

Mössbauer spectroscopy를 이용한 제주도 무문(無紋)토기의 연구

윤태건* · 고정대 · 홍성탁
제주대학교 자연과학대학 물리학과

(2001년 11월 15일 받음, 2002년 2월 5일 최종수정본 받음)

제주도 무문토기의 연구는 제주도의 청동기 시대 및 초기 철기시대 토기의 성격을 밝혀주는 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 제주도에서 발굴된 무문토기들을 대상으로, X-선 형광 분석법 및 X-선 회절 분석법을 이용하여 화학적 조성을 분석하고, Mössbauer 분광법을 이용하여 토기에 함유된 광물과 산화철의 종류, 원자가 상태 및 자기적 성질을 분석하였다. 제주도 무문토기에는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며, 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 5~10 wt% 이하이고, 제주도 무문토기들은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 제주도 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다. 또한 제주도 무문토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe²⁺와 Fe³⁺임을 알 수 있고, 초미세 자기장 값이 순수 goethite값보다 작게 나타나는 것은 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열할 때 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들의 결합상태가 달라졌기 때문이라고 추정된다.

주제어 : 무문토기의 자기적 특성, Mössbauer

I. 서 론

조건을 규명하고자 한다.

우리 나라에서 청동기시대라 하면 대체로 기원전 1000년~300년에 속하는 시기로 비파형동검(琵琶形銅劍), 조문경(粗文鏡)을 표식유물로 한다. 그리고 다음에 오는 초기철기시대는 기원전 300년~0년 속하며, 세형동검, 청동창, 청동뿔창, 세문경(細文鏡), 청동방울 등의 청동유물로 대표된다. 청동기시대와 초기철기시대에 두루 걸쳐 사용되었던 토기는 무문토기로 각 지역별로 다양하게 나타나고 있는데, 남한 지방의 경우 전기에 공렬토기(구멍무늬토기)와 송국리식(送菊里式)토기, 후기에 점토띠토기와 흑색마연토기가 대표적이다.

제주도에서는 현재까지 청동기시대에 속하는 청동유물이 발견된 바 없고, 청동기시대와 초기철기시대의 토기형식이 명확하게 구분되지 않는다. 다만 공렬토기가 여러 유적에서 발견되었으며, 초기철기시대에 접어들어서도 공렬토기가 계속 성행하는 반면, 남한에서 이 시기를 대표하는 점토띠 토기는 극히 적은 양이 발견되고 있을 뿐이다[1].

따라서 제주도의 청동기시대와 초기철기시대 문화상을 파악하는데 있어 공렬토기로 대표되는 무문토기의 연구는 제주도의 청동기 시대 및 초기 철기시대 토기의 성격을 밝혀주는 중요한 의미를 차지하므로, 본 연구에서는 제주도 남제주군 상모리, 북제주군 광지리에서 발굴된 무문토기들을 대상으로, X-선 형광 분석법 및 X-선 회절 분석법을 이용하여 화학적 조성을 분석하고, 또 Mössbauer 분광법을 이용하여 토기에 함유된 철 함량, 점토광물과 산화철의 종류, 원자가 상태 및 자기적 성질을 분석하여, 제주도에서 발굴된 무문토기의 제작

II. 실 험

2.1. 시료 채취

제주도에서 무문토기가 발견되는 곳으로는 대정읍 상모리, 한리읍 명월리, 애월읍 광지리, 제주시 용담동, 조천읍 북촌리 등이 있다. 이중 일부 유적지는 발굴이 되었지만 일부 유적지는 지표조사만 이루어졌다. 따라서 본 연구에서는 이들 유적지에서 발굴된 토기들 중 층위가 분명하거나 형식을 대표하는 토기를 분석대상으로 삼기로 하여 수습된 토기를 중심으로 제주대학교 박물관의 고증을 거쳐 상모리, 광지리 토기편을 대상으로 실험하였다.

2.2. 시료의 특징

2.2.1. 상모리토기

1985년에 알려진 이 유적은 남제주군 대정읍 상모리 산이수동 마을에서 동쪽으로 400 m 지점에 위치하며, 해안을 따라 길게 형성되어 있다. 이 지역에서는 다량의 석기와 토기가 집중 출토되고 있고 민무늬토기인 공렬토기는 그 변천과정을 층위별로 확인할 수 있을 뿐 아니라 가장 많은 양이 출토되고 있다.

이 유적지에서 발굴된 토기중 본 연구에서는 제주도의 민무늬토기를 대표하는 무문토기편을 시료로 사용하였는데 두께가 0.5 cm 내·외이고 표면에 현무암질 모래 알갱이가 보이며 토기편의 표면과 안쪽면 모두 적갈색을 띠고 있다.

2.2.2. 광지리토기

광지리 조개무지 유적은 1973년이래 여러 차례의 발굴이

*Tel: (064)754-3510, E-mail: y-taegun@hanmail.net

이어졌는데, 출토 유물은 조질(粗質) 민무늬토기와 간토기 두 유형으로 구분된다.

이 유적지에서 발굴된 토기중 본 연구에 사용한 민무늬토기편은 두께가 1.1 cm 내·외이고 표면에 현무암질 모래 알갱이가 보이며 토기면의 표면과 안쪽면 모두 적갈색을 띠고 있다.

2.3. 시료 제작

본 실험에 사용된 토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편은 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자 사발로 100 mesh정도의 분말로 만들어 X-선 회절분석, X-선 형광분석 및 Mössbauer spectrum 측정용 시료로 사용하였다.

상온에서의 Mössbauer spectrum을 측정하기 위하여 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 원판형 hold에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다.

2.4. 실험 방법

현재까지 고고 유물을 정량, 정성 분석하기 위하여 많이 쓰이고 있는 위한 분석법으로는 현미경 분석, X-선 회절분석(XRD), X-선 형광 분석(XRF), 시차 열 분석(DTA), 열팽창 분석(TEA), Mössbauer spectroscopy 등이 있다[2].

이와 같은 방법들 중에서 X-선 회절 분석 및 X-선 형광 분석법으로 토기에 포함된 광물의 종류를 선택적 추출법으로 분석할 수 있고, Mössbauer 분광법은 미량의 Fe 원자에 대해서도 좋은 감응도를 가져 철의 물리·화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 토기, 점토광물 등의 연구에 국내외에서 널리 활용되고 있다.

2.4.1. X-선 회절 분석

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 model No. 2200 전자동 X-선 회절분석기였고, X-선은 Ni-filter를 사용한 파장이 1.542495 Å인 CuKα 선이었다. X-선 회절선 측정은 회절각 2θ의 범위가 15°~45° 사이에서 실시하였으며, 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이고 X-선의 주사속도는 0.01°/min로 하였다.

2.4.2. X-선 형광 분석

X-선 형광 분석은 서울대학교 기초과학 교육연구 공동기기에 시험·분석 의뢰하였는데 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분광계이며, 분석시 측정 강도를 얻기 위한 전압 전류 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 파극이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950 °C의 온도에서 연소시킨 시료 0.7 g와 용재(Li₂B₅O₇, lithium tetraborate) 7 g를 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량 하였다.

2.4.3. Mössbauer 분광 분석

본 실험에서 사용한 Mössbauer 분광기(미국 Austin사의 S-

600)는 등기속도형으로서 전기역학적인 제어장치로 제어되며, 측정된 값들은 퍼스널컴퓨터의 하드디스크에 저장할 수 있도록 하였다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등기속도형 Mössbauer 분광계로 측정하였으며, γ-선원은 Dufont 회사제로 10 mCi Co⁵⁷ 단일 선원을 사용하여 측정하였다. 저온에서의 Mössbauer spectrum은 보온장치내의 구리로 된 시료 holder에 vacuum shroud 내에 시료를 압착해서 고정시킨 후 진공장치를 사용하여 10⁻⁵ Torr까지 배기 시킨 후 측정하였다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때 γ-선원과 검출기사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler속도는 ±16 mm/sec 가 되도록 조절하였다.

또한 Mössbauer spectrum 분석은 Lorentzian 함수를 사용한 최소 제곱 fitting 방법으로 수행하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절 분석

제주도에서 채취한 8개의 무문토기편에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절 spectrum을 조사하였다.

제주도 토양의 주 모재는 현무암이고 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70 %는 전형적인 화산 회토의 특성을, 나머지 30 %는 비화산회토의 특성을 각각 가지고 있다. 제주도 토기는 이러한 토양이 풍화된 찰흙과 보강재로 현무암질 모래 알갱이를 사용하여 제작하기 때문에 제주도 무문토기의 산화철 광물을 주로 검출하기 위하여 2θ의 측정 범위를 15~45°의 범위로 하였고, 측정된 X-선 회절선들은 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction)카드와 비교하여 구성광물을 확인한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1을 통해서 보면 제주도 8개의 무문토기에는 Quartz (SiO₂)에 의한 peak들이 다수를 이루고 있었고, 시료에 따라 다소의 차이가 있지만 NaAlSi₃O₈, RbAlSi₃O₄, Fe(OH)₃(H₂O), AlPO₄ 등에 의한 peak가 각기 조금씩 나타나고 있다.

이로부터 8개의 제주도 무문토기 시료는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음 알 수 있고, 산화철 광물의 peak를 뚜렷이 식별하기는 어려웠다.

제주도 무문토기에서 산화철 광물들의 peak를 뚜렷이 식별하기 어려운 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절 선폭이 넓어지거나 다량의 규산염광물들이 강한 회절 peak와 이들 광물의 peak가 겹쳐서 나타났기 때문이라 여겨진다.

토기류에서 가장 흔한 산화철광물로 알려진 goethite의 실재를 밝힐 수 있는 뚜렷한 회절 peak가 나타나지 않았다. 이는 goethite격자 내에 Al이온과 같은 불순물의 함량증가로 각개의 회절선의 위치가 변화되었거나 hematite, SiO₂등의 강한

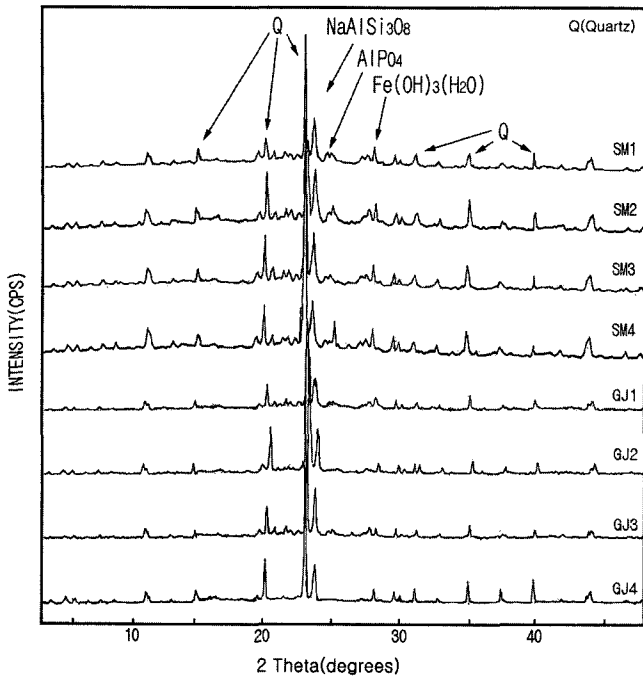


Fig. 1. The X-ray diffraction pattern of plain coarse pottery.

회절 peak과 겹쳐져 회절선폭이 넓어졌기 때문에 해석할 수 있다(Brown)[3].

또한 화산 활동에 의해 형성된 지역의 토양에는 비결정질 ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었으나(Song과 Yoo)[4] ferrihydrite는 비 결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절 스펙트럼이 나타나지 않고, 실제로 제주도 토양이 풍화된 찰흙을 이용하여 만든 토기 시료에 ferrihydrite가 함유되어 있다 라도 농도가 높지 않으면 X-선 회절분석으로 검출할 수 없으며, 미분된 X-선 회절로 확인할 수 있는 ferrihydrite 함량은 약 5~10 wt%이상으로 보고되었다(Childs 등)[5]. 따라서 제주도 무문토기편 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 5~10 wt% 이하일 것으로 생각된다.

3.2. X-선 형광 분석

제주도는 주로 신생대 제3기말 플라이오세(Pliocene)로부터

제4기 플라이스토세(Pleistocene)에 걸쳐 일어난 화산활동에 의하여 생성된 섬으로써, 화산암내에는 다량의 Fe 화합물이 포함되어 있고, 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 줄뿐 아니라, 제주도 토양의 주 모재는 현무암이고 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성을 가지고 있다. Shin과 Tavemier[6]의 연구를 바탕으로 제주도 각 지역에서 채취한 화산회토의 화학조성을 보면 제주도 24개 지점에서 채취한 화산회토의 SiO₂는 최고 42.87 wt%에서 최저 22.36 wt%로 나타나고 있고, Al₂O₃인 경우 최고 34.09 wt%에서 최저 26.70 wt%로 나타나고 있으며, Fe₂O₃인 경우 최고 16.81 wt%에서 최저 10.15 wt%로 나타나고 있어 염기성 현무암이 제주 토양의 주 모재임을 알 수 있다.

따라서 제주도의 2개 지역에서 채취한 8개의 토기편의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 하였고 그 결과를 Table I에 나타내었다.

그 결과 토기편의 SiO₂ 함량은 최저 56.26 wt%에서 최고 61.86 wt%로, Al₂O₃ 함량은 최저 13.62 wt%에서 최고 21.38 wt%로, Fe₂O₃ 함량은 최저 4.78 wt%에서 최고 12.40 wt%로 분석되었다. 이것은 제주도 화산회토에 비해 본 연구에서 사용된 8개의 제주도 무문토기 시료의 Fe₂O₃ 함량은 낮고 SiO₂ 함량은 높으며, Al₂O₃ 함량은 낮게 분석되었다. 또한, 전남 지방의 무문토기의 화학성분(崔夢龍의)[7]인 경우 SiO₂ 함량은 최저 54.19 wt%에서 최고 74.75 wt%로, Al₂O₃ 함량은 최저 11.31 wt%에서 최고 22.95 wt%로, Fe₂O₃ 함량은 최저 2.81 wt%에서 최고 5.58 wt%로 분석되고 있다. 이것과 비교할 경우 제주도 무문토기의 Fe₂O₃ 함량이 매우 높았고 SiO₂ 함량은 낮았으며, Al₂O₃ 함량은 비슷하게 분석되었다.

이 결과로부터 제주도 무문토기는 화산 활동의 결과로 산출된 모암이 풍화된 찰흙을 가지고 토기를 만들었음을 뒷받침하고 있으나, 제주도지역에서 발굴된 무문토기들은 함철 고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다.

Table I. Chemical composition of plain coarse pottery in Jeju island by XRF Fe₂O₃* : Total Fe, L.O.I** : Loss on Ignition (Unit : wt%)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	L.O.I**	Total
SM1	58.82	15.76	8.05	0.06	3.11	0.06	1.52	1.71	0.25	1.39	5.92	99.34
SM2	56.26	15.32	7.41	0.06	3.21	2.72	1.53	1.82	0.25	1.59	7.67	99.27
SM3	61.70	14.79	7.12	0.06	2.74	2.59	1.83	1.90	0.18	1.31	4.78	99.01
SM4	60.96	15.83	7.25	0.06	2.36	2.31	1.94	1.66	0.19	1.41	5.80	99.77
GJ1	58.43	13.62	8.77	0.10	3.95	10.07	1.32	1.08	0.12	1.29	0.50	99.23
GJ2	61.66	18.39	6.68	0.06	2.88	2.64	1.87	1.76	0.24	1.70	0.80	98.68
GJ3	59.21	15.32	6.99	0.06	4.42	2.78	1.72	1.79	0.42	1.46	5.43	99.60
GJ4	61.86	17.21	5.73	0.04	2.77	1.97	2.14	1.87	0.67	1.53	4.06	99.86

3.3. Mössbauer 분광 분석

제주도 발굴된 8개의 무문토기 시료에 대해 상온(300 K)에서 측정된 Mössbauer spectrum은 Fig. 2와 같고, Mössbauer spectrum에서 Lorentzian function을 이용한 least square fitting technique로 구한 Mössbauer parameter값들은 Table II에 나타내었다.

제주도 무문토기의 상온 Mössbauer spectrum으로부터 얻은 이중선의 isomer shift값들은 0.149~1.105 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있어 이 isomer shift값들은 상자성 Fe²⁺와 Fe³⁺의 사중극자 분열에 의한 두 쌍의 이중선이 중첩된 형태로 4개의 흡수선으로 나타나고 있으며, 초미세자기분열로 인한 육중선도 나타나는 것으로 보아, 제주도 지역의 무문토기 시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe²⁺와 Fe³⁺임을 알 수 있다.

Parfitt 등[8]에 의하면 토양에서의 Fe³⁺에 의한 이중선은

ferrihydrate(Fe₂O₃ · nH₂O), lepidocrocite(γ-FeOOH), 초상자성 goethite, 또는 점토 광물과 1차 광물의 구조철로 인하여 나타날 수 있고, Fe²⁺에 기인한 이중선은 각섬석과 휘석과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다.

Fe²⁺와 Fe³⁺의 isomer shift값은 Fig. 3으로 나타내었다. Fig. 3을 통해서 보면 Fe³⁺의 isomer shift값은 광지리 토기의 D1에 대한 값이 조금 낮게 나타나고 있을 뿐 지역별 토기에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있고, Fe²⁺의 isomer shift값은 광지리 토기가 상모리 토기 보다 조금 높게 나타나고 있다. 이것은 화산 활동의 결과로 산출된 모암이 풍화된 재료를 가지고 토기를 만들었다라도 토기에 포함된 1차 광물이 조금씩은 다름을 보여주고 있다.

또한 Fig 2와 Table II를 통해서 보면 Fe²⁺의 공명흡수면적은 상모리토기(SM)인 경우 18.3~25.7%로 나타나고 있고, 광지리토기인 경우 10.3~32.4%로 나타나고 있어서 GJ1인

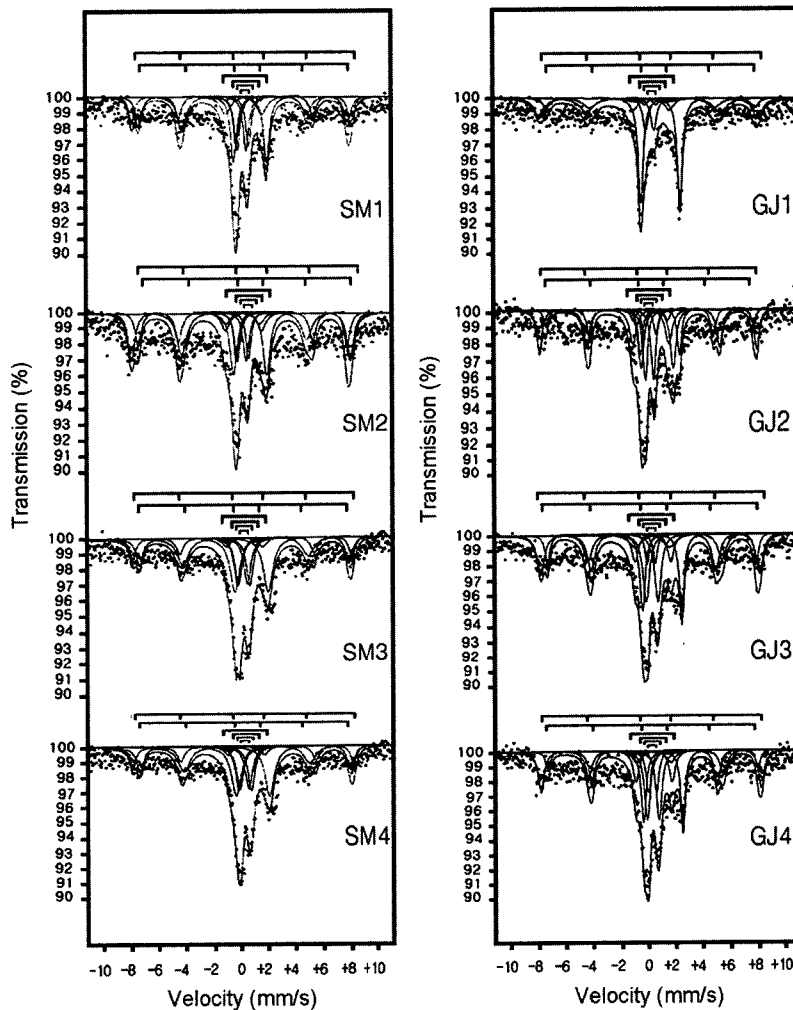


Fig. 2. The Mössbauer spectra of Plain Coarse Pottery at 300 K (SM : Sangmoli Plain Coarse Pottery, GJ : Gwajjili Plain Coarse Pottery).

Table II. The Mössbauer parameter of Plain Coarse Pottery at 300 K.

Sam- ple	Fe ³⁺ doublet (D1)		Fe ³⁺ doublet (D2)		Fe ³⁺ doublet (D3)		Fe ²⁺ doublet (D4)		Goethite (S1)			Hematite (S2)			R. A.	
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	Hhf	I.S.	Q.S.	Hhf	Fe ²⁺ doublet %	Fe ³⁺ doublet %
	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		
SM1	0.219	2.024	0.269	0.922	0.224	0.647	0.841	2.433	0.326	0.061	477.868	0.299	-0.284	500.659	20.0	49.0
SM2	0.196	2.070	0.272	0.909	0.226	0.633	0.845	2.442	0.325	-0.061	477.266	0.299	-0.287	500.181	18.3	59.3
SM3	0.221	2.028	0.270	0.923	0.226	0.643	0.841	2.433	0.327	-0.059	477.725	0.301	-0.282	500.516	25.7	41.5
SM4	0.220	2.030	0.268	0.925	0.225	0.645	0.840	2.435	0.326	-0.060	477.796	0.300	-0.283	500.588	22.0	53.0
GJ1	0.175	2.019	0.293	0.866	0.249	0.587	1.034	2.891	0.335	-0.076	477.979	0.300	-0.282	500.787	32.4	53.3
GJ2	0.167	2.017	0.294	0.864	0.250	0.585	1.035	2.889	0.338	-0.074	477.765	0.303	-0.281	500.573	10.3	66.5
GJ3	0.168	2.018	0.296	0.866	0.252	0.590	1.036	2.900	0.338	-0.075	477.764	0.304	-0.282	500.559	17.8	56.9
82GJ4	0.196	2.070	0.272	0.909	0.226	0.633	1.045	2.601	0.343	-0.078	495.732	0.302	-0.203	500.182	17.7	52.3

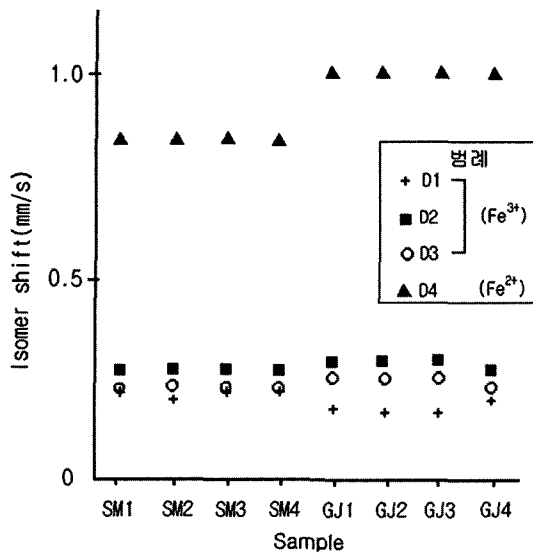


Fig. 3. The isomer shift of Plain Coarse Pottery.

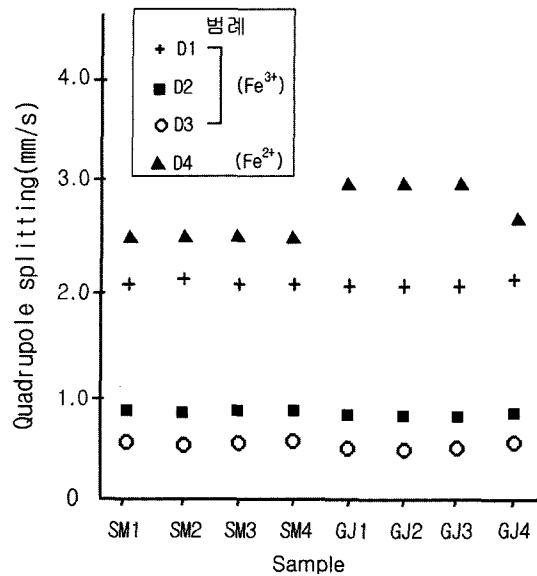


Fig. 4. The quadrupole splitting of Plain Coarse Pottery.

경우 특이성이 나타나고 있으나 상모리토기인 경우가 높게 나타나고 있다. Fe³⁺의 공명흡수면적인 경우는 상모리토기(SM)인 경우 41.5~59.3%로 나타나고 있고, 팍지리토기인 경우 52.3~66.3%로 나타나고 있어서 팍지리토기인 경우가 높게 나타나고 있다. 이는 상모리와 팍지리의 지역적 차이와 시대적 차이때문에 토기의 재료인 찰흙과 보강재에 포함된 Fe이온들의 결합 상태와 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하는 조건에 따른 것이라 생각된다.

이 결과로부터 제주도 토양을 이용하여 만든 제주 무문토기의 상온에서 취한 Mössbauer spectrum의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철 Fe³⁺로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe²⁺에 기인한 이중선은 상모리, 팍지리 토기에서 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 알갱이 등에 함유된 여러 종류의 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다. 이는 제주도 현무암에는 Fe²⁺를 함유한 일차 광물이 많이 존재한다는 강[9]의 연구와도 일치하고

있다.

300 K의 Mössbauer spectrum에서 얻은 상자성과 자기 성분에 대한 quadrupole splitting값을 Fig. 4로 나타내었다.

Fe³⁺이중선의 quadrupole splitting값은 상모리 토기와 팍지리 토기에 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting값은 ⁵⁷Fe 핵 주변 전기장의 대칭성을 나타내 핵 주위에 위치한 전자나 이온 분포에 영향을 받게 되므로 8개의 제주도 무문토기편에 존재하는 ferrihydrite나 초상자성 goethite 및 층형 규산염 점토광물의 구조철은 대부분 Fe³⁺상태로 이온 결합을 하고 있고, Fe³⁺의 결정학적 자리가 입방대칭으로부터 찌그러짐이 크지 않음을 엿볼 수 있다. 따라서 이중선의 구성광물은 화학조성이 거의 동일한 ferrihydrite, 층형 규산염 점토광물, 초상자성 goethite로 해석할 수 있다.

Fe²⁺이중선의 quadrupole splitting값은 홍성락 등[10]의 연구결과와 비교할 때 상모리 토기인 경우 2.442~2.435 mm/s를

가져 각섬석과 흑운모가 많아 함유된 것으로 분석되고, 광지리 토기인 경우 GJ1은 2.601를 mm/s 가져 휘석 및 chroite가 많아 함유되어있는 것으로 분석되며, 그 외의 광지리 토기는 2.891~2.435 mm/s를 가져 감람석이나 illite와 가 많아 함유된 것으로 분석된다. isomer shift값에서 보았듯이 화산 활동의 결과로 산출된 모암이 풍화된 찰흙을 가지고 토기를 제작하더라도 다양한 일차광물이 포함되어 있음을 알 수 있다.

초미세자기분열은 원자핵의 자기쌍극자와 자기장과의 상호 작용에 의한 분열로서 일반적으로 강자성체, 반자성체 및 Ferri 자성체에서는 내부자기장에 의해 6개의 공명흡수선이 관측된다.

제주도 무문토기 시료에 대해 300 K의 Mössbauer spectrum에서 얻은 육중선 S1의 초미세 자기장 값은 상모리 토기와 광지리 토기 모두 477.266~495.732 kOe로 계산되고 있어 지역과 토기에 따라 차이가 없음을 보여 주고 있고, S2의 초미세 자기장 값은 상모리 토기와 광지리 토기 모두 500.181~500.787 kOe로 계산되고 있어 역시 지역과 토기에 따른 차이가 없음을 보여 주고 있다. 이 값을 Kündig 등[11]의 결과와 비교하여보면 이들 육중선은 goethite와 hematite에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 초미세자기장 값은 순수 goethite와 hematite의 초미세 자기장 값 505 kOe와 525 kOe에 비해 작게 나타나고 있는데, 이러한 현상은 토기에 함유된 goethite나 hematite의 초미세 자기장 값이 토기의 재료인 토양에 함유된 goethite나 hematite의 초미세 자기장 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham 등[12], Vanderberghe 등[13]과 Wang 등[14]의 결과와도 일치하고 있다.

이처럼 토기에 함유된 goethite의 초미세 자기장 값이 순수 goethite의 초미세 자기장 값보다 작게 나타나는 것은 goethite 격자내의 Fe³⁺(이온반경 0.51 Å)와 Al³⁺(이온반경 0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다.

이러한 사실은 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에서 반자성 Al³⁺의 치환량을 증가시킴에 따라 이들의 초미세 자기장 값이 선형적으로 감소한다는 Amarasiriwardena 등[15]의 Mössbauer 분광 실험의 결과에서도 입증되었다.

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

IV. 결 론

제주도 무문토기편에 대하여 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석, Mössbauer 분광분석 결과를 정리하면 아래와 같다.

제주도 무문토기에는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며, X-선 회절 spectrum에서 산화철 광물의 peak를 뚜렷이 식별하기 어려운 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절 선폭이 넓어지거나 다량의 규산염광물들이 강한 회절 peak와 이들 광물의 peak가 겹쳐서 나타났기 때문이라 여겨지며, 제주도 무문토기의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 5~10 wt% 이하일 것으로 생각된다.

X-선 형광분석을 통한 제주도 무문토기의 성분을 제주도 화산회토, 전남지방의 무문토기와 비교할 때 제주도 무문토기들은 함철고도 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 제주도 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다.

Mössbauer spectrum으로부터 얻은 제주도 무문토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe²⁺와 Fe³⁺임을 알 수 있고, Fe²⁺에 기인한 이중선은 토기의 보강제로 사용한 현무암 알갱이에 함유된 여러 가지 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe³⁺에 기인한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철로 인해 나타난 것으로 생각된다. 또 육중선은 goethite와 hematite에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 초미세 자기장 값이 순수 goethite 초미세 자기장 값보다 작게 나타나는 것은 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들의 결합상태가 변했기 때문이라고 추정된다.

참 고 문 헌

- [1] 제주사정립추진위원회, 탐라, 역사와 문화, 제주사정립추진위원회, 11(1998).
- [2] 최몽룡, 신숙정, 한국 고고학에 있어서 토기의 과학분석에 대한 검토, 한국상고사학보, 1(1), 1-30(1988).
- [3] Brown, G. Associated minerals in "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification," Mineralogical Society., pp. 361-410(1980).
- [4] Song, K. C. and S. H. Yoo, Andic properties of major soils in cheju Island, Korea Soc. Soil Sci., 24(2), 86-94(1991).
- [5] Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga. Ferridrite in volcanic ash soils of Japan. Soil Sci. plant. Nutr., 37(2), 299-311 (1991).
- [6] Shin, J. S and R. Tavernier, Composition and Genesis of Volcanic ash Soils in Jeju Island, Ph. D. Thesis. State. Univ. of Ghent Belgium J. Miner. Soc., Korea (1988), pp. 40-47.
- [7] 崔夢龍, 李榮文, 鄭昌柱, 姜景仁, 全南昇州·麗川地域無文土器의 科學的 分析, 韓國上古史學報 14, 韓國上古史學會, 178

- (1993).
- [8] Parfitt, R. L. and C. W. Child, Estimation of forms of Fe and Al : A review, and analysis of contrasting soils by dissolution Mössbauer methods, *Aust.J. Soil Res.*, **26**, 121-144(1988b).
- [9] 강동우, Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구, 제주대학교대학원 박사학위논문(1997), pp. 63-65.
- [10] 홍성락, 고정대, 김순희, Mössbauer 분광법을 이용한 제주 화산암의 미시적 연구와 그 응용, *응용물리, 한국물리학회*, **7**(4), 297-304(1994).
- [11] K ndig, W., H. Bmmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Some properties of support small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect, *Phys. Rev.*, **142**, 327-333(1966).
- [12] Graham, R. C., S. B. Weed, L. H. Bowen, and S. W. Buol, Weathering of iron-bearing minerals in soils and saprolite on the North Carolina Blu Ridge Front: I. Sand size primary minerals, *Clays and Clay Minerals.*, **37**, 19-28(1989).
- [13] Vanderberghe, R. E., E. De Grave, J. J. Hus, and J. han, Characterization of chinese ioess and associated paleosol by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interactions*, **70**, 977-980(1992).
- [14] Wang, Y, Zhou, and J. Wu, Mössbauer study on the oxide minerals of paddy soils from red soil in Fujian, *Hyperfine Interactions*, **70**, 1037-1040(1992).
- [15] Amarasiriwardena, D. D., L. H. Bowen, and S. B. Weed, Characterization and Quantification of Aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by X-ray diffraction, and Infrared and Mössbauer Spectroscopy, *Soil Sci. Soc., Am. J.*, **52**, 1179-1186 (1988).

Mössbauer Spectroscopic Study of Non-figure Plain Coarse Pottery from Jeju Island

Tae Gun Yoon*, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

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

(Received 15 November 2001, in final form 5 February 2002)

The studies of non-figure plain coarse pottery from Jeju island is very important because it can explain the characters of plain coarse potteries of the bronze age and the early iron age. In this study, We analyzed the non-figure plain coarse pottery from Jeju island in two ways. One is analysis of the chemical composition using X-ray fluorescence spectrometer and X-ray diffraction, the other is analysis of clay mineral contained iron, oxidized iron's genus, valence state and magnetic properties using Mössbauer spectroscopy. We confidence that non-figure plain coarse pottery is chiefly made of silicate minerals, like SiO₂. The content of noncrystalline ferrihydrite is supposed to be below 5~10 wt%, non-figure plain coarse pottery is considered to partly consist of Jeju island clay, which is made of neutral volcanic rock and the valence state of iron is Fe²⁺ and Fe³⁺. We presume the reason that the magnetic hyperfine field is lower than that of pure goethite is the change of crystal structure which transforms the combination states of Fe ions while the clay is being fired.

Key words : pottery, Mössbauer