

## Mössbauer spectroscopy에 의한 제주 토기의 물리적 특성 연구

### A study on physical properties of Cheju Plain Coarse Pottery by Mössbauer spectroscopy

윤태건 · 최원준 · 강애신 · 고정대 · 홍성락  
제주대학교 자연과학대학 물리학과

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

#### Summary

In this study we are reporting the results of measurement of the X-ray diffraction and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum for the four plain coarse pottery sherds, which are unearthed from the Gosanli, Sangmoli and Bukchonli district in Cheju Island.

By the X-ray diffraction spectrum at room temperature, the principal minerals of the four plain coarse pottery sherd samples are silicate minerals which are equal to  $\text{SiO}_2$ , including a little Magnetite, Hematite, Goethite, and Maghemite.

The result of analysis by Mössbauer spectroscopy shows  $\text{Fe}^{3+}$  at three regional neolithic era pottery, it is presumed to come out by magnetic hyperfine splitting.

For four plain coarse pottery sherd samples taken from three region, the ratio of  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  by Mössbauer spectrum at room temperature is zero therefore we presume that the plain coarse pottery sherds were fired in the atmosphere.

#### I. 서 론

제주도는 화산활동의 결과로 탄생된 섬이다. 그러나 제주도에서 발견되는 대륙에 서식했던 황곰 뼈나, 돌창 등 동·식물이나 유물의 분포로 보아 대륙과 무관한 완전한 양도라기보다는 한때 연륙의 상태에서 화산활동이 시작됨에 따라 육도로서 마치 도상구릉(Inselberg)상태를 유지하다가 점차 화산 활동을 함과 동시에 후빙기를 맞으면서 해수면이 올라와 지금 모양의 섬을 이룬 것으로 추정된다.

제주도는 분화구, 분출물의 층서, 절대연령, 심부 시추 자료 등으로 보아 120만년 전부터 간헐적으로 크게 4차례의 화산활동을 통해 해발 1950m의 한라산을 주

봉으로 하여 그 주변에 약 360여개의 크고 작은 기생 화산으로 분포되어 있다. 4차례의 화산분출로 인하여 형성된 제주도의 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성을, 나머지30%는 비화산회토의 특성을 각각 가지 있어서 토기와 도자기를 제작하는데는 적당하지 않지만, 도자기를 구웠던 도요지가 제주도 전지역에 골고루 분포가 되어있고, 또한 고대 토기류가 발견된 유적지 인근 지역에 역시 도요지가 분포 되어있다.

이러한 상황에서 제주도에서 발굴되는 토기와 도자기에 대한 물리·화학적 분석이 제대로 이루어지지 않았다.

또한 토기는 찰흙을 빚어 구워 만든 그릇으로 오랜 퇴적환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고 유물로서 당시의 제작 방법이나 기술 및 환경 등을 고찰

수 있는 고고학의 기본적인 자료이므로 토기를 통한 당시의 다양한 문화와 기술 수준에 관한 정보를 얻기 위한 과학기술 발전이 크게 요구되고 있는 실정이다. 이러한 시점에서 타 지역에서 발굴된 토기에 관한 물리·화학적 연구가 활발히 진행되고 있는데, Zhengfang Yu 등은 Mössbauer 분광법을 사용하여 고대 중국의 'Jizhon'가마에서 출토된 자기에 대해 철 성분과 유약 성분을 조사하였고[1], Chen Songhua 등은 모조 고대 중국 RU도자기의 sky - green 유약에 대해 iron mineral에 Mössbauer 분광법을 사용하여 연구하였고[2], K. M. Whatley 등은 선사시대 거주지(Cherokee)인 미국의 Warren Wilson site에서 출토된 도자기 파편과 점토를 재 가열하여 Mössbauer 분광법으로 도자기 파편의 기원과 본래 구운 온도를 추정 보고하였고[3], Yufang Zheng 등은 Hong Kong Tung Wan의 신석기시대 유적지의 도자기에 관한 Mössbauer 연구에서 구운 온도와 기술에 관해 연구하였으며[4], Gao Zhengyaodhl 등은 고대 중국의 Song 왕조와 Yuan 왕조의 Ru 도자기에 대한 철 성분과 가열 조건에 대해 Mössbauer 분광법 및 X-선 회절분석법(XRD)을 통해 연구하였고[5], 고경신 등은 X-선 회절분석법(XRD), 편광현미경관찰, 전자현미 분석기 등을 통해 조선 분청 및 고려 청자의 미세구조연구 및 번조분위기를 연구하였다[6-10].

현재까지 토기 및 도자기의 본래 구운 조건을 분석하기 위하여 X-선 회절분석법(XRD), 열 분석법(DTA, TGA, TEA, TMA), ESR 분광분석법, 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. [11-17]

최근 제주 지방에서 신석기 시대의 토기편들이 한경면 고산리 유적지, 조천면 북촌리 바위그늘 집자리 유적지, 한림읍 월령리 동굴 유적지, 대정읍 상모리 유적지, 구좌읍 김녕리 유적지 등에서 발굴되었음이 보고[18-23]되었는데, 근래에 와서 제주도의 신석기·청동기시대 질그릇의 바탕 흙 산지 연구[24-25]는 이뤄졌지만, 아직까지 제주도의 토기에 관한 구운 기술과 토기편의 물리·화학적 성질 등에 대한 정보는 거의 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 고산리 유적지, 상모리 유적지, 북촌리 유적지에서 발굴된 토기들의 화학적 조성을 X-선 회절 분석법으로, 토기에 포함된 광물의 종류를 선택적 추출법으로 분석하고, 또 토기에 함유된 합철 점토광물과 산화철의 종류, 상대 함량, 원자가 상태 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법으로 밝혀 제주도에에서 발굴된 토기의 물리적 특성을 알아보고자 한다.

## II. Sample

### 1. 분포와 특징

#### 1) 분포도

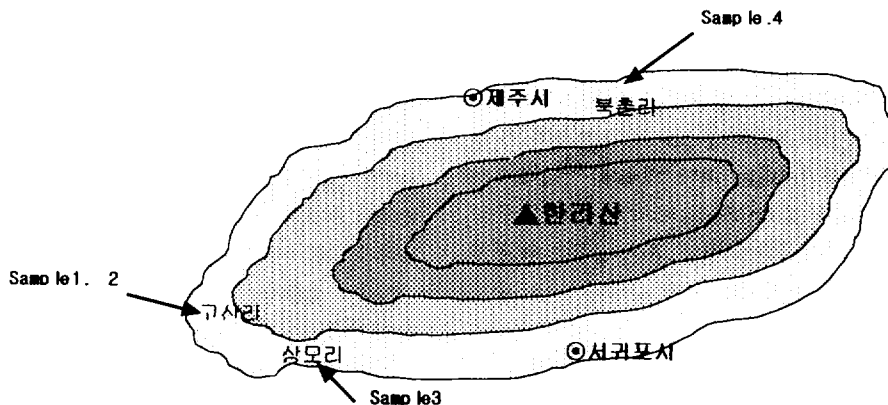


Fig. 1 제주도 신석기 토기의 분포도

Table 1 제주도 신석기토기의 발굴장소 및 특징

Sample NO	발굴 장소	특징
1	제주 북제주군 한경면 고산리 신석기 문화유적지	두께는 0.8cm이고 토기편의 바깥쪽에는 식물줄기자국이 보이고 안쪽에는 아무런 조성 흔적이 없다. 토기의 태토는 미세한 모래가 섞인 점토질로서 황갈색을 띠고 있다.
2	제주 북제주군 한경면 고산리 신석기 문화유적지	두께는 0.7cm이고 토기편의 바깥쪽에는 식물줄기자국이 보이고 안쪽에는 아무런 조성 흔적이 없다. 토기의 태토는 미세한 모래가 섞인 점토질로서 황갈색을 띠고 있다.
3	제주 남제주군 대정읍 상모리 신석기 문화유적지	두께가 0.5cm이고 표면은 무늬가 없는 고운 점토질이며 토기편의 표면과 안쪽면 모두 황갈색을 띠고 있다.
4	제주 북제주군 조천읍 북촌리 신석기 문화유적지	두께가 0.6cm이고 표면은 무늬가 없는 고운 점토질 성분이고, 그릇 안쪽면은 신석기토기의 특징을 나타내는 가로 평행의 조흔 무늬가 있다. 토기편의 표면과 안쪽면은 모두 황갈색을 띠고 있다.

2) 특징

본 연구에 사용된 토기들은 제주도의 최 서편 고산리 해안가(한장밭)에 자리잡고 있는 문화유적지에서 발견된 토기(Sample 1, 2), 제주도의 남서편 상모리에서 발굴된 조흔문 토기(Sample 3), 제주도의 동편 북촌리 바위그늘 집자리 유적지 등에서 발굴된 토기(sample 4)들이며 그 특징은 Table1과 같다.

1mm의 disk형으로 만들어 사용하였다.

2. 실험장치

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 model No. 2200 전자동 X-선 diffractometer로 X선원은 Ni filter를 통하여 얻은 파장이 1.542495Å인 CuK $\alpha$ 선 이었다.

Mössbauer 분광기는 (미국 Austin사의 S-600)는 등가속도형으로서 controller로 제어되며, 측정된 data 들은 personal 컴퓨터의 hard disk에 저장할 수 있도록 하였다.

저온 장치는 APD 회사 제품으로 CS-202 dispalex에 DMX-20 Mössbauer 진공shroud를 결합한 것으로 He gas를 순환시키는 압축공기펌프에 의해 작동되어지며 진공 shroud내의 gas 전달 열 교환기에 의하여 시료 부분의 온도를 떨어뜨리게 된다.

III. 실험

1. 시료제작

본 실험에 사용된 신석기 시대 토기편들 중 고산리 유적지에서 발굴된 토기는 식물줄기자국이 있으나 그 외의 토기들은 표면에 무늬가 없는 고운 점토질 성분 이었다.

토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편을 종류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh정도의 분말로 만들어 X-ray 회절상과 Mössbauer spectrum 측정용 시료로 사용하였다.

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

3. 실험 방법

X-ray 회절선 측정은 2 $\theta$ 의 범위가 10° ~ 90° 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속 전압은 30kV이고 X-ray의 scan speed는 분당 0.01로 하였다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer spectrometer로 측정하였으며,  $\gamma$  - 선원은

Dufont 회사제로 rhodium에 dope시킨 실온 상태의  $^{57}\text{Co}$  단일 선원을 사용하여 측정하였다.

저온에서의 Mössbauer spectrum은 dewar내의 구리 노 된 sample holder에 시료를 pressing해서 고정시킨 후 진공장치를 사용하여  $10^{-5}$ Torr까지 배기 시킨 후 측정하였다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때 source와 detector 사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 16\text{mm/sec}$  가 되도록 조절하였다.

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

#### IV. 결과 및 분석

##### 1. X-선 회절 분석

제주도의 3개 지역에서 채취한 4개의 토기편에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-ray 회절 스펙트럼을 조사하였다.

4개 지역의 토기 시료에 대한 결정 구조는  $2\theta$  를  $10^\circ \sim 90^\circ$  범위에서 조사하였으며,  $2\theta$  가  $20^\circ \sim 80^\circ$  사이의 범위에서는 석영 ( $\text{SiO}_2$ )에 의한 회절선들이 주종을 이루었고, Goethite나 Hematite와 같은 산화철광물에 의한 강한 회절선을 관측하기가 어려웠다.

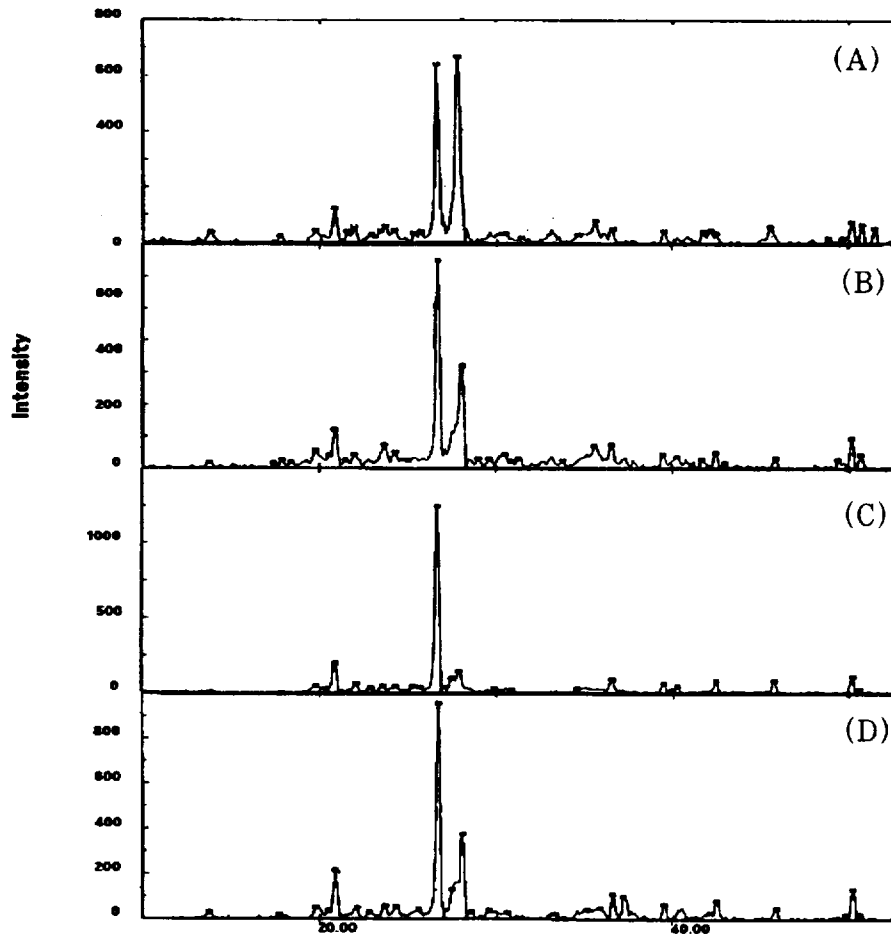


Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of Plain Coarse Pottery Sherd (A) sample 1, (B) sample 2, (C) sample 3, (D) sample 4

Table 2. X-ray 회절 분석에 따른 2θ 값 및 주요Peak에 따른 광물명

Sample NO	SiO <sub>2</sub> (Quartz)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetite)	α-FeOOH (Goethite)	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Maghemite)	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (사장석)	RbAlSiO <sub>4</sub>	AlPO <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)
	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
1	20.8° 26.6° 36.6° 39.5° 42.1°	24.2° 35.6°	19.7° 35.6°	17.7° 36.6°	20.8° 23.7° 35.6°	27.9°			
2	20.9° 26.7° 36.6° 39.5° 42.5°	24.2° 35.6°	19.8° 35.6°	17.9° 36.6°	20.9° 23.7° 35.6° 39.5°	27.8°	26.7° 28.1°		23.7°
3	20.9° 26.7° 36.6° 39.5° 42.5°	24.3°	19.8°	40.0°	23.7° 35.6° 39.5°		26.7° 28.1°		23.6°
4	20.9° 26.7° 36.6° 39.5°	24.3°	19.8°	36.6°	23.7° 35.6°	22.1° 24.3° 27.5°	26.7° 28.1°	20.9° 26.7° 28.1°	23.6°

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 Diffraction) card와 비교하여 구성광물을 확인하였다.

4개의 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-ray 회절 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었고, 각 Peak에 대한 2θ 값과 주요 광물은 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2와 Table 2를 통해서 보면 4개의 토기편 시료 모두에서 2θ가 20.9°, 26.7°, 36.7°, 40.3°, 42.6° 부근에 나타나는 회절 Peak들은 Quartz(SiO<sub>2</sub>)에 의한 Peak를 나타내고, Magnetite는 sample 1, 2에서는 19.7°와 35.6° 부근에서, sample 3, 4에서는 19.8° 부근에서만 나타나고 있고, Hematite는 sample 1, 2에서는 24.2°와 35.6° 부근에서 나타나고 있고, sample 3, 4에서는 24.3° 부근에만 나타나고 있다.

Goethite인 경우는 sample 1, 2에서는 17.7°와 36.6° 부근에서 나타나고 있으나 sample 3에서는 40.0°

에서 sample 4에서는 36.6°에서 나타나고 있다. 그리고 Maghemite는 시료에 따라 다소의 차이가 있지만 모든 시료에서 20.8°, 23.7°, 35.6°, 39.5° 부근에서 peak값을 보이고 있고, 그 외 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, RbAlSiO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), AlPO<sub>4</sub> 등에 의한 peak가 시료에 따라 각기 조금씩 나타나고 있다.

이로부터 3개 지역의 4개의 토기 시료는 SiO<sub>2</sub>와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음 알 수 있고, 또한 소량의 Magnetite, Hematite, Goethite, Maghemite을 확인할 수 있다. 그러나 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 나타낸 X-ray 회절 스펙트럼에는 Hematite, Goethite의 peak가 약간 나타나나 Ferrihydrite는 전혀 나타나지 않는 등 이들 광물을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절 Peak가 잘 나타나지 않았다.

이 결과에서 Goethite와 Hematite에 대한 피크가 약하게 나타난 것은 농도에 따른 것으로써 Goethite

와 Hematite는 전체 함량의 약 7%와 10% 이상일 때에만 X-ray 회절 스펙트럼 관측이 가능하다 (Kodama 등 1977). 왜냐하면 이들의 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 parameter들을 변화시켜 Peak 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량 흡수 계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 Peak의 위치와 겹쳐져서 Peak 폭이 넓어지기 때문에 X-ray 회절로 식별이 어렵다(Cullity, 1978; Brown, 1980).

즉, 4개 토기편 시료에서 Gethite와 Hematite와 같은 산화철 광물이 들어있음이 확인되었지만, Fig. 2에 나타낸 X-ray 회절 스펙트럼에서 이들의 Peak를 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량 치환되어 각 Peak의  $2\theta$ 가 약간 이동되어  $\text{SiO}_2$  등의 강한 회절 peak와 겹쳐져 회절선폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다

화산 활동에 의해 형성된 지역의 화산회토에는 비 결정질 Ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었다 (Pailfitt와 Childs, 1988a; Parfitt 등 1988b; Childs 등 1991; Song Yoo, 1991). Ferrihydrite는 비 결정질 이어서 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 50g/Kg ~100g/Kg 이상으로 보고되었다.(Childs 등 1991) 이로부터 3개 지역의 4개의 토기편 시료의 비 결정질 ferihydrite 함량은 약 50 g/Kg~100 g/Kg 이하일 것으로 생각된다.

## 2. Mössbauer 분광분석

제주도의 특정 3개 지역 (고산리, 상모리, 북촌리) 신석기 유적지에서 발굴된 토기편에 대해 300K와 20K에서 Mössbauer 스펙트럼을 취했으며, 그것들을 Fig. 3에 나타내었고, Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table 3에 나타내었다. Mössbauer 스펙트럼은 비 결정질 Ferrihydrite와 규산염 점토광물의 구조철  $\text{Fe}^{2+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 quadrupole splitting에 기인한 이중선 및 Hematite,

Maghemite, Goethite 등의 magnetic hyperfine splitting에 의한 육중선으로 구성되었다. 토양에서의  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선은 Ferrihydrite, Lepidocrocite( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ), 초상자성 Goethite( 입자크기가 매우 작거나 혹은 Al이 치환된 Goethite), 또는 Halloysite와 같은 규산염 점토광물내에 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 가 나타날 수 있고,  $\text{Fe}^{2+}$ 에 기인한 이중선은 Amphibole과 Pyroxene과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다. (Parfitt 등 1988b; Childs 등 1991) 그러나 X-ray 회절 스펙트럼에서 Ferrihydrite, Lepidocrocite에 의한 peak는 볼 수 없었으나 Fig.2 및 Table2에서 보듯이 4개의 시료에서 Goethite와 같은 결정질 산화철이 함유되어 있음이 입증되었다. 이 결과로부터 300K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성 Goethite 및 규산염 점토광물의 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 로 인해 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3에 나타낸 토기편에 대해 300K에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이중선의 Isomer shift 값은 Table 3에서 보인 것처럼 sample 1은 0.237mm/s ~0.361mm/s, sample 2는 0.243mm/s~0.358mm/s, sample 3은 0.219mm/s~0.717mm/s 그리고 sample 4는 0.218mm/s~0.382mm/s를 가지는 것으로 나타나 sample 3을 제외하고는 발굴지역에 따른 특별한 변화는 없는 것으로 보이며, 이 Isomer shift 값들은 sample 3을 제외하면  $\text{Fe}^{3+}$ 의 Isomer shift 값의 범위내에 있음을 알 수 있다. 그러나 sample 3(상모리)인 경우는  $\text{Fe}^{2+}$ 의 Isomer shift 값이 나타나고 있어 다른 sample 들과 차이를 보여 고고학적으로 이 유적지의 자연환경에 대해 주목하고 있는 측면 (유물 전파 과정 및 인근 송악산 화산활동 등: 제주대학박물관 1990) 등에 대해 또 다른 접근 방법이 필요하다고 여겨진다.

또한, 20K에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이중선의 Isomer shift 값은 Table 3에서 보인 것처럼 sample 1은 0.351mm/s~0.417mm/s, sample 2는 0.317mm/s~0.322mm/s, sample 3은 0.333mm/s~0.944mm/s 그리고 sample 4는 0.273mm/s~0.988mm/s를 가지는 것으로 나타나 300K에서 취한 Isomer shift 값에 비해 크게 나타났다. 역시 sample 1, 2, 3에 대해서는 발굴지역에 따른 특별한 변화는 없는 것으로 보이지만 sample 3(상모리)에서는 큰 차이를 보인다.

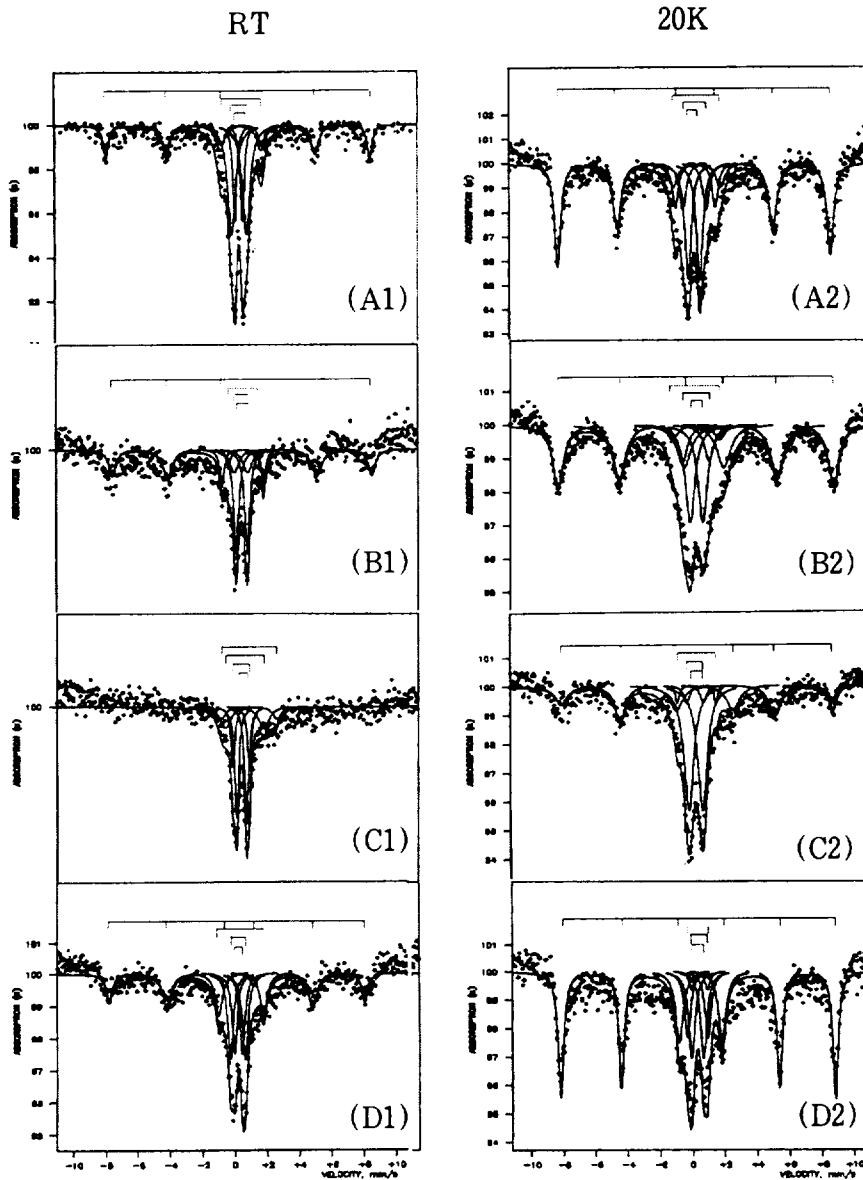


Fig. 3 The Mössbauer spectra of Plain Coarse Pottery Sherd

(A1) sample 1, (B1) sample2, (C1) sample3 and (D1) sample4 at 300K

(A2) sample 1, (B2) sample2, (C2) sample3 and (D2) sample4 at 20K

이로부터 제주도 3개 지역의 신석기 토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 대부분  $Fe^{3+}$ 임을 알 수 있고 상자성 제1철( $Fe^{2+}$ )이중선은 sample 3을 제외하고는 거의 관측되지 않았다. 이는 강[10]등의 연구

결과와도 잘 일치한다.

3개 지역에서 발굴된 4개 토기편의 20K에서 Quadrupole splitting값은 sample 1 0.497mm/s~2.250 mm/s, sample 2 0.680mm/s~2.563mm/s, sample 3

Table 3 Mossbauer parameters of Cheju pottery in four three districts at 300K and 20K

Sample No	Temperature (K)	Fe <sup>2+</sup> doublet		Fe <sup>3+</sup> doublet		Fe <sup>2+</sup> doublet		Fe <sup>3+</sup> doublet		Hematite			Magnetite			Goethite		
		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	I.S.	Q.S.	Hhf
		mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s
1	300			0.361	2.251	0.251	0.907	0.237	0.497				0.280	-0.196	508.51			
	20			0.417	2.479	0.360	1.447	0.315	0.718				0.376	-0.142	527.36			
2	300			0.358	2.563	0.243	0.821	0.289	0.680	0.344	-0.022	498.9						
	20			0.322	2.906	0.317	1.619	0.332	0.781	0.468	-0.325	530.3						
3	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	300			0.382	2.771	0.175	0.917	0.218	0.472									
	20			0.390	0.988	0.277	1.268	0.273	0.740									

0.613mm/s~3.459mm/s, sample 4 0.472mm/s~2.771 mm/s로 0.497mm/s에서 2.771mm/s사이에 존재하는 것으로 나타나 발굴장소에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting값은 <sup>57</sup>Fe 핵 주변 전기장 기울기의 대칭성을 나타내므로 핵 주위에 위치한 전자나 이온의 분포에 크게 영향을 받는다.

순수 Goethite인 경우에는 300K에서 -0.26mm/s의 Quadrupole splitting값을 갖는 반자성체이고 400K에서 Ne'el온도를 나타내며, Ne'el온도이상에서는 약 0.5mm/s의 Quadrupole splitting값을 나타내는 상자성을 띤다.(Murad와 Johnston, 1987; Bowen 등 1994).

이 결과로부터 3개 지역의 4개의 토기중 sample3 (상모리)에서 특이성이 발견되기는 하나 함유된 초상자성 Goethite 및 규산염 점토광물의 광물조성이 거의 동일함을 알 수 있다.

또, Fig. 3에 나타난 산화철의 초상자성 이중선과 가장 안쪽의 자기 성분 peak는 spectrum의 흡수률이 낮고 또한 중앙 상자성 이중선 속에 중첩되어 나타났기 때문에 상온 spectrum에서 초 상자성 이중선으로부터 상자성 이중선을 분리해 내기는 매우 어렵다.

Mössbauer 분광법의 독특한 이점중의 하나는 상자성 제1철(Fe<sup>2+</sup>)peak의 상대 강도의 비를 이용하여 고대 토기나 구운 분위기를 결정할 수 있다는 것이 일반적으로 잘 알려진 사실이다. Fig. 3에 의하면 3개 지역의 토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서 Fe<sup>2+</sup> / (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>)의 비가 거의 0으로 나타나 3지역의 4개의 토기편은 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 추정할 수 있다.

보통 흡수에서 구조철(Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>)은 독립된 산

화물로 존재하기보다는 점토광물의 결정구조속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온 Al<sup>3+</sup>와 Si<sup>4+</sup> 등과 치환된 상태로 존재한다.[Y. Zheng, Y. Hsia, 1991] 그러므로 철을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들은 결합상태가 변하게 된다.

Table 4. 상자성 Fe<sup>3+</sup> 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비 A<sub>nm</sub>와, 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적비 A<sub>m</sub>

Sample NO	A <sub>nm</sub> (%)	A <sub>m</sub> (%)
1	49.38	50.62
2	42.86	57.14
3	72.21	27.79
4	36.18	63.82

\* A<sub>nm</sub>: 상자성 Fe<sup>3+</sup> 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비

A<sub>m</sub>: 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적비

그리고 Mössbauer spectrum으로부터 계산된 공명 흡수 면적은 토기편에 들어있는 Fe의 함량과 관계되는데, Fig. 3으로부터 4개 토기편의 상자성 Fe<sup>3+</sup> 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비 A<sub>nm</sub>와, 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적비 A<sub>m</sub>을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 sample을 제외하고 자기 성분이 Fe<sup>3+</sup> 성분에 비해 더 함유되어 있음을 알 수 있다. 이처럼 A<sub>m</sub>이 더 나타난 것은 제주지역 철의 Mössbauer spectrum에서는 초미세 자기분열에 의한 흡수선이 거의 관측



되지 않아 많은 양의 자기 성분이 들어있지 않다 (강, 1997) 그렇지만 토기의 바탕 흙이 공기분위기에 서 구워져서 상자성  $Fe^{3+}$  성분이 산화되면서 형성된 산화철 때문이라고 생각된다. 단, IS값에서도 그랬듯이 sample 3에서만 다른 경우를 보이는 이유에 대해서는 다른 각도로 더 많은 연구가 있어야 하겠다.

## V. 결 론

본 연구는 X-ray 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 제주도 3개 지역의 유적지에서 발굴된 4개의 신석기 토기편의 물리·화학적 성질을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 상온에서 X-선 회절 스펙트럼 분석한 결과 3개 지역의 4개의 토기 시료는  $SiO_2$ 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음 알 수 있고, 또한 소량의 Magnetite, Hematite, Goethite을 확인할 수 있다.
2. 4개의 토기편 시료에서 Gethite와 Hematite와 같은 산화철 광물이 들어있음이 확인되었지만, X-ray회절 스펙트럼에서 이들의 Peak를 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al 이온과 같은 불순물이  $Fe$ 이온과 다량 치환되어 각 Peak의  $2\theta$  가 약간 이동되어  $SiO_2$ 등의 강한 회절 peak와 겹쳐져 회절선 폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다
3. 화산 활동에 의해 형성된 지역의 화산회토에는 비결정질 Ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되고 있으나, Ferrihydrite는 비결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절 스펙트럼이 나타나지 않고, 실제로 토기 시료에 Ferrihydrite가 함유되어 있더라도 농도가 높지 않으면 XRD로 검출할 수 없으므로, 3개 지역에서 발굴된 4개의 토기편 시료의 비결정질 ferihydrite 함량은 약 50 g/Kg~100 g/Kg 이하일 것으로 생각된다.
4. 제주도 3개 지역의 신석기유적지에서 발굴된 토기편에 존재하는  $Fe$  원자가 대부분은  $Fe^{3+}$  이었고, 초미세 자기분열로 인해 나타난다고 추정된다.
5. 제주도 3개 지역의 토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서  $Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 의 비가 거의

0으로 나타나 3지역의 4개의 토기편은 본래 공기분위기에 서 구워졌음을 추정할 수 있다.

6. 제주지역 찰흙의 Mössbauer spectrum에서는 초미세 자기분열에 의한 흡수선이 거의 관측되지 않지만, 토기인 경우는 Table4에 나타난 것처럼 Am이 많이 나타나 토기의 바탕 흙이 공기분위기에 서 구워져서 상자성  $Fe^{3+}$  성분이 산화되면서 형성된 산화철 때문이라고 생각된다.
7. 그 외 본 연구에서 정확히 확인하지 못한 sample 3의 특이성에 대한 다각적인 연구와 함께 제주도 토기에 대해 과학적 연구가 지속적으로 이루어져야 하겠다.

## 감사의 글

본 연구에 사용된 제주도 토기편을 제공하여주시는 제주대학교 박물관 강창화 선생님께 깊은 감사를 드린다.

## VI. 참고문헌

- [1] Zhengfang Yu, Xiaoli Hu, Yufang Zheng and Yongqiang Lin. 1994. Mössbauer study on ancient Jizhon Plain Temmoku porcelains.
- [2] Chen Songhua, Gao Zhengyao, Hu Guoju and Chen Xiande. 1994. Mössbauer analysis of the firing process of the sky-green of the imitative ancient Chinese Ru porcelain.
- [3] K.M. Whatley and K.P. McKenzie. 1994. Mössbauer study of the prehistoric Cherokee pottery sherds
- [4] Yufang Zheng, Zhengfang Yu, Shaohong Mo. 1994. Mössbauer study on ancient pottery from a neolithic site in Tung Wan, Hong Kong
- [5] Gao Zhengyao, Chen Songhua and Chen Xiande. 1994. Mössbauer study of the Ru porcelain of the Chinese Song Dynasty and Yuan Dynasty
- [6] 이영은. 1998. 조선분청의 성분 및 미세구조 연구

- (compositional and Microstructural Study of Choson Punchong)
- [7] 도진영. 1993. 고려청자의 미세구조에 관한 연구 (Microstructural Study of Koryo Celadon)
- [8] 김지숙. 1994. 조선 백자의 성분분석 및 미세구조 연구(The compositional analysis and microstructural study of Choson Whiteware)
- [9] 고정신, 도진영. 1992. 한국 전통 도자기 문화의 과학기술적 연구
- [10] 강동우, 고정대, 홍성락. 1995. 제주도 신석기토기의 Mössbauer 연구
- [11] Gao Zhengyao, Chen Songhua and Chen Xiande. 1994. Mössbauer study of the firing process of the imitative ancient sky-blue Jun porcelain
- [12] Kazutoyo Endo, Hiroshi Haruta, Chikako Honda, Motomi Katada, Hiromichi Nakahara, Masami Nakada, Masakatsu Saeki and Yasuyuki Aratono. 1994. Mössbauer spectroscopic study on glaze pottery
- [13] Gao Zhengyao, Chen Songhua, Sun Zhongtian and Chen Xiande. 1994. Mössbauer study of the firing technology of the moon-white Jun porcelain in Chinese Yuan Dynasty
- [14] J.A.Johnson. 1995. Mössbauer spectra of tin float glass
- [15] T. Nishida. 1995. Mössbauer effect in inorganic glasses
- [16] U. Wagner, R.Gebhard, G.Grosse, T.Hutzlmann, E. Muard, J.Riederer, I.Shimada and F.E. Wagner. Clay: An important raw material for prehistoric man
- [17] E. Murad. 1997. Clay and Clay minerals study by Mössbauer spectroscopy
- [18] 북제주군, 제주대학교박물관. 1998. 제주고산리 유적
- [19] 제주사정립추진위원회. 1998. 탐라, 역사와 문화
- [20] 제주도. 1998. 제주민속유적
- [22] 제주도. 1982. 제주도의 문화유적
- [23] 제주도. 1990. 제주대학교박물관. 삼모리유적
- [24] 이기길, 이문원. 1990. 한국고고학보 25, 7
- [25] 강동우. 1997. Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 자기적 특성연구