

NMR 분광법의 원리와 지구환경과학에의 응용

김 영 규

경북대학교 지질학과

Theory of NMR Spectroscopy and Its Application in Geoenvironmental Sciences

Yeongkyoo Kim

Department of Geology, Kyungpook National University, 701-702, Daegu

요 약: NMR 분광법은 현재 화학에서 빼 놓을 수 없는 아주 중요한 연구방법의 하나지만 또한 지질학의 연구에 있어서도 초전도 자석의 발달과 함께 그 중요성이 부각되고 있다. 지질학에 있어서 NMR의 연구 대상 원소로는 광물의 주 구성 성분이며 여러 가지 구조적 정보를 갖고 있는 ^{29}Si , ^{27}Al 등이 유용하게 사용되며 이들은 각각 다른 여러 정보들을 제공한다. 이 밖에도 ^{23}Na 와 같은 알칼리금속과 더불어 다양한 핵종들이 지질학에서 NMR로 연구되고 있다. NMR을 이용하여 다양한 방면의 연구들이 가능한데 NMR은 XRD, TEM 보다도 더욱 작은 미시적인 (분자적 관점에서의) 구조 연구에 사용될 수 있다. 이러한 연구를 통해 Al, Si의 질서-무질서, 산소원자와의 배위수, 인근의 다른 양이온의 분포 등을 포함한 구조적 정보를 알 수 있다. 또한 NMR의 또 다른 장점은 정적인 미시 구조뿐만 아니라 분자들의 움직임(dynamics)에 대한 정보도 알 수 있다는 것이다. 이러한 동적인 정보는 기존의 어느 방법으로도 알기 어려웠던 부분이고 NMR을 통하여 분자들의 상호 교환 속도와 활성화 에너지 등에 대한 폭 넓은 이해가 가능할 수 있다. 이 밖에 NMR을 이용하여 비정질 물질에 대한 구조와 더불어 지표면에서 산출되는 유기물에 대한 성분 및 구조도 아주 중요하게 연구될 수 있는 분야이다.

핵심어: NMR, 분광법, 구조, 질서-무질서, 배위수, 분자들의 움직임 ^{29}Si , ^{27}Al

Abstract: With the advent of super-conducting magnet, NMR spectroscopy becomes a very important tool in geology as well as in chemistry. ^{29}Si and ^{27}Al , which are the main components of minerals and contain structural informations, are useful major targets for the NMR study in geology, but some other elements including alkali cations such as ^{23}Na are also one of them. NMR can be applied to many different fields. For example, it can be applied to study smaller range of structure (in molecular level) than XRD and TEM. NMR provides us with structural informations such as order-disorder in Al and Si distribution, oxygen coordination number, and distribution of other cations. Another important information that we can obtain from NMR is not only the static structural informations, but also the molecular dynamics. This dynamic informations of molecules also enable us to figure out the frequency of molecular motion and activation energy. Structure of amorphous minerals and chemistry and structure of natural organic materials are also studied by NMR.

Key words: NMR, spectroscopy, structure, order-disorder, coordination number, dynamics, ^{29}Si , ^{27}Al

서 론

NMR(Nuclear Magnetic Resonance, 핵자기공명)은 그 역사는 오래되었으나 지질학 분야에 적용된 것은

최근의 일이다. 처음 그 현상은 1945년에 발견되었고 1960년대 들어서 실제로 실용화된 이후로 화학 특히 유기화학물의 연구에 있어서 없어서는 안될 중요한 도구로 발전되어 왔다. 1970년대에 고체 시료를 분석할

*Corresponding author: Tel. 82-53-950-5360, E-mail. ygkim@knu.ac.kr

수 있는 MAS(Magic Angle Spinning)의 발견과 함께 초전도 자석의 발견은 지질학의 주 연구 대상인 광물, 점토, 유리질 물질들의 연구를 가능하게 하였다(Kirkpatrick, 1988). 이러한 NMR 분광법은 시료에 약간의 불순물이 포함되어 있어도 큰 문제없이 일반적으로 화학분석에 의하여 알 수 있는 것 이상의 정보를 우리에게 제공한다. 또한 NMR 분광법은 다른 분광학적 방법과 달리 비파괴 분석이며 깨끗한 표면을 요구하지도 않으며 특정 축이나 표면의 방향을 요구하지도 않는다(Newman, 1991). 또한 NMR의 장점은 지질학자들이 연구하기를 원하는 많은 화학종들을 연구할 수 있다는 것이다. 지구는 다양한 범위의 물리화학적 범위 안에 존재하는데 약 10여 종의 원소가 주로 지구를 이루고 있지만 대략 90여 종의 자연산 원소가 지구화학적으로 관심 대상이 된다. 이중에서도 Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, Ti, C, P 등이 중요 양이온이고 O와 S가 주요 음이온이다. 지각과 맨틀의 주요 광물들은 규산염과 알루미늄 규산염광물로 이루어져 있는데 이들이 NMR 분광법의 주요 관심의 대상이 된다.

NMR 분광법은 단순히 광물과 자연산 유기, 무기 물질의 특성을 밝히는 것과 같은 기초적인 정보 외에도 규산염 및 알루미늄 규산염 유리질 물질 및 용융체(마그마), 점토와 제올라이트내의 물과 양이온의 구조 및 동역학적 지식, 광물-물반응, 광물에서의 평형상태의 열역학적 성질, 그리고 광물의 상전이 시 일어나는 구조적 동역학적 변화에 대한 정보를 얻는데 도움을 주고 있다(Kirkpatrick, 1988; Stebbins, 1988). 또한 산업과 응용하여서는 많은 물질들이 자연산 물질로부터 산업현장에 응용되는 물질로 변화시키게 되는데 이러한 과정을 이해하는데 있어서 NMR이 아주 유용하게 사용된다(예, 점토→세라믹, Massiot, 1995; Watanabe *et al.*, 1987)

처음 NMR이 발견된 이후로 초기의 연구는 주로 광물의 단결정에 대한 연구였고 ^{27}Al 이나 ^1H 등이 주로 이용되었다. 1960년대와 1970년대에는 주로 ^{27}Al 과 알칼리 금속을 이용하여 광물 단결정에서 Al과 Si를 연구하였고 이것으로 전체적인 결정의 대칭과 함께 원자들의 대칭과 구조의 관계를 연구, 그리고 구조적 상전이 및 광물의 결합 등에 관한 연구가 진행되었다. 이러한 정보들은 X-선 회절 분석결과에 추가의 정보를 제공하는 역할을 하였다. 그러나 문제점은 단결정을 준비하여야 한다는 것에 있어서 그 제한점이 되었다.

1980년대 들어서 자연산 유기물과 무기물의 연구에 있어 NMR의 응용은 획기적인 변화를 맞이하게 되는데 이는 높은 자장(high-field)의 초전도 자석의 발전 및

푸리에 변환(Fourier transform method, FT), MAS (Magic Angle Spinning) 등의 방법들이 일반화되면서 NMR을 이용한 연구가 그 영역을 넓혀갔다. 이러한 기술적 변화로 규산염 광물들과 제올라이트에 대하여 ^{29}Si MAS NMR이 연구된 이후로 다양한 종류의 광물 및 유기물질들이 연구되어졌다.

여기서는 간단한 NMR의 원리와 실제 지질학에서 이러한 NMR이 어떻게 적용되어 왔는지에 대하여 알아보려고 한다.

NMR의 기본 원리

일반적으로 NMR의 원리는 다양한 방법으로 설명될 수 있으나 고전역학 및 양자역학의 원리를 이용하여 상호보완적으로 설명될 수 있다.

양자역학적 설명

많은 원자의 핵은 스핀(spin)이라 불리는 양자화된 성질을 갖는다. 각운동량(angular momentum)은 $J = \hbar [I(I+1)]^{1/2}$ 으로 주어지며 이때 \hbar 는 프랑크 상수를 2π 로 나눈 값이고 I는 스핀 양자수로서 정수거나 정수의 1/2값을 갖는다. 일반적으로 짝수의 질량수와 짝수의 양성자를 갖는 핵(^{12}C , ^{16}O 등)은 스핀 값 I가 0이며 이러한 핵종의 경우는 NMR로 연구할 수 없다. 홀수의 질량수를 갖는 핵은 I가 정수의 1/2 값을 갖으며 고체상태의 NMR 연구에 있어서 주 관심의 대상이 된다(^{29}Si 등). 짝수의 질량수와 홀수의 양성자를 갖는 경우는(^2H , ^{14}N) 정수의 I 값을 갖고 때로 고체에서는 관찰하기 어려운 경우가 많다. 대부분의 핵들은 0에서 7/2사이의 I 값을 갖는다. 회전자기모멘트(gyromagnetic moment)는 $\mu = \gamma I$ 로 표현되며 γ 는 회전자기 비(gyromagnetic ratio)로서 각 핵들은 고유한 일정한 값을 갖는다.

각각의 핵들은 양자수 m으로 묘사되는 $2I+1$ 의 에너지 준위를 갖고 있는데 자장이 없을 경우 이러한 에너지 준위는 축퇴(degenerated, 모든 에너지 준위가 같은 상태)되어 있다. 그러나 자장이 존재하면 지만 효과(Zeeman interaction)라 불리는 현상에 의하여 각 에너지 준위사이에 에너지 차이가 존재하게 된다. 이때의 에너지 차이는 $\Delta E = \gamma \hbar H$ 의 식으로 표현되며 H는 자장의 세기를 의미한다. ΔE 는 자장의 세기에 비례하게 된다. 만일 스핀 I 값이 1/2인 경우 두 개의 에너지 준위가 발생하여 결과적으로 ΔE 값은 하나의 값만 존재하게 되나(이극 핵), I 값이 1/2보다 큰 경우는 ΔE 값이 두 개 이상 존재하게 되어 NMR 스펙트럼을 복잡하게 만든다(사극 핵). 이러한 에너지의 차이는 주파수

와 관련이 있으며 핵의 에너지는 주파수 ν 의 광자 (photon)를 흡수하거나 방출함으로써 에너지를 증가시키거나 감소시킨다($\nu = \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H$). 이때 이 주파수는 라디오 주파수 범위에 해당되고 기본적으로 라디오파를 수신하는 것과 같은 방법으로 이것을 측정하는 것이 NMR 분광법의 기본적인 실험이 된다. NMR 현상이 화합물의 미구조적 성질을 밝히는데 유용한 것은 핵 주위의 전자들이 실제 핵에 가해지는 자장 H_0 를 아주 작지만 일부 차폐(shield)시키기 때문이다. 서로 다른 구조적 환경에 있는 핵에 가해지는 자장은 서로 다른 전자의 배치로 인하여 결과적으로 미세한 차이가 나게 되며 이때 결과적으로 다른 주파수를 갖는 광자를 흡수 방출하게 된다. 따라서 이러한 미세한 차이를 이용하여 구조 분석에 이용할 수 있다. 그러나 총 자장 H_0 의 절대적인 값을 측정하기는 쉽지 않다. 이러한 이유로 일반적으로 원하는 핵종을 포함하는 표준시료의 주파수 값과 비교하여 화학적 이동(chemical shift)의 값을 다음과 같이 정의하여 사용한다.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{standard}}}{\nu_{\text{standard}}} \times 10^6$$

화학적 이동에 있어 더 큰 음의 값을 갖거나 작은 양의 값을 갖는 경우는 차폐효과의 증가를 의미한다.

고전역학적 설명

고전역학적 설명은 일부 양자역학적 설명과 상호보완 될 수 있는 성질이 있다. 핵의 스핀은 자기 모멘트(magnetic moment)를 자장의 방향에 대하여(z-축) 세차운동을 하게 하는데 이 때 세차운동의 주파수가 라머 주파수(Larmor frequency)이고 이것은 정확히 양자역학적 설명에서 언급했었던 공명 주파수와 일치한다(Fig. 1). 시료에서 특정 핵종의 핵 자기 모멘트는 (스핀 시스템으로 정의) z-축에 대하여 원뿔모양을 형성한 것으로 볼 수 있다. 이때 총 자기화(net magnetization) M은 H_0 에 평행하게 된다. 참고 축(reference frame)에 대하여 z축을 실험실의 참고 축(laboratory reference frame)에 대하여 라머 주파수로 도는 것으로 보았을 때 스핀 시스템은 정지하여 있는 것처럼 보이게 된다. NMR 실험은 시료를 라머 주파수로 x-축에 평행하게 작은 자장이(H_1)이 형성되게 하여 편광된 라디오파를 조사(照射)하여 실행된다. 이러한 자장은 스핀 시스템을 H_0 에 대하여 기울게 하고 가장 간단한 실험으로 90° 각도로 기울게 하면 y'-축과 M은 평행하게 된다. 이것이 가장 간단한 푸리에 변환(FT) NMR 분광기의

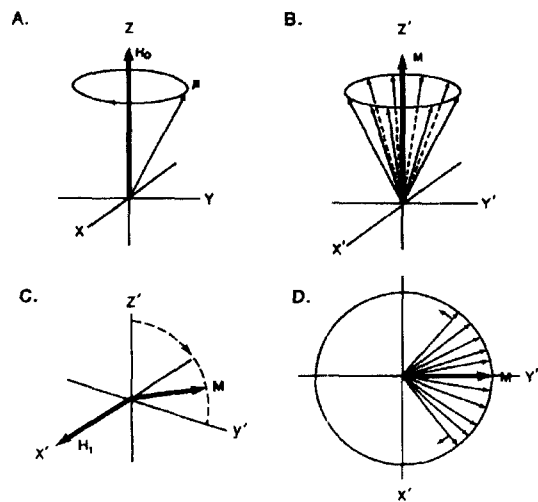


Fig. 1. (A). Precession of the magnetic moment of a nucleus about the principle axis of the applied magnetic field, H_0 . (B). The magnetic moments of many individual nuclei(the spin system) fixed with respect to the rotating frame(the primed axis) and resulting in a net magnetization, M, parallel to the orientation of H_0 in a static magnetic field. (C). The tipping of the net magnetization, M, of a spin system due to a small magnetic field H_1 , perpendicular to H_0 in the rotating frame. In a simple 1-pulse experiment, H_1 is applied long enough to orient M perpendicular to H_0 in the rotating frame. During this time signal is emitted from the sample and detected by the spectrometer (after Kirkpatrick, 1988).

원리인데 여기서 라디오 H_1 이 꺼지면 x-y평면에 대하여 위상(位相)의 감소(dephase)가 일어나고(T_2 relaxation) 또한 z-축으로 되돌아가게 된다(T_1 relaxation). 고체에서는 일반적으로 T_2 가 T_1 보다 짧다. x-y평면에서 위상의 감소와 함께 방출된 라디오파는 안테나에 의하여 수신되고 신호(signal)는 시간의 함수로 기록되는데(시간의 영역, time domain) 이것을 FID(free induction decay)라 한다(Fig. 2). 실제 실험에서 시료는 여러 펄스에 의하여 여러 번 조사되고 각 펄스에 의한 신호들은 합쳐져 최종 데이터를 얻게 된다. FT-NMR의 경우 펄스의 수가 증가할 수록 신호/잡음(signal/noise, S/N) 비가 크게 향상된다(펄스 수의 1/2제곱배 만큼 증가). 다음으로 이 FID를 주파수 영역(frequency domain)으로 푸리에 변환을 시키면 우리가 일반적으로 보는 NMR 스펙트럼을 얻을 수 있다(Fig. 2). 이러한 스펙트럼은 하나나 그 이상의 피크를 갖고 있는데 각각은 핵에서 느껴지는 자기장의 세기가 다른 자리들 때문이다.

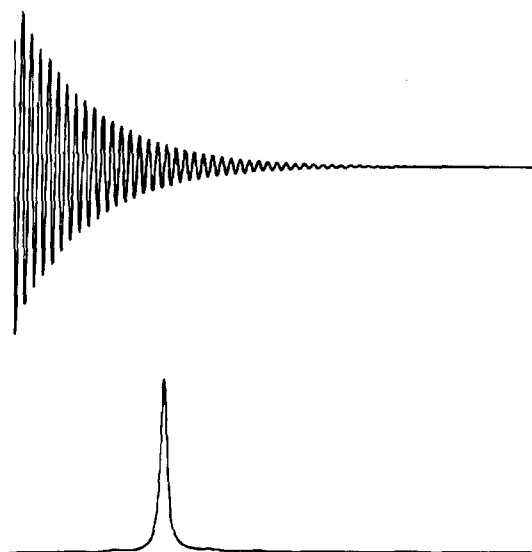


Fig. 2. The Fourier transform converts a time domain signal (above) into the corresponding frequency spectrum (below).

MAS

고체에서 NMR을 적용하여 데이터를 얻는데 있어 가장 큰 문제는 시료에서 같은 핵종의 각 핵에 대하여 큰 범위의 자기장의 세기를 갖게 하는(결과적으로 차폐효과가 일정 범위를 갖고 피크의 폭을 넓게 함) 현상들이 있다. 이러한 현상에는 1) 각각의 핵의 이극 모멘트(dipole moment)들의 상호작용(dipole-dipole interaction) 2) 각각의 자리에서 전자 차폐효과(shielding)의 이방성(anisotropy) 3) $I \geq 1$ 인 경우는 핵의 전자장 기울기(electric field gradient)와 사극 모멘트(quadrupole moment)의 상호작용 등이다. 액체에서는 이러한 작용들에 의한 피크의 폭은 분자들의 운동에 의하여 평균화되어 없어진다. 고체에서는 분자들의 자유로운 운동이 없기 때문에 이를 없애기 위하여는 MAS(Magic Angle Spinning)라는 방식을 사용한다. 고체에서 이러한 피크의 폭을 증가시키는 위의 요인들에 포함된 수식에 각각 $3\cos^2\theta - 1$ 이라는 항이 있고 이 항을 0으로 만들 수 있게 θ 값을 54.7° 가 되도록 시료를 빠른 속도로 돌리면 위의 항들은 3)의 일부 항을 제외하고는 전부 0의 값을 갖게 된다. 3)의 경우 1차 항은 0이 되지 만 2차 항은 0이 되지 않아 I 가 1 이상의 값을 갖는 경우 MAS로도 완전히 피크의 폭을 줄일 수 없다. MAS를 사용할 경우 SSB(spinning side band)라고 하는 작은 피크들이 일정 간격(시료의 회전 주파수 간

격)으로 나타나는데 이것은 실제의 피크는 아니다. 따라서 MAS를 사용하여도 I 가 1 이상의 사극 핵종에 대하여는 폭이 넓은 피크를 얻게 되는 단점도 있지만 이러한 피크의 모양으로부터 구조에 대한 추가 정보를 얻을 수 있다 (좀더 구체적인 사극 핵종의 거동에 대한 설명은 Kirkpatrick, 1988을 참조).

지질학에서 주로 사용되어지는 동위원소

^{29}Si

지각에 두 번째로 많은 원소인 Si는 비교적 잘 분리된 피크들을 보여준다. 그러나 $^{29}\text{Si}(I = 1/2)$ 는 전체 Si중 4.7% 정도만 존재하기 때문에 FT-NMR을 이용하여 데이터를 얻을 경우 많은 펄스를 사용하여 긴 시간이 요구되는 단점이 있다. ^{29}Si 의 화학적 이동은 분자적 구조 환경에 민감하다.

^{27}Al

^{27}Al 은 ^{29}Si 다음으로 지질학자들에 의하여 흔히 NMR로 연구되는 동위원소이다. ^{27}Al 은 자연에서 100%로 나오기 때문에 쉽게 데이터를 얻을 수 있다. 그러나 핵스핀 I 값이 $5/2$ 이기 때문에 스펙트럼의 피크의 폭이 커지는 단점이 있다(Kirkpatrick and Phillips, 1993). 이러한 피크 폭의 증가는 앞에서 언급했던 것처럼 $I \geq 1$ 의 경우 핵에 대하여 비대칭적인 전하 분포를 갖게 되기 때문이다. 이러한 핵 사극 모멘트는 전자장의 기울기와 상호 작용하여 사극 효과(quadrupole effect)를 생기게 한다. 이러한 피크의 폭의 증가는 높은 자장에서 MAS로 $(1/2, -1/2)$ 스핀전이에 의하여 감소될 수 있다. 앞에서 언급하였듯이 일반적으로 사극 상호작용(quadrupole interaction)에 대한 1차 항은 $3\cos^2\theta - 1$ 의 요소를 갖고 있기 때문에 쉽게 없어지나 2차항의 경우는 $(\text{QCC})_2(1 + \eta/3)$ 와 관련 있고 이것에 의하여 원래의 등방성 화학적 이동(isotropic chemical shift, 실제 화학적 이동을 나타내는 피크)이 아닌 위치에서 피크가 나타나게 되며 피크의 폭을 넓게 하는 역할을 한다(QCC: quadrupole coupling constant-핵에서 전자장 기울기의 척도, η : asymmetry parameter-축대칭으로부터 얼마만큼 전자장기울기가 벗어나는지를 결정). 이러한 2차항은 경우는 자장이 증가할수록 감소하게 된다. 따라서 4극 핵종의 경우 자기장의 세기가 증가할수록 더욱 좋은 데이터를 얻을 수 있다. ^{27}Al MAS NMR을 사용하여 4-배위수 Al(사면체)과 6-배위수 Al(팔면체)을 쉽게 구분할 수 있다.

¹¹B

²⁷Al과 마찬가지로 역시 사극 효과를 갖는 핵종이며 (I = 3/2) 자연에서는 80.42%의 양을 갖고 있다. MAS를 사용하면 3의 배위수를 갖는 평면 3각형의 B와 사면체 B를 구분할 수 있다.

³¹P

³¹P는 지질학자들이 관심을 갖고 있는 어느 다른 동위원소보다도 NMR을 이용한 연구에 있어 아주 좋은 동위원소인데 자연에서 100%로 나오는 동위원소이고 또한 I = 1/2이며 화학적 이동의 경우 ²⁹Si와 비슷하게 분자 구조에 민감하며 비교적 넓은 화학적 이동 범위를 갖는다.

¹⁷O

지각에 가장 많이 존재하는 원소로 볼 때 ¹⁷O는 아주 좋은 NMR의 연구대상이다. 그러나 가장 큰 문제는 자연에서 아주 적은 양으로 존재하며(0.037%) 사극 모멘트(I = 5/2)를 갖기 때문에 그리 널리 쓰이지는 않는다.

²³Na

²³Na의 경우 자연에 존재하는 유일한 Na의 동위원소이나(100%), I = 3/2로서 사극 모멘트를 갖고 있어서 정확한 화학적 이동을 계산하기 위해서는 높은 자기장에서 데이터를 얻어야 하며 또한 2차 4극 효과를 계산하여 주어야 한다. 이러한 단점에도 불구하고 Na가 지각을 구성하고 있는 많은 광물들에 포함된 것을 고려하면 유용하게 사용될 수 있는 원소이다. Na의 경우는 광물구성 성분의 연구 뿐 만 아니라 불석이나 규산염 광물에 흡착된 Na의 연구에도 유용하다(Kim and Kirkpatrick, 1997).

¹³C

유기물은 지질매체를 구성하고 있는 중요한 성분 중의 하나이다 또한 ¹³C의 경우 자연에서 산출되는 양은 적으나 I = 1/2로서 MAS를 사용하여 토양, 거름토, 석탄, 오일세일 및 식물 및 미생물의 유체 등에 효과적으로 적용될 수 있다. ¹³C의 화학적 이동은 주로 작용기(functional group)와 잘 연관된다. 예로서 알킬기의 경우 50-100 ppm의 고체상태의 화학적 이동을 갖지만 알킨과 방향족의 경우는 110-160 ppm의 범위를 갖는다(Akitt, 1983). ¹³C의 경우 자연산이 적기 때문에 고체상태에서 ¹H-¹³C 커플링(coupling)을 이용하여 신호/잡음 비를 증가시킨다(Kirkpatrick, 1988). 이러한 특성

을 이용한 CP-MAS는 ¹³C 뿐만 아니라 ¹H와 근접한 다른 동위원소들에도 사용될 수 있고 이러한 CP-MAS는 단지 신호를 좋게 하는 것 외에도 연구하는 대상 동위원소 중에서 어떠한 위치에 있는 동위원소가 수소에 가까이 위치하고 있는지를 알아내는데도 아주 유용하게 사용될 수 있다.

그 밖의 동위원소

위에서 언급하였던 동위원소들은 비교적 쉽게 시그널을 얻을 수 있거나 화학적 이동 범위가 넓어서 미시적 환경을 알기에 널리 사용되는 원소들이다. 이외에도 주로 흡착된 원소들의 환경을 알기 위하여 ¹³³Cs (I = 7/2, 100% 자연산), ¹¹³Cd (I = 1/2, 12.26% 자연산), ¹¹¹Cd (I = 1/2, 12.75% 자연산), ⁷Li (I = 3/2, 92.58% 자연산) 등의 원소들이 사용된다. 이외에도 지질학적으로 유용하게 사용될 가능성이 있는 원소로는 ⁷⁷Se, ⁶Li, ¹H, ²D, ¹⁵N, ⁶⁹Ga, ⁷¹Ga 등이 아직은 널리 이용되지 않고 있지만 장래에 사용될 수 있는 가능성이 있는 원소들이다.

NMR에서 얻을 수 있는 정보

구조적 정보

여기서 구조라 함은 결정학적 구조보다는 원자 인근의 미시적 구조(local environment)를 의미한다. 이러한 미시적 구조들은 기존에 X-선 회절분석이나 투과전자현미경 등에서 얻을 수 있었던 구조적 정보 보다 더욱 작은 단위의 원자적 관점에서의 결합 정보를 제공한다. 예로서 알루미늄 규산염광물의 경우 Al과 Si의 질서-무질서(order-disorder)를 알아보는데 사용되어왔다(Kirkpatrick, 1988). 이러한 질서-무질서를 연구하는데는 주로 ²⁹Si가 사용된다. 일반적으로 X-선 회절분석 등의 방법은 결정학적으로 서로 다른 자리에 Al과 Si가 무질서하게 위치하게 되면 효과적으로 이를 감지할 수 없다. 이러한 광물에서 Al, Si의 질서는 사면체 Al-O-Al 결합이 상대적 고에너지에 의한 결합이라는 사실로 인하여 이러한 미시적 구조에 있어 열역학적으로 중요한 역할을 할 수 있다. 일반적으로 고전적인 Al, Si 질서도의 연구는 근청석(cordierite, Mg₂Al₄Si₅O₁₀)에 대한 연구에서 잘 나타난다(Putnis *et al.*, 1985, Fig. 3). 근청석의 경우는 다른 광물과 달리 결정학적으로 다른 두 개의 사면체 자리의 피크가 잘 분리되어 나타나기 때문에 다른 알루미늄 규산염광물보다 질서-무질서의 관계에 대한 더욱 명확한 연구 결과를 보여준다. 일반적으로 근청석은 아주 잘 질서 있게 배열되

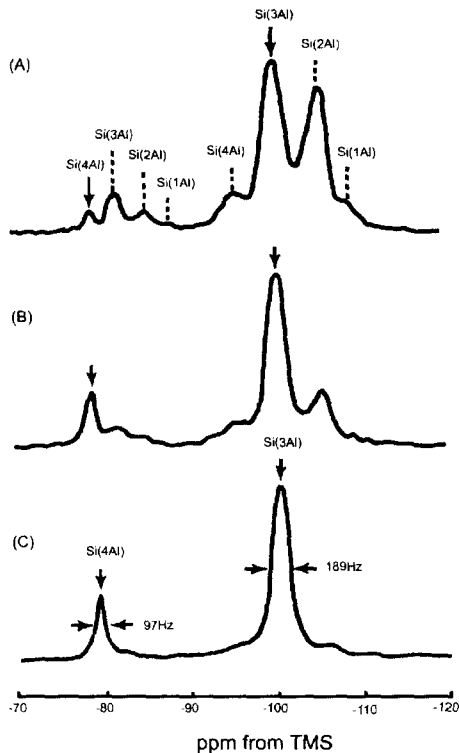


Fig. 3. ^{29}Si MAS NMR spectra of synthetic cordierite annealed at 1185°C for (a) 2 min, (b) 24 hr, and (c) 2000 hr. (after Putnis *et al.*, 1985).

어 있는 상태를 보여주며 1185°C 와 1400°C 사이의 온도에서 오랜 시간을 식혔을 때(annealing) 그 시간이 증가할수록 Al-O-Al 결합은 감소함을 보여준다(즉 질서도의 증가, Fig. 3). 그러나 이러한 근청석과 달리 일반적으로 두 개 이상의 결정학적으로 다른 사면체 자리를 가지는 알루미늄 규산염광물의 경우 Si들이 주위의 서로 다른 수의 Al(next nearest neighbor, NNN)에 의하여 피크가 중첩되어 피크의 분리가 쉽게 일어나지 않는다(질서의 감소).

판상 규산염 광물의 경우는 사면체 자리가 하나여서 피크의 중첩에 의하여 두 개 이상의 결정학적으로 다른 피크의 겹침이 문제가 될 수 없고 따라서 Al, Si의 질서-무질서의 연구에 ^{29}Si MAS NMR이 아주 유용한 것으로 밝혀졌다. 이러한 NMR 분석결과와 몬테카를로(Monte Carlo) 컴퓨터 시뮬레이션의 결과에 따르면 판상 규산염 광물에 있어서는 Al-O-Al 결합의 부재에 의하여 일반적으로 예상했던 것보다 짧은 범위의 Al, Si 질서가 높음을 보여준다 (Herrero and Sanz, 1991).

^{27}Al NMR은 역시 광물에 널리 적용되나 Al, Si 질서를 연구하는데 있어서는 2차 사극 효과에 의한 피크의 폭 증가가 MAS 환경하에서도 없어지지 않아서 이로 인하여 Al, Si의 질서-무질서 연구는 ^{29}Si 에 비하여 그리 유용하지 않은 것으로 알려져 있다(Kirkpatrick and Phillips, 1993).

NMR은 알루미늄 규산염 광물의 질서-무질서 연구 외에도 많은 미시적 구조 연구에 유용하게 사용된다. 일반적인 실험 결과에 의하면 알루미늄 규산염 광물에 있어서 ^{29}Si 와 ^{27}Al 의 화학적 이동과 구조적 화학적 변수(요소)간에 실험적 관계가 잘 알려져 있다. 이러한 관계들은 양자 화학적 이론들로부터 잘 설명되어질 수 있으며 최근에는 컴퓨터에 의한 계산이 많이 이루어져서 이러한 실험적 관계에 대한 이론적인 설명을 가능하게 하고 있다. 미시적 구조연구 중에서 일반적이면서 중요한 것은 가장 가깝게 결합하고 있는 배위수의 효과이다(nearest-neighbor, NN). 화학적 이동은 배위수가 증가할수록 더욱 음의 값(차폐효과의 증가)을 갖는 것으로 알려져 있다. 대표적인 예로서 Si 원자 주위에 4개의 산소와 결합을 하고 있는지(사면체 구조) 아니면 6개의 산소와 결합을 하고 있는지(팔면체 구조)와 같은 기본적인 지식은 화학적 이동의 차이로 쉽게 알 수 있다. ^{29}Si 의 경우 사면체(4의 배위수)는 -60 에서 -129 ppm의 값을 갖고 팔면체 결합(6의 배위수)의 경우 -180 에서 -210 ppm을 갖는다(주로 고압의 광물). 5의 배위수의 경우는 -150 ppm에서 공명이 일어난다(Kirkpatrick, 1988).

^{27}Al 은 등방성 화학적 이동은 4면체 결합은 $+55$ 에서 $+85$ ppm 사이 5의 배위수를 갖는 경우는 $+30$ 에서 $+41$ ppm 사이에서, 그리고 8면체 결합은 0에서 15 ppm 사이에서 발견된다(Kirkpatrick and Phillips, 1993). 6개의 산소와 결합하고 있는 팔면체의 Al의 경우 0 ppm 근처에서 피크가 나오는 것은 표준시료로 AlCl_3 수용액을 사용하기 때문이며 수용액속의 Al^{3+} 가 수용액 속에서 물분자와 역시 팔면체 구조를 형성하고 있기 때문이다. 4개의 산소와 결합하고 있는 사면체의 Al의 경우는 이보다 더 큰 양의 값을 갖는데 ^{29}Si 와 마찬가지로 일반적으로 배위수가 증가할수록 전기적 음성도가 증가하고 이렇게 전기적 음성도가 증가할수록 화학적 이동은 차폐효과가 증가되는 방향으로 일어난다(음의 값 쪽으로 이동). Si의 경우는 일부 텔루리나 운석의 충돌로 인하여 생성된 광물들을 제외하고는 대부분 4개의 산소와 배위결합을 이루고 있으므로 산소와의 배위결합 수는 그리 중요하지 않다. 그러나 Al의 경우에 있어서는 4개의 배위수와 6개의 배위수가 일반적으로

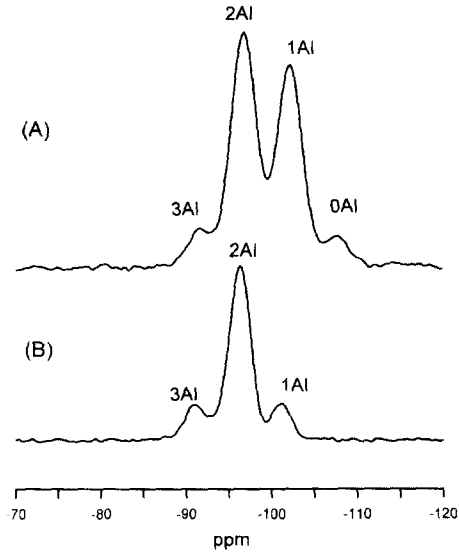


Fig. 4. MAS ²⁹Si NMR spectra for the two different analcime with different chemical compositions showing several peaks with different number of Al.

광물에서 흔히 발견되기 때문에 이러한 정보는 아주 중요하게 사용될 수 있다. 이러한 정보를 이용한 예로는 Kim and Kirkpatrick(1996)의 NMR을 이용한 비지아이트(viséite) 연구를 들 수 있다. 비지아이트라는 광물은 Mélon(1942)이 수화된 칼슘 알루미늄 실리콘 인산염 광물로 처음 보고를 하였다. 후에 McConnell (1952)은 X-선 회절분석과 화학분석 결과를 토대로 이 광물이 아날심 구조를 갖고 있는 아주 결합이 많은 구조를 갖고 있다고 결론지었다. 그러나 그 후 Dunn and Appleman(1977)등이 비지아이트의 구조에 대하여 의문을 제기하는 등 이에 대한 논란은 계속되어 왔다. 이에 대한 확실한 해답을 준 것이 MAS NMR의 연구이다(Kim and Kirkpatrick, 1996). 만일 비지아이트가 망상규산염으로 모든 Si와 Al이 산소와 사면체 구조를 이루고 있는 아날심과 같은 구조로 되어 있다면 이 광물 내의 Al은 아날심 내의 Si와 마찬가지로 사면체 구조로 만이 존재하여야 한다. 그러나 ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P MAS NMR의 연구에 의하면 Al의 경우 사면체 Al과 팔면체 Al이 모두 존재하는 것으로 나타났고 주로 팔면체 Al으로 구성되어 있는 것으로 나타났다 (Fig. 4). 즉 아날심 구조와는 다른 구조를 갖는 광물로 판명되었다. ³¹P, ²⁹Si MAS NMR과 X-선 회절분석의 결과를 종합해 보면 비지아이트는 크란달라이트(crandallite)와

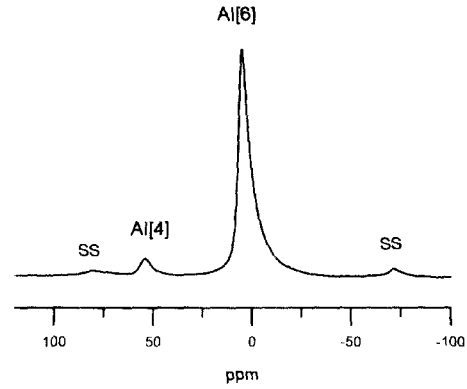


Fig. 5. ²⁷Al MAS NMR spectra of vis ite showing two different Al coordinations.

같거나 비슷한 구조로 되어 있으며 추가로 동정이 되지 않은 알루미늄 인산염 광물, 오판, 그리고 체올라이트로 판단되는 망상 알루미늄 규산염 광물들을 불순물로 포함하고 있는 것으로 밝혀졌다(Kim and Kirkpatrick, 1996).

일반적으로 흔히 연구되는 ²⁹Si와 ²⁷Al의 화학적 이동은 좌우하는 것으로는 ²⁹Si의 경우 사면체에서 평균 Si-O-Si의 결합 각도가 증가하거나 사면체 당 Si-Si의 평균 거리가 증가하면 ²⁹Si의 화학적 이동은 증가한다. 또한 ²⁹Si와 ²⁷Al의 화학적 이동은 중합의 정도 (polymerization)가 감소하면(예, 망상규산염 Q⁴에서 판상규산염 Q³로) 좀더 양의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 규산염광물에서 중합의 정도가 동일할 경우(예 Q⁴), ²⁹Si의 화학적 이동은 Si와 결합된 산소와 결합하고 있는 그 다음 양이온(next-nearest neighbor, NNN)의 Al수가 증가할수록 음의 값이 감소하게 된다 (Fig. 5). 대체로 모든 알루미늄 규산염광물에 대하여 NN과 NNN결합력의 합과 전기음성도가 증가할수록 ²⁹Si의 화학적 이동은 더욱 음의 값을 갖는다.

사면체 ²⁷Al의 경우 화학적 이동에 영향을 미치는 요인들은 ²⁹Si에서처럼 그리 명확하지는 않다. 그러나 일반적으로 Al/Si 비가 증가할수록 더 양의 값을 갖게되며 망상(Q⁴) 구조의 경우 일반적으로 덜 중합화된(Q²나 Q³ 등) 광물 보다 덜 양의 값을 갖는다. ²⁹Si와 ²⁷Al의 경우 P와 결합될 경우 Si와 결합된 같은 자리에 비하여 덜 양의 값을 갖거나 더 음의 화학적 이동을 갖는다. ²⁷Al의 경우 정량적인 이해는 아직 이루어지지 않고 있지만 원자주위의 대칭이 감소할수록 QCC는 일반적으로 증가한다(Kirkpatrick and Phillips 1993).

알루미늄규산염 광물에서 알칼리 금속연구

많은 알루미늄규산염 광물의 경우(주로 망상규산염 광물과 판상규산염 광물) 이들은 Al이 Si를 치환함으로써 인하여 전하의 불균형이 발생하고 이러한 전하의 불균형은 알칼리 또는 알칼리 토금속에 의하여 균형을 이루게 된다. 이들은 일반적으로 망상 또는 판상 사이에 비교적 큰 자리를 차지한다. 대부분의 경우에 있어서 큰 양이온들은 한 결정학적 자리에 두 가지 이상의 이온이 분포하거나(예, Na 와 K) 또는 구조내의 가능한 양이온 자리보다 적은 수의 양이온이 있어서 일반적으로 무질서하게 분포한다. 크기가 큰 알칼리 금속의 경우 NN 배위수는 주위의 산소가 다양한 범위의 거리를 갖기 때문에 쉽게 몇 개로 정의 내리기가 어렵다. 때로는 이러한 양이온들은 여러 가지 자리에서 빠르게 다른 이온들과 교환이 일어나기도 한다. 이러한 여러 가지 이유로 회절분석을 이용하여서는 이러한 큰 이온들의 분포와 거동에 대하여 명확하게 정의 내리기가 어렵고 NMR이 유용한 방법이 될 수 있다(Kim *et al.* 1996a, b, Kim and Kirkpatrick, 1997). NMR로 연구 가능한 알칼리 토 금속들은 큰 사극 모멘트를 갖고 있어 폭이 넓은 피크를 보여 주어 실제로는 연구가 쉽지 않기 때문에 주 연구 대상은 알칼리 금속에 해당된다(특히 ^{23}Na). 우선 알루미늄 규산염 광물에서 이러한 알칼리 금속의 구조 연구의 예를 들면 알바이트에 관한 연구를 들 수 있다. 알바이트의 Na자리의 경우 매우 뒤틀려있으며 NN의 경우 5에서 9까지로 간주되어 정확한 특성 파악이 쉽지 않다. X-선 회절 분석에 의한 결정연구에 의하면 Na는 같은 일반적인 자리에서 2개의 위치에 분포하고 있는 것으로 알려져 있었다. ^{23}Na NMR의 단결정 연구는 이러한 모델이 정확하지 않음을 보여주었고 후에 높은 자장에서 수행된 MAS NMR의 연구에서 이러한 결론은 재확인되었다(Phillips *et al.*, 1988). ^{23}Na MAS NMR의 Na, K 장석의 연구에 의하면 Na 자리는 K/Na가 증가할 수록 더욱 커지고 더욱 더 대칭에 가까워짐을 보여주는데 이러한 것은 점차 음의 값을 갖는 등방성 화학적 이동과 작아지는 QCC의 결과에 의하여 밝혀졌다(Kirkpatrick *et al.*, 1985). 이러한 관찰은 K가 Na를 치환하여 생기는 장력은 적어도 단위포 이상의 범위를 갖는 아주 긴 범위로 나타나며 이것은 K에 의하여 채워지는 자리뿐만 아니라 Na의 의하여 채워지는 자리에도 영향을 미친다는 것을 보여준다.

또한 NMR은 구조적 정보 외에도 동역학적(dynamics)인 정보도 제공한다. 많은 알루미늄 규산염 광물에서 알칼리 금속은 적당한 온도에서(수백 도) 아주 큰

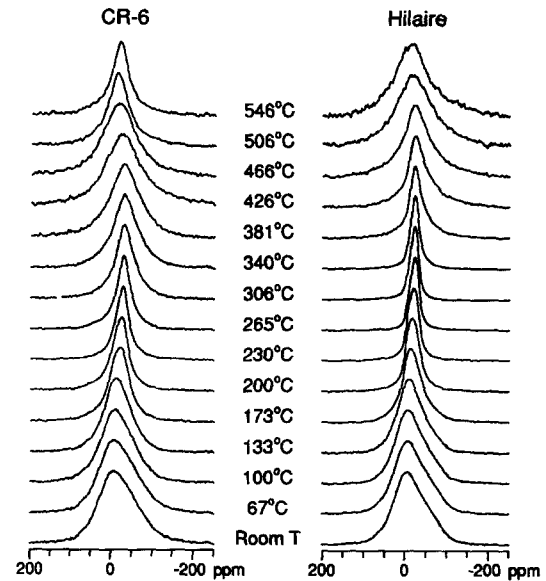


Fig. 6. Room- and high-temperature static ^{23}Na NMR spectra for the two different analcime.

확산계수를 갖는다. 네펠린(nepheline, $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{AlSi}_3\text{O}_8$)의 경우 Na가 2개의 서로 다른 자리에 위치하며 이 결과로 실내온도에서 두개의 잘 분리된 피크를 보여준다(Stebbins *et al.*, 1989). 300°C에서 이들 피크들은 하나로 합쳐지고 500°C에서는 단지 하나의 피크만 보여준다. X-선 회절분석의 경우 이렇게 2개의 피크가 하나로 합쳐질 정도의 구조적 뒤틀림이 없음을 보여주는데 이것은 궁극적으로 이러한 Na가 2kHz 이상의 주파수로 두 자리 사이를 빠른 속도로 상호 이동하기 때문이다. 이러한 주파수는 전기전도도에 의하여 측정된 확산계수와 아주 좋은 일치를 보여준다.

또 다른 예로서는 Kim and Kirkpatrick(1998)의 아날심에 대한 고온에서의 ^{23}Na NMR의 연구를 들 수 있다. 아날심은 가장 작은 기공을 갖는 불석광물의 일종으로 열수환경과 속성환경 등 여러 가지 다양한 환경에서 많이 산출되는 광물중의 하나이다. 실온에서 약 550°C까지 MAS를 사용하지 않은 ^{23}Na NMR 연구에 의하면 실온에서 ^{23}Na 피크는 큰 특징이 없는 하나의 피크를 보여주며 이 피크의 폭은 온도가 증가함에 따라 초기에는 감소하다가 증가하고 다시 감소함을 보인다(Fig. 6). 또한 피크의 위치도 온도가 증가함에 따라 점차 음의 값을 갖다가 양의 값을 갖는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 초기 Na가 공극의 크기가 작은 24(c) 자리에 있다가 후에 탈수작용이 진행되면서 물

이 들어가 있던 공극의 크기가 큰 16(b) 자리로 일부 Na가 이동하여서 배위수 증가에 따른 차폐효과의 증가로 음의 값을 갖게 되고 또한 이들 사이에 빠른 속도로 Na의 상호이동이 있어 피크의 폭이 감소하는 것으로 해석된다. 이러한 상호 이동은 온도가 올라 갈수록 더욱더 빨라져 550°C 근처에서는 거의 MHz 단위의 주파수를 보이고 결과로 1/2과 -1/2 에너지 준위 사이의 전이(일반적인 사극핵의 NMR 스펙트럼)뿐만 아니라 $\pm 1/2$ 와 3/2 에너지 준위 사이의 전이로부터 나온 스펙트럼과 합쳐지게 되고 결과적으로 피크의 양의 방향으로 재이동 및 피크 폭의 증가 및 재감소가 발생하게 된다.

이러한 Na의 화학적 이동은 알루미늄 규산염 광물과 중합상태 그리고 Na 배위수 간에 아주 밀접한 관계가 있음을 보여준다. 즉 배위수가 증가할수록 ^{27}Na 의 경우 차폐효과가 증가하여 화학적 이동이 작은 양의 값 또는 큰 음의 값을 갖게 된다(Xue and Stebbins, 1993). ^{23}Na 외의 알칼리 금속에 대하여는 아직까지 체계적인 연구가 별로 없다. 이 밖에 ^{25}Mg , ^{87}Sr , ^{137}Ba 등이 일부 물질에서 관찰 가능한 원소들이다.

광물과 물 및 양이온과의 반응

광물들 특히 점토광물의 경우는 지각에 아주 흔한 광물들이고 지표면의 환경에서 물 및 양이온과 반응하여 이러한 원소들의 분산 및 거동에 아주 많은 영향을 미친다. 이러한 특성은 결국 식물의 성장 및 비료나 농약의 오염, 그리고 유기 및 무기 오염물질의 이동 등에 많은 영향을 미친다. 대부분의 점토광물들은 판상의 특성을 가진다. 이러한 점토광물 및 이의 반응은 작은 입자의 크기 때문에 다른 알루미늄 규산염광물과 같이 단결정 X-선 회절분석으로 연구를 할 수 없고 구조 뿐 아니라 동역학적인 연구를 하기 위해서는 NMR이 필수적 방법이라 할 수 있다.

NMR을 이용하여 물, 무기이온 및 유기이온들의 점토와 반응은 1960년 대 이후부터 현재까지 활발하게 연구되고 있다. 수용액 속의 물이나 양이온들은 점토 등의 광물표면에서는 수용액에서와는 다른 특성을 보인다. 1980년까지 대부분의 NMR 연구는 ^1H 와 ^2D 를 이용하여 물의 거동에 중점을 두고 연구가 되었다(Grandjean and Laszlo, 1989). 대체로 두 가지 종류의 시료가 연구되었는데 하나는 낮은 수화상태의 시료로서 상대적으로 물의 양이 적고 대부분의 물은 점토 층간 사이에 들어 있다. 이 경우 대부분의 NMR 신호는 표면 근처에 있는 물에서 나온다. 다른 종류의 시료는 반대로 물/광물의 비가 높은 상태로서 대부분의 물로

부터의 신호는 광물의 표면에 있는 물에서 나오는 것이 아니고 수용액에서 나오게 된다. 이 경우에 있어서는 표면의 물과 수용액의 물 사이에서는 빠른 교환이 일어나게 된다.

수용액에서의 반응 시스템 연구는 더욱 높은 자장을 갖는 NMR 분광기의 발명에 의하여 다양한 원소들의 연구에 적용되었고 많은 연구가 주로 점토광물 사이에 있는 층간 원소(^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{133}Cs , ^{111}Cd)들에 대하여 수행되었다(Bank *et al.*, 1989; Luca *et al.*, 1989; Lapperche *et al.*, 1990; Tinet *et al.*, 1991; Klopprogge *et al.*, 1992; Lambert *et al.*, 1992).

수용액 속에서의 이온과 광물과의 반응 연구에 있어 대표적인 예는 ^{133}Cs 을 들 수 있는데, ^{133}Cs 은 100% 자연산이며 스핀수가 7/2로 사극 원소이지만 비교적 사극 모멘트가 작아서 상대적으로 폭이 좁은 피크를 얻을 수 있으며 다른 원소에 비하여 신호의 민감도가 높은 원소이다(Kim *et al.*, 1996a, 1996b; Kim and Kirkpatrick, 1997). 이 원소가 주 관심이 되는 이유는 인공방사성 핵종 중 ^{135}Cs 및 ^{137}Cs 가 체르노빌 사건 이후 환경적으로 중요한 원소 중 하나로 부각되었으며 ^{133}Cs 은 물리 화학적으로 ^{135}Cs 와 ^{137}Cs 와 같기 때문이다.

점토광물 안의 ^{133}Cs 의 연구는 Weiss and Kirkpatrick(1990a, b)에 의하여 처음 시도되었다. 이들의 연구에 의하면 ^{133}Cs 의 경우는 온도, 수용액의 농도, 그리고 수증기 상대압력 등의 의하여 복잡하게 영향을 받는 것으로 알려졌다. 물로 포화된 상태에서 헥토라이트와 Cs 수용액 혼합체는 실온에서 두 개의 ^{133}Cs MAS NMR 피크를 보여준다(Fig. 7). 이중 하나는 헥토라이트의 층간에 있는 Cs이고 다른 하나는 수용액 속의 Cs이다. 이 시료에 대하여 온도를 내렸을 경우 층간에 있는 피크는 다시 두 개로 나누어져 약 -60°C 이하의 온도에서 아주 잘 분리된 두 개의 피크를 보여준다. 컴퓨터 시뮬레이션 결과에 의하면 이 두 개의 피크는 층간에 존재하는 Cs으로서 실온에서는 서로 다른 두 개의 자리에 있는 Cs의 빠른 상호 이동에 관한 동역학적인 움직임의 평균화(dynamic averaging)에 의한 것이고 이러한 움직임이 10 kHz 이상이 되면 하나의 피크로 나타나게 된다. 이러한 두 개의 자리는 아마도 층간 규산염 사면체의 기저 산소에 강하게 결합된 내부권 복합체(inner-sphere complexes)와 또 다른 하나는 강하게 결합하지 않는 외부권 복합체(outer-sphere complexes)로 생각된다. 비슷한 결과는 액체상이 존재하지 않는 100% 상대습도 상태에서도 관찰된다. 완전히 건조된 상태에서는 Cs의 화학적 이동이 매우 복잡하게 나오고 이 경우는 수용액 상태에서와 같

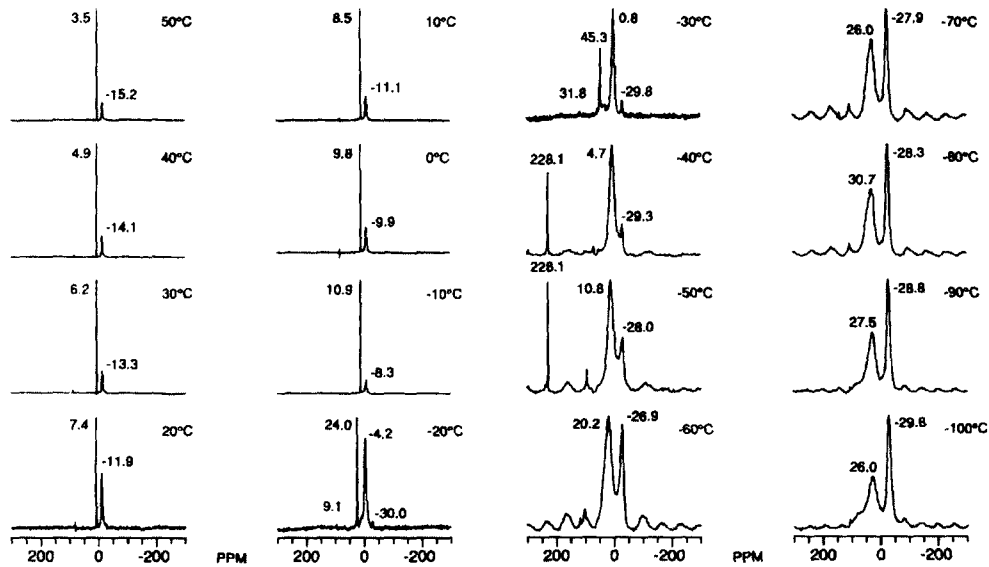


Fig. 7. ^{133}Cs VT-MAS NMR spectra of hectorite in a 1.0 M CsCl slurry collected at 8.45T and temperatures from 50 to -100°C (after Weiss and Kirkpatrick, 1990a).

이 다른 자리 Cs의 빠른 이동이 일어나지 않고 두 개의 피크(아마도 9와 12의 배위수를 갖는)가 관찰된다.

이와 비슷한 결과는 카올리나이트에서도 관찰되는데 Kim and Kirkpatrick(1996a)은 카올리나이트와 수용액 속의 Cs를 반응시킨 후 걸러서 수용액을 제거시킨 후 100% 상대습도의 시료에 대하여 온도를 낮추었을 때 역시 두 개의 피크로 나누어지는 것을 관찰했는데 이는 아마도 카올리나이트와 함께 혼합층으로 나타나는 스펙타이트 층간 내의 Cs으로 판단된다. 층간의 Cs 뿐 아니라 광물의 표면에 흡착된 Cs도 어느 정도는 비슷한 특성을 보여준다. Kim and Kirkpatrick(1996b)의 연구에 의하면 다양한 광물 표면에 흡착된 Cs은 대체로 내부권 복합체와 외부권 복합체의 두 가지의 다른 자리를 갖는 Cs으로 구성되어 있고 이러한 Cs은 습도가 높아질수록 점점 빠른 속도로 상호 교환되어 100% 상대습도 근처에서는 거의 하나의 피크로 관찰된다(Fig. 8). 일라이트의 경우는 다른 산화알루미늄이나 규산염 광물과 약간의 다른 피크 양상을 보이는데 이것은 일라이트의 구조적 차이에 의한 것이다. 즉 일라이트의 규산염 사면체 층 내에서 Al이 Si를 치환하면서 발생하는 전하를 보충하기 위하여 일반적으로 층간내에 K 이온이 들어가 있지만 일라이트의 위와 아래 면에서는 이러한 전하 균형을 맞추기 위하여 Cs이 6개의 규산염 사면체 구멍사이에 강하게 흡착될 수 있다. 따라서 내부권 복합체의 경우 다른 광물의 내부권 복합

체와 다른 피크양상을 보여줌과 동시에 많은 양의 Cs이 흡착 가능하게 해준다.

그밖에 다양한 양이온과 광물들의 반응이 시도되었는데 버미큘라이트의 ^{23}Na , ^{111}Cd NMR 연구 결과는 아주 잘 분리된 피크를 보여주며 이는 버미큘라이트 내의 물의 거동에 의한 결과와 아주 잘 일치함을 보여준다(Bank *et al.*, 1989). ^{23}Na 와 ^{111}Cd 의 경우 2개의 물의 층, 1개의 물의 층 그리고 탈수된 상태에 따라서 서로 다른 화학적 이동을 보여주며 탈수화가 증가할수록 차폐효과의 증가를 보여준다.

^{39}K 는 일반적으로 관찰하기 힘든 원소이지만 일부 몬모릴로나이트 내의 흡착된 K로부터 시그널을 얻는데 성공하기도 했다(Lambert *et al.*, 1992).

이러한 무기원소 뿐만 아니라 일부 유기 양이온이나 중성의 분자들도 점토내에 쉽게 흡착될 수 있으며 ^1H , ^2D , ^{13}C 등이 유용하게 사용되기도 한다. 이외에도 ^{14}N , ^{15}N , ^{31}P 등의 원소들도 유기물에서 쉽게 관찰될 수 있는 원소 중의 하나이기도 하다.

NMR로 얻을 수 있는 추가 정보들

위에서 언급한 분야 외에도 NMR은 다양한 분야에서 유용한 정보를 제공하여 준다. 자연에서 산출되는 유기물은 전체적인 양에 있어서는 지구에 그리 많은 양은 아니다. 그러나 지구에서 생물의 존재에 있어서는 아주 중요한 존재 중의 하나이다. 많은 종류의 자

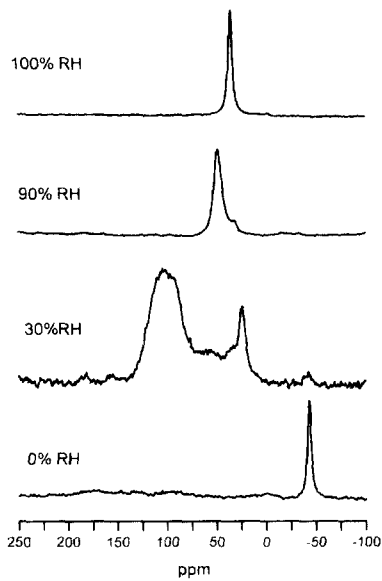


Fig. 8. ^{133}Cs MAS NMR spectra of illite collected at the indicated relative humidities after reaction with 0.1 M CsCl solution for 5 days.

연산출 물질에 대한 NMR 연구가 있어왔고(식물, 거름토, 석탄, 오일 셰일, 석유 등) 이들에 대한 구체적인 정보는 어느 정도 알려진 상태다. ^{13}C , ^{15}N , ^1H 등이 자연산 유기물의 연구에 주로 사용된다(Wilson, 1987).

일반적인 광물 외에 자연에서 산출되는 또 다른 중요한 물질로는 유리질 물질과 유체를 들 수 있다. 자연에서 산출되는 대부분의 유리질 물질은 알루미늄 규산염 유체(마그마, 라바)가 빠르게 식는 과정을 거치면서 형성된다. 따라서 이러한 구조 및 성질들은 인공으로 합성된 유리질 물질들과 아주 유사하다. 이러한 유체 및 유리질 물질들은 유동성이 있거나 비정질이기 때문에 X-선 회절분석 등의 기존 연구 방법으로는 그 효과가 제한적일 수밖에 없고 NMR로 미시적 구조의 연구만이 가능하다. 기존 연구에 의하면 이러한 유리질 및 유체는 기본적으로 고체 광물과 미시구조에서는 많은 면에 있어서 일치함을 보여준다(Stebbins, 1988). 이러한 유체 및 유리의 연구에 있어서는 피크의 위치에 따른 미시적 구조 연구와 피크의 모양과 T_1 또는 T_2 등의 정보를 이용하여 동역학적 정보 및 활성화 에너지에 대한 정보 등을 얻을 수 있다.

NMR을 이용한 또 다른 연구분야로는 광물에 있어서 구조적 상전이(structural phase transition)를 들 수 있다. 광물들은 온도와 압력 등의 외부의 환경이 바뀌게 되면 화학반응을 통하여 구조를 바꾸게 되는데 상전

이 과정은 이러한 화학적 결합의 파괴나 생성이 없이 구조의 변화를 가져오게 된다. 고온에서의 NMR 연구는 온도에 따른 이러한 상전이 과정에서의 구조 변화를 잘 보여 주고 있는데 화학적 이동, T_1 , 그리고 QCC 등의 정보는 기존의 방법으로 알 수 없었던 전이과정의 이력(履歷)현상나 미시적 구조의 변화 등에 대하여도 유용한 연구 결과를 보여준다(Xiao and Kirkpatrick, 1995; Xiao *et al.*, 1995).

현재 국내의 연구 시설 및 현황

국내에서 이러한 NMR의 지질학적 적용은 아직 본격적으로 시작된 단계는 아니다. 여러 가지 원인이 있겠지만 우선 NMR에 대한 이해의 부족과 함께 시설의 부족을 들 수 있다. 일반인들에게 개방된 연구시설로는 기초과학지원연구원 서울 분소에 200 MHz(4.7 Tesla)의 자장세기로서 이 자장에서의 ^1H 의 라머 주파수를 기준으로 MHz단위로 기록함) 고체시료 전용 NMR이 있고, 대전 본원에 400 MHz(9.4 T)의 고체시료 전용 NMR이 있다. 이밖에 몇곳의 대학이나 연구소에 액체와 고체시료를 겸용할 수 있는 NMR이 설치되어 있다(예로 기초과학지원연구원 대구 분소와 경북대의 산업개발연구소 등에 300 MHz(7.05 T)의 NMR이 있음). 그리고 최근에 대구 분소에 국내 최고 자장의 600 MHz(14.1 T) NMR이 고체전용으로 곧 도입되어서 가동될 예정이다. 따라서 국내에는 다양한 자장의 고체용 NMR이 구비되어 이를 이용한 지질학의 연구에 크게 도움을 줄 전망이다.

사 사

본 연구는 학술진흥재단 2000년 기초과학연구지원사업(과제번호 DP0433)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다. 또한 본 논문의 심사과정 중 좋은 조언을 주신 충북대학교 안중호 교수님과 경상대학교 김영호 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- Akitt, J.W., 1983, NMR and Chemistry: An Introduction to the Fourier Transform-Multinuclear Era. Chapman and Hall.
- Bank, S., Bank, J.F., and Ellis, P.D., 1989, Solid-state ^{113}Cd nuclear magnetic resonance study of exchanged montmorillonites. *J. Phys. Chem.*, 93, 4847-4855.
- Dunn, P.J. and Appleman, D.E., 1977, Perhamite, a new cal-

- cium aluminum silico-phosphate mineral, and a re-examination of viéite. *Mineral. Mag.*, 41, 437-442.
- Grandjean, J. and Laszlo, P., 1989, Deuterium nuclear magnetic resonance studies of water molecular restrained by their proximity to a clay surface. *Clays Clay Mineral.*, 37, 403-408.
- Herrero, C.P. and Sanz, J., 1991, Short-range order of the silicon, aluminum distribution in layer silicates. *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 1129-1135.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1996, Application of MAS NMR spectroscopy to poorly crystalline minerals: vis ite. *Mineral. Mag.*, 60, 957-962.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1997, ^{23}Na and ^{133}Cs NMR study of cation adsorption on mineral surfaces: Local environments, dynamics, and effects of mixed cations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 5199-5208.
- Kim, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1998, High-temperature multi-nuclear NMR investigation of analcime. *Am. Mineral.*, 83, 339-347.
- Kim, Y., Cygan, R.T., and Kirkpatrick, R.J., 1996a, ^{133}Cs NMR and XPS investigation of Cs adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1041-1052.
- Kim, Y., Kirkpatrick, R.J., and Cygan, R.T., 1996b, ^{133}Cs NMR Study of Cs on the surfaces of kaolinite and illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4059-4074.
- Kirkpatrick, R.J., 1988, MAS-NMR spectroscopy of minerals and glasses. In: Hawthorne, F.C. (Eds.) *Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology* (ed. F.C. Hawthorne) Reviews in Mineralogy, 18, Mineral. Soc. Am., 341-403.
- Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Smith, K.A., Henderson, D.M., and Oldfield, E., 1985, High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *Am. Mineral.* 70, 106-123.
- Kirkpatrick, R.J. and Phillips, B.L., 1993, ^{27}Al NMR spectroscopy of minerals and related materials. *Appl. Magn. Reson.*, 4, 213-236.
- Kloprogge, J.T., Jansen, J.B. H., Schuiling, R.D., and Geus, J.W., 1992, The interlayer collapse during dehydration of synthetic Na0.7-beidellite: ^{23}Na solid-state magic-angle spinning NMR study. *Clays Clay Mineral.* 40, 561-566
- Lambert, J-F., Prost, R., and Smith, M.E., 1992, ^{39}K solid-state NMR studies of potassium tecto- and phyllosilicates: The *in situ* detection of hydratable K^+ in smectites. *Clays and Clay Minerals*, 40, 253-261.
- Laperche, V., Lambert, J.F., Prost, R., and Fripiat, J.J., 1990, High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica: ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Cs vermiculites. *J. Phys. Chem.*, 94, 8821-8831.
- Luca, V., Cardile, C.M., and Meinhold, R.H., 1989, High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite. *Clay Mineral.*, 24, 115-119.
- Massiot, D., 1995, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2940-2944.
- McConnell, D., 1952, Viséite, a zeolite with the analcime structure and containing linked SiO_4 , PO_4 , and HxO_4 groups. *Am. Mineral.*, 63, 448-460.
- Mélon, J., 1942, La Vis ite, nouvelle espece min rale. *Ann. Soc. G ol. Belg.*, 66, B53-B56.
- Newman, A., 1991, Between a rock and a magnetic field: Geological Exploit NMR. *Anal. Chem.*, 63, 8, 467-471.
- Phillips, B.L., Kirkpatrick, R.J., and Hovis, G.L., 1988, ^{27}Al , ^{29}Si , and ^{23}Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series. *Phys. Chem. Mineral.*, 16, 262-272.
- Putnis, A., Fyfe, C.A., and Gobbi, G.C., 1985, Al, Si ordering in cordierite using magic angle spinning NMR. I: Si-29 spectra of synthetic cordierites. *Phys. Chem. Mineral.*, 12, 211-216.
- Stebbins, J.F., 1988, NMR spectroscopy and dynamic processes in mineralogy and geochemistry. In: Hawthorne, F.C. (Eds.) *Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology* (ed. F.C. Hawthorne) Reviews in Mineralogy, 18, Mineral. Soc. Am., 405-429.
- Stebbins, J.F., Farnan, I., Williams, E.H., and Roux, J., 1989, Magic angle spinning NMR observation of sodium exchange in nepheline at 500°C. *Phys. Chem. Mineral.*, 16, 763-766.
- Tinet, D., Faugere, A.M., and Prost, R., 1991, ^{111}Cd NMR chemical shift tensor analysis of cadmium-exchanged clays and clay gels. *J. Phys. Chem.* 95, 8804-8807.
- Watanabe, T., Shimizu, H., Nagasawa, K., Masuda, A., and Saito, H., 1987, Silicon-29 and aluminum-27-MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite. *Clay Mineral.*, 22, 37-48.
- Weiss, C.A. Jr., Kirkpatrick, R.J., and Altaner, S.P., 1990a, The structural environment of cations adsorbed onto clays: ^{133}Cs variable- temperature MAS NMR spectroscopic study of hectorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1655-1669.
- Weiss, C.A. Jr., Kirkpatrick, R.J. and Altaner, S.P., 1990b, Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Am. Mineral.*, 75, 970-982.
- Wilson, M.A., 1987, *N.M.R. Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*. Pergamon Press.
- Xiao, Y. and Kirkpatrick, R.J., 1995, Nuclear magnetic resonance investigations of the structural phase transitions of AlPO_4 tridymite. *J. Mater. Res.* 10, 2586-2591.
- Xiao, Y., Kirkpatrick, R.J. and Kim, Y.J., 1995, Investigations of MX-I tridymite by ^{29}Si MAS NMR-modulated structures and structural phase transitions. *Phys. Chem. Mineral.*, 22, 30-40.

Xue X. and Stebbins J.F. 1993, ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicates crystals, melts, and glasses. Phys. Chem. Mineral., 20, 297-

307.

(2001년 9월 17일 접수, 2001년 12월 5일 채택)