

NMR(핵자기공명)을 이용한 광물학 연구

김영규

경북대학교 지질학과(ygkim@kyungpook.ac.kr)

1. 서 론

NMR(nuclear magnetic resonance, 핵자기공명)은 그 원리가 발견된 이래로 많은 과학 분야(특히 유기화학분야)에 응용이 되어 왔다. 그러나 그 적용범위는 액체에 한정되어 사용되어 왔는데 이 방법이 광물 등의 고체에 적용되지 못했던 가장 큰 이유는 여러 가지 요인들에 인하여 NMR 스펙트럼 피크의 폭이 넓어서 우리가 얻고자 하는 정보들을 얻을 수 없다는 점에 있었다. 기존의 액체 NMR 스펙트럼의 경우는 피크의 폭을 넓게 만드는 요인들이 분자들의 빠른 운동으로 평균화되어 0의 값을 갖지만 고체의 경우는 일정 값을 갖는 이유로 이러한 넓은 피크를 좁게 만들 수 없었다. 1970년대 들어 MAS(magic angle spinning)이라는 기술이 발명되면서 NMR을 이용한 연구는 광물을 포함한 고체에도 적용되기 시작했다. MAS란 일정각도(magic angle)로 시료를 매우 빠른 속도로 회전을 시켜(2~12kHz 정도) 고체에서 NMR 스펙트럼의 피크를 넓게 만드는 일부 요인들을 0값으로 만드는 기술이다. 1980년대 들어 광물학 분야에 본격적으로 NMR 연구방법이 응용되기 시작하여 현재는 광물을 연구하는데 있어서 중요한 여러 가지 방법들 중에 하나가 되었다. NMR의 가장 큰 장점은 XRD나 TEM 등으로는 관찰할 수 없는 광물의 미시구조를 연구할 수 있다는 점이다. NMR의 경우는 미시적 구조 파악에 있어서 다른 배위수(coordination number)를 갖는 원자들이 서로 다른 피크로 나타난다는 점을 이용하여 정량적으로 구분할 수 있고 같은 배위수의 경우라도 결합한 다른 원자의 수에 따라 다른 chemical shift를 갖으며, 결합되어 있는 다른 원자수가 같은 그리고 또한 같은 배위수를 갖는 원자라도 결정구조가 다른 원자를 구분해 낼 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다 (Kirkpatrick, 1988). 이 밖에 여러 온도에서 구한 T_1 relaxation time으로 활성화 에너지(activation energy)를 구할 수 있고 4극원소(quadrupole element)에 대하여는 결정의 대칭에 대한 정보도 얻을 수 있다. 이러한 이유로 NMR은 단독으로 또는 다른 분석방법과 연관하여 비정질의 광물을 포함하여 다양한 광물학 연구에 적용이 되었다. 이러한 NMR의 적용 예로 비자이트(viséite)에 대한 MAS NMR의 연구를 들 수 있다. 비자이트(viséite)는 Mélon (1942)이 새로운 수화된 칼슘 알루미늄 실리콘 규산염 광물로 처음 기재하였고 후에 McConnell (1952)이 화학분석 및 XRD의 연구로 이 광물은 아날심(analcim)과 같은 구조를 갖고 있으나 결정이 완벽하지 못한 광물이라고 결론을 내렸다. 그 뒤로 몇몇 연구자들이 이의 구조에 대하여 의문을 제기하였으나 (Dunn and Appleman, 1977 등) 미세한 결정 및 XRD의 연구한계 등으로 뚜렷한 결론이 없었다. McConnell(1990)은 다시 기존의 반박의견들에 대하여 여전히 비자이트가 아날심과 같은 구조를 갖고 있음을 다시 강조하였다. 여기서는 이러한

비자이트에 대하여 NMR 연구가 어떻게 이용될 수 있는지를 간단히 소개한다.

2. 실험방법

비자이트 시료는 Smithsonian Institute에서 구입하였으며 이의 결정구조 확인을 위하여 기본적인 XRD 데이터와 XRF를 이용한 화학분석 데이터를 수집하였다. 그리고 본 시료의 주 화학성분인 ^{27}Al , ^{31}P 및 ^{29}Si MAS NMR 데이터를 11.7T 및 8.45T NMR 분광분석기를 사용하여 각각의 스펙트럼 데이터를 수집하였다.

3. 결 과

분말 XRD 데이터는 약간의 불순물을 제외하고는 대체적으로 McConnell(1952)이 보고한 것과 거의 비슷함을 보여준다. 화학분석의 경우는 SiO_2 가 기존의 비자이트보다 약간 적게 나온 것(3.03 wt%)을 제외하고는 거의 비슷한 값을 보여준다. 이 광물에 있어 구조가 아날심과 동일한 지의 여부를 밝히는 데 있어서 가장 중요한 데이터는 MAS NMR 데이터로부터 얻을 수 있었다. ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼의 경우는 적은 양으로 인하여 뚜렷한 특징을 보이지는 않지만 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 경우는 chemical shift가 54.1 ppm인 아주 작은 피크와 4.8 ppm의 큰 피크를 보여주는데 4.8 ppm의 피크는 6개의 배위수를 갖는 8면체 알루미늄의 전형적인 피크이다. 만일 이 비자이트의 구조가 아날심과 같다면 이 시료의 모든 알루미늄은 4개의 배위수를 갖는 4면체로 존재하여야 하나(54 ppm 근처) ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 경우 비자이트의 구조가 아날심과 전혀 같지 않다는 것을 보여준다. ^{31}P MAS NMR의 경우 3개의 피크가 관찰되었는데 이 것은 3개의 다른 분자적 구조를 갖는 인이 존재함을 의미한다.

4. 결론 및 토의

이상에서 살펴보았듯이 NMR 데이터 하나만 갖고도 기존에 논란이 되어왔던 비자이트 구조문제를 해결할 수 있었으며 비자이트가 아날심 구조를 갖지 않으며 단지 우연히 아날심과 같은 XRD 패턴을 보여준다고 결론 내릴 수 있다. 실제로 비자이트의 XRD 패턴은 아날심 뿐만 아니라 크란달라이트($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$)와도 비슷함이 발견되었다. 크란달라이트의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼의 경우 큰 두 개의 피크를 보여주는데 이는 비자이트에서 얻은 스펙트럼과 동일하며 알루미늄이 6개의 배위수를 갖는 8면체로 대부분 존재함을 보여준다. 크란달라이트의 ^{31}P MAS NMR의 경우도 본 비자이트 시료와 거의 같은 스펙트럼을 보여주고 있다. 단지 크란달라이트와 다른 점은 XRD 패턴이 지시하듯 본 비자이트 시료가 좀 덜 결정화되었다는 것뿐이다. 따라서 비자이트는 아날심이라기 보다는 무질서도가 높은 크란달라이트에 가깝고 다른 알루미늄인산염광물, 오팔, 그리고 알루미늄규산염광물(아마도 제올라이트) 등이 소량 섞여 있는 것으로 사료된다. 이와 같이 NMR을 이용하여 기존에 XRD만으로 그 구조를 알 수 없었던 광물의 구조에 대한 문제를 해결할 수 있다.

이와 같이 결정도가 높지 않은 물질에 대하여 특히 NMR을 이용한 연구는 유효한데 재료공학 분야에 있어서는 비결정질의 물질들에 대한 연구에도 많이 이용되고 있으며 광물학에 있어서도 자연산 유리질 물질 연구 및 일반 광물의 결정구조 연구에도 적용될 수 있다. 이 밖에 광물내의 유동성물질 및 마그마 등에 대한 VT(various temperature) 연구를 통하여 각 원소의 분자구조적 환경변화 및 이의 유동성 변화 그리고 활성화 에너지 등을 구할 수 있는 것도 NMR의 가장 큰 장점 중에 하나다(Kim and Kirkpatrick, 1998). 그러나 NMR을 이용한 연구는 이 방법만이 제공할 수 있는 장점도 있지만 그 나름대로의 단점도 있기 때문에(거시적 구조에 대한 정보를 제공할 수 없고, 모든 원소에 적용되는 것이 아님) 다른 분광학적 방법과 같이 이용하면 아주 좋은 결과를 얻을 수 있다.

5. 참고문헌

- Dunn, P. J. and Appleman, D. E. (1977) Perhamite, a new calcium aluminosilico-phosphate mineral, and a re-examination of viséite. *Mineral. Mag.* 41, 437-452.
- Kirkpatrick, R. J. (1988) MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses. In: Hawthorne, F. C. (ed.) *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. MAS Reviews in Mineralogy*, V.18.
- McConnell, D. (1952) Viséite, a zeolite with the analcime structure and containing linked SiO₄, PO₄, and H_xO₄ groups. *Amer. Mineral.*, 37, 609-617.
- McConnell, D. (1990) Keheite and viséite reviewed: comments on dahllite and francolite. *Mineral. Mag.* 54, 657-658.
- Mélon, J. (1942) La Viséite, nouvelle espece minérale. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, 66, B53-B56.
- Kim, Y, and Kirkpatrick, R. J. (1998) High-temperature multi-nuclear NMR investigation of analcime. *Amer. Mineral.*, 83, 339-347.