

## 동해 남부 해역 퇴적물에서 Pb 동위원소를 이용한 Pb의 기원 추적 연구

최만식<sup>1\*</sup> · 정창식<sup>2</sup> · 한정희<sup>2</sup> · 박계현<sup>3</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 지구환경과학부, <sup>2</sup>한국기초과학지원연구원 동위원소 연구부, <sup>3</sup>부경대학교 환경지질학과

### Distribution and Sources of Pb in Southern East/Japan Sea Sediments using Pb isotopes

Man Sik Choi<sup>1\*</sup>, Chang-Sik Cheong<sup>2</sup>, Jeong Hee Han<sup>2</sup> and Kye-Hun Park<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Division of Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>2</sup>Division of Isotope Geoscience, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

In order to identify the Pb pollution and its sources in continental shelf and slope areas, Pb concentration and Pb isotope ratios ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) were determined for 6 box corer sediments collected from the southern East/Japan Sea. Pb concentration, and  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios were constant at around  $25\pm 5$  ppm and 0.842 and 2.092 from 1700 to 1930 year, respectively and increased steadily up to  $40\pm 5$  ppm and 0.867 and 2.123 at the beginning of 1990s', respectively. The increase of concentration and isotope ratios in the labile fraction (leached by 2M HCl+0.5M HNO<sub>3</sub>) explains their increase in bulk sediments, while Pb concentration and isotope ratios in the residual fraction were nearly constant during 300 yrs. Temporal variation of Pb isotope ratios was explained by simple two end-members mixing of geo-genic and anthropogenic sources because isotope ratios and the inverse of Pb concentration showed the good linear relationships. Using Pb isotope ratios, we can constrain two Pb sources in the study area. The one is atmospheric particulates, compared with mean values of isotope ratios in atmospheric particulates collected at Jeju and Oki islands, based on the history of Pb emission in Korea and China, and judged by oceanographic processes capable of homogenizing many sources. The other is local sources related to iron mills, refineries of Pb ore and of petroleum located at the coast of the study area. Isotope ratios of anthropogenic Pb can be estimated using two end-members mixing equation and were  $0.879\pm 0.005$  and  $2.144\pm 0.008$  before 1950s' while they increased up to  $0.900\pm 0.008$  and  $2.162\pm 0.011$  after 1980s', respectively.

**Key words :** Pb, Pb isotopes, southern East/Japan Sea, sediment, Pb pollution

동해 남부 대륙붕 및 대륙사면 퇴적물에서 Pb의 분포 및 기원을 규명하기 위하여 6개의 박스형 시추 퇴적물을 대상으로 Pb 농도 및 Pb 동위원소 분석을 실시하였다. Pb 농도 및  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  과  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율은 1700년에서 1930년까지는 각각  $25\pm 5$  ppm 및 0.842와 2.092의 일정한 값을 보였으나 그 후로 증가하여 1990년대 초에는  $40\pm 5$  ppm 및 0.867과 2.123이 되었다. 총 Pb에서의 농도 및 동위원소 비율 증가는 환경 가용 Pb(2 M HCl+0.5 M HNO<sub>3</sub> 용출 부분)에서의 변화에 의해 주도되었고 잔류 부분에서는 같은 기간 동안 변화가 거의 없었다. Pb 농도의 역수와 Pb 동위원소 비율은 양호한 직선의 관계성을 보여 연구지역 퇴적물에서 Pb는 자연적 기원의 Pb와 인위적 기원의 Pb이 혼합되어 있음을 이성분 모델을 이용하여 제시되었다. Pb 동위원소 비율을 이용하여 연구 지역에 공급되는 인위적 기원의 Pb은 두 가지 종류로 제한할 수 있었는데 하나는 대기 분진에서의 Pb이 해양에 유입되고 퇴적물의 이동과 함께 연구 지역에 축적되는 방법이고 다른 하나는 연구 지역의 해안에 위치하는 대규모 제철소 및 Pb 제련소의 영향이다. 인위적 기원 Pb의 동위원소 비율은 1950년대 전에는  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 과  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 에 대하여 각각  $0.879\pm 0.005$  및  $2.144\pm 0.008$ 이었으나 1980년대 후에는  $0.900\pm 0.008$  및  $2.162\pm 0.011$ 으로 증가하였다.

**주요어 :** 납, 납 동위원소, 동해 남부, 퇴적물, 납 오염

\*Corresponding author: mschoi@cnu.ac.kr

## 1. 서 론

인간 활동에 의한 Pb(납) 오염은 산업혁명이 시작된 1600년경부터 시작되었고 본격적으로는 20세기 들어와서 자동차에 4알킬 Pb를 사용하면서부터라고 알고 있으나, 스위스 호수퇴적물에 기록된 Pb 오염은 기원전 600년경부터 시작하였고 이때부터 1800년 사이에 축적된 Pb의 양이 20세기에 사용된 양과 비교될 만큼 많았다(Renberg *et al.*, 1994). 1900년대의 Pb 오염 증거는 그린랜드나 남극 빙하에서 잘 나타나는데 전자의 경우 그 전보다 200배, 후자는 10배의 농도 증가를 보였다(Boutron *et al.*, 1994). 퇴적물에서의 Pb 오염은 기록이 잘 보존된 호수나 만(Bay) 환경들에서 보고되었다(Edgington and Robbins, 1976; Riston *et al.*, 1994).

인위적 기원의 Pb는 1920년대 전에는 주로 석탄 연소에 의해 배출되었으나 1930년대부터는 개솔린에 첨가제로 사용된 Pb이 오염을 주도하게 되었고 개솔린에 Pb를 금지시킨 1970년부터 대기, 해수, 빙하, 퇴적물에서 Pb 농도가 급격히 감소하고 있다(Boutron *et al.*, 1994; Boyle *et al.*, 1994; Riston *et al.*, 1994). 그러나 이러한 오염원 변화 및 농도 변화는 지역에 따라 큰 차이가 있으며 한국의 경우 개솔린에 Pb를 사용하기 시작한 것이 1940년대이고 이를 완전히 금지시킨 것이 1992년이어서 서울의 대기 중 Pb 농도가 1988년을 기점으로 약간 감소하는 기록만 보고되었고 서울 대기 오염원에 개솔린 뿐만 아니라 석탄 연소에 의한 영향도 상당한 부분을 차지하였다(이동수 등, 1994). 또한 한반도 대기 오염물질에 많은 영향을 줄 수 있는 중국은 아직도 개솔린보다 석탄 소비량이 훨씬 크므로 한반도 주변 해역의 Pb 오염 기록은 비교적 복잡한 양상을 가지리라 예상된다.

육상에서 배출된 Pb는 대기를 통해 장거리로 이동하여(Mukai *et al.*, 1994) 담수나 해수에 용해되고 입자들에 의해 제거되어 퇴적되거나(Grousset *et al.*, 1995), 염하구에서 부유입자에 의해 제거되어 퇴적된 후 속성 작용에 의해 수층으로 용출되고 다시 입자들에 의해 제거되어 재퇴적된다(Turekian, 1977). 이들 Pb의 기원을 추적하기 위해서 Pb 동위원소 비율을 이용한다. Pb는  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ 의 동위원소로 구성되어 있는데  $^{204}\text{Pb}$ 만이 지구 생성시부터 안정한 Pb이고 나머지 동위원소들은 각각  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  및  $^{232}\text{Th}$ 의 방사성 붕괴에 의하여 생성된 방사기원(radiogenic)동위원소이다. 일반적으로 Pb광석에는 U 이나 Th이 거의 함유되

어 있지 않으므로 그 광석이 생성된 시기의 값(초기치)을 현재에도 거의 변함없이 유지한다. 따라서 방사 기원 동위원소가 더 이상 형성되지 않는 Pb광상과 계속 형성되는 주변 암석과는 동위원소 비율이 달라진다. 물론 광석 사이에서도 생성 시기와 Pb 동위원소비 초기치가 지역마다 다르므로 광석의 산지에 따라 환경에 배출되는 Pb 동위원소 비율이 달라진다.

동해 남부해역은 남쪽으로 대마도까지 넓은 대륙붕이 발달해 있고 북쪽으로 대륙사면이 이어진다. 퇴적물의 분포는 남쪽에서 북쪽으로 가면서 한반도 연근해에 점토 함량 40% 이상의 세립질 퇴적물이 있고 이 세립질 퇴적물은 대륙 사면으로 이어진다. 대마도 부근 및 일본쪽은 탄산염 함량이 최대 70% 정도 되는 사질 퇴적물로 되어 있으며 이들은 지난 빙하기때 형성된 잔류 퇴적물(relict sediment)로 알려져 있다. 연안의 세립 퇴적물은 점토/실트 비율(최진용 과 박용안, 1993) 및 부유물질 농도 분포로부터 남쪽 및 남해에서 북상하는 연안류에 의해 북쪽으로 공급된다고 제안되었고 퇴적물 추정 연구(Hong *et al.*, 1997)에서도 남쪽에서 북쪽에서의 세립질 퇴적물 공급이 제안되었다.

한반도 주변해역에서 Pb의 분포를 보고한 경우는 광양만, 울산만, 마산만, 시화호 및 남해 연안과 같은 육상에서 가까운 지역(해양연구소, 1986; 박용안 등, 1987; 최만식 등, 1999)과 황해 표층 퇴적물과 같은 대륙붕 해역(Kim *et al.*, 2000)에 관한 연구가 있었다. 그러나 어떤 연구에서도 Pb 동위원소를 이용하여 Pb의 기원을 밝힌 연구는 없었다.

따라서 본 연구는 세립퇴적물이 퇴적되는 동해 남부해역에서 최근 수백년 동안의 Pb 농도 변화를 살펴보고, Pb 동위원소비율로부터 Pb의 기원을 추정하려고 한다.

## 2. 시료 채취 및 분석 방법

### 2.1. 시료 채취

본 연구에 사용된 퇴적물 시료는 박스형 시추기를 이용한 주상시료이고 1993년 해양연구소 해양환경도작성연구의 일환으로 채취된 것의 일부이다(Fig. 1). 주상시료는 박스형 시추기에서 아크릴 파이프를 이용하여 부분 채취한 후 실험실에서 2cm 간격으로 시료를 분할하였다. 모든 퇴적물 시료는 건조기에서 말린 후 아게이트 모르타르를 사용하여 분말화하고 분석 전까지 보관하였다. 각 주상시료의 지점 및 해양환경적 특성을 Table 1에 요약하였다.

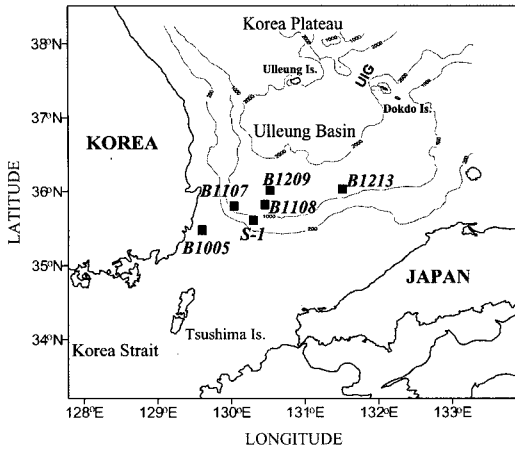


Fig. 1. Sampling sites in the southern East/Japan Sea.

2.2. 분석 방법

이 연구에서는 전체 6개 주상 시료의 깊이별 부 시료에 대하여 Al 및 Pb 농도를 분석하였고, S1107시료에 대해서는 Pb 동위원소도 함께 분석하였다. 그리고 일부 시료에 대하여 퇴적물에 존재하는 Pb을 두 부분(용출부분 및 잔류 부분)으로 나누어 Pb 농도 및 Pb 동위원소 분석을 하였다. 총 Pb 및 존재 형태별 Pb 농도 분석을 위한 전처리 및 기기 분석은 Kim et al. (2000)과 같다. 간단히 요약하면, 수 환경에서 가용한 Pb은 시료 0.2g에 2 M HCl+0.5 M HNO<sub>3</sub> 용액 20 ml로 상온에서 24시간 동안 용출한 부분으로 하였고 잔류 부분 및 총 Pb은 혼합산 (HF+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>)으로 산 분해한 후 증발 건조하고 1% 질산 용액으로 추출하여 분석하였다.

Al은 한국기초과학지원연구원의 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP/AES; ICPS-1000III 모델, SHIMADZU)로 측정하였으며, Pb은 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP/MS; PQ3 모델, VG Elemental)로 분석하였다.

Pb 동위원소 비율은 한국기초과학지원연구원의 열이온화 질량분석기(TIMMS; VG-54 모델, VG)로 측정하였

는데 이를 위해 위에서 용출 및 산분해한 용액을 건조시킨 후 1N HBr용액 1.5 ml로 금속을 추출하고 원심 분리하여 잔류 고체를 없애며 음이온 교환수지(AG1-X8) 컬럼화학에 의해 Pb을 분리하였다. 분리한 시료의 Pb 순도를 높이기 위하여 분리과정을 2회 실시하였다. 이 용액을 건조시킨 후 1~2방울의 질산과 과염소산으로 찌꺼기를 완전히 녹인 후 이를 건조시키고 묽은 인산 1~2 방울로 Pb을 용출하였다.

인산 용액으로 취한 Pb을 실리카 겔과 혼합하여 Re 리본에 얹고 건조시킨 후 질량 분석기의 시료 주입구에 넣었다. 동위원소 비율은 모두 40번측정하여 평균값을 계산하여 사용하였다. 질량 분석기의 질량 변이를 보정하기 위하여 NBS 981을 한 번 실험에 두 개씩 측정하였는데 질량 변이 계수는 <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb비에 대해 1.0026이었다.

주상 시료의 연령은 <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> 및 <sup>137</sup>Cs 법에 의해 측정된 퇴적물(sedimentation rate) 자료를 이용하여 계산되었는데 퇴적률은 기초과학지원연구소(1995)의 자료를 이용하였다(Table 1).

3. 결과 및 토의

동해 남부 해역에서 채취한 주상 시료에서 얻어진 Al 및 Pb 농도, 존재 형태별 Pb 농도 및 Pb 동위원소 자료를 Table 2에 요약하였다. 또한 각 주상시료의 구간별 퇴적물 자료(Table 1)를 이용하여 계산한 각 층의 연대를 표에 함께 표시하였다.

3.1. Pb 농도 분포

각 주상 시료에서 연대에 따른 총 Pb, 환경 가용 Pb, 잔류 Pb 농도 및 Pb/Al 비율을 그림으로 나타내었다(Fig. 2). 주상 시료의 Pb 농도는 함수율을 고려하고 이 지역 해수의 염분을 34‰로 하여 염분을 보정한 것이다. 총 Pb, 환경 가용 Pb 농도와 Pb/Al 비율은 6개 지점 모두에서 상부로부터서 모두 증가하는 모양을

Table 1. General geochemical and environmental characteristics for the box core sites.

Characteristics	B1005	S-1	B1107	B1108	B1209	B1213
Water depth (m)	78	555	1090	1151	1570	1121
Latitude (N)	35° 30'	35° 38'	35° 45'	35° 45'	36° 00'	36° 00'
Longitude (E)	129° 30'	130° 08'	130° 00'	130° 15'	130° 30'	131° 30'
CaCO <sub>3</sub> (%)	8.4-11.0	1.4-5.2	2.3-5.4	0.9-1.9	2.1-3.7	0.8-4.5
POC (%)	0.8-1.7	0.6-1.8	1.2-2.5	1.2-1.8	0.9-3.3	1.2-1.4
Sedimentation rate (cm/yr)	0.60	0.24	0.30	0.22	0.15	0.07
Dry bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	0.52	0.55	0.40	0.40	0.42	0.32

**Table 2.** Pb concentration and isotopic ratios in the box core sediments.

Depth (cm)	Year	W.C. (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		Al (%)	Pb (ppm)	Pb(ppm)		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
			Total	Total			Leached	Residual	Leached	Residual	Leached	Residual
<b>B1005</b>												
0	1993				6.99	32.3						
1	1991	188			7.81	40.0						
5	1985	163			8.00	39.0						
9	1978	148			7.73	39.5						
13	1971	143			7.77	42.8						
17	1966	125			7.96	30.8						
21	1963	136			8.04	30.1						
25	1959	133			8.03	31.1						
31	1953	113			7.98	25.2						
<b>S-1</b>												
0	1993				7.50	35.8						
1	1990	172			7.00	27.6						
5	1977	145			6.45	21.8						
13	1955	163			6.24	23.5						
19	1940	122			7.33	22.5						
23	1930	99			6.50	20.9						
28	1917	108			6.29	19.7						
31	1910	114			5.88	20.7						
34	1902	102			5.68	19.2						
37	1895	97			5.92	18.5						
<b>B1107</b>												
0	1993				6.03	33.6						
1	1990	397	0.866	2.12	7.71	47.0	33.6	8.2	0.871		2.127	
3	1983	321	0.867	2.12	5.64	39.6						
7	1970	262	0.864	2.12	6.77	41.7	29.3	7.5	0.871	0.839	2.128	2.092
11	1956	262	0.857	2.11	6.78	36.2						
15	1943	223	0.853	2.11	7.20	32.6	22.7	7.3	0.857		2.113	
19	1930	173	0.848	2.10	7.58	29.9						
23	1916	171	0.845	2.10	7.74	27.1	16.4	6.4	0.848		2.100	
27	1903	167	0.842	2.09	7.46	26.2						
29	1896	186	0.842	2.09	7.36	25.2	14.6	7.1				
31	1890	175	0.841	2.09								
<b>B1108</b>												
0	1993				6.47	35.9						
1	1988	367			5.71	34	27.7	7	0.868		2.125	
3	1979	256			5.92	34.7						
5	1970	223			6.35	29.6						
7	1961	210			5.66	28.1	19.8	7.4	0.851		2.104	
9	1952	228			5.49	26.9						
11	1943	204			5.84	26.9						
13	1934	215			5.29	25.8						
15	1925	185			5.72	26.0						
17	1916	197			6.44	25.6						
19	1907	166			5.98	25.6	16.8	7.2	0.845	0.836	2.097	2.088
21	1898	129			5.23	25.6						
23	1888	163			6.83	27.6	17.5	6.9	0.850		2.096	

Table 2. Continued.

Depth (cm)	Year	W.C. (%)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		Al (%)	Pb (ppm)	Pb(ppm)		<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb		<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	
			Total	Total			Leached	Residual	Leached	Residual	Leached	Residual
<b>B1209</b>												
0	1993				5.85	36.7						
1	1986	261			6.95	40.0						
3	1973	187			7.82	32.1	23.8	7.7	0.855		2.109	
7	1946	172			8.12	29.2	19.6	7.4	0.848		2.102	
11	1929	189			7.72	30.3						
15	1921	173			7.76	27.1						
19	1913	164			7.35	28.1						
23	1905	156			7.9	30.1	18.7	6	0.845		2.096	
27	1897	153			6.66	26.4						
34	1883	158			7.67	25.4	16.9	5.6	0.844	0.836	2.090	2.092
<b>B1213</b>												
0	1993				6.28	38.1						
1	1979	432			6.42	34.9	32.8	7.2	0.856		2.109	
3	1951	320			3.93	32.2	23.2	6.8	0.854	0.840	2.107	2.093
5	1924	273			4.47	28.3						
7	1896	190			5.15	28.5	20.2	7.4	0.845	0.837	2.097	2.090
11	1840	173			5.32	26.8						
15	1785	166			5.33	24.2						
19	1729	183			5.92	27.4	18.5	6.7	0.843		2.093	
23	1674	183			6.38	25.1	16.4	4.9		0.835		2.090

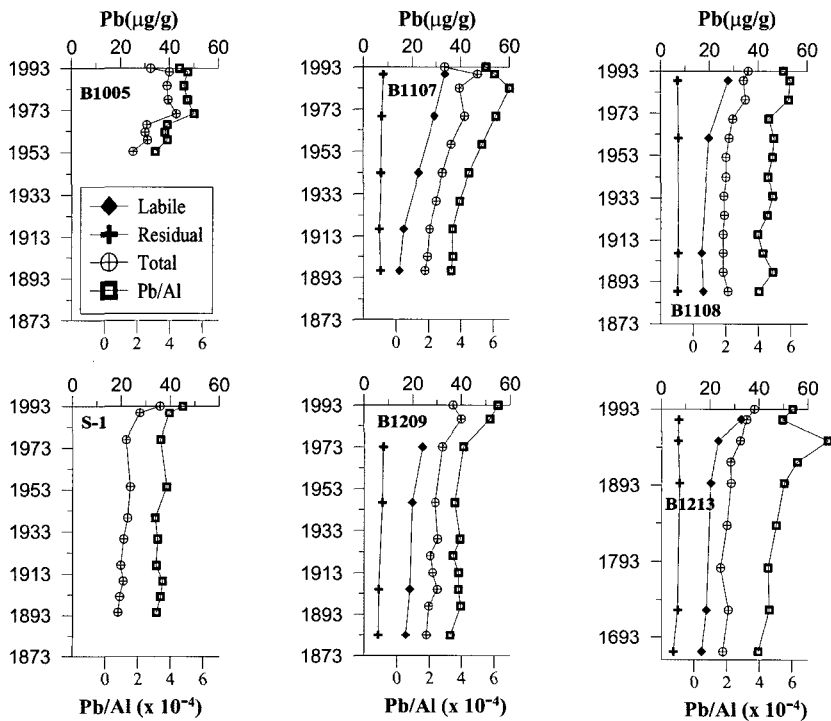


Fig. 2. Pb concentration and Pb/Al ratios in 6 box core sediments.

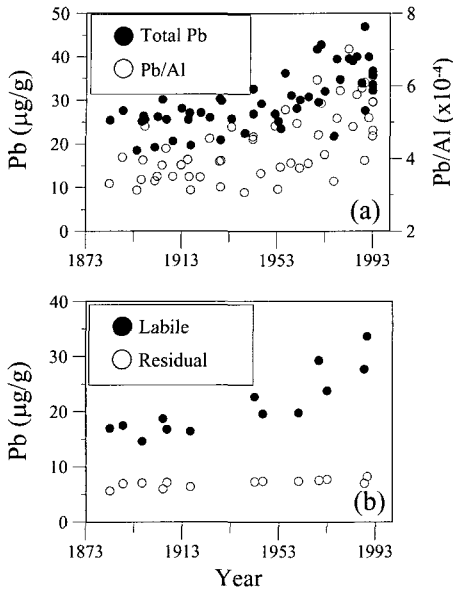


Fig. 3. Pb evolution curves in the study area for total Pb (a) and labile and residual Pb (b) concentration.

보이고 특히 1970년대 이후에 급격한 증가를 보인다. 연대에 따른 Pb 농도 변화를 연구 지역 전체에 대해 살펴보면(Fig. 3a), 총 Pb 및 Pb/Al 비율은 1950년대 이후로 증가하는 양상을 보이고 그 추세는 전 지역에서 같은 경향으로 보인다. 이러한 경향은 환경 가용 Pb 농도 변화에서 뚜렷하게 나타난다(Fig. 3b). 즉, 잔류 부분의 Pb는 5~8 ppm으로 지난 100년동안 거의 일정한 반면, 총 Pb 및 환경 가용 Pb는 1930년대 이전에 20~30 ppm 및 15~18 ppm 수준이었던 것이 1930년대부터 증가하여 시료 채취 시점에서는 35~47 ppm 및 25~35 ppm 수준으로 상승하였다. 잔류 부분 및 환경 가용 Pb 농도가 1883년부터 약 50년간 일정한 수준이었고 그 후로도 잔류 부분의 농도가 전혀 변화하지 않은 점은 Pb를 함유하는 자연적 기원의 입자 종류는 연구 지역에서 그동안 변화하지 않은 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서 얻어진 환경 가용 Pb이 모두 오염에 의한 영향은 아니고 환경 가용 Pb 중 1930년대부터 증가된 부분만 인간 활동에 의한 영향으로 판단되며, 시료 채취 시점에서 증가된 Pb는 약 15 ppm 정도로 환경 가용 부분이 약 2배 증가하였다.

금속 농도의 기저값은 연대를 알고 있는 주상 시료에서 보통 200년 전의 값으로 하면 무리가 없으나 (Förstner and Wittman, 1979) Pb의 경우 공업화 전에도 인위적인 영향이 알려졌던 만큼 본 연구에서 사용된 시료에서 연구지역 퇴적물중 Pb의 기저값을 설정

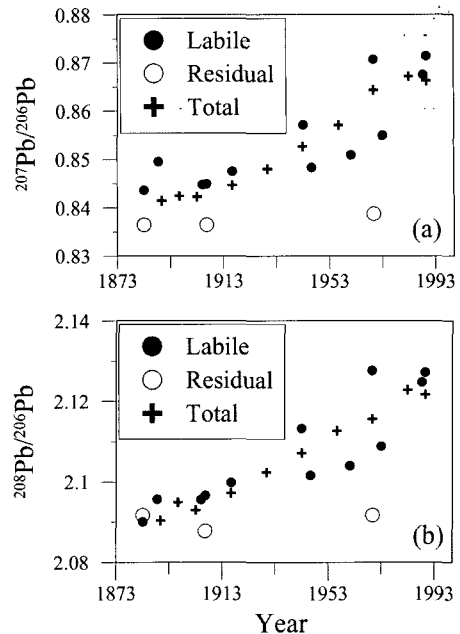


Fig. 4. The evolution of  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (a) and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (b) in bulk, labile and residual fraction.

하기는 쉽지 않다. 그러나 B1213의 경우 퇴적물을 구한 깊이가 7cm까지였지만 이를 시료 최대 깊이까지 외삽하면 약 300년전의 시료가 되는데 이 때의 총 Pb 농도는 25.1 ppm으로 다른 지점의 100년전 Pb 농도와 거의 같다. 그리고 이 300년 전 시료에는 잔류 부분 Pb 농도가 4.6 ppm인 반면에, 환경 가용 Pb 농도는 약 16.4 ppm이 되므로 연구 지역 퇴적물에서 총 Pb 및 환경 가용 Pb의 기저값은  $25 \pm 5$  ppm 및  $16.5 \pm 1.5$  ppm으로 볼 수 있다.

일본이나 미국은 1970년에 유연 휘발류가 단종되어 퇴적물에서는 Pb농도가 그후로 감소하고 (Tatsumoto and Saito, 1984; Riston *et al.*, 1994), 한국은 1988년부터 유연 휘발류를 줄이기 시작하여 1992년에 단종되었는데 퇴적물에서 이에 대한 기록은 아직 보고된 바 없고 다만 서울 대기 중 Pb 농도가 1988년을 기점으로 감소하고 있다는 연구가 있었다(이동수 등, 1994). 연구 지역 주상시료에서 최근에 Pb 농도 및 Pb/Al 비율이 감소하였다는 증거는 B1005, B1107 지점에서만 보이고 다른 지점에서는 구분하기 어려웠다. 그러나 연구 지역에 퇴적되는 Pb의 주요 기원이 한반도에서 사용되었던 유연 휘발류가 아닐 가능성도 있다. 즉 연구지역 퇴적물의 중요한 기원중의 하나라고 추측되는 중국은 석탄 생산 및 사용량이 매우 크고 유연 휘발류의 사용이

1997년까지 지속되었으므로 이에 의한 영향이 중요하다면 Pb 농도는 줄어들지 않을 것이다 (Wang *et al.*, 2000). 이 기원에 대한 문제는 아래의 Pb 동위원소 자료를 통해 검토하고자 한다.

### 3.2. Pb 동위원소 분포

연구지역 전체에 걸쳐 인위적 기원의 Pb이 영향주고 있음을 시·공간적인 분포에서 알 수 있었는데 이들 Pb의 기원을 살펴보기 위하여  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  및  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율을 이용하였다.

주상 시료 정점 B1107에서 총 Pb의 동위원소 비율과 다른 지점에서 환경 가용 Pb 및 잔류 부분 Pb의 동위원소 비율을 연도에 따라 함께 도시하면 Fig. 4와 같다. 총 Pb 및 환경 가용 Pb의 동위원소 비율은 연대에 따른 변화가 서로 유사한 경향을 보이는데 1910년대 전에  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율은  $0.843 \pm 0.001$  ( $n=6$ )이고  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율은  $2.093 \pm 0.003$  ( $n=6$ ) 이었으나 1910년대 이후로 계속 증가하기 시작하여 1980년대 후에는 각각  $0.868 \pm 0.002$  ( $n=4$ )과  $2.124 \pm 0.002$  ( $n=4$ )로 매우 큰 값을 보였다. 반면에 잔류 Pb의 경우 연도별 변화가 거의 없는데 자료의 수가 적어 직접적으로 비교하기는 어렵지만 1910년대 전의 경우  $0.836 \pm 0.000$  ( $n=2$ )와  $2.090 \pm 0.003$  ( $n=2$ )인 반면 1970년대에도 0.839와 2.092로 거의 유사한 값을 보였다. 또한 B1213 주상 시료의 최하부 부분 ( $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ 의 퇴적물에서 외삽하여 얻어진 연령이 1674년인 시료)의 경우 잔류 부분의 동위원소 비율이 0.835 및 2.090으로 다른 지점에서의 1910년대까지와 거의 유사하였으며 이 동위원소 비율은 상부 대륙 지각의 평균값 (Shotyk *et al.*, 1998)과 유사하므로 자연적인 풍화과정에 의한 산물을 반영한다고 할 수 있다. Fig. 4에서 Pb 동위원소의 연대에 따른 변화 양상이 연구 지역 전역에서 유사한 경향을 보이는 점과 Pb 동위원소 비율이 1910년을 기점으로 증가하기 시작한다는 점, 1910년대 전의 환경 가용 Pb 및 총 Pb의 동위원소 비율이 잔류 부분과 차이는 있지만 가장 가까운 값을 보인다는 점, 그리고 인위적 기원의 Pb에 의한 Pb 동위원소 비율은 잔류 부분과 매우 다른 값을 보인다는 점을 알 수 있다. 그리고 매우 특이한 점은 연도에 따른 총 Pb 및 환경 가용 Pb의 동위원소 비율이 1910년대 이후에는 거의 직선적으로 증가하고 있다는 것이다. 즉, Pb 동위원소 비율이 일정한 오염원이나 여러 오염원들이 잘 혼합된 하나의 오염원에 의해 점진적으로 오염되었다고 할 수 있다. 이는 혼합 관계를 나타내주는 Pb 동위원소 비율과 Pb 농

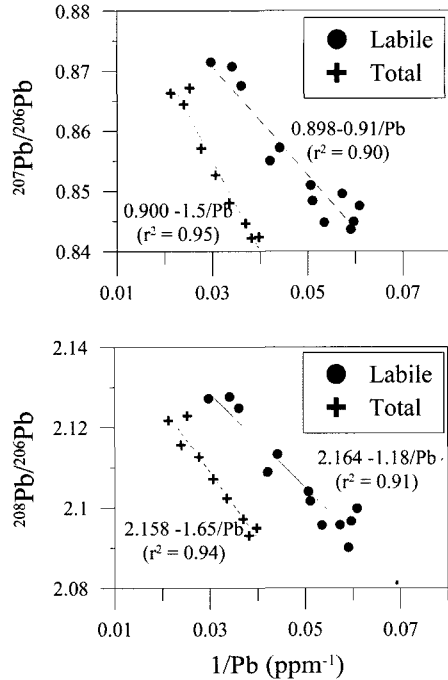


Fig. 5. Pb isotope ratios ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) versus the inverse of Pb concentration. Linear regression equations and correlation coefficients are also shown.

도의 역수 사이의 관계성에서 살펴 볼 수 있다(Fig. 5). 총 Pb와 환경 가용 Pb의  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  및  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율은 각각의 Pb 농도의 역수와 밀접한 직선 관계를 보인다. 이것은 Pb 농도가 높고 동위원소 비율이 큰 오염원과 Pb 농도가 낮고 Pb 동위원소 비율이 작은 오염되지 않은 퇴적물의 혼합으로 해석된다. 여기서 오염되지 않은 퇴적물은 총 Pb이 25 ppm이고 환경 가용 Pb은 16.5 ppm이며 환경 가용 부분의 동위원소 비율은 0.842와 2.092이다. 총 Pb의 동위원소 비율도 유사한 값을 보이는데 이는 잔류 부분 Pb 농도가 8.5 ppm으로 환경 가용 농도의 절반 정도이며 동위원소 비율도 크게 차이가 없기 때문이다. 반면에 오염 기원 Pb에서 만일 Pb 농도가 매우 큰 경우,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  및  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율이 각각 0.871 및 2.124 이상의 값을 갖는다. 이와 같이 오랜 기간에 걸쳐 Pb 동위원소 비율이 자연적 기원과 인위적 기원의 혼합 형태로 나타나는 것이 벨기에의 연못 (Petit *et al.*, 1984) 및 록키 산맥에 있는 고지대 연못 (Shirahata *et al.*, 1980)에서도 관측되었는데 이는 인위적 기원의 Pb이 대기를 통해서만 공급되며 근원지가 국지적이 아닌 여러 개의 광역적 기원을 갖으며, 이동 및 공급되는 동안 동위원소를 효과적으

로 균질화 하는 과정이 있어 변화를 완만하게 하는 경 우이다 (Kober *et al.*, 1999).

### 3.3. Pb 동위원소를 이용한 기원 추정

본 연구에서 얻어진 동위원소 비율  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  및  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 을 기준으로 Pb의 기원으로 예상되는 물질 들과 함께 도시하였다 (Fig. 6).

이 그림에서 두 점을 연결하는 직선 상에 시료가 놓 이게 되면 시료들의 Pb는 두 개의 다른 기원에 의한 혼합으로 판단될 수 있다. Pb의 기원이라고 할 수 있는 물질로 중국의 황토 (Jones *et al.*, 2000), 한국의 Pb 광석 (박계현과 장호완, 2005), 남중국의 Pb 광석 (Zhu, 1995), 제주도 성산에서 채취된 대기 분진 (Choi and Yi, 2004), 일본 오끼 섬에서의 대기 분진 (Mukai *et al.*, 1994)을 들 수 있다. 먼저 1910년 전 의 오염되지 않은 퇴적물의 경우 한국 Pb 광석의 중 간값과 매우 유사하며 혹은 한국의 광상 및 중국의 황 토 시료에서 환경 가용 Pb의 혼합물로 간주할 수 있 다. 그러나 잔류 부분의 Pb 동위원소 비율(0.838, 2.096)은 황토의 것(0.824, 2.064; Jones *et al.*, 2000) 과 매우 다르므로 퇴적물 자체의 기원은 황토라기보다 는 연구 지역 주변에서 가장 큰 하천인 낙동강의 영향 을 예상할 수 있다. 한편, 1910년 이후에 퇴적물의 Pb 동위원소 비율은 한국의 광상보다  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  비율이 증가되었고 1985년-1993년의 Pb 동위원소 비율은 제 주도 성산에서 1995-1996년 사이에 채취한 대기 분진

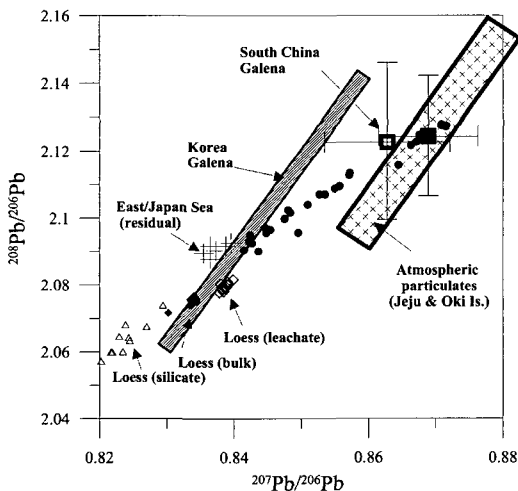


Fig. 6. Isotope ratios of core sediments and of possible sources-related materials including ore leads of Korea and China, loess, atmospheric particulates collected at Jeju and Oki island.

의 평균값( $n=80$ )인  $0.869 \pm 0.007$  및  $2.124 \pm 0.018$ 와 매우 유사하였다 (Choi and Yi, 2004). 제주도 성산에 서의 Pb 동위원소 비율은 일본 오끼 섬에서 1988-1991년 채취한 대기 분진의 Pb 동위원소 비율과 유사 한 범위를 보인다 (Mukai *et al.*, 1994). 또한 남중국 Pb 광석의 동위원소 비율과도 유사한 값을 보인다 (Zhu, 1995; Fig. 6). 따라서 연구 지역 퇴적물에서의 Pb는 오염되지 않은 퇴적물과 대기에서 공급된 Pb과 의 혼합 관계로 설명된다.

대기 분진에서의 인위적 Pb의 기원은 여러 가지가 있을 수 있다. 대표적인 배출원은 화석 연료(석탄, 석 유)연소, 비철금속 제련 및 제철 공업 등을 들 수 있 다 (Nriagu and Pacyna, 1988). 이들 각각에 대한 Pb

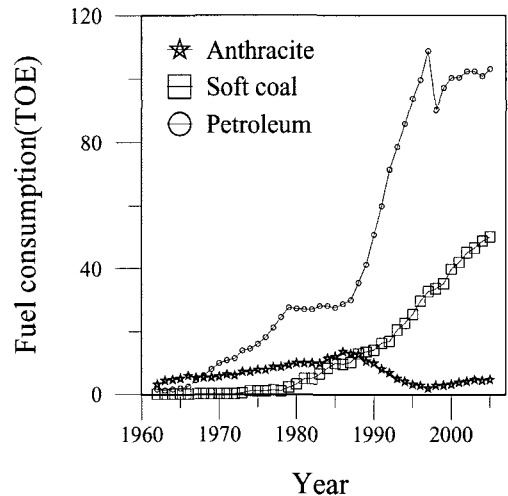
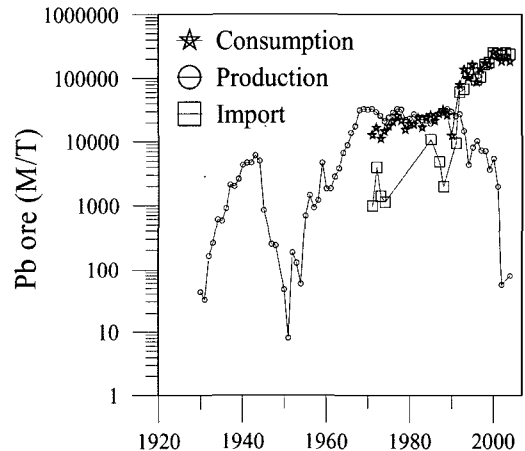


Fig. 7. Annual lead ore consumption, production and import (upper) and annual fuel consumption in Korea (lower).



동위원소 자료는 없어 구체적인 Pb의 기원을 밝힐 수는 없지만 연료 사용량, Pb 광산 생산 및 수입량의 연도별 변화로부터 유추가 가능할 것이다. 즉, 대기의 Pb 오염원 중 가장 크리라 예상되는 유연 휘발류의 사용이 한국에서는 1988년 규제되어 1992년 전면 금지된 반면 중국에서는 1997년 금지되었다 (Wang *et al.*, 2000). 일본은 1970년대에 유연 휘발류가 무연으로 교체되어 대기 중 Pb 오염원이 각 국가별로 차이가 있으리라 예상된다. 한국에서는 Pb 광산 사용량이 1990년 초반까지 서서히 증가하다가 중반부터 급격히 증가하였는데 1990년대 초반까지는 국내 광산 생산량으로 대부분 조달하였고 1990년대 중반부터는 국내 광산 생산이 급감하고 수입품으로 대체되었다 (Fig. 7). 수입품을 원산지 별로 구분하면 호주가 40-70%(1996-1997년 제외)를 차지하고 1994-1996년 사이에 중국에서 20-30% 그리고 1996-1997년에 캐나다에서 40-60%를 수입하였다(한국지질자원연구원, 2004). 따라서 퇴적물을 채취한 1993년까지는 유연 휘발유에 포함된 Pb는 대부분 국내 생산품으로 사용되었을 것이다. 그리고 국내 석유류 및 무연탄 소비량은 1988년까지 서서히 증가되었으나 그 이후로 석유류 소비는 급증한 반면 무연탄 소비는 급감하고 대신에 1980년대 초부터 증가하기 시작한 수입 유연탄 사용이 계속 증가하여 1993년 시점에서 석유류 소비의 25%를 차지하였다(산업자원부, 2005; Fig. 7). 유연탄은 주로 화력발전, 제철 및 시멘트 제조에 사용되고 전량 수입에 의존하므로 유연 휘발류가 사라진 후부터의 대기 중 주요 Pb 오염원이 될 것이다. 따라서 연구 지역에 대기를 통해 해양으로 공급된 Pb는 시대에 따라 기원 물질이 다르고 각 시대에도 다양한 기원의 Pb가 있었음에도 불구하고 하나의 인위적 기원으로 판단되는 것은 Pb가 공급되는 경로 중 해양 내에서 균질화 되는 과정이 있음을 의미한다.

인위적 Pb 오염원의 동위원소 비율은 오염되지 않은 부분의 Pb 농도 및 Pb 동위원소 비율을 알고 있고 오염된 부분의 Pb 농도를 알고 있기 때문에 이 성분 혼합 모델을 사용하면 계산할 수 있다. 즉,

$$Pb_m \times ({}^{207}Pb/{}^{206}Pb)_m = Pb_n \times ({}^{207}Pb/{}^{206}Pb)_n + Pb_a \times ({}^{207}Pb/{}^{206}Pb)_a$$

$$Pb_m \times ({}^{208}Pb/{}^{206}Pb)_m = Pb_n \times ({}^{208}Pb/{}^{206}Pb)_n + Pb_a \times ({}^{208}Pb/{}^{206}Pb)_a$$

여기서 m은 실제 시료에서 측정된 농도 및 비율이고 n은 자연 상태 그리고 a는 인위적 기원을 나타낸다. 자연 상태의 경우 1910년 전의 Pb 농도 및 동위원소 비

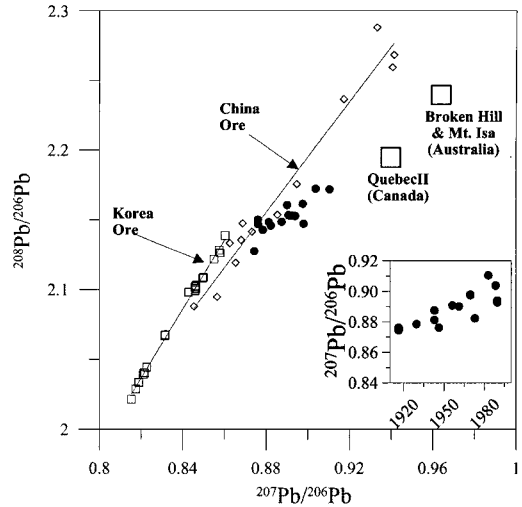


Fig. 8. Isotope ratios of anthropogenic Pb calculated using two end-members mixing equations (see text). Several kinds of Pb ore are also pointed.

율을 평균하여 사용하였다. 그리고 인위적 기원의 Pb 농도는 각 층의 Pb 농도에서 자연 상태의 Pb 농도를 제외하는 방법으로 계산하였다. 총 Pb 및 환경 가용 Pb에서 계산한 인위적 기원의 Pb 동위원소 비율을 다른 광상들의 자료와 함께 Fig. 8에 도시하였다. 인위적 기원 Pb의 동위원소 비율도 시대에 따라 변화하였는데 1950년대 전에는  ${}^{207}Pb/{}^{206}Pb$  및  ${}^{208}Pb/{}^{206}Pb$ 이 각각  $0.879 \pm 0.005$  및  $2.144 \pm 0.008$ 이었던 반면 1980년대에는  $0.900 \pm 0.008$  및  $2.162 \pm 0.011$ 으로 증가하였다. 이 값들은 대기 분진에서의 동위원소 비율보다 매우 큰 것들이어서 대기 분진 자체가 인위적 Pb의 기원이 되지 못함을 나타낸다. 즉, 대기 분진이 인위적 Pb의 공급원이 되기 위해서는 분진 중 일부가 해수에 용해되고 해양의 입자들에 의해 제거되어 퇴적되며 이 때 해수에 용해되는 부분의 동위원소 비율이 위에서 계산한 값들을 갖고 있어야 한다. 대기 분진 중 Pb가 해수에 용해되는 비율은 황해 연안역에서 1.6~30% (Choi, 1998) 범위로 대기 분진의 특성에 따라 매우 다른데 Pb 농도가 증가하면 용해도도 증가한다. 그렇지만 상대적으로 작은 용해도와 존재 형태별로 기원이 다를 수 있고, 용해 및 제거는 위에서의 균질화 과정이 될 수 있으므로 대기 분진에 의한 인위적 Pb 공급을 완전히 배제할 수는 없다. 앞으로 해수에 용해되는 부분의 Pb 동위원소 비율에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

위에서 계산된 인위적 기원 Pb의 동위원소 비율은 1950년대 전에는 중국 광산을 나타내는 값의 범주와

일치한다. 그러나 1980년대의 동위원소 비율값은 중국 광상보다  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 이 작은 경향을 나타내고 호주 및 캐나다의 광석의 값을 향한다 (Fig. 8). 그러나 1990년 전까지 국내에서는 수입 Pb 광석이 매우 적었으므로 (Fig. 7) 중국 및 호주나 캐나다산 광석의 혼합체로 생각하기는 어렵다. 따라서 연구 지역의 인위적 Pb은 Pb 광상이 아닌 다른 경우를 생각할 수 있다. 즉, 국지적인 오염원이 존재할 경우이다. 연구 지역에 가까운 울산이나 포항에는 매우 큰 규모의 제철소, 아연광 제련소 및 정유 공장들이 존재하여 1970년대 초부터 제철소가 가동되고 1980년대 중반부터 아연 및 Pb 광상 제련이 본격적으로 이루어졌기에 국지적인 오염원이 될 수 있으며 대기 및 해양을 통해 배출된 Pb이 연구 지역에 공급되었을 것이다.

### 3.4. 인위적 Pb의 축적률

환경 가용 Pb 중 인위적 기원 Pb의 축적률을 추정하였다. 인위적 기원 Pb은 총 Pb 농도 시료 및 환경 가용 Pb 농도 시료 모두에서 계산하였는데 1910년 이전의 값을 제외한 값으로 하였고 여기에 각 시료의 퇴적률과 건조 총 밀도 (dry bulk density)를 곱하여 축적률을 추정하였다. 이를 식으로 표시하면 아래와 같다.

$$\text{Pb 축적률 (mg/m}^2\text{/yr)} = (\text{Pb}_m - \text{Pb}_n) \times S \times D$$

여기서,  $\text{Pb}_m$ 은 시료에서의 Pb 농도 (mg/kg)이고  $\text{Pb}_n$ 은 1910년 전의 Pb 농도, S는 퇴적률 (cm/yr) 그리고 D는 건조 총 밀도 ( $\text{g/cm}^3$ )를 나타낸다. 대기 분진과 Pb 동위원소 비율이 유사한 1985년 이후의 인위적 Pb 축적률은 연구지역 전역에 걸쳐  $6 \sim 44 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$  (평균  $19 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$ ) 범위이며 퇴적률이 큰 남서쪽에서 가장 크고 북동쪽으로 연안에서 멀어지면서 감소한다. 이 값에는 퇴적 후의 수평 이동에 의한 집적 (focussing)도 포함되어 있다. 대기에서의 총 Pb의 침적률은 황해 연안역에서 1988년에서 1993년 사이에  $4.1 \sim 37.1 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$  (평균  $12 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$ ) 범위였고 (Choi, 1998), 제주도 성산에서 1995년에서 1996년 사이에  $1.0 \sim 8.8 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$  (평균  $2.8 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$ ) 범위였으며 (최만식과 박은주, 1999) 일본 Oki 섬에서 1988년에서 1991년 사이에  $0.7 \sim 6.1 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$  (평균  $2.0 \text{ mg/m}^2\text{/yr}$ ) 범위였다 (Mukai *et al.*, 1994). 따라서 대기에서 직접적으로 연구 지역에 공급되는 인위적 Pb으로는 연구 지역 퇴적물에서의 인위적 Pb 축적률을 설명할 수 없다. 더군다나 위의 동위원소 비율에서 언급하였듯이 대기 분진의 일부만 퇴적물에 기여하였다면 대기에 의한 유효 침적률은 위에서 추

정된 것의 1/4 (Pb 농도 가중 평균 용해도 25% 가정)에 해당할 것이다. 이를 설명하기 위해서는 추가적인 연구가 있어야 하겠지만 가능한 방법은 우선 연구 지역 퇴적물이 대한해협을 통과하여 남쪽에서 공급된 것이므로 다른 해역에 침적되어 용해된 대기 기원 Pb이 이동되는 퇴적물에 의해 제거되어 연구 지역에 축적되었을 가능성이 있다. 이와 같은 경우에는 연구 지역의 40배 정도 되는 해역에서 대기를 통해 침적되는 Pb을 모두 연구 지역에 축적하는 것으로 먼 거리를 이동하는 동안 잘 혼합이 될 것이므로 Pb 동위원소 비율은 대기 분진의 평균값을 갖게 될 것이다. 먼적이 적을 경우 이동되는 기간이 길어지면 된다. 이것이 앞에서 예상된 균질화 과정이 될 수 있다.

## 4. 결 론

동해 남부해역에서 채취된 6개의 주상 퇴적물 시료에서 총 Pb 농도 및 존재 형태별 Pb 농도와 각각에 대한 Pb 동위원소를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 연대에 따른 Pb 농도 변화를 보았을 때 연구지역에서 총 Pb 농도의 기저값은  $25 \pm 5 \text{ ppm}$ 으로 약 1700년대부터 1930년대 전까지 일정하였다. 그러나 그 후로 퇴적물의 Pb 농도는 증가하였으며 시료 채취 시점인 1990년대 초에  $40 \pm 5 \text{ ppm}$ 의 농도를 보였다. Pb 농도의 증가는 잔류 부분 ( $6.5 \pm 1.5 \text{ ppm}$ )에서는 없었으며 환경 가용 Pb에서 1930년대 전보다 1990년 초에 약 2배만큼 증가를 보였다.

- Pb 동위원소 비율  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  및  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  값은 1910년 전에 각각 0.842 및 2.092로 일정하다가 그후로 계속 증가하여 1985년 후 0.867 및 2.123이 되었다. Pb 동위원소 비율의 증가는 잔류 부분 (0.836 및 2.090)에선 없었으며 환경 가용 Pb에서 증가를 보였다.

- Pb 동위원소 비율은 Pb 농도의 역수에 밀접한 직선 관계를 보여 연구 지역의 Pb은 오염되지 않은 퇴적물과 하나의 Pb 오염원에 의한 혼합 관계로 설명된다.

- Pb 동위원소 비율과 인위적 Pb의 축적률을 통해 추정한 결과 연구지역의 Pb 오염원은 1) 다양한 기원을 갖는 대기 분진 중 Pb이 연구 지역의 해양학적 특성에 의해 용해 및 입자 제거 그리고 이동에 의해 축적되었거나 2) 연구 지역의 연안역에 위치한 대규모 제철소, 제련소 및 정유 공장으로부터 추정된다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 “지질 및 해양 시료의 미량 조성 및 구조분석법 연구”와 한국해양연구원의 “황해 및 동중국해 퇴적물 기원 추적자 개발” 사업 및 해양수산부의 “배타적 경제수역 해양자원조사” 사업에 의해 지원되었습니다. 논문을 심사해주신 목포대학교 조영길 교수님과 다른 한 분의 심사위원께 감사드립니다.

참고문헌

기초과학지원연구소 (1995) 지질 및 해양 시료의 미량 조성 및 구조분석법 연구. 연구 보고서 UCPN00010-025-4, 467p.

박계현, 장호완 (2005) 연화 및 장군 연.아연 광상의 Pb 동위원소 조성 및 Pb의 근원: 선캠브리아 기저 지각 및 중생대 화성암의 역할. 한국암석학회지, 14권, 141-148.

박용안, 김경렬, 박수철, 박상윤 (1987) 한국 대한해협 표층퇴적물의 특성과세립퇴적물의 지구화학적 특성. 한국해양학회지, 22권, p. 43-56.

산업자원부 (2005) 자원·에너지 주요 통계. <http://www.kemco.or.kr>.

이동수, 이용근, 허주원, 이상일, 손동헌, 김만구 (1994) 서울 대기중 Pb농도의 연도별 변화(1984-1993). 한국 대기보전학회지, 10권, p. 170-174.

최만식, 박은주 (1999) 제주도 대기 분진 중 미량금속의 농도 특성. 한국대기환경학회지, 15권, p. 727-738.

최만식, 천종화, 우한준, 이희일 (1999) 시화호 표층퇴적물의 중금속 및 퇴적상 변화. 한국환경과학회지, 8권, p. 593-600.

최진용, 박용안 (1993) 한반도 대륙붕 퇴적물의 분포와 조 직특성. 한국해양학회지, 28권, p. 259-271.

한국지질자원연구원 (2004) 광산물 수급현황. <http://rik.kigam.re.kr>.

해양연구소 (1986) 한국 연안 퇴적물의 중금속 오염 역사에 관한 연구. 연구보고서 BSPE00059-105-4, 48p.

Boutron, C.F., Cannedlone, J.-P. and Hong, S. (1994) Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3217-3225.

Boyle, E.A., Sherrill, R.M. and Bacon, M.P. (1994) Lead variability in the western North Atlantic Ocean and central Greenland ice: Implications for the search for decadal trends in anthropogenic emissions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3227-3238.

Choi, M.S. (1998) Distribution of trace metals in the riverine, atmospheric and marine environments of the western coast of Korea. p.H.D. thesis, SNU, 338p.

Choi, M.S. and Yi H.-I (2004) Sources identification of metal pollutants in marine aerosols collected at Jeju Islands using trace metals and stable Pb isotopes. *ISMY-IV proceedings*, 87p.

Edgington, D.N. and Robbins, J.A. (1976) Records of lead deposition in Lake Michigan sediments since 1800. *Environ. Sci. Tech.*, v. 10, p. 266-274.

Förstner, U. and Wittman, G.T.W. (1979) *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, New York, 473p.

Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B. Donald, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F. and Monaco, A. (1995) Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, v. 48, p. 291-310.

Hong, G.H., Kim, S.H., Chung, C.S., Kang, D.J., Shin, D.H., Lee, H.J. and Han, S.J. (1997) <sup>210</sup>Pb-derived sediment accumulation rates in the southwestern East/Japan Sea (Sea of Japan). *Geo-marine Letters*, v. 17, p. 126-132.

Jones, C.E., Halliday, A.N., Rea, D.K. and Owen, R.M. (2000) Eolian inputs of lead to the North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 64, p. 1405-1416.

Kober, B., Wessels, M., Bollhofer, A. and Mangini, A. (1999) Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 1293-1303.

Kim, K.T., Shin, H. S., Lim, C. R., Cho, Y.-G., Hong, G. H., Kim, S.H., Yang, D. B. and Choi, M. S. (2000) Geochemistry of Pb in surface sediments of the Yellow Sea: Contents and Speciation. *J. Kor. Ocean. Soc.*, v. 35, p. 178-191.

Mukai, H., Tanaka, A. and Fujii, T. (1994) Lead isotopic ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *J. Geophys. Res.*, v. 99, p. 3717-3726.

Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air. *Nature*, v. 333, p. 134-139.

Petit, D., Mennessier, J.P. and Lamberts, L. (1984) Stable lead isotopes in pond sediments as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmosph. Environ.*, v. 18, p. 1189-1193.

Renberg, I., Persson, M.W. and Emteryd, O. (1994) Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature*, v. 368, p. 323-326.

Riston, P.I., Esser, B.K., Niemeier, S. and Flegal, A.R. (1994) Lead isotopic determination of historical sources of lead to Lake Erie, North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 3297-3305.

Shirahata, H., Elias, R.W. and Patterson, C.C. (1980) Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 149-162.

Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S. and Van Der Knaap, W.O. (1998) History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland. *Science*, v. 281, p. 1635-1640.

Tatsumoto, E. and Saito, Y. (1984) Environmental changes of Tokyo Bay by man in comparison with environmental changes by nature during geological history. *Bull. Geol. Surv. Japan*, v. 35, p. 243-260.

Turekian, K.K. (1977) The fate of metals in the oceans.

- Geochim. Cosmochim. Acta, v. 41, p. 1139-1144.
- Wang, J., Guo, P., Li, X., Zhu, J., Reinert, T., Heitmann, J., Spemann, D., Vogt, J., Flaggmeyer, R.-H. and Butz, T. (2000) Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai city by analysing single aerosol particles (SAP). Environ. Sci. Technol., v. 34, p. 1900-1905.
- Zhu, B (1995) The mapping of geochemical provinces in China based on Pb isotopes. J. Geochem. Explor., v. 55, p. 171-181.
- 
- 2005년 8월 18일 원고접수, 2006년 1월 6일 게재승인.