

## 다성분계 현무암질 비정질 규산염의 원자 구조에 대한 고상핵자기 공명 분광분석연구

### Probing Atomic Structure of Quarternary Aluminosilicate Glasses using Solid-state NMR

박 선 영(Park Sun Young) · 이 성 근(Lee Sung Keun)\*

서울대학교 지구환경과학부  
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742 Korea)

**요약** : 특정 원자 중심의 정보를 제공해주는 고분해능 고상핵자기 공명 분광분석(NMR)은 현무암질 마그마를 포함한 대부분의 자연계의 다성분계 규산염 용융체의 원자 구조 분석에 적합하다. 본 연구에서는 일차원과 이차원 고상 NMR을 이용하여 현무암질 마그마의 모델 시스템인 CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) 비정질 규산염의 조성에 따른 원자 구조의 변화를 규명하였다. <sup>27</sup>Al MAS NMR 실험 결과 모든 조성에 대해 <sup>14</sup>Al 피크가 지배적으로 나타나고 이는 Al<sup>3+</sup>이 네트워크 형성 이온으로 작용한다는 것을 지시한다. X<sub>MgO</sub>가 증가함에 따라 피크 위치가 음의 방향으로 4.7 ppm 이동하며 이는 조성에서 Si의 상대적인 양이 증가할수록 Q<sup>4</sup>(4Si)가 증가하는 것을 의미하고 이를 통해 Al 주변의 산소가 모두 연결 산소(BO, bridging oxygen)임이 확인되었다. <sup>17</sup>O NMR 실험 결과 비정질 CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>에 있는 비연결 산소의 상대적 양이 CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>에 있는 비연결 산소보다 정성적으로 많은 것이 확인되었다. 모델 사성분계 비정질 알루미노규산염에 대한 <sup>17</sup>O 3QMAS NMR 실험결과 Al-O-Al, Al-O-Si, Si-O-Si의 연결 산소와 {Ca, Mg}-NBO의 원자 환경이 구별되며 이 실험 결과는 자연계에서 나타나는 다양한 조성의 다성분계 비정질에 대해서도 이차원 3QMAS NMR 실험을 이용하여 원자구조를 규명할 수 있는 가능성을 제시한다.

**주요어** : 현무암질 마그마, 다성분계 비정질 규산염, 핵자기 공명 분광분석, 원자구조

**ABSTRACT** : High-resolution Solid-state NMR provides element specific and quantitative information and also resolves, otherwise overlapping atomic configurations in multi-component non-crystalline silicates. Here we report the preliminary results on the effect of composition on the structure of CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) silicate glasses, as a model system for basaltic magmas, using the high-resolution 1D and 2D solid-state NMR. The <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra for the CMAS silicate glasses show that four-coordinated Al is predominant, demonstrating that Al<sup>3+</sup> is network forming cation. The peak position moves toward lower frequency about 4.7 ppm with increasing X<sub>MgO</sub> due to an increase in Q<sup>4</sup>(4Si) fraction with increasing Si content, indicating that Al are surrounded only by bridging oxygen. <sup>17</sup>O MAS NMR spectra for CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> and CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glasses qualitatively suggest that NBO fraction in the former is smaller than that in CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glasses. As <sup>17</sup>O 3QMAS NMR spectrum of model quaternary aluminosilicate glass resolved distinct bridging and non-bridging oxygen environments, atomic structure for natural magmas can also be potentially probed using high-resolution 3QMAS NMR.

**Key words** : basaltic magma, multi-component silicate glasses, NMR, atomic structure

\*교신저자: sungklee@snu.ac.kr

## 서 론

지구 구성 물질들은 성분의 수에 따라 단성분계에서 다성분계로 분류될 수 있다. 이 중 다성분계 비정질 규산염은 유리질, 세라믹, 내화물질의 주요 구성 물질이고 맨틀로부터 생성되는 초기 용융체(melt)의 주요 구성 성분이므로(Presnall *et al.*, 2002; Herzberg, 2006) 다성분계 비정질 규산염의 원자구조와 물리 화학적 특성을 밝히는 것은 지구 내부의 마그마의 이동, 지구 시스템의 분화 등의 설명에 실마리를 제공해 준다(Webb and Knoche, 1995; Giordano *et al.*, 2008).

맨틀과 지각 하부에서의 규산염 용융체의 생성을 설명하기 위하여 배치용융(batch melting)과 분별용융(fractional melting) 모델이 주로 사용되고 있다. 배치용융모델은 평형상태에서의 용융과정을 설명하며 용융체가 맨틀 잔여물(residues)과 접촉한 상태로 상승한다고 가정한 모델이므로 전암 조성이 일정하게 유지된다. 반면에 분별용융 모델은 용융체가 생성된 직후 맨틀 잔여물에서 분리되어 전암 조성이 계속적으로 변한다고 가정하는 모델이다(Langmuir *et al.*, 1992). 중앙해령에서의 현무암질 마그마의 생성을 설명하기 위해 최근 이루어진 감람암(peridotite)의 부분 용융(partial melting) 실험을 통해 용융체가 생성되는 온도와 압력, 용융의 정도에 따라 용융체의 조성이 달라지는 것이 확인되었다. 예를 들어 용융이 진행될수록 용융체 내의  $Al_2O_3$ 의 상대적 양은 줄어들고  $MgO$ 와  $FeO$ 의 상대적 양은 증가하게 된다. 이는 맨틀암석의 용융이 일어날 때  $Al_2O_3$ 를 다량으로 함유하고 있는 광물들이 먼저 용융되어 초기에는  $Al_2O_3$ 의 상대적 양이 많다가 맨틀암석과 용융체의 평형 상태를 유지하기 위해 조성의 변화가 일어났음을 의미한다(Kushiro, 2001). 배치용융 모델은 전술한 부분 용융 실험 결과와 맨틀 용융체의 상승 과정을 설명하는데 한계가 있으므로 용융체의 생성을 설명할 때 분별용융 모델이 주로 사용되고 있다(Iwamori, 1993).

맨틀 용융체는 생성된 지질학적 환경에 따라 크게 중앙해령 현무암(mid ocean ridge basalt, MORB), 해양도 현무암(oceanic island basalt, OIB)으로 나누어진다. 표 1은 Mauna Kea와 West Greenland, 그리고 각각의 중앙해령에서 조사된 OIB와 MORB의 조성으로 전자에 비해 후자가  $SiO_2$ 와  $CaO$ 의 몰 비율이 높으며  $MgO$ 의 비율은 낮아 화학 조성

의 차이를 보여준다. 이전 연구에 의하면  $SiO_2$ 의 함량이 증가함에 따라 밀도와 엔탈피가 증가하는(Mysen and Richet, 2005) 등 조성에 따라 여러 거시적 성질이 변하게 되므로 MORB와 OIB의 거시적 성질도 다를 것을 유추할 수 있다.

자연계 용융체의 조성을 가지는 다성분계 비정질 규산염의 거시적 성질에 대해 많은 이론적-실험적 연구들이 수행되었다. 투휘석(diopside,  $CaMgSi_2O_6$ )과 Ca-처마카이트(Ca-tschermakite,  $CaAl_2SiO_6$ ) 조성의 유사이원계(pseudobinary)에 대해 혼합 엔탈피(enthalpy of mixing)의 값을 측정된 결과 결정질일 경우 양의 값을 가지며 비정질에서는 음의 값을 가지고(Navrotsky *et al.*, 1983) 엔트로피는 결정질일 경우 투휘석의 엔트로피 값이 Ca-처마카이트보다 높지만 비정질의 경우 비슷한 값을 가지는 것이 보고되었다(Richet *et al.*, 1993). 아노르다이트(anorthite,  $CaAl_2Si_2O_8$ )와 투휘석 조성의 비정질 시스템에서 조성이 투휘석에 가까워질수록 점성도가 감소하고(Urbain *et al.*, 1982; Neuville and Richet, 1991; Del Gaudio and Behrens, 2009; Hofmeister *et al.*, 2009) 밀도는 증가하는 것이 실험적으로 규명되었다(Barbieri *et al.*, 2004). 이와 같이 다성분계 비정질 규산염의 거시적 성질에 대한 연구는 많이 수행되었으나 시스템을 근본적으로 설명해 줄 수 있는 원자 구조에 대한 연구는 대부분 이성분계나 삼성분계에 대해서만 이루어져 왔으며(Mysen and Richet, 2005) 지각에서 가장 흔한 성분들인 Al과 O이 결합하여 만든 간단한 단성분계 비정질  $Al_2O_3$ 의 원자 구조 또한 최근에 와서야 규명되었다(Lee *et al.*, 2009b). 다성분계 비정질 규산염의 거시적 특성들이 조성에 따라 달라지는 원인을 미시적 관점에서 설명하려는 시도는 있었으나(Navrotsky *et al.*, 1983) 원자 구조가 밝혀지지 않았으므로 체계적인 구조-물성 관계 정립이 이루어지지 않았다. 이전 연구에 의해 Ca-Na를 함유한 사성분계의 원자 구조가 밝혀졌으나(Lee and Sung, 2008) 이 시스템은  $Na^+$  함량이 자연계의 용융체에 비해 매우 높아 실제 지구시스템에서의 용융과정을 설명하는 것에는 한계가 있었다.

맨틀 용융체의 거시적인 성질들이 조성에 따라 변하는 양상을 정량적-체계적으로 설명하기 위하여 자연계 용융체의 대부분을 차지하는 현무암질 마그마의 모델 시스템인 투휘석성분의 비정질과 Ca-처마카이트성분의 비정질을 단종(end member)으로 가지는 비정질 CMAS 유사이원계가 많이 사

**Table 1.** Composition of oceanic island basalt and mid ocean ridge basalt

	Ocean Island* (mol%)			Mid Ocean Ridge† (mol%)		
	Mauna Kea	West Greenland		Mid-Atlantic Ridge	East-Pacific Ridge	Indian-Ocean Ridge
SiO <sub>2</sub>	46.20	45.84	46.9	56.46	56.68	56.70
TiO <sub>2</sub>	2.01	1.83	1.29	1.04	1.25	0.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.93	9.90	11.6	10.24	9.92	9.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	1.23	1.82	2.85	3.31	2.98
FeO	10.40	10.32	9.4	12.77	11.95	12.77
MnO	0.18	0.19	0.21	13.60	13.79	14.09
MgO	17.80	18.27	17.1	2.87	2.91	2.51
CaO	10.00	10.12	9.9	0.12	0.12	0.10
Na <sub>2</sub> O	1.72	1.53	1.56	0.06	0.06	0.05
K <sub>2</sub> O	0.56	0.42	0.09			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0.28				

\* (Herzberg, Nature, 2006)

† (Winter J.D., 2001)

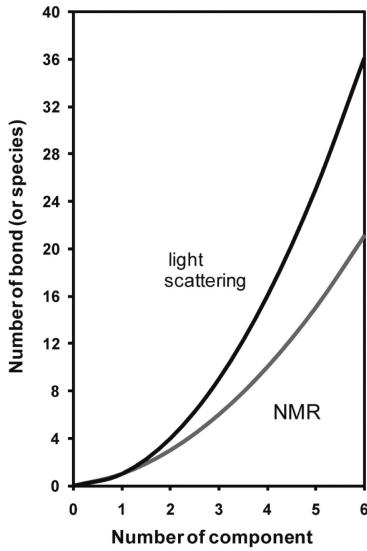
용된다(Navrotsky *et al.*, 1983; Gasparik, 1984; Richet *et al.*, 1993). 비정질 CMAS 유사이원계는 다성분계 비정질 규산염으로  $X_{MgO} [= MgO / (Al_2O_3 + MgO)]$ 의 비율이 0(비정질  $CaAl_2SiO_6$ )에서 1(비정질  $CaMgSi_2O_6$ )까지 변하는 시스템이다. 본 연구에서는 사용된 시스템은  $Na^+$  대신  $Mg^{2+}$ 을 포함한 다성분계 비정질 규산염으로  $Mg^{2+}$ 은  $Na^+$ 에 비해 양이온 세기(cation field strength)가 크기 때문에 시스템 내의 무질서도를 증가시켜 원자구조 분석에 어려움이 있으나 실제 자연계의 현무암질 마그마의 조성과 유사하므로 이에 대한 연구는 매우 중요하다. 실제 자연계 마그마는 FeO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분을 포함하고 있으나 고상핵자기 공명 분광분석(Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, NMR)을 사용할 경우 전술한 성분들의 상자성이 핵자기 공명 분광분석 시그널을 방해하는 효과를 가져와 스펙트럼이 넓어지는 현상이 생겨 분석에 어려움이 있다. 본 연구에서는 FeO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함되지 않은 현무암질 마그마의 모델 시스템인 비정질 CMAS 유사이원계 대해 연구를 진행하였으며 실험 결과를 제시하기 전에 다성분계 비정질 물질에 대한 분광분석의 난점에 대해 먼저 설명하고 이를 해결하기 위해 사용된 NMR 분광분석에 대해 설명하고자 한다.

### 다성분계 분광 분석의 난점

그림 1은 조성 내의 화학 성분의 개수  $n$ 과 통계적으로 가능한 화학적 결합의 수를 나타내는 그림

이다. 광자(photon)를 이용한 일반적인 산란 실험(light scattering)의 경우  $n$ 이 증가함에 따라 측정되는 결합의 수가  $n^2$ 로 증가한다. 예를 들어 이성분계의 경우 측정되는 결합의 수는 4인데, 사성분계의 경우 측정되는 결합의 수는 16으로 4배가 증가하고 결합을 지시하는 피크들이 서로 겹치기 때문에 피크 구분이 어렵다. 이러한 난점을 해결해줄 수 있는 방법론 중의 하나가 NMR이다. NMR은 특정 원자 중심의 정량적 정보를 제공하여 XRD나 다른 분광분석 장치들에 비해 뛰어난 해상도를 나타내므로 다성분계 비정질 규산염에 대한 분광분석에 매우 적절하다. 그럼에도 불구하고 그림 1에서 보는 바와 같이 NMR에서도 조성이 첨가되면서 측정되는 결합의 개수가  ${}_{n+1}C_2 [(n^2+n)/2]$ 의 형태로 증가하여 다성분계 비정질에 대한 분석이 용이하지 않음을 지시한다. 이에 더하여 비정질 물질의 경우 고유의 무질서도로 인해 분광분석 피크들의 폭이 넓어져서 겹치게 되는 현상(inhomogeneous broadening)에 의하여 피크 구분에 난점이 있다.

그림 2는 NMR에서 조성이 증가함에 따른 변화를 나타내는 단일 성분의 결정질 물질, 단일 성분의 비정질 물질, 다성분계 비정질 물질에 대한 가상 스펙트럼이다. 그림 2(A)는 단일 성분의 결정질 물질에 대한 가상의 NMR 스펙트럼으로 하나의 뾰족한 피크를 보여주는 반면 그림 2(B)는 단일 성분의 비정질 물질에 대한 스펙트럼으로 결정질 피크에 비해 폭이 현저하게 넓다. 그림 2(C)는 이성분계 비정질 물질에 대한 피크로 가능한 화학적 결합이 증가하여 세 개의 피크가 겹치는 것을 보

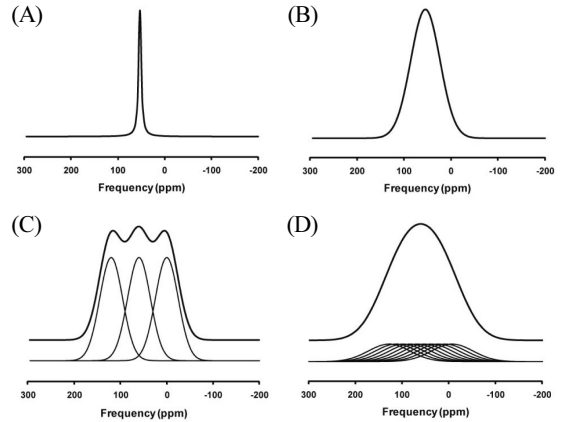


**Fig. 1.** Effect of number of component on number of bond (or species) in oxides.

여준다. 성분이 첨가되어 다성분계가 되면 여러 원자 환경을 지시하는 피크들이 겹쳐서 그림 2(D)와 같이 하나의 넓은 피크만 나타나므로 피크 구분이 용이하지 않다. 전술한 바와 같이 비정질 자체가 가지고 있는 고유의 무질서도와 성분이 많아지면서 여러 원자 환경을 지시하는 분광 스펙트럼이 겹치는 것을 극복할 수 있는 적절한 분석 장치의 부재로 다성분계 비정질 물질에 대한 명확한 구조 분석은 지금까지 풀어야 할 난제로 남아있었다.

### 고상핵자기 공명 분광분석

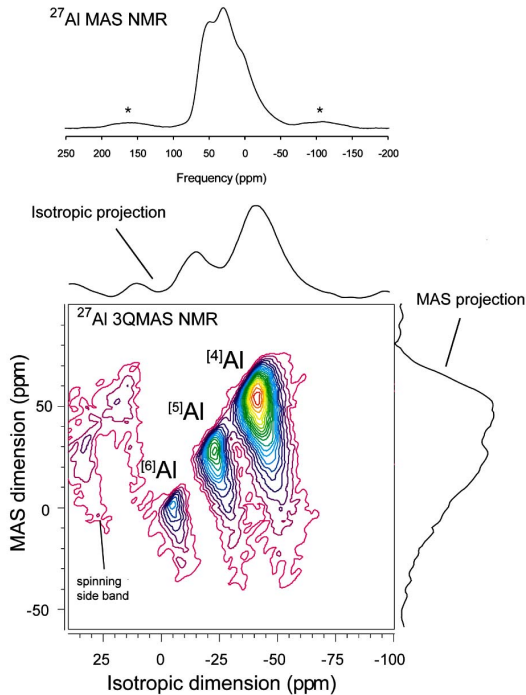
고상 NMR은 특정원자 주변의 정보를 제공하므로 측정되는 결합의 개수가 줄어들어 기존의 다른 분광분석에 비해 다성분계에 대한 원자 환경 분석에 용이하므로 본 연구에서는 다성분계 비정질 물질에 대한 분광분석의 난점을 해결하기 위하여 NMR 분광분석을 사용하였다. NMR 실험을 통해 측정되는 시그널의 정보는 특정원자 주변의 원자 환경, 예를 들어 배위수, 결합길이와 결합각, 이웃 원자들과의 연결성 등에 의해 결정된다. 이러한 정보를 통해 초 단위에서 나노 단위에 일어나는 원자간, 분자간 동력학적 정보를 알 수 있다(Stebbins, 1995). NMR 분광분석에서 피크의 해상도를 낮추는 요인에는 쌍극자간 상호작용(dipolar coupling), 화학적 이동 값의 이방성(chemical shift anisotropy), 사중



**Fig. 2.** (A) A hypothetical NMR spectrum for single component liquids, (B) for single component amorphous materials, (C) for binary amorphous materials, and (D) for multi-component amorphous materials.

극자 모멘트(quadrupole moment) 등이 있으며 이를 해결하기 위해 여러 방법론들이 제시되어 왔다. 여기서 화학적 이동 값의 이방성은 결정들이 배열되어 있는 방향이 여러 방향일 때 화학적 이동 값들이 바뀌어 피크가 넓어지는 현상을 말한다. 여러 방법론 중 MAS (magic angle spinning)는 회전하고 있는 시료와 자기장의 각도를 특정값으로 고정하여 쌍극자 간의 상호작용 등을 제거하므로 피크의 해상도를 증가시킨다(Levitt, 2001). 사중극자 핵종(핵스핀 양자수가 1이상인 핵종들. 예를 들어  $^{17}\text{O}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$  등)의 경우 MAS 방법론을 사용해도 조사하는 핵종 내의 전하와 외부 자기장에 의한 전자 그라디언트(gradient)와의 상호작용인 사중극자 효과(quadrupolar effect)로 인한 피크폭의 증가로 인해 해상도가 떨어지게 된다. 이를 해결하기 위해 고안된 3QMAS (triple quantum magic angle spinning) 방법론은 전술한 사중극자 상호작용의 2차 섭동항을 제거하므로 분해능을 증가시켜 원자 구조에 대한 자세한 정보를 제공한다(Frydman and Harwood, 1995).

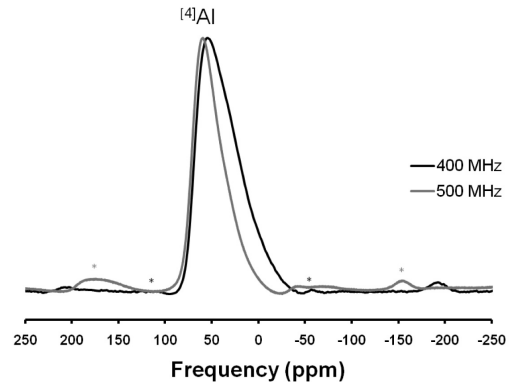
NMR 스펙트럼을 나타낼 때 사용하는 화학적 이동(chemical shift) 값은 조사하는 핵종의 주변 전자에 의한 외부자장의 차폐(shielding) 정도를 나타내며 측정된 진동수를 각 외부자장에 따른 조사 핵종의 세차 진동수인 라모어(Larmor) 진동수로 나누어 ppm [chemical shift (Hz)/Larmor frequency (MHz)]으로 표기한다. 이차원 NMR 스펙트럼은 일차원 NMR 스펙트럼과 달리 두 개의 진동수 축



**Fig. 3.**  $^{27}\text{Al}$  MAS and 3QMAS NMR spectra for Mg-aluminoborate ( $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 2$ ) at 9.4 T. The spinning sideband is labeled ‘\*’.

으로(MAS와 isotropic dimension) 각 피크의 상대적 크기를 등고선 형태로 나타낸다. 이차원 NMR 스펙트럼을 isotropic dimension 방향으로 투영 (projection)하여 관찰하기도 하는데 이는 일차원 MAS NMR 스펙트럼에 비하여 높은 해상도를 보여준다. 그림 3은 비정질 MAB ( $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 2$ ) 시료의 일차원  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼과 이차원  $^{27}\text{Al}$  3QMAS NMR 스펙트럼을 보여준다. 그림에서 MAS projection으로 지시된 스펙트럼은  $^{27}\text{Al}$  3QMAS NMR 스펙트럼을 x축 방향으로 투영한 결과이고 isotropic projection으로 지시된 스펙트럼은 y축 방향으로 투영한 결과이다. 그림 3에서 확인할 수 있듯이 일차원  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼에서는 각각의 배위수를 가지는 알루미늄을 나타내는 세 개의 피크들이 겹쳐 있어 각 피크들을 구분하기가 어려운데 비해 이차원  $^{27}\text{Al}$  3QMAS NMR 실험으로 얻은 스펙트럼에서는  $^{[4]}\text{Al}$ ,  $^{[5]}\text{Al}$ , 그리고  $^{[6]}\text{Al}$ 이 명확하게 구별된다.

NMR의 자기장의 세기는 테슬라(T)를 사용하며 그림 4는 각각 자기장의 세기가 9.4 T와 11.7 T에서 측정된 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  시료의  $^{27}\text{Al}$  MAS



**Fig. 4.** Comparison between  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR for  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  glass at 9.4 T and 11.7 T. The spinning sideband is labeled ‘\*’.

NMR 스펙트럼으로 자기장의 세기가 커질수록 피크폭이 감소하는 것을 보여준다. 이는 자기장의 세기가 증가할수록 사중극자 효과가 감소하여 나타나는 현상으로 높은 자기장에서 실험수행 시 해상도가 증가하게 된다. NMR 방법론에 관한 기타 설명은 최근의 논문에 수록되어 있다(이성근, 2005).

본 연구에서는  $^{27}\text{Al}$ 과  $^{17}\text{O}$  NMR 분광분석을 이용하여 다성분계 비정질 규산염인 CMAS 유사이원계에 대해 알루미늄과 산소 주변의 원자 환경을 조사하였다. 이를 위하여 CMAS 유사이원계의 조성을 가지며  $X_{\text{MgO}}$ 의 비율이 0에서 1까지 변하는 시료를 합성하였고  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR과  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 실험을 수행하였다. 또한 모델 사성분계 비정질 알루미늄규산염에 대해  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험을 수행하여 산소 원자 주변의 환경에 대한 이해를 추구하였고 이를 통해 실제 자연계 용융체의 조성을 가지는 CMAS 유사이원계에 대한 이차원 3QMAS NMR 실험의 가능성을 제시하였다.

## 연구방법

### 시료 준비

비정질 CMAS 유사이원계 시료는 탄산염( $\text{CaCO}_3$ )과 산화물( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ )로부터 합성하였다.  $^{27}\text{Al}$ 과  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 분광분석을 위해 각각의 조성  $[\text{xCaO} : \text{yMgO} : (\text{x-y})\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{x+y})\text{SiO}_2]$  ( $\text{x} = 4, \text{y} = 0, 1, 2, 3, 4$ )에 해당하는 비정질 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 고온 용광로를 사용하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 탈탄산화 시킨 후에 각각의 녹는

점 이상의 온도인 1,600°C에서 1시간 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 급속 냉각시켰다.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 분광분석을 위해서  $^{17}\text{O}$ 이 20%와 40% ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  시료) 농축된  $\text{SiO}_2$ 를 이용하였고 산소 동위원소의 치환반응이 일어나지 않도록 Ar 환경에서 시료를 제작하였다. 고해상도 이차원  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 분광분석에서 사용된 시료는  $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=9.3:27.9:12.4:50.4$  mol%의 조성을 가진 모델 사성분계 비정질 알루미늄규산염으로 이전 연구에 의해 7.1 T NMR에서 이차원 스펙트럼을 얻은 바가 있으나(Lee *et al.*, 2005) 본 연구에서 9.4 T NMR을 이용하여 다시 실험을 수행하였다.

### $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 분광분석 방법

$^{27}\text{Al}$  MAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T Varian)과 500 MHz NMR (11.7 T Bruker)을 이용하였으며, 각각 104.229 MHz와 130.284 MHz 라모어 진동수에서 알루미늄 주변 원자 환경을 측정하였다. 9.4 T에서는 3.2 mm 프로브(probe)를 사용하였으며 0.3  $\mu\text{s}$ 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 1 s, 시료 회전 속도는 17 kHz로 조절하였다. 11.7 T에서는 4 mm 프로브를 사용하였으며 0.5  $\mu\text{s}$ 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 1 s, 시료 회전 속도는 15 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은  $\text{AlCl}_3$ 의 알루미늄 원자 환경을 0 ppm으로 하였고 스캔 반복 회수는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따라 4,000~8,000 정도이다.

### $^{17}\text{O}$ MAS 및 3QMAS NMR 분광분석 방법

$^{17}\text{O}$  MAS 및 3QMAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T Varian)을 이용하였고 4 mm 프로브를 사용하여 54.229 MHz의 라모어 진동수에서 산소 주변의 원자 환경을 관찰하였다.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 실험 조건은 0.4  $\mu\text{s}$ 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 1 s를 주었으며, 시료 회전 속도는 14 kHz이다. CMAS 비정질 시료에 대한  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험은 4.5, 1.1, 1.1  $\mu\text{s}$ 로 이루어진 펄스 시퀀스를 사용하였으며 펄스반복 대기시간은 1 s를 주었다. 시료 회전 속도는 MAS와 동일하게 14 kHz이며 스펙트럼의 기준은  $\text{H}_2\text{O}$ 의 산소 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

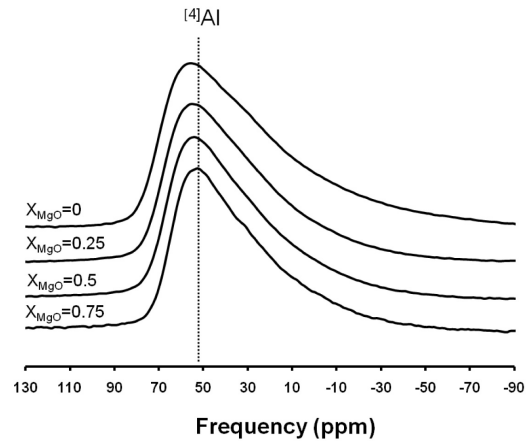


Fig. 5.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra for CMAS pseudobinary glasses at 9.4 T.

## 결과와 토론

### $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 실험 결과 및 토론

그림 5는 CMAS 유사이원계의  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼으로 비정질 시료가 가지는 고유의 무질서도로 인해 피크의 폭이 넓게 나타나고 모든 조성에 대해 60 ppm에서 나오는  $^{4}\text{Al}$ 이 주로 관찰된다. 이 결과는  $\text{Al}^{3+}$ 이 주로 네트웍 형성 이온으로 존재하여 알루미늄 근처의 최근접 원자들의 환경이 크게 변하지 않는다는 것을 의미한다(Barbieri *et al.*, 2004; Allwardt *et al.*, 2003). 시료의 조성이 변함에 따라 피크의 위치가 바뀌는 것을 관찰할 수 있는데,  $X_{\text{MgO}}$ 가  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  조성에서  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  조성으로 0에서 0.75까지 증가할 때 피크가 56.2 ppm에서 51.5 ppm으로 약 4.7 ppm 정도 이동한다. 이 결과는 이전에 연구된 Ca-알루미늄규산염의  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 실험으로부터 보고된 삼성분계 내에서의 경향과 일치하는데 이는 비정질 내의 Si의 상대적인 양이 증가할수록  $\text{Q}^4(4\text{Si})$ 가 증가한다는 것을 의미하고(Lee and Stebbins, 2000) 시스템 내의 알루미늄 주변의 산소들이 비연결 산소(non bridging oxygen, NBO)가 아니라 모두 연결 산소(bridging oxygen, BO)임을 지시한다(Allwardt *et al.*, 2003). 여기서  $\text{Q}^4(4\text{Si})$ 는 Al 주변의 4개의 연결 산소에 모두 Si 사면체가 연결되어 있는 것을 의미한다. Ca-처마카이트는 단쇄상 규산염(single chain silicate)에 속하므로 Ca-처마카이트에는 사면체 내의  $^{4}\text{Al}$ 과 팔면체 내의  $^{6}\text{Al}$ 이 1:1로

존재해야 한다. 그런데 비정질 CMAS 유사이원계의  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼에는  $^{41}\text{Al}$ 만 관찰되고  $^{61}\text{Al}$ 은 관찰되지 않는다. 이 결과를 통해 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 에는 결정질에서 존재하던 팔면체가 사면체 구조로 변형되어  $^{41}\text{Al}$ 만 존재하게 되는 것을 알 수 있다.

비정질 물질의 NMR 스펙트럼에서 피크폭의 변화는 원자 환경에서의 결합 길이, 결합각의 변화를 의미하는데 이는 무질서도의 척도가 될 수 있다 (Lee and Stebbins, 1999; Lee *et al.*, 2005). 본 연구의 CMAS 유사이원계의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)은  $X_{\text{MgO}}=0$ 일 때 약 54.5 ppm이고  $X_{\text{MgO}}=0.75$ 일 때 약 43.9 ppm으로  $X_{\text{MgO}}$ 가 증가하는 방향으로 반치폭이 좁아진다. 네트워크 교란작용을 일으키는  $\text{Mg}^{2+}$ 이 증가하면서 시스템의 무질서도가 커진다고 생각할 수 있는데 반치폭의 경향은 이와 대치되는 결과를 보여준다. 이는 일차원 MAS NMR 스펙트럼의 피크 폭에 영향을 주는 사중극자 상호관계를 설명하는 계수(quadrupolar coupling constant,  $C_q$ )가 조성에 따라 변할 수 있으므로 피크 폭의 변화를 일차원 스펙트럼 결과만으로는 설명하기가 어렵고 추가적인 3QMAS NMR 실험이 필요하다는 것을 지시한다.  $^{27}\text{Al}$  3QMAS NMR 실험 결과는 Park and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

### $^{17}\text{O}$ MAS NMR 실험 결과 및 토론

그림 6은 CMAS 유사이원계의 단종인 비정질  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 와  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼이다.  $^{17}\text{O}$  NMR 스펙트럼은  $^{27}\text{Al}$  NMR 스펙트럼과는 달리 산소 주변의 원자 환경에 따라 피크의 위치와 모양이 변하며 이로부터 다성분계 내의 산소 주변 원자 환경을 결정할 수 있다(Lee and Sung, 2008).  $X_{\text{MgO}}$ 가 0인 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  시료의 스펙트럼에서는 99 ppm과 48.6 ppm에서 피크가 나타난다. 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 의 산소 주변 원자 환경은 대부분 연결 산소로 유추되는데(Lee and Stebbins, 2002; Allwardt *et al.*, 2003), 그림 6의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼은 99 ppm에서 Ca-NBO가 상당량 존재하고 있고 48.6 ppm에서 Al-O-Al과 Al-O-Si의 연결 산소 피크가 겹쳐있는 것을 보여준다(Lee and Stebbins, 2002).

이전 연구에서  $\text{Ca}^{2+}$ 과  $\text{Al}^{3+}$ 의 원자의 비가 1 : 1인 규산염(예: 망상형 규산염)에는 연결 산소만 존

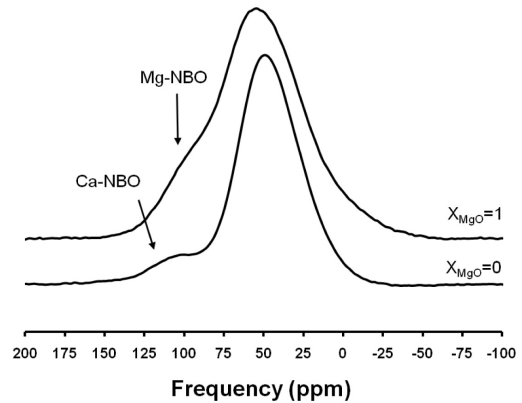


Fig. 6.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR spectra for  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  and  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  glasses at 9.4 T.

재한다고 알려져 왔으나 최근  $^{17}\text{O}$  NMR 분광분석을 이용하여 산소 주변 원자 환경을 측정된 결과 비연결 산소가 상당량 존재하는 것이 밝혀졌고 (Stebbins and Xu, 1997) 이는 본 연구의 결과를 지지한다. Ca-알루미늄규산염에서 비연결 산소가 Al이 아니라 Si를 선호한다는 것이 밝혀졌고 (Allwardt *et al.*, 2003) CMAS 유사이원계에 대한  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼도 Al 주변의 산소들이 모두 연결 산소로 되어 있다는 것을 지시하므로 그림 6에서 존재하는 Ca-NBO는 Ca-O-Al이 아니라 Ca-O-Si이다. 이러한 비연결 산소의 결합 선호도는 양자화학 계산으로 Ca-O-Al이 Ca-O-Si에 비해 높은 에너지를 가지는 것을 통해 이론적으로도 증명되었다(Lee and Stebbins, 2006). 최근에는  $^{27}\text{Al}$ 과  $^{17}\text{O}$ 의 HMQC (heteronuclear multiple quantum correlation) 실험을 통해 Si의 상대적 양이 10% 증가할 때 Ca-O-Al의 양이 현저하게 줄어드는 것이 직접적으로 밝혀졌다(Lee *et al.*, 2009a).  $X_{\text{MgO}}$ 가 1인 비정질  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  시료에는 Si-O-Si의 연결 산소 피크와 {Ca, Mg}-NBO 피크가 존재하는데 MAS 스펙트럼에서는 이 두 피크가 겹쳐서 분리되지 않는다. 이로 인해 연결 산소와 비연결 산소의 정량적인 분석은 불가하나 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 보다 비정질  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 에 비연결 산소가 많다는 것을 정성적으로 확인할 수 있다.

### 고해상도 이차원 $^{17}\text{O}$ 3QMAS NMR 실험

그림 7은 모델 사성분계 비정질 알루미늄규산염의  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 스펙트럼으로 4가지 유형의

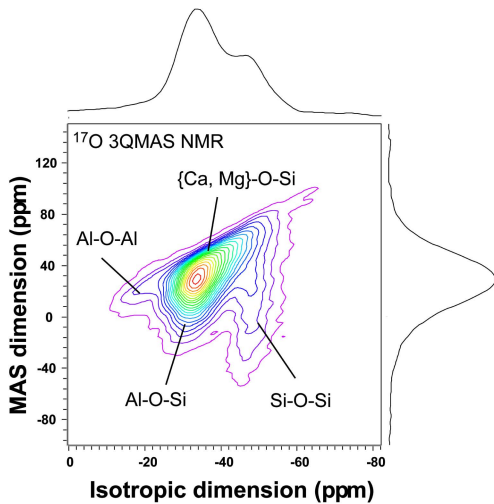


Fig. 7.  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR spectra for model quaternary aluminosilicate glasses ( $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=9.3:27.9:12.4:50.4$  mol%) at 9.4 T.

산소 원자 환경이 나타난다. 여기서 사성분계 비정질 알루미늄규산염은 Ca-Mg 다성분계 알루미늄규산염의 모델 시스템이며 조성비는  $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=9.3:27.9:12.4:50.4$  mol%이다(Lee *et al.*, 2005). 그림 7에서 MAS 차원(dimension)으로 투영시킨 스펙트럼에서는 각각의 산소 원자 환경을 지시하는 피크들이 분리되지 않고 겹쳐 있으나 isotropic 차원으로 투영한 결과에서는 피크가 일부분 구별되고 이차원 3QMAS NMR 피크에서는 시스템 내의 연결 산소와 비연결 산소가 구별되는 것을 볼 수 있다. 연결 산소인 Si-O-Si는 isotropic 차원에서 약 -50 ppm 정도에서 나타나고 Al-O-Al은 -17 ppm, Al-O-Si는 -30 ppm에서 관찰되며 비연결 산소인 {Ca, Mg}-O-Si는 약 -30~-60 ppm의 넓은 영역에 걸쳐 나타난다. 모델 사성분계 비정질 알루미늄규산염의  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험 결과를 볼 때 자연계 용융체의 조성을 가지는 CMAS 유사이원계에 대해서도 3QMAS NMR 실험을 통해 MAS에서는 구별되지 않았던 피크들의 정량적인 분석이 가능할 것으로 기대된다.

이러한 비연결 산소의 변화는 시스템 내의 점성도와 같은 거시적 성질에 영향을 미친다(Stebbins, 1995). 전술한 바와 같이 시스템 내에 비연결 산소가 증가할수록 점성도가 낮아진다는 것은 이미 알려진 사실이다. 예를 들어 비연결 산소가 거의 없다고 알려진 아노르다이트 조성의 비정질의 점성

도는 비연결 산소가 많은 투회석 조성의 비정질의 점성도보다 낮다(Urbain *et al.*, 1982; Neuville and Richet, 1991; Del Gaudio and Behrens, 2009; Hofmeister *et al.*, 2009). 위와 같이 조성의 변화만으로 비연결 산소의 상대적 양을 계산하여 시스템의 거시적 성질의 변화를 설명할 수 있으나 최근 연구에 의하면 조성을 통해 계산된 비연결 산소와 실제 존재량이 다르다는 것이 확인되었다(Stebbins and Xu, 1997; Lee and Stebbins, 2006). 이차원  $^{17}\text{O}$  3QMAS 실험을 통해 비연결 산소 뿐 아니라 연결 산소의 정량적 분석이 가능하므로 이를 통해 점성도 외에도 혼합 엔탈피 등 다른 열역학적 성질들의 변화를 명확하게 설명할 수 있을 것이 기대된다. 또한 상부맨틀이나 지각하부에서 용융체의 존재에 의한 암석-용융체 복합체의 강성률이나 체적탄성률 등의 기계적 성질의 변화나 이에 따른 지진파속도 변화와 지진파 감쇄 특성 변화에 대한 미시적인 설명의 실마리 또한 제공할 수 있을 것으로 예상된다. 비정질  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 와  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 가 연결 산소와 비연결 산소를 가지고 있으므로  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험을 통해 CMAS 유사이원계의 산소 원자 환경을 측정할 경우 다양한 연결 산소와 비연결 산소가 모두 존재할 것이 예상되며 이에 대한 정량적인 실험 결과는 Park and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

## 결론

본 연구에서는 비정질 CMAS 유사이원계의 원자 구조를  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR과  $^{17}\text{O}$  MAS NMR,  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험을 통해 규명하였다.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 스펙트럼의 결과는  $\text{Al}^{3+}$ 가 시스템 내에서 네트워킹 형성 이온으로 작용한다는 것을 의미하며,  $X_{\text{MgO}}$ 가 증가할수록 Al 주변의  $Q^4(4\text{Si})$ 가 증가한다는 것을 지시한다.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼의 결과를 통해 비정질  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  내에 Ca-NBO (Ca-O-Si)가 상당량 존재하며  $X_{\text{MgO}}$ 가 0인  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 보다  $X_{\text{MgO}}$ 가 1인  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 비연결 산소의 양이 정성적으로 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 시스템 내 네트워킹 교란작용을 일으키는  $\text{Mg}^{2+}$ 가 증가하면서 시스템 내에 비연결 산소가 증가하는 것을 지시한다. 모델 사성분계 비정질 알루미늄규산염에 대한  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 스펙트럼은 연결 산소와 비연결 산소가 실험적으로 구별이 되는 것을 보여주며 자연계에서 나타나는 다양한 조성



의 다성분계 비정질에 대해서도 이차원 NMR을 이용하여 원자구조를 규명할 수 있는 가능성을 제시한다.

## 사 사

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-5114)의 지원으로 수행되었습니다. 11.7 T에서의 <sup>27</sup>Al MAS NMR 실험을 도와준 김현나 연구원과 최진범 교수님, 김영호 교수님의 사독에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 이성근 (2005) 2차원 고상 핵자기 공명기를 이용한 비정질 규산염의 고압구조 및 무질서도에 대하여, 한국광물학회지, 18, 45-52.
- Allwardt, J.R., Lee, S.K., and Stebbins, J.F. (2003) Bonding preferences of non-bridging O atoms: Evidence from O-17 MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses. *Am. Miner.*, 88, 949-954.
- Barbieri, L., Corradi, A.B., Lancellotti, I., Leonelli, C., and Montorsi, M. (2004) Experimental and computer simulation study of glasses belonging to diopside-anorthite system. *J. Non-Cry. Sol.*, 345, 724-729.
- Del Gaudio, P. and Behrens, H. (2009) An experimental study on the pressure dependence of viscosity in silicate melts. *J. Chem. Phys.*, 131.
- Frydman, L. and Harwood, J.S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *J. Am. Ceram. Soc.*, 117, 5367-5368.
- Gasparik, T. (1984) Experimentally determined stability of clinopyroxene + garnet + corundum in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Am. Miner.*, 69, 1025-1035.
- Giordano, D., Russell, J.K., and Dingwell, D.B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 271, 123-134.
- Herzberg, C. (2006) Petrology and thermal structure of the Hawaiian plume from Mauna Kea volcano. *Nature*, 444(7119), 605-609.
- Hofmeister, A.M., Whittington, A.G., and Pertermann, M. (2009) Transport properties of high albite crystals, near-endmember feldspar and pyroxene glasses, and their melts to high temperature. *Contrib. Min. Pet.*, 158, 381-400.
- Iwamori, H. (1993) A model for disequilibrium mantle melting incorporating melt transport by porous and channel flows. *Nature*, 366, 734-737.
- Kushiro, I. (2001) Partial melting experiments on peridotite and origin of mid-ocean ridge basalt. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 29, 71-107.
- Langmuir C.H., Klein E.M., and Plank T. (1992) Petrological systematics of mid-ocean ridge basalts: constraints on melt generation beneath ocean ridges. In: Morgan J.P., Blackman, D.K., Sinton J. (eds.) *Mantle Flow and Melt Generation at Mid-Ocean Ridges*, *Geophys. Monogr. Ser.*, Vol.71, AGU, 183-280.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (1999) The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *Am. Miner.*, 84, 937-945.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2000) The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution O-17 and Al-27 MAS and 3QMAS. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 4091-4100.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2002) Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 303-309.
- Lee, S.K., Cody, G.D., and Mysen, B.O. (2005) Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *Am. Miner.*, 90, 1393-1401.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2006) Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 4275-4286.
- Lee, S.K. and Sung, S. (2008) The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chem. Geol.*, 256, 326-333.
- Lee, S.K., Deschamps, M., Hiet, J., Massiot, D., and Park, S.Y. (2009a) Connectivity and Proximity between Quadrupolar Nuclides in Oxide Glasses: Insights from through-Bond and through-Space Correlations in Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. B.*, 113, 5162-5167.
- Lee, S.K., Lee, S.B., Park, S.Y., Yi, Y.S., and Ahn, C.W. (2009b) Structure of Amorphous Aluminum Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 103.
- Levitt, M.H. (2001) *Spin dynamics : Basic of Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, 207p.
- Mysen, B.O. and Richet, P. (2005) *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure Developments in Geochemistry 10*, Elsevier.
- Navrotsky, A., Zimmermann, H.D., and Hervig, R.L. (1983) Thermochemical study of glasses in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1535-1538.
- Neuville, D.R. and Richet, P. (1991) Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1011-1019.

- Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., and Walter, M.J. (2002) Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2073-2090.
- Richet, P., Robie, R.A., and Hemingway, B.S. (1993) Entropy and structure of silicate-glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2751-2766.
- Stebbins, J.F. (1995) Dynamics and structure of silicate and oxide melts: Nuclear magnetic resonance studies. In: Stebbins, J.F., McMillan P.F. and Dingwell D.B. (eds.), *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, Vol. 32, Mineral. Soc. America, 191-246.
- Stebbins, J.F. and Xu, Z. (1997) NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390, 60-62.
- Urbain, G., Bottinga, Y., and Richet, P. (1982) Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1061-1072.
- Winter J.D. (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*, Prentice Hall, New Jersey, 248p.
- Webb, S. and Knoche, R. (1995) The glass-transition, structural relaxation and shear viscosity of silicate melts, *La Petite Pierre*, 165-183.
- 
- 접수일(2009년 12월 5일), 수정일(1차: 2009년 12월 17일),  
게재확정일(2009년 12월 17일)