자원환경지질, 제50권, 제2호, 171-180, 2017
Econ. Environ. Geol., 50(2), 171-180, 2017
http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2017.50.2.171

pISSN 1225-7281
eISSN 2288-7962

백두산 화산활동 평가를 위한 화산가스 및 온천수에 대한 연구

이상철[1] · 윤성효[2*]
[1]부산대학교 지질환경과학과, [2]부산대학교 지구과학교육과

Study of Volcanic Gases and Hot Spring Water to Evaluate the Volcanic Activity of Mt. Baekdu

Sangchul Lee[1] and Sung-Hyo Yun[2*]
[1]Department of Geological Sciences, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
[2]Department of Earth Science Education, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
(Received: 13 February 2017 / Revised: 27 March 2017 / Accepted: 28 March 2017)

This study performed the analysis on the volcanic gases and hot spring waters from the Julong hot spring at Mt. Baekdu during the period from July 2015 to August 2016. Also, we confirmed the errors that HCO_3^- concentrations of hot spring waters in the previous study (Lee *et al*. 2014) and tried to improve the problem. Dissolved CO_2 in hot spring waters was analyzed using gas chromatograph in Lee *et al*. (2014). Improving this, from 2015, we used TOC-IC to analysis dissolved CO_2. Also, we analyzed the Na_2CO_3 standard solutions of different concentrations using GC, and confirmed the correlation between the analytical concentrations and the real concentrations. However, because the analytical results of Julong hot spring water were in discord with the estimated values based on this correlation, we can't estimate the HCO_3^- concentrations of 2014 samples. During the period of study, CO_2/CH_4 in volcanic gases are gradually decreased, and this can be interpreted in two different ways. The first interpretation is that the conditions inside the volcanic edifice are changing into more reduction conditions, and carbon in volcanic gases become more favorable to distribute into CH_4 or CO than CO_2. The second interpretation is that the interaction between volcanic gases and water becomes greater than past, and the concentrations of CO_2 which have much higher solubility in water decreased, relatively. In general, the effect of scrubbing of volcanic gas is strengthened during the quiet periods of volcanic activity rather than active periods. Meanwhile, the analysis of hot spring waters was done on the anion of acidic gases species, the major cation, and some trace elements (As, Cd, Re).

Key words : Volcanic gases, hot spring, Mt. Baekdu, volcanic activity

본 연구에서는 2015년 7월부터 2016년 8월까지 백두산 주롱 온천 지역에서 화산가스 및 온천수를 채취하여 분석을 실시하였다. 또한 이전 연구(Lee *et al.* 2014)에서 보고된 온천수의 측정값 중 HCO_3^- 농도에 오류가 있음을 확인하고, 이를 개선하고자 했다. 온천수의 용존 CO_2는 이전 연구에서는 가스 크로마토그래프를 이용하여 분석하였지만, 이를 개선하여 2015년부터 TOC-IC를 이용하여 분석을 실시했다. 또한, 여러 농도의 Na_2CO_3 표준 시료를 GC로 분석하여, 실제 농도와 표준시료 사이의 상관관계를 확인하였다. 그리고 이를 토대로 2014년 온천수의 용존 CO_2 농도를 추정하고자 했지만, 실제 주롱(Julong) 온천 주변의 물을 채취하여 GC로 분석했을 때는 이 상관관계가 잘 적용되지 않아서 2014년 온천수의 용존 CO_2 농도를 추정할 수가 없었다. 연구기간 동안 화산가스 내 CO_2/CH_4의 농도는 꾸준히 감소하였는데, 이에 대하여 두 가지 해석이 가능하다. 첫 번째는 화산체 내부의 환경이 조금 더 환원환경에 가까워져 상대적으로 화산가스 내 탄소가 CO_2 보다는 CH_4 또는 CO로 분배되기 유리해 진 것이다. 두 번째 가능성은

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: yunsh@pusan.ac.kr

화산가스와 물의 상호작용이 강화되어 물에 대한 용해도가 훨씬 높은 CO_2의 농도가 상대적으로 감소한 것이다. 일반적으로 화산가스가 물에 희석되는 현상(scrubbing)의 영향은 화산활동이 활발한 시기보다는 잠잠한 시기에 강화된다. 한편, 온천수의 분석은 화산가스 연구에서 중요한 산성기체 성분의 음이온들과 주요 양이온, 그리고 Cd, Re, As에 대해 이루어졌다.

주요어 : 화산가스, 온천수, 백두산, 화산활동

1. 서 론

최근 국내에서 백두산의 분화 가능성 및 그 피해에 대한 관심이 증가하고 있다. 이에 따라 국내에서는 GRACE 인공위성을 이용한 Geoid 관측과 국외 관측 자료를 인용한 해석, 과거 분화기록의 연구와 같은 간접적인 연구들이 진행되어 왔으며, 주로 백두산 분화 후의 피해나 그 영향에 대한 연구가 진행되어왔다.(Yun and Lee, 2012; Jiang *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013a; Oh *et al.*, 2013; Yun, 2013a, 2013b). 백두산 분화의 피해 예측 연구만큼이나 백두산 분화 가능성 연구도 중요하지만, 백두산에 대한 접근이 용이하지 않아 백두산에 대한 직접적인 관측 연구에는 많은 어려움이 따르고 있다.

백두산과 같은 활화산의 분화를 예측하기 위해서는 지진 관측, 화산체의 온도 변화관측, 지표변위 및 거리변화 측정, 자기장 및 전기장의 변화 측정 등의 지구물리학적 관측방법과 화산가스 및 그 영향을 받은 온천수의 모니터링을 이용하는 지구화학적 관측 방법이 사용된다. 본 연구에서는 이들 방법 중 화산가스 및 온천수의 조성 변화를 모니터링 하는 지구화학적 관측법을 이용하여 백두산의 화산활동을 연구하였다. 지금까지 세계 여러 화산들에서 화산 분화가 발생하기 전 눈에 띄는 화산가스의 조성 변화가 있었다고 보고되었다. 이러한 화산가스의 전조현상에는 전체적인 화산가스의 배출량 증가, 화산가스 내 특정 성분들의 상대적인 함량 변화(CO_2/H_2O, CO_2/SO_2, SO_2/HCl, SO_2/HF, SO_2/H_2S 등), 특정 동위원소 비($^3He/^4He$. δD, $\delta^{12}C$ 등)의 변화가 있다(Ossaka *et al.*, 1980; Ohba *et al.*, 1994, 2008, 2010; Duffell *et al.*, 2003; Aiuppa, 2009; Notsu and Mori, 2010; Stremme *et al.*, 2011; Lopez *et al.*, 2013). 화산가스의 배출량 증가는 화산체 하부에 있는 마그마의 탈가스화작용(magma degassing) 정도가 화산활동에 따라 증가하기 때문이며, 특정 성분들의 상대적인 농도변화는 각 성분의 마그마 및 물에 대한 용해도 차이와 지하수 및 지표수와의 반응정도 차이에 의해 기인한다. 또한, 동위원소 비의 변화는 마그마 기원 가스(magmatic gas)와 대기 및 화산체 내 수계의 동위원소 비 사이의 차이에서 기인된다.

마그마 기원의 가스는 열수, 지하수, 지표수와 반응하여 화산가스(volcanic gas)로 대기 중으로 방출된다. 이때 마그마 기원 가스는 온천수나 지하수의 조성 변화에 영향을 준다. 일반적인 화산가스는 수증기(H_2O)가 대부분으로, CO_2, S_{Total}(SO_2, H_2S, S), HCl, HF 등의 산성가스, He, H_2, CH_4, CO, N_2 등의 미량가스, As, Pb, Cd, U 등의 미량원소 및 미량의 유기물을 함유하고 있다(Lee *et al.*, 2012). 화산가스의 성분을 측정하는 방법에는 인공위성, 비행기, 현장에 설치된 기기 등을 이용하는 원거리 측정법과 화산가스를 채취하여 분석하는 직접 채취법이 있다. 전자는 화산활동이 활발하여 접근이 힘든 활화산에 적합하며, 직접채취법보다 실시간으로 데이터를 얻는데 유리하다. 하지만, 바람세기, 날씨, 다른 기체 종의 간섭 등에 의해 오차가 발생할 수 있으며, 저농도의 화산가스를 측정하기 어렵다. 직접 채취법은 저농도(0.1 ppm)의 화산가스를 분석할 수 있으며(Montegrossi *et al.*, 2001), 원거리 측정법보다 상대적으로 더 정확한 데이터를 제공한다(Lee *et al.*, 2012).

중국과 북한의 경계에 위치한 백두산은 앞서 언급한 데로 접근성의 제약 때문에, 직접 채취법에 의해 화산가스를 모니터링하기에는 불리하다. 하지만, 주변 수계가 잘 발달되어있는 백두산의 저농도 화산가스에 원거리 측정법을 적용하는 것은 매우 부적합하다. 그래서 본 연구에서는 직접 채취법을 적용해 연구를 진행했다. 직접 채취법 중 가장 많이 사용되는 기겐바크 병법(Giggenbach bottle method)은 알칼리 포집용액이 든 공병을 이용해 화산가스를 채취하는 방법으로, 화산가스 내의 산성 기체 성분(CO_2, H_2S, SO_2, HCl, HF 등)은 알카리 포집용액에 용해되고, 그 밖의 비용존 가스(H_2, He, CH_4, Ar, CO, N_2 등)는 채취병 상부의 빈 공간에 축적된다(Lee *et al.*, 2013b). 이 방법을 이용하면 화산분화의 주요 지시자인 산성성분들의 농도를 보다 정확하게 측정할 수 있으며, 채취 전후 채취병의 무게 차이를 이용해 수증기의 함량도 측정할

수 있다(Lee *et al.*, 2013b). 하지만, 이 방법은 토양층에 발달한 분기공이나 분화구에서 사용되는데, 현재 백두산에는 토양층에 발달한 분기공이 발견되지 않았으며, 오직 온천수를 통해서만 화산가스가 배출되고 있다. 그렇기 때문에 현재 이 방법을 적용할 수가 없어 기존 중국에서 사용하는 가스 샘플링 백을 이용한 분석만이 가능하다(Lee *et al.*, 2014). 이 방법으로는 CO_2, H_2, He, CH_4, CO 등의 가스 크로마토그래프(gas chromatograph, GC)로 분석 가능한 성분만을 측정할 수 있다.

본 연구에서는 가스 샘플링 백, 채취병을 이용해 화산가스 및 온천수의 분석을 실시하고, 이를 통해 얻은 화산가스 및 온천수에 대한 지화학적 데이터를 얻었다. 또한, 이전 연구에서 보고했던 Lee *et al.* (2014)의 온천수 데이터의 문제점을 지적하고, 이를 개선하고자 했다.

2. 화산가스와 온천수의 채취 및 분석

본 연구에서는 2015년 7월부터 2016년 8월까지 화산가스 및 온천수 측정을 진행했다. 화산가스 및 온천수의 채취는 백두산 북쪽 경사에 위치한 장백폭포(Changbaishan waterfall) 부근 주룡(聚龍: Julong) 온천 지열지대의 서로 다른 4개의 사이트(site)에서 진행되었고, 네 곳의 채취 장소는 Lee *et al.*(2014)에서의 채취장소와 동일하다(Fig. 1). 2014년 두 차례의 화산가스 및 온천수의 측정 후 2015년에 들어서면서 사이트 4가 훼손되어 폐쇄되었고, 그 후부터는 바로 인접한 곳을 사이트 5로 지정하여 화산가스 및 온천수 측정을 실시했다.

앞서 언급한데로, 기겐바크 병법의 적용이 불가능하여 가스 샘플링 백, 깔때기, 튜브 및 주사기를 이용해 화산가스를 가스 샘플링 백에 직접 주입하여 채취했다. 화산가스 채취에 사용한 깔때기는 140°C까지 안정한 폴리프로필렌(polypropylene) 재질을 사용하였고, 채취 튜브도 고온에서 안정한 테플론(teflon) 튜브를 사용하였으며, 가스 샘플링 백은 화학적으로 안정한 테들라(tedlar) 백을 사용하였다. Fig. 2는 화산가스의 채취 장면을 도시화한 것으로, 화산가스 채취 순서는 다음과 같다.

step a1. 화산가스가 방출되는 온천수에 깔때기를 담근 후 주사기를 이용해 깔때기 및 그에 연결된 튜브 내의 공기를 주사기로 추출한다. 이때, 깔때기의 위치는 화산가스가 배출되는 분기공 위에 있어서는 안 된다.

step a2. 주사기에 연결된 3 방향 밸브(3-way valve)를 조작하여 주사기 내의 공기를 소량의 온천수와 함께 공기 중으로 방출시킨다. 깔때기 및 튜브 내의 공기가 완전히 제거되어 온천수로 내부가 가득 찰 때까지 step a1과 step a2의 과정을 반복한다.

step a3. 채취 장비 내의 공기가 완전히 제거되면 온천 내의 분기공 위로 깔때기를 이동시켜 깔때기 속

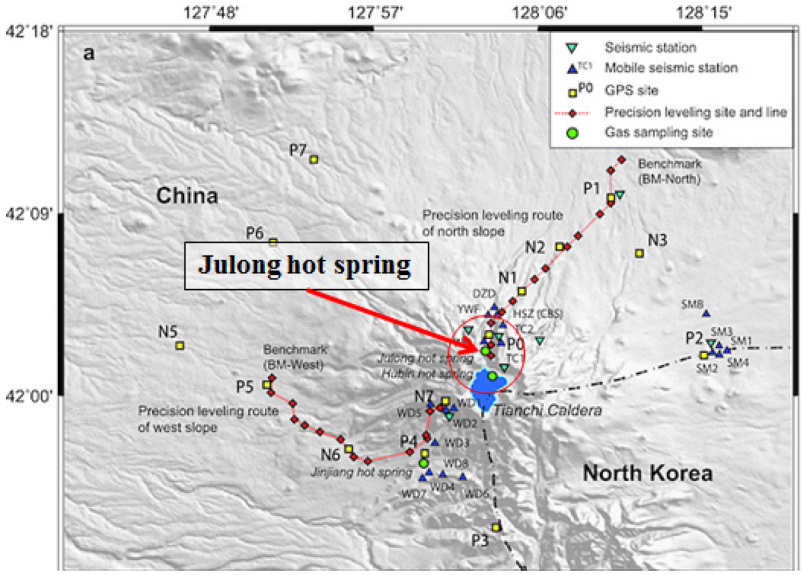

Fig. 1. Location of the Julong hot spring. This is reprinted after Xu *et al*. (2012).

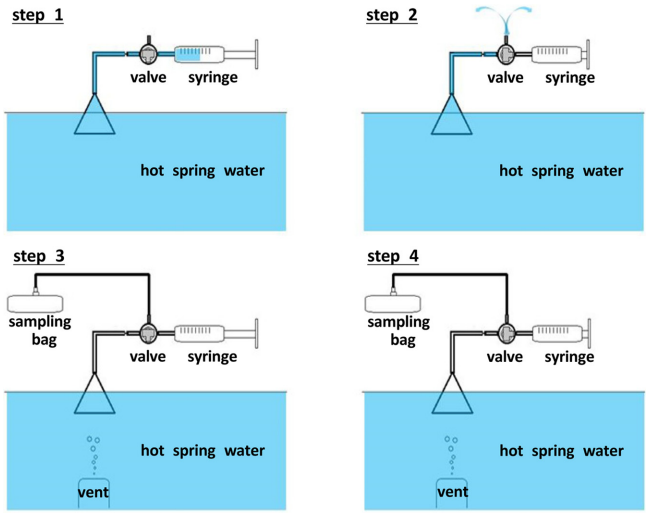

Fig. 2. Schematic diagram of sampling procedures to collect the volcanic gases from the Julong hot spring water of the Mt. Baekdu.

에 화산가스를 축적시킨다. 그리고 3 방향 밸브의 한 쪽 끝에 가스 채취 백을 연결한다.

step a4. 화산가스가 어느 정도 모이면 주사기에 연결된 밸브를 조작하여 가스 채취 백에 화산가스를 주입한다. 이때, 가스 채취 백에 화산가스를 주입하고 다시 추출하는 과정을 여러 번 반복하여 가스 채취 백에 들어있을 수 있는 공기에 대한 영향을 줄인다. 또한, 가스 채취 백 내부에 온천수가 들어가지 않도록 주의한다.

채취한 화산가스는 중국 북경의 중국지진국(China Earthquake Administration) 지구화학실험실의 가스 크로마토그래프(GC)를 이용해 CO_2, H_2, He, CH_4 성분에 대하여 농도 분석을 실시했다. 가스 크로마토그래프는 SP-3420 모델로, 검출기로는 TCD(Thermal conductivity detector)를 사용했으며, 고순도 Ar가스를 운반가스로 사용했다.

온천수의 채취는 화산가스의 채취가 끝난 직후 진행되었고, 이와 동시에 다항목 수질측정기 (Technology & Environment Corp.)를 이용해 현장에서 온천수의 온도, pH, 전기전도도(electrical conductivity, EC) 측정을 진행했다. 화산가스가 배출되는 분기공의 상층부 온천수를 주사기를 이용해 120 mL 용량의 시료병(serum vial)에 가득 채취하고, 공기가 들어가지 않도록 밀봉시켰다. 채취한 온천수 시료는 국내에서 Nylon membrane filter(pore size = 0.20 μm)를 사용하여 부유물을 제거한 후, 음이온 및 양이온의 농도, 용존 CO_2 농도에 대해 분석했다. 음이온(F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})의 농도 분석은 이온 크로마토그래프인 883 Basic Ion Chromatograph (Metrohm Inc.)를 이용했으며, Metrosep A sup 5 칼럼과 3.2 mM Na_2CO_3/$NaHCO_3$ 버퍼 수용액을 용리액(eluent)으로 사용했다. 양이온(Na, K. Ca, Mg, As, Cd, Re)의 농도는 한국기초과학지원연구원(Korea Basic Science Institute)의 ICP-MS와 ICP-AES로 분석하였다. 용존 CO_2의 농도 측정은 Lee *et al.* (2014)에서는 TCD가 부착된 Clarus 600 GC(Perkin Elmer Inc.)를 이용하여 분석했으나, 이 값이 크게 잘못되었다고 판단되어 본 연구에서는 총유기-무기탄소분석기인 TOC-IC(Teledyne Tekmar Inc.)를 사용해 분석하였다. Lee *et al.* (2014)에서 GC를 이용한 용존 CO_2 농도 분석은 다음과 같은 순서로 진행되었다.

Step b1. 20 mL 시약병에 15 mL의 온천수를 넣은 후 고무격막과 알루미늄 씰(aluminium seal)을 사용해 밀봉한다.

Step b2. 이 후 주사기를 사용해 36 % HCl 수용액을 온천수에 1 mL 주입해 시료의 pH를 낮춘다. 이때, 수용액의 pH가 낮아지면서 용해되어 있던 CO_2가 탈기되어 시료병 상부 빈 공간에 모이게 된다.

Step b3. 온천수에 용존 되어있던 CO_2가 충분히 탈기되었다고 판단되면(30초 내외), 가스전용 주사기를 이용해 시약병 상부 기체를 추출하여 GC로 분석한다.

TOC-IC를 이용한 온천수 내 용존 CO_2의 분석에서는 용리액과 운반가스로 각각, 1 M H_2SO_4 수용액,

N_2가스를 사용했다. 그리고 운반된 CO_2는 NDIR(non-dispersive infrared detector)를 사용해 검출하였다. GC, IC, TOC-IC 분석에서는 각각에 맞는 서로 다른 농도의 표준시료 5개를 제조하여, 시료 분석 전 분석하여 검정곡선을 얻었고, 이를 바탕으로 시료의 농도를 계산하였다.

3. 토의 및 결론

Table 1은 백두산 화산가스의 분석결과를 나타낸 것으로, 측정한 네 가지 기체성분 중, 산성 기체인 CO_2가 화산가스의 대부분을 차지하는 것으로 나타났고 H_2, He, CH_4는 미량인 것으로 측정되었다. 전반적인 CH_4의 농도는 2014년과 2015년 사이에 크게 증가한 것으로 관찰되었다. 같은 기간 동안 CO_2 농도의 변화는 네 곳의 시료에서 모두 동일한 조성변화를 보였지만, 그 외에 뚜렷한 경향성을 찾기는 어려웠다. H_2, He의 농도 변화는 그 어떤 경향성도 파악하기 힘들었고, 2015년 10월의 결과에서 측정농도한계 밑으로 농도가 측정된 경우가 발생했다. 이처럼 H_2와 He의 농도가 뚜렷한 경향을 보이지 않고, 측정이 되지 않는 경우도 발생한 것은 이들 기체의 분자량과 관계있는 것으로 추측된다. 백두산 화산가스 내의 기체별 일일 농도 변화는 H_2, He이 다른 기체에 비해 매우 큰 것으로 보고되었는데(Lee *et al.*, 2014), 이는 H_2, He의 분자량이 다른 기체에 비해 매우 작아 이들의 확산속도가 매우 빠르기 때문으로 해석된다(Lee *et al.*, 2014). 따라서 본 연구처럼 측정주기가 긴 화산가스 모니터링에서 H_2, He의 장기적인 농도 변화를 파악하기는 어렵다. 또한 화산가스는 기체 상태로 가스 샘플링 백에 채취되기 때문에, 포집용액에 용해시켜 채취하는 기겐바크 병법에 비해, 채취 후 가스의 손실이 발생할 가능성이 크다. 이때 발생하는 손실 가스에는 상대적으로 확산속도가 빠른 H_2, He의 비율이 높을 것이다. 이러한 이유로 본 연구에서 화산가스 내 H_2, He의 조성 변화를 살펴보는 것은 어려운 것으로 판단된다.

한편, CH_4 농도에 대한 CO_2의 농도 값으로 조성변화를 살펴보면 전반적으로 꾸준히 감소한 것을 파악할 수 있다(Fig. 3). 특히, 사이트 2에서 CO_2/CH_4 값은 다른 두 사이트의 값들보다 보다 매우 컸으며, 감소폭도 매우 컸다. 사이트 1과 사이트 3에서도 2014년의 두 측정치 평균값보다 2015년 두 측정지의 평균값이 약 12% - 22% 더 낮게 나타났다. 이러한 결과는 두 가지로 해석된다. 첫 번째의 경우는 화산체 내부의

Table 1. Analytical results of volcanic gases from the Julong hot spring of Mt. Baekdu

		14.09.06 Lee *et al.* (2014)	14.09.07 Lee *et al.* (2014)	15.07.15	15.10.15	16.05.11	16.08.18
site 1	CO_2	97.23	97.81	89.81	98.46	99.55	96.97
	H_2	10.38	13.01	28.51	45.77	18.52	20.23
	He	178.71	155.60	13.46	D.L.	11.54	D.L.
	CH_4	4638.49	4775.89	5048.49	5263.06	5099.06	7151.23
site 2	CO_2	97.35	98.57	92.88	96.84	94.59	98.62
	H_2	D.L.	D.L.	14.90	D.L.	D.L.	D.L.
	He	14.49	205.97	21.85	37.81	16.39	13.06
	CH_4	148.25	148.69	535.99	633.54	568.01	373.59
site 3	CO_2	97.57	97.94	88.41	92.57	93.32	99.17
	H_2	0.17	1.47	21.38	39.38	16.12	15.67
	He	4.12	6.36	13.46	D.L.	11.15	D.L.
	CH_4	1454.28	1351.01	1629.64	1680.85	1564.28	3590.08
site 4	CO_2	97.05	98.30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	H_2	9.14	11.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	He	7.45	13.89	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	CH_4	3149.29	3093.83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
site 5	CO_2	N.D.	N.D.	93.38	93.83	97.37	99.60
	H_2	N.D.	N.D.	17.87	39.21	11.71	D.L.
	He	N.D.	N.D.	21.34	38.75	15.17	11.62
	CH_4	N.D.	N.D.	458.82	553.79	523.05	352.20

Units are expressed in 'ppmv' (parts per million volume) except CO_2. Unit of CO_2 concentrations is expressed in 'vol. %'. "N.D." and "D.L." means 'no data' and "below the detection limit", respectively.

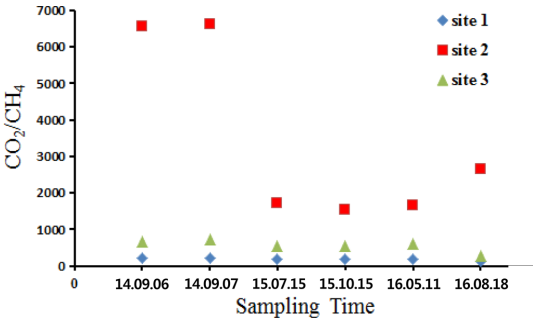

Fig. 3. CO_2 to CH_4 ratio as calculated from gas analysis for the volcanic gas samples during study period.

환경이 환원환경에 가까워졌을 가능성이다. 화산가스 내의 탄소는 산화환경에서 CO_2로, 환원환경에서는 CH_4나 CO로 분배가 더 잘된다(Giggenbach, 1987). 두 번째 가능성은, 화산가스가 물에 의해 희석되는 현상(scrubbing)의 영향이다. 산성기체인 CO_2는 CH_4, H_2, He에 비해 물에 더 잘 용해된다. 20°C 기준으로 CO_2의 용해도는 7.07×10^{-4} M 이지만, H_2, He, CH_4의 용해도는 각각 1.455×10^{-5} M, 7.044×10^{-6} M, 2.806×10^{-5} M이다(Lide *et al.*, 2004). 20°C 기준으로 물에 대한 CO_2의 용해도가 다른 세 기체의 용해도들 보다 25 - 100 배 크다. 그렇기 때문에 물에 의한 이러한 희석현상이 강화되면, 화산가스 중 산성기체인 CO_2, H_2S, SO_2, HCl, HF는 그 외의 성분들에 비해 더 많이 용해되어 화산가스 내에서 그 농도가 상대적으로 낮아진다. 이러한 현상의 영향은 일반적으로 화산활동이 활발한 시기에는 약해지는 것으로 보고되어있다(Symonds *et al.* 2001).

하지만 화산활동, 물에 의해 희석되는 현상, 화산가스 내 상대적 농도변화를 한 번에 묶어서 해석하는 것은 부적절하다. 물에 대한 CO_2, SO_2, HCl의 용해도는 HCl > SO_2 > CO_2 순서이다. 물에 의해 가스가 희석되는 현상의 영향이 감소한다면, 화산가스 내에서 CO_2/SO_2, SO_2/HCl의 값이 작아지게 된다. 하지만, 일반적으로 화산분화가 임박하게 되면 이러한 희석의 영향은 감소하지만(Symonds *et al.*, 2001), 이들 값은 급격하게 증가하는 것으로 보고되고 있다(Duffel *et al.*, 2003; Aiuppa, 2009; Lopez *et al.*, 2013). 그 이유는 화산활동이 활발한 시기에는 마그마에 대한 기체별 용해도에 의해 발생하는 화산가스의 조성 변화에 대한 영향이 물에 의해 희석되는 현상에 의해 야기되는 화산가스 내의 조성변화에 대한 영향보다 일반적으로 훨씬 더 크기 때문이다. 마그마에 대한 세 기체들의 용해도는 물에 대한 용해도와 마찬가지로, HCl > SO_2 > CO_2 순서로 높다. 그래서 화산분화 직전이나 초기 화산 분화 때 마그마에 대한 용해도가 낮은 기체들이 마그마로부터 상대적으로 더 많이 분리되어 화산가스에서의 그 농도가 높아진다. 이러한 이유로 인해, 화산활동이 증감함에 따라 물에 의해 희석되는 현상의 영향은 감소하지만, 이 영향에 의한 화산가스 내 농도 변화를 관찰하기가 힘들다.

하지만, 예외적으로 화산 분화 전 물에 의해 희석되는 현상 영향이 화산 가스 조성의 변화에 크게 영향을 미친 경우도 있다. 이러한 예외적인 경우는 Notsu and Mori (2010)가 일본 아사마(Asama) 화산의 분출 전후 화산가스 조성을 관측하여 보고 하였다. 일반적으로 화산분출 전후로 SO_2/HCl 비가 크게 증가한다. 하지만 아사마 화산에서는 분출 전 3-4년 동안 SO_2/HCl 비가 6.7-9.1이었지만, 분출 직후에는 오히려 5.0 - 5.9로 낮아졌다. Notsu and Mori(2010)는 이러한 이유가 마그마 활동이 상대적으로 잠잠한 기간 동안에 마그마가 하강했고, 그곳을 지하수가 다시 채웠기 때문으로 해석하였다. 이로 인해 화산활동이 잠잠한 시기에 물과 화산가스의 반응이 증가하여 상대적으로 용해도가 높은 HCl이 지하수에 의해 더 많이 손실되어 화산가스 내 SO_2/HCl 값이 높게 나타난 것이다. 그리고 다시 화산 활동이 활발해지면서 지하수와의 반응이 줄어들어 SO_2/HCl 값이 그에 비해 낮아진 것이다(Notsu and Mori, 2010).

서언에서 언급했듯이, 백두산에는 토양층에 발달한 분기공이 없어서 화산가스의 연구에서 중요한 H_2S, SO_2, HCl, HF와 같은 산성가스를 분석하기가 매우 어렵다. 또한, 접근성의 제약으로 인해, 축적된 화산가스 분석 데이터가 매우 부족한 실정이다. 이러한 부족한 지화학적 데이터를 보충하기 위해 본 연구에서는 화산가스의 영향을 받는 온천수에 대한 분석을 실시하였다.

Table 2와 Table 3은 각각, 백두산 온천수에 대한 온도, pH, 전기전도도(EC) 및 음이온의 농도를 측정한 결과와 양이온의 농도 분석 결과이다. 본 연구에서 분석한 음이온들은 수질 측정 및 화산가스 연구에서 중요한 산성가스의 음이온들로, 화산가스의 영향을 받은 온천수에서 이들 조성변화를 통해 화산활동을 규명하고자 하는 목적이 있다. 본 연구에서 측정 기간 동안 각 음이온 농도 변화를 통한 어떠한 해석은 아직 섣부르다고 판단했다. 그리고, 앞서 언급했듯이, 시료 내 HCO_3^- 농도는 2015년부터는 TOC-IC를 이용하여 분석했다. Lee *et al.* (2014)에서 보고된 시료의 용존

Table 2. Temperature, pH, electric conductivity (EC), and anion concentrations of hot spring water from the Julong hot spring field of Mt. Baekdu

		14.09.07 Lee *et al*. (2014)	15.07.15	15.10.15	16.05.11	16.08.18
site 1	Temp.	68.1	67.4	67.4	66.7	67.42
	pH	7.88	7.45	7.95	6.89	7.54
	EC	1.542	0.843	1.42	1.25	1.27
	F^-	6.85	2.95	3.89	3.99	7.97
	Cl^-	108.10	42.93	67.37	65.37	69.76
	SO_4^{2-}	2.49	2.79	1.68	3.19	2.71
	HCO_3^-	(64.14)	667.71	965.28	627.21	763.01
site 2	Temp.	74.9	75.6	76.5	75.7	75.7
	pH	7.79	7.37	7.93	6.78	7.44
	EC	1.752	1.687	1.625	1.83	1.73
	F^-	6.63	5.66	13.17	6.28	9.74
	Cl^-	99.74	102.34	165.27	102.83	94.90
	SO_4^{2-}	2.37	2.46	6.61	2.89	2.67
	HCO_3^-	(86.38)	941.87	952.93	925.43	1040.86
site 3	Temp.	71.3	72.2	70.1	71.1	71.2
	pH	7.75	7.35	7.80	6.70	7.40
	EC	1.639	1.550	1.534	1.39	1.54
	F^-	6.74	5.37	16.34	6.25	9.51
	Cl^-	115.87	96.53	233.51	92.07	83.05
	SO_4^{2-}	2.63	2.00	6.65	2.67	2.51
	HCO_3^-	(127.69)	873.27	1039.81	844.56	1002.08
site 5	Temp.	N.D.	76.3	69.4	65.2	71.4
	pH	N.D.	7.71	8.25	7.65	7.86
	EC	N.D.	1.636	1.615	1.76	1.67
	F^-	N.D.	5.47	16.04	6.26	9.85
	Cl^-	N.D.	99.12	213.07	100.75	96.51
	SO_4^{2-}	N.D.	2.34	5.95	3.07	2.71
	HCO_3^-	N.D.	873.96	985.98	840.46	918.38

Temperature and EC's units are '°C', 'ms/cm', respectively. Anion units are expressed in 'mg/L'. The values of HCO_3^- concentrations in 2014 gained from GC analysis, the others gained from TOC-IC. Figures in parenthesis is incorrect values.

CO_2 측정값이 일반적으로 예상되는 값보다 매우 낮다고 판단되었기 때문이다. GC에 의한 분석은 전처리가 복잡하고, 시료의 용존 CO_2를 탈기시키는 과정에서 시료의 손실을 가져올 가능성이 지나치게 크다. Lee *et al.*(2014)에서 이용한 전처리 과정에는, GC를 이용해 분석하기 전 시료에 주사기를 이용해 강산(HCl)을 투입하여 pH를 낮추는 단계가 포함된다(step b2). 시료의 pH 감소함에 따라 용존 CO_2가 H_2CO_3 형태로 바뀌고 더 나아가 CO_2(g) 형태로 탈기되어 시료 상부 빈 공간에 축적되면 이를 주사기로 추출해 GC로 분석하는 것이다. 하지만, 산을 주입하여 용존 CO_2가 탈기되는 과정에서 시료병 내부의 압력이 높아지기 때문에, 산을 주입할 때나 공기를 추출할 때 시료병 내부의 공기가 쉽게 시료병 외부로 유출될 수 있으며, 시료의 pH가 낮아져도 H_2CO_3 형태로 존재하는 용존 CO_2가 100% CO_2(g)로 완전히 탈기되지 않을 수 있다.

이밖에도, TOC-IC 분석에 비해 GC 분석은 상대적으로 복잡한 전처리를 거치게 되므로, 이 과정에서 시료와 공기와의 접촉이 늘어나 용존 CO_2의 손실을 가져올 가능성이 있다. 이를 검증하고 2014년 온천수 시료의 용존 CO_2 농도를 추정하기 위해, 다양한 농도의 Na_2CO_3 수용액을 제조하여 GC의 분석방법으로 분석하였다. Fig. 4는 GC를 이용한 Na_2CO_3 수용액의 분석 결과를 나타낸 것이다. X 축과 Y 축은 각각 실제 Na_2CO_3 수용액의 HCO_3^- 농도(mg/L), GC 분석에 의한 수용액의 HCO_3^- 농도(mg/L)이다. GC를 이용한 분석 농도는 실제 수용액의 농도와 선형의 관계로 강한 상관관계를 보였는데, 실제 농도는 GC 분석 농도의 약

Table 3. Geochemical compositions of the major cations and trace metals of hot spring water from the Julong hot spring field of Mt. Baekdu

		14.09.07 Lee *et al.* (2014)	15.07.15	15.10.15	16.05.11	16.08.18
site 1	Na	184.05	161.1	366.1	247.7	277.2
	K	24.22	21.77	26.27	13.40	17.69
	Ca	18.6	22.6	35.0	30.90	33.85
	Mg	1.10	1.55	2.22	1.97	2.40
	As	31.25	5.93	12.5	12.50	22.50
	Cd	0.12	0.02	0.01	0.01	0.01
site 2	Na	214.06	367.2	445.3	363.3	360.6
	K	22.57	29.29	28.18	17.90	19.62
	Ca	19.82	39.6	39.3	37.8	24.3
	Mg	1.00	1.97	1.98	1.94	1.94
	As	38.76	14.2	18.1	18.7	35.8
	Cd	0.02	D.L.	0.01	0.01	0.01
site 3	Na	201.53	330.7	412.9	343.2	339.4
	K	21.53	20.32	26.25	16.50	18.46
	Ca	19.1	36.1	38.2	32.9	21.27
	Mg	0.97	1.92	2.03	1.96	1.94
	As	34.82	12.3	15.1	20.5	27.7
	Cd	0.02	0.39	0.07	D.L.	D.L.
site 5	Na	N.D.	386.7	438.5	360.2	354.6
	K	22.68	21.97	23.63	18.20	19.99
	Ca	N.D.	39.8	40.7	16.40	24.62
	Mg	N.D.	2.02	2.19	2.05	1.98
	As	N.D.	12.8	17.0	15.5	33.9
	Cd	N.D.	0.02	0.01	D.L.	0.01

Units of Na, K, Ca, and Mg are expressed in 'mg/L'. The other's units are expressed in 'μg/L'.

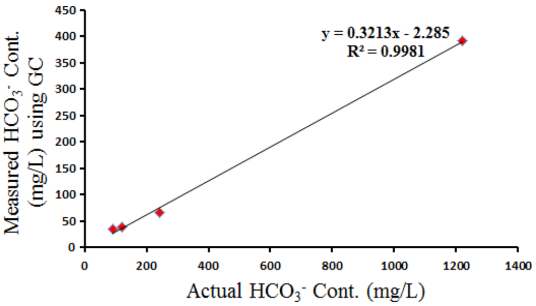

Fig. 4. Corelation of HCO_3^- concentrations measured and actual concentrations in Na_2CO_3 solutions. The samples were analyzed by gas chromatograph. X-axis and Y-axix are the actual concentration and the measured concentration of HCO_3^-, respectively.

2.6 – 3.7배 사이로 나타났다. 따라서, Lee *et al.* (2014)의 온천수 내 용존 CO_2 농도는 큰 오류가 있는 것으로 판단된다. 이를 토대로, 2014년 온천수 시료의 용존 CO_2 농도를 추정하기 전 검증을 위해, 2016년 1월 29일에 실제 주롱 온천 주변의 두 곳에서 물을 채취하여 위의 방법을 적용했다. 하지만, 실제 시료의 TOC-IC 분석값과 GC의 분석값에는 Na_2CO_3 수용액 분석에서 얻은 선형식이 맞지 않았고, GC의 분석 값이 상대적으로 매우 낮게 측정되었다. 그리하여 Fig. 4에서 얻은 선형식으로 2014년 HCO_3^-의 농도를 추정할 수는 없지만, 모든 분석결과에서 GC에 의한 분석치보다 TOC-IC에 의한 분석치가 높게 나오기 때문에, Lee *et al.* (2014)에서 보고된 값보다 실제 HCO_3^-의 농도는 훨씬 더 높을 것으로 추정된다. 결과적으로 Lee *et al.* (2014)에서 보고된 HCO_3^-의 농도보다 실제 HCO_3^-의 농도는 훨씬 높기 때문에, 백두산 온천수의 유형은 Lee *et al.* (2014)에서 보고된 Na-Cl 형이 아닌 Han and Huh (2009)에서 보고된 것처럼 Na-HCO_3 형태 일 것이다.

온천수의 양이온 분석은 주요 양이온인 Na, K, Ca, Mg와 미량 원소인 As, Cd, Re에 대해 실시했지만, 이들 중 Re는 모든 시료에서 측정 한계 농도보다 낮

게 측정되었다. 주요 양이온의 분석은 그 분석 농도를 meq/L로 환산해 음이온들의 당량과 비교하여 평형을 이루는지 확인하는데 이용하였다. 그 결과, 2014년 모든 시료에서 HCO_3^- 분석농도의 오류로 인해 양이온 당량과 음이온 당량이 45%에서 58%로 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 2015년 시료에서는 2015년 7월 15일 사이트 1 시료와 2015년 10월 15일 사이트 3 시료에서 각각 약 29%, 16%의 차이를 보였고, 그 외의 시료에서는 약 10% 이하의 차이로 평형을 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 온천수의 용존 As, Cd, Re의 농도를 분석한 이유는, 화산가스에서 이들의 농도가 화산활동과 관련이 있기 때문이다. 일반적으로 화산가스 내의 As는 100°C 이하일 때 대부분이 물에 용해되거나 황과 반응해 변질되어 화산가스에 잘 남아있지 않고, 300°C 이상인 경우 변질이 거의 일어나지 않는다(Mambo and Yoshida, 1993). 그래서 화산활동이 증가할수록 화산가스 내 As의 농도가 높아진다. 또한, 화산가스 내 Cd/Re의 비는 화산 분출을 평가하는 지시자가 될 수 있다. Mackenzie and Dante (2008)는 Cd, Re, Tl, Pb, Sb, Te 등의 휘발성 금속들이 포함되어 있는 멜트(melt)를 온도와 압력을 변화시켜 가스를 분리시키는 실험을 실시했다. 그 결과, 멜트에서 가장 빠르게 분리되어 나오는 금속은 Cd이었고, 가장 느리게 분리되는 금속은 Re이었다. Mackenzie and Canil (2008)는 이런 실험결과를 토대로 화산가스나 화산재에서 Cd/Re 비가 화산 분출 직전에 높아질 것이라고 주장했고, 실제로 1984년 하와이 Kilauea 화산의 분출 때 Cd/Re의 비가 분출 전후로 크게 증가한 것으로 보고되었다(Crowe *et al.*, 1987). As, Cd, Re 원소를 이용한 화산활동연구는 화산가스 내의 이들 농도 값을 기반으로 연구된 것이라 온천수에서 이들 농도가 정확히 어떻게 반영될지는 아직 정확하게 밝혀지지 않았다. 하지만, 화산활동이 활발해지면 화산가스의 배출량이 크게 증가할 것이고, 화산가스의 영향을 받는 온천수에서도 이들 농도가 어떤 형태로든 변화할 것으로 추측된다.

Lee *et al.* (2014)에서의 화산가스 데이터와 본 연구 동안의 데이터를 종합해보면, 화산 가스 내 CO_2/CH_4의 값이 감소하였지만, 이에 대한 해석을 위해서는 조금 더 장기적인 관측이 필요할 것으로 판단된다. 비록 여러 가지 제약으로 인해 연구기간 동안 얻은 지화학적 데이터로 백두산의 화산활동을 독자적으로 평가할 수는 없었다. 하지만, 이런 지화학적 데이터를 꾸준히 축적한다면, 다른 지구물리학적 관측 데이터와 종합하여 백두산 분화의 예측에 충분히 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 본 연구에서는 화산활동을 평가하는데 중요한 지시자인 화산 가스 내 산성기체들을 대부분 측정할 수 없었지만, 앞으로의 연구에서는 온천수를 통해 배출된 화산가스에서 이들의 상대적인 농도 측정을 시도할 예정이다. 그리고 온천수 시료에서 대기와의 접촉으로 그 농도가 쉽게 변질되는 용존 CO_2의 분석에 대한 정확도를 높이기 위해 이와 관련된 채취 및 분석 기술을 개선 연구를 진행하여 백두산 화산활동을 더 정확하게 평가할 수 있도록 할 예정이다.

사 사

이 연구는 기상청 지진개발기술사업(KMIPA 2015-3060)의 지원으로 수행되었습니다. 화산가스와 온천수 채취 및 분석에 협조해 주신 중국지진국 장백산화산관측소 관계자분들께 감사드립니다. 본 논문을 읽고 건설적인 비평과 수정을 해 주신 부산대학교 고정선 박사와 익명의 심사자게에 감사드린다.

References

Aiuppa, A. (2009) Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations. Chemical Geology, v.263, p.99-109.

Crowe, B.M., Finnegan, D.L., Zoller, W.H. and Boynton, W.V. (1987) Trace element geochemistry of volcanic gases and particles from 1983-1984 eruptive episodes of Kilauea volcano. Geophysical Research, v.92, p.13708-13714.

Duffell, H.J., Oppenheimer, C., Pyle, D.M., Galle, B., McGonigle, A.J.S. and Burton, M.R. (2003) Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua. Volcanology and Geothermal Research, v.126, p.327-339.

Giggenbach, W.F. (1987) Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from white Island, New Zealand. Applied Geochmistry, v.2, p.143-161.

Han, Y.C. and Huh, Y.S. (2009) A geochemical reconnaissance of the Duman (Tumen) River and the hot springs of Mt. Baekdu (Changbai): Weathering of volcanic rocks in mid-latitude setting. Chemical Geology, v.264, p.162-172.

Jiang, Z., Yu, S., Yoon, S.M. and Choi, K.H. (2013) Damage and socio-economic impact of volcanic ash. Journal of the Korean Earth Science Society, v.34, p.536-549. (in Korean)

Lee, D.S., Choi, S.C., Oh, C.W., Seo, M.H. and Ryu, I.C. (2013a) The study on the possibility of using satellite in monitoring precursor of magma activity in the Baegdusan Volcano. The Petrological Society of Korea,

v.22, p.35-47. (in Korean)
Lee, S.C., Kang, J.C., Yun, S.H. and Jeong, H.Y. (2013b) Evaluation of the Giggenbach bottle method with artificial fumarolic gases. Journal of the Korean Earth Science Society, v.34, p.681-692. (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. Journal of the Petrological Society of Korea, v.21, p.415-429. (in Korean)
Lee, S.C., Yun, S.H. and Jeong, H.Y. (2014) A geochemical study of volcanic gases and hot spring water at Mt. Baekdu. Journal of the Geological Society of Korea, v.50, p.811-820. (in Korean)
Lide, D.R., Baysinger, G., Berger, L.I., Goldberg, R.N., Kehilan, H.V., Kuchitsu, K., Rosenblatt, G., Roth, D.L. and Zwillinger, D. (2004) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed. Section 8: Analytical Chemistry. National Institute of Standards and Technology, CRC Press, p.86-88.
Lopez, T., Ushakov, S., Izbekov, P., Tassi, F., Cahill, C., Neill, O. and Werner, C. (2013) Constraints on magma processes, subsurface conditions, and total volatile flux at Bezymianny Volcano in 2007-2010 from direct and remote volcanic gas measurements. Volcanology and Geothermal Research, v.263, p.92-107.
Mackenzie, J.M. and Canil, D. (2008) Volatile heavy metal mobility in silicate liquids: Implications for volcanic degassing and eruption prediction,. Earth and Planetary Science Letters, v.269, p.488-496.
Mambo, V.S. and Yoshida, M. (1993) Behavior of arsenic in volcanic gases. Geochemical Journal, v.27, p.351-359.
Notsu, K. and Mori, T. (2010) Chemical monitoring of volcanic gas using remote FT-IR spectroscopy at several active volcanoes in Japan. Applied Geochemistry, v.25, p.505-512.
Oh, C.W., Choi, S.C., Lee, D.S., Kim, M.D., Park, J.H. and Seo, M.H. (2013) A preliminary study on the correlation between GRACE satellite Geoid data variation and volcanic magma activity. Journal of the Korean Earth Science Society, v.34, p.550-560. (in Korean)
Ohba, T., Hirabayashi, J.I. and Yoshida, M. (1994) Equilibrium temperature and redox state of volcanic gas at Unzen volcano, Japan. Journal of Volcanology and Geothermal Research, v.60, p.263-272.
Ohba, T., Hirabayashi, J.I., Nogami, K., Kusakabe, M. and Yoshida, M. (2008) Magma degassing process during the eruption of Mt. Unzen, Japan in 1991 to 1995 Mmodeling with the chemical composition of volcanic gas. Volcanology and Geothermal Research, v.175, p.120-132.
Ohba, T., Sawa, T., Taira, N., Yang, T.F., Lee, H.F., Lan, T.F., Ohwada, M., Morikawa, N. and Kazahaya, K. (2010) Magmatic fluids of Tatun volcanic group, Taiwan. Applied Geochemistry, v.25, p.513-523.
Ossaka, J., Ozawa, T., Nomura, T., Ossaka, T., Hirabayashi, J., Takaesu, A. and Hayashi, T. (1980) Variation of chemical compositions in volcanic gases and waters at Kusatsu-Shirane Volcano and its activity in 1976. Bulletin of Volcanology, v.43, p.207-216.
Stremmer, W., Ortega, I., Siebe, C. and Grutter, M. (2011) Gas composition of Popocatepetl Volcano between 2007 and 2008: FTIR spectroscopic measurements of an explosive event and during quiescent degassing. Earth and Planetary Science Letters, v.301, p.502-510.
Symonds, R.B., Gerlach, T.M. and Reed, M.H. (2001) Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. Volcanology and Geothermal Research, v.108, p.303-341.
Yun, S.H. (2013a) A study on the change of magma activity from 2002 to 2009 at Mt. Baekdusan using surface displacement. Journal of the Korean Earth Science Society, v.34, p.470-478. (in Korean)
Yun, S.H. (2013b) Volcanological interpretation of historical eruptions of Mt. Baekdusan volcano. Journal of the Korean Earth Science Society, v.34, p.456-469. (in Korean)
Yun, S.H. and Lee, J.H. (2012) Analysis of unrest sign of activity at the Baegdusan Volcano. Journal of the Petrological Society of Korea, v.21, p.1-12. (in Korean)