

삼천포화력발전소 주변해역 퇴적물의 지구화학적 연구

이두호 · 임주환 · 정연태 · 정년호 · 강정원*

한전 전력연구원, 서울대학교 지구환경과학부*

Geochemical Study of Coastal Sediments around the Samcheonpo Coal-fired Power Plant

Lee, Doo-Ho · Lim, Ju-Hwan · Jeong, Yeon-Tae · Jeong, Nyeon-Ho · Kang, Jeong-Won*

Korea Electric Power Research Institute

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

Abstract

This study was conducted to investigate the geochemical factors governing the distribution of heavy metals(Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) in the marine surface sediment samples collected from the Samcheonpo coal-fired power plant. Variations of absolute metal concentrations were related to those in textural and/or carbonate and organic matter content. Most elements, except for Pb, showed generally lower contents compared with the average shale concentration, and the effect of anthropogenic input appeared to be minimal in the sediments. Computations of LF%(labile fraction) and EF(enrichment factor) based on all trace metal data indicated the presence of mineralogical control for Co, Cr, Cu, Ni, and Zn, and anthropogenic contamination for Pb, which needs to be considered in the design of long term monitoring programmes.

Keyword: Marine Surface Sediment, Heavy Metal, Labile Fraction, Enrichment Factor

I. 서론

우리나라의 전력 수요는 최근 10여년 동안 연평균 10 % 이상의 증가를 지속하고 있으며, 산업이 고도화되고 생활 수준이 향상될수록 간편하고 깨끗한 에너지로서 전기에너지의 비중이 더욱 증

대될 전망이다. 이토록 급격하게 증가하는 전력 수요를 충족하기 위하여 대용량 화력발전소와 원자력발전소가 연안 곳곳에 세워지고 있으며, 한편으로 이들 발전소의 운영과 관련된 해양 환경 문제가 중요한 사회적 이슈로 대두되고 있다.

육지로부터 해역으로 배출된 금속원소들은 시

간이 지남에 따라 수계로 확산되며, 물리·화학적 과정을 통해 수계로부터 침전되어 결국 퇴적물의 일부를 구성하게 되며, 따라서 퇴적물에는 해수와는 달리 오염물질 유입에 따른 장기적인 오염의 영향이 나타나게 된다. 이러한 퇴적물의 금속원소에 의한 오염 현상을 이해하기 위해서는 금속원소의 함량, 분포 특성 및 분산 정도를 파악하는 것이 필수적인 과정이 되는데⁵⁾⁹⁾, 일반적으로 퇴적물 내 금속원소 분포를 조절하는 요인으로는 크게 물리적 요인과 지화학적 요인, 그리고 생물학적 요인으로 구분된다. 물리적 요인으로는 입도와 표면적이 대표적이며, 입도와 표면적은 원소의 흡착률과 관계되어 원소의 농축효율을 조절하는 기초 변수로 작용한다. 지화학적 요인으로는 입자의 표면적과 이온교환능력이 큰 산화물과 유기물, 점토광물 등을 들 수 있으며, 이들은 흡착이나 유기 금속화합물 및 금속산화물의 형성, 이온 교환 등의 메커니즘을 통해 수층의 원소를 제거, 공침함으로써 결과적으로 금속원소의 퇴적에 관여하게 된다. 또한 생물학적 요인으로는 황산염 환원에 따른 황화물의 생성을 예로 들 수 있는데, 이는 특히 박테리아에 의한 유기물 분해가 활발하게 일어나 산소가 결핍되는 환경에서 일어난다. 따라서 퇴적물 중의 금속원소 함량은 원소 자체의 특성에 따라 조절되어질 뿐만 아니라, 물리·화학·생물학적인 반응과정 및 제반 해양학적 조건의 변화에서 비롯되는 복합체로서의 다양성을 반영한다²⁾.

본 연구에서는 대용량 석탄화력발전소의 가동에 따른 인근 해역의 퇴적물 오염 영향을 살펴보기 위하여 삼천포화력발전소 주변해역 해양퇴적물을 대상으로 퇴적물의 입도 분포, 탄산염 함량, 강열감량 및 금속원소 함량을 측정하였다. 먼저 금속원소의 총함량 분석을 통해 연구지역의 금속원소 분포와 분산 및 조절요인에 관한 지구화학적 특징을 규명하고, 아울러 1.0 N HCl을 이용한 부분함량 분석과 표준화된 부화지수(EF :

Enrichment Factor) 산출을 통해 퇴적물 오염 평가에 대해 고찰하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

본 연구를 위해 1999년 3월 23일과 9월 1일에 삼천포화력발전소 주변해역에서 현장조사를 실시하였으며, 총 38개의 표층퇴적물이 분석에 선정되었다(Fig. 1). 분석을 위한 시료는 반빈 채니기(van-Veen grab sampler)를 이용하여 표층퇴적물을 채취한 후, 표층 5 cm 깊이까지의 퇴적물을 폴리에틸렌병에 담아 실험실로 운반하였다. 화학 분석을 위한 시료는 냉동건조기(freeze dryer)에 넣고 영하 40 °C의 진공상태에서 시료가 완전히 건조될 때까지 말려 아게이트 분마기를 이용하여 곱게 분마하였으며, 입도 분석을 위한 시료는 전처리 없이 바로 이용하였다.

퇴적물의 입도는 먼저 염산과 과산화수소로 탄산염과 유기물을 각각 제거한 후, 표준체를 이용한 체질 방법과 Stokes의 침전속도를 적용한 피펫 방법으로 분석하였다. 분석결과는 Folk and Ward(1957)¹¹⁾의 방법에 따라 통계 처리하였으며, 퇴적상의 분류는 Folk(1954)¹⁰⁾의 삼각다이아그램을 이용하였다. 강열감량(LOI : Loss On Ignition)은 건조기에서 50~60 °C로 3시간동안 건조시킨 시료 약 5 g을 도가니에 넣은 후 550 °C의 전기로에서 4시간동안 가열한 다음 실온으로 식혀서 잔 무게와 원시료와의 무게 차이를 원시료의 무게에 대한 백분율로 구하였으며, 퇴적물의 탄산염 함량은 건조분말 시료 1 g을 취하여 Bernard calcimeter로 측정하였다. 또한 퇴적물의 금속원소 함량은 약 0.1 g의 분말시료를 불산:질산:과염소산(HF:HNO₃:HClO₄)을 각각 4:4:1로 혼합한 혼합산 5 ml로 분해하고 건조시킨 다음, 1.0 N 질산으로 중금속을 용출한 용액을 원자흡광광도계(AAS; Perkin Elmer Model 3110)를 이용하여 총함량 분석을 실시하였으며, 모두 8종의 금속원소

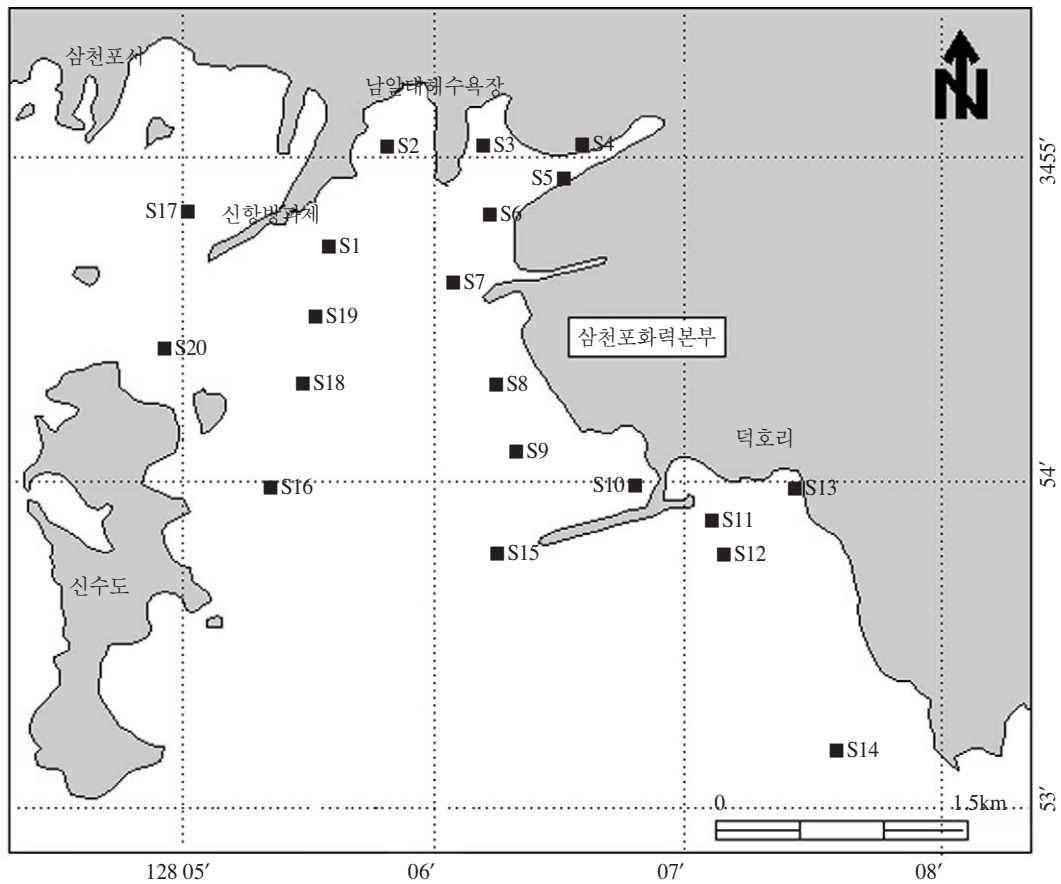


Fig. 1. Geographical location of the study area and the sampling sites.

(Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)를 측정하였다. 한편 환경변화에 상대적으로 민감한 부분의 영향을 파악하기 위하여 부분함량 분석을 실시하였는데, 0.2 g 시료에 1.0 N HCl을 10 ml 넣고 1시간 정도 충분히 흔들어 준 다음 2,800 rpm에서 5분 정도 원심분리한 용액을 원자흡광광도계로 분석하였다.

III. 결과 분석 및 토의

1. 퇴적물 조성

1차에 분석된 연구지역 표층퇴적물의 평균입도

는 2.17~7.16 Φ (평균 5.30 Φ)의 범위를 보였으며 (Table 1), 퇴적상은 사질 실트(sandy silt)와 실트(silt)가 주종을 이루었고, 일부 니질 자갈(muddy gravel), 역질 니토(gravelly mud), 사질 니토(sandy mud), 그리고 니토(mud)도 나타났다. 강열감량은 4.2~12.7% (평균 7.8%)로서 함량이 비교적 많은 것으로 조사되었으며, 퇴적물이 세립해질수록 강열감량이 증가하는 경향을 잘 나타내고 있다(Fig. 2). 탄산염 함량의 경우 0.0~7.9% (평균 2.6%)로 정점별 변동폭이 크게 나타났으며, 조립한 퇴적물이 분포하는 정점에서 높은 함량을 나타냈다. 퇴적물의 탄산염 함량은 폐각편의 양에 의해 주로 영향을 받으므로 조립한 퇴

Table 1. Elementary composition and total metal contents in the sediments of the study area.

Station	Mz (Φ)	CaCO ₃ (%)	LOI (%)	Co (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
S1-1	5.25	1.9	5.3	10.2	18.2	11.1	1.5	940	25.9	31.0	49.6
S2-1	5.72	7.7	6.7	10.7	7.7	15.1	0.8	730	24.3	29.2	29.1
S3-1	7.16	3.2	12.7	10.8	27.7	107.3	2.2	1911	26.6	27.6	107.8
S4-1	4.86	2.1	6.6	9.9	27.4	24.5	2.0	623	19.2	22.9	80.8
S5-1	6.06	0.6	6.7	14.0	40.7	36.8	4.2	653	26.2	24.5	121.8
S6-1	6.04	0.9	8.3	11.9	37.6	29.1	3.4	656	23.2	22.6	94.2
S7-1	2.89	7.9	4.6	12.5	13.8	9.5	1.5	929	23.9	31.3	36.8
S8-1	6.53	1.6	10.7	13.0	50.6	21.4	3.4	995	29.5	28.1	88.0
S9-1	6.22	0.5	10.8	11.5	54.6	25.1	3.6	825	29.9	25.3	91.5
S10-1	7.01	0.3	10.8	14.0	71.5	27.5	4.0	1098	35.9	26.7	114.7
S11-1	2.17	2.5	4.3	8.6	15.1	8.5	1.1	934	18.0	21.8	29.5
S12-1	4.65	0.0	4.2	11.3	9.2	17.8	0.9	906	24.3	28.4	54.6
S13-1	4.82	3.7	4.8	12.7	20.9	11.3	2.3	956	24.0	30.4	53.3
S14-1	6.75	0.8	9.4	12.7	59.3	20.4	3.7	967	32.2	25.2	95.9
S15-1	2.21	6.2	9.5	10.5	14.0	10.4	1.2	977	25.7	34.4	45.7
S16-1	6.34	0.7	6.4	10.4	35.1	13.9	2.9	856	22.7	21.9	77.7
S17-1	6.17	1.8	9.6	13.6	37.6	20.4	2.9	1044	29.1	29.3	95.1
S18-1	3.26	6.5	5.6	10.9	10.4	8.4	0.9	1044	25.7	36.8	35.4
S19-1	6.68	1.1	10.9	12.0	50.5	39.9	3.0	926	30.1	25.9	98.8
S20-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Min	2.17	0.0	4.2	8.6	7.7	8.4	0.8	623	18.0	21.8	29.1
Max	7.16	7.9	12.7	14.0	71.5	107.3	4.2	1911	35.9	36.8	121.8
Mean	5.30	2.6	7.8	11.6	31.7	24.1	2.4	946	26.1	27.5	73.7
Std	1.60	2.6	2.7	1.5	19.0	22.2	1.2	271	4.3	4.1	30.4
CV%	30	98	35	13	60	92	48	29	16	15	41
S1-2	4.87	6.0	4.7	10.5	24.2	11.4	1.6	803	22.3	77.3	41.1
S2-2	6.88	1.0	8.3	14.6	40.1	26.1	3.9	1242	35.6	82.4	93.0
S3-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S4-2	5.03	2.2	3.8	11.0	13.8	15.9	2.6	605	23.7	74.5	59.8
S5-2	5.66	0.1	5.0	9.6	77.9	25.0	3.4	557	14.1	59.2	83.0
S6-2	3.00	0.8	6.9	12.1	74.7	12.5	3.7	844	27.1	143.7	85.2
S7-2	-0.27	8.4	3.5	9.9	64.1	7.5	1.1	801	18.6	70.4	24.1
S8-2	7.01	1.0	7.7	12.8	81.5	33.9	3.7	1096	30.4	71.0	101.0
S9-2	7.13	0.3	10.2	13.3	74.3	31.3	4.1	1008	37.7	80.4	105.0
S10-2	7.12	0.2	10.6	13.6	126.3	29.5	4.1	1298	39.7	75.6	112.6
S11-2	7.05	0.3	10.8	13.0	32.6	25.5	3.9	1148	37.4	73.5	101.9
S12-2	4.92	5.4	6.9	10.4	38.3	14.4	2.0	997	29.1	78.5	52.4
S13-2	6.90	0.9	7.0	14.5	78.6	18.6	4.1	1028	37.1	77.0	88.2
S14-2	7.10	0.5	9.7	12.6	117.3	24.6	4.1	1158	36.5	76.1	98.7
S15-2	7.44	0.2	10.5	14.5	81.9	26.2	4.4	1269	39.4	80.2	111.8
S16-2	1.52	0.3	1.1	4.9	9.5	15.4	1.7	760	8.7	113.4	37.0
S17-2	7.00	0.8	6.7	13.7	36.7	30.5	3.1	610	30.7	65.7	95.1
S18-2	6.80	2.8	9.4	13.8	65.9	21.8	2.7	1009	30.0	87.2	83.3
S19-2	6.90	0.7	6.8	12.5	109.1	28.7	3.6	1104	30.8	69.6	92.9
S20-2	3.13	8.0	4.5	8.8	72.9	7.9	0.9	1704	24.8	77.3	25.9
Min	-0.27	0.1	1.1	4.9	9.4	7.5	0.9	557	8.7	59.2	24.1
Max	7.44	8.4	10.8	14.6	126.3	33.9	4.4	1704	39.7	143.7	112.6
Mean	5.54	2.1	7.1	11.9	64.2	21.4	3.1	1002	29.1	80.7	78.5
Std	2.21	2.7	2.8	2.4	33.4	8.2	1.1	284	8.7	18.7	29.0
CV%	40	130	39	21	52	38	36	28	30	23	37

Mz = mean grain size; Std = standard deviation; CV% = coefficient of variation(Std/Mean × 100)

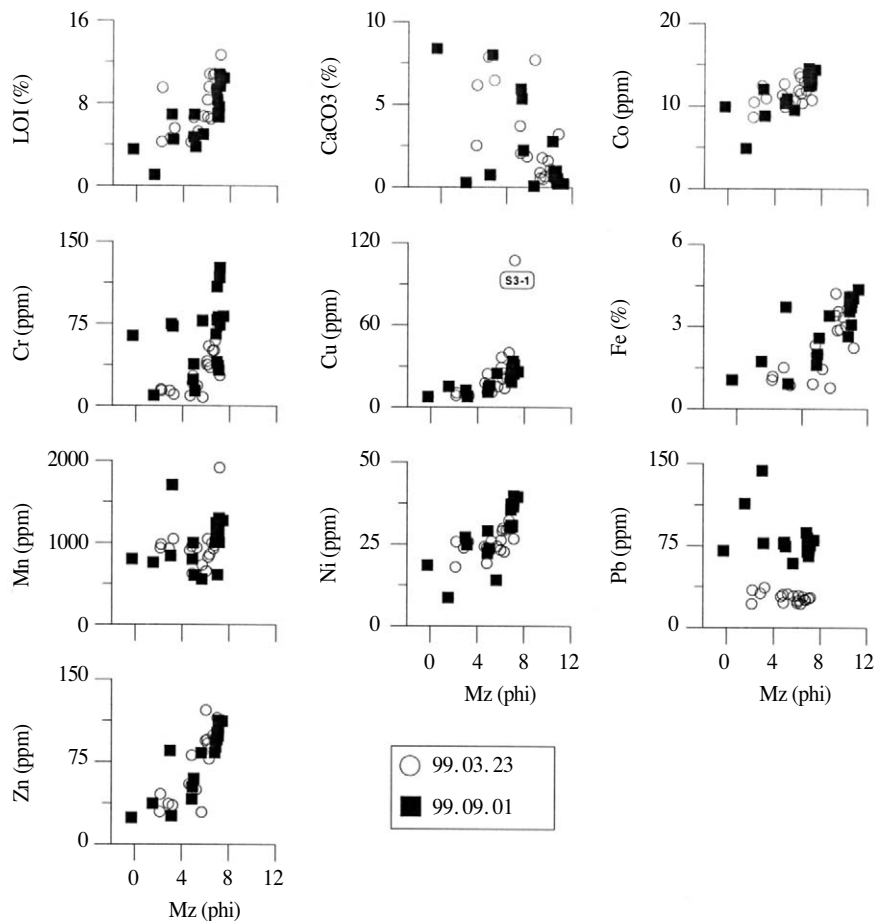


Fig. 2. Pair diagrams showing the relationships between mean size of sediment grains(Mz) and the contents of LOI, CaCO₃ and heavy metals.

적물에서 높게 나타나는데, 이러한 분포의 특징이 평균입도와 탄산염 함량의 관계를 도시한 그림과 상관관계 분석표에서도 잘 나타나고 있다 (Fig. 2, Table 3).

2차에 조사된 표층퇴적물의 평균입도는 $-0.27 \sim 7.44 \Phi$ 의 넓은 범위의 값을 가지며 평균값은 5.54Φ 로 조사되었다 (Table 1). 퇴적물의 유형은 1차와 마찬가지로 사질 실트(sandy silt)와 실트(silt)가 우세하게 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 강열감량은 $1.1 \sim 10.8 \%$ (평균 7.1%)로 조사되었으며, 탄산염 함량의 경우 $0.1 \sim 8.4 \%$ (평균 2.1

$\%$)로 1차 조사와 비슷한 경향을 나타냈다.

Table 2에는 $4 \Phi (62.5 \mu\text{m})$ 를 기준으로 사질 퇴적물과 니질 퇴적물로 구분하여 최소값, 최대값, 평균, 표준편차, 그리고 변동계수(CV% : Coefficient of Variation)를 정리하였다. 강열감량은 사질 퇴적물에서 평균 5.0% , 니질 퇴적물에서 8.1% 로 나타나 세립한 퇴적물과 친화력이 큰 것으로 조사되었으며, 이와는 반대로 탄산염 함량의 경우 사질 퇴적물에서 평균 5.1% , 니질 퇴적물에서 1.6% 로 조사되어 조립한 퇴적물에서 함량이 증가하는 경향을 잘 나타내고 있다.

Table 2. Basic statistics of bulk sediments in comparison with those in the sandy and muddy sediments.

	Bulk Sediments (n=38)			Sandy Sediments (n=8)					Muddy Sediments (n=30)				
	Mean	Std	CV%	Min	Max	Mean	Std	CV%	Min	Max	Mean	Std	CV%
Mz (ϕ)	5.42	1.91	35	-0.27	3.26	2.24	1.17	52	4.65	7.44	6.27	0.88	14
CaCO ₃ (%)	2.4	2.6	111	0.3	8.4	5.1	3.4	66	0.0	7.7	1.6	1.9	114
LOI (%)	7.4	2.7	37	1.1	9.5	5.0	2.5	50	3.8	12.7	8.1	2.4	30
Co (ppm)	11.8	2.0	17	4.9	12.5	9.8	2.4	25	9.6	14.6	12.3	1.5	12
Cr (ppm)	47.9	31.5	66	9.4	74.7	34.3	30.3	88	7.7	126.3	51.6	31.3	61
Cu (ppm)	22.8	16.6	73	7.5	15.4	10.0	2.7	27	11.1	107.3	26.2	17.1	65
Fe (%)	2.7	1.2	43	0.9	3.7	1.5	0.9	63	0.8	4.4	3.1	1.0	33
Mn (ppm)	974	275	28	760	1,704	999	300	30	557	1,911	967	273	28
Ni (ppm)	27.6	7.0	25	8.7	27.1	21.6	6.2	29	14.1	39.7	29.2	6.3	22
Pb (ppm)	54.1	30.0	56	21.8	143.7	66.1	43.8	66	21.9	87.2	50.9	25.3	50
Zn (ppm)	76.1	29.4	39	24.1	85.2	39.9	19.5	49	29.1	121.8	85.8	23.6	28

Table 3. Correlation matrix of grain size and geochemical data.

	Mz	CaCO ₃	LOI	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
99/03/23											
Mz	1.00										
CaCO ₃	-0.60**	1.00									
LOI	0.63**	-0.27	1.00								
Co	0.49*	-0.25	0.33	1.00							
Cr	0.72**	-0.66**	0.69**	0.60**	1.00						
Cu	0.53*	-0.20	0.62**	0.08	0.24	1.00					
Fe	0.73**	-0.67**	0.57*	0.69**	0.91**	0.28	1.00				
Mn	0.18	0.10	0.46*	-0.02	0.02	0.70**	-0.08	1.00			
Ni	0.60**	-0.29	0.69**	0.70**	0.75**	0.20	0.59**	0.28	1.00		
Pb	-0.41	0.66**	-0.11	0.08	-0.45	-0.21	-0.51*	0.27	0.17	1.00	
Zn	0.80**	-0.70**	0.70**	0.60**	0.83**	0.59**	0.89**	0.16	0.57*	-0.48*	1.00
99/09/01											
Mz	1.00										
CaCO ₃	-0.62**	1.00									
LOI	0.78**	-0.45	1.00								
Co	0.77**	-0.39	0.82**	1.00							
Cr	0.35	-0.23	0.51*	0.41	1.00						
Cu	0.82**	-0.76**	0.65**	0.59**	0.38	1.00					
Fe	0.78**	-0.85**	0.76**	0.74**	0.49*	0.78**	1.00				
Mn	0.24	0.14	0.46*	0.26	0.46*	0.07	0.13	1.00			
Ni	0.76**	-0.35	0.90**	0.88**	0.47*	0.55*	0.71**	0.54*	1.00		
Pb	-0.39	-0.14	-0.14	-0.22	-0.14	-0.35	-0.01	-0.05	-0.18	1.00	
Zn	0.85**	-0.82**	0.83**	0.79**	0.50*	0.88**	0.96**	0.15	0.75**	-0.11	1.00

* Significant at p=0.05, ** Significant at p=0.01

전반적으로 살펴보았을 때, 연구지역 표층퇴적물은 넓은 범위의 입도 분포를 갖는 다양한 종류의 퇴적상이 존재하며, 평균입도가 증가할수록 즉 퇴적물의 입자가 세립해질수록 강열감량은 증가하며 탄산염 함량은 감소하는 경향을 보여주고 있다.

2. 금속원소 함량 및 조절요인

1차 조사시기에 혼합산(HF+HNO₃+HClO₄)을 이용하여 분석한 퇴적물의 각 금속원소별 함량은 Co 8.6~14.0 ppm(평균±표준편차=11.6±1.5), Cr 7.7~71.5 ppm(31.7±19.0), Cu 8.4~107.3 ppm(24.1±22.2), Fe 0.8~4.2 %(2.4±1.2), Mn 623~1,911 ppm(946±217), Ni 18.0~35.9 ppm(26.1±4.3), Pb 21.8~36.8 ppm(27.5±4.1), 그리고 Zn 29.1~121.8 ppm(73.7±30.4)이었다(Table 1). 정점별 금속원소 함량의 변화폭이 가장 큰 원소는 Cu(CV%=92)였으며, Cr(60), Fe(42), Zn(41) 순으로 변화폭이 작아졌다. 연구지역에서 Cu, Cr, Fe, Zn의 경우 Fig. 2와 Table 4에서 알 수 있듯이 그 분포가 대체적으로 평균입도에 의해 결정되어지는 원소들로서, 이러한 함량의 변화는 본 연구지역에서 나타나는 넓은 범위의 평균입도 값과 다양한 퇴적상을 고려할 때 입도에 따른 변이(variation)로 생각할 수 있다. 다만 Cu 함량 변화는 일부 정점에 따른 오염의 영향을 반영하고 있는 것으로 판단되는데, 정점 3에 나타난 높은 절대함량(107.3 ppm)과 Fig. 2에 보이는 평균입도에 따른 Cu의 일반적인 존재 경향 즉 선형 관계로부터의 이탈 등으로부터 추론할 수 있다. 한편 Co(CV%=13), Ni(16), Pb(15)의 경우 정점에 따른 함량의 변화가 적어 연구지역 내 퇴적물에서 고른 분포를 나타내는 것으로 조사되었다.

2차 조사시기의 금속원소 함량은 Co 4.9~14.6 ppm(평균±표준편차=11.9±2.4), Cr 9.4~126.3 ppm(64.2±33.4), Cu 7.5~33.9 ppm(21.4±8.2), Fe

0.9~4.4 %(3.1±1.1), Mn 557~1,704 ppm(1,002±284), Ni 8.7~39.7 ppm(29.1±8.7), Pb 59.2~143.7 ppm(80.7±18.7), 그리고 Zn 24.1~112.6 ppm(78.5±29.0)이었다. 함량의 변화폭이 크게 나타난 원소는 Cr(CV%=52)으로 조사되었으며, 기타 원소는 정점별 함량의 변화가 크지 않게 나타났다. 1차 조사에 비해 함량이 현저하게 증가한 원소는 Cr과 Pb로 2차 조사의 평균은 각각 64.2 ppm, 80.7 ppm으로 나타났다.

전체적으로 살펴보았을 때, 각 원소의 평균함량은 셰일(shale) 및 연구지역과 인접한 광양만 퇴적물의 원소함량에 비해 전반적으로 그 값이 낮게 나타나고 있으나(Table 5), Pb의 경우 높은 절대함량(1차 평균 27.5 ppm, 2차 평균 80.7 ppm)을 보이고 있어 오염의 영향을 받은 원소임을 알 수 있다. 한편 사질 퇴적물과 니질 퇴적물에서의 함량 변화를 살펴보면(Table 2), Co(사질 퇴적물 평균 9.8 ppm, 니질 퇴적물 평균 12.3 ppm), Cr(34.3, 51.6 ppm), Cu(10.0, 26.2 ppm), Fe(1.5, 3.1 %), Ni(21.6, 29.2 ppm), Zn(39.9, 85.8 ppm)는 사질 퇴적물보다는 니질 퇴적물에서 높은 함량을 나타내고 있다. 이처럼 세립한 퇴적물은 큰 비표면적으로 인해 금속원소를 농축하려는 경향이 크며, 이러한 현상은 대개 표면 흡착(surface adsorption)으로 설명되어진다¹³⁾¹⁷⁾. 그러나 Pb의 경우 다른 원소들과는 달리 니질 퇴적물보다는 사질 퇴적물에 부화(enrichment)되는 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었으며, Mn의 경우는 특별한 분포 경향을 파악하기 힘들었다.

상관관계 분석에서 상관계수가 큰 원소들은 대체로 그 지화학적 특징이나 환경 내에서의 거동이 서로 밀접하게 관련되어 있으며, 따라서 상호 연관된 기원 및 이동의 역사를 반영하는 측면이 있다¹²⁾²⁰⁾. 먼저 조사 시기별로 구분된 평균입도와 지화학요인에 대한 상관관계를 살펴보면(Table 3), 앞서 언급한 바와 같이 연구지역 퇴적물 내 금속원소의 분산은 일차적으로 평균입도의 변화

Table 4. Concentrations of 1.0 N HCl extractable metals and calculated LF% values in the sediments of the study area.

Station	Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	ppm	LF%	ppm	LF%	ppm	LF%	ppm	LF%	ppm	LF%	ppm	LF%
S1-1	5.3	52	2.9	16	5.8	53	15.5	60	19.2	62	20.1	41
S2-1	7.5	70	1.9	25	13.7	91	19.2	79	21.5	74	15.2	52
S3-1	5.0	47	6.7	24	89.9	84	16.2	61	19.6	71	83.4	77
S4-1	3.2	33	4.8	18	11.9	49	6.7	35	13.4	59	37.6	47
S5-1	2.1	15	3.9	10	18.5	50	2.1	8	13.4	55	48.9	40
S6-1	2.2	19	4.3	11	14.6	50	3.3	14	13.7	61	39.7	42
S7-1	6.4	52	2.7	20	4.9	52	19.1	80	19.1	61	13.1	36
S8-1	3.5	27	5.9	12	8.7	41	7.3	25	17.3	61	36.8	42
S9-1	2.1	18	7.0	13	10.2	41	6.8	23	16.6	66	42.4	46
S10-1	2.3	16	8.0	11	10.6	39	5.7	16	18.5	69	47.9	42
S11-1	4.5	52	0.1	1	3.4	40	11.3	63	13.9	64	13.8	47
S12-1	7.9	70	3.6	39	17.3	97	22.1	91	23.0	81	41.7	76
S13-1	4.5	35	3.1	15	3.7	33	12.0	50	15.3	50	17.3	33
S14-1	2.7	21	6.2	10	6.9	34	5.2	16	18.0	71	38.4	40
S15-1	6.1	58	2.3	17	7.2	69	19.4	75	21.6	63	20.0	44
S16-1	1.4	14	3.7	11	4.5	32	5.7	25	12.9	59	22.8	29
S17-1	3.3	24	4.7	12	9.0	44	8.3	29	15.0	51	34.6	36
S18-1	7.0	64	2.7	26	5.4	65	19.8	77	21.7	59	16.8	48
S19-1	3.3	23	7.1	14	18.0	45	7.7	26	17.7	68	45.4	46
S20-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S1-2	5.8	55	2.2	9	5.8	51	17.5	78	17.7	23	19.6	48
S2-2	2.4	17	7.6	19	10.1	39	7.5	21	16.2	20	43.4	47
S3-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S4-2	2.5	23	4.3	31	5.6	35	8.6	36	12.6	17	27.3	46
S5-2	1.3	14	2.9	4	10.1	41	0.4	3	8.8	15	39.4	48
S6-2	2.3	19	4.6	6	7.3	59	5.1	19	15.4	11	44.4	52
S7-2	8.0	81	2.4	4	5.7	76	16.5	89	23.4	33	12.5	52
S8-2	2.7	21	9.0	11	15.7	46	5.9	19	19.1	27	52.0	52
S9-2	2.2	17	8.5	11	13.3	42	6.2	17	19.3	24	49.4	47
S10-2	2.3	17	8.6	7	10.5	36	4.9	12	15.5	20	49.6	44
S11-2	2.9	22	8.7	27	9.6	38	5.7	15	15.6	21	47.4	47
S12-2	6.3	61	5.1	14	5.9	41	16.6	57	18.9	24	28.1	54
S13-2	2.7	19	7.5	10	5.7	31	7.4	20	14.7	19	32.6	37
S14-2	2.5	20	8.6	7	8.0	32	5.6	15	16.8	22	44.6	45
S15-2	2.2	15	9.0	11	9.6	37	6.1	16	18.9	24	47.3	42
S16-2	0.3	6	0.0	0	1.4	9	0.0	0	7.0	6	5.2	14
S17-2	2.8	21	7.9	21	13.9	46	7.8	25	15.4	23	47.9	50
S18-2	4.7	34	7.1	11	9.3	43	12.7	42	19.2	22	39.6	48
S19-2	2.2	18	7.9	7	12.4	43	7.0	23	15.4	22	46.3	50
S20-2	7.1	81	2.9	4	5.9	74	21.1	85	19.8	26	15.1	58

LF% = labile fraction(1.0 N HCl extractable metal/total metal × 100)

Table 5. Comparisons of heavy metal concentrations (ppm) in the surface sediments of study area with the values of various localities in the world and Korea.

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Reference
SCP Power Plant							
99/03/23	11.6	31.7	24.1	26.1	27.5	73.7	This study
99/09/01	11.9	64.2	21.4	29.1	80.7	78.5	This study
Average Shale	20	90	45	68	20	95	Turekian and Wedepohl(1961) ²¹⁾
<i>World-wide coasts and estuaries</i>							
Mean	-	61	28	26	34	91	Cantillo and O'Connor(1992) ⁷⁾
Hot (polluted)	-	170	93	92	110	290	Cantillo and O'Connor(1992) ⁷⁾
<i>Coastal sediment of Korea</i>							
Jinhae Bay	12	59	30	27	37	128	Lee and Lee(1983) ¹⁴⁾
Kwangyang Bay	13	67	19	33	35	95	조 등(2000) ³⁾

에 의해 조절되고 있음을 알 수 있다. 또한 분석된 대부분의 원소들이 유기물 함량을 지시하는 강열감량과도 좋은 양의 상관관계를 나타내고 있어 연구지역의 금속원소 함량 분포는 입도에 따른 영향과 함께 퇴적물 내의 유기물의 분포에 의해서도 결정되고 있음을 나타내준다. 한편 탄산염 함량과 금속원소는 1차의 Pb를 제외하면 대부분 음의 상관성을 보이고 있어 탄산염 함량이 금속원소 분포에 대한 회석의 요인으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 금속원소별 상관관계를 살펴보면 전반적으로 평균입도와 양의 관련성을 갖는 원소들(Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn)의 경우 서로 높은 상관관계를 보이고 있었다. 다만 Cu의 경우 1차 조사의 정점 3에서 특이하게 높은 함량을 나타내고 있어 위 원소들과 상관성이 약간 낮게 나타나고 있으나, 정점 3을 제외하면 다른 원소들과 마찬가지로 좋은 양의 관련성을 갖는 것으로 조사되었다.

전반적으로 연구지역 퇴적물 내 금속원소의 분산은 퇴적물의 입도와 유기물 함량, 탄산염 물질의 영향을 받고 있으며, 특히 입도에 의한 요인은 탄산염과 유기물 함량 등 지화학 성분 변화에도 영향을 미치므로 퇴적물의 금속원소 함량을 조절하는 주요 인자인 것으로 나타났다. 한편 다른 원소들과는 달리 Pb 함량의 경우 연구지역 내 퇴적

물에서 전반적으로 높은 절대함량을 보이고 있어 오염의 영향을 받은 것으로 판단된다.

3. 퇴적물의 오염 평가

퇴적물의 중금속 오염에 대한 평가를 위해서는 여러 가지 고려해야 할 요소들이 있다. 먼저 퇴적물 내의 원소 함량은 인위적인 오염에 의한 영향뿐만 아니라 지질학적인 영향에 의해서도 조절되고 있음을 이해해야 한다. 예를 들어 Cu와 Zn는 규산염 광물 가운데 감람석, 휘석, 각섬석, 흑운모 등에서 함량이 높은 것으로 알려져 있으며, 이들 원소는 특히 규산염 광물의 격자구조에 편입되는데 있어서 특정 격자구조에 대한 선택성이 다른 까닭에 Cu는 감람석과 휘석에, 그리고 Zn는 선택적으로 각섬석과 흑운모에 농축된다²²⁾. 이러한 금속원소의 존재 경향과 아울러 분석 방법의 선택 역시 고려해야 할 중요한 요인이 되는데 일반적으로 염산만으로 추출한 경우 중금속의 수용성 혹은 교환성, 그리고 일부 산화물 형태로 존재하는 부분까지 추출이 가능하며, 이 추출 함량은 일반적인 환경에서 쉽게 재용출이 가능한 함량으로 생각할 수 있다. 질산과 과염소산의 혼합산을 이용한 분석의 경우 중금속의 광물 결정형의 잔류상을 제외한 유기물 결합 혹은 황화물 형태까지

추출 가능한 것으로 알려져 있으며, 위의 혼합산(질산+과염소산)에 불산까지 사용한 경우 규산염 광물 격자까지 파괴하는 완전분해 형태로 오염에 의한 영향뿐만 아니라 지질학적인 영향, 즉 광물에 의한 영향까지 포함한 전체적인 퇴적물의 함량을 나타내게 된다. 다음으로 고려해야 할 요소로 퇴적물 입자 크기에 따른 원소함량의 변화를 들 수 있는데, 앞선 절에서 알 수 있듯이 본 연구지역에서도 나타나는 퇴적물 내 금속원소 함량의 입도의존적 분포경향으로 인해 입도에 의한 영향을 배제한 경우에 비로소 올바른 오염현상 파악이 가능하게 된다. 즉 퇴적물 오염 평가에는 퇴적물 내 금속원소 함량의 자연적인(광물학적인) 변화를 반영한 배경값 함량 선정에 따른 문제와 원하는 목적에 맞는 분석방법의 선택, 그리고 입도와 같은 금속원소 분포의 조절요인에 대한 보정 등이 중요한 고려사항이 된다.

본 연구에서는 퇴적물의 오염 평가를 위해서 1.0 N HCl을 이용한 부분분석(one-step weak acid extraction method)을 실시하였으며, 각 원소의 총함량 분석결과에 대한 부분함량 분석결과와의 비(ratio)에 100을 곱하여 LF%(Labile Fraction)라고 정의하였다(Table 4). 일반적으로 단일 약산에 의해 추출된 금속원소 함량은 생물학적으로 이용 가능한 함량(biologically available fraction)을 나타내며¹⁶⁾, 퇴적물 오염에 대한 지시자로도 사용되어 진다⁸⁾. 따라서 본 연구에서 정의한 LF%값이 크다는 것은 금속원소의 이동도와 생물흡수도가 크다는 것을 의미하며, 또한 환경변화에 따라 생태계에 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있음을 나타낸다고 할 수 있다. 먼저 LF%값의 변화에 있어 아주 유사한 양상을 나타내고 있는 Co와 Ni의 경우를 살펴보면 비록 총함량은 1차와 2차 조사의 값이 비슷하지만 LF%는 1차의 분석치가 대체적으로 높게 나타나고 있다. 정점 1, 7, 12에서 1차와 2차 모두에서 높은 LF%를 나타내고 있어 퇴적환경의 변화에 따라 민감한 영향을 받을 수

있음을 시사해 주고 있다. Cr의 경우 1차와 2차의 조사에서 LF%가 모두 낮은 값을 나타내 인위적인 오염이 아닌 지질학적인 요인에 의해 분포가 결정되는 원소임을 알 수 있다. 또한 Cu와 Zn의 경우 역시 일부 정점(S2-1, S3-1, S12-1, S6-2, S7-2 등)을 제외하면 대체적으로 고른 분포를 보이고 있어 Cr의 경우와 마찬가지로 지질학적 요인에 의해 분포가 결정되는 원소로 판단된다. Pb의 경우 다소 특이한 양상을 보이고 있는데, 비록 총함량은 1차에 비해 2차에 월등히 높은 값을 나타내고 있지만 LF%는 이와 반대로 2차에 비해 1차에 높은 값을 보이고 있다. Table 4의 Pb에 대한 부분함량 분석결과를 살펴보면 1차와 2차 분석값이 동일한 수준임을 알 수 있으며, 결국 퇴적물 내 Pb 총함량에 있어서는 큰 차이를 보이고 있지만 부분함량 분석값이 일정함으로써 1차에 높은 LF%를 나타낸 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면 오염에 의해 기여된 값은 일정하나 기타 요인의 변화에 의해 총함량 분석값에 차이를 나타낸 것으로 보이며, 가능성 있는 요인으로는 퇴적물 성분의 변화를 생각해 볼 수 있다. 본 연구지역에는 신항 방파제 등 두 곳의 방파제가 존재하고 있어 계절에 따른 해류의 변화에 의해 퇴적·침식환경의 변화가 발생하여 퇴적물 성분의 차이를 일으킨 것으로 보이며, 특히 Pb의 경우 앞선 고찰에서도 알 수 있듯이 세립한 니질 퇴적물보다는 사질 퇴적물에 부화되는 경향을 보이고 있어 다른 원소에 비해 이러한 변화에 더욱 민감한 반응을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 Table 1을 살펴보면 Pb의 조사 시기별 CV%값은 각각 15%, 23%로서 1차와 2차 조사 기간동안 정점별 함량의 변화가 미약함을 알 수 있으며, 따라서 조사시기별 총함량 분석값의 차이는 전반적인 구성광물의 변화에 따른 지질학적 요인에서 그 가능성을 찾을 수 있을 것으로 사료된다.

한편 본 연구에서는 퇴적물 입도 보정을 위해 Fe를 이용하여 각 원소를 표준화(normalization)하

는 방법을 이용하였는데⁴⁾⁶⁾¹⁵⁾¹⁹⁾, 이는 연구지역 내에서 Fe는 인위적인 오염의 영향을 받지 않은 것으로 조사되고 있으며¹⁾, 또한 퇴적물의 평균입도뿐만 아니라 입도의존적 분포경향을 갖는 다른 원소들과도 좋은 양의 상관관계를 보이고 있어 입도에 따른 변화를 잘 반영하는 원소로 판단되었기 때문이다(Table 3). 또한 퇴적물의 오염 평가를 위해서 부화지수(EF : Enrichment Factor)를 이용하였으며, 이는 표준화한 퇴적물 내의 금속원소 함량을 배경값 함량의 비로 나눈 값으로 정의된다¹⁸⁾:

$$EF = (X/Y)_{\text{sample}} / (X/Y)_{\text{baseline}}$$

여기서 X는 관심대상 원소 함량을, Y는 표준화 원소(Fe)의 함량을 나타내며, 배경값 함량으

로는 Turekian and Wedepohl(1961)²¹⁾의 평균 원소 함량(average shale)을 이용하였다. 부화지수가 1보다 크다는 것은 선정된 배경값 함량에 비해 부화된 원소임을, 그리고 1 미만은 배경값 함량에 비해 감소(depletion)되어 있음을 나타낸다. 그러나 이와 같은 단일 기준값에 의한 오염 평가에는 해당 지역의 지구화학적 특징을 제대로 반영할 수 없다는 단점이 있으며, 따라서 본 연구에서는 금속원소 함량의 자연적인 변이를 고려하여 부화지수 1 ± 0.5 를 자연적인 범위에 포함되는 값으로 해석하였다.

Fig. 3에 Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn에 관한 부화지수를 정점별로 나타냈다. 전체적으로 살펴보았을 때, Co, Cr, Cu, Ni, Zn의 경우 몇몇 정점을 제외한

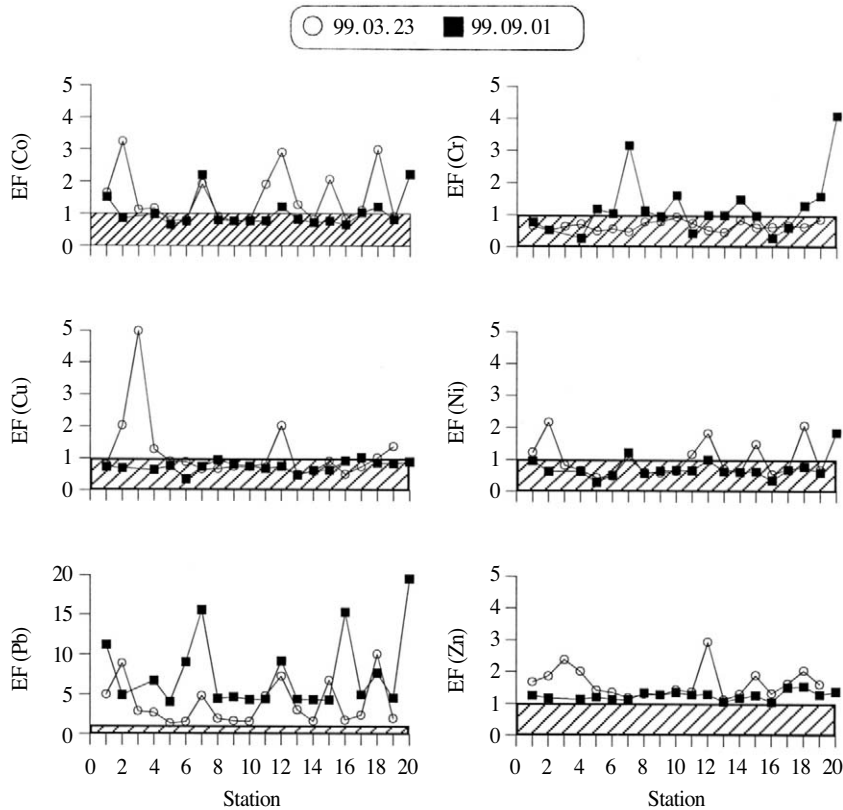


Fig. 3. Enrichment factors of the metals, with respect to the reference concentrations of metals of average shale(Turekian and Wedepohl, 1961).

대부분의 정점에서 자연적인 범위의 값을 보여 오염의 영향이 나타나지 않음을 알 수 있었다. 먼저 Co에 대한 부화지수 값을 살펴보면 2차 조사에 비해 1차 조사시기에 높은 부화지수 값을 나타내며, 1차의 정점 2에서 가장 높은 부화지수 값(3.2)을 나타냈다. Co의 총합량 분석결과만을 가지고 살펴본다면 모두 선정된 배경값 함량보다는 낮은 값을 보이고 있으나, 1.0 N HCl을 이용한 분석 결과와 부화지수 값을 가지고 살펴보면 LF%가 높은 정점에서 높은 부화지수를 나타내(예: S2-1, LF% 70, 부화지수 3.2) 두 값 사이에 높은 상관성이 존재함을 알 수 있으며, 이 두 요인이 오염 평가에 있어 총합량 분석결과에 대한 보완적인 요소로 작용하고 있음을 나타낸다. Cr의 경우 비록 선정된 배경값 함량을 넘어서는 값들이 나타나고 있으나 부분합량 분석에 의한 LF%에서 알 수 있듯이 대부분 정점에서 낮은 오염도를 나타내고 있으며 부화지수 값 역시 이러한 경향성을 잘 반영하고 있다. 다만 2차 조사의 정점 7과 20에서 높은 부화지수 값을 나타내고 있으나(각각 3.2, 4.1), 이는 비교적 조립한 정점에서 상대적으로 높은 Cr 함량과 낮은 Fe 함량에 기인한 것으로 오염의 영향보다는 지질학적인 영향으로 판단된다. Cu의 경우 앞선 총합량 분석과 부분합량 분석 고찰에서와 마찬가지로 1차 조사 시기의 정점 3에서 높은 부화지수 값(5.0)을 나타내 오염의 영향을 받았음을 나타낸다. Ni의 경우도 전체적으로 낮은 총합량 값을 보이긴 하나 높은 LF%, 부화지수 값을 보이는 정점(S2-1, S18-1, S20-2)에서는 일부 인위적인 영향을 받았음을 암시해주고 있다. Zn의 경우 비록 대부분 정점에서 1 이상의 부화지수 값을 보이고 있으나 상대적으로 LF%가 낮고, 그 분포가 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 평균입도에 따른 경향성에 의해 결정되어지고 있다는 점을 감안한다면 지질학적인 요인이 분포를 결정짓는 요인임을 알 수 있게 해준다. 분석된 원소들 중 가장 높은 부화지수를 나타내는

Pb의 경우 높은 총합량과 높은 LF%를 고려할 때 오염에 의한 영향이 있었음을 암시해주고 있다. 다만 흥미로운 사실은 Pb의 경우 다른 원소들과는 달리 LF%와 부화지수의 관계가 다르게 나타나고 있다는 점이다. 즉, LF%는 2차에 비해 1차에 높은 값을 나타내지만 부화지수는 1차에 비해 2차 조사에서 전반적으로 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 앞선 고찰과 마찬가지로 2차 조사결과에서 보이는 높은 Pb 총합량에 기인한 것으로서 비록 오염에 의해 지배되는 총량은 일정하나(Table 4), 두 조사시기 사이에 존재하는 지질학적인 영향의 차이로 인해 총합량과 LF%, 그리고 부화지수 값의 관계에 차이를 나타낸 것으로 파악된다.

이상의 결과를 종합해 보았을 때 본 연구지역의 경우 Co, Cr, Cu, Ni, Zn의 경우 대부분의 정점에서 낮은 총합량과 LF%, 그리고 낮은 부화지수 값을 보여 오염의 영향이 적은 원소임을 알 수 있었다. 그러나 Pb의 경우 지질학적 요인에 의한 부화뿐만 아니라 인위적인 오염에 의한 영향을 반영하는 원소임을 알 수 있었으며, 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

퇴적물 오염 평가에는 위에서 살펴본 바와 같이 총합량 분석을 이용한 절대합량뿐만 아니라 부분합량 분석에 의한 LF% 산출, 그리고 표준화된 부화지수에 의한 방법 등 종합적인 고찰이 필요할 것으로 판단된다. 위의 세 요소는 상호보완적인 측면에서 오염 평가를 용이하게 할 수 있으나 여기에는 연구지역 퇴적물 내 금속원소의 평균입도의 변화에 따른 자연적인 변이를 설명할 수 있는 배경값 함량 선정의 문제, 아울러 퇴적물에 대한 광물학적인 접근 등 추가적인 연구가 수반되어야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

삼천포화력발전소 주변해역의 38개 표층퇴적물

에서 입도와 강열감량, 탄산염 함량, 그리고 금속 원소의 총합량(Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb 및 Zn)을 분석하여 각 원소의 분포와 조절요인에 대한 지구화학적인 고찰을 실시하고, LF%와 표준화된 부화지수 산출을 통한 퇴적물 오염 평가를 수행하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 표층퇴적물의 퇴적상은 주로 사질 실트(sandy silt)와 실트(silt)가 분포하고 있으며, 일부 니질 자갈(muddy gravel), 역질 니토(gravelly mud), 사질 니토(sandy mud), 니토(mud)도 존재하고 있는 것으로 나타났다. 넓은 범위의 입도 변화(-0.27~7.44 Φ)를 보이고 있으며, 평균입도가 증가할수록 즉 퇴적물의 입자가 세립해질수록 강열감량은 증가하며 탄산염 함량은 감소하는 경향을 잘 보여주고 있다.
2. 금속원소의 총합량 분석결과(HF+HNO₃+HClO₄), 금속원소 분포는 일차적으로 평균입도에 의해 조절되고 있는 것으로 나타났으며, 유기물 함량, 탄산염 함량에 의해서도 그 분포가 결정되고 있음을 알 수 있었다. Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn의 경우 세립한 퇴적물에서 높은 함량을, 이와는 반대로 Pb의 경우 조립한 퇴적물에서 높은 함량을 나타내고 있었다. 특히 Pb 함량의 경우 연구지역 퇴적물 내에서 전반적으로 높은 절대 함량을 보이고 있어 오염에 의한 영향을 받았음을 나타낸다.
3. 부분함량 분석(1.0 N HCl)을 통한 LF%와 표준화된 부화지수를 이용한 오염 평가 결과, Co, Cr, Cu, Ni 및 Zn의 경우 대부분의 정점에서 오염의 영향보다는 지질학적인 영향에 의해 그 분포가 조절되고 있음을 알 수 있었다. 다만 Pb의 경우 높은 절대 함량과 LF%, 부화지수를 고려할 때 오염에 의한 영향을 반영하는 원소임을 나타내고 있으며, 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.
4. 총합량 분석에 의한 절대 함량, 부분함량 분석에 의한 LF%, 그리고 부화지수 산출 등 세

요인은 퇴적물 오염 평가에 상호보완적인 작용을 하고 있으며, 따라서 어느 한 요인에 대한 해석만으로는 오염 현상에 대한 올바른 이해가 어렵다고 판단된다. 또한 올바른 오염 평가를 위해서는 본 연구에서와 같은 다각적인 방향에서의 고찰뿐만 아니라 지역적인 배경값 함량 선정과 퇴적물에 대한 광물학적 접근 등 추가적인 연구도 뒷받침되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이두호, 정연태, 2000, 석탄화력발전소 주변해역 퇴적물 내의 중금속원소의 함량과 지화학적 존재형태, 9: 301-314.
2. 조영길, 1994, 한반도 주변해역 퇴적물 중 금속원소의 분포와 기원에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문, 262.
3. 조영길, 이창복, 고철환, 2000, 광양만 표층퇴적물의 중금속 함량 및 분포, 한국해양학회지, 5: 131-140.
4. Ackermann, F., 1980, A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments, Environ. Technol. Lett., 1: 518-527.
5. Ansari, A.A., I.B. Singh, H.J. Tobschall, 2000. Importance of geomorphology and sedimentation processes for metal dispersion in sediments and soils of the Ganga Plain: identification of geochemical domains, Chem. Geol., 162: 245-266.
6. 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.
7. Cantillo, A.Y. and T.P. O'Connor, 1992, Trace element contaminants in sediments from the NOAA National Status and Trends Programme

- compared to data from throughout the world, *Chemistry and Ecology*, 7: 31-50.
8. Chester, R. and F. Voutsinou, The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediment, *Marine Pollution Bulletin*, 12: 84-91.
 9. Dyer, K.R., 1989, Sediment processes in estuaries: future research requirements, *J. Geophys. Res.*, 94: 14327-14339.
 10. Folk, R.L., 1954, The distribution between grain size and mineral composition in sedimentary rock nomenclature, *J. Geol.*, 62: 334-359.
 11. Folk, R.L. and W.C. Ward, 1957, Brozos river: A study in the significance of grain-size parameters, *J. Sed. Petrology*, 27: 3-27.
 12. Harman, H.N., 1967, *Modern factor analysis*, Univ. Chicago Press, 2nd ed., 469.
 13. Horowitz, A.J. and K.A. Elrick, 1987, The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry, *Applied Geochemistry*, 2: 437-451.
 14. Lee, S.H. and K.W. Lee, 1983, Heavy metals in sediments from Jinhae Bay, Korea. *J. Oceanol. Soc. Korea*, 18: 49-54.
 15. Loring, D.H., 1990, Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data, *Mar. Chem.*, 29: 155-168.
 16. Luoma, S.N. and G.W. Bryan, 1981, A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants, *Sci. Total Environ.*, 17: 165-196.
 17. McCave, I.N., 1984, Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean, *Deep Sea Research*, 31: 329-352.
 18. Middleton, R. and A. Grant, 1990, Heavy metals in the Humber estuary: Scrobicularia clay as a preindustrial datum, *Proc. Yorkshire. Geol. Soc.*, 48: 75-80.
 19. Rule, J.P., 1986, Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and lower Cheseapeake Bay area sediments, *Environ. Geol. Water. Sci.*, 8: 209-219.
 20. Summerhayer, C.P., 1972, Geochemistry of continental margin sediments from northwest Africa, *Chem. Geol.*, 10: 137-156.
 21. Turekian, K.K. and K.H. Wedepohl, 1961, Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Geological Society of America Bulletin*, 72: 175-192.