



Article

형산강의 수리지화학 특성

서민지¹, 최영진¹, 김정훈¹, 박호진¹, 나공태², 류종식^{1,*}

¹국립부경대학교 지구환경시스템과학부

²한국해양과학기술원 해양환경연구센터

Hydrogeochemistry in the Hyeongsan River basin, South Korea

Minji Seo¹, Young-Jin Choi¹, Jeonghun Kim¹, Hojin Park¹, Kongtae Ra², Jong-Sik Ryu^{1,*}

¹Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

²Marine Environment Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology, Busan 49111, Republic of Korea

Received: August 14, 2024 / Revised: September 4, 2024 / Accepted: September 4, 2024

*Corresponding author: +82-51-629-6624 / E-mail: jongsikryu@pknu.ac.kr

요약: 강의 지화학 특성은 기반암의 풍화에 의해 주로 영향을 받지만 최근 산업화와 도시화로 인한 인위적 영향과 해수면 상승으로 인한 해수 유입의 영향이 점차 증가하고 있다. 이번 연구에서는 형산강에서 채취한 하천수의 주 원소, 미량원소, 스트론튬 동위 원소(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) 분석을 통해 이들 요인에 대한 상대적 기여도를 평가하고자 하였다. 몰 농도 기준 주 원소의 상대적 존재비는 Na⁺ (85.4%) > Mg²⁺ (9.6%) > K⁺ (2.5%) > Ca²⁺ (2.4%)의 순서로 감소하며, 평균 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.708725±0.000470 (1σ, n = 14)이었다. 특히 하류 시료의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 해수와 유사한 값을 가졌으며, 이를 통해 상류에서 47.5 km 이후부터 해수 유입에 의한 영향이 최대 90%까지 증가함을 확인하였다. 질량보전식을 이용한 Forward 모델 결과, 형산강의 주 원소 특성에 영향을 주는 요인은 주로 화학적 풍화(82%)이며, 인위적 오염(11%)과 강수(7%)의 영향도 함께 존재하였다. 총 화학적 풍화율은 6.8 t/km²/yr, 규산염암과 탄산염암에 의한 화학적 풍화율은 각각 4.4 t/km²/yr와 2.4 t/km²/yr이었고 이들에 의한 이산화탄소 소비량은 각각 203 × 10³ mol/km²/yr와 37 × 10³ mol/km²/yr이었다. 특히, 지류는 인위적 오염에 의한 영향이 최대 19%로 본류에 비해 최대 2배 높았으며, 미량원소 농도가 최대 36배까지 증가하였다. 따라서 지속적인 산업활동과 해수면 상승에 의한 해수 유입 증가로 인하여 형산강의 지화학 특성은 향후 더 큰 변화가 발생할 것으로 예상되며, 이에 대한 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단된다.

주요어: 화학적 풍화, 이산화탄소 소비량, 인위적 영향, 해수 유입, 형산강

ABSTRACT: The geochemical characteristics of river are primarily influenced by the weathering of bedrock, but the impacts of industrialization and urbanization as well as seawater intrusion due to rising sea levels are gradually increasing. In this study, we aimed to evaluate the relative contributions of these factors using major elements, trace elements, and strontium isotope ratios (⁸⁶Sr/⁸⁷Sr) in river water samples collected at the Hyeongsan River basin. Based on molar concentrations, the relative proportions of major elements in all samples decreased in the order of Na⁺ (85.4%) > Mg²⁺ (9.6%) > K⁺ (2.5%) > Ca²⁺ (2.4%). The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio was 0.708725 ± 0.000470 (1σ, n = 14), in which downstream samples had ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios consistent with seawater, indicating that the effect of seawater intrusion increased to up to 90% after 49.5 km distance from the upstream. The forward model indicated that major ion chemistry is mainly affected by chemical weathering (82%) with a minor of anthropogenic input (11%) and rainfall (7%). Calculated total chemical weathering rates, silicate weathering rates, and carbonate chemical weathering rates were 6.8 t/km²/yr, 4.4 t/km²/yr, and 2.4 t/km²/yr, respectively. Furthermore, the associated CO₂ consumption rates were 203 × 10³ mol/km²/yr and 37 × 10³ mol/km²/yr, respectively. In particular, the effect of anthropogenic inputs on the tributaries increased to up to 19%, in which trace element concentrations increased to up to 36 times. This study suggests that continuous geochemical monitoring in the Hyeongsan River basin is necessary in order to prepare in advance for the risk by industrialization and climate change.

Key words: chemical weathering, CO₂ consumption rate, anthropogenic inputs, seawater intrusion, Hyeongsan River

1. 서론

암석의 화학적 풍화는 대기 중의 이산화탄소를 소비하면서 인간 규모와 지질학적 시간규모에서 전 지구적 탄소 순환을 조절하는 역할을 한다(Gaillardet *et al.*, 1999; Shin *et al.*, 2011). 강은 화학적 풍화와 침식작용에 의해 용출된 다양한 무기원소, 영양원소, 부유물질 등을 바다로 운반하는 중요한 통로 역할을 하며(Ward and Elliot, 1995), 식수, 농업용수 및 공업용수 등의 필수적인 수자원으로 사용된다. 강의 지구화학 특성은 주로 화학적 풍화에 영향을 받지만, 최근 도시화 및 산업화로 인한 인위적 영향 및 기후변화에 의한 해수면 상승으로 해수 유입의 영향이 점차 증가하고 있다(Cho and Maeng, 2007; Sun *et al.*, 2010). 특히 1960년대 이후 급격한 도시화 및 산업화에 따른 인간 활동의 증가로 하천의 무분별한 이용과 증금속을 포함한 오염물질의 지속적인 유입은 하천 환경 및 생태계에 악영향을 미치고 있으며(Buccolieri *et al.*, 2006; Hyun *et al.*, 2007; Song and Choi, 2017), 이로 인해 산업단지 및 주거단지가 밀집한 지역을 흐르는 강은 인위적 오염의 영향을 많이 받고 있다. 최근 한강 및 수영강에서 하수처리장 방류수 유입에 의해 강물 내 리튬 및 아연 농도가 급격하게 증가하고 있음이 보고되었다(Choi *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2021).

자연계에 일반적으로 존재하는 스트론튬(Sr)은 4개의 동위원소, ^{84}Sr (< 1%), ^{86}Sr (10%), ^{87}Sr (7%), ^{88}Sr (83%)를 가지며, 이 중 3개 동위원소(^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{88}Sr)는 안정동위원소이고, ^{87}Sr 은 반감기가 4.88×10^{10} 년인 ^{87}Rb 의 β -붕괴로 인해 형성되는 방사기원 동위원소이다(Faure, 1987). 다양한 지질 매체에서 Sr 동위원소 비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)는 초기 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비, 암석 또는 광물의 생성 시기, 초기 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 비에 영향을 받는다(Faure, 1987; Capo *et al.*, 1998). 또한 하천수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 지표환경에서의 생지화학적 반응에 의해 분별이 발생하지 않아 기반암의 특성을 그대로 반영하게 된다(Faure, 1987; Stewart *et al.*, 1998). 이러한 이유로 많은 연구에서 물-암석 반응, 수괴의 혼합을 정량적으로 이해하기 위해 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 자연 추적자로 사용하고 있다(Quade *et al.*, 2003; Shand *et al.*, 2009; Zieliński *et al.*, 2016).

다양한 공업단지와 포스코를 포함하는 포항철강산업단지가 존재하는 형산강 유역에서 현재까지 생물학적 특성에 대한 인위적 오염연구가 수행된 바 있지만(Kim and An, 2010), 원소 및 동위원소를 이용한 지화학 특성에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 이번 연구에서는 형산강 유역에서 채취한 강 시료의 주 원소, 미량원소 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 통한 지화학 특성에 영향을 주는 각 기원물질에 대한 상대적 기여도를 정량적으로 평가하고, 해수 및 인위적 오염 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 연구지역

형산강은 한반도 남동쪽의 낙동강권역 동쪽에 위치하며, 행정구역상 울산광역시부터 경상북도 경주시와 포항시를 흘러 영일만으로 유입된다. 형산강의 주요 지류로는 대천, 칠평천, 칠성천 및 구무천이 있다. 유역 면적은 약 1,140 km², 수계 길이는 약 61.95 km (MOLIT, 2013), 연평균 유량은 약 549,672,480 m³ (MOE, 2020)이다. 연간 전체 유량의 20%인 약 110,863,275 m³의 폐수가 발생하고 있으며, 이를 생활하수(78%), 산업폐수(20%), 축산폐수(2%)가 차지한다(Lee *et al.*, 2003). 산업폐수의 대부분은 포스코를 비롯한 약 180개 업체로 이루어진 포항철강산업단지가 위치한 하류 지역에서 배출되어 영일만으로 방류되고 있다(Lee *et al.*, 2004).

형산강 유역의 토지이용도는 산림지(66%), 농경지(29%), 기타(5%)로 구분되며(MOLIT, 2013; 그림 1a), 경주 및 포항 도심을 따라 주거단지가 존재하고, 강의 하류지역인 포항은 중공업 단지가 밀집하여 있다. 연평균 강수량은 1,165 mm, 연평균 기온은 13.8°C이다(MOE, 2020).

형산강 유역의 지질은 백악기 경상분지 하양층군과 유천층군의 퇴적암류와 화산암류(현무암, 응회암, 안산암질 내지 유문암질 용암, 화성쇄설암), 중생대 백악기 초에서 신생대 제3기의 불국사 화강암류로 이루어져 있고, 이를 제4기 충적층이 피복하고 있다(Min *et al.*, 1992; Hwang *et al.*, 2019; 그림 1b).

2.2. 시료 채취 및 전처리

2022년 2월 형산강 본류 및 지류에서 전동 드릴로 제작한 이동형 채수기를 사용하여 총 14개의 하천수 시료를 채취하였다(그림 1). 채취한 시료의 수온, 염분, pH는 Orion Ultra 8107 Triode pH 및 Orion™ DuraProbe™ 4-EC 전극이 장착된 이동형 다항목 미터기(Orion Star A325, Thermo Fisher Scientific, USA)로 현장에서 측정하였으며, 측정 전 염분 및 pH는 각각 전기전도도 표준 NaCl 용액(1413 μS/cm)과 3개의 pH 완충 용액(pH = 4, 7, 10)을 사용하여 보정하였다. 이들 항목의 정밀도는 각각 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, $\pm 5\%$ 및 ± 0.002 이었다.

시료 채취 후 주요 양이온, 미량원소, Sr 동위원소 분석용 시료는 0.2 μm 멤브레인 필터(SciLab, Korea)를 이용하여 여과한 후 고순도 정제 질산(HNO₃)을 넣어 pH를 2 이하로 낮춰 i-CHEM HDPE 용기에 보관하였다. 음이온 분석용 시료는 여과한 시료를 i-CHEM HDPE 용기에 넣어 분석 전까지 4°C로 냉장 보관하였다.

2.3. 분석 방법

2.3.1. 원소 분석

양이온(Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+}) 및 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 농도는 국립부경대학교 지구환경 융합분석센터에 설치된 유도결합 플라즈마 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy; ICP-OES, Optima 7000DV, Perkin Elmer)와 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography; IC, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 분석하였다. 총 알칼리도는 국립부경대학교 환경지질과학 전공에 설치된 적정기(Orion Star T900, Thermo Scientific, USA)와 0.1 N HCl을 이용하여 Gran 적정법으로 분석하

였다(Wetzel and Likens, 1991).

미량원소(Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb) 농도는 한국 해양과학기술원에 설치된 미량금속 자동화 분석시스템 (seaFAST, Elemental Scientific Inc, USA)이 결합된 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; ICP-MS, iCAP-RQ, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 분석하였다. 농도 분석에 대한 정확도 및 정밀도는 인증표준물질인 SLRS-6 (River water; National Research Council Canada, Canada), CASS-6 (Nearshore seawater; National Research Council Canada, Canada) 및 NASS-7 (Seawater; National Research Council Canada, Canada)의 분석을 통해 확인하였다(표 1).

2.3.2. 스트론튬 동위원소 분석

스트론튬 동위원소 비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 분석을 위해 먼저 Eichrom 사의 Sr-resin (100-150 μm)을 사용하여 시료 내 Sr만 분리한 후, 국립부경대학교 지구환경 융합분석센터에 설치된 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer; MC-ICP-MS, Neoma model, Thermo Fisher Scientific, Germany)를 사용하여 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 분석하였다. 이때 분리된 바탕시료의 Sr 농도는 0.1 ng/L였다. 분석된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$ (Nier, 1938)을 이용하여 내부 보정하였고, 동위원소 분석인증물질인 NBS 987 (National Institute of Standards and Technology, USA)의 중복 분석 결과는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710247 \pm 0.000024$ ($n = 20, 2\sigma$)이었다. 해수인증표준물질인 IAPSO (Seawater; Ocean Scientific International Ltd, UK)의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709164 \pm 0.000022$ ($n = 2, 2\sigma$)로 이전 연구결과와 일치하였다(Krabbenhöft *et al.*, 2009).

2.4. 질량보전식

강물의 주요 이온은 화학적 풍화, 대기 유입, 인위적 유입에 의해 영향을 받으며(Shin *et al.*, 2011), 이들 요인의 기여도를 정량하기 위해 다음 식을 통해 Forward 모델을 계산하였다(Galy and France-Lanord, 1999):

$$[i]_{\text{riv}} = [i]_{\text{atm}} + [i]_{\text{anth}} + [i]_{\text{wea}} \quad (1)$$

여기서 $[i]_{\text{riv}}$ 는 시료 내 용존 이온의 농도, $[i]_{\text{atm}}$, $[i]_{\text{anth}}$, $[i]_{\text{wea}}$ 는 각각 대기 유입, 인위적 유입, 화학적 풍화에서 기인한 시료 내 용존 이온의 농도를 의미한다.

2.4.1. 대기 유입

대기로부터의 기여도를 평가하기 위하여 다음 식을 사용하였다. 이때, 연구지역 내 증발암은 존재하지 않고 시료

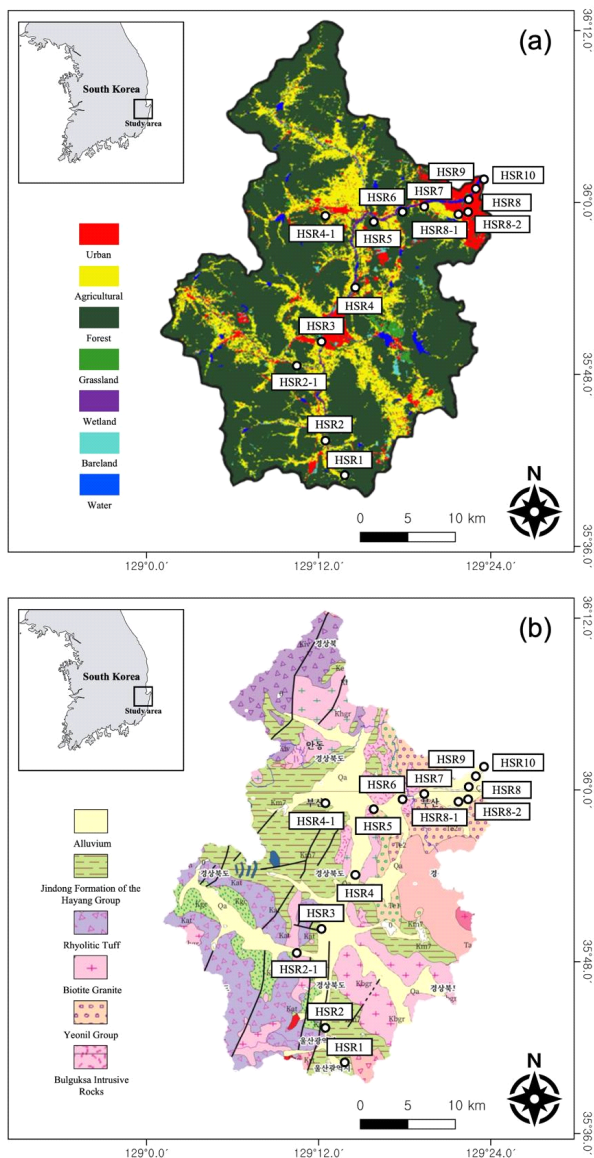


Fig. 1. Maps showing (a) sampling locations and land use patterns (EGIS, 2023) and (b) lithology (KIGAM, 2024) in the Hyeongsan River basin (source: QGIS).

Table 1. Analytical accuracy and precision in three certified reference materials during measurements.

Element	SLRS-6			CASS-6			NASS-7		
	Certified value	Measured value (n=4)	recovery	Certified value	Measured value (n=2)	recovery	Certified value	Measured value (n=2)	recovery
	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(%)
Cr	0.252	0.235	93	0.0980	0.0990	101	0.11	0.109	106
Co	0.0530	0.0551	104	0.0659	0.0671	102	0.01	0.0141	106
Ni	0.616	0.609	99	0.410	0.436	106	0.24	0.233	105
Cu	23.9	23.3	97	0.520	0.528	101	0.20	0.213	117
Zn	1.76	1.64	93	1.24	1.20	97	0.41	0.416	106
As	0.570	0.604	106	1.02	0.941	92	1.23	1.15	103
Cd	0.00630	0.00687	109	0.0213	0.0217	102	0.02	0.0155	93
Pb	0.170	0.166	97	0.0104	0.0107	103	0.00250	0.00232	98

내 용존 Cl은 대기 및 인위적 유입에 의한 것으로 가정하였다(Spence and Telmer, 2005). 또한 용존 Cl은 이동과정 중 반응성이 없다고 가정하였다(Feth, 1981):

$$[i]^* = [i]_{\text{riv}} - [Cl]_{\text{min}} \times [i/Cl]_{\text{atm}} \quad (2)$$

여기서 $[i]^*$ 는 대기 유입에 의한 영향이 보정된 시료 내 용존 이온의 농도, $[Cl]_{\text{min}}$ 은 이번 연구 지역에서 채취된 시료 중에서 가장 낮은 최상류 지점(HSR1)의 Cl 농도, $[i/Cl]_{\text{atm}}$ 은 강우 중 이온과 Cl의 몰 비를 나타낸다. 이는 동해 지역 해수의 값을 사용하였다(Jun, 2014).

2.4.2. 인위적 유입

형산강 유역 내 농경지, 주거단지, 산업단지 등 다양한 인위적 오염원의 영향을 보정하기 위하여 다음 식을 사용하였다. 이때 용존 Na만 비료 및 산업폐수의 영향을 받는다고 가정하였다(Ji *et al.*, 2024):

$$[Na]^* = [Na]_{\text{wea}} + [Na]_{\text{agr}} + [Na]_{\text{urb}} \quad (3)$$

$$[Na]_{\text{agr}} = ([Na]_{\text{agr}-[Cl]} + [Na]_{\text{agr}-[NO_3]})/2 \quad (4)$$

$$[Na]_{\text{agr}-[Cl]} = [Cl]_{\text{riv}} / ([Cl]/[Na])_{\text{agr}} \quad (5)$$

$$[Na]_{\text{agr}-[NO_3]} = [NO_3]_{\text{riv}} / ([NO_3]/[Na])_{\text{agr}} \quad (6)$$

$$[Na]_{\text{urb}} = ([Na]_{\text{urb}-[Cl]} + [Na]_{\text{urb}-[SO_4]})/2 \quad (7)$$

$$[Na]_{\text{urb}-[Cl]} = [Cl]_{\text{riv}} / ([Cl]/[Na])_{\text{urb}} \quad (8)$$

$$[Na]_{\text{urb}-[SO_4]} = [SO_4]_{\text{riv}} / ([SO_4]/[Na])_{\text{urb}} \quad (9)$$

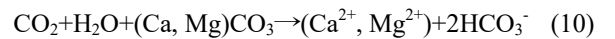
여기서 $[Na]_{\text{wea}}$ 은 화학적 풍화에 인한 Na의 농도, $[Na]_{\text{agr}}$ 은 농업활동에 의한 Na의 농도이며, $[Na]_{\text{urb}}$ 은 산업활동에

인한 Na의 농도를 나타낸다. $[Cl]_{\text{riv}}$, $[NO_3]_{\text{riv}}$ 및 $[SO_4]_{\text{riv}}$ 는 시료 내 Cl, NO_3 및 SO_4 의 농도를 나타낸다. $[Cl]/[Na]_{\text{agr}}$ 및 $[NO_3]/[Na]_{\text{agr}}$ 는 농업활동으로 인해 유입되는 일반적인 이온 비율($[Cl]/[Na]_{\text{agr}} = 5$, $[NO_3]/[Na]_{\text{agr}} = 4$; Chetelat *et al.*, 2008)이다. $[Cl]/[Na]_{\text{urb}}$ 및 $[SO_4]/[Na]$ 은 도시에서 발생하는 폐수의 일반적인 이온 비율($[Cl]/[Na]_{\text{urb}} = 5$; Goodfellow *et al.*, 2000; $[SO_4]/[Na]_{\text{urb}} = 2$; Pal *et al.*, 2001)이다.

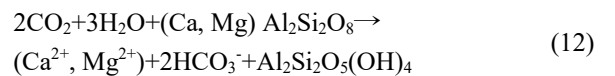
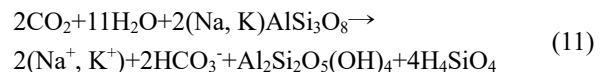
2.5. 화학적 풍화 경로

강 유역 내 발생하는 화학적 풍화는 탄산(carbonic acid)과 황산(sulfuric acid)에 의한 탄산염(carbonate) 및 규산염(silicate) 광물 풍화로 아래와 같이 구분할 수 있다(Dar *et al.*, 2023):

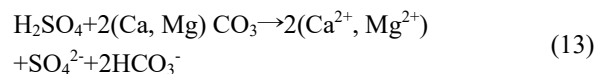
2.5.1. 탄산에 의한 탄산염 풍화(Carbonic Acid-Carbonate Weathering; CACW)



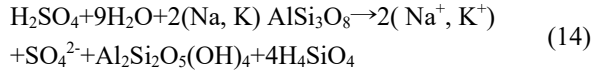
2.5.2. 탄산에 의한 규산염 풍화(Carbonic Acid-Silicate Weathering; CASW)



2.5.3. 황산에 의한 탄산염 풍화(Sulfuric Acid-Carbonate Weathering; SACW)



2.5.4. 황산에 의한 규산염 풍화(Sulfuric Acid-Silicate Weathering; SASW)



2.5.5. 화학적 풍화 기여도

형산강 유역에는 증발암이 존재하지 않기 때문에 대기 유입과 인위적 유입에 대해 보정된 SO₄ 농도([SO₄]^{*})는 SACW와 SASW 두 요인에 의한 합이며, 각 요인에 의한 SO₄ 농도([SO₄]_{SACW}, [SO₄]_{SASW})는 다음 식을 통해 계산하였다:

$$[\text{SO}_4]_{\text{SACW}} = [\text{SO}_4]_{\text{riv}}^* / (X+1) \quad (16)$$

$$[\text{SO}_4]_{\text{SASW}} = [\text{SO}_4]_{\text{riv}}^* - [\text{SO}_4]_{\text{SACW}} \quad (17)$$

여기서 [SO₄]_{SACW} 및 [SO₄]_{SASW}는 각각 SACW 및 SASW에 의한 SO₄의 농도이다. X는 규산염 풍화에 의해 소비된 탄산과 탄산염 풍화에 의해 소비된 탄산의 비율(X = 2)로, 탄산이 규산염과 탄산염을 풍화시키는 것과 같은 비율로 황산이 규산염과 탄산염을 풍화시키는 것으로 가정하였다 (Galy and France-Lanord, 1999; Spence and Telmer, 2005).

이후 SACW 및 SASW에서 기인한 주요 이온은 아래의 식을 통해 계산하였다:

$$[\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{SACW}} = 2[\text{SO}_4]_{\text{SACW}} \quad (18)$$

$$[\text{Na}]_{\text{SASW}} = [\text{SO}_4]_{\text{SASW}}[(\text{Ca}/\text{Na})_{\text{sil}} + (\text{Mg}/\text{Na})_{\text{sil}} + 0.5(\text{K}^*/\text{Na}^*)_{\text{riv}} + 0.5]^{-1} \quad (19)$$

$$[\text{K}]_{\text{SASW}} = [\text{Na}]_{\text{SASW}}(\text{K}^*/\text{Na}^*)_{\text{riv}} \quad (20)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{SASW}} = [\text{Na}]_{\text{SASW}}(\text{Ca}/\text{Na})_{\text{sil}} \quad (21)$$

$$[\text{Mg}]_{\text{SASW}} = [\text{Na}]_{\text{SASW}}(\text{Mg}/\text{Na})_{\text{sil}} \quad (22)$$

여기서 아래 첨자 sil은 규산염암을 의미하며, 경상분지 현무암의 (Ca/Na)_{sil} = 0.20, (Mg/Na)_{sil} = 0.23을 사용하였다(Choi *et al.*, 2013; Kwon *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2022).

마찬가지로 CACW 및 CASW에서 기인한 주요 이온은 아래의 식을 통해 계산하였다:

$$[\text{Na}]_{\text{CASW}} = [\text{Na}]_{\text{riv}}^* - [\text{Na}]_{\text{SACW}} \quad (23)$$

$$[\text{Ca}]_{\text{CASW}} = [\text{Na}]_{\text{CASW}}(\text{Ca}/\text{Na})_{\text{sil}} \quad (24)$$

$$[\text{Mg}]_{\text{CASW}} = [\text{Na}]_{\text{CASW}}(\text{Mg}/\text{Na})_{\text{sil}} \quad (25)$$

$$[\text{K}]_{\text{CASW}} = [\text{Na}]_{\text{CASW}}(\text{K}^*/\text{Na}^*)_{\text{riv}} \quad (26)$$

$$[\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{CACW}} = [\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{riv}}^* - [\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{SACW}} - [\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{SASW}} \quad (27)$$

2.6. 화학적 풍화율 및 이산화탄소 소비량

유역 내 발생하는 화학적 풍화 과정 중 소비되는 대기 중 CO₂는 지질시대 규모에서 전 지구적 탄소 순환에 영향을 준다(Gaillardet *et al.*, 1999). 따라서 화학적 풍화율과 이에 따른 CO₂ 소비량을 정량화하는 것은 장기적인 기후 변화를 이해하는 데 필수적이다(Chetelat *et al.*, 2008). 총 화학적 풍화율(W_{chem}), 규산염 풍화율(W_{sil}), 탄산염 풍화율(W_{carb})을 아래의 식을 통해 계산하였다:

$$W_{\text{chem}} = W_{\text{sil}} + W_{\text{carb}} \quad (28)$$

$$W_{\text{sil}} = \sum i_{\text{sil}}^* \times R \quad (29)$$

$$W_{\text{carb}} = \sum i_{\text{carb}}^* \times R \quad (30)$$

여기서 지표유출(R = Q/A)은 해수 영향을 받지 않은 마지막 시료(HSR6)의 유량(Q = 2.07 m³/s; NIER, 2022) 및 유역 면적(A = 1,140 km²; MOLIT, 2013)의 비를 나타낸다.

2.5절에 설명된 화학적 풍화 경로 중 화학적 풍화 과정에서 대기 중 CO₂를 소비하는 것은 CACW와 CASW이다. 따라서 규산염 풍화에 의한 CO₂ 소비량(W_{sil_CO2})과 탄산염 풍화에 의한 CO₂ 소비량(W_{carb_CO2})은 아래의 식을 통해 계산하였다:

$$W_{\text{sil}_{\text{CO}_2}} = [2 \times (\text{Ca}^{2+}_{\text{CASW}} + \text{Mg}^{2+}_{\text{CASW}}) + (\text{K}^+_{\text{CASW}} + \text{Na}^+_{\text{CASW}})] \times R \quad (31)$$

$$W_{\text{carb}_{\text{CO}_2}} = (\text{Ca}^{2+}_{\text{CASW}} + \text{Mg}^{2+}_{\text{CASW}}) \times R \quad (32)$$

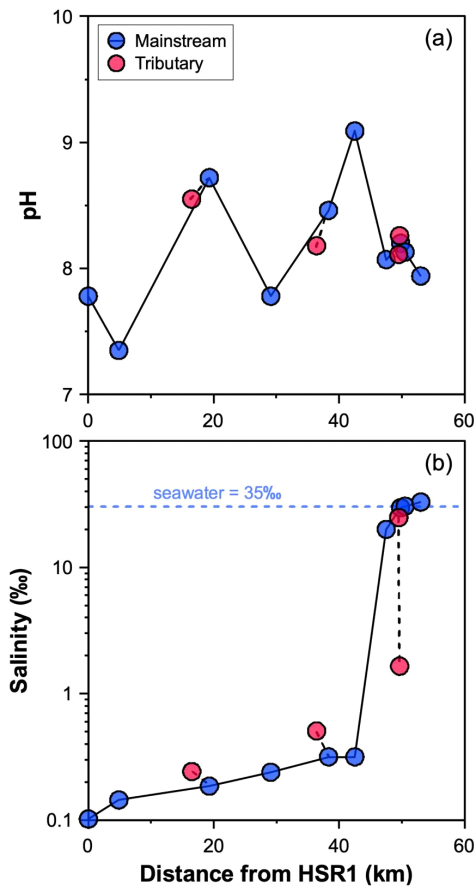
3. 결과 및 토의

3.1. 물리화학적 특성

채취한 시료의 수온은 0.1~9.7°C (5.46 ± 2.65°C, 1σ, n = 14)이고, pH는 7.35~9.09 (8.19 ± 0.432, 1σ, n = 14)로 약알칼리성이다(그림 2a). 염분은 0.10~32.9‰ (10.1 ± 13.8, 1σ, n = 14)로 최상류에서 하류로 갈수록 최대 32배 증가하였다. 즉, 상류 6개 시료(0~47.5 km; 최상류 기준)의 염분은 평균 0.217‰ (0.217 ± 0.089‰, 1σ), 47.5 km 이후 하류 4개 시료의 염분은 평균 28.3‰ (28.3 ± 5.69‰, 1σ)로 최상류 47.5 km부터 심각한 해수 침투의 영향이 있음을 지시한다(그림 2b).

Table 2. Physicochemical characteristics of river water samples collected at the Hyeongsan River basin.

Sample	Distance from HSR1 (km)	Temp. (°C)	pH	Salinity (‰)	Cations and Anions (mg/L)								CBE (%)
					Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	
<i>Mainstream</i>													
HSR1	0	0.1	7.78	0.101	7.77	1.20	2.60	12.4	5.68	5.88	3.68	43.6	6
HSR2	4.86	4.1	7.35	0.144	12.0	2.95	4.13	17.8	14.9	15.8	8.13	45.7	6
HSR3	19.3	4.7	8.72	0.185	17.3	4.22	7.61	28.1	23.7	34.3	3.74	72.7	5
HSR4	29.1	6.5	7.78	0.238	41.6	8.53	7.19	26.4	43.6	35.3	13.0	81.3	5
HSR5	38.3	6.0	8.46	0.315	51.0	14.1	11.1	37.7	60.8	87.6	10.7	79.5	3
HSR6	42.5	5.3	9.09	0.315	55.7	13.7	11.1	37.4	63.3	84.7	12.4	76.3	5
HSR7	47.5	7.1	8.07	20.0	7021	315	777	254	11840	1801	4.90	121	2
HSR8	49.8	7.8	8.20	29.7	9595	470	1113	335	16075	2577	1.77	138	3
HSR9	50.5	5.9	8.13	30.5	7803	460	1095	338	12964	2199	48.4	129	5
HSR10	53.0	9.7	7.94	32.9	10447	490	1192	361	17523	2767	60.5	115	2
<i>Tributary</i>													
Dae (HSR2-1)	16.5	1.7	8.55	0.241	26.5	4.78	9.86	38.5	35.8	62.5	4.52	77.4	5
Chilpyeong (HSR4-1)	36.4	2.5	8.18	0.506	35.5	7.77	17.2	123	58.1	257	33.9	101	1
Chilseong (HSR8-1)	49.5	8.2	8.11	24.8	7946	342	895	301	15938	1978	48.7	132	-5
Gumu (HSR8-2)	49.6	6.9	8.26	1.65	331	47.0	28.0	210	623	262	0.402	435	-3

**Fig. 2.** Plots of (a) pH and (b) salinity versus the distance from the uppermost HSR1. Seawater is from Millero *et al.* (2008).

3.2. 주 원소 특성

시료의 주 원소 분석에 대한 신뢰성 평가 기준인 전하균형 오류(Charge Balance Error; CBE)는 평균 $3 \pm 3\%$ (1σ , $n = 14$)로 분석 결과의 신뢰성이 좋음을 지시한다(표 2). 물 농도 기준, 전체 시료에 대한 양이온의 상대적 존재비는 Na^+ (85.4%) > Mg^{2+} (9.6%) > K^+ (2.5%) > Ca^{2+} (2.4%)의 순서로 감소하고, 음이온의 존재비는 Cl^- (93.1%) > SO_4^{2-} (5.6%) > HCO_3^- (1.2%) > NO_3^- (0.2%)의 순서로 감소하였다. 그러나 상류 6개 시료에 대한 양이온의 존재비는 Na^+ (53.8%) > Ca^{2+} (26.6%) > Mg^{2+} (12.0%) > K^+ (7.6%), 음이온의 존재비는 HCO_3^- (40.6%) > Cl^- (37.2%) > SO_4^{2-} (17.0%) > NO_3^- (5.2%) 순서로 감소하였다(표 2). 이는 상류 6개 시료에 주요 영향인자가 기반암의 화학적 풍화임을 지시한다.

총 용존 양이온($\text{TZ}^+ = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)은 본류(HSR1~10)에서 1.20~583 meq/L의 범위를 가지며, 지류인 대천(HSR2-1)에서 4.01 meq/L, 칠평천(HSR4-1)에서 9.32 meq/L, 칠성천(HSR8-1)에서 443 meq/L, 구무천(HSR8-2)에서 28.4 meq/L의 값을 가졌다. 상류 6개 시료(HSR1~HSR6)의 평균 TZ^+ 값은 3.46 meq/L, 하류 4개 시료(HSR7~HSR10)의 평균 TZ^+ 값은 492 meq/L으로 해수 침투에 의해 TZ^+ 값이 급격히 증가되었음을 확인할 수 있다. 이는 국내 주요 강의 평균값($\text{TZ}^+ = 2.15$ meq/L, $n = 192$; Shin *et al.*, 2023)과 세계 주요 강의 평균값($\text{TZ}^+ = 0.762$ meq/L, $n = 105$; Meybeck, 1988)보다 해수의 영향을 받지 않은 상류 6개

시료에서 최대 7배, 지류 시료에서 최대 37배까지 높은 값을 보여 준다.

시료 내 해수 침투의 영향은 TZ⁺와 Cl⁻의 상관관계를 통해 확인할 수 있으며(Lee and Moon, 2008), Cl⁻의 농도가 20 meq/L 이상인 하류 4개 및 지류인 칠성천 시료는 TZ⁺/Cl⁻ = 1 근처에 도시되는 반면 Cl⁻ 농도가 20 meq/L 이하인 상류 6개 및 지류인 대천, 칠평천, 구무천 시료는 TZ⁺/Cl⁻ > 1의 영역에 도시되어 화학적 풍화의 영향을 받는 것을 확인할 수 있다(그림 3). 강우에 대하여 보정된 Ca, Mg, HCO₃⁻의 상관관계를 통해 형산강 하천수의 수질 화학은 상류 6개 시료와 대천, 칠평천, 구무천 시료는 규산염암의 풍화에 의한 영향이 우세하며, 해수침투의 영향을 받은 하류 4개 시료 및 칠성천 시료는 해수의 대표값에 가까이 도시되었다(그림 4).

3.3. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비 특성

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 지표환경에서 생지화학 반응 과정 중 분별이 일어나지 않아 강의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 서로 다른 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비를 갖는 기반암 풍화 및 해수 침투의 영향을 직접적으로 반영할 수 있다(Faure, 1986). 전체 시료의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.707920~0.709310 (0.708725 ± 0.000470, 1σ, n = 14)이며, 상류 6개 시료(HSR1~HSR6)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.707920~0.708728 (0.708397 ± 0.000304, 1σ, n = 6), 하류 4개 시료(HSR7~HSR10)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.709154~0.709175 (0.709164 ± 0.000010, 1σ, n = 4), 지류인 대천(HSR2-1)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.708080, 칠평천(HSR4-1)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.709310, 칠성천(HSR8-1)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.709175, 구무천(HSR8-2)의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.708545이었다(표 3). 3.2절에서 원소간 상관관계에서 규산염암 풍화 영역 근처

에 도시된 상류 6개 시료와 지류 대천, 칠평천, 칠성천의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 연구 지역 내 경상분지 현무암(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.70722~0.71145; Kwon *et al.*, 2013)의 범위 내에서 일치하는 값을 가진다. 반면 원소간 상관관계에서 평균해수영역 근처에 도시된 하류 4개 시료 및 지류 칠성천 시료의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.709166으로 해수(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.70918; Faure and Mensing, 2005)와 동일한 조성을 가진다. 따라서 형산강의 Sr 동위원소 조성은 현무암의 화학적 풍화와 해수침투에 의해 주로 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

형산강 유역에서 하류 4개 시료에 대한 해수 침투의 비율을 정량적으로 평가하기 위해 다음 질량보전식을 사용하였다(Albarède, 1996):

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mix}} = f_{\text{riv}} \times (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{riv}} + f_{\text{sw}} \times (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{riv}} \quad (33)$$

$$f_{\text{riv}} + f_{\text{sw}} = 1 \quad (34)$$

여기서 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{mix}는 시료의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비, (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_{riv},

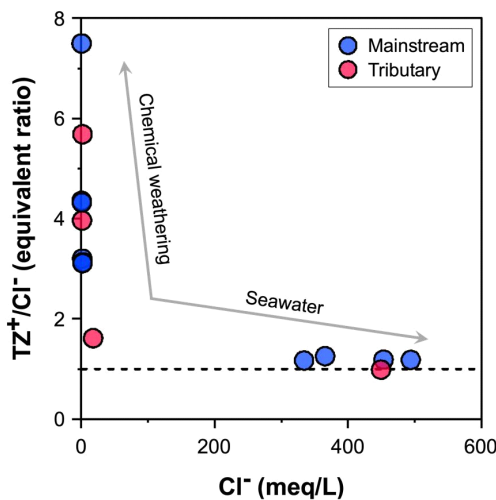


Fig. 3. Plot of TZ⁺/Cl⁻ (equivalent ratio) versus Cl⁻ (equivalent concentration).

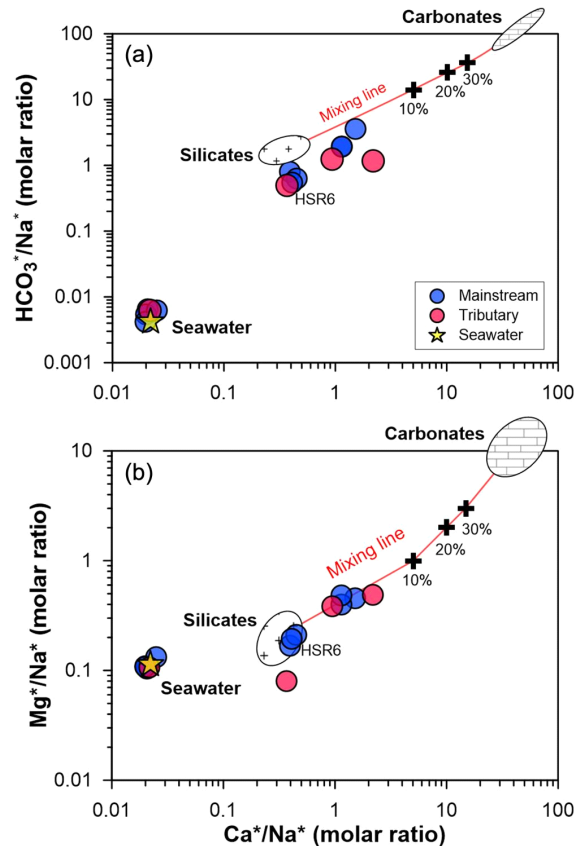


Fig. 4. Plots of (a) HCO₃^{*} versus Na^{*} versus Ca^{*}/Na^{*} and (b) Mg^{*}/Na^{*} versus Ca^{*}/Na^{*} (molar ratio). Red line represents a mixing line of silicate and carbonate. Seawater, silicate and carbonate end-members are from Gaillardet *et al.* (1999), and Faure and Mensing (2005).

Table 3. Sr concentrations and isotopic ratios of water samples collected from the Hyeongsan River basin.

Sample	Sr		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE ¹
	(mg/L)			
<i>Mainstream</i>				
HSR1	0.0497		0.707920	0.000023
HSR2	0.0712		0.708577	0.000023
HSR3	0.107		0.708201	0.000031
HSR4	0.0842		0.708728	0.000019
HSR5	0.125		0.708333	0.000024
HSR6	0.121		0.708622	0.000023
HSR7	2.42		0.709156	0.000023
HSR8	3.45		0.709154	0.000022
HSR9	3.36		0.709175	0.000019
HSR10	3.76		0.709169	0.000024
<i>Tributary</i>				
Dae (HSR2-1)	0.158		0.708080	0.000024
Chilpyeong (HSR4-1)	0.199		0.709310	0.000020
Chilseong (HSR8-1)	2.78		0.709175	0.000018
Gumu (HSR8-2)	0.611		0.708545	0.000025

¹Internal standard error (n=20)

($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)_{riv}는 각각 HSR6 시료와 해수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 나타낸다. \int_{riv} 와 \int_{sw} 는 각각 하천과 해수로 인한 영향의 비율이다.

계산 결과, 하류 시료는 95~99%의 해수의 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 또한 강우에 대하여 보정된 Na와 Cl을 사용하여 혼합계산식을 적용한 결과, 하류 시료는 단순 혼합선 근처에 도시되어 해수의 영향이 64~96%인 것으로 확인되었다(그림 5a). 이러한 해수혼합 비율의 차이는 인위적 영향에 의해 유입된 Na와 Cl로 인해 발생하는 것으로 판단된다. 이에 정확한 해수혼합 비율을 판단하기 위해서는 Sr 동위원소를 사용한 방법이 적합할 것으로 생각된다.

해수와 유사한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값을 보이지만 해수보다 강우에 대해 보정된 Ca와 Sr의 비가 낮은 하류 시료는 단순 혼합선 근처에서 도시되는데 이는 일반적인 해수 유입에 의한 결과로 판단된다. 이에 반해 Ca/Sr 비가 높은 상류 시료는 단순 혼합선에서 벗어난 영역에 도시되는데 이는 연구지역 기반암의 풍화에 의한 영향으로 판단된다(그림 5b).

3.4. 화학적 풍화율 및 이산화탄소 소비량

해수의 영향을 받는 본류의 하류 4개 시료 및 지류인 칠성천 시료(HSR7~HSR10, HSR8-1)를 제외하고 형산강 유역의 화학적 조성에 영향을 미칠 수 있는 요인(대기 유입, 인위적 유입, 화학적 풍화)의 기여도를 평가하였다(그림 6a). 그 결과, 상류 6개 시료(HSR1~HSR6)의 화학적 조성은 최

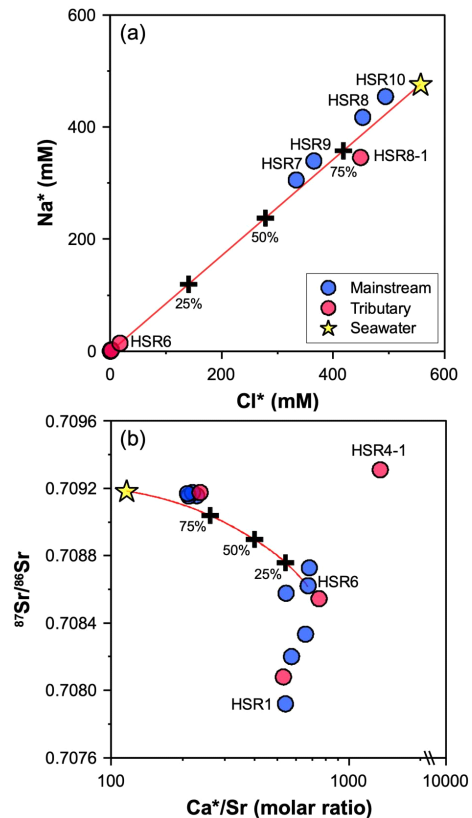


Fig. 5. Plots of (a) Na versus Cl and (b) Sr isotopic ratios versus Ca*/Sr (mass ratio). Red line represents a mixing line of river water and seawater. Seawater is from Faure and Mensing (2005).

상류 시료(HSR1)에서 대기의 영향이 20%, 농업활동으로 인한 인위적 영향이 1%, 화학적 풍화에 의한 영향이 79%로 나타났다. 반면 최상류로부터 거리가 증가할수록 대기 유입이 4%로 감소하고 인위적 영향이 14%로 증가하며, 화학적 풍화에 의한 영향이 83%까지 증가하였다. 지류인 대천 시료(HSR2-1)의 경우 대기 유입, 인위적 유입, 화학적 풍화에 의한 영향이 각각 6%, 13%, 81%로 나타났으며, 칠평천 시료(HSR4-1)에서는 각각 3%, 19%, 78%, 구무천 시료(HSR8-2)는 각각 1%, 11%, 88%로 나타났다. 이러한 결과는 형산강의 지구화학 조성이 주로 기반암 풍화의 영향을 받는다는 것을 지지하며, 2.5절에서 설명한 것처럼 이러한 각 화학적 풍화 경로의 기여도를 구분한 결과, CACW는 1~75%, CASW는 4~85%, SACW는 5~16%, SASW는 8~26%의 범위로 나타났다(그림 6b). 최상류로부터 거리가 멀어질수록 인위적 영향이 증가하는 것은 유역 내 다양한 잠재적 오염원의 영향과 인위적 유입의 기여도가 높은 지류의 영향을 받는 것으로 판단된다.

형산강 유역에서 해수의 영향이 없는 47.5 km지점 이전의 마지막 시료인 HSR6의 총 화학적 풍화율(W_{chem}), 규산염 풍화율(W_{sil}), 탄산염 풍화율(W_{carb})은 각각 6.8 t/km²/yr, 4.4 t/km²/yr, 2.4 t/km²/yr로 나타났다(그림 7a). 이는 보고된 국내 주요 4대강의 겨울철 평균값($W_{sil} = 17.2$ t/km²/yr, $W_{carb} = 9.96$ t/km²/yr; Shin *et al.*, 2011)에 비해 최대 4배

낮은 값이 나타났다. 이는 풍화율이 가장 높은 금강에 비해 최대 10배 낮았으며, 풍화율이 가장 낮은 영산강과는 유사한 값을 나타냈다. 수식 28-32에 기술된 것처럼 풍화율은 농도와 지표유출($R = Q/A$)에 비례하기 때문에 형산강의 상대적으로 낮은 풍화율은 낮은 농도와 낮은 지표유출에 의한 것으로 판단된다.

계산된 화학적 풍화율에 대한 대기 중 이산화탄소 소비량을 계산한 결과(Eqs. 31-32), $W_{sil_CO_2}$ 및 $W_{carb_CO_2}$ 는 각각 203×10^3 mol/km²/yr과 37×10^3 mol/km²/yr로 계산되었다(그림 7b). 이는 보고된 국내 4대강의 겨울철 평균값($W_{sil_CO_2} = 790 \times 10^3$ mol/km²/yr, $W_{carb_CO_2} = 282 \times 10^3$ mol/km²/yr; Shin *et al.*, 2011)에 비해 최대 8배 낮은 값을 나타냈다. 이는 CO₂ 소비량이 가장 높은 금강에 비해 최대 14배 낮았으며, CO₂ 소비량이 가장 낮은 영산강과 유사한 값이 나타나 CO₂ 소비량은 화학적 풍화율에 의해 영향을 받고 있음을 확인하였다.

3.5. 미량원소 특성

시료 내 미량원소 농도는 원소마다 큰 차이를 보였으며, 각 원소별 평균 농도는 다음과 같다(표 4): Cr = 0.417 ± 1.10 µg/L (1σ, n = 14), Co = 0.163 ± 0.335 µg/L (1σ, n = 14), Ni = 3.61 ± 7.86 µg/L (1σ, n = 14), Cu = 0.990 ± 1.54 µg/L (1σ, n = 14), Zn = 7.90 ± 9.21 µg/L (1σ, n =

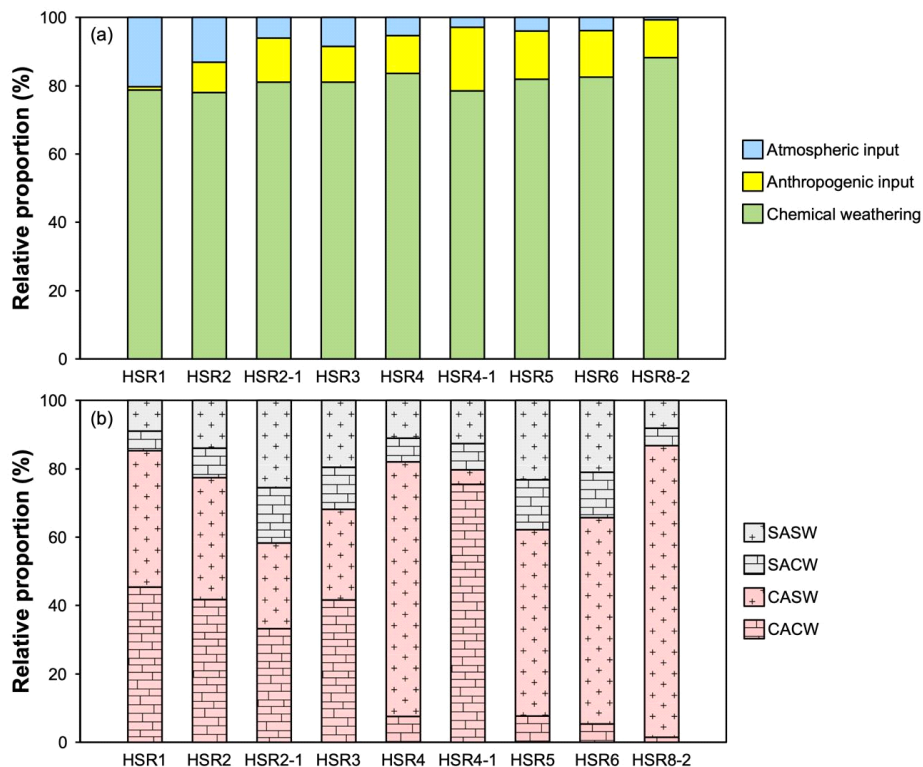
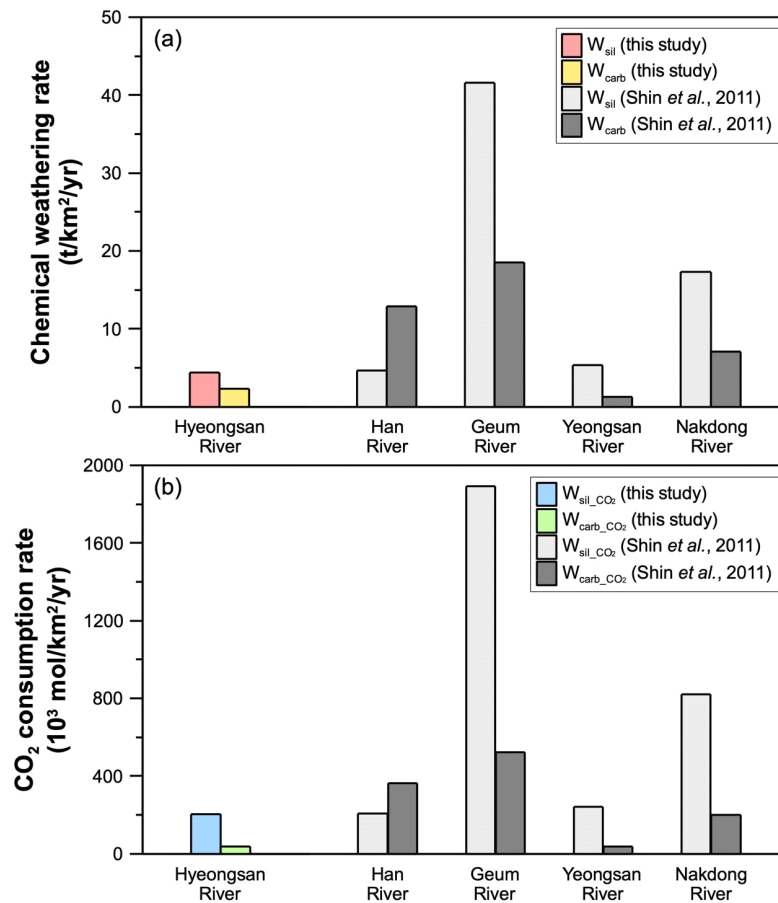


Fig. 6. Plots of relative proportion of (a) each source and (b) chemical weathering pathways.

Table 4. Heavy metal concentrations of water samples collected at the Hyeongsan River basin.

Sample	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	(ng/L)	(ng/L)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	($\mu\text{g/L}$)	(ng/L)	(ng/L)
<i>Mainstream</i>								
HSR1	60.7	4.05	0.106	0.279	0.840	0.352	1.36	9.47
HSR2	72.6	8.27	0.0632	0.262	0.860	0.209	7.24	36.8
HSR3	60.6	35.9	0.154	0.447	0.696	0.302	2.61	14.0
HSR4	69.8	63.6	0.280	0.437	5.64	0.430	3.95	48.8
HSR5	83.6	194	1.79	0.918	4.81	0.267	20.8	70.2
HSR6	115	85.3	1.69	1.02	3.65	0.447	32.5	86.3
HSR7	167	72.5	2.70	0.781	7.08	0.882	64.2	42.5
HSR8	178	81.7	2.47	0.499	5.17	1.13	43.5	36.5
HSR9	185	102	2.86	0.592	6.80	1.11	61.2	41.3
HSR10	190	42.3	1.17	0.625	4.45	1.37	34.2	78.6
<i>Tributary</i>								
Dae (HSR2-1)	65.4	33.8	0.143	0.581	0.640	0.495	2.83	18.8
Chilpyeong (HSR4-1)	4226	35.9	2.65	6.29	29.8	0.516	124	490
Chilseong (HSR8-1)	156	223	3.86	0.864	14.3	0.810	79.0	26.6
Gumu (HSR8-2)	204	1306	30.55	0.266	25.9	1.64	13.0	58.2

**Fig. 7.** Comparison of (a) chemical weathering rates and (b) CO₂ consumption rates between this study and previous study (Shin *et al.*, 2011).

14), As = $0.711 \pm 0.452 \mu\text{g/L}$ (1σ , n = 14), Cd = $0.0350 \pm 0.0363 \mu\text{g/L}$ (1σ , n = 14), Pb = $0.0756 \pm 0.122 \mu\text{g/L}$ (1σ , n = 14).

본류 시료 중 상류 6개 시료(HSR1~HSR6)에 대한 농도 기준 미량원소의 상대적 존재비는 Zn (60.8%) > Ni (15.0%) > Cu (12.4%) > As (7.4%) > Cr (1.7%) > Co (1.4%) > Pb (1.0%) > Cd (0.3%)의 순으로 감소하였고, 하류 4개 시료(HSR7~HSR10)는 Zn (57.2%) > Ni (22.4%) > As (10.9%) > Cu (6.1%) > Cr (1.8%) > Co (0.7%) > Cd (0.5%) ≈ Pb (0.5%)의 순으로 감소하였다. 지류인 대천 시료(HSR2-1)는 Zn (32.3%) > Cu (29.4%) > As (25.0%) > Ni (7.2%) > Cr (3.3%) > Co (1.7%) > Pb (0.9%) > Cd (0.1%)의 순으로 감소하였고, 본류의 상류 6개 시료에 비해 As와 Cu의 농도는 유사한 반면, 그 외 중금속의 농도는 2~5배 낮았다. 칠평천 시료(HSR4-1)는 Zn (67.5%) > Cu (14.3%) > Cr (9.6%) > Ni (6.0%) > As (1.2%) > Pb (1.1%) > Cd (0.3%) > Co (0.1%)의 순으로 감소하였고, 본류의 상류 6개 시료에 비해 Co의 농도는 낮은 반면, 그 외 중금속은

1~55배 높았다. 칠성천 시료(HSR8-1)는 Zn (70.3%) > Ni (19.0%) > Cu (4.3%) > As (4.0%) > Co (1.1%) > Cr (0.8%) > Cd (0.4%) > Pb (0.1%)의 순으로 감소하였고, 본류의 상류 6개 시료에 비해 Pb의 농도는 낮은 반면, 그 외 중금속의 농도는 1~7배 높았다. 구무천 시료(HSR8-2)의 중금속 농도는 Ni (50.9%) > Zn (43.2%) > As (2.7%) > Co (2.2%) > Cu (0.4%) > Cr (0.3%) > Pb (0.1%) > Cd (0.0%)의 순으로 감소하였고, 본류의 상류 6개 시료에 비해 Cu의 농도는 낮은 반면, 그 외 중금속은 1~45배 높았다.

3.5.1. 염분에 따른 미량원소 농도 변화

대기와 인위적 영향이 보정된 주 원소 농도와 염분은 모든 원소에 대해 양의 상관관계를 보였고(표 2), 이는 화학적 풍화 및 해수 침투가 형산강의 지구화학 특성에 주요 영향인자임을 지시하고 있다. 마찬가지로 미량원소 농도와 염분은 모든 원소에 대해 전반적으로 양의 상관관계를 보였다(그림 8). 그러나, 지류인 칠평천 시료(HSR4-1)의 5개 원소(Cr, Cu, Zn, Cd, Pb)와 칠성천 시료(HSR8-1)의 2개

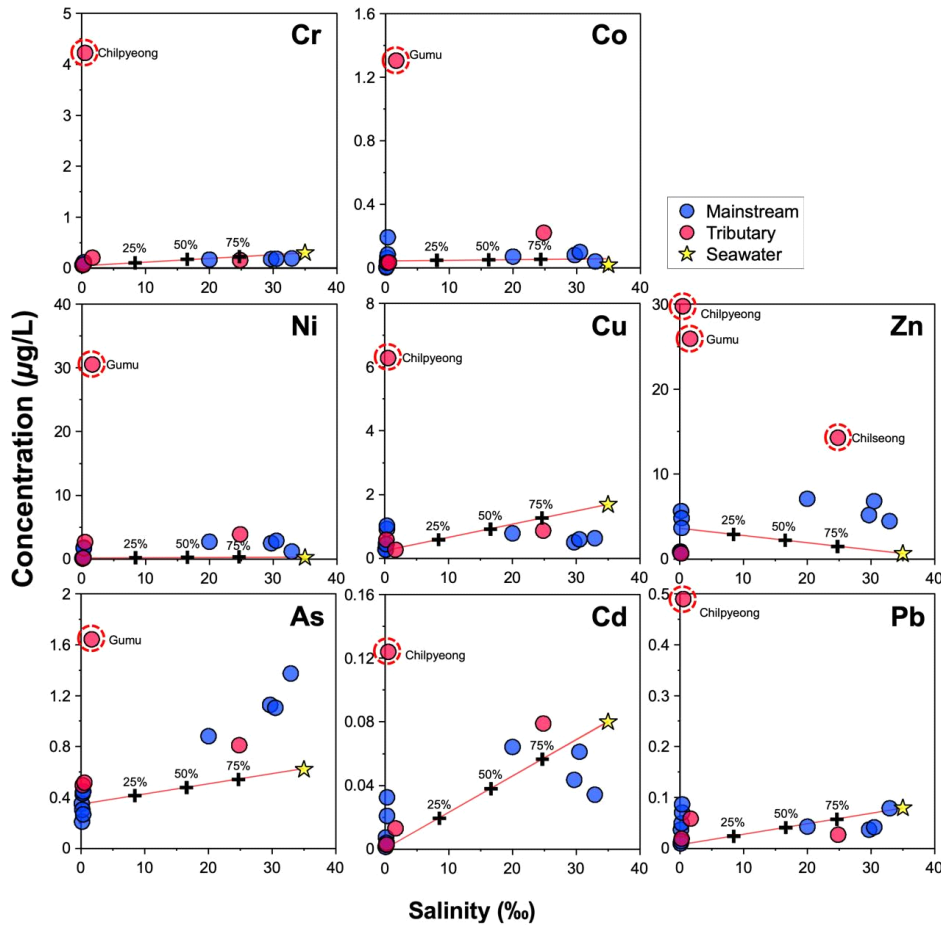


Fig. 8. Plots of heavy metal concentrations versus salinity. Red line represents a mixing line of river water and seawater. Average seawater is from Gaillardet *et al.* (2005), and Martin and Whitfield (1983).

원소(Zn, Cd), 구무천 시료(HSR8-2)의 4개 원소(Co, Ni, Zn, As)는 강과 해수의 혼합선에서 크게 벗어나는 영역에 도시되었다. 이는 해수 침투에 의한 희석 효과보다는 인위적 오염에 의한 영향으로 판단된다. 기존 연구에 따르면 칠평천, 칠성천, 구무천의 표층 퇴적물은 대부분의 미량원소에 대해 하천 및 해양 퇴적물의 배경농도보다 높은 농도를 갖으며, 특히 칠평천과 구무천은 Cr 및 Cd에 대해 저서생물에 대한 위해성이 큼이 보고되었다(Seo *et al.*, 2023). 그러나 두 지류인 칠평천과 구무천에서 Cr과 Cd의 농도가 낮은 것은 하천 퇴적물에 의한 흡착 및 침전에 의한 영향으로 판단된다(Salmons *et al.*, 1987). 해당 지류들의 인위적 오염원은 칠평천의 경우 상류에 위치한 화학제품, 폐기물 업체 및 비료제조업체가 집적된 공업단지로부터 배출되는 폐수의 영향이며, 칠성천 및 구무천은 제철소 등 1차 금속 제조업이 발달한 포항철강산업단지로부터 배출되는 산업 폐수에 의한 영향으로 판단된다.

4. 결론

이번 연구에서는 형산강 유역에서 채취한 하천수 내 주 원소, 미량원소 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 분석을 통해 수리지화학적 특성 및 영향인자에 대한 기여도를 조사하였다. 형산강 시료 내 주 원소는 상류 6개 시료에서는 주로 규산염암의 풍화에 영향을 받는 반면, 하류 4개 시료에서는 영일만으로부터의 해수 유입에 의해 90% 이상의 영향을 받고 있음을 확인하였다. 주 원소를 이용한 Forward 모델 결과, 상류 6개 및 지류인 대천, 칠평천, 구무천 시료는 강우에 의한 영향이 7%, 인위적 오염에 의한 영향이 13%, 화학적 풍화에 의한 영향이 80%인 반면, 하류 4개 및 칠성천 시료에서의 해수의 영향이 90% 이상으로 나타났다. 총 화학적 풍화율은 형산강의 낮은 지표유출량으로 인해 국내 4대강에 비해 최대 4배 낮은 풍화율을 보였다. 이에 따른 CO_2 소비량 또한 국내 4대강보다 최대 4배 낮은 값을 보였다. 인위적 영향은 상류로부터 멀어질수록 최대 14배까지 증가하였으며, 지류에서는 최대 20배까지 증가하였다. 미량원소 또한 지류에서 본류 상류 6개 시료에 비해 최대 55배 높은 농도가 확인되어 인위적 오염원으로 인한 영향을 반영하였다. 이번 연구를 통해 지속적인 산업활동의 증가와 해수면 상승으로 인한 해수 침투의 증가는 형산강의 지구화학 특성에 큰 영향을 줄 수 있으며, 이에 대한 지속적인 모니터링의 필요성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2022년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터(2022R1A6C103A690)

및 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. 2019R1A2C2085973 & RS-2024-00335020)으로 수행된 연구임. 이 논문을 심사해준 익명의 두 심사위원과 편집위원께 감사를 드린다.

REFERENCES

- Albarède, F., 1996, Introduction to geochemical modeling. Cambridge Universe Press, 563.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Leo, A.D. and Maci, A., 2006, Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*, 99, 227-235.
- Capo, R.C., Stewart, B.W. and Chadwick, O.A., 1998, Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82, 197-225.
- Chetelat, B., Liu, C.Q., Zhao, Z.Q., Wang, Q.L., Li, S.L., Li, J. and Wang, B.L., 2008, Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 4254-4277.
- Cho, K.W. and Maeng, J.H., 2007, Some thoughts on direction to cope with the sea level. rise in Korea. *Journal of the Korean Society for Marine Environmental Engineering*, 10, 227-234 (in Korean with English abstract).
- Choi, H.B., Ryu, J.S., Shin, W.J. and Vigier, N., 2019, The impact of anthropogenic inputs on lithium content in river and tap water. *Nature Communications*, 10, 5371.
- Choi, H.O., Choi, S.H., Lee, D.C. and Kang, H.C., 2013, Geochemical evolution of basaltic volcanism within the tertiary basins of southeastern Korea and the opening of the East Sea (Sea of Japan). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 249, 109-122.
- Dar, T., Rai, N., Kumar, S. and Bhat, M.A., 2023, Geochemistry of dissolved loads and chemical weathering in the Upper Jhelum River Basin (UJRB) of western Himalayas: Isotopic and chemical constraints. *Applied Geochemistry*, 155, 105724.
- Environmental Geographic Information Service, 2023, <https://egis.me.go.kr/> (May 29, 2023).
- Faure, G., 1987, Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons, New York, USA, 589.
- Faure, G. and Mensing, T.M., 2005, Principles and applications. John Wiley and Sons, New York, USA, 546.
- Feth, J.H., 1981, Chloride in natural continental water—a review. *Water Supply Paper*, 2176.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvatm, P. and Allègre, C.J., 1999, Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159, 3-30.
- Gaillardet, J., Viers, J. and Dupré, B., 2005, Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry*, 5, 225-272.
- Galy, A. and France-Lanord, C., 1999, Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 159, 31-60.
- Goodfellow, W.L., Ausley, L.W., Burton, D.T., Denton, D.L.,

- Dorn, P.B., Grothe, D.R., Heber, M.A., Norberg-King, T.J. and Rodgers Jr, J.H., 2000, Major ion toxicity in effluents: A review with permitting recommendations. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19, 175-182.
- Hwang, S.K., Kim, S.W., Kim, S.K., Ahn, U.S., Jo, I.H., Lee, S.J. and Kim, J.J., 2019, Chronostratigraphic implication of the Yucheon Group in Gyeongsang basin, Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 55, 633-647 (in Korean with English abstract).
- Hyun, S.M., Lee, C.H., Lee, T.H. and Choi, J.W., 2007, Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface sediments of Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1059-1068.
- Ji, T.T., Jiang, X.W., Han, G., Li, X., Wan, L., Wang, Z.Z., Guo, H. and Jin, Z., 2024, Contrasting behavior of K isotopes in modern and fossil groundwater: Implications for K cycle and subsurface weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 626, 118526.
- Jun, S.C., 2014, Hydrogeological characteristics and mechanisms of dynamic variations in the saltwater-freshwater transition zone in a coastal aquifer, East Sea. Ph.D. thesis, Seoul National University, Seoul, 120 p.
- Kim, J.H., Ryu, J.S., Lee, J.Y., Jeong, S., Ra, K.T., Kim, T.J. and Lee, J.H., 2021, Hydrogeochemical characteristics of the Suyeong River, South Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 57, 797-807 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.P. and An, K.G., 2010, Characteristics of Water Quality in Hyeongsan River Watershed. *Korean Journal of Ecology and Environment*, 43, 150-160 (in Korean with English abstract).
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2024, <https://data.kigam.re.kr/> (May 29, 2024).
- Krabbenhöft, A., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Liebetrau, V., Böhm, F. and Vollstaedt, H., 2009, Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $\delta^{88/86}\text{Sr}$) by thermal ionization mass spectrometry applying an $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ double spike. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1267-1271.
- Kwon, S.K., Choi, S.H. and Lee, D.C., 2013, Sr-Nd-Hf-Pb isotope geochemistry of basaltic rocks from the Cretaceous Gyeongsang Basin, South Korea: Implications for basin formation. *Journal of Asian Earth Sciences*, 73, 504-519.
- Lee, B.J. and Moon, S.H., 2008, Integrated approach for evaluating the characteristics of seawater intrusion using factor analysis and time series analysis: Seocheon-Gunsan area. *Journal of the Geological Society of Korea*, 44, 219-232 (in Korean with English abstract).
- Lee, M.K., Bae, W.K., Um, I.K. and Jung, H.S., 2004, Characteristics of heavy metal distribution in sediments of Youngil Bay, Korea. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 26, 543-551 (in Korean with English abstract).
- Lee, M.K., Lim, D.I., Um, I.K., Shin, E.B. and Jung, H.S., 2003, Seasonal variation and spatial distribution of water qualities in Youngil Bay, southeast coast of Korea. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 25, 898-908 (in Korean with English abstract).
- Martin, J.M. and Whitfield, M., 1983, The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean. *Trace Metals in Sea Water*, 265-296.
- Meybeck, M., 1988, Global chemical weathering from surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287, 401-428.
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G. and McDougall, T.J., 2008, The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale. *Deep Sea Research Part 1: Oceanographic Research Papers*, 55, 50-72.
- Min, K.D., Yun, H.S., Moon, H.S., Lee, H.K. and Kim, I.S., 1992, Paleomagnetism, stratigraphy and geologic structure of the Tertiary Pohang and Janggi Basins; Geologic structure in the areas of Heunghae and Hyungsan River by gravity prospecting methods. *Economic and Environmental Geology*, 25, 351-358 (in Korean with English abstract).
- Ministry of Environment, 2020, <https://stat.me.go.kr/portal/main/indexPage.do> (July 28, 2023).
- Ministry of Land, Infrastructure and Transport, 2013, Basic Plan for the Hyeongsan River River (Revised) (in Korean).
- National Institute of Environmental Research, 2022, <http://211.114.21.27/web/> (February 21, 2022).
- Nier, A.O., 1938, The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury. *Physical Review Journals Archive*, 54, 275.
- Pal, S., Adhikari, K., Ghosh, S. and Mukherjee, S.N., 2001, Characterization of subsurface water near an industrial wastewater disposal site. *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, 4, 437-441.
- Quade, J., English, N. and DeCelles, P.G., 2003, Silicate versus carbonate weathering in the Himalaya: a comparison of the Arun and Seti River watersheds. *Chemical Geology*, 202, 275-296.
- Salomons, W., Rooji, N.M., Kerdijk, H. and Briol, J., 1987, Sediments as a source for contaminants?. *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- Seo, M., Kim, J., Lee, J., Choi, Y.J. and Ryu, J.S., 2023, Assessment of heavy metal contamination and ecological risk in riverine sediments collected at the Hyeongsan River basin, South Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 59, 463-472 (in Korean with English abstract).
- Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J. and Edmunds, W.M., 2009, Sr isotopes in natural waters: Applications to source characterisation and water-rock interaction in contrasting landscapes. *Applied Geochemistry*, 24, 574-586.
- Shin, W.J., Jung, Y.Y., Choi, M., Choi, S.H., Choi, H.B., Lee, K.S., Bong, Y.S., Song, H. and Koh, D.C., 2023, National-scale investigation of dual nitrate isotopes and chloride ion in South Korea: Nitrate source apportionment for stream water. *Environmental Research*, 228, 115837.
- Shin, W.J., Ryu, J.S., Park, Y. and Lee, K.S., 2011, Chemical weathering and associated CO₂ consumption in six major river basins, South Korea. *Geomorphology*, 129, 334-341.
- Song, Y.H. and Choi, M.S., 2017, Assessment of heavy metal contamination in sediments along the coast of South Korea using Cs-normalized background concentrations. *Marine Pollution Bulletin*, 117, 532-537.
- Spence, J. and Telmer, K., 2005, The role of sulfur in chemical

- weathering and atmospheric CO₂ fluxes: evidence from major ions, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, and $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ in rivers of the Canadian Cordillera. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5441-5458.
- Stewart, B.W., Capo, R.C. and Chadwick, O.A., 1998, Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma*, 82, 173-195.
- Sun, H., Han, J., Li, D., Zhang, S. and Lu, X., 2010, Chemical weathering inferred from riverine water chemistry in the lower Xijiang basin, South China. *Science of The Total Environment*, 408, 4749-4760.
- Ward, A.D. and Elliot, W.J., 1995, "Environmental Hydrology, In: Ward, S.D., Elliot, W.J. (Eds.)", CRC Press, Boca Raton 1.
- Wetzel, R.G. and Likens, G.E., 1991, The Inorganic Carbon Complex: Alkalinity, Acidity, CO₂, pH, Total Inorganic Carbon, Hardness. *Limnological Analyses*, 107-128.
- Zhang, Y.B., Wan, B., Wu, F.Y., Zhai, M.G., Wang, T., Zhang, X.H., Li, Q.L., Peng, P. and Hou, Q.L., 2022, Late Cretaceous-early Paleogene magmatism in the Gyeongsang basin, southeast Korea and its implications for middle Paleogene climate change. *Journal of Asian Earth Sciences*, 237, 105346.
- Zieliński, M., Dopieralska, J., Belka, Z., Walczak, A., Siepak, M. and Jakubowicz, M., 2016, Sr isotope tracing of multiple water sources in a complex river system, Noteć River, central Poland. *Science of the Total Environment*, 548-549, 307-316.