

## 함양-산청지역 하상퇴적물의 자연배경치 및 부화특성

박영석<sup>1</sup> · 박대우<sup>2\*</sup> · 김종균<sup>3</sup>

<sup>1</sup>조선대학교 자원공학과, <sup>2</sup>국립문화재연구소, <sup>3</sup>조선대학교 공동실험실습관

## Natural Background and Enrichment Characteristics of the Stream Sediments from the Hamyang-Sancheong Area

Young Seog Park<sup>1</sup>, Dae Woo Park<sup>1\*</sup> and Jong Kyun Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Resource Engineering, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

<sup>2</sup>National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

<sup>3</sup>Center for Scientific Instruments, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

We investigated natural background and enrichment characteristics and predicted geochemical disaster for stream sediments in the Hamyang-Sancheong area. Stream sediments samples were collected 95 ea and 150 ea in study area. The stream sediments were well known that had not possibility of contamination effect and represented drainage basins. We got the major and hazardous elements concentrations by XRF, ICP-AES and NAA analysis methods. Acid decomposition for the ICP-AES has been used HClO<sub>4</sub> and HF with 200°C heating at 1st and after that HClO<sub>4</sub>, HF and HCl with 200°C heating at 2nd stage. We could know the characteristics that concentration of Cu and Co decreased when concentration of SiO<sub>2</sub> increased in correlation analysis. The enrichment factor of the stream sediments was below 2 in study area. This result indicated that study area belonged to moderate enrichment. The stream sediments of Hamyang area were enriched in order of Pb>Th>Cr>V>Co>Cu and those of Sancheong area were enriched in order of Pb>Th>Cr>Co>V>Cu. The enrichment factor(E.F.) of the Pb, Cr, Co and V was similar between Hamyang and Sancheong area. The enrichment factor of the Th was higher in Hamyang area and that of the Cu was higher in Sancheong area. The enrichment factor of the Pb was highly enriched in all study area than earth crust mean. But we could know that study area was not exposed to the pollution of the Pb through the tolerable level.

**Key words** : stream sediments, correlation analysis, dispersion, enrichment factor

함양-산청지역 하상퇴적물의 자연배경치와 부화특성을 알아보고, 지구화학적 재해에 대해 예견하였다. 오염의 우려가 없고, 집수분지를 대표할 수 있는 하상퇴적물 시료를 채취하였다. XRF, ICP-AES와 NAA 분석을 이용하여 주성분원소와 유해원소 함량을 얻었다. 산분해법은 1차로 HClO<sub>4</sub>와 HF를 혼합하여 200°C에서 분해시킨 후, 2차로 HClO<sub>4</sub>, HF 및 HCl를 혼합한 후 200°C에서 분해시켜 이를 1% HNO<sub>3</sub>용액으로 만들었다. 상관분석에서 하상퇴적물의 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 Cu와 Co의 함량이 감소하는 특징을 보임을 알 수 있었다. 함양-산청내 환경유해원소 대부분 부화지수 2 이하로 부화되어 있었으며, 함양지역 하상퇴적물은 Pb>Th>Cr>V>Co>Cu순으로, 산청지역 하상퇴적물은 Pb>Th>Cr>Co>V>Cu순으로 부화되어 있었다. Pb, Cr, Co 및 V의 부화지수는 함양지역과 산청지역에서 거의 비슷한 부화특성을 보였으나, Th의 부화지수는 함양지역 지역에서, Cu의 부화지수는 산청지역에서 높은 부화특성을 보였다. Pb의 부화지수는 각각 2.24(함양), 2.57(산청) 이상으로 부화되어 있었지만, 토양 및 환경오염 허용 한계치(tolerable level)를 이용하여 살펴본 결과에서는 오염에 특별히 노출되지 않은 것으로 판단된다.

**주요어** : 하상퇴적물, 상관분석, 분산, 부화지수

\*Corresponding author: ramese@nate.com

## 1. 서 론

현대사회는 산업화와 도시화로 인하여 수많은 환경 문제가 야기되었고, 그 심각성은 사회발달과 더불어 인간이 해결해야 할 가장 중요한 과제 중 하나로 떠오르게 되었다. 이러한 환경문제를 해결하기 위해선 무엇보다도 환경을 구성하고 영향을 주는 근본적인 원인에 대해서 보다 체계적이고 정확한 기초 조사가 이루어져야 한다.

지화학적 재해는 자연환경 속에서 연속적으로 이동되고 아주 오랜 시간에 걸쳐 사람 및 동식물에게 악영향을 누적시키고, 눈에 잘 띄지 않고 서서히 진행되어 넓은 지역으로 확산되는 경우가 많아 그 피해의 심각성은 매우 커 이들에 대한 체계적이고 정확한 기초조사와 방지대책의 수립이 필요하다. 또한 지구화학적 환경에서 주성분원소, 미량성분원소 및 희토류원소의 분산특성은 인간의 삶과 밀접한 관련이 있으며, 특히 중금속들의 이동, 분산 및 부화는 암석과 광석으로부터 퇴적물, 토양 그리고 순환수를 따라 이동하며, 각각의 환경계가 자정능력을 초과할 때 유해한 물질이 부화되어 생태계에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다(Davies and Ballinger, 1990). 현재까지 알려진 동물과 인간의 건강에 해로운 영향을 미치는 잠재적 독성원소들은 Al, As, Ba, B, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mg, Hg, Ni, Sb, Se, Th, Sn, U, V 및 Zn 등이 있으며(ATSDR, 1995), 이러한 잠재적 독성원소들은 주변 하천수 및 하상퇴적물을 심하게 오염시킨다. 특히 하상퇴적물내의 잠재적 독성원소들은 하천수에 비하여 시간적 변화가 적고 함량도 높아서 지속적인 환경영향을 평가하는데 보다 적절한 지구화학적 매개체로 알려져 있다(Thornton, 1983). 또한 하상퇴적물은 물 속에 재 용출 될 수 있는 궁극적인 저장소(Hwang *et al.*, 1999)로 잠재적인 오염원이 될 수 있다. 최근의 하상퇴적물을 이용한 연구는 지질집단별 지구화학적 특성 연구(Park *et al.*, 2002), 지질집단별 자연배경치 연구(Park *et al.*, 2003), 희토류원소를 이용한 하상퇴적물의 기원지 연구(Lee *et al.*, 2003) 및 하상퇴적물의 중금속 오염현황과 거동특성 연구(Youm *et al.*, 2004) 등으로 연구의 범위가 확대되어 지고 있을 뿐만 아니라 한국지질자원연구원을 중심으로 경기도, 충청북도, 충청남도, 전라북도, 전라남도, 경상북도 및 경상남도 지구화학 지도책을 완성하여 정보를 제공하고 있다.

이번 연구에서는 기존의 경상남도 지구화학 지도책(1:700,000; Sin *et al.*, 2007)에서의 광역적인 지구화

학 보다 더 세밀하게, 1:50,000 함양-산청지형 도곡내의 집수분지(drainage basin)를 대표하는 1차 수계(일부 2차 수계)에서 하상퇴적물을 채취하여 주성분원소 및 환경유해원소(Cu, Pb, V, Th, Cr 및 Co)들의 자연배경치 및 부화특성에 대해서 알아보고, 향후 연구 지역의 지표환경에 오염이 발생할 경우 오염원의 파악 및 오염에 대한 대책 마련에 유용한 자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 지형 및 수계

### 2.1. 함양지역의 지형과 수계

함양지역은 북위 35° 30'~35° 40', 동경 127° 30'~127° 45' 으로 경상남도의 서북단에 위치하며, 동쪽으로는 산청군, 서쪽으로는 전북 남원시와 장수군, 남쪽으로는 하동군, 북쪽으로는 거창군과 연결하고 있다. 지형은 대체로 남북이 길고 동서간의 거리는 남북의 반정도인 목자형으로 소백산맥의 최고봉(천왕봉; 함양군 마천면 추성리)이며, 지리산(1915.4 m)을 남쪽에 두고 있다. 지리산에서 발원한 간곡수는 임천, 엄천이 되어 마천면, 휴천면, 유림면 등지를 지나서 산청군계에 이르고, 백운산(1279 m)에서 발원한 위천은 백전면, 병곡면, 함양읍을 지나서 수동에 이른다. 덕유산에서 발원한 금천은 서상면, 서하면을 거쳐 안의면에 이르러, 황석산에서 발원하여 안의면으로 흐르는 장수와 합류되어 람계로 흘러 흘러내려 간다. 지질은 선캄브리아의 편마암 복합체와 선쥬라기의 화성암류가 출현한다. 편마암복합체는 호상 편마암, 안구상 편마암, 반상변정질 편마암 및 우백질 편마암이 서로 점이적인 관계를 가지고 접하면서, 북동-남서 방향으로 대상 분포한다. 화성암류는 엽리가 잘 보이는 엽리상 화성암체들과 엽리가 약하게 또는 전혀 나타나지 않는 화강암, 섬록암 및 각섬암으로 구성된다(Kim and Chwae, 1994).

### 2.2. 산청지역의 지형과 수계

산청지역은 북위 35° 20'~35° 30', 동경 127° 45'~128° 00' 으로 지리산 주령의 동단에 해당되는 곳으로 전반적으로 지형이 몹시 험준하다. 산계의 지배적인 방향성은 없으나, 대체로 서부에는 NE계가 우세하며 동부에서는 NNW계의 산계가 비교적 현저하다. 남부가 동부에 비하여 높고 험준한 지형을 이루고 있다. 산릉의 방향성과 지형상 험준한 것의 차이는 지질구조와 암질에 관계되는 듯 하다. 서부의 험준한 곳은 고도의 변질작용을 받은 변성퇴적암류의 분포지역으로 날카로

은 산릉의 방향은 지층의 엽상구조의 방향과 일치하는 경우가 많다. 중앙에서 동부로 가면 비교적 낮은 곳들은 화성암류의 분포지로서, 계곡 폭은 넓어지고 곳곳에 충적지를 형성하고 있다. 이는 풍화작용에 대한 압력의 차이에 기인하는 것이다. 주요한 하천은 낙동강의 지류인 경호강이다. 이 하천의 유로를 검토하여 보면, 서부인 마천면 남호리에서 도폭중앙의 북단인 생초까지는 N45°E 방향을 갖는다. 그러나 생초에서 도폭의 동남을 거쳐 단성도폭에 이르는 사이는 N30°W 방향의 유로를 갖는다. 경호강의 유로가 가르키는 이와 같은 이계의 방향성은 이 강에 합류하는 대소계곡의 방향과 같으며, 지배적인 수계를 대표하는 방향이다. 지질은 선캄브라이기의 결정편암류와 화성편마암, 중생대 낙동통의 지층 및 백악기의 화강암과 반려암으로 구성된다(Kim *et al.*, 1964).

### 3. 시료채취 및 분석방법

#### 3.1. 대상수계선정 및 시료채취

시료채취 대상수계는 가능하면 낮은 등급(order)이어야 효과적이므로, 1:50,000 지형도에 표시되어 있는 수계 가운데 “국제 지구화학 지도 작성 프로그램”에서 제

안한 표준안(Darley *et al.*, 1995; UNESCO, 1990)을 준수하여, 발원지에 가까운 현재 물이 흐르고 있는 1차 수계(일부 2차 수계)를 대상으로 2000년 10월부터 12월까지 약 4개월에 걸쳐 함양지역에서는 95개, 산청지역에서는 150개를 채취하였다. 채취한 샘플은 가능하면 균일한 채취밀도가 유지되는 것을 원칙으로 하였으며, 대상수계의 하천 바닥에서 그 하천의 상류지역을 대표하는 시료를 채취하기 위하여 하류에서 상류로 올라가면서 약 50 m 거리 내의 곳곳에 쌓여 있는 하상퇴적물을 5~10지점에서 여러 번에 걸쳐 조금씩 채취(grab sampling)하여 하나의 복합시료로 만들어 줌으로서, 채취된 하상퇴적물의 대표성을 증가시켰다(Fig. 1).

하상퇴적물의 입도는 연구목적에 따라 다양한 입도의 하상퇴적물을 이용할 수 있으며, 수계가 비교적 균일하게 잘 발달되고 지표에 암석노출과 토양발달이 양호한 우리나라의 경우에도 다양한 입자크기의 하상퇴적물 시료를 비교 연구한 결과, 150 μm 이하의 표사 시료가 가장 적합하다고 판단되어(Lee *et al.*, 1999) 150 μm 이하의 하상퇴적물을 채취하였다. 채취된 하상퇴적물은 100 mesh 표준체를 이용하여, 현장에서 곧바로 wet sieving을 실시하였다. 100 mesh 표준체를 통과한 150 μm 이하의 세립질 입자를 50~100 g 정도

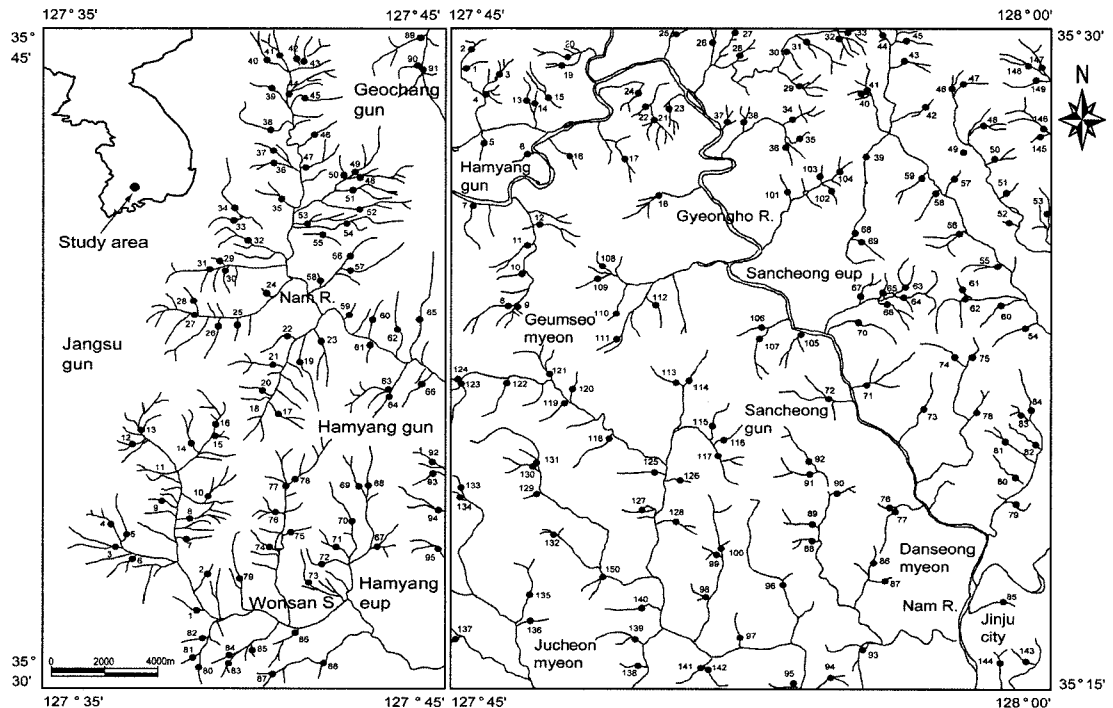


Fig. 1. Stream sediments sampling site map of the study area.

를 회수하여, 폴리에틸렌 병에 담아서 실험실로 운반하였다.

### 3.2. 분석방법

주성분원소는 X선 형광 분광법(XRF)으로 분석하였다. 분광기(일본 Shimadzu Co., MXF-2100)는 다중 채널 형식이며, X선 발생장치의 튜브는 OEG-76H형이고, 표적은 로듐(Rhodium: Rh)이다. 환경유해원소 중에서 Cu, Pb 및 V는 유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(ICP-AES)으로 Labtest UV25(미국 Labtest Equipment Co.)분광기를 이용하였다. 표준용액은 SPEX사의 ICP 분석용 표준용액을 사용, 유사한 특성의 원소 들끼리 4개의 그룹으로 나누어 0.1, 1.0, 10 µg/ml 혼합용액을 사용하였다. 분석할 하상퇴적물 1g 을 1차로 HClO<sub>4</sub> 3 ml와 HF 5 ml 을 혼합하여 200°C로 가열하여 분해시킨 후, 2차로 HClO<sub>4</sub> 2 ml와 HF 3 ml 그리고 HCl 3 ml 를 혼합한 후, 200°C로 가열하여 분해시킨 다음 이를 1% HNO<sub>3</sub> 용액으로 만들어 측정하였다.

Co, Cr 및 Th는 중성자 방사화 분석(NAA)에 의해 분석하였다. 중성자 발생을 위한 조사는 한국원자력연구소에 있는 HANARO 원자로(Hi-flux Advanced Neutron Application Reactor)를 이용하였다. 중성자를 조사시킨 시료는 모든 성분이 중성자와 핵반응을 일으키게 되고, 이 때 생성된 방사성 핵종의 방사능은 방사성 핵종의 양에 비례하는데, NAA 분석에서는 여러 종의 방사선 가운데 감마선을 이용하였다. 감마선 검출에는 HPGe 감마선 검출시스템을 사용하였으며, 감마스펙트럼의 분석을 위해 EG & G사의 Omimigam 소프트웨어를 사용하였다. 이렇게 분석된 결과 값들은 SPSS 11.0 for windows 통계패키지 소프트웨어를 사용하여 통계처리 하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 주성분원소의 분산특성

함양지역 하상퇴적물에 대한 주성분원소 함량은, SiO<sub>2</sub> 43.7~63.1 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.5~21.2 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.37~9.86 wt.%, CaO 0.89~4.7 wt.%, MgO 0.45~5.4 wt.%, K<sub>2</sub>O 1.91~5.3 wt.%, Na<sub>2</sub>O 1.08~3.66 wt.%, TiO<sub>2</sub> 0.35~1.58 wt.%, MnO 0.04~0.17 wt.% 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.05~0.81 wt.% 범위를 보였고, 산청지역에서는 SiO<sub>2</sub> 36~74.6 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.6~26.2 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.18~12.9 wt.%, CaO 0.30~8.67 wt.%, MgO 0.34~5.39 wt.%, K<sub>2</sub>O 0.61~4.77 wt.%, Na<sub>2</sub>O 0.33~4.2 wt.%, TiO<sub>2</sub> 0.34~2.64 wt.%, MnO 0.02~0.28 wt.% 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.04~0.88 wt.%범위를 보였다(Table 1).

하상퇴적물의 원소변화는 암석에서와 달리 다양한 상관관계 특성을 보이므로 이를 고려하여 함양-산청지역 주성분원소간의 상관성을 알아보기 위해 상관분석을 실시하였다(Table 2).

연구지역 모두에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분에 높은 상관관계가 관찰되었다. 특히 함양지역에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO에서는 0.904\*\*, 산청지역에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>에서는 0.738\*\*로 가장 높은 상관관계를 보여주며, 그 외에도 함양지역에서는 Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO에서 각각 -0.703\*\*, 0.898\*\*, 0.727\*\*, 산청지역에서는 SiO<sub>2</sub>, MgO, MnO에서 각각 -0.721\*\*, 0.538\*\*, 0.618\*\*로 높은 상관성을 보여준다. 이는 모암 중의 초기 함량비와 풍화, 운반 및 퇴적의 과정에서 특히 원소의 이동과 잔류 등의 원인에 의한 것으로 판단된다. 또한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분이 자철석과 적철석 등의 철 산화물 형태인 이차적 부산물로 존재, 잔류하기 때문으로 추측된다(Fig. 2).

주성분원소 가운데 풍화속성 및 변성작용에 안정한

**Table 1.** Statistics for the contents(wt.%) of major elements with stream sediments in study area.

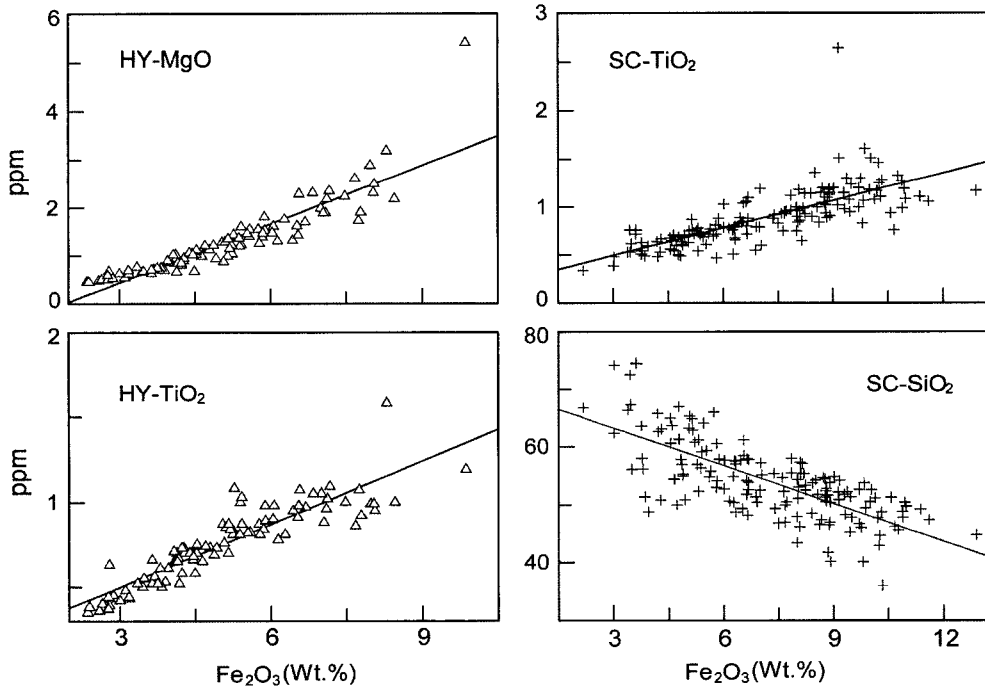
	Hamyang area						Sancheong area					
	Min	Max	A.M.	STD.	G.M.	Median	Min	Max	A.M.	STD.	G.M.	Median
SiO <sub>2</sub>	43.7	63.1	55.1	4.2	54.9	55.0	36.0	74.6	54.1	6.80	53.7	53.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	21.2	16.7	1.6	16.6	16.5	11.6	26.2	17.8	2.61	17.6	17.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.37	9.86	5.07	1.62	4.81	4.92	2.18	12.9	7.19	2.26	6.80	7.21
CaO	0.89	4.70	1.82	0.64	1.73	1.65	0.30	8.67	2.94	1.93	2.34	2.32
MgO	0.45	5.40	1.28	0.73	1.13	1.12	0.34	5.39	2.17	1.15	1.87	2.07
K <sub>2</sub> O	1.91	5.30	3.06	0.56	3.01	2.95	0.61	4.77	2.50	0.92	2.31	2.58
Na <sub>2</sub> O	1.08	3.66	2.09	0.58	2.01	2.02	0.33	4.20	1.79	0.82	1.59	1.76
TiO <sub>2</sub>	0.35	1.58	0.75	0.22	0.72	0.74	0.34	2.64	0.90	0.29	0.85	0.88
MnO	0.04	0.17	0.08	0.02	0.08	0.08	0.02	0.28	0.12	0.04	0.11	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.81	0.18	0.10	0.16	0.16	0.04	0.88	0.18	0.11	0.15	0.16

**Table 2.** Correlation coefficients of major elements with stream sediments in study area.

	Hamyang area				Sancheong area			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	1.000	0.495**	-0.148	-0.117	1.000	-0.313**	-0.721**	-0.467**
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.495**	1.000	-0.306**	-0.353**	-0.313**	1.000	-0.052	-0.107
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.148	-0.306**	1.000	0.898**	-0.721**	-0.052	1.000	0.738**
CaO	-0.248*	-0.167	0.645**	0.629**	-0.0303**	0.534**	0.028	-0.051
MgO	-0.132	-0.280**	0.904**	0.820**	-0.452**	0.155	0.538**	0.291**
K <sub>2</sub> O	0.514**	-0.013	-0.036	0.006	0.576**	-0.500**	-0.353**	-0.255**
Na <sub>2</sub> O	0.197	0.537**	-0.703**	-0.696**	0.298**	0.031	-0.351**	-0.257**
TiO <sub>2</sub>	-0.117	-0.353**	0.898**	1.000	-0.467**	-0.107	0.738**	1.000
MnO	-0.236*	-0.186	0.727**	0.630**	-0.404**	-0.067	0.140	0.452**
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.411	-0.411*	0.520**	0.634**	-0.469**	-0.181*	0.523**	0.439**

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed).

\*Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed).



**Fig. 2.** Correlation between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against major elements for the stream sediments in study area(open triangle(HY): Hamyang area, cross hair(SC): Sancheong area).

비유동원소인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 변화에 따른 상관표를 살펴보면(Table 2), 함양지역에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> 성분에서 각각 0.537\*\*, 0.495\*\*로 높은 정(+)의 상관관계를 보이며, 산청지역에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라, CaO, K<sub>2</sub>O 성분에서 각각 0.534\*\*, -5.000\*\*로 높은 상관관계를 보여주고 있다(Fig. 3).

**4.2. 환경유해원소의 분산특성**

함양지역 하상퇴적물에 대한 유해원소의 함량은, Cu 5.54~26 ppm, Pb 23.6~31.4 ppm, V 23.7~114 ppm, Th 6.68~49.2 ppm, Cr 24.2~134 ppm 및 Co 4.31~22.9 ppm 범위를 보였고, 산청지역에서는 Cu 3.17~95.9 ppm, Pb 15.6~36.5 ppm, V 17.4~231 ppm, Th 1.68~24.9 ppm, Cr 9.66~168 ppm 및 Co 3.35~

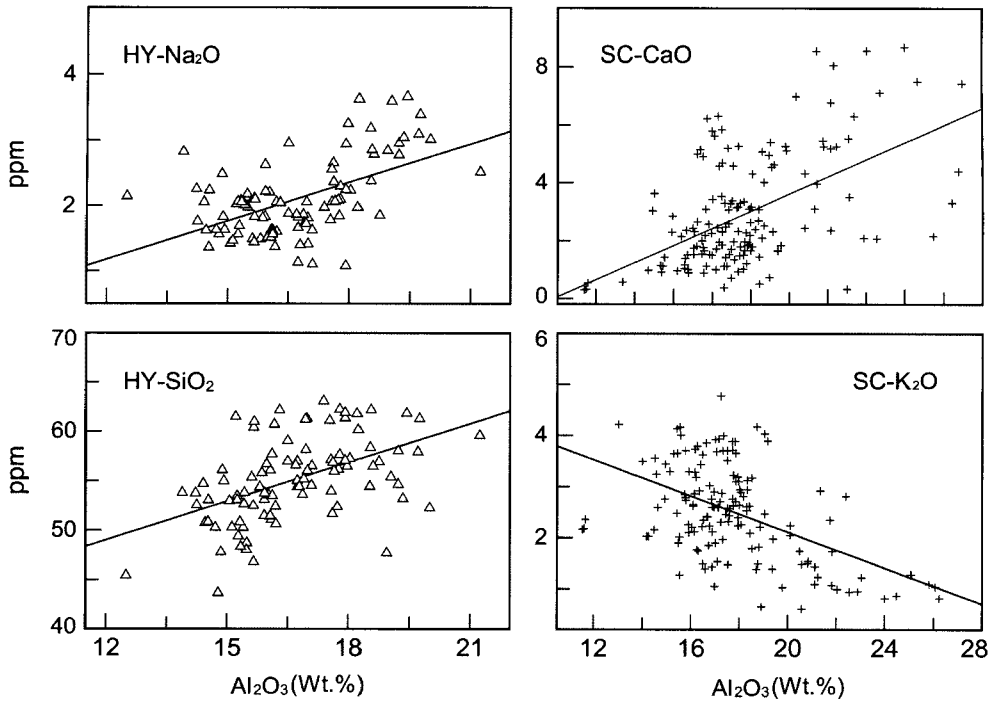


Fig. 3. Correlation between  $Al_2O_3$  against major elements for the stream sediments in study area(open triangle(HY): Hamyang area, cross hair(SC): Sancheong area).

Table 3. Statistics for the contents(ppm) of hazardous elements with stream sediments in study area.

	Hamyang area						Sancheong area					
	Min	Max	A.M.	STD.	G.M.	Median	Min	Max	A.M.	STD.	G.M.	Median
Cu	5.54	26.0	12.6	4.72	11.7	11.8	3.2	95.9	21.3	13.2	18.4	18.2
Pb	23.6	31.4	27.8	1.6	27.8	27.9	15.6	36.5	26.0	3.4	25.8	26.1
V	23.7	114	48.6	16.1	46.1	45.6	17.4	231	78.6	34.0	71.8	72.4
Th	6.68	49.2	20.8	7.96	19.4	20.6	1.68	24.9	9.09	5.53	7.44	7.96
Cr	24.2	134	55.0	24.7	50.7	48.5	9.66	168	70.7	34.1	61.9	70.4
Co	4.31	22.9	9.34	4.27	8.53	8.48	3.35	32	12.8	6.01	11.5	12.4

32 ppm 범위를 보였다(Table 3).

Cu는 대표적인 친동원소인 중금속으로 염기성 마그마의 초기 결정단계에서 마그마로부터 유리되어 나오므로 규산염 광물에도 들어갈 수 없는 특징을 가진다(Wager and Mitchell, 1951). 또한 지각(Earth crust)에서 50 ppm, 토양에서 2~100 ppm, 화강암에서는 10 ppm, 셰일에서는 50 ppm 정도 함유되어 있다(Rose *et al.*, 1979; Taylor, 1964; Taylor and McLennan, 1995; Turekian and Wedephol, 1961). 함양-산청 지역내 Cu는 정적분포를 이루고 있으며(Fig. 4), 시료번호 HY-6(함양군 백전면 대안리 부근)에서 26 ppm, 시료번호 SC-119(산청군 삼장면 유평리 부근)에서 95.9 ppm으로 Cu함량의 최대값이 관찰되었다. 이들 함

량은 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치(Kabata-Pendias and Pendias, 1984)인 100 ppm 및 토양환경보전법 시행규칙 제 20조 관련 토양오염대책기준(가지역)인 125 ppm 보다 낮다. 그러나 산청지역내 시료번호 SC-119를 비롯하여 SC-121(51.6 ppm), 123(58.9 ppm), 131(68.9 ppm) 및 139(64.6 ppm) 5개 지점에서는 토양환경보전법 시행규칙 제 1조의 5 관련 토양오염우려 기준인 50 ppm 보다 높게 나타났다. 이는 모암의 풍화 운반 및 퇴적 과정에서 특히 원소의 이동과 잔류에 의해 과잉 농집된 것으로 사료되므로 관리가 필요하다.

Pb는 중금속으로 친동원소이다. 지각에서 10 ppm(Rose *et al.*, 1979)이며, 분포는 상대적으로 집중되어 광상에 많이 모여 있다. 함양-산청 지역내 Pb는 정규

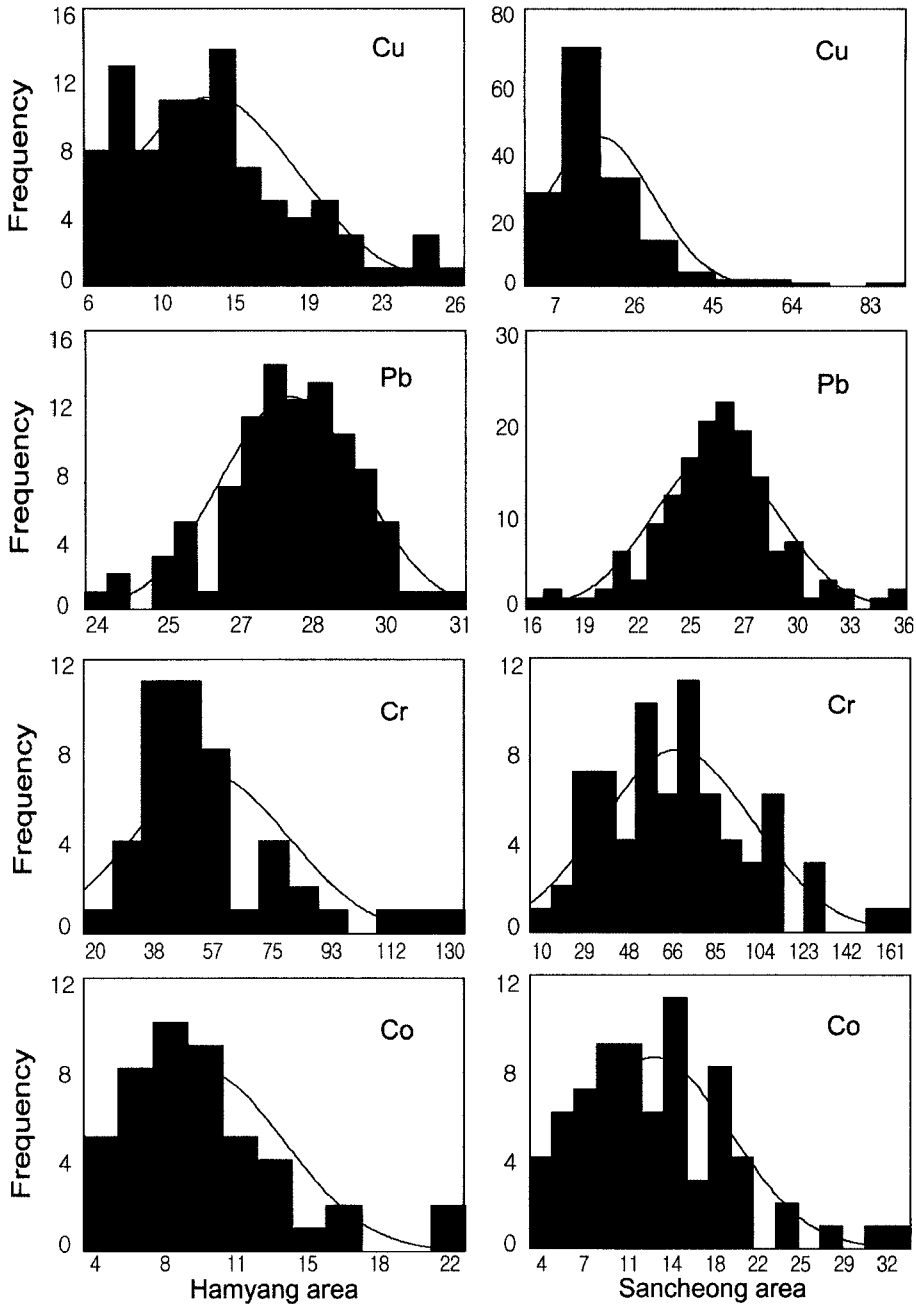


Fig. 4. Histograms of hazardous element in the study area(unit in ppm).

분포를 이루고 있으며(Fig. 4), 시료번호 HY-27(함양군 서상면 옥산리 부근)에서 31.4 ppm, 시료번호 SC-18(산청군 금서면 특리 부근)에서 36.5 ppm 보다 Pb함량으로 최대 값이 관찰되었으며, 기하평균에서도 함양지역은 27.8 ppm, 산청지역은 25.8 ppm이다(Table 3). 이는 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치(Kabata-Pendias

and Pendias, 1984) 및 토양환경보전법 시행규칙 제 1 조의 5 관련 토양오염우려기준(가지역)인 100 ppm보다 낮다.

Cr은 지각에서 100 ppm (Rose *et al.*, 1979)이며, 화강암에서는 4 ppm (Levinson, 1974)으로, 초염기성암에 많이 분포하며, 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계

치(Kabata-Pendias and Pendias, 1984)는 100 ppm으로 지각 중의 Cr함량과 일치한다. 함양-산청 지역내 Cr은 정적분포를 이루고 있으며(Fig. 4), 시료번호 HY-3(함양군 백전면 대안리 부근)에서 134 ppm, 시료번호 SC-59(산청군 차황면 우사리 부근)에서 168 ppm으로 Cr함량의 최대값이 관찰되었다. 이들 지점뿐만 아니라 함양 지역내 HY-14(111 ppm), 산청지역내 SC-12(102 ppm), 29(114 ppm), 36(117 ppm), 37(164 ppm), 48(113 ppm), 80(133 ppm), 101(137 ppm), 118(133 ppm), 119(101 ppm), 131(106 ppm), 133(111 ppm), 135(109 ppm) 및 144(113 ppm) 지점을 포함한, 함양-산청내 총 16개 지점에서 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치 100 ppm보다 높은 함량특성을 보였다. 그러나 함양-산청내 하상퇴적물의 지질집단은 대부분 화강암 및 편마암류가 차지하고 있으며, 특별히 Cr함량이 높을 수 있는 오염원이 발견되지 않아서, 지하심부에 광화대가 존재하는 것으로 판단된다. 또한 토양환경보전법 시행규칙 토양 오염우려기준 및 대책기준에서는  $Cr^{6+}$ 에 대한 기준만 제시되어 있어서 연구지역과의 단순 비교가 어려워, 이들 지점들의 추가적인  $Cr^{6+}$ 에 대한 조사가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Co는 중금속이며 희유원소이다.  $Co^{2+}$ 이온의 크기

(0.74Å)는  $Fe^{2+}$ 이온(0.77Å)과 거의 같으므로  $Co^{2+}$ 는  $Fe^{2+}$ 화합물속에서 위장되어 있다. 그러나 Co:Fe는 마그마 분화초기에 만들어진 광물에서 높고 분별작용이 진행됨에 따라 점차 감소하는 경향이 있다(Mason and Moore, 1982). 지각에서 25 ppm, 세일에서 20 ppm, 현무암에서 50 ppm, 화강암에서 1 ppm으로 열기성암에서 풍부하다(Rose *et al.*, 1979; Taylor, 1964; Taylor and McLennan, 1995; Turekian and Wedephol, 1961). 함양-산청 지역내 Co는 정적분포를 이루고 있으며(Fig. 4), 시료번호 HY-3(함양군 백전면 대안리 부근)에서 22.9 ppm, 시료번호 SC-118(산청군 삼장면 평촌리 부근)에서 32 ppm으로 Co함량의 최대값이 관찰되었으며, 기하평균에서도 함양지역에서는 8.53 ppm, 산청지역에서는 11.5 ppm의 함량특성을 보였다(Table 3). 함양-산청내 Co함량은 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치(Kabata-Pendias and Pendias, 1984)인 50 ppm보다 낮은 함량 특성을 보여준다.

#### 4.3. 주성분 및 환경유해원소의 거동 특성

함양 및 산청지역 하상퇴적물의 유해원소들을 주성분원소인  $SiO_2$ 의 함량에 따른 변화를 살펴보았다. 다른 원소들보다 이동성이 큰 Cu는  $SiO_2$ 의 함량이 증가

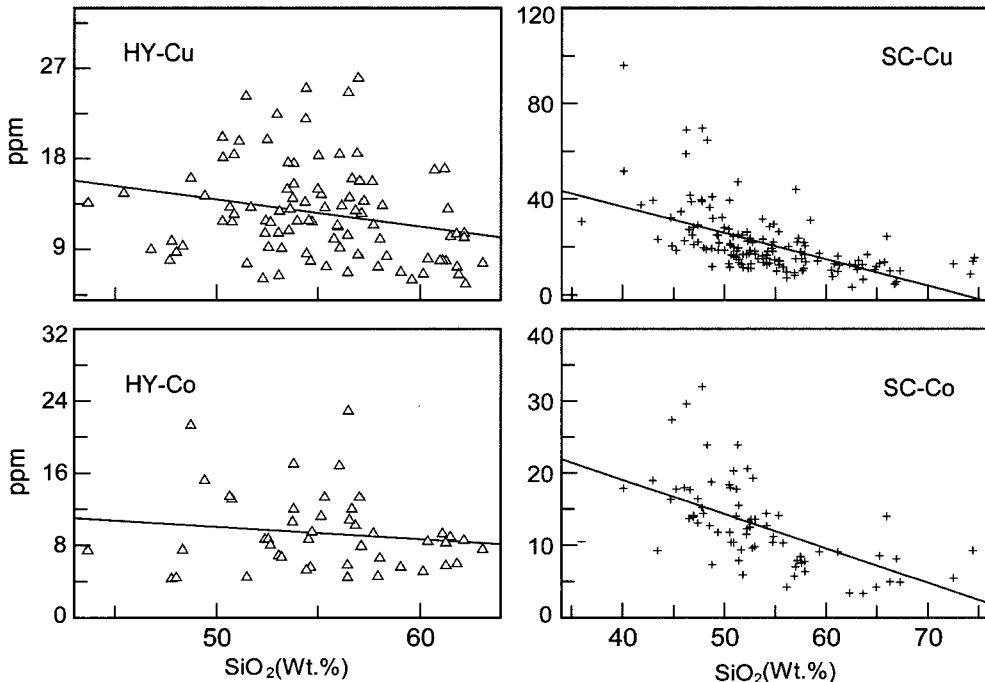


Fig. 5. Correlation between  $SiO_2$  against hazardous elements for the stream sediments in study area(open triangle(HY): Hamyang area, cross hair(SC): Sancheong area).



할수록 증가하는 정(+)<sup>의</sup> 거동을 보이는 것이 일반적인 특징이지만(Lee *et al.*, 1999), 함양 및 산청지역 모두에서 그 반대인 각각 -0.241\*\*, -0.563\*\*으로 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 Cu의 함량이 감소하는 부(-)<sup>의</sup> 거동을 보였다(Fig. 5). Co는 염기성암석에 풍부한 원소들로 SiO<sub>2</sub>가 증가함에 따라 낮은 함량을 갖는 것으로 알려져 있는데(Taylor and McLennan, 1985), 두 지역 모두에서 각각 -0.142\*\*, -0.573\*\*으로 SiO<sub>2</sub>가 증가함에 따른 Co의 함량이 감소하는 부(-)<sup>의</sup> 거동이 관찰되었다(Fig. 5). 유해원소들 간의 거동에서 함양지역의 하상퇴적물은 Co에 대한 Cr이 0.946\*\*으로 매우 높은 상관성을 보일뿐 아니라, Cu에 대한 V, Cr와 Co의 함량변화에 각각 0.779\*\*, 0.802\*\*, 0.860\*\*, V에 대한 Cr의 함량변화에 0.766\*\*으로 정(+)<sup>의</sup> 높은 상관성을 보여준다. 또한 산청지역의 하상퇴적물은 V에 대한 Cr와 Co의 함량변화에 각각 0.565\*\*, 0.737\*\*, Cr에 대한 Co의 함량변화에 0.690\*\*으로 정(+)<sup>의</sup> 상관성을 보였다(Table 4).

4.4. 유해원소들의 분산패턴

유해원소의 종합적인 부화양상을 규명하기 위한 체계적인 평균조성을 기준으로 비교하는 것뿐만 아니라, 가능한 한 특정지역의 모암 또는 기반암을 기준으로

부화정도를 고찰 하는 것도 또한 중요하다고 판단되었다. 이는 하상퇴적물이 1차 수계(일부 2차 수계)에 분포하는 기반암(모암)의 물리-화학적 풍화작용에 의해 생성되어 유수에 의해 운반, 퇴적되어 특정지역의 지표지질을 가장 잘 축약하며, 중금속과 미량성분을 잘 반영하는 하는 대표적인 지질매체로 받아들여지고 있기 때문이다.

그리하여 유기물 함량에 의한 영향을 제거한 보존성 원소를 이용한 부화지수(Enrichment Factor)를 산출하였다(Brulan *et al.*, 1974; Sutherland, 2000; Teixeira *et al.*, 2001). 부화지수는 연구지역 시료의 유해원소 X와 보존성 원소의 비율 지각 평균함량비로 나누어 주는 것이며, 보존성원소는 분산정도가 가장 작은 원소인 알루미늄과 철이 주로 이용되는데, 이번 연구에서는 상대적인 함량변화가 작은 알루미늄을 이용하였으며, 지각 평균값은 Rose *et al.* (1979)에 의해 발표된 값을 사용하였다.

$$E.F. = \frac{(X/Al)_{sediment}}{(X/Al)_{Earth crust}}$$

함양지역의 부화지수는 Cu 0.09~0.48, Pb 2.12~3.15, Cr 0.21~1.21, Co 0.14~0.84, Th 0.55~4.46 및 V 0.13~0.75 범위를 보였다(Table 5). 거의 대부분의 연

Table 4. Correlation coefficients of SiO<sub>2</sub> and hazardous element with stream sediments in study area.

	Hamyang area					Sancheong area				
	SiO <sub>2</sub>	Cu	V	Cr	Co	SiO <sub>2</sub>	Cu	V	Cr	Co
SiO <sub>2</sub>	1.000	-0.241*	-0.175	-0.271	-0.142	1.000	-0.563**	-0.520**	-0.312**	-0.573**
Cu		1.000	0.779**	0.802**	0.860**		1.000	0.444**	0.385**	0.678**
V			1.000	0.766**	-0.853**			1.000	0.565**	-0.737**
Cr				1.000	0.946**				1.000	-0.690**
Co					1.000					1.000

\*\*Correlation is significant at the 0.01 level(2-tailed).

\*Correlation is significant at the 0.05 level(2-tailed).

Table 5. Enrichment Factor of each hazardous element with stream sediments in study area.

	Hamyang area						Sancheong area					
	Cu	Pb	V	Th	Cr	Co	Cu	Pb	V	Th	Cr	Co
Min	0.09	2.12	0.13	0.55	0.21	0.14	0.05	1.48	0.09	0.10	0.09	0.11
Max	0.48	3.15	0.75	4.46	1.21	0.84	1.78	3.30	1.25	2.15	1.50	0.97
A.M	0.24	2.57	0.30	1.93	0.52	0.35	0.37	2.26	0.46	0.83	0.62	0.45
STD.	0.10	0.21	0.11	0.77	0.25	0.17	0.23	0.26	0.20	0.53	0.31	0.20
G.M	<b>0.22</b>	<b>2.57</b>	<b>0.28</b>	<b>1.79</b>	<b>0.47</b>	<b>0.31</b>	<b>0.32</b>	<b>2.24</b>	<b>0.42</b>	<b>0.65</b>	<b>0.54</b>	<b>0.40</b>
Median	0.22	2.54	0.29	1.92	0.46	0.32	0.31	2.30	0.44	0.73	0.58	0.42

A five-category system proposed by Sutherland(2000) runs as follows: <2=no or minimal pollution , 2-5=moderate pollution, 5-20=significant pollution, 20-40=very strong pollution, >40=extreme pollution

구지역에서 부화되지 않은 것으로 관찰되었으나, Th에서 시료번호 HY-57(4.46;함양군 서하면 송계리 거기마을), HY-62(3.65;서하면 반정마을), HY-64(3.10;서하면 다곡리)에서 다른 지역에 비해 높게 부화된 것으로 관찰되었다. Pb에서는 HY-27(3.15;함양군 백전면 문산리 중재), HY-13(3.12;서하면 운곡리 옥환마을), HY-27(3.0;서상면 옥산리)에서 높게 부화된 것으로 관찰되었으며, 부화지수가 1이상은 유해원소 함량이 지각 평균(Rose *et al.*, 1979)보다 초과하는 것으로, 농축된 지역을 의미하는데, Pb는 측정된 95개 지역 모두에서 지

각평균보다 초과 농축된 지역으로 관찰되었다(Fig. 6). 그러나 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치(Kabata-Pendias and Pendias, 1984) 및 토양환경보전법 시행규칙 제 1조의 5 관련 토양오염우려기준(가지역)인 100 ppm 보다는 낮은 함량(최고 31.4 ppm)으로 오염을 우려할 정도는 아니라고 판단된다.

산청지역에서는 Cu 0.05~1.78, Pb 1.48~3.3 Cr 0.09~1.5, Co 0.11~0.97, Th 0.1~2.15 및 V 0.09~1.25 범위를 보였다(Table 5). 거의 모든 지역에서 부화되지 않은 것으로 관찰되었으나, 산청군 삼장면 유

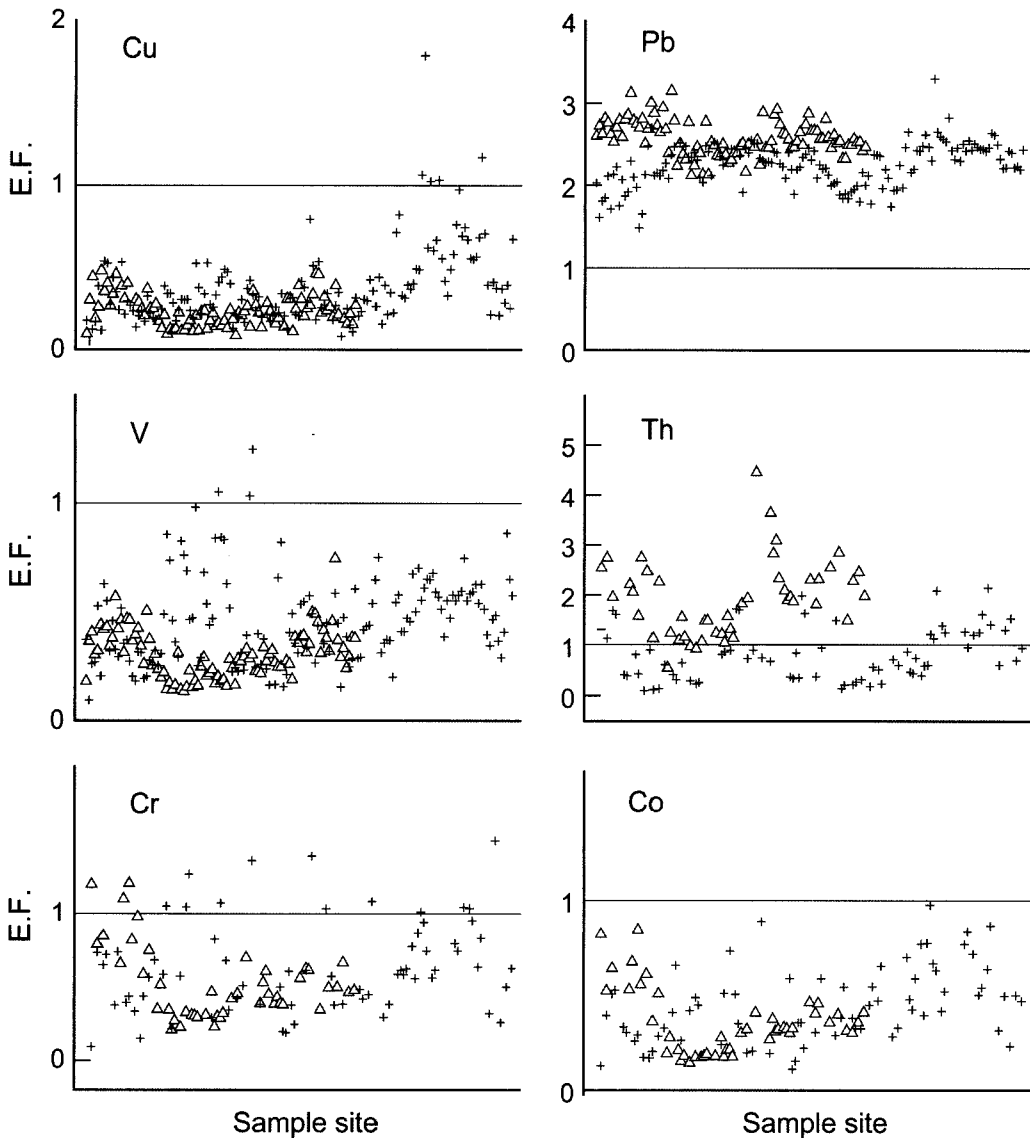


Fig. 6. Enrichment Factor of each analysed hazardous elements(open triangle : Hamyang area, cross hair : Sancheong area).

평리 용수동 부근에서는 Cu와 Pb에서 부화지수 각각 1.78과 3.3으로 연구지역 내에서 가장 높은 값을 나타냈다. Pb는 함양지역에서의 마찬가지로 모든 지역에서 지각평균보다 초과 농축된 지역이 관찰되었지만, 오염을 우려할 정도는 아니라고 판단된다.

원소의 부화정도를 비교하면, 함양지역은 Th, 산청지역은 Cu가 높은 부화특성을 보이며, 나머지~V는 비슷한 부화특성을 보여주었다(Fig. 6).

### 5. 결 론

함양 및 산청지역내의 1차 수계(일부 2차수계)에 존재하는 하상퇴적물 95개와 150개 시료를 대상으로 화학분석을 수행하고 통계분석, 부화지수를 도출한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 함양지역은 SiO<sub>2</sub> 43.7~63.1 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.5~21.2 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.37~9.86 wt.%, CaO 0.89~4.7 wt.%, MgO 0.45~5.4 wt.%, K<sub>2</sub>O 1.91~5.3 wt.%, Na<sub>2</sub>O 1.08~3.66 wt.%, TiO<sub>2</sub> 0.35~1.58 wt.%, MnO 0.04~0.17 wt.%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.05~0.81 wt.%, Cu 5.54~26 ppm, Pb 23.6~31.4 ppm, V 23.7~114 ppm, Th 6.68~49.2 ppm, Cr 24.2~134 ppm 및 Co 4.31~22.9 ppm의 분산특성을 보이며, 부화지수에서는 거의 부화가 진행되지 않은 것으로 판단된다.

2. 산청지역은 SiO<sub>2</sub> 36~74.6 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.6~26.2 wt.%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.18~12.9 wt.%, CaO 0.30~8.67 wt.%, MgO 0.34~5.39 wt.%, K<sub>2</sub>O 0.61~4.77 wt.%, Na<sub>2</sub>O 0.33~4.2 wt.%, TiO<sub>2</sub> 0.34~2.64 wt.%, MnO 0.02~0.28 wt.%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.04~0.88 wt.%, Cu 3.17~95.9 ppm, Pb 15.6~36.5 ppm, V 17.4~231 ppm, Th 1.68~24.9 ppm, Cr 9.66~168 ppm 및 Co 3.35~32 ppm의 분산특성을 보이며, 부화지수에서는 거의 부화가 진행되지 않은 것으로 판단된다.

3. 상관분석에서는 연구지역 모두에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분이 자철석과 적철석 등의 철 산화물 형태인 이차적 부산물로 존재, 잔류와 모암 중의 초기 함량비와 풍화, 운반 및 퇴적의 과정에서 특히 원소의 이동과 잔류 등의 원인으로, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분에 높은 상관관계가 관찰된 것으로 판단되며, 특히 함양지역에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO에서는 0.904\*\*, 산청지역에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>에서는 0.738\*\*로 가장 높은 상관성을 보여준다. 다른 원소들보다 이동성이 큰 Cu는 SiO<sub>2</sub>과 정(+)의 거동을 보이는 것이 일반적인 특징이지만(Lee *et al.*, 1999), 연구지역 모두에서 그 반대인 각각 -0.241\*\* 및 -0.563\*\*

으로 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 Cu의 함량이 감소하는 부(-)의 거동을 보였다.

4. 함양-산청내 환경유해원소 중 Cr함량에서 함양지역은 백전면 대안리 부근에서 134 ppm 을 최고로 2개 지점, 산청지역은 오부면 대포리 지개제 부근에서 168 ppm 을 최고로 14개 지역에서 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치 및 토양환경보전법 시행규칙 제 1조의 5 관련 토양오염우려기준(가지역)인 100 ppm 보다 높은 함량특성을 보였으나, 대부분 화강암류 및 편마암류 지질집단으로 특별히 오염원이 발견되지 않아 지하심부에 광화대가 존재하는 것으로 판단된다. 그래서 추후에는 세포막에 대한 침투력과 산화능력을 가지고 있으며 독성을 가지는 Cr<sup>6+</sup>의 부존에 대한 추가적인 조사가 필요하다고 사료된다.

5. Pb 함량은 두 연구지역 모두(함양 95개 지역, 산청 150개 지역)에서 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치(tolerable level)보다 낮은 분산특성을 보여 오염을 우려할 수준은 아니다. 하지만 부화지수가 함양 2.57, 산청 2.24로 두 지역 전체에서 부화가 진행 중인 것으로 판단되며, Pb의 부화에 대한 지속적인 관리가 이루어져야 할 것이다.

### 사 사

이 논문은 2008학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

### 참고문헌

ATSDR(Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1988~1995) Public Health Statement; <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxProfiles/>, [ToxFAQs; http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxFAQs/](http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxFAQs/).

Bruladn, K.W., Bertine, K., Koiole, M. and Goldberg, E.D. (1974) History of metal pollution in Southern California coastal zone. *Environ. Sci. Tech.*, v.8, p. 425-432.

Darnley, A.G., Bjorklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, K.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xie Xuejing, Garrett, R.G. and Hall, G.E.M. (1995) A global geochemical database for environmental and resource management-recommendations for International geochemical mapping. Final Report of IGCP Project 259, Earth.

Davis, B.D. and Ballinger, R.C. (1990) Heavy metal soils in north Somerest. England. with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environ Geochem Health.*, v.12, p. 291-300.

- Hwang, C.K., Kim, K.Y. and Lee, H.K. (1999) Investigation of trace element contamination in stream sediments in the Chungnam Coal Mine Area Using geostatistical approach. *Econ. Environ. Geol.*, v.32(1), p. 63-72.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soil and plants. CRC Press INC, 315p.
- Kim, K.B. and Chwae, U.C. (1994) Geological report of the Hamyang sheet. Korea Institute Geology, p. 1-4.
- Kim, O.J., Hong, M.S., Park, H.I., Park, Y.D., Kim, K.T. and Yoon, S. (1964) Geological map of Korea: Sancheong sheet. Kyeong-sang namdo, Korea., p. 1-4.
- Lee, H.K., Cho, A.R. and Lee, C.H. (1999) Geochemical dispersion and enrichment of fluvial sediments depending on the particle size distribution. *Econ. Environ. Geol.*, v.32(3), p. 247-260.
- Lee, S.G., Yang, D.Y., Hong, S.S., Kwak, J.H. and Cho, K.C. (2003) Provenance of the Seomjin River sediments of the Sunchang area based on the rare earth elements geochemistry. *Journal of the Geological Society of Korea.*, v.39(1), p. 81-97.
- Levinson, A.A. (1974) Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing Ltd, Maywood, 614p.
- Mason, B and Moore, C.B. (1982) Principles of geochemistry. John Wiley and Sons Inc. New York.
- Park, Y.S., Jang, W.S. and Kim, J.K. (2003) The study of natural background of geologic units for stream sediments in the Gurye area. *Econ. Environ. Geol.*, v.36(4), p. 275-284.
- Park, Y.S., Kim, J.K., Han, M.S., Kim, Y.J., Jang, W.S. and Shin, C.S. (2002) Geochemical characteristics on the petrological groups of stream sediments and water in primary channels of the Jangheung area. Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.35(6), p. 509-521.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in mineral exploration. 2nd(ed.), Academic Press, 657p.
- Sin, S.C., Youm, S.J., Jin, M.S., Kim, Y.K., Yun, U., Im, H.C., Park, D.W., Kim, Y.U., Hong, Y.K., Kim, D.O., Min, C.K., Yang, M.K., Kim, K.H., Sim, S.K., Park, J.T., Lee, K.Y., Yoon, Y.Y., Cheon, S.K., Song, D.Y., Choi, B.I., Kim, S.Y., Eum, C.H. and An, S.H. (2007) Geochemical Atlas of Southern Gyeongsang Province Korea: Geochemical Atlas of Korea(1:700,000), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 85p.
- Sutherland, R.A. (2000) A comparison of geochemical information obtained from two fluvial bed sediment fractions. *Environmental Geology.*, v.39, p. 330-341
- Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v.28, p. 1273-1285.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publ, Oxford, England, 312p.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, v.33, p. 241-265.
- Teixeria, E.C., Ortix, L.S., Alves, M.F.C.C. and Sanchez, J.C.D. (2001) Distribution of selected heavy metals in fluvial sediments of the coal mining region of Baixo Jacui. RS. Brazil. *Environmental Geology.*, v.41, p. 145-154.
- Thornton, I. (1983) Applied environmental geochemistry. Academic Press, 501p.
- Turekian, K.K. and Wedephol, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. America Bull.*, v.72, p. 175-192.
- UNESCO. (1990) Geological map of the world.(Scale 1:25,000,000; edited by O.Dottin.) Commission for the geological Map of the World. United Nations Educational. Scientific and Cultural Organization., Paris.
- Wager, L.A. and Mitchell, R.L. (1951) The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. *Geochim. Cosmo. Acta.*, v.1, p. 1-27.
- Youm, S.J., Lee, P.K., Kang, M.J., Shin S.C. and Yu, Y.H. (2004) Contamination level and behavior of heavy metals in stream sediments within the watershed of Juam Reservoir. *Econ. Environ. Geol.*, v.37(3), p. 311-324.