)/(\text{hr})$  이므로 실제 변화와 거의 유사하였다. 따라서 용존 Mn의 농도가 하천 구역에서 감소하는 것은 용존 상태의  $\text{Mn}^{2+}$  이온이 입자상의  $\text{MnO}_2$ 로 산화되는 과정에 의해 설명될 수 있으며,  $\text{MnO}_2$ 는 다른 금속의 중요한 포집원(substrate)이 되므로(Horowitz, 1991) 이 산화 과정에 의해 다른 금속의 변화도 생각할 수 있다.

그러나 이 연구에서의 부유물 중 금속은 하류로 감소되므로 하천 구역 내에서의 퇴적에 의한 수층 내에서의 제거 작용이 함께 있어야 한다. 하천 구역에서는 세립물질이 퇴적되지 않으므로 이들 입자들은 고착 식물이나 조립질 입자들에 붙어 제거될 가능성이 있다. 이 부분은 앞으로 더 조사되어야 할 사항이다. 따라서 연구 지역에서 하천과 염하구 사이의 금속 감소는 용존  $\text{Mn}^{2+}$  이온이  $\text{MnO}_2$ 로 변화하는 산화 반응과 하천 구역에서의 퇴적 그리고 염하구에서 금속이 적어진 입자(염하구 내에서 유기물 분해/용해로 만들어지거나 재부유 작용에 의한 조립질 물질)와 하천 부유물과의 혼합 작용에 의해 이루어진다.

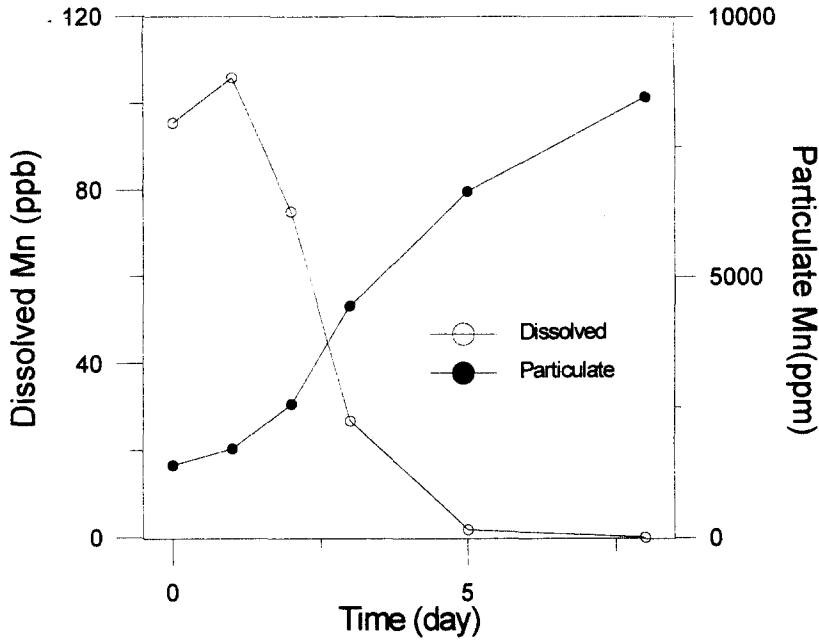


Fig. 9. Variations of dissolved and particulate Mn with filtration time.

염하구 내의 부유물 중 금속과 Al 함량 비율은 값의 차이가 적긴 하지만 염하구 입구에서 최소값을, 염하구 출구에서 최대값을 보이는데(Fig. 7) 이 현상은 Fe를 제외한 모든 금속에서 보인다. 그러나 이 시기의 시료에서 최대 염분이 17.3%이었으므로 금속의 최대값이 염하구 내부에 존재한다. 또한 염하구 내부에서의 금속의 최대값은 표층 퇴적물에서도 나타난다. 따라서 부유물에서 염하구 출구쪽으로 최대값이 보이는 것은 시료 채취시점에 따라 금속 함량이 최대인 위치가 변화하고 이는 조석에 의한 금속 함량의 시·공간적인 변화를 의미한다. 염하구 내에서 퇴적물 중 금속 함량이 변화하는 것은 금속이 풍부한 하천 기원 물질과 금속 함량이 적은 해양 기원 물질과의 혼합으로 설명될 수 있고(Salomons and Förstner, 1984; references therein), 이 지역의 부유물 움직임과도 밀접히 관계되어 공간적인 변화를 보이리라 생각된다.

## 요약 및 결론

금강 퇴적물 중 미량금속의 분포 특성을 살펴보기 위하여 표층퇴적물 및 부유물질을 채취하고 Al, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn와 Pb를 분석하였다. 또한 금속함량을 조절하는 요인을 살펴보기 위하여 입자 크기별 금속 함량, 화학적 부분 용해에 의한 금속 함량을 살펴보았다. 그리고 금속 함량의 공간적 분포 양상을 보기 위하여 부유물에 대해 공주에서 군산까지 거리에 따른 금속 함량의 변화를 살펴보았다. 자료가 제한적이지만 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금강 표층 퇴적물의 미량 금속 함량은 물리적 요인으로 평균 입도와 가장 잘 관계하며, 구성 성분에 따른 금속 함량의 변화를 살펴보면 Mn과 Pb이 탄산염 및 철·망간 산화물과 주로 관계하여 존재하고, Cr, Co, Ni 및 Zn는 70% 이상이 결정 격자 부

분으로 존재하며, Cu는 유기물 부분도 중요하였다. 결정 격자 이외의 부분이 차지하는 비율과 금속별 순서는 황해 퇴적물과 유사하였으나, 오염이 심한 유럽의 염하구에 비해서는 이 부분이 매우 작는데 이는 퇴적물의 주 구성 입도가 조립하고, 세립질 중광물에 의한 금속의 영향이 크기 때문이다.

2. 금강 퇴적물 중 Pb는 조립질 모래에서 상당한 함량(세립 퇴적물의 50%)으로 나타나는데, 이는 조립질 모래에 많이 포함된 정장석에 의한 영향이고, 세립질 모래에서 산화물과 금속 함량이 높은 것은 하상 퇴적물에 많은 흑운모에 의한 영향이다.

3. 평균 세일에 대한 금강 퇴적물 중 금속의 농축 인자는 Pb만 1~2사이의 값을 보이고 분석한 다른 금속들은 모두 1 이하였다. 중국 쪽의 하천 퇴적물과 비교하면 Mn과 Pb는 금강에서 농축 인자가 컸으나 다른 금속들은 중국쪽 하천에서 컸고 이러한 경향은 황해 퇴적물에서도 반영되었다.

4. 연구 지역에서 하천과 염하구 사이의 금속 감소는 용존  $Mn^{2+}$ 이온이  $MnO_2$ 로 변화하는 산화 반응과 하천 구역에서의 퇴적 그리고 염하구에서 금속이 적어진 입자(염하구 내에서 유기물 분해/용해로 만들어지거나 재부유 작용에 의한 조립질 물질)와 하천 부유물과의 혼합 작용에 의해 이루어진다.

## 사 사

본 연구는 교육부 학술진흥재단의 지원(BSRI 95-5409)에 의해 수행되었음.

## 참고문헌

나태경, 1993. 금강 및 금강 염하구에서 부유퇴적물의 이동과 미량금속원소들의 변화성. 서울대학교 이학석사학위논문.

신용일, 1996. 금강 수계 하천수의 주성분 원소 및 영양염 분포 특성에 대한 연구. 서울대학교 이학석사학위논문.

이창복, 정희수, 정갑식, 1992. 황해 남동해역 표층퇴적물 중 수종 금속원소의 분포 특성에 관한 연구. 한국해양학회지, 27: 55-65.

조영길, 이창복, 박용안, 김대철, 강효진, 1993. 황해 동부 대륙붕과 한반도 서해안 표층퇴적물의 지화학적 특성. 한국제4기학회지, 7: 69-92.

조영길, 이창복, 최만식, 1994. 남해 대륙붕 표층퇴적물 중 중금속 원소의 분포 특성. 한국해양학회지, 29(4): 338-356.

최만식, 이창복, 조영길, 1995. 금강 부유물 중 미량 금속의 함량과 이동. 한국해양학회지, 30(5): 371-381.

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.

Dalrymple, R.W., Y. Makina and Ba.A. Zaitlin, 1991. Temporal and spatial patterns of rhythmite deposition on mud flats in the macrotidal Cobequid Bay-Salmon River estuary, Bay of Fundy, Canada. In: Clastic tidal sedimentology, D.G. Smith, G.E. Reinson, B.A. Zaitlin and R.A. Rachmani(eds.). Canadian Society of Petroleum Geologists Memor 16, 137-160.

Förstner, U. and G.T.W. Wittmann, 1979. Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, New York, 486 pp.

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. and J. Zhang, 1990. Effect of particle size on transition metal concentrations in the Changjiang(Yangtze River) and the Huanghe(Yellow River), China. *Sci. Tot. Environ.*, 94: 187–207.
- 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.
- Jouanneau, J.M., H. Etcheber and C. Latouche, 1983. Impoverishment and decrease of metallic elements associated with suspended matter in the Gironde Estuary, In: Trace metals in sea water(eds), C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J. D. Bruton and E.D. Goldberg. Plenum Press 920pp.
- Kitano, Y. and R. Fusiyoshi, 1980. Selective chemical leaching of cadmium, copper, manganese and iron in marine sediments. *Geochem. J.*, 14:113–122.
- 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., 1992. The behaviour of dissolved iron and its variability in the Keum estuary, a macrotidal system on the western coast of Korea. *J.Oceanol. Soc. Korea*, 27: 101–111.
- 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.
- Martin, J.M. and M. Meybeck, 1979. Elemental mass–balance of material carried by world major rivers. *Mar. Chem.*, 9;173–206.
- Ponter, C., J. Ingri and K. Bostrom, 1992. Geochemistry of manganese in the Kalix River, northern Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56: 1485–1494.
- Salomons, W and U. F rstner, 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer–Verlag, Berlin, 349 pp.
- Schoer, J. and D. Eggersgluess, 1982. Chemical forms of heavy metals in sediments and suspended matter of Weser, Elbe and Ems rivers. In: Transport of carbon and minerals in major world rivers, edited by Degens E.T. *Mitt. Geol.–Palaont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE/UNEP Sonderband 52, 593–617
- 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.
- Xiangui, L., C. Zhen, Y. Shili, F. Ande, Z. Xiangjun, W. Linying, R.

- Dianyong and G. Shengquan, 1990. The sources and the geochemical characteristics of the heavy metals in the sediment of the Changjiang River and its adjacent coastal waters of 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.
- Zhang, J., 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 41: 631–658.
- Zhang, J., W.W. Huang and J.M. Martin, 1988. Trace metals Distribution in Huanghe (Yellow River) Estuarine sediments, *Est. Coast. Shelf Sci.*, 26, 499–516.
- Zhao, Y.Y., M.C. Yan, and R.H. Jiang, 1995. Abundance of chemical elements in continental shelf sediment of China. *Geo-Mar. Lett.*, 15:71–76.

Received : November 20, 1996

Accepted : December 20, 1996

Appendix Table 1. Major element contents in sediments of the Keum river

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	L.O.I.* (%)	Total (%)
B1	84.11	8.30	1.14	0.15	0.04	0.43	0.27	3.56	1.09	0.04	0.79	99.92
B2	74.47	12.87	2.41	0.39	0.04	0.92	0.76	3.87	1.99	0.07	2.08	99.87
B3	65.45	16.08	4.48	0.67	0.08	0.95	1.29	3.49	1.58	0.16	5.53	99.76
B4	81.49	9.91	1.17	0.17	0.03	0.53	0.31	3.81	1.51	0.04	0.98	99.95
B5	83.95	8.36	1.24	0.17	0.02	0.53	0.32	3.13	1.27	0.05	0.89	99.93
B6	64.52	15.77	5.19	0.80	0.13	1.04	1.60	2.91	1.64	0.17	6.18	99.95
B7	68.57	14.58	4.27	0.70	0.07	1.08	1.29	2.95	1.80	0.13	4.52	99.96
B8	68.60	14.43	4.60	0.65	0.07	1.14	1.46	3.23	1.92	0.12	3.64	99.86
B9	77.62	11.48	1.98	0.32	0.03	0.83	0.55	3.80	1.75	0.07	1.47	99.90
B10	69.01	13.93	4.00	0.63	0.08	1.07	1.23	3.11	1.96	0.12	4.76	99.90
B11	67.95	14.48	4.37	0.70	0.10	1.10	1.37	2.96	1.87	0.13	4.85	99.88
B12	65.91	15.32	4.78	0.77	0.12	1.03	1.51	2.93	1.78	0.13	5.65	99.93
B13	69.21	14.05	4.17	0.70	0.09	1.13	1.31	2.97	1.95	0.13	4.22	99.93
B14	60.66	17.11	5.85	0.85	0.16	0.90	1.82	2.90	1.42	0.16	7.86	99.69
B15	64.38	15.94	5.14	0.78	0.12	0.94	1.66	2.94	1.69	0.13	6.23	99.95
B16	61.00	17.00	5.78	0.83	0.15	0.83	1.89	2.91	1.64	0.15	7.63	99.80
B17	58.71	17.69	6.12	0.85	0.17	0.75	2.03	2.91	1.61	0.16	8.75	99.75
B18	67.05	14.69	4.56	0.68	0.09	0.97	1.50	3.10	2.07	0.11	5.16	99.98
B19	61.85	14.82	4.97	0.78	0.12	0.95	1.91	2.89	3.21	0.14	8.27	99.91
B20	65.72	14.03	4.53	0.78	0.11	1.01	1.66	2.88	2.83	0.12	6.25	99.92
B21	67.39	13.71	4.28	0.75	0.09	1.03	1.48	2.90	2.61	0.11	5.59	99.94

\* L.O.I. : Loss of ignition (900°C)

Appendix Table 2. Contents of trace metals in sediments of the Keum River

	Mean Size( $\phi$ )	POC (%)	Al (%)	Fe (%)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
B1	0.4	<0.1	4.39	0.80	8	222	2	4	2	19	18
B2	2.3	<0.1	6.81	1.69	33	236	5	11	8	56	24
B3	3.6	<0.1	8.51	3.14	77	494	11	22	22	95	27
B4	1.4	<0.1	5.25	0.82	17	158	3	6	3	24	21
B5	1.3	<0.1	4.43	0.87	16	113	2	4	3	19	18
B6	6.5	0.72	8.35	3.63	63	811	12	28	23	99	33
B7	4.7	0.33	7.72	2.99	77	450	11	19	19	79	25
B8	3.2	<0.1	7.64	3.22	38	396	12	19	15	78	22
B9	2.0	<0.1	6.08	1.39	21	210	5	8	5	39	21
B10	4.8	0.39	7.37	2.80	65	527	13	17	17	68	24
B11	5.2	0.57	7.67	3.06	68	604	13	20	20	73	29
B12	6.2	0.49	8.11	3.35	81	802	16	25	24	87	31
B13	5.1	0.43	7.44	2.92	62	568	13	20	18	71	27
B14	7.3	0.64	9.06	4.10	83	1032	15	31	31	105	36
B15	6.6	0.5	8.44	3.60	61	736	14	27	21	94	32
B16	7.2	0.6	9.00	4.04	71	915	15	30	27	105	35
B17	7.7	0.68	9.37	4.28	74	940	16	31	29	109	36
B18	5.4	0.49	7.78	3.19	52	604	12	21	17	79	27
B19	7.1	0.79	7.85	3.48	63	723	12	23	16	74	26
B20	6.4	0.67	7.43	3.17	48	634	10	22	14	70	26
B21	5.8	0.52	7.26	3.00	53	624	10	20	13	69	24



Appendix Table 3. Trace metal contents in suspended particulate matters.

	SPM (mg/l)	Al (%)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
S4	9	7.1	162	4834	32	101	193	59
S5	11	7.3	127	3705	28	86	174	55
S6	7	8.9	166	4889	37	76	192	71
S7	6	6.6	190	2384	38	46	127	39
S8	10	5.2	144	1289	28	27	90	27
S9	13	5.2	145	1231	30	27	88	29
S10	11	4.7	131	1539	28	29	85	28
S11	12	4.8	113	1234	26	27	83	29
S12	11	5.5	150	1598	31	35	97	32
S13	20	11.0	141	2422	49	43	150	59
S14	140	8.0	71	1110	29	26	109	37
S15	60	9.0	82	1308	31	27	108	40
S16	52	7.6	76	1219	28	25	99	38
S17	71	12.0	105	1617	41	35	139	53
S18	52	12.0	125	1779	51	40	166	60

Appendix Table 4. Concentrations of dissolved trace metals in riverwaters.

	Cr ( $\mu\text{g/l}$ )	Mn ( $\mu\text{g/l}$ )	Ni ( $\mu\text{g/l}$ )	Cu ( $\mu\text{g/l}$ )	Zn ( $\mu\text{g/l}$ )	Sr ( $\mu\text{g/l}$ )	Pb ( $\mu\text{g/l}$ )
S4	0.47	59.0	1.31	2.84	2.76	105	0.18
S5	0.46	66.6	1.14	2.63	2.60	105	0.11
S6	0.39	41.5	0.79	1.78	1.86	105	0.09
S7	0.36	13.7	0.45	1.70	1.48	106	0.10
S8	0.36	11.4	0.53	1.56	1.13	101	0.10
S9	3.41	11.1	1.62	1.85	1.88	102	0.11
S10	0.34	11.0	0.45	1.65	1.99	104	0.09
S11	0.32	9.7	0.51	1.51	2.26	103	0.13
S12	0.36	9.5	0.46	1.80	2.56	103	0.13
S13	0.36	16.7	0.54	1.63	1.43	100	0.11
S14	0.33	12.2	0.53	1.38	1.51	110	0.12
S15	0.34	3.7	0.58	1.54	1.39	101	0.12
S16	0.36	3.9	0.73	1.64	1.37	102	0.10
S17	0.37	4.6	0.62	1.59	2.67	103	0.14
S18	0.31	3.8	0.55	1.40	1.84	104	0.15