

동해 울릉분지 시추 퇴적물에서 안정 Pb 동위원소를 이용한 Pb의 기원 추정

최만식* · 우준식 · 김동선¹

충남대학교 지구환경과학부

¹한국해양연구원 해양환경연구본부

Sources Identification of Anthropogenic Pb in Ulleung Basin Sediments using Stable Pb Isotope Ratios, East/Japan Sea

MAN-SIK CHOI*, JUN-SIK UOO AND DONG-SEON KIM¹

Division of Earth and Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

¹Marine Environment Research Dept., Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan 426-744, Korea

동해 울릉분지 퇴적물에서 오염 기원 Pb의 근원지 및 이동 경로를 추정하기 위하여 2005년 4개의 박스형 시추퇴적물(30cm 길이)을 채취하였고 연대별 Pb 농도 및 Pb 동위원소 비율을 MC ICP/MS를 이용하여 분석하였다. 연구 지역에서 1M HCl 용출 부분의 Pb 농도 및 동위원소 비율(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 과 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb)은 1930년 전 약 300년 동안 거의 일정한 값을 보였으나 그 후로는 현재까지 지속적으로 증가하여 농도가 거의 2배 수준, 동위원소 비율은 3.41% 및 1.70% 증가한 값을 보였고 잔류 부분의 Pb 농도는 지난 400년 동안 거의 유사하였다. 오염 Pb의 축적률은 심해 분지해역에서 1990년대 이후 3.1-3.5 mg/m²/yr 범위로 대기로부터의 총 강하량과 유사하였고 대륙사면에서는 퇴적물 축적률에 비례하는 정도 이상으로의 급격한 증가를 보였다. 오염 기원 Pb의 축적률과 동위원소 비율의 시-공간적인 변화 그리고 오염 기원 Pb의 동위원소 비율과 가능한 오염원 물질의 동위원소 비율의 비교를 통하여 울릉분지에 축적되는 오염 기원 Pb의 근원지와 이동 경로를 설명할 수 있었다. 즉, 1930년대부터 중국 및 한국의 석탄 연소에 의해 오염 Pb의 축적이 이루어졌으며 여기에 유연 휘발류 사용으로 1990년대 초반까지 대기로부터의 강하량이 증가하여 오염 Pb 축적률이 계속 증가하였으며 수입 광상(호주 Broken Hill)의 비율 또한 점차 증가하였다. 1990년대 이후에는 한국 및 중국의 유연 휘발류 사용 금지 및 중국의 석탄 사용 급증에 의해 심해분지 해역에서는 그 이전과 매우 유사한 오염 Pb의 축적률을 보였으나, 대륙사면 해역에서는 1990년대 이후부터 급증한 국지적 오염원의 영향으로 급격한 오염 Pb 축적이 이루어지고 있었다.

This study investigated temporal and spatial variation of Pb and stable Pb isotopes accumulated in Ulleung Basin core sediments (4) using MC ICP/MS in order to identify the sources of anthropogenic Pb in the East/Japan Sea. Leached (1M HCl) Pb concentration and isotope ratios (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) were nearly constant during 300 yrs past than 1930, but increased up to twice in concentration and as much as 3.41% (1.70%) after 2000. On the other hand, residual Pb concentrations were nearly constant for past 400 yrs. The accumulation rates of anthropogenic Pb in the basin area were in the range of 3.1-3.5 mg/m²/yr, which were similar levels to total atmospheric Pb deposition fluxes from 1990s to the present. In the slope area, more increase of anthropogenic Pb accumulation than the levels expected from mass accumulation rate could be found after the middle of 1990s. From the detailed evaluation for the temporal and spatial variation of accumulation rate and isotope ratios of anthropogenic Pb, we proposed probable sources and pathways of anthropogenic Pb. Pb emission by coal burning from the China and Korea initiated the accumulation of anthropogenic Pb in the sediments of East/Japan Sea from 1930s. The accumulation of Pb increased by the addition of anti-knocking agents from both countries until the beginning of 1990s, but from the middle of 1990s to the present, the phase-out of gasoline additives and the rapid increase of coal burning from the China maintained the atmospheric Pb levels in the Ulleung basin nearly similar to before. However, the local sources within this basin might take an important role in the rapid increase of anthropogenic Pb accumulation in slope areas from the middle of 1990s.

Keywords: Pb Isotopes, Pb Accumulation, Anthropogenic Pb, Ulleung Basin, Sediments

*Corresponding author: mschoi@cnu.ac.kr

서 론

Pb(납)은 부식에 강하고 제련하기 쉽기 때문에 로마 시대부터 배관 등에 사용되었으며 산업혁명 이후 화석연료 연소 및 각종 산업 활동에 의해 환경에 배출되었고 1930년대 이후 자동차에 Pb 첨가제를 사용하면서부터 큰 환경 문제를 발생하여 1970년대 이후로는 다른 물질로 대체되었으나 각종 산업 활동에 의한 Pb 배출이 현재에도 진행되고 있다(Bollhöfer and Rosman, 2001).

육상에서 배출된 Pb는 대기를 통해 이동되어 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 퇴적된다(Turekian, 1977).

동해는 대륙붕, 대륙사면, 심해분지 등 여러 퇴적형태를 가지고 있으며 고온 고염의 해수 유입 및 북쪽에서의 심층 해류 형성, 아극 전선대 형성 등 대양과 유사한 해수 순환을 보이고 동 아시아의 기후 조절에 매우 중요한 장소가 된다(Kim and Seung, 1999). 또한 주변에 직접적으로 유입되는 대규모 하천은 없으나 동 아시아 대륙의 동쪽에 위치하여 대기에 의한 물질 유입이 크리라 예상되며 대한 해협을 통한 육상 기원 물질의 유입이 이루어지는 장소이다(Hong *et al.*, 1997; Cha *et al.*, 2007). 그리고 대한해협을 통한 해수 유입, 북쪽의 쓰가루, 쓰야, 타타르를 통한 해수 유출의 제한적인 해수 순환을 유지하고 있으므로 동아시아 각국에서 배출된 육상 오염물질들이 집적될 가능성이 크다(최 등, 2006).

서양의 각국에서 오염 기원의 Pb는 1920년대 전에 주로 석탄 연소에 의해, 1930년대 이후에는 가솔린 첨가제에 의해 대기로 배출되었으나, 가솔린에 Pb 사용을 금지시킨 1970년대 이후부터 대기, 해수, 빙하 및 퇴적물에서 Pb농도가 급격히 감소하고 있다(Boutron *et al.*, 1994; Boyle *et al.*, 1994; Riston *et al.*, 1994). 반면에 한반도 주변 국가들의 경우, 일본은 1977년, 한국은 1992년 그리고 중국은 1998-2000년에 가솔린 첨가제가 금지되었고 첨가제가 사용된 기간 동안에도 중국과 한국에서는 석탄 연소가 매우 중요한 Pb의 오염원이었으므로(Mukai *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 2006; Zheng *et al.*, 2004), 한반도 주변 해양 환경에서 Pb 오염 역사 뿐만 아니라 Pb의 기원 물질도 서구 여러 나라와는 매우 다르다고 보고되었다(Kim *et al.*, 2000; 최 등, 2006; Choi *et al.*, 2007). 따라서, 동아시아 대륙에서 배출되는 오염 물질들이 축적되리라 예상되는 동해 퇴적물에서 주변국들에 의해 배출된 Pb 오염 양상을 살펴볼 수 있을 것이다.

Pb는 ^{204}Pb (4%), ^{206}Pb (20.5%), ^{207}Pb (24.5%), ^{208}Pb (54%)의 동위원소로 구성되어 있으며, 이 중 ^{204}Pb 만이 지구 생성시부터 안정한 Pb이고 나머지 동위원소들은 각각 ^{238}U , ^{235}U 및 ^{232}Th 의 방사성 붕괴에 의하여 생성된 방사기원(radiogenic)이다. 일반적으로 납 광석(예를 들면, 방연석)에는 U 이나 Th이 거의 함유되어 있지 않아 방사기원 Pb이 더 이상 생성되지 않으므로, 광석은 생성된 시기에서의 Pb 동위원소 비율을 현재에도 변함없이 유지한다. 반면에 주변 암석에서는 방사기원 Pb이 계속 생성되므로 과거 어느 시기에 형성된 납광상과는 다른 동위원소 비율을 보이고, 형성 시기와 모암의 U/Th 비율이 다른 광석사이에서도 서로 다른 동위원소 비율을 보인다. 따라서, 이러한 광상 사이 및 광상과 주변 암석 사

이의 동위원소 비율 차이와 환경에 배출된 후 이동 과정 및 속성 과정 동안 이 비율이 변화하지 않기에 해양 환경에서 Pb의 기원 및 근원지 추적 연구에 Pb 동위원소 비율이 종종 사용되었다(Hamilton and Clifton, 1979; Flegal *et al.*, 1987; Hamelin *et al.*, 1990; Heinrichs *et al.*, 2002).

한반도 주변해역에서 퇴적물의 Pb 농도 분포를 보고한 경우는 매우 다양하였으나 Pb 동위원소를 이용한 Pb의 기원 추적 연구는 황해 하천 및 대륙붕 퇴적물(Choi *et al.*, 2007)과 동해 대륙붕 퇴적물(최 등, 2006)에서만 보고되었다.

따라서 본 연구는 동해의 울릉분지 퇴적물에서 최근 수백년 동안의 Pb 농도 및 Pb 동위원소 비율을 측정하여, 오염 기원 Pb의 축적 양상과 동위원소 비율을 추정하였다. 이와 함께, 기원이 되는 물질들의 동위원소 비율을 직접 측정하거나 문헌 조사를 통해 획득하여, 추정된 오염 기원 Pb의 동위원소 비율과 비교함으로써 동해 퇴적물에 축적되고 있는 Pb의 기원을 추정하였다.

시료 채취 및 분석방법

본 연구에서 사용한 퇴적물 시료는 2005년 8월 한국해양연구원 동해탄소순환 작성연구의 일환으로 박스형 시추기를 이용하여 대륙사면(1 지점)과 심해 분지(3 지점)에서 채취하였다(Fig. 1, Table 1).

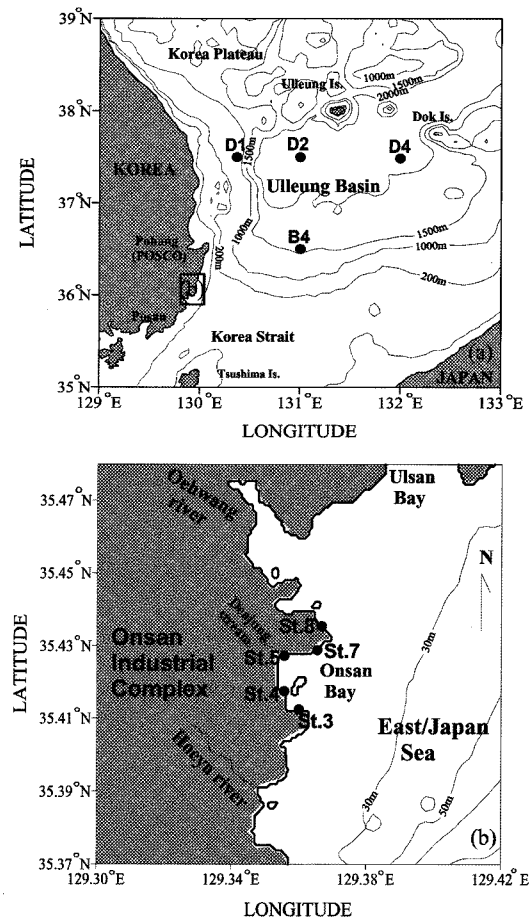


Fig. 1. Sampling locations for box core sediments in the East/Japan Sea (a). The lower map (b) indicates sites for seawater and suspended particulate matters (SPMs) collected along the coastline of Onsan Bay.

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

Characteristics	D1	B4	D2	D4
Water depth(m)	616	1569	2208	2143
Latitude(N)	37°03'	35°36'	37°03'	36°36'
Longitude(E)	129°31'	130°18'	130°18'	131°18'
CaCO ₃ (%)	0.64	0.52	0.49	0.38
POC(%)	2.84	2.65	2.6	2.56
Mean Accumulation Rate (mg/m ² /yr)	69.8	36.8	24.3	17.4

주상시료는 박스형 시추기에서 30 cm 길이의 아크릴 파이프를 이용하여 부분 채취한 후 실험실에서 0~3 cm 사이는 0.5 cm 간격으로 3~10 cm 사이는 1 cm 간격으로 10 cm 이상은 모두 2 cm 간격으로 시료를 분취하였다. 분취한 시료는 무게를 측정하고 건조기에서 건조하여 수분 함량을 계산하였고 아게이트 모르타르를 사용하여 분말화 하였다.

동해 퇴적물에서 오염 Pb의 기원 중 국지적 오염원으로 제안되었던(최 등, 2006) 한반도 동남부 지역의 온산 공단 배출수의 Pb 동위원소 비율을 측정하기 위하여 기존에 Pb 농도가 높게 보고되었던(Kang *et al.*, 1999) 세 지점에서 해수를 2005년 8월 채취하였고 이를 0.45 µm 멤브레인 여과지와 진공 여과 장치를 이용하여 입자를 분리한 후 용존상의 Pb를 분석할 수 있도록 준비하였다. 또한 유사한 장소에서 2002년 종합 이식 실험(최 등, 2003)에 사용되었던 용기에 붙어 있던 부유물질을 건조하여 분말화하였다. 그리고 또 다른 국지적 오염원으로 예상되었던 포항 제철소의 분진을 Pb 동위원소 분석에 사용하였다.

퇴적물의 Pb 농도 및 Pb 동위원소 분석은 Choi *et al.*(2007)의 방법을 따랐다. 이를 간단히 설명 하면 용출 부분의 Pb은 건조 시료 0.2 g에 1 M HCl 용액 20 ml로 상온에서 24시간동안 용출한 후 원심분리한 상등액으로 하였고 남아있는 고체는 혼합산(HF+HNO₃+HClO₄)으로 산 분해한 후 증발 건조하고 1% 질산 용액으로 추출하여 이를 잔류부분으로 하였다.

부유물질과 공장 분진은 위 용출부분과 똑같은 전처리를 하였고 해수는 APDC-DDDC로 복합물을 만들고 프레온 용매로 추출하는 용매추출법을 사용하여 금속을 농축하였다.

전처리한 시료의 Pb 농도는 한국기초과학지원연구원의 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, X-5 모델, TermoElemental, Ltd)로 분석하였는데 검출 신호의 시간에 따른 변화와 매트릭스에 의한 신호 변

화는 ²⁰⁵Tl 으로 보정하였다. AI은 한국기초과학지원연구원의 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-AES; Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, Optima 4300DV, PerkinElmer)로 측정하였다. 용액 시료의 Pb 동위원소 비율은 Choi *et al.*(2001)의 분석법을 따랐는데 이를 간단히 설명하면 다음과 같다. 질량 변이 보정을 위해 용출한 시료에 미국 표준 연구소 Tl 표준물질(NIST 997)을 5 ng/ml가 되게끔 첨가한 후, 한국기초과학지원연구원의 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS: Multi-Collectors Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; AXIOM 모델, Thermo Elemental Ltd.)로 측정(5초/회, 20회)하고 NIST 997의 ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl 비율 2.3885를 사용하여 지수함수 질량 변이 보정법으로 측정 자료를 보정하여 Pb 동위원소 비율(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb)을 획득하였다.

Pb 및 AI 농도 자료의 신뢰도는 현장시료와 함께 미국 지질 조사소 해양 퇴적물 표준물질(USGS MAG-1)을 분석하여 검증하였으며 이 표준물질의 용출 부분에 대해 Pb 동위원소 비율을 분석함으로써 실제시료의 동위원소 비율에 대한 재현성을 검토 하였다. 또한, Pb 동위원소 자료의 정확도는 미국 표준연구소 Pb 표준물질(NIST 981)을 시료 5개 당 한 번씩 분석하여 평가하여 그 결과를 Table 2에 요약하였다. Pb 농도는 103±3%의 회수율을 얻었으며 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb의 정확도는 Todt *et al.*(1996)과 비교하여 각각 53 ppm 및 330 ppm의 차이를 보였고 퇴적물 시료에서의 재현성은 0.1%(2SD) 이내였다.

퇴적물의 ²¹⁰Pb 활동도는 한국기초과학지원연구원의 알파선 분석기(Canberra Inc., USA)를 사용하여 분석하였으며 시추퇴적물 하부 부분의 일정한 값을 보정하여 각 깊이의 ²¹⁰Pb_{ex}를 계산하였다(Lee *et al.*, 2007). 평균 퇴적물 축적률(Mean Accumulation Rate)은 일정한 퇴적물 및 ²¹⁰Pb_{ex} 축적률 모델을 사용하되 각 층의 깊이를 압축(compaction)에 대해 보정한 깊이로 나타내고 이를 ²¹⁰Pb_{ex}

Table 2. Pb concentration and isotope ratios in standard reference materials (NBS981 and MAG-1).

	NBS981 (NIST SRM)				MAG-1(USGS SRM)			N ⁶
	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb		Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
	mean ³	error ⁴	mean	error	(mg/kg)	(1M HCl leached)		
Measured	0.9145	0.0001	2.1663	0.0004	24.8±0.2	0.8311±0.0008	2.0548±0.0015	5
¹ Reference	0.9146	0.0001	2.1670	0.0004	24±3 ⁵	-	-	
² Difference	-53 ppm		-330 ppm		-	-	-	

1: Data from Todt *et al.*(1996)

2: (Measured-Reference) × 10⁶/Reference

3: N=20

4: 2 Standard Deviation

5: Data from USGS

6: Number of measurement

Table 3. Pb concentration and isotope ratios in the core sediments.

Depth (cm)	Year	W.C. (%)	Al (%)	Pb		Pb		²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
				Total	Leached	Residual	Leached		Leached		
				(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	mean	error	mean	error	
Core D1											
0.25	2003	77.5			36.3		0.8758	0.0001	2.1335	0.0003	
0.75	2002	77.5			36.4		0.8749	0.0002	2.1317	0.0003	
1.25	2000	74.6			34.0		0.8710	0.0001	2.1268	0.0002	
1.75	1998	74.6			29.6		0.8672	0.0001	2.1234	0.0002	
2.25	1995	73.3	5.46	32.8	28.6	4.22	0.8652	0.0002	2.1208	0.0004	
2.75	1993	73.3			27.1		0.8636	0.0001	2.1185	0.0002	
3.5	1988	72.0			27.5		0.8662	0.0001	2.1220	0.0002	
4.5	1982	68.6			25.7		0.8620	0.0001	2.1166	0.0002	
6.5	1964	70.6	5.31	30.0	25.6	4.34	0.8605	0.0001	2.1146	0.0002	
8.5	1957	68.3			24.6		0.8544	0.0001	2.1049	0.0002	
11	1929	70.9	5.44	24.1	20.1	4.05	0.8509	0.0002	2.1025	0.0002	
17	1871	68.3	5.58	23.7	19.7	3.98	0.8479	0.0002	2.0974	0.0003	
23	1842	69.0			17.0		0.8451	0.0002	2.0950	0.0004	
Core B4											
0.25	2002	79.6					0.8738	0.0001	2.1277	0.0002	
0.75	1999	79.6					0.8739	0.0002	2.1291	0.0003	
1.25	1996	77.4					0.8716	0.0001	2.1261	0.0002	
1.75	1992	77.4					0.8704	0.0001	2.1243	0.0001	
2.25	1988	74.5	5.57	39.6	35.8	3.76	0.8685	0.0001	2.1237	0.0002	
2.75	1984	74.5			35.4		0.8672	0.0001	2.1218	0.0002	
3.5	1974	69.2			32.8		0.8631	0.0004	2.1160	0.0003	
4.5	1964	69.5			29.6		0.8579	0.0003	2.1129	0.0004	
5.5	1953	66.6	5.84	26.7	26.7		0.8536	0.0003	2.1036	0.0004	
6.5	1942	66.5			24.3	4.21	0.8491	0.0004	2.0992	0.0003	
7.5	1930	64.5			22.2		0.8472	0.0005	2.0986	0.0004	
11	1862	62.2	6.31	27.4	23.2	4.22	0.8444	0.0002	2.0939	0.0003	
23	1704	62.3	5.75	24.3	20.8	3.54	0.8451	0.0002	2.0952	0.0003	
29	1691	64.6	5.79	24.0	20.6	3.37	0.8442	0.0001	2.0949	0.0002	
Core D2											
0.25	2000	82.2					0.8735	0.0001	2.1311	0.0002	
0.75	1996	82.2					0.8733	0.0001	2.1312	0.0003	
1.25	1990	78.9					0.8718	0.0001	2.1302	0.0002	
1.75	1984	78.9					0.8706	0.0001	2.1273	0.0002	
2.25	1977	75.3	5.21	43.4	39.4	4.05	0.8665	0.0001	2.1232	0.0001	
2.75	1970	75.3			39.4		0.8620	0.0001	2.1174	0.0002	
3.5	1956	74.3			31.9		0.8573	0.0001	2.1119	0.0002	
4.5	1943	72.4	6.31	30.4	25.7	4.63	0.8507	0.0001	2.1028	0.0002	
6.5	1928	71.2			24.1		0.8467	0.0002	2.0970	0.0002	
8.5	1912	67.2			24.6		0.8451	0.0002	2.0939	0.0002	
11	1851	66.6	5.93	27.5	23.5	3.93	0.8455	0.0001	2.0951	0.0002	
17	1728	66.1	5.90	22.0	18.1	3.85	0.8452	0.0003	2.0959	0.0003	
23	1666	66.9			21.6		0.8440	0.0002	2.0932	0.0003	
31	1568	63.4	6.28	27.5	23.2	4.27	0.8440	0.0001	2.0933	0.0002	
Core D4											
0.25	2000	79.7					0.8721	0.0001	2.1300	0.0002	
0.75	1995	79.7					0.8698	0.0001	2.1267	0.0002	
1.25	1989	75.2					0.8684	0.0001	2.1250	0.0002	
1.75	1983	75.2					0.8663	0.0002	2.1227	0.0002	
2.25	1976	71.4	5.55	45.7	41.5	4.14	0.8637	0.0001	2.1186	0.0003	
2.75	1970	71.4			39.6		0.8615	0.0001	2.1163	0.0002	
3.5	1956	70.4			35.8		0.8557	0.0002	2.1089	0.0003	
4.5	1941	72.6			31.1		0.8500	0.0002	2.1009	0.0002	
6.5	1926	69.8	6.07	30.4	26.0	4.35	0.8446	0.0001	2.0929	0.0002	
8.5	1911	69.5			28.0		0.8448	0.0002	2.0946	0.0002	
11	1854	69.3	6.16	29.7	25.6	4.19	0.8445	0.0002	2.0945	0.0002	
17	1727	69.0			25.0		0.8437	0.0002	2.0931	0.0002	
23	1666	69.2	6.49	30.1	25.7	4.39	0.8436	0.0002	2.0922	0.0003	
25	1650	67.4	6.18	29.4	24.9	3.82	0.8431	0.0002	2.0912	0.0003	

활동도와 비교하여 회귀직선을 구한 후 회귀선 방정식의 기울기로 부터 추정되었다(Bollhöfer *et al.*, 1994).

주상시료를 채취한 지점들은 수심에 있어 616 m(D1)에서 2208 m (D2)까지의 넓은 범위였으나 그 지점들에서 표층 퇴적물들의 탄산칼슘 함량은 0.38%(D4)에서 0.64%(D1) 범위 그리고 유기 탄소 함량은 2.56%(D4)에서 2.84%(D1)의 매우 좁은 범위를 나타내어 퇴적물의 특성들은 매우 유사한 것으로 판단된다(Table 1, Lee *et al.*, 2007). 그러나 평균 퇴적물 축적률은 17.4 mg/m²/yr(D4)에서 69.8 mg/m²/yr(D1) 범위로 수심에 따른 급격한 감소를 보여 Cha *et al.*(2007)의 수심에 따른 퇴적물 변화와 유사한 경향을 보였다.

결과 및 토의

Pb 농도 및 Pb 동위원소 비율

Table 3에 주상 시료에서 얻어진 수분 함량, Al 및 Pb농도, 용출(Leached) 및 잔류(Residual) 부분 Pb 농도 그리고 용출부분의 Pb 동위원소 자료를 정리하였다. 각 층의 퇴적연대는 각 층에서의 퇴적물 축적률의 깊이별 누적량과 각 정점에서의 평균 퇴적물 축적률을 이용하여 계산하였으며 각 시료의 Al 및 Pb 농도는 함수율과 이 지역 해수의 염분 34.1‰을 고려하여 염분을 보정한 값으로 정리하였다. 총 Al 및 Pb 농도는 용출 부분과 잔류 부분의 합으로 표시하였으며 용출 부분은 각 층 전체에 대해 자료를 얻었으나 잔류 부분은 한 주상 시료에서 4-5개만 분석하였다.

각 주상 시료에서 연대에 따른 총 Pb, 용출 부분 Pb, 잔류 부분 Pb 및 Al 농도를 Fig. 2에 나타내었다. Al 농도가 5.21-6.49% 범위 그리고 잔류 Pb 농도가 3.37-4.63 µg/g 범위로 조사한 네 지점 모두에서 좁은 범위의 값을 보였고 각 지점에서 수직적인 변화도 거의 없어 입도와 광물 종류가 전지역에 걸쳐 매우 유사했음을 보여준다. 반면에 용출 부분의 Pb 농도는 각 지점에서 수직적인 차이가 매우 크게 나타났는데 모든 정점에서 1930년대부터 농도의 급격한 증가를 보였고 그 이전에는 거의 일정한 농도를 나타내었다. 1930년대 전의 용출 Pb 농도는 정점별로 약간의 차이를 보이는데 D1과 B4의 경우 20.5±2.0 µg/g 였고 D2 및 D4에서 24.2±2.5 µg/g으로 변화폭이 매우 작았지만 지역적으로는 심해분지 퇴적물에서 약 20% 더 높은 농도를 보여주었다. 2000년 이후에 각 지점에서 가장 높은 농도가 관측되었는데 D1에서는 36.4 µg/g, B4에서는 48.7 µg/g, D2와 D4에서는 44.1-45.0 µg/g 이었다. 즉, 조사한 전 지역에서 용출 Pb의 현재 농도는 1930년 전에 비하여 1.8 (D1, D2, D4) - 2.4 (B4)배 증가하여 동해 울릉분지 퇴적물에 Pb의 축적이 현재에도 지속적으로 되고 있음을 나타낸다. 용출 Pb 농도의 증가는 인위적인 영향에 의해 발생하였고 1930년대 전의 용출 Pb는 풍화 작용과 같은 자연적인 현상으로 해양 퇴적물에 축적된 부분이 된다. 이와 같은 용출 Pb 농도의 증가는 동해 남부 대륙붕 및 대륙사면 퇴적물에서도 관측되었는데 본 연구의 B4 지점과 가까운 정점에서의 총 Pb 농도는 1930년대 전보다 1990년대 초반에 15 µg/g 증가하였다(최 등, 2006). 그리고 본 연구의 B4 지점에서 2,000년대 초반에 총 Pb의 농도가 1930년 전보다 27 µg/g 증가하였으므로, 최근 15년 동안 약 12 µg/g의 농도 증가를 나타내었다. 즉, 오염 Pb이 현재에도 과거와 유사한 속도로 증가하고 있음을 나타내었다.

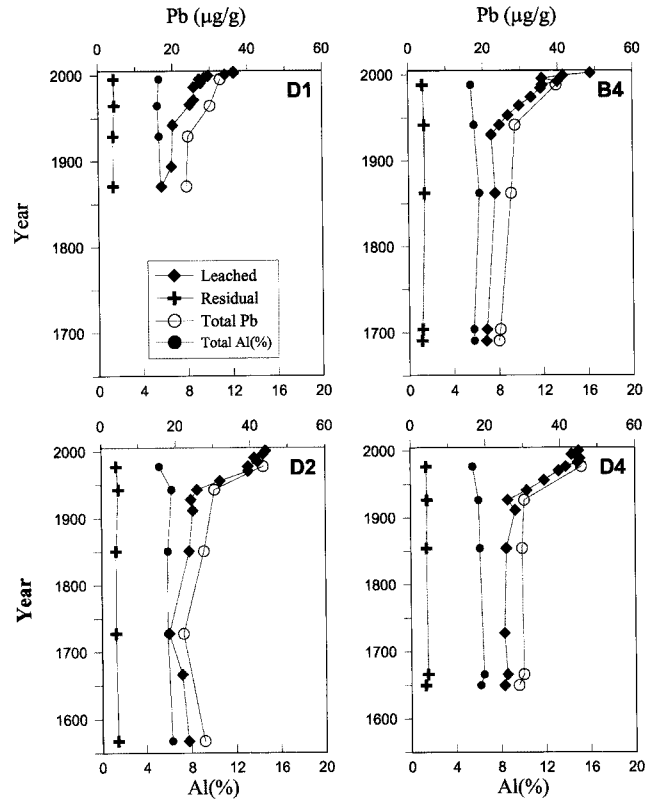


Fig. 2. Temporal variation of leached, residual and total Pb concentration, and Al concentration in the box core sediments. The ages of each sediment layer were calculated through dividing cumulated accumulation quantity by mean accumulation rate following the method of Bollhöfer *et al.*(1994).

총 Pb의 기저값을 과거 150년 전의 퇴적물에서의 농도 평균값을 계산하면 D1과 B4에서는 23.1±1.8 µg/g이 되고 D2 및 D4에서는 28.0±2.7 µg/g이 되어 대륙 사면의 경우 남부 대륙붕에서와 유사한 값을 보였고 심해분지 퇴적물에서는 약 5 µg/g 더 높은 값을 보였다.

Pb 동위원소 비율은 1M HCl 용출 부분만 측정하였으며 Fig. 3a에 연대에 따른 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 비율값을 네 정점에 걸쳐 함께 도시하였고 Fig. 3b는 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb와 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 비율 간의 관계를 도시하였다. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb과 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 비율값들은 Pb 농도와 마찬가지로 1930년 이후로 전 정점에서 급격한 증가를 보였고 그 이전에는 매우 일정한 값(D1의 1894년 자료 제외)을 나타내었다. 1870년 이전의 Pb 동위원소 비율은 0.8444±0.0007 및 2.0940±0.0014 으로 매우 좁은 범위에서 변화하였으나 1870년 전에도 연대에 따라 완만한 증가를 보였는데 예를 들면 1700년 전에는 0.8438±0.0004 및 2.0930±0.0014으로 1700년에서 1870년 사이의 평균값인 0.8448±0.0006 및 2.0947±0.0008보다 약간 작은값을 나타내었다.

1700년 전의 Pb 동위원소 비율을 현생 상부지각 평균값인 0.8356 및 2.0657(Cumming and Richards, 1975; Shotyk *et al.*, 1998)과 비교하면 두 비율 모두 큰 값(less radiogenic)을 나타내고 특히 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb는 매우 큰 차이를 보였다(Fig. 3b). 본 연구에서는 잔류 부분에 대한 동위원소 비율을 측정하지 않았기 때문에 동해 남부 대륙붕 퇴적물에서 1910년대 전의 잔류 부분에서 보였던 0.835 및

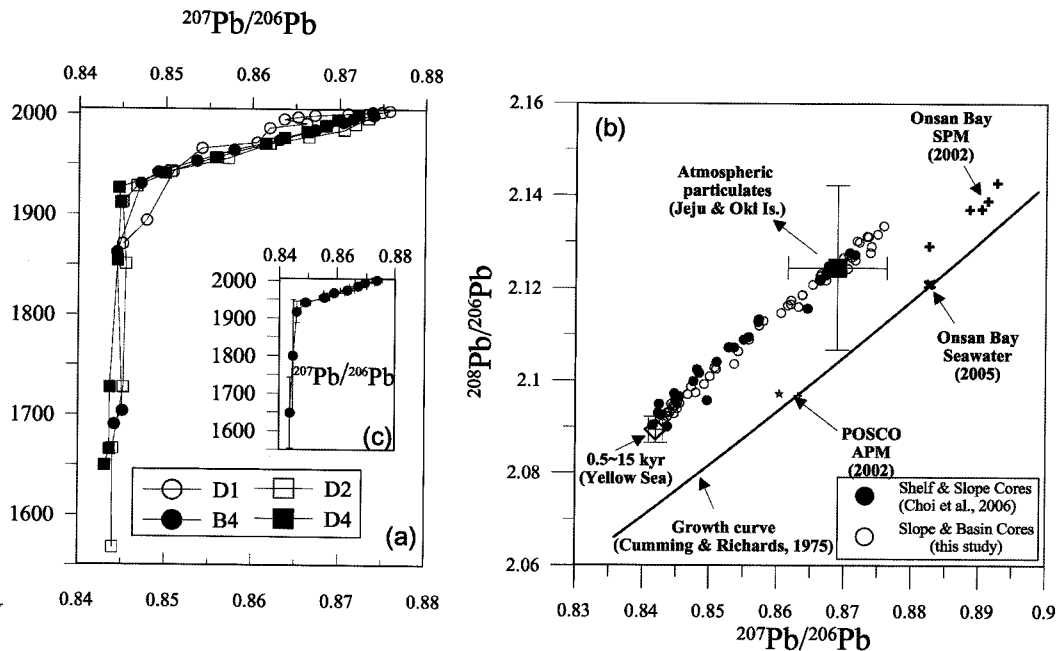


Fig. 3. Temporal variation of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ from dated box core sediments (a) and the profile of 10 years-averaged $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for 4 cores (c). Three-isotopes plot for Ulleung Basin sediments (b). Pb isotope ratios in the shelf and slope sediments of this sea (Choi *et al.*, 2006), for dissolved and particulate Pb collected on the Onsan Bay (this study), for atmospheric particulate matters collected at Jeju (Choi and Yi, 2004) and Oki island (Mukai *et al.*, 1994), and their growth curve from the past to the present are also shown.

2.090의 값(최 등, 2006)을 상부 지각값과 비교하면 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 유사한 반면에 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 동해 대륙붕 퇴적물에서 훨씬 큰 값을 보인다. 즉, 동해 대륙붕 퇴적물의 용출 부분 및 잔류 부분 Pb는 평균 지각에 비하여 Th 기원 동위원소(^{208}Pb)가 풍부하며(more thorogenic), 용출 부분에서의 Pb 동위원소 비율은 잔류 부분에 비하여 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 가 매우 크게 나타난다(less radiogenic). 이는 동해 퇴적물이 상부 지각 평균보다는 Th/U 비율이 큰 지각에서 기원하였으며 용출 부분에는 연령이 오래된 Pb 광상에서 기원한 Pb이 혼합되어 있음을 나타낸다. 이것은 중국 및 한반도의 Pb 광상이 상부지각의 성장 선(Growth curve, Cumming and Richards, 1975)보다 Th 기원 동위원소(^{208}Pb)가 풍부한 점과 일치 한다(Mukai, 1993; Choi *et al.*, 2007). 한편, 1870년 이전의 Pb 동위원소 비율은 동해 남부 대륙붕에서 1910년대 전 퇴적물의 Pb 동위원소 비율 0.843 ± 0.001 및 2.093 ± 0.003 (최 등, 2006)과 거의 유사하였으나, 황해에서 퇴적 연령이 500년-15,000년전 퇴적물에서의 Pb 동위원소 비율(0.8419 ± 0.0005 및 2.0894 ± 0.0014 , $n=46$; Fig. 3b, Choi *et al.*, 2007) 보다는 약간 큰 값을 보였다.

1870년 이후에는 정점 D1을 제외한 세 정점에서 1910-1930년부터 급격한 증가를 보인 반면 D1에서는 1870년부터 증가를 보였으며 1930년대 후에는 전 정점에서 현재까지 직선적인 증가를 보였다(Fig. 2b). 네 정점의 동위원소 비율을 10년 단위로 평균하여 보면(Fig. 3c) 연당 변화율이 그 전 10년보다 가장 큰 시점은 2000년대 및 1970년대로 연당 약 $0.0006(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})$ 의 증가를 보였고, 증가율이 가장 적은 시점은 1990년대 및 1960년대로 Pb 공급원 종류가 1970년대와 2000년대에서 가장 큰 변화를 보였음을 알 수 있다. 시대별로 보면 2000년 후에 전 정점에서의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 비율은 각각 0.8738 ± 0.0018 및 2.1302 ± 0.0028 의 매우

좁은 범위를 보였으며 1990년대에는 전 정점에서 0.8700 ± 0.0035 및 2.1257 ± 0.0042 이었고 1980년대에는 0.8672 ± 0.0029 및 2.1228 ± 0.0036 의 값을 보였다. 동해 동남부 대륙붕에서 얻어진 1980년대 퇴적물의 Pb 동위원소 비율은 0.868 ± 0.002 및 2.124 ± 0.002 (최 등, 2006)으로 본 연구와 거의 같은 값을 보였다. Fig. 3b에 본 연구의 Pb 동위원소 자료와 1993년에 채취한 시추 퇴적물의 대륙붕 및 대륙사면 자료(최 등, 2006)를 비교하여 보면 1990년대 이후의 자료를 제외하고는 거의 같은 값의 범위를 보이는데 이는 본 연구에 의한 Pb 동위원소 비율 자료가 동해 울릉 분지 전역에 걸쳐 적용될 수 있음을 나타낸다.

Fig. 3b에서 볼 수 있는 또 다른 특징은 동해 퇴적물에서 Pb 동위원소 비율이 세 가지 동위원소 그림에서 거의 직선상에 놓인다는 점이다. 그리고 동위원소 비율 값이 작은 부분은 오래된 퇴적물이고 비율 값이 큰 것은 최근의 퇴적물에 해당된다. 즉, 시추 퇴적물에서 Pb 동위원소 비율의 변화는 Pb 농도 및 비율이 작은 오래된 퇴적물과 Pb 농도가 높고 비율이 큰 최근 퇴적물 사이의 혼합에 의해 설명될 수 있다. 그러나 시추 퇴적물에서 전체적으로 혼합될 수는 없기 때문에 Pb 동위원소 비율이 유사한 오염원이 시대에 따라 증가되어 농도와 동위원소 비율이 지속적으로 증가되었거나 오염원이 증가하여 여러 오염원들이 해양에서 잘 혼합된 후 퇴적되고 해양으로 공급되는 평균적인 Pb 동위원소 비율이 점차 증가하였을 경우로 생각될 수 있다.

일반적으로 두 개의 끝 점 성분 사이의 혼합 관계는 Pb 동위원소 비율과 Pb 농도의 역수 사이에 직선의 관계가 있으면 가능하다(Dickin, 1995). 동해 대륙붕 퇴적물에서도 이 관계가 양호한 직선을 보였고(최 등, 2006) 연구 지역에서도 시추 퇴적물마다 Pb 동위원소와 농도의 역수는 직선 관계를 잘 나타내었으나(그림은

로 제시하지는 않음), 각 시대별, 정점별로 공급된 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 다를 수 있기 때문에 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 다음 장의 수식을 이용하여 추정하였다. Pb 동위원소 비율이 오염 기원과 자연적 기원의 이 성분 혼합 형태를 나타내는 경우는 동해 대륙붕(최 등, 2006) 및 황해 북부 시추 퇴적물(Choi et al., 2007), 벨기에 및 록키 산맥의 연못(Shirahata et al., 1980; Petit et al., 1984)에서도 관측되었다. 이는 오염 기원의 Pb이 대기를 통해서만 공급되며 근원지가 국지적이 아닌 여러 개의 광역적 기원을 갖으며 이동 및 공급되는 동안 동위원소를 효과적으로 균질화 하는 과정이 있어 변화를 완만하게 하는 경우로 해석된다(Kober et al., 1999; 최 등, 2006).

오염 기원 Pb의 축적률 및 Pb의 이동 경로

각 퇴적층에서 오염 기원 Pb 부분을 구분하고 오염 기원 Pb의 축적률을 추정하며 축적률의 시-공간적 변화로부터 오염 Pb의 이동 경로 및 기원에 관한 유추가 가능할 것이다. 여기에 오염 기원 Pb의 동위원소 비율을 추정하여 가능한 오염원 물질들의 동위원소 비율과 비교하면 동해 퇴적물에서 오염 기원 Pb의 근원지와 이동 경로를 추정할 수 있을 것이다. 먼저, 오염 기원 Pb의 축적률은 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{오염 기원 Pb 축적률}(\text{mg/m}^2/\text{yr}) = (\text{Pb}_{\text{meas.}} - \text{Pb}_{\text{back}}) \times F_{\text{sed}}$$

여기서 Pb_{meas} 은 시료에서 측정된 총 용출 Pb 농도($\mu\text{g/g}$)이고 Pb_{back} 은 Pb의 기저 농도, F_{sed} 는 각 정점에서의 평균 퇴적물 축적률($\text{mg/m}^2/\text{yr}$)이다. 각 정점의 기저값은 1850년 이전 시료의 평균 값을 사용 하였다. Fig. 4는 각 정점에서 오염 Pb의 축적률을 시간에 따라 도시한 것으로 각 정점에서 Pb 농도가 증가되는 부분부터 현재까지의 변화를 표시하였다. 1850년 이전(D1은 1900년 이전)의 기저값에 해당하는 용출 Pb 축적률은 D1에서 $12.8 \pm 1.3 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$, B4에서 $8.0 \pm 0.5 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$, D2 및 D4에서 각각 5.3 ± 0.6

$\text{mg/m}^2/\text{yr}$ 및 $4.4 \pm 0.1 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 이었으며 1910-30년대 오염 Pb 축적률은 $0.5 \pm 0.2 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 로 B4, D2 및 D4에서 유사한 값을 보였다(Fig. 4). 1930년대 이후에서 1970년까지는 전 지역에서 기울기는 다르지만 직선적인 증가를 보였고 기울기의 크기는 D1이 가장 크고, D2 및 B4가 유사하며 D4에서 가장 작은 값을 보였다. 1970년대부터는 B4와 D4의 경우 1970년대 전과 같은 속도로 증가하였으나 D1과 D2의 경우 그 전보다는 완만한 증가를 보였다. 1990년대 이후로는 D1과 B4에서 증가(1990년대 초) 및 감소(1990년대 중반) 그리고 급격한 증가(1990년대 후반)를 보였으며 D2 및 B4에서는 그 전과 유사한 증가(D2) 및 일정한 축적률(D4)을 보였다. 특이한 것은 D1과 B4의 대륙사면 지역에서 1990년대에 변화가 심하다가 1990년대 후반부터 급증하는 추세를 보인다는 점이다. 즉, 심해분지지역에는 최근 15년 사이에 변화가 거의 없었으나 대륙사면 지역에서는 1990년대 큰 변화를 보였다가 1990년대 말부터 급격한 오염 기원 Pb의 축적이 이루어졌음을 알 수 있다(Fig. 4).

2000년 이후의 오염 Pb의 축적률은 대륙사면에서 $10.3(\text{B4})$ - $13(\text{D1}) \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 범위였고 심해분지지역에서 $3.4(\text{D4})$ - $5.5(\text{D2}) \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 범위였다. 동해 남부 대륙붕 및 대륙사면에서 1985년 이후 1993년까지의 오염 기원 Pb의 축적률은 대륙붕 정점에서는 17 - $44 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ (평균 $29.2 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$) 범위였고 대륙 사면에서는 6 - $9 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ (평균 $7.9 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$) 범위로(최 등, 2006) 같은 기간동안 본 연구의 대륙 사면(정점 D1과 B4) 정점에서는 $6.4 \pm 0.8 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 로 유사한 결과를 보였다. 한편 같은 기간동안 심해분지지역(정점 D2 및 D4)에서는 $4.1 \pm 0.8 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 의 속도로 오염 기원 Pb이 축적되었다.

본 연구에서 얻어진 축적률과 축적률의 시공간 변화 양상들을 대기에서의 총 강하량, 주변국들의 화석연료 및 유연 휘발류 사용 역사와 비교해보면 오염 Pb의 이동 경로를 추정할 수 있을 것이다. 먼저 대기에서 Pb의 총 강하량은 황해 연안역에서 1988년에서 1993년 사이에 4.1 - $37.1 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ (평균 $12 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$) 범위였고(Choi, 1998), 제주도 성산에서는 1995년에서 1996년 사이에 1.0 - $8.8 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ (평균 $2.8 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$) 범위였으며(최와 박, 1999), 일본 Oki 섬에서 1988년에서 1991년 사이에 0.7 - $6.1 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ (평균 $2.0 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$)범위였다(Mukai et al., 1994). 울릉도에서 2004년-2006년 사이에 대기에서 총 강하량은 2.48 - $3.85 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ 범위였다(이희일, 2006).

한편, 대기 중 Pb의 농도는 각국의 유연 및 무연 휘발류 사용 역사와 밀접하게 관련 있는데 한국은 1992년에 유연 휘발류 사용을 전면 금지하여 1990년대 초반에 여러 도시에서 대기 중 Pb 농도가 급격한 감소를 보였으며(이 등, 1994; Kim, 2007), 일본은 1977년에 유연 휘발류 사용을 금지하여 그 후로는 Pb 농도가 매우 낮은 수준이 되었다(Mukai et al., 1993). 반면에 중국은 1997년도에 북경을 시작하여 전국적으로 2000년에 유연 휘발류 사용을 금지하였으나(Wang et al., 2000; Zheng et al., 2004), 2000년대 초반에 대기 중 Pb 농도는 그 전보다 절반 이하로 감소하지 않았다(Wang et al., 2006). 이는 대기 중 Pb의 기원에 유연 휘발류 뿐만 아니라 석탄 연소, 공업 단지 및 시멘트 생산도 중요하였기 때문이다(Zheng et al., 2004; Wang et al., 2006). Fig. 5에 한국, 일본 및 중국에서 1965년부터의 화석연료(석탄 및 유류) 사용량을 나타내었는데 아시아 국가들이 1990년대에 겪었던 경제위기에 의한 화석연료 사용량의 변화가 잘 나타난다(BP p.l.c., 2007). 특

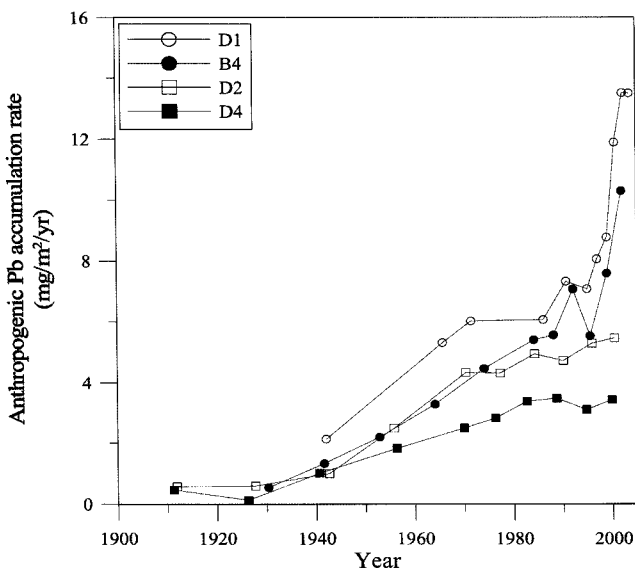


Fig. 4. Temporal variation of anthropogenic Pb accumulation rate for each core.

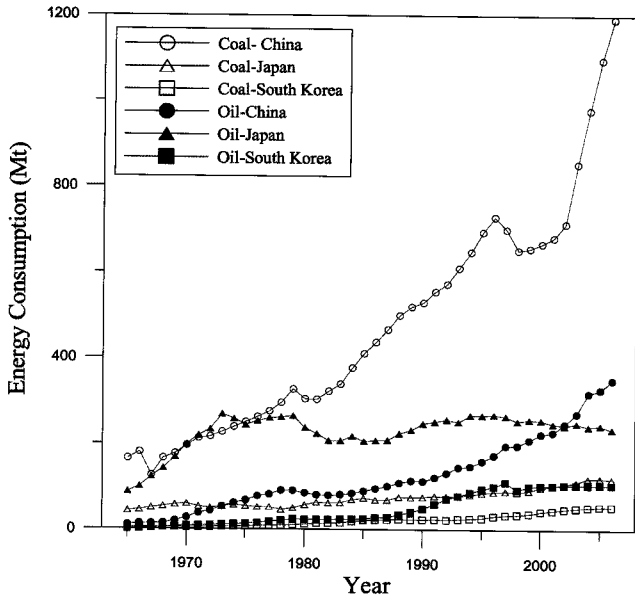


Fig. 5. Yearly consumption rates of coal and oil in Asian countries (China, Japan and South Korea) from <http://www.bp.com>.

히 중국의 석탄 사용량은 1990년 초반에 급격한 증가, 중반 이후 급감 그리고 후반 이후 2000년대의 급격한 증가가 경제 활동의 변화를 잘 보이고 있다(Akimoto *et al.*, 2006).

따라서 대기로부터의 강하량은 근원지에서 멀어지면서 지수함수적으로 감소하고(Chester, 1999), 1980년대 이후에 동해로 유입되었던 오염 Pb의 근원지가 중국 및 한반도(Mukai *et al.*, 1994) 도시들이라고 가정하면 동해역에서 1990년대 이후에 대기로부터 강하하는 총 Pb는 2000년대 울릉도에서의 값인 2.48-3.85 mg/m²/yr과 유사한 수준이었을 것이다. 이것은 유연 휘발류가 주요오염원이었다면 1990년대 초반의 급격한 감소 및 2000년대의 추가적인 감소가 있었을 것이고 화석 연료(석탄 및 석유) 연소가 주요오염원이었다면 Fig. 5에서 보여주듯이 1990년대 중반까지의 계속된 증가와 후반의 감소 그리고 2000년대의 급격한 증가의 변화를 보여야 하는 것과는 동해 대기에 유입되는 변화가 달랐음을 나타낸다. 즉, 1990년대 후의 유연 휘발류 사용 금지에 의한 대기 중 Pb 감소와 화석 연료 연소량 증가에 의한 대기 중 Pb 농도 증가가 유사한 기여도를 갖고 있음을 나타낸다.

정점 D4에서의 오염 기원 Pb의 축적률은 1990년대 이후 3.1-3.5 mg/m²/yr 범위로 대기로부터의 강하률과 유사한 수준이고 1990년대 이후 시간적인 변화가 크지 않았기에 대기로부터의 직접적인 유입으로 이해될 수 있다. 또한 이를 외삽하면 1990년대 전에도 D4 정점에 축적된 오염 기원 Pb는 중국 및 한반도에서 유연 휘발류 사용 및 화석 연료 연소에 의해 대기로부터 배출되어 동해에 강하된 Pb으로 판단되며 Fig. 4에서 나타내는 축적률 변화는 대기로부터의 강하률의 변화로 유추된다.

반면에 대륙 사면 및 D2에서는 1970년대부터 4 mg/m²/yr 이상(D4의 경우 2.5 mg/m²/yr)의 오염 기원 Pb이 축적되어 대기로부터의 직접적인 유입 이외에 추가적인 유입원이 있었으리라 예상된다. 추가적인 유입원은 대기가 유입원이지만 동해로 직접 강하하는 것이 아니고 한반도 주변해역에 강하하여 동해로 유입되는

수괴와 함께 울릉분지로 이동되어 퇴적물에 축적되는 오염 기원 Pb와 대기가 아닌 유입원에서 동해 내부로 유입되는 경우를 생각할 수 있다.

동해 남부 대한해협을 통해 북쪽 혹은 북동쪽으로 이동하는 세립질 퇴적물과 함께 주변 해수에서 제거된 Pb이 연구 지역에 축적될 수 있다(Choi and Park, 1993; 최 등, 2006). 동해 울릉분지에서 퇴적물은 남쪽 대륙붕에서 가장 높고 북쪽 및 북동쪽의 심해분지로 가면서 낮아지는데 대체로 수심에 대해 지수함수적으로 감소하였다(Hong *et al.*, 1997; Cha *et al.*, 2007). 따라서 대한 해협을 통해 유입되는 퇴적물에 남해와 동지나해에서 대기로부터 강하한 오염 Pb이 포함되어 퇴적물과 함께 울릉분지에 축적될 수 있다. 이와 같은 경우 울릉분지 퇴적물에서 오염 Pb의 축적률도 퇴적물의 축적률에 비례하여 나타날 것이다(최 등, 2006). Fig. 4에서 1990년대 전까지는 각 정점별 오염 기원 Pb의 축적률이 퇴적물의 평균 축적률 순서와 유사하게 변화하며 1990년대 후에도 D2의 경우 D4와 유사한 변화 양상 및 일정한 축적률 차이를 보이는 점들이 위의 설명을 뒷받침한다. 그러나 연대에 따른 기울기가 D4에 비하여 다른 정점들에서 더 큰 것을 볼 수 있고 1990년대 이후에 대륙사면 정점들은 심해분지역에 비하여 매우 급격한 증가를 보였다. 1990년대 전에 정점별로 기울기가 다른 점은 동해보다는 다른 한반도 해역에 강하하는 오염 Pb이 더 많았음을 나타낸다. 그렇지만, 1990년대 이후에 대륙사면에서 오염 Pb 축적이 급증한 것은 퇴적물 축적률이 과거와 매우 달라지지 않았을 것이므로 1990년대 전하고는 다른 방법으로 대륙사면에 오염 Pb이 공급되었음을 의미한다.

가능한 다른 방법으로는 동해 내부에서의 오염원에 의한 오염 Pb 공급으로 1990년대부터 증가된 국지적 오염원을 생각할 수 있는데 여기에는 1990년대 초반부터 시작된 폐기물 해양투기와 한반도 동남부에 위치한 Pb 및 Zn 제련소 폐수가 해당될 수 있다. 폐기물 해양 투기해역이 본 연구의 정점 B4와 근접하고, 1988년부터 시작하여 하수오니, 축산폐수, 음식물류 폐기물, 및 항만 준설토사 등의 투기량이 계속하여 증가하였고(해양수산부, 2002; 해양투기종합관리시스템, 2007), 투기해역 퇴적물에 중금속이 농축되어 있기 때문에(김영일 외, 2006) 1990년대 이후의 대륙사면에서 보이는 급격한 증가의 원인이 될 수 있을 것이다.

한편, 국내 Pb 광상의 소비량도 1990년 이후에 급증하였는데 1990년을 전후로 그 전에는 국내 생산으로 충당하였으나 그 후로는 대부분을 수입에 의존하였고(한국지질자원연구원, 2004), 제련소 주변 연안 해수 중 용존 및 입자상 Pb 농도가 매우 높아(Table 4, Kang *et al.*, 1999) 오염된 연안수의 Pb이 북쪽으로 이동하는 수괴 및 퇴적물과 함께 울릉분지에 축적되는 경우도(최 등, 2006) 동해 내부의 국지적 오염원이 될 수 있다. 국지적 오염원의 경우 대기에 의한 이동이 아니라 수괴에 의한 영향이므로 심해분지 퇴적물에는 비교적 영향이 적게 나타나리라 예상된다.

따라서 대기로부터의 Pb 강하량, 각국의 화석 연료 및 유연 휘발류 사용 역사와 동해 퇴적물에서의 오염 Pb 축적률 및 축적률 변화를 비교한 결과 동해 울릉분지에 공급되는 오염 Pb는 다음과 같은 방법으로 이루어 질 수 있을 것이다. 1930년대부터 중국 및 한국의 화석 연료 연소에 의해 오염 Pb의 축적이 이루어졌으며 여기에 유연 휘발류 사용으로 1990년대 초반까지 대기로부터의 강

하량이 증가하여 오염 Pb 축적률이 계속 증가하였다. 이 기간동안 심해 분지 해역에서는 동해 대기에서 직접적으로 공급된 오염 Pb 이 주로 축적되었고 대륙사면에는 동해를 제외한 한반도 주변해역에서 대기로부터 강하된 오염 Pb의 일부가 대한해협을 통해 유입되는 퇴적물과 함께 공급되어 심해분지 해역보다는 더 큰 축적률을 나타내었다. 1990년대 및 2000년대 이후에는 한국 및 중국의 유연 휘발류 사용 금지에 의해 대기 중 Pb 농도의 감소 소지가 있었으나 중국의 경제 발전과 더불어 화석 연료 사용이 급증하여 대기로부터의 강하량은 1990년대 이후 거의 변화가 없었으며 이로 인하여 심해분지 해역에서는 1990년대 이후 매우 유사한 오염 Pb의 축적률을 보였다. 그러나 대륙사면 해역에서는 해양투기 및 체련소 폐수 같은 국지적 오염원에 의해 1990년대 이후 오염 Pb의 축적률이 급증하였다.

그러나 이와 같은 설명을 뒷받침하기 위해서는 화석 연료 및 유연 휘발류의 상대적 중요성, 국지적 오염원에서의 오염 Pb 부하량 등의 자료가 필요한데 획득이 불가능하므로 이들을 대신하여 오염 Pb의 기원을 알 수 있는 Pb 동위원소 비율을 시추 퇴적물에서 추정하고 이를 오염원이 가능한 대상 물질과 비교하였다.

오염 기원 Pb의 동위원소 비율 및 기원 추정

앞에서 Pb 동위원소 비율 자료로부터 동해 퇴적물에서 Pb는 Pb 농도와 동위원소 비율이 큰 오염 기원과 농도와 동위원소 비율이 작은 자연적 기원의 이 성분 혼합 형태로 존재한다고 하였다(Fig. 3b). 이러한 직선의 관계는 호수 퇴적물(Kober *et al.*, 1999)에서 잘 나타나며 동해 남부 대륙붕 퇴적물(최 등, 2006) 및 황해 중부 시추 퇴적물(Choi *et al.*, 2007)에서도 잘 나타난다. 이는 각 시대에 존재하는 여러 오염 기원 Pb이 주로 대기를 통해 공급되고 수층에서 잘 혼합되어 퇴적물에 축적되기 때문이다(Kober *et al.*, 1999). 그러나 오염 기원 Pb은 여러 종류가 존재할 수 있으며 각 시대에 따라 다른 종류의 오염 기원이 있을 수 있다. 따라서 각 정점에서 기저값에 해당하는 Pb 농도 및 Pb 동위원소 비율을 정할 수 있으므로 아래 식을 이용하면 각 정점별, 시대별 오염 기원 Pb의 동위원소 비율을 추정 가능하다. 즉,

$$Pb_{meas} \times (^{207}Pb/^{206}Pb)_{meas} = Pb_{back} \times (^{207}Pb/^{206}Pb)_{back} + Pb_{anth} \times (^{207}Pb/^{206}Pb)_{anth}$$

$$Pb_{meas} \times (^{208}Pb/^{206}Pb)_{meas} = Pb_{back} \times (^{208}Pb/^{206}Pb)_{back} + Pb_{anth} \times (^{208}Pb/^{206}Pb)_{anth}$$

이 된다. 여기서 meas는 각 층에서의 Pb 농도 및 동위원소 비율이고 back는 자연 상태 그리고 anth는 오염 기원을 나타낸다. 자연 상태의 경우 1850년 이전의 Pb 농도 및 동위원소 비율을 평균하여 사용하였다. 그리고 오염 기원의 Pb 농도는 각 층의 Pb 농도에서 기저 농도를 제외한 값이다. 이 계산 과정에서 Pb 농도 차이가 적은 경우 계산된 오염 기원 Pb의 동위원소 비율이 매우 다른 값이 될 수 있기에 오염 기원 Pb의 농도가 충분히 큰 1950년대 이후의 퇴적물에 대해서만 결과를 제시하였다.

오염 기원 Pb의 $^{207}Pb/^{206}Pb$ 및 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 비율은 D1의 1966년 시료와 D2의 1970년 시료를 제외하면 1950년대 0.884±0.001 및 2.143±0.008에서 1990년대 초반 0.900±0.001 및 2.164±0.005 까지 10년에 0.004 및 0.005 정도로 지속적인 증가를 보였다(Fig. 6). 이는 오염 기원 Pb 축적률의 증가에서도 보였던 경향으로 오염 기

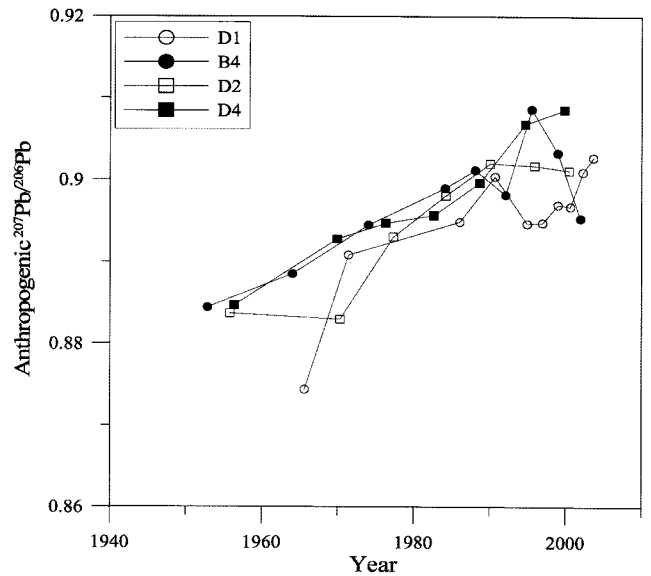


Fig. 6. Historical variation of anthropogenic $^{207}Pb/^{206}Pb$ estimated using binary mixing model.

원 Pb 축적률이 시대에 따라 지속적으로 증가하면서 오염원의 Pb 동위원소 비율 또한 증가된 결과이다. 또한 오염 기원 Pb 축적률은 각 정점에서의 평균 퇴적물 축적률에 따라 변화하였는데 반해 오염원의 Pb 동위원소는 같은 시대에 전 정점에서 유사한 값을 보여 1990년대 초반까지의 오염 기원 Pb 축적은 대부분 대기에 의한 공급과 한반도 동남부 대륙붕에서 북쪽 혹은 북동쪽으로 공급되는 퇴적물과 함께 오염 기원 Pb이 축적된 것으로 판단된다.

1990년대 이후에는 각 정점별로 매우 다른 변화를 보였는데 퇴적물 축적률이 낮아 오염 기원 Pb 축적률이 대기로부터의 Pb 강하량과 유사한 D4에서는 1990년 전에 변화하였던 경향과 유사하게 지속적으로 동위원소 비율이 증가하여 2000년에 0.909 및 2.178이 되었고, 남쪽에서 공급되는 퇴적물의 축적률이 D4보다는 커서 오염 기원 Pb 축적률이 D4보다 큰 D2에서는 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 1990년대 초와 유사한 값을 보였으며, 1990년대 이후 국지적인 공급원이 예상되었던 D1에서는 0.895 (2.158)에서 0.903(2.167)까지 증가하는 경향을, 그리고 B4에서는 0.909(2.169)에서 0.895(2.152)로 감소하는 경향을 보였다.

오염 기원 Pb의 동위원소 비율을 오염원이 될 수 있는 물질의 동위원소 비율과 비교하고자 본 연구의 네 정점 자료를 10년 단위로 평균값과 표준편차를 계산하여 표시하였다(Fig. 7). 먼저 동해 남부 대륙붕에서의 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 1980-1993년 사이에 0.900±0.008 및 2.162±0.011이었는데(최 등, 2006), 본 연구에서는 1981-1990년 사이에 0.899±0.002 및 2.163±0.004로 거의 같은 값을 보여 1990년대 전의 오염 기원 Pb은 동해 울릉분지 전역에 같은 Pb 동위원소 비율을 갖는 오염원이 있었음을 시사한다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 1950년대부터 오염 Pb의 동위원소 비율은 지속적으로 증가하였으며 1990년대에 최대값을 보이고 지역적으로 다른값을 보였으며 2000년대에는 오히려 평균값은 감소하였다.

오염 Pb의 기원을 알기 위하여 먼저 대기 중 Pb 동위원소 비율과 위에서 계산한 오염 Pb의 동위원소 비율을 비교할 필요가 있

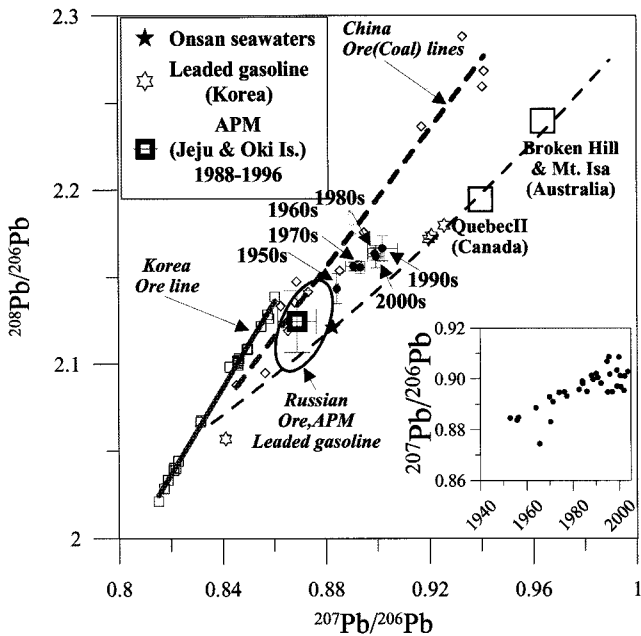


Fig. 7. Comparison of estimated anthropogenic Pb isotope ratios with sources-related materials. Ledged gasoline of Korea, Russian ore and ledged gasoline are also shown. The coal and ore lines of Korea and China were explained in Choi *et al.*(2007).

다. 또한 대기 중 Pb의 근원지와 관련시키기 위해서는 대표적인 Pb 배출원인 화석 연료(석탄, 석유) 연소물, 비철금속 제련 및 제철 공업, 시멘트 공장 등(Nriagu and Pacyna, 1988)에 대한 각국의 Pb 동위원소 자료가 필요하다. 그리고 유연 휘발류에 사용된 Pb 첨가제의 원료 광상(국내산 혹은 수입 광상)에 대한 정보가 역시 필요하다. 전세계적으로 휘발류 첨가제인 알킬 Pb의 생산은 영국의 Associated Octel사와 미국의 Ethyl Corp. 및 Dupont사에 의해 주로 이루어졌다. 각 회사들이 사용한 Pb 광상은 시기와 공장 시설의 위치에 따라 다르지만 주로 사용되었던 광상은 호주의 Broken Hill 및 Mt. Isa와 캐나다의 퀘벡 그리고 미국의 미시시피 계곡에서 생산되었으며 이들의 Pb 동위원소 비율은 각각 매우 독특한 특징을 보인다. 즉, 호주 및 캐나다의 광상은 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 비율이 약 0.95(약 2.22)(Cooper *et al.*, 1969; Cumming and Richards, 1975)로 방사기원 동위원소가 가장 적은 경우이고 미국의 경우 그 비율이 0.719-0.781(1.871-1.959)으로 방사기원 동위원소가 가장 풍부한 경우이다. 그 이외에 러시아, 모로코, 스웨덴, 멕시코, 페루 광상들이 휘발류 첨가제로 사용되었다(Mukai *et al.*, 1993; Véron *et al.*, 1999; Bollhöfer and Rosman, 2001). 따라서 유연 휘발류 사용시 첨가제의 수입 경로가 대기 중 Pb 동위원소 비율을 이해하는데 중요 정보가 된다.

울릉분지에서 대기 중 Pb 동위원소에 대해 보고된 자료는 없으나 북경(Mukai *et al.*, 1993; 2001b; Wang *et al.*, 2000), 천진(Wang *et al.*, 2006), 상해(Mukai *et al.*, 2001b; Zheng *et al.*, 2004), 서울(윤호, 1998), 러시아 블라디보스톡, 카바로브스크를 포함하는 여러 도시들(Mukai *et al.*, 2001a)의 대기 분진과 제주도 성산(Choi and Yi, 2004) 과 오키 섬(Mukai *et al.*, 1994)에서의 대기 분진에 대한 Pb 동위원소 비율이 보고되었다. 또한 각국에서 사용되는 석

탄 및 광상에 대한 Pb 동위원소 비율도 보고되어 있다(Mukai *et al.*, 1993; Mukai *et al.*, 2001a; Choi *et al.*, 2007). 그러나 한국의 경우 1990년 초반까지는 국내 광상 사용량을 대부분 국내 생산량으로 충당하였으나 1990년대 중반부터는 국내 광상 생산이 급감하고 수입품으로 대체되었다. 이 들 수입품은 시세에 따라 원산지가 달랐었는데 호주가 40-70%(1996-1997년 제외)를 차지하였고 1996-1997년에는 캐나다에서 40-60%를 수입하여 국내에서 사용되었다(한국지질자원연구원, 2004). 이처럼 수입 광상이 사용되었을 경우는 Pb 동위원소에 의한 기원지 추적이 매우 어려워진다. 또한 유연 휘발류의 사용 기간이 각국에 따라 다르므로 대기 분진의 자료를 비교하기 위해서는 유연 휘발류 사용 시기와 무연 휘발류 사용 시기를 구분하여 자료를 비교할 필요가 있다(Choi *et al.*, 2007).

Fig. 7에 나타내지는 않았지만 북경 대기 분진은 유연 휘발류 사용 시기인 1987년에 0.866 ± 0.002 및 2.123 ± 0.003 이었던 것이 유연 휘발류 사용이 거의 없었던 1996-1997년 사이에는 0.871 ± 0.002 및 2.129 ± 0.007 으로 약간의 증가를 보였고, 천진의 경우 금지 전 1994-1997년 동안 평균 0.869 ± 0.004 및 2.132 ± 0.013 에서 금지 후인 1998-2001년 사이에 0.864 ± 0.005 및 2.127 ± 0.0018 로 오히려 약간 감소하였다. 상해의 경우는 금지 전인 1996-1997 사이에 0.862 ± 0.008 및 2.115 ± 0.017 이었던 비율이 금지 후인 2001년에 0.861 ± 0.003 및 2.105 ± 0.013 으로 역시 약간 감소하였다. 반면에 서울의 경우 유연 휘발류 사용 기간인 1985-1988 사이에 0.851 ± 0.009 및 2.091 ± 0.011 이던 비율이 금지 후인 1995-1996년에는 평균 0.872 ± 0.012 및 2.134 ± 0.029 로 매우 큰 증가를 보였다. 즉, 중국의 경우 유연 휘발류 금지에 따라 대기의 Pb 동위원소 비율과 Pb 농도의 변화가 작게 나타났으며 이는 중국 대기 중 Pb의 기원이 유연 휘발류 뿐만 아니라 석탄, 공업 단지 및 시멘트 생산이 중요했기 때문이다(Wang *et al.*, 2006; Zheng *et al.*, 2004). 반면에 서울의 경우 유연 휘발류 금지에 의해 대기 중 Pb 농도도 크게 감소하였고 Pb 동위원소 비율 또한 크게 증가하여 유연 휘발류가 대기 중 Pb의 중요한 기원이었음을 나타낸다. 그러나 Fig. 7의 한국 유연 휘발류의 동위원소 조성은 분진의 동위원소와는 달리 거의 Pb 동위원소 성장선(Cumming and Richards, 1975) 상에 위치하며, 분진에 Th 기원 동위원소가 더 풍부하다는 점은 유연 휘발류 이외에도 다른 기원의 Pb도 중요했음을 나타낸다. 대기 분진에 Th 기원 동위원소가 풍부하다는 것은 중국 및 한국 기원 대기 분진(Mukai *et al.*, 1994)과 황해 퇴적물(Choi *et al.*, 2007)에서도 관측되는 사항으로 서울 대기의 Pb이 중국의 석탄 혹은 광상이나 한국산 광상에 의해서도 영향을 받았음을 나타낸다. 제주도 성산에서의 대기 분진 자료는 1995-1996년 사이에 0.873 ± 0.005 및 2.134 ± 0.012 로 서울 분진과 매우 유사한 값을 보였다.

그런데 대기 분진에서 1980년대 및 1990년대에 보였던 Pb 동위원소 비율과 동해 울릉분지에 같은 시기에 축적되었던 오염 Pb의 동위원소 비율은 매우 다르다는 것을 알 수 있다(Fig. 7). 또한 러시아에서 주로 생산되는 Pb 광상과 유연 휘발류 그리고 대기 분진에서 보고되었던 Pb 동위원소 비율(Mukai *et al.*, 2001)과도 매우 다름을 알 수 있다. 반면에 1950년대에는 오염 Pb의 동위원소 비율이 중국의 광상/석탄에 가깝고 시간이 지나면서 1990년대까지 오염 Pb의 동위원소 비율이 증가하는 것은 중국의 광상/석탄에 수입 광상 비율이 점차 증가하였음을 나타내는데 1980년대가

Table 4. Pb concentrations and isotope ratios in dissolved and particulate phases collected on Onsan Bay and in atmospheric particulate matters collected at POSCO.

Station No.	Location	Pb Concentrations	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
			mean	error*	mean	error*
Suspended Particulate Matter, Onsan Bay, 2003		(mg/kg)				
st.3	Kakkot	151	0.8825	0.0003	2.1291	0.0013
st.4	Samchun	157	0.8885	0.0003	2.1370	0.0013
st.5	Songwon color	1835	0.8904	0.0003	2.1371	0.0012
st.7	Ijin-ri	527	0.8913	0.0003	2.1389	0.0015
st.8	Toamto	130	0.8927	0.0003	2.1428	0.0016
Seawater (Dissolved), Onsan Bay, 2005		(µg/kg)				
St.4	Samchun	1.38	0.8825	0.0003	2.1209	0.0009
St.5	Songwon color	20.89	0.8828	0.0002	2.1211	0.0009
St.7	Ijin-ri	2.18	0.8824	0.0002	2.1209	0.0008
Atmospheric particulate matters. POSCO, 1998		(µg)				
POSCO-F1	Lime-burnt part	0.43	0.8631	0.0019	2.0966	0.0036
POSCO-F2	Filter for line dust	25.79	0.8603	0.0001	2.0971	0.0004

지는 매우 급격히 증가하였고 그 후로는 약간의 증가만 보였으며 2000년대에는 오히려 Pb 동위원소 비율이 감소하는 경향을 보였다. 중국에서는 1990년부터 수입 알칼리 납을 개솔린 첨가제로 사용하였는데 주로 호주의 Broken Hill 광산을 사용하는 Associated Octel(영국) 사로부터 수입하였고(Wang *et al.*, 2006) 한국의 경우 미국과 영국 모두에서 수입하여 정류 회사별로 개솔린의 Pb 동위원소 비율이 매우 달랐다(Mukai *et al.*, 1993; Fig. 7). 따라서 1950년대부터 오염 Pb의 동위원소 비율이 지속적으로 증가하여 수입 광산(호주의 Broken Hill 광산) 부분이 증가되었고, 1980년대까지의 동위원소 비율 증가는 한국의 유연 휘발류 사용이 적은 부분 관련이 있을 것이고 1990년대 최대값을 보이는 것은 중국의 유연 휘발류 사용에 영향을 받은 것으로 판단된다. 물론 유연 휘발류에 의한 영향은 중국의 석탄쌍상 사용에 비하여 작은 부분이 될 것이다.

그리고 국지적 오염원이 될 수 있는 한반도 남동부의 제철 및 제련 공장과 관련되어 비록 온산만 해수와 부유물질 그리고 포항 제철 분진 모두 Pb 농도 수준이 타 해역보다 매우 높은 수준이었지만(Table 4), Pb 동위원소 비율은 동해 퇴적물에서 측정되는 값(Fig. 3b) 및 추정된 오염 Pb의 동위원소 비율(Fig. 7)과는 매우 다르다고 할 수 있다.

앞에서 살펴보았던 Pb 농도 및 동위원소 비율의 수직분포, 오염 Pb 축적률의 시-공간적인 변화로부터 대기를 통한 유입과 이동하는 퇴적물에 의한 축적이 1990년대 전까지는 주도하였다고 하였으나 1980-1990년대 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 동 시대의 도시 및 해양 분진에서와 매우 달랐다. 이는 황해 퇴적물에서와 매우 다른 결과인데 황해 북부 시추 퇴적물에서 추정된 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 북경과 천진의 대기 분진과 유사한 값을 보여주었다(Choi *et al.*, 2007). 대기 분진에서 측정되었던 Pb 동위원소 비율이 황해 퇴적물에서는 추정된 오염 Pb의 동위원소 비율과 유사하였는데 반해 동해 퇴적물에서는 훨씬 큰 값으로 추정된 것은 대기 중 Pb이 주 공급원이 아니라는 것을 나타내는 것은 아니고 공급원에서 대기를 통해 이동될 때의 선별적 침강이나 대기 중 Pb이 해수나 강수에 용해될 때 선택적 용해에 의해 가능할 것이다. 즉, 황해 연안역 대기 분진 중 Pb이 강우 및 해수에 용

해되는 비율은 각각 7.7-46.6% 및 1.6-30%(Choi, 1998) 범위로 강우의 산성도와 대기 분진의 성격에 따라 매우 다른데 Pb 농도가 증가할 수록(오염 분진일수록) 더 큰 용해도를 나타낸다. 비록 Pb 동위원소 비율이 선별적 침강 및 선택적 용해에 의해 변화할 수 있음이 연속적으로 채취된 강우에서 씻김 모드(wash out mode)와 강우 모드(rain out mode) 간에 동위원소 비율 분리가 일어나고 후속하는 강우 모드에서 더 큰 동위원소 비율을 보인다는 결과가 있으나(Shimamura *et al.*, 2007), 대기분진에서의 결과는 보고된 적 없다. 그러나 오염된 대기 분진은 여러 오염원에서 배출된 Pb이 혼합되어 있고 공급원에서 멀어지면서 큰 입자는 먼저 침강되어 선별적 침강이 되며 화합물의 형태에 따라 용해도가 달라질 수 있기에 이동 및 용해 과정에서 동위원소 비율이 달라질 가능성은 충분히 있다. 이 점에 관해서는 추가적인 연구가 필요하다.

1990년대 이후 오염 기원의 Pb 축적률과 오염 기원의 Pb 동위원소 비율이 정점에 따라 달리 나타나는데 앞 장의 실험에서 심해분지 퇴적물의 경우 대기를 통한 유입 및 퇴적물과 함께 이동과 축적되는 것이 1990년대에도 지속적으로 관측되었고, 대륙 사면 퇴적물에서의 급격한 오염 Pb 축적률 증가는 국지적 오염원의 유입을 고려하였는데 오염 기원 Pb의 동위원소 비율은 정점별로 매우 다른 변화를 보여 비록 동해에 투기된 폐기물의 Pb 동위원소 비율 자료는 없어 확인할 수는 없지만 가능성은 제시할 수 있으리라 판단된다.

따라서 한국과 중국의 유연 휘발류 사용이 금지된 현 시점에도 동해 퇴적물에는 오염 기원 Pb의 축적이 증가하고 있는데 증가하고 있는 Pb의 기원을 명확하게 설명하기 위해서는 대기분진의 선별적 침강 및 선택적 용해에 따른 Pb 동위원소 비율 변화, 동해 해양 투기 폐기물의 Pb 동위원소 비율 그리고 동해 여러 지역에서의 시추 퇴적물 상부(1990년 이후에 축적된 부분)에 대한 Pb 동위원소 비율 자료가 요구된다.

결론

동해 울릉분지의 대륙사면과 심해 분지해역에서 채취한 네 개의 주상 퇴적물시료에 대해 용출 및 잔류 부분의 Pb 농도와 용출

부분의 Pb 동위원소 비율을 측정하였고 이들의 시-공간적 분포로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 용출 Pb의 농도는 전 정점에서 1930년 전에는 20.5-24.2 µg/g 범위로 매우 일정한 값을 보였으며 2000년 후에는 36.4-48.7 µg/g까지 지속적으로 증가하여 지난 70년 동안 약 2배의 농도 증가를 보였다. 반면에 잔류부분의 Pb 농도는 과거 400년 동안 3.37-4.63 µg/g 범위의 매우 일정한 값을 보였고 총 AI 농도도 수직적으로 거의 변화가 없어 퇴적물의 입도 및 광물 특성이 전 지역에 걸쳐 변화가 없음을 나타내었다.

- 용출 Pb의 동위원소 비율($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)도 전 정점에서 1930년을 기준하여 그 전에는 $0.8449\pm 0.0015(2.0946\pm 0.0019)$ 로 매우 좁은 범위의 값을 보였으나 그 후에는 지속적으로 증가하여 2000년 이후에는 $0.8738\pm 0.0018(2.1302\pm 0.0028)$ 이 되었다.

- 용출 부분 Pb의 축적률은 1990년대 전에는 평균 퇴적물 축적률에 따라 지역적으로 변화하였으며 1990년대 이후에는 울릉 분지 대륙 사면에 오염 Pb의 축적이 급격히 증가하고 있다.

- 오염 기원 Pb의 축적률과 동위원소 비율의 시-공간적 변화 그리고 오염 기원 Pb의 동위원소 비율과 가능한 오염원 물질과의 비교로부터 동해 울릉분지에 축적되는 오염 기원 Pb의 근원지 및 이동 경로를 제안하였다. 즉, 1930년대부터 중국 및 한국의 석탄 연소에 의해 오염 Pb의 축적이 이루어졌으며 여기에 유연 휘발류 사용으로 1990년대 초반까지 대기로부터의 강하량이 증가하여 오염 Pb 축적률이 계속 증가하였으며 수입 광상(호주 Broken Hill)의 비율 또한 점차 증가하였다. 1990년대 이후에는 한국 및 중국의 유연 휘발류 사용 금지에 의해 대기 중 Pb 농도의 감소와 중국의 경제 발전과 더불어 화석 연료 사용이 급증하여 대기 중 Pb 농도 증가에 의해 대기로부터의 강하량은 1990년대 이후 거의 변화가 없었으며 이로 인하여 심해분지 해역에서는 1990년대 이후 매우 일정한 오염 Pb의 축적률을 보였다. 그러나 대륙사면 해역에서는 1990년대 이후부터 급증한 국지적 오염원(예를 들면 해양 투기)의 영향으로 급격한 오염 Pb 축적이 이루어지고 있다.

- 위의 설명을 확증하기 위해서는 대기 오염물이 근원지에서 해양으로 유입되면서 일어날 수 있는 선별적 침강 및 선택적 용해, 해양 투기물의 Pb 동위원소 비율 자료 그리고 대륙 사면의 여러 지점에서의 시추 퇴적물(특히 1990년대 이후 퇴적물)에 대한 Pb 동위원소 자료가 필요하다.

사 사

본 연구는 동해 울릉분지 탄소 순환 연구(한국해양연구원 PE97603)의 일환으로 수행되었다. 본 논문의 심사를 맡아주시는 서울대학교 김규범 교수님, 한국기초과학지원연구원 한정희 박사님과 편집위원께 감사드립니다.

참고문헌

- 김영일, 홍기훈, 김석현, 정창수, 김경련, 김창준, 최기영, 김유진, 2006. 동해명 배출해역에서의 퇴적물 중 중금속 분포 특성. 2006년도 한국해양과학기술협의회 공동학술대회 요약집. 352 p.
- 윤 호, 1998. 서울 대기분진 화학조성의 시간변동에 관한 연구. 연세대학교, 석사학위논문, 63pp.
- 이동수, 이용근, 허주원, 이상일, 손동현, 김만구, 1994. 서울대기 중 Pb 농도의 연도별 변화(1984-1993). 한국대기보전학회지, **10**: 170-174.
- 이희일, 2006. 황사가 해양환경에 미치는 영향 연구, 한국해양연구원, 연구보고서, BSPM373-00-1826-5, 107 pp.
- 최만식, 박은주, 1999. 제주도 대기 분진 중 미량 금속의 농도 특성. 한국대기환경학회지, **15**: 727-738.
- 최만식, 신형선, 이창복, 2003. DGT를 이용한 새로운 연안 오염 모니터링 방법 개발. 한국과학재단 특정기초 연구보고서. R01-2001-00084, 84pp.
- 최만식, 정창식, 신형선, 임태선, 2001. 다검출기 유도결합 플라즈마 질량 분석기를 이용한 신속하고 정밀한 Pb동위원소분석. 한국암석학회지, **10(3)**: 157-171.
- 최만식, 정창식, 한정희, 박계현, 2006. 동해 남부 해역 퇴적물에서 Pb 동위원소를 이용한 Pb의 기원 추적 연구. 자원환경지질, **39(1)**: 63-74.
- 한국지질자원연구원, 2004. 광산물 수급현황. <http://rik.kigam.re.kr>.
- 해양수산부, 2002. 하수슬러지 해양투기금지 계획 및 전망. 폐기물 자원화, **10(3)**: 13-16.
- 해양투기종합관리시스템, 2007. <http://www.oceandumping.re.kr>
- Akimoto, H., O. Toshimasa, J.-i. Kurokawa, and N. Horii, 2006. Verification of energy consumption in China during 1996-2003 by using satellite observational data. *Atmos. Environ.*, **40**: 7663-7667.
- Bollhöfer, A. and K. J. R. Rosman, 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **65(11)**: 1724-1740.
- Bollhöfer, A., A. Mangini, A. Lenhard, M. Wessels, F. Giovanoli and B. Schwarz, 1994. High-resolution ^{210}Pb dating of Lake Constance sediments: Stable lead in Lake Constance. *Environ. Geol.*, **24**: 267-274.
- Boutron, C.F., J.-P. Canndelone, and S. Hong, 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*, **58**: 3217-3225.
- Boyle, E.A., R.M. Sherrell, and M.P. Bacon, 1994. Lead variability in the western North Atlantic Ocean and central Greenland ice: for the search for decadal trends in anthropogenic emissions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3227-3238.
- BP p.l.c., 2007. Statistical Review of World Energy 2007. www.bp.com.
- Cha, H.J., M.S. Choi, C.-B. Lee and Shin, D.-H., 2007. Geochemistry of surface sediments in the southwestern East/Japan Sea. *J. Asian Ear. Sci.*, **29**: 685-697.
- Chester, R., 1999. *Marine Geochemistry*. 2nd ed. Blackwell Science Ltd. UK. 506pp.
- 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. p. 87.
- Choi, M.S., 1998. Distribution of trace metals in the riverine, atmospheric and marine environments of the western coast of Korea. Ph.D. thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea, unpublished.
- Choi, M.S., H.-I. Yi, S.Y. Yang, C.-B. Lee, and H.-J. Cha, 2007. Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios. *Mar. Chem.* **107(2)**: 255-274.
- Choi, J.Y., and Y.A. Park, 1993. Distributions and textural characters of the bottom sediments on the continental shelves of Korea. *J.*

- Kor. Oceanol. Soc.*, **28**: 259–271.
- Cooper, J.A., P.H. Reynolds. and J.R. Richards, 1969. Double-spike calibration of the Broken Hill standard lead. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**: 467–478.
- Cummings, G.L., and J.R. Richards, 1975. Ore lead isotope ratios in a continuously changing Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **28**: 155–171.
- Dickin, A.P., 1995. Radiogenic Isotope Geology. Camb. Uni Press., 452p
- Flegal, A.R., K.J.R. Rosman. and M.D. Stephenson, 1987. Isotope Systematics of contaminant Leads in Monterey Bay. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 1075–1079.
- Grousset, F.E., C.R. Quetael. B. Thomas. O.F.X Donald. C.E. Lambert. F. Guillard. and A. Monaco, 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.*, **48**: 291–310.
- Hamelin, B., F. Grousset. and E.R. Sholkovitz, 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 37–47.
- Hamilton, E.I., and R.J. Clifton, 1979. Isotopic abundances of lead in estuarine sediments, Swansea Bay, Bristol Channel. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **8**: 271–278.
- Hinrichs, J., O. Dewllwig. and H.-J. Reumsack, 2002. Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Appl. Geochem.*, **17**: 621–632.
- Hong, G.H., S.H. Kim. C.S Chung. D.J. Kang. D.H. Shin. H.J. Lee. S.J. Han. 1997. ^{210}Pb -derived sediment accumulation rates in the southwestern East/Japan Sea (Sea of Japan). *Geo-mar. Lett.*, **17**: 126–132.
- Kang, S.-G., M.S. Choi. I.-S. Oh. D.A. Wright. and C.-H. Koh, 1999. Assessment of metal pollution in Onsan Bay, Korea using Asian periwinkle *Littorina brevicula* as a biomonitor. *Sci. Tot. Environ.*, **234**: 127–137.
- Kim, K.H., 2007. Airborne lead concentration levels on the Korean peninsula between 1991 and 2004. *Atmos. Environ.*, **41**: 809–824.
- Kim, K.J., Y.H. Seung, 1999. Formation and movement of the ESIW as modeled by MICOM. *J. Oceanol.*, **55**: 369–382
- Kim, K.T., H.S. Shin. C.R. Lim. Y.-G. Cho. G.H. Hong. S.H. Kim. D.B. Yang. and M.S. Choi, 2000. Geochemistry of Pb in surface sediments of the Yellow Sea: Contents and speciation. *J. Kor. Oceanol. Soc.* **35**(4): 178–191.
- Kober, B., M. Wessels. A. Bollhfer. and A. Mangini, 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*, **63**: 1293–1303.
- Lee, T., J.-H. Hyun, J.S. Mok and D. Kim, 2007. Organic carbon accumulation and sulfate reduction rates in slope and basin sediments of the Ulleung Basin, East/Japan Sea. *Geo-Mar. Lett.*, in press.
- Mukai, H., N. Furuta. T. Fujii. Y. Ambe. K. Sakamoto. and T. Hashimoto, 1993. Characterization of sources of lead in the urban air of the Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1347–1356.
- Mukai, H., T. Machida. A. Tanaka. Y. P. Vera. and M. Uematsu. 2001a. Lead isotope ratios in the urban air of eastern and central Russia. *Atmos. Environ.*, **35**: 2783–2793.
- Mukai, H., A. Tanaka. T. Fujii. and M. Nakao, 1994. Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan. *J. Geophys. Res.*, **99**(D2): 3717–3726.
- Mukai, H., A. Tanaka. T. Fujii. Y. Zeng. Y. Hong. J. Tang. S. Guo. H. Xue. Z. Sun. J. Zhou. D. Xue. J. Zhao. G. Zhai. J. Gu. and P. Zhai, 2001b. Regional Characteristics of Sulfur and Lead Isotope Ratios in the Atmosphere at Several Chinese Urban Sites. *Environ. Sci. Technol.* **35**: 1064–1071
- Nriagu, J.O. and J.M. Pacyna, 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air. *Nature*, **333**: 134–139.
- Petit, D., J.P. Mennessier. and L. Lambert, 1984. Stable lead isotope in pond sediments as tracers of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmos. Environ.*, **18**: 1189–1193
- Riston, P.I., B.K. Esser. S. Niemeier. and A.R. Flegal, 1994. Lead isotopic determination of historical sources of lead to Lake Erie, North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 3297–3305.
- Shimamura, T., S. Iijima. M. Iwashita. M. Hattori and Y. Takaku, 2007. Lead isotopes in rainfall collected by a sequential sampler in suburban Tokyo. *Atmos. Environ.*, **41**: 3797–3805.
- Shirahata, H., R.W. Elias. and C.C. Patterson, 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 149–162.
- Shotyk, W., D. Weiss. P.G. Appleby. A.K. Cheburkin. R. Frei. M. Gloor. J.D. Kramers. S. Reese. and W.O. Van Der Knaa, 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 ^{14}C yr BP from a peat bog, Jura mountains, Switzerland. *Science*, **281**: 1635–1640.
- Todt, W., R.A. Cliff. A. Hanser. and A.W. Hofmann, 1996. Evaluation of a ^{202}Pb - ^{205}Pb double spike for high-precision lead isotope analysis. In “Earth Processes: Reading the Isotopic Code” ed. By Bsu, A.R. and Hart, S.R., Am. Geophys. Union p. 429–437.
- Turekian, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 1139–1144
- Véron, A., P. Flament. M. L. Bertho. L. Alleman. R. Flegal. and B. Hamelin, 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.*, **33**: 3377–3388.
- Wang, J., P. Guo. X. Li. J. Zhu. T. Reinert. J. Heitmann. D. Spemann. J. Vogt. R. H. Flaggmeyer. and J. Butz, 2000. Source Identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles (SAP). *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 1900–1905.
- Wang, W., X. L. Zhao. D. Guo. X. Tian. and F. Adams, 2006. Effectiveness of leaded petrol phase-out in tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio. *Sci. Total Environ.*, **364**: 175–187.
- Zheng, J., M. Tang. Y. Shibata. A. Tanaka. Y. Li. G. Zhang. Y. Zhang. and Z. Shan, 2004. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. *Atmos. Environ.*, **38**: 1191–1200.

2007년 9월 27일 원고접수

2007년 11월 6일 수정본 채택

담당편집위원: 강동진