

## 2차원 고상 핵자기 공명기를 이용한 비정질 규산염의 고압구조 및 무질서도에 대하여

### On the Structure and the Extent of Disorder in Non-crystalline Silicates at High Pressure: 2 Dimensional Solid-state NMR Study

이 성 근 (Sung Keun Lee)\*

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

요약: 2차원 고상 핵자기 공명기(2-dimensional solid-state NMR, 이하 2차원 고상NMR)와 관련된 기술과 이론의 발전과 더불어 획기적으로 증가한 스펙트럼의 분해능으로 기존의 일차원 NMR 로는 얻을 수 없었던, 비정질 규산염(유리질, 용융체, silicate glasses and melts)의 다양한 원자-분자 단위의 구조를 규명할 수 있다. 본 논문에서는 이러한 2차원 고상 NMR 방법론의 하나인 3QMAS NMR을 이용하여 이전까지 알려지지 않았던 고압환경에서의 비정질 지구물질의 원자/분자 구조에 대한 최근의 연구결과를 간략히 소개한다.

주요어 : 비정질 규산염, 3QMAS NMR

**ABSTRACT** : The recent development and advances in 2 dimensional solid-state NMR, particularly, triple quantum (3Q) MAS NMR yield much improved resolution compared with conventional 1 dimensional MAS NMR, allowing us to study the distributions of cations and anions in the non-crystalline silicate glasses and melts. Here, we present the recent progress made by 3QMAS NMR spectra of silicate glasses quenched from melts at pressures up to 10 GPa in a multi-anvil apparatus, revealing previously unknown details of structures of covalent oxide glasses and melts at high pressure.

**Key words** : silicate glasses and melts, 3QMAS NMR

---

\*교신저자: sungkleee@snu.ac.kr

## 개요

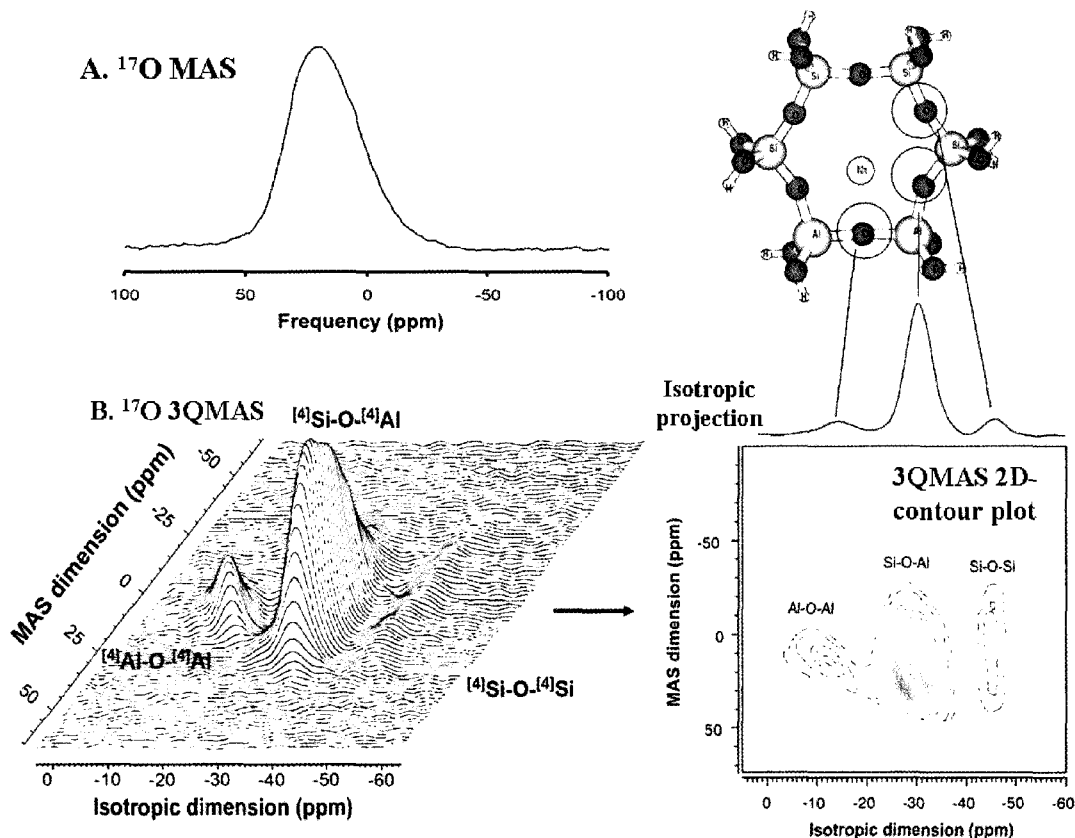
비정질 규산염(예, silicate melts and glasses)은 지표환경이나 지각/맨틀의 다양한 지질환경에 분포하며, 특히 화성작용에 중요한 요소임과 동시에 지구생성 초기의 물리-화학적 분화과정을 포함한 지구화학적 원소의 지구 내의 분포와 관련된 진화과정에 중요한 역할을 담당하였다(Kushiro, 1975; Mysen, 1988; Brown *et al.*, 1995). 이러한 지구생성 초기에서부터 현재까지의 비정질 규산염과 관련된 지질과정들은 구성 지구물질의 점성도, 확산계수 등과 같은 이동성질이나 내부에너지를 비롯한 엔탈피, 엔트로피 등의 열역학적 성질들에 큰 영향을 받으므로, 거시적 성질을 규명하는 것이 지구의 진화를 비롯한 지질과정의 이해 고양에 필수적이다. 또한 비정질 규산염의 거시적인 성질들은 이들의 미시적인 구조와 밀접한 관련을 가진다. 따라서 비정질 규산염의 자세한 원자/분자 단위의 구조를 규명함으로써 마그마의 용융이나 이동과 관련된 지질과정의 미시적인 원인에 대한 단서를 제공하고 이러한 지질과정을 체계적/정량적으로 이해할 수 있다(Navrotsky *et al.*, 1982; Richet, 1984; Lee and Stebbins, 1999). 비정질 규산염은 또한 중요한 유리/광학재료로 이용되고 있고 이들의 원자구조를 이해함으로써 거시적인 성질의 변화를 보다 정량적으로 예측 가능하게 한다.

결정질 규산염의 구조가 주로 X-선 회절 등의 방법으로 구해지는 것에 반하여, long-range 격자구조가 부재한 비정질 규산염의 경우, 다양한 분광분석 방법(예, IR, Raman, x-ray 흡수분광분석)을 이용하여 주로 short-range 구조에 대한 정보를 얻어왔다(Mysen, 1988; Brown *et al.*, 1995; McMillan and Wolf, 1995). 공유결합을 바탕으로 한 비정질 산화물의 일반적인 short-range 구조는 편의상 결정질과 동일하게  $^{29}\text{Si}$  [배위수가 4인  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  사면체]이나  $^{27}\text{Al}$ 과 같은 network former 들로 기술하며 이들과 공유결합을 이루는 산소 원자가 Bridging oxygen (BO, 예,  $^{29}\text{Si-O-}^{29}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si-O-}^{27}\text{Al}$ )을 형성한다.  $\text{Na}^+$  이나  $\text{Ca}^{2+}$  등과 같은 network modifier 들은 비정질 산화물 내에서, BO 주변의 공유결합을 끊고 Non-bridging oxygen (NBO, 예,  $\text{Na-O-}^{29}\text{Si}$ )을 형성한다. 앞서 열거한 기존의 분광 분석법들은

주로 network former와 modifier 양이온들의 배위수 등을 규명하여 왔으나, 이와 더불어 비정질의 지구물질의 구조를 설명하는데 필수적이며 실제 거시적 성질을 결정하는 network connectivity (양이온들의 연결 정도이며, 이들을 연결하는 음이온인 BO나 NBO 주변의 양이온/음이온 분포 연구를 통하여 직접적으로 구할 수 있음, 아래 결과 및 토의 참조)나 결합각, 또는 결합길이의 변화에 기인한 무질서도 등의 정보는 그 중요성에도 불구하고 잘 알려지지 않았다. 이는 비정질 규산염이 가지는 근본적인, 다양한 형태의 무질서도 때문으로 기존의 방법에서 제공되는 스펙트럼의 분해능으로는 자세하고 필수적인 미시적인 정보를 구할 수가 없었다.

전술한 실험적 분광분석 방법들 외에도, 정량적이며 특성원자 중심의(element specific) 정보를 얻을 수 있는 고상핵자기 공명 분광분석(solid-state NMR)이 비정질 규산염의 구조규명에 중요한 역할을 담당하여 왔다. 기존의 1차원 NMR과 더불어 다양한 2차원 고상 NMR 분야에서 자기공명 이론의 여러 새로운 방법론이나 기저 자체의 혁신적인 발전을 이용한 실험 방법들이 개발되어 왔다. 그 중 3QMAS (triple quantum magic angle spinning) NMR은 다양한 결정질/비정질 지구물질의 O-17, Al-27, Na-23, B-11 등과 같은 핵종(핵스핀양자수가 1/2보다 큰 이들과 같은 핵종을 quadrupolar nuclides 라고 함) 주변의 원자/나노 구조에 대한 정보를 제공할 수 있다(Frydman and Harwood, 1995; Baltisberger *et al.*, 1996; Dirken *et al.*, 1997; Amoureux *et al.*, 1998; Wang and Stebbins, 1998; Xu *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2003a; Lee, 2004b). 최근에는 3QMAS NMR 를 멀티 엔빌 고압장치를 이용한 10 GPa까지의 고압환경에서 용융된 후 급속냉각을 이용하여 얻어진 비정질 규산염을 분석하는데 적용하여 기존에 알려지지 않았던 음이온(O-17) 혹은 Al 원자 주변의 압력에 의한 구조 변화를 규명하였다(Lee *et al.*, 2003a; Lee, 2004b; Lee *et al.*, 2004). 이러한 결과들을 통하여, 점성도나 확산계수의 압력에 따른 비선형적 변화의 원인을 밝혀냄과 동시에 원자구조로부터 체계적이고 정량적으로 거시적 성질을 계산하였다(Lee *et al.*, 2004).

본 논문에서는 2 차원 3QMAS NMR을 이용



**Fig. 1.** Comparison of  $^{17}\text{O}$  MAS (A) and 3Q (triple quantum) MAS NMR spectra (B) for nepheline composition ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) glasses (Lee and Stebbins, 2000a; Lee and Stebbins, 2000b). External magnetic field is 9.4 Tesla. Model aluminosilicate cluster (6-membered ring) that contains  $^{14}\text{Si-O-}^{14}\text{Si}$ ,  $^{14}\text{Si-O-}^{14}\text{Al}$ , and  $^{14}\text{Al-O-}^{14}\text{Al}$  were optimized using quantum-chemical calculations and presented here (up, right).

한 이러한 최근의 연구 결과 중 압력에 따른 산소원자 주변의 원자/나노 구조의 변화에 중요결과를 간략하게 정리하였으며, 보다 자세한 결과 및 실험/계산 방법들은 다음의 논문들에 기재되어 있다(Lee *et al.*, 2003a; Lee, 2004b; Lee, 2004a; Lee *et al.*, 2004). 본 논문의 구성은, 우선, 3QMAS NMR의 이해를 위하여 이러한 2차원 NMR과 기존의 1차원 MAS NMR의 간략한 비교결과를 소개하였고, 다음으로, 주로 염기성 마그마의 모델 계인 이원계(sodium silicates)와 삼원계(sodium aluminosilicates) 비정질 규산염의 구조를 규명한 2차원 NMR 결과를 제시하였으며, 이를 분석하여 고압에서의 network former의 무질서도를 추정/계산한 연구 결과를 소개하였다.

### 고분해능 2차원 NMR (3QMAS)과 1차원 MAS NMR의 비교

전술한 바와 같이 2차원 3QMAS NMR의 quadrupolar nuclei 주변의 원자/나노 구조 스펙트럼의 분해능은 1차원 MAS NMR에 비하여 현격히 증가되었다. 이는 이러한 quadrupolar nuclei의 2<sup>nd</sup> order quadrupolar anisotropy를 제거함으로써 얻어지는데, 그림 1은 비정질  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 의 산소원자 주변의 환경을  $^{17}\text{O}$  MAS (그림 1 A)와 2차원 3Q MAS NMR 스펙트럼(그림 1 B)의 분해능의 비교결과를 보여준다(Lee and Stebbins, 2000b). 1차원 MAS NMR 스펙트럼에서 보듯이 chemical shift가 넓은 분포를 가지며, 따라서 원자구조에 대한 특정한 정보를 제공하지 않는

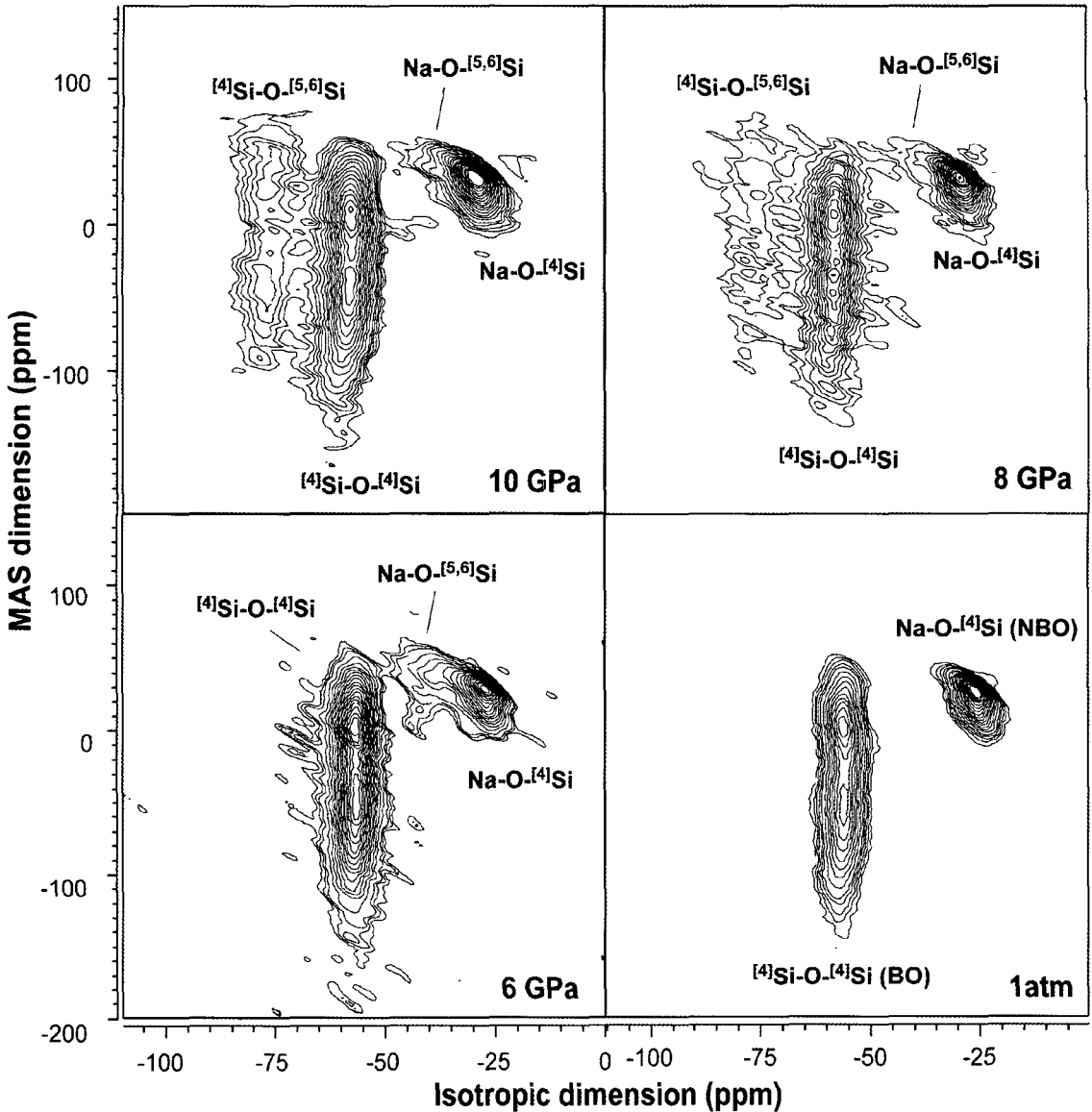
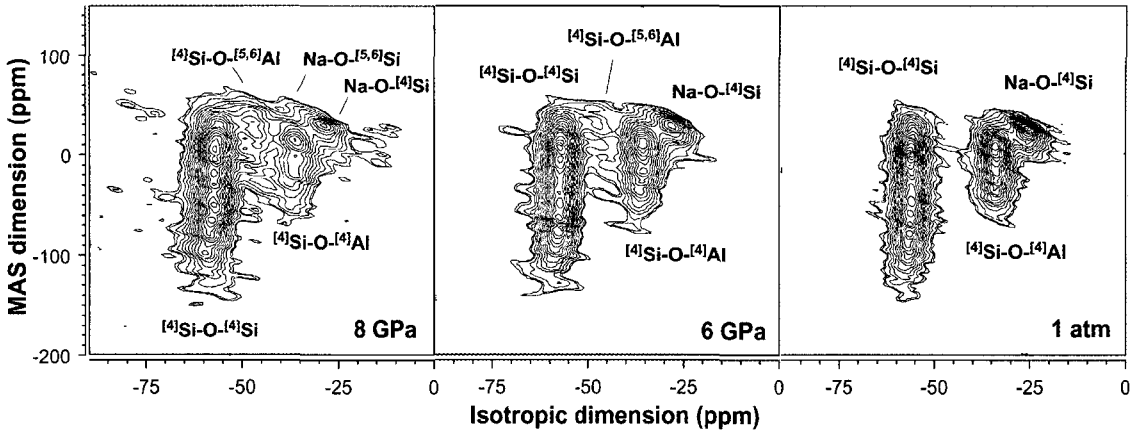


Fig. 2.  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR spectra for Al-free sodium trisilicate glasses ( $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ ). Contour lines are drawn at 5% intervals from 8% to 88% of relative intensity. The 4% and 6% levels were added to better show the small intensity features. This figure was modified from Figure 4 of (Lee, 2004b).

다(그림 1A). 이 때 chemical shift (x-축) 는 조사 핵종이(예, O-17) 감지하는 외부자장이 주위의 전자에 의하여 shielding 되는 정도를 나타내며, 단위는 여타의 분광분석과 같이 진동수 (frequency)이나 NMR에서는 전통적으로 이 진동수를 각 외부자장에 따른 조사 핵종의 세차 진동수인 Lamor 진동수(주로 MHz의 단위)로

나누어 ppm [chemical shift (Hz)/Lamor frequency (MHz)]으로 표기한다. 그러나 2차원 3QMAS NMR인 경우, 월등한 분해능의 증가로  $^{[4]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Si}$ ,  $^{[4]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Al}$ , and  $^{[4]}\text{Al-O-}^{[4]}\text{Al}$ 과 같은 서로 다른 산소 주변 원자배열에 대한 정보 (세 개의 NMR peak들)를 제공한다. 대부분의 2차원 NMR인 경우 주로 각 peak의 상대적 크기



**Fig. 3.**  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR spectra for sodium aluminosilicate glasses ( $(\text{Na}_2\text{O})_{0.75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.25}3\text{SiO}_2$ ) at 9.4 Tesla. Contour lines are drawn at 5% intervals from 8% to 88% of relative intensity. The 4% and 6% levels were added to better show the small intensity features. This figure was modified from Figure 8 of (Lee, 2004b).

를 등고선으로 표현한다(그림 1. 오른쪽 아래). 1차원 MAS NMR이 하나의 진동수 축을 갖는데 반하여 2차원 3QMAS NMR인 경우 두 개의 진동수 축을 가지며(MAS와 isotropic dimension), 이중 isotropic dimension으로의 정사영(projection)을 이용하여 2차원 스펙트럼을 제시하기도 하는데 이 또한 1차원 MAS NMR 결과에 비하여 증가된 분해능을 보인다(Frydman and Harwood, 1995; Baltisberger *et al.*, 1996). 이러한 비정질에의 적용외에도 다양한 규산염 결정질 지구물질에도 2차원 3QMAS NMR이 적용되어 결정학적으로 다른 자리들에 대한 자세한 정보를 제공한다(예, Lee and Stebbins 2003).

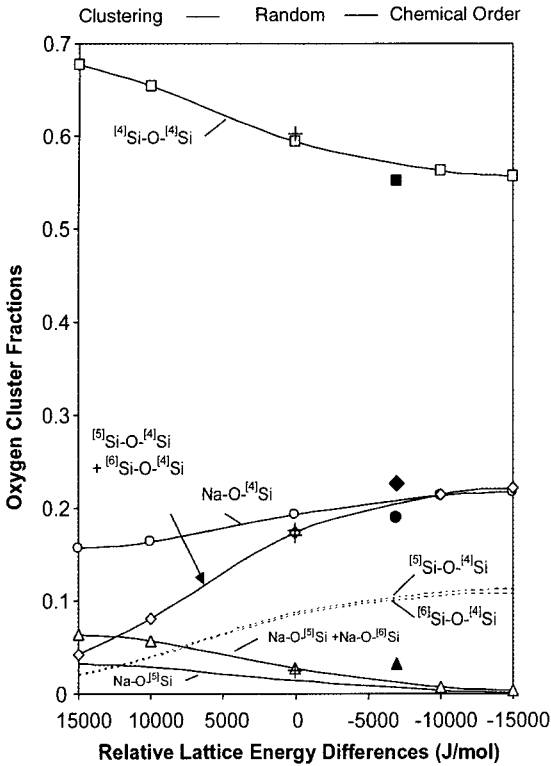
### 결과 및 토의

#### $^{17}\text{O}$ 3QMAS NMR.

양이온의 network connectivity는 다양한 열역학적 성질과 밀접한 관계를 가지며 최근에는 점성도의 압력의존도를 규명하는 데 중요한 단서를 제공하였다(Lee and Stebbins, 2000b; Lee and Stebbins, 2002). 그림 2는 이원계 비정질  $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ 의 2차원  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 스펙트럼으로, 압력의 증가에 따라 변하는 산소주변의 원자 구조를 보여준다(Lee, 2004b). 상압에서의

산소환경은 BO ( $^{4}\text{Si-O-}^{4}\text{Si}$ )과 NBO ( $\text{Na-O-}^{4}\text{Si}$ )으로 구성되어 있으나, 압력의 증가함에 따라, 6 GPa에서는 새로운 NBO 산소환경인  $\text{Na-O-}^{5,6}\text{Si}$ 가 생성됨을 보이고, 압력이 더욱 증가하면(8~10 GPa), 새로운 BO peak ( $^{4}\text{Si-O-}^{5,6}\text{Si}$ )가 생성된다. 다양한 압력에 따른 구조 변화의 기작(mechanism)이 존재하나 일반적인 경향으로는 압력의 증가에 따라서 network former 들의 배위수가 증가하는데 이는 상압에서 존재하는 NBO와 network former와의 결합으로 설명할 수 있다. NBO와 BO의 몰분율로서 비정질 산화물의 network connectivity를 정의할 수 있는데, NBO의 양이 적을수록 network connectivity가 증가한다(Mysen, 1988). 따라서 본 연구결과는 압력의 변화에 따라서 network connectivity가 또한 변하는 것을 지시한다(Xue *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 2004).

그림 3은 3원계 비정질  $(\text{Na}_2\text{O})_{0.75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.25}3\text{SiO}_2$ 의 2차원  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 스펙트럼이다. 상압에서는 두 개의 BO peak ( $^{4}\text{Si-O-}^{4}\text{Si}$  and  $^{4}\text{Si-O-}^{4}\text{Al}$ )와 하나의 NBO ( $\text{Na-O-}^{4}\text{Si}$ ) peak를 관찰할 수 있으며, 압력의 증가에 따라서 새로운 BO인  $\text{Si-O-}^{5,6}\text{Al}$ 가 생성된다. 이는 주로  $\text{Na-O-}^{4}\text{Si}$  (NBO)와  $^{4}\text{Al}$ 과의 반응으로 설명할 수 있으며, 따라서, 압력의 증가에 따른 NBO의 감소는 비정질 규산염내의 network connectivity를 증가시킨다. Al이 없는 이원계의 결과와 비



**Fig. 4.** Relative fractions of oxygen clusters in aluminosilicate glasses at high pressure (This figure was modified from Figure 5 of (Lee *et al.*, 2003b). Open symbols (with thick and thin solid lines) denotes the calculations results (see text) and closed symbols are the measure intensity from  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR (square:  $^{[4]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Si}$ , diamond:  $^{[5]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Si}$  +  $^{[6]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Si}$ , circle:  $\text{Na-O-}^{[4]}\text{Si}$ , and triangle:  $\text{Na-O-}^{[5]}\text{Si}+\text{Na-O-}^{[6]}\text{Si}$ ). Squares show the calculated fractions of oxygen clusters considering random distributions of network forming cations.

교하여(그림 2), 특기할 만한 사실은 이원계의 경우 압력증가에 따른 Si의 배위수가 증가함에 비하여, Al을 포함한 비정질 규산염인 경우 압력의 증가가 Al network former의 배위수를 증가시키는 것인데 이는 기존의 연구 결과와 일치하며, Al 사면체의 압력증가에 따른 치밀화에 대한 상대적인 안정성에 기인한다(Waff, 1975; Yarger *et al.*, 1995; Poe *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2003a; Lee, 2004b; Lee *et al.*, 2004). 또한 상압이나 고압환경인 경우 Al은 주로 BO와 결합하여  $^{[4]}\text{Si-O-}^{[4]}\text{Al}$ ,  $\text{Si-O-}^{[5,6]}\text{Al}$ 과 같은 BO를 형성하

는데 기여하는 대신 NBO를 형성하지 않는다 ( $\text{Na-O-}^{[4]}\text{Al}$ 은 존재하지 않는다). 이와 같은 결과들은  $^{[5,6,4]}\text{Si}$ ,  $^{[4,5,6]}\text{Al}$  등의 분포가 비정질 규산염 내에서 무작위적이지 않음을 지시한다. 따라서 이원계나 삼원계 비정질 규산염의 압력변화에 따른 거동에 따른 공통적인 사항은 압력의 증가에 따라 NBO의 상대적인 양이 감소하는 것으로 이는 전술한 바와 같이 압력에 따른 비정질 산화물의 밀도의 증가가 주로 NBO와 network cations의 결합을 유도하여 network former들의 배위수를 증가하는데 기인한다.

압력변화에 의한 무질서도 및 거시적 성질의 변화

전술한 바와 같이 2차원 NMR 결과들은 고압에서의 비정질 규산염은 network former의 분포가 무작위적이지 않음을 제시한다. 이러한 network former들의 분포 모델링을 통하여 그림 4와 같은 조성, cluster 에너지의 차이에 의한 산소 cluster의 상대적인 양을 계산하였다[자세한 설명은(Lee *et al.*, 2003b) 참조]. 이러한 결과는 NMR 실험결과가 network former들의 분포가 화학적 질서의 경향을 보이는 것을 밝히며 무질서도의 정량적인 기술이 2차원 NMR 실험결과부터 얻어질 수 있음을 제시한다. 압력에 따른 network connectivity나 배위수의 변화는 비정질산화물의 거시적 성질의 변화와 밀접한 관련을 가지며(Xue *et al.*, 1989; Yarger *et al.*, 1995), 최근의 점성도 모델링의 경우, 비정질 규산염 용융체의 NBO의 몰분율( $X_{\text{NBO}}$ )과 이들의 압력의존도  $[(\partial X_{\text{NBO}}/\partial P)_T]$ 를 이용하여 압력증가에 따른 점성도나 산소확산의 비선형적 변화의 미시적인 원인을 규명하였다(Lee *et al.*, 2004). 본 논문에서 현재 발전하고 있는 고분해능의 2차원 NMR을 이용하여 구한 비정질 산화물의 미시적인 원자/분자 구조연구 중 고압연구를 중심으로 몇 가지 예를 소개하였다. 이러한 연구결과는 비정질 규산염의 미시적 구조의 자세한 연구가 이들의 거시적인 성질을 체계적으로 설명할 수 있음을 규명하고 있으며, 따라서 전술한 바와 같이 비정질 규산염과 관련된 마그마/맨틀의 이동이나 지표환경에서의 표면반응과 관련된 지질작용을 정량적으로 이해하는데 도움이 되고 있다.

사 사

본 연구는 Carnegie 재단의 Fellowship과 BK21 (SEES SNU)의 지원을 받아 수행되었다. Drs. B.O. Mysen, G.D. Cody, Y. Fei, G. Mibe과 Dr. Gudfinnsson에게서 실험과정의 지원을 받았으며 NMR 실험은 Carnegie 재단의 지구물리연구소에서 행하였다. 심사위원들의 제안 및 사독에 감사드린다.

참 고 문 헌

Amoureux, J.-P., Bauer, F., Ernst, H., Fernandez, C., Freude, D., Michel, D., and Pingel, U.-T. (1998)  $^{17}\text{O}$  multiple-quantum and  $^1\text{H}$  MAS NMR studies of zeolite ZSM-5. *Chem. Phys. Lett.*, 285.

Baltisberger, J.H., Xu, Z., Stebbins, J.F., Wang, S., and Pines, A. (1996) Triple-quantum two-dimensional  $^{27}\text{Al}$  magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of aluminosilicate and aluminate crystals and glasses. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7209-7214.

Brown, G.E., Jr., Farges, F., and Calas, G. (1995) X-ray scattering and x-ray spectroscopy studies of silicate melts. In J.F. Stebbins, P.F. McMillan, and D.B. Dingwell, Eds. *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, 32, p. 317-410. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Dirken, P.J., Kohn, S.C., Smith, M.E., and Vaneck, E.R.H. (1997) Complete resolution of Si-O-Si and Si-O-Al fragments in an aluminosilicate glass by O-17 multiple-quantum magic-angle-spinning NMR-spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 266, 568-574.

Frydman, I. and Harwood, J.S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle-spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5367-5368.

Kushiro, I. (1975) On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: Regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *Am. J. Sci.*, 275, 411-431.

Lee, S.K. (2004a) Microscopic origins of macroscopic properties of silicate melts: implications for melt generation and dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, in review.

Lee, S.K. (2004b) The structure of silicate melts at high pressure: Quantum chemical calculations and solid state NMR. *J. Phys. Chem. B.*, 108, 5889-5900.

Lee, S.K., Cody, G.D., Fei, Y., and Mysen, B.O. (2004) The nature of polymerization and properties

of silicate glasses and melts at high pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4203-4214.

Lee, S.K., Fei, Y., Cody, G.D., and Mysen, B.O. (2003a) Order and disorder of sodium silicate glasses and melts at 10 GPa. *Geophys. Res. Letts.*, 30, 1845.

Lee, S.K., Fei, Y., Cody, G.D., and Mysen, B.O. (2003b) The structure and properties of silicate melts at high pressure: Multi nuclear 2-dimensional solid state NMR, & statistical thermodynamic modeling. American Geophysical Union, San Francisco.

Lee, S.K., Musgrave, C.B., Zhao, P., and Stebbins, J.F. (2001) Topological disorder and reactivity of borosilicate glasses: Ab initio molecular orbital calculations and  $^{17}\text{O}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR. *J. Phys. Chem. B.*, 105, 12583-12595.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (1999) The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *Am. Mineral.*, 84, 937-945.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2000a) Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al=1: quantification of framework disorder. *J. Non-Cryst. Solids.*, 270, 260-264.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2000b) The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution  $^{17}\text{O}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS and 3QMAS NMR study. *J. Phys. Chem. B.*, 104, 4091-4100.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2002) The extent of inter-mixing among framework units in silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 303-309.

Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003) Oxygen sites in natural kaolinite and muscovite: oxygen-17 MAS and 3QMAS NMR study. *Am. Min.*, 88, 493-500.

McMillan, P.F. and Wolf, G.H. (1995) Vibrational spectroscopy of silicate liquids. In J.F. Stebbins, P.F. McMillan, and D.B. Dingwell, Eds. *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, 32, p. 247-316. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Mysen, B.O. (1988) *Structure and Properties of Silicate Melts*. 354 p. Elsevier, Amsterdam.

Navrotsky, A., Peraudeau, McMillan, P., and Coutures, J.P. (1982) A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2039-2047.

Poe, B.T., McMillan, P.F., Rubie, D.C., Chakraborty, S., Yarger, J.L., and Diefenbacher, J. (1997) Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 Gigapascals and 2800 Kelvin. *Science*, 276, 1245-1248.

- Richet, P. (1984) Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 471-483.
- Waff, H.S. (1975) Pressure-induced coordination changes in magmatic liquids. *Geophy. Res. Lett.*, 2, 193-196.
- Wang, S. and Stebbins, J.F. (1998) On the structure of borosilicate glasses: a triple-quantum magic-angle spinning  $^{17}\text{O}$  NMR study. *J. Non-Cryst. Solids*, 231, 286-290.
- Xu, Z., Maekawa, H., Oglesby, J.V., and Stebbins, J.F. (1998) Oxygen speciation in hydrous silicate glasses - An oxygen-17 NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9894-9901.
- Xue, X., Stebbins, J.F., and Kanzaki, M. (1994) Correlations between O-17 NMR parameters and local structure around oxygen in high-pressure silicates and the structure of silicate melts at high pressure. *Am. Mineral.*, 79, 31-42.
- Xue, X., Stebbins, J.F., Kanzaki, M., and Tronnes, R.G. (1989) Silicon coordination and speciation changes in a silicate liquid at high pressures. *Science*, 245, 962-964.
- Yarger, J.L., Smith, K.H., Nieman, R.A., Diefenbacher, J., Wolf, G.H., Poe, B.T., and McMillan, P.F. (1995) Al coordination changes in high-pressure aluminosilicate liquids. *Science*, 270, 1964-1967.
- 
- 2005년 3월 9일 원고접수, 2005년 3월 16일 게재승인.