

다성분계 비정질 Ca-Na 알루미늄규산염의 산소주변의 원자구조 : O-17 고상핵자기 공명분광학분석

Oxygen Sites in Quaternary Ca-Na Aluminosilicate Glasses : O-17 Solid-State NMR Study

성 소 영(Soyoung Sung) · 이 성 근(Sung Keun Lee)*

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

요약 : 자연계에 존재하는 다양한 지구물질의 조성은 여러 성분들로 구성된 다성분계이므로 자연계의 현상을 이해하기 위해서는 이러한 다성분계 지구물질의 구조를 규명하는 것이 필수적이다. 이러한 중요성에도 불구하고 다성분계 비정질의 자세한 원자-나노 구조는 비정질 자체가 갖고 있는 여러 가지 고유의 무질서도 등으로 인하여 최근까지도 정확히 알려지지 않았다. 본 연구에서는 일차원 O-17 MAS와 이차원 3QMAS NMR을 이용하여, 다성분계 비정질인 Ca-Na 알루미늄규산염 $[(CaO)_x(Na_2O)_{1-x}](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$, CNAS의 자세한 원자단위의 조성에 따른 변화를 보고한다. 비정질 CNAS의 비연결 산소 (non-bridging oxygen, NBO) 중 Ca-NBO는 Na/Ca 비율이 증가함에 따라서 {Ca, Na}-NBO를 형성한다. 이는 비정질 CNAS 내에서 비연결산소와 Ca와 Na 간에 강한 상호작용이 있음을 지시한다. 연결산소인 경우(bridging oxygen, BO, Si-O-Si나 Si-O-Al)의 경우에도 Na/Ca 비율에 따라, 감소의 폭이 비연결 산소보다는 상대적으로 작지만 화학차폐(NMR chemical shift)가 선형적으로 감소한다. 비정질 규산염의 연결산소의 결합각과 결합길이의 분포에 의해 결정되는 위상무질서도(topological disorder)는 Ca 함량이 증가할수록 비선형적으로 증가한다. 이러한 결과들은 비정질 CNAS의 구조가 기존에 알려진 대로 비연결산소만이 Na와 Ca 같은 구조교란양이온(network modifying cation)에 의해 많은 영향을 받는 것이 아니라 연결산소도 이들 양이온에 의하여 영향을 받음을 지시한다. 이에 따라 다양한 양이온세기가 비정질의 무질서도에 미치는 영향을 정리하였다.

주요어 : 다성분계 비정질 알루미늄 규산염, NMR, 무질서도

ABSTRACT : The atomic-nano scale structures of multi-component aluminosilicate glasses have not been well understood in spite of its implications for dynamics and generation of magma in the natural system due to lack of suitable spectroscopic and scattering experiments. Here, we report O-17 MAS and isotropic projection of 3QMAS NMR spectra for quaternary Na-Ca silicate glasses $[(CaO)_x(Na_2O)_{1-x}](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$, CNAS] at 14.1 Tesla where atomic configurations around bridging oxygen (Si-O-Si, Si-O-Al) and non bridging oxygen (Na-O-Si, Ca-O-Si, {Na, Ca}-O-Si) are partially resolved. With increasing Na content, the fraction of Na-O-Si increases while those for bridging oxygens remain constant. The Na/Ca ratio apparently affects the peak widths of bridging oxygen peaks (e.g., Si-O-Si)) and thus the topological entropy as well as chemical shifts of the bridging

*교신저자: sungklee@snu.ac.kr

oxygen peaks, implying that both BOs and NBOs are strongly interacting with network modifying cations. The effect of cation field strength on the degree of Al-avoidance was also discussed.

Key words : Quaternary aluminosilicate glasses, NMR, disorder

개 요

실제 자연계에 존재하는 다양한 지구물질의 조성은 여러 성분들로 구성된 다성분계이므로 자연계에서의 현상을 이해하기 위해서는 다성분계 지구물질의 구조가 규명되어야 한다. 다성분계 비정질 규산염(예, 마그마 용융체 혹은 유리질, multi-component silicate glasses and melts)의 원자구조는 실제 자연계의 지-구조운동을 설명하는 중요한 역할을 하는데 예를 들면, 마그마와 같은 규산염 용융체의 물리-화학적 특성(점성도, 확산계수, 열역학적 성질 등)과 지구 내부에서의 마그마의 이동, 지구시스템의 분화 및 진화에 대한 미시적 실마리를 다성분계 비정질의 원자 구조로부터 유추할 수 있다(Mysen and Richet, 2005; Mysen *et al.*, 1982; Navrotsky, 1995; Stebbins, 1995). 이러한 중요성에도 불구하고 비정질 자체가 갖는 고유의 무질서도와 성분이 첨가되면서 여러 원자 환경을 지시하는 분광분석스펙트럼들이 필연적으로 겹치는 점 때문에 현재까지 다성분계 비정질의 자세한 원자-나노 구조가 정확히 알려지지 않았고, 지질학/물리/재료과학 등의 분야에서 중요 미결과제로 남아 있으며, 다수의 기존 연구들이 비교적 조성이 간단한 2성분계 혹은 3성분계의 비정질의 원자 구조를 규명하는 것에 치중되어 있다.

다성분계 비정질 중, 특히 $\text{CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CNAS) 계는 지질학적-산업적으로 매우 중요한 위치를 가진다. 산업적으로는 다양한 분야에 중요재료로 사용되며, 자연상태의 마그마 용융체의 주요 구성성분임과 동시에, 지판의 섭입에 의하여 생성되는 산성마그마나 포획암에서 산출되는 유리질 등을 구성하고, 호상열도에서의 화산 분출물의 주요 성분으로 보고되었다(Coltorti *et al.*, 2002). 따라서 비정질 CNAS에 원자구조를 파악함으로써 자연계 규산염 용융체의 원자구조가 실제 마그마의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 설명할 수 있다(Lee *et al.*, 2005).

비정질 규산염에서 Ca^{2+} 와 Na^+ 이온 등의 구

조 교란 양이온(network modifying cation)은 연결 산소주위의 공유결합을 끊고 비연결 산소(NBO)를 형성한다. 따라서 구조 교란 양이온의 화학 조성은 비정질 지구물질의 점성도, 확산계수나 열역학적 활동도 등에 영향을 준다. 다성분계 비정질의 경우 두 가지 이상의 다양한 구조 교란 양이온이 존재하며 이러한 양이온 주위에 다양한 원자환경을 가질 것으로 예측되나, 이들 양이온 주변의 원자환경을 특정원소 중심으로 규명하는 것이 현존하는 실험방법으로 매우 어려우므로 양이온 중심이 아니라 연결산소나 비연결산소 주변의 음이온 원자 환경을 조사함으로써 간접적으로 파악할 수 있다(Allwardt and Stebbins, 2004; Lee *et al.*, 2003; Lee and Stebbins, 2003).

비정질 규산염의 원자-분자단위의 구조는 여러 다양한 실험적-이론적 방법으로 규명하는데 일반적으로는 IR 및 라만 분광법 등과, 전자들의 전이를 이용한 x-선 흡수 분광분석(EXAFS)과 XANES), 고상 핵자기 공명분광분석(NMR) 등이 사용되고 있다. 양자계산(quantum chemical calculations)이나 분자동력학계산(molecular dynamics simulation) 등과 같은 이론적 방법으로도 자연계의 마그마의 이동에 관계된 비정질의 원자구조를 규명하고 있다. 이러한 다양한 방법들 중 최근에 이르러서야 입자가속기에서의 x-선 흡수분광분석이나 NMR을 이용한 다성분계 비정질 지구물질에 대한 연구가 진행되었고 구조에 대한 실마리를 제공하고 있다(Lee *et al.*, 2005).

이중 고상 NMR은 특정원소의 주변환경에 대한 자세한 원자-나노 구조를 규명하고, 분석 결과가 정량적이므로 복잡한 비정질의 원자단위의 연구에 효과적이며 특히 본 연구에서 사용한 2차원 triple quantum (3Q) MAS NMR은 1차원실험방법들에 비해 분해능이 현저하게 증가되었고 이성분계와 삼성분계 지구물질의 구조분석에 성공적으로 적용되었다(예, Lee *et al.*, 2005). NMR을 이용한 단일조성에 대한 비정질

Table 1. Nominal composition of Ca-Na aluminosilicate glasses $[(CaO)_{1-x}(Na_2O)_x](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$

	CaO (mol%)	Na ₂ O (mol%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	SiO ₂ (mol%)
X=1 (NAS)	0.0	18.8	6.3	75.0
X=0.75	4.7	14.1	6.3	75.0
X=0.5	9.4	9.4	6.3	75.0
X=0.25	14.1	4.7	6.3	75.0
X=0 (CAS)	18.8	0.0	6.3	75.0

CNAS의 최근 연구에서는 구조 교란 양이온의 종류에 따라서 유체의 구조적 무질서도가 달라진다는 것을 제시하였으나, Na/Ca의 상대적인 양에 따른 비정질 CNAS의 구조변화에 대하여서는 아직 알려진 바 없다(Lee *et al.*, 2005). 본 연구에서는 일차원(1D MAS NMR)과 2차원 고상 NMR(3Q MAS MNR)을 이용하여 조성의 변화(Ca/Na) 따른 알루미늄 규산염 마그마 $[(CaO)_x(Na_2O)_{1-x}](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$, CNAS)의 산소 주변 원자-분자 단위의 구조와 무질서도를 규명하였다.

실 험

사성분계 비정질 규산염의 합성

산소 동위원소 O-17가 농축된 사성분계의 비정질 규산염시료를 탄산염(CaCO₃, Na₂CO₃)과 산화물(Al₂O₃, 20% O-17 enriched SiO₂)로부터 합성하였다 $[(CaO)_x(Na_2O)_{1-x}](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$, CNAS, Table1). 각각의 비정질 조성에 해당하는 혼합물들을 백금 도가니에 넣고 Ar 분위기의 고온가열로에서 250°C/hr로 가열시켜 650~750°C에서 1시간 동안 탈탄산화 시킨 후에, 각각의 조성에 따른 녹는점 고려하여 1350~1550°C의 온도범위에서 1시간 이상 용융시킨 후에 급냉하여 비정질시료를 제작하였다. 스펙터 이완 시간을 줄이기 위해서 0.2 wt.%의 Gd₂O₃를 첨가하였고 시료의 합성과정에서 손실된 질량은 시료의 조성에 따라 약 0.5~3.37% 정도이다.

고상 NMR 분석

비정질 CNAS의 ¹⁷O MAS와 3QMAS NMR

실험은 600 MHz 고상 NMR (14.1 테슬라, Varian Unity INOVA 600)을 이용하였다. 4 mm의 Varian/Chemagnetics T3 프로브(probe)를 사용하여 81.33 MHz의 라모어 진동수에서 산소동위원소(O-17) 주변의 원자환경을 측정하였다. ¹⁷O MAS NMR의 실험조건은 0.25 μs의 라디오 진동수 펄스를 사용하였고 펄스반복대기 시간은 1 s를 주었으며, 시료회전속도는 14 KHz로 조정하였다. ¹⁷O 3QMAS NMR 실험에는 FAM (fast amplitude modulation)-기초로 하는 펄스 시퀀스가 사용되었으며(3.0 μs와 0.7 μs, 그리고 20 μs의 펄스로 구성), 물의 화학차폐(chemical shift)를 기준으로 하여 비정질 내의 다양한 원소 환경의 값을 보고한다.

결과 및 토의

그림 1은 14.1 테슬라(tesla)에서 측정된 Ca/Na의 상대적 양에 따른 비정질 Ca-Na 알루미늄규산염 $[(CaO)_{1-x}(Na_2O)_x](Al_2O_3)_{0.5}(SiO_2)_6$ 의 ¹⁷O MAS NMR 스펙트럼으로, 세 가지 유형의 산소환경에 대한 피크를 관찰할 수 있다. 우선 x=1인 Na-알루미늄 규산염인 경우 30 ppm의 위치에서 연결산소 피크인 Si-O-Si(산소가 두 개의 Si와 연결됨.), Si-O-Al 피크와 비연결 산소 피크인 Na-O-Si가 분해되지 않고 하나의 피크로 나타나는데 이것은 이들의 화학적 차폐가 유사하고 또한 산소는 사중극자 원자핵종(quadrupolar nuclides)이므로, 원자핵의 사중극자모멘트와 전자기장의 gradient의 상호관계에 의하여 피크가 넓어진 데에서 기인한다. 비정질 내에 Na/Ca 함량이 감소하면서 Ca와 Na가 혼합된 비연결산소 피크가 50~80 ppm에서 형성되는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 X=0인 비정질 Ca-알루미늄규산염에서는 다른 연결산소 피크들과 구별이 가능한 비연결 산소인 Ca-O-Si (100 ppm)를 관찰할 수 있다. 연결산소(Si-O-Si와 Si-O-Al)는 Ca-NBO에 비하여 더 많이 차폐되어 있으며, Ca-NBO의 피크는 Na/Ca 비가 증가함에 따라서 부분적으로 구별 가능한 혼합된 {Ca, Na}-NBO 피크를 형성하면서 저주파수 영역쪽으로 이동한다. 이것은 비정질 내에 Na 함량이 증가할수록 {Ca, Na}-NBO 혼합 피크의 화학차폐(chemical shielding)가 점차 증가하였음을 보여주며, 비정질의 CNAS에서 NBO 주위

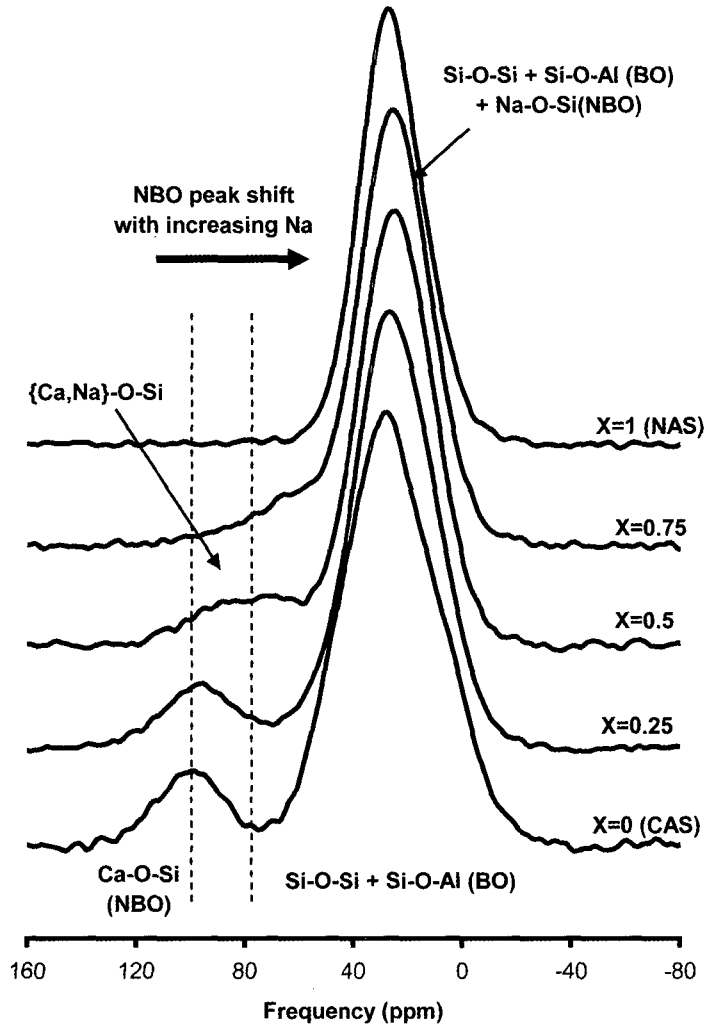


Fig. 1. ^{17}O MAS spectra for Ca-Na aluminosilicate glasses ($[(\text{CaO})_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x](\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SiO}_2)_6$), at 14.1 Tesla with varying $X = \text{Na}/(\text{Ca}+\text{Na})$.

에서 Ca와 Na 사이의 서로 분리되지 않고 혼재함을 지시하고 비연결 산소가 구조 교란 양이 온들과 강하게 결합하고 있다는 것을 지시한다. 이러한 실험결과는 Al이 포함되지 않은 3성분계 비정질 Ca-Na 규산염에 대한 이전의 연구결과와 일치한다(Lee and Stebbins, 2003).

다성분계 비정질 규산염에 대한 ^{17}O 3QMAS NMR은 MAS 스펙트럼에서는 중첩되어 구별할 수 없었던 각각의 피크에 대한 분석을 가능하게 한다. 그림 2는 Ca/Na 비의 변화에 따른 비정질 CNAS의 ^{17}O 3QMAS NMR 스펙트럼을

isotropic dimension 방향으로 투영(projection)시켜 얻은 스펙트럼으로 여러 다양한 원자 환경을 지시하는 피크들로 구성되어 있다. 즉 서로 다른 두 가지의 연결산소 피크와, 단종에 해당하는 Ca-, Na-비연결산소, 그리고 혼합 비연결산소가 분리되어 나타난다. Na-알루미노규산염 단종인 경우 isotropic dimension의 -35 ppm 정도에서 Si-O-Si 피크가 관찰되고 Si-O-Al 피크의 경우는 -22 ppm에서 Na-O-Si와 겹쳐서 나타난다. 비정질 내에 Na/Ca 비가 감소하면서 {Ca, Na}-O-Si와 같은 비연결 산소가 형성되

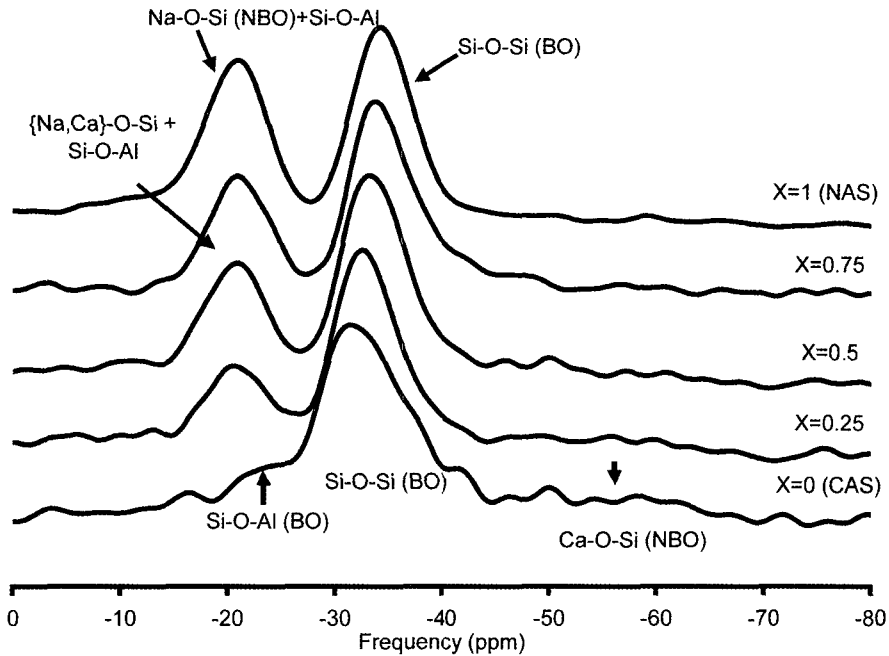


Fig. 2. Isotropic projection of ^{17}O 3QMAS NMR spectra for Ca-Na aluminosilicate glasses ($[(\text{CaO})_{1-x}(\text{Na}_2\text{O})_x](\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}(\text{SiO}_2)_6$), at 14.1 T with varying $X = \text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$.

기 때문에 Na-O-Si 피크의 크기는 감소하는 양상을 보인다. Ca-알루미늄 규산염 비정질인 경우에는 isotropic dimension -58 ppm의 위치에서 구별 가능하고 isotropic dimension에서 넓은 분포를 가지는 Ca-O-Si 피크를 형성한다. 비연결 산소의 경우는 구조 교란 양이온의 비에 따라서 Ca-O-Si에서 {Ca, Na}-O-Si 걸쳐, Na-O-Si까지 광범위한 화학차폐의 변화를 관찰할 수 있고 연결산소인 Si-O-Si 피크의 경우는 비연결 산소와 같이 광범위의 변화양상을 보이지 않으나 화학차폐가 Ca/Na에 따라 선형적으로 변하고 피크의 폭이 주로 변하고 이것은 연결산소와 비연결산소가 모두 구조 교란 양이온인 Na와 Ca에 의하여 영향을 받음을 지시한다.

위상 엔트로피(Topological Entropy)와 화학적 무질서도

위에서 언급한 Ca/Na의 상대적 양에 따른 원자 구조의 변화는 다성분계 비정질의 무질서도의 체계적인 정립에 유용하게 이용될 수 있다. 비정질의 다양한 무질서도 중에 특히 위상무질

서도(topological disorder)는 결합각과 결합길이 등의 분포에 따른 무질서도이고 실험에서 구한 피크의 폭으로부터 위상 엔트로피로 정량화할 수 있다. 본 연구를 통하여 비정질 CNAS 내에서 Ca 함량이 증가할수록 O-17 3QMAS NMR에서의 Si-O-Si 피크의 반치폭이(full width at half maximum, FWHM)이 6.8(Na-알루미늄 규산염)에서 10.8 ppm (Ca-알루미늄 규산염)으로 증가하는 경향을 보인다(Lee and Sung, in preparation). 이는 연결산소주변의 원자환경이 Na/Ca 비에 따라서 많은 영향을 받는다는 것을 정량적으로 지시한다.

위와 같은 위상 무질서도의 변화는 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 양이온세기(Cation field strength)에 따라서 결정된다. 양이온세기는 이온전하(charge)와 이온반경(ionic radius)의 비로 정의할 수 있으며, 양이온 세기가 큰 Ca-알루미늄 규산염 비정질의 무질서도가 더 크게 나타난다. 위상 무질서도 외에도, 원소의 화학적 분포를 결정하는 화학적 무질서도가 다성분계 비정질의 근본적인 무질서도 중에 하나이다. 여러 가지 방법으로 화학적 무질서도를 정의할 수 있는데 이중

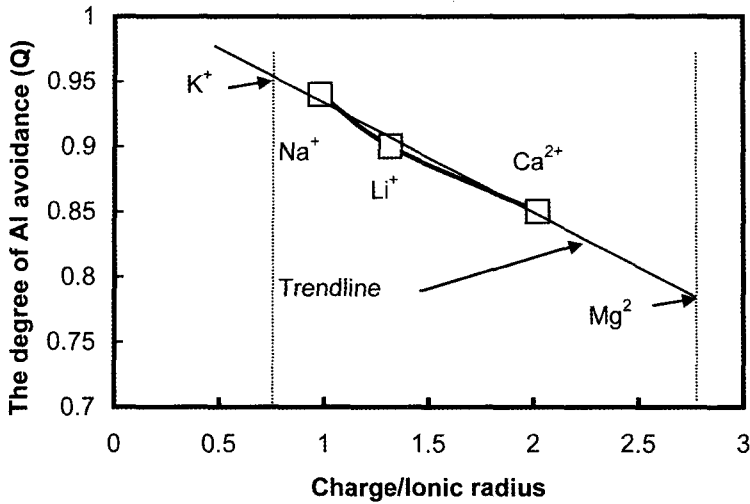


Fig. 3. Effect of cation field strength (charge/ionic radius) on the degree of Al avoidance in the aluminosilicate glasses (modified from Lee *et al.*, 2005). Here the degree of Al avoidance ranges from 0 (random distribution) to 1 (complete Al avoidance).

Al-avoidance의 정도는(the degree of Al avoidance) Si, Al, B과 같은 구조 양이온들의 분포의 무질서도를 정량화하는 지표로 0 (무작위적 분포, random distribution)에서 최대의 화학적 규칙도를 갖는 1까지의 범위에서 결정된다(Lee, 2005). 따라서 무질서도가 증가하면 Al-avoidance의 정도는 감소한다. 본 연구의 비정질 규산염은 Si/Al의 비가 상대적으로 크므로, Al-O-Al의 관찰이 힘들다. 여기서는 화학적 다성분계 비정질 규산염에서 양이온 세기에 변화에 의한 ‘일반적인’ Al-avoidance의 경향을 기술한다. 그림 3은 양이온의 세기와 Al-avoidance의 정도와의 관계를 보여준다. Al-avoidance의 정도는 양이온세기 증가함에 따라 감소하며, 따라서 화학적 무질서도는, 위상 무질서도와 더불어 증가한다. 이러한 결과는 두 가지 이상의 구조교란 양이온의 존재 시 이들의 원자 구조와 무질서도에 미치는 영향을 정량화 하는데 도움을 준다 (Lee and Sung, in preparation).

기존의 이성분계와 삼성분계와 같은 비교적 단순한 계에 대한 연구에서 Si-O-Si와 Si-O-Al과 같은 framework의 topology는 비정질 내 양이온에 의해서 별다른 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있었다(Cormack and Du, 2001; Gaskell *et al.*, 1991). 이번 연구결과를 통해 다

성분계의 비정질 규산염에서 구조 교란 양이온 세기의 변화가 비연결 산소와 연결산소 모두에 많은 영향을 미치고 있음을 확인하였다. 미시적인 무질서도를 정량화하여 비정질 지구물질의 물성에 대한 해석과 예측이 가능한데 예를 들면 화학적 무질서도 증가할수록 엔트로피는 증가하고 점성도와 규산염의 활동도는 감소한다. 다양한 다성분계 비정질에 대한 무질서도의 규명의 선행되어야 하고 이를 통하여 마그마의 열역학적, 기계적 성질을 구하여 자연현상을 보다 체계적, 정량적으로 구할 수 있다(Lee, 2005).

사 사

본 연구는 학술진흥재단의 지원을 받았고(c00076) 실험 데이터의 그림작성은 서울대학교 지구물질과학 연구실의 이범환과 김현나 연구원의 도움을 받았다. 이용제 박사님과 익명의 심사위원의 사독에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Allwardt, J. and Stebbins, J.F. (2004) Ca-Mg and K-Mg mixing around non-bridging O atoms in silicate glasses: An investigation using ¹⁷O MAS and ³QMAS NMR. *Am. Min.*, 89, 777-784.

- Coltorti, M., Beccaluva, L., Bonadiman, C., Salvini, L. and Siena, F. (2002) Glasses in mantle xenoliths as geochemical indicators of metasomatic agents. *Earth Planet Sci. Lett.*, 183, 303-320.
- Cormack, A.N. and Du, J.C. (2001) Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.*, 293, 283-289.
- Gaskell, P.H., Eckersley, M.C., Barnes, A.C. and Chieux, P. (1991) Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature*, 350, 675-677.
- Lee, S.K. (2005) Microscopic origins of macroscopic properties of silicate melts: implications for melt generation and dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3695-3710.
- 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. *Am. Min.*, 90, 1393-1401.
- Lee, S.K., Mysen, B.O. and Cody, G.D. (2003) Chemical order in mixed cation silicate glasses and melts. *Phys. Rev. B*, 68, 214206.
- Lee, S.K. and Stebbins, J.F. (2003) Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *J. Phys. Chem. B.*, 107, 3141-3148.
- Mysen, B.O. and Richet, P. (2005) *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure (Developments in Geochemistry)* 560 p. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen, B.O., Virgo, D. and Seifert, F.A. (1982) The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 353-383.
- Navrotsky, A. (1995) Energetics of silicate melts. In J.F. Stebbins, P.F. McMillan, and D.B. Dingwell, Eds. *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, p. 121-143. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Stebbins, J.F. (1995) Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance studies. In J.F. Stebbins, P.F. McMillan, and D.B. Dingwell, Eds. *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*, 32, p. 191-246. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

2006년 12월 6일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.