

## 라만 분광분석과 NMR 화학 이동 양자 계산을 이용한 엔스테타이트에 용해된 탄소의 원자 환경 연구

### Atomic Structure of Dissolved Carbon in Enstatite: Raman Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations of NMR Chemical Shift

김 은 정(Eun Jeong Kim)\* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

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

요약 : 규산염 물질의 탄소 용해도에 대한 미시적 연구는 규산염 물질의 성질 변화와 지구 시스템 진화에 탄소가 미치는 영향의 이해에 매우 중요하다. 본 연구에서는 탄소가 용해된 엔스테타이트 시료에 대하여 라만(Raman) 분광분석을 실시하고, 양자 화학 계산을 통해 결정구조 내에 용해된 탄소의 원자 환경과 핵자기공명 분광 특성을 예측하였다. 1.5 GPa 1,400 °C의 온도 압력 조건에서 2.4 wt%의 비정질 탄소와 함께 합성한 엔스테타이트의 라만 실험에서 엔스테타이트의 진동양상은 확인할 수 있었으나, CO<sub>2</sub>나 탄산염 이온의 진동양상에 대한 정보는 획득하지 못하였다. 이는 엔스테타이트 내에 용해된 탄소의 양이 매우 적어 시료를 구성하는 원자들의 집합적인 진동양상을 측정하는 라만 분광분석으로는 검출이 어려움을 지시한다. 특정 핵종 중심의 핵자기공명 분광분석을 이용하면, 구조 내에 존재하는 탄소만 선택적으로 측정할 수 있다. 특히 <sup>13</sup>C NMR 화학 이동(chemical shift)은 원자 환경에 따라 민감하게 변하므로, 양자 화학 계산을 이용하여 CO<sub>2</sub>와 <sup>14</sup>C가 치환된 엔스테타이트 클러스터의 <sup>13</sup>C NMR 화학 차폐 텐서(chemical shielding tensor)를 계산하였다. 계산 결과 CO<sub>2</sub>의 피크는 125 ppm에서 나타나며 이는 기존의 실험결과와 일치하며, 상압에서는 생성이 어렵지만 고압환경에서 생성될 가능성이 있는 배위수가 4인 <sup>14</sup>C의 화학 이동 값은 ~254 ppm으로 예측되었다. 이와 같은 양자 화학 계산 결과는 고분해능 <sup>13</sup>C NMR 실험의 이해를 돕고 탄소의 원자 환경을 연구하는데 도움을 줄 것이다.

주요어 : 이산화탄소, 엔스테타이트, NMR 화학이동, 양자 화학 계산, 지구 물질 내 탄소의 용해도

**ABSTRACT**: Atomistic origins of carbon solubility into silicates are essential to understand the effect of carbon on the properties of silicates and evolution of the Earth system through igneous and volcanic processes. Here, we investigate the atomic structure and NMR properties of dissolved carbon in enstatite using Raman spectroscopy and quantum chemical calculations. Raman spectrum for enstatite synthesized with 2.4 wt% of amorphous carbon at 1.5 GPa and 1,400 °C shows vibrational modes of enstatite, but does not show any vibrational modes of CO<sub>2</sub> or CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. The result indicates low solubility of carbon into enstatite at a given pressure and temperature conditions. Because <sup>13</sup>C NMR chemical shift is sensitive to local atomic structure around carbon and we calculated <sup>13</sup>C NMR chemical shielding tensors for <sup>14</sup>C substituted enstatite cluster as well as molecular CO<sub>2</sub> using quantum chemical calculations to give insights into <sup>13</sup>C NMR chemical shifts of carbon in enstatite. The result shows that

\*교신저자: sophias2@snu.ac.kr

$^{13}\text{C}$  NMR chemical shift of  $\text{CO}_2$  is 125 ppm, consistent with previous studies. Calculated  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift of  $^{14}\text{C}$  is  $\sim 254$  ppm. The current calculation will allow us to assign potential  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for the enstatite dissolved with carbon and thus may be useful in exploring the atomic environment of carbon.

**Key words** : Carbon dioxide,  $\text{MgSiO}_3$ , NMR chemical shift, quantum chemical calculations, solubility of carbon into earth materials

## 서 론

지구 내부의 규산염 물질들에는 소량의 탄소가 용해되어 있으며, 탄소의 용해 기작을 규명함으로써 전 지구적인 탄소의 분포 및 탄소가 규산염 물질의 성질 변화에 미치는 영향과 층상 지구의 진화 과정에서 나타나는 원소들의 이동 양상에 대한 이해를 고양할 수 있다(Eggler *et al.*, 1979; Richet and Bottinga, 1984; Zhang and Zindler, 1993; Blank and Brooker, 1994; Keppler *et al.*, 2003; Behrens and Gaillard, 2006; Shcheka *et al.*, 2006). 운석에 존재하는 탄소의 함량으로부터 맨틀이 탄소의 큰 저장고 역할을 하는 것으로 추정되고 있다(Jambon, 1994; Green *et al.*, 1993; Shcheka *et al.*, 2006). 맨틀에 존재하는 탄소 화학종에는  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , 모이사나이트(moissanite), 탄산염 이온, 중성 탄소 등이 있다(Blank and Brooker, 1994; Holloway and Blank, 1994; Luth, 2003). 이 중  $\text{CO}_2$ 는 맨틀에 존재하는 휘발성 기체들 중 두 번째로 많은 기체이다. 규산염 물질에 대한  $\text{CO}_2$ 의 용해도는 압력이 감소함에 따라 줄어들며, 용해도의 차이로 발생하는  $\text{CO}_2$ 는 화산 분출의 폭발력에 중요한 영향을 미친다. 이러한 중요성 때문에 섭입대를 통해 지구 내부로 들어가는 탄산염 광물들이 겪는 화학적 변화와 휘발성 기체의 양에 따른 규산염 물질의 성질 변화에 대한 연구들이 진행되었다(Kerrick and Connolly, 2001; Brearley and Montana, 1989; Kohn *et al.*, 1989; Brooker *et al.*, 2001a; Brooker *et al.*, 2001b). 그러나 많은 연구에도 불구하고 규산염 물질에 용해되는 탄소의 양이 매우 적어 탄소의 원자 구조를 밝히는 연구는 많이 진행되지 않았으며, 특히 결정질 규산염에 용해된 탄소의 원자 구조에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

결정질 규산염 내의 탄소의 원자 구조는 실험적으로 증명되지 않았으나 지구 내부에서는 높은 압력으로 인해  $^{14}\text{C}$ 가 Si를 치환하여 존재할 수 있다는 주장이 제기되어 왔다(Freund *et al.*, 1980; Shche-

ka *et al.*, 2006). 특정 핵종의 원자 구조에 대한 정보를 제공하는 고상 핵자기공명(NMR) 분광분석을 통해 비정질 규산염 물질에 용해된 CO나  $\text{CO}_2$ , 탄산염 이온의 화학 이동 값이 알려져 있으며, 이에 대한 이론적인 근거로서 양자 화학 계산 연구들도 수행되었다. 그러나  $^{14}\text{C}$ 에 대해서는  $\text{TiO}_2$ 에 존재하는  $^{14}\text{C}$ 의 화학 이동 값이 NMR 실험 결과로만 제시되어 있으며, 그 때의 화학 이동 값은 규산염 물질 내의  $\text{CO}_2$ 의 화학 이동 값과 동일하다(Rockafellow *et al.*, 2009).

본 논문에서는 라만과 양자 화학 계산을 이용하여 결정질 규산염인 엔스테타이트에 용해된 탄소의 원자 구조와  $^{14}\text{C}$ 의 NMR 화학 이동 값을 규명하고자 한다. 이를 위해서 이전 연구들로부터 규산염 물질 내의 탄소 연구 방법과 탄소의 화학종, 온도-압력-조성에 따른 비정질 및 결정질 지구 물질의 탄소 용해도의 경향성을 조사하고, 이로부터 탄소가 가장 잘 용해될 수 있는 조건을 추정하였다. 이를 바탕으로 합성된 결정질 규산염 물질 내 용해된 탄소의 원자 구조에 대한 정보를 얻음으로써 지구 내부에서의 탄소 순환에 대한 이해를 돕고자 한다.

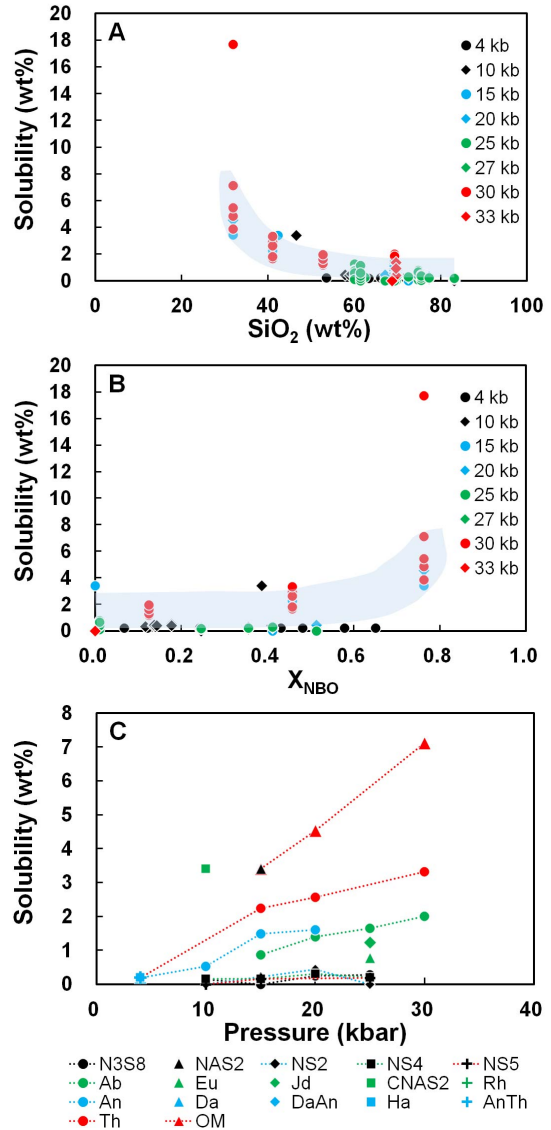
## 온도-압력-조성에 따른 규산염 물질 내의 탄소 용해도의 변화

자연계 조성의 규산염 물질 내의  $\text{CO}_2$ 의 용해도는 1959년에 처음 측정되었으며(Wyllie and Tuttle, 1959), 초기 연구들은 상업용 규산염 물질들을 중심으로 규산염 물질에 대한  $\text{CO}_2$ 의 용해도를 밝혔다(Pearce, 1964; Blank and Brooker, 1994). 1930년대부터 규산염 물질에 용해된 탄소 화학종의 양을 측정하고자 하였으나, 기술적인 한계로 인해 1970년대에 이르러서야 직접적인 방법으로 용해도를 측정할 수 있었다(Blank and Brooker, 1994). 그 후로 많은 연구들이 규산염 물질 내의  $\text{CO}_2$ 의 용해도를 측정하였으나(Mysen *et al.*, 1975; Fine and Stolper, 1985; Stolper *et al.*, 1987; Kohn *et*

*al.*, 1991; Pawley *et al.*, 1992; Brooker *et al.*, 1999; King and Holloway, 2002; Nowak *et al.*, 2004; Mysen *et al.*, 2009; Morizet *et al.*, 2010), 같은 시료에 대해서도 용해도를 측정하는 방법에 따라 탄소의 용해도가 다르게 나올 수 있으며, 탄소 화학종의 용해도가 1 기압 하에서는 매우 낮기 때문에 실험적으로 측정을 할 수 없다는 단점이 있다. 이런 이유로 CO<sub>2</sub>를 비롯한 탄소 화학종의 용해도 및 화학 변화에 대한 연구에는 비교적 많은 양의 탄소들이 용해될 수 있는 고압 실험이 주를 이루었다.

용해된 탄소의 원자 구조에 대한 실험 연구는 주로 정성 분석에 적합한 라만과 IR 분광분석법이 이용되었으며(Blank and Brooker, 1994), NMR이나 양자 화학 계산과 같이 정량 분석에 적합한 분광 분석법이나 원자 구조를 직접적으로 규명할 수 있는 실험 연구는 많지 않다. NMR을 이용한 연구에는 Na-알루미늄규산염과 Ca, Na-알루미늄규산염 조성의 비정질 규산염에 용해된 탄소의 원자 구조를 규명한 것이 있다(Kohn *et al.*, 1991). 양자 화학 계산을 이용한 연구에는 Na-알루미늄규산염 물질에 존재하는 CO<sub>2</sub>와 탄산염 이온의 에너지를 계산하고 라만과 IR 데이터에서 나타나는 탄소 화학종들의 진동양상과 CO<sub>2</sub>의 용해기작을 열역학적 모델로 설명한 연구와(Kubicki and Stolper, 1995) Na-알루미늄규산염에 CO<sub>2</sub>와 탄산염 이온이 존재할 때 NMR 화학 이동 값을 계산한 연구가 있다(Tossell, 1995). 이들 모두는 탄소의 원자 구조에 대한 정량 분석을 시도하였으나, 제한된 조성의 비정질 규산염 물질에 대해서만 NMR 실험과 양자 화학 계산을 수행했으며, 지구환경과학적인 중요성을 갖는 결정질-비정질 마그네슘 규산염 물질 내로의 탄소의 용해 거동에 대해서는 보고된 바가 없다. 따라서 다양한 조성의 비정질-결정질 규산염 물질에 용해된 탄소의 원자 구조를 실험적-이론적으로 규명하는 연구의 필요성이 대두되었다

이전 연구들을 통하여 규산염 물질에 존재하는 탄소 용해도는 다음과 같은 경향성을 보인다. 그림 1은 비정질 규산염 내의 SiO<sub>2</sub>의 상대적인 양(SiO<sub>2</sub> wt%), 비연결산소의 상대적인 분율(X<sub>NBO</sub>), 압력에 따른 CO<sub>2</sub>의 용해도를 표현한 것이다(Mysen *et al.*, 1975; Fine and Stolper, 1985; Stolper *et al.*, 1987; Kohn *et al.*, 1991; King and Holloway, 2002; Nowak *et al.*, 2004; Mysen *et al.*, 2009; Morizet *et al.*, 2010). 그림 1A는 일반적으로 CO<sub>2</sub>

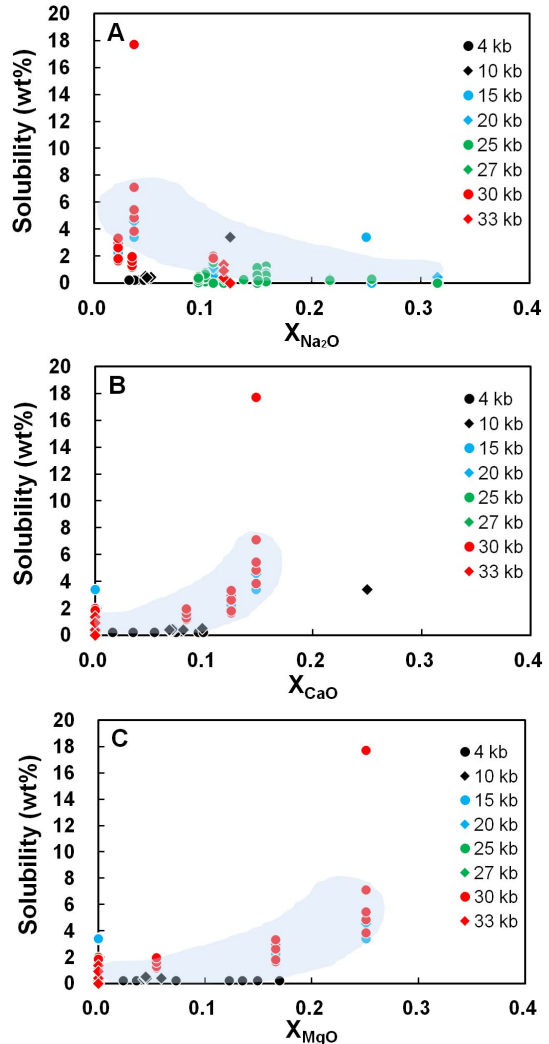


**Fig. 1.** CO<sub>2</sub> solubility in silicate melts (A) as a function of SiO<sub>2</sub> wt%, (B) mole fraction of non-bridging oxygen (X<sub>NBO</sub>), and (C) pressure. N3S8, NAS2, NS2, NS4, NS5, Ab, Eu, Jd, CNAS2, Rh, An, Da, DaAn, Ha, AnTh, Th, and OM refer to solubility of CO<sub>2</sub> into the following silicate melt compositions: Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=3:8, sodium aluminosilicate, Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=1:2, Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=1:4, Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=1:5, albite, albite-silica eutectic composition, jadeite, calcium-sodium silicate, rhyolite, andesite, dacite, dacite-andesite, hawaiitic composition, andesite-tholeiite, tholeiite, and olivine nephelinite, respectively.

의 용해도가 SiO<sub>2</sub>의 질량비가 증가할수록 감소하는 것을 보인다. 일반적으로는 0~10 wt% 정도의 CO<sub>2</sub>가 다양한 조성의 비정질 규산염 내에 용해될 수 있으나, 감람석 네펠리나이트(olivine nephelinite) 조성인 경우 CO<sub>2</sub>의 용해도가 18 wt%까지 매우 높게 나타날 수도 있다. 이성분계 비정질 규산염 물질인 경우 10 kbar에서 20 kbar까지의 압력 범위에서 CO<sub>2</sub>의 용해도는 압력에 비례하여 증가하는 경향을 보이나, 다성분계 비정질 규산염에서는 이러한 경향성이 뚜렷하게 나타나지 않는다. 이것은 다성분계 비정질 규산염에서는 CO<sub>2</sub>의 용해도가 비정질 규산염 내의 SiO<sub>2</sub>의 상대적인 양과 압력뿐만 아니라 조성의 변화에도 영향을 받는다는 것을 의미한다. 그림 1B에서 일반적으로 CO<sub>2</sub>의 용해도는 비연결산소의 상대적인 분율이 증가할수록 증가한다. 그러나 비연결산소의 상대적인 분율이 일정할 때 압력이 CO<sub>2</sub>의 용해도에 미치는 영향을 확인하기는 쉽지 않다. 그림 1C는 비정질 규산염에서 CO<sub>2</sub>의 용해도가 압력의 증가와 비례함을 보인다.

그림 1에서 나타난 것과 같이 비정질 규산염 내의 CO<sub>2</sub>의 용해도를 체계적으로 정립하기 위해서는 비정질 규산염 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>의 상대적인 양과 비연결산소의 분율, 압력뿐만 아니라 양이온들이 미치는 효과도 고려해야 한다. 그림 2는 CO<sub>2</sub>의 용해도와 비정질 규산염을 구성하는 주요 양이온들의 상대적인 분율의 관계를 보여준다. 그림 2A는 CO<sub>2</sub>의 용해도가 Na<sub>2</sub>O의 분율이 증가할수록 감소하는 경향을 보여준다. 반면에 그림 2B와 2C는 CO<sub>2</sub>의 용해도가 CaO와 MgO의 분율이 증가할수록 증가하는 경향을 보여준다. 이것은 자연계의 용암에서 해저 현무암에는 200 ppm 이하의 CO<sub>2</sub>가 존재하는 반면에 비정질 유문암 조성에는 30 ppm 이하의 CO<sub>2</sub>가 존재한다는 이전의 연구 결과와 일치한다(Blank and Brooker, 1994). CaO가 MgO에 비해 CO<sub>2</sub>의 용해도 증가에 많은 영향을 미치는 것으로 보이나, 양이온들이 미치는 영향이 어떻게 다른지에 대해서는 밝혀지지 않았다.

그림 3은 결정질 규산염에서 압력에 의한 탄소의 용해도 거동을 보여준다(Keppler *et al.*, 2003; Shcheka *et al.*, 2006). 결정질 규산염에 용해된 탄소의 양을 측정할 연구가 많이 없기 때문에 탄소 용해도의 변화에 대해 이야기하기는 어려우나, 상대적으로 데이터가 많은 감람석의 경우 압력의 증가와 용해도가 비례한다. 결정질 규산염 물질에 용



**Fig. 2.** CO<sub>2</sub> solubility in silicate melts (A) as a function of mole fraction of Na<sub>2</sub>O, (B) CaO, and (C) MgO.

해된 탄소의 양은 비정질 규산염에 용해된 CO<sub>2</sub>의 양에 비하여 상대적으로 매우 적은 양(ppm)이 용해되어 있다. 따라서 현재까지의 자료를 통하여 결정질 규산염에 용해된 탄소의 원자 구조와 용해도 거동의 경향성이 체계적으로 확립되지 않았으며, 결정질 규산염 물질에 용해된 탄소의 용해도와 화학종, 원자 구조의 규명이 지구과학의 난제로 남아 있다.

위의 내용을 종합하여 볼 때, 규산염 물질에 대한 탄소의 용해도가 낮기 때문에 규산염 물질 내의

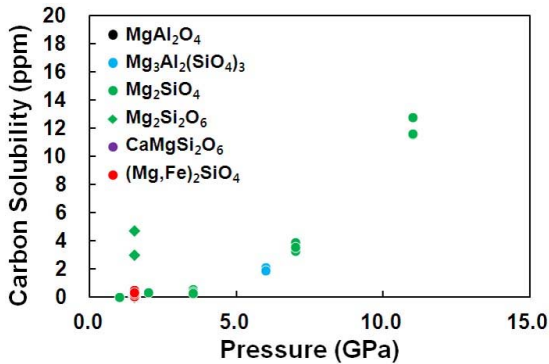


Fig. 3. Carbon solubility into silicate crystals with varying pressure.

탄소의 원자 환경에 대한 보다 좋은 데이터를 얻기 위해서는 탄소의 용해도가 높은 규산염 물질을 대상으로 연구를 해야 하며, 용해된 탄소의 원자 구조를 이해하기 위해서는 낮은 용해도에도 불구하고 결정질 규산염 물질을 사용하는 것이 좋다. 결정질 휘석류인  $MgSiO_3$ , 엔스테타이트는 지구시스템에서 중요한 의미를 가짐과 동시에, 위와 같은 조건을 만족하는 지구물질이다.

## 연구방법

### 시료합성

실험에 이용한 엔스테타이트는 Y. Fei 박사님의 도움으로 카네기 연구소 지구물리 연구실(Geophysical Lab.)에서 합성되었다. 엔스테타이트는 지구물리 연구실에서  $MgO$ 와  $SiO_2$ 를 혼합하여 합성하였으며, 합성된 엔스테타이트에  $^{13}C$ 가 농축된 2.4 wt%의 비정질 탄소를 혼합하고 막자사발에서 분말화한 후 Pt 캡슐에 넣고 용접하였다. Pt 캡슐에 들어간 시료는 피스톤 실린더에서 1.5 GPa, 1,400°C의 온도 압력조건으로 48시간 동안 반응시켰다. 합성된 시료는 하얀색의 결정질 엔스테타이트와 검은색의 압축된 비정질 탄소로 구성되어 있다. 분광분석 실험으로 탄소의 원자 구조를 규명할 때 비정질 탄소가 영향을 미칠 수 있기 때문에 이를 제외하고자 육안으로 비정질 탄소를 최대한 분리하였다. 시료는 추후 수행할 NMR 실험에서 실험의 재현성을 확인하기 위하여 같은 조건에서 두 번 합성되었다.

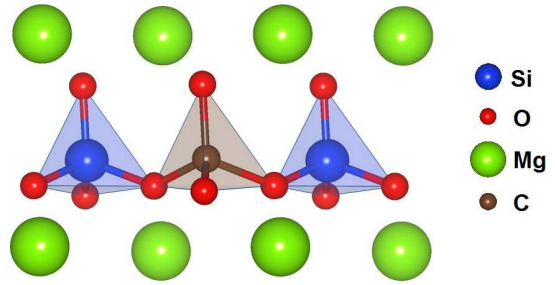


Fig. 4. A model cluster for simulating carbon-substitute  $MgSiO_3$ . Blue, red, green, and brown dots correspond to silicon, oxygen, magnesium, and carbon, respectively.

### 실체 현미경 관찰 및 라만 분광분석

피스톤 실린더를 사용하여 합성된 시료에 불균 질성이 존재하였기 때문에 Leica M205 C 실체 현미경을 이용하여 현미경 관찰을 하였다. 현미경 관찰은 배율을 1배에서부터 16배까지 높여 진행하였으며, 광택도의 차이를 보이는 불투명한 흰색의 큰 결정들과 그 주변의 투명한 작은 결정들이 어떤 차이가 있는지를 중점적으로 관찰하였다.

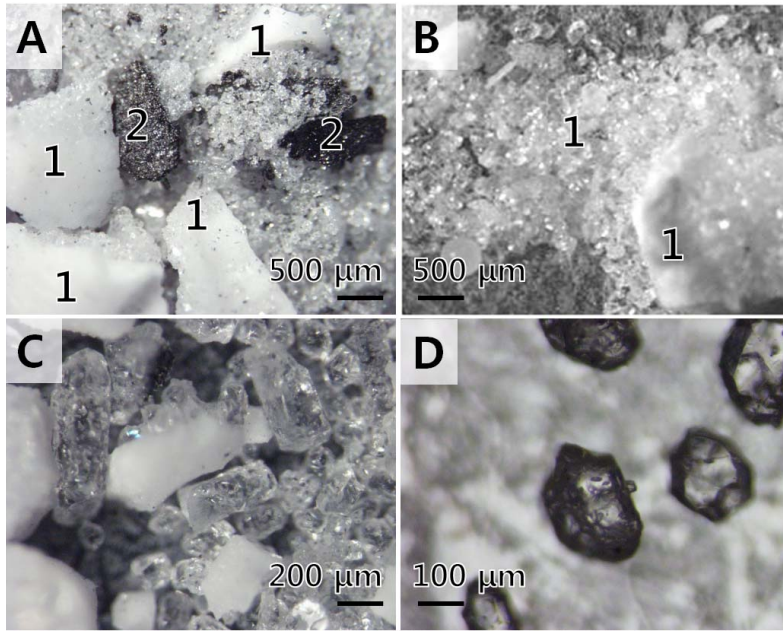
라만 분광분석은 Ramboss LS200t Raman 분광분석기를 이용하여 수행하였다. 실험을 위해 488 nm의 레이저를 사용하였으며 빔의 지름은 0.8 mm이다. 노출 시간은 4초이며 1800/500 격자(grating)에 100번의 스캔으로 스펙트럼을 얻었다.

### 양자 화학 계산

양자 화학 계산은 물질을 전자의 파동함수와 해밀토니안 연산자로 나타내고, 이것을 풀어 실험으로 검증하기 어려운 시료들에 대한 이론적인 정보를 제공할 수 있는 장점이 있다(McQuarrie and Simon, 1997; 이범한 · 이성근, 2007; 이유수 · 이성근, 2010). 고상 핵자기공명 분광분석은 상대적으로 소량인 특정 원자 중심의 원자 구조를 제시한다. 이 때 스펙트럼의 피크들이 나타내는 원자 환경에 대해 확정하기 위해서는 이론적인 방법을 이용하거나 결정 구조가 알려진 원자 구조를 이용해야 하며, 실험적으로 검증이 불가능한 원자 구조들에 대해서는 이론적인 양자 화학 계산을 통해 진동 구조를 계산하여서 원자 구조에 대한 정보를 유추할 수 있다.

양자 화학 계산은 가우시안(Gaussian) 03 프로





**Fig. 5.** Microscopic images of MgSiO<sub>3</sub> with 2.4 wt.% amorphous carbon synthesized at 1.5 GPa in 1,400°C for 48 hours. “1” represents enstatite, and “2” represents compressed amorphous carbon. (A) The first-synthesized sample. (B) the second-synthesized sample in the same condition. (C) opaque and transparent grains in the first-synthesized sample. (D) transparent grains in the first-synthesized sample.

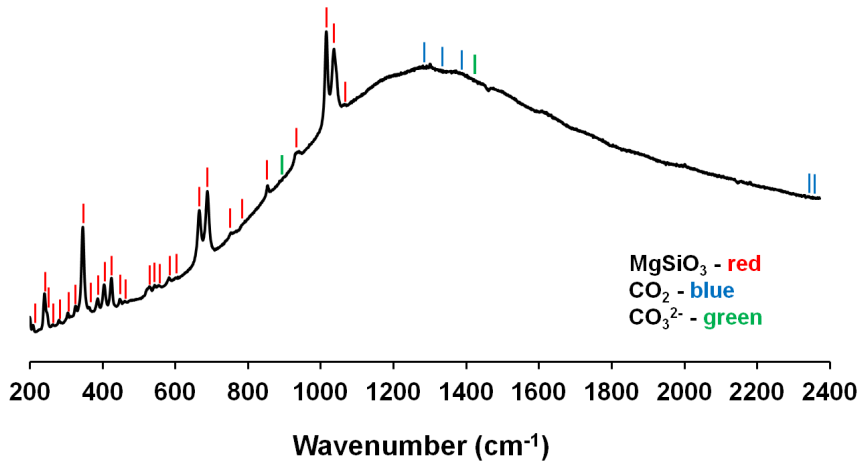
그램을 이용하였고(Frisch *et al.*, 2004), 전자 간의 상호작용을 고려하는 가우시안 기저(Gaussian basis set)를 사용하였다. 계산에 사용한 클러스터는 0 GPa에서의 엔스테타이트 결정 구조를 이용하여 수정하였다(Hugh-Jones and Angel, 1994). 클러스터는 그림 4에서와 같이 단일 사슬 구조의 엔스테타이트에서 세 개의 사면체를 잘라낸 후 중간에 위치한 사면체에서 하나의 Si를 C로 치환하고 전하량을 맞추기 위해 8개의 Mg<sup>2+</sup> 이온을 함께 배치했다. C의 이온 반지름은 0.15 Å이고 Si의 이온 반지름은 0.26 Å이기 때문에 이온 반지름의 차이가 존재하는데, 구조 최적화 계산 과정에서 이온 반지름의 차이로 클러스터가 깨져 다른 구조로 변할 수 있기 때문에 이를 방지하고자 구조 최적화를 하지 않은 상태에서 에너지 계산을 진행하였다. 계산은 에너지 이론으로 B3LYP(Becke, three-parameters, Lee-Yang-Parr), UHF(unrestricted hartree-fock), HF(hartree-fock) 확률 밀도 함수를 이용하고 기저로 6-31G\*와 6-311G(2d), 6-311+G(2d)를 이용하였다. 양자 화학 계산은 계산에 이용하는 에너지 이론에 따라서 그 값이 매우 다르게 나올 수 있기

때문에 계산 결과와 실험 결과의 상대적인 차이를 확인하기 위하여 CO<sub>2</sub> 분자를 기준 클러스터로 사용하였다.

## 결과 및 토론

### 실체 현미경 관찰

그림 5은 실체 현미경 관찰 사진이다. 그림 5A는 처음 합성한 시료로, 압축 후의 비정질 탄소가 많이 포함되어 있다. 그림 5B는 두 번째 합성한 시료로 압축 후의 비정질 탄소가 적게 포함되어 있다. 그림 5A와 5B에서 하얀색으로 나타난 결정들을 자세히 살펴보면(그림 5C) 합성된 엔스테타이트 중 10% 정도의 입자들은 불투명한 흰색 결정이며 90% 정도의 입자들은 투명한 결정임을 확인할 수 있다. 이와 같은 차이는, 주로 결정립의 크기와 형태에 따른 광택도의 차이에 기인한다. 그림 5D는 투명한 결정을 확대하여 찍은 사진으로, 검게 보이는 부분이 투명한 결정의 테두리이다. 여기에서 자형의 결정형을 확인할 수 있으며 결정 내부에



**Fig. 6.** Raman spectrum for crystalline  $\text{MgSiO}_3$  with 2.4 wt% amorphous carbon at 1.5 GPa. The red, blue, and green lines refer to the expected vibrational modes for crystalline  $\text{MgSiO}_3$ , gas phase  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ion, respectively.

10~50  $\mu\text{m}$  크기의 작은 기포가 존재한다.

#### 라만 분광분석

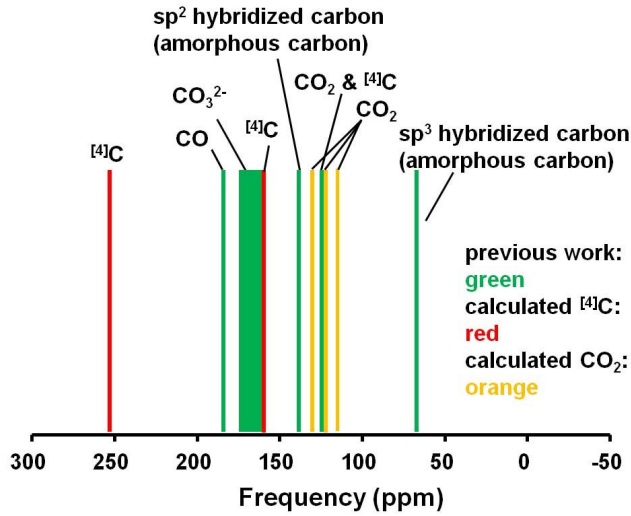
라만 분광분석법을 이용하면, 규산염 물질 내에 용해된 탄소의 화학종을 화학종의 고유 진동양상에 따라 알아낼 수 있다. 이전 연구들에서 발표된  $\text{CO}_2$ 와 탄산염 이온의 진동양상을 정리하면 다음과 같다(Blank and Brooker, 1994).  $\text{CO}_2$ 의 경우  $1337\text{ cm}^{-1}$ 의 위치에서 대칭적인 신축진동(symmetric stretch)에 의한 진동양상을 확인할 수 있으며 이것은 라만에서만 나타난다.  $667\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 비대칭적인 휨 운동(asymmetric bends)에 의한 진동양상이며, 이것은 IR에서만 나타난다. 이 피크는  $1,337\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 진동양상과 공명 현상을 일으켜  $1,286\text{ cm}^{-1}$ 와  $1,388\text{ cm}^{-1}$ 에 페르미 이중 피크(Fermi doublet)를 나타내게 된다. 비대칭적인 신축진동에 의한 진동양상도 회전운동과 결합하여 라만과 IR에서  $2,340\text{ cm}^{-1}$ 와  $2,360\text{ cm}^{-1}$ 에 페르미 이중 피크를 나타낸다(Brey, 1976; Blank and Brooker, 1994). 그 외에 라만과 IR 분광분석에서 나타날 수 있는 진동양상에는  $3,711\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 대칭적인 신축운동과 비대칭적인 신축운동의 결합에 의한 피크,  $2,287\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $^{13}\text{CO}_2$ 의 비대칭적인 신축운동,  $2,229\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는  $^{14}\text{CO}_2$ 의 비대칭적인 신축운동이 있다.

탄산염 이온의 경우  $D_{3h}$ 와  $C_{2v}$ 로 두 가지 대칭

군이 있는데, 대칭군에 따라 라만에서 관측할 수 있는 진동양상에 차이가 있다. 탄산염 이온의 경우  $680\text{ cm}^{-1}$ 와  $879\text{ cm}^{-1}$ 에서 휨 운동에 의한 피크가 나타나고,  $1,063\text{ cm}^{-1}$ 와  $1,415\text{ cm}^{-1}$ 에서 신축운동에 의한 피크가 나타날 수 있다.  $C_{2v}$  대칭군일 경우 이 네 개의 피크가 라만에서 모두 나타날 수 있으나  $D_{3h}$  대칭군일 경우  $879\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크를 제외한 나머지 피크가 라만에서 나타난다.

사방정계 엔스테타이트(orthoenstatite)는 구조의 대칭성에 따라  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  대칭으로 나눌 수 있다. 각각의 경우 라만 분광분석에서 나타나는 진동양상이 다르다. 그림 6은 비정질 탄소와 함께 합성한 엔스테타이트 시료에 대한 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 스펙트럼에서 빨간 선으로 표시된 것은 사방정계 엔스테타이트의 진동양상으로,  $A_g$  대칭에 속하는 엔스테타이트의 진동양상이 240, 280, 305, 326, 346, 425, 448, 529, 554, 666, 689, 1,015, 1,036  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다.  $B_{1g}$  대칭에 속하는 엔스테타이트의 진동양상은 2개 나타나고 있으며 199, 929  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보인다.  $B_{2g}$  대칭일 때 나타나는 진동양상은 136, 150, 158, 264, 387, 404, 543, 583, 753, 854  $\text{cm}^{-1}$ 에서,  $B_{3g}$  대칭일 때 나타나는 진동양상은 169, 209, 362  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다(Chopelas, 1999; Zucker and Shim, 2009).

비정질 탄소가 고온 고압 환경에서 엔스테타이트 시료와 반응할 경우,  $\text{CO}_2$ 나 탄산염 이온이 생성될 것으로 추정하여  $200\text{ cm}^{-1}$ 에서  $2,400\text{ cm}^{-1}$ 의



**Fig. 7.**  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift of carbon species in silicates. Calculated  $^{13}\text{C}$  chemical shift for  $^{14}\text{C}$  site,  $\text{CO}_2$  are also shown.

범위에서 스펙트럼을 얻었다. 그러나 이들의 피크를 확인할 수 없었으며, 시료에 포함됨 금속 불순물의 형광으로 인한 언덕 모양의 피크가 관찰된다. 라만 스펙트럼에서는 존재하는 탄소 화학종에 대한 뚜렷한 정보를 보여주지 않는데, 그 이유는 라만 분광분석법이 모든 원소들에 대한 진동양상을 얻을 수 있는 방법이기 때문이다. 그림 3을 보면 1.5 GPa의 압력에서 엔스테타이트에 용해된 탄소의 양이 5 ppm 이하임을 확인할 수 있다. 엔스테타이트에 존재하는 탄소의 양은 상대적으로 매우 적기 때문에 모든 원소들의 진동양상을 얻을 수 있는 분광분석법을 이용하여 탄소의 화학종을 알아내는 데에는 한계가 있다. 이러한 문제점은  $^{13}\text{C}$  MAS NMR과 같이 특정원소 중심의 원자 환경을 규명할 수 있는 분광분석을 이용하면 해결된다. 따라서 매우 소량의 탄소가 용해된 결정질 규산염에서 용해된 탄소의 원자 환경을 규명하기 위해서는 NMR 분광분석법을 이용해야 한다.

초기 시료로 사용한 비정질 탄소에 대해서도 라만 분광분석을 수행하였다. 본 논문에서는 데이터가 제시되지 않았으나 라만 분광분석법을 통해 초기 시료인 비정질 탄소의 진동양상을 관측하였을 때, 결정에서 나타나는 피크들이 나타나지 않아서 이것이 비정질 물질임을 확인하였다.

#### 양자 화학 계산

엔스테타이트 내의 탄소용해도와 이와 관련된 원자 구조의  $^{13}\text{C}$  NMR 화학 이동을 구하기 위하여 양자 화학 계산을 수행하였다. 엔스테타이트는 단일 사슬 구조의 규산염 광물로 온도 압력조건에 따라서 고압저온 환경에서 안정한 사방정계 엔스테타이트, 저압저온 환경에서 안정한 단사정계 엔스테타이트(clinoenstatite), 고압고온 환경에서 안정한 프로토엔스테타이트(protoenstatite)가 존재한다. 실험을 한 1.5 GPa, 1,400°C의 온도 압력조건에서 엔스테타이트는 사방정계 엔스테타이트의 구조가 안정상이다.

엔스테타이트에 C가 치환하여 들어갈 수 있는 자리는 연결산소 자리, 비연결산소 자리,  $^{14}\text{Si}$ 의 자리, 양이온인 Mg의 자리로 총 네 곳이 있다. 이 중 C가 Mg의 자리를 치환하는 것은 최외각전자의 수가 맞지 않기 때문에 그 확률이 낮다. C가 연결산소 자리나 비연결산소 자리에 치환될 경우, C는 Si와 결합하면서 SiC의 원자 구조를 가지게 된다. 이전 연구에 따르면 SiC의 경우 15~23 ppm 사이에서 NMR 피크가 나타난다(Dybowski *et al.*, 1996). 결정질 규산염의 경우  $^{14}\text{Si}$ 의 자리를 치환하여  $^{14}\text{C}$ 로 존재할 수 있다는 주장이 있었으나(Freund *et al.*, 1980; Shcheka *et al.*, 2006), 이것이 실험적으로 증명된 적은 없었다. 따라서 C가 Si를 치환한



**Table 1.** Calculated isotropic chemical shift for CO<sub>2</sub> and <sup>14</sup>C substituted enstatite

Cluster	Method /Basis set	Isotropic shielding tensor ( $\sigma$ , ppm)	$\sigma_{11}$ (ppm)	$\sigma_{22}$ (ppm)	$\sigma_{33}$ (ppm)	Isotropic chemical shift (ppm)
CO <sub>2</sub>	HF/6-31G*	74.3815	-29.9204	-29.9204	282.9854	121.9574
	HF/6-311+G(2d)	52.7114	-62.4767	-62.4767	283.0875	135.7250
	UHF/6-31G*	74.3815	-29.9204	-29.9204	282.9854	121.9574
	UHF/6-311+G(2d)	52.7114	-62.4767	-62.4767	283.0875	135.7250
	B3LYP/6-31G*	77.0453	-27.0767	-27.0767	285.2894	108.8074
	B3LYP/6-311+G(2d)	52.3191	-64.4053	-64.4052	285.7680	125.7284
<sup>14</sup> C	HF/6-31G*	35.9372	6.8372	47.9067	-14.6569	160.4017
	UHF/6-311G(2d)	29.1713	-14.2003	63.7235	37.9907	159.3014
	UHF/6-311+G(2d)	29.9493	-14.1190	65.6123	-11.6324	158.4871
	B3LYP/6-311G(2d)	-76.3211	-118.2720	-34.3415	-76.3498	254.6033
	B3LYP/6-311+G(2d)	-76.5162	-117.3916	-33.1454	-79.0117	254.5637

경우의 NMR 화학 이동 값을 예측하기 위해 양자 화학 계산을 수행하였다.

양자 화학 계산은 계산 방법에 따라 NMR 화학 차폐 값이 다르게 나오기 때문에 실험값과 비슷한 결과를 보이는 계산 방법을 찾기 위해 기준 물질로 CO<sub>2</sub>를 사용하였다. CO<sub>2</sub>와 <sup>14</sup>C 클러스터에 대한 양자 화학 계산 결과는 표 1에서 나온 것과 같다. CO<sub>2</sub> 분자의 경우 NMR 화학 이동 값이 125.5 ppm인 것으로 알려져 있다(Kohn *et al.*, 1991; Tossell, 1995; Tossell, 2009). B3LYP/6-311+G(2d) 방법을 이용하여 계산한 CO<sub>2</sub> 분자의 화학 이동 값이 125.7 ppm으로 실험값과 가장 비슷하였으므로 엔스테타이트 클러스터에 대한 양자 화학 계산에서도 같은 이론을 적용하였다. B3LYP/6-311+G(2d) 방법으로 계산한 <sup>14</sup>C의 화학 이동 값은 254.6 ppm이다. B3LYP/6-311+G(2d) 방법론을 이용하였을 때 CO<sub>2</sub> 분자의 계산 결과는 기존 연구에서 나타나는 화학 이동 값과 비슷하며, 다른 에너지 이론을 이용한 결과도 기존 연구에서 나타나는 화학 이동 값과 많은 차이를 보이지 않는다. 그러나 <sup>14</sup>C가 치환된 엔스테타이트 클러스터의 결과는 에너지 이론에 따라 화학 이동 값이 많이 차이가 나며, NMR 실험에서 나타난 <sup>14</sup>C의 화학 이동 값과도 큰 차이가 나타난다(Rockafellow *et al.*, 2009). 에너지 이론에 따라 화학 이동 값의 차이가 큰 것은 클러스터의 구조를 최적화하지 않은 상태에서 계

산했기 때문에 나타나는 차이라고 추정되며, NMR 실험에서의 화학 이동 값인 126 ppm과(Rockafellow *et al.*, 2009) 양자 화학 계산을 통해 구한 화학 이동 값인 ~254 ppm 사이에 차이가 큰 것은 규산염 물질에 C가 Si를 치환할 경우 이에 대한 원자 환경이 126 ppm에서 나타나지 않을 수 있다는 것을 의미한다. 이온 반지름 차이에 의한 계산 오차를 제외하기 위해 C-O의 결합길이를 다양하게 변화시키는 후속 계산 실험을 수행해야 할 필요가 있다.

양자 화학 계산 결과를 이용한 <sup>13</sup>C NMR 탄소 포함 클러스터의 원자 구조 분석

그림 7은 현재까지 보고된 규산염 물질 내에 존재 가능한 탄소 환경과 초기 시료로 쓰인 비정질 탄소의 화학 이동 값이다. 규산염 물질 내에 존재하는 탄산염 이온의 피크는 160 ppm에서 170 ppm 사이에 나타나며 탄산염 이온의 변형에 의해 3 ppm 정도의 오차가 날 수 있다(Kohn *et al.*, 1991). 또한 용해된 CO의 피크는 184 ppm에서 나타날 수 있으며, 용해된 CO<sub>2</sub>의 피크는 126 ppm에서 나타난다(Kohn *et al.*, 1991). 이 때 CO<sub>2</sub>의 피크는 실험상의 노이즈와 겹쳐 온전한 모습을 볼 수는 없으나 다른 피크들에 비해 뾰족한 모습을 보인다. <sup>14</sup>C의 화학 이동에 대해서는 TiO<sub>2</sub> 내에 존재할

경우  $^{14}\text{C}$ 의 피크가 126 ppm에서 나타난다(Rockafellow *et al.*, 2009). 이 때  $^{14}\text{C}$ 는 팔면체  $\text{TiO}_2$  사이에  $^{14}\text{C}$ 가 결합으로 들어갔을 경우를 의미한다(Di Valentin *et al.*, 2005; Rockafellow *et al.*, 2009). 이전 연구에서  $\text{CO}_2$ 의 NMR 화학 이동 값과  $^{14}\text{C}$ 의 화학 이동 값이 같은 위치에서 나타나기 때문에 이들에 대한 NMR 화학 이동 값을 양자 화학 계산을 이용하여 구했으며, 양자 화학 계산 결과 126 ppm에서 나타나는 규산염 물질에 용해된 탄소가  $\text{CO}_2$ 로 존재할 확률이  $^{14}\text{C}$ 로 존재할 확률보다 더 높은 것으로 보인다. 비정질 탄소의 경우  $\text{sp}^2$  중합화된 탄소는 138 ppm에서 넓은 피크를,  $\text{sp}^3$  중합화된 탄소는 68 ppm에서 넓은 피크를 나타낸다(Alam *et al.*, 2002; Alam *et al.*, 2003).

$^{13}\text{C}$  MAS NMR에 대한 자세한 연구결과는 Kim, Fei, and Lee (in preparation)에서 논의될 예정이며, 현재 진행 중인  $^{13}\text{C}$  MAS NMR 연구에서 엔스테타이트에 용해된 소량의 탄소에 대한 NMR 스펙트럼을 획득하는데 성공했다. 획득한 스펙트럼에서 각 피크들이 나타내는 원자 환경을 양자 화학 계산을 바탕으로 결정하는 과정이 진행 중이다. 이것은 NMR과 양자 화학 계산을 통해 결정질 규산염 물질에 용해된 탄소의 화학종에 대하여 실험적으로 원자 구조 분석을 할 수 있다는 것을 보여주며 나아가 규산염 물질에 용해된 탄소의 원자 구조에 대한 정량적인 분석이 가능함을 지시한다.

## 결 론

본 연구에서는 규산염 물질에 용해된 탄소의 원자 구조를 규명하기 위해 라만 분광분석과 양자 화학 계산을 이용하여 규산염 물질 내의 탄소의 NMR 특성을 규명하였다. 라만 실험에서 엔스테타이트의 진동양상을 확인할 수 있었으나,  $\text{CO}_2$ 나 탄산염 이온의 진동양상은 확인할 수 없었다. 이것은 모든 원자들의 진동양상을 얻을 수 있는 라만 분광 분석으로는 결정질 규산염 물질에 용해된 소량의 탄소의 진동양상을 확인하기 어렵다는 것을 의미한다. 양자 화학 계산은 이전 연구에서 존재 가능성이 제기되었던  $^{14}\text{C}$ 의 NMR 특성을 이론적으로 밝히고자 수행하였고, 계산 결과와 실험 결과의 오차를 확인하기 위하여 기준 물질로  $\text{CO}_2$ 를 이용하였다. 양자 화학 계산에서  $\text{CO}_2$ 와  $^{14}\text{C}$ 의 화학 이동 값은 각각 125 ppm과 ~254 ppm으로 계산되었다.  $^{14}\text{C}$ 의 화학 이동 값이 계산 방법에 따라 큰 차이를

보이고 있음에도 불구하고, 양자 화학 계산 결과는 규산염 물질 내에  $^{14}\text{C}$ 가 존재할 경우 NMR 실험에서  $^{14}\text{C}$ 의 화학 이동 값이 126 ppm일 확률이 적음을 지시한다. 이 연구는 결정질 규산염 내의 탄소의 원자 환경을 처음으로 밝힌 것이며, 라만 분광분석으로부터 결정질 규산염 내에 진동분광분석으로는 측정하기 어려운 적은 양의 탄소가 용해될 수 있음을 보이고, 양자 화학 계산으로부터 결정 내의  $\text{CO}_2$ 나  $^{14}\text{C}$ 의 원자 환경이 나타내는 화학 이동 값에 대해서 구하였다. 양자 화학 계산 결과를 이용하면 결정질 규산염에 용해된 탄소의 원자 환경 변화에 대한 NMR 실험의 이해를 도와 결정질 규산염 물질 내의 탄소의 원자 환경을 정량적으로 규명할 수 있는 가능성도 제시한다.

## 사 사

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-5114)의 지원으로 수행되었습니다. 시료합성에 도움을 준 Y. Fei 교수님과 양자 화학 계산을 도와준 이유수 연구원, 사독을 해주신 이용제 교수님과 익명의 심사위원님께 감사사를 드립니다.

## 참고문헌

- 이범한, 이성근 (2007) 캐올리나이트 규산염 층과 벤질 알코올의 반응에 대한 양자화학계산에서 결정학적 위상이 멀리켄 전하와 자기 차폐 텐서에 미치는 영향. 한국광물학회지, 20, 313-325.
- 이유수, 이성근 (2010) 산소 K-전자껍질 에너지-손실 흡수끝-부근 구조 양자계산을 이용한 Si-O<sub>2</sub> 동질이상 광물의 전자구조 연구. 한국광물학회지, 23, 403-411.
- Alam, T.M., Friedmann, T.A., and Jurewicz, J.G. (2002) Solid State  $^{13}\text{C}$  MAS NMR investigations of amorphous carbon thin films structural changes during annealing. In: Soriaga, M.P., Stickney, J., Bottomley, L.A., and Kim, Y.-G.(eds.) Thin films: Preparation, characterization, applications., Kluwer, 370.
- Alam, T.M., Friedmann, T.A., Schultz, P.A., and Sebastiani, D. (2003) Low temperature annealing in tetrahedral amorphous carbon thin films observed by C-13 NMR spectroscopy. Phys. Rev. B, 67, 245309.
- Behrens, H. and Gaillard, F. (2006) Geochemical aspects of melts: Volatiles and redox behavior. Elements, 2, 275-280.
- Blank, J.G. and Brooker, R.A. (1994) Experimental studies of carbon dioxide in silicate melts: Solubility, speciation, and stable carbon isotope behavior.

- In: Carroll, M.R., and Holloway, J.R.(eds.) Volatiles in Magmas, Mineral. Soc. Am.
- Blank, J.G., Stolper, E.M., and carroll, M.R. (1993) Solubilities of carbon-dioxide and water in rhyolitic melt at 850-degrees-C and 750 Bars. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 119, 27-36.
- Brearely, M. and Montana A. (1989) The effect of CO<sub>2</sub> on the viscosity of silicate liquids at high- pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2609- 2616.
- Brey, G. (1976) CO<sub>2</sub> solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high-pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 57, 215-221.
- Brooker, R.A., Kohn, S.C., Holloway, J.R., McMillan, P.F., and Carroll, M.R. (1999) Solubility, speciation and dissolution mechanisms for CO<sub>2</sub> in melts on the NaAlO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> join. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3549-3565.
- Brooker, R.A., Kohn, S.C., Holloway, J.R., and McMillan, P.F. (2001a) Structural controls on the solubility of CO<sub>2</sub> in silicate melts Part I: Bulk solubility data. *Chem. Geol.*, 174, 225-239.
- Brooker, R.A., Kohn, S.C., Holloway, J.R., and McMillan, P.F. (2001b) Structural controls on the solubility of CO<sub>2</sub> in silicate melts Part II: IR characteristic of carbonate groups in silicate glasses. *Chem. Geol.*, 174, 241-254.
- Chopelas, A. (1999). Estimates of mantle relevant Clapeyron slopes in the MgSiO<sub>3</sub> system from high-pressure spectroscopic data. *Am. Mineral.*, 84, 233-244.
- Di Valentin, C., Pacchioni, G., and Selloni, A. (2005) Theory of carbon doping of titanium dioxide. *Chem. Mater.*, 17, 6656-6665.
- Dybowski, C., Gaffney, E.J., Sayir, A., and Rabino-witz, M.J. (1996) Solid-state <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy of silicon carbide. *Colloid. Surface. A*, 118, 171-181.
- Eggler, D.H., Mysen, B.O., Hoering, T.C., and Holloway, J.R. (1979) Solubility of carbon-monoxide in silicate melts at high-pressures and its effect on silicate phase-relations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 43, 321-330.
- Fine, G. and Stolper, E (1985) The speciation of carbon-dioxide in sodium aluminosilicate glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 105-121.
- Freund, F., Kathrein, H., Wengeler, H., Knobel, R., and Reinen, H.J. (1980) Carbon in solid solution in forsterite--a key to the untractable nature of reduced carbon in terrestrial and cosmogenic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1319-1321, 1323-1333.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, Jr., J.A., Vreven, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Ayala, P.Y., Morokuma, K., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., and Pople, J.A. (2004) Gaussian 03. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Green, D.H., Eggings, S.M., and Yaxley, G. (1993) The other carbon cycle. *Nature*, 365, 210-211.
- Holloway, J.R. and Blank, J.G. (1994). Application of experimental results to C-O-H species in natural melts. In: Carroll, M. R. and Holloway, J. R.(eds.) Volatiles in magmas, Mineral. Soc. America, 30, 187-230.
- Hugh-Jones, D.A. and Angel, R.J. (1994) A compressional study of MgSiO<sub>3</sub> orthoenstatite up to 8.5 GPa. *Am. Mineral.*, 79, 405-410.
- Jambon, A. (1994). Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements. In: Carroll, M.R. and Holloway, J.R.(eds.) Volatiles in magmas, Mineral. Soc. America, 30, 479-517.
- Keppler, H., Wiedenbeck, M., and Shcheka, S.S. (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature*, 424, 414-416.
- Kerrick, D.M. and Connolly, J.A.D. (2001) Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189, 19-29.
- Kim, Fei, and Lee (in preparation)
- King, P.L. and Holloway, J.R. (2002) CO<sub>2</sub> solubility and speciation in intermediate (andesitic) melts: the role of H<sub>2</sub>O and composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1627-1640.
- Kohn, S.C., Dupree, R., and Smith, M.E. (1989) A

- multinuclear magnetic-resonance study of the structure of hydrous albite glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 2925-2935.
- Kohn, S.C., Brooker, R.A., and Dupree, R. (1991) C-13 MAS NMR - A method for studying CO<sub>2</sub> speciation in glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3879-3884.
- Kubicki, J.D. and Stolper, E.M. (1995) Structural roles of CO<sub>2</sub> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in fully polymerized sodium aluminosilicate melts and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 683-698.
- Luth, R.W. (2003) Mantle volatiles-distribution and consequences. In: Heinrich, D.H., and Karl, K. T. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, 319-361.
- McQuarrie, D.A. and Simon, J.D. (1997) *Physical chemistry: a molecular approach*, University Science Books, Sausalito, 1360p.
- Morizet, Y., Paris, M., Gaillard, F., and Scaillet, B. (2010) C-O-H fluid solubility in haplobasalt under reducing conditions: An experimental study. *Chem. Geol.*, 279, 1-16.
- Mysen, B.O., Fogel, M.L., Morrill, P.L., and Cody, G. D. (2009) Solution behavior of reduced C-OH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1696-1710.
- Mysen, B.O., Arculus, R.J., and Egger, D.H. (1975) Solubility of carbon-dioxide in melts of andesite, tholeiite, and olivine nephelinite composition to 30 kbar pressure. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 53, 227-239.
- Nowak, M., Schree, D., and Spickenbom, K. (2004) Argon and CO<sub>2</sub> on the race track in silicate melts: A tool for the development of a CO, speciation and diffusion model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 5127-5138.
- Pawley, A.R., Holloway, J.R., and McMillan, P.F. (1992) The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon oxygen fluids in basaltic melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 110, 213-225.
- Pearce, M.L. (1964) Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silicate melts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 342-347.
- Rockafellow, E.M., Fang, X., Trewyn, B.G., Schmidt-Rohr, K., and Jenks, W.S. (2009) Solid-state <sup>13</sup>C NMR characterization of carbon-modified TiO<sub>2</sub>. *Chem. Mater.*, 21, 1187-1197.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1984) Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite, and pyrope: Thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, 415-432.
- Shcheka, S.S., Wiendenbeck, M., Frost, D.J., and Keppler, H. (2006) Carbon solubility in mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245, 730-742.
- Stolper, E., Fine, G., Johnson, T., and Newman, S. (1987) Solubility of carbon dioxide in albitic melt. *Am. Mineral.*, 72, 1071-1085.
- Tossell, J.A. (1995) Calculation of the C-13 NMR shieldings of the CO<sub>2</sub> complexes of aluminosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1299-1305.
- Tossell, J.A. (2009) Catching CO<sub>2</sub> in a bowl. *Inorg. Chem.*, 48, 7105-7110.
- Wyllie, P.J. and Tuttle, O.F. (1959) Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. *Am. J. Sci.*, 257, 648-655.
- Zhang, Y. and Zindler, A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 331-345.
- Zucker, R. and Shim, S.H. (2009) In situ Raman spectroscopy of MgSiO<sub>3</sub> enstatite up to 1550 K. *Am. Mineral.*, 94, 1638-1646.

---

접수일(2011년 12월 11일), 수정일(1차 : 2011년 12월 22일),  
 게재확정일(2011년 12월 23일)