

울릉도 부석 기질의 암석·광물학적 특성

Petrological and Mineralogical Characteristics of Matrix of Pumice in Ulleung Island

임 지 현(Ji Hyeon Im) · 추 창 오(Chang Oh Choo) · 장 윤 득(Yun Deuk Jang)*

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

요약: 울릉도에서 산출되는 치밀한 회색부석, 회색부석, 갈색 및 검은색부석의 기질에 대한 광물·암석학적 특성을 연구하기 위하여 X-선 회절분석, FT-IR, 열분석, XRF, SEM 분석을 실시하였다. 그 결과, 울릉도 부석의 기질은 전반적으로 비정질이며 미량의 새니딘과 아노르도클레이스의 결정구조적 특성을 보였다. FT-IR 흡수스펙트럼에서 흡착수분을 지시하는 O-H 피크가 관찰되었으나 열분석에서 나타나지 않는 것으로 보아 수분 함량은 미미한 수준인 것으로 판단된다. 이러한 낮은 수분 함량은 기질이 넓은 비표면적을 가지며 형성 이후 상당한 시간이 지났음에도 불구하고 수화변질 정도를 매우 낮게 만든 것으로 생각된다. SEM 이미지상에서 기질의 기공은 2~2000 μm 크기를 가지며 구형, 타원형, 실타래형 및 각상의 형태학적 특성을 보인다. 또한, 기공들은 융합하고 성장하면서 변형되는 연성특성을 보여준다. 다양한 크기와 형태를 보이는 기공의 특성은 마그마의 급격한 압력감소와 빠른 냉각에 기인하며 형성과정에서 마그마가 상당한 연성을 유지하였음을 시사한다. 초기에 형성된 치밀한 회색부석은 기공의 성장이 제한되고 구형 기공의 결핍과 각상의 매우 작은 기공(15 μm 이하)을 포함하는 것으로 보아 수화프리니언 분출에 근접하였음을 시사한다. 기질표면에서 관찰되는 비정질 알루미나 규산염 덩어리인 극미립질 입자는 알칼리계열의 포놀라이트질 마그마가 급격히 상승하는 과정에서 미립자화된 마그마가 기질표면에 부착된 것으로 판단되며, 부분적으로 결정화된 알칼리 장석 입자와 공존할 가능성이 높은 것으로 추정된다.

주요어: 울릉도, 부석, 기질, 알칼리장석, 기공, 수화프리니언 분출

ABSTRACT: Mineralogical and petrological characteristics were investigated on matrix of dense gray, vesiculate gray, brown and black pumice in Ulleung Island by using XRD, FT-IR, XRF, SEM and thermal analysis. According to the analysis, most of pumice matrix are amorphous and include very small amount of sanidine and anorthoclase. Since the adsorption moistures, which commonly observed as O-H peak in FT-IR spectrum, are not identified in thermal analysis, it seems reasonable to conclude that content of the adsorption moisture has very low level. Although pumice has a large specific surface area, with long time elapsed after eruption, pumice matrix shows very low degree of hydration alteration due to the low level of water content. In SEM images, most surfaces of pumice show morphological characteristics such as various shapes of vesicle with wrinkled and thin walls resulted from ductile coalescence. Dense gray pumice formed in the initial stage includes small vesicles less than 15 μm in size with subangular to angular shapes, free of ovoid vesicle. These characteristics are interpreted to have related to the hydrous environment derived from phreato-plinian eruption. Submicron

*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

particles observed as amorphous alumina silicate assemblages in vesicle surface are considered as particles stucked to the matrix surface through rapidly cooling process during ascent of alkali phonolitic magma. It indicates that these particles coexisted partly with crystallized alkali feldspar.

Key words : Ulleung Island, pumice, matrix, alkali feldspar, vesicle, phreato-plinian eruption

서 론

부석은 다공질의 비정질 화산유리로서, 프리니언 타입의 폭발적인 화산분출에 의해 주로 형성된다 (Fisher and Schmincke, 1984). 프리니언 분출은 마그마가 지표를 향하여 빠른 속도로 상승함에 따라 마그마에 용해되어있던 휘발성분을 용리·방출시키고 급격한 냉각과정을 거쳐 부석을 형성한다. 따라서 높은 기공함량과 낮은 체적밀도(bulk density)는 부석의 주요한 특징 중 하나이다(Paulick and Franz, 1997). 부석은 현무암질에서 유문암질 마그마까지 다양한 성분의 마그마에서 형성되어지나 현무암질 마그마보다는 SiO₂ 함량이 높은 유문암질 마그마에서 주로 산출된다(Schmincke, 2004). 다공질 부석은 매우 가볍고 방열와 방음 및 구조적 강도를 갖는 특성으로 인해 조립식 건축자재, 주입용 콘크리트, 절연재, 음향조절 타일 및 회반죽에서 경량 혼합재(경량 골재), 연마재, 친환경 비누, 농업 분야 등에 폭넓게 이용된다(Marti and Ernst, 2005).

한반도 남부에서 부석이 산출되는 지역은 부석질 용결 응회암(pumiceous welded tuff or ignimbrite)의 장기 범곡리(노진환과 홍진성, 2010a), 부석의 용결열리화를 보여주는 구암산 응회암의 청송(황상구 외, 2002a; 황상구, 2002b) 및 편평화된 부석인 피아메(fiamme)를 포함하는 양산응회암의 양산(황상구 외, 2008) 등이 있다. 이들 지역에서 산출되는 부석은 대부분 용결화 과정을 거쳐 기존의 형태가 심하게 변형되어 부석 기질 자체의 보존상태가 매우 불량하다. 한편, 울릉도에서 산출되는 부석은 생성당시의 형태와 조직을 보존하고 있다. 약 73 km²의 면적을 가지는 울릉도 전역에서 부석은 다양한 타입으로 뚜렷한 변형 없이 형성당시의 양상을 잘 유지하므로 부석의 특성연구에 적합하다. 부석 기질은 화산분출 당시의 마그마조성, 형성환경, 휘발성 기체의 성장과정, 프리니언 타입 화산의 폭발력과 같은 중요한 정보를 제공하며 건축, 농업 등 다양한 분야에 이용됨에 따라 국내외에서는 수많은 논문들이 발표되었지만 국내에서는

불량한 보존상태로 인하여 주목받지 못하고 있다. 본 연구의 목적은 울릉도에서 산출되는 치밀한 회색, 회색, 갈색 및 검은색부석 기질에 대하여 X-선 회절분석, FT-IR, 열분석, XRF 및 SEM 분석 기법을 적용하여 부석의 암석·광물학적 특성을 이해하고 그 형성환경을 밝히는 데 있다.

지질 및 산출상태

울릉도는 일본 호상열도 후면에 발달한 배호분지(back-arc basin)인 동해의 울릉분지 북쪽에 위치한 화산섬이다. 해수면 위로 노출된 울릉도 화산체의 화산활동은 신생대 제4기 플라이스토세에서 홀로세동안 진행되었으며(민경덕 외, 1988; Kim *et al.*, 1999), 가장 최근의 활동은 9,300~6,300 BP으로 보고된 바 있다(Arai *et al.*, 1981; Machida *et al.*, 1984).

김윤규와 이대성(1983), 원종관과 이문원(1984), 민경덕 외(1988) 등에 의하면 해수면 아래를 제외한 울릉도의 화산활동은 산출상태 및 암질에 따라 크게 5기로 구분된다(그림 1). 제 1활동기는 현무암질 집괴암과 응회암의 분출기로서 해안에서 저지를 따라 국부적으로 관찰된다. 제 2활동기는 조면암질 및 조면안산암질 집괴암과 화산역질 응회암의 분출기로서 전기 현무암질 집괴암을 피복하고 있다. 제 3활동기는 울릉도의 북부에 위치하는 조면암류와 응회암류를 분출시킨 활동기로 에지린-오자이트 조면암, 흑운모 혹은 각섬석 조면암으로 구성된다. 제 4활동기는 나리분지를 화구로 하는 다량의 조면암 및 포놀라이트질 용암을 분출시킨 시기로 울릉도의 골격을 이룬다. 제 5활동기는 강력하고 폭발적인 화산활동에 의해 부석, 화산역 및 화산회를 포함하는 화산쇄설물을 분출시킨 시기로 화산회가 동해와 일본 남부에서도 발견된다. 포놀라이트질 및 조면암질 부석과 테프라는 현재의 지형을 넓게 피복하고 있다. 나리칼데라 내부에서는 조면암질 암편, 부석, 화산회 및 화산사의 칼데라 내 퇴적작용이 계속되면서 칼데라 내 퇴적층을 형성하였으며, 이때 알봉의 주체가 되는 용암 돛이

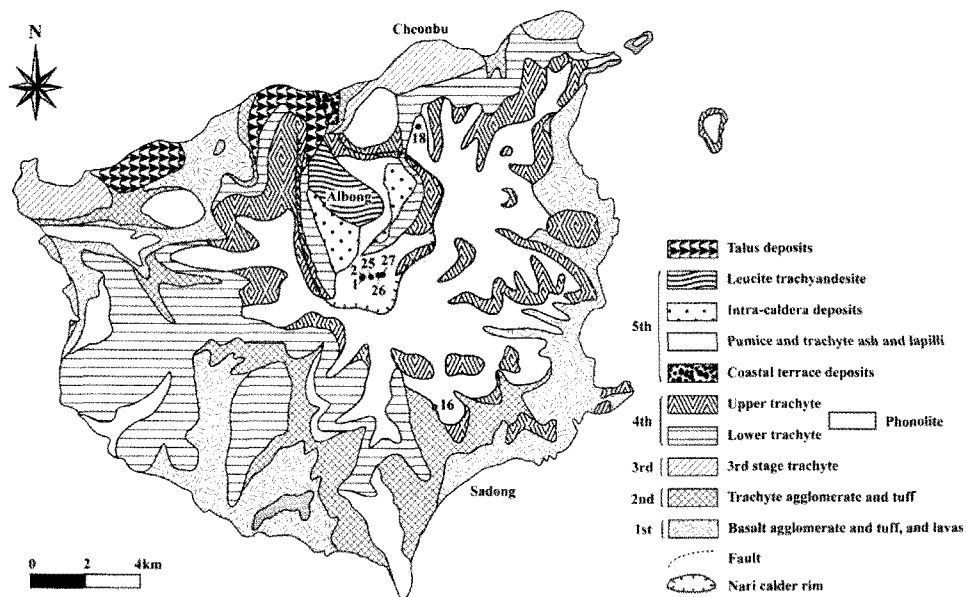


Fig. 1. Geological map of Ulleung Island (modified from Min *et al.*, 1988) and sample sites.

형성되었다.

폭발적인 프리니언 분출 산물인 울릉도 부석은 강하 퇴적물(fall-out deposit), 부석류 퇴적물(pumice flow deposit), 피아메 등 다양한 형태로 산출된다. 형성당시의 화산활동 특성에 따라 강하 퇴적물은 울릉도 전역에 걸쳐 관찰되고, 부석류 퇴적물은 나리칼데라 남동부에 집중 분포한다. 피아메는 도동 해안산책로 인근에서 관찰된다. 울릉도 부석은 나리칼데라의 서쪽보다는 동쪽에서 집중적으로 산출되는데, 이것은 화산분출 동안 편서풍의 영향을 받았기 때문으로 해석되고 있다(Machida *et al.*, 1984; 천중화 외, 2006). 나리칼데라 남동측에서 산출되는 부석을 화산층서적 관점에서 살펴보면, 울릉도 부석은 치밀한 회색부석(dense gray pumice), 백색 및 회색부석(white and gray pumice), 갈색부석(brown pumice), 검은색부석(black pumice) 순으로 형성되었다. 백색 및 밝은 회색부석과 같이 초기에 분출된 부석은 후기에 형성된 부석들에 비하여 나리칼데라 외부에 넓게 분포하는데(임지현, 2011), 이것은 초기 프리니언 화산활동의 분출강도가 후기보다 높았음을 시사한다. 울릉도 기원의 다공질 백색부석은 동해 울릉분지 시추코어의 U-Oki 층 및 U-Ym층에서도 발견되며 포놀라이트질 또는 조면암질 알칼리마그마에서 유래한 것으로 해석되었다(Furuta *et al.*, 1986; Chun *et al.*, 1997).

시료 및 분석방법

이 연구에 사용된 부석시료는 총 7개로서 나리칼데라 남동측에서 약 70 m 두께의 부석용회암층(임지현, 2011)을 대표하는 치밀한 회색부석, 회색부석, 갈색부석 및 검은색부석 시료 5개와 나리칼데라 외부에서 나리칼데라 내부의 회색부석과 유사한 시기에 분출한 것으로 추정되는 사동 안평전 및 천부 지역의 부석 강하 퇴적물을 대표하는 시료 2개를 채취하였다(그림 2). 부석 시료는 증류수로 세척한 후 실온에서 건조하였다. 건조된 시료는 실체현미경하에서 반정이 제거된 기질만을 선별한 후 아게이트를 이용하여 분말로 제작하였다.

X-선 회절분석은 한국기초과학지원연구원 대구센터의 Philips사 X'Pert APD 모델을 이용하였으며 분석조건은 CuK α X선, 가속전압 40 kV, 전류 25~30 mA, 슬릿 0.5°, 주사속도 0.02°/sec, 주사범위 10~65° 2 θ 로 실온 하에서 수행하였다. 구성광물의 종류와 함량에 대한 정량분석은 리트벨트법(Rietveld method)에 기초한 Siroquant 프로그램을 이용하였다.

FT-IR 분석은 경북대학교 공동실험실습관의 Perkin Elmer사 Spectrum GX & Auto Image 모델을 이용하여 분해능 0.25 cm⁻¹, 스캔범위 4000~400 cm⁻¹의 조건하에서 KBr 펠렛(pellet)으로 투과도(%)를

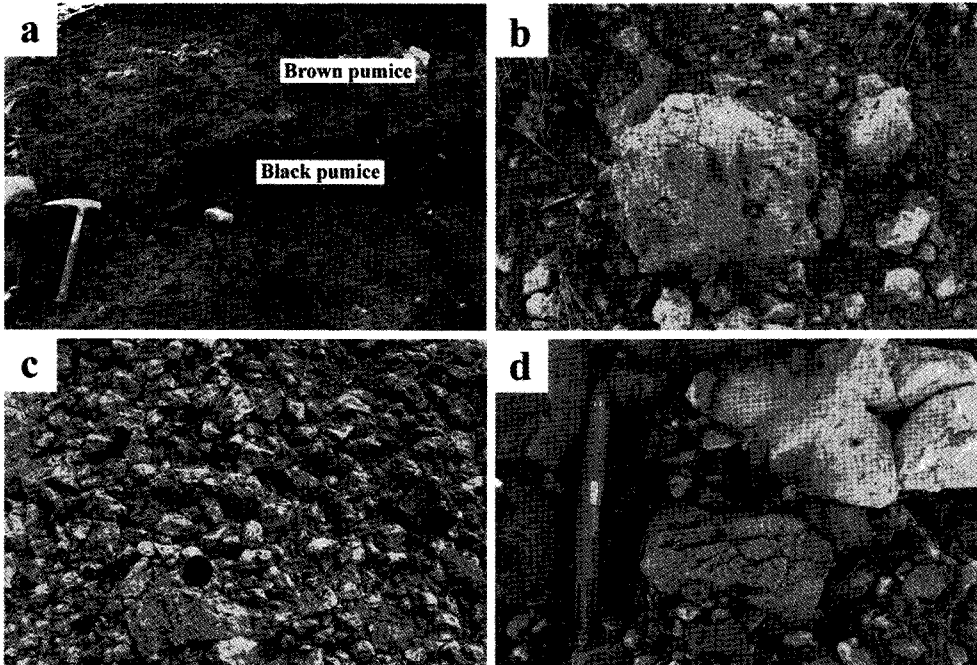


Fig. 2. Outcrops of Nari Formation, Cheonbu and Sadong. (a) Brown and black pumice in Nari Formation of Nari caldera (Sample 1 and 2). (b) Vesiculate gray pumice in Cheonbu (Sample 18). (c) Vesiculate gray pumice in Sadong (Sample 16). (d) Dense gray pumice in Nari caldera (Sample 26).

측정하였다. KBr 펠렛은 대기 중에 존재하는 수분에 쉽게 영향을 받으므로 표준 펠렛을 이용하여 분석한 결과치와 대조분석을 실시하였다.

열분석은 분석결과의 신뢰도 향상을 위하여 동일한 시료를 대상으로 경북대학교 공동실험실습관 TA Instruments사 Q600 및 성균관대학교 공동기기원의 Seicoinst사 TG/DTA7300 모델을 이용하였다. 분석은 질소가스 상태에서 온도범위 0~1000℃까지 분당 20℃의 온도를 상승시키는 동일한 조건하에서 수행되었다.

XRF 분석은 105℃ 오븐에서 24시간 건조된 분말 시료를 이용하였으며 서울대학교 기초과학공동기기원에서 Shimadzu사 XRF-1700 모델의 X-선 형광분석기로 수행되었다.

SEM 분석은 실제현미경상에서 반정이 관찰되지 않는 시료의 단면을 한국기초과학지원연구원 대구센터에서 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)가 장착된 주사전자현미경(Hitachi, S-4200)을 이용하여 가속전압 15 kV 조건하에서 실시하였다.

암석 · 광물학적 특성

X-선 회절분석

X-선 회절분석 결과, 부석의 기질은 전반적으로 20~30° 2θ 인근에서 비교적 높은 바탕선을 보인다(그림 3). 화산층서상 가장 하부에 있는 치밀한 부석(시료 26)은 기공이 큰 다른 부석에 비해 상대적으로 낮은 바탕선을 나타낸다. 이러한 특성과 더불어 알칼리장석인 새니딘($(K,Na)AlSi_3O_8$)과 아노르도클레이스(anorthoclase, $(Na,K)AlSi_3O_8$)의 좁고 높은 피크 특성이 관찰된다. 새니딘과 아노르도클레이스는 결정구조가 동일하며 Na와 K 함량의 미소한 차이를 가지므로 유사한 d-spacing (Å)에서 회절선을 보여준다. 두 광물은 정장석과 같은 전형적인 알칼리장석의 회절선에 비해 상대적으로 회절선의 수가 적고 약한 강도로 확인된다. 새니딘과 아노르도클레이스는 3.25 Å와 3.21 Å의 상대적인 강도에 따라 대표적인 결정면을 구분하였다.

새니딘의 주요 회절선은 6.50, 4.14, 3.75, 3.25,

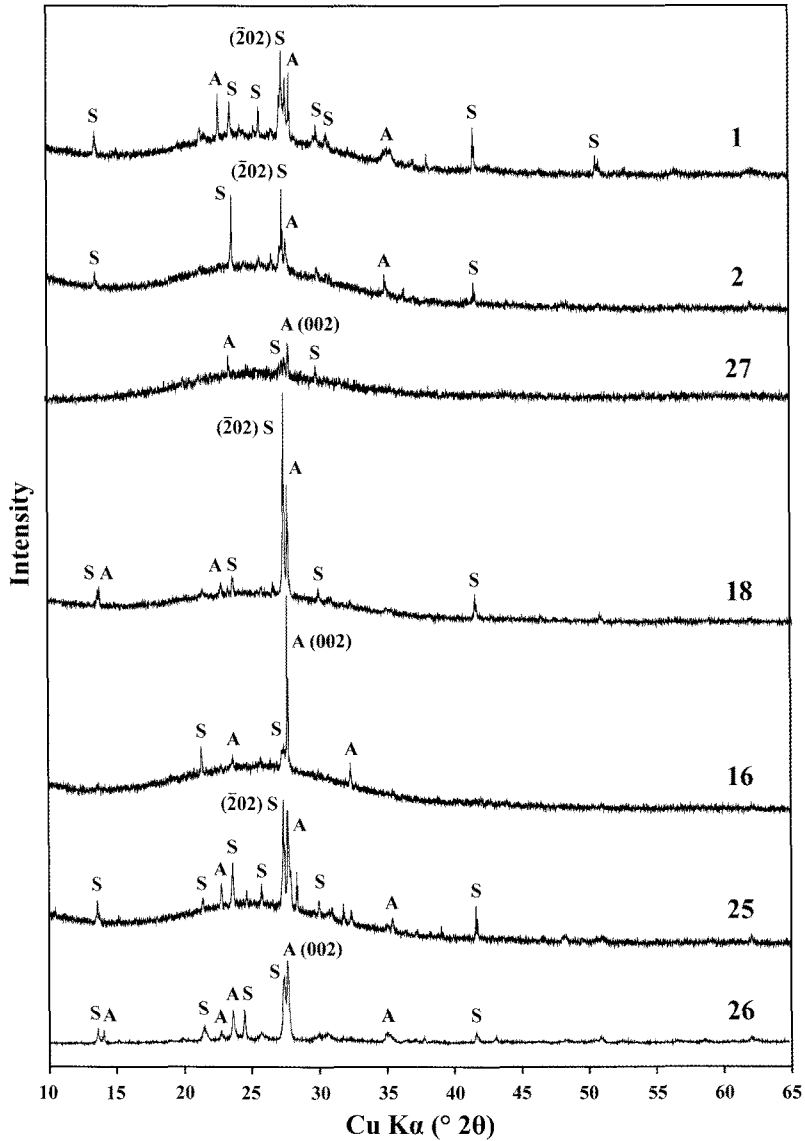


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of pumice matrix. A: Anorthoclase, S: Sanidine.

Table 1. Mineral compositions of pumice matrix calculated using XRD data with Rietveld method

Sample no.	Sample position	Color type	Sanidine (%)	Anorthoclase (%)
1	N 37° 30' 15.9" E 130° 51' 43.7"	Black pumice	55.5	44.5
2	N 37° 30' 15.9" E 130° 51' 43.7"	Brown pumice	72.8	27.2
27	N 37° 30' 18.5" E 130° 51' 57.3"	Brown pumice	56.6	43.4
18	N 37° 31' 49.1" E 130° 52' 35.1"	Gray pumice	84.8	15.2
16	N 37° 28' 59.9" E 130° 52' 42.1"	Gray pumice	43.7	56.3
25	N 37° 30' 16.9" E 130° 51' 46.0"	Gray pumice	78.8	21.2
26	N 37° 30' 18.5" E 130° 51' 55.7"	Dense gray pumice	54.6	45.4

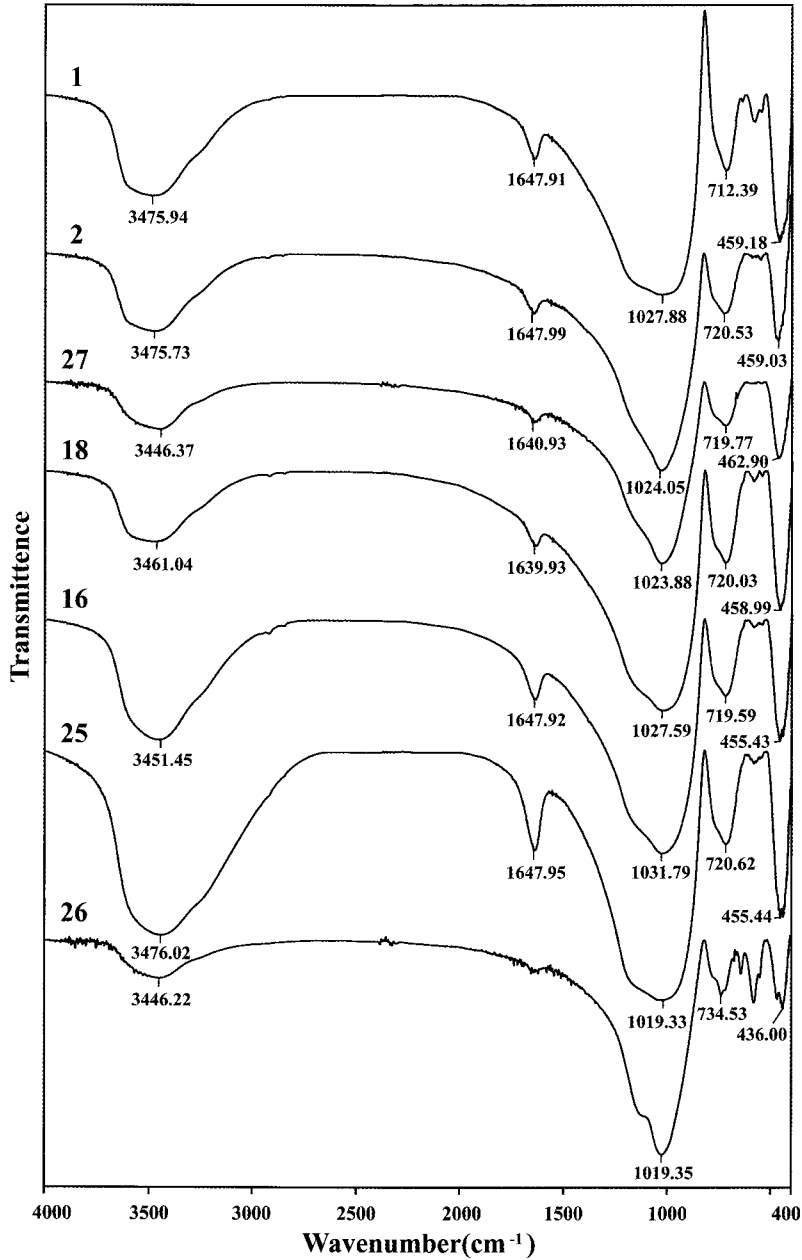


Fig. 4. FT-IR peak patterns of pumice matrix.

3.21 및 2.16 Å 등이며 (202) 결정면을 가지는 3.25 Å에서 가장 높은 강도(intensity)를 보여준다. 아노르도클레이스의 주요 회절선은 6.42, 3.89, 3.76, 3.24, 3.21 및 2.55 Å 등이며 (002) 결정면을 가지는 3.21 Å에서 가장 강한 강도를 나타낸다. 치밀한 회색부석(시료 26), 회색부석(시료 16) 및 갈색

부석(시료 27)은 아노르도클레이스의 3.21 Å(002) 회절선이 가장 강하며, 그 외 시료에서는 새니딘의 3.25 Å(202) 회절선이 가장 강한 강도로 확인된다. 두 광물을 회절강도에 따라 구분하였지만 중첩되는 회절선이 많은 연속적인 알칼리장석의 특성을 고려할 때 독립된 하나의 광물로 존재하기보다

Table 2. FT-IR absorption band position (cm⁻¹) of pumice matrix

Vibration band	Sample no.						
	1	2	27	18	16	25	26
O-H stretching vibration	3475.94	3475.73	3446.37	3461.04	3451.45	3476.02	3446.22
O-H bending vibration (H ₂ O deformation vibration)	1647.91	1647.96	1640.93	1639.93	1647.92	1647.95	-
Si-O-Si(Al) asymmetric stretching vibration	1027.88	1024.05	1023.88	1027.59	1031.79	1019.33	1019.35
Si-O-Si(Al) symmetric bending vibration	712.39	720.53	719.77	720.03	719.59	720.62	734.53
O-Si-O bending vibration	459.18	459.03	462.90	458.99	455.43	455.44	436.00
Average transmittance (Average absorbance)	54.5 (0.42)	59.29 (0.29)	50 (0.26)	51.23 (0.30)	49.26 (0.31)	48.71 (0.30)	38.25 (0.23)

* absorbance = - log (%transmittance/100)

는 공존하는 것으로 판단된다.

결정질 광물의 함량변화특성을 살펴보면(표 1), 치밀한 회색부석(시료 26)은 새니딘 54.6%, 아노르도클레이스 45.4%, 기공이 많은 회색부석(시료 18, 16, 25)은 새니딘 43.7~84.8%, 아노르도클레이스 15.2~56.3%, 갈색부석(시료 27, 2)은 새니딘 56.6~72.8%, 아노르도클레이스 27.2~43.4%, 검은색부석(시료 1)은 새니딘 55.5%, 아노르도클레이스 45.5%로 나타났다. 새니딘과 아노르도클레이스의 전반적인 구성비는 5.5:4.5와 7.5:2.5의 특징적인 비율을 보이며 대체로 새니딘 함량이 높게 나타났다. 화산층서에 따른 새니딘과 아노르도클레이스의 구성비 변화는 관찰되지 않았다.

FT-IR 분석

울릉도 부석의 기질에 대한 FT-IR 분석 결과, 모든 시료에서 스펙트럼의 패턴은 유사하며 공통된 5개의 흡수선이 관찰된다(그림 4). 이 흡수선은 O-H, Si-O-(Si) 혹은 Si-O-(Al)에 해당하는 적외선 흡수선으로 판단된다. FT-IR 스펙트럼 투과도는 29~70%의 범위를 보이며, 평균 50 ± 10%이다(표 2).

X-선 회절분석에서 확인된 바와 같이 기질에는 새니딘과 아노르도클레이스와 같은 알칼리장석이 존재한다. 알칼리장석 계열에 속하는 장석의 경우, Na와 K의 조성이 연속적으로 변화하고 동일 장석에서도 어느 정도의 조성변화가 존재한다. 따라서 알칼리장석의 단성분인 정장석(orthoclase, KAlSi₃O₈)과 조장석(albite, NaAlSi₃O₈)의 FT-IR 스펙트럼을 기준으로 실험 자료를 분석하였다.

단성분 장석의 전형적인 FT-IR 스펙트럼 패턴을 살펴보면, 정장석은 Si-O-(Al)-Si 흡수선을 지시하는 950 cm⁻¹ 부근에서 이중분리선(993, 946 cm⁻¹)과 689~428 cm⁻¹에서 폭이 넓은 5개의 흡수선이 관찰되고, 조장석은 1050 cm⁻¹ 부근에서 삼중 분리선(1130, 1035, 1015 cm⁻¹)과 400~800 cm⁻¹ 범위에서 날카롭고 잘 분리된 여러 흡수선이 관찰되는 것이 특징이다(Farmer, 1974; Wilson, 1987). 부석 기질의 FT-IR 스펙트럼은 1027.88~1019.33 cm⁻¹, 734.53~712.39 cm⁻¹ 및 462.90~436.00 cm⁻¹에서 강한 강도의 Si-O 진동과 관련된 특징적인 흡수선이 관찰되며 550~400 cm⁻¹에서 약한 강도의 흡수선이 관찰되었다. 800~400 cm⁻¹ 범위에서 일반적으로 잘 분리된 Si-O 흡수선이 확인되는 것으로 보아 조장석에 조금 더 가까운 알칼리장석으로 생각된다. 전형적인 망상규산염 및 이에 속하는 알칼리장석의 흡수선을 종합하면(Kolesova, 1961; Lazarev, 1972; Farmer, 1974), 1025 cm⁻¹ 부근에 해당하는 강한 흡수선은 Si-O-Si 및 Si-O-Al 비대칭적 신축 진동(asymmetric stretching vibration)에 해당하며 720 cm⁻¹을 포함한 600~800 cm⁻¹의 범위에 해당하는 흡수선들은 이에 상응하는 Si-O-Si 및 Si-O-Al 대칭적 굽힘진동(symmetric bending vibration)을 시사한다. 또한 450 cm⁻¹ 부근의 강한 흡수선은 O-Si-O 굽힘진동(bending vibration)에 해당한다. 연구지역의 시료는 Si-Al 사면체가 포함되는 삼차원 구조의 전형적인 망상규산염의 특성을 보이는데 흡수선의 범위와 강도가 새니딘과 아노르도클레이스와 같은 알칼리장석의 흡수선과 잘 일치한다. 흡착수분(H₂O)과 관련된 FT-IR 흡수 스펙트럼의

Table 3. Weight loss and temperature ranges on TG curves from pumice matrix

Sample no.	DSC-TG curve		DTA-TG curve	
	Mass loss (wt%)	Temperature (°C)	Mass loss (wt%)	Temperature (°C)
1	2.2	232~432	2.1	232~492
2	2.1	237~440	1.9	261~520
27	1.5	200~480	1.6	274~518
18	2.8	196~442	2.6	150~490
16	8.4	120~371	8.3	110~380
25	1.9	208~421	1.8	221~500
26	1.2	200~455	1.4	145~430

Table 4. Major elements of pumice matrix (unit in wt%)

Sample no.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total
1	58.82	18.97	3.89	0.58	0.14	1.80	0.46	6.85	6.57	0.15	1.80	100.04
2	59.56	19.49	3.56	0.44	0.15	1.37	0.25	6.57	6.91	0.08	1.64	100.02
27	59.58	18.92	3.54	0.48	0.14	1.56	0.31	6.98	6.40	0.12	1.84	99.87
18	58.87	19.94	3.57	0.40	0.19	1.35	0.20	6.16	6.61	0.07	2.62	99.97
16	57.67	20.38	3.71	0.23	0.22	1.06	0.11	5.08	5.51	0.06	5.88	99.83
25	59.59	19.01	3.47	0.44	0.15	1.43	0.25	6.74	6.70	0.08	2.11	99.96
26	58.78	20.31	3.33	0.15	0.24	0.98	0.02	5.45	9.41	0.02	1.13	99.83

O-H 피크는 3450 cm⁻¹ 인근에서 O-H 신축진동, 1610~1640 cm⁻¹에서 O-H 굽힘진동 또는 변형흡수피크(deformation vibration peak)에 해당하는 흡수선을 보인다. 관찰된 스펙트럼은 시료에 따라 강도의 차이가 있으나 3476.02~3446.22 cm⁻¹ 및 1647.99~1639.93 cm⁻¹에서 각각 O-H 신축진동과 O-H 굽힘진동을 보인다.

부석을 포함하는 화산쇄설물은 화산쇄설성 퇴적물의 속성 및 열수변질과정에 의해 생성된 2차광물인 불석이 흔히 수반된다(Ersoy *et al.*, 2010; 정기영 외, 2010, Hay and Sheppard, 2001; Utada, 2001a, 2001b). 불석은 장석과 결정구조가 비슷하기 때문에 Si-O 흡수선의 범위가 유사하지만 흡수 스펙트럼의 패턴이 다르고 H₂O 구조수를 가지므로 장석과는 어렵지 않게 구분될 수 있다. 부석 기질에 대한 FT-IR 스펙트럼에서는 불석광물을 지시하는 흡수선은 관찰되지 않았다.

일반적으로 부석 기질은 비정질 실리카 집합체로 실리카의 비율이 높기 때문에 Si-O 결합을 이루는 대표적인 실리카 광물인 석영과 오팔이 생성될 가능성이 높다.

석영은 780~790 cm⁻¹에서 특징적인 이중 분리

선(doublet)과 620 cm⁻¹ 부근에서 상대적으로 약한 흡수선의 스펙트럼 특성을 가지며, 오팔은 1102, 790, 503 및 476 cm⁻¹에서 특징적인 흡수선의 특성을 가진다(Farmer, 1974). 분석 시료의 흡수 스펙트럼에서 석영이나 오팔을 시사하는 흡수선은 확인되지 않으므로 부석의 형성직후 혹은 그 이후에도 이들 광물은 생성되지 않는 것으로 생각된다.

울릉도 부석에서 반정광물로 산출되는 흑운모의 존재유무를 확인하기 위해 전형적인 흑운모의 O-H 흡수선(3655, 3594, 3562 cm⁻¹) (Farmer, 1974)과 연구시료의 스펙트럼을 비교해 보았으나 흑운모의 존재를 시사하는 흡수선들은 관찰되지 않았다.

열분석(Thermal Analysis)

DSC-TG (시차주사열량-열무게분석)와 DTA-TG (시차열-열무게분석) 분석을 수행한 결과, 울릉도 부석 기질의 열적 특성은 전체적으로 유사하게 관찰되었다. 우선 DSC-TG 곡선을 살펴보면, DSC 곡선은 0~400°C 범위에서 미소한 열적팽창을 보일 뿐 수분 혹은 구조수의 방출에 의한 흡열 피크를 보이지 않았다(그림 5a). TG 곡선은 치밀한 회

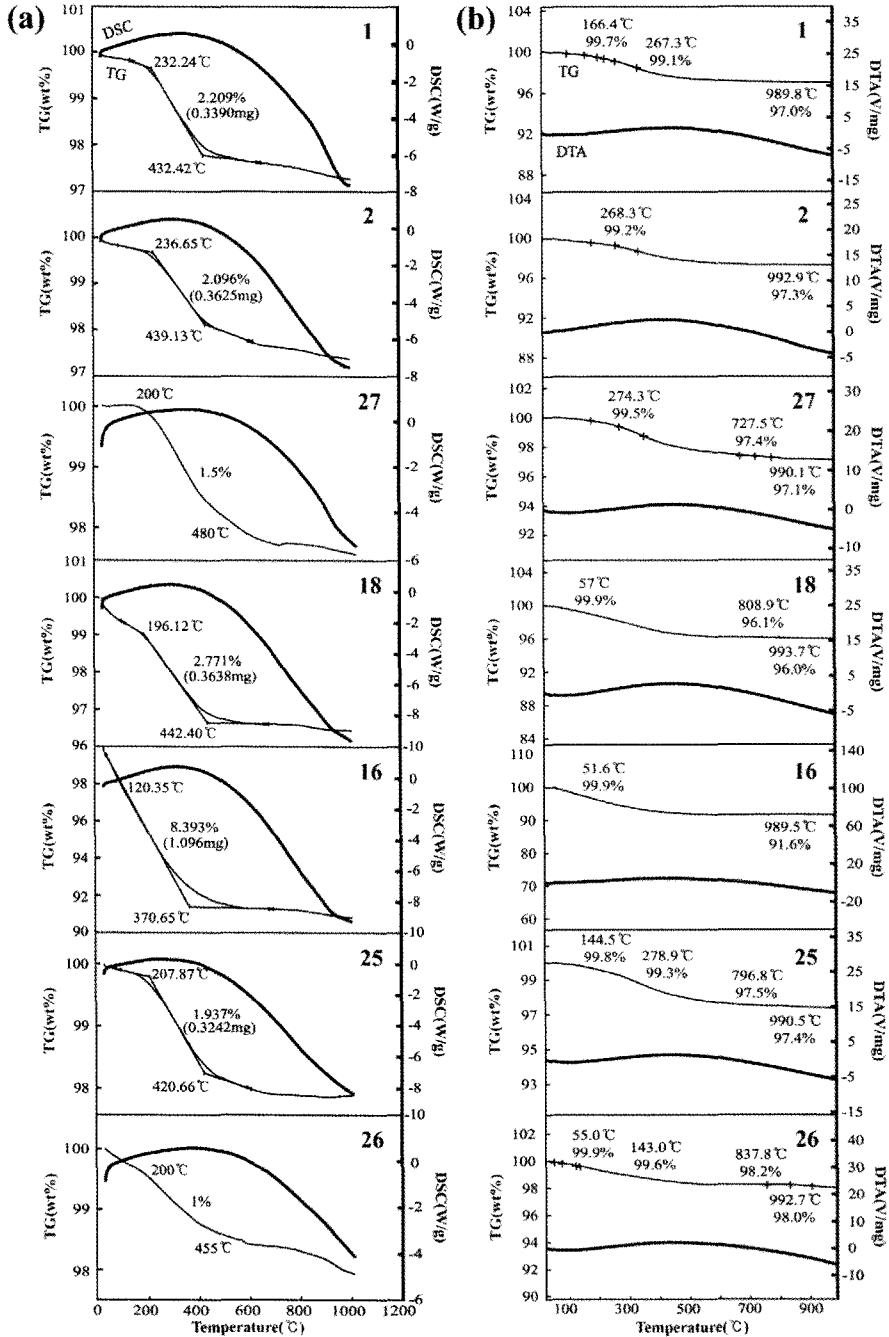


Fig. 5. Thermal analysis results. (a) DSC-TG curves. (b) DTA-TG curves.

색부석(시료 26)에서 1.2 wt%, 회색 부석(시료 18, 16 및 25)에서 2.8, 8.4 및 1.9 wt%, 갈색부석(시료 27, 2)에서 1.5 및 2.1 wt%, 검은색부석에서 2.2 wt%로 전체 질량에 비해 미미한 중량감소가

확인되었다(표 3). DTA-TG 곡선은 DSC-TG 곡선과 마찬가지로 분자 간 결합구조와 관련된 주목할 만한 흡열 혹은 발열 피크는 관찰되지 않았으며 유사한 중량감소가 관찰되었다(그림 5b).

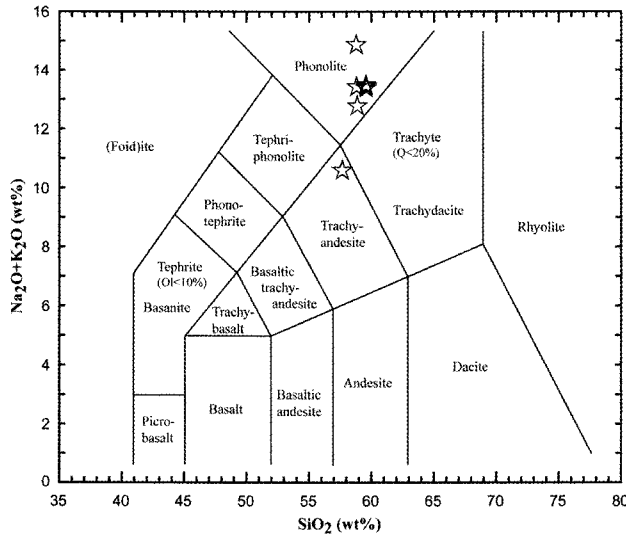


Fig. 6. Total alkalis vs. silica plotted for the pumice in the study area (after Le Maitre, 2002).

이러한 열적 특성을 종합해 보면, 부석의 DSC 및 DTA 곡선은 초기에 미소한 열적 팽창을 보인 후 서서히 감소하며 특정한 흡열 및 발열 피크가 확인되지 않는다. 이 결과는 울릉도 부석 시료가 비정질의 특성이 강하기 때문에 분석된 온도 내에서 특별한 흡열 구간을 가지는 광물을 포함하지 않는다는 것을 시사하고 있다. TG 곡선은 전반적으로 110~500°C 범위에서 1.2~8.4 wt%, 평균 약 2.8%의 미미한 중량감소를 보인다. 중량감소는 육안으로 기공이 관찰되지 않은 치밀한 회색부석(시료 26)이 가장 낮고, 비교적 기공이 큰 회색부석(시료 16)이 가장 높았으며, 갈색 및 검은색부석은 유사한 중량감소를 보였다. 중량감소는 약 370~500°C 부근에서 완료되는데 기질부의 결합구조가 모두 파괴됨을 의미한다. 573°C에서 상변화에 의한 흡열피크(석영)나 H₂O 구조수의 분리에 의한 흡열 및 발열피크(예: 불석 및 함수광물) (Grim, 1968; Karakaya, 2006; Ersoy *et al.*, 2010)가 관찰되지 않으므로 석영, 불석 및 함수광물은 존재하지 않는 것으로 생각된다.

기질의 화학조성

반정을 제거한 부석 기질의 주원소 분석 결과, SiO₂는 57.67~59.59 wt%, Al₂O₃는 18.92~20.38 wt%, Fe₂O₃는 3.33~3.89 wt%, TiO₂는 0.15~0.58 wt%, MnO는 0.14~0.24 wt%, CaO는 0.98

~1.80 wt%, MgO는 0.02~0.46 wt%, K₂O는 5.08~6.98 wt%, Na₂O는 5.51~9.41 wt%, P₂O₅는 0.02~0.15 wt%로 좁은 함량범위를 보인다(표 4). 화산층서에 따라 초기에 분출한 치밀한 회색부석에서 회색부석, 갈색부석 및 검은색부석 순으로 주원소 함량의 변화를 살펴보면, Al₂O₃와 MnO는 증가하고 TiO₂, CaO, K₂O 및 P₂O₅는 전반적으로 감소하는 경향을 보인다.

울릉도 부석을 기질의 실리카 함량에 따라 분류하면 모두 중성화산암에 해당하며, Na₂O+K₂O vs. SiO₂ 상관도(TAS diagram)에 의하면 알칼리마그마 계열의 포놀라이트 및 조면안산암질 부석으로 분류된다(그림 6). 분석된 부석의 기질은 조면암질 부석이 우세할 것이라는 예상과는 달리, 포놀라이트질 부석이 우세하게 나타났다. 부석의 LOI (loss on ignition)는 치밀한 회색부석(시료 26)에서 1.13 wt%, 회색부석(시료 18, 16 및 25)에서 2.62, 5.88 및 2.11 wt%, 갈색부석(시료 27, 2)에서 1.84와 1.64 wt%, 검은색부석에서 1.80 wt%의 중량감소를 보였다. LOI는 상대적으로 큰 기공을 가지는 회색부석에서 높고, 치밀한 회색부석에서 낮게 나타났다.

전자현미경(SEM)적 특성

반정을 제거한 부석 기질의 X-선 회절분석과 FT-IR 분석에서 결정질 광물인 새니딘과 아노르도

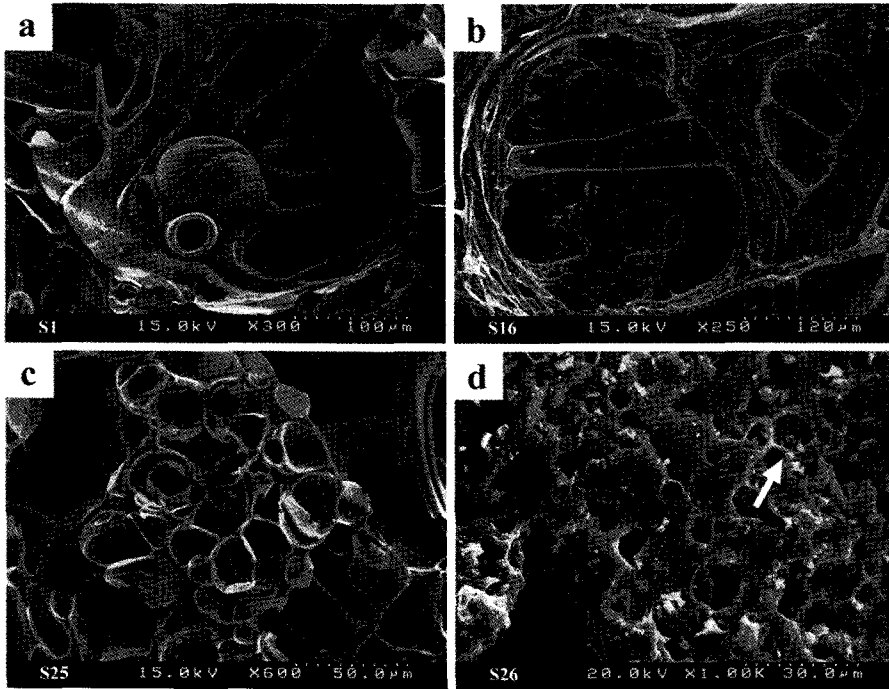


Fig. 7. SEM image showing textural characteristics of pumice. (a) Black pumice showing smooth small vesicles that have inflated into a large vesicle (Sample 1). (b) Vesiculate gray pumice with wrinkled and thin walls (Sample 16). (c) Vesiculate gray pumice including spherical cluster formed small vesicles (Sample 25). (d) Dense gray pumice with subangular to angular vesicle, hexagonal vesicle shown by arrow (Sample 26).

클레이스가 미량으로 동정되어 기질에 내포되거나 기공의 표면에 부착될 수 있는 결정의 존재를 확인하고자 SEM 관찰을 수행하였다. SEM 이미지상에서 관찰된 회색, 갈색, 검은색부석의 기공 크기는 약 2~2000 μm 이며 기공의 형태는 타원형, 구형 및 실타래형으로 관찰되었다(그림 7). 특징적인 기공의 형태는 큰 기공 속의 벽을 향하여 구형의 작은 기공들이 침입하는 모양(그림 7a), 기공이 성장하면서 주변의 벽을 밀어 형성된 얇고 주름진 벽면 및 연성 연결(ductile connectivity)에 의한 길쭉한 샷드(그림 7b)가 있다. 그 외에도 큰 기공들의 벽을 이루는 위치에서 형성된 덩굴모양의 작은 기공들(그림 7c), 작은 기공들이 서로 융합되어 새로운 모양의 기공으로 성장하는 형태가 관찰된다. 이러한 특징은 부석의 기질이 연성(ductile) 특성을 가지고 있음을 잘 보여준다. 치밀한 회색 부석에 대한 기공의 크기는 15 μm 이하로 매우 작으며, 형태는 아각상(subangular)에서 각상(angular)을 보인다. 부분적으로는 그림 7d와 같이 정육각형 혹은 오각형의 독특한 기공이 관찰되기도 한다.

기질의 표면에 대한 EDS 정성분석을 실시한 결과, 기질의 표면은 Na, K, Al, Si 및 O로 구성된 알칼리장석과 밀접한 조성을 보이며 부분적으로 Ca 또는 Fe이 분석되었다(그림 8). 기질의 표면에 대하여 5,000배 이상의 배율로 확대하였으나 뚜렷한 결정은 관찰되지 않았으며 기공 표면에 부착된 극미립질 입자들이 다수 관찰된다. 극미립질 입자는 약 0.05~5 μm 의 크기로 특정한 방향성이 없이 구형 또는 아구형을 보이며, 흔히 서로 뭉쳐져 괴상의 입자로 관찰되었다(그림 7 및 그림 8). 대부분의 기질 표면은 이들 극미립질 입자들이 산점상으로 존재하거나 그림 8c와 같이 다량의 입자들이 얇은 껍질처럼 완전히 달라붙어 있다. 극미립질 입자가 부착되지 않은 기질 표면은 매우 드물며, 이들 입자의 크기가 매우 작아 나노스케일의 높은 배율에서만 관찰되는 경우도 있다.

부석 기질의 형성환경에 대한 고찰

울릉도 부석의 기질에 대한 X-선 회절분석은 20

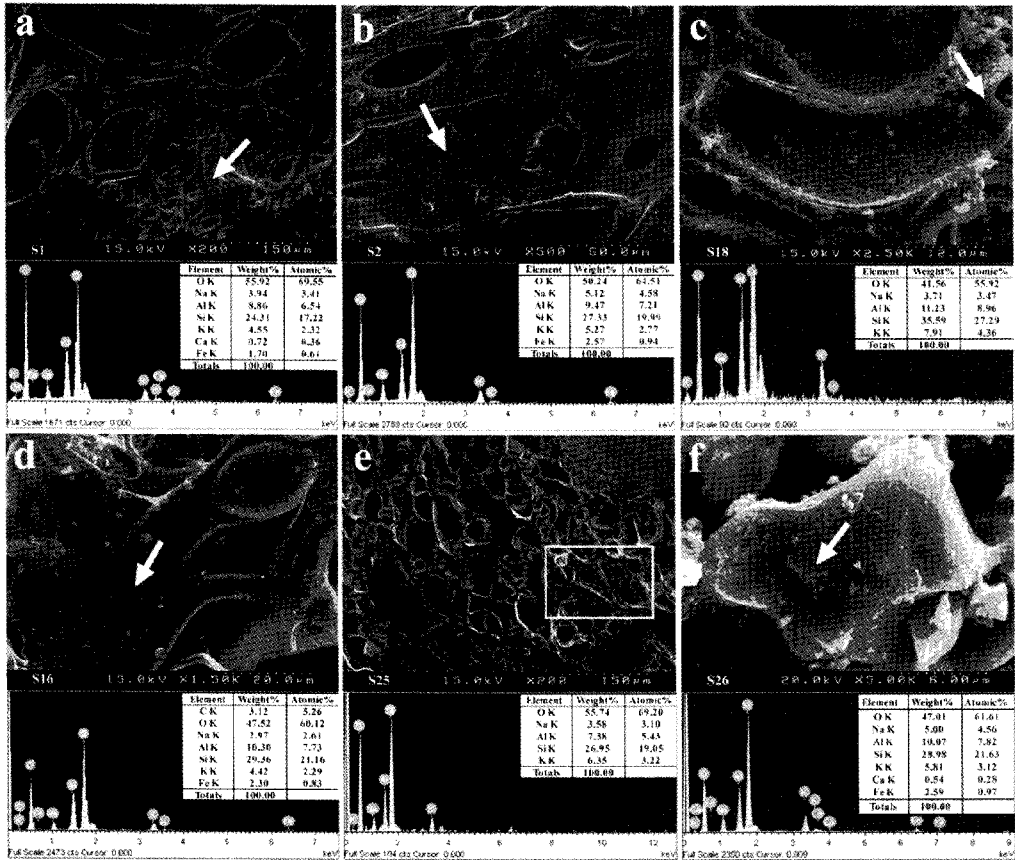


Fig. 8. SEM image (upper) and EDS spectrum (lower). (a) Black pumice (Sample 1) showing smooth wall and vesicle growth. (b) Brown pumice (Sample 2) with scattering submicron particle on surface. (c) Gray pumice (Sample 18) attaching dense submicron particles on interior vesicle. (d) Gray pumice (Sample 16). (e) Gray pumice (Sample 25) showing various oval vesicles. (f) Dense gray pumice (Sample 26). Arrows and a rectangle box indicate positions of point and area analysis, respectively.

~30° 2θ에서 비교적 높은 방산선을 보이는 비정질의 특성뿐만 아니라 새니딘과 아노르도클레이스의 결정을 지시하는 회절선을 보였다. FT-IR 스펙트럼에서 새니딘과 아노르도클레이스는 분자결합의 특성을 시사하는 Si-O 신축진동과 Si-O 굽힘진동 흡수선으로 관찰되었다. 부석에서 흔히 관찰되는 실리카 광물과 불석, 그리고 일부 반정광물로 산출되는 함수광물이 연구시료의 기질에서 동정될 것으로 예상하였으나 X-선 회절분석, FT-IR 및 열분석에서 이들 광물의 존재를 지시하는 증거는 관찰되지 않았다. 따라서 울릉도 부석의 기질은 전반적으로 비정질이며 현미경하에서 관찰되지 않는 극미립질 알칼리장석이 일부 포함되어 있음을 시사한다.

연구시료의 기질에서 석영과 같은 고실리카광물이 관찰되지 않는 주요 원인 중 하나는 기질의 화학조성이 포놀라이트질 마그마의 성분에 기인하는 실리카가 불포화된 환경에서 부석이 형성되었기 때문으로 생각된다. 일반적으로 부석질 암석들은 불석 및 스펙타이트 등의 함수점토광물을 흔히 수반한다(노진환과 홍진성, 2010b; 정기영 외, 2010; Ersoy *et al.*, 2010; Hay and Sheppard, 2001; Utada, 2001a, 2001b). 울릉도 부석의 기질은 높은 기공함량으로 인해 넓은 비표면적을 가지며, 약 6,300 BP (Arai *et al.*, 1981; Machida *et al.*, 1984)를 마지막으로 화산활동이 종료된 이후 상당한 시간이 지났음에도 불구하고 불석이나 스펙타이트와 같은 2차 광물이 관찰되지 않았다. 연구시료에서 흡착수

본은 FT-IR 스펙트럼의 O-H 신축진동(3476.02 ~ 3446.22 cm^{-1}) 및 O-H 굽힘진동(1647.99 ~ 1639.93 cm^{-1})으로 확인되었으나 열분석의 DSC 및 DTA 곡선에서 흡열피크가 인지되지 않았기 때문에 미미한 수준일 것으로 추정된다. 이러한 추론은 실온에서 건조된 시료(열분석의 TG)와 105°C에서 건조한 시료(XRF분석의 LOI)가 유사한 중량감소를 보인다는 점이 뒷받침해준다. 즉, 울릉도 부석의 기질에는 수화변질작용을 야기할 수 있는 수분의 함량이 적어서 기질의 수화변질 정도가 미미하고 그에 따른 화산유리질의 변질 및 수화변질광물이 관찰되지 않는 것으로 판단된다.

SEM 이미지상에서 기공은 약 2~2000 μm 크기의 타원형, 구형, 실타래형 및 각상의 형태학적 특성과 기공의 융합 · 성장 과정에서 생성된 주름진 벽면 및 길쭉한 샤프 등과 같은 연성특성을 보인다. 기공의 특성은 빠른 분출속도로 인해 마그마의 압력이 급감하고 가스가 용리되어 급랭하는 과정에서 부석을 형성하는 마그마가 상당한 연성을 유지하였음을 시사한다.

부석의 기공 벽면에 대한 SEM 관찰에서 기질 표면에 부착된 나노 크기의 극미립질 혹은 비정질 입자들은 알칼리(Na+K)가 풍부한 알루미늄 규산염 덩어리로 확인된다. 이 입자는 알칼리계열의 포놀라이트질 마그마가 지표로 향해 급격히 상승하여 폭발성 화산활동을 일으키는 과정에서 미립자화된 마그마가 기질표면에 부착된 것으로 추정된다. 점성이 높은 규산질 마그마는 화산재, 부석 및 흑요석과 같은 유리질 화산물질을 빈번하게 형성하는 동시에 상대적으로 빠르게 냉각된 입자인 급랭 결정(quench crystals)을 흔히 수반할 수 있다 (Schmincke, 2004). 울릉도 부석의 기질 표면에 부착된 극미립질 입자들은 전반적으로 비정질 입자로 구성되어 있으나 부분적으로 결정화된 알칼리 장석 입자들과 공존할 가능성을 배제할 수 없으며, 이로 인해 새니딘과 아노르도클레이스를 지시하는 XRD 회절선 및 FT-IR 흡수선이 나타나는 것으로 보인다. 극미립질 입자의 화학조성이 알칼리장석과 유사하다는 점이 이 추론을 뒷받침해 준다.

화산층서에서 가장 하위에 위치한 치밀한 회색 부석(시료 26)은 XRD 분석에서 다른 시료에 비해 바탕선(20~30° 2 θ 부근)이 낮게 나타나고, 현미경하에서 침상 혹은 주상의 미정(microlite)이 빈번하게 관찰되며, SEM 이미지상에서 각상의 매우 작은 기공(15 μm 이하)이 관찰되는 특성을 보인다. 일반적으로 미정은 마그마가 지표로 상승하는

동안 기질의 냉각 결정화로 인해 형성될 수 있으며 (Szramek *et al.*, 2010), 미정의 함량이 높을수록 기공의 성장을 제한하고 보다 각상 기공을 형성하는 등 구형 기공의 결핍을 야기한다(Formenti and Druitt, 2003). 기질의 냉각결정화로 생성된 미정은 부석을 야기한 울릉도 화산활동이 물과 관련된 수화 프리니언 분출(phreato-plinian eruption)에 근접하였음을 시사한다. 이와 같은 결정학적, 암석기재학적, 형태학적 특성은 치밀한 회색부석을 포함한 울릉도 부석의 형성과정에 대한 중요한 정보를 제공한다.

결론

울릉도 나리칼데라 남동측에서 산출하는 부석류 퇴적물층과 칼데라 북부와 남부지역의 부석강하 퇴적물층에서 산출되는 치밀한 회색부석, 회색부석, 갈색 및 검은색부석의 기질부에 대한 암석 · 광물학적 연구를 실시하였다.

X-선 회절 및 FT-IR 분석 결과, 울릉도 부석은 대부분 비정질로 구성되며 미량의 새니딘과 아노르도클레이스 결정구조적 특성을 보였다. X-선 회절 강도에 따라 새니딘과 아노르도클레이스를 구분하였으나 중첩되는 회절선이 많고 연속계열의 알칼리 장석이라는 점을 고려할 때 두 광물은 공존하는 것으로 판단된다. FT-IR 흡수스펙트럼에서도 알칼리 장석을 지시하는 Si-O(-Si) 혹은 Si-O(-Al)이 관찰되었다. FT-IR 흡수스펙트럼에서 흡착수분을 지시하는 O-H 피크가 확인되지만 수분을 지시하는 열분석의 흡열 피크가 관찰되지 않으므로 그 함량은 미미한 수준으로 추정된다. 화산활동이 완료된 후 수 천년의 시간이 경과되었음에도 불구하고 넓은 비표면적을 가지는 부석기질에서 수화변질광물이 관찰되지 않는 이유는 미미한 수분 함량으로 인하여 수화변질 속도가 매우 느리기 때문으로 사료된다.

울릉도 부석의 기질 표면은 2~2000 μm 크기로 이루어진 구형, 타원형, 실타래형 및 각상의 형태학적 특성을 보이며 기공과 기공사이, 기공의 융합, 기공 주변의 벽면에서 연성 특성을 보인다. 기질표면에서 산점상 혹은 괴상 입자로 관찰되는 비정질 알루미늄 규산염 덩어리인 극미립질 입자는 알칼리계열의 포놀라이트질 마그마가 지표로 향해 급격히 상승하여 폭발성 화산활동을 일으키는 과정에서 순식간에 냉각된 마그마의 일부가 기질표면에 부착된 것이며 부분적으로 결정화된 알칼리 장석 입자와 공존할 것으로 추정된다.

사 사

본 논문은 울릉군의 지원(울릉도 세계지질공원등재 추진을 위한 학술연구)에 의해 수행되었다. SEM 분석에 많은 도움을 주신 기초과학연구원 대구센터의 황기주 연구원께 감사사를 드린다. 또한 본 논문을 세심하게 심사해주신 손병국 박사님과 익명의 심사위원께도 깊은 감사사를 드린다.

참고문헌

김윤규, 이대성 (1983) 울릉도 북부 알칼리 화산암류에 대한 암석학적 연구. 광산지질, 16, 19-36.
 노진환, 홍진성 (2010a) 장기 지역 제 3기 범곡리층군의 화산쇄설성 암상과 층서. 지질학회지, 46, 141-156.
 노진환, 홍진성 (2010b) H-스멕타이트의 광물학적 특성과 생성관계. 한국광물학회지, 23, 377-394.
 민경덕, 김옥준, 윤석규, 이대성, 김규한 (1988) 한국 남부의 백악기말 이후의 화성활동과 광화작용에 대한 판구조론 적용성 연구(II). 지질학회지, 24, 11-40.
 임지현 (2011) 울릉도 부석의 화산학 및 암석학적 특성 연구. 경북대학교 석사학위논문, 52p.
 원종관, 이문원 (1984) 울릉도 화산활동의 암석학적 특징. 지질학회지, 20, 296-305.
 정기영, 손영관, 전용문 (2010) 제주도 화산쇄설암의 불석 광물. 한국광물학회지, 23, 39-50.
 천종화, 정대교, 한상준, 허석, 유해수 (2006) 동해 키타야마토 해곡에서 채취된 시추코아의 테프라층서와 고환경. 자원환경지질, 39, 83-93.
 황상구, 손진담, 이병주, Reedman, A.J. (2002a) 구암산 칼데라의 분출상과 화산과정. 암석학회지, 11, 74-89.
 황상구 (2002b) 구암산 칼데라에 관련된 화산암류의 마그마 진화. 지질학회지, 38, 341-359.
 황상구, 김세현, 정성욱 (2008) 양산 칼데라에 관련되는 화산암류에서 광물함량 변화의 해석. 암석학회지, 17, 166-178.
 Arai, F., Oba, T., Kitazato, H., Horibe, Y., and Machida, H. (1981) Late Quaternary tephrochronology and paleo-oceanography of the sediments of the Japan Sea. The Quaternary Research, 20, 209-230.
 Chun, J.H., Han, S.J., and Cheong, D.K. (1997) Tephrostratigraphy in the Ulleung Basin, East Sea; Late Pleistocene to Holocene. Geoscience Journal, 1, 154-166.
 Ersoy, B., Sariisik, A., Dikmen, S., and Sariisik, G. (2010) Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. Power Technology, 197, 129-135.
 Farmer, V.C. (1974) The Infrared Spectra of Minerals. Adlard & Son Ltd., the Bartholomew Press, 539p.
 Fisher, R.V. and Schmincke, H.-U. (1984) Pyroclastic rocks. Springer, Berlin Heidelberg New York, 472p.
 Formenti, Y. and Druitt, T.H. (2003) Vesicle connectivity in pyroclasts and implications for the fluidi-

sation of fountain-collapse pyroclastic flows, Montserrat (West Indies). Earth and Planetary Science Letters, 214, 561-574.
 Furuta, T., Fujioka, K., and Arai, F. (1986) Widespread submarine tephra around Japan: Petrographic and chemical properties. Marine Geology, 72, 125-142.
 Grim, R. (1968) Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Company, New York, 596p.
 Hay, R.L. and Sheppard, R.A. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: an overview. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45, 217-234.
 Karakaya, M. (2006) Properties of Clay Minerals and Identification Methods (In Turkish), Bizim Büro Press, Ankara.
 Kim, K.H., Tanaka, T., Nagao, K., and Jang, S.K. (1999) Nd and Sr isotopes and K-Ar ages of the Ulreungdo alkali volcanic rocks in the East Sea, South Korea. Geochemical Journal, 33, 317-341.
 Kolesova, V.A. (1961) Infrared spectra of synthetic alkali and alkaline earth metal aluminate. Optika Spektroskop, 10, 414-417.
 Lazarev, A.N. (1972) Vibrational Spectra and Structure of Silicates. Plenum Press, New York, 302p.
 Le Maitre, R.W. (2002) Igneous Rocks; A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. University Press, Cambridge, 252p.
 Machida, H., Arai, F., Lee, B.S., Moriwaki, H., and Furuta, T. (1984) Late Quaternary tephra in Ulreungdo Island, Korea, Journal of Geography, 93, 1-14.
 Marti, J. and Ernst, G. (2005) Volcanoes and the Environment. University Press, Cambridge, 471p.
 Paulick, H. and Franz, G. (1997) The color of pumice: study on a trachytic fall deposit, Meidob volcanic field, Sudan. Bull Volcanol, 59, 171-185.
 Schmincke, H.-U. (2004) Volcanism. Springer, Berlin Heidelberg New York, 324p.
 Szramek, L., Gardner, J.E., and Hort, M. (2010) Cooling-induced crystallization of microlite crystals in two basaltic pumice clasts. American Mineralogist, 95, 503-509.
 Utada, M. (2001a) Zeolites in burial diagenesis and low-grade metamorphic rocks. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 45, 277-304.
 Utada, M. (2001b) Zeolites in hydrothermally altered rocks. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45, 305-322.
 Wilson, M.J. (1987) A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie Academic & Professional (Chapman & Hall), New York, 308p.

접수일(2011년 7월 25일), 수정일(1차 : 2011년 9월 16일), 게재확정일(2011년 9월 22일)