

인공 분기공 가스를 이용한 Giggenbach bottle 법의 평가

이상철¹ · 강정천¹ · 윤성호² · 정훈영^{1,*}

¹부산대학교 지질학과, 609-390, 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

²부산대학교 지구과학교육과, 609-390, 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

Evaluation of the Giggenbach Bottle Method with Artificial Fumarolic Gases

Sangchul Lee¹, Jungchun Kang¹, Sung Hyo Yun², and Hoon Young Jeong^{1,*}

¹Department of Geological Sciences, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²Department of Earth Science Education, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract: We aimed to evaluate the effectiveness of the Giggenbach bottle method and develop the related pretreatment and analytical methods using artificial fumarolic gases. The artificial fumarolic gases were generated by mixing CO₂, CO, H₂S, SO₂, H₂, and CH₄ gas streams with a N₂ stream sparged through an acidic medium containing HCl and HF, with their compositions varied by adjusting the gas flow rates. The resultant fumarolic gases were collected into an evacuated bottle partially filled with a NaOH absorption solution. While non-condensable gases such as CO, H₂, and CH₄ accumulated in the headspace of the bottle, acidic components including CO₂, SO₂, HCl, and HF that were dissolved into the alkaline solution. Like other acidic components, H₂S also dissolved into the solution, but it reacted with dissolved Cd²⁺ to precipitate as CdS when Cd(CH₃COO)₂ was added. The non-condensable gases were analyzed on a gas chromatography. Then, CdS precipitates were separated from the alkaline solution by filtration, and they were pretreated with H₂O₂ to oxidize CdS-bound sulfide into sulfate. In addition, a portion of the solution was also pretreated with H₂O₂ to oxidize sulfite to sulfate. Following the pretreatment, the resultant samples were analyzed for SO₄²⁻, Cl⁻ and F⁻ on an ion chromatography. In the meanwhile, dissolved CO₂ was analyzed on a total organic carbon-inorganic carbon analyzer without such pretreatment. According to our experimental results, the measured concentrations of the fumarolic gases were shown to be proportional to the gas flow rates, indicating that the Giggenbach bottle method is adequate for monitoring volcanic gas. The pretreatment and analytical methods employed in this study may also enhance the accuracy and reproducibility of the Giggenbach bottle method.

Keywords: volcanic eruption, Giggenbach bottle method, artificial fumarole, gas chromatograph, ion chromatograph

요약: 본 연구에서 인공 분기공을 이용해 Giggenbach bottle 법의 적정성을 평가하고, 관련된 전처리 및 분석기술을 확립했다. 인공 분기공은 CO₂, CO, H₂S, SO₂, H₂, CH₄, HCl, HF, N₂의 조합으로 이루어졌고, 각 성분의 유속을 조절해 다양한 조성을 지닌 분기공 가스를 만들었다. 분기공 가스는 NaOH 포집용액이 담긴 병을 사용해 채취했다. CO, H₂, CH₄의 비용존 가스는 채취병의 빈 공간에 축적되고, CO₂, SO₂, HCl, HF의 산성가스는 포집용액에 용해된다. H₂S는 다른 산성가스처럼 포집용액에 용해되나, 카드뮴 아세테이트를 첨가한 경우 Cd²⁺와 반응해 CdS로 침전된다. 비용존 가스는 가스 크로마토그래피를 사용해 분석했다. 한편 포집용액에 생긴 CdS 침전물은 여과장치를 사용해 수용액과 분

*Corresponding author: hjeong@pusan.ac.kr

Tel: +82-51-510-2249

Fax: +82-51-517-6389

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

리시킨 후, H_2O_2 수용액과 반응시켜 CdS 침전물에 결합되어 있는 황화염을 황산염으로 산화시켰다. 또한 침전물이 분리된 포집용액에 H_2O_2 용액을 넣어 이황산염을 황산염으로 산화시켰다. 이런 전처리를 거친 시료는 이온 크로마토그래피를 사용해 분석했다. 포집용액에 용존된 CO_2 는 전처리 없이 총유기-무기탄소분석기를 사용해 측정했다. 측정된 화산가스의 농도는 인공 분기공에서 설정된 유속과 비례했고, 이는 Giggenbach bottle 법이 화산가스 관측에 유용하게 적용될 수 있음을 나타낸다. 또한 본 연구에서 제시된 전처리 및 분석법은 화산가스 측정의 정확도 및 재현성을 향상시킬 것으로 기대된다.

주요어: 화산분화, Giggenbach bottle 법, 인공 분기공, 가스 크로마토그래피, 이온 크로마토그래피

서 언

화산분화는 가장 위험한 자연재해의 하나로, 최근 들어 북한과 중국 사이에 위치한 백두산이 지속적으로 여러 분화조짐을 보이고 있다. 일례로 백두산 부근에 발생한 지진은 2002년부터 그 규모와 빈도가 급증했고(Yun and Lee, 2012), 2004년에는 백두산의 나무가 갑자기 원인 모르게 말라죽고 백두산 천지의 온천의 수온이 크게 증가했다(Yun, 2010). 이외에 백두산 부근 온천에서 측정된 화산가스 중 헬륨과 수소의 함량이 10배 이상 증가하기도 했고, 산사태 및 암석균열이 빈번하게 발생했다(Yun, 2010). 이렇듯 백두산에서 여러 분화의 징조가 관찰됨으로써 한국, 중국, 일본 및 북한의 화산관련 학자들은 백두산 분화가 임박했음을 추론했다(Yun et al., 2007). 백두산의 분출 기록에 의하면, 10세기경에 일어난 백두산의 분화는 최근 2,000년 동안에 발생한 화산분화 중 그 규모가 가장 컸다. 역사시대의 분화 기록과 2002년에 나타난 화산 분화 전조현상 등으로부터 백두산은 잠재적인 분화가능성을 가진 활화산으로 평가된다(Yun, 2013). 만약 백두산이 10세기경과 비슷한 규모로 분출하였을 때 그 영향력은 엄청날 것이며, 한국에는 주로 화산재에 의한 피해가 예상된다(Jiang et al., 2013). 이에 따라 백두산의 분화시기를 예측하기 것은 매우 중요하다.

화산분화의 시기를 예측하기 위해 지진 관측, 지표 변위 및 거리변화(electronic distance measuring, EDM)의 측정, 화산가스의 관측 등의 다양한 방법들이 사용되고 있다(Smith et al., 2009). 이밖에 화산체 주변의 자기장 및 전기저항의 변화, 분화구 호수, 우물물, 분기공 및 열천의 온도변화, 지표에서의 열 유량 변화, 마그마방의 모델링을 통해 마그마의 위치를 유추하는 방법이 있다(Yun et al., 2007). 또한 마그마 활동에 의해 직접 영향 받는 화산가스 또는 분기공 가스를 측정해 화산분화의 시기를 예측하려는 노력이

있어 왔다. 일례로 화산가스의 성분 중 S/Cl, H_2S/SO_2 , SO_2 , H_2 , CO_2 등의 농도는 화산분화의 지시자로 사용될 수 있음이 밝혀졌다(Gerlach and Casadevall, 1986; Sparks, 2003). 화산가스의 측정법에는 인공위성, 항공기 및 자동차에 설치된 분석기기를 이용해 원거리에서 측정하는 원격 측정법(remote sensing)과 화산가스를 직접 채취해 분석하는 직접 채취법(direct sampling method)으로 구분된다(Lee et al., 2005).

원격 측정법에는 COSPEC (correlation spectrometer), LI-COR (Infrared carbon dioxide analyzer), FT-IR (Fourier transform infrared spectrometer) 등이 있으며(Shinohara, 2005), 이 측정법은 직접 채취법에 비해 화구 근처에 접근할 필요가 없기에 화산활동이 활발한 화산에서 비교적 안전하지만, 바람세기, 날씨, 다른 기체 중의 간섭 등에 의해 오차가 발생하고, 항공기 등을 사용함에 따라 고비용이 많이 발생하는 단점이 있다(Lee et al., 2005). 특히 백두산은 주변 수계의 영향을 받아 화산가스의 농도가 매우 낮아서 원격 측정법보다는 직접 채취법에 의한 관측이 더 적합하다(Xu et al., 2012). 직접 채취법은 화산가스를 시료병에 직접 채취하는 것으로 크게 관류법(flow-through bottle method)과 진공법(evacuated bottle method)으로 나뉜다. 관류법은 시료병에 부착된 핸드펌프로 화산가스를 시료병으로 유입시키기 때문에 시료채취 시간이 비교적 짧지만, 진공법보다 정확한 화산가스 분석이 어렵다. 반면 진공법은 포집용액이 담긴 시료병을 진공상태로 만들어, 화산가스가 유입되도록 하는 방법으로, 다른 방법들보다 낮은 농도의 화산가스에 보다 정확한 분석이 가능하다. 하지만 활발히 활동하고 있는 화산에는 높은 위험성으로 그 적용이 쉽지 않다. 진공법에 사용되는 포집용액에는 NaOH 용액, NH_4OH 용액, 산성 용액이 있으며(Sortino et al., 2006), 이들 중 NaOH 용액을 포집용액을 사용하는 방법을 ‘Giggenbach bottle 법’이라고 하며, 현재 화산관련 학자에게 가장 널리 사

용되고 있다(Sortino et al., 2006). Giggenbach bottle 법은 미량금속원소를 제외한 He, Ar, CO, CH₄ 등의 비용존 가스와 CO₂, H₂S, SO₂, HF, HCl 등의 산성 가스를 분석할 수 있고, 오염 및 손실로부터 화산가스를 비교적 안정적으로 채취할 수 있다(Mioduszewski and Kress, 2008).

현재 우리나라에서는 화산가스를 측정해 화산분화를 예측할 수 있는 기술적 기반이 미비한 실정이다. 하지만 화산가스에 대한 채취기술과 이와 관련된 분석시스템 및 분석법을 갖춘다면, 화산가스 측정을 통해 백두산의 분화시기를 예측하는 데 중요한 정보를 얻을 수 있다. 이런 관점에서 본 연구는 화산가스 측정법 중 가장 널리 이용되는 Giggenbach bottle 법의 유용성을 검증했고, 채취된 화산가스의 분석에 필요한 전처리 및 분석기법을 정립하고자 했다. 이를 위해 화산가스 채취에 필요한 채취병을 제작했고, 화산가스를 재현하기 위해 인공 분기공을 만들어 일련의 실험을 수행했다(Giggenbach, 1975; Giggenbach and Matsuo, 1991; Giggenbach et al., 2001).

인공 분기공의 설치 및 가스 채취

인공 분기공의 설치

Fig. 1은 인공 분기공의 모식도를 보여주고 있으며, 본 실험에 사용된 인공 분기공은 가스 실린더에서 유래된 CO₂, SO₂, H₂S, H₂, CH₄, CO, N₂의 가스라인들과 HCl 및 HF의 혼합 산성용액을 포기하기 위

한 N₂ 가스라인으로 구성되어 있다. 각 라인에 공급되는 가스는 100% CO₂ 액화가스, 20% SO₂/80% N₂ 혼합가스, 10% H₂S/90% N₂ 혼합가스, 10% H₂/90% N₂ 혼합가스, 10% CH₄/90% N₂ 혼합가스, 10% CO/90% N₂ 혼합가스, 100% N₂ 가스, 그리고 혼합 산성용액을 포기를 위해 100% N₂ 가스가 사용됐다. Fig. 1에서 분기공 가스의 조성은 유량계(rotameter)를 사용해 각 가스라인의 유속을 변화시키고, HCl과 HF의 농도가 다른 두 종류의 혼합 산성용액을 사용함으로써 조절했다. Table 1은 다양한 조성의 인공 분기공 가스의 생성을 위해 사용한 각 가스라인의 유속과 혼합 산성용액의 농도 등의 실험조건을 보여주고 있고, 가스 조성에 상관없이 인공 분기공 끝에서 발생하는 가스의 총 유속은 30 L/min으로 고정시켰다. 이렇게 총 유속을 고정시킴으로써 분기공에서의 시료 채취시간을 일정하게 유지할 수 있고, 또한 채취한 시료의 분석결과를 분기공의 조성과 직접 비교해 분석할 수 있다.

본 실험에서 총 15개의 인공 분기공을 재현했으며, 이들의 조성은 아이슬란드 Surtsey 화산, 뉴질랜드 White island 화산, 일본 Unzen 화산의 다양한 지구조 환경에서 유래된 화산가스의 성분을 참조했다. 백두산은 대륙형 열점에 위치하고 alkali-basalt형 마그마에 해당한다(Yun et al., 1993). Surtsey 화산은 발산경계에 위치한 alkali-basalt형 마그마로 분류되고, 화산가스의 온도가 1,100°C가 넘는다(Halmer et al., 2002). White island 화산은 수렴경계에 위치하고 있

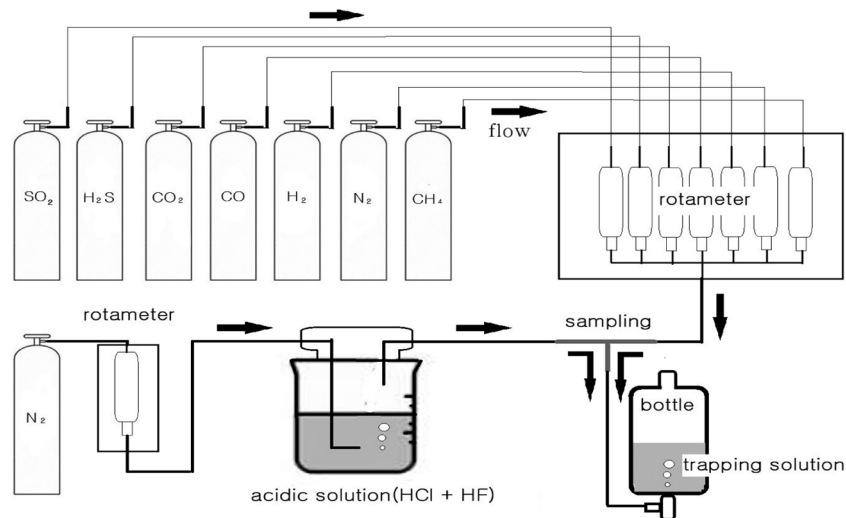


Fig. 1. Schematic diagram of an artificial fumarole consisting of gas lines, a mixed acidic solution, and rotameters.

Table 1. Gases flow rates and acidic solution's composition used for generation of artificial fumarolic gases

Sample number	Gas stream lines						Acidic solution line			
	100% CO ₂ (L/min)	10% H ₂ S (L/min)	10% H ₂ (L/min)	10% CO (L/min)	10% CH ₄ (L/min)	20% SO ₂ (L/min)	100% N ₂ (L/min)	100% N ₂ (L/min)	HF (mol/L)	HCl (mol/L)
1	12	0	5	1	1	6	1	4	7	4.8
2	12	0	5	1	1	6	1	4	3	11.2
3	12	0	1	5	1	6	1	4	7	4.8
4	12	0	1	5	1	6	1	4	3	11.2
5	4	6	5	1	5	0	5	4	7	4.8
6	4	6	5	1	5	0	5	4	3	11.2
7	4	6	1	5	1	0	9	4	7	4.8
8	4	6	1	5	1	0	9	4	3	11.2
9	4	3	5	1	5	3	5	4	7	4.8
10	4	3	5	1	5	3	5	4	3	11.2
11	12	3	1	5	1	3	1	4	7	4.8
12	12	6	1	1	1	3	2	4	3	11.2
13	4	0	5	5	5	3	4	4	7	4.8
14	12	3	1	1	5	0	4	4	3	11.2
15	4	3	5	5	5	3	1	4	7	4.8

고, 화산가스의 온도가 약 500°C 정도로 화산가스의 온도가 낮은 화산을 대표해 선택했다(Siovaldason and Elisson, 1968; Giggenbach and Matsuo, 1991; Lee et al., 2012). 한편 Unzen 화산은 수렴경계에 위치하고 있으며, 그 화산가스의 온도가 약 700°C 정도다(Ohba et al., 2008; Shinohara et al., 2008).

시료병의 제작

인공 분기공 가스의 채취를 위해 제작한 시료병은 내부가 내열성이 뛰어난 파이렉스(pyrex)로 코팅된 석영으로 이루어졌으며(Giggenbach, 1975), 그 용량은 다량의 화산가스의 채취가 용이하도록 350 mL 용량으로 만들었다(Fig. 2). 화산가스의 유입을 조절하기 위해 시료병에 부착된 밸브는 고온에 잘 견디고 화학적 부식에 강한 테플론(teflon)으로 만들어졌다. 시료병에는 비용존 가스의 분석을 위해 별도의 입구가 만들었고, 이 입구는 실리콘 재질의 격막(silicone sleeve septa)으로 밀봉되어 가스전용 시린지(gas-tight syringe)를 사용해 시료병 내부의 가스를 추출해낼 수 있다. 한편 분기공과 시료병을 연결하는 채취관은 700°C까지 고온의 화산가스에 견딜 수 있는 티탄늄으로 만들었다(Fig. 2). 하지만 티탄늄 채취관은 Surtsey 화산처럼 고온의 화산가스의 채취에 적합하지 않고, 이 경우 내열온도가 약 1,300°C인 석영 채취관을 사용할 수 있다(Lee et al., 2012). 비록 본 연구에서는 티탄늄 채취관을 사용했지만, 인공 분기공

**Fig. 2.** Image of a Giggenbach bottle connected with a Ti sampling tube.

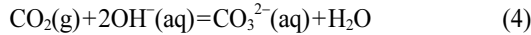
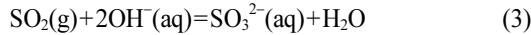
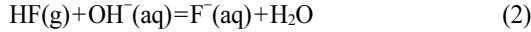
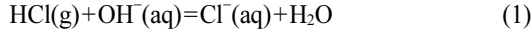
가스의 온도가 상온이었으므로 티탄늄 채취관 사용에 따른 실험적 오류는 발생하지 않았다. 석영 채취관은 물리적 충격에 의해 쉽게 파손되므로, 고온의 화산가스를 채취할 때 선별적으로 티탄늄 채취관을 대체해 사용하면 된다.

인공 분기공 가스의 채취

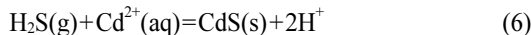
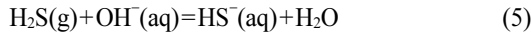
우선 인공 분기공 가스의 채취를 위해 포집용액을 제조했다. 채취할 가스에 H₂S와 SO₂ 성분이 함께 존재하는 경우, 0.01 M 카드뮴 아세테이트(Cd(CH₃COO)₂) 수용액 10 mL와 4 M NaOH 수용액 190 mL를 시료병에 넣어 포집용액을 만든다. 반면, H₂S와 SO₂ 중

한 종류만 있을 경우, 4 M NaOH 수용액 200 mL을 포집용액으로 사용한다. 시료병에 포집용액을 넣은 뒤, 핸드펌프를 사용해 진공상태로 만든다.

인공 분기공에서 유량계를 이용해 각 가스라인의 유속을 조절한 후, 인공 분기공을 채취관과 연결해 약 5분간 안정화한다. 또한 시료병의 주입구를 미리 초순수로 채워 공기에 의한 분기공 가스의 오염을 최소화한다. 시료병의 주입구가 아래로 가도록 위치 시킨 후, 채취관의 끝을 시료병의 주입구와 연결하고, 천천히 시료병의 밸브를 열어 진공상태의 시료병 내로 분기공 가스를 유입시키며, 이때 유입된 가스는 포집용액을 포기시키게 된다. 가스 채취는 포집용액 내 기포의 발생이 줄어들어 멈추기 직전까지 실시하며, 시료 채취가 끝나면 채취관과 시료병을 분리하고, 다시 시료병 주입구를 초순수로 채워 분석 전까지 공기에 의한 2차 오염을 방지한다. 시료병에 포집된 가스 중 HCl, HF, SO₂, CO₂의 산성가스(acidic gases)는 아래 반응식과 같이 포집용액에 용해되어 Cl⁻, F⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻의 음이온을 형성한다(Mioduszewski and Kress, 2008):



산성가스의 하나인 H₂S도 포집용액에 용해되거나, 포집용액에 Cd²⁺ 이온을 넣어 준 경우 이와 반응해 노란색 CdS로 침전한다(Shinohara et al., 2008):



이 밖에 H₂, CO, CH₄, N₂, Ar 등의 비용존 가스(non-condensable gases)는 포집용액에 용해되지 않고, 시료병의 상부에 축적된다.

인공 분기공으로부터 가스 시료를 채취할 때, 다음과 같이 주의할 점이 있다. 첫째, 인공 분기공의 끝

과 채취관을 완전히 밀봉시키면, 분기공의 가스라인의 내부압력이 상승해 유량계의 유속이 변하거나, 혼합 산성용액을 포기하는 N₂ 가스라인에서 산성용액의 역류가 발생한다. 이를 방지하기 위해 분기공 끝과 채취관 사이에 좁은 틈을 만들어주면, 채취관으로 유입되지 못한 분기공 가스가 외부로 배출된다. 둘째, CO₂ 액화가스의 유속이 높거나 오랜 동안 사용하면, CO₂ 기화에 의해 급격히 온도가 감소한다. 이로 인해 액화가스에 연결된 가스라인 부분에 서리가 발생하거나, 흰색 드라이아이스가 생겨 CO₂ 유속이 일정하게 유지하지 못하게 된다. 따라서 뜨거운 물을 적신 행주를 사용해 CO₂ 가스라인을 보온시키면, 서리 및 드라이아이스의 생성을 막을 수 있다.

인공 분기공 가스의 전처리 및 분석법

비용존 가스의 분석

인공 분기공로부터 채집한 가스성분 중 포집용액에 용해되지 않은 비용존 가스는 가스 크로마토그래프(gas chromatography, GC)를 사용해 분석했다(Kiyosu and Okamoto, 1998). GC 분석에 thermal conductivity detector (TCD)가 장착된 Clarus 600 gas chromatography (PerkinElmer Inc.)를 사용했으며, 가스성분의 분리를 위해 사용한 GC 칼럼은 분자량이 작은 가스의 분리가 용이한 HP-PLOT 5A capillary GC column (30 m × 0.53 mm × 50.0 μm, Agilent Technologies)을 사용했다. 그밖에 GC 분석에 사용한 실험조건은 Table 2에 나타나있다. Table 2에서 보듯이 운반가스(carrier gas)로 주로 Ar을 사용했고, 운반가스에 따라 분석 가능한 가스성분을 확인하기 위해 추가적으로 He와 N₂를 사용했다.

시료병 내에 축적된 비용존 가스는 가스전용 시린지(gas-tight syringe)를 이용해 시료병의 실리콘 격막을 뚫어 1.0 mL을 취한 후, GC injector에 주입했다. 또한 비용존 가스의 농도는 10% H₂/90% N₂ 혼합가스, 10% CO/90% N₂ 혼합가스, 10% CH₄/90% N₂

Table 2. Details of the gas chromatograph methods used for analysis of non-condensable gas components

Sample injection volume	2.0 mL
Injector	Split ratio of 3:1 at 50°C
Carrier gas	Ar, He, or N ₂ at 4 L/min
Column temperature profile	Isothermal at 35°C for 7 min, ramping at 20°C/min to 100°C, and isothermal at 100°C for 3.5 min
Detector	Thermal conductivity detector (TCD) at 150°C
Detector polarity	Negative

혼합가스, 대기 중 O_2 를 사용해 각각 H_2 , CO , CH_4 , O_2 의 0.025-2.5% 범위의 5개 표준시료를 준비하고, 이들로부터 얻어진 검정곡선을 통해 결정했다. 특히, 인공 분기공 가스 및 표준시료를 GC 분석할 때, 시료간 교차오염 및 공기에 의한 오염을 최소화하기 위해 다음과 같은 조치를 취했다. 시료병을 -840 mbar 이하의 초진공상태로 만들어 잔류하고 있는 산소를 제거했으며, 또한 가스 채취 전 인공 분기공 가스를 최소 5분 동안 흘려주어 가스라인과 채취관에 남아 있는 기존의 분기공 가스 및 공기를 제거했다.

산성가스의 분석

비용존 가스에 대한 GC 분석이 완료되면, 시료병의 포집용액으로부터 산성가스인 CO_2 , HF, HCl, SO_2 , H_2S 의 농도를 결정한다. 이들 산성성분은 각기 다른 전처리과정을 거친 후, 이온 크로마토그래프(ion chromatograph, IC) 및 총유기-무기탄소분석기(total organic carbon-inorganic carbon analyzer, TOC-IC)를 사용해 분석했다.

비용존성 가스에 대한 분석이 완료되면 시료병을 열어 포집용액에 초순수를 첨가해 용액의 부피가 250 mL이 되도록 희석한다. 이후 카드뮴 아세테이트($Cd(CH_3COO)_2$)가 포집용액에 첨가된 경우, H_2S 과 반응해 형성된 노란색 $CdS(s)$ 를 진공여과장치(vacuum filtration unit, pore size=0.22 μm)를 사용해 수용액과 침전물을 분리시킨다. 반면 카드뮴 아세테이트가 첨가되지 않아 침전물이 생성되지 않으면 이 과정을 생략한다. 침전물과 침전물이 분리된 용액은 분석하고자 하는 성분에 맞게 아래에 기술된 것처럼 적절한 전처리 과정을 거쳤다.

CO_2 의 분석

침전물이 분리된 포집용액 중 10 mL를 취해 30 mL 초순수와 희석시킨 뒤, 추가적인 전처리 없이 TOC-IC(Teledyne Tekmar Inc.)를 사용해 CO_2 를 분석했다. 1 M H_2SO_4 수용액을 용리액(eluent)으로 사용해 용존된 CO_2 를 기화시키고, 기화된 CO_2 를 N_2 가스(유속: 200 mL/min)를 사용해 검출기로 운반한다. 또한 운반된 CO_2 가스는 non-dispersive infrared detector (NDIR)를 사용해 검출한다. 용존 CO_2 농도를 결정하기 위해 1 M Na_2CO_3 수용액을 희석해 0.0015-0.02 M 범위의 5개 표준시료를 만들고, 이들로부터 검정곡선을 얻었다.

HCl, HF 및 SO_2 의 분석

HCl, HF, SO_2 의 산성가스는 알칼리 포집용액에 용해되어 각각 Cl^- , F^- , SO_3^{2-} 의 음이온 형태로 존재한다(반응식 (1)-(3) 참조). IC를 사용해 이들 이온을 분석하기 전 다음과 같은 전처리 과정을 거친다:

1) $CdS(s)$ 침전물이 분리된 포집용액 25 mL에 25 mL 초순수를 첨가해 1:1로 희석한다.

2) 앞에서 희석된 용액 20 mL에 30% 과산화수소수(H_2O_2) 5 mL를 첨가해 1시간 동안 반응시킨다. 이 과정에서 용액 내 아황산염 이온(SO_3^{2-})은 황산염 이온(SO_4^{2-})으로 산화한다.

3) 과산화수소에 의한 IC 칼럼의 손상을 방지하기 위해, 과산화수소수와 반응한 용액을 다시 초순수를 사용해 다시 희석해 용액 중 과산화수소의 농도를 대략 1% 이하로 만든다. 기존 연구에서는 잔류 과산화수소를 제거하기 위해 시료를 90°C에서 30분간 가열한다(Sortino et al., 2006). 본 연구에 의하면 이 과정에서 NaCl 또는 Na_2SO_4 로 추정되는 흰색 가루가 비커에 침전되거나 외부로 비산되었고, 이로 인해 분석하고자 하는 이온들의 농도에 심한 오차가 발생했다.

4) 위에서 준비한 용액은 IC분석에 부적합한 높은 pH 값을 가지므로, 최종적으로 0.02 M HNO_3 용액과 1:1의 비율로 희석시킨다. 이런 HNO_3 에 의한 중화과정을 거치지 않으면, 포집용액의 NaOH에서 유래된 고농도의 OH^- 이온의 머무름 시간(retention time)이 F와 비슷해 화산가스 중 HF의 분석이 어렵다. 하지만 중화를 통해 시료 중 OH^- 농도를 낮추면 F를 OH^- 와 분리해 IC를 사용해 분석할 수 있다.

위의 전처리 과정을 거친 시료는 883 Basic IC (Metrohm Inc.)로 분석했으며, 사용한 음이온 칼럼은 Metrosep A supp 5 (150 mm×4.0 mm)였고, 용리액으로 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 버퍼용액(유속: 0.7 mL/min)을 사용했다. 또한 시료 내 Cl^- , F^- , SO_4^{2-} 의 농도는 1 M NaCl 수용액, 1 M NaF 수용액, 1 M Na_2SO_4 수용액을 희석시켜 0.02-4 ppm 범위의 5개 표준시료를 만들고, 이들로부터 검정곡선을 얻어 결정했다.

H_2S 의 분석

본 연구에서 인공 분기공 가스에서 H_2S 를 채집하는 데 두 가지 방법을 사용했다. 하나는 인공 분기공 가스에 SO_2 가스가 존재하지 않은 때, 포집용액에 카드뮴 아세테이트를 첨가하지 않았다. 이 경우 반응

식 (5)와 같이 H₂S가 포집용액에 용해되어 HS⁻ 이온을 형성하고, 앞서 기술된 HCl, HF, SO₂와 동일한 전처리 과정을 거쳐 분석용 시료를 만들 수 있다. 이때 HS⁻ 이온은 과산화수소에 의해 황산염 이온(SO₄²⁻)으로 산화되고, IC를 사용해 SO₄²⁻ 농도를 측정한다. 반면 인공 분기공 가스에 SO₂와 H₂S 함께 존재하면, 포집용액에 카드뮴 아세테이트를 넣어 반응식 (6)에 의해 선택적으로 H₂S를 노란색의 CdS(s)로 침전시킨다. 이 경우 다음과 같은 전처리를 거쳐 분석한다:

- 1) 진공여과장치를 이용해 노란색 CdS 침전물을 포집용액으로부터 분리한다. 이때 시료병에 남아있는 침전물도 초순수를 여러 번 씻어 완전히 회수한다.
- 2) 노란색 침전물에 30% 과산화수소수 20 mL를 넣어 1시간 동안 반응시킨다. 이 반응에 의해 CdS에 결합되어있는 황화염(sulfide)이 황산염 이온(SO₄²⁻)으로 산화된다. 이때 노란색의 CdS 침전물은 2-3분 안에 완전히 사라져버리지만, 일부 시료에서 분홍색 또는 흰색의 침전물이 남아있는 것이 관찰되었는데, 이는 각각 CdO(s)와 Cd(OH)₂(s)으로 H₂S의 분석에 간섭하지 않는다.
- 3) 과산화수소수수와 반응이 끝나면 초순수를 사용해 1/100로 희석시킨 후, IC를 이용해 SO₄²⁻ 이온을 분석한다.

결과 및 토론

비용존 가스

일반적으로 thermal conductivity detector (TCD)가 부착된 GC 분석에 사용되는 운반가스로는 He, H₂, N₂, Ar 등이 있다(Qinhan et al., 1997; J. Luong et al., 2013). Fig. 3는 운반가스에 따른 GC 크로마토그램(chromatogram)을 보여주고 있는 것으로 운반가스에 따른 분석 가능한 가스의 종류가 달라짐을 알 수 있다. 운반가스로 Ar를 사용했을 때, 대부분의 비용존 화산가스(예: H₂, He, O₂, N₂, CH₄, CO)를 검출할 수 있다. 하지만 운반가스로 사용된 Ar은 분석할 수 없다는 단점이 있다. 대신 He를 운반가스로 사용하면 Ar을 검출할 수 있다지만, Fig. 3(b)처럼 대기에 의한 시료오염이 심하면 Ar과 O₂의 머무름 시간(retention time)이 비슷해 두 기체의 분리가 용이하지 않다. 두 기체의 분리를 위해 GC 칼럼의 온도를 0°C 이하로 유지하거나, H₂를 운반가스로 사용해 GC 칼

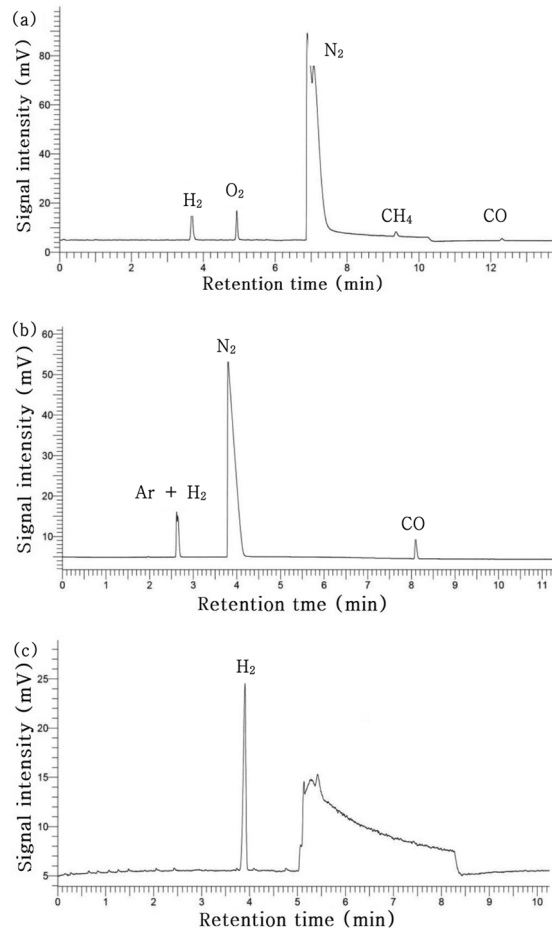


Fig. 3. GC chromatograms of a standard sample having the composition of 2.5% H₂, 2.5% Ar, 2.5% O₂, 90% N₂, 2.5% CH₄, and 2.5% CO using Ar (a), He (b), and N₂ (c) as a carrier gas.

럼을 300°C 이상으로 가열하면 O₂를 선별적으로 H₂O로 환원시킨다(Saito and Moffett, 2002). 하지만 시료를 채취할 때 본 논문에서 제시한 것처럼 시료 오염을 최소화하면(‘인공 분기공 가스의 채취’ 부분 참조), 이런 번거로운 절차 없이 He를 운반가스로 사용해 Ar를 분석할 수 있다. N₂를 운반가스로 사용하면 H₂ 이외의 비용존 가스의 분석이 어려워(Fig. 3(c)), 경제적인 이점에도 불구하고 N₂는 화산가스의 GC 분석에 적합하지 않다.

Fig. 4는 Table 1의 조건으로부터 만들어진 인공 분기공 가스 중 비용존 가스에 대한 GC 분석결과를 나타내고 있다. 분기공에서 CH₄와 CO의 유속이 5 L/min로 설정되었을 때, 두 기체의 농도가 비슷하게

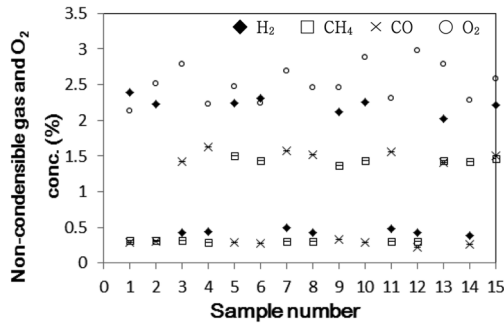


Fig 4. GC analysis results of non-condensable gases from artificial fumaroles given in Table 1. The results were obtained using Ar as a carrier gas.

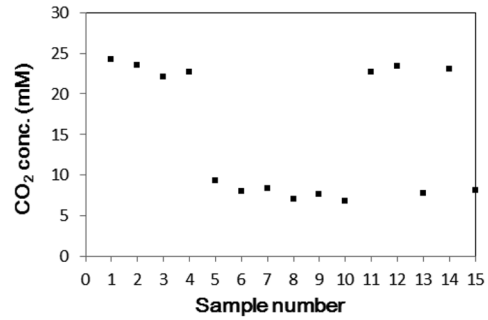


Fig. 5. TOC-IC analysis of CO₂ from artificial fumaroles given in Table 1.

측정되었다. 하지만, H₂의 유속이 5 L/min인 경우, 측정된 H₂ 농도는 CH₄와 CO에 비해 현저히 높았다. 마찬가지로 H₂, CH₄, CO의 유속이 1 L/min로 설정된 분기공들에서도 H₂ 농도는 CH₄와 CO에 비해 높은 값을 보였다. 이처럼 똑같은 유속이라도 H₂ 농도가 다른 비용존 가스에 비해 높게 나타나는 원인은 유량계에서 찾을 수 있다. 본 실험에서 사용된 유량계는 CO₂용 면적식 유량계로, 가스가 유량계를 통과 하면서 유량계 내부에 있는 부표(float)를 밀어 올려 유속을 표시하도록 설계되었다. 유량계에서 부표의 위치는 가스의 유속과 가스의 밀도가 증가할수록 높아지므로, 유량계가 똑같은 유속을 지시하더라도 분자량이 작아 가벼운 H₂는 다른 가스들에 비해 더 많은 양이 흐르게 된다. H₂, CO, CH₄의 분자량은 각각 2.02, 28.01, 16.04 g/mol으로, H₂와 다른 기체와의 분자량 차이가 현저해 인공 분기공에서 H₂ 농도는 유량계로부터 유추된 농도보다 높았을 것이다. 이런 단점에도 불구하고 측정된 비용존 가스의 농도는 Table 1에서 제시된 유속과 강한 상관관계를 보이고 있다. H₂ 유속이 같은 분기공에서 채취된 시료들에서 H₂ 농도가 유사했으며, H₂ 유속이 5 L/min에서 채취된 시료들은 그 유속이 1 L/min에서 채취된 시료들에 비해 농도가 약 5배 높았다. 비슷한 결과는 CH₄와 CO의 경우에도 관찰되었다.

관찰한 시료들에서 O₂가 약 2~3% 농도로 검출되었는데, 이는 공기에 의한 시료오염을 지시한다. 하지만 이 농도의 O₂ 오염에서는 He를 운반가스로 사용해 Ar 분석할 수 있다. 예상할 수 있는 O₂의 오염 경로는 시료채취 시 채취관과 분기공 사이의 틈으로 들어온 공기, 그리고 분기공의 가스라인과 채취관에

남아있던 공기가 있다. 이러한 시료 오염을 줄이기 위해 시료채취 전 인공 분기공 가스를 충분히 흘려 보내 가스라인 및 채취관에 남아있는 O₂를 제거할 수 있다. 이밖에 시료채취 전후에 채취관과 시료병을 분리한 후 초순수를 시료병 주입구에 채워두는 것도 오염방지에 효과적이다.

산성가스

CO₂의 분석

Fig. 5는 TOC-IC를 이용한 시료의 CO₂ 분석결과를 보여주고 있다. 측정된 시료의 CO₂ 농도는 Table 1에서 나타난 유속과 비례해 증가했다. CO₂ 유속이 12 L/min에서 채취된 시료의 CO₂ 농도는 유속이 4 L/min에서 채취된 시료보다 대략 3배 정도 높았다. TOC-IC를 이용해 CO₂를 분석할 때 반드시 포집용액의 pH가 적절한 범위(약 8-11)로 조절해야 한다. 한다면, 만약 포집용액의 pH가 높으면, TOC-IC 분석시 CO₂가 완전히 기화되지 못해 실제보다 낮은 농도를 얻는다. 반면 포집용액의 pH가 너무 낮으면, TOC-IC 분석전 CO₂가 기화되어 손실된다. 따라서 포집용액의 pH를 적절한 범위로 조절하기 위해 초순수를 사용해 약 1/4 비율로 희석하면 된다. 이후 TOC-IC에 의해 포집용액은 1 M H₂SO₄ 용액과 반응해 CO₂의 기화가 완결될 수 있는 산성 pH로 낮춘다. 본 연구에서 사용한 TOC-IC에 의한 CO₂ 분석법은 기존에 사용된 적정법(titration method)에 비해 다량의 시료를 낮은 농도까지 정확히 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다(Lee et al, 2012).

HCl, HF, SO₂ 및 H₂S의 분석

Fig. 6는 산성가스에 대한 IC 크로마토그램을 나타

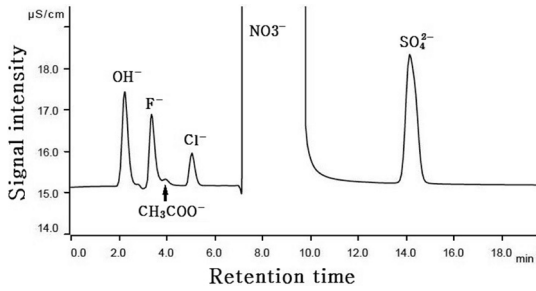


Fig. 6. IC chromatogram of a standard sample having the composition of 110 ppm F^- , 30 ppm CH_3COO^- , 22 ppm Cl^- , 1,180 ppm NO_3^- , and 33 ppm SO_4^{2-} .

낸 것으로, 이온의 반경과 전하가 작을수록 대체로 머무름 시간이 감소함을 알 수 있다($\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Cl}^- \ll \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$). OH^- 는 포집용액의 NaOH에서 유래되었고, CH_3COO^- 는 반응식 (6)과 같이 H_2S 를 선택적으로 분석하기 위해 포집용액에 넣어주었고, NO_3^- 는 포집용액의 IC 분석을 위해 pH 중화를 위해 넣어준 HNO_3 용액에서 왔다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 OH^- , CH_3COO^- , 및 NO_3^- 는 본 연구의 실험조건에서 Cl^- , F^- , SO_4^{2-} 와의 간섭은 미비했다.

Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 HCl과 HF는 동일한 조건의 분기공에서 얻은 측정값임에도 다소 분산되었다. 이는 HCl과 HF는 다른 가스성분과는 달리 혼합 산성용액에서 N_2 포기에 의해 생성돼 상대적으로 인공 분기공에서 그 조성을 일정하게 유지하기 어려웠기 때문으로 추정된다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 측정된 두 산성가스의 농도는 혼합 산성용액의 농도에 비례해 증가됨이 관찰됐다. 주목할 점은 혼합 산성용액에서 HF 농도가 HCl에 비해 낮았음에도 불구하고(예: 시료 2에서 $[\text{HF}]=3 \text{ mol/L}$, $[\text{HCl}]=11.2 \text{ mol/L}$), 인공 분기공 가스로부터 측정된 농도는 오히려 HF가 HCl에 비해 높았다. 이것은 HF가 약산이라 산성용액에서 주로 중성분자인 HF로 존재해 N_2 에 의해 쉽게 기화되나, HCl는 강산으로 해리된 Cl^- 이온으로 존재해 상대적으로 적은 양만이 기화하기 때문이다.

화산가스에 존재하는 황은 SO_2 또는 H_2S 로 존재하고, SO_2 농도 변화와 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 의 상대적인 농도 변화는 화산의 활동성의 변동과 밀접한 관련이 있다 (Oskarsson, 1984; Fischer et al., 1996). 따라서 화산 가스에서 각각의 성분을 분리해 분석해야만 한다. 본 연구에서 SO_2 또는 H_2S 만 인공 분기공 가스에 존재

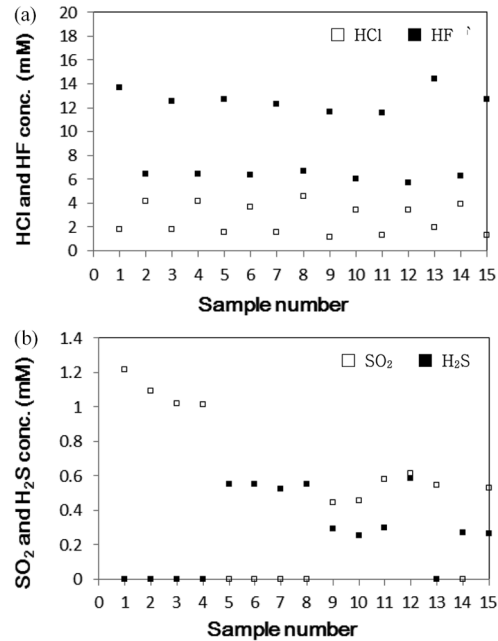
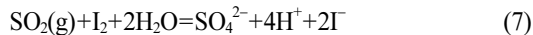


Fig. 7. IC analysis results of HCl and HF (a) and SO_4 and H_2S (b) from artificial fumaroles given in Table 1.

하는 경우에 이 두 가스는 반응식 (3) 또는 (5)에 의해 포집용액에 용해되고, 이후 과산화수소수에 의한 전처리에 의해 황산염 이온으로 산화된다. 반면 SO_2 와 H_2S 가 동시에 존재하는 경우(Table 1: 시료 9, 10, 11, 12, 15), 포집용액에 카드뮴 아세테이트를 넣어 SO_2 는 포집용액에 반응식 (3)에 의해 용존되지만, H_2S 는 반응식 (6)에 의해 CdS로 침전된다. 이후 포집용액과 침전물을 분리한 후 2.3절에서 제시한 전처리를 통해 분석할 수 있다. Fig. 7(b)는 Table 1에서 의해 제조된 인공 분기공 가스 중 SO_2 및 H_2S 의 측정결과를 나타내고 있다. Fig. 7(b)에 의하면 SO_2 와 H_2S 성분 모두 유속에 비례해 농도가 증가됨을 알 수 있다. 특히 인공 분기공에서 가스의 유속이 동일하게 유지된다면 한 성분만 존재하던지(SO_2 만 존재하는 시료: 1, 2, 3, 4, 13; H_2S 만 존재하는 시료: 5, 6, 7, 8, 14), 다른 성분과 함께 존재하는 지(시료 9, 10, 11, 12, 15)에 상관없이 측정된 농도가 서로 비슷한 값을 나타내고 있다. 이는 카드뮴 아세테이트를 사용해서 SO_2 와 H_2S 의 농도를 효과적으로 분리해 측정할 수 있음을 나타낸다.

본 실험에서 사용된 방법과 유사하게 Mioduszewski and Kress (2008)는 화산가스 중 H_2S 를 포집용액 중

의 Cd^{2+} 혹은 Ag^+ 와의 반응시켜 선별적으로 CdS 또는 Ag_2S 로 침전시켜 분리했다. 이후 이들 침전물을 건조시킨 후 질량을 측정해 화산가스 중 H_2S 농도를 결정했다. 하지만 금속 황화물은 젖은 상태에서 공기와 반응해 산화되기 때문에 본 연구에서 제시된 전처리 및 분석법에 의해 보다 정확하게 그 농도를 측정할 수 있다. 이밖에 I_2 와의 산화반응을 통해 SO_2 와 H_2S 를 분리할 수 있다(Ohba et al, 1994):



위 반응식에서 SO_2 는 I_2 와 반응해 황산염 이온으로, H_2S 는 원소상태의 황으로 산화된다. 이 방법은 알칼리 포집용액이 담겨있는 시료병 이외에 별도의 I_2 가 담겨있는 수용액에 화산가스를 채취해야 하는 어려움이 있다. 또한 위 반응식에 의해 생성된 SO_4^{2-} 와 $S(s)$ 의 분석을 위해 복잡한 전처리 및 분석과정을 거쳐야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서 제시된 방법은 화산폭발의 위험이 있는 곳에서 특히 유용하게 적용될 수 있을 것이다.

요약 및 결론

화산분화를 예측하기 위해 지진 모니터링, 지표 변위 및 거리변화(EDM), 암석의 자기장 및 전기저항, 열 유량의 변화, 마그마 챔버의 모델링 등 다양한 방법들이 사용되고 있다. 화산가스의 관측은 다른 기술들과 연계되어 화산의 분화시기를 예측하는 자료를 제공할 수 있다. 본 연구에서 화산가스의 관측방법 중 직접 채취법의 하나인 Giggenbach bottle 법의 적정성을 평가하고, 이와 관련된 전처리 및 분석법을 최적화하고자 했다. 이를 위해 다양한 조성을 가진 인공 분기공을 만들었고, 인공 분기공 가스를 Giggenbach bottle 법을 사용해 채집했고, 성분에 따른 적절한 전처리 과정을 거쳐 분석했다. 비용존 가스는 시료병의 빈 공간에 축적되어 별도의 전처리 없이 GC를 사용해 분석했다. GC 분석 시 운반가스를 Ar으로 사용하면 H_2 , CH_4 , CO 등의 성분을 측정할 수 있고, He를 운반가스로 사용하면 Ar과 O_2 를 측정할 수 있다. 시료분석에서 나타난 O_2 농도는 외부 공기에 의한 시료 오염을 지시하고, 시료 채취를 전후에 시료병의 주입구에 초순수를 채우면 그 오염 정도를 최소화할 수 있다. CO_2 , HCl , HF , SO_2 , H_2S

등의 산성가스는 알칼리 포집용액에 용해된다. SO_2 와 H_2S 을 분리 측정을 위해 포집용액에 카드뮴 아세테이트를 첨가하면, H_2S 는 Cd^{2+} 과 반응해 선택적으로 CdS 로 침전하고, 침전물과 포집용액을 진공여과장치를 사용해 분리시킨다. 이후 분석성분에 따라 적절한 전처리 과정을 거친 후 CO_2 는 TOC-IC를 사용해, 다른 성분(예: HCl , HF , SO_4 , H_2S)는 IC를 사용해 분석한다. 실험결과에 의하면 각 분기공 가스의 농도는 인공 분기공에서 설정된 유속과 비례의 상관관계를 보이고 있다. 이는 본 연구에서 시도된 Giggenbach bottle 법이 백두산을 포함한 화산의 가스측정에 활용될 수 있음을 지시하고, 더불어 이와 관련된 시료의 전처리 및 분석법이 적절했음을 나타낸다. 특히 본 연구에서 제시된 세부적인 실험절차나 방법은 Giggenbach bottle 법을 통한 화산가스의 측정에 있어 분석치의 정확도 및 재현성을 향상시킬 것으로 기대된다. 비록 인공 분기공 가스를 사용해 Giggenbach bottle 법에 대한 기술적 타당성은 입증했으나, 실제 화산가스에 적용할 때 사이트에 대한 접근성, 화산폭발 및 고온 화산가스 채취에 따른 위험성 등에 대한 고려가 없었다. 이런 관점에서 실제 화산 분기공에서 Giggenbach bottle 법의 현장 검증에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 기상청 산하 기상기술개발관리단의 지진기술개발사업의 지원을 받아 수행되었다. 또한 본 논문을 심사해주시고, 값진 조언을 해주신 조규성 교수님을 비롯한 및 익명의 심사위원께 깊이 감사드립니다.

References

- 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.
- 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. *Volcanology and Geothermal Research*, 28, 141-160.
- 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. 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*, 6, 125-141.
- Giggenbach, W.F., Tedesco, D., Sulistiyo, Y., Caprai, A., Cioni, R., Favara, R., Fischer, T.P., Hirabayashi, J.I., Korzhinsky, M., Martini, M., Menyailov, I., and Shinohara, H., 2001, Evaluation of results from the fourth and fifth IAVCEI field workshop on volcanic gases, Vulcano island, Italy, and Java, Indonesia. *Volcanology and Geothermal Research*, 108, 157-172.
- 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. *Volcanology and Geothermal Research*, 115, 511-528.
- Jiang, Z., Yu, S., Yoon S.M., and Choi, K.H., 2013, Damage and socio-economic impact of volcanic ash. *Korean Earth Science Society*, 34, 536-549.
- Kiyosu, Y. and Okamoto, Y., 1998, Variation in fumarolic H₂ gas and volcanic activity at Nasudake in Japan. *Volcanology and Geothermal Research*, 80, 27-37.
- 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. (in Korean)
- Lee, S.Y., Lee, S.C., Yang, K.H., and Jeong, H.Y., 2012, A technical note on monitoring methods for volcanic gases. *The Petrological Society of Korea*, 21, 415-429. (in Korean)
- Luong, J., Gras, R., Cortes, H.J., and Shellie, R.A., 2013, Multidimensional gas chromatography for the characterization of permanent gases and light hydrocarbons in catalytic cracking process. *Chromatography A*, 1271, 185-191.
- Mioduszewski, L. and Kress, V., 2008, Laboratory calibration of chemical volcanic gas sampling techniques using an artificial fumarole. *Volcanology and Geothermal Research*, 174, 295-306.
- Ohba, T., Hirabayashi, J., and Yoshida, M., 1994, Equilibrium temperature and redox state of volcanic gas at Unzen volcano, Japan. *Volcanology and Geothermal Research*, 60, 263-272.
- Ohba, T., Hirabayashi, J., Nogami, K., Kusakabe, M., and Yoshida, M., 2008, Magma degassing process during the eruption of Mt. Unzen, Japan in 1991 to 1995: Modeling with the chemical composition of volcanic gas. *Volcanology and Geothermal Research*, 175, 120-132.
- Oskarsson, N., 1984, Monitoring of fumarole discharge during the 1975-1982 rifting in Krafla volcanic center, north Iceland. *Volcanology and Geothermal Research*, 22, 97-121.
- Qinhan, J., Wenjun, Y., Aimin, Y., Xiaodan, T., and Fendi, W., 1997, Helium direct current discharge ionization detector for gas chromatography. *Chromatography A*, 761, 169-179.
- Saito, M.A. and Moffett, J.W., 2002, Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1943-1953.
- Shinohara, H., 2005, A new technique to estimate volcanic gas composition: Plume measurements with a portable multi-sensor system. *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. *Volcanology and Geothermal Research*, 175, 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 young, R., and Norby, L. (eds.) *Geological monitoring*: Boulder, Colorado. Geological Society of America, USA, 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. *Volcanology and Geothermal Research*, 158, 244-256.
- Sparks, R.S.J., 2003, Forecasting volcanic eruptions. *Earth and Planetary Science Letters*, 210, 1-15.
- Xu, J., Liu, G., Wu, J., Ming, Y., Wang, Q., Cui, D., Shangguan, 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, 1-7.
- Yun, S.H., Won, C.K., and Lee, M.W., 1993, Cenozoic volcanic activity and petrochemistry of volcanic rocks in the Mt. Paektu area. *The Geological Society of Korea*, 29, 291-307. (in Korean)
- Yun, S.H., Taniguchi, H., Wei, H., and Liu, J., 2007, Crisis of Baegdusan. *The Korean Society of Economic and Environmental Geology Spring Conference*, 130-132. (in Korean)
- Yun, S.H., 2010, Natural disaster: The sign of volcanic eruptions at the Baegdusan volcano. *Korean Earth Science Society 2010 fall meeting*, 3-7. (in Korean)
- Yun, S.H. and Lee, J.H., 2012, Analysis of unrest sign of activity at the Baegdusan Volcano. *The Petrological*

Society of Korea, 21, 1-12. (in Korean)
Yun, S.H., 2013, Volcanological interpretation of historical

eruptions of Mt. Baekdusan volcano. Korean Earth
Science Society, 34, 456-469. (in Korean)

2013년 11월 20일 접수
2013년 11월 29일 수정원고 접수
2013년 12월 2일 채택