

제주도 신석기 토기에 대한 Mössbauer 연구

윤태건 · 최원준 · 고정대 · 홍성락

제주대학교 자연과학대학 물리학과, 제주 690-756

(2000년 5월 16일 받음, 2000년 8월 7일 최종수정본 받음)

X선 회절 분석, X선 형광 분석 및 Mössbauer 분광법을 이용하여 제주도의 고산리, 사계리, 북촌리, 삼양동, 고내리 유적지 등에서 발굴된 신석기토기들의 물리·화학적 특성을 알아보았다. 그 결과, 5개지역의 6개의 토기 시료는 상온에서 X선 형광분석 및 X선 회절 스펙트럼 분석에서 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 소량의 magnetite, hematite, goethite을 확인할 수 있었고, 토기편에 존재하는 Fe 원자가 대부분은 Fe^{3+} 이었고, 초기 세 자기분열로 인해 나타난다고 추정되며, 토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$ 의 비가 거의 0으로 나타나 토기편은 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 추정할 수 있었다.

I. 서 론

제주도는 분화구, 분출물의 층서, 절대연령, 심부 시추 자료 등으로 보아 120만 년 전부터 간헐적으로 크게 4차례의 화산활동을 통해 해발 1950 m의 한라산을 주봉으로 하여 그 주변에 약 360여 개의 크고 작은 기생화산으로 분포되어 있다. 4차례의 화산분출로 인하여 형성된 제주도의 토양의 주모체는 현무암이고 일부는 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을, 나머지 30 %는 비화산회토의 특성을 각각 가지고 있어서 토기와 도자기를 제작하는데는 적당하지 않지만[1], 최근 제주 지방에서 선사시대의 도자기와 토기편들이 환경면 고산리 유적지, 조천면 북촌리 바위그늘 집자리 유적지, 한림읍 월령리 동굴 유적지, 대정읍 상모리 유적지, 구좌읍 김녕리 유적지, 삼양동 집자리유적지, 고내리 유적지 등에서 발굴보고[2-4] 되고 있으며, 또한 도자기를 구웠던 도요지가 제주도 전지역에 골고루 분포가 되어있다[5].

또한, 선사시대로부터 현재에 이르기까지 인류가 사용해 온 흙으로 빚은 그릇 중에서 기면(器面)에 유약을 바르지 않는 것을 통칭해서 토기(土器)라고 하며, 유약을 입힌 것은 도기(陶器)나 자기(磁器)에 속한다. 토기는 선사시대에 없어서는 안 될 생활 필수품으로 끊임없이 깨지고 또한 만들어졌기 때문에 다른 금속제품과 달리 순환이 매우 빠르다. 따라서 생활감정이나 미적 감각의 변천도 인류가 사용한 다른 어떤 물건보다도 잘 표현되어 있다. 뿐만 아니라 토기는 찰흙을 빚어 구워 만든 그릇으로 오랜 퇴적

환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고 유물로서 당시의 제작 방법이나 기술 및 환경 등을 고찰할 수 있는 고고학의 기본적 자료이므로 토기를 통한 당시의 다양한 문화와 기술 수준에 관한 정보를 얻기 위한 과학기술 발전이 크게 요구되고 있는 실정이다.

이러한 상황에서 국내의 여러 지역에서 출토된 토기와 도자기의 재료, 산지, 기원, 구운 온도와 구운 분위기에 관한 연구[6-14]는 활발히 진행되고 있는데, 근래에 와서 제주도의 신석기·청동기시대 질그릇의 바탕흙 산지 연구[15]는 이뤄졌지만, 아직까지 제주도의 토기 및 도자기 등에 관한 구운 기술과 토기편의 물리·화학적 성질 등에 대한 정보는 거의 알려져 있지 않았다.

현재까지 토기 및 도자기의 본래 구운 조건을 분석하기 위하여 X선 회절분석법(XRD), 열 분석법(DTA, TGA, TEA, TMA), ESR분광분석법, Mössbauer 분광법 등이 사용되고 있지만, 그 중에서 Mössbauer 분광법은 미량의 Fe 원자에 대해서도 좋은 감응도를 가져 철의 물리·화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 토기, 도자기, 점토광물 등의 연구에 국내외에서 널리 활용되고 있다[16, 17].

따라서 본 연구에서는 고산리 유적지, 상모리 유적지, 북촌리 유적지, 삼양동 유적지, 고내리 유적지 등에서 발굴된 신석기토기들을 X선 회절 분석 및 X선 형광 분석법으로 토기에 포함된 광물의 종류를 선택적 추출법으로 분석하고, 또 토기에 함유된 산화철의 종류, 상대 함량, 원자가 상태 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법으로 밝혀 제주도에서 발굴된 토기의 물리·화학적 특성을 알아보

고자 한다.

II. 실험

2.1. Sample 발굴 지역 및 특징

본 연구에 사용된 토기들은 제주도의 최 서편 고산리 해안가(한장밭)에 자리잡고 있는 문화유적지에서 발견된 토기(sample 1, 2), 제주도 남서편 사계리에서 발견된 토기(sample 3), 제주도의 동편 북촌리 바위그늘 집자리유적지 등에서 발굴된 토기(sample 4), 제주시 삼양동 집자리 유적지에서 발굴된 토기(sample 5), 제주도 북서편 고내리에서 발굴된 토기(sample 6)들이며 발굴지역과 외형상 특



Fig. 1. Sampling locations of plain coarse pottery in Cheju district.

Table I. Feature of plain coarse pottery shard in Cheju district

Sample No	토기의 몸체
1, 2	두께는 0.7~0.8 cm이고 토기편의 바깥쪽에는 식물 줄기자국이 보이고 안쪽에는 아무런 조성 흔적이 없다. 토기의 태토는 미세한 모래가 섞인 점토질로서 황갈색을 띠고 있다.
3	두께가 0.5 cm이고 표면은 무늬가 없는 고운 점토질이며 토기편의 표면과 안쪽면 모두 황갈색을 띠고 있다.
4	두께가 0.6 cm이고 표면은 무늬가 없는 고운 점토질 성분이고, 그릇 안쪽면은 신석기토기의 특징을 나타내는 가로 평행의 조흔 무늬가 있다. 토기편의 표면과 안쪽면은 모두 황갈색을 띠고 있다.
5	두께가 0.7 cm이고 표면은 무늬가 없는 미세한 모래가 섞인 점토질로서 토기편의 표면과 안쪽면 모두 황갈색을 띠고 있다.
6	두께가 0.7 cm이고 표면은 주름무늬가 보이며 미세한 모래가 섞인 점토질로서 토기편의 표면과 안쪽면 모두 적갈색을 띠고 있다.

징을 Fig. 1과 Table I에 나타내었다.

2.2. 시료 제작

본 실험에 사용된 신석기 시대 토기편들의 성분을 조사하기 위하여 토기편을 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-ray 형광분석, X-ray 회절분석 및 Mössbauer spectrum 측정용 시료로 사용하였다.

상온에서의 Mössbauer spectrum을 측정하기 위하여 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 원판형 홀더에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. 그리고 저온에서의 Mössbauer spectrum 측정용 시료는 분말을 직경 21 mm, 두께 1 mm의 디스크 형으로 만들어 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. X-선 형광 분석(X-ray Fluorescence spectrometer)

X-선 형광 분석은 서울대학교 기초과학 교육연구 공동 기기에 의해 시험·분석 의뢰하였는데, 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer이며, 전압 전류 조건은 40 kV, 70 mA이고, Rh target을 사용하여 X-선을 주사하여 분석하였으며, Glass bead 시편은 950 °C의 온도에서 ignition시킨 시료 0.7 g 와 용제(Li₂B₃O₇, lithium tetraborate) 7 g을 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량 하였다.

2.3.2. X-선 회절 분석(X-ray diffraction analysis)

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series 중 model No. 2200 전 자동 X-선 diffractometer이고, X-선은 Ni filter를 통하여 얻은 파장이 1.542495 Å인 CuK α 선 이었고, X-선 회절 측정은 2 θ 의 범위가 10°~90° 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이고 X-선의 scan speed는 분당 0.01로 하였다.

2.3.3. Mössbauer 분광분석(Mössbauer spectroscopy)

본 실험에서 사용한 Mössbauer 분광기는(미국 Austin 사의 s-600)는 등가속도형으로서 제어장치로 제어되며, 측정된 데이터들은 퍼스널 컴퓨터의 하드디스크에 저장할 수 있도록 하였다. 저온 장치는 APD 회사 제품으로 CS-202 displax에 DMX-20 Mössbauer 진공 시라우드(shroud)를 결합한 것으로 He 가스를 순환시키는 압축공기 펌프에 의해 작동되어지며 진공 시라우드(shroud) 내의

가스 전달 열 교환기에 의하여 시료부분의 온도를 떨어뜨리게 된다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer spectrometer로 측정하였으며, γ 선원은 Du Pont 회사제로 rhodium에 electro deposit시킨 실온 상태의 10 mCi ⁵⁷Co 단일 선원을 사용하여 측정하였다. 저온에서의 Mössbauer spectrum은 보온장치내의 구리로된 sample holder에 시료를 압착해서 고정시킨 후 진공장치를 사용하여 10⁻⁵ Torr까지 배기시킨 후 측정하였다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때 시료와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler 속도는 ±16 mm/s 가 되도록 조절하였다.

또한 Mössbauer spectrum은 Lorentzian function을 사용한 least square fitting technique으로 수행하였다.

III. 결과 및 분석

3.1. X-ray 형광 분석

제주도의 5개 지역에서 채취한 토기의 화학 조성을 알아보기 위해 X선 형광 분석기를 사용하였다. Table II는 XRF로 분석된 5개 지역에서 채취한 6개 토기의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 6개 토기의 SiO₂ 함량은 최저 50.28 wt%에서부터 최고 60.64 wt%로 나타나 염기성 현무암이 주 모재인 화산회토의 SiO₂ 함량 22 wt%~43 wt%에 비해 큰 수치를 보였고, Al₂O₃ 함량은 15.09 wt%에서부터 21.36 wt%로 분석되어 화산회토의 Al₂O₃ 함량 26.70 wt%~34.09 wt%에 비해 낮게 나타났다. 이 결과로부터 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량은 극히 작으며 반해서 Si 이온과 Al 이온은 5개 지역의 6개 토기 시료에 모두 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 합철 고토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 제주 지역 찰흙에는 hematite와 goethite와 같은 산화철 성분이 많이 함유되어 있을 것으로 예측되었으나, Table II에 나타난 바와 같이 Fe₂O₃

함량이 삼양동, 북촌리, 사계리 지역의 토기 시료에서 8.02 wt%~8.63 wt%로 낮고, 고산리 토기 시료에서는 11.49 wt%~12.40 wt%로 비슷하였다. 특히 Shin과 Tavemier (1988)[18]와 Song과 Yoo(1991)[19]가 제주도 화산회토에 대한 연구에서 밝힌 Fe₂O₃ 함량에 비해 본 연구에서 사용된 5개 지역 토기의 Fe₂O₃ 함량이 매우 낮았고 SiO₂ 함량은 높았으며, Al₂O₃ 함량이 낮게 분석되었다. 이러한 사실들로부터 5개 지역에서 발굴된 토기들을 제작하면서 사용한 토양들은 합철고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 것으로 생각되어진다. 이것은 강(1997)[14] 등이 연구한 제주지역 찰흙연구의 결과와도 일치한다.

3.2. X선 회절 분석

제주도의 5개 지역에서 채취한 6개의 토기편에 함유된 산화철광물을 확인하고, 합철 점토광물과 산화철광물의 상전이를 추적하기 위하여 X-ray 회절 스펙트럼을 조사하였다.

5개 지역의 토기 시료에 대한 결정 구조는 2θ를 10°~90° 범위에서 조사하였으며, 2θ가 20°~80° 사이의 범위에서는 석영(SiO₂)에 의한 회절선들이 주종을 이루었고, goethite나 hematite와 같은 산화철광물에 의한 강한 회절선을 관측하기가 어려웠다. 따라서 goethite나 hematite와 같은 산화철광물들이 토기에 들어있을 때 X-ray 회절에 의해 이들을 검출할 수 있는 강한 회절선들이 주로 20°~42° 사이의 2θ 위치에서 나타나므로 2θ의 측정 범위를 15°~45°까지로 하였다. 측정된 X-ray 회절선들은 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt법으로 구성광물을 확인하였다.

6개의 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-ray 회절 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었고, 각 피이크에 대한 2θ 값과 주요 광물은 Table II에 나타내었다.

Fig. 2와 Table II를 통해서 보면 3개의 토기편 시료 모

Table II. Chemical compositions of plain coarse pottery shard in Cheju districts by XRF

(단위 : Wt%)

성분명 Sample No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I	Total
1(고산)	51.59	20.85	11.49	2.21	1.03	2.09	2.07	2.18	0.06	1.11	5.39	100.07
2(고산)	50.28	21.36	12.40	1.36	1.49	1.68	1.43	2.10	0.12	0.55	7.25	100.02
3(사계)	59.74	17.43	8.14	2.11	1.38	1.33	0.95	1.85	0.03	0.24	6.81	100.01
4(북촌)	56.59	19.52	8.63	2.78	1.41	2.05	1.55	1.56	0.06	0.27	5.61	100.03
5(삼양)	55.91	19.72	8.02	1.48	1.07	2.00	1.57	2.11	0.08	2.65	1.17	101.02
6(고내)	60.64	15.09	9.18	3.18	3.22	1.92	1.62	1.68	0.10	0.20	0.16	100.99

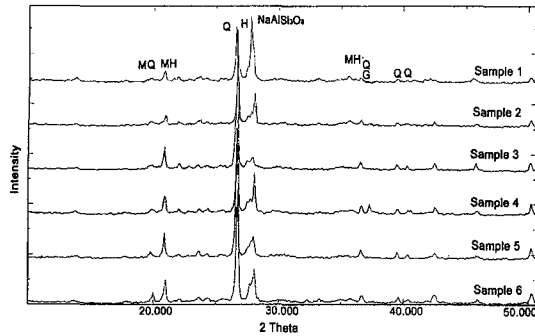


Fig. 2. The X-ray diffraction pattern of Plain Coarse Pottery Sherd.

두에서 2θ가 20°~43° 부근에 나타나는 회절 피크들은 quartz(SiO₂)에 의한 피크를 나타내고, hematite는 sample 1, 2 에서는 24.2°와 35.6° 부근에서 나타나고 있고, sample 3에서는 24.3° 부근에만 나타나고 있다. magnetite는 sample 1, 2에서는 19.7°와 35.6° 부근에서, sample 3에서는 19.8° 부근에서만 나타나고 있다. goethite인 경우는 sample 1, 2에서는 17.7°와 36.6° 부근에서 나타나고 있고, sample 3에서는 36.6°에서 나타난다. 그리고 maghemite는 시료에 따라 다소의 차이가 있지만 모든 시료에서 20.8°, 23.7°, 35.6°, 39.5° 부근에서 피크 값을 보이고 있고, sample 3을 제외하고는 NaAlSi₃O₈가 27.5°~27.9° 부근에서 피크값을 보이고 있다. 그 외 RbAlSi₄, Fe(OH)₃(H₂O), AlPO₄ 등에 의한 피크가 시료에 따라 각기 조금씩 나타나고 있다.

Sample 3에 대한 특이성에 대해서는 고고학적인 측면에서도 이 지역(대정읍 상모리 유적지 일대)유물들과 지형적 특성, 전래과장 등에 대해서 타 지역의 유물유적과는 다른 견해를 보이고 있음[20]과 연계하여 지속적인 연구가 필요하다고 본다.

이로부터 사제리 지역에서 발굴된 토기의 특이성이 있으나 5개 지역의 6개의 토기 시료는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음 알 수 있고, 또한 소량의 hematite, magnetite, goethite, maghemite을 확인할 수 있다.

한편 제주도 토양은 주로 함철 점토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성되었기 때문에 토기 시료에 hematite, goethite, ferrihydrite와 같은 산화철 광물이 다량 들어있을 것으로 예상되었으나, Fig. 2를 통해 나타난 X-선회절 스펙트럼에는 hematite, goethite의 피크가 약간 나타나 ferrihydrite는 전혀 나타나지 않는 등 이들 광물을 식별할

수 있는 뚜렷한 X-선 회절 피크가 잘 나타나지 않았다.

이 결과에서 goethite와 hematite에 대한 피크가 약하게 나타난 것은 농도에 따른 것으로서 goethite와 hematite는 전체 함량의 약 7 %와 10 % 이상일 때에만 X-선 회절 스펙트럼 관측이 가능하다[21]. 왜냐하면 이들의 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 매개 변수들을 변화시켜 피크 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량 흡수 계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 피크의 위치와 겹쳐져서 피크폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로 식별이 어렵다[22].

즉, 6개 토기편 시료에서 goethite와 hematite와 같은 산화철 광물이 들어있음이 확인되었지만, Fig. 2에 나타난 X-선회절 스펙트럼에서 이들의 피크를 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al 이온과 같은 불순물이 Fe 이온과 다량 치환되어 각 피크의 2θ가 약간 이동되어 SiO₂ 등의 강한 회절 피크와 겹쳐져 회절 선폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다.

화산 활동에 의해 형성된 지역의 화산회토에는 비결정질 ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었다[23, 24]. ferrihydrite는 비결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절 스펙트럼이 나타나지 않고, 실제로 토기 시료에 ferrihydrite가 함유되어 있더라도 농도가 높지 않으면 XRD로 검출할 수 없으며, 미분된 X-선 회절로 확인할 수 있는 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이상으로 보고되었다[25]. 이로부터 5개 지역의 6개의 토기편 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이하일 것으로 생각된다.

3.3. Mössbauer 분광분석

제주도의 특정 5개 유적지에서 발굴된 토기편에 대해 Mössbauer 효과에 의해 나타난 이중선과 육중선을 자세히 분석하기 위해 Lorentzian 선형

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(x - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (1)$$

을 사용하였고, 최소 자승법을 이용하여 컴퓨터로 각각의 스펙트럼을 맞추었다. 여기서 A_i, Γ_i, V_i는 i번째 공명 흡수선의 면적, 선폭 및 위치이고 N은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이 식으로부터 이성질체 이동, 전기 사중극자 이동치, 초미세 자기장을 구할 수 있으므로 제주도의 특정 5개 지역 유적지에서 발굴된 토기편에 대해 300 K와 20

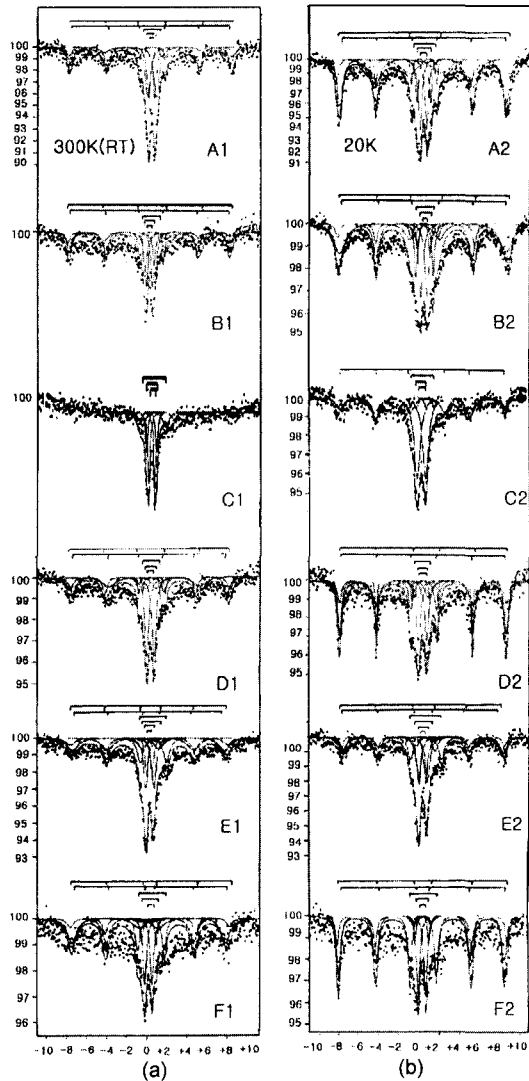


Fig. 3. 1. The Mössbauer spectra of plain coarse pottery sherd at 300 K. A1: sample 1, B1: sample 2, C1: sample 3, D1: sample 4, E1: sample 5 and F1: sample 6 at 300 K. 2. The Mössbauer spectra of plain coarse pottery sherd at 20 K. A2: sample 1, B2: sample 2, C2: sample 3, D2: sample 4, E2: sample 5 and F2: sample 6 at 20 K.

K에서 Mössbauer 스펙트럼을 취했으며, 그것들을 Fig. 3에 나타내었고, Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer parameter값들은 Table III에 나타내었다.

3.3.1. Isomor shift

Fig. 3에 나타낸 토기편에 대해 300 K에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이중선의 isomer shift 값은 Table III에서 보인 것처럼 sample 1은 0.259 mm/s~0.320

mm/s, sample 2는 0.241 mm/s~0.322 mm/s, sample 3은 0.219 mm/s~0.717 mm/s, sample 4는 0.175 mm/s~0.382 mm/s, sample 5는 0.221 mm/s~0.623 mm/s, sample 6은 0.2009 mm/s~0.434 mm/s를 가지는 것으로 나타나 sample 3을 제외하고는 발굴지역에 따른 특별한 변화는 없는 것으로 보이며, 이 ismor shift 값들은 Fe³⁺의 ismor shift 값의 범위내에 있음을 알 수 있다.

또한, 20 K에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이중선의 isomer shift 값은 Table III에서 보인 것처럼 sample 1은 0.671 mm/s~2.511 mm/s, sample 2는 0.241 mm/s~0.322 mm/s, sample 3은 0.613 mm/s~3.459 mm/s, sample 4는 0.472 mm/s~1.771 mm/s, sample 5는 0.546 mm/s~2.635 mm/s, sample 6은 0.219 mm/s~0.717 mm/s를 가지는 것으로 나타나 300 K에서 취한 ismor shift 값에 비해 크게 나타났다.

역시 XRF 분석결과에서처럼 sample 3(사계리 토기)에 대해 특이성이 나타나고 있는데 앞에서 밝혔듯이 고고학적인 측면과 연계한 지속적인 연구가 필요하다고 본다.

토양에서의 Fe³⁺에 의한 이중선은 ferrihydrite, lepidocrocite(γ -FeOOH), 초상자성 goethite(입자크기가 매우 작거나 혹은 Al이 치환된 goethite), 또는 halloysite와 같은 규산염 점토광물내에 구조철 Fe³⁺가 나타날 수 있고, Fe²⁺에 기인한 이중선은 amphibole과 pyroxene과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다[26]. 그러나 X선 회절 스펙트럼에서 ferrihydrite, lepidocrocite에 의한 피크는 볼 수 없었으나 Fig. 2 및 Table II에서 보듯이 6개의 시료에서 goethite와 같은 결정질 산화철이 함유되어 있음이 입증되었다. 이 결과로부터 300 K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철 Fe³⁺로 인해 나타난 것으로 생각된다. 실제로 5개 지역의 토기 시료에서 oxalate 용액으로 침출된 Fe 함량이 매우 낮기 때문에 비결정질 ferrihydrite가 Mössbauer 스펙트럼의 이중선에 대한 기여도는 매우 낮은 것으로 생각된다.

이로부터 제주도 5개 지역의 신석기 토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 sample 3에서의 특이성이 나타나고 있으나 대부분 Fe³⁺임을 알 수 있고 상자성 제1철(Fe²⁺)이중선은 거의 관측되지 않았다.

그리고 Mössbauer 분광법의 독특한 이점중의 하나는 상자성 제1철(Fe²⁺) 피크의 상대 강도의 비를 이용하여 고대 토기나 구운 분위기를 결정할 수 있다는 것이 일반적으로 잘 알려진 사실이다. Fig. 3에 의하면 5개 지역의

Table III. Mössbauer parameters of cheju pottery in five districts at 300 K and 20 K

Sample No	Temperature (K)	Fe ³⁺ doublet		Fe ³⁺ doublet		Fe ³⁺ doublet		Fe ³⁺ doublet		Goethite			Hematite		
		I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}
		mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	KOe	mm/s	mm/s	KOe
1 (고산)	300	0.320	1.753	0.301	0.804	0.259	0.564			0.273	-0.203	496.486	0.343	-0.166	510.525
	20	0.420	2.511	0.388	1.397	0.336	0.671			0.339	-0.121	517.616	0.393	-0.131	540.128
2 (고산)	300	0.322	1.751	0.291	0.994	0.241	0.605			0.276	-0.203	495.732	0.346	-0.165	509.75
	20	0.427	1.772	0.346	1.196	0.376	0.630			0.313	-0.159	524.420	0.353	-0.193	537.57
3 (사계)	300	0.717	3.459			0.252	0.613	0.219	1.018	0.439	2.319				
	20	0.944	3.540			0.352	0.843	0.352	1.034	0.468	-0.003	521.37			
4 (북촌)	300	0.382	1.771	0.218	0.917	0.175	0.472			0.336	-0.278	480.157	0.252	-0.121	498.157
	20	0.390	1.268	0.277	0.988	0.273	0.740			0.413	-0.181	529.670	0.383	-0.122	529.670
5 (삼양)	300	0.549	2.589	0.623	2.635	0.264	0.801	0.221	0.546	0.244	-0.176	475.282	0.283	-0.162	492.513
	20	0.572	3.097	0.692	3.144	0.385	0.958	0.334	0.689	0.417	-0.153	504.000	0.399	-0.023	521.231
6 (고내)	300	0.434	1.433	0.249	1.433	0.200	0.698			0.230	0.037	475.282	0.230	0.037	475.282
	20	0.434	2.635	0.318	1.387	0.316	0.744			0.327	-0.159	509.749	0.359	-0.082	522.667

토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서 Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)의 비가 거의 0으로 나타나 두 지역의 6개의 토기편은 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 추정할 수 있다. 이는 강 [10] 등의 연구 결과와 잘 일치한다.

3.3.2. Quadrupole splitting

5개 지역에서 발굴된 6개 토기편의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 quadrupole splitting 값은 300 K에서 sample 1은 0.564 mm/s~1.753 mm/s, sample 2는 0.605 mm/s~1.751 mm/s, sample 3은 1.018 mm/s~3.459 mm/s, sample 4는 0.472 mm/s~1.772 mm/s, sample 5는 0.546 mm/s~2.589 mm/s, sample 6은 0.698 mm/s~1.433 mm/s로 나타나고 있으며, 20 K에서 quadrupole splitting 값은 sample 1은 0.671 mm/s~2.511 mm/s, sample 2는 0.630 mm/s~1.772 mm/s, sample 3은 0.843 mm/s~0.352 mm/s, sample 4는 0.740 mm/s~1.268 mm/s, sample 5는 0.689 mm/s~3.097 mm/s, sample 6은 0.744 mm/s~2.635 mm/s로 존재하는 것으로 나타나 역시 sample 3에서의 특이성은 나타나고 있으나 발굴장소에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting 값은 ⁵⁷Fe 핵 주변 전기장 기울기의 대칭성을 나타내므로 핵 주위에 위치한 전자나 이온의 분포에 크게 영향을 받는다. 이 결과로부터 5개 지역에서 발굴된 6개의 토기편 시료에 함유된 ferrihydrite와 초 상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 광물조성이 거의 동일함을 알 수 있다.

3.3.3. Magnetic hyperfine field

5개 지역의 6개 토기 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 goethite에 대한 magnetic hyperfine field 값

은 Fig. 3과 Table III에서 보인 것처럼 300 K에서 sample 1은 496.486 KOe, sample 2는 495.732 KOe, sample 3은 계산되지 않으며, sample 4는 480.157 KOe, sample 5는 475.282 KOe, sample 6은 475.282 KOe로 계산되어지고 있으며, hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 300 K에서 sample 1은 510.525 KOe, sample 2는 509.75 KOe, sample 3은 역시 계산되지 않으며, sample 4는 498.157 KOe, sample 5는 492.513 KOe, sample 6은 475.282 KOe로 계산되어지고 있으며, 20 K에서 goethite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 sample 1은 517.616 KOe, sample 2는 524.420 KOe, sample 3은 521.37 KOe, sample 4는 529.670 KOe, sample 5는 504.000 KOe, sample 6은 509.749 KOe로 계산되어지고 있으며, hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 sample 1은 540.128 KOe, sample 2는 537.57 KOe, sample 3은 역시 계산되지 않으며, sample 4는 529.670 KOe, sample 5는 521.231 KOe, sample 6은 522.667 KOe로 계산되어지고 있어, magnetic hyperfine field 값에서도 sample 3에 대해서 특이성이 나타나고 있으나, 역시 300 K에서 계산되었던 값보다 20 K에서 계산된 값이 더 크게 나타나고 있다.

5개 지역에서 발굴된 토기편 시료에 함유된 goethite에 대한 300 K에서의 magnetic hyperfine field 값은 순수 goethite의 magnetic hyperfine field 값 505 KOe에 비해 작게 나타나고 있다. 이러한 현상은 토기편의 재료인 토양에 함유된 goethite나 hematite의 magnetic hyperfine field 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham

등(1989)[27]과 Vanderberghe 등(1992)[28]과 Wang 등(1992)[29]의 결과와도 일치하고 있다. 이처럼 토기에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값이 합성 goethite magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타나는 것은 goethite 격자내의 Fe³⁺(이온반경 0.51 Å) Al³⁺(이온반경 0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 magnetic hyperfine splitting에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다[30]. 이러한 사실은 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에서 반자성 Al³⁺의 치환량을 증가시킴에 따라 이들의 magnetic hyperfine field 값이 선형적으로 감소한다는 Mössbauer 분광 실험의 결과에서도 입증되었다[31].

즉, 보통 흙속에서 구조철(Fe³⁺와 Fe²⁺)은 독립된 산화물로 존재하기보다는 점토광물의 결정구조속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온 Al³⁺와 Si⁴⁺ 등과 치환된 상태로 존재한다. 그러므로 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들은 결합상태가 변하게 된다.

3.3.4. 공명흡수면적

Mössbauer spectrum으로부터 계산된 공명 흡수 면적은 토기편에 들어있는 Fe의 함량과 관계되는데, Fig. 3으로부터 6개 토기편의 상자성 Fe³⁺ 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비 A_{nm}와, 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적비 A_m을 Table IV에 나타내었다. Table IV에서 보듯이 sample 3을 제외하고 자기 성분이 Fe³⁺ 성분에 비해 더 함유되어 있음을 알 수 있다. 이처럼 A_m이 더 많이 나타난 것은 제주지역 찰흙의 Mössbauer spectrum에서는 초미세 자기분열에 의한 흡수선이 거의 관측되지 않아 많은 양의 자기 성분이 들어있지 않다. 그렇지만 토기의 바탕흙이 공기분위기에서 구워져서 상자성 Fe³⁺ 성분이 산화되면서 형성된 산화철 때문이라고 생각된다.

Table IV. The A_{nm} and A_m of the plain coarse pottery sherd

Sample No	A _{nm} (%)	A _m (%)
1(고산)	49.38	50.62
2(고산)	47.18	52.82
3(사계)	72.21	27.79
4(북촌)	48.27	51.73
5(삼양)	47.22	52.78
6(고내)	38.59	61.42

*A_{nm}: Paramagnetic Fe³⁺ ingredient's resonance absorption area versus whole resonance absorption area ratio.

A_m: magnetic ingredient's resonance absorption area versus whole resonance absorption area ratio.

IV. 결 론

X-ray 회절법, X-ray 형광분석과 Mössbauer 분광법을 이용하여 제주도 5개 지역의 유적지에서 발굴된 6개의 신석기 토기편의 물리·화학적 성질을 조사한 결과 상온에서 X선 회절 스펙트럼 분석에서 토기 시료는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 소량의 magnetite, hematite, goethite을 확인할 수 있으며, X선 형광 분석 결과로부터 5개 지역의 토기 시료들은 합철고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성되었고, 토기편 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이하일 것으로 생각되며, 제주도 5개 지역의 유적지에서 발굴된 토기편에 존재하는 Fe 원자가 대부분은 Fe³⁺이었고, 초미세 자기분열로 인해 나타난다고 추정된다.

제주도 5개 지역의 발굴된 토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서 Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)의 비가 거의 0으로 나타나 토기는 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 추정할 수 있으며, 제주지역 찰흙의 Mössbauer spectrum에서는 초미세 자기분열에 의한 흡수선이 거의 관측되지 않지만 토기인 경우는 많이 나타나는데, 토기의 바탕흙이 공기분위기에서 구워져서 상자성 Fe³⁺ 성분이 산화되면서 형성된 산화철 때문이라고 생각된다.

끝으로 sample 3에 대한 특이성에 대해 고고학적인 관점에서 접근하고 있는 다른 지방에서의 유입설 등에 대한 다각적이고 지속적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구에 사용된 제주도 토기편을 제공하여주신 제주대학교 박물관 강창화선생님께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1]李文遠, 孫仁錫, 濟州道는 어떻게 만들어진 섬일까?, 도서출판 春光, 한국(1983), pp. 51~53.
- [2] 제주사정립추진위원회, 탐라 역사와 문화, 1, 11(1998).
- [3] 복제주근, 제주대학교박물관, 제주대학교박물관조사보고, 1(23), 33(1988).
- [4] 李清圭, 제주대학교박물관유적조사보고, 1(4), 30(1988).
- [5] 제주도, 제주민속유적, 1, 91(1987).
- [6] 이기길, 이윤수, 윤종석, 고문화, 1(36), 23(1990).
- [7] Zhengfang Yu, H. Xiaoli, Z. Yufang, and L. Yongqiang,

- Hyperfine Interaction, **1**(91), 675(1994).
- [8] Chen Songhua, Gao Zhengyao, Hu Guoju, and Chen Xiande, *Hyperfine Interaction*, **1**(91), 651(1994).
- [9] K. M. Whatley, and K. P. McKenzie, *Hyperfine Interaction*, **1**(91), 679(1994).
- [10] Yufang Zheng, Zhengfang Yu, and Shaohong Mo, *Hyperfine Interaction*, **1**(91), 635(1994).
- [11] Gao Zhengyao, Chen Songhua, and Chen Xiande, *Hyperfine Interaction*, **1**(91), 669(1994).
- [12] 이기길, 고고인류학론, 학연문화사, 한국(1988), pp. 275~339.
- [13] 이희수, 박충래, 신숙정, 한국상고사학보, **1**(15), 215(1994).
- [14] 이성주, 한국상고사학보, **1**(1), 215(1988).
- [15] 강동우, Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구, 제주대학교박사학위논문, (1997), pp. 45~65.
- [16] 최몽룡, 한국사, 국사편찬위원회, 한국(1997), pp. 251~256.
- [17] 최몽룡, 신숙정, 한국상고사학보, **1**(1), 1(1988).
- [18] J. S. Shin, and R. Tavernier, Composition and Genesis of Volcanic ash Soils in Jeju Island. Ph. D. Thesis. State Univ. of Ghent, Belgium, (1978), pp. 40~47.
- [19] K. C. Song, and S. H. Yoo, *Soil Sci.*, **2**(24), 86(1991).
- [20] 제주도, 제주대학교박물관 상모리유적, 일신읍셋, 한국(1990), pp. 79~81.
- [21] H. Kodama, J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosslin, and M. G. Townsend, *Can. J. Earth. Sci.*, **1**(14), 1(1977).
- [22] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Addison - Wesley publishing Company, (1978), pp. 281~292.
- [23] C. W. Childs, Towards understanding soil mineralogy. II. Notes on Ferrihydrite. Laboratory Report CM7. Soil Buream, Lower Hutt, Newzealand, (1985), pp. 399~311.
- [24] K. C. Song, and S. H. Yoo, *Koeean Soc. Soil Sci. FERT*, **24**(2), 86(1991).
- [25] C. W. Childs, N. Matsye, and N. Yoshinaga, *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **2**(37), 299(1991).
- [26] R. L. Parfitt, C. W. Childs, and D. N. Eden, *Geoderma*, **41**, 223(1988).
- [27] R. C. Graham, S. B. Weed, L. H. Bowen, and S. W. Buol, *Clays and Clay Minerals*, **1**(37), 19(1989).
- [28] R. E. Vanderberghe, E. De Grave, J. J. Hus, and J. Han, *Hyperfine Interactions*, **1**(70), 977(1992).
- [29] Wang, Y. Zhou, and J. Wu, *Hyperfine Interactions*, **1**(70), 1037(1992).
- [30] C. Janot, and H. Gibert, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr*, **1**(93), 213(1970).
- [31] D. D. Amarasiriwardena, L. H. Bowen, and S. B. Weed. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **1**(52), 147(1988).

A Study of Neolithic era Plain Coarse Pottery of Cheju Island by Mössbauer Spectroscopy

Tae Gun Yoon, Won Jun Choi, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

Department of Physics Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

(Received 16 May 2000, in final form 7 August 2000)

This study aims at making a research into the physical and chemical properties of the neolithic era potterys, which are unearthed from Gosanli, Sagaeli, Bukchonli, Samyangdong and Gonaili districts in Cheju Island, by using X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometer and Mössbauer spectroscopy. This results are as follows. The principal component of five plain coarse pottery sherds by X-ray fluorescence spectrometer and X-ray diffraction spectrum at the room temperature is silicate mineral which is equal to SiO₂, and they also have a little magetite, hematite and goethite. The most existent Fe is Fe³⁺ through Mössbauer spectroscopy analysis of plain coarse pottery sherds and it is presumed that the magnetic hyperfine splitting caused this result. The ratio of Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺) is mostly zero by Mössbauer spectrum at the room temperature of plain coarse pottery sherds and it is thought because they were fired in the atmosphere.