

제주도 광지리 유적지 토기의 물리·화학적 특성 연구

윤 태 건* · 고 정 대** · 홍 성 략**

I. 서 론

광지리 유적은 제주도 서북부 해안에 위치하는데 지금까지 7개 지점에서 소규모이나 발굴조사가 이루어졌고 지표조사를 통하여 패총의 퇴적 두께가 1m 이상이고, 그 지점도 마을일대의 동서 1.5 km, 남북 0.5~0.8 km로 비교적 넓을 뿐 아니라 초기철기시대 구멍무늬토기문화층에서 고려·조선의 도자기 기와 등 누대에 걸친 문화층이 퇴적되어 있는 중요 유적이다. 특히 7개의 발굴지중 7지구에서는 탐라 전기의 적갈색 호형토기(광지1식토기)에서 탐라 후기의 적갈색 심발형토기(광지2식토기)로의 전개 양상을 뚜렷이 보여주는 패총 단면이 나타나고 있기 때문에 이 지구는 2세기 중반을 중심으로 하는 탐라시대 토기를 연구하는데 중요한 유적으로 평가되고 있다.¹⁾

제주도에서의 지속적이고도 본격적인 고고학적 발굴조사는 1984년부터로 채 20년이 되지 않는다. 발굴이라도 거의 구제발굴의 성격을 가진 소규모조사이어서 축적된 고고학자료의 양과 질이 이 지역의 문화 역사를 제대로 파악하기에 충분하지 못하다. 그나마 신석기시대 이후 선사시대부터 역사시대에 들어서서 고려의 탐라군으로 편입되기까지 지속적인 변천과정을 구명하는데 활용될 수 있는 고고학자료는 토기유물 뿐인 것이다. 무엇보다도 제주도의 고고학자료 중 토기유물은 다른 자료에 비해서 양적으로 가장 많고, 아울러 그 제작기술과 관

* 제주과학고등학교 교사

** 제주대학교 자연과학대학 물리학과 교수

1) 북제주군, 제주대학교박물관. 「濟州郭支貝塚」, 「제주대학교박물관 조사보고」

제20집(제주:세림원색인쇄사, 1997), pp. 15-123

련된 생산체제가 다른 사회경제체제의 발전단계와 밀접한 관련이 있다고 인정되므로, 문화의 변천과정을 총체적으로 살피는데 유리하다. 특히 토기생산 측면에서 볼 때, 제주도는 화산암지대로서, 토기에 쓰이는 태토 취득에 매우 특징적이고도 제한적인 지질학적 조건을 갖고 있다. 그렇기 때문에 제주도에서 제작된 토기를 분석함으로써 제주 지역의 문화변천과정을 더욱 잘 이해할 수 있는 것이다.

따라서 본 연구에서는 광지리 패총 유적지 7지구에서 발굴되는 적갈색 토기에 대한 일반적 특성을 알아보고, X-선 형광 분석법, X-선 회절 분석법을 이용하여 토기의 화학적 조성을 분석하고, 또 뫼스bauer(Mössbauer)분광법을 이용하여 토기에 함유된 점토광물과 산화철의 종류, 원자가 상태 및 자기적 성질을 분석하여, 제주도 광지리 유적지에서 발굴된 적갈색 토기의 물리·화학적 특성 및 제작조건 등을 알아보려고 한다.

II. 광지리 유적지의 일반적인 고찰

1. 광지리 유적지의 위치와 환경

제주도는 1950m의 한라산을 중심으로 샷갓모양을 이루는 지형적 특징 때문에, 해안에서 내륙지방으로 가면서 고도차이가 심하다. 온난한 조립지대는 제주도의 저지대에 한정되며, 따라서 촌락입지의 기후조건이 유리한 해발 1000미터 미만의 낮은 해안지대에 유적의 분포가 집중될 수밖에 없다. 더욱이 해안지역은 어로활동에 유리함은 물론, 토양의 풍화도가 높아 농경에도 유리하다. 그중 서북과 서남해안지역은 제주도 4대 토양군중 토양의 풍화도가 보다 높은 구염토양군의 집중분포지역으로 이 일대에 토기 출토량이 많은 것은 또한 토기원료인 점토가 풍부한 지대이기 때문인 것으로도 이해된다. 아울러 침수성이 높은 현무암지대로 하천의 발달이 미약하고 용수조건인 좋지 않은 제주도에서 그나마 용천수와 하천이 발달한 해안지대에 더욱 촌락이 집중될 수밖에 없는 것이다. 또한 용암동굴이 많이 분포할 뿐만 아니라, 하천변이나 해안 절벽에 침식작용을 받아 형성된 바위그늘도 적지 않아, 사람들이 은거할 수 있는 입지적 여건을 많이 제공하는 것이 해발 100미터미만의 해안지대인 것이다.

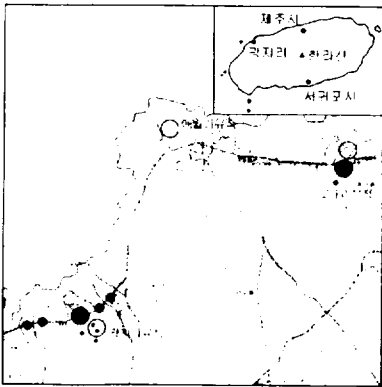


그림. 1. 광지리와 주변 유적분포도

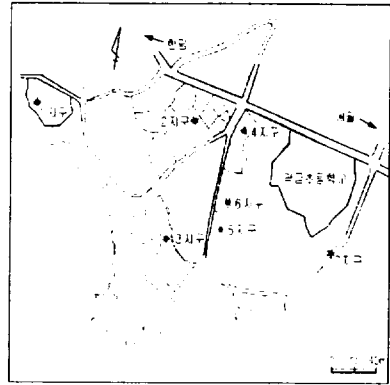


그림. 2. 광지리 유적 발굴지점

광지리 패총 유적은 제주도 서북부 해안 가에 위치(그림. 1)하는데 제주시에서 27 km, 애월읍내에서는 2 km 정도 서쪽에 위치한다. 지금까지 광지리 패총 유적은 7개 지점(그림. 2)에서 비록 소규모이긴 하나 발굴조사가 이루어졌고 지표조사를 통하여 제주도 최대의 선사유적으로 평가되고 있다.

유물 산포지의 범위는 서쪽으로 금성천을 넘어 행정구역상의 귀덕리까지 이어지며, 동쪽으로는 해발 155 m의 과오름 밑까지 분포하여 동서길이 1.5 km, 남북 0.5 km ~ 0.8 km의 범위를 이루고 있다.

해발 20 ~ 30 m 의 완만한 평탄면을 이루면서 동서 해안선을 따라 장타원형의 분포상황을 보이는데 바로 서쪽으로 인접해서 금성천이 흐르고 용천수가 풍부하게 발달하여 용수 조건이 좋은 유적이며, 토양분포로 볼 때 해안에서 내륙으로 0.5 km 정도는 모래지대를 이루고 있고, 그 안쪽으로 들어와서는 1급 토양지²⁾가 있다.

2. 광지리 적갈색 토기의 유형과 양식

2) 제주도 토양을 경작지 적성등급(適性等級)으로 따질 때 4등급으로 나누는데 1급지의 토양은 熔岩類 平地에 분포하고 있으며 경사는 0~7% 범위로 배수가 양호한 사양질 및 미사식양질로서 토양수분 및 양분을 간직할 수 있는 능력이 높은 편이며 토심은 깊은 편이다.(제주도, "제주도 중산간 지역 종합조사", 「제주도 중산간 지역 보전 및 이용계획 수립 종합보고서」, 국토개발연구원, 1997, pp. 104-108)

제주도의 토기는 자체적으로 생산되는 것 말고도 특히 회색 도기 등을 중심으로 한반도로부터 유입된 토기도 적지 않음이 여러 연구를 통하여 충분히 확인될 수 있다.

그런데 남한지방에서 신석기시대부터 통일신라기까지의 토기양식의 변천과정에 대해서 1970년대 이후 많은 발굴조사와 연구를 통해 윤곽이 드러나 있지만, 전시기에 걸쳐 모든 지역이 균형 있게 밝혀진 것은 아니다. 특히 삼국시대 전기부터 통일신라기까지의 토기문화 변천과정은 주로 영남지방을 중심으로만 체계적으로 설명되어 왔으며, 전남지방을 중심으로 한 마한-백제지역에서는 그렇지 못한 형편이다. 그나마 자료의 대부분이 고분출토품이고, 생활유적의 출토자료는 적은 편으로, 주로 패총 등의 생활유적 출토자료를 대상으로 한 제주도 토기의 양식을 남한지방의 것과 비교할 때, 주의하지 않으면 안 된다. 따라서 본 연구에서는 광지리 패총 유적지에서 출토되는 토기 중 적갈색 토기를 중심으로 하여 실험을 하였다.

제주도 광지리 패총 유적지에서 발굴되는 적갈색 토기는 적갈색연질토기와 적갈색경질토기로 구분되는데, 광지리 패총 유적지 7지구에서 발굴되는 토기는 주로 적갈색 경질토기이다.

적갈색 연질토기는 노천가마에서 산화염(酸化焰) 소성방식으로 구워졌다고 추정되는 것으로 적갈색을 띠는 가장 초보적인 토기이다. 경도가 낮고 굵은 모래가 섞였으며, 흡수성이 강한 것이 특징이다. 적갈색연질토기에 속하는 토기양식으로 제주도에는 신석기시대의 고산리토기와 북촌리토기 그리고 청동기시대의 상모리토기 등이 있다.

적갈색 경질토기는 연질토기처럼 산화염 소성방식에 의해 생산되었지만 경도가 다소 높아진 유형이다. 이러한 경도의 차이는 소성조건의 차이에서 유래한 것으로 보고있지만 확실한 소성방법은 확인되지 않고 있다. 이러한 적갈색 경질토기는 연질 토기와는 달리 그 분포의 지리적 범위가 확대되고 제주도에 서 정형화된 토기로 향아리, 바리, 원뿔형 토기, 컵형 토기 등이 있는데 토기의 세부적인 형식을 비교할 때, 향아리의 입지름과 바닥지름의 비율, 높이와 입지름과의 비율, 그리고 최대지름의 위치 등에서 볼 때 그 양식은 남해안과 구분되고 있다. 그러한 적갈색경질토기 중에는 점토의 수비질, 성형방법, 기형 등에서 근본적으로 구분되는 광지리1식과 광지리2식의 토기가 있다.

광지리1식토기는 정선되지 않은 점토, 굵은 보강재, 두터운 태도가 주요 특징이

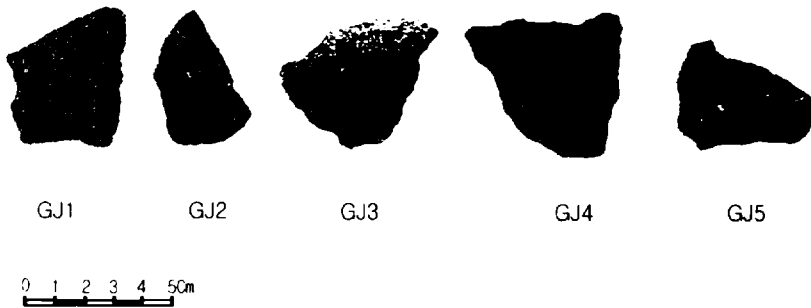
다. 바닥과 동체가 따로 구분되지 않고, 썰질법으로 성형되고 물레를 상용한 흔적을 보이지 않는다. 전체 토기개체수의 90%이상 차지하는 기형은 광구외반구연(廣口外反口緣) 항아리이며, 그밖에 컵형 토기, 원뿔형토기, 뚜껑토기가 있다.

괘지2식토기는 괘지1식토기 보다 정선된 태토에 얇은 두께, 그리고 높은 경도가 특징이다. 바닥을 따로 만들고 그 위에 동체를 접합하였으며, 겉면을 대칼각기수법으로 다듬었다. 전체토기 개체수의 99% 이상이 심발형으로 앞서 괘지2식토기 보다 기형의 획일성 혹은 균질성이 크게 증가하였다³⁾.

Ⅲ. 실험

1. 시료의 특징

이 유적지에서 발굴된 적갈색 토기중 본 연구에 사용한 토기편은 전체 기형을 알아볼 수는 없으나(파괴분석을 하기 때문에 3 cm~5 cm 이내의 토기파편만을 실험 대상으로 함)표면은 보강제로 사용한 듯한 현무암질 모래 알갱이가 보이며 토기의 단면을 보면 태토의 색조는 적갈색을 띠고 있었고 두께가 0.8 cm ~ 1.0 cm 내외였다(사진. 1).



<그림 3> 괘지리 적갈색 토기편

3) 이청규. “상고시대 제주도 문화의 연구” 「상고사학보」 제15호(서울:학연문화사, 1994), pp 519-561

2. 실험방법

현재까지 많이 쓰이고 있는 토기 및 도자기 등을 분석하기 위한 분석법으로는 현미경 분석, X-선 형광 분석(X-ray Fluorescence analysis : XRF), X-선 회절분석(X-ray diffraction analysis : XRD), 시차열 분석(differential thermal analysis : DTA), 열팽창 분석(thermal expansion analysis : TEA), 뫼스바우어 분광분석(Mössbauer spectroscopy) 등이 있다⁴⁾.

이와 같은 방법들 중에서 X-선 회절 분석 및 X-선 형광 분석법으로 토기에 포함된 광물의 종류를 선택적 추출법으로 분석할 수 있고, 뫼스바우어 분광법은 미량의 철 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.

따라서 본 연구에서는 X-선 회절 분석법, X-선 형광 분석법, 뫼스바우어 분광법을 이용하여 제주도 광지리 유적지의 적갈색 토기의 물리·화학적 특성을 연구하게 되었다.

1) X-선 회절 분석(X-ray diffractometry : XRD)

X-선 회절 분석은 X-선 관에서 나온 X-선이 시료 위에 쪼여지는데, 이 시료는 회전할 수 있는 장치 위에 놓여 있어서 그 회전각을 이 장치의 눈금으로 읽어낼 수 있게 되어 있다. 결정을 회전시키면 각 세트의 원자면으로부터 산란되어 나오는 보강 빛살을 검출기로 들어가게 할 수 있다. 이 검출기는 섬광 계수기나 Geiger 계수기로 되어 있으며 여러 회전 각도에서의 응답을 기록하여 여러 데이터 값에서의 피크 무늬를 기록할 수 있다. 이와 같이 측정된 데이터 값으로부터 Bragg 식을 이용하여 물질의 회절 패턴으로부터 얻은 값들을 X-선 분말 데이터 파일에 있는 평면 카드, key-sort 카드 및 JCPDS 카드 위에 수록된 표준 시료 값들과 비교한다.

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series 중 model No. 2200 전자동 X-선 회절분석기였고, X-선은 Ni 여과장치를 통하여 얻은 파장이 1.542495 Å인 CuK α 선이었다. X-선 회절선 측정은 2θ

4) 최몽룡, 신숙정, "한국 고고학에 있어서 토기의 과학분석에 대한 검토" 「한국상고사학보」 제1호, (서울:학연문화사, 1988) pp. 1-30

의 범위가 $10^\circ \sim 90^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이고 X-선의 주사속도는 $0.01^\circ/\text{분}$ 으로 하였다.

2) X-선 형광 분석

X-선 형광분광 분석기는 X-선관, 시편 노출장치, 분석용 결정판, 검출기로 구성되어 있는데, X-선관에서는 걸어준 전압에 따른 최소파장에서부터 연속 X-선이 방출되어 시료에 있는 원소들을 들뜨게 하여 특성 X-선을 내게 한다. 이 특성 X-선들은 분석용 결정판에서 Bragg의 회절식에 의하여 파장별로 분광되어 검출기에서 검출되는데, 그 파장은 시료 중의 존재원소를 정성적으로 알아내고, 특성 X-선의 세기를 측정하여 표준 물질을 사용하여 얻은 검정곡선으로 미지 시료를 비교하여 정량 분석한다.

본 연구에서의 X-선 형광 분석은 서울대학교 기초과학 교육연구 공동기구에 시험·분석 의뢰하였는데 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분광계이며, 전압 전류 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 과녁이 사용되었다. 유리 구슬 시편은 950°C 의 온도에서 연소시킨 시료 0.7 g와 용제($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, lithium tetraborate) 7 g를 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량 하였다.

3) 뫼스바우어 분광 분석

자유로운 원자핵의 정보를 알기 위하여 γ -선을 이용한 공명을 시도하게 되는데, 그러나 핵이 γ -선을 방출 또는 흡수할 때 되튐(recoil)에 의한 에너지 손실 때문에 에너지 공명 현상은 일어나지 않게 된다. 그런데 γ -선을 방출 또는 흡수하는 원자핵이 고체 내에 구속되어 있을 경우 원자핵의 질량에 비해 굉장히 큰 질량을 가진 고체전체가 되튐운동량을 흡수하므로 실질적으로 되튐에너지가 영(0)이 됨을 발견하였다. 이러한 되튐 없는 감마선의 방출 또는 흡수를 “뫼스바우어 효과”라 한다.

이러한 γ -선의 공명 효과를 이용하면 물질에 외부자장을 가하지 않고도 원자핵적 입장에서 자성을 연구할 수 있다. 원자핵을 둘러싼 전자나 이온들에 의해 원자핵 에너지 준위가 변하게 되는데 뫼스바우어효과를 이용하여 취한 뫼스바우어스펙트럼을 분석해 보면 원자핵과 주변의 전자 및 원자와의 미세 상호작용을 연구할 수 있다.

본 연구에서 뫼스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 뫼스바우어 분

광계로 측정하였으며, γ -선원은 10 mCi Co^{57} 단일 선원을 사용하여 측정하였다.

외스바우어 스펙트럼을 측정할 때 γ -선원과 검출기사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler속도는 ± 16 mm/sec 가 되도록 조절하였고, 또한 외스바우어 스펙트럼 분석은 Lorentzian 함수를 사용한 최소 제곱 fitting 방법으로 수행하였다.

3. 시료의 제작

토기의 성분을 조사하기 위하여 토기조각을 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh⁵⁾정도의 분말로 만들어 X-선 회절분석, X-선 형광분석 및 외스바우어 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

상온(300 K)에서의 외스바우어 스펙트럼을 측정하기 위하여 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 원판형 홀더에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프로 밀착시킨 후 외스바우어 흡수체로 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

제주도 광지리 유적지 적갈색 토기에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였다.

토기 시료에 대한 결정 구조는 2θ 를 $10^\circ \sim 90^\circ$ 범위에서 조사하였으나 산화철광물들이 토기에 들어있을 때 X-선 회절에 의해 이들을 검출할 수 있는 강한 회절선들이 주로 $20^\circ \sim 42^\circ$ 사이의 2θ 위치에서 나타나므로 2θ 의 측정 범위를 $15^\circ \sim 45^\circ$ 까지로 하였고, 측정된 X-선 회절선들은 JCPDS카드와 비교하여 구성광물을 확인하였다.

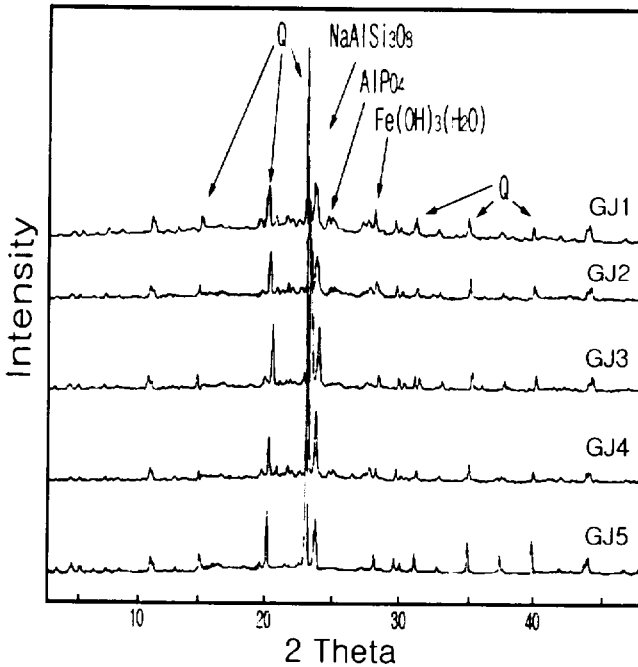
5개의 광지리 적갈색 토기 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼

5) mesh : 체의 눈금 간격을 나타내는 단위, 표준 체에 의해 분말의 입도를 나타내는 단위로도 사용, 우리나라 및 국제적으로 체의 눈금 1번의 간격을 μm 로 표시한 공업 규격을 사용하고 있음.

을 <그림 4>에 나타내었다.

<그림 4>를 통해서 보면 5개의 적갈색 토기편 시료 모두에서 Quartz(SiO_2)에 의한 정점들은 많이 나타나고 있고, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\cdot\text{H}_2\text{O})$, AlPO_4 등에 의한 정점이 각기 조금씩 나타나고 있으나, 산화철 광물의 정점은 뚜렷이 식별하기 어려웠다.

이 결과에서 산화철광물에 대한 정점을 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량 치환되어 각 정점의 2θ 가 약간 이동되어 SiO_2 등의 강한 회절 정점과 겹쳐져 회절선 폭이 넓어졌기 때문⁶⁾으로 생각된다.



<그림 4>. 광지리 적갈색 토기의 X-선 회절

6) 이들의 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 땀음변수들을 변화시켜 정점의 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량 흡수 계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 정점 위치와 겹쳐져서 정점 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로 식별이 어렵다. (Cullity, B. D., "Elements of X-ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, 1978.)

2. X-선 형광 분석

제주도는 크게 4차례의 화산활동을 통해 토양의 주모체는 현무암이고 일부는 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을, 나머지 30 %는 비화산회토의 특성을 각각 가지 있어서, 토기에 쓰이는 태토 취득에 매우 특징적이고도 제한적인 지질학적 조건을 갖고 있다. Shin과 Tavemier(1988)의 연구를 바탕으로 제주도 각 지역에서 채취한 화산회토의 화학조성을 보면 SiO_2 는 최고 42.87 wt%에서 최저 22.36 wt%로 나타나고 있고, Al_2O_3 인 경우 최고 34.09 wt%에서 최저 26.70 wt%로 나타나고 있으며, Fe_2O_3 인 경우 최고 16.81 wt%에서 최저 10.15 wt%로 나타나고 있어 염기성 현무암이 제주 토양의 주 모재임을 알 수 있다. 따라서 광지리 적갈색 토기편의 화학조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 하였고 그 결과를 <표 1>에 나타내었다.

<표 1>를 통해서 보면 광지리 적갈색 토기편의 SiO_2 함량은 58.43 wt% ~ 61.86 wt%로, Al_2O_3 함량은 13.62 wt% ~ 18.39 wt%로, Fe_2O_3 함량은 5.73 wt% ~ 8.77 wt%로 분석되었다. 이것은 제주도 화산회토에 비해 본 연구에서 사용된 5개의 광지리 적갈색 토기편의 Fe_2O_3 함량은 낮고 SiO_2 함량은 높으며, Al_2O_3 함량은 낮게 분석되었다.

이 결과로부터 광지리 적갈색 토기는 함철 점토 광물이 많이 함유된 염기성 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌다고 생각된다.

<표 1> XRF분석에 따른 광지리 적갈색 토기의 성분

*L. O. I : Loss on Ignition

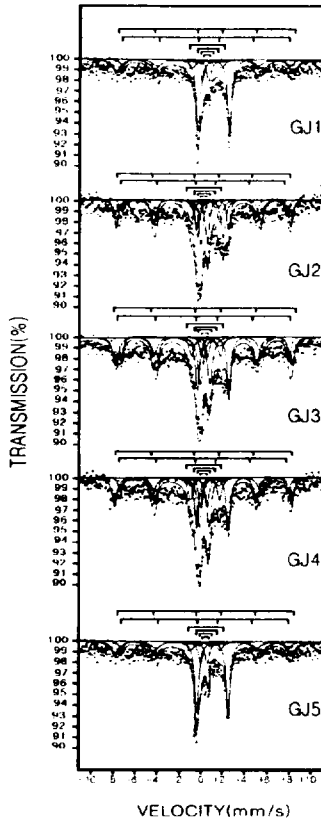
(단위: wt%)

시료번호	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO ₂	*L.O. I	Total
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
GJ5	58.54	14.52	8.76	0.80	3.84	2.83	1.91	1.86	0.38	1.58	4.31	99.33

3. 뫼스바우어 분광분석

광지리 적갈색 토기 시료에 대해 상온(300 K)에서 측정된 뫼스바우어 스펙트럼은 <그림 5>와 같고, 뫼스바우어 스펙트럼에서 Lorentzian 함수를 이용하여 구한 뫼스바우어 매개변수 값들은 <표 2>에 나타내었다.

광지리 적갈색 토기의 상온 뫼스바우어 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체이동 값들은 0.167 mm/s~ 1.045 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있어 이성질체이동 값들은 상자성 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 사중극자 분열에 의한 두 쌍의



<그림 5> 광지리 적갈색 토기의 뫼스바우어 스펙트럼

이중선이 증첩된 형태로 4개의 흡수선으로 나타나고 있으며, 초미세 자기분열로 인한 육중선도 나타나는 것으로 보아, 광지리 적갈색 토기 시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

Parfitt(1988 b), Child(1991)등에 의하면 토양에서의 Fe^{3+} 에 의한 이중선은 ferrihydrite($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), lepidocrocite ($\gamma-FeOOH$), 초상자성 침철석(goethite), 또는 점토 광물과 1차 광물의 구조철로 인하여 나타날 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 각섬석과 휘석과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다.

<표 2> 제주 토기의 300K에서의 뫼스바우어 뱁음변수

시료 번호	Fe^{3+} doublet (D1)		Fe^{3+} doublet (D2)		Fe^{3+} doublet (D3)		Fe^{2+} doublet (D4)		침철석(Goethite) (S1)			적철석(Hematite) (S2)		
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	H_{ht}	I.S.	Q.S.	H_{ht}
	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
GJ1	0.175	2.019	0.233	0.866	0.249	0.587	1.034	2.891	0.335	-0.076	477.979	0.300	-0.282	500.787
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
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
GJ4	0.196	2.070	0.272	0.909	0.236	0.633	1.045	2.601	0.343	-0.078	465.732	0.302	-0.203	500.182
GJ5	0.167	2.017	0.293	0.866	0.250	0.585	1.035	2.889	0.338	-0.075	477.779	0.303	-0.281	500.588

따라서 토양을 모재로 하여 만든 토기의 Fe^{3+} 에 의한 이중선을 그림. 5와 표 2를 통해서 보면 Fe^{3+} 의 이성질체이동 값은 D1에서 0.167 mm/s ~ 0.196 mm/s로, D2에서 0.272 mm/s ~ 0.294 mm/s로, D3에서 0.226 mm/s ~ 0.250 mm/s로 나타나고 있어 토기에 따른 큰 차이는 없다. 또한 Fe^{2+} 의 이성질체이동 값은 1.034 mm/s ~ 1.045 mm/s로 나타나 역시 토기에 따라 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 광지리 적갈색 토기에 포함된 1차 광물이 거의 같음을 보여주고 있다.

이 결과로부터 광지리 적갈색토기의 상온에서 취한 뫼스바우어 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성 침철석 및 규산염 점토광물의 구조철 Fe^{3+} 로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 광지리 적갈색 토기에서 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 알갱이 등에 함유된 여러 종류의 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다.

그림. 5와 <표 2>를 통해서 보면 상온(300 K)에서의 뫼스바우어 스펙트럼에서 얻은 Fe^{3+} 이중선의 사중극자 값은 D1에서 2.070 mm/s ~ 2.019 mm/s로, D2에서 0.864 mm/s ~ 0.909 mm/s로, D3에서 0.585 mm/s ~ 0.633 mm/s로 나타나고

있어 토기에 따라 큰 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 사중극자 값은 ^{57}Fe 핵 주변 전기장의 대칭성을 나타내 핵 주위에 위치한 전자나 이온 분포에 영향을 받게 되므로 5개의 광지리 적갈색 토기편에 존재하는 ferrihydrite나 초상자성 침철석 및 층형 규산염 점토광물의 구조철은 대부분 Fe^{3+} 상태로 이온 결합을 하고 있고, Fe^{3+} 의 결정학적 자리가 입방대칭으로부터 찌그러짐이 크지 않음을 엿볼 수 있다. 따라서 이중선의 구성광물은 화학조성이 거의 동일한 ferrihydrite, 층형 규산염 점토광물, 초상자성 침철석로 해석할 수 있다.

Fe^{2+} 이중선의 사중극자 값은 2.601 mm/s ~ 2.900 mm/s를 가져 각섬석과 휘석이 많이 함유된 것으로 분석된다. 이성질체이동 값에서 보았듯이 이러한 일차광물이 포함되어 있음을 통해 광지리 적갈색 토기는 화산 활동의 결과로 산출된 모암이 풍화된 찰흙을 가지고 토기를 제작하였다고 볼 수 있다.

또한 그림. 5와 표 2를 통해서 보면 광지리 적갈색 토기에 대해 상온에서의 피스바우어 스펙트럼에서 얻은 육중선 S1의 초미세 자기장 값은 477.732 ~ 495.732 kOe로 계산되고 있어 토기에 따라 큰 차이가 없음을 보여 주고 있고, S2의 초미세 자기장 값은 GJ4에서 약간 크게 나타나나 500.182 ~ 500.787 kOe로 계산되고 있어 역시 토기에 따른 큰 차이는 없음을 보여 주고 있다.

이 값을 Kündig 등(1966)의 결과와 비교하여보면 이들 육중선은 침철석과 적철석에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 초미세 자기장 값은 순수 침철석(goethite)과 적철석(hematite)의 초미세 자기장 값 505 kOe와 525 kOe에 비해 작게 나타나고 있는데, 이러한 현상은 토기에 함유된 침철석나 적철석의 초미세 자기장 값이 순수 침철석나 적철석의 초미세 자기장 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Vanderberghe 등(1992)과 Wang 등(1992)의 결과와도 일치하고 있다.

이처럼 토기에 함유된 침철석의 초미세 자기장 값이 순수 침철석의 값보다 작게 나타나는 것은 침철석 격자내의 Fe^{3+} (이온반경 0.51 Å)와 Al^{3+} (이온반경 0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다.

즉, 보통 흙속에서 구조철 (Fe^{3+} 와 Fe^{2+})은 독립된 산화물로 존재하기보다는 점토광물의 결정구조 속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온 Al^{3+} 와 Si^{4+} 등과 치환된 상태로 존재한다. 그러므로 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들은 결합상태가 변하게 된다고 생각할 수 있다.

V. 결 론

제주도 광지리 적갈색 토기편에 대하여 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석, 피스바우어 분광분석 결과를 정리하면 아래와 같다.

X-선 회절 분석을 통해서 보면 광지리 적갈색 토기에는 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며, X-선 회절 스펙트럼에서 산화철 광물의 정점을 뚜렷이 식별하기 어려운 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절선 폭이 넓어지거나 다량의 규산염광물들이 강한 회절 정점과 이들 광물의 정점이 겹쳐서 나타났기 때문이라 여겨진다.

X-선 형광분석을 통한 성분을 통해볼 때 광지리 적갈색토기들은 함철점토 광물이 많이 함유된 염기성 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다.

피스바우어 스펙트럼으로부터 얻은 광지리 적갈색토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 토기의 보강재로 사용한 현무암 알갱이에 함유된 여러 가지 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe^{3+} 에 기인한 이중선은 초상자성 침철석 및 규산염 점토광물의 구조철로 인해 나타난 것으로 생각된다. 또 육중선은 침철석과 적철석에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다.

참 고 문 헌

- 강동우, "Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구", 『제주대학교대학원 박사학위논문』, 1997.
- 북제주군, 제주대학교박물관, "제주고산리 유적", 『제주대학교박물관조사보고』 제23호, 1998.
- 이기길, "암사동 유적의 신석기시대 뽕족밀 무늬토기의 연구", 『고고인류학론』, 1988.
- 이기길, 이운수, 윤종석, "동삼동 유적지에서 나온 신석기시대 덧문지름무늬 토기의 연구(II)- 바탕흙과 구운 온도의 과학분석", 『고문화』 제36호, 1990.
- 이동영, 김주용, 신숙경, "청도군 오진리 바위그늘 유적지 층위 및 토기 분석 연구", 『淸道 梧津里 岩陰 遺蹟』 부산대학교 박물관, 1994.
- 李文遠, 孫仁錫. "濟州道는 어떻게 만들어진 섬일까?", 도서출판 春光, 1983.

- 이성주, "삼국시대 토기 연구(영남지방출토중심)", 『한국상고사학보』 제1호, 한국상고사학회, 1988
- 李清圭, "북촌리 유적 : 신석기시대 바위그늘 집자리", 『제주대학교박물관 유적조사보고』 제4집, 1988.
- 이희수, 박충례, 신숙경, "조선시대 토기의 성분 분석", 『한국상고사 학보』 제15호, 한국상고사학회, 1994.
- 제주도, "도요·와요", 『제주민속유적』, 1987.
- 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, 1988.
- Brown, G., "Associated minerals in Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification", *Mineralogical Society*, 1980.
- Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga, "Ferridrite in volcanic ash soils of Japan". *Soil Sci. plant. Nutr.*, 37(2), 1991.
- 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 Blue Ridge Front: I. Sand size primary minerals". *Clays and Clay Minerals*, 37, 1989.
- Kodama, H., J. A. McKeague, R. J. Trembly, J. R. Gosselin, and M. G. Townsend, "Characterization of iron oxide compounds soils by Mössbauer spectroscopy and other methods". *Can. J. Earth Sci*14(1), 1977.
- 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, 1988b.
- 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*(1), 1988.
- Sohn, Y. K., "Depositional Model of Suwolbong Tuff Ring, Cheju Island", Master thesis of Seoul National Univ, 1988.
- Song, K. C. and S. H. Yoo, "Andic properties of major soils in cheju Island". *Kocean Soc. Soil Sci.* 24(2), 1991.
- Vanderberghe, R. E., E. De Grave, J. J. Hus, and J. han, "Characterization of chinese loess and associated paleosol by Mössbauer spectroscopy". *Hyperfine Interactions*, 1992.
- Wang, Y, Zhou, and J. Wu, "Mössbauer study on the oxide minerals of paddy soils from red soil in Fujian" *Hyperfine Interactions*. 70, Yoon, sun, "Miocene-pleistocene volcanism and tectonics in southern Korea and their relationship to the opening of the Japan Sea" *Tectonophysics*, 1997