

광양만 및 여수해만 표층퇴적물의 지화학적 특성과 중금속 오염

현상민* · 이태희 · 최진성 · 최동림 · 우한준¹

한국해양연구원 남해연구소

¹한국해양연구원 지구환경연구본부

Geochemical Characteristics and Heavy Metal Pollutions in the Surface Sediments of Gwangyang and Yeosu Bay, south coast of Korea

SANGMIN HYUN*, TAEHEE LEE, JIN-SUNG CHOI, DONG-LIM CHOI AND HAN-JOON WOO¹

South Sea Institute, Korea Ocean Research and Development Institute(KORDI), Geoje, 656-830, Korea

¹Global Environment Research Laboratory of KORDI, Ansan 425-600, Korea

광양만 및 여수해만의 중금속 오염과 저서환경에 대한 퇴적학적, 지화학적 특성을 평가하기 위해 표층퇴적물을 채취하였다. 입도분석 결과 입도의 분포는 사질퇴적물과 점토질 퇴적물이 다양하게 분포하고 있는 것으로 나타났다. 사질퇴적물은 주로 POSCO 우측해역과 여수해만수로에 분포하고 있고 그 외 다른 지역에서는 니질퇴적물이 주로 분포하고 있다. 유기물(TOC) 함량은 약 0.2~2.1%의 범위로 분포하고 있으며 유기물의 C/N비는 육지에서 공급된 유기물과 현장에서 생성된 유기물이 혼합되어 있음을 지시하고 있다. 또한 유기물의 C/S비는 일부 지역에서 저서환경이 무산소 혹은 약한 저산소 상태에 있음을 지시하고 있다. 저질의 건강상태를 검토하기 위해 퇴적물중 황화수소 (H_2S) 함량을 측정한 결과 최고 301 ppm에서 최소 0.7 ppm으로 나타났다. 전체적으로 묘도 안쪽지역에서 비교적 높은 값을 보이고 있어 일반적으로 오염된 저서환경을 지시하고 있다. 표층퇴적물에 대한 10종의 중금속(Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Li, Zn, V, Cr, Ba)에 대한 농축비(Ef)와 농집지수(Igeo)를 조사하였다. 그 결과 일부 지역에서는 평균퇴적물의 농도에 비해 Pb, Ba는 최고 1~7배정도 농축되어 있는 것으로 나타났으며, 그 외 금속 원소에 대해서도 0.8~3.5배 농축되어 있음이 나타났다. V와 Cd에 대한 농집지수는 조사지역 전역을 심하게 오염된 지역, 오염된 지역과 오염되지 않은 지역으로 대별할 수 있었다. 금속원소의 농축비 및 농집지수가 높은 곳은 유기물 및 황화수소 함량이 비교적 높게 나타나고 있으며 주로 세립질 퇴적물이 분포하는 지역으로 나타났다.

Surface sediments were collected from Gwangyang and Yeosu Bays to evaluate their sedimentological characteristics and geochemical aspects of both the benthic environment and heavy metal pollution. The grain size distribution includes both sandy and muddy sediments. Sand-rich sediments occur mainly near the POSCO and the channel between Namheda and Yeosu Bando, while elsewhere mud-dominated sediments are present. TOC content ranges from 0.2 to 2.1% and C/N ratios indicate that the range arises from the mix of organic matter. The C/S ratios of this organic matter show that parts of the study area are anoxic or have sub-anoxic bottom conditions. The hydrogen sulfide content of the sediment has a range of 0.7 to 301 ppm, with a high content occurring inshore of Myodo Island, where it indicates a polluted environment. The enrichment factor (Ef) and index of accumulation rate (Igeo) of ten heavy metals (Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Li, Zn, V, Cr, Ba) show that parts of the study area contain from one to seven times more Pb and Ba, and from 0.8 to 3.5 times more of the other elements than the mean sediment value. The Igeo values of V and Cd show that different parts of the area can be classified as heavily polluted, heavily to moderately polluted, or more or less unpolluted. Those areas that have both high levels of enrichment and high accumulation rates of heavy metals contain predominantly fine sediments with a high organic matter and hydrogen sulfide content.

Key words: Gwangyang Bay, Heavy Metal Pollution, Enrichment Factor, Igeo

*Corresponding author: smhyun@kordi.re.kr

서 론

광양만 및 여수해만은 한국 남해 연안에 위치한 폐쇄성 내만으로 남쪽으로는 쿠로시류의 지류인 대마난류의 영향을 받은 외해 수가 유입되고 있고 북쪽으로는 유역면적 4897 km²의 섬진강에서 연간 25억 8천만톤 정도의 담수가 유입되고 있다(김, 1968). 광양만 주변 육지에는 광양시와 순천시가 있으며 대표적 산업시설로는 광양만 북부의 광양제철소(POSCO)와 남부지역에는 여천 국가 산업단지가 존재한다. 따라서 광양만과 여수해만 해역은 생활하수 및 공단지역에서부터 유출되는 다양한 폐수가 유입되기 쉬운 리적 여건을 가지고 있다.

이런 이유로 경우에 따라서는 식물플랑크톤의 대·중식 등 오염이 되어있지 않은 연안해역과는 현저히 다른 수질·저서·퇴적 환경이 지배 할 수도 있다. 특히 광양만은 1982년 특별관리해역으로 지정된 이래 환경보전 장애지역으로 간주되고 있으며, 그 중요성이 인식되어 있는 만큼 현재까지 비교적 많은 기초 연구가 이루어졌다(e.g., 서울대학교, 1997; 조 등, 2000; 한국해양연구원, 2002; 최 등, 2003a; 최 등, 2003b). 또한 현재도 광양만 서쪽에 존재하는 여천 산업단지 부근에서는 대규모의 산업시설이 건설되고 있거나 앞으로 건설을 계획하고 있어 환경오염에 대한 지속적인 관심이 요구된다. 따라서 해양환경을 보존하고 생태계를 보호하기 위해 표층퇴적물에 대한 지화학적 특성과 중금속 오염의 정도를 평가하는 것은 꼭 필요한 것이라 할 수 있다.

상기와 같은 이유에서 이 연구는 광양만 및 여수해만 표층퇴적물의 지화학적 특성과 중금속 오염을 검토하기 위해 퇴적학적, 지화학적 방법 등을 이용하여 연구하였다. 또한 현재까지 얻어진 기존의 연구결과와 비교검토를 통해 연구지역에 대한 표층퇴적물의 지화학적 특성을 포함하는 중금속 오염 정도를 연구하고 저질환경을 평가할 뿐만 아니라 환경오염의 추이를 추적하기 위해 수행되었다.

재료 및 방법

광양만 및 여수해만의 표층퇴적물에 대한 퇴적학적, 지화학적 특성을 알아보기 위하여 그랩샘플러(grab sampler)를 이용하여 2001년과 2002년에 총 90개 지점에서 표층퇴적물을 채취하였다 (Fig. 1). 채취된 퇴적물은 실험실로 옮긴 후 입도분석, 유기물분석, 황화수소 함량을 측정하였다. 각각의 분석에 대한 분석방법은 다음과 같다.

입도분석

퇴적물의 입도분석은 퇴적물에 과산화수소(H₂O₂)와 염산(HCl)을 넣어 유기물과 탄산염을 제거한 후 습식체질(wet sieving)에 의해 4Φ 이하와 그 이상으로 퇴적물을 분류하였다. 4Φ이하 조립질 퇴적물은 sieve shaker로 체질한 후 0.5Φ 간격으로 무게 백분율을 구하였고, 4Φ이상 세립질퇴적물은 약 2 g 정도를 취한 다음 자동 입도분석기(Sedigraph 5100D)로 분석하였다. 퇴적물의 입도 특성을 나타내는 평균입도(Mz), 분급도(sorting), 웨도(skewness) 및 침도(kurtosis)는 컴퓨터를 이용하여 통계처리 했으며, 퇴적물의 분류는 Folk and Word(1957)의 방법에 따랐다.

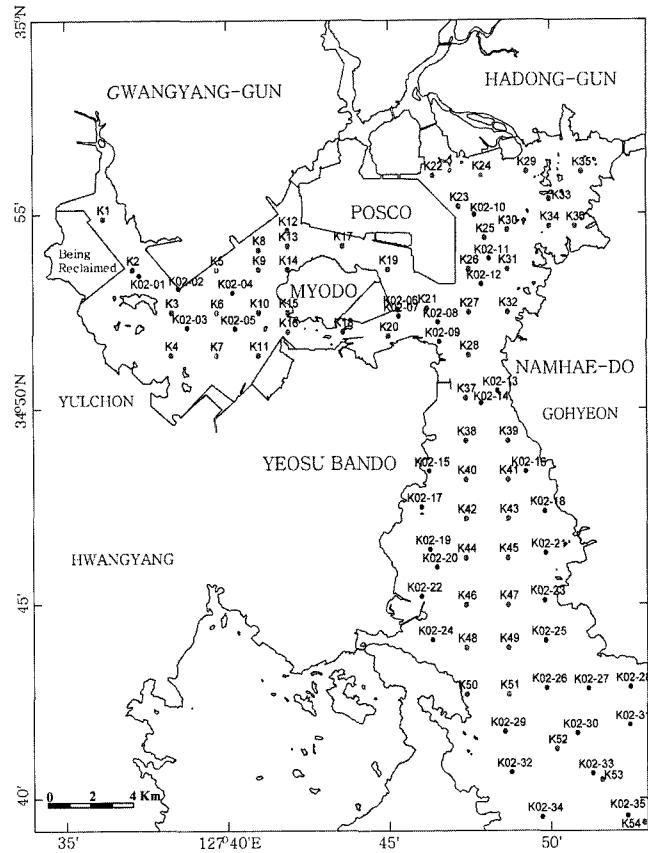


Fig. 1. Map of Gwangyang and Yeosu Bay showing the sampling sites.

유기물 및 탄산업

표층에서 얻어진 퇴적물 시료는 각각 100°C에서 24시간 이상 건조시킨 후 분말화(powdered) 하였다. 분말화한 시료는 잘 건조시키고 청평한 후 CHNS 분석기(EA1112)를 이용하여 전탄소(total carbon; TC) 및 전질소(total nitrogen; TN)를 측정하였으며, 같은 시료에 대해 1N 염산으로 무기탄소(inorganic carbon)를 제거한 후 전유기탄소(total organic carbon; TOC) 함량을 측정하였다. 탄산업 함량(carbonate content)은 전탄소와 전유기탄소의 함량차이에 의해 계산하였으며 계산식은 다음과 같다.

$$\text{탄산염 함량}(\text{CaCO}_3\%) = [(\text{TC}\%) - \text{TOC}\%]\times 8.33.$$

황화수소 함량

채취된 표층퇴적물 중에서 다시 일정한 양을 청평하여 검지관법을 이용하여 황화수소 함량(H₂S content; ppm)을 측정하였다(현 등, 2002). 일정량의 퇴적물을 황화수소 발생기에 넣고 18 N의 황산을 가스발생기에 첨가하여 발생되는 황화수소량을 가스채취기를 이용하여 직접 측정하였다. 이 연구에서는 건조시료와 습식시료에 대해 2번씩 황화수소 함량을 측정한 후, 다음과 같은 방법으로 보정하였다.

퇴적물 중의 황화수소량 (ppm):

$$S(\text{mg}) = \text{검지관에 검출된 양}(\text{환산값}) \times [S_2 / (S_1 \times S_3)]$$

S1: H₂S 발생용 습식값, S2: 건조용 청평값, S3: 중량측정 값

주요원소 및 미량원소

주요원소 및 미량원소에 대한 분석은 퇴적물을 완전히 분말화한 건조시료에 대하여 약 0.2 g의 시료를 취한 다음 혼합산(염산, 질산 및 과염소산)으로 용해한 후 유도결합플라즈마 흡광분석기(ICP)에 의하여 대전 기초과학지원 연구원에서 분석되었다. 분석된 원소는 주요원소인 9원소(Al, Ti, Fe, Mg, K, Na, Ca, Mn, P)와 미량원소인 17원소(S, Ba, Li, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, Sb)가 분석되었다.

퇴적물내에 농축되기 쉬운 여려 중금속들 중에서 10종의 원소를 선택하여 부화지수(enrichment factor; Ef)를 조사하였다. 부화지수란 연구시료의 원소가 보존성 원소인 Al의 비를 지각평균 혹은 퇴적물 평균값으로 나누어준 값을 말한다. 이 연구에서는 평균 퇴적물값(mean sediment value)을 이용했으며(Salomons and Forstner, 1984) 계산식은 다음과 같다.

$$\text{부화지수} (\text{Enrichment Factor: } E_f) = \frac{(\text{X}/\text{Al})_{\text{sediment}}}{(\text{X}/\text{Al})_{\text{mean sediments}}}$$

또한 부화지수와 결부시켜 퇴적물의 오염도를 더욱 구체적으로 알아보기 위해 농집지수(Igeo: Index of geoaccumulation) (Muller, 1979)를 계산하였다(Table 1). 농집지수의 계산식은 다음과 같으며, 원소의 background값은 측정한 시료 중 가장 낮은 값을 사용하였다.

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{\text{Metal}_{\text{sediment}} / \text{Metal}_{\text{background}}}{1.5} \right]$$

연구결과 및 토의

표층퇴적물의 특성 및 분포

입도분석결과 나타난 표층퇴적물의 특성을 종합하여 퇴적상별 분포상황을 Fig. 2에 표시하였다. 광양만 표층퇴적물의 평균입도는 사질퇴적물의 입도인 2Φ에서 니질퇴적물의 입도인 9Φ까지 다양하게 변화하고 있다. 그러나 주로 사질퇴적물이 차지하는 분포범위는 좁은 반면 세립 실트질 및 니질퇴적물이 공간적으로 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 전체적으로 사질퇴적물이 가장 풍부하게 포함된 지점은 섬진강 하구 지점인 K23지점으로 이 지점의 표층퇴적물에서 사질은 약 97%를 점하고 있다. 한편 실트질 퇴적물이 가장 많은 곳은 정점 K53으로 51.48%가 실트질 퇴적물이며 니질 퇴적물은 K5에서 가장 많은 62.17%가 포함되어 있다. 퇴적상 분포를 보면, 조사정점 90개 지점중에서 니질(M)과 사니질(sM)은 전체에서 72개 지점을 차지하고 있어 대부분이 니질을 많이 포함하는 퇴적물로 이루어져 있음을 나타낸다. 나머지 부분은 니질이 포함된 사질퇴적물 및 역질을 소량 포함하는 사질 흑

Table 1. Classification of index of geoaccumulation (after Muller, 1979).

Igeo	Igeo-class	Designation of sediment quality
>5	6	Very strongly polluted
4~5	5	Strongly/very strongly polluted
3~4	4	Strongly polluted
2~3	3	Moderately/strongly polluted
1~2	2	Moderately polluted
0~1	1	Practically unpolluted/moderately polluted
0	0	Practically unpolluted

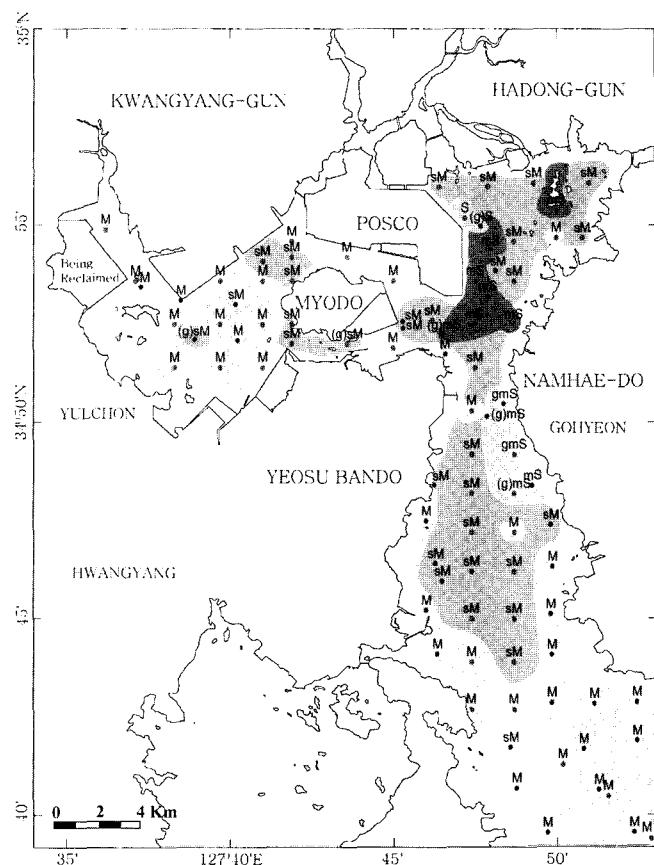


Fig. 2. Distributions of sediment type. M: mud type, sM: sandy mud, S: sand, (g)mS: slightly glavely muddy sand.

은 니질 퇴적물로 구성되어 있음을 알 수 있다(Fig. 2).

분석된 모든 시료에 대해 입도 파라메타별로 정리해 보면 우선 평균입도에 대한 입도의 분포양상(분산)을 지시하는 분급도(sorting coefficient)는 1~5사이에서 변화하고 있으며 대부분의 경우 2~4 정도에 해당된다. 평균입도와 분급도는 퇴적상태 및 운반거리를 지시하는 파라메타로 자주 이용되고 있으나 이 연구에서 분급도는 2~4정도의 값을 보이고 있어 나쁘거나 상당히 나쁘(poorly sorted or very poorly sorted) 분급도를 보이고 있다. 왜도값은 전체적으로 음(negative)의 왜도와 양(positive)의 왜도값을 동시에 갖고 있지만 많은 시료가 음의 왜도를 보이고 있어 상대적으로 세립질 퇴적물이 많이 포함되어 있음을 지시하고 있다. 침도(kurtosis)는 사질퇴적물에서 상당히 높게 돌출(extremely leptokurtic)되어 있는 특징을 보이고 있으며 이와 같은 현상은 사질퇴적물에서의 높은 왜도값 및 상대적으로 낮은 분급도를 보이고 것과 잘 일치하고 있다(Fig. 3).

공간적으로 표층퇴적물의 입도특성은 사질퇴적물과 니질퇴적물이 다양하게 분포하고 있으나 니질퇴적물이 주를 이루고 있으며 사질을 많이 포함하는 니사질 퇴적상은 주로 POSCO 오른쪽인 섬진강 하구역과 남해도 수로에 국부적으로 분포하고 있다. 또한 이러한 분포와 이웃하여 사질퇴적물을 소량 포함한 니질 퇴적물이 분포하고 있으며 니질퇴적물은 묘도안쪽(서쪽)과 여수반도 의해 쪽으로 분포하는 경향을 보인다. 그러나 전체적으로는 니질퇴적물

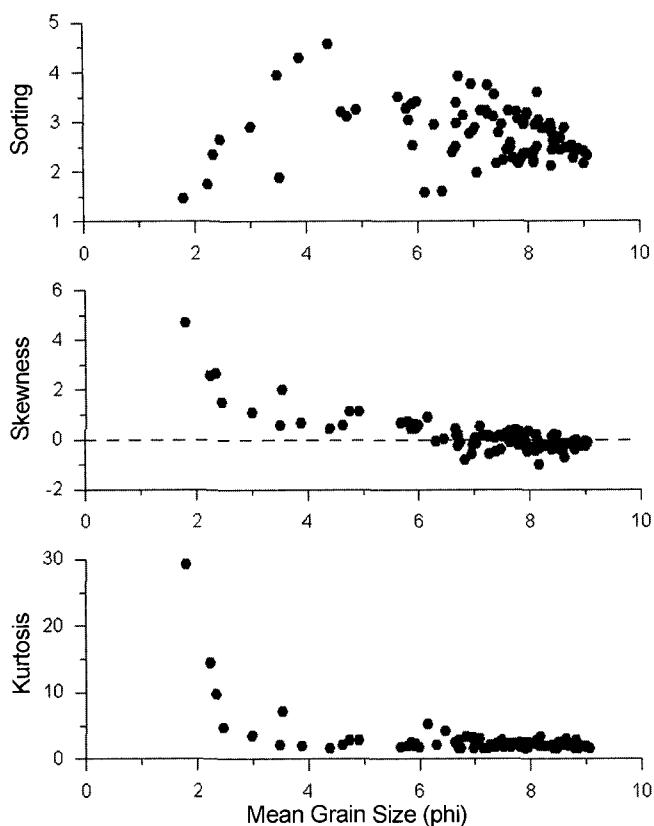


Fig. 3. Mean grain size vs. sorting, skewness and kurtosis.

과 약간이 사질이 혼재되어있는 사니질 퇴적물이 주를 이루고 있다(Fig. 2). 이와 같은 표층퇴적물의 공간적 분포특성은 기존의 연구결과(서울대학교, 1997; 조 등, 2000)와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 조사된 지역에 대한 평균입도는 기존의 연구결과(조 등, 2000)보다 약간 조립질인 것으로 나타났으나(Table 2) 이러한 점은 조사정점이 차이로 인한 결과로 해석된다. 그러나 조 등(2000)은 조사 당시 광양만 표층퇴적물이 광양제철소 건설 이전에 비해 나질퇴적상이 발달하고 사질 및 역질 퇴적상이 쇠퇴하는 것으로 보고한 바 있다.

유기물의 C/N, C/S ratio 및 탄산염함량(carbonate contents)

90개의 표층퇴적물에 대해 유기물을 분석한 결과 유기물을 가장 많이 포함하는 퇴적물이 나타나는 지역은 섬진강 하구역인 정점 K22로 전유기탄소(TOC)가 약 2.14%에 달하며, 가장 적게 나타나는 지점은 K32지점으로 0.32%이다(평균 0.87%). 기존 연구에서 밝혀진 바와 같이 평균입도에 대한 전유기탄소와의 상관관계는 대체적으로 양의 상관관계(positive relationship)를 보이는 것

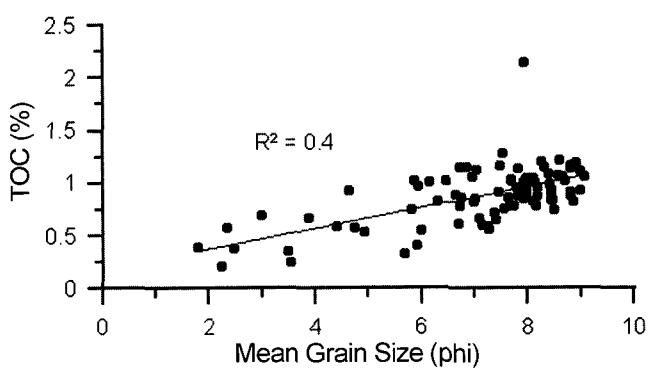


Fig. 4. Pair diagram between mean grain size variation and total organic carbon (TOC) (%). Positive relationship between two factor is recognized.

으로 알려지고 있다(Forstner and Wittmann, 1981; 조 등, 1994; 2000). 이 연구에서 유기탄소 및 입도와의 관계를 Fig. 4에 표시하였다. 유기탄소 함량이 퇴적물의 입도와 높은 상관이 있음을 지시하고 있다. 또한 유기탄소 함량의 공간적 분포형태를 Fig. 5에 표시하였다. 유기물의 공간적 분포특성은 묘도안쪽(서쪽)과 섬진강 하구역에서 높게 나타나며 조립질 퇴적물이 나타나는 여수해수로에서는 낮게 나타나고 있다. 유기물의 공간적 분포에서도 알 수 있듯이 유기물 함량이 높은 지역은 세립질퇴적물이 주를 이루고 있어서 지금까지의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 이와 같은 사실은 일차적으로 유기물 함량의 입도상관성을 보이고 있는 것으로 해석된다.

퇴적물중 유기물의 특성을 지시하는 전유기탄소에 대한 전질소의 비(C/N ratio)를 Fig. 6A에 표시하였으며, 그 범위는 정점 K23에서 가장 적은 0.13를, K16에서 가장 높은 36.06를 보이고 있다(Appendix 1). 일반적으로 유기물중 C/N비는 유기물의 특성과 기원을 지시하는 것으로 알려지고 있다. 유기물중 C/N비가 10이상인 경우는 유기물이 대륙에서 유입되었음을 지시하고 있으며 이와 반대로 현장에서 생물생산에 의해 생성된 해양기원성 유기물인 경우는 C/N 비가 10보다 적은 5-10정도의 값을 보인다(Muller, 1977; Muller and Suess, 1979; Stein, 1990, 1991). 이러한 점을 고려해서 이번 연구에서의 결과와 비교해 본다면 연구지역 표층 퇴적물중의 유기물은 육지에서 공급된 것과 현장에서 생성된 유기물이 혼합되어 있음을 지시하고 있다(Fig. 6A). 전체적으로 C/N비가 10 이상을 보이는 지점은 16개 지점으로 지역별로는 광양만 묘도 안쪽(서쪽) 다섯 정점에서 10보다 높게 나타나고, 그 외 묘도 북수로 및 광양만 북동지역 및 여수해만의 중앙수로와 여수반도, 남해도에 인접한 지역에서도 나타나고 있다. 이들 지역은 비교적 육지와 인접한 지역으로 공간적으로 인근 육지에서 이차적으로 유입된 유기물이 상당량 함유되어 있음을 의미한다(한국해양연구원, 2002).

또한 이 연구에서는 저서환경을 평가하기 위해 유기물 중의 C/S

Table 2. Average metal contents of sediments from the Gwangyang and Yeosu Bay, together with those of other data.

	Al (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	TOC (%)	Mz (phi)
Gwangyang Bay ¹	8.2	3.8	909	67	13	33	19	95	35	1.2	7.9
Gwangyang Bay ²	6.2	3.3	812	51	11	24	18	86	28	0.89	7.1
Keum Estuary ¹	7.7	2.9	655	67	13	34	23	79		0.7	5.4

Source of data: 1. 조 등(2000); 2. This study

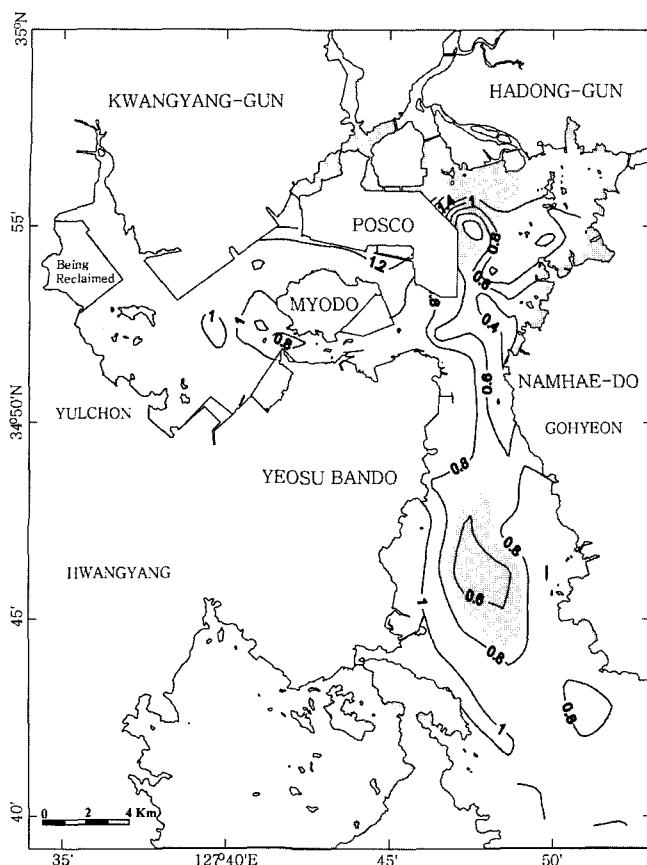


Fig. 5. Spational variation of TOC (%). High content of the TOC occurs in inshore of Myodo Island.

비를 검토하였다. 일반적으로 저질환경이 산화적인 해양환경인 경우 퇴적물의 유기물중 유기탄소(TOC) 및 전황(TS)은 양의 상관관계를 가지며 그 비(C/S ratio)는 약 2.8 정도를 보이는 것으로 보고되어 있다(Leventhal, 1983; Berner, 1984). 따라서 서로 다른 퇴적환경에서는 C/S비가 다르게 나타나며, C/S비에 의해 퇴적환경을 평가할 수 있다(Berner and Raiswell., 1983; Bottrell *et al.*, 1998). 이 연구에서는 분석된 퇴적물에 대한 C/S비를 Fig. 6B에 표시하였다. 기술한 바와 같이 C/S비가 2.8인 경우는 산화된 저층수와 생물교란(bioturbation)이 가능한 정상적인 해양환경(normal marine environment)에서 나타나기 쉬운 값이다. C/S 비가 2.8보다 크거나 작은 경우는 C가 S에 비해 선택적으로 분해된데 그 원인이 있거나 본래의 C/S ratio가 낮은 것으로 설명 가능하다. 또한 C/S 비가 2.8 이상을 보이는 시료는 아마도 저질 환경이 환원적 상태(suboxic or anoxic)에 달해있어 유기물이 분해가 되기 전에 유기물의 급속한 퇴적이 이루어졌을 가능성 있다. 이 연구에서 C/S 비가 2.8 이상인 지역은 35정점으로(Appendix 1), 묘도 안쪽을 포함하여 전 조사지역에 분포하고 있다. 후술하는 바와 같이 C/S비가 2.8 이상을 보이는 지역에서는 황화수소 함량이 증가하고 있어 무산소 상태에 있는 저질환경상태를 간접적으로 지시하고 있다. 따라서 일부지역에서는 저서환경이 무산소 혹은 빈산소 상태를 형성하고 있다고 판단된다.

표층퇴적물에 대한 탄산염 함량은 최고 36%에서 최소 0.13%

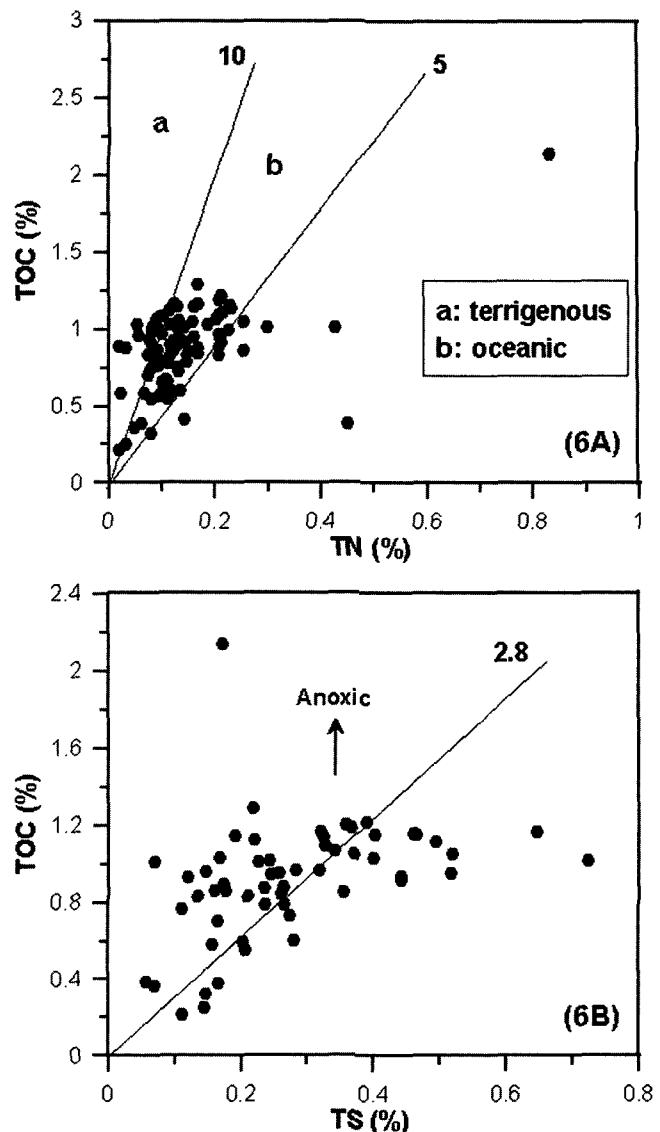


Fig. 6. C/N (6A) and C/S (6B) ratios of organic matter.

로 그 변화 폭이 상당히 크다(Appendix 1). 일반적으로 탄산염 함량 변화는 생물생산에 의한 생물각의 퇴적물속에 축적되거나 육원성 물질의 공급정도에 따라 희석(dilution)되는 것과 유기물의 분해에 따른 용해(dissolution) 등으로 설명이 가능하다(Ricken, 1993). 그러나 일단 공급된 후에도 저서환경에 따라 용해정도가 달라지게되며 그 결과 탄산염 함량변화를 가져오게 된다. 연구지역이 연안환경인 점을 감안한다면 극히 적은양의 탄산염 함량은 퇴적 후 속성작용에 의해 함량변화를 가져온 결과라 할 수도 있다. 기술한 바와 같이 유기물의 C/S비에 근거해 볼 때 일부 지역에서 저층이 빈산소 혹은 무산소 상태에 달해 있음을 기술하였다. 저서환경이 무산소인 경우 탄산염 용해가 촉진되고 낮은 양의 탄산염 함량이 나타나는 것은 여러 연구에서 잘 나타나고 있다(*e.g.*, Hubner *et al.*, 2003).

황화수소 함량(Hydrogen sulfide)

퇴적물중에 포함된 황화수소 함량은 퇴적물의 건강도를 평가

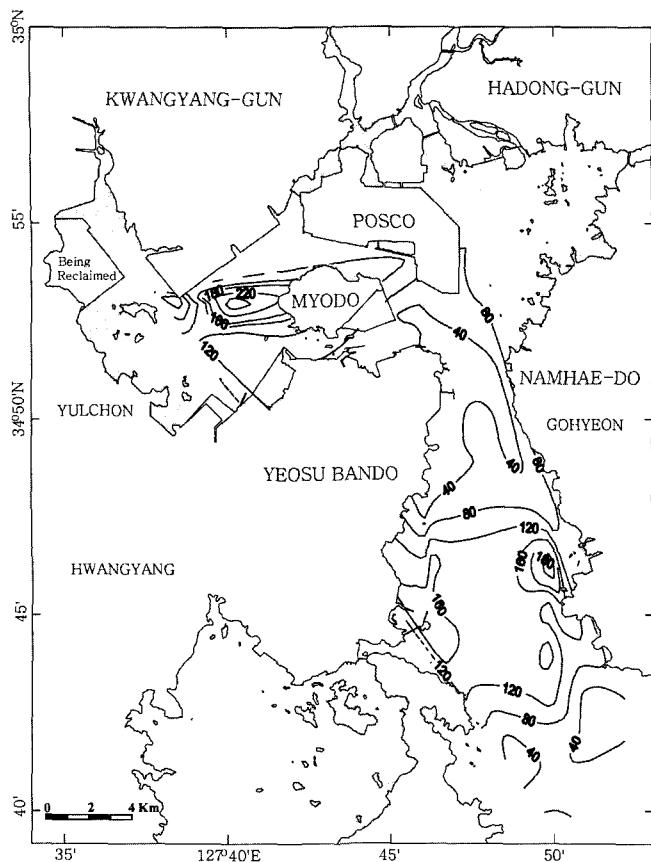


Fig. 7. Spational variations in H_2S (ppm).

하는 기준으로 자주 이용되고 있다. 특히 천해지역이나 어장환경에서는 퇴적물중 황화수소 함량이 저서생물이나 어장환경에 큰 영향을 미치기 때문에 중요한 지화학적 지시자로 간주된다(e.g., Yokoyama, 1995; 2000).

표층퇴적물에 대한 황화수소 함량을 조사한 결과 약 1~300 ppm의 범위에서 황화수소 값이 나타나고 있다(Appendix 1). 화학적 산소 요구량(COD)과 더불어 저질의 건강상태를 지시하는 황화수소 값은 부영양도 기준값이 200 ppm으로 보고되었다(일본 수산 자원 보호협회, 1980; Yokoyama, 2000). 이번 연구에서 측정된 34 개의 시료중에서 저질환경이 200 ppm 이상으로 나타나는 지역은 2개지역(K2-04, K2-21)으로 최소한 이들 지역은 저서 환경이 무산소에 가깝게 존재하고 있음을 지시하고 있다. 공간적으로는 황화수소 함량이 묘도 서쪽에서 높게 나타나고 있어 그 분포형태가 세립질 퇴적물의 분포형태 및 높은 유기물이 나타나는 지역과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다(Fig. 7).

일반적으로 퇴적물중에서 TOC와 황화수소 함량과의 관계는 양호한 양의 상관관계를 가지는 것으로 알려졌다. 따라서 퇴적물중의 황화물량을 유기물 부하량의 대용으로 사용하여 퇴적물의 오염을 추정하는 방법도 제기되고 있다(Yokoyama, 1995). 이번 연구결과 TOC와 황화수소의 관계를 Fig. 8에 표시하였다. TOC와 황화수소 함량간에는 뚜렷한 경향성이 나타나고 있지는 않으나 황화수소 함량이 200 ppm을 초과하는 지역이나 평균값보다 높게 나타나는 지역은 유기물이 평균값이상으로 나타나고 있으며 오염된

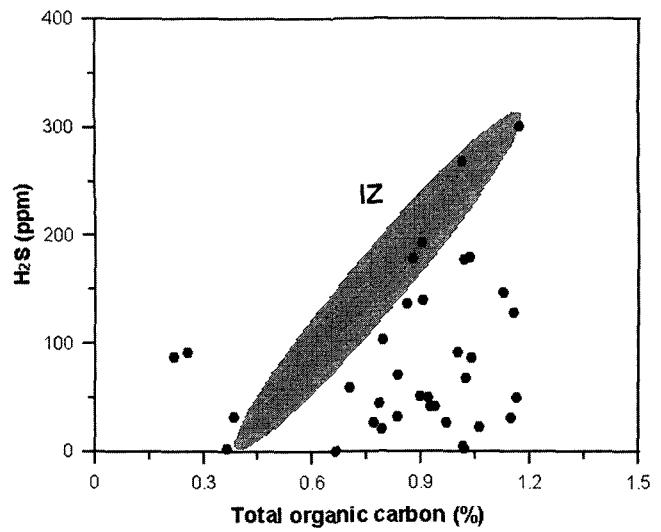


Fig. 8. TOC vs H_2S . An ellipse (IZ; idealized zone) is drawn on the basis of ideal relationship between TOC and H_2S content.

저서환경을 지시하고 있는 것으로 해석이 가능하다. 이러한 지역은 황화수소 함량이 저서생물에 큰 영향을 미칠 정도로 많이 있음을 알 수 있다. 이 연구에서는 황화수소에 대한 충분한 검증이 이루어지지 않았지만 추후 추가적인 자료를 사용하여 TOC와 황화수소의 함량관계를 명확하게 할 필요가 있다.

주요원소 및 미량원소의 함량변화와 거동

89개 표층퇴적물에 대한 주요원소 및 미량원소의 함량변화와 유기탄소 및 평균입도의 변화를 Appendix 1에 표시하였다. 각 원소에 대한 최고값 및 최소값을 함께 표기하였다. 각 원소의 평균농도를 기준으로 하여 기존에 연구된 결과(조 등., 2000)와 비교했을 때 비교된 원소와 유기탄소 함량이 같거나 약간 낮은값으로 나타났다(Table 2). 이와 같이 낮은값으로 나타난 것은 시료채취지점이 서로 다르고, 분석시기가 다른점 등 여러 가지 다른 요인에 의해 분석결과가 달라질 수도 있는 만큼 직접적인 비교평가를 하기에는 다소 무리가 따른다. 또한 중금속 및 유기물의 농축은 퇴적물입도와 밀접한 관계를 가지고 있는 만큼 이러한 차이가 단순히 약간 조립질로 나타난 평균입도의 영향일 수도 있다. 그러나 전체적으로 기존의 연구에 의한 농도범위와 크게 차이가 나고 있지는 않다. 따라서 추가적이고 계속적인 조사에 의해 중금속의 축적 진행상태를 정확하게 파악할 수 있을 것이다.

대부분이 금속원소들은 퇴적물 입도 및 유기물과 강한 상관을 보인다. 이 연구에서도 각 원소들과 퇴적물의 입도간에 어떠한 관계를 가지고 있는가를 알아보기 위하여 평균퇴적물 입도에 대한 원소의 함량변화를 도시하였다(Fig. 9). 선택된 원소중에서 평균입도와 양호한 상관관계를 가지는 원소는 Co, Ni, Zn, Cr, Cu등으로 나타났고, 무상관이거나 약한 상관을 보이는 원소는 Cd, Pb 등으로 나눌 수 있었다. 따라서 일반적으로 친철원소(siderophile element)로 알려진 Co, Ni등은 퇴적물 입자의 크기와 관련되어 축적되는 것으로 판단되며 나머지 Cd, Pb 등은 다른 기원을 가지는 것으로 판단된다. 유기물이나 입도와의 상관성이 없다는 것은 다른 기원을 보이는 것으로 이차적으로 공급된 오염의 영향을 반영할 수도 있다.

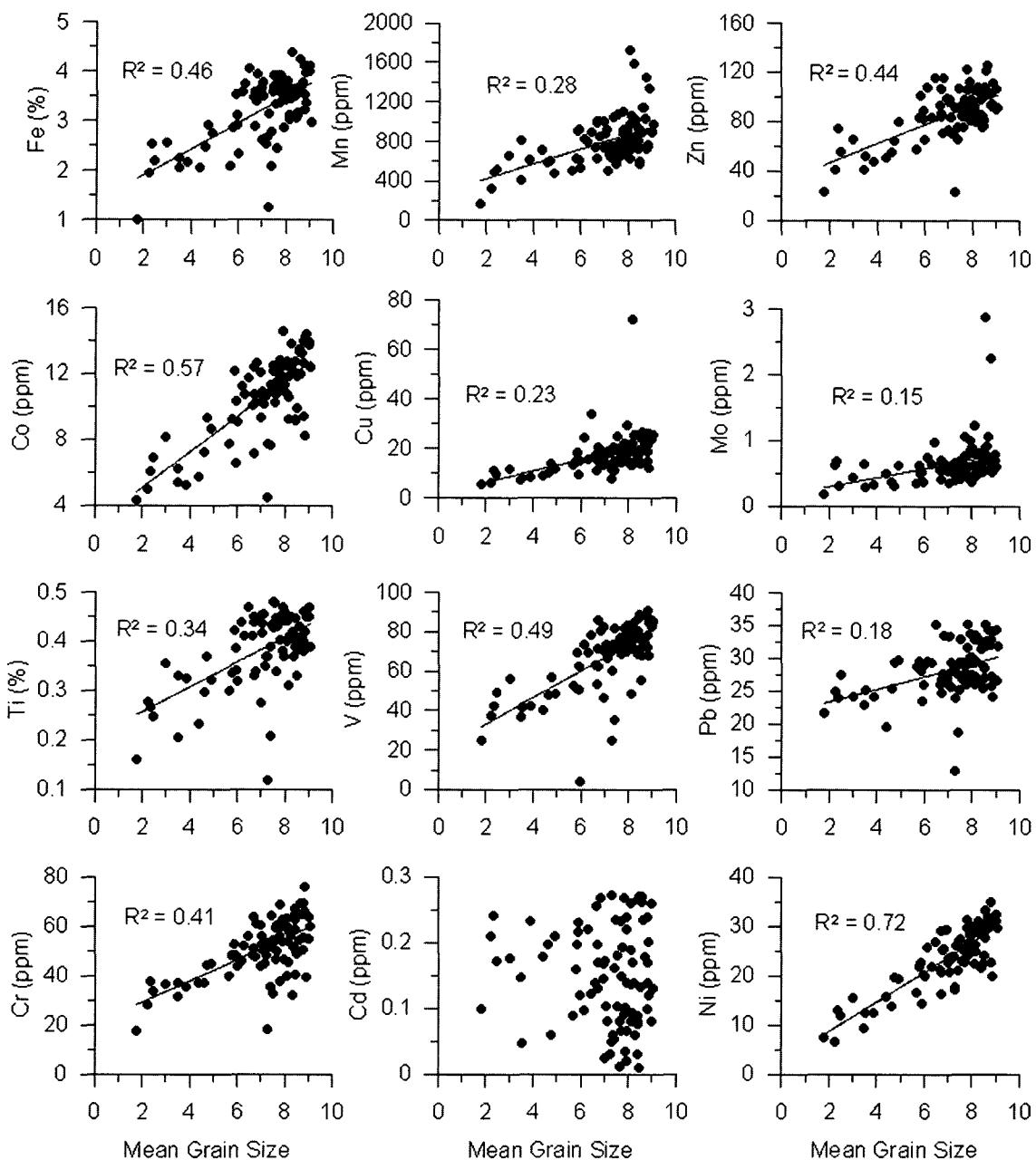


Fig. 9. Pair diagram between mean grain size and elemental concentrations. Positive and negative relationship is recognized.

중금속의 부화지수(Enrichment factor)

일부 중금속이나 유기물 함량은 퇴적물입자와 강한 상관관계를 가지고 있으며 또한 유기물이나 무기물은 수계내에서 침강하는 과정에서 강한 상관을 가진다(조, 1994; 조 등, 2000). 따라서 어떤 중금속이 농축되었다 하더라도 이는 유기물이나 다른 원소와 함께 거동하기 때문에 보존성 원소인 Al이나 Al과 강한 상관을 가지는 다른 원소로 표준화하는 과정이 필요하다. 또한 어떤 원소가 농축되었다고 하는 것은 퇴적물중에 본래 있었던 자연적인 배경 농도(natural background value) 이상으로 초과한 것을 의미한다. 그러므로 어떤 원소가 농축되었는지 그렇지 않은지를 판단하기 위해서는 오염되지 않았다고 생각되는 배경농도를 기준으로 평균화

하는 과정이 필요하다.

이 연구에서는 퇴적물중의 평균함량(mean sediment value)를 기준으로 해서 부화지수(enrichment factors)를 조사하였다(Forstner and Wittmann, 1981). 재료 및 방법에 표시되어있는 바와 같이 부화지수가 1이라는 것은 오염이 되지 않았다고 생각되는 배경농도인 값과 같기 때문에 오염이 되지 않은 자연적인 농도로 생각해 볼 수 있다. 반면, 부화지수가 1이상인 것은 배경농도 이상으로 원소가 농축되어 있음을 지시하는 것이다.

이 연구에서는 10개 원소(Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Li, Zn, V, Cr, Ba)에 대해서 계산한 부화지수를 평균입도에 대해 표시하였다(Fig. 10). 그림에서는 배경농도와 평형을 이루는 선을 점선(1)으로 표기

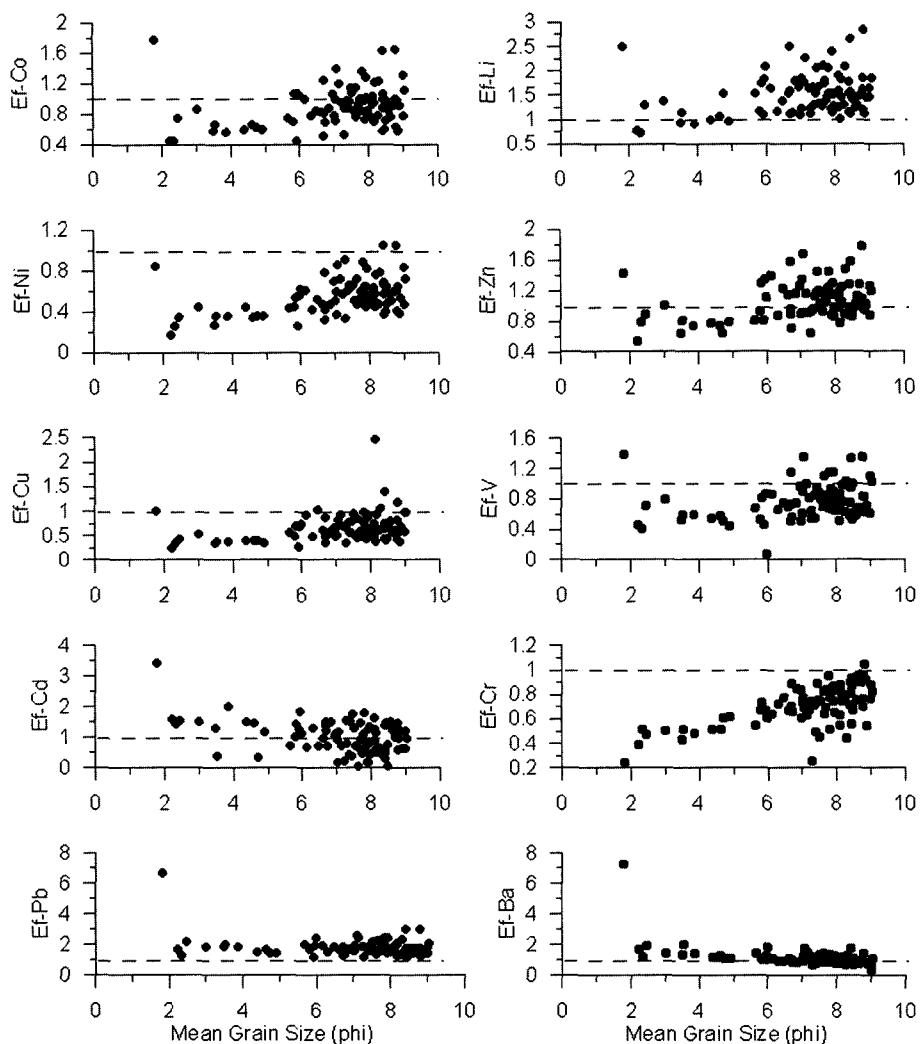


Fig. 10. Enrichment Factors(Ef) of ten elements. Horizontal broken lines indicate 1 in enrichment factor.

하였다. 계산된 부화지수들의 뚜렷한 특징은 이 배경농도선을 기준으로 분산되어 있으며, 그중 Pb, Li, Ba 등은 많은 시료가 이 선보다 위에 분포하고 있어 조사지점의 많은 부분이 이들 원소들에 의해 농축되어 있다고 할 수 있다. 특히 Pb, Ba의 경우는 그림에서 나타난 바와 같이 대부분의 시료에서 1~3의 범위에 속하며 1개의 시료에 대해서는 7배정도 농축되어 있음을 알 수 있어 이번 연구지역에서 Pb 및 Ba의 거동 및 축적에 관한 집중된 연구가 필요하다. 이들 두 원소가 가장 많이 농축된 지점은 사질퇴적물이 나타나는 K23지역(섬진강 하구역)으로 나타났다. 그외 금속원소인 Zn, V, Co, Cu, Cd 등은 배경농도선을 기준으로 해서 상하로 분산되어 있으며 심한 축적의 정도를 보여주고 있지는 않다. 그러나 이들 원소들에 대해서도 일부 지역에서는 자연적 배경농도 기준선인 1보다 위에 부화지수가 나타나고 있어 일부 이차적 공급 및 오염의 영향을 반영하고 있다고 할 수 있다.

부화지수에 근거하여 주요 금속원소에 대한 공간분포를 살펴본 결과 Co는 묘도부근에서 비교적 높은 12~14 ppm정도의 값을, 그리고 그외 지역에서는 다소 낮은 8~11 ppm 정도를 보이고 있다. Cu, Pb 역시 묘도 부근에서 약간 높게 나타나는 현상을 보이고 있다. Pb는 역시 묘도 부근이 다른 지역보다 약간 높은 32~

34 ppm 정도를 보이고 있다 (한국해양연구원, 2002).

중금속의 농집지수(Igeo)와 오염 평가

부화지수와 비슷하게 농집지수는 퇴적물에 함유된 금속함량을 오염되지 않은 금속 함량과 비교하여 정량하는 방법으로 주로 퇴적물의 오염 평가에 사용되며 그 값에 따라 7등급으로 구분된다 (이 등, 2001; 전과 조, 2002). 부화지수와는 달리 농집지수는 Table 1에 표시한 바와 같이 직접 농집정도를 등급화하여 간접적으로 오염 정도를 평가 할 수 있다는 장점이 있다. 이 연구에서는 부화지수로 살펴본 10개의 원소를 중심으로 농집지수를 각 원소별로 구했고 그 값을 Table 3에 표시하였다. 대부분의 원소에서는 Igeo-class가 1이나 2에 집중되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 V나 Cd에서는 3이나 4에 Igeo-class가 많이 나타나고 있다. 이러한 점은 대부분의 조사지역에서 다른 원소보다 V 및 Cd에 대해 심하게 오염되었거나 약간 오염된 지역으로 나타나고 있다. 농집지수가 가장 높게 나타나는 원소 및 지역은 Cd로 K45지역에서 농집지수가 4.19로 나타났다. Table 1에 근거한다면 이 지역은 Cd에 대해 심하게 오염된 지역이거나 매우 심하게 오염된 지역(strongly/very strongly polluted)으로 나타낼 수 있다.

Table 3. Number of each Igeo-class from 89 sampling points in ten heavy metal concentration.

Igeo-class	Igeo (Ba)	Igeo (Li)	Igeo (V)	Igeo (Cr)	Igeo (Zn)	Igeo (Co)	Igeo (Ni)	Igeo (Cu)	Igeo (Cd)	Igeo (Pb)
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	16	0
4	0	0	72	0	0	0	0	1	42	0
3	0	0	14	0	0	0	0	1	23	0
2	81	52	2	42	75	12	71	45	6	0
1	6	32	0	45	12	69	15	37	2	87
0	2	5	1	2	2	8	3	5	0	2

4. 결 론

광양만 및 여수해만에 대한 표층퇴적물의 지화학적 특성과 중금속 오염을 평가하기 위해 90개 정점에 대한 퇴적학적, 지화학적 연구를 수행하였다. 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 표층퇴적물의 입도분포는 사질퇴적물과 니질퇴적물이 다양하게 분포하고 있으나 니질퇴적물이 주를 이루고 있으며 사질퇴적물은 섬진강 하구역과 POSCO 우측해역 및 여수해만 수로에 국부적으로 분포하고 있다. 또한 이와 이웃하여 사질퇴적물을 소량 포함하는 니질 퇴적물이 분포하고 있다.

2. 전체적으로 표층퇴적물의 유기물 함량은 니질퇴적물에 다량으로 포함되어 있어 기존의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 지역적으로는 묘도 서쪽에서 1%이상의 유기탄소함량을 보이고 있으며 여수반도와 남해도 사이의 수로에서는 0.6~0.8%정도의 유기탄소함량을 보이고 있다. 이와 같은 함량변화는 퇴적물의 입도 특성과 조화롭게 변화하고 있다. 유기물의 특성을 지시하는 C/N비에 근거한다면 현장에서 형성된 유기물과 인근 주변대륙에서 유입된 유기물이 혼재된 것으로 나타나고 있다. 또한 유기물의 C/S 비는 저층환경이 일부 빈산소 혹은 무산소환경에 있음을 지시하고 있다.

3. 탄산염 함량은 최대 36%까지 나타나고 있어 퇴적물중에 혼재된 패각편의 영향이 큰 것으로 생각된다. 전체적으로 묘도 서쪽의 일부 퇴적물에서 10% 이상의 탄산염함량을 보이고 있으며 수로에서는 이 보다 적은 4-8%정도의 범위에서 탄산염 함량이 변화하고 있다. TOC와 탄산염함량과의 정량적 관계는 탄산염이 일부는 퇴적후 저서환경의 영향에 의해 용해되었을 가능성을 지시하고 있다.

4. 오염되지 않았다고 생각되는 자연농도를 기준으로 해서 계산된 퇴적물의 부화지수(Enrichment factors)에서는 대부분이 원소가 심한 농축을 보여주지는 않고 있으나 일부 원소(Pb V, Ba)는 다소 높게 농축되어 있음이 나타났다. 부화지수에 사용된 대부분의 금속원소들의 공간적 분포는 묘도 부근의 퇴적물에서가 광양만의 다른 지역의 퇴적물에 보다 다소 높게 나타나고 있다. 최대 농축배수는 Pb와 Ba 등에서 1~7배 정도 농축되어 있음이 나타났다.

5. 퇴적물에 대한 농집지수(Igeo)는 전 연구지역을 심하게 오염된 지역(strongly polluted area), 다소 오염된 지역(moderately polluted area)과 오염되지 않은 지역(unpolluted area)으로 대별할 수 있었다. 원소별로는 V, Cd에 대해서 전 지역이 심하게 오염된 것으로 나타났으며 그외 원소에서는 전 지역에서 약간 오염되었거나 오염되지 않은 것으로 나타났다.

감사의 말씀

본 연구는 한국해양연구원이 실시하는 “남해 특별관리해역의 관리모델 연구(BSPE819-00-1407-7)”에 대한 연구결과의 일부분이다. 시료채취 및 분석에 참여한 연구자들에게 감사드리며 유익한 제언을 주신 익명의 심사위원님에게도 감사의 의를 표한다. 또한 이 과제는 현재 계속 진행중에 있음을 밝혀둔다.

참고문헌

- 김광식, 1968. 10대강 유역의 물수지. *한국기상학회지*, **4**: 1-7.
 서울대학교, 1997. 연안 저서환경 건강평가 기술, 557 pp.
 이평구, 박성원, 염승준, 2001. 공주 금흥매립지의 중간복토 및 치수재(논토양)의 중금속 오염과 존재형태 연구. *대한자원환경 지질학회지*, **34**: 283-299.
 일본 수산자원 보호협회, 1980. 수질오탁 조사지침, 256-257.
 전수경, 조영길, 2002. 서남해안 연근해저 퇴적물의 중금속 함량 및 분포. *한국환경과학회지*, **11**: 1299-1305.
 조영길, 류상옥, 구영경, 김주용, 2001. 새만금 조간대 표층퇴적물의 성분원소 함량과 지화학적 특성. *한국해양학회지*-바다, **6**: 27-34.
 조영길, 이창복, 고철환, 2000. 광양만 표층퇴적물의 중금속 함량 및 분포. *한국해양학회지*-바다, **5**: 131-140.
 조영길, 이창복, 최만식, 1994. 남해 대륙붕 표층 퇴적물중 중금속 원소의 분포특성. *한국해양학회지* **29**: 338-356.
 한국해양연구원, 2002. 남해 특별관리해역의 환경오염 관리모델 연구(1) 광양만 중심, 485 pp.
 현상민, 최진우, 신경순, 장만, 2002. 외나로도 주변해역 퇴적물의 지화학적 특성과 저서 생물상. *한국환경과학회지*, **11**: 215-225.
 최동림, 현상민, 이태희, 2003a. 한반도 남해안 광양만의 최근 지형변화 및 후기 제4기 퇴적층서 발달. *한국해양학회지*-바다, **8**: 35-43.
 최진우, 유옥환, 이우진, 2003b. 광양만에 서식하는 대형저서동물의 하계 공간분포 양상. *한국해양학회지*-바다, **8**: 14-28.
 Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 605-615.
 Berner, R.A. and R. Raiswell, 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 855-862.
 Bottrell, S.H., J.A. Hannam, J.E. Andrews and B.A. Maher. 1998. Diagenesis and remobilization of carbon and sulfur in mid-Pleistocene organic-rich freshwater sediment. *J. Sed. Res.*, **68**: 37-42.
 Fork, R.L and W.C. Ward, 1957. Brazos river bar: A study in the sig-

- nificance of grain size parameters. *Jour. Sed. Petrol.*, **27**: 3–26.
- Forstner, U. and G.T.W. Wittmann, 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, New York, 486 pp.
- Goldberg, E.D. and , G.O.S. Arrhenius. 1958. Chemistry of Pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**: 153–212.
- Hubner, A., G.J. De Lange, J. Dittmer and P. Halbach, 2003. Geochemistry of an anoxic sediment layer above sapropel S-1: mud expulsion from the Urania Basin, eastern Mediterranean? *Mar. Geol.*, **197**: 49–61.
- Leventhal, J.S., 1983. An interpretation of carbon and sulfur relationship in Black Sea sediments as indicator of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 133–137.
- Moorby, S.A., 1983. The geochemistry of transitional sediments recovered from the Galapagos hydrothermal mounds field during DSDP Leg 70-implication for mound formation. *Earth. Plan. Sci. Let.*, **62**: 367–376.
- Muller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Verderyngen Seit. *Umxchau*, **79**: 778–783.
- Muller, P.J., 1977. C/N ratio in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim Acta*, **41**: 765–776.
- Muller, P.J. and E. Suess, 1979. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic carbon in the ocean - 1. Organic carbon preservation. *Deep-Sea Res.*, **26**: 1347–1362.
- Ricken, W., 1993. Sedimentation as a Three-Component System, Organic carbon, Carbonate Noncarbonate, Springer-Verlag, Berlin, 211 pp.
- Salomons, W. and U. Forstner, 1984. Metal in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, 349 pp.
- Stein, R., 1990. Organic carbon content/sedimentation rate relationship and its paleoenvironmental significance for marine sediments. *Geo-Mar. Let.*, **10**: 37–44.
- Stein, R., 1991. Accumulation of organic carbon in marine sediments. In: Lecture Notes in Earth Science, edited by Somdev, B. et al., Springer Verlag, Berlin, 217 pp.
- Yokoyama, H., 1995. Macrofaunal assemblages in Omura Bay-1. Community parameters versus bottom environmental factors. *Bull. Natl. Res. Inst. Aquacult.*, **24**: 43–53. (in Japanese with English abstract).
- Yokoyama, H., 2000. Environmental quality criteria for aquaculture farms in Japanese coastal area - a new policy and its potential problems-. *Bul. Natl. Res. Inst. Aquacult.*, **29**: 123–134. (in Japanese with English abstract).

2003년 4월 10일 원고접수

2003년 9월 9일 수정본 채택

담당편집위원: 최진용

Appendix 1. Analytical results of the 90 surface sediments from the Gwangyang and Yeosu Bay (*unit in %, **ppm)

St. ID	Sedi. Type	Mz (Phi)	TOC*	Ca-CO ₃ **	C/N ratio	C/S ratio	H ₂ S**	Na*	Mg*	Al*	K*	Ca*	Ti*	Mn**	Fe*	Sr**	Ba**	Li**	V**	Cr**	Zn**	Co**	Ni**	Cu**	Zr**	Cd**	Pb**
K1	M	8.58	1.22	2.82	5.72	3.13	2.09	1.18	7.54	2.42	0.80	0.43	892	4.27	119	461	85	75	54	102	13	28	27	178	0.27	35.2	
K2	M	8.58																									
K3	M	8.09	1.05	6.91	4.15	2.03	2.04	0.99	6.32	2.22	3.11	0.40	980	3.53	204	374	94	78	40	92	13	29	22	119	0.19	33.0	
K4	M	8.99	1.12	4.79	5.17	2.26	2.36	1.45	9.13	2.62	2.14	0.45	911	4.13	174	402	103	82	55	106	14	31	24	131	0.26	34.4	
K5	M	8.81	1.17	2.59	6.90	1.81	2.21	1.58	7.44	2.60	0.93	0.42	766	3.98	116	399	107	91	76	94	14	35	19	113	0.17	27.3	
K6	M	8.79	0.92	8.04	4.33	2.07	2.12	0.80	3.97	2.11	3.36	0.38	735	3.22	200	375	88	78	50	93	13	30	22	94	0.14	32.1	
K7	M	8.11	1.01	22.30	12.57	14.73	1.65	0.99	6.43	1.72	11.03	0.31	734	3.04	538	310	62	48	46	83	9	22	13	46	0.14	27.3	
K8	s M	7.78	0.96	2.33	17.63	6.59	1.78	1.12	7.48	2.21	0.71	0.40	884	3.64	106	398	84	74	69	122	12	30	21	119	0.19	31.6	
K9	M	8.69	1.03	3.10	19.43	6.16	2.04	1.15	7.49	2.19	0.83	0.41	1037	3.78	120	404	86	74	65	126	13	32	21	87	0.18	34.4	
K10	M	8.49	0.75	18.17	5.81		1.57	0.98	7.19	1.79	8.07	0.33	581	3.11	377	323	79	55	49	81	10	24	14	85	0.13	27.1	
K11	M	8.89	1.19	3.06	5.75	3.25	2.34	1.31	8.18	2.73	1.34	0.45	1347	4.12	145	401	93	85	40	111	14	31	26	151	0.12	34.2	
K12	M	8.29	1.15	3.12	5.04	2.87	2.52	1.01	5.30	2.47	0.83	0.42	1017	3.65	121	421	86	80	32	103	13	30	26	109	0.06	32.9	
K13	s M	7.96	1.05	2.51	6.70	2.84	2.47	1.09	7.53	3.00	1.20	0.46	916	3.70	140	398	89	79	60	97	13	28	22	183	0.24	30.2	
K14	s M	8.24	1.21	3.13	5.74	3.38	2.92	1.57	9.19	2.93	1.14	0.45	1586	4.39	140	401	94	85	56	108	14	31	26	139	0.14	32.9	
K15	s M	7.96	0.95	10.98	5.92	1.84	2.10	1.14	7.37	2.28	4.43	0.37	783	3.41	248	382	86	70	47	84	12	27	21	113	0.14	29.6	
K16	s M	7.39	0.66	36.06	6.65		1.40	0.78	4.44	1.16	16.32	0.21	1050	2.09	841	219	45	35	35	66	8	21	11	15	0.16	18.7	
K16-1		0.97	9.61	4.67	3.05		2.49	0.77	2.47	2.04	4.86	0.34	1367	3.04	289	343	75	75	31	98	13	29	23	80	0.15	30.1	
K17	M	8.63	1.07	2.65	11.84		2.42	1.33	8.10	2.25	0.87	0.38	1146	3.70	126	395	82	73	69	121	12	29	20	112	0.24	32.8	
K18	(g)s M	8.16	0.88	8.84	4.22	3.74	2.06	1.09	6.40	2.20	4.66	0.31	1063	3.12	311	398	73	72	54	88	12	26	72	113	0.17	33.6	
K19	M	8.79	1.14	2.92	4.92	3.50	2.68	1.32	7.18	2.79	0.98	0.46	1448	4.12	135	396	90	87	55	104	14	31	27	109	0.10	33.0	
K20	M	8.99	0.94	3.71	4.47	2.13	1.83	0.51	5.39	2.81	0.81	0.47	898	4.02	66	132	69	86	64	90	14	32	24	120	0.08	26.6	
K21	s M	6.74	0.86	8.52	3.40	5.42	2.41	1.21	7.56	3.15	3.73	0.34	1001	3.40	365	454	67	62	48	71	10	25	18	69	0.13	27.6	
K22	s M	7.91	2.14	3.92	2.58	12.53	2.09	0.88	7.46	2.80	0.42	0.47	714	3.83	97	413	66	83	61	112	15	30	30	124	0.22	33.7	
K23	S	1.79	0.39	0.13	0.87	6.86	1.81	0.04	1.23	3.60	0.26	0.16	171	1.00	94	572	24	25	18	23	4	8	6	67	0.10	21.7	
K24	s M	7.51	1.29	0.56	7.62	5.93	2.62	0.90	5.79	3.27	0.81	0.48	572	3.92	155	492	75	74	32	92	12	27	25	97	0.18	33.0	
K25	m S	2.34	0.58	3.69	26.51		1.83	0.73	7.11	2.55	0.67	0.27	496	2.53	147	552	41	42	38	75	6	13	11	71	0.24	24.0	
K26	m S	4.73	0.58	0.92	5.94	3.68	2.61	1.01	7.59	3.38	0.99	0.37	611	2.92	185	552	90	57	44	64	9	20	14	124	0.06	29.3	
K27	m S	4.91	0.55	0.48	6.84		1.84	0.87	7.57	2.62	1.12	0.32	484	2.74	178	525	57	49	45	80	9	19	12	92	0.21	29.7	
K28	s M	7.81	0.88	3.28	5.24	3.34	2.67	0.91	4.86	2.95	1.11	0.44	926	3.56	150	429	78	82	37	93	13	31	22	85	0.10	31.7	
K29	s M	7.27					1.31	0.85	2.63	1.34	25.64	0.12	762	1.26	1745	119	25	25	18	23	5	17	8	29	0.05	12.8	
K30	s M	8.17	0.95	8.26	7.21	3.70	2.46	0.96	5.28	2.68	2.23	0.41	837	3.44	203	385	75	76	58	86	12	29	22	113	0.08	29.6	
K31	s M	6.97	0.83	8.16	11.19		1.61	0.96	6.15	1.92	6.35	0.27	738	2.62	437	369	52	47	44	73	9	23	13	13	0.17	26.1	
K32	m S	5.66	0.33	4.86	4.21	2.25	1.91	0.58	5.33	2.40	2.00	0.30	507	2.09	172	506	64	53	40	58	8	17	13	166	0.09	28.8	
K33	m S	5.79	0.75	3.74	9.34		1.61	0.86	6.76	2.33	1.82	0.33	629	2.86	186	468	62	51	48	83	9	22	15	151	0.16	29.5	
K34	M	8.57	1.08	3.50	11.25		2.18	1.30	8.14	2.15	2.06	0.38	1141	3.70	186	389	78	68	65	108	13	33	24	113	0.26	31.9	
K35	s M	8.39	1.09	10.20	5.29	3.36	2.08	1.24	7.39	2.11	3.55	0.37	818	3.51	268	397	88	81	51	85	13	30	26	115	0.08	31.5	
K36	s M	7.13	0.60	5.82	4.45	2.15	1.80	0.60	4.56	1.92	1.78	0.35	508	2.54	142	453	80	67	45	70	11	24	19	151	0.08	29.4	
K37	M	8.4	0.99	1.89	12.03		2.30	1.29	8.05	2.33	1.00	0.40	944	3.63	140	421	72	69	59	104	9	22	16	111	0.27	25.8	
K38	s M	7.91	0.85	3.17	5.72	2.41	2.08	0.76	4.74	2.03	1.19	0.38	701	2.86	112	392	88	79	54	81	12	28	20	123	0.02	30.2	
K39	gmS	4.39	0.59	13.56	9.07		1.37	0.76	4.95	1.78	7.70	0.23	716	2.07	526	386	38	40	37	51	6	16	9	18	0.18	19.6	
K40	s M	6.69	0.61	3.30	5.48		1.84	0.97	7.13	2.38	2.05	0.33	639	2.90	193	451	62	53	51	84	7	16	11	120	0.26	24.9	
K41	(g)mS	3.87	0.68	4.20	6.22		1.25	0.65	4.84	1.98	3.19	0.33	617	2.16	258	443	34	42	35	48	5	12	9	74	0.23	24.2	
K42	s M	5.98	0.55	1.90	4.97	2.67	2.00	0.62	4.46	2.47	0.96	0.32	531	2.34	134	521	72	4	44	65	9	20	15	163	0.12	29.2	
K43	M	8.44	0.88	2.55	26.95		1.74	1.24	7.88	2.33	1.00	0.40	764	3.59	137	431	69	71	67	100	9	23	15	111	0.27	25.4	
K44	s M	5.91	0.41	2.25	2.93		1.76	0.93	7.70	2.48	1.39	0.34	624	2.92	179	491	66	51	48	82	7	14	10	104	0.23	23.6	
K45	s M	7.27	0.57	3.00	6.03		1.83	1.06	7.49	2.32	1.36	0.37	646	3.14	168	439	66	60	53	91	8	18	12	80	0.27	24.0	
K46	s M	7.36	0.73	4.04	5.53	2.66	2.05	0.89	5.96	2.16	1.44	0.39	762	2.78	138	444	77	74	52	76	11	26	21	153	0.06	27.8	
K47	s M	7.23	0.60	3.47	4.88	2.93	2.00	0.81																			

Appendix 1. continued

St. ID	Sedi. Type	Mz (Phi)	TOC*	Ca- CO ₃ **	C/N ratio	C/S ratio	H ₂ S**	Na*	Mg*	Al*	K*	Ca*	Ti*	Mn**	Fe*	Sr**	Ba**	Li**	V**	Cr**	Zn**	Co**	Ni**	Cu**	Zr**	Cd**	Pb**
K02-07	sM	5.85	1.02	4.52	8.08	4.20	68.1	2.33	1.11	5.89	2.26	1.66	0.42	908	3.54	137	389	80	70	53	101	12	23	19	175	0.20	28.1
K02-08	(g)mS	2.45	0.38	4.17	6.41	2.32	32.4	1.78	0.76	4.72	2.77	1.75	0.25	519	2.20	197	581	47	49	34	56	7	12	9	77	0.17	27.5
K02-09	M	8.1	1.01	2.87	7.11	4.48	5.1	2.59	1.41	6.74	2.39	0.72	0.44	1733	3.80	123	420	83	80	63	105	12	25	19	128	0.26	29.3
K02-10	(g)S	2.23	0.22	0.50	11.12	1.96	87.1	1.77	0.50	5.63	2.74	1.00	0.28	330	1.95	157	596	34	38	28	41	5	7	6	261	0.21	25.0
K02-11	sM	7.03	1.12	1.59	9.89	5.12	147.0	2.74	1.35	7.87	2.53	0.84	0.42	879	3.79	139	465	75	70	53	95	11	21	18	135	0.17	33.3
K02-12	mS	3.52	0.25	1.09	8.13	1.76	91.3	2.13	0.66	4.81	2.95	0.73	0.33	412	2.25	152	617	42	42	37	52	6	12	8	162	0.05	25.3
K02-13	gmS	3.48	0.36	17.55	7.52	5.27	3.2	1.40	0.80	4.77	2.03	8.12	0.21	814	2.07	568	409	35	37	31	41	5	9	8	45	0.15	22.9
K02-14	(g)mS	2.99	0.70	2.17	9.60	4.23	59.4	2.18	0.75	4.88	2.27	1.39	0.36	658	2.57	123	460	52	56	37	65	8	16	12	129	0.18	24.1
K02-15	sM	6.7	0.79	2.64	8.95	3.33	20.4	2.41	1.05	6.76	2.30	1.28	0.44	1002	3.60	126	373	84	72	51	86	11	21	15	165	0.20	27.0
K02-16	mS	4.62	0.94	6.85	12.37	7.85	41.8	1.95	0.93	5.65	2.36	2.48	0.30	596	2.47	204	466	47	48	37	55	7	14	10	94	0.20	25.3
K02-17	M	7.81	1.15	2.64	7.16	6.04	30.7	2.69	1.42	6.35	2.44	0.62	0.45	1102	3.93	110	419	76	72	56	105	12	24	23	130	0.27	35.1
K02-18	sM	6.3	0.83	5.32	5.66	6.22	70.6	2.66	1.46	7.14	2.50	2.31	0.41	806	3.75	221	432	66	70	52	83	11	22	16	116	0.22	29.3
K02-19	sM	6.63	0.90	1.98	11.11	5.20	193.0	2.55	1.20	6.20	2.49	0.77	0.41	737	3.49	130	454	74	63	48	94	10	21	18	135	0.14	26.0
K02-20	sM	7.01	0.86	2.20	9.42	4.87	136.8	2.68	1.31	5.48	2.58	0.67	0.44	752	3.50	129	454	79	72	56	98	11	23	17	147	0.02	27.7
K02-21	M	7.9	1.01	2.39	2.37		268.5	2.89	1.50	6.03	2.57	0.72	0.45	717	3.69	114	429	72	79	62	91	12	28	16	126	0.10	27.4
K02-22	M	6.14	1.02	4.56	3.40		177.9	2.73	1.42	5.83	2.52	1.00	0.44	823	3.59	140	426	74	73	46	108	11	26	24	128	0.10	29.5
K02-23	M	8.4	1.00	2.62	4.42		91.8	2.70	1.34	5.82	2.35	1.44	0.45	816	3.66	133	355	80	80	65	98	12	29	17	121	0.08	25.9
K02-24	M	6.45	1.03	4.46	5.52		180.0	2.70	1.49	7.18	2.51	1.40	0.47	891	4.05	154	426	77	78	56	116	12	27	34	130	0.12	35.3
K02-25	M	7.62	0.87	2.07	7.11		178.9	2.74	1.32	7.56	2.48	1.14	0.45	779	3.76	125	419	75	76	60	93	11	25	16	150	0.01	27.1
K02-26	M	7.89	0.90	1.53	7.06		139.8	2.45	1.36	7.84	2.52	1.30	0.44	727	3.72	151	441	75	75	60	92	11	25	15	150	0.03	29.3
K02-27	M	7.08	0.67	2.13	6.03		0.7	2.54	0.86	3.72	2.23	0.93	0.46	917	2.64	124	429	51	74	50	83	10	23	14	93	0.10	25.7
K02-28	M	7.83	0.92	2.23	6.35		49.5	2.58	1.41	5.69	2.59	0.71	0.45	680	3.56	112	445	68	78	62	88	11	27	15	127	0.09	26.5
K02-29	sM	6.95	1.06	2.22	8.09		23.3	2.87	1.31	5.86	2.35	0.81	0.45	1011	3.67	106	367	76	82	60	98	12	30	18	128	0.15	26.9
K02-30	M	8.09	0.83	2.68	7.29		32.0	2.71	1.42	5.92	2.59	0.77	0.45	625	3.53	110	443	70	74	60	86	11	26	14	102	0.08	26.1
K02-31	M	7.43	0.92	2.18	7.57		41.3	2.73	1.41	5.89	2.49	0.80	0.43	701	3.58	111	410	70	82	64	91	11	27	15	129	0.05	25.2
K02-32	M	7.55	0.77	2.53	8.06	6.87	26.6	2.62	1.22	6.26	2.43	1.45	0.48	1078	3.35	166	444	64	72	54	85	10	23	15	192	0.10	26.8
K02-33	M	7.96	0.89	2.05	7.78		50.7	2.72	1.44	6.81	2.58	0.94	0.45	829	3.69	133	451	68	77	61	89	11	27	15	133	0.07	27.5
K02-34	M	7.72	0.79	2.57	7.49		103.4	2.71	1.30	5.91	2.49	0.97	0.45	679	3.37	136	437	64	74	59	84	11	26	15	146	0.07	26.0
K02-35	M	8.15	0.78	2.84	7.00		44.3	2.62	1.42	7.73	2.56	1.75	0.45	763	3.67	186	450	61	72	59	80	11	25	13	143	0.09	26.7
Min		1.8	0.3	0.1	0.9	1.41	0.7	1.3	0.0	1.2	1.2	0.3	0.1	171	1.0	64	119	24	4	18	23	4	7	6	13	0.01	13.0
Max		9.1	2.1	36.1	49.6	14.73	301.0	2.9	1.6	9.2	3.6	25.6	0.5	1586	4.4	1745	617	107	91	76	126	15	35	34	261	0.27	35.0
Average		7.06	0.89	4.66	8.08	3.84	89.02	2.23	1.07	6.21	2.39	2.28	0.39	812	3.25	197	421	72	68	51	86	11	24	18	120	0.15	28.0

Mz=mean grain size in phi; TOC=total organic carbon