화산가스의 채취 및 분석에 대한 기술보고

이승열 · 이상철 · 양경희 · 정훈영*

부산대학교 지질환경과학과

A Technical Note on Monitoring Methods for Volcanic Gases

Seungyeol Lee, Sangchul Lee, Kyounghee Yang, and Hoon Young Jeong

Department of Geological Sciences, Pusan National University, Busan, 609-735

요약: 화산가스의 측정법은 크게 원격 측정법과 직접 채취법이 있다. 원격 측정법에서 COSPEC는 SO₂를, Li-COR는 CO₂를, FT-IR는 다양한 화산가스를 측정한다. 하지만 주변 수계의 영향으로 백두산의 화산가스 농도가 낮아 원격 측정법에 의한 화산가스의 분석은 불가능하다. 대신 직접 채취법은 화산체에서 분출하는 화산가스를 직접 채취해 분석하는 방법으로 화산가스의 농도가 낮은 백두산에 적용할 수 있다. 직접 채취법은 포집방법에 따라서 진공병법과 관류병법이 있으며, 포집용액에 따라 Giggenbach method, NH₄OH method, acid condensate method로 나뉜다. 직접 채취법에 의해 얻은 시료는 전처리 과정을 거친 후 포집용액과 화산가스의 종류에 따라서 GC, IC, HPLC, 적정법, TOC-IC, ICP-MS 등을 이용해 분석한다. 최근 들어 백두산이 가까운 장래에 다시 분출할 것이라는 징후가 속속 보고되고 있다. 하지만, 현재 우리나라는 화산가스의 채취 및 분석법이 확립되지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 보고된 다양한 화산가스의 측정법을 검토하고, 이들 중 백두산 화산가스의 측정에 활용 가능한 기법을 상술했다.

핵심어: 화산가스, 백두산, 진공병법, 관류병법

Abstract: The monitoring methods for volcanic gases are divided into remote sensing and direct gas sampling approaches. In the remote sensing approach, COSPEC and Li-COR are used to measure SO₂ and CO₂, respectively, with FT-IR for detection of a range of volcanic gases. However, the remote sensing approach is not applicable to Mt. Baegdu, where the atmospheric contents of volcanic gases are very low as a result of the strong interaction of volcanic gases with the nearby surface water and groundwater. On the other hand, the direct gas sampling approach involves the collection of volcanic gases from volcanic vents or fumaroles and the subsequent laboratory analysis, thus making it possible to measure even very low levels of volcanic gases. The direct sampling approach can be subdivided into the evacuated bottle method and the flow-through bottle method. In applying both methods, sampling bottles typically contain reaction media to trap specific volcanic gases. For example, NaOH solution(Giggenbach bottle), NH₄OH solution, and acid condensates have been experimented for volcanic gas sampling. Once taken from vents and fumaroles, the samples of volcanic gases are pretreated and subsequently analyzed for volcanic gases using GC, IC, HPLC, titrimetry, TOC-IC, or ICP-MS. Recently, there has been the increasing number of evidences on the potential volcanic activity of Mt. Baegdu. However, little technical development has been made for the sampling and analysis of volcanic gases in Korea. In the present work, we reviewed various volcanic gas monitoring methods, and provided the detailed information on the monitoring methods applied to Mt. Baegdu.

Key words: Volcanic gases, Mt. Baegdu, Evacuated bottle method, Flow-through bottle method

*Corresponding author

Tel: 051-510-2249

E-mail: hjeong@pusan.ac.kr

서 언

화산가스란 마그마에 용존된 휘발성분이 화산에서 분출한 것을 말하며 일반적으로 산성 기체(HCl, HF, HBr 등), 비용존성 기체(He, Ne, N₂, Ar 등), 미량 금속원소(As, Se, Te, Tl, Pb, Bi, Hg, Cd, Zn, Sb 등), H, C, O, 및 S의 복합체의 혼합물로 구성된다(Sortino *et al.*, 2006). 화산가스 연구의 주목적은 마그마의 탈가스 과정과 화산가스의 조성변화를 관찰해 마그마의 거동과 특징을 파악하고 이를 통해 화산분화를 예측하는 데 있다. 또한 화산가스를 연구함으로써 화산분화가 생태계에 미치는 환경적 영향을 평가하고 화산분화에 따른 기후변화를 예측할 수 있다. 이밖에 화산가스는 화산 하부의 지열활동과 배태하고 있는 광상의 탐사에 주요한 지시자로 활용될 수 있다(Toutain *et al.*, 2003).

화산가스를 연구하기 위해 먼저 근원물질인 마그마에 대한 이해가 필요하다. 일반적으로 고온의 화산가스는 마그마에 유래한 기체성분들을 많이 함유하고 있으나, 저온의 화산가스는 열수시스템과 기상수에 의한 영향을 받아 본래 마그마에서 유래한 기체 조성이 변한다(Shinohara *et al.*, 2008). 따라서 화산가스의 조성은 마그마의 조성과 마그마가 상승하는 동안 주변 암석 및 유체와의 상호작용과 밀접하게 연관되어 있고, 화산가스에 대한 측정 자료는 마그마의 조성, 부피, 이동 등에 대한 정보를 제공한다(Giggenbach, 1996). 현재 선진국에서 다양한 지구물리탐사, 측지선 연구를 비롯한 화산가스 측정을 통해 화산분화를 예측하려는 다양한 시도가 있다. 화산가스의 경우 S/Cl와 H₂S/SO₂의 조성비율과 CO₂, H₂, SO₂ 등의 농도

관측을 통해 화산 밑에 위치한 마그마의 거동 및 시스템의 변화를 유추할 수 있다(Gerlach and Casadevall, 1986; Sparks, 2003). 최근 들어 백두산 분화에 대한 다양한 전조현상이 보고되고 있다. 2002년도 이후 백두산지역에 군발지진의 진앙이 한 곳에 집중되었고, 진원의 깊이 역시 지하 2-4 km 사이에 위치하고 있다(Yun and Lee, 2012). 또한 GPS 관측에 의해 지표면이 10 cm 이상 팽창되었음이 확인되었고, 화산가스의 방출로 삼림이 고사했고, 산사태와 암석굴열 등이 발생했다(Yun and Lee, 2012). 이는 백두산의 분화가 임박했음을 나타낸다. 따라서 백두산 분화시기 및 폭발 세기에 대한 정확한 예측을 위해 지구물리학적 탐사 및 지형학적 관측과 병행해 화산가스에 대한 연구가 필요하다.

화산은 우리생활과 밀접한 연관이 있다. 지난 20세기 동안 전 세계적으로 약 380여건의 화산활동이 보고되었고, 이런 화산활동의 70% 이상이 판의 경계에서 발생했다(Andres and Kasgnoc, 1998). 화산활동에 의해 방출된 화산가스는 심각한 기후변화를 초래해 인간생활과 생태계에 악영향을 끼칠 수 있다. 화산이 분출하는 동안 많은 양의 화산가스, 에어로졸, 화산재가 대기로 방출된다. 화산재는 대부분 2주 이내에 지표로 떨어지기 때문에 상대적으로 기후변화에 미치는 영향은 적다. 하지만 성층권까지 올라간 화산가스는 지구 기후에 심각한 영향을 끼친다. HCl과 HBr은 오존층을 파괴하며 SO₂은 태양광을 차단하고 산란작용을 일으켜서 대기를 냉각시킨다. 반면 CO₂는 온실가스로 지구 온난화를 가속시킨다(Halmer *et al.*, 2002).

화산가스의 측정법은 크게 원격 측정법(remote

Table 1. Overview of volcanic gas monitoring methods

Methods	Instruments	Transport methods	Detectable volcanic gases	Advantages	Disadvantages
Direct gas sampling	Evacuated bottle	on foot	acidic gases, non-condensable gases, metallic trace elements	detailed and accurate data and suitable for long-term monitoring	potential risk of sampling
	Flow-through bottle	on foot		fast sampling	rapid sample analysis required
Remote sensing	COSPEC	car, aircraft, boat	SO ₂	operating in overcast weather	interference with skylight and other chemical species
	LI-COR	aircraft	CO ₂ , H ₂ O	convenient	danger of flying through volcanic plume
	FT-IR	car	CO ₂ , CO, OCS, CH ₄ , SO ₂ , H ₂ O, HCl, HF, SiF ₄	quick analysis of several gases	expensive

sensing method)과 직접 채취법(direct gas sampling method)으로 나뉜다. Table 1은 다양한 화산가스 측정법과 각 측정법에 의해 분석 가능한 화산가스의 종류 및 장단점을 요약했다. 원격 측정법은 화산의 화구 또는 분화구에서 배출되는 화산가스를 인공위성, 항공기, 및 자동차에 설치된 분석기기를 이용해 원격지에서 측정하는 방법이다. 화산가스 중 SO_2 는 COSPEC(correlation spectrometer)을, CO_2 는 적외선 분광기의 하나인 Li-COR(Infrared carbon dioxide analyzer)을 사용해 측정한다. 최근에 FT-IR(Fourier transform infrared spectrometer)을 이용해 CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , HCl , HF , SO_2 , OCS , SiF_4 등의 다양한 종류의 화산가스를 동시에 측정할 수 있다.

COSPEC은 화산가스 중 SO_2 를 원격으로 측정하는 주된 방법이다. SO_2 는 매우 주요한 지화학적 지시자로 SO_2 농도의 급격한 상승은 화산가스가 마그마방에서 지표로 상승하는 동안 지하수 및 열수시스템과의 반응이 일어났다는 것을 의미하며, 이것은 마그마방이 천부로 상승했음을 나타낸다. 만약 지속적으로 높은 농도의 SO_2 가 배출된다면 가까운 시일 내에 화산분출이 일어날 가능성이 매우 높다(Smith *et al.*, 2009). COSPEC은 자외선 영역에서 흡광도를 측정해 SO_2 농도를 결정하는 방법으로 초기에 산업단지의 대기오염을 측정하기 위해 개발되었다. 현장에서는 차량이나 보트에 COSPEC을 탑재하고 화산플룸(volcanic plume)의 수직방향으로 반복적으로 횡단하면서 평균 SO_2 농도를 측정하고, 항공기를 이용해 광역적인 SO_2 농도를 측정할 수도 있다. 이 측정법은 사용법이 간단하지만 바람의 방향과 세기에 따라 측정치를 보정해 주어야 하고, 태양의 프라운호퍼선과 다른 화산가스들에 의한 간섭 및 다중 산란효과로 측정된 SO_2 농도에 심한 오차가 있을 수 있다(Lee *et al.*, 2005).

LI-COR은 화산가스 중 CO_2 농도를 원격으로 측정하는 방법이다. CO_2 는 낮은 용해도로 인해 마그마방에서 이차적인 반응 없이 쉽게 지표에 도달할 수 있다. 따라서 CO_2 농도의 갑작스런 증가는 SO_2 의 경우처럼 마그마방이 천부로 상승했음을 지시한다(Smith *et al.*, 2009). LI-COR은 비행기에 적외선 분광계를 탑재하고 작은 관을 통해 주변의 공기를 포집해 분석하는 방법으로 시간에 따른 CO_2 농도 변화를 측정할 수 있다. 이 방법은 COSPEC처럼 측정법이 간단하지만, 측정시 화산체의 중심부를 지나야 하기 때문에

불안정하고 활동적인 화산지역의 경우 매우 위험하다(Shinohara, 2005).

FT-IR을 이용하면 CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , HCl , HF , SO_2 , OCS , SiF_4 등의 다양한 화산가스를 동시에 측정할 수 있다(Richter *et al.*, 2002). 적외선 영역에서 분자의 진동운동으로 나타나는 라만 산란을 이용해 가스분자의 화학성분을 분석한다. 현장에서 화산가스를 측정할 경우 반대편에 커다란 적외선램프를 분화구나 화구에 비추면 FT-IR 측정을 보다 용이하게 한다. FT-IR은 동시에 여러 종류의 화산가스들을 빠르게 분석할 수 있어 최근들어 많이 사용하고 있다.

두 번째 화산가스 측정법은 현장에서 화산가스를 채취하고 채취된 시료를 실험실에서 분석하는 직접 채취법으로 시료병의 구성에 따라 진공병법(evacuated bottle method)과 관류병법(flow-through bottle method)이 있다(Fig. 1). 진공병법은 진공상태의 포집용액이 담긴 시료병과 이에 연결된 채취관으로 구성된다. 이 방법은 화산가스를 분출하는 화구나 분화구에 고온석영관 또는 티타늄으로 이루어진 채취관을 넣어 화산가스를 직접 채취하는 방법이다. 화산가스 중 CO_2 , H_2S , SO_2 , HCl , HF 을 비롯한 산성 기체들은 NaOH 등의 포집용액에 용해되고, N_2 , O_2 , H_2 , CO , H_2 등의 비용존성 기체들은 시료병 상부의 빈 공간에 모인다. 채취한 시료들은 안전하게 실험실로 운반한 후, 적절한 전처리 과정을 거쳐 분석하게 된다. 진공병법의 장점은 직접 화산가스를 채취했기 때문에 다른 방법들에 비해 정확한 분석결과를 얻을 수 있다. 하지만 안전상의 이유로 활발히 활동하고 있는 화산에서는 시료채취의 어려움이 있고, 같은 화산이라도 위치에 따라 측정값의 차이가 있어 장기간 관측을 위해서는 동일한 지점에서 시료를 채취해야 한다.

관류병법은 시료병에 부착된 핸드펌프를 작동해 화산가스를 채취하는 방법으로 진공병법에 비해 시료채취에 걸리는 시간이 짧기 때문에 위험한 화산지역에서 주로 사용되는 방법이다. 하지만 이 방법으로 정확한 화산가스의 분석이 어렵고, 특히 H_2S 가스는 대기에서 불안정해 시료를 채취한 후 2-3시간 내에 분석해야 하는 단점이 있다.

현재 전 세계적으로 분화 가능성이 있는 활화산에 대한 지속적인 화산가스의 측정을 통해 화산분화의 예측에 힘쓰고 있다(Halmer *et al.*, 2002). 한편 백두산도 가까운 장래에 다시 활동할 것이라는 논문들이 보고되고 있다(Liu *et al.*, 1992; Horn and Schmincke,

Fig. 1. Schematic diagrams of the evacuated-bottle method(top) and the flow-through bottle method(bottom). Before arriving at a sampling site, the bottle must be partially filled with an absorption solution. Once Ti, silica, or quartz tubing is inserted into a fumarole or a vent, volcanic gases will bubble through the solution, and then acidic gases (e.g., CO₂, H₂S, SO₂, HCl, and HF) will dissolve into the solution. These figures are modified from Sutton *et al.* (1992).

2000; Yun, 2010; Yun and Lee, 2012). Xu *et al.* (2012)은 1999년 이후 백두산 칼데라 근처의 온천에서 화산가스를 측정했다. 이들은 지진활동이 활발하고 지표변형이 심했던 2002년부터 2006년을 활동성 시기로, 나머지 기간을 비활동성 시기로 구분했다. 화산가스 측정에 의하면 ³He/⁴He 값은 활동성 시기에는 6.5의 높은 값을 보였으나 비활동성 시기에는 5.35의 평균값을 보였다. CO₂ 농도는 활동성 시기에는 평균 96.1%였지만 활동성 시기가 끝난 2007년에는 83.9%까지 감소했다. He과 H₂ 농도는 활동성 시기 이전에 10 ppm 미만이었지만 2004년에는 각각 700 ppm과 2,750 ppm으로 크게 상승했으며, N₂/O₂ 비율도 배경값이 3.73인 것과 대조적으로 활동성 기간에 14.94의 최댓값을 기록했다. 이처럼 화산가스의 조성변화는 백두산 하부의 마그마방의 활동성과 밀접히 관련되어 있어 백두산의 분화에 대해 유용한 정보를 제공할 수 있다. 하지만 현재 국내에는 화산가스를 측정하는 기

술이 정립되지 않았고, 특히 화산가스 성분의 정량화에 최적화된 분석시스템이 미비한 실정이다. 따라서 본 논문에서 지금까지 보고되었던 선진국의 화산가스의 채취 및 분석법을 검토하고, 백두산 화산가스 측정에 적용 가능한 기술적 토대를 확립하고자 한다.

화산가스의 직접 채취법

활발히 활동하고 있는 화산에서 화산가스의 모니터링에는 화산에 근거리 접근이 필요 없고 시료채취 후 실험실 분석이 필요하지 않은 COSPEC, Li-COR, FT-IR 등의 원격 측정법이 유용하다. 하지만 오랜 기간에 거쳐 화산체에서 분출하는 화산가스의 변화를 정밀하게 측정하기 위해 직접 채취법이 주로 사용된다. 왜냐하면 화구에서 직접 시료를 채취를 하기 때문에 대기에 의해 오염되지 않은 화산가스를 연구할 수 있기 때문이다(Smith *et al.*, 2009). 또한 직접 채

취법으로 H_2O 를 포함해 CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF , CO , H_2 , N_2 , O_2 , He , Ne 등의 다양한 화산가스를 분석할 수 있고, 원격 측정법으로 분석 불가능한 미량금속원소와 동위원소의 분석이 가능해 최근에 널리 사용되고 있다. 백두산의 경우, 화구 중심부에 천지연의 거대한 칼데라가 존재하고, 화산 주변부에 온천들이 잘 발달되어 있다. 따라서 화산가스가 상승하는 동안 수계에 용존되어 대기 중 농도가 낮아 원격 측정법의 적용이 불가능하다. 대신 화산가스가 대기와 희석되기 전 시료를 채취해 분석하는 직접 채취법이 백두산의 화산가스 측정에 이용되고 있다(Xu *et al.*, 2012). 또한 주기적 측정을 위한 항공기 운용에 따른 고비용과 백두산 주변 도로망 부재에 따른 차량 접근성의 한계는 원격 측정법의 적용을 더욱더 어렵게 만든다. 따라서 본 논문에서 화산가스의 관측에 있어 기술적 측면과 분석법의 적용은 직접 측정법에 국한한다.

앞서 기술했듯이 화산가스의 직접 채취법은 시료병의 구성에 따라 관류법과 진공법으로 분류된다(Fig. 1). 관류법법은 핸드펌프가 부착된 시료병을 사용하며, 시료채취 시 지속적으로 핸드펌프를 가동해 화산가스를 시료병 내부로 모은다. 이때 시료병에 알칼리 수용액을 넣거나 가스필터를 부착해 화산가스의 채집을 용이하도록 변형한다(Mioduszewski and Kress, 2008). 이 방법은 시료채취에 걸리는 시간이 짧아 위험한 화산지역에서 주로 사용되지만, 정확한 화산가스의 분석이 어렵고, 화산가스 중 일부 성분만 분석할 수 있어 그 사용이 제한적이다(Mioduszewski and Kress, 2008). 특히, H_2S 가스의 경우 대기에서 불안정해 시료채취 후 2-3시간 내 분석해야 하는 단점이 있다. 관류법법에 사용되는 시료병과 채취관의 구성은 아래에 기술한 진공법과 유사하다.

진공법법은 시료채취 전 시료병을 진공상태로 만들어 놓은 후 화산가스를 시료병 내부와 외부의 압력차에 의해 포집한다. 따라서 이 방법으로 채취된 시료는 관류법과 달리 가스성분에 따른 손실이 거의 없어 모든 화산가스에 대한 분석이 가능하고, 보다 더 정확한 분석값을 얻을 수 있다. 진공법법은 시료병에 담겨져 있는 포집용액의 종류에 따라 $NaOH$ method, NH_4OH method, acid condensate method가 있으며, 이들 중 $NaOH$ method는 Giggenbach method라고 불리며, 현재 많은 연구자들에 의해 사용되고 있다(Sortino *et al.*, 2006). Giggenbach method는 1975

년 Giggenbach에 의해 장기적인 화산가스 연구를 위해 고안된 방법으로, 현재 이 방법을 변형시켜 사용하고 있다. 먼저 Giggenbach method의 구성과 방법에 자세히 살펴본 후, 화산가스 성분 중 미량금속원소의 정밀한 분석을 위해 고안된 acid condensate method와 NH_4OH method에 대해 고찰한다.

채취관

화산가스 채취시 주요 고려사항은 고온의 열에 잘 견디며 화산가스에 의해서 부식되지 않는 반응성이 적은 채취관의 사용이다. Siovaldason and Elisson (1968)은 화산가스 채취시 구리관과 스테인리스관은 빠르게 부식됨을 관찰했다. 이런 채취관의 부식은 산성 가스인 HCl 과 H_2S 의 Cl^- 와 S^{2-} 이 금속관과의 화학결합에 의해 일어나고, 이 과정에서 수소기체가 발생한다. 일례로 1970년 전에 보고된 화산가스에 대한 여러 연구들에서 수소 농도가 높게 나왔는데, 이는 채취관 부식에 의한 수소발생에 기인했다.

이런 문제점을 극복하기 위해 녹는점이 $1,675^{\circ}C$ 이며 화학물질에 대한 저항성이 높고, 상대적으로 가격이 저렴한 티타늄 관을 사용하게 되었다. 일반적으로 사용되는 티타늄 채취관은 보통 길이가 2 m, 관의 지름이 2.5 cm, 그리고 두께가 1 mm으로, 실험에 의하면 화산가스의 온도가 $700^{\circ}C$ 이하 그리고 화산가스 성분이 2% HCl , 0.02% HF 이하의 농도까지 잘 견딜 수 있다고 보고되었다(Giggenbach, 1975). 하지만 그 이상의 고온에서는 HCl 기체가 채취관의 Ti 성분과 반응을 하게 되는데 이를 방지하기 위해 물리적 강도가 약해 쉽게 깨질 수 있지만 화학적으로 더 안정한 석영관을 사용한다(Saito *et al.*, 2002). 석영관의 최대 내열온도는 약 $1,300^{\circ}C$ 로 $1,000^{\circ}C$ 이상 고열의 화산가스의 채취에 사용될 수 있다. Fig. 2a는 석영관이 연결된 시료병의 사진을 나타내고 있다.

시료병

시료병은 대개 석영으로 만들어지고 내부는 내열성을 지닌 파이렉스(pyrex)로 코팅되어있다. 시료병의 마개도 화산가스를 오염시키지 않고 고온에 잘 견딜 수 있는 테플론으로 만든다. Giggenbach method는 보통 140 mL 원통형 병에 4 N $NaOH$ 수용액을 50 mL 채우고 테플론 마개로 밀봉한다. 이후 시료채취 직전 핸드펌프를 이용해 시료병 내부를 진공상태로 만든다. 이때 화산가스 중 SO_2 , CO_2 등 산성 기

Fig. 2. Sampling instruments needed for volcanic gases: (a) a sampling bottle comprised of a hand pump, a quartz glass bottle, and a quartz tubing, (b) a gas thermometer, and (c) a vapor condenser.

체의 비율에 따라서 시료병의 크기를 증가할 수 있고, 또한 NaOH 용액의 양도 변화시킬 수 있다. 일반적으로 140 mL 크기 시료병 내부의 4 N NaOH 수용액 50 mL은 약 15-20 g의 화산가스를 채취할 수 있다(Sortino *et al.*, 2006). NaOH 수용액에 산성 기체(CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , HF)가 용해되었을 때 다음과 같은 화학반응이 일어난다(Symonds *et al.*, 1994; Mioduszewski and Kress, 2008):

반응식 (2)에서 생성된 SO_3^{2-} 이온은 대기 중 산소와 반응해 SO_4^{2-} 이온으로 점차 산화된다. 마찬가지로 반응식 (3)에서 생성된 HS^- 이온도 대기와의 접촉에 의해 산화되어 원소상태의 황이나 SO_4^{2-} 로 산화하게 된다. 따라서 위에 제시된 방법으로는 SO_2 와 H_2S 의 정량분석이 불가능하다. 대신 두 개의 시료병을 사용해

앞에 위치한 시료병에는 1 N HClO_4 수용액 25 mL에 0.1 N As_2O_3 를 녹인 수용액을, 뒤의 시료병에는 4 N NaOH 수용액 50 mL을 넣는다(Giggenbach, 1975). 이런 변형으로 앞의 시료병에서 H_2S 가 As_2O_3 와 반응해 황화비소(예: AsS 또는 As_2S_3)로 침전되고, SO_2 는 두 번째 시료병의 알칼리 용액에 용해된다. 이처럼 두 개의 시료병 사용에 따른 번거로움을 없애기 위해 4 N NaOH 수용액에 AgNO_3 또는 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 을 녹여 H_2S 를 각각 Ag_2S 또는 CdS 의 형태로 침전시켜 고정시킨다(Mioduszewski and Kress, 2008). 한편, 시료병의 포집용액에 용해되지 않은 Ar, O_2 , H_2 , CO, He, CH_4 등의 비용존성 기체들은 용액 상부의 빈 공간에 축적된다.

Acid condensate method는 화산가스 중 H_2O , HCl , 및 HF 등의 강산성 기체, 미량금속원소의 포집을 위해 사용된다(Quisefit *et al.*, 1989). Acid condensate method는 pH가 0에 가까운 수용액으로 구성되어 있기에 많은 양의 화산가스를 빠르고 쉽게 채취할 수 있고 미량금속원소의 분석 시 기질에 의한 간섭효과가 거의 없다. 하지만 이 방법으로 채취한 병 내부는 H_2S 의 산화에 의해 하얀색 또는 노란색의 황 침전물이 생기는 단점이 있다. 이처럼 황 성분이 침전되면 이와 화학적 결합성이 뛰어난 Se, Te, As 등의 농도

측정에 심한 오차를 일으킨다. 따라서 acid condensate method에 의해 신뢰할 만한 미량금속원소 분석값을 얻을 수 없다고 보고되었다(Sortino *et al.*, 2006). 또한 CO₂ 등의 약산성 기체는 산성 pH에서 용해도가 낮아 이 방법으로 분석할 수 없다.

이 같은 acid condensate method의 단점을 극복하기 위해 최근에는 NH₄OH method를 사용한다. NH₄OH method를 이용해 HCl, HF, CO₂ 등의 다양한 산성 기체와 Ar, O₂, H₂, CO, He, CH₄ 등의 비용존성 기체 그리고 미량금속원소를 측정할 수 있다(Toutain *et al.*, 2003). 일반적으로 600 mL 석영 시료병에 4 N NH₄OH 수용액 100 mL를 넣는다. 사용되는 석영병과 마개들은 30% HNO₃를 사용해 세척하며, 이 시료병당 50-100 g의 화산가스를 포집할 수 있다. NH₄OH method는 미량금속원소의 분석에 특히 유용하고, NaOH method와 병행해 사용함으로써 화산가스 분석값에 대한 신뢰도를 높일 수 있다(Sortino *et al.*, 2006).

현장에서 화산가스의 채취

우선 야외에서 화산가스를 배출하고 안정성이 확보된 분기공을 찾는다. 진공병법을 적용하는 경우 핸드펌프를 사용해 시료병에 있는 공기를 충분한 시간을 가지고 제거해 진공상태를 만들어야 하며, 관류병법을 적용하는 경우 시료병의 내부를 진공상태로 만들 필요가 없다. 다음으로 채취관을 분기공 깊숙이 주입하고 조심스럽게 채취관과 시료병의 연결부를 개방해 화산가스가 들어오도록 한다. 이때 관류병법을 적용한 경우 핸드펌프를 사용해 지속적으로 화산가스가 시료병으로 유입되도록 한다. 처음 연결부를 개방할 때 갑자기 많은 양의 화산가스가 유입되면 충격으로 시료병을 놓치거나 병에 손상을 줄 수 있기 때문에 천천히 가스 유입량을 증가시킨다. 일반적으로 약 15 g의 화산가스를 채취하는데 3-5분의 시간이 소요된다(Giggenbach, 1975). 시료채취를 마치면 조심스럽게 연결부를 닫고, 채취관을 시료병에서 분리한다. 병 내부의 기체가 빠져나가지 않게 입구를 테플론 마개로 막고, 그 위를 테이프로 밀봉한다. 이때 시료병이 매우 뜨겁기 때문에 주의해야 한다(Giggenbach, 1975).

화산가스의 채취와 더불어 화산가스의 온도를 측정한다. Fig. 2b는 열전쌍 탐침(thermocouple probe)이 연결된 측정기기로 1,200°C까지 온도를 측정할 수 있

다. 또한 화산가스 중 물에 대한 기원을 밝히기 위해 수소 및 산소에 대한 동위원소 연구가 필요한데, 이를 위해 분화구에서 배출되는 수증기를 응축시킬 수 있는 실험장비가 추가적으로 필요하다. Fig. 2c에 나타난 응축기를 사용하면 화산가스로부터 H₂O를 선택적으로 채집할 수 있다.

화산가스 채취 시 유의사항

활동하고 있는 화산은 매우 위험하고 가파르고 험한 지형에서 빠르게 이동해야 되기 때문에, 화산가스의 채취는 빠르고 효율적으로 이루어져야 하고 채취 장비도 가벼워야 한다. 화산가스 채취에 있어 준비해야 할 필수품은 다음과 같다. 첫째, 물과 음식을 준비해야 한다. 일반적으로 화산가스가 분출되는 지역은 온도가 매우 높아 땀의 배출이 많이 일어나기 때문에 충분한 수분과 에너지를 보충할 물과 음식이 필요하다. 둘째, 외부의 충격에서 신체를 보호할 장비가 필요하다. 분출위험이 높은 화산은 매우 불안정하기 때문에 낙석이 쉽게 발생할 수 있고 화산가스의 분출로 화산탄과 화산재가 떨어져 사람 또는 장비에 충격을 줄 수 있다. 따라서 보호 모자, 보안경, 보호 장화

Fig. 3. Personal protective garments for sampling toxic gases from volcanoes.

등의 보호장비를 착용하고 시료와 장비를 안전하게 보관할 튼튼한 가방도 필요하다. 또한 햇빛이 강한 지역에서는 눈을 보호하기 위해서 선글라스를 꼭 착용해야 한다. 셋째, 화산가스 채취 시 추가적으로 안전장비를 착용해야 한다. 먼저 유독한 화산가스에 대비하기 위해 가스 마스크와 보안경을 착용해야 하고, 고온의 가스로 인해 시료병과 장비들이 뜨거워지므로 방열장갑이 필요하다. 그리고 시료채취 시 긴 바지와 긴팔 옷을 입을 것을 권장하며 유독한 산성 가스가 많이 나오는 지역에는 추가적으로 보호복을 착용해야 한다. Fig. 3은 화산가스 채취 시 착용하는 개인용 보호장비를 보여주고 있다.

화산가스의 분석법

화산가스 채취 후 실험실에 오면 우선 시료병의 무게를 측정해서 총 채집된 화산가스의 무게를 계산한다. 이후 진공병법을 사용한 경우, 시료병 내 포집용액 상부에 집적된 비용존성 기체(예: N_2 , Ar, O_2 , H_2 , CO, He, CH_4)를 GC(gas chromatography)을 이용해 분석한다. 한편, 시료병의 포집용액에 용존된 성분은 종류에 따라 적절한 전처리 과정을 거친 후 IC(ion chromatography), 적정법(titrimetry), ICP-MS(inductively coupled plasma-mass spectrometry), HPLC(high performance liquid chromatography) 등을 사용해 분석한다(Table 2).

비용존성 기체의 분석

비용존성 기체는 Giggenbach method와 NH_4OH method로 채취할 수 있으며, GC를 이용해 그 농도를 측정한다(Table 2). 시료병의 포집용액 상부에 축적된 기체는 시간이 지남에 따라 밖으로 천천히 확산

되고, CO의 경우 알칼리 수용액과 반응해 그 농도가 점차 감소한다(Giggenbach and Matsuo, 1991). 따라서 시료채취 후 가능한 빠른 시간 안에 분석을 마무리해야 한다. 대부분의 비용존성 가스는 분자량이 적기 때문에 이들 간의 효과적인 분리를 위한 GC 칼럼으로 주로 5A molecular sieve를 사용한다(Saito *et al.*, 2002). He, H_2 , N_2 , CH_4 , CO의 분석을 위해 아르곤 가스를 운반기체로, 검출기는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용한다. 반면 N_2 와 Ar의 분석을 위해 운반기체로 H_2 를 사용하고 검출기는 동일하게 TCD를 사용한다. 특히 화산가스의 Ar과 대기에서 유래된 O_2 의 분리가 어려운데, 이들은 $0^\circ C$ 이하의 낮은 온도에서 분리하거나 GC 칼럼을 $300^\circ C$ 이상으로 가열해 O_2 를 H_2O 로 환원시킬 수 있다(Saito *et al.*, 2002). 일반적으로 GC에 의해 측정된 기체 농도는 정확도가 5% 이내에 있다(Sortino *et al.*, 2006).

F, Cl, Br, 및 total S의 분석

화산가스 중 F, Cl, Br, 및 total S는 시료병 내 포집용액을 적절한 전처리 과정을 거친 후 분석한다. 여기서 total S는 황화염(S^{2-}), 아황산염(SO_3^{2-}), 황산염(SO_4^{2-})의 합을 나타낸다. Acid condensate method로 채취한 시료는 $0.45 \mu m$ 크기의 cellulose acetate 필터로 거르고 초순수 증류수로 희석한 후 분석한다. 반면 Giggenbach method와 NH_4OH method로 채취한 화산가스는 다음과 같은 일련의 전처리를 실시한다(Sortino *et al.*, 2006):

- 1) 시료병 내 포집용액을 초순수 증류수를 사용해 250 mL 부피의 희석용액을 만든다.
- 2) 용액에 존재하는 다양한 황(HS^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-})을 황산염(SO_4^{2-})의 형태로 산화시키기 위해 희석용액

Table 2. Comparison of different sampling bottles used for volcanic gases

Sampling bottles	Detectable volcanic gases	Analytical techniques
NaOH bottles	SO_2 , HF, HCl, HBr	IC or HPLC
	CO_2	Titrimetry or TOC-IC
	Non-condensable gases	GC
NH_4OH bottles	SO_2 , HF, HCl, HBr	IC or HPLC
	CO_2	Titrimetry or TOC-IC
	Non-condensable gases	GC
Acid condensates	Metallic trace elements	ICP-MS
	HF, HCl, HBr	IC or HPLC
	Metallic trace elements	ICP-MS

20 mL에 35% H_2O_2 을 3 mL 첨가해 30분 동안 반응시킨다.

3) 산화된 용액을 90°C에서 20-40분 동안 가열해 H_2O_2 를 제거를 하고, 다시 초순수 증류수를 사용해서 50 mL 부피의 희석액을 만든다.

4) 수소 이온교환수지를 사용해 pH가 7이 되도록 중화시킨다.

5) 마지막으로 분석기기의 검출 범위에 맞추어 시료를 희석한 후 분석한다.

이렇게 전처리한 시료는 IC 또는 HPLC를 이용해 F, Cl, Br, 및 total S의 농도를 결정할 수 있다 (Table 2). 이들 화학종은 수용액에서 음이온으로 존재하기 때문에 적절한 음이온 칼럼을 사용하면 쉽게 분리할 수 있다. Fig. 4는 'Metrosep A Supp 5' 음이온 칼럼을 사용하고, 탄산염-중탄산염 버퍼를 운반 용액으로 사용해 얻은 이온 크로마토그램이다.

F, Cl, Br, total S의 분석을 통해 화산가스의 total S/Cl와 F/Cl의 조성비를 구할 수 있다. total S/Cl와 F/Cl의 값은 화산가스의 기원 및 화산분화의 예측에 중요한 자료로 이용된다. 높은 total S/Cl 값은 화산 활동 초기 휘발성분이 다량 함유한 마그마를 나타내고, 낮은 total S/Cl 값은 화산분출 마지막 단계에 마그마 공급이 감소하고 있는 상태를 지시한다(Aiuppa, 2009). F/Cl값은 일반적으로 비섭입대 환경에서는 1 미만이고, 섭입대 환경에서는 1 이상의 값을 가지고 간혹 20 이상의 값을 가질 수 있다. 동일지역의 채취 공에서 측정한 total S/Cl와 F/Cl의 값은 시료병 내의 포집용액의 종류와 상관없이 매우 유사해야 한다. 만

일 특정 측정값이 작게 나오면 그것은 시료를 채취하는 동안 휘발성 기체가 손실이 일어났음을 지시한다 (Sortino *et al.*, 2006). 또한 모든 시료에서 total S/Cl와 F/Cl 값이 매우 낮게 나오면 이는 화산가스가 해수의 영향으로 Cl 성분이 부화되었기 때문이다 (Shimoike and Notsu, 2000).

CO₂의 분석

화산가스 중 CO₂는 Giggenbach method와 NH₄OH method에 의해 준비된 알칼리 포집용액에 쉽게 용해된다. 반면, acid condensate method는 산성 포집용액을 사용해 CO₂를 용해시킬 수 없어 이 성분의 분석에 부적합하다. 알칼리 용액에 용해된 CO₂는 적정법을 이용해 분석할 수 있으며 (Table 2), Giggenbach method에 의해 채취한 시료에 대한 CO₂의 적정법은 다음과 같다(Giggenbach, 1975):

1) 채취한 시료 50 mL에 30% H_2O_2 용액 3 mL를 첨가한다. 이처럼 산화를 통해 시료 중 HS⁻을 제거해 적정 시 이에 의한 간섭을 없앤다.

2) 10분 동안 90°C에서 가열해 잔류 H_2O_2 를 제거한다. 이때 플라스크 내 시료의 색은 투명하고 침전물이 생기지 않아야 한다.

3) 산화된 2-10 mL의 시료를 초순수 증류수를 사용해 50 mL의 희석액을 만든다.

4) 처음에는 2 N HCl 용액을, 나중에 0.1 N HCl 용액을 사용해 시료의 pH를 8.25까지 낮춘다.

5) pH 8.25에서 0.1 N HCl 용액을 사용해 pH 3.8까지 낮추고, 이때 사용한 0.1 N HCl의 양을 기록한다.

Fig. 4. Ion chromatogram of a solution containing 1 ppm each of fluoride, chloride, bromide, and sulfate.

6) 아래 공식을 이용해 CO_2 농도를 구한다(Giggenbach, 1975):

$$(\text{mg/L } \text{CO}_2 \text{ concentration}) = 1760 \times (\text{mL of } 0.1 \text{ N HCl}) / (\text{mL of sample})$$

한편, NH_4OH method에 의해 채취한 시료의 포집 용액에 존재하는 NH_3 가 약염기이기 때문에 적정시 간섭을 일으킨다. 따라서 시료를 적정하기 전 용액 중 NH_3 를 제거해야 하며, NH_4OH method에 의해 채취된 시료에 대한 CO_2 적정법은 다음과 같다 (Sortino *et al.*, 2006):

- 1) 채취된 시료 3 mL에 30% H_2O_2 용액 0.5 mL와 1 N NaOH 용액 1 mL를 넣고 반응시켜, 시료의 pH를 약 13 까지 증가시킨다. 이 pH에서 NH_3 는 탈가스 반응에 의해 쉽게 제거된다.
- 2) 10분 동안 90°C에서 가열해 잔류 H_2O_2 를 제거한다.
- 3) 1 N HCl 용액을 사용해 pH를 8.1로 감소시킨다.
- 4) 0.1 N HCl 용액을 사용해 pH 8.1에서 pH 4.2 까지 감소시키며, 이때 사용한 0.1 N HCl 양을 위의 공식에 적용해 CO_2 농도를 계산한다.

위에 제시된 CO_2 적정법은 시료의 전처리가 필요하고, 분석을 위해 많은 시간과 노력이 필요하다. 이런 불편함을 없애기 위해 본 논문에서 TOC-IC(total organic carbon-inorganic carbon)를 사용해 CO_2 분석을 시도했다. 시료에 황산 등의 강산을 가해 탄산

염 및 중탄산염 이온의 탈가스 반응을 진행시켜 CO_2 가스를 포집한 후 적외선 파장을 이용해 CO_2 농도를 측정할 수 있다. TOC-IC를 이용하면 다수의 시료를 짧은 시간에 높은 정확도를 가지고 분석할 수 있다. Fig. 5는 TOC-IC에 의한 측정된 표준시료에 대한 검정곡선으로, CO_2 농도의 측정범위는 대략 0.1-20 mM 이었다.

미량금속원소의 분석

화산가스 중 미량금속원소는 acid condensate method와 NH_4OH method에 의해 채취된 시료를 ICP-MS를 사용해 분석할 수 있다(Table 2). 일반적으로 미량금속원소의 농도측정에 있어 NH_4OH method는 acid condensate method에 비해 더 정확한 값을 산출한다(Sortino *et al.*, 2006).

ICP-MS를 이용한 분석 전, 채취한 시료용액에 대한 전처리가 필요하다. NH_4OH method로 채취한 경우, 먼저 시료 30 mL를 깨끗한 튜브에 넣고 원심분리로 상청액과 고체상으로 분리한다. 이 과정을 통해 시료 내에 미세가루와 황 침전물들을 제거하며, 이후 분리된 용액에 30% H_2O_2 용액 0.5 mL를 첨가해 용액을 산화시킨다. 그 뒤 시료 중 TDS(total dissolved solids)의 농도가 1 g/L 이하가 되도록 HNO_3 용액을 가해 희석한다. 한편, acid condensate method로 포집한 시료는 TDS 농도가 2% 이하가 되도록 HNO_3 를 가해 희석한 후 분석한다.

NH_4OH method로 채취한 시료는 ICP-MS 분석 시 기질에 의한 간섭효과를 점검해야 한다. 전처리 과정에서 시료희석을 위해 HNO_3 를 사용했는데, Sortino(2006)의 연구결과에 따르면 HNO_3 에 의한 간섭효과는 미비했다. 하지만 NH_4OH method에 의해 채취된 시료는 다른 화산가스 성분인 S와 Cl에 의한 간섭효과도 고려해야 한다. Cl은 V와 As의 분석에 많은 영향을 주고, S성분은 Ti와 Zr의 분석에 커다란 오차를 일으킨다(Vanhoe *et al.*, 1994). 이에 대한 해결책으로 희석, 침전, 추출 등의 다양한 방법을 시도했지만 간섭효과를 줄일 수 있는 효과적인 방법은 아직 정립되지 않았다(Sortino *et al.*, 2006). 일례로 기질에 의한 간섭효과를 줄이기 위해서 시료를 1:250 비율로 희석했지만, 이처럼 높은 희석배율은 미량금속원소 성분을 다량 함유한 화산가스에만 적용가능하다. 하지만, NH_4OH method로 채취한 화산가스는 대체로 TDS 농도가 매우 낮아 희석을 최대 1:30까지

Fig. 5. Calibration curve for dissolved CO_2 measured using a TOC-IC technique.

할 수 있다(Fischer *et al.*, 1998). 대신 ICP-MS 분석 시 S와 Cl에 의한 간섭효과를 정량적으로 평가할 수 있다. 고순도 H_2SO_4 와 HCl 용액을 각각 2% HNO_3 용액으로 희석해 표준용액들을 제작하고, 이들 표준용액의 ICP-MS 분석값을 비교한다. 이 같은 방법을 사용해 간섭효과를 평가한 후, 화산가스의 분석값이 간섭효과와 비교해 10% 이상 차이를 보이는 경우에 그 값을 사용하지 않는다(Sortino *et al.*, 2006).

화산가스의 조성과 화산활동

일반적으로 화산가스는 H_2O (50-90%), CO_2 (1-40%), SO_2 (1-25%), H_2S (1-10%), CS_2 (10^{-4} - $10^{-2}\%$), HCl(1-10%), HBr(< $10^{-2}\%$), HF(< $10^{-3}\%$)로 이루어지며, 이밖에 소량의 H_2 , CH_4 , 미량금속원소와 유기물질 등을 함유한다(Symonds *et al.*, 1988; Cadle, 1980; Chin and Davis, 1993). 화산가스의 측정 자료는 우리에게 다양한 정보를 제공할 수 있으며, 특히 화산가스의 조성변화는 화산분화와 밀접한 연관이 있다. 화산폭발 전 S/Cl, $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$, CO_2 , H_2 의 조성이 크게 변한다는 사실은 많은 연구에 의해 입증되었다(Oskarsson, 1984; Hirabayashi *et al.*, 1986; Shimoike and Notsu, 2000). 또한 화산가스의 주성분인 H_2O , CO_2 , S, Cl의 조성은 마그마의 탈가스 작용과 천부로의 상승기작을 예측하는데 중요한 지표로 활용될 수 있다(Symonds *et al.*, 1994). F와 Cl 농도는 화산가스가 주변 수계에 의한 영향이 적을수록 증가한다. 황은 압력에 따라 SO_2 와 H_2S 의 형태로 존재하는데, 이들 중 SO_2 농도변화는 화산의 활동성의 변동과 밀접한 관련 있음이 보고되었다(Fisher *et al.*, 1996). 또한 미량금속원소는 고온의 화산에서 수증기의 높은 증발작용으로 인해 고농도로 존재하며, 미량금속원소도 화산폭발을 예측하는데 주요 지시자로 활용될 수 있다(Schevenell and Goff, 2000).

Table 3는 지구조적 환경과 마그마 타입에 따른 세계 각 지역 화산들에서 측정된 화산가스의 조성을 나타내고 있다. Table 3에서 지구조적 환경은 수렴형 경계, 발산형 경계, 열점으로 분류하고, 각 화산에서 채취된 화산가스의 온도와 H_2O , H_2 , CO_2 , CO, SO_2 , H_2S , HCl, HF의 농도를 나타낸다. 지구조적 환경과 화산가스의 조성은 밀접한 연관성을 가지고 있다. 수렴형 경계에 위치한 화산들은 발산형 경계 및 열점에 위치한 화산들에 비해 높은 H 조성과 낮은 C와 S

조성을 가진다(Halmer *et al.*, 2002). 또한 수렴형 경계에서 배출되는 화산가스는 상대적으로 HCl 성분이 부화되어 있다(Symonds *et al.*, 1994). 이런 차이는 발산형 경계와 열점에 위치한 화산에서 분출되는 화산가스는 대부분의 휘발성분이 맨틀에서 유래되었지만, 수렴형 경계에서는 맨틀뿐만 아니라 섭입하는 판의 영향을 받는다. 수렴형 경계에서 섭입하는 판은 해수와의 오랜 접촉에 의해 다량의 H_2O 와 Cl를 공급할 수 있다. Table 3에서 이탈리아의 에트나(Etna)를 제외하면 수렴형 경계에 위치한 화산들에서 유래한 화산가스는 H_2O 와 HCl 농도가 높으나, 발산형 경계와 열점의 지구조적 환경에 위치한 킬라우에아(Kilauea), 알도우코바(Ardoukoba), 나이라공고(Nyiragongo)들의 화산가스는 높은 CO_2 와 SO_2 농도를 보인다. 에트나의 화산가스에서 예외적으로 H_2O 와 Cl 농도가 낮은 것은 마그마가 Na와 Ca를 다량 함유한 알칼리 조성을 가졌기 때문이라고 유추된다. 현재까지의 연구로는 마그마 타입과 화산가스의 조성의 연관성은 밝혀지지 않았으나, 대체로 마그마에 알칼리 성분이 많을수록 CO_2 함량이 높고, Mg와 Fe 성분이 많을수록 H_2O 함량이 높다(Gerlach, 1979). Table 3도 이와 유사하게 알칼리 성분이 많은 마그마로부터 유래한 수렴형 경계의 에트나 화산이나 발산형 경계의 나이라공고 화산은 상대적으로 높은 CO_2 조성을 가지고 있다.

킬라우에아 화산의 경우 산 정상부와 열곡대에서 측정된 화산가스의 조성이 서로 차이가 많이 나는데(Table 3), 비록 화산가스를 형성시킨 마그마는 같지만 기상수 및 열수에 의한 영향으로 화산가스의 조성이 달라질 수 있음을 나타낸다. 또한 화산가스의 조성은 기후와 주변 대기상태에 의해서도 영향을 받는다. CO_2 농도는 여름에 높으나 겨울에는 낮게 나타난다. O_2 의 농도는 이와는 정반대의 형태를 보인다. 가스 종류에 따른 상이한 계절별 양상은 CO_2 는 마그마에서 O_2 는 대기에서 유래되었기 때문이다. 계절 또는 지역의 온도의 차이에 따라 화산가스와 대기 중 공기의 혼합 비율이 달라질 수 있다(Shimoike and Notsu, 2000).

Table 3에서 화산가스의 온도는 대부분 $1,000^\circ\text{C}$ 이상이었으며 최고 온도는 $1,170^\circ\text{C}$, 최저 온도는 540°C 로 관측됐다. H_2O 는 19.6%에서 96%까지 폭넓은 조성비를 나타내며 에트나, 나이라공고, 킬라우에아의 몇몇 경우를 제외하고 화산가스 중 가장 풍부한 성분

Table 3. Volcanic gas compositions (mol %) from several volcanoes in different tectonic environments

Volcanoes	Tectonic environment	Magma type	T(°C)	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	SO ₂	H ₂ S	HCl	HF	Reference
Poas, Costa Rica	Convergent plate boundary	Tholeiitic-basalt	1,002	96	0.58	0.82	0.008	1.63	0.06	0.76	0.09	Delorme (1983)
Klyuchevskoy, Kamchatka		Calc-alkaline basalt	1,075	94.79	1.15	2.3	-	0.1	-	1.72	-	Taran <i>et al.</i> (1991)
White island, New Zealand		Andesite	540	93.2	-	4.1	-	1.1	0.5	0.9	-	Giggenbach (1974)
Etna, Italy		Hawaiite	1,000	19.6	-	22.2	-	25.2	3.4	-	-	Gerlach (1979)
Ardoukoba, Africa	Divergent plate boundary	Tholeiitic-basalt	1,070	77.4	1.7	3.7	0.2	14.2	1.7	-	-	Allard (1983)
Surtsey, Iceland		Alkali-basalt	1,125	92	1.65	1.94	0.07	3.27	0.12	-	-	Gerlach (1980)
Nyiragongo, Africa		Melilite-nephelinite	995	44.7	1.4	47	2.5	2.2	1.6	-	-	Gerlach (1980)
Kilauea summit	Hot spot	Tholeiitic-basalt	1,170	37.09	0.49	48.9	1.51	11.84	0.04	0.08	-	Gerlach (1980)
Kilauea rift zone		Tholeiitic-basalt	1,010	79.8	0.9	3.15	0.06	14.9	0.622	0.1	0.19	

이었다. 화산가스 중 H_2O 는 마그마, 열수, 또는 기상 수로부터 유래되는데 산소와 수소에 대한 동위원소연구를 통해 H_2O 의 기원을 파악할 수 있다. CO_2 는 H_2O 다음으로 화산가스에 많이 포함되어 있는 성분으로 킬라우에아 화산 정상부에서 48.9%까지 산출되었다. 이 기체는 대부분 마그마에서 유래되며 주변 암석 또는 수계에 의한 이차적 과정에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 화산가스 중 황도 대부분 마그마에서 유래하나 지표로 상승하는 동안 이차적 과정에 의해 원소상태의 황으로 침전되거나 열수에 녹는다. 황 성분 중 SO_2 는 높은 온도의 화산가스에서 많이 나오며, 물의 용해도가 높아 화산분화에 대한 주요 지시자로 활용된다. 반면 H_2S 는 전형적으로 저온환경에서 많이 산출되는 가스로, 높은 H_2S 농도는 화산가스가 열수 시스템에 의한 영향이 컸음을 지시한다. HCl 은 용해도가 매우 높은 기체로 지표로 상승하면서 지하수에 쉽게 용해된다. 따라서 높은 Cl 농도는 상승하는 화산가스가 지하수에 덜 영향 받았음을 나타내며 이는 곧 마그마가 천부로 상승했음을 지시한다. H_2 는 화산가스 중 최대 1.7% 존재하며 마그마 온도가 증가함에 따라 그 농도가 증가해 기체 온도계(gas geothermometers)로 사용된다. 화산가스의 각 성분별 농도뿐만 아니라 H_2 , H_2S , CO 간의 상대적 비율도 온도와 압력에 크게 영향을 받는다. H_2/H_2O , SO_2/H_2S , CO/CO_2 의 비율은 온도가 상승하고 압력이 하강함에 따라 높아진다(Symonds *et al.*, 1994).

결 론

본 연구에서 지금까지 보고된 다양한 화산가스의 측정법을 검토하고, 이들 중 백두산 화산가스의 측정에 활용 가능한 기법을 제안했다. 기존 연구에 소개된 화산가스의 측정법은 대부분이 개괄적인 서술에 국한되어 기술적 구현에 상당한 어려움이 있다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 화산가스 측정에 필요한 채취방법, 전처리, 및 분석방법 등 각 단계의 상세한 정보를 제공했다. 특히 화산가스의 포집을 위한 시제품을 제작하고 필요한 개인용 보호도구를 소개했으며, 제안된 분석방법의 유효성을 실험을 통해 확인했다.

기존의 연구 대부분이 특정 화산가스 측정법을 통해 데이터를 얻고, 이에 대한 지화학적 해석에 주안점을 두었다. 따라서 각 화산의 개별적 특징 및 연구

목적에 부합된 화산가스 측정법의 선택이 어렵다. 본 연구에서는 화산가스 연구에 사용된 다양한 측정법의 장단점을 비교하고 그 활용범위를 검토함으로써 백두산 연구에 적용 가능한 측정법을 제안했다. 이를 토대로 백두산에서 현장검증을 통해 최적의 측정법을 선택하거나 제안된 측정법을 변형할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 기상청 산하 기상기술개발관리단의 지진 기술개발사업의 지원을 받아 수행되었다.

참고문헌

- Aiuppa, A., 2009, Degassing of halogens from basaltic volcanism: insights from volcanic gas observations. *Chemical Geology*, 263, 99-109.
- Allard, P., 1983, The origin of hydrogen, carbon, sulfur, nitrogen, and rare gases in volcanic exhalations; evidence from isotope geochemistry. In *Forecasting Volcanic Events*, Elsevier, Amsterdam, 337-386.
- Andres, R.J. and Kasgnoc, A.D., 1998, A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *Journal of Geophysical Research*, 103, 25251-25261.
- Cadle, R.D., 1980, A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 18, 746-752.
- Chin, M. and Davis, D.D., 1993, Global sources and sinks of OCS and CS_2 and their distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 321-337.
- Delorme, H., 1983, Composition Chimique et Isotopique de la Phase Gazeuse de Volcans Calcoalcalins: Amerique Centrale et Soufriere de la Guadeloupe. Application a la Surveillance Volcanique. Ph.D. Dissertation, University of Paris VII.
- Fischer, T.P., Arehart, G.B., Sturchio, N.C. and Williams, S.N., 1996, The relationship between fumarole gas composition and eruptive activity at Galeras Volcano, Columbia. *Geology*, 24, 531-534.
- Fischer, T.P., Shuttleworth, S. and O' Day, P.A., 1998, Determination of trace and platinum-group elements in high ionic strength volcanic fluids by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). *Journal of Analytical Chemistry*, 362, 457-464.
- Gerlach, T.M. and Casadevall, T.J., 1986, Fumarole emissions at Mount St. Helens Volcano, June 1980 to October 1981: degassing of a magma-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28, 141-160.
- Gerlach, T.M., 1979, Evaluation and restoration of the 1970

- volcanic gas analyses from Mount Etna, Sicily. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 6, 165-178.
- Gerlach, T.M., 1991, Present day CO₂ emission from volcanoes. *EOS Transactions, American Geophysical Union*, 72, 249.
- Giggenbach, W.F., 1974, Individual volcanoes, White Island: chemistry of White Island fumaroles. *New Zealand volcano Research*, 2, 37-39.
- Giggenbach, W.F., 1975, A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bulletin of Volcanology*, 39, 15-27.
- Giggenbach, W.F., 1996, Chemical composition of volcanic gases. In *Monitoring and Mitigation of Volcanic Hazards* (eds. Scarpa, R. and Tillin, R), Springer, Berlin, 221-256.
- Giggenbach W.F. and Matsuo S., 1991, Evaluation of results from second and third IAVCEI field workshop on volcanic gases, Mt. Usu, Japan and White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 3, 125-141.
- Halmer, M.M., Schmincke, H.U. and Graf, H.F., 2002, The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, 511-528.
- Hirabayashi, J., Ohsaka, J. and Ozawa, T., 1986, Geochemical study on volcanic gases at Sakurajima Volcano. *Japan Journal of Geophysics Research*, 91, 12167-12176.
- Horn, S. and Schmincke, H.U., 2000, Volatile emission during the eruption of Baitoushan Volcano (China/North Korea) ca. 969 AD. *Bulletin of Volcanology*, 61, 537-555.
- Liu, R., Li, J., Wei, H., Xu, D. and Zheng, X., 1992, Volcano at Tianchi Lake, Changbaishan Mt. a modern volcano with potential danger of eruption. *Acta Geophysica Sinica*, 35, 661-666.
- Lee, C.G., Lee, H.L., Hong, C.S., Jeung, J.S., Park J.E. and Kim Y.J., 2005, Remote sensing of volcanic gases using multi axis differential optical absorption spectroscopy. *Korean Society of Environmental Engineers Spring Conference*, 489-492.
- Mioduszewski, L. and Kress, V., 2008, Laboratory calibration of chemical volcanic gas sampling techniques using an artificial fumarole. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 174, 295-306.
- Oskarsson, N., 1984, Monitoring of fumarole discharge during the 1975-1982 rifting in Karafra Volcanic Center, North Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 22, 97-121.
- Quisefit, J.P., Toutain, J.P., Bergametti, G., Javoy, M., Cheynet, B. and Person, A., 1989, Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua: thermochemical model and observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 118-124.
- Richter, D., Erdelyi, M., Curl, R.F., Tittel, F.K., Oppenheimer, C., Duffell, H.J. and Burton, M., 2002, Field measurement of volcanic gases using tunable diode laser based mid-infrared and Fourier transform infrared spectrometers. *Optics and Lasers in Engineering*, 37, 171-186.
- Saito, G., Kazahaya, K., Shinohara, H., Stimac, J.A. and Kawanabe, Y., 2002, Variation of volatile concentration in a magma system of Satsuma-Iwojima Volcano deduced from melt inclusion analyses. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 11-31.
- Schevenell, L. and Goff, F., 2000, Temporal geochemical variations in volatile emissions from Mount St. Helens, USA, 1980-1994. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99, 123-138.
- Shimoike, Y. and Notsu K., 2000, Continuous chemical monitoring of volcanic gas in Izu-Oshima Volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 101, 211-221.
- Shinohara, H., 2005, A new technique to estimate volcanic gas composition: plume measurements with a portable multi-sensor system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 143, 319-333.
- Shinohara, H., Ohba, T., Kazahaya, K. and Takahashi, H., 2008, Origin of volcanic gases discharging from a cooling lava dome of Unzen Volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 30, 133-140.
- Siovaldason, G.E. and Elisson, G., 1968, Collection and analysis of volcanic gases at Surtsey, Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32, 797-805.
- Smith, J.G., Dehn, J., Hoblitt, R.P., LaHusen, R.G., Lowenstern, J.B., Moran, S.C., McClelland, L., McGee, K.A., Nathenson, M., Okubo, P.G., Pallister, J.S., Poland, M.P., Power, J.A., Schneider, D.J. and Sisson, T.W., 2009, Volcano monitoring. In *Geological Monitoring* (eds. Young, R. and Norby, L), Boulder, Colorado, 273-305.
- Sortino, F., Nonell, A., Toutain, J.P., Munoz, M., Valladon, M. and Volpicelli, G., 2006, A new method for sampling fumarolic gases: analysis of major, minor, and metallic trace elements with ammonia solutions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 158, 244-256.
- Sparks, R.S., 2003, Forecasting volcanic eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 1-15.
- Sutton, A.J., McGee, K.A., Casadevall, T.J. and Stokes, J.B., 1992, Fundamental volcanic-gas-study techniques: an integrated approach to monitoring. In *Monitoring Volcanoes: Techniques and Strategies Used by the Staff of the Cascades Volcano Observatory* (eds. Ewert, J.W. and Swanson, D.A), Geological Survey Bulletin, 181-188.
- Symonds, R.B., Rose, W.I. and Reed, M.H., 1988, Contribution of Cl⁻ and F⁻ bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature*, 334, 415-418.
- Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S. and Gerlach, T.M., 1994, Volcanic gas studies: methods, results, and applica-

- tions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 30, 1-66.
- Taran, Y.A., Rozhkov, A.M., Seramova, E.K. and Esikov, A.D., 1991, Chemical and isotopic composition of magmatic gases from the 1988 eruption of Klyuchevskoy Volcano, Kamchatka. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 46, 255-263.
- Toutain, J.P., Sortino, F., Reynier, B., Dupre, B., Munoz, M., Nonell, A., Polve, M. and Chancha Do Vale, S., 2003, A new collector for sampling volcanic aerosols. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 123, 95-103.
- Vanhoe, H., Goossens, J., Moens, L. and Dams, R., 1994, Spectral interferences encountered in the analysis of biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 177-185.
- Xu, J., Liu, G., Wu, J., Ming, Y., Wang, Q., Cui, D., Shang-guan, Z., Pan, B., Lin, X. and Liu, J., 2012, Recent unrest of Changbaishan Volcano, northeast China: a precursor of a future eruption? Geophysical Research Letters, 39, L16305, 1-7.
- Yun, S.H. and Lee, J.H., 2012, Analysis of unrest signs of activity at the Baegdusan Volcano. The Petrological Society of Korea, 21, 1-12.
- Yun, S.H., 2010, Natural disaster: the sign of volcanic eruptions at the Baegdusan Volcano. Korean Earth Science Society 2010 fall meeting, 3-7.

2012년 10월 9일 접수
 2012년 10월 22일 심사개시
 2012년 11월 26일 채택