

한강수계분지내 하천수의 지구화학적 특성

The Geochemical Characteristics of the River Water in the Han River Drainage Basin

서혜영(Hye-Young Seo)* · 김규한(Kyu-Han Kim)*

요약 : 한강 수계 분지 내의 하천수(지표수)와 서울 지역 지하수의 화학적 특성 규명과 용존 이온종의 기원을 연구하기 위해 1996년 3월-4월 동안 하천수 시료 60개에 대하여, pH, TDS 등과 용존이온의 화학 분석을 실시하였다. 남한강과 북한강 하천수의 화학 성분은 주로 수계 분지 지역에 분포하는 암석에 의해 영향을 받고 있으며, 한강본류의 하천수는 인위적인 오염에 의한 영향이 크게 나타나고 있다. 즉, 남한강은 상류 지역에 분포하는 탄산염암, 탄광 및 금속 광산 폐수 등에서 용출된 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} 등이 현저하며 북한강은 화강암질암의 풍화 산물인 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 등의 이온종이 특징적이다. 한편 양수리에서 상기 2개 하천이 합류하여 서울 도심을 지나는 한강 본류는 SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- 등 생활 하수 오염의 영향이 현저하게 나타나고 있다. 한강 본류로 유입되는 서울 지역의 왕숙천, 탄천, 중랑천, 안양천의 4개의 지천은 NO_2^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Mn 등 인위적인 오염 현상이 크게 나타나고 있다. 한강 하천수의 화학 성분의 군집, 요인 및 회귀 분석 결과, 전체 자료 분산은 오염 인자에 의한 분산이 약 79%, 지질과의 물-암석 반응에 의한 분산이 약 7% 이다. 남한강과 북한강의 합류 지점에서의 Cl^- 에 대한 혼합 비율은 약 60:40이다. 1981년 분석 자료와 1996년 자료의 비교에서 암석 풍화에 의한 1차적 용존 성분인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 등은 변화가 적으나 Na^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 등 인위적 오염원의 성분은 크게 증가하는 경향이 있다.

Abstract : To investigate geochemical characteristics and the sources of the dissolved ion species in the river water in the Han river drainage basin, samples were collected at 60 sites from the Han river drainage basin. The data for pH, conductivity, TDS (total dissolved solid), temperature, and concentrations of dissolved ions were obtained as follows : (1) The geochemical characteristics of the surface water in the South and North Han river drainage basins are mainly controlled by bed rock geology in the drainage basin and in the main stream of the Han river considerably affected by anthropogenic pollution. The South Han river water samples have high concentrations of Ca^{2+} (ave. 15.42 ppm), Mg^{2+} (ave. 2.74 ppm), HCO_3^- (ave. 51.9 ppm), which evidently indicates that the bed rock geology in a limestone area mainly controls the surface water chemistry. The concentration of SO_4^{2-} is remarkably high (SHR10-2 : 129.9 ppm) because of acid mine drainage from the metal and coal mines in the upper reaches of the South Han river. (2) The South Han river and the North Han river join the Han river in the Yangsuri, Kyounggido and flow through Seoul metropolitan city. The mixing ratio is about 60:40 at the meeting point (sample number HR10). (3) The result of factor analysis suggests that the pollution factor accounts for about 79% and the bed rock type factor accounts for about 7% of the data variation. This means that the geochemical characteristics of the Han river water mainly controlled by anthropogenic pollution in the South Han river and main stream of the Han river drainage basin. (4) The chemical data for four tributaries such as the Wangsukcheon, the Tancheon, the Zungrangcheon, and the Anyangcheon show that the concentration of pollution elements such as NO_2^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and Mn are high due to municipal waste disposal.

서론

한강은 경기도, 강원도, 충청북도, 충청남도 4개도에 걸쳐 총 연장 5400 km를 흘러 180억톤의 담수를 매년 서해로 흘러 보내는 남한 최대의 강이다. 1960년대 이래 많은 개발 계획에 따라 수문학적으로 큰 변화 과정을 겪어 왔으며 도시화, 산업화와 더불어 유역의 인구가 급격히 증가하고 또 도시로 밀집됨과 동

시에 한강의 하천수는 인간 활동에 의한 오염이 증가되고 있다.

하상의 기반암은 지표수의 화학 특성에 영향을 주고 있다 (Gunn and Richardson, 1979; April and Newton, 1985; Cronan, 1985; Banens, 1987; Stauffer, 1990; Stauffer and Wittchen, 1991). 한강의 화학적 수질 연구는 홍사욱(1969), 홍사욱 등(1972), 홍사욱과 임중기(1971), 홍순우 등(1979), 변중구(1980), 이종우(1981), 손석기(1982), Mizutani *et al.* (1982), 이동수 등(1989), 유재영(1994) 등이 조사·보고한 바 있으나 유재영(1994) 외의 이들 연구는 주로 영양염류의 부화 정도, 유

*이화여자대학교 과학교육과(Department of Science Education, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea)

기물에 관한 오염도, 중금속 분포상과 관련된 수질 규명에 중점을 두고 있다.

본 연구의 목적은 한강 수계 분지 내의 하천수(지표수)의 지구화학적 수질 분석을 통하여 한강 하천수의 화학적 특성과 수질 오염의 특성을 규명하고자 한다. 또 서울 지역을 중심으로 한 한강 하천수와 지천의 하천수의 화학 분석을 실시하여 각 지천의 오염 특성을 연구함에 목적이 있다.

한강 수계분지의 지질

한강은 강원도 평창군 오대산에서 발원한 오대천과 송천이 북평 지역에서 합류하여 서남류하면서 평창강, 달천 등이 합류하는 남한강과, 휴전선 이북에 위치하고 있는 단발령에서 발원하여 소양강, 홍천강 등 크고 작은 지류들이 합류한 북한강으로 이루어진다.

연구 지역내의 한강 유역은 한강 본류, 북한강 및 남한강 유역의 3개의 중요한 유역으로 구분된다. 북한강 지역은 대체로 선캄브리아기의 변성암류와 화강암질 암석이 분포하고 있다. 계곡 지형은 구조선의 일반적인 발달 방향인 북북동-남남서 방향과 일치하게 발달하고 있어 직선의 유로를 나타내고 있다(김규한과 김완숙, 1994). 북한강 상류인 강원도 춘천 서쪽에는 선캄브리아시대의 편마암류들이 주로 분포하며 춘천 부근과 가평을 거쳐 양수리까지는 선캄브리아시대의 흑운모편마암, 호상편

마암, 안구상편마암, 화강편마암 등으로 구성된 편마암류 및 운모편암, 석영장석질편암, 규암, 대리암 등이 주로 분포하고 있다. 류라기 화강암의 분포 범위는 남한강 유역이 북한강 유역에 서보다 더 넓다(Figure 1).

남한강 상류와 평창강 일대 지역은 고생대의 석회암, 사암, 역암, 셰일 등으로 구성되어 있는 퇴적암층이 분포한다. 이러한 퇴적암 지역에서 유로는 주로 곡류의 형태로 발달하고 있다. 또한 이 지역은 탄질 셰일, 무연탄층 및 석회암 지층이 넓게 분포하고 있으며 태백산 광화대의 금속 광산이 비교적 많이 산재하고 있다(Figure 1).

남한강 중류 지역인 충주 동쪽에는 옥천층군의 천매암, 함역천매암, 석회암 등이 분포하며 충주에서부터 여주를 지나 이천 지역에서는 선캄브리아시대의 편마암류와 이들을 관입한 류라기의 화강암류가 분포하고 있다.

북한강과 남한강이 합류하는 양수리에서 김포까지는 선캄브리아시대의 편마암류와 이들을 관입한 중생대의 화강암류가 분포하고 있으며 이들을 모두 부정합으로 덮고 있는 제4기의 충적층이 분포하고 있다(홍승호 등, 1982).

수계분지의 특징 : 한강은 남한강과 북한강이 경기도 양수리에서 서로 합류되어 서울의 중앙을 흐르며 유역 면적이 26018 km²(북한 제외), 총 유로 연장이 5417 km이다(한국수자원공사, 1993).

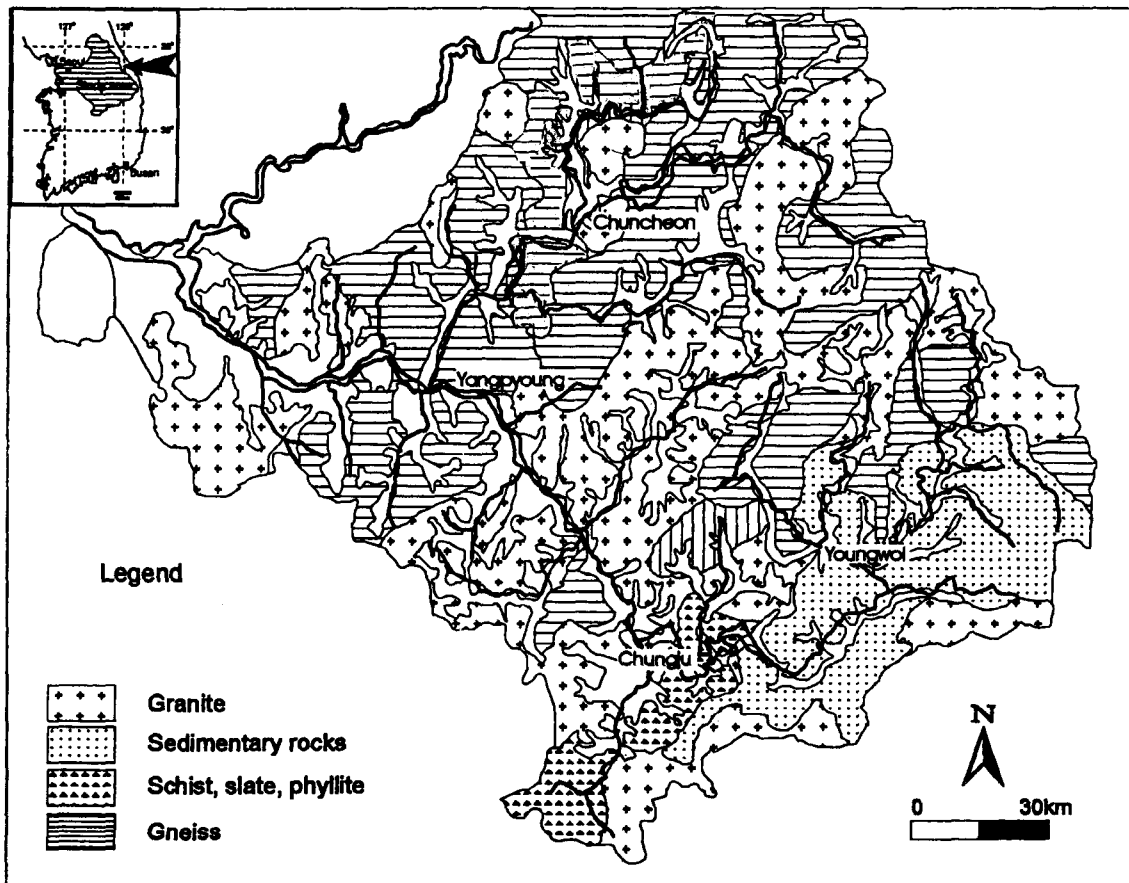


Figure 1. Geologic map of the Han river drainage basin (Geological and Mineral Institute of Korea, 1973).

Table 1. Hydrologic characteristics of major streams in the Han river drainage basin (Office of Environment, 1983; Kim and Kim, 1994).

Name of stream	Lithology	Drainage basin area (km ²)	Length of main stream (km)	Drainage density ($\frac{\text{Total length of stream}}{\text{Basin area}}$)
Main Han river (HR)	Precambrian metamorphic rocks Mesozoic granites Quaternary alluvium	3000	80	-
North Han river (NHR)	Precambrian metamorphic rocks Jurassic and Cretaceous granites	11200	320	0.36
South Han river (SHR)	Paleozoic sedimentary rocks Jurassic and Cretaceous granites Ogcheon group	14000	400	0.31

한강 수계 분지의 특징을 유역별로 나타내면 Table 1과 같다. 김규한과 김완숙(1994)에 의하면 남한 전체의 평균 수계 밀도는 0.37이며, 북한강(0.36)과 남한강(0.31) 분지의 수계 밀도는 평균 수계 밀도보다 낮은 값을 나타내고 있다. 수계의 밀도 차이를 가져오는 여러 원인 중 중요한 요인은 기반암의 특성이다. 한강유역의 기반암은 편마암류와 화강암류지역에 저밀도의 수계가 형성되어 있다. 선캄브리아 변성암 지대와 경상계 퇴적암 지역에서 고밀도의 수계가 발달하고 있으며, 저밀도 수계는 주로 옥천대의 고생대 퇴적암 지역, 화강암류의 암석 분포 지역에

서 발달하고 있다(김규한과 김완숙, 1994).

시료채취 및 분석방법

시료 채취

한강 하천수의 수문 지구화학적 특성을 규명하기 위해 1996년 3월~4월동안 남한강, 북한강, 한강 본류의 60개 지점에서 각각 1개씩 시료를 채수하였다(Figure 2). 특히 서울 도심지를 흐르는 한강 본류 유역에서는 탄천, 중랑천, 왕숙천, 안양천의

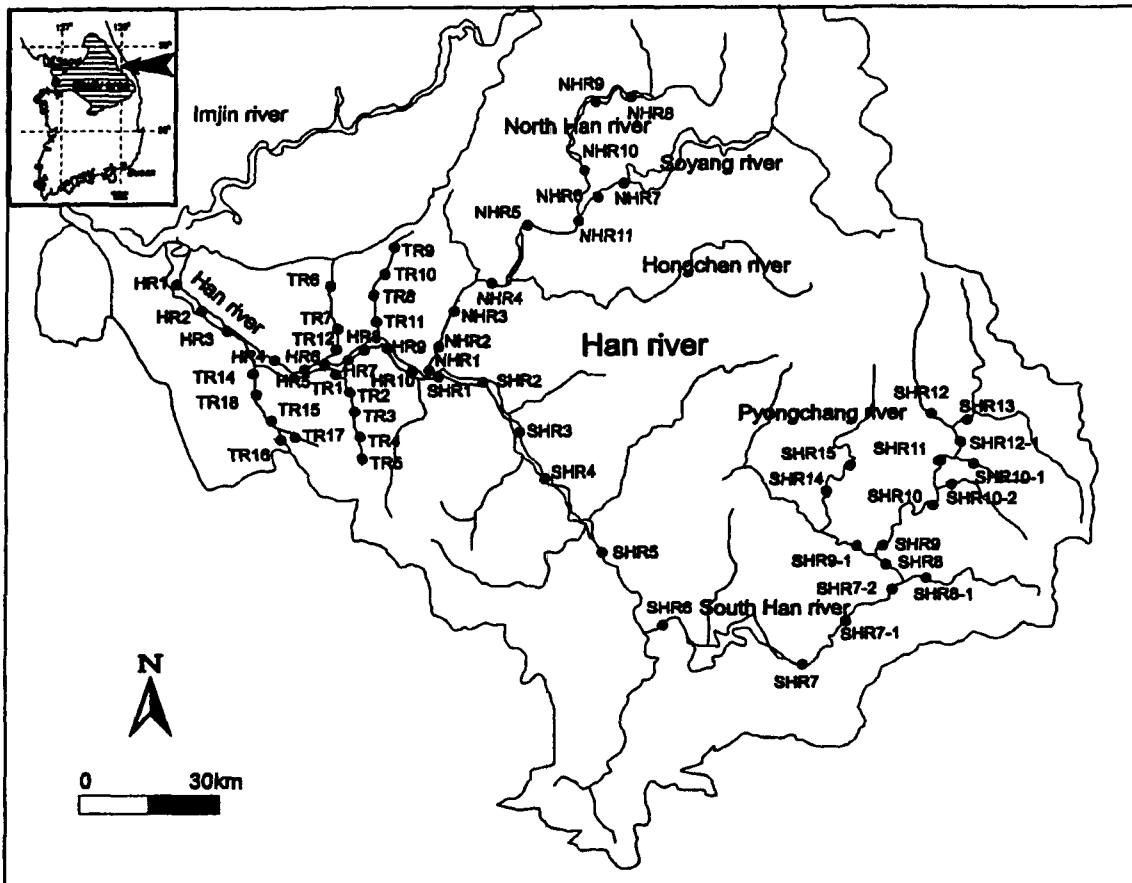


Figure 2. Sampling location map for surface waters in the Han river drainage basin.

4개 지류에서 17개 지점을 포함하여 총 27개 지점에서 27개의 시료를 채수하였다. 본 연구에서는 한강 본류로 유입되는 지천 중에 유역 면적 250 km² 이상, 유로 연장 30 km 이상되는 지천만 연구 대상에 포함시켰으며, 북한강으로 합류되는 소양강, 남한강으로 합류되는 평창강에서도 시료를 채수하였다(Figure 2).

이들 시료의 채수 위치는 과거의 화학 분석 자료와 비교하기 위하여 Nakai *et al.*(1981)의 채수 지점을 포함시켜 선정하였다. 시료 채수 시기를 위와 같이 건기에 실시하여 강수로 인한 희석 효과를 배제하였다.

분석 방법

지표수는 수소 이온 농도(pH), 산화-환원 전위(Eh), 온도 및 전기전도도 (conductivity) 등의 물리적 특성을 현장에서 채수 즉시 pH/Ion meter(Orion 290A)와 Conductivity/TDS meter(Orion model 135)를 이용하여 측정하였다.

채수한 시료는 4°C 냉장 보관하였다. 알칼리도 측정 시료를 제외한 모든 시료는 수동 펌프를 이용하여 pore size 0.45 μm cellulose membrane filter에 통과시켜 부유 물질을 제거하였다. 양이온 분석용 시료에는 질산을 가해 pH를 3 이하로 조정하여 시료 용기 벽면에 양이온 흡착을 방지하였으며 양이온 중 Al, B, Ni, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Pb, Si, Sr, Ba, Zn, Co는 서울대학교 기기 및 재료시험실의 ICP-AES(Shimadzu ICPQ-1000)로, Na, K는 Atomic Absorption Spectrometer(Perkin Elmer M3100)로 분석하였다.

음이온 중 F, Cl, NO₂, Br, NO₃, PO₄, SO₄는 이화여자대학교 과학교육과의 Ion Chromatography(Dionex 100)로, HCO₃와 CO₃는 페놀프탈레인 용액과 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합 용액을 이용한 적정법으로 alkalinity를 구한 후 계산(Stednick, 1991; Greenberg *et al.*, 1992)에 의하여 얻었다.

분석자료에서 계산된 양이온과 음이온의 charge balance (Greenberg *et al.*, 1992)는 최대 11%이다.

총양이온 당량값과 총음이온 당량값 간의 상관 계수는 0.98로 분석 오차가 적고 분석에서 제외된 이온의 농도가 무시할 정도로 작기 때문에 분석에 포함된 이온만으로도 충분히 화학적 특성을 설명할 수 있었다.

측정 및 분석 결과

물리적 특성

한강 하천수(지표수)의 측정 온도는 4.9~14.8°C의 범위이며, pH는 7.24~9.36이다(Table 2). 1980~1982년도 측정 pH 값(변종구, 1980; 이종우, 1981; 경춘호, 1981; 손석기, 1982)과 비교하여 보면 시간의 경과에 따라 pH값이 전체적으로 약간 상승하는 경향을 나타내고 있다(Table 3). 이것은 시료 채취 시기와 채수 위치 등에서 비롯될 수 있는 변화때문인 것으로 생각할 수 있지만, 그 동안 증가되었을 오염에 의한 영향도 완전히 배제할 수는 없다. Eh는 최저 -12.2 mV에서 최고 245.3 mV의 범위를 나타내고 있다(Table 2).

pH-Eh 관계(Figure 3)에서 볼 때 대부분의 지표수 시료들은 일반적인 자연수의 범위 내에 포함된다. 일부 남한강 시료(시료

Table 2. The physical properties of water samples in the Han river drainage basin

	pH	Eh (mV)	T (°C)	Conductivity (μS/cm)	TDS (mg/L)	TZ (meq/L)	TZ' (meq/L)	C.B. (%)
HR1	7.44	219.9	6.5	6620	2946	43.288	59.496	7.88
HR2	7.54	172.8	6.5	380	219	3.180	2.522	5.77
HR3	7.51	217.8	6.7	307	191	2.706	2.253	4.58
HR4	7.61	217.9	5.9	260	174	2.385	2.092	3.27
HR6	7.24	133.7	9.6	582	373	5.580	3.841	9.23
HR7	7.98	233.6	5.4	165	114	1.564	1.397	2.82
HR8	8.37	227.4	5.8	178	120	1.669	1.485	2.92
HR9	7.30	199.6	6.6	231	147	2.052	1.771	3.68
HR10	8.88	217.6	6.0	181	120	1.639	1.564	1.18
TR1	8.79	204.4	5.6	178	125	1.735	1.552	2.78
TR2	7.33	48.6	11.6	593	363	5.374	3.957	7.59
TR3	7.37	47.7	11.9	580	336	4.899	3.871	5.86
TR4	7.37	46.7	12.5	502	324	4.711	3.770	5.55
TR5	7.32	96.5	11.1	478	316	4.575	3.582	6.09
TR6	7.80	109.1	7.2	286	218	2.965	2.771	1.69
TR7	7.58	183.7	4.9	327	255	3.642	3.140	3.70
TR8	7.69	150.4	7.7	911	593	8.531	7.496	3.23
TR9	8.72	144.1	7.7	274	240	3.500	2.231	11.07
TR10	7.59	146.8	6.1	248	157	2.166	2.034	1.57
TR11	7.46	147.8	6.9	276	182	2.537	2.170	3.90
TR12	7.84	131.3	7.3	411	286	4.122	3.374	4.99
TR13	7.48	126.1	10.1	592	370	5.388	3.916	7.91
TR14	7.30	48.6	7.3	926	589	9.100	6.483	8.40
TR15	7.41	59.5	10.4	856	543	8.244	6.665	5.30
TR16	7.52	-12.2	9.8	1312	841	13.310	10.498	5.91
TR17	7.82	103.7	8.7	430	278	4.186	3.399	5.19
TR18	7.46	81.2	9.3	719	453	6.874	4.658	9.61
NHR1	8.02	209.3	6.9	88	66	0.909	0.718	5.86
NHR2	8.01	209.1	6.9	83	63	0.859	0.683	5.70
NHR3	8.16	215.8	7.4	80	64	0.908	0.661	7.90
NHR4	8.10	205.9	6.6	78	61	0.841	0.652	6.36
NHR5	8.72	181.5	8.8	93	72	0.981	0.784	5.60
NHR6	7.52	207.6	9.6	71	54	0.727	0.582	5.56
NHR7	7.47	204.0	8.3	60	47	0.643	0.476	7.47
NHR8	7.59	200.5	6.1	113	93	1.241	1.024	4.81
NHR9	7.63	214.1	8.0	114	91	1.200	1.012	4.25
NHR10	7.99	197.2	8.7	109	88	1.183	0.963	5.14
NHR11	8.60	180.4	9.7	83	63	0.855	0.692	5.28
SHR1	8.51	154.1	9.8	217	161	2.226	1.939	3.44
SHR2	7.94	206.9	11.2	209	156	2.185	1.819	4.58
SHR3	8.25	179.7	9.8	200	150	2.110	1.696	5.45
SHR4	7.96	179.2	8.5	217	165	2.332	1.870	5.50
SHR5	9.36	164.1	13.2	107	76	1.050	0.844	5.43
SHR6	9.14	158.4	8.6	203	158	2.107	1.897	2.62
SHR7	8.37	171.1	11.8	214	172	2.319	2.001	3.68
SHR7-1	8.51	152.8	13.3	211	170	2.287	1.982	3.57
SHR7-2	8.48	159.3	13.8	212	172	2.330	1.996	3.87
SHR8	8.57	182.4	13.8	216	175	2.352	2.041	3.54
SHR8-1	8.71	183.8	13.5	189	144	1.969	1.695	3.73
SHR9	8.74	192.5	14.7	244	205	2.813	2.334	4.66
SHR9-1	8.52	232.5	14.8	175	140	1.881	1.571	4.50
SHR10	8.70	240.3	14.8	290	230	3.212	2.692	4.41
SHR10-1	8.40	187.1	13.3	309	271	3.489	3.138	2.65
SHR10-2	7.87	191.7	13.3	393	275	3.964	3.615	2.30
SHR11	9.27	151.6	13.2	187	133	1.802	1.451	5.40
SHR12	9.12	171.7	9.7	79	62	0.842	0.623	7.46
SHR12-1	8.86	184.6	10.9	130	102	1.383	1.124	5.16
SHR13	8.61	163.5	10.9	163	128	1.746	1.413	5.27
SHR14	8.71	245.3	11.2	142	114	1.527	1.238	5.23
SHR15	8.52	197.4	12.3	132	105	1.393	1.162	4.53

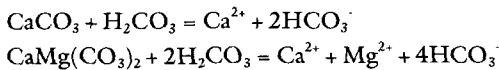
Table 3. The pH values of river water in the Han river drainage basin

Stream basin	pH (average)	
	past (1980-1982)	recent (1996)
Han river basin (HR)	7.67(1980, 1981)	7.87
Tributary (TR)-Anyangchon	7.26(1982)	7.59
North Han river (NHR) -Gapyong, Chungpyong	7.61(1980, 1981)	8.08
South Han river (SHR) -Yangpyong, Yeojoo	7.62(1981)	7.90

Data(1980-1982)after Byeon(1980), Lee(1981), Kyeong(1981) and Son(1982)

번호 SHR5, SHR6, SHR11, SHR12)가 자연수의 범위를 벗어나는 높은 pH값을 나타낸다. 그 원인은 세 가지로 생각해 볼 수 있다.

첫째, 남한강 상류와 평창강 일대 지역에 고생대의 석회암이 광범위하게 분포하고 있는 점으로 보아 방해석(calcite)이나 돌로마이트(dolomite)의 용해 때문으로 가정할 수 있다.



실제로 SHR6과 SHR11 시료에서는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 HCO_3^- 의 함량이 높게 나타나고 있다(Table 4).

둘째, SHR5와 SHR12 시료에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 함량은 낮고 SiO_2 의 함량이 높은 것을 볼 때, 규산염 광물의 용해에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

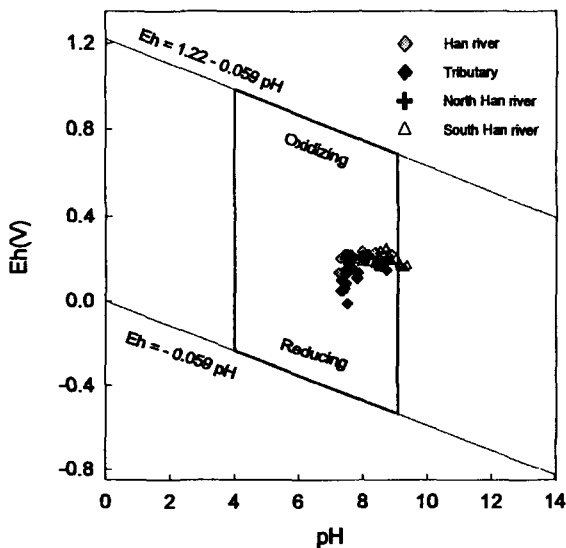
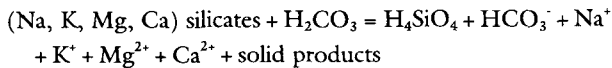


Figure 3. pH-Eh relationships of the river water samples in the Han river drainage basin. The solid line represents the limits of pH and Eh in the surface environment.

셋째, 박창용(1993)에 의해 보고된 바와 같이 석탄 및 시멘트 공장의 배수와 인간 활동에서 오는 생활 폐수 등, 환경 오염의 결과가 반영되어 pH 값이 높아질 수 있다.

전기전도도는 북한강 하천수(60~114 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 남한강(78.8~393 $\mu\text{S}/\text{cm}$)보다 낮게 측정되었다. 한편, 안양천(430~1312 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 중랑천(327~911 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 등에서는 그 값이 높게 나타났다(Table 2).

연구 지역의 시료 전체에 대한 TDS vs. Conductivity의 평균 값은 그 비가 0.7이나 한강 본류(시료 번호 HR1) 시료의 경우에는 특징적으로 그 비가 0.44로 낮다.

화학적 특성

한강 하천수의 용존이온의 분석결과를 Table 4와 같다. 한강 본류에서는 양이온의 함량비가 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{SiO}_2$ 의 순으로 나타나며 음이온의 경우 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 순으로 존재한다. 한강 본류로 유입되는 지천의 경우 양이온은 Ca^{2+} 보다 Na^+ 성분의 함량이 높게 나타나며 $\text{K}^+ \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 순으로 비가 감소한다. 음이온 중에서도 Cl^- 의 함량비가 다소 높아 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$ 순으로 나타난다.

남한강 지역에서는 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{Al}^{3+} \approx \text{K}^+)$ 순으로 양이온이 존재하며 음이온은 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$ 순으로, Ca^{2+} , HCO_3^- 이온의 함량비가 다른 것에 비해 많다. 이는 지표수가 석회암 지역을 통과하므로 이 지역 암석과 자연적인 반응 때문인 것으로 추정된다.

북한강에서 양이온은 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ 순으로, 음이온의 경우는 $\text{HCO}_3^- \rightarrow (\text{SO}_4^{2-} \approx \text{NO}_3^-) \rightarrow \text{Cl}^-$ 의 순으로 나타나 남한강과는 다른 양상을 보인다.

Figure 4는 이들 시료들에 대해 주요 양이온과 음이온의 농도를 당량으로 환산하여 Piper's diagram에 도시한 것이다. 남한강의 하천수 시료들은 양이온 영역에서 Ca^{2+} 가 주된 유형으로 구분되며 음이온 영역에서는 HCO_3^- 가 우세한 $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}$ 유형으로 나타난다. 북한강의 하천수 시료들은 뚜렷한 $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ 유형으로 구분되는데 양이온 영역에서 남한강의 시료들보다 알칼리 금속 이온($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)이 다소 풍부하다.

한강 본류로 유입되는 지천에서는 Ca^{2+} 보다 Na^+ 가 우세하게 나타나며($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)의 함량이 높다. 그러나 음이온에서는 뚜렷한 유형을 구분할 수 없는 영역에 분포하고 있다. 특히 양이온 영역에서는 한강 하류로 갈수록($\text{Na}^+ + \text{K}^+$)가 부화되고 있다. Cl^- 역시 한강본류에서 하류로 갈수록 급증하고 있다. 이는 지표수가 하류로 진행될수록 인간 활동에 의한 인위적 오염 인자의 영향이 점차 커지는 것으로 생각할 수 있다. 또 다른 가능성은 하류로 갈수록 하천수의 운반률이 높아지므로, 토양 침식과 활발한 풍화 작용때문으로 생각할 수 있다.

한편 음이온 영역에서도(남한강, 북한강)→한강 본류로 이동하면서 전체적으로 $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ 가 부화되고 있으며 서울 지역의 지천에서도 이들의 함량이 높다. 이들을 종합해 보면 지표수와 암석·토양 간의 반응보다는 오염에 의한 화학 조성의 변화임을 알 수 있다.

한강 본류의 경우는 시료 HR1에 대해서 아주 특징적으로

Table 4. The chemical constituents of water samples in the Han river drainage basin

mg/L	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	HCO ₃	Al	Ca	K	Mg	Na	SiO ₂	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
HR1	4.07	1255	nd	14.5	6.16	nd	272.71	104.92	3.78	58.79	67	117	1040	2.51	0.33	0.01	nd	0.22	nd	0.02	0.04	0.12	0.01	0.05	0.52	0.02	
HR2	0.23	29.44	0.64	nd	6.54	nd	31.63	95.16	1.74	2.140	4.87	4.32	22.39	1.41	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.06	nd
HR3	0.25	22.64	0.55	nd	6.62	nd	27.66	82.96	1.64	19.87	5.94	3.97	17.99	1.77	0.01	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.06	nd
HR4	0.26	17.74	0.46	nd	7.01	nd	24.41	75.64	1.55	218.75	9.03	3.74	14.19	1.46	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.05	nd
HR6	0.17	58.28	0.27	0.22	nd	3.13	41.30	180.56	2.07	26.65	11.07	4.88	41.99	5.36	0.01	nd	nd	nd	nd	0.02	0.00	0.08	nd	nd	nd	0.08	nd
HR7	0.24	8.71	0.47	nd	8.23	nd	17.41	48.80	1.29	15.52	2.15	3.15	7.09	1.01	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.04	nd
HR8	0.27	11.81	0.46	nd	8.31	nd	18.13	48.80	1.32	15.89	2.40	3.23	8.39	1.21	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.04	nd
HR9	0.26	12.74	0.43	nd	18.62	nd	23.54	53.68	1.66	19.92	2.45	4.35	8.19	1.40	0.01	0.01	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	0.07	nd
HR10	0.30	9.83	0.39	nd	8.27	nd	19.42	48.80	1.45	17.66	2.33	3.56	7.59	0.39	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.05	nd
TR1	0.38	10.19	0.36	nd	8.18	nd	19.60	53.68	1.45	17.43	2.43	3.53	7.59	0.84	0.01	0.01	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.05	nd
TR2	0.13	65.30	0.61	0.24	2.98	1.15	31.95	168.36	2.14	28.22	12.57	5.61	40.59	6.77	0.02	0.00	nd	nd	nd	0.00	0.00	0.05	0.05	nd	nd	0.08	nd
TR3	0.33	59.87	nd	nd	6.01	nd	33.41	146.40	2.26	29.16	10.97	5.34	38.99	6.91	0.05	0.01	nd	0.00	nd	nd	0.00	0.00	0.02	nd	nd	0.09	nd
TR4	nd	57.82	1.26	nd	9.07	nd	35.87	131.76	2.17	27.90	10.77	5.31	38.29	6.66	0.08	0.00	nd	0.01	nd	nd	0.00	nd	0.00	nd	0.00	0.09	nd
TR5	0.20	49.28	1.78	nd	12.31	1.30	31.53	136.64	2.09	27.50	10.47	4.99	35.19	6.26	0.07	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.08	nd
TR6	0.33	24.01	0.42	nd	10.41	nd	35.21	82.96	1.96	25.44	6.71	4.34	21.19	6.93	0.00	0.01	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	0.09	nd
TR7	0.32	44.99	0.60	0.24	21.96	nd	33.93	78.08	2.06	26.74	7.11	5.31	27.29	11.87	0.01	0.02	nd	0.00	nd	0.02	0.00	0.21	nd	0.01	0.01	0.13	nd
TR8	0.00	84.58	1.26	0.32	13.24	1.52	156.20	158.60	2.40	31.40	15.77	4.98	117.59	9.54	0.02	0.01	nd	nd	nd	nd	0.01	0.00	0.18	nd	nd	0.11	nd
TR9	0.23	25.04	0.64	nd	20.43	nd	21.05	122.00	1.72	20.62	6.37	4.33	15.69	4.36	0.00	0.01	nd	nd	nd	nd	0.03	0.00	0.02	nd	nd	0.11	nd
TR10	0.30	22.61	0.48	0.09	12.62	nd	20.06	53.68	1.64	20.04	5.40	4.08	12.89	6.44	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	0.11	nd
TR11	0.22	23.41	0.46	nd	14.96	nd	19.91	73.20	1.66	20.16	5.77	4.27	15.29	6.26	0.00	0.01	nd	nd	nd	nd	0.04	0.00	0.07	nd	nd	0.11	nd
TR12	0.26	36.08	1.03	0.16	20.23	0.48	57.89	92.72	2.28	29.72	8.27	5.46	28.29	6.73	0.02	0.02	nd	nd	nd	nd	0.01	0.00	0.04	0.03	nd	0.13	nd
TR13	nd	52.86	nd	nd	2.37	nd	41.24	183.00	2.09	26.92	10.27	5.08	43.49	5.77	0.02	nd	nd	0.01	nd	0.01	0.01	nd	0.01	nd	0.01	0.08	nd
TR14	nd	120.32	0.28	0.97	nd	1.42	102.02	214.72	2.97	39.61	10.27	6.01	86.19	8.04	0.05	0.00	nd	0.00	nd	0.42	0.00	0.17	nd	nd	nd	0.09	nd
TR15	nd	125.48	nd	0.34	nd	0.56	92.37	168.36	3.22	42.86	15.57	5.23	84.99	7.46	0.07	0.02	nd	nd	nd	nd	0.22	0.00	0.16	nd	nd	0.11	nd
TR16	0.02	229.37	0.44	0.34	nd	1.26	175.16	192.76	4.01	56.73	18.44	6.46	153.99	7.53	0.12	0.01	nd	0.00	nd	0.14	0.00	0.20	nd	nd	0.00	0.12	nd
TR17	0.29	59.93	0.59	0.20	8.62	nd	34.89	97.60	2.23	28.60	3.65	4.86	33.99	5.44	0.00	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	0.00	0.10	nd
TR18	0.54	82.20	nd	0.54	nd	3.16	45.20	212.28	2.43	32.27	12.77	5.21	52.69	6.25	0.04	0.00	nd	nd	nd	0.12	0.00	0.09	nd	nd	0.00	0.08	nd
NHR1	0.28	4.39	0.34	nd	6.19	nd	6.92	31.72	0.63	7.80	1.43	1.74	3.44	1.71	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	0.00	0.02	nd
NHR2	nd	3.64	nd	nd	6.41	nd	6.37	31.72	0.59	7.41	1.38	1.57	3.42	1.72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	0.02	nd
NHR3	0.40	4.72	nd	nd	6.77	nd	6.03	31.72	0.57	7.09	1.40	1.48	3.42	1.71	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	0.02	nd
NHR4	0.36	4.24	nd	nd	6.45	nd	5.71	29.28	0.57	6.97	1.32	1.57	3.23	1.97	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd
NHR5	0.27	4.13	0.34	nd	6.07	nd	6.98	36.60	0.70	8.71	1.36	2.04	3.37	2.73	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.02	nd
NHR6	0.34	3.35	nd	nd	6.00	nd	5.68	24.40	0.52	6.31	1.19	1.38	2.82	3.66	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd
NHR7	0.42	2.85	nd	nd	5.54	nd	4.38	21.96	0.41	5.07	1.09	1.12	2.37	3.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.01	nd
NHR8	0.55	3.56	nd	nd	4.62	nd	7.58	53.69	1.01	1.218	1.18	3.09	3.02	4.59	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02	nd
NHR9	0.27	3.34	nd	nd	4.74	nd	8.40	51.24	0.99	12.00	1.18	3.04	3.04	4.92	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.02	nd

Table 4. Continued

mg/L	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	HCO ₃	Al	Ca	K	Mg	Na	SiO ₂	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
NHR10	0.30	3.30	nd	nd	4.34	nd	7.90	51.24	0.94	11.41	1.12	2.87	2.95	4.00	nd	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.02	nd
NHR11	0.26	3.56	nd	nd	5.66	nd	6.21	31.72	0.62	7.65	1.26	1.73	3.11	3.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.02	nd
SHR1	0.11	14.81	nd	nd	10.15	nd	22.99	70.76	1.73	21.06	3.08	4.19	10.69	3.12	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.07	nd
SHR2	0.20	15.39	nd	nd	10.96	nd	21.33	68.32	1.70	19.79	3.46	4.01	9.49	3.72	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	0.03	0.00	nd	nd	nd	0.06	nd
SHR3	0.50	13.76	0.19	nd	10.94	nd	18.99	68.32	1.59	19.32	2.70	3.93	7.79	3.71	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd
SHR4	0.52	15.47	0.24	nd	11.28	nd	21.21	75.64	1.72	21.05	3.29	3.97	9.39	3.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd
SHR5	0.33	8.28	0.35	nd	10.47	nd	10.66	24.40	0.79	9.38	1.56	1.47	4.94	7.78	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.05	nd
SHR6	0.79	5.42	nd	nd	10.58	nd	18.36	82.96	1.98	25.79	3.50	4.56	3.34	0.69	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd
SHR7	0.30	5.27	nd	nd	9.66	nd	21.11	95.16	2.24	28.62	1.12	5.20	2.68	1.44	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.09	nd
SHR7-1	0.32	4.96	nd	nd	9.16	nd	22.22	92.72	2.23	28.37	1.11	5.16	2.59	1.43	0.01	0.01	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.09	nd
SHR7-2	0.31	4.96	nd	nd	8.97	nd	22.56	95.16	2.23	28.55	1.11	5.20	2.63	1.39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.09	nd
SHR8	0.30	5.11	nd	nd	9.08	nd	21.44	97.60	2.28	29.11	1.08	5.45	2.59	1.34	0.00	0.01	nd	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.10	nd
SHR8-1	0.47	2.71	nd	nd	5.32	nd	35.64	63.44	1.97	24.94	1.22	3.57	2.89	3.59	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.05	nd
SHR9	0.30	6.03	nd	nd	8.72	nd	33.00	109.80	2.63	33.42	1.13	6.19	2.94	1.02	nd	nd	nd	nd	0.00	nd	0.01	0.00	nd	nd	nd	0.15	nd
SHR9-1	0.32	5.43	nd	nd	10.75	nd	8.56	82.96	1.72	20.69	1.04	4.82	2.65	1.82	0.00	0.00	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.04	nd
SHR10	0.27	5.15	nd	nd	8.82	nd	61.04	100.04	3.12	39.70	1.15	6.85	2.70	1.74	nd	0.01	nd	nd	0.00	nd	nd	0.00	0.01	nd	nd	0.20	nd
SHR10-1	nd	4.67	nd	nd	11.45	nd	10.23	180.56	3.66	50.08	0.90	6.71	1.47	2.08	nd	0.00	nd	nd	0.00	nd	nd	0.00	nd	nd	nd	0.05	nd
SHR10-2	0.01	6.51	nd	nd	9.53	nd	129.98	56.12	3.73	50.83	2.05	10.39	3.95	3.35	nd	0.02	nd	nd	0.01	nd	nd	0.01	0.27	0.27	nd	0.38	nd
SHR11	0.27	5.06	nd	nd	8.26	nd	11.25	77.96	1.73	20.85	0.87	3.47	2.37	1.72	nd	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.05	nd
SHR12	0.29	4.21	nd	nd	7.79	nd	4.91	29.28	0.69	8.29	0.66	1.12	2.31	4.21	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	nd
SHR12-1	0.30	4.34	nd	nd	7.32	nd	9.94	56.12	1.32	15.66	0.85	2.71	2.25	3.18	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.06	nd
SHR13	0.26	4.02	nd	nd	6.58	nd	13.10	75.64	1.62	19.49	0.90	3.97	2.07	1.54	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	nd
SHR14	0.31	4.73	nd	nd	10.50	nd	6.16	65.88	1.47	17.81	0.98	2.69	2.37	1.61	nd	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	nd
SHR15	0.24	4.56	nd	nd	11.24	nd	5.33	58.56	1.37	16.59	0.87	2.56	2.32	3.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.03	nd

* nd : not determined

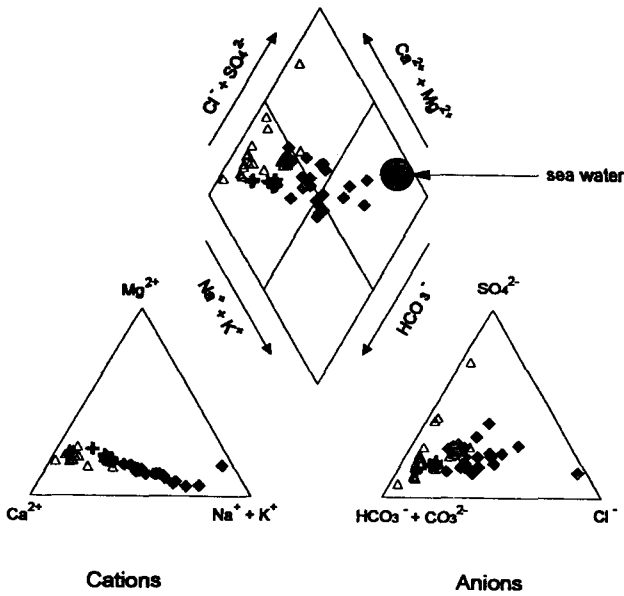


Figure 4. Piper diagram showing the chemical compositions of the surface waters from the Han river drainage basin.

Na⁺-Cl⁻ 영역에 도시되는데 이 영역은 해수이다. HRI 시료는 한강 하류 서해안의 강화만에 가까운 파주군 교하면 산남리에서 채수된 것인데 계산된 TDS가 2946 ppm으로 다른 시료들(47~841 ppm)에 비해 현저히 높다. 이는 인천만의 조석간만에 따른 해수의 혼입 때문으로 해석된다.

하천수의 주요 용존 이온의 기원

하천수에서 분석되는 무기 이온들은 암석의 풍화에서 비롯되는 산물일 수도 있고 대기로부터 유입, 또는 인간 활동의 결과로서 생성되어 지표수의 원소 분배로 변화되어진 것일 수 있다(Berner and Berner, 1987). 만약 무기염류나 탄산염 광물의 용해, 풍화 작용 등에 의해 하천수(지표수)의 주요 이온 성분이 결정된다면 양이온과 음이온 사이에는 비례적 상관 관계를 기대할 수 있을 것이다. 한편 대기로부터 유입되는 강우가 지표수 화학종의 주요 요인이 된다면 이온들의 농도비가 해수 또는 해양성 에어로졸(marine aerosol)과 유사하게 나타날 것이다(Stallard and Edmond, 1983; Sarin *et al.*, 1989; Zang *et al.*, 1995).

연구 지역 시료들의 지구화학적 특성의 원인을 규명하기 위하여 Cl⁻에 대한 Na⁺, K⁺의 당량비를 해양성 에어로졸과 비교하여 보았다(Figure 5). 조사 지역의 Na⁺ vs. Cl⁻ 평균 당량비는 1.21로서 해양성 에어로졸의 Na⁺ vs. Cl⁻의 당량비 0.85보다 다소 높게 나타난다. 또한 K⁺ vs. Cl⁻의 평균 당량비도 0.18로 해양성 에어로졸의 0.018과 큰 차이를 보인다. 이는 이들 이온의 기원이 대기 순환에 의한 강우이외에서도 유입된 것을 의미하고 있다.

지표수의 무기 이온들의 유래를 검토하기 위해 Gibbs(1970)의 방법에 따라 TDS(mg/L)와 Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺)의 비로 나타내었다(Figure 6).

일반적으로 빗물에서는 Na⁺ ≫ Ca²⁺이므로 부메랑(Figure 6)의 아래 끝 부분에 도시되는 시료들은 순환성 강우의 영향이 우세

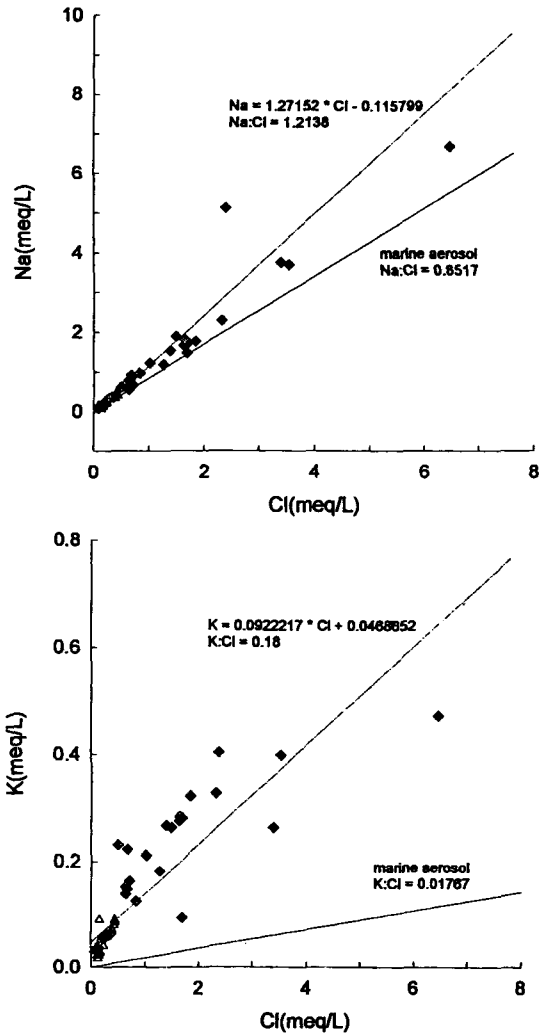


Figure 5. Scatter diagram of Na vs. Cl and K vs Cl for the surface water samples from the Han river drainage basin. Symbols are the same as in Figure 3.

함을 의미한다. 부메랑의 위 끝 부분에는 건조 지역의 강이나 염수호, 해수 등 증발과 방해석의 침전에 의해 우선적으로 지배되는 시료들이 도시된다. 한편 부메랑의 가운데에 위치하는 시료들은 주로 암석의 풍화에 의하여 물의 화학 조성이 결정됨을 나타낸다.

남한강과 북한강 하천수의 화학적 특성이 건기에 채취한 시료이므로 순환성 강우나 증발에 의한 영향보다는 하천 유역의 암석의 풍화에 기인하는 것으로 해석된다(Figure 6). 한편 한강 본류와 지천의 하천수는 TDS와 Na/(Na+Ca) 사이에 상관성이 높아 Na의 기원이 인공오염원의 기여가 클 것으로 생각된다.

Berner and Berner(1987)에 의하면 해수는 부메랑의 위 끝부분에 도시된다. 한강 최하류 시료(시료 번호 HRI)는 다른 지표수 시료들과 달리 부메랑의 위 끝부분에 도시됨으로써 해수 혼입을 보여주고 있다. 아마존 강과 그 지류들은 다우 지역의 특성을 보이고 있으며(Livingstone, 1963; Stallard, 1985), 미시시피 강은 암석의 화학적 풍화에 의한 지표수의 특성을 보여주고 있다(Meybeck, 1979).

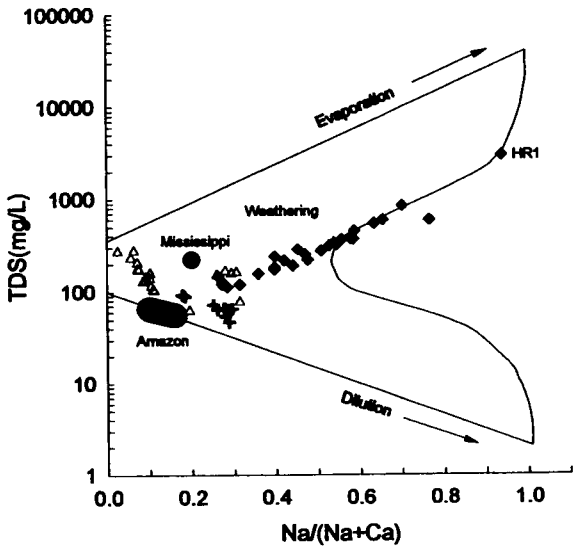


Figure 6. Plot of TDS vs. $Na/(Na+Ca)$ for the surface water samples from the Han river drainage basin. Divided line after Gibbs (1970). Symbols are the same as in Figure 3.

Stallard and Edmond(1983)에 의하면 아마존 강의 하천수의 $(Na^+ + K^+)$ 의 당량값과 Cl^- 의 당량값은 1:1 직선상에 나타나는 시료들을 순수 증발암(evaporite)에서 유래한 것으로 해석하고 있다.

연구 지역 시료들의 대부분은 $(Na^+ + K^+)/Cl^- = 1$ 의 직선보다 위쪽에 도시되며 Figure 5에서와 같이 Na^+ 보다 K^+ 의 기여가 크게 나타나고 있다(Figure 7A).

이는 Na^+ 나 K^+ 를 함유하는 규산염 광물의 풍화에서 유래한 것으로 해석할 수 있다. 또한 Na^+ 의 경우에는 용해도가 크기 때문에 Na^+ 화합물을 포함한 생활 하수, 산업 배수 등이 물 속의 Na^+ 농도를 증가시키는 원인이 될 수 있다(Bond and Straub, 1973). 한편, 일부 지하수 시료와 남한강 시료에서 나타나는 Cl^- 의 부화는 생활 하수 등에서 유래할 수 있는 인위적 오염의 가능성을 나타내고 있다.

$(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 와 $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ 관계도(Figure 7B)에서 일반적으로 암석의 풍화산물이라면 이들간에 1:1의 관계가 성립된다. 그러나 한강 유역의 지표수 시료는 대부분이 1:1 직선 아래에 도시된다. 이것은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분 외에 음이온과 균형을

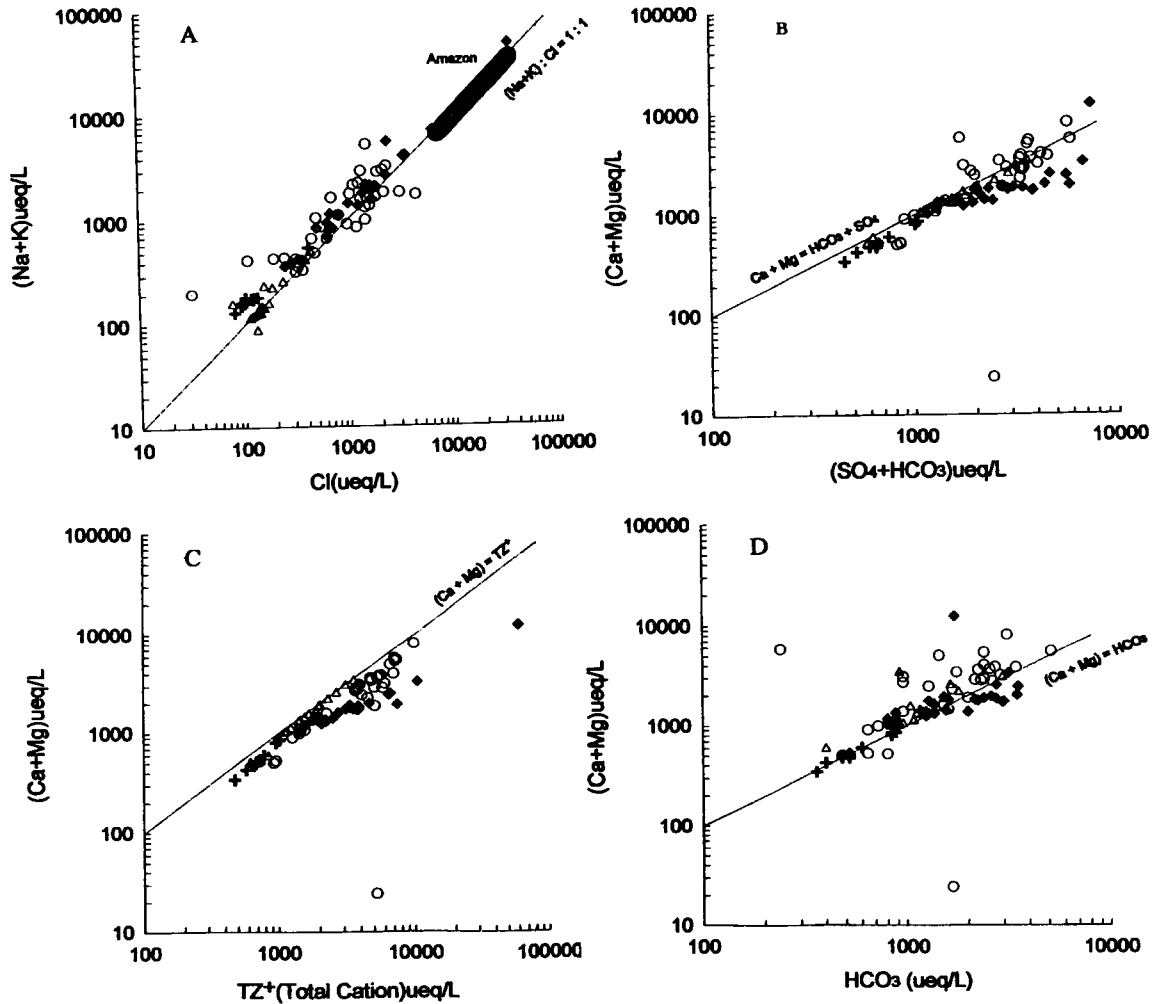


Figure 7. Plot of Cl^- vs. $(Na+K)$, $(Ca+Mg)$ vs. (SO_4+HCO_3) , $(Ca+Mg)$ vs. TZ^+ and $(Ca+Mg)$ vs. HCO_3^- for the water samples in the Han river drainage basin. Data of Amazon after Stallard and Edmond (1983). Symbols are the same as in Figure 3.

이루려는 양이온의 존재를 의미하며 이들은 규산염 광물의 풍화 및 오염에 의한 Na^+ , K^+ 등을 생각할 수 있다. 이같은 특징은 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. 총양이온 당량값(TZ⁺)을 나타낸 Figure 7C에서도 나타나고 있다.

특히 지천의 경우에 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{TZ}^+ = 1$ 인 직선식 아래로 가장 멀리 떨어져 도시되는데 이것은 규산염 광물의 풍화가 지천에서 활발히 일어나기때문보다 Na^+ , K^+ 및 SO_4^{2-} 이온이 도시하수, 생활 폐수 등 인위적 오염원에서 유입된 것으로 생각할 수 있다.

한편 Figure 7B에서 1:1 직선식보다 위에 나타나는 일부 지하수 시료에서는 SO_4^{2-} 나 HCO_3^- 이온을 제외한 음이온, 즉 NO_3^- 나 Cl^- 이온의 존재를 설명할 수 있으며 인위적 오염의 가능성을 제시하고 있다.

북한강 하천수 시료는 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 함량이 다른 시료들에 비해 낮게 나타나고, 하천수의 양이온에서 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 외에 암석의 풍화에서 유래된 Na^+ , K^+ 등의 기여를 생각할 수 있다. 남한강 시료에서는 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 함량이 북한강 시료에 비해 현저히 높게 나타난다. 특히 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 의 Figure 7B에서 직선의 상관 관계를 나타내 남한강 상류에 광범위하게 분포하고 있는 탄산염암과 황화 광물 함유 탄질세일, 금속 광상의 황화 광물 함유 광석의 풍화에서 유래함을 지시하고 있다.

황화광물과 하천수내에 있는 용존 SO_4^{2-} 의 황동위원소비 ($\delta^{34}\text{S}$)분석연구에서도 하천수내 용존 황의 기원이 황화광물의 산화산물임이 보고되었다(Mizutani *et al.*, 1982, Kim and Nakai, 1981). 한강 본류의 지표수 시료는 직선 상에서 남한강과 북한강의 중간 부분에 도시되므로 남한강과 북한강 지표수의 혼합에 의한 영향을 생각할 수 있다.

한편, 지천의 지표수 시료에서 나타나는 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 의 높은 함량은 이들의 SO_4 와 같은 기원물질을 지천 자체에서 암석이나 지질에서 찾을 수 없고 유로가 짧기 때문에 이들 원소가 생활 하수에서의 유입가능성이 크다.

Figure 7D은 탄산염 광물의 풍화에서 유래하는 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 이온과 HCO_3^- 이온 간의 관계를 당량비로 나타낸 것이다. Figure 7B와 비교해 보면, $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}):\text{HCO}_3^- = 1:1$ 인 직선 위로 편이되어 나타나는 SO_4^{2-} 이온의 존재를 확인할 수 있다.

북한강 하천수에서보다 남한강 하천수에서 SO_4^{2-} 함량이 높은 것은 남한강 상류에 분포하고 있는 태백산 광화대의 금속 광상과 다수의 탄광에서 탄질 세일 중의 황철석 광물의 산화 때문으로 해석할 수 있다.

한강 수계분지 내의 지류별 지표수 특성

한강 본류

한강 본류는 양수리에서 남한강과 북한강이 합류되어 서울중심을 통과한후 서해로 유입된다. Na^+ , Cl^- 이온이 보존되고 있다고 가정하고 Na^+/Cl^- 의 몰(mole)비(Gumbley *et al.*, 1974)를 이용하여, 한강 본류에 남한강과 북한강의 용존 이온이 혼합 비율을 추정하였다(Table 5).

남한강과 북한강이 합류한 직후의 시료(시료 번호 HR10)에

Table 5. Chemical parameter of the water samples used in mixing model

sample No.	Cl ⁻		Na ⁺
	Na ⁺ /Cl ⁻	mM	
SHR1	0.41774	0.46499	1.11312
NHR1	0.12383	0.14963	1.20840
HR10	0.28742	0.33015	1.14864

남한강으로부터 유입된 Cl^- 의 함량을 x라 하고, 북한강으로부터 유입된 Cl^- 의 함량을 y라 하면 다음과 같은 식을 생각할 수 있다.

$$x + y = 0.2874 \text{ mM Cl}^- \quad (1)$$

$$x \text{ mM Cl}^- (1.1131) \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} + y \text{ mM Cl}^- (1.2084) \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} = 0.03302 \text{ mM Na}^+ \quad (2)$$

(1), (2)에서 $x = 0.1802 \text{ mM Cl}^-$ (62.7%), $y = 0.1072 \text{ mM Cl}^-$ (37.3%)

즉, 남한강이 62.7%, 북한강이 37.3%의 비율로 한강 본류에 Cl^- 을 공급하여 남한강이 북한강보다 우세하게 Cl^- 공급의 영향을 주고 있다.

북한강

남한강의 하상 퇴적물은 주로 사질 퇴적물로 구성되어 있고, 강폭도 넓고 강 양변에 논밭이나 야산, 주로 평야가 인접하고 있는 반면 북한강은 강폭도 좁고 강 양변에 주로 산이 인접하여 평지는 거의 없고 하상 퇴적물은 주로 자갈과 기반 암석이 많이 분포하는 것이 특징이다.

북한강 하천수 시료들은 다른 지류들과 비교하여 볼 때 거의 모든 용존 이온성분이 최저의 함량을 나타내어 인위적 오염원으로 인한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. Mizutani *et al.* (1982)에 의하여 북한강 하천수 내 용존 이온종의 낮은 농도는 화강암 지대로 인한 풍화의 어려움 때문인 것으로 해석하여 유역 내 지질의 영향때문으로 해석하였다. 또한 유재영 등(1994)의 춘천 지역 지표수에 대한 조사 연구에서도 오염에 의한 영향보다는 주로 기반암의 종류에 의해 지배되고 있음을 설명하고 있다.

남한강

남한강은 총연장 길이도 북한강보다 길다. 또한 인공 제방 등으로 인한 저수 상태가 거의 없어 자연적으로 흐르고 있는데다가 수량도 많아 한강 본류에 가장 많은 영향을 미친다.

상류 수계의 지질은 주로 석회암으로 구성되어 있어 이 지역을 통과하는 하천수는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 함량이 높은 것이 특징적이다. 이러한 석회암의 용해 작용으로 인해 수질은 북한강과 한강 본류보다 알칼리도가 높게 나타난다. 특징적으로 방해석의 포화지수, SI>0값으로 방해석에 대하여 과포화상태에 있음을 보이고 있다(Figure 8). 포화 지수(SI: Saturation index)는 WATEQ4F program을 이용하여 계산된 값이다.

남한강 하천수의 Ca^{2+} 평균 농도는 24.51 mg/L인데 그 중 SHR12 시료는 8.29 mg/L로 북한강 하천수의 평균 함량 8.37

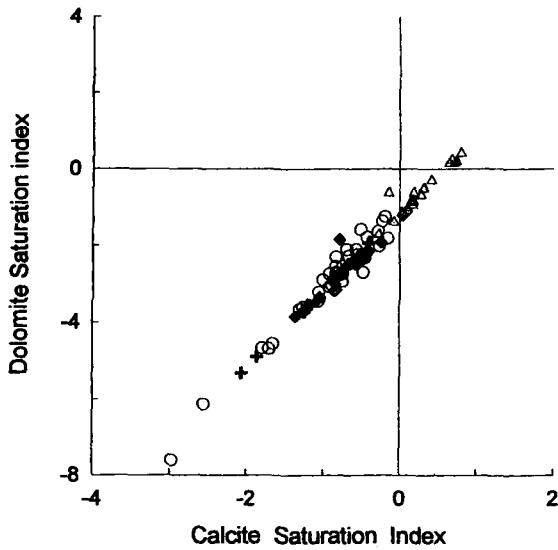


Figure 8. Carbonate systems for the water samples in the Han river drainage basin showing calcite and dolomite saturation indices (SI). Symbols are the same as in Figure 3.

mg/L과 유사한 값을 나타내고 있다. 이것으로 SHR12가 위치한 오대천 유역의 지질은 비석회암 지대임을 알 수 있다. 상류 수계에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 의 높은 함량은 탄산염 광물과의 반응때문으로 해석되며 SHR10-2 지점에서 이들원소는 Al^{3+} , SO_4^{2-} , Mn^{2+} 등의 오염 물질과 화학적 거동이 유사하여 공장, 광산 폐수에 의한 영향이 작용한 것으로 보인다.

SHR10-2 시료는 선평역 부근에서 채수한 시료로 탄광 광산 산성 폐수(acid mine drainage)로 인한 SO_4^{2-} 의 부화가 나타나고 있다.

한강 본류로 유입되는 서울 지역의 지천

안양천

안양천의 시료들(TR14~TR18)은 안양, 시흥, 영등포 일대의 공업용 배수가 유입되어 Na^+ , Cl^- , K^+ 등의 이온뿐만 아니라 Al^{3+} , Ca^{2+} 등의 이온도 다른 시료에서 높은 함량을 나타낸다. 또한 TDS 함량도 조사 지역의 지천 중에서 가장 높다.

그리고 Fe, Mn, PO_4 , B 등이 부화되어 나타나고 있다. 이는 TR16 시료에서는 Eh가 -12.2 mV로 측정되어 유기물의 함량이 높은 환원 환경을 알 수 있다.

조사 지역의 지천 중 안양천에서만 NO_3^- 성분이 검출되지 않은 점이다. 이는 용존 산소의 부족으로 인한 혐기성 상태에서 $NO_3^- - N \rightarrow NO_2^- - N \rightarrow NH_3 - N$ 과 같은 과정을 거쳐 환원되고 있는 것으로 추정할 수 있으며 낮은 Eh값과 NO_2^- 의 함량이 그 가능성을 뒷받침하고 있다.

왕숙천

왕숙천(시료 번호 TR8~TR11)은 지천 중 생활 하수에서 비롯될 수 있는 염화물의 함량이 가장 낮게 나타나는 반면, NO_2^- , NO_3^- 의 함량이 높게 나타난다. 이들은 대부분 질소 비료의 사

용, 가축 분비물, 오물 등에서 그 근원을 찾을 수 있는데, 왕숙천 주변에 농지와 목장이 분포하고 있음이 이를 뒷받침해 주고 있다. HR8시료는 한강 본류 시료들 가운데 NO_3^- 의 함량이 높게 나타난다. 이는 왕숙천의 유입으로 인한 혼입때문으로 생각된다.

탄천

탄천의 지표수 시료(TR1~TR5) 중 TR4는 NO_2^- 의 함량이 높게 나타난다. 군집분석에서 보면 왕숙천의 시료들과 탄천 시료 TR5가 함께 묶이는 것을 볼 수 있다. TR5 시료는 탄천 상류에서 채수한 것으로 생활 하수로 인한 염화물의 함량이 낮은 것이 왕숙천 시료들과 유사한 특징이다.

중랑천

중랑천(시료 번호 TR6, TR7, TR12)은 의정부에서 시작하여 인구 밀집중 지역인 서울시 동부를 흐르고 있어 도시 하수의 영향을 많이 받고 있다. 하류에서는 청계천과 합류되어 금호동 부근에서 한강에 유입된다.

TR7 시료는 동부 고속화 도로를 옆 한천과 당현천이 합류되는 지점에서 채수한 것으로 TDS의 함량이 높을 뿐만 아니라 오수, 폐수로 인한 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mn의 농도가 높고 악취도 심하다.

지표수 분석결과의 군집분석과 요인분석

군집분석에서 거리 10을 기준으로 할 때는 한강수의 용존이온은 크게 두 집단으로 분류된다. (1) 북한강 시료 전체와 SHR10-2를 제외한 남한강 시료, 그리고 일부 한강 본류 시료들로 구성된 집단과 (2) 남한강 하천수 시료 SHR10-2, 한강 본류의 시료 HR5, HR8을 포함하여 한강 본류로 흘러드는 모든 지천의 시료들로 구성된 집단이다. SHR10-2 시료는 사복을 발원지로 하는 동남천에서 채수한 것으로 부근의 광산 폐수의 영향을 직접적으로 받은 것으로 추정된다. HR5와 HR8 시료는 중랑천과 왕숙천이 본류로 유입된 지점에서 채취한 것이기 때문에 지천의 성질이 반영되고 있다. 즉, 두 번째 집단은 오염이 심한 SHR10-2 시료와 지천의 시료들로 구성되므로 오염 집단의 지표수로 분류될 수 있고, 첫번째 집단은 비오염 집단의 지표수로 분류할 수 있다. 요인 선정의 방법으로 주성분 분석(Principal components analysis)법을 사용하였고, 요인의 해석을 용이하게 하기 위하여 베리맥스(varimax)법으로 요인 행렬을 회전시킨 후 요인을 얻었다(Table 6).

요인 I은 Na^+ , K^+ , Cl^- , SiO_2 , SO_4^{2-} , Mn 함량에 의해 규제되며 전체 자료 분산에 대한 기여율이 60.8%로 두 집단의 구분에 영향력이 크다. 이들 각 요인들간의 화학 성분 변수간의 상관관계에서도 높은 상관 관계를 나타내고 있다(Table 7).

요인 II는 Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , HCO_3^- 의 함량에 의해 규제되며 이 변수들로 설명할 수 있는 분산의 양은 13.6%이다. 이들 변수들간에는 좋은 상관 관계를 갖는다. 특히 Al^{3+} 의 경우 Ca^{2+} 와 화학적 거동이 유사하다.

요인 III은 오염을 가장 잘 지시할 수 있는 NO_3^- , NO_2^- 성분

Table 6. Factor matrix for the compositional variables of the surface water samples from the Han river drainage basin

Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy = 0.78737			
Variable	Factor I	Factor II	Factor III
Na ⁺	0.91554	0.31760	-0.10645
K ⁺	0.90367	0.28052	0.02693
Cl ⁻	0.88007	0.34961	-0.17666
TDS	0.82870	0.52951	-0.12594
SiO ₂	0.78645	0.06583	0.26943
SO ₄ ²⁻	0.64831	0.61138	-0.02234
Mn	0.57633	0.51826	0.04029
Mg ²⁺	0.13252	0.95270	0.12985
Al ³⁺	0.26650	0.95171	-0.00180
Ca ²⁺	0.29752	0.94136	-0.02321
HCO ₃ ⁻	0.58812	0.61291	-0.17069
NO ₃ ⁻	-0.26976	0.06354	0.90567
NO ₂ ⁻	0.52942	-0.02881	0.69439
Eigenvalues	7.90960	1.76666	1.47862
% of variation	60.8	13.6	11.4
Cummulative %	60.8	74.4	85.8

으로 11.4%의 기여율을 가진다. 이들은 비료의 사용, 부패 식품, 가축 분비물, 오물 등에 기인하는 것으로 보인다. Na⁺, Cl⁻ 등의 오염 물질과 상관 관계가 낮은 것으로 보아 오염의 근원이

이들과는 다르다는 것을 알 수 있다.

화학 성분간의 상관 관계와 요인 분석의 결과 계산된 고유 벡터의 계수와 고유치를 종합하면 요인 I과 III이 오염도를 나타내는 요인으로, 요인 II는 물-암석 반응과 오염을 종합적으로 나타내는 요인으로 해석할 수 있다. 이들 세 요인으로 전체 자료 분산의 85.5%를 설명할 수 있다. 요인 II에 의한 분산 중 그 1/2이 오염에 의한 것이라고 가정한다면, 전체 자료 분산의 79%가 오염 요인에 의해 설명된다. 이것은 한강 지표수의 지구 화학적 특성이 남한강과 한강본류의 오염원소에 의해 지배되고 있음을 나타내고 있다.

시간경과(1981~1996)에 따른 한강하천수의 지화학적 특성변화

남한강, 북한강, 한강본류의 하천수에 대한 지화학 및 안정동위원소 분석연구가 Nakai *et al.*(1981)에 의해 수행되었다. 그 후 15년 후인 1996년에 동일 지점의 하천수 시료를 분석하여 그 화학 성분을 비교하였다(Figure 9).

Ca²⁺의 경우 81년과 96년의 농도비에 큰 변화가 없으나 화학적 거동을 같이하는 Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ 성분은 96년의 농도비가 81년의 값보다 전체적으로 낮다(Figure 8). 이는 상류에 위치하고 있는 시멘트, 석탄 등의 공장 조업이 일시기적으로 감소되어 이에 따른 배수량의 감소때문으로 추정된다.

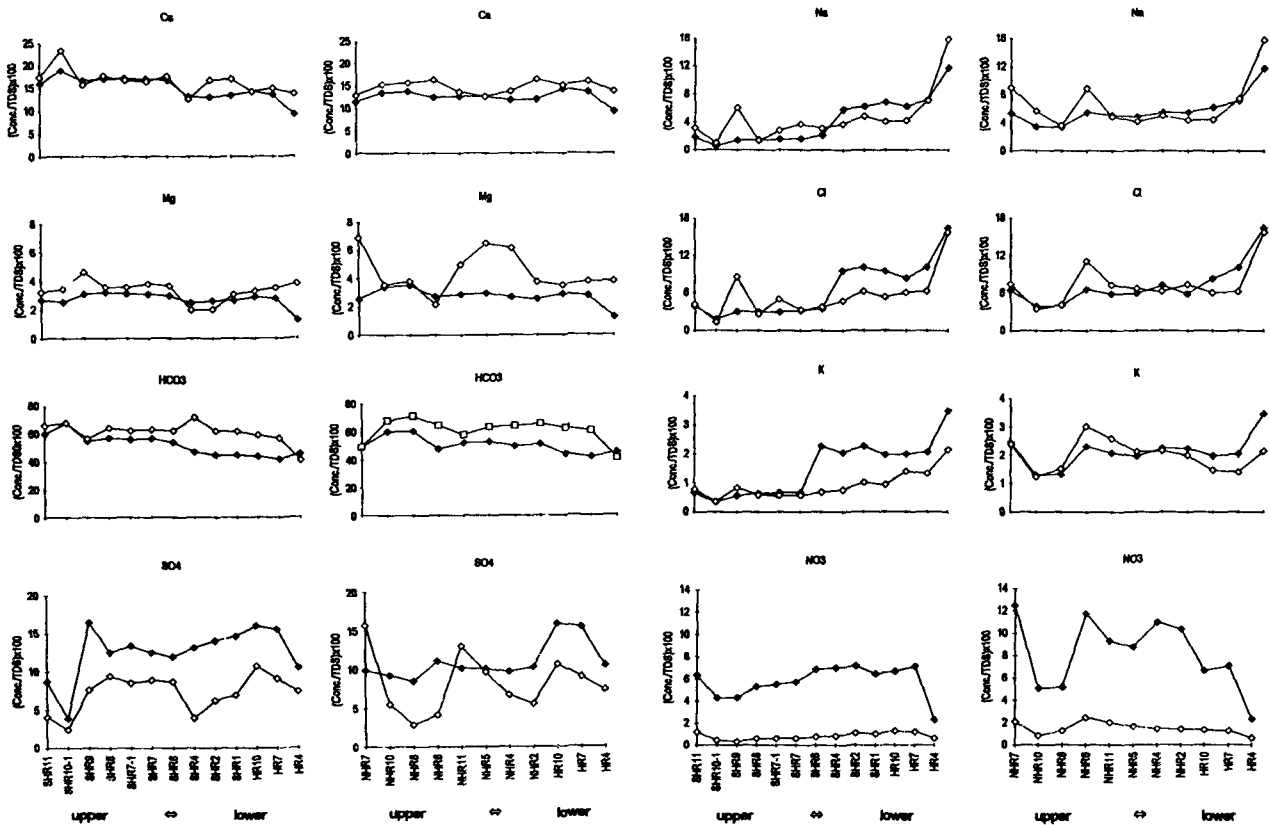


Figure 9. Concentration comparison of water samples collected in 1981 (Nakai *et al.*, 1981) (-◇-) with 1996 (this study) (-◆-). Numerals in horizontal axis are sampling points shown in Figure 1.

SO₄²⁻ 이온은 남한강, 북한강, 한강 본류의 하천수 시료에서 모두 증가하고 있다. SO₄²⁻의 함량비가 가장 높은 남한강의 SHR9 시료는 동강에서 채수한 시료로 연하천과 합류하는 연하천 상류에 분포한 신예미 연아연 광산, 함백 석탄 광산 등에서의 황화광물의 산화산물때문으로 해석된다. 북한강과 합류 후에는 남한강의 하천수의 희석효과로 SO₄의 함량비가 감소하고 있다.

Na⁺ 이온은 K⁺, Cl⁻의 변화패턴과 유사하다. 남한강의 시료위치 SHR6 → SHR4 → SHR2 → SHRI을 거치면서 이들 이온의 함량비가 81년의 값보다 높아지고 있다(Figure 8). 이 지역들은 강 주변으로 농경지가 넓게 분포하고 있어 화학 비료, 살충제, 제초제 등 인위적 오염원의 영향이 증가한 것으로 해석할 수 있다.

북한강 하천수의 시료들은 용존이온농도의 변화가 SO₄와 NO₃를 제외한 원소들은 81년과 96년 분석값간에 큰 변화가 나타나지 않는다. 그동안 염화물에 의한 오염 증가는 나타나지 않는다. 그러나 남한강 및 북한강의 하천수중에 NO₃의 함량이 81년도보다 현저히 높게 나타나고 있다.

한강본류의 하천수의 Na⁺, K⁺, Cl⁻ 등의 함량비가 증가하고 있다. 이는 도시화에 따른 생활 하수에 의한 오염 물질의 증가 때문으로 추정된다.

그러나 1981년 시료채취(Nakai *et al.*, 1981)는 5월과 11월에 실시되었으므로 본 연구 시료의 채취시기인 3~4월과 다소 계절적 차이는 있으나 공통적으로 건기에 채취되었다. 시료채취 시기가 위의 해석에 고려되어야 할 것이다.

결 론

한강 수계 분지 내의 하천수와 지하수의 화학적 특성과 용존이온종의 기원을 규명하기 위하여 한강 하천수 60개 시료에 대하여 pH, 전기전도도, TDS 등과 용존이온종의 농도를 분석하였다. 그 결과 다음과 같은 특징이 얻어졌다.

1. 한강 수계 분지 내 하천수의 화학적 특성은 1차적으로 수계 지역의 지질의 영향을 받고 있으며 2차적으로 인위적인 오염에 의한 영향을 크게 받고 있다.
2. 남한강 하천수는 Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻와 SO₄²⁻의 함량이 높게 나타나 석회암 지대라는 유역 내 지질의 특성을 반영하고 있다. 또한 SO₄²⁻는 상류에 분포하고 있는 금속 광산과 탄광에서 산출되는 황화광물의 산화때문으로 해석된다.
3. 북한강 유역은 선캄브리아기의 변성암류와 주라기 화강암질 암석이 분포하고 있으며 이들의 풍화에 의하여 북한강 하천수는 뚜렷한 Ca²⁺-HCO₃⁻ 유형 하천수의 화학적 특성을 나타내고 있다. 다른 지역 지표수에 비해 거의 모든 용존성분에서 최저 함량을 나타내고 있으며 오염원소의 농도가 낮다. 용존이온종의 농도는 주로 기반암의 종류에 의해서 지배되고 있다.
4. 남한강과 북한강이 합류지점(시료 번호 HR10)에서의 Cl⁻에 대한 혼합 비율은 약 60:40이다. 따라서 한강 본류의 지표수 화학에 영향을 미치는 1차 요인은 남한강하천수이다. 이는 군집 분석을 통한 통계 결과에서도 나타나고 있다. 또한 지천들이 유입되어 하류로 갈수록 인간 활동에 의한 인위적 오염원소의 영향이 증가하고 있다. 한강 최하류 시료(HR1)는 해수의 혼

입의 특성이 나타나고 있다.

5. 전체 한강 하천수의 지구화학적 특성은 강수 기원의 화학 조성에 하천 유역의 암석 풍화에 기인한 K⁺부화의 특성이 나타난다. 요인 분석의 결과 전체 자료 분산의 약 79%가 오염 요인에 의해, 약 7%가 유역지역의 지질과의 물-암석 반응에 의해 설명된다. 그리고 유역 내 분포하고 있는 암석풍화의 1차적 특성을 가지는 하천수가 오염원소에 의해 2차적으로 변화되었다.

6. 한강 본류로 유입되는 서울 지역의 4개지천(왕숙천, 탄천, 중랑천, 안양천)에 대한 하천수의 분석 결과, 안양천은 TDS 함량은 물론 Fe, Mn, PO₄, B 등의 오염 지시 원소의 함량이 높게 나타났다. 왕숙천 하천수의 용존이온은 주변의 농지와 목장이 많은 지형적 특징을 반영하고 있으며, 탄천, 중랑천은 주변 생활 환경으로 인한 오염 원소(NO₂, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Mn 등)의 함량이 높게 나타났다.

7. 1981년과 1996년 사이의 북한강, 남한강, 한강본류의 하천수의 용존이온종의 농도 비교에서 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ 등 암석 기원 이온종은 변화가 없으나 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등 광산 폐수 기원이나 인위적 오염원 원소는 증가하고 있다.

사 사

본 연구는 전략광물자원연구센터의 지원으로 수행되었다. 서울대학교 자원공학과 전효택교수와 연세대학교 지구시스템학과 권성택교수의 유익한 조언에 감사한다. 그리고 익명의 두분 심사위원이 논문의 내용과 질을 높이는 데 큰 도움을 주었으며 이분들에게 사의를 표한다. 그리고 야외조사시 교육대학원생 최현정양의 협력과 원고정리에 도와준 교육대학원생 정해란양에게 감사한다.

참고문헌

- 경춘호, 1981, 한강 하류수계의 수질과 이토에 관한 이화학적 조사 연구, 성균관대학교 석사 학위논문, 22p.
- 김규한, 김완숙, 1994, 남한의 수계 발달과 지질구조와의 관계에 관한 연구, 지질학회지, 27(6), p. 593-599.
- 변종구, 1980, 한강 본류의 생물학적 및 이화학적 수질분석에 관한 비교 연구, 고려대학교 석사학위논문, 45p.
- 손석기, 1982, 한강지류 하천수 중의 오염 물질에 대하여, 성균관대학교 석사학위논문, 20p.
- 유재영, 최인규, 김형수, 1994, 춘천지역의 기반암 종류에 따른 지표수의 지구화학적 특성, 지질학회지, 30, p. 307-324.
- 이동수, 김경태, 홍기훈, 이수형, 1989, 한강 본류와 지류의 중금속 농도 분포, 한국해양학회지, 5(1), p. 47-56.
- 이종우, 1981, 한강 상류 수계 및 중요 지류의 이화학적 조사 연구, 성균관대학교 석사학위논문, 24p.
- 한국수자원공사, 1993, 지하수자원 기본조사 보고서, 340p.
- 홍사옥, 1969, 남한강과 북한강의 육수학적인 비교연구, 한국육수학회지, 2(3-4), p. 51-68.
- 홍사옥, 나규환, 윤수홍, 1972, 한강수계의 이화학적 수질에 관한 연구, 과거 연구보고서, p. 72-81.
- 홍사옥, 임중기, 1971, 한강 수계의 수질변동과 오염도 해석에 관한

- 연구, 한국육수학회지, 4(3-4), p. 7-15.
- 홍순우, 김하석, 박만기, 1979, 한강하류의 수질에 관하여, 한국육수학회지, 12(3-4), p. 19-46.
- 홍승호, 이병주, 황상기, 1982, 한국지질도, 서울도폭, 한국동력자원연구소, 19p.
- 환경청, 1983, 한강유역 환경보전 수질부문보고서, 제1권, p. 7-70.
- April, R. and Newton, R. M., 1985, Influence of geology on lake acidification in the ILWAS watersheds, Water Air Soil Pollution, 26, p. 373-386.
- Banens, R. J., 1987, The geochemical character of upland waters of northeast New South Wales, Limnology and Oceanography, 32, p. 1291-1306.
- Berner, E. K. and Berner, R. A., 1987, The global water cycle, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ., 397p.
- Bond, R. G. and Straub, C. P., 1973, Genetic types of subterranean waters in relation to their salinity, In : Handbook of environmental control, 3, water supply and treatment, 1st ed. Cleveland, OH, Chemical Rubber Co., 85p.
- Cronan, C. S., 1985, Chemical weathering and solution chemistry in acid forest soils : Differential influence of soil type, biotic, processes, and H⁺ deposition, In : The chemistry of weathering(Ed. J. I. Drever), p. 175-195, Reidel.
- Gibbs, R. J., 1970, Mechanisms controlling world water chemistry, Science, 170, p. 1088-1090.
- Greenberg, A. E., Lenore S. Clesceri and Andrew D. Eaton, 1992, Standard method for the examination of water and wastewater, 18th edition, American Public Health Association, p. 1010-2320.
- Gumbley J. W., Wilson A. T., Hendy C. H. and Nelson C. S., 1974, Sedimentology of shallow cores from Lake Vanda, Antarctic, J. U.S. July-Aug., p. 135-137.
- Gunn, R. H. and Richardson, D. P., 1979, The nature and possible origin of solid salts in deeply weathered landscapes of eastern Australia, Australian Journal of Soil Research, 17, p. 197-215.
- Kim, K. H. and Nakai, N., 1981, A study on hydrogen, oxygen and sulfur isotopic ratios of the hot spring waters in South Korea. Chikyugaku 15, p. 6-16.
- Livingstone, D. A., 1963, Chemical compositions of rivers and lakes, USGS prof. Paper, 440-G.
- Meybeck, M., 1979, Concentrations des eaux fluviales en elements majeurs et apport en solution aux oceans, Riviews in Geological Dynamics and Geographical physics, 21, p. 215-246.
- Mizutani, Y., Nobuyuki Nakai and Sa Uk Hong, 1982, Geochemical studies on the principal dissolved chemical component in Han River, Kor. J. Lim., 15(1-2), p. 1-6.
- Nakai, N., Mizutani, Y., Kiyosu, Y. and Hong, S. O., 1981, A research on environmental movement of the Han river ecological system, Research Report of Toyota Foundation(unpub).
- Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B. L. K. and Moore, W. S., 1989, Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system : Weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, p. 997-1009.
- Stallard, R. F., 1985, River chemistry, geology, geomorphology and soils in the Amazon and Orinoco basins, In : J. I. Drever (Ed.), The Chemistry of weathering, p.293-316, Reidel, Boston.
- Stallard, R. F. and Edmond, J. M., 1983, Geochemistry of the Amazon 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load, J. Geophy. Res., 88, p. 9671-9688.
- Stauffer, R. E., 1990, Granite weathering and the sensitivity of Alpine lakes to acid deposition, Limnology and Oceanography, 35, p. 1109-1130.
- Stauffer, R. E. and Wittchen, B. D., 1991, Effects of silicate weathering on water chemistry in forested, upland, felsic terrane of the USA, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, p. 3253-3271.
- Stednick, J. D., 1991, Wildland and water quality sampling and analysis, Academic Press, 217p.
- Zhang, J., Huang, W. W., L tolle, R. and Jusserand, C., 1995, Major element chemistry of the Huanghe(Yellow River), China-weathering processes and chemical fluxes, J. Hydrology, 168, p. 173-203.