

## 비정질 알칼리 규산염 원자구조의 철 함량 효과에 관한 고체 NMR 분광학 연구

### The Effect of Iron Content on the Atomic Structure of Alkali Silicate Glasses using Solid-state NMR Spectroscopy

김 호 임(Hyo-lm Kim)\* · 이 성 근(Sung Keun Lee)

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

**요약** : 철을 포함한 비정질 규산염 용융체의 원자 구조 규명은 지표 환경의 화성활동 및 맨틀 심부의 초저속도층의 속도구조에 이르는 광범위한 지질과정의 미시적인 원인에 대한 단서를 제공한다. 본 연구에서는 철을 포함한 비정질 규산염의 원자 구조 규명에 가장 적합한 고상 핵자기공명분광분석(NMR)을 이용하여 최대 16.07 wt%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 포함된 비정질 알칼리 규산염(iron-bearing alkali silicate glasses)의 철의 함량 변화가 원자구조에 미치는 영향을 규명하였다.  $^{29}\text{Si}$  스핀-격자 완화시간( $T_1$ )을 측정된 결과, 철의 함량에 따라 스핀-격자 완화시간이 짧아지는데 이는 철이 가지고 있는 홀전자(unpaired electron)와 핵 스핀(nuclear spin)간의 상호작용으로부터 기인한다.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 실험 결과, 철이 포함되지 않은 시료의 경우  $Q^2$ ,  $Q^3$  그리고  $Q^4$ 의 환경을 지시하는 피크가 분리됨에 반하여, 철이 포함된 시료의 경우 NMR 신호의 급격한 감소와 피크 폭이 넓어짐으로써 각각의 규소 환경이 거의 분리되지 않았다. 그러나 철의 함량에 따라 스펙트럼이 넓어지고 화학적 차폐값(chemical shift)이 높아지는 현상을 확인하였는데, 이는  $Q^4$ 의 규소 환경을 나타내는 방향으로 철 주변의  $Q^n$ 이 불균질하게 분포하고 있음을 지시한다.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 실험에서도 철이 포함되지 않은 시료에서는 연결 산소(Si-O-Si)와 비연결 산소(Na-O-Si)가 부분적으로 분리되지만, 철의 함량이 증가하면서 각각의 산소 환경이 거의 분리되지 않는다. 이러한 연구결과는 고상 핵자기공명분광분석이 철을 포함한 비정질 규산염의 상세한 구조 연구에 효과적인 도구임을 지시한다.

**주요어** : 철을 포함한 비정질 규산염,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{17}\text{O}$  핵자기공명분광분석, 원자구조,  $^{29}\text{Si}$  스핀-격자 완화시간

**ABSTRACT** : The study on the atomic structure of iron-bearing silicate glasses has significant geological implications for both diverse igneous processes on Earth surface and ultra-low velocity zones at the core-mantle boundary. Here, we report experimental results on the effect of iron content on the atomic structure in iron-bearing alkali silicate glasses ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses, up to 16.07 wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  solid-state NMR spectroscopy.  $^{29}\text{Si}$  spin-lattice ( $T_1$ ) relaxation time for the glasses decreases with increasing iron content due to an enhanced interaction between nuclear spin and unpaired electron in iron.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for the glasses show a decrease in signal intensity and an increase in peak width with increasing iron content. However, the heterogeneous peak broadening is observed with increasing iron content. Nevertheless, the heterogeneous peak broadening is observed with increasing iron content. However, the heterogeneous peak broadening is observed with increasing iron content.

\*교신저자: moong04@snu.ac.kr

dening in  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra suggests the heterogeneous distribution of  $Q^n$  species around iron in iron-bearing silicate glasses. While nonbridging oxygen ( $\text{Na-O}^{[4]}\text{Si}$ ) and bridging oxygen ( $^{[4]}\text{Si-O}^{[4]}\text{Si}$ ) peaks are partially resolved in  $^{17}\text{O}$  MAS NMR spectrum for iron-free silicate glass, it is difficult to distinguish the oxygen clusters in iron-bearing silicate glass. The Lorentzian peak shape for  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS NMR spectra may reflect life-time broadening due to spin-electron interaction. These results demonstrate that solid-state NMR can be an effective probe of the detailed structure in iron-bearing silicate glasses.

**Key words** : Iron-bearing silicate glasses,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR, atomic structure,  $^{29}\text{Si}$  spin-lattice relaxation time

## 서 론

철을 포함한 규산염 용융체는 지구의 화성활동에 주체가 되는 마그마를 구성하고 있는 주요 물질이며 맨틀과 핵 경계에 존재하는 초저속도층을 설명할 수 있는 중요한 지질학적 의미를 갖는 물질이다(Herzberg, 2006; Winter, 2001; Idehara, 2011; Rost *et al.*, 2005). 특히 철은 소량의 존재만으로도 규산염 용융체의 열역학적 성질이나 이동 성질에 큰 변화를 야기하기 때문에 철의 함량에 따른 비정질 규산염의 거시적인 물성을 규명하는 것은 지구 내부의 다양한 지질과정을 이해하는 데 필수적이다. 또한 철을 포함한 규산염 용융체의 거시적인 성질들은 해당 물질의 원자/나노 단위의 구조와 밀접한 관련이 있으며 구성 원자의 구조적인 배열이나 화학적인 분배 등의 원자 단위의 정량적인 정보를 통하여 이해할 수 있다(Lee, 2005; Lee and Stebbins, 1999; Mysen and Richet, 2005; Mysen *et al.*, 1985c).

비정질 규산염의 물성에 철이 미치는 영향을 밝히기 위하여 철을 포함한 비정질 규산염의 밀도, 분몰부피(partial molar volume)와 같은 물리적 성질, 점성도와 확산계수 등의 이동 성질 및 엔트로피, 열용량 등의 열역학적 성질에 대한 실험적 연구가 수행되어왔다. 철을 포함한 비정질 규산염의 경우, 철이 포함되지 않은 시료에 비해 점성도( $\eta$ )가 급격히 감소되는 일반적인 경향을 보여주는데(Bouhifd *et al.*, 2004; Dingwell, 1989, 1991; Liebske *et al.*, 2003; Mysen *et al.*, 1985b), 알칼리 규산염( $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ) 용융체에 철이 포함되지 않았을 경우 1400 K에서  $\log_{10} \eta$ 가 2.1의 값을 갖는 반면  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 40.18 wt% 포함된 동일 조성의 경우  $\log_{10} \eta$ 가 0.07로 급격한 변화를 보인다는 실험적인 결과가 제시되었다(Dingwell and Virgo, 1987).

또한, 철이 들어있지 않은 규산염 용융체의 경우 온도에 무관한 열용량 값을 보이는데, 예를 들면 1000 K 이상의 용융체 상태의  $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$  시스템의 경우 88.33 J/mol·K의 값이 유지된다. 그러나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 약 20 wt% 정도 포함된 알칼리 규산염 용융체의 경우 800 K에서 120 J/mol·K의 값을 갖는 것에 비해 온도에 따라 부적관계(negative correlation)의 열용량의 거동을 보이면서 1000 K에서 94 J/mol·K으로 감소한다는 사실이 보고되었으며(Lange and Navrotsky, 1992; Tangemen and Lange, 1998),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaFeSi}_2\text{O}_6$  시스템에서 철의 함량이 증가함에 따라 엔탈피( $H_{1373}\text{-}H_{298}$ )가 증가한다는 사실을 실험적으로 확인하였다(Sugawara and Akaogi, 2004).

전술한 바와 같이 철이 포함된 비정질 규산염의 거시적 성질에 대한 연구를 통하여 철의 함량에 따른 물성의 변화에 대한 결과가 다수 보고되고 있으나, 시스템의 근본적인 이해를 가능하게 하는 철이 포함된 비정질 규산염의 원자 단위의 구조적인 배열이나 철이 원자 구조에 미치는 영향에 대한 정보는 잘 알려지지 않았다. 이것은 비정질 규산염이 가지는 고유의 장거리 질서(long-range order)의 부재와 다양한 형태의 무질서(disorder)로 인한 비정질 원자 구조 연구의 근본적인 난점과 더불어, 다수의 전자를 보유하고 이중적인 산화 상태(heterovalent nature,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ )를 형성할 수 있는 철의 존재로부터 기인한다. 그럼에도 불구하고 다수의 실험적인 방법론을 이용하여 철이 비정질 규산염의 원자 구조 내에서 어떠한 역할을 수행하는지 이해하기 위해 연구가 지속되어 왔다. 기존의 라만 분광분석(Raman spectroscopy)의 방법을 이용하여 조성 및 온도에 따라 달라지는 비정질 규산염의 중합도를 관찰함으로써 철의 산화상태에 따른 구조 내 역할에 대해 알아보고자 하였으며  $\text{Fe}^{2+}$ 의 경

우 네트워크 교란 이온으로서의 역할을 하고 있다는 결과가 보고되었다(Wang *et al.*, 1993). 또한 X-선 흡수 분광분석(X-ray absorption spectroscopy, XAS)이나 뫼스바우어 분광분석(Mossbauer spectroscopy)을 이용한 기존 연구에서는 합성 환경에 따른 철의 산화상태를 조절하여 만들어진 시료의 평균적인 Fe-O 결합길이와 Fe 다면체의 비대칭성 등을 실험적으로 구하여 원자구조에 대한 정보, 특히 철의 배위다면체에 대한 정보를 얻고자 하였다(Brown *et al.*, 1995; Calas and Petiau, 1983; Mysen *et al.*, 1985a; 1985b; Wilke *et al.*, 2007; Wilke *et al.*, 2001). 그 결과 일반적으로 규산염 비정질 내에서 네트워크 형성 이온(network former)으로서의 역할을 하는  $Fe^{3+}$ 의 경우 4 배위수를, 네트워크 교란 이온(network modifier)으로서의  $Fe^{2+}$ 의 경우 6 배위수를 갖는다는 사실을 밝혀왔다. 뿐만 아니라 온도, 조성 및 압력에 따라 변화하는 Fe-O의 결합길이 및 Fe 다면체의 비대칭의 정도를 관찰하고자 하였다. 일례로 알루미늄의 조성에 따른 철이 원자구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 5 wt%의  $Fe_2O_3$ 가 함유된  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  시스템의  $Al/(Al+Si)$ 의 0.1에서 0.4까지 값을 변화시켜가며 합성한 비정질 시료의 뫼스바우어 분광분석 결과, Fe-O의 평균 거리가 1.93 Å에서 1.88 Å으로 감소한다는 것을 알 수 있었다(Mysen *et al.*, 1984; Mysen and Virgo, 1985). 이와 더불어 비정질 규산염을 구성하는 양이온의 종류에 따라서도 원자 구조 내에서의 철의 역할이 영향을 받게 되는데, 양이온 세기(cation field strength)가 증가함에 따라 Fe-O의 평균 거리가 증가하게 되어 5 wt%의  $Fe_2O_3$ 가 함유된, 강한 양이온 세기를 갖는 마그네슘이 포함된 시스템( $MgSiO_3$ )의 경우 약 2.02 Å의 Fe-O 평균 거리값이 측정된다(Mysen *et al.*, 1984). 이 결과는 조성에 따라 철이 원자구조에 미치는 영향이 달라지고 결합거리의 변화는 Fe 배위수의 변화를 알려주는 단서가 된다. 철이 포함된 비정질 규산염의 Fe-O 결합길이에는 압력과 온도 역시 중요한 변수이다. 7.5 mol%의  $Fe_2O_3$ 가 포함된 비정질  $Na_2Si_2O_5$ 에 약 4 GPa의 압력을 가하면서 뫼스바우어 분광분석을 한 결과, 상압에서 1.97 Å 값의 Fe-O의 평균 결합길이가 4 GPa에서 2.36 Å으로 증가한다(Mysen and Virgo, 1985). 또한  $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$  시스템에서 온도가 1600 K에서 1800 K로 상승함에 따라 Fe-O의 결합길이가 2.30 Å에서 2.71 Å으로 증가하는 경향성을 보여주는

데 이는 온도에 따라 Fe의 배위수가 변화한다는 것을 시사한다(Nagata and Hayashi, 2001). 하지만 실제 철이 원자구조에 어떠한 영향을 미치는가를 직접적으로 관찰하기에 적합한 실험 방법론의 부재로 인하여 실제 비정질의 구조를 설명하는데 필수적이며 지구물질의 거시적 성질들과 직접적으로 연관되는 연결도(network connectivity)나 양이온의 분포와 관련하는 무질서도(degree of disorder) 등의 정보를 체계적으로 얻을 수 없었다.

최근 특정 원자주변(element specific)에 관한 정보(예: 배위수, 결합길이와 결합각, 이웃 원자들과의 연결성 등)를 정량적으로 제시하는 고상 핵자기 공명분광분석(solid-state nuclear magnetic resonance, NMR) 방법론의 발전은 상기 언급한 난점들을 극복하고 비정질 규산염의 직접적이고 체계적인 원자 구조의 규명을 가능하게 하고 있다. 기존의 고상 NMR의 경우, 쌍극자간 상호작용(dipolar coupling)과 화학적 차폐값의 이방성(chemical shift anisotropy), 사중극자 모멘트(quadrupole moment) 등의 방해요소들로 인하여 고해상도의 스펙트럼을 얻는 것이 쉽지 않았다. 그러나 자기장의 방향과 시료의 회전 방향을 특정한 각도로 고정시켜 쌍극자간 상호작용의 효과를 상쇄하는 MAS(magic angle spinning) 방법론과  $^{17}O$ 나  $^{27}Al$ 와 같은 사중극자 핵종(quadrupolar nuclides, 핵스핀양자수가 1/2 보다 큰 핵종)이 갖는 사중극자 효과의 2차 섭동항을 제거하기 위해 고안된 2차원 3QMAS (triple quantum MAS) 방법론의 발전은 고해상도의 스펙트럼을 얻는 것을 가능하게 하였다(Frydman and Harwood, 1995; Levitt, 2001). 이러한 방법론을 기초로 하여 최근 철이 포함되지 않은 비정질 규산염에 대한 일련의 연구는 이성분계로부터 실제 자연계의 마그마와 유사한 다성분계에 이르는 다양한 조성의 원자 구조를 규명하였다(Lee and Stebbins, 2006; Lee and Sung, 2008; 이성근, 2005; 박선영과 이성근, 2009). 이와 같이 고상 NMR을 이용한 다양한 조성의 비정질 규산염의 원자 구조에 대한 연구가 상당한 성과를 보이며 정량적이고 체계적인 정보를 제시하는데 비하여, 동일 방법론을 이용하여 실제 지질과정에서 중요한 역할을 차지하고 있는 철이 포함된 비정질 규산염의 연구는 한계가 있다. 이는 철과 같은 상자성 원소가 포함된 물질의 NMR 실험에서 나타나는 현저한 신호의 감소와 신호 대 잡음 비율(S/N)의 저하, 급격한 신호의 넓어짐 현상 등으로 인한 분해능의 감소로부터 기

인한다. 상자성 원소의 경우 하나의 전자만을 포함하는 d-오비탈이나 f-오비탈이 존재하는데, 이러한 것을 홀전자(unpaired electron)라 하며 훈트의 규칙에 의하여 모든 홀전자의 스핀은 외부 자기장과 평행한 방향으로 강한 반응을 보이게 된다. 이와 같은 자기장 하에서 강한 반응을 하는 홀전자의 스핀은 핵 내부의 스핀에 영향을 주게 되어 자기 완화를 급격히 강화시키게 된다. 그 결과 NMR 실험에 필요한 최소한의 완화시간보다 빠른 완화를 보이게 되어 신호를 관찰할 수 없게 되고 이 이유로 인하여 실험에 어려움이 뒤따르게 된다. 철은 3d-오비탈에 홀전자를 포함하고 있는 상자성 원소이므로 비교적 분광분석에 용이한 결정질인 경우에도 고상 NMR 방법론으로부터 얻어지는 정보는 제한적이다. 기존 연구에 따르면 약 1~3 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 철이 포함된 감람석(forsterite, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), 석류석(pyrope, [Mg,Fe]<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 등의 물질을 이용한 <sup>29</sup>Si와 <sup>27</sup>Al NMR 실험에 상자성 원소가 미치는 영향에 대하여 연구하여, 철의 존재에 따른 피크의 이동 양상이나 철이 없을 때 보이지 않았던 새로운 피크(anomalous peak)를 관찰하는 등의 결과를 보고하였다(Kelsey *et al.*, 2008; Lussier *et al.*, 2009; Poulsen *et al.*, 2009; Stebbins and Kelsey, 2009; Stebbins *et al.*, 2009). 또한 철이 포함된 비정질 규산염의 경우에도 고상 NMR을 이용하여 철이 원자 구조에 미치는 영향에 대해 이해하려는 시도를 통하여 5 wt%의 FeO가 함유된 비정질 알루미노규산염의 알루미늄 배위수 환경을 관찰하였는데 적은 양의 철의 함량으로는 알루미늄 배위수에 영향을 미치지 않는다는 결론을 제시하였다(Kelsey *et al.*, 2009). 이처럼 현재까지의 연구는 철의 함량이 소량(0.5~5 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 불과한 시스템을 이용한 결과만이 제시되었으므로 철의 존재로 인한 원자구조의 변화를 관찰하는데 한계가 있었다. 그러나 전술한 바와 같이 고상 NMR은 비정질의 원자 구조를 규명하는데 가장 강력한 방법론으로서 철이 포함된 비정질 규산염 연구에 있어서도 다른 분광분석에 비해 보다 직접적이고 정량적인 정보를 제시할 것으로 기대된다. 그러므로 자연계의 마그마와 유사한 높은 비율의 산화철(>10 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 갖는 비정질 규산염의 고상 NMR 연구는 실제 지질과정에 관련하는 용융체의 거동을 이해하는데 필수적이다.

본 연구에서는 고상 NMR 분광분석을 이용하여 다양한 함량의 철을 포함한 비정질 알칼리 규산염

(alkali-iron silicate glass)에 대하여 규소와 산소 주변의 원자 환경을 관찰한 결과를 제시하고자 한다. 이를 위하여 염기성 마그마의 모델시스템이자 고상 NMR 실험에서 고분해능의 스펙트럼을 제시할 수 있는 이원계(sodium disilicate)의 조성을 가지며 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 비율이 최대 16.07 wt%까지 함유된 시료를 합성하였다. 이와 같이 합성된 시료의 <sup>29</sup>Si MAS NMR 실험과 <sup>29</sup>Si NMR의 스핀-격자 완화시간(spin-lattice relaxation time, T<sub>1</sub>)을 측정하는 실험을 통해 규소 주변의 원자 환경을 관찰함으로써 철의 분포에 대한 원자 단위의 정보를 얻고자 하였으며, <sup>17</sup>O MAS NMR 실험을 수행하여 실제 자연계 마그마 수준의 철이 포함된 비정질 규산염의 산소 주변의 원자 환경을 정량적으로 규명하는 것이 실험적으로 가능하다는 사실을 제시한다.

## 연구방법

### 시료준비

철을 포함하는 비정질 알칼리 규산염 시료는 탄산염(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>)로부터 철이 포함되지 않은 시료[(Na<sub>2</sub>O) · (SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NS2]와 다양한 철의 함량을 갖는 시료[(Na<sub>2</sub>O)<sub>1-x</sub> · (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> · (SiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> with x = 0.10 (NFS10), 0.20 (NFS20)]가 합성되었다. 시료의 합성을 위하여 각각의 조성에 해당하는 탄산염과 산화물의 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 Ar 환경으로 이루어진 고온의 용광로를 사용하여 700~800 °C에서 1시간 동안 탈탄산화시킨 후, 각각의 녹는점 이상의 온도인 1,100°C에서 1시간 동안 용융 상태로 두었다가 증류수를 이용하여 급속 냉각시켰다. 고해상도의 <sup>17</sup>O MAS NMR 분광분석에 사용된 시료는 <sup>17</sup>O이 20% 농축된 SiO<sub>2</sub>를 사용하여 제작되었다. 본 실험에서 만들어지는 모든 시료는 백금도가니와의 반응으로 철의 함량이 변화하지 않도록 동일 백금 도가니를 사용하여 위의 합성 과정이 2회씩 반복되었다. 또한 철이 포함되지 않은 시료(NS2)의 경우, 실험 상의 편의를 위하여 0.2 wt%의 CoO를 첨가하여 스핀-격자 완화를 강화하였다. 합성 후 탈탄산화 및 나트륨의 손실로 인하여 NFS10의 경우 0.9%, NFS20의 경우 1.1% 정도의 무게 감소가 있었으나 그 양이 미미하고, ICP-AES 분석을 통하여 전처리 과정에서 산물질에 용해된 Si를 제외한 Na, Fe의 조성을 확인하여 Na/Fe의 비율이 계산된 값(nominal com-

position)과 동일하다는 결과를 얻었다.

### <sup>29</sup>Si MAS NMR 분광분석

<sup>29</sup>Si MAS NMR 실험은 Varian 400 MHz 고상 NMR (9.4 T)과 4 mm의 프로브를 이용하여 진행되었으며, 79.48 MHz의 라모어 진동수에서 규소 주변의 원자 환경을 관찰하였다. <sup>29</sup>Si MAS NMR 실험은 1.67 μs의 단일 펄스(30° 펄스)를 사용하였으며 펄스반복 대기시간은 철이 포함되지 않은 시료의 경우 60초, 철이 포함된 시료의 경우 0.3초로 설정하였다. 또한 철이 포함된 시료의 스핀-격자 완화시간을 측정하기 위하여 0.0003~0.1초 범위 내의 서로 다른 펄스반복 대기시간을 갖는 <sup>29</sup>Si MAS NMR 스펙트럼을 얻었다. 시료의 회전 속도는 14 kHz로 조절하였고 화학적 차폐의 기준은 TMS (tetra-methyle silane)의 규소 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

### <sup>17</sup>O MAS NMR 분광분석

<sup>17</sup>O MAS NMR 실험은 Varian 400 MHz 고상 NMR (9.4 T)과 4 mm의 프로브를 이용하여 진행되었으며, 54.229 MHz의 라모어 진동수에서 산소 주변의 원자 환경을 관찰하였다. <sup>17</sup>O MAS NMR 실험은 0.3초의 펄스반복 대기시간을 갖는 0.3 μs의 단일 펄스(15° 펄스)를 사용하였으며 1초의 펄스반복 대기시간을 주었다. 시료의 회전 속도는 14 kHz로 조정하였으며, H<sub>2</sub>O를 화학적 차폐의 기준 물질로 사용하여 H<sub>2</sub>O의 산소 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

## 결과 및 토의

### <sup>29</sup>Si 스핀-격자 완화시간 실험 결과 및 토론

물질 속의 자기모멘트(스핀)의 집합으로 이루어지는 자기 시스템을 고려할 때, 어떤 자기장과 온도의 조건에서 가장 안정된 상태를 열평형상태(thermal equilibrium)라 하며 시스템의 상태가 열평형상태에서 벗어나 있을 때 계는 안정된 평형상태를 향해 변화한다. 자기 시스템에 시간적으로 변화하는 외부 자기장을 걸면, 스핀의 상태는 외부 조건에 대하여 최적화된 열평형상태로 완전히 따르지 않고 일정 시간 간격을 두고 지연되는 현상이

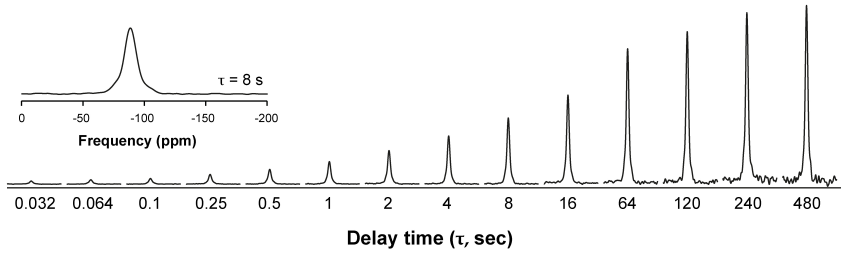
관찰되는데 이를 자기 완화(magnetic relaxation)현상이라고 한다(Slichter, 1996). 이 현상은 자기공명 분광분석을 통해 관찰되며 물질의 종류에 따라 서로 다른 자기 완화의 양상을 보이는데 각 시스템이 자기 환경에서 보이는 자화(magnetization)의 시간 변화 패턴을 통하여 물질의 고유 특징이 나타난다. 특히, 외부 자기장에 대하여 평행한 방향으로 발생하는 완화를 스핀-격자 완화 혹은 T<sub>1</sub> 완화라고 한다. 이러한 자기 완화 현상은 시스템의 각각의 스핀의 환경에 따라 결정되므로 원자 단위의 미시적인 정보를 제시하는 중요한 현상이다. 일반적으로 자기 완화는 자화의 각 성분에 대하여 시간의 변수로 하는 지수함수적인 특징을 보여주며 이를 완화시간(relaxation time)이라 하고 이 현상 중에는 자기 모멘트에서 다른 계로의 열에너지의 이동이 수반된다.

스핀-격자 완화시간은 주로 90°-τ-90° 펄스 시퀀스를 이용한 포화-회복 기법(saturation-recovery measurement)으로 측정한다. 물질의 자기 시스템에 완전한 자화를 야기시킨 후 일정 시간(τ, delay time)의 지연을 통해 시간에 따른 자화의 변화를 유도한다. 이 때 자기 완화 현상은 고상 NMR에서 관찰되는 지연시간(τ)에 따른 신호의 크기 혹은 적분된 넓이(M)와 완전히 이완된 상태에서 관찰되는 신호의 자화 양상(M<sub>∞</sub>)과의 비율을 통하여 정량화될 수 있으며 도시된 실험 값에 근접하는 수식으로의 유도를 통하여 각 물질의 자기적 성질을 나타내는 완화 시간(T') 및 완화 양상(relaxation behavior)를 알아낼 수 있다. 이 때 스핀-격자 완화와 관련한 변수들을 유도하기 위한 수식의 형태는 다음과 같다.

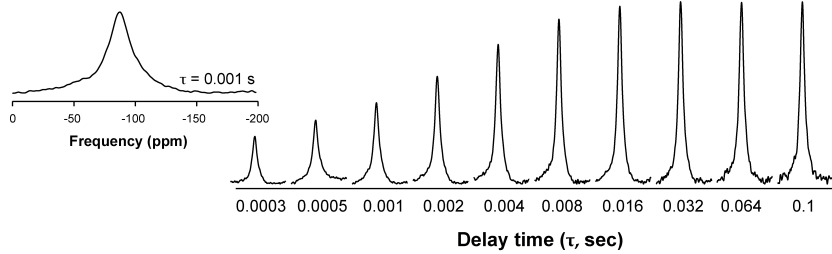
$$M/M_{\infty} = A[1 - \exp[-(\tau/T')^{\beta}]] \quad (\text{eq. 1})$$

위 수식에서 β는 0에서 1사이의 값을 갖는 stretching exponent로서 일반적인 시스템의 경우 M/M<sub>∞</sub>는 τ에 따라 단순한 지수함수의 패턴(β=1)으로 자기 완화를 보이는데 이는 시스템의 모든 스핀이 동일한 속도로 완화되는 메커니즘을 가지고 있기 때문이다. 그러나 본 연구에서 이용한 철과 같은 상자성 원소가 포함된 시스템의 경우에는 상자성 원소와 관찰하는 핵 스핀의 거리에 따라서 개개의 스핀이 갖는 자기 완화의 행동 양상이 달라지기 때문에(heterogeneity of relaxation behavior) 위 수식의 β값을 1보다 작은 값으로 표현하여 'stretching

**NS2 (0.2 wt% CoO)**



**NFS10 (8.38 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**



**Fig. 1.** Saturation-recovery <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra (9.4 T) of iron-free sodium disilicate glass (NS2) and iron-bearing sodium disilicate glass (NFS10).

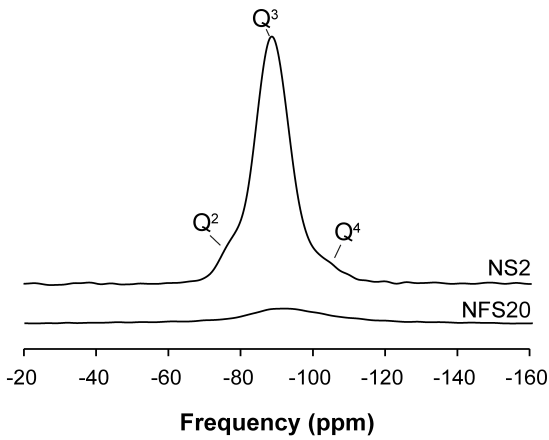
exponential'의 완화현상으로 나타내어야 한다(Tse and Hartmann, 1968; Hartman and Sherriff, 1991; Stebbins *et al.*, 2009; Stebbins and Kelsey, 2009).

그림 1은 철의 유무에 따른 비정질 알칼리 규산 염의 시간에 따른 <sup>29</sup>Si 스핀-격자 자기 완화 양상을 보여주는 포화-회복 <sup>29</sup>Si MAS NMR 스펙트럼이다. 철이 포함되지 않은 NS2의  $\tau$ (지연시간)에 따른 포화-회복 스펙트럼을 살펴보면, 지연 시간이 240초에 이르러서 스펙트럼의 크기가 거의 변화하지 않는 모습을 보여준다. 반면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 8.38 wt% 포함되어 있는 NFS10의 경우  $\tau$ 가 0.1초의 시간 이내에 자기모멘트의 모든 스핀-격자 완화가 완료되고 있다. 이를 통하여 철을 포함한 물질의 경우 물질의 스핀-격자 완화현상이 강화되어 철이 포함되지 않은 시료에 비하여 굉장히 빠른 시간에 완화가 진행되며, 본 연구에서 제시한 결과를 통하여 철이 포함된 물질의 스핀-격자 완화 현상을 실험적으로 이해하기 위해서는 10<sup>4</sup>초 단위의 실험이 요구된다는 것을 알 수 있다. NS2와 NFS10의 스핀-격자 완화의 완료시기가 정성적으로 어느 정도의 차이를 보이는지 비교하기 위하여  $\tau$  값에 로그를 취한 수치를 고려해보면 NFS10의 경우 log  $\tau$  값이 약 -2 ( $\sim n \times 10^{-2}$ 초)일 때 스핀-격자 완화가 완료되는 반면, NS2의 경우 log  $\tau$ 가 2~3( $\sim n \times$

10<sup>2-3</sup>초) 사이에서 증가가 완료되는 것이 관찰된다. 이를 통하여 철의 유무에 따라 스핀-격자 완화의 완료 시간이 로그 단위로 4~5 정도의 굉장히 큰 값의 차이를 갖는다는 것을 알 수 있다. 즉, 철의 존재만으로 급격히 강화되는 스핀-격자 완화현상이 관찰되는데 이는 철이 가지고 있는 홀전자와 핵스핀간의 상호작용의 강화로부터 기인하는 것이다.

<sup>29</sup>Si MAS NMR 실험 결과 및 토론

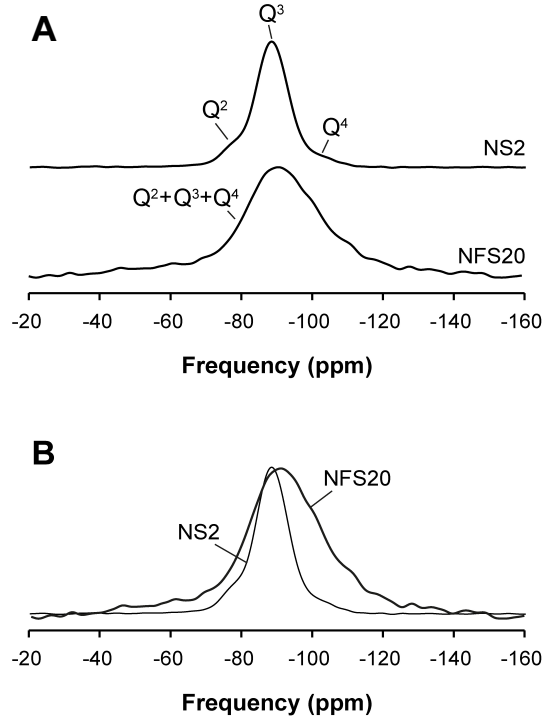
그림 2는 철이 포함되어 있지 않은 NS2와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 16.07 wt% 포함된 NFS20 시료의 <sup>29</sup>Si MAS NMR 스펙트럼이며 실제 스펙트럼의 절대적인 크기를 반영하여 그려졌다. 기존에 알려진 바와 같이 NS2의 <sup>29</sup>Si MAS NMR의 스펙트럼을 살펴보면 -101 ppm 근처의 넓은 반치폭(FWHM)을 갖는 Q<sup>4</sup> (4Si), -92 ppm 근처의 Q<sup>3</sup> (3Si), 그리고 -80 ppm 근처의 Q<sup>2</sup> (2Si) 환경을 나타내는 피크가 부분적으로 분리되어 나타나고 있다(Maekawa *et al.*, 1991). 또한 Q<sup>n</sup>의 각각의 피크를 단일 가우시안 함수의 형태로 가정하여 각 규소 환경의 최적의 상대 비율을 구하면 Q<sup>2</sup>와 Q<sup>4</sup> 환경의 비율이 각각 10%이고 Q<sup>3</sup>가 약 80%로 이루어져 있어 NS2를 구성하는 규소의 환경은 Q<sup>3</sup> 환경이 지배적이라는 정량



**Fig. 2.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for iron-free sodium disilicate glass (NS2) and iron-bearing sodium disilicate glass (NFS20) at 9.4 T. Vertical scale is arbitrary unit (not normalized) due to comparison of signal intensity.

적인 정보를 얻을 수 있다. 반면, NFS20의 경우 현저한 스펙트럼 크기의 감소로 인하여 그림 2에서는 철의 함량에 따른 국지적인 규소 환경의 변화를 관찰할 수 없다. NS2와 NFS20의 스펙트럼의 크기를 비교하면 철이 포함됨에 따라 약 1/12 정도의 스펙트럼 크기의 감소가 관찰된다. 이러한 스펙트럼의 크기에 철이 영향을 미치는 이유는 철이  $^{29}\text{Si}$  스핀-격자 완화시간에 영향을 미치는 이유와 마찬가지로 철이 가지고 있는 홀전자와 규소의 핵 스핀간의 상호작용의 강화에 기인한다.

철의 변화에 따른  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼의 변화 양상을 조금 더 자세히 관찰하기 위하여 그림 3A에서는 각 스펙트럼을 NS2의 스펙트럼의 크기로 정규화(normalization)하여 나타내었다. 그림 2에서 관찰하였던 것과 마찬가지로 철이 들어있지 않은 NS2에서는 각 규소의 환경이 부분적으로 분리되어 나오는 것과는 달리 NFS20의  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼을 살펴보면 철의 함량이 증가함에 따라 절대적인 크기가 현저하게 감소하고 있으며 각 규소 환경을 나타내는 부분적으로 분리되었던 신호의 폭이 급격히 넓어지면서 겹쳐짐 현상이 커지고 있다. 이와 같이 각 피크의 반치폭(FWHM)이 증가함에 따라 NFS20에서는 모든 피크가 겹쳐져 전체의 스펙트럼이 하나의 가우시안 함수처럼 보인다. 일반적으로 비정질 물질의 NMR 스펙트럼에서 피크 폭의 변화는 각 원자 환경에서의 결합 길



**Fig. 3.** (A) Normalized  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for iron-free sodium disilicate glass (NS2) and iron-bearing sodium disilicate glass (NFS20) at 9.4 T. (B) Stacked  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra for NS2 (black line) and NFS20 (red line).

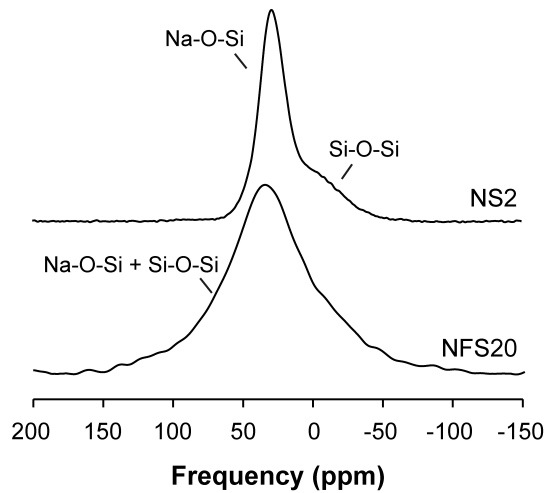
이, 결합각의 변화를 의미하며 무질서도의 척도가 되지만(Lee, 2005), 철과 같은 상자성 물질이 포함된 경우에는 피크 폭이 넓어지는 현상을 설명하기 위해 홀전자와 핵 스핀간의 상호작용 역시 또 하나의 요인으로 작용하므로 피크 폭이 넓어진 현상을 단순한 무질서도의 증가로 해석하기는 힘들다.

철의 함량에 따른 스펙트럼의 크기의 감소와 반치폭의 증가 현상은 상자성 원소가 포함된 물질의 고상 NMR 분광분석의 기존 실험이 갖는 한계를 보여준다. 또한 NFS20의 실험의 경우 실험의 반복 횟수를 5배 정도 증가시켜 실험했음에도 불구하고 신호 대 잡음의 비율이 감소하고 있다. 이러한 이유들로 인하여 기존 다른 실험에서는 각 환경이 분리되는 정도의 소량의 상자성 원소만이 포함된 시료만을 사용하였으며 철이 원자구조에 미치는 영향을 직접적으로 이해하는 것이 어려웠다.

본 연구의 실험 결과도 위에서 언급한 것과 마찬가지로 NFS20의  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼이



완전히 겹쳐지는 현상을 보이며 철이 포함된 비정질 규산염의 원자 구조에 대하여 이해하는 것이 불가능해 보였으나, 그림 3B와 같이 정규화된  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼을 겹쳐 나타냄으로써 단순히 피크 폭이 증가하는 사실 뿐만 아니라 철이 들어있는 물질의 원자 구조에 대해 이해할 수 있는 단서를 얻을 수 있다. 그림 3B를 살펴보면 NFS20의 스펙트럼의 피크 폭이 증가하는 현상이 모든 방향에서 동일하게 일어나는 것이 아니라 특정 방향으로 피크 폭의 넓어짐 현상(inhomogeneous broadening)이 일어나며, 특히 화학적 차폐값이 커지는 방향, 즉  $Q^4$ 의 규소 환경을 지시하는 피크의 방향으로의 방향성을 갖는 것이 관찰된다. 반면,  $Q^2$ 의 규소 환경을 지시하는 피크의 넓어짐 현상은  $Q^4$ 에 비하여 현저히 작게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 철의 함량에 따라  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼에서  $Q^2$  환경을 갖는 규소를 나타내는 핵 스핀의 신호가 감소하는 정도가  $Q^4$ 가 감소하는 정도에 비하여 크며, 시스템 내의 철이 선택적으로  $Q^2$ 의 신호를 상쇄시키는 작용을 한다는 것을 의미한다. 전술한 바와 같이 스펙트럼의 신호가 감소하는 것은 철의 홀전자와 핵 스핀 간의 상호작용이 강화되는 현상 때문으로 종합해보면  $Q^4$ 와 철의 상호작용보다  $Q^2$ 와 철의 상호작용이 강하다는 것을 알 수 있다. 이와 같이  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼을 통해 규소 환경에 따른 차별적인 철과의 상호작용 정도를 알아낼 수 있는 것과 더불어, 원자 구조 내로 철이 진입하여 형성하는 Si-O-Fe 결합으로 인한 화학적 차폐값 자체의 변화 역시 고려해야 하는 중요한 부분이다. 이러한 화학적 차폐값의 변화를 관찰하기 위하여 양자계산 등 후속 연구가 요구된다. 위 고상 NMR 실험 결과와 철의 산화상태와 연결하게 되면 철이 포함된 비정질 규산염의 원자구조에 대한 발전된 논의를 할 수 있다. 본 실험에 사용된 시료는 합성 조건과 혼합물 상태를 바탕으로 다량의  $\text{Fe}^{3+}$ 가 포함된 산화상태를 가지고 있다고 예상할 수 있다.  $\text{Fe}^{3+}$ 의 경우 서론에서 언급한 기존 연구 결과를 통해 네트워크를 형성하는 역할을 수행할 것으로 논의되어 왔다. 본 논문의 고상 NMR 실험 결과에서 철이 시료에 포함되는 양이 증가할수록  $Q^2$ 의 환경을 갖는 규소와의 상호작용이 커지는 결과를 얻게 되었는데 이것은  $\text{Fe}^{3+}$ 가 비교적 중합이 덜 된 규소 근처로 진입하여 중합도를 높이는 네트워크 형성 이온으로서의 역할을 수행한다는 실험적 증거가 된다. 본 실험에 사용된 시료 내 철



**Fig. 4.** Normalized  $^{17}\text{O}$  MAS NMR spectra for iron-free sodium disilicate glass (NS2) and iron-bearing sodium disilicate glass (NFS20) at 9.4 T.

의 산화상태( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ )는 차후 뫼스bauer 분광분석이나 X-선 흡수 분광분석을 통하여 결정하여 명확한 논의를 제시할 예정이다(Kim and Lee, in preparation). 이와 더불어, 서로 다른 규소의 원자 환경에 따라 철과의 상호작용이 차이가 존재한다는 토의를 통해 스핀-격자 완화현상 역시 규소 원자 환경에 따라 다를 것으로 예상된다. 그러나 본 실험을 통해 관찰되는 스펙트럼의 경우 철의 효과에 의하여 개개의 규소환경을 분리하기 쉽지가 않다. 이에 따라 다양한 철의 함량이 들어있는 시료의 스핀-격자 완화현상의 자세한 연구가 요구된다.

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

그림 4는 NS2와 NFS20의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼으로서 NS2의 최대 스펙트럼 크기로 정규화하여 그려졌다. NS2의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼을 살펴보면, 기존 연구에서 보고된 것과 같이 (Lee and Stebbins, 2009; Xue *et al.*, 1994), 35 ppm 근처에서 비교적 폭이 좁은 비연결산소(NBO, Na-O-Si)의 산소 환경을 보여주는 피크가 나타나고, 비연결산소의 피크에 비하여 화학적 이동 값이 큰 위치에서 넓은 폭을 가진 연결산소(BO, Si-O-Si)의 산소환경을 나타내는 피크가 존재한다. 1차원의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼이 갖는 분해능의 한계로 인하여 NS2의 산소환경에 대한 정량적인



원자구조에 대한 정보를 얻을 수는 없으나, 부분적으로 분해되는 두 개의 피크가 관찰되며 이를 통해 철이 포함되지 않은 NS2의 경우 비연결산소와 연결산소가 혼재하여 존재한다는 정성적인 사실은 확인할 수 있다. 그렇지만 철이 포함된 NFS20의 스펙트럼의 경우 그 크기가 뚜렷하게 감소하고,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 결과와 마찬가지로 피크의 폭이 증가하여 비연결산소와 연결산소의 피크가 완전히 겹쳐져 나타나기 때문에 두 산소 환경을 정성적으로 관찰하는 것이 불가능하다. 따라서 1차원의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 결과만으로는 철이 포함된 비정질 규산염의 산소 주변의 원자 구조에 대한 특정한 정보를 얻어낼 수가 없다.  $^{17}\text{O}$ 는 핵스핀양자수가 1/2보다 큰 사중극자 핵종으로서 고상 NMR 실험에서 MAS 방법론을 사용할 경우 2차 사중극자 모멘트가(2<sup>nd</sup> order quadrupolar anisotropy) 존재하므로 철이 존재하지 않는 시료에서도 1차원의 실험에서는 넓은 분포의 화학적 차폐를 제시하여 고분해능의 실험에 한계가 있는 것이다. 그렇지만 1차원의 스펙트럼을 통해 산소 주변의 환경을 알아보기 위하여  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 분광분석에서 사용했던 방법과 마찬가지로  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼을 겹쳐 나타내는 그래프를 통하여 피크의 폭이 넓어지는 현상이 특정한 방향성이 있는지를 관찰하였다.  $^{29}\text{Si}$  과는 달리  $^{17}\text{O}$ 의 경우 비연결산소와 연결산소의 기본 피크의 폭이 현저하게 차이가 나므로 그 방향성에 대하여 이해하는 것이 쉽지 않았으나 철의 함량이 증가함에 따라 두 피크가 넓어지는 현상이 차별적이지 않게 나타나고 있다는 사실을 확인할 수 있다. 이것은 철이 서로 다른 규소 환경에 선택적으로 진입하는 것과는 달리 연결산소와 비연결산소에 관계없이 산소 주위에 위치한다는 것을 예상할 수 있다. 1차원  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼에서 또 하나 주목할 사항은 철이 포함된 시료의 스펙트럼의 경우 가우시안 형태의 피크 모양이 아니라 피크의 하단의 넓어짐 현상이 심해진 로렌치안(Lorentzian) 형태의 피크임을 알 수 있다. 이는 극단적으로 짧아진 스핀-스핀 완화시간( $T_2$ )으로 인하여 NMR 신호가 영향을 받았기 때문으로 이러한 현상은  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 스펙트럼에서도 확인할 수 있다.

일차원의  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼에서 각 산소 환경이 거의 분해되지 않는 난점을 극복하기 위하여 기존 타 연구에서는 이차원의 3QMAS NMR 스펙트럼을 얻는 연구가 진행되어 왔다. 이차원

$^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 스펙트럼은 일차원의 스펙트럼에 비하여 월등한 분해능을 가지고 있으며 확연히 구별되는 비연결산소와 연결산소의 피크가 나타난다. 또한 각 산소 환경의 존재 유무에 대한 정성적인 확인에 더하여 이차원의 3QMAS NMR을 통하여 정량적인 각 산소 환경의 변화를 관찰할 수 있다. 이차원의 3QMAS NMR 스펙트럼의 경우 두 개의 진동수 축(MAS와 isotropic 차원)을 가지고 있는데, 각각의 진동수 축의 방향으로 이차원의 스펙트럼을 투영시킨 것을 통해 산소 주변의 원자 환경에 대한 정보를 얻게 된다. 이 때 투영시킨 스펙트럼이 나타내는 각각의 피크의 넓이를 구함으로써 각 원자환경에 대한 정량적인 비율에 대한 정보를 얻을 수 있기 때문에 이차원 고상 NMR 스펙트럼은 철이 포함된 물질의 경우에도 정량적인 정보를 제시할 수 있을 것으로 기대된다. 여기서 얻어지는 정량적인 산소 환경에 대한 정보는 시스템 내의 점성도와 같은 거시적 성질의 변화에 대해 미시적 근원을 이해할 수 있게 하는 중요한 단서이다. 이에 따라 철이 포함되어 고상 NMR 실험으로 원자구조를 규명하는 것이 불가능할 것으로 여겨졌던 물질에 대해서도 이차원의 고상 NMR 실험을 통해 MAS 스펙트럼에서는 구별되지 않았던 피크들의 정성적 구별뿐만 아닌 정량적 분석이 가능할 것으로 기대되며, 본 내용과 관련한  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 실험결과는 Kim and Lee (in preparation)에 수록될 예정이다.

고상 NMR 실험에 상자성 원소가 미치는 영향

이 연구에서 고분해능의 고상 NMR 실험을 이용하여 최고 16.07 wt%의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 포함된 비정질 알칼리 규산염의  $^{29}\text{Si}$ 의 스핀-격자 완화시간을 관찰하고  $^{29}\text{Si}$ 와  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼을 제공하며 상자성 원소가 포함된 비정질 규산염 물질에 대한 원자 구조의 정보를 제시하였다. 이는 실험이 불가능하다고 여겨졌던 다량의 상자성 원소가 포함된 비정질을 비롯한 많은 물질의 고상 NMR 실험에서 유의미하며 직접적인 원자구조에 대한 정보를 얻는 것이 가능함을 제시하는 중요한 결과라고 할 수 있다. 유의미한 실험 결과를 얻기 위하여 상자성 원소가 강하게 영향을 주는 핵 스핀의 자기완화의 강화현상을 이용하여 NMR 실험의 반복주기를 짧게(0.3~0.5 s) 조절하여 반복횟수를 늘려 신호 대 잡음의 비율을 효과적으로 높였다. 또한

스핀-격자 완화시간을 측정함에 있어 0.1초 내에 완화가 완료되고  $10^3 \sim 10^4$ 초 단위의 상당히 짧은 간격의 측정시간을 구별하여 제시하여 기존에 알려지지 못했던 많은 양이 포함된 철의 스핀-격자 자기완화 행동 양상에 대하여 기술하였다. 이러한 과정을 거쳐 전술한 바와 같이 급격한 신호의 감소와 피크의 넓어짐 현상이 있었지만 기존에 제시하지 못했던 철이 포함된 시스템의 고상 NMR 스펙트럼을 제시하였다. 또한 16.07 wt%의 높은 함량의 철이 포함되었음에도 불구하고 고상 NMR 신호가 관찰되는 것은 비정질 규산염 내에서 상자성 원소의 홀전자자 핵 스핀에 영향을 주는 범위가 정해져 있으며 극소량이지만 그 범위 밖에서 영향을 비교적 덜 받는 핵 스핀의 신호가 잔류하고 있기 때문에 정밀하고 고분해능을 갖는 고상 NMR을 통하여 관찰이 가능한 것이다. 이와 같은 실험을 통하여 NMR이 고유의 장점을 유지하여 철이 포함된 규산염 비정질의 원자 단위의 직접적인 정보를 주는데 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 상자성 원소로 인한 효과가 하나의 현상에 대해 페르미 이동(Fermi shift)과 준접촉 상호작용(pseudo contact coupling) 등과 같은 여러 해석이 가능하므로 조금 더 정량적인 결과가 필요하며 다양한 철의 함량을 포함한 시스템의 실험을 통해 정확한 이해를 추구해야 한다. 또한 본 실험에서 제시하지 않았으나 철이 갖는 이중의 산화상태를 피스바우어 실험 혹은 X-선 흡수 분광분석 실험을 통하여 실험 결과로 나타난 철이 구조에 미치는 역할에 산화상태의 영향에 대해서도 추가로 논의해야 한다.

## 결 론

본 연구에서는 철이 포함된 비정질 알칼리 규산염의  $^{29}\text{Si}$ 의 스핀-격자 완화시간을 관찰하고  $^{29}\text{Si}$ 와  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼을 제공하며 상자성 원소가 포함된 비정질 규산염 물질에 대한 원자 구조의 정보를 최초로 제시하였다. 철이 포함된 비정질 알칼리 규산염의  $^{29}\text{Si}$ 의 스핀-격자 완화시간의 경우 상자성 원소가 가지고 있는 홀전자와 핵 스핀의 상호작용이 커지기 때문에 철의 존재에 따른 스핀-격자 완화시간은 급격히 짧아진다.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR의 스펙트럼을 보면 철이 함유된 물질의 경우  $Q^2$ ,  $Q^3$  그리고  $Q^4$ 의 피크 폭이 현저히 증가하여 각 규소 환경을 구별하는 것이 거의 불가능하다. 하지만 피크의 폭이 증가하는 양상을 살펴보면 특정방향,

특히  $Q^4$ 의 방향으로 피크 폭의 증가 방향이 강화되고 있다. 철의 함량에 따른 피크 폭의 넓어짐 현상이 특정 방향으로 강화되고 있다는 결과를 통하여 규소의 각 환경과 철의 상호작용이 서로 다르게 일어나고 있음을 알 수 있고 특히  $Q^2$ 와 철의 상호작용이  $Q^4$ 와 철의 상호작용에 비하여 강하다는 것을 알 수 있다.  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 스펙트럼은 방법론 자체의 한계와 상자성 원소의 영향으로 인하여 각 산소 주변의 원자 환경이 쉽게 구별되지 않으나 이차원의  $^{17}\text{O}$  3QMAS NMR 결과를 통하여 비교적 넓은 피크 폭에도 불구하고 비연결산소와 연결산소의 구분이 가능할 것으로 기대된다. 이 결과를 통하여 철이 포함된 규산염 비정질의 철의 함량에 따른 산소 주변의 원자 환경, 중합도 및 연결도와 무질서도에 대한 정보를 정량화하여 얻을 수 있게 된다. 그러므로 상자성 원소가 포함된 물질의 원자 정보를 얻는 것에 한계가 있다고 알려져 왔던 NMR이 고유의 장점을 유지하여 철이 포함된 비정질 규산염의 원자 단위의 직접적인 정보를 주는데 효과적이라는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과는 자연계에 산재하고 있는 철을 포함한 비정질 규산염의 미시적 구조의 자세한 연구가 실험적으로 정량화하여 거시적인 물성을 체계적으로 설명하는 것이 가능함을 보여준다. 따라서 철을 포함한 비정질 규산염과 관련하는 마그마의 이동이나 맨틀 심부의 초저속도층을 구성하는 물질의 거동에 대해 정량적으로 이해하는 것에 도움이 될 것으로 기대된다.

## 사 사

본 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-5114)의 지원을 받아 수행되었습니다. 사독을 해주신 최진범 교수님과 익명의 심사위원분께 감사드리며 정기영 편집장님께서도 깊이 감사드립니다.

## 참고문헌

- 박선영과 이성근 (2009) 다성분계 현무암질 비정질 규산염의 원자 구조에 대한 고상핵자기 공명 분광분석연구. 한국광물학회지, 22, 343-352.
- 이성근 (2005) 2차원 고상 핵자기 공명기를 이용한 비정질 규산염의 고압구조 및 무질서도에 대하여. 한국광물학회지, 18, 45-52
- Bouhifd, M.A., Richet, P., Besson, P., Roskosz, M., and Ingrin, J. (2004) Redox state, microstructure and viscosity of a partially crystallized basalt melt.

- Earth. Planet. Sci. Lett., 218, 31-44.
- Brown, G.E., Farges, F., and Calas, G. (1995) X-ray scattering and x-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Rev. Mineral.*, 32, 317-410.
- Calas, G. and Petiau, J. (1983) Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra - information from the pre-edge. *Solid State Commun.*, 48, 625-629.
- Dingwell, D.B. and Virgo, D. (1987) The effect of oxidation-state on the viscosity of melts in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51, 195-205.
- Dingwell, D.B. (1989) Shear viscosities of ferrosilicate liquids. *Am. Miner.*, 74, 1038-1044.
- Dingwell, D.B. (1991) Redox viscometry of some Fe-bearing silicate melts. *Am. Miner.*, 76, 1560-1562.
- Frydman, L. 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.
- Hartman, J.S. and Sherriff, B.L. (1991) Si-29 MAS NMR of the aluminosilicate mineral kyanite - residual dipolar coupling to Al-27 and nonexponential spin-lattice relaxation. *J. Phys. Chem.*, 95, 7575-7579.
- Herzberg, C. (2006) Petrology and thermal structure of the Hawaiian plume from Mauna Kea volcano. *Nature*, 444, 605-609.
- Idehara, K. (2011) Structural heterogeneity of an ultra-low-velocity zone beneath the Philippine Islands: Implications for core-mantle chemical interactions induced by massive partial melting at the bottom of the mantle. *Phys. Earth. Planet. In.*, 184, 80-90.
- Kelsey, K.E., Stebbins, J.F., Du, L.S., Mosenfelder, J.L., Asimow, P.D., and Geiger, C.A. (2008) Cation order/disorder behavior and crystal chemistry of pyrope-grossular garnets: An O-17 3QMAS and Al-27 MAS NMR spectroscopic study. *Am. Miner.*, 93, 134-143.
- Kelsey, K.E., Stebbins, J.F., Singer, D.M., Brown, G.E., Mosenfelder, J.L., and Asimow, P.D. (2009) Cation field strength effects on high pressure aluminosilicate glass structure: Multinuclear NMR and La XAFS results. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 3914-3933.
- Kim, H. and Lee, S.K. (2011) Probing atomic structures of iron-bearing alkali silicate glasses using solid-state NMR, in preparation.
- Lange, R.A. and Navrotsky, A. (1992) Heat-capacities of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -bearing silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petr.*, 110, 311-320.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3695-3710.
- 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. (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 Stebbins, J.F. (2009) Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An O-17 NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1109-1119.
- 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.
- Levitt, M.H. (2001) Spin dynamics: Basic of Nuclear Magnetic Resonance (NMR). John Wiley & Sons, LTD, Chichester.
- Liebske, C., Behrens, H., Holtz, F., and Lange, R.A. (2003) The influence of pressure and composition on the viscosity of andesitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 473-485.
- Lussier, A.J., Aguiar, P.M., Michaelis, V.K., Kroeker, S., and Hawthorne, F.C. (2009) The occurrence of tetrahedrally coordinated Al and B in tourmaline: An  $^{11}\text{B}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study. *Am. Miner.*, 94, 785-792.
- Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T. (1991) The structural groups of alkali silicate-glasses determined from Si-29 MAS NMR. *J. Non-Cryst. Solids*, 127, 53-64.
- Mysen, B.O., Virgo, D., and Seifert F.A. (1984) Redox equilibria of iron in alkaline earth silicate melts: relationships between melt structure, oxygen fugacity, temperature and properties of iron-bearing silicate liquids. *Am. Miner.*, 69, 834-847.
- Mysen, B.O. and Richet, P. (2005) Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure Developments in Geochemistry 10, Elsevier.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Neumann, E.R., and Seifert, F.A. (1985a) Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}-\text{O}$  relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus

- phase-equilibria. *Am. Miner.*, 70, 317-331.
- Mysen, B.O., Virgo, D., Scarfe, C.M., and Cronin, D.J. (1985b) Viscosity and structure of iron-bearing and aluminum-bearing calcium silicate melts at 1 atm. *Am. Miner.*, 70, 487-498.
- Mysen, B.O., Virgo, D., and Seifert, F.A. (1985c) Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Miner.*, 70, 88-105.
- Mysen, B.O. and Virgo, D. (1985) Iron-bearing silicate melts: relations between pressure and redox equilibria. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 191-200.
- Nagata, K. and Hayashi, M. (2001) Structure relaxation of silicate melts containing iron oxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 282, 1-6.
- Poulsen, S.L., Kocaba, V., Le Saout, G., Jakobsen, H.J., Scrivener, K.L., and Skibsted, J. (2009) Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR: Effects of paramagnetic ions. *Solid State Nucl. Mag.*, 36, 32-44.
- Rost, S., Garnero, E.J., Williams, Q., and Manga, M. (2005) Seismological constraints on a possible plume root at the core-mantle boundary. *Nature*, 435, 666-669.
- Slichter, C.P. (1996) *Principles of magnetic resonance* (3rd Ed.), Springer.
- Stebbins, J.F. and Kelsey, K.E. (2009) Anomalous resonances in Si-29 and Al-27 NMR spectra of pyrope ( $[\text{Mg,Fe}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) garnets: effects of paramagnetic cations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 6906-6917.
- Stebbins, J.F., Panero, W.R., Smyth, J.R., and Frost, D.J. (2009) Forsterite, wadsleyite, and ringwoodite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ): Si-29 NMR constraints on structural disorder and effects of paramagnetic impurity ions. *Am. Miner.*, 94, 626-629.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2004) Calorimetry of liquids in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Am. Miner.*, 89, 1586-1596.
- Tangeman, J.A. and Lange, R.A. (1998) The effect of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Ti}^{4+}$  on the configurational heat capacities of sodium silicate liquids. *Phys. Chem. Miner.*, 26, 83-99.
- Tse, D. and Hartmann, S.R. (1968) Nuclear spin-lattice relaxation via paramagnetic centers without spin diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 21, 511-514.
- Wang, Z.F., Cooney, T.F., and Sharma, S.K. (1993) High-temperature structural investigation of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$  melts and glasses. *Contrib. Mineral. Petr.*, 115, 112-122.
- Wilke, M., Farges, F., Partzsch, G.M., Schmidt, C., and Behrens, H. (2007) Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy. *Am. Miner.*, 92, 44-56.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, G.E., and Martin, F. (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Miner.*, 86, 714-730.
- Winter, J.D. (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, New Jersey.
- Xue, X.Y., Stebbins, J.F., and Kanzaki, M. (1994) Correlations between O-17 NMR parameters and local-structure around oxygen in high-pressure silicates - implications for the structure of silicate melts at high-pressure. *Am. Miner.*, 79, 31-42.

---

접수일(2011년 12월 10일), 수정일(1차 : 2011년 12월 23일),  
 게재확정일(2011년 12월 23일)