

납 함량에 따른 비정질 Pb-Na 규산염의 원자 구조에 대한 고상 핵자기 공명 분광분석 연구

이서영* · 이성근
서울대학교 지구환경과학부

Effect of Lead Content on Atomic Structures of Pb-bearing Sodium Silicate Glasses: A View from ²⁹Si NMR Spectroscopy

Lee Seoyoung* and Lee Sung Keun

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826 Korea

요약: 납(lead; Pb)은 지구 형성 초기의 원시 맨틀(primitive mantle)에서부터 현재 지구로의 진화 과정 이해에 중요한 정보를 제공하는 미량 원소 중 하나이다. 납은 지구 내부 및 지각에서 다양한 화성 과정에 수반하는 규산염 광물과 용융체 내에 차별적으로 분배된다. 원소 분배 계수 변화는 규산염 용융체 구조와 밀접한 관련이 있을 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구의 목적은 납이 포함된 규산염 용융체의 자세한 구조를 밝히고, 조성에 따라 변화하는 구조와 특성, 특히 규산염 광물과 용융체 간의 원소 분배 계수와의 관계를 제시하는 것이다. 본 연구에서는 고상 NMR 분광분석을 수행하여 비정질 Pb-Na 규산염의 자세한 원자 구조를 확인하였다. 자연계 마그마 용융체의 모델 시스템으로 납이 포함된 비정질 유리 시료[(PbO)_x(Na₂O)_{1-x}]·SiO₂를 소듐과 납의 단종 Na₂SiO₃에서 PbSiO₃까지 다양한 조성의 비정질을 합성하였으며(x=0, 0.25, 0.33, 0.50, 0.67, 0.86, 1) 납의 함량에 따른 규소 주변 원자 환경의 변화를 확인할 수 있는 ²⁹Si MAS NMR 분광분석을 수행하였다. ²⁹Si MAS NMR 결과 납 함량에 따라 피크의 폭이 넓어지고 피크 최대값의 위치는 -76.2, -77.8, -80.3, -81.5, -84.6, -87.7 ppm으로 이동하였다. 규소와 결합된 연결 산소의 양인 Qⁿ 환경 변화를 정량적으로 분리하기 위하여 ²⁹Si NMR 스펙트럼에 대한 시뮬레이션을 수행하였다. 시뮬레이션은 조성에 따라 NBO/T로 나타낸 중합도가 일정하면서 Qⁿ 환경의 화학적 차폐 이동을 가정한 경우 가우시안 함수의 조합으로 진행하였다. 그 결과 규소 주변 원자 환경 변화에 기인한 화학적 차폐의 이동이 시사된다. Na₂SiO₃의 경우 Q⁴가 지배적으로 존재하며 Q¹ 및 Q³가 비슷한 비율로 존재하였으나 소듐 대신 납이 포함되어면서 Q⁴가 감소하고 Q¹ 및 Q³가 증가하면서 Qⁿ 환경의 불균화가 증가하였다. ²⁹Si NMR 스펙트럼에 대한 시뮬레이션 결과는 납을 포함한 비정질 규산염에서 조성에 따른 배열 무질서도 및 위상 무질서도 증가를 지시한다. 본 결과로부터 평균 양이온 세기(average cation field strengths)에 따른 불균화 상수(disproportionation factor)의 변화를 정량화하였다. 무질서도의 증가와 비정질의 구조 변화가 납을 포함한 미량 원소의 분배 계수를 감소시킬 것으로 예상된다.

핵심어: 비정질 Pb-Na 규산염, 고상 핵자기 공명 분광분석, ²⁹Si MAS NMR, 원자 구조, 무질서도

Abstract: Lead (Pb) is one of the key trace elements, exhibiting a peculiar partitioning behavior into silicate melts in contact with minerals. Partitioning behaviors of Pb between silicate mineral and melt have been known to depend on melt composition and thus, the atomic structures of corresponding silicate liquids. Despite the importance, detailed structural studies of Pb-bearing silicate melts are still lacking due to experimental difficulties. Here, we explored the effect of lead content on the atomic structures, particularly the evolution of silicate networks in Pb-bearing sodium metasilicate ([_x(PbO)_x(Na₂O)_{1-x}]·SiO₂) glasses as a model system for trace metal bearing natural silicate melts, using ²⁹Si solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. As the PbO content increases, the ²⁹Si peak widths increase, and the maximum peak

*Corresponding author
Tel: +82-877-3073
E-mail: 2seo0@snu.ac.kr

positions shift from -76.2, -77.8, -80.3, -81.5, -84.6, to -87.7 ppm with increasing PbO contents of 0, 0.25, 0.5, 0.67, 0.86, and 1, respectively. The ^{29}Si MAS NMR spectra for the glasses were simulated with Gaussian functions for Q^n species (SiO_4 tetrahedra with n BOs) for providing quantitative resolution. The simulation results reveal the evolution of each Q^n species with varying PbO content. Na-endmember Na_2SiO_3 glass consists of predominant Q^2 species together with equal proportions of Q^1 and Q^3 . As Pb replaces Na, the fraction of Q^2 species tends to decrease, while those for Q^1 and Q^3 species increase indicating an increase in disproportionation among Q^n species. Simulation results on the ^{29}Si NMR spectrum showed increases in structural disorder and chemical disorder as evidenced by an increase in disproportionation factor with an increase in average cation field strengths of the network modifying cations. Changes in the topological and configurational disorder of the model silicate melt by Pb imply an intrinsic origin of macroscopic properties such as element partitioning behavior.

Keywords: Lead sodium silicate glasses, solid-state NMR spectroscopy, ^{29}Si MAS NMR, atomic structure, degree of disorder

서 론

납은 휘발성을 갖는 미량 원소로 지각과 지구 내부의 다양한 지질 환경에서 변화하는 분배 특성에 따라 마그마의 진화 과정 및 지구 형성 초기 과정을 밝혀내는 지시자로 사용된다(Kellogg *et al.*, 2007; Kiseeva and Wood, 2013; Connolly and Bizzarro, 2016; Maltese and Mezger, 2020). 규산염 마그마 내에서 미량 원소의 분배 계수는 다양한 조성, 온도, 산소 분압(oxygen fugacity), 압력 조건과 공존하는 다른 원소의 화학적 특성에 따라 변화할 수 있다. 각 조건에 대한 자세한 영향이 보고되었으며(Qin, 1992; Noll *et al.*, 1996; Klein *et al.*, 2000; Mysen, 2004; Mallmann and O'Neill, 2009; Wood and Blundy, 2014), 특히 용융체의 조성에 따라서도 분배 계수가 수십 배 정도의 변화를 보이는 양상이 실험적으로 확인되었다(Kohn and Schofield, 1994). 더하여 규산염 용융체의 구조를 나타내는 연결도/framework disorder and non-framework disorder), 중합도(degree of polymerization)와 위상 무질서도(topological disorder)는 조성을 비롯한 다양한 열역학적 변수들의 변화에 따라 민감하게 변하며(Lee, 2005), 이러한 원자 단위의 비정질 마그마의 구조 변화로부터 원소 확산도와 점성도 등의 수송 특성 및 열역학적 특성과 같은 거시적 성질을 설명할 수 있다(Lee, 2005; Stebbins, 2016). 용융체의 화학적 무질서도와 위상 무질서도는 규산염 용융체와 광물 간의 원소 분배 계수에 큰 영향을 미친다(Kushiro and Mysen, 2002; Murthy *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2020a). 조성 및 압력과 같은 다양한 조건에서 다성분계 규산염 비정질의 구조를 밝힌 기존의

연구들은 특정 원소의 상대적 호정성(compatibility)에 따라 마그마 내에서 원소가 분배되는 과정에서 조성과 압력에 의한 구조 변화를 고려해야 함을 지적하였다(Lee *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2020a). 예를 들어 고압에서 변화하는 비정질 규산염의 위상학적 변화와 더불어 비연결 산소(non-bridging oxygen; NBO)의 감소는 우라늄-납 분배 계수의 변화를 초래할 수 있다(Lee *et al.*, 2020a). 전술한 바와 같은 원소의 분배 특성 변화는 용융체의 구조와 밀접한 관련이 있으며, 납의 분배 거동의 미시적인 기원을 밝혀내기 위해서는 납이 포함된 규산염 용융체의 원자 구조 연구가 필수적이다.

납을 포함하는 규산염 용융체의 원자 구조는 비정질 PbO-SiO_2 이원계에 대한 다양한 실험적 접근들을 통해 연구되어 왔다(Bessada *et al.*, 1994; Fayon *et al.*, 1997; Fayon *et al.*, 1998; Takaishi *et al.*, 2005; Feller *et al.*, 2010; Lee and Kim, 2015; Ben Kacem *et al.*, 2017). 삼원계 조성 이상의 비정질에 대해서도 고상 핵자기 공명 분광분석(nuclear magnetic resonance; NMR)과 라만 분광분석(Raman spectroscopy)을 비롯한 분광학적 실험들을 통해 비정질 조성에 따른 연결 구조, 원소 배위 환경과 위상 무질서도 변화가 연구되어 왔다(Shrikhande *et al.*, 2001, 2007; Angeli *et al.*, 2016; Ben Kacem *et al.*, 2017; Sampaio *et al.*, 2018; El-Damrawi *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2020).

분광학적 실험 방법 중 라만 분광분석은 다양한 원자 환경을 정성적으로 보이는 반면, NMR 분광분석은 특정 원소 주변 원자 환경을 정량적으로 제공하기 때문에 비정질 시료의 원자 단위 구조 연구에 널리 이용된다(Kirkpatrick, 1986; Stebbins, 2017; Youngman, 2018; Lee *et al.*, 2020a; Lee *et al.*, 2020b; Park *et al.*,

2020). 고상 NMR 분광분석을 통한 기존 연구는 orthosilicate ($\text{PbO}:\text{SiO}_2=2:1$) 조성 근처의 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 이원계에 대한 ^{17}O NMR 실험을 통해 납과 규소의 혼합 구조를 정량화 하였으며, 해당 조성에서 납이 네트워크 형성 이온으로 행동함을 규명하였다(Lee and Kim, 2015). 또한 최근에는 본 연구의 실험 조성과 같은 시료 $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 삼원계 metasilicate ($[\text{PbO}+\text{Na}_2\text{O}]:\text{SiO}_2=1:1$)에 대하여 ^{17}O NMR 분광분석을 수행하여 다양한 산소 주변의 원자 환경을 규명하였다. 이를 통해 조성에 따른 다양한 산소 원자 환경 중심의 비정질 네트워크 연결도의 변화를 설명하였다(Kim *et al.*, 2020). 비정질 산화물의 자세한 구조는 산소 주변의 원자 환경의 분석과 더불어, 중요한 양이온인 규소 주변의 분포로부터 추정할 수 있다. 이러한 중요성에도 불구하고 납을 포함한 다성분계 비정질 규산염(Pb-Na metasilicate)에서 다양한 조성의 변화에 따른 규소 주변의 정량적-체계적 원자구조의 변화 양상은 아직 알려져 있지 않다.

본 연구는 납이 포함된 자연계 마그마 용융체의 모델 시스템으로 비정질 유리 시료를 합성하여 규소 주변 원자 환경을 밝힐 수 있는 고상 NMR 분광분석을 수행하였다. 비정질 Pb-Na 규산염 시료를 $[(\text{PbO})_x(\text{Na}_2\text{O})_{1-x}]\cdot\text{SiO}_2$ 에서 소듐과 납의 단종 Na_2SiO_3 에서 PbSiO_3 까지 다양한 조성의 비정질을 합성하였다. ^{29}Si MAS NMR 분광분석을 통해 조성에 따른 규소 주변의 결합 환경의 변화를 밝히고, 비정질의 중합도 및 위상 무질서도에 대한 정보를 획득하였다. 규소 주변의 소듐과 납의 비율의 변화에 따른 양이온 세기가 규소 주변의 결합 환경에 미치는 영향을 정량화 하였으며, 이러한 미시적 원자 단위의 구조 정보로부터 본 연구는 Pb-Na metasilicate 비정질의 거시적 물성의 원자 구조적 기원을 토의하였다.

이론 및 배경

^{29}Si NMR 분광분석

본 연구에 주요 연구방법론이 규소 주변의 원자 환경을 규명하는 고해상도의 ^{29}Si MAS NMR 분광분석이므로, 본 절에서는 방법론에 대하여 간략하게 정리하여 소개한다. ^{29}Si NMR은 원자 간 결합 길이와 결합각의 분산(dispersion), 중합도와 같은 정보를 확인하기에 적합하다. ^{29}Si 는 스핀 1/2로 사중극자 핵종인 ^{17}O 와 달리 사중극자 상호작용 영향이 없으며, 자

연계 동위원소 비율이 약 4.7%로 실험 조성에서 농축된 시료를 사용하지 않아도 된다는 장점이 있다(Lee and Stebbins, 1999; MacKenzie and Smith, 2002). 한편 ^{29}Si 의 이중극자 상호작용(dipole-dipole interaction)과 화학적 차폐 비등방성(chemical shift anisotropy)은 피크의 폭을 증가시켜서 해상도를 감소시키는데, 이는 시료를 54.74° 기울여서 회전시키는 MAS (magic angle spinning) 실험 방법으로 그 효과를 감소시킬 수 있다. ^{29}Si NMR은 상대적으로 긴 스핀-격자 완화시간(spinn-lattice relaxation time) 때문에 다른 핵종들의 분석에 비하여, 스펙트럼의 획득에 긴 시간이 요구된다(실험 조건과 시료에 따라 수 시간에서 1-2주). 스핀-격자 완화 시간을 줄이기 위해서 산화코발트(CoO)를 미량 첨가하여 실험하였고, 본 연구에서는 보고된 고해상도 스펙트럼의 획득을 위하여 한 조성의 비정질 산화물 당 약 70-114 시간의 실험이 소요되었다.

^{29}Si NMR은 기준 시료의 공명주파수와와의 차이를 나타내는 화학적 차폐(isotropic chemical shift)와 피크의 세기와 폭의 정보를 통해 원자구조에 대한 아래와 같은 다양한 정보를 제공한다. 화학적 차폐는 규소의 배위수, 위상적 변화, 최근접(nearest neighbor) 원자의 배열과, 두 번째 배위환경을 구성하는(next-nearest neighbor) 원자들의 배열에 따라 변화한다. 상압 비정질 규산염 시료의 경우 규소의 배위수와 최근접 원소인 산소(SiO_4 사면체)는 비정질 조성에 따라 변화하지 않으므로 피크의 화학적 차폐는 Si-O 결합 길이 및 Si-O-Si 결합각의 변화와 두 번째 배위환경을 구성하는 원자들의 배열 변화에 의해 이동할 것으로 예상된다. 규소 주변의 두 번째 배위환경의 변화는 Q^n 로 나타낼 수 있다. Q^n 환경은 규소와 결합한 산소 중 연결 산소(bridging oxygen; BO)의 개수 n 을 지시한다. 예를 들면 4 배위수의 규소에 연결 산소만 결합할 때 Q^4 으로, 규소가 독립사면체로 존재할 때 Q^0 로 표기하여 비정질 내의 규소 주변 연결을 나타낸다. 본 연구에서는 조성에 따른 Q^n 정보를 통해 중합도, 배열 무질서도와 위상 무질서도를 확인하였다.

^{17}O NMR 분광분석을 통한 Pb-Na metasilicate의 구조 선행 연구

본 연구에서 ^{29}Si NMR 실험을 수행한 비정질 $[(\text{PbO})_x(\text{Na}_2\text{O})_{1-x}]\cdot\text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.67, 0.86, 1$) 시료에 대하여 ^{17}O NMR 분광분석을 통한 구조 연구가 선행된 바 있다(Kim *et al.*, 2020). 본 절에서는

선행 연구에서 진행된 ^{17}O NMR 분광분석 연구 결과를 간략하게 정리한다. ^{17}O NMR 분광분석은 비정질 내 연결 산소와 비연결 산소 환경을 분리하여 보여주며 각 산소 원자 환경의 분율을 통해 원소 간의 정량적인 연결도를 보여준다. 연결 산소는 규소와 같이 비정질 구조를 이루는 원소와 연결된 산소이며 비연결 산소는 네트워크를 형성하지 않는 소듐과 같은 원소에 의해 연결되지 않은 산소를 일컫는다(Elliott, 1990; Mysen and Richet, 2019).

비정질 Pb-Na metasilicate에서는 연결 산소(Si-O-Si), 비연결 산소(Na-O-Si, Pb-O-Si, [Na,Pb]-O-Si)와 더불어, 금속 연결 산소(metal-bridging oxygen)인 Pb-O-Pb 피크가 관찰되었다. ^{17}O NMR 스펙트럼에서 확인한 연결 산소와 비연결 산소의 비율은 조성과 무관하게 거의 일정한 것으로 보고되었다; 선행 연구 논문에서 보고되지 않았지만 비정질 시료 내의 전체 산소 중 비연결 산소의 분율(%) $\text{NBO}/(\text{BO}+\text{NBO})$ 은 조성에 따라 66.7 ($X_{\text{PbO}}=0$), 64.8 ($X_{\text{PbO}}=0.25$), 65.5 ($X_{\text{PbO}}=0.5$), 66.3 ($X_{\text{PbO}}=0.67$), 67.1 ($X_{\text{PbO}}=0.86$), 65.4 ($X_{\text{PbO}}=1$)이다. 이는 비연결 산소 환경 내에서 Na^+ 와 Pb^{2+} 의 치환이 비정질 네트워크의 중합도에 영향을 미치지 않는 것을 지지한다. 이러한 결과에 기반하여 ^{29}Si NMR을 수행한 본 연구에서는 일정한 중합도를 기준으로 규소 주변 원자 환경 변화를 분석하였다.

연구 방법

시료 준비

납을 포함한 비정질 Na-규산염 시료는 탄산염(Na_2CO_3)과 산화물(PbO , SiO_2)로부터 합성하였다. $[(\text{PbO})_x(\text{Na}_2\text{O})_{1-x}] \cdot \text{SiO}_2$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.67, 0.86, 1$) 조성에 해당하는 혼합물을 백금(Pt) 도가니에 넣고 아르곤(Ar) 환경의 고온 용광로에서 가열 후 증류수를 이용하여 급속 냉각하여 유리 시료를 얻었다. 가열은 700°C 에서 30분 간 탈탄산화 후 각 조성의 녹는점 이상의 온도인 $800\text{--}900^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 진행하였다. 합성에 사용된 SiO_2 는 ^{17}O 가 농축된 시료를 사용하였으며 스핀-격자 완화 시간을 줄이기 위해서 CoO 0.2 wt%를 첨가하였다. 백금 도가니에 납이 손실되지 않도록 같은 조성을 먼저 합성하여 포화시킨 후 본 합성을 진행하였다. Table 1은 비정질 Pb-Na 규산염의 이론적인 조성과 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-AES)를 통해 분석된 조성이다. 본 시료는 비정질 Pb-Na 규산염의 산소 주변 원자환경을 밝히기 위하여 ^{17}O NMR 분광분석을 진행한 최근 발표된 구조 연구와 동일하다(Kim *et al.*, 2020).

^{29}Si MAS NMR 분광분석 방법

^{29}Si MAS NMR 분광분석 실험은 Varian 400 MHz 고상 NMR (9.4 T)과 Doty 4 mm 이중공명 프로브

Table 1. Nominal compositions and ICP-AES analyses for Pb-bearing sodium metasilicate glasses $[(\text{PbO})_x(\text{Na}_2\text{O})_{1-x}] \cdot \text{SiO}_2$ with varying X_{PbO} [=PbO/(PbO+Na₂O)]

X_{PbO}	Nominal composition (mol%)			Nominal composition (wt%)		
	PbO	Na ₂ O	SiO ₂	PbO	Na ₂ O	SiO ₂
0	0.0	50.0	50.0	0.0	50.3	49.7
0.25	12.5	37.5	50.0	34.1	28.4	37.5
0.5	25.0	25.0	50.0	54.7	15.2	30.1
0.67	33.5	16.5	50.0	64.7	8.8	26.5
0.86	42.9	7.2	50.0	73.2	3.4	23.4
1	50.0	0.0	50.0	78.5	0.0	21.5

X_{PbO}	Nominal composition (mol%)		ICP analysis (mol%)	
	PbO	Na ₂ O	PbO	Na ₂ O
0	0.0	100.0	0.0±0.1	100.0±0.1
0.25	25.0	75.0	23.7±0.5	76.3±0.5
0.5	50.0	50.0	50.7±0.5	49.3±0.5
0.67	67.0	33.0	68.7±0.5	31.3±0.5
0.86	85.7	14.3	87.8±0.5	12.2±0.5
1	100.0	0.0	99.9±0.1	0.1±0.1

(double-resonance probe)가 이용되었으며 79.47 MHz의 라모어 진동수에서 규소 주변의 원자 환경을 관찰하였다. 실험은 약 30°의 단일 펄스(1.6 μs)를 사용하였으며 펄스반복 대기시간(recycle delay)은 60초로 진행하였다. 펄스반복 대기시간의 경우 스핀-격자 완화 시간 측정 실험을 진행한 기존 연구에 기반하여 설정하였으나(Kim and Lee, 2018) 납 원소의 영향으로 스핀-격자 완화시간이 변화할 수 있다. 시료의 회전 속도는 13.5-14 kHz하에 진행되었으며 스캔 반복은 PbO 함량에 따라 약 4,000-6,800회로 시행하였다. 화학적 차폐의 기준(reference) 물질은 TMS (tetramethylsilane; Si(CH₃)₄)를 사용하여 규소의 원자 환경을 0 ppm에 두었다.

결과 및 토의

²⁹Si MAS NMR 분광분석 실험 결과

Fig. 1은 납의 다양한 비율에 대한 비정질 [(PbO)_x(Na₂O)_{1-x}]₂·SiO₂의 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼이다. 비정질 시료의 조성은 PbO와 Na₂O의 비율에 따라 X_{PbO} [=PbO/(Na₂O+PbO)]로 표기하여 0 (Na₂SiO₃), 0.25, 0.5, 0.67, 0.86, 1 (PbSiO₃)에 대해 수행한 결과를 나타낸다. 납이 포함되지 않은 Na₂SiO₃ 비정질은 Qⁿ 환경이 분리되어 납이 포함된 시료에 비해 높은 해상도를 보여준다. Na₂SiO₃에서는 Q²가 우세하고 Q¹ 및 Q³ 환경이 대칭적으로 존재하였으며 화학적 차폐(chemical shift)는 각각 -66.6, -75.9, -85.2 ppm으로 기존 연구에서 보고된 위치와 동일하게 나타났다(Maekawa *et al.*,

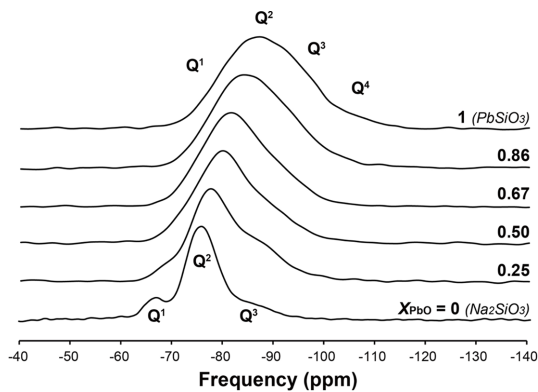


Fig. 1. ²⁹Si MAS NMR spectra for Pb-bearing sodium metasilicate glasses [(PbO)_x(Na₂O)_{1-x}]₂·SiO₂ with varying X_{PbO} [=PbO/(PbO+Na₂O)] from 0 (Na₂SiO₃) to 1 (PbSiO₃).

1991). 비정질 시료에 Na₂O 대신 PbO가 포함되면서 피크 최대값(peak maximum)의 위치가 각각 -75.9, -77.8, -80.3, -81.5, -84.6, -87.7 ppm으로 음의 방향으로 이동하였다. 피크 최대값의 이동은 규소 주변 Si-O-Si 결합각 및 Si-O 결합길이 변화 혹은 중합도의 증가에 기인하는 것으로 알려져 있다(Skibsted *et al.*, 1990; Lee and Stebbins, 1999). PbO 비율이 증가할 때 ²⁹Si MAS NMR 선폭이 전반적으로 증가하며, 각 Qⁿ 환경을 나타내는 피크의 폭도 증가한다. 비정질 Na₂SiO₃ 시료에 대한 스펙트럼에서는 Qⁿ 환경이 부분적으로 구별되었으나 납 함량이 높은 시료에서는 뚜렷하게 분리되지 않고 하나의 넓은 피크로 나타난다. ²⁹Si NMR 스펙트럼의 피크 폭 또한 위상학적 변화를 반영하며(Lee and Stebbins, 1999) Qⁿ 환경의 불균화(disproportionation)에 따라서도 증가할 수 있다(Stebbins, 1987, 2016). 종합하면 PbO 증가에 따라 중합도, Qⁿ 환경 불균화와 위상 무질서도가 변화할 수 있으며 모두 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼에서 관찰되는 피크 최대값의 이동과 폭 증가에 영향을 끼칠 수 있다. 따라서 각 스펙트럼에 대한 정량적인 분석을 통해 규소 주변 원자 구조 변화를 확인하였다.

²⁹Si MAS NMR 스펙트럼의 시뮬레이션

비정질 Pb-Na 규산염의 규소 주변 원자 환경의 변화를 정량적으로 분석하기 위해 Fig. 1 ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼의 각 Qⁿ 환경에 대하여 가우시안(Gaussian) 함수($f(x) = a \cdot \exp[-\frac{(x-b)^2}{2c^2}]$)의 피크 높이 a, 위치(화학적 차폐) b, 표준편차 c를 스펙트럼의 시뮬레이션 과정의 변수로 사용하였다. 이 때 피크 반치 폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)은 피크 폭 변수 c에 $2\sqrt{2\ln 2}$ 를 곱해서 구하였다. 피크의 세기(intensity)와 폭의 변화량은 각 Qⁿ 환경의 화학적 차폐의 이동유무에 따라 상이하게 해석될 수 있다. 따라서 조성에 따라 Qⁿ 피크의 위치가 이동하거나 고정되는 경우를 나누어 비교하였다(Kim and Lee, 2019).

Fig. 2는 기존 연구들을 기반으로 세 가지 서로 다른 가정을 적용하여 진행한 시뮬레이션 결과이다. 세 모델 모두 규소의 배위수는 4로 동일하며 높은 배위수의 규소 원자 환경이 존재하지 않았다. 첫 번째 시뮬레이션 모델(Fig. 2A)에서는 가우시안 함수로 나타난 Qⁿ 환경의 피크 위치를 모든 조성 범위에서 고정하고, 피크 세기를 변화시키며 스펙트럼을 시뮬레이션 하였다. 소듐 단종에 대한 Qⁿ 환경의 피크 위치는 상대적

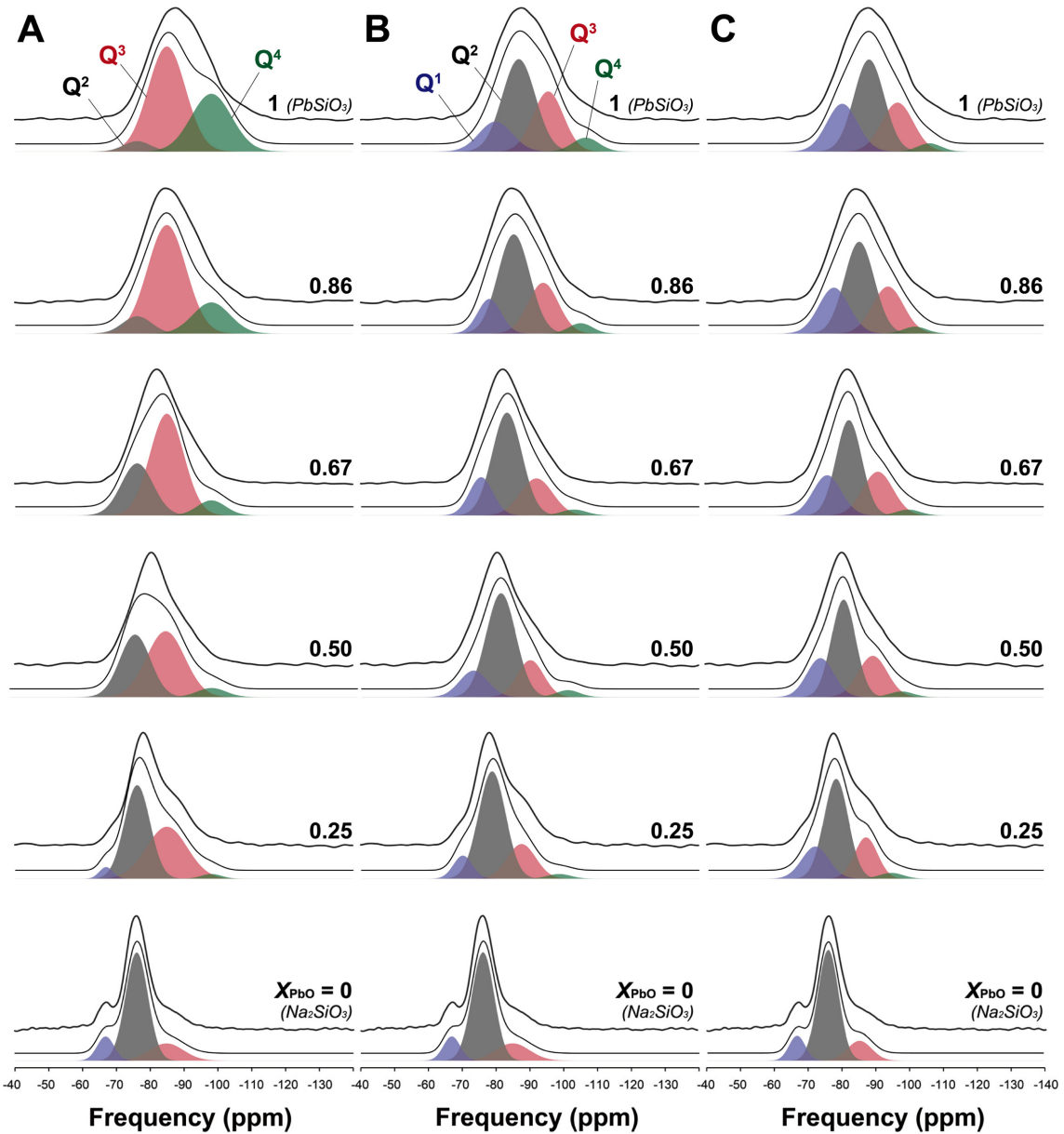


Fig. 2. Simulation results with (A) fixed peak position, (B) systematic variation in peak position (see main text) and (C) variation in peak position at fixed NBO/T of 2 (see main text) for ^{29}Si MAS NMR spectra for Pb-bearing sodium metasilicate glasses $[(\text{PbO})_x(\text{Na}_2\text{O})_{1-x}]\cdot\text{SiO}_2$ with varying X_{PbO} $[\text{PbO}/(\text{PbO}+\text{Na}_2\text{O})]$.

으로 잘 규정되어 있기 때문에 비정질 Na_2SiO_3 스펙트럼에 대해서는 기존 연구에서 보고된 화학적 차례로 시뮬레이션을 진행하였다(Maekawa *et al.*, 1991). 각 Q^n 환경의 피크 폭은 소듐 단종에 대해 알려진 값을 기준으로 조성 변화에 따라 점진적으로 증가하는 것

으로 가정하였다. 그 결과 중합도가 높은 Q^4 환경이 크게 증가해야 ^{29}Si MAS 스펙트럼을 재현할 수 있었다. 두 번째 모델(Fig. 2B)에서는 소듐 단종 Na_2SiO_3 에 대한 ^{29}Si NMR 시뮬레이션 및 피크 폭의 증가와 같은 가정은 유지하되, PbO 증가에 따른 Q^n 환경 피크의

이동을 고려하였다. 각 스펙트럼을 시뮬레이션한 Qⁿ 환경 화학적 차폐의 위치는 기존 연구에서 수행한 납 단중 비정질의 ²⁹Si NMR 시뮬레이션 피크 위치를 기반으로 순차적인 이동을 가정하였다(Fayon *et al.*, 1998). 각 시뮬레이션 과정에서 NBO/T (SiO₄ 사면체 중 NBO의 분율) 계산으로 중합도를 확인하여 시뮬레이션의 결과가 비정질 변화를 적절하게 설명하는 지를 확인하였다. ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼에서 Qⁿ 환경은 직접적으로 SiO₄ 사면체에 결합한 산소 중 연결 산소와 비연결 산소의 양적 정보를 제공하므로 NBO/T는 다음과 같이 계산된다(Kim and Lee, 2013):

$$NBO/T = 3[Q^1] + 2[Q^2] + [Q^3] \quad (1)$$

Eq. 1에서 [Qⁿ]은 전체 규소 환경 피크 세기를 1로 정규화 하였을 때 Qⁿ 환경이 차지하는 비율이다. 납 원소가 소듐처럼 네트워크 교란 이온으로 작용하여 비연결 산소를 형성한다면 Pb-Na metasilicate에서 NBO/T는 2에 가까운 값을 보여야 한다. 첫 번째 모델(A)과 두 번째(B) ²⁹Si MAS NMR 스펙트럼 시뮬레이션 모델에서 NBO/T는 2 이하의 중합도가 높은 값으로 계산되었다. 조성 X_{PbO}=0.25, 0.5, 0.67, 0.86, 1 순서로 (A)에서는 1.55, 1.37, 1.22, 0.89, 0.68이며 (B)에서 1.83, 1.89, 1.89, 1.79, 1.75으로 나타났다. 화학적 차폐의 이동을 가정한 두 번째 모델(B)은 2에 가까운 값을 보여줄 수 있기 때문에 상대적으로 적합하다고 볼 수 있다. 따라서 마지막 모델(C)은 두 번째 모델을 기초하여 피크 위치와 폭을 조절하면서 용융체의 중합도가 일정하도록 하였다. 조성 X_{PbO}=0.25, 0.5, 0.67, 0.86, 1 순서로 NBO/T는 1.92, 1.91, 1.91, 1.93, 1.93이다. 앞서 같은 조성에 대해 수행된 ¹⁷O NMR 분광분석 연구에서는 전체 산소 환경 중 비연결 산소의 분율이 66.7% 근처로 일정하여 중합도가 크게 변화하지 않는 것으로 나타났다. 위의 사항을 고려하여, 본 연구에서는 Pb-Na metasilicate 비정질의 ²⁹Si NMR 스펙트럼에 대한 시뮬레이션으로 중합도가 일정하면서 납에 의한 Qⁿ 환경의 화학적 차폐의 이동을 가정한 세 번째 모델이 비정질의 구조를 가장 적절하게 반영한 것으로 판단하였다. 이러한 가우시안 함수를 통한 스펙트럼 시뮬레이션은 분리하여 확인하기 어려운 ²⁹Si MAS NMR의 규소 원자 환경을 정량적으로 해석하는 데에 도움을 준다.

한편 ²⁹Si NMR을 통해 납이 포함된 비정질 규산염(PbO-SiO₂ 혹은 PbO-Na₂O-SiO₂)의 구조를 확인한 여러 기존의 연구들은 Qⁿ 환경 피크 위치가 거의 이

동하지 않는다는 가정을 바탕으로 원자 결합 환경 시뮬레이션을 진행하였다(Shrikhande *et al.*, 2001, 2007; Feller *et al.*, 2010). 다만 상기한 참고 문헌들은 좁은 간격의 변화를 가진 조성들로 수행되었기 때문에 피크 위치 이동유무에 따른 결과 변화가 오차범위 내에 위치할 수 있다. 반면 Qⁿ 환경을 나타내는 피크의 위치가 조성에 따라 이동하는 것을 고려한 연구들도 보고되었다(Bessada *et al.*, 1994; Fayon *et al.*, 1998). 납을 포함한 비정질 산화물의 ²⁹Si NMR 스펙트럼에서 각각의 Qⁿ 원자 환경이 본질적으로 폭이 넓고, 분리되어 나타나지 않기 때문에 다양한 시뮬레이션 기준이 고려되어야 한다.

납의 함량에 따른 비정질 Pb-Na 규산염의 원자 구조 변화

Fig. 3은 앞서 비정질 Pb-Na 규산염의 규소 원자 환경을 가우시안 함수로 시뮬레이션한 Fig. 2C에서 나타난 Qⁿ 환경이 차지하는 비율(Fig. 3A)과 화학적 차폐의 위치(Fig. 3B) 변화를 보여준다. 먼저 Fig. 3A는 납의 함량에 따라 ²⁹Si NMR 스펙트럼을 시뮬레이션 수행한 각 Qⁿ 환경 비율 변화를 보여준다. 납의 첨가에 따라 Q² 환경이 감소하면서 Q⁴ 환경이 나타나고 전반적으로 불균화가 강해지고 있다. 아래 Eq. 2에서 SiO₄ 사면체의 4개의 산소 중 n개의 BO를 가지는 두 개의 Qⁿ가 Qⁿ⁺¹과 Qⁿ⁻¹로 분리되는 과정이 무작위(random) 상태보다 강하게 일어나는 경우 불균화가 증가한다.

$$2Q^n \rightarrow Q^{n+1} + Q^{n-1} \quad (2)$$

이러한 Qⁿ 환경의 불균화의 정도는 불균화 상수(disproportionation factor, K_n)로 나타낼 수 있다:

$$K_n = [Q^{n+1}][Q^{n-1}]/[Q^n]^2 \quad (3)$$

상기한 Fig. 2C의 시뮬레이션 결과에 기반하여 Pb의 함량에 따른 불균화 상수 K₂의 변화를 조사하였다(Fig. 4A). Pb의 함량이 증가함에 따라 Q²의 분율이 감소하고 상대적으로 Q¹과 Q³ 분율은 점진적으로 증가하여 K₂가 증가하는 경향이 나타났다. 불균화 상수 K₂의 증가는 Qⁿ 환경의 다양성을 지시하며, 따라서 비정질 네트워크 내의 배열 엔트로피(configurational entropy)가 증가함을 의미한다. 이는 네트워크 교란 이온의 양이온 세기(cation field strength, CFS)가 높은 원소에 의해 크게 나타나는 것으로 알려져 있다(Park

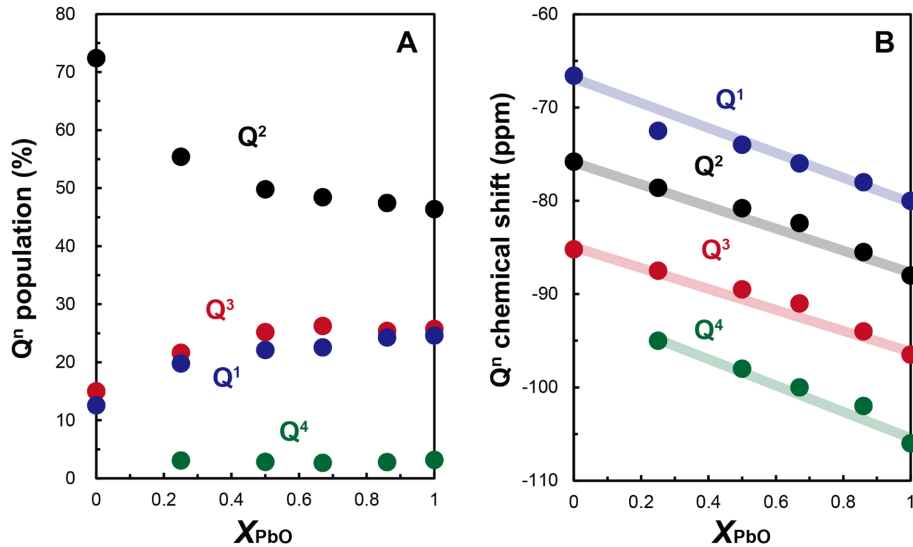


Fig. 3. Effect of composition (X_{PbO}) on the population (A) and the chemical shift (B) of each Q^n environment in Pb-bearing sodium metasilicate glasses $[(PbO)_x(Na_2O)_{1-x}]SiO_2$. Here, both the population and peak position are from the simulation results presented in Fig. 3C.

and Lee, 2012; Stebbins, 2016). 양이온 세기는 이온 전하를 이온 반경의 제곱으로 나눈 수치로, Pb^{2+} 의 이온 반경이 평균 0.98, Na^+ 는 1.02로 비슷하나 전하의 차이 때문에 상대적으로 Pb^{2+} 가 Na^+ 보다 양이온 세기가 크다. 이 때문에 같은 Q^n 환경에서도 폭이 넓게 나타나며 규소 주변 원자 환경이 다양하게 나타나는 것으로 보인다.

Fig. 3B는 조성에 따른 화학적 차폐 위치를 보여준다. 화학적 차폐의 이동과 폭의 증가는 규소 주변 원자 환경의 결합길기와 결합각 변화에 기인할 수 있다. 납의 비율이 높은 조성에 대해서도 일어나는 지속적인 화학적 차폐의 감소는 납에 의해 유발되는 원자 환경의 위상 무질서도(topological disorder)의 증가를 의미한다. Q^n 환경 피크의 폭 증가는 가능한 규소 주변의 위상학적 배열이 다양함을 보여준다. 이는 또한 네트워크 교란 이온의 평균 양이온 세기의 증가에 기인할 수 있다. 평균 양이온 세기(<CFS>)는 실험 수행한 비정질에 존재하는 소듐과 납의 조성과 양이온 세기에 따라 아래와 같이 계산된다.

$$\langle CFS \rangle = X_{Pb} CFS_{Pb} + X_{Na} CFS_{Na} \quad (4)$$

X_{Pb} 와 X_{Na} 는 실험 조성의 납 이온 및 소듐 이온의 비율을 의미한다. 예를 들면 $X_{PbO}=0.5$ 의 조성에서 X_{Pb} 는 0.67, X_{Na} 는 0.33의 값이 사용된다. CFS_{Pb} 및

CFS_{Na} 는 Pb^{2+} 와 Na^+ 의 양이온 세기를 뜻한다.

Fig. 4B는 평균 양이온 세기에 따라 증가하는 불균화 상수 K_2 와 평균 피크 반치폭 <FWHM>을 나타낸다. <FWHM>은 중합도가 높지만 차지하는 비율이 5% 내외로 측정오차가 큰 Q^4 환경을 제외하고 Q^1 , Q^2 , Q^3 환경 FWHM의 평균을 의미한다. 평균 양이온 세기가 증가할 때 불균화 상수와 <FWHM>이 모두 증가하였다. 평균 양이온 세기는 납이 포함된 비정질 Na-규산염에서 배열 무질서도 및 위상 무질서도의 변화를 예측하기에 좋은 변수로 작용할 수 있다.

^{29}Si MAS NMR을 수행하여 얻은 비정질 Pb-Na 규산염의 무질서도 변화는 ^{17}O NMR을 통해 기존 연구에서 보인 무질서도의 증가와 일치한다(Kim *et al.*, 2020). 본 연구에서는 평균 양이온 세기에 따른 불균화 상수의 변화를 정량화하였다. 납이 소듐을 치환함에 따라서 비정질 산화물의 무질서도가 증가하며, 이러한 무질서도의 증가는 비정질 네트워크의 유연성을 증가시킨다. 더 유연하게 이완된 비정질 네트워크는 더 큰 이온 반경을 가진 양이온을 수용할 수 있다. 이로부터 납의 증가에 따른 무질서도의 변화가 전체 비정질 네트워크에 큰 이온 반경을 가진 양이온의 용해도를 증가시킬 수 있다. 궁극적으로 비정질 네트워크에서 납이 증가함에 따라 이온 반경이 큰 미량 원소의 분배 계수가 감소함을 의미한다. 더 정확한

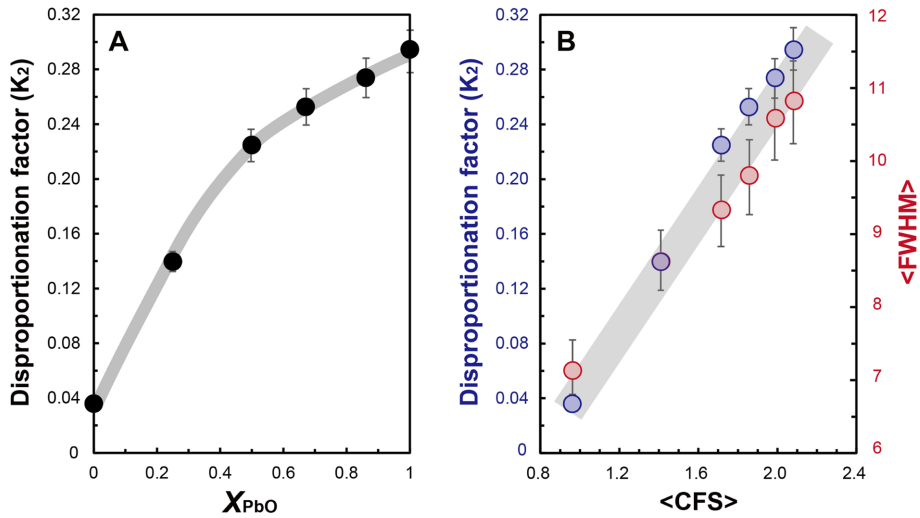


Fig. 4. (A) Disproportionation factor (K_2) of Q^n species for Pb-bearing metasilicate glasses $[(PbO)_x(Na_2O)_{1-x}] \cdot SiO_2$ with varying X_{PbO} . (B) The effect of average cation field strength <CFS> (see main text) on K_2 and average full width at half maximum (<FWHM>).

결과를 위해서는 여러 실험적, 계산적 연구의 수행이 요구된다. 규소 주변 원자 환경의 변화를 토대로 납의 첨가에 따라 배열 무질서도 및 위상 무질서도가 증가하며 이는 납에 의해 변화하는 규산염 용융체의 물성 변화를 설명할 것으로 기대된다. 더 나아가 자연계 마그마 내에서 납의 광물과 용융체 간의 분배 특성을 이해할 실마리를 제공할 기초 연구로 활용될 것이다. 일반적으로 다성분계에 대한 ^{29}Si NMR 분광분석에서 Q^n 환경 분석은 피크의 중첩으로 거의 불가능하나, 본 연구에서는 체계적 분석을 이용하여 현재까지 알려지지 않은 평균 양이온 세기와 불균화 상수와와의 상관성을 최초로 정량적으로 분석하여 제시하였다.

결론

본 연구에서는 납이 포함된 비정질 Na-규산염에 대한 자세한 원자 구조를 밝히고 납과 소듐의 조성에 따라 변화하는 규소 주변의 원자 환경을 보이기 위하여 ^{29}Si MAS NMR을 수행하였다. ^{29}Si MAS NMR 분광분석 결과 비정질 Na_2SiO_3 의 경우 Q^2 가 지배적인 비율을 차지하였으나 비정질 조성에 소듐 대신 납이 포함되면서 Q^2 가 감소하고 Q^1 및 Q^3 가 증가하여 불균화 상수가 증가하였다. 시뮬레이션 모델은 Pb-Na metasilicate 비정질의 중합도가 납과 소듐 함량에 관계없이 일정하면서 납에 의한 Q^n 환경의 화학적 차

이의 이동을 가정한 결과가 가장 적합한 것으로 제시하였다. 그 결과 납의 함량이 증가하면서 불균화 상수 K_2 가 증가하였다. 이러한 Q^n 환경의 불균화는 배열 무질서도 증가를 지시한다. 그리고 조성에 따라 화학적 차폐가 음의 방향으로 이동함과 동시에 각 Q^n 환경의 피크 폭이 증가하였다. 이는 비정질 규산염의 Si-O 결합 길이 및 Si-O-Si 결합각 분포에 따른 위상 무질서도가 증가함을 의미한다. 또한 본 연구에서는 비정질 규산염 조성의 평균 양이온 세기에 따른 불균화 상수 및 피크 반치폭 증가를 정량화 하였다. 이러한 무질서도의 증가와 비정질의 구조 변화는 납을 포함한 미량 원소의 분배 계수를 감소시킬 것으로 예상된다. 평균 양이온 세기의 증가는 상대적으로 더 유연한 네트워크를 의미하며 납을 비롯한 이온 반경이 큰 양이온을 가질 수 있는 능력이 증가함을 추론할 수 있다. 본 연구는 자연계 마그마 내에서 광물과 용융체 간의 미량 원소 분배 특성을 이해할 실마리를 제공할 기초 연구로 활용될 것이다.

사사

본 연구는 이성근 교수에게 지원된 한국연구재단과 제(NRF-2020R1A3B2079815)로 수행되었습니다. 사독해주신 익명의 심사위원 두 분과 유봉철 편집장님께 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Angeli, F., Jollivet, P., Charpentier, T., Fournier, M. and Gin, S., 2016, Structure and chemical durability of lead crystal glass. *Environmental Science & Technology*, 50, 11549-11558.
- Ben Kacem, I., Gautron, L., Coillot, D. and Neuville, D.R., 2017, Structure and properties of lead silicate glasses and melts. *Chemical Geology*, 461, 104-114.
- Bessada, C., Massiot, D., Coutures, J., Douy, A., Coutures, J.P. and Taulelle, F., 1994, ^{29}Si MAS-NMR in lead silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, 76-85.
- Connelly, J.N. and Bizzarro, M., 2016, Lead isotope evidence for a young formation age of the Earth-Moon system. *Earth and Planetary Science Letters*, 452, 36-43.
- El-Damrawi, G., Abd-El-Nour, K. and Ramadan, R.M., 2019, Structural and dielectric studies on $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ glasses. *Silicon*, 11, 495-500.
- Elliott, S.R., 1990, *Physics of amorphous materials*, Second edition ed. Longman Scientific & Technical, Newyork.
- Fayon, F., Bessada, C., Massiot, D., Faman, I. and Coutures, J.P., 1998, ^{29}Si and ^{207}Pb NMR study of local order in lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 232-234, 403-408.
- Fayon, F., Faman, I., Bessada, C., Coutures, J., Massiot, D. and Coutures, J.P., 1997, Empirical correlations between ^{207}Pb NMR chemical shifts and structure in solids. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 6837-6843.
- Feller, S., Lodden, G., Riley, A., Edwards, T., Croskrey, J., Schue, A., Liss, D., Stentz, D., Blair, S., Kelley, M., Smith, G., Singleton, S., Affatigato, M., Holland, D., Smith, M.E., Kamitsos, E.J., Varsamis, C.P.E. and Ioannou, E., 2010, A multi-spectroscopic structural study of lead silicate glasses over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 304-313.
- Kellogg, J.B., Jacobsen, S.B. and O'Connell, R.J., 2007, Modeling lead isotopic heterogeneity in mid-ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 262, 328-342.
- Kim, H.-I. and Lee, S.K., 2018, Effect of spinning speed on ^{29}Si and ^{27}Al solid-state MAS NMR spectra for iron-bearing silicate glasses. *Korean Journal of Mineralogy and Petrology*, 31, 295-306.
- Kim, H.-I. and Lee, S.K., 2019, The degree of polymerization and structural disorder in $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ glasses and melts: Insights from high-resolution ^{29}Si and ^{17}O solid-state NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 250, 268-291.
- Kim, H.-I., Lee, S., Kim, E.J. and Lee, S.K., 2020, Structure and disorder in Pb-Na metasilicate ($\text{PbO}:\text{Na}_2\text{O}:2\text{SiO}_2$) glasses: A view from high-resolution ^{17}O solid-state NMR. *Journal of the American Ceramic Society*
- Kim, H.N. and Lee, S.K., 2013, Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state Al-27 NMR study. *American Mineralogist*, 98, 1198-1210.
- Kirkpatrick, R.J., Dunn, T., Schramm, S., Smith, K.A., Oestrike, R., Turner, G., 1986, Magic-angle sample-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicate glasses: A review, *Structure and Bonding in Noncrystalline Solids*. Springer, Boston, pp. 303-327.
- Kiseeva, E.S. and Wood, B.J., 2013, A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. *Earth and Planetary Science Letters*, 383, 68-81.
- Klein, M., Stosch, H.G., Seck, H.A. and Shimizu, N., 2000, Experimental partitioning of high field strength and rare earth elements between clinopyroxene and garnet in andesitic to tonalitic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 99-115.
- Kohn, S.C. and Schofield, P.F., 1994, The importance of melt composition in controlling trace-element behavior: An experimental study of Mn and Zn partitioning between forsterite and silicate melts. *Chemical Geology*, 117, 73-87.
- Kushiro, I. and Mysen, B.O., 2002, A possible effect of melt structure on the Mg-Fe $^{2+}$ partitioning between olivine and melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2267-2272.
- Lee, S.K., 2005, Microscopic origins of macroscopic properties of silicate melts and glasses at ambient and high pressure: Implications for melt generation and dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 3695-3710.
- Lee, S.K., Cody, G.D., Fei, Y.W. and Mysen, B.O., 2008, Oxygen-17 nuclear magnetic resonance study of the structure of mixed cation calcium-sodium silicate glasses at high pressure: Implications for molecular link to element partitioning between silicate liquids and crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 11756-11761.
- Lee, S.K. and Kim, E.J., 2015, Probing metal-bridging oxygen and configurational disorder in amorphous lead silicates: Insights from O-17 solid-state nuclear magnetic resonance. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 748-756.
- Lee, S.K., Mosenfelder, J.L., Park, S.Y., Lee, A.C. and Asimow, P.D., 2020a, Configurational entropy of basaltic melts in Earth's mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 21938-21944.
- Lee, S.K., Mun, K.Y., Kim, Y.H., Lhee, J., Okuchi, T. and Lin, J.F., 2020b, Degree of permanent densification in oxide glasses upon extreme compression up to 24 GPa at room temperature. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11, 2917-2924.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F., 1999, The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84, 937-945.
- MacKenzie, K.J.D. and Smith, M.E., 2002, *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*, Pergamon Materials Series. Pergamon, Oxford, pp. 201-268.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K. and Yokokawa, T., 1991, The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR. *Journal of Non-Crystalline*

- Solids, 127, 53-64.
- Mallmann, G and O'Neill, H.S.C., 2009, The crystal/melt partitioning of V during mantle melting as a function of oxygen fugacity compared with some other elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology*, 50, 1765-1794.
- Maltese, A. and Mezger, K., 2020, The Pb isotope evolution of Bulk Silicate Earth: Constraints from its accretion and early differentiation history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 271, 179-193.
- Murthy, V.R., Van Westrenen, W. and Fei, Y., 2003, Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores. *Nature*, 423, 163-165.
- Mysen, B.O., 2004, Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure. *Chemical Geology*, 213, 1-16.
- Mysen, B.O. and Richet, P., 2019, *Silicate glasses and melts*, Second edition ed. Elsevier, Amsterdam.
- Noll, P.D., Newsom, H.E., Leeman, W.P. and Ryan, J.G., 1996, The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 587-611.
- Park, S.Y. and Lee, S.K., 2012, Structure and disorder in basaltic glasses and melts: Insights from high-resolution solid-state NMR study of glasses in diopside-Ca-tschermakite join and diopside-anorthite eutectic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80, 125-142.
- Park, S.Y., Park, C., Kim, H.N., Lee, S. and Lee, S.K., 2020, Structure of type A CAI-like melts: A view from multinuclear NMR study of melilite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) glasses. *Chemical Geology*, 558, 119894.
- Qin, Z.W., 1992, Disequilibrium partial melting model and its implications for trace-element fractionations during mantle melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 112, 75-90.
- Sampaio, D.V., Picinin, A., Moulton, B.J.A., Rino, J.P., Pizani, P.S. and Zanutto, E.D., 2018, Raman scattering and molecular dynamics investigation of lead metasilicate glass and supercooled liquid structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499, 300-308.
- Shrikhande, V.K., Sudarsan, V., Kothiyal, G.P. and Kulshreshtha, S.K., 2001, ^{29}Si MAS NMR and microhardness studies of some lead silicate glasses with and without modifiers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 283, 18-26.
- Shrikhande, V.K., Sudarsan, V., Kothiyal, G.P. and Kulshreshtha, S.K., 2007, Photoluminescence and structural studies on Na_2O - PbO - SiO_2 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 1341-1345.
- Skibsted, J., Hjorth, J. and Jakobsen, H.J., 1990, Correlation between ^{29}Si NMR chemical shifts and mean Si-O bond lengths for calcium silicates. *Chemical Physics Letters*, 172, 279-283.
- Stebbins, J.F., 1987, Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR. *Nature*, 330, 465-467.
- Stebbins, J.F., 2016, Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology. *American Mineralogist*, 101, 753-768.
- Stebbins, J.F., 2017, "Free" oxide ions in silicate melts: Thermodynamic considerations and probable effects of temperature. *Chemical Geology*, 461, 2-12.
- Takaishi, T., Takahashi, M., Jin, J., Uchino, T., Yoko, T. and Takahashi, M., 2005, Structural study on PbO - SiO_2 glasses by X-ray and neutron diffraction and ^{29}Si MAS NMR measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 1591-1596.
- Wood, B.J. and Blundy, J., 2014, Trace element partitioning: The influences of ionic radius, cation charge, pressure, and temperature. *Amsterdam*, 421-448.
- Youngman, R., 2018, NMR spectroscopy in glass science: A review of the elements. *Materials*, 11, 476.

Received August 4, 2021

Review started August 10, 2021

Accepted September 16, 2021

[저자 정보]

- 이서영 : 서울대학교 지구환경과학부/대학원생
- 이성근 : 서울대학교 지구환경과학부/교수