

현무암과 포놀라이트 비정질 규산염의 원자구조 차이에 대한 고상핵자기 공명 분광분석 연구

A Solid-state ^{27}Al MAS and 3QMAS NMR Study of Basaltic and Phonolitic Silicate Glasses

박 선 영(Park Sun Young)^{1*} · 이 성 근(Lee Sung Keun)¹

¹서울대학교 지구환경과학부

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

요약 : 현무암과 포놀라이트 조성을 가진 마그마는 분화 양상과 거시적 물성에서 많은 차이를 보이는데 대한 원자구조 단위의 근본적인 원인은 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 본 연구에서는 일차원과 고해상도 이차원 고상 핵자기공명 분광분석(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)을 이용하여 현무암질 마그마의 모델인 투회석과 아노르다이트 공융점 조성을 가진 비정질 규산염과 포놀라이트 조성의 비정질 규산염의 Al 주변 원자 구조를 관찰하였다. ^{27}Al MAS NMR 실험 결과 두 조성 모두 ^{14}Al 피크가 지배적인 것을 보여주며 현무암 조성의 비정질 규산염의 피크 반치폭이 포놀라이트 조성보다 약 2 배 더 넓은 것으로 관찰된다. 이것은 현무암질 조성에서의 Al 주변의 위상 무질서도가 포놀라이트 조성보다 높다는 것을 의미한다. ^{27}Al 3QMAS NMR 실험 결과 ^{14}Al 과 ^{15}Al 이 구별되어 관찰되며 현무암 조성의 비정질 규산염에서 포놀라이트 조성에는 관찰되지 않는 ^{15}Al 이 약 3.3% 관찰된다. 이는 현무암질 마그마가 포놀라이트 마그마에 비해 Al 주변의 배열 무질서도가 더 큰 것을 의미한다. 사중극자 상호관계를 설명하는 계수 또한 현무암 조성의 비정질 규산염이 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 비해 큰 값을 나타내며 이것 또한 ^{14}Al 주변의 위상 무질서도가 더 큰 것을 확증해준다. 본 논문에서 규명한 현무암과 포놀라이트 조성의 비정질 규산염의 원자 구조 차이는 점성도와 같은 조성에 따른 마그마의 물성 차이에 대한 미시적 기원을 제시한다.

주요어 : 현무암질 마그마, 포놀라이트 마그마, 다성분계 비정질 규산염, 핵자기 공명분광분석, 원자 구조

ABSTRACT : While the macroscopic properties and eruption style of basaltic and phonolitic melts are different, the microscopic origins including atomic structures are not well understood. Here we report the atomic structure differences of glass in diopside-anorthite eutectic composition (basaltic glass) and phonolitic glass using high-resolution 1D and 2D solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The ^{27}Al MAS NMR spectra for basaltic glass and phonolitic glass show that the full width at half maximum (FWHM) of ^{14}Al for basaltic glass is about twice than phonolitic glass, suggesting the topological disorder of basaltic magma is larger than that of phonolitic magma. The ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for basaltic glass and phonolite glass show much improved resolution than the 1D MAS NMR, resolving ^{14}Al and ^{15}Al . Approximately 3.3% of ^{15}Al is observed for basaltic glass, demonstrating

*Corresponding author: +82-2-877-3072, E-mail: psy2325@snu.ac.kr

the configurational disorder of basaltic magma is larger than phonolitic magma. This result confirms that the topological disorder of ^{14}Al in basaltic glass is larger than that of phonolitic glass. The observed structural differences between basaltic glass and phonolitic glass can provide an atomistic origin for change of the macroscopic properties with composition including viscosity.

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

서 론

다성분계 비정질 규산염 용융체는 지구 내부에서의 화성작용과 분화작용에 중요한 역할을 하므로 이에 대한 연구는 지구 내부를 이해하는 데 필수적이다(Presnall *et al.*, 2002 and references therein). 지구 내부에서 부분 용융(partial melting)에 의해 생성되는 다성분계 비정질 규산염 용융체는 생성되는 온도, 압력, 용융 정도에 따라 다양한 조성을 가지며(Kushiro, 2001) 분화 과정이나 분별 결정 과정을 겪으면서 지표면으로 상승할 때 용융체의 조성이 변하게 된다. 이러한 이유로 판구조 환경(tectonic setting)이 달라지면 용융체의 조성이 달라지게 되며 그 예로 중앙 해령에서는 현무암질의 마그마가 주로 생성되고 섭입대에서는 안산암질의 마그마가 주로 생성된다. 이처럼 지구 내부에서 생성되어 지표면으로 분출하는 용융체는 여러 요인들에 의해 다양한 조성을 가지며 이러한 다성분계 용융체의 조성에 따른 원자구조를 밝히는 것은 지구 내부 마그마의 이동, 초기 지구의 분화 과정 등에 대한 실마리를 제공해 줄 수 있다(Giordano and Dingwell, 2003; Lee, 2011; Lee and Sung, 2008; Mysen and Richet, 2005; Park and Lee, 2012; 2014, and references therein).

다성분계 비정질 규산염 용융체에 대한 이전 연구들은 주로 중앙 해령에서의 결핍 맨틀(depleted mantle)의 부분 용융으로 생성되는 현무암 조성의 용융체나 섭입대에서 주로 H_2O 로 구성되어 있는 유체의 영향을 받아 생성되는 안산암 조성의 용융체에 대해 이루어져 왔다. 그런데 실제 초기 맨틀(primitive mantle)에서 측정된 K_2O 는 결핍된 중앙 해령 맨틀(depleted MORB mantle) 보다 더 높은 것으로 나타난다(Arevalo Jr *et al.*, 2009; McDonough and Sun, 1995). 이것은 현무암질 용융체나 안산암질 용융체에 비해 알칼리를 많이 포함하는 포놀라이트와 같은 용융체가 생성될 수 있다는 것을 의미한다. 알칼리 함량이 높은 포놀라이트 용융체는 규

산염 함량이 낮은 용융체로부터 분별작용(fractionation)에 의해 생성되거나 맨틀의 직접적인 용융이나 분화작용(differentiation)에 의해 생성되기도 한다(Thompson *et al.*, 2001). 이러한 포놀라이트 용융체는 가장 진화된 용융체이기 때문에 산출이 드물지만 배호분지(back arc basin)에 존재하는 진화 과정을 많이 겪은 활발한 화산이나(e.g. Brenna *et al.*, 2014, and references therein), 동아프리카 열곡대와 같은 열곡지역에서 나타나기도 하며(e.g. Winter, 2001, and references therein), 또한 남극 등지에서 분별작용에 의해 생성되어 나타나기도 한다(e.g., Panter *et al.*, 1997, and references therein). 전 지구상에 가장 많이 산출되는 현무암질 용융체가 분출형 분화(effusive eruption) 형태를 보이는 반면 포놀라이트 용융체는 폭발성 분화(explosive eruption) 형태를 보인다. 이처럼 현무암질 용융체와 포놀라이트 용융체의 분화 형태가 다른 이유는 점성도의 차이 때문이다. 마그마의 점성도는 조성에 따라 다른 값을 가진다. 포놀라이트, 유문암, 조면암, 현무암 조성을 가진 용융체의 점성도를 측정한 이전 연구는 현무암, 포놀라이트, 조면암, 유문암 조성의 순서로 점성도가 증가하며 그 차이가 100-10000배 정도 된다는 결과를 제시하였다(Giordano *et al.*, 2004). 자연계 용융체의 거시적 성질들을 정리한 이전 연구들에 의하면 현무암질 용융체와 포놀라이트 용융체는 점성도 이외에도 아래와 같은 차이를 보인다. 현무암질 용융체의 비연결 산소와 사면체의 비율(NBO/T) 값이 0.6-1.2의 분포를 보이는 반면 포놀라이트 용융체는 0-0.4의 분포를 보여 현무암질 용융체의 NBO/T 값이 포놀라이트 용융체에 비해 큰 값을 보인다(Mysen and Richet, 2005). 또한 밀도와 연관성이 있는 몰부피(molar volume)에서도 차이를 보여 현무암질 용융체는 평균 약 $24.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 의 값을 가지고 포놀라이트 용융체는 평균 약 $28.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 의 값을 가진다(Bottinga and Weill, 1982, 1983; Mysen and Richet, 2005). 고온(1200-160

Table 1. Nominal compositions for glass in the diopside-anorthite eutectic (Di₆₄An₃₆) and phonolite glass

composition	nominal composition (mol%)							
	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	MnO
Di ₆₄ An ₃₆	25.0	16.0	0.0	9.0	50.0	0.0	0.0	0.0
phonolite	1.4	8.0	9.0	12.9	64.0	3.8	0.7	0.2

0°C)에서의 활성화 엔탈피 값을 계산한 이전 연구는 현무암질 용융체의 값이 평균 약 136 kJ/mol의 값을 가지며 포놀라이트 용융체가 평균 약 151 kJ/mol의 값을 보이는 것을 제시하였다(Giordano and Dingwell, 2003, 2004; Mysen and Richet, 2005). 이처럼 현무암질 용융체와 포놀라이트 용융체는 분화 형태 뿐 아니라 거시적 성질에서도 많은 차이를 보이거나 이에 대한 원자구조 단위에서의 근본적인 원인을 명확하게 밝힌 예는 아직까지 없었다. 현무암질 용융체의 원자구조는 이전 연구에서 밝혀진 바가 있으나 현무암질 용융체와 포놀라이트 용융체의 차이에 대한 규명은 아직까지 이루어지지 않았다(Park and Lee, 2012).

본 연구에서는 현무암 조성의 포놀라이트 조성을 가지는 비정질 규산염의 원자구조 차이를 규명하고 그 결과로부터 거시적 성질의 변화에 대한 미시적인 기원을 밝히고자 한다. 현무암 조성의 비정질 규산염은 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, 포놀라이트 조성의 비정질 규산염은 CaO-MgO-Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂로 이루어진 다성분계이므로 분광 분석시 각각의 결합을 지시하는 피크들이 서로 겹쳐 나타나기 때문에 원자 구조 분석이 매우 어렵다. 이러한 난점을 극복할 수 있는 방법론 중의 하나가 고상 핵자기 공명 분광분석(NMR, Nuclear Magnetic Resonance)이다(Park and Lee, 2009). NMR은 특정 원자 중심의 정보를 제공하며 정량적인 분석이 가능하므로 다성분계 비정질 규산염에 대한 분광 분석에 매우 적절하다(Kelsey *et al.*, 2009; Lee, 2011; Lee *et al.*, 2005; Lee and Sung, 2008; Mysen and Richet, 2005; Park and Lee, 2012; 2014, and references therein). 본 연구에서는 초기 현무암 조성의 용융체를 나타내는 투휘석-아노르다이트 공융점 조성의 비정질 규산염과 포놀라이트 조성의 용융체를 나타내는 비정질 규산염에 대해 고상 핵자기 공명 분광분석을 이용하여 알루미늄 주변의 원자 환경을 규명하고자 한다.

연구 방법

시료 준비

투휘석과 아노르다이트 공융점 조성의 비정질 시료(diopside : anorthite = 64 : 36, CaO : MgO : Al₂O₃ : SiO₂ = 25 : 16 : 9 : 50 mol%)와 포놀라이트 조성의 비정질 시료 CaO : MgO : Na₂O : K₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : TiO₂ : MnO = 1.4 : 8.0 : 9.0 : 3.8 : 12.9 : 64.0 : 0.7 : 0.2 mol%)는 탄산염(CaCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃)과 산화물(MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO)로부터 합성하였다. 각각의 조성에 해당하는 비정질 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 고온 용광로를 사용하여 800°C에서 1시간 동안 탈탄산화 시킨 후에 각각의 녹는점 이상의 온도인 1,600°C에서 1시간 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 급속 냉각시켰다. Table 1은 투휘석과 아노르다이트 공융점 조성의 비정질 시료와 포놀라이트 조성의 비정질 시료에 대한 조성을 보여준다. 현무암 조성의 비정질 규산염은 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 화학 분석을 진행하였으며 분석 결과는 이전 연구에 제시되어 있다(Park and Lee, 2009). 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 대해서는 화학 분석을 진행하지 않았으나 이전 연구에 의하면 현무암 조성의 비정질 규산염의 합성 전 계산된 조성의 화학 분석을 통해 측정된 비율의 차이가 0.5-1.0% 정도로 합성된 시료의 조성을 신뢰할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서 포놀라이트 조성도 최대 1%의 오차 범위 내에서 신뢰할 수 있다고 생각된다.

본 논문에서 제시한 시료의 원자 구조는 유리 전이 온도(glass-transition temperature)에서의 과냉각 액체(super-cooled liquid)의 원자 구조이다. 규산염의 유리 전이 온도는 녹는점보다 낮기 때문에 본 논문에서 제시된 비정질 규산염의 구조는 실제 자연계에 존재하는 용융체와 다를 수 있다. 급속 냉각 속도를 조절하면서 시료를 제작하여 온도에

따른 비정질 규산염의 구조 변화를 관찰한 이전 연구는 온도에 따라 비정질 규산염의 구조가 작지만 측정 가능한 범위에서 변화를 보이는 것을 제시하였다(Stebbins *et al.*, 2008).

^{27}Al MAS NMR 분광분석 방법

^{27}Al MAS NMR 실험과 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험은 400 MHz NMR (9.4 T Varian)을 이용하였으며, 104.229 MHz 라모어 진동수에서 알루미늄 주변 원자 환경을 측정하였고 3.2 mm 프로브(probe)를 사용하였다. ^{27}Al MAS NMR 실험은 0.3 μs 의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복 대기시간은 투회석과 아노르다이트 공융점 조성에는 1 s, 포놀라이트 조성에는 0.5 s를 사용하였다. 시료 회전 속도는 17 kHz로 조절하였다. 스펙트럼의 기준은 AlCl_3 의 알루미늄 원자 환경을 0 ppm으로 하였고 스캔 반복 회수는 Al_2O_3 의 함량에 따라 각각 7184와 4800이다. 투회석과 아노르다이트 공융점 조성에 대한 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험은 3.0, 0.6, 0.6 μs 로 이루어진 펄스 시퀀스를 사용하였으며 펄스반복 대기시간은 1 s를 주었고 스캔 반복 회수는 5664이다. 포놀라이트 조성에 대한 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험은 3.0, 0.8, 0.8 μs 로 이루어진 펄스 시퀀스를 사용하였으며 펄스반복 대기시간은 0.5 s를 주었고 스캔 반복 회수는 6720이다.

결과와 토론

^{27}Al MAS NMR 실험 결과 및 토론

Fig. 1은 투회석과 아노르다이트 공융점 조성과 포놀라이트 조성의 비정질 시료에 대한 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼으로 비정질 시료가 가지는 고유의 무질서도로 인해 피크의 폭이 넓게 나타나고 두 조성에서 동일하게 60 ppm 근처에서 ^{41}Al 이 주로 관찰되는 것을 보여준다. 이 결과는 두 조성에서 Al^{3+} 이 주로 네트워킹 형성 이온으로 존재하고 있는 것을 의미한다. 투회석과 아노르다이트 공융점 조성에서는 ^{41}Al 이외에도 30 ppm 근처에서 피크가 존재하는 것처럼 관찰이 되는데 이 위치는 ^{51}Al 이 존재하는 곳이다. 그러나 1D ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서는 ^{41}Al 와 ^{51}Al 가 구별되어 나타나지는 않는다. 여기서 각각의 Al 배위수에 대한 피크

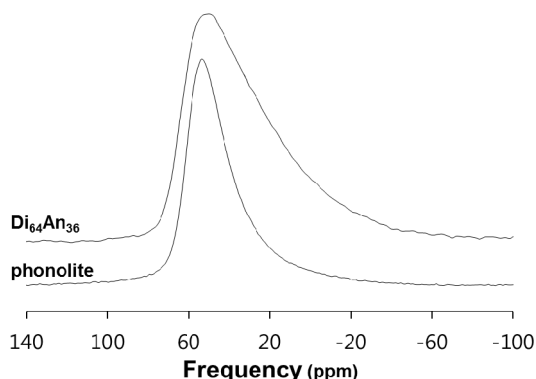


Fig. 1. ^{27}Al MAS NMR spectra for glass in diopside-anorthite eutectic composition ($\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$) and phonolite glass at 9.4 T.

위치는 결정질과 비정질 알루미늄 규산염에 대한 이전 연구를 참고하였다(Baltisberger *et al.*, 1996, and references therein).

피크의 최고점 위치는 투회석과 아노르다이트 공융점 조성에서 49.8 ± 1.0 ppm이고 포놀라이트 조성에서는 53.9 ± 1.0 ppm으로 두 조성에서 4.1 ± 1.0 ppm 차이가 난다. 피크 최고점 위치는 여러 요인에 의해 달라질 수 있다. 첫째, ^{41}Al (~ 60 ppm)과 ^{51}Al (~ 30 ppm)의 피크 위치의 차이 때문에 ^{51}Al 가 존재하게 되면 피크 최고점 위치가 60 ppm 보다 음의 영역에서 나타날 수 있다. 둘째, Al 주변의 Si 개수의 차이이다. Si/Al 비율은 조성 따라 달라지며 투회석과 아노르다이트 공융점 조성에서는 2.8의 값을 가지고 포놀라이트 조성에서는 2.5의 값을 가진다. 이전 연구에 의하면 Si/Al 비율이 증가할수록 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 피크가 음의 방향으로 움직인다(Lee and Stebbins, 2000). 현무암 조성의 비정질 시료에서의 ^{51}Al 의 상대적인 양은 피크 위치에 영향을 주기 어려운 소량이므로 Fig. 1에서 나타나는 피크 최고점 위치의 차이는 현무암질 조성의 용융체와 포놀라이트 조성의 용융체의 Si/Al 비율 차이에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

비정질 물질에 대한 NMR 스펙트럼의 피크 반치폭(full width at half maximum, FWHM)은 각 Al 위치의 화학적 이동(chemical shift) 분배에 부분적으로 영향을 받으며 사중극자 상호작용의 크기에 직접적으로 비례한다(Lee *et al.*, 2005; Lee and Stebbins, 1999). Fig. 2는 투회석과 Ca-처마카

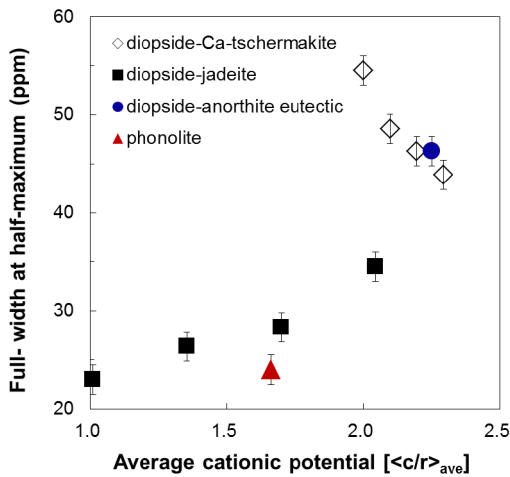


Fig. 2. Peak widths (FWHM) of ^{41}Al in ^{27}Al MAS NMR spectra for glass in diopside-anorthite eutectic composition ($\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$) and phonolite glass at 9.4 T. Error bar of ± 0.5 ppm was estimated from the uncertainty in the sample composition, phasing of the NMR spectrum, and the NMR processing conditions.

이트, 투휘석과 제이다이트, 투휘석과 아노르다이트 공융점, 포놀라이트 조성의 피크 반치폭을 평균 양이온 포텐셜[⟨c/r⟩_{ave}]에 따라 나타낸 결과를 보여 준다(Park and Lee, 2012, 2014). 여기서 ⟨c/r⟩_{ave}은 각 조성에서의 양이온들이 가지는 포텐셜 값(양이온 세기/이온반지름, c/r)에 각각의 mol%를 곱하여 더한 값으로 조성이 다른 다성분계 비정질 규산염들을 용이하게 비교할 수 있는 변수이다(Park and Lee, 2014). 투휘석과 Ca-치마카이트 유사이원계의 피크 반치폭은 ⟨c/r⟩_{ave} 값이 증가할수록 53.5 ± 1.5 ppm에서 43.9 ± 1.5 ppm으로 감소하는 경향성을 보이며(Park and Lee, 2012), 투휘석과 제이다이트 유사이원계의 피크 반치폭은 ⟨c/r⟩_{ave} 값이 증가할수록 23.0 ± 1.5 ppm에서 34.5 ± 1.5 ppm으로 증가하는 경향성을 보인다(Park and Lee, 2014). 투휘석과 아노르다이트 유사이원계의 피크 반치폭은 46.3 ± 1.5 ppm으로 현무암질 마그마의 모델 조성인 투휘석과 Ca-치마카이트 유사이원계의 피크 반치폭과 비슷한 값을 보이며 포놀라이트 조성의 피크 반치폭은 24.0 ± 1.5 ppm으로 안산암질 마그마 조성인 투휘석과 제이다이트 유사이원계와 비슷한 값을 보인다. 본 연구에서 이루어진 포놀라이트 조성의 피크 반치폭을 비교하면 현무암질 조성의 피크 반치폭이 포놀

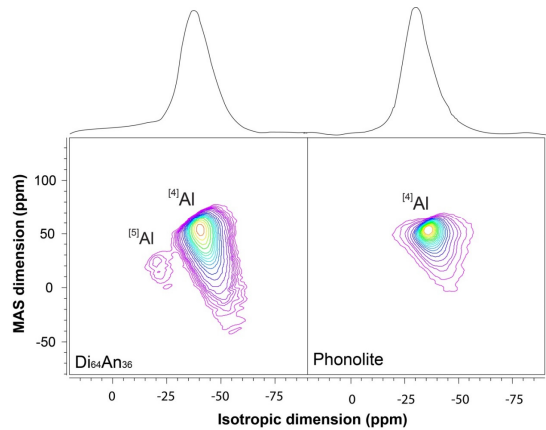


Fig. 3. ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for glass in diopside-anorthite eutectic composition ($\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$) and phonolite glass at 9.4 T. Contour lines are drawn at 5% intervals from relative intensities of 12% to 97% with added lines at 2%, 4%, 6%, and 8.

라이트 조성보다 약 2배 더 넓은 것으로 관찰된다. 이것은 현무암질 조성에서의 Al 주변의 위상 무질서도(결합 각과 결합 길이의 변화에 의한 무질서도)가 포놀라이트 조성보다 높다는 것을 의미한다.

고해상도 이차원 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험 결과 및 토론

Fig. 3은 투휘석과 아노르다이트 공융점 조성의 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 대한 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼을 보여준다. 이차원 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼은 일차원 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에 비하여 높은 해상도를 보여준다(Frydman and Harwood, 1995). 투휘석과 아노르다이트 공융점 조성의 비정질 규산염의 이차원 3QMAS NMR 스펙트럼에서는 일차원 MAS 스펙트럼에서 구별되지 않던 ^{41}Al 과 ^{51}Al 이 명확히 구별되며 각각의 정량적인 비율은 ^{41}Al 이 약 96.7%이고 ^{51}Al 이 약 3.3%이다. 반면에 포놀라이트 조성의 비정질 시료에서는 ^{41}Al 만 관찰이 된다. 이것은 포놀라이트 용융체에 비해 현무암질 용융체의 Al 주변 원자환경의 배열 무질서도(configurational disorder)가 더 큰 것을 의미한다. 일차원 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서 관찰된 것과 동일하게 이차원 스펙트럼에서도 MAS 차원에서의 피크 폭이 투휘석과 아노르다이트 공융점 조성의 비정질 시료가 포놀라이트 조성의 비정질 시료에 비해 더

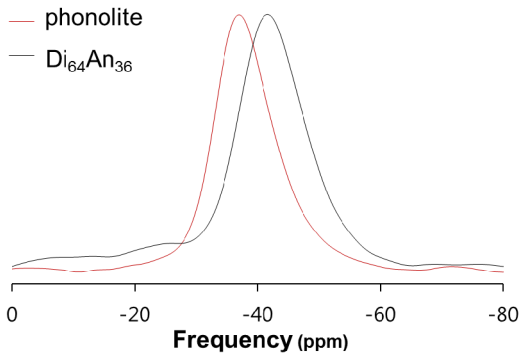


Fig. 4. Total isotropic projection of ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for glass in diopside-anorthite eutectic composition ($\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$) and phonolite glass at 9.4 T.

큰 것이 관찰되며 피크의 모양 또한 두 조성에서 차이를 보이는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 조성에 따라 Al 주변의 원자환경이 다르다는 것을 지시하며 배위수와 배열 무질서도, 위상 무질서도 (topological disorder)가 모두 바뀌는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4는 투회석과 아노르다이트 공용점 조성과 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 대한 이차원 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼을 isotropic 차원으로 투영한 결과를 보여준다. Isotropic 차원에서의 피크의 최고점 위치는 투회석과 아노르다이트 공용점 조성에서 -41.9 ± 1.0 ppm이고 포놀라이트 조성에서 약 -37.0 ± 1.0 ppm으로 약 5 ppm 차이가 나는 것이 관찰된다. Isotropic 차원으로 투영된 피크 최고점의 변화는 여러 변수에 의해 영향을 받는다. 그 변수 중 하나는 Si/Al 비율이다. 비정질 알루미노 규산염에 대해 Si/Al 비율을 변화시키면서 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험을 한 이전 연구의 결과는 Si/Al 비율이 증가할수록 피크가 양의 방향으로 이동하는 것을 보여주었다(Lee and Stebbins, 2000). 이것은 Al의 배위수가 대부분 4인 조성의 비정질 시료에서 Si/Al 비율이 증가할수록 $\text{Q}^4(4\text{Si})$ 가 증가하기 때문이다[여기서 $\text{Q}^n(m\text{Si})$ 는 n개의 연결산소와 m(0-4)개의 Si를 최근접 이웃원자(next nearest neighbor)로 가지고 있는 Al^{3+} 을 의미한다]. 전술한 바와 같이 투회석과 아노르다이트 공용점 조성의 Si/Al 비율 값은 2.8이고 포놀라이트 조성의 Si/Al 비율 값은 2.5이다. 따라서 isotropic 차원으로 투영한 결과에서 피크 최고점 위치의 변화는 Si/Al 비율 값이 높은 투회석과 아노르다이트 공용

점 조성에 $\text{Q}^4(4\text{Si})$ 나 $\text{Q}^4(3\text{Si})$ 가 포놀라이트 조성에 비하여 더 많이 존재하기 때문에 생긴 것으로 생각할 수 있다.

Isotropic 차원으로 투영한 스펙트럼에서 투회석과 아노르다이트 공용점 조성의 피크 반치폭은 13.1 ± 1.5 ppm이고 포놀라이트 조성의 피크 반치폭은 11.2 ± 1.5 ppm으로 포놀라이트 조성에 비해 현무암질 조성의 피크 반치폭이 더 넓은 것으로 관찰되었다. Isotropic 차원으로 투영한 스펙트럼의 피크 반치폭에 영향을 주는 여러 가지 요인 중 하나는 전술한 바와 같이 Si/Al 비율이다. 포놀라이트 조성에 비해 투회석과 아노르다이트 공용점 조성의 Si/Al 비율이 높아 Al 주변에 Si이 많아지면서 Q^4 구조(species)가 다양해져 피크 반치폭이 넓어졌을 가능성이 있다. 또한 투회석과 아노르다이트 공용점 조성에 양이온 세기가 큰 Ca^{2+} 이나 Mg^{2+} 이 많이 존재하여 Al 주변의 원자환경이 복잡해졌기 때문일 가능성도 있다.

이차원 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼에서 MAS 차원의 피크폭은 각 Al 위치의 화학적 이동 (chemical shift) 분배에 부분적으로 영향을 받으며 사중극자 상호작용의 크기에 직접적으로 비례한다. Al은 사중극자 핵종이기 때문에 비 구형 핵 전하 (non-spherical nuclear charge)가 Al 핵종 주변의 전기장 그래디언트(electric field gradient)와 상호작용을 한다. 이 상호작용의 크기는 Al 주변의 완전 입방 대칭(perfect cubic symmetry)으로부터의 어그러진 정도에 의해 크기가 측정되며, 사중극자 상호관계를 설명하는 계수(quadrupolar coupling constant, C_q)로 나타낼 수 있다. C_q 는 원자 주변의 결합 길이, 결합 각의 변화에 의한 무질서도의 증가를 나타내주는 척도 중 하나이다. Fig. 5는 $\langle c/r \rangle_{\text{ave}}$ 값의 증가에 따른 투회석과 Ca-처마카이트 조성의 유사이원계, 투회석과 제이다이트 조성의 유사이원계, 투회석과 아노르다이트 공용점, 포놀라이트 조성 내의 ^{14}Al 의 C_q 값을 보여준다. 투회석과 제이다이트 조성의 유사이원계의 C_q 값은 $\langle c/r \rangle_{\text{ave}}$ 값이 증가할수록 4.7 ± 0.4 MHz에서 5.3 ± 0.4 MHz로 증가하는 경향성을 보여준다(Park and Lee, 2014). 반면에 투회석과 Ca-처마카이트 조성의 유사이원계의 C_q 값은 $\langle c/r \rangle_{\text{ave}}$ 값이 증가할수록 6.6 ± 0.4 MHz에서 6.1 ± 0.4 MHz로 감소하는 경향성을 보여준다(Park and Lee, 2012). 또한 투회석과 아노르다이트 공용점 조성의 C_q 값은 6.0 ± 0.5 MHz로 투회석과 Ca-처마카이트 조

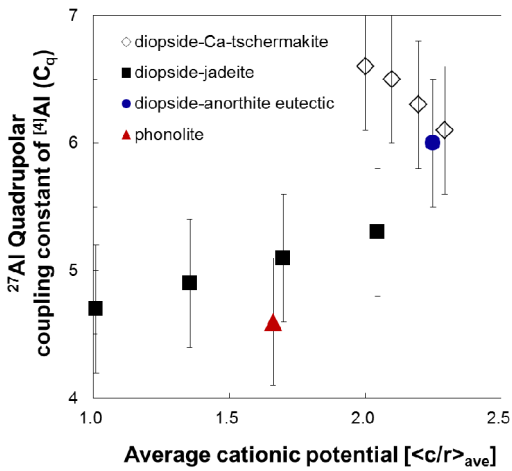


Fig. 5. Quadrupolar coupling constant (C_q) of ^{41}Al in glasses in diopside-anorthite eutectic composition ($\text{Di}_{64}\text{An}_{36}$) and phonolite glass. The asymmetry parameter is assumed to be 0.5. The estimated error bar of ± 0.4 MHz for ^{41}Al was determined based on the uncertainty in the position of the center of gravity of each peak.

성의 유사이원계의 값과 비슷한 경향성을 보이는 반면 포놀라이트 조성의 값은 4.6 ± 0.5 MHz로 투휘석과 제이다이트 조성의 유사이원계의 값보다 더 작은 값을 보인다. 이것이 의미하는 바는 투휘석과 아노르다이트 조성의 용융체 내의 ^{41}Al 주변의 무질서도가 포놀라이트 조성의 용융체보다 높다는 것을 말한다. 즉, Al 원자 주변의 결합 길이와 결합 각의 변화에 의한 원자구조의 어그러짐이 포놀라이트 조성에 비해 현무암질 조성의 용융체가 더 크다는 것을 의미한다. 두 조성에서 Al 주변의 무질서도가 다른 이유는 여러 요인이 있는데 그 중 하나는 현무암질 조성에서는 양이온 세기가 큰 Ca^{2+} , Mg^{2+} 가 많은 반면에 포놀라이트 조성에는 상대적으로 양이온 세기가 작은 Na^+ 이 많이 존재하기 때문이다. 이전 연구의 결과를 종합해보면 ^{41}Al 의 C_q 값은 포놀라이트, 안산암, 현무암 조성으로 증가하며 이것이 의미하는 것은 Al 주변의 무질서도가 포놀라이트, 안산암, 현무암 조성의 순서로 증가한다는 것을 의미한다.

적 용

본 연구에서 밝혀진 조성의 차이에 따른 Al 원

자구조는 실제 자연계에서 현무암질 조성의 용융체에 포놀라이트 조성의 용융체에는 존재하지 않는 ^{51}Al 이 존재한다는 것을 예측하게 해 준다. 또한 본 연구에서 밝혀진 조성에 따른 Al 원자구조의 차이는 조성에 따른 거시적 성질의 변화에 대한 미시적인 기원을 제시한다. 전술한 바와 같이 마그마의 점성도는 유문암질 마그마, 조면암질 마그마, 포놀라이트 마그마, 현무암질 마그마의 순으로 감소한다(Giordano *et al.*, 2004). 본 연구에서 수행한 실험 결과 현무암질 마그마의 Al 원자 주변의 무질서도가 포놀라이트 마그마에 비해 큰 것으로 밝혀졌다. Al 원자 주변의 무질서도와 점성도 사이에 직접적인 관련성은 밝혀지지 않았으나 원자구조의 무질서도가 커지는 방향으로 점성도가 감소한다는 것을 제시한 이전 연구가 존재한다(Park and Lee, 2012). 즉, Al 원자 주변의 무질서도가 큰 현무암질 마그마의 점성도가 포놀라이트 마그마에 비해 더 낮은 것이다. 이러한 원자구조의 무질서도의 변화는 현무암질 용융체와 포놀라이트 용융체의 거시적 성질의 차이와 분화 양상의 차이를 설명해 줄 수 있다. 점성도의 변화나 거시적 물성의 변화에 대한 직접적인 증거를 확인하기 위해서는 추후 산소 주변 원자구조에 대한 분석이 필요한 것으로 생각된다. ^{17}O 3QMAS NMR 실험을 통해 포놀라이트 용융체와 현무암질 용융체의 구조를 비교할 경우 현무암질 용융체가 포놀라이트 조성의 용융체에 비해 비연결 산소가 많을 것이 예상된다.

결 론

본 연구에서는 현무암 조성과 포놀라이트 조성의 비정질 규산염의 원자 구조를 ^{27}Al MAS NMR 실험과 3QMAS NMR 실험을 통해 규명하였다. ^{27}Al MAS NMR 실험 결과 두 조성에서 모두 ^{41}Al 이 지배적으로 나타나는 것이 관찰되었으며 현무암 조성의 비정질 규산염의 피크 반치폭이 포놀라이트 조성보다 약 2배 더 넓은 것으로 관찰된다. ^{27}Al 3QMAS NMR 실험 결과 현무암 조성의 비정질 규산염에서는 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 존재하지 않는 ^{51}Al 이 약 3.3% 존재하며 이는 현무암질 마그마의 Al 주변의 배열 무질서도가 더 큰 것을 의미한다. 현무암 조성의 비정질 규산염의 FWHM 값은 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 비해 높은 값을 보이며 이는 Al 주변의 위

상 무질서도가 더 큰 것을 의미한다. 사중극자 상호관계를 설명하는 계수 또한 현무암 조성의 비정질 규산염이 포놀라이트 조성의 비정질 규산염에 비해 큰 값을 나타내며 이것 또한 Al 주변의 위상 무질서도가 더 큰 것을 입증해준다. 본 논문에서 규명한 현무암과 포놀라이트 조성의 비정질 규산염의 원자 구조 차이는 조성에 따른 마그마의 물성 차이에 대한 미시적 기원을 제시한다.

사 사

이 연구는 한국연구재단의 기초연구사업(NRF 2014-053-046)의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- Arevalo Jr, R., McDonough, W.F., and Luong, M. (2009) The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 278, 361-369.
- Baltisberger, J.H., Xu, Z., Stebbins, J.F., Wang, S.H., and Pines, A. (1996) Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic study of aluminosilicate and aluminate crystals and glasses. *Journal of American Chemical Society* 118, 7209-7214.
- Bottinga, Y. and Weill, D.R., P. (1982) Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 909-919.
- Bottinga, Y. and Weill, D.R., P. (1983) Calculation of the density and thermal expansion coefficient of silicate liquids. *Bull. Mineral.* 106, 129-138.
- Brenna, M., Price, R., Cronin, S.J., Smith, I.E.M., Sohn, Y.K., Kim, G.B., and Maas, R. (2014) Final Magma Storage Depth Modulation of Explosivity and Trachyte-Phonolite Genesis at an Intraplate Volcano: a Case Study from Ulleung Island, South Korea. *Journal of Petrology* 55, 709-747.
- Frydman, L. and Harwood, J.S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *Journal of American Chemical Society* 117, 5367-5368.
- Giordano, D. and Dingwell, D.B. (2003) Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth and Planetary Science Letters* 208, 337-349.
- Giordano, D. and Dingwell, D.B. (2004) Erratum to “Non Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model”. *Earth and Planetary Science Letters* 221, 449.
- Giordano, D., Romano, C., Papale, P., and Dingwell, D.B. (2004) The viscosity of trachytes, and comparison with basalts, phonolites, and rhyolites. *Chemical Geology* 213, 49-61.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 3914-3933.
- Kushiro, I. (2001) Partial melting experiments on peridotite and origin of mid-ocean ridge basalt. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29, 71-107.
- Lee, S.K. (2011) Simplicity in melt densification in multicomponent magmatic reservoirs in Earth's interior revealed by multinuclear magnetic resonance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, 6847-6852.
- Lee, S.K., Cody, G.D., and Mysen, B.O. (2005) Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *American Mineralogist* 90, 1393-1401.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (1999) The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist* 84, 937-945.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2000) The structure of aluminosilicate glasses: High-resolution O-17 and Al-27 MAS and 3QMAS. *Journal of Physical Chemistry B* 104, 4091-4100.
- 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. *Chemical Geology* 256, 326-333.
- McDonough, W.F. and Sun, S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Mysen, B.O. and Richet, P. (2005) *Silicate glasses and melts: Properties and structure*. Elsevier, Amsterdam.
- Panter, K.S., Kyle, P.R., and Smellie, J.L. (1997) Petrogenesis of a Phonolite-Trachyte Succession at Mount Sidley, Marie Byrd Land, Antarctica. *Journal of Petrology* 38, 1225-1253.
- Park, S.Y. and Lee, S.K. (2009) Probing Atomic Structure of Quarternary Aluminosilicate Glasses using Solid-state NMR. *Journal of the Mineralogical Society of Korea* 22, 343-352.
- 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. and Lee, S.K. (2014) High-resolution solid-state NMR study of the effect of composition on network connectivity and structural disorder in multi-component glasses in the diopside and jadeite join: Implications for structure of andesitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 147, 26-42.
- Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., and Walter, M.J. (2002) Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, PII S0016-7037(0002)00890-00896.
- Stebbins, J.F., Dubinsky, E.V., Kanehashi, K., and Kelsey, K.E. (2008) Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 910-925.
- Thompson, G., Smith, I., and Malpas, J. (2001) Origin of oceanic phonolites by crystal fractionation and the problem of the Daly gap: an example from Rarotonga. *Contribution Mineralogy Petrology* 142, 336-346.
- Winter, J.D. (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall, New Jersey.
-
- Received March 5, 2015, Revised March 20, 2015, Accepted March 25, 2015, Responsibility Editor: Yong Jae Lee