

博士學位 論文

Mössbauer 效果에 의한  
濟州島 先史時代 土器에 關한 研究



濟州大學校 大學院

物理學科

尹太建

2003年 12月

博士學位 論文

Mössbauer 效果에 의한  
濟州島 先史時代 土器에 關한 研究



濟州大學校 大學院

物理學科

尹太建

2003年 12月

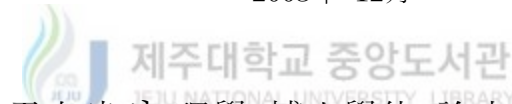
# Mössbauer 效果에 의한 濟州島 先史時代 土器에 關한 研究

指導教授 洪 性 樂

尹 太 建

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2003年 12月



尹太建의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_  
委 員 \_\_\_\_\_

濟州大學校 大學院

2003年 12月

A Study on the Prehistoric age Pottery of Jeju  
Island by Mössbauer Effect

Tae-Gun Yoon

(Supervised by professor Sung-Rak Hong)



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

List of Table .....	i
List of Figures .....	ii
SUMMARY .....	iv
I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	4
1. Mössbauer 효과 .....	4
2. 이성질체 이동 .....	6
3. 2차 도플러 이동 .....	9
4. 4중극자 분열 .....	10
5. 초미세 자기분열 .....	13
6. Mössbauer 스펙트럼의 computer fitting .....	21
7. X-선 회절 분석 .....	23
8. X-선 형광 분석 .....	25
III. 실 험 .....	32
1. 제주도 선사시대 유적지 분포 및 시료의 채취 .....	32
2. 제주선사시대 유적지 및 분석 시료의 특징 .....	34
3. 실험 시료 제작 .....	44
4. 실험 장치 및 방법 .....	44

V. 실험 결과 및 고찰 .....	48
1. X-선 회절 분석 .....	48
2. X-선 형광 분석 .....	57
3. Mössbauer 스펙트럼 분석 .....	66
VI. 결    론 .....	95
참고문헌 .....	97

## List of Table

Table 1. Relative probability for a dipole  $3/2, 1/2$  transition.

Table 2. Direction-dependent probability term  $\mathbb{H}(J,m)$ .

Table 3. The position of Mössbauer resonant absorption corresponding to six  $\gamma$ -ray transitions resulting of  $^{57}\text{Fe}$  14.4keV level  $|3/2 \text{ Mb}\rangle$  to ground level  $|1/2 \text{ Ma}\rangle$ , where  $\mathbb{S}$  is the isomer shift.

Table 4. Chemical composition of Gosan-ri pottery.

Table 5. Chemical composition of Sangmo-ri pottery.



Table 6. Chemical composition of Gwakji-ri pottery.

Table 7. Chemical composition of Gwakji-ri pottery.

Table 9. Mössbauer parameters of Sangmo-ri pottery.

Table 10. Mössbauer parameters of Gwakji-ri pottery.

Table 11. Mössbauer parameters of Samyang-dong pottery.

# List of Figures

- Fig. 1. Origin of isomer shift.
- Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I = 3/2$  in excited state( $^{57}\text{Fe}$ ).
- Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin  $I = 3/2$  and  $I = 1/2$  state.
- Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak position by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.
- Fig. 5. The generation of primary fluorescence.
- Fig. 6. The generation of secondary fluorescence.
- Fig. 8. The location of Gosan-ri prehistoric site.
- Fig. 9. The shape of Gosan-ri pottery.
- Fig. 10. The location of Sangmo-ri prehistoric site.
- Fig. 11. The shape of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 12. The location of Gwakji-ri prehistoric site.
- Fig. 13. The shape of Gwakji-ri pottery.
- Fig. 14. The location of Samyang-dong prehistoric site.
- Fig. 15. The shape of Samyang-dong pottery.
- Fig. 16. Block diagram of Mössbauer spectrometer system.
- Fig. 17. The X-ray diffraction spectra of Gosan-ri pottery.
- Fig. 18. The X-ray diffraction spectra of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 19. The X-ray diffraction spectra of Gwakji-ri pottery.



- Fig. 20. The X-ray diffraction spectra of Samyang-dong pottery.
- Fig. 21. The Chemistry ingredient of Jeju island pottery.
- Fig. 22. The Mössbauer spectra of Gosan-ri pottery.
- Fig. 23. The Mössbauer spectra of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 24. The Mössbauer spectra of Gwakji-ri pottery.
- Fig. 25. The Mössbauer spectra of Samyang-dong pottery.
- Fig. 26. The isomer shift of Gosan-ri pottery.
- Fig. 27. The isomer shift of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 28. The isomer shift of Gwakji-ri pottery.
- Fig. 29. The isomer shift of Samyang-dong pottery.
- Fig. 30 . The quadrupole splitting of Gosan-ri pottery.
- Fig. 31. The quadrupole splitting of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 32. The quadrupole splitting of Gwakji-ri pottery.
- Fig. 33. The quadrupole splitting of Samyang-dong pottery.
- Fig. 34. The magnetic hyperfine splitting of Gosan-ri pottery.
- Fig. 35. The magnetic hyperfine splitting of Sangmo-ri pottery.
- Fig. 36. The magnetic hyperfine splitting of Gwakji-ri pottery.
- Fig. 37. The magnetic hyperfine splitting of Samyang-dong pottery.

## SUMMARY

Using X-ray diffraction, X-ray fluorescence and Mössbauer spectroscopy, we were able to study the chemical ingredients, different kinds of oxidized iron, the atomic value, and magnetic properties for 19 pieces of pottery which were found in 4 prehistoric sites from Gosan-ri, Sangmo-ri, Gwakji-ri, and Samyang-dong on Jeju island.

By the X-ray diffraction spectrum analysis We found a slight X-ray diffraction peak which can differentiate goethite and hematite from the pottery samples in Gosan-ri and Samyang-ri, but this X-ray diffraction peak was not found in the pottery samples from Sangmo-ri and Gwakji-ri.

The main component of the 19 pieces of prehistoric pottery excavated from the four areas of Jeju was silicate minerals like  $\text{SiO}_2$ . The results of the X-ray spectrum indicated that all 19 samples of excavated pottery contain silicate as the main component. By the X-ray spectrum We also found a diffraction peak of clay minerals, containing quartz and feldspar, but not mullite or cristobalite. It indicated the firing temperature of the pottery found was less than 800. C.

After the analysis of the X-ray Fluorescence, we found very little difference in the chemical ingredients content and it shows that people made the pottery by using the ingredients of the same quality from the same area and controlling the ingredients of the raw clay consistently. I think the slight difference of the chemical ingredients contents and plasticity of the pottery is due to the amount of clay and the reinforcing agents used in the mixing process. This mixing process could produce some impurities and organisms could contaminate it and affect its plasticity. Also, the analysis showed that the prehistoric pottery found in Jeju is not made of soil

made of basalt which contained an iron inclusion of paleo soil minerals, but created partly by raw clay made of neutral volcanic rocks like trachyte.

The pieces of prehistoric Jeju pottery were made of raw clay which contained many  $\text{Fe}^{+3}$  ions. Therefore the pottery color is mostly reddish brown. Also the pottery was made by mixing clay, which contained a small amount of organisms, Fe, Mg, K and so on, but a lot of  $\text{SiO}_2$  which caused the clay to easily expand or bloat when it was overheated during the process of kneading the clay and firing it.

The Mössbauer spectrum found that the Gosan-ri pottery's isomer shift degree was between 0.241 mm/s ~ 0.322 mm/s which showed us the atomic value of the iron was  $\text{Fe}^{3+}$  contained. While the Sangmo-ri, Gwakji-ri and Samyang-dong pottery's isomer shift degree was between 0.167 mm/s ~ 0.293 mm/s and 0.840 mm/s ~ 1.063 mm/s which showed us the atomic value of the iron was  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  contained. The doublet due to the  $\text{Fe}^{2+}$  derived from a linear mineral like pyroxene, which contained in basalt. The doublet resulting from  $\text{Fe}^{3+}$  is derived from superparamagnetism, goethite and structural iron.

And, the quadruple splitting degree obtained by the Mössbauer spectrum from pieces of pottery in the four prehistoric sites were between 0.564 mm/s ~ 0.633 mm/s at it's lowest and 2.432mm/s ~ 2.900mm/s at its highest. So it is concluded that there is little difference in regard to the location of the excavation site. From this result, the mineral composition in ferrihydrite was very similar to superparamagnetism goethite and silicate clay minerals in a sample ore of excavated pottery in the four prehistoric sites of Jeju island.

The magnetic hyperfine field strength of goethite and hematite from the Mössbauer spectrum of prehistoric samples found in Jeju island was between 477.266 kOe ~ 496.486 kOe and 500.181 kOe ~ 510.525 kOe. The magnetic hyperfine field strength of goethite and hematite contained in the pottery samples, was less than 505 kOe and 525 kOe obtained in magnetic hyperfine field strength of pure goethite and hematite.

The splitting of the inner magnetic order effects the magnetic hyperfine splitting. The reason for the splitting of the inner magnetic order is due to the change of  $\text{Fe}^{3+}$  in the goethite lattice into the diamagnetic positive ions which contain  $\text{Al}^{+3}$ .

The iron(  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{Fe}^{+2}$ ) in normal soils does not exist independently like an oxide, but as material substituted for positive ions like  $\text{Al}^{+3}$  and  $\text{Si}^{+4}$  which have a similar coordination number in the crystal structure of clay minerals. Therefore, when the pottery from this type of clay is fired, it undergoes changes in crystal structure and, as the result of it, the Fe ions also undergo changes in bonding.

The Gosan-ri pottery's resonant absorption area of  $\text{Fe}^{2+}$  is 0% and the Sangmo-ri, Gwakji-ri, Samyang-dong pottery's resonant absorption area of  $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$  is 65.59 %~87.46 % : 12.53 %~32.25 %.

The 19 pieces of pottery found in 4 different prehistoric sites of Jeju island were made of the ingredients of the same quality from the same area and there is a very little difference in the quality of pottery according to the chemical ingredients. The difference in the quality of the pottery is due to the purity of Bisim as well as a different ratio of Bisim and raw clay in the process of making the pottery. Even if the pottery is produced by using the raw clay from the Jeju area, the different qualities of pottery may also depend on where the people at the time got the Bisim and how they used it. Therefore, the production of potteries in Jeju was influenced by the methods used in the mainland and combined their own knowledge using the materials from the geological environment of Jeju to produce the unique type of Jeju pottery.

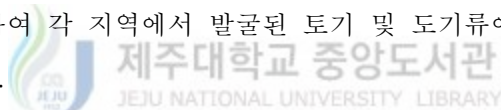
# I. 서 론

제주도는 화산활동에 의하여 형성된 섬(洋島)으로서 분화구, 분출물의 층서, 절대연령, 심부 시추 자료 등으로 보아 120만 년 전부터 간헐적으로 크게 네 차례의 화산활동이 있었다. 그러나 제주도의 용암터널에서 발견되는 대륙에 서식했던 황곰 뼈나 돌 창 등 동·식물이나 유물의 분포로 보아 대륙과 무관한 완전한 양도라기보다는 화산활동 및 빙하 해수면 변동과 지각운동에 의한 지형의 변화에 따라 연륙의 상태에서 화산활동이 시작됨에 따라 육도(陸島)로서 마치 도상구릉(Inselberg)상태를 유지하다가 점차 화산 활동을 함과 동시에 후빙기를 맞으면서 해수면이 올라와 지금 모양의 섬을 이룬 것으로 보고되고 있다(제주사정립추진위원회 등, 1998).

제주도에서의 지속적이고도 본격적인 고고학적 발굴조사는 1984년부터 시작하여 현재에 이르고 있다. 발굴은 거의 구제발굴의 성격을 가진 소규모조사이어서 축적된 고고학 자료의 양과 질이 이 지역의 문화 역사를 제대로 파악하기에 충분하지 못하다. 그러나 신석기시대 이후의 선사시대부터 역사시대에 들어서서 고려의 탐라군으로 편입되기까지 지속적인 변천 과정을 구명하는 데 활용될 수 있는 고고학자료는 토기유물 뿐이다. 무엇보다도 제주도의 고고학자료 중 토기유물은 다른 자료에 비해서 양적으로 많고, 아울러 토기는 찰흙을 빚어 구워 만든 그릇이지만 한 시대의 삶과 문화를 담고 있으며, 오랜 퇴적 환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고학적 유물이기 때문에 고대의 정치·경제·문화·기술 관계를 밝힐 수 있는 고고학의 기본적 자료를 확보할 수 있게 된다. 특히 토기 생산측면에서 볼 때, 4차례의 화산활동의 결과로 인하여 화산분출에 의해 형성된 제주도 토양의 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을, 약 30 %는 비화산회토의 특성을 각각 지니고 있지만, 기생화산들의 폭발 시기와 고도에 따른 기후, 식생, 지형, 생성 연대가 각기 다르기 때문에 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양의 물리·화학적 특성이 매우 독특하게 나타나고 있다. 따라서 토기에 쓰이는 태토(胎土) 취득에는 매우 특징적이고 제한적인 지질학적 조건을 가지고 있어 토기를 만드는 데는 적합하지 않다(이, 1992)고 보고되고 있다. 그러나 최근 제주도 한경면 고산리 유적지(북제주군, 1998), 제주시 삼양동 유

적지(제주시, 2001), 조천읍 북촌리 바위그늘 집자리 유적지(제주대학, 1988), 한림읍 광지리 유적지(북제주군 등 1997), 대정읍 상모리 유적지(제주도, 1990) 등에서 선사시대 토기편들이 발굴되었음이 보고되고 있고, 또한 토기류 및 기와를 구웠던 도요지 및 와요지가 제주도 전지역에 골고루 분포되어 있다(제주도, 1987).

최근 국내·외의 여러 지역에서 고대 토기와 도자기들이 다량으로 출토되면서 이들에 관하여 외형적인 요소에 의존한 기존의 형식분류나 편년연구에서 벗어나 토기에 내포된 보다 많은 정보를 파악하기 위하여 Mössbauer spectrum 분석법, X-선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD), X-선 형광 분석(X-ray Fluorescence, XRF), 시차 열 분석(Differential thermal analysis, DTA) 등을 이용하여 토기 및 도기류에 대한 물리·화학적 연구가 활발히 진행되고 있다. 외국에서는 Janot와 Delcroix(1974), Chevalier 등(1976), Maniatis 등(1984), Zhengfang Yu 등(1994), Gao Zhenyao 등(1994), K. M. Whatley 등(1994), Yufang Zheng 등(1994), Kazutoyo Endo 등(1994), Wagner 등(1999)이 연구하였으며, 국내에서는 이(1988), 고 등(1992), 최 등(1993), 이 등(1993), 이 등(1994), 이(1998) 등에 의하여 각 지역에서 발굴된 토기 및 도기류에 대한 과학적 분석과 연구가 활발히 진행되었다.



그러나 제주도는 서해안과 남해안의 연안 부속도서와는 달리 가장 가까운 전남해안의 육지로부터 100km이상 멀리 떨어진 섬으로써, 주변과의 활발한 기술 교류를 제약하는 장애로 작용하여 육지로부터의 문화유입 정도가 작고, 1,800 km<sup>2</sup>의 면적을 갖춘 우리나라에서 제일 큰 섬으로, 섬으로서의 드물게 일정한 인구 집단이 지속적으로 나름대로의 문화를 유지 발전시킬 수 있는 여건을 갖추고 있다. 이와 같이 제주도는 지역적 수준에서 선사시대 토기 연구에 충분한 가치를 지니고 있음에도 제주도의 토양을 대상으로 물리·화학적 특성, 형태적 특성, 광물학적 특성, 생성 등에 관한 연구(Shin, 1978 ; Shin 과 Tavernier, 1988 ; Kwon과 Moon, 1991 ; 姜, 1997)는 많이 이루어졌으나, 아직까지 제주도 선사시대 토기에 대한 연구는 구체적인 연구가 미흡할 뿐만 아니라 과학적인 분석은 더욱 이루어지지 않아 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

한편 현재까지 토기 및 도자기에 함유된 산화철과 광물들의 정량적 측정과 특성을 조사하는 위하여 광물학적 분석, X-선 회절분석, X-선 형광분석, 시차 열 분석, 전자 주사

현미경(Scanning electron microscope, SEM), Mössbauer 스펙트럼분석법 등이 주로 이용되고 있다. 이 중에서 X-선 회절 분석 및 X-선 형광 분석법으로는 토기에 포함된 광물의 종류를 선택적 추출법으로 분석할 수 있고, Mössbauer 스펙트럼분석법은 미량의 Fe 원자에 대해서도 좋은 반응도를 가져 철의 물리·화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 토기, 도자기, 점토광물 등의 연구에 국내외에서 널리 활용되고 있다.

이에 본 연구에서는 제주도 4개 지역의 선사시대 유적지에서 발굴된 다량의 토기 중에서 고고학적으로 제주토기임을 규명되고 있으면서 상관성이 인정되고 층위가 분명하거나 형식을 대표하는 19개의 토기편을 대상으로 X-선 회절 분석 및 X-선 형광 분석을 이용하여 토기의 화학적 조성을 분석하고, 또 Mössbauer스펙트럼을 이용하여 토기에 함유된 산화철의 종류, 원자가 상태 및 자기적 성질 등을 조사 분석하였다.



## II. 이 론

### 1. Mossbauer 효과

자유로운 상태의 원자핵에서는 여기 상태가 기저 상태보다 에너지가  $E_0$ 만큼 더 큰 에너지를 가지며, 두 상태간의 전이에 의해  $\hbar\omega$ 의 에너지를 갖는  $\gamma$ -선이 방출된다. 이 때  $\gamma$ -선 전이 에너지가  $\hbar\omega$ , 핵의 되튐(recoil) 운동량을  $p$ , 핵의 질량을  $m$ , 되튐 에너지를  $E_R$ 이라 하면, 운동량 보존법칙에 의하여

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} \quad (1)$$

가 되고, 핵의 되튐 에너지  $E_R$ 는

$$E_R = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar\omega}{c} \right)^2 \quad (2)$$

가 된다. 따라서 두 에너지 상태 사이의 에너지차  $E_0$ 와 방출된  $\gamma$ -선 에너지  $\hbar\omega$  및 되튐 에너지  $E_R$  사이의 관계는 에너지 보존법칙에 의하여

$$E_0 = E_R + \hbar\omega \quad (3)$$

이 되기 때문에  $\gamma$ -선 전이 에너지  $\hbar\omega$ 는 핵의 실제 전이 에너지  $E_0$ 보다 되튐 에너지  $E_R$ 만큼 적게 된다. 또 방출된  $\gamma$ -선이 측정하고자 하는 시료 속에 있는 동종 핵에 공명 흡수되기 위해서는  $2E_R$ 만큼의 에너지가 더 필요하므로 자유로운 원자핵에서는 공명 흡수현상이 일어나지 않는다. 그러나  $\gamma$ -선을 방출 또는 흡수하는 원자핵이 임의의 고체 내에 구속되어 있을 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 받기 때문에 (2)식에서 질량  $m$ 은 측정하고자 하는 고체의 전체 질량에 해당하므로 개개의 원자핵 질량에 비해 훨씬 크게 되어 그 값을 무한대로 볼 수 있어 되튐 에너지의 손실없이 동종 원자핵에 흡수 또



는 방출되는 현상을 일으킬 수 있다. 이와 같이 되튬없는  $\gamma$ -선이 방출 흡수되어 공명 현상을 일으키는 것을 Mössbauer 효과(Mössbauer, 1958)라 한다.

그러나 실제의 고체는 강체가 아니라 탄성체로 해석되므로  $\gamma$ -선이 방출되면 되튬에 의한 탄성파가 생긴다. 따라서 방출  $\gamma$ -선의 에너지는 전이 에너지  $E_0$  보다 탄성파의 에너지만큼 작게 되어서 공명 흡수 현상이 일어날 수 없게 된다. 그러나 이러한 탄성파의 에너지는 양자화 되어 있으므로 연속적으로 방출되지 않고 탄성파가 방출되지 않을 확률이 존재하게 된다. 이와 같이 광양자의 생성 없이 전이가 일어날 확률을 되튬없는 확률(recoil-free fraction)이라 하며, 진동자에 대해 Debye모형을 적용하면

$$f = \exp \left[ - \frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left( 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad (4)$$

로 표시된다. 여기서  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$  이다.

$T \ll \theta_D$ 인 저온 영역에서는 (4)식 안의 적분은

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{6} \quad \text{제주대학교 중앙도서관} \quad (5)$$

JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

로 될 수 있으므로  $f$ 는 간단히

$$f = \exp \left[ - \frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left( 1 + \frac{2}{3} \pi^2 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right] \quad (6)$$

이 된다. 한편  $T \gg \theta_D$ 인 고온 영역에서는

$$f \approx \exp \left( - \frac{6 E_R T}{k_B \theta_D^2} \right) \quad (7)$$

가 된다(J. Heberle. 1971). 여기서  $k_B$ 는 Boltzmann상수,  $E_R$ 는  $^{57}\text{Fe}$ 의 되튬 에너지,  $T$ 는 절대 온도,  $\theta_D$ 는 측정하고자 하는 고체의 Debye온도이다. 따라서 되튬 에너지  $E_R$ 이 적고  $\theta_D$ 가 높을수록 그리고  $T$ 가 낮을수록 Mössbauer 효과가 일어날 확률은 커진다.

Mössbauer 효과가 미시적 구조 연구에 유용하게 쓰이는 이유는 되튬없는 확률  $f$ 가 존재함으로써 발생하는  $\gamma$ 선의 선폴이 매우 좁다는 것이다.  $^{57}\text{Fe}$ 의 경우 선폴  $\Gamma$ 는

$4.67 \times 10^{-9} eV$ 인데, 이것은 원자핵과 핵주위 전자들의 전기 및 자기 상호 작용에너지보다 작다. 즉  $^{57}\text{Fe}$  핵에서 방출된  $\gamma$ 선 에너지 (14.4 keV)에 대한 선폭비는

$$\frac{\Gamma}{E} = \frac{4.19 \times 10^{-9}}{14.4 \times 10^3} \cong 10^{-13} \quad (8)$$

로써 이것은 전자기 상호작용에 따른  $\gamma$ 선 에너지의  $10^{13}$ 분의 1의 변화도를 감지하여 측정할 수 있기 때문에 Mössbauer 효과는 고체물리학뿐만 아니라 여러 분야의 연구에 유용한 미시적 연구 수단으로 이용되고 있다.

## 2. 이성질체 이동

원자핵이 핵주위의 s전자들과 정전기적 상호작용을 하게되면 원자핵의 에너지 준위가 이동하게 된다.

이 때 핵 반경이  $R$ 이고, 원자핵을 점으로 가정했을 때 실제의 핵으로부터 거리  $r$ 이 되는 지점에서의 정전기적 퍼텐셜은 다음과 같다.

핵 바깥의 한 지점 ( $r \geq R$ )에서는

$$r \geq R \quad V_0 = \frac{Ze}{r} \quad (9)$$

핵 내부의 한 점 ( $r \leq R$ )에서는

$$r \leq R \quad V_I = \frac{Ze}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (10)$$

따라서 정전기적 상호작용에 의한 에너지 이동치  $\delta E$ 는

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_0^\infty \rho \Delta V dV \\ &= \int_0^\infty \rho \{V_I - V_0\} dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\infty \rho \{V_I - V_O\} 4\pi r^2 dr \\
&= \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r}\right) r^2 dr \\
&= -\frac{2}{5} \pi\rho Ze R^2
\end{aligned} \tag{11}$$

이 된다. 여기서  $s$  전자 전하밀도  $\rho$ 를  $s$  전자 확률밀도함수  $|\Psi(0)|^2$ 으로 표현하면

$$\rho = -e |\Psi(0)|^2 \tag{12}$$

이 되며, 결국 정전기적 상호작용에 의한 에너지 준위의 이동치  $\delta E$ 는

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \tag{13}$$

가 된다. 이에 대한 것을 Fig. 1 (a)에 나타내었다.

일반적으로 핵의 반경은 핵의 상태에 따라 다르다. 따라서 핵이 들뜬 상태일 때의 반경을  $R_{ex}$ , 바닥 상태일 때의 반경을  $R_{gd}$ 라 하면 들뜬 상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{ex} = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R_{ex}^2 \tag{14}$$

가 되고, 바닥 상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R_{gd}^2 \tag{15}$$

가 된다. 따라서 두 상태에서의 총 에너지 이동치  $\Delta E$ 는

$$\Delta E = \delta E_{ex} - \delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \tag{16}$$

가 된다. 이와 같은 에너지 이동치는 source와 흡수체에서 모두 고려하여야 하며, 먼저 source의 경우에는

$$\Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi_S(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \tag{17}$$

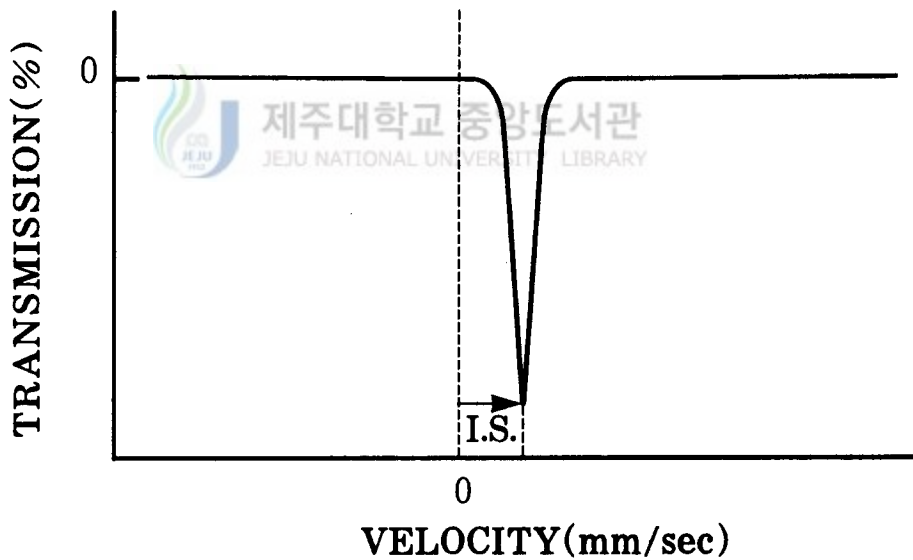
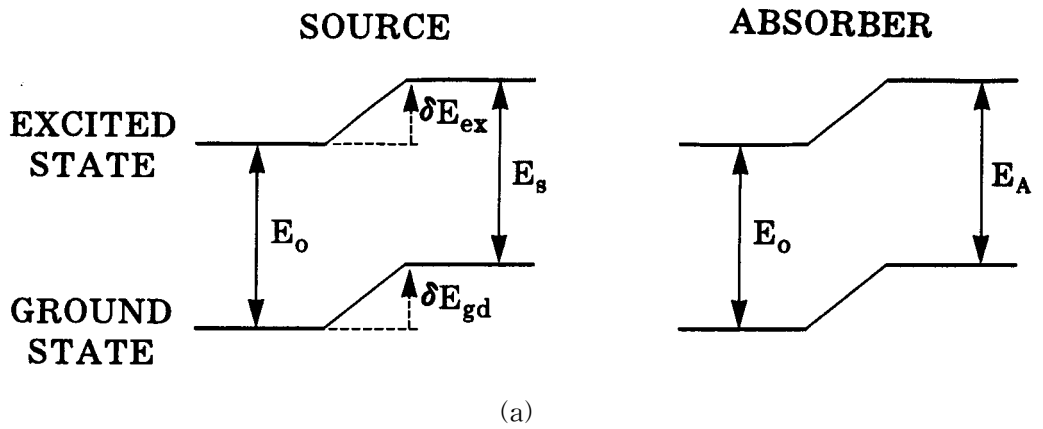


Fig. 1. Origin of isomer shift.

- (a) Electric monopole shifts nuclear energy levels without lifting the degeneracy.
- (b) Mössbauer spectrum of isomer shift.

가 되고, 흡수체의 경우에는

$$\Delta E_A = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (18)$$

이 된다. 여기서  $|\Psi_S(0)|^2$ 와  $|\Psi_A(0)|^2$ 은 source와 흡수체에서 s전자 확률밀도 함수를 나타낸다.

이와 같은 source와 흡수체의 에너지 이동치 때문에 source의 들뜬 상태에서 바닥상태로의 전이에 의해 방출된  $\gamma$ 선 에너지는 흡수체의 바닥 상태를 들뜬 상태로 만 만드는데 필요한 에너지와 차이가 있다(Gutlich, 1975). 이러한 source와 흡수체의 에너지 차를 이성질체 이동(Isomer shift : I. S.)이라 하며, 그 값은

$$I.S. = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (19)$$

로 표현된다. 따라서 Mössbauer 효과 실험에서는 이러한 차를 Doppler 에너지로 보충시켜 주면 Fig. 1. (b)처럼 이성질체 이동만큼 이동된 곳에서 공명흡수가 일어난다.



들뜬 상태의 원자핵이  $\gamma$ -선을 방출하면서 붕괴하게 되면 원자핵은 에너지를 잃게 되고 Einstein의 질량-에너지 등가원리의 관계식  $E = mc^2$ 에 의하여 원자핵의 질량이 감소하게 된다(Josephson, 1960). 이러한 원자핵의 질량 변화는 고체에서 에너지 변화를 일으키며 이 변화를 2차 도플러 이동 (Second order Doppler shift : S. O. D.)라 한다.

고체 내에서 2차 도플러 이동은 열에 따라 변화되는 격자의 진동 에너지와 밀접하게 관계되는 에너지 변환 효과이며, 고체 내의  $i$ 번째 원자핵이 에너지  $E_0$ 의  $\gamma$ -선을 방출한다면 그 원자핵의 질량은  $\delta m_i = -\frac{E_0}{c^2}$ 만큼 변할 것이며, 고체 내에서의 에너지 변화량은

$$\delta E = \delta \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = - \frac{\delta m_i}{m_i} \left\langle \frac{P_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (20)$$

이다. 여기서  $P_i$  와  $m_i$  는 각각  $i$  번째 원자핵의 운동량과 질량이다. 따라서 모든 원자핵이 동일하다고 가정하면 첨자  $i$ 는 소거시킬 수 있으며, 위 (20)식은

$$\delta E = - \frac{\delta m}{m} \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle \quad (21)$$

이 된다. 여기서  $P$ 와  $m$ 은 각각 원자핵의 운동량과 질량이다. 또한 고체의 에너지가  $\delta E$ 만큼 감소하게 되면  $\gamma$ -선의 에너지  $h\Delta\nu$ 만큼 감소하게 되므로  $\gamma$ -선 에너지와 진동수 사이의 관계는

$$\delta E = - h\Delta\nu = - \frac{E_\gamma}{mc^2} \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = - \frac{E_\gamma}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (22)$$

와 같음을 알 수 있다. 따라서 원자핵의 질량 감소에 따른 2차 도플러 이동은

$$\delta E_{S.O.D.} = - \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} h\nu \quad (23)$$

로 표현된다. 여기서 진동 속도의 제곱 평균은 열적인 영향을 받게 되므로  $\delta E_{S.O.D.}$ 는 온도 의존성을 나타내게 된다. 일반적으로 Mössbauer 스펙트럼상에 나타난 공명 흡수선의 위치는 앞에서 설명한 이성질체 이동과 2차 도플러 이동의 합인  $\delta E_{C.S.} = \delta E_{I.S.} + \delta E_{S.O.D.}$  로 나타나며, 이를 center shift라 한다.

#### 4. 4중극자 분열

이성질체 이동값을 논의하는 과정에서 핵은 전하가 균일하게 분포된 구형으로 취급하였다. 그러나 실질적으로 많은  $^{57}\text{Fe}$  핵에 있어서 스핀 양자수  $I$ 가  $1/2$ 보다 큰 핵의 전하 분포가 구 대칭이 아니므로 핵의 4중극자 모멘트(quadrupole moment)와 전기장 기울기

(EFG : electric field gradient)텐서에 의한 전기장과 상호 작용하게 된다. 전기장의 기울기에 영향을 미치는 요소로는 Mössbauer 핵 주변의 원자나 이온들이 갖는 전하들에 의한 격자 기여와 Mössbauer 핵 내에 있는 가전자 궤도에서 나타나는 전자분포에 대한 가전자 기여가 있다.

핵의 전하밀도를  $\rho(r)$ 로 나타내고, 핵 이외의 다른 전하들에 의한 정전기적 퍼텐셜을  $V(r)$ 라고 하면, 이들에 의한 정전기적 상호작용 에너지는

$$E = \int \rho(r) V(r) dr \quad (24)$$

가 된다. 정전기적 퍼텐셜  $V(r)$ 을 핵의 중심인  $r=0$ 에서 Taylor급수로 전개하면

$$V(r) = V(0) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j \quad (25)$$

가 된다. 그리고 이것을 (24)식에 대입하여 전개하면

$$E = V(0) \int \rho(r) dr + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(r) r_i dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 \int \rho(r) r_i r_j dr + \dots \quad (26)$$

가 된다. 여기서  $r_i$ 는  $\mathbf{r}$ 의 x, y, z축 방향의 직교성분을 나타낸다.

(26)식에서 첫째 항은 핵을 점전하로 고려할 때 주위 전하들과 상호작용 하므로써 에너지 변화에는 영향을 주지 않으며, 둘째 항은 핵의 전기4중극자 모멘트(electric quadrupole moment)와 전기장 기울기의 상호작용을 나타내고, 셋째 항은 핵의 전기4중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 핵은 parity 보존에 의해 4중극자 모멘트를 갖지 않으므로 둘째 항은 사라지고 셋째 항만 남게 된다. 따라서 좌표축이  $i=j$ 일 때  $\partial^2 V / \partial r_i^2 \neq 0$ 가 되도록 하고,  $i \neq j$ 인 경우에  $\partial^2 V / \partial r_i \partial r_j = 0$ 가 되는 방향으로 택하여 셋째 항만을 다시 표현하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \int \rho(r) r_i^2 dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr + \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) r^2 dr \quad (27) \end{aligned}$$

이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) = -4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (28)$$

을 (27)식에 대입하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr - \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dr \quad (29)$$

가 된다. 여기서 첫째 항은 4중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용에 해당하고, 둘째 항은 이성질체 이동값을 나타낸다.

여기서  $(\partial^2 V / \partial x^2)_0 = V_{xx}$ ,  $(\partial^2 V / \partial y^2)_0 = V_{yy}$ ,  $(\partial^2 V / \partial z^2)_0 = V_{zz}$  로 표현하고,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ 방향의 순서를  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  로 되도록 가정하면, (30)식과 같은 Laplace 방정식이 성립한다. 전기장 기울기 텐서는 단지

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (30)$$

두 독립 변수만으로 표현될 수 있다. 그 첫 번째는 최대 전기장 기울기(electric field gradient : E. F. G.)를 나타내는 양,  $e q = V_{zz}$  이고, 다른 하나는 전기장 기울기의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수(asymmetry parameter)  $\eta$  가 된다.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (31)$$

로 표현할 수 있다. 이때  $\eta$ 는 0~1의 범위에 존재한다. 여기서  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ 가 성립하여 전기장 기울기가 대칭성을 이루면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr = \frac{1}{6} V_{zz} \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr \quad (32)$$

가 된다. 또한 핵의 스핀 양자수  $I$ 와 자기 양자수  $m_I$ 을 이용하면

$$\int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (33)$$

이 된다. 여기서  $Q$ 는 전기 4중극자 모멘트를 나타낸다.

따라서 4중극자 상호작용 에너지는 (33)식을 (32)식에 대입한 것으로써



$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (34)$$

가 된다. 그러나  $V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$ 인 경우에는 비대칭 매개변수  $\eta$ 가 작용하여 4중극자 상호작용 에너지는

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (35)$$

로 표현된다(Gutlich, 1975).

이와 같은 4중극자 상호작용이  $^{57}\text{Fe}$  핵에 작용할 경우에는 Fig. 2에서와 같이 나타난다.  $^{57}\text{Fe}$ 의 1차 여기 상태는 스핀 양자수가  $3/2$ 로써 4중극자 상호작용 에너지에 의해 자기 양자수가  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$ 인 두 개의 준위로 분열되고 스핀  $1/2$ 인 기저 상태는 전기 사중극자 모멘트가 없기 때문에 분리되지 않는다. 이때 4중극자 상호작용에 의한 두 준위의 에너지 이동치 차이는

$$\Delta E_Q = \frac{e V_{zz}}{2} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (36)$$

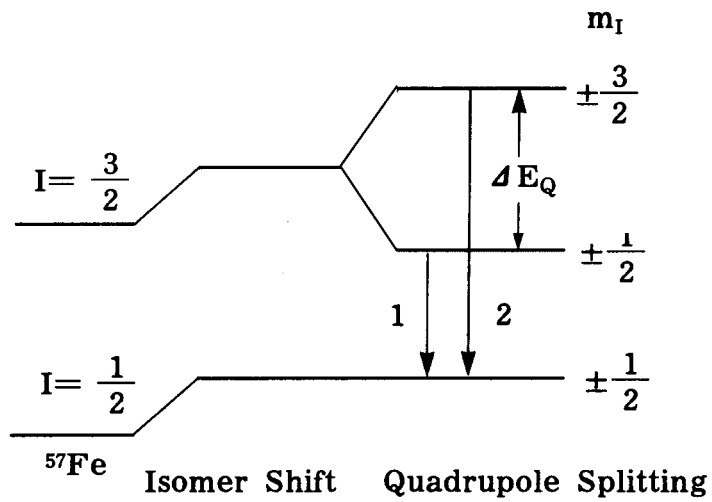
가 되며, 이것을 4중극자 분열(quadrupole splitting)이라 한다.

## 5. 초미세 자기분열

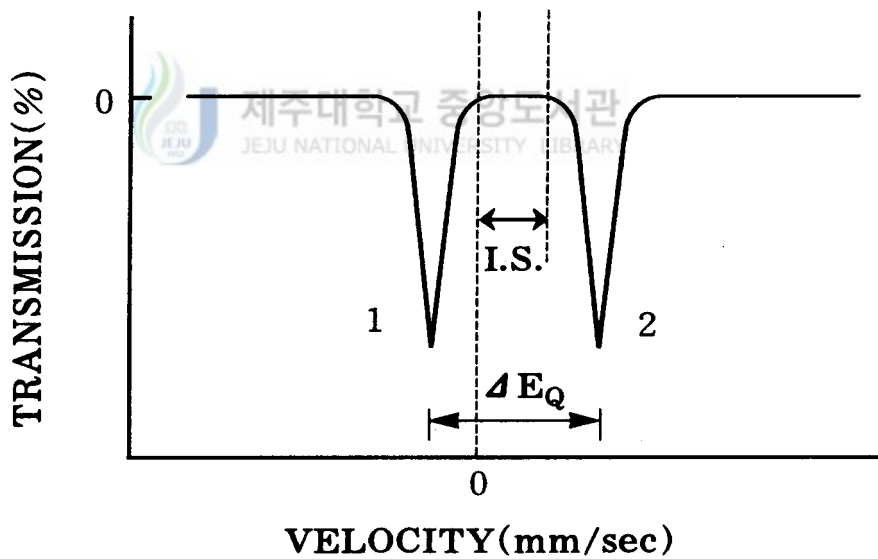
원자핵의 자기 이중극자 모멘트  $\mu$ 는 원자핵의 초미세 자기장  $B$ 와 상호작용에 의한 Zeeman 효과를 야기해 에너지 준위를 분열시킨다. 이때 상호작용 Hamiltonian  $H_m$ 은

$$H_m = -\mu \cdot B = \frac{-g_N \mu_N}{\hbar} I \cdot B \quad (37)$$

가 되며(Wertheim, 1971 ; Gutlich, 1975), 여기서  $g_N$ 은 핵의 Lande' 분열인자(nuclear Lande' splitting)이다.



(a)



(b)

Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I = 3/2$  in excited state ( $^{57}\text{Fe}$ ).

(a)  $I = 3/2$  level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction.

(b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.

$^{57}\text{Fe}$ 의 경우 기저 상태( $I=1/2$ ,  $g_N=g_g=0.1808$ ) 두 개의 부준위로 갈라지고, 여기 상태( $I=3/2$ ,  $g_N=g_e=-0.1033$ )는 4개의 부준위로 갈라진다. 또한  $\mu_N$ 은 핵 magneton이며 그 값은  $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m} = 3.1525 \times 10^{-18} \text{ MeV/gauss}$ 이다. 여기서  $e$ 는 양성자의 전하이고,  $m$ 은 양성자의 질량이다.

따라서 스핀 양자수가  $I$ 인 원자핵은 (37)식의 섭동에 의해  $2I + 1$ 개의 부준위로 분열되며, 각 부준위의 에너지 고유치는

$$E_{m_I} = -g_N \mu_N B m_I \quad (38)$$

가 되고,  $m_I$ 는 자기 양자수로서  $-I \leq m_I \leq I$ 를 만족하는 정수값을 가진다.

이와 같은 이론을  $^{57}\text{Fe}$ 에 적용시키게 되면 Fig. 3 (a)처럼 1차 들뜬 상태( $I=3/2$ )는 4개의 부준위로 분열되고 바닥 상태( $I=1/2$ )는 2개의 부준위로 분열된다. 이때  $\gamma$ -선 방출 전이는 선택률  $\Delta m = 0, \pm 1$ 을 만족하는 6개만이 가능하며, Table 1과 같이 각기 분리된 공명 흡수선을 만드는 6개의 전이만이 가능하고 Fig. 3 (b)와 같은 6개의 공명흡수선을 나타내게 된다.

각 전이의 상대적 강도는 4중극자 분열과 유사하게 Clebsch-Gordan 계수라 불리는 vector coupling coefficient에 의하여 결정되며 Table 1을 이용하여 구하면 Table 2와 같이 6개의  $\gamma$ -선 전이의 각 분포를 구할 수 있다.

원자핵의 자리에 존재하는 자기장은 그 근원이 외부에서 가해진 것이 아니라 핵 주위를 도는 전자들에 의한 것이다. 즉, microscopic electronic current에 의한 것으로 이 초미세 자기장(magnetic hyperfine field)  $B_{hf}$ 는

$$B_{hf} = B_c + B_{orb} + B_{dip} \quad (39)$$

와 같이 세 가지 성분으로 구성된다.

첫째 항은 핵과 짝짓지 않은 s전자들 사이의 직접상호작용으로 Fermi접촉 상호작용(contact interaction)을 나타내며

$$B_c = \frac{16\pi}{3} \mu_N \langle \sum (|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2) \rangle \quad (40)$$

이다. 여기서  $|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2$ 는 각각 스핀이 상향, 하향일 때의 s전자 밀도이다.

Table 1. Relative probability for a dipole 3/2, 1/2 transition.

(1) The Clebsch-Gordan coefficients (2)  $C^2$  and  $\Theta$  are the angular independent and dependent terms arbitrarily normalized (3) Relative intensities observed at  $90^\circ$  and  $0^\circ$  to the principle axis.

Magnetic spectra (M1)		m	C (1)	$C^2$ (2)	$\Theta$ (2)	$\Theta = 90^\circ$ (3)	$\Theta = 0^\circ$ (3)
$m_2$	$-m_1$						
+ 3 / 2	+ 1 / 2	+ 1	1	3	$1 + \cos^2\Theta$	3	6
+ 1 / 2	+ 1 / 2	0	$(2 / 3)^{1/2}$	2	$3 \sin^2\Theta$	4	0
- 1 / 2	+ 1 / 2	-1	$(1 / 3)^{1/2}$	1	$1 + \cos^2\Theta$	1	2
- 3 / 2	+ 1 / 2	- 2	0	0	0	0	0
+ 3 / 2	- 1 / 2	+ 2	0	0	0	0	0
+ 1 / 2	- 1 / 2	+ 1	$(1 / 3)^{1/2}$	1	$1 + \cos^2\Theta$	1	2
- 1 / 2	- 1 / 2	0	$(2 / 3)^{1/2}$	2	$2 \sin^2\Theta$	4	0
- 3 / 2	- 1 / 2	- 1	1	3	$1 + \cos^2\Theta$	3	6
Quadrupole spectra(M1)				$C^2$	$\Theta$	$\Theta = 90^\circ$	$\Theta = 0^\circ$
Transitions				(2)	(2)	(3)	(3)
$\pm 1 / 2$	$\pm 1 / 2$			1	$2 + 3\sin^2\Theta$	5	2
$\pm 3 / 2$	$\pm 1 / 2$			1	$3(1 + \cos^2\Theta)$	5	2

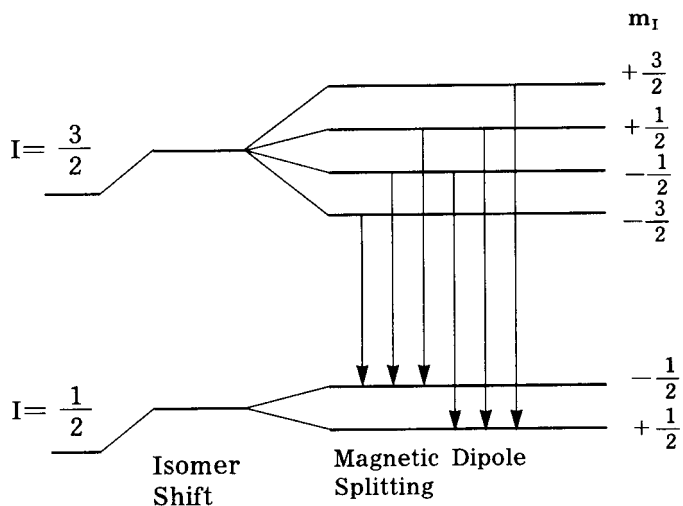
두 번째 항은 전자의 궤도전류(orbital current)에 의해 생성되는 자기장이며

$$B_{orb} = -2\mu_N L \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (41)$$

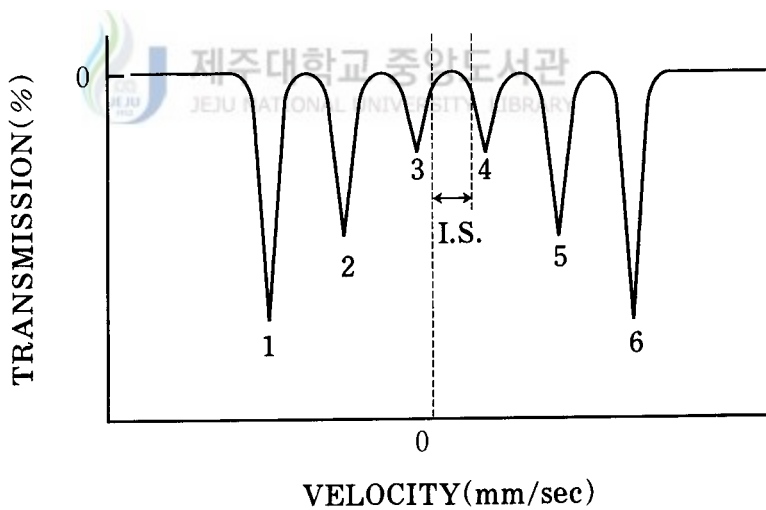
이 된다. 여기서  $r$ 은 궤도 반경이고  $L$ 은 궤도 각운동량이다.

세 번째 항은 전자의 스핀으로 인한 2중극 장(dipole field)으로써

$$B_{dip} = -2\mu_N \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (42)$$



(a)



(b)

Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin  $I = \frac{3}{2}$  and  $I = \frac{1}{2}$  state.

(a) The nuclear energy levels by magnetic hyperfine splitting.

(b) Mössbauer spectrum of magnetic hyperfine splitting.

이 된다. 여기서  $\vec{S}$ 는 스핀 각운동량이고,  $\vec{r}$ 은 전자의 위치 벡터이다. 입방물질과 같은 스핀-궤도 결합이 없는 곳에서 이 항은 0이다.

Table 2. Direction-dependent probability term  $\mathbb{H}(J,m)$ .

	J = 1	J = 2
m = 0	1 / 2 sin <sup>2</sup> $\theta$	3 / 4 sin <sup>2</sup> $\theta$
m = ± 1	1 / 4 (1 + cos <sup>2</sup> $\theta$ )	1 / 4 (cos <sup>2</sup> $\theta$ + cos <sup>2</sup> 2 $\theta$ )
m = ± 2	-	1 / 4 (cos <sup>2</sup> $\theta$ + sin <sup>2</sup> 2 $\theta$ /4)

위 세 요소의 기여도는 Mössbauer 원자의 전자 구조에 달려 있으나 일반적으로 Fermi접촉 상호작용의 기여도가 가장 크다. 실제의 물질에 있어서 순수한 자기 이중극자 상호작용만이 나타나는 경우는 거의 없기 때문에 측정하고자 하는 시료 내에 있는 핵의 에너지 상태는 전기 4중극자 및 자기 2중극자 상호작용이 동시에 일어나 서로 섭동의 관계를 이루게 된다.

이러한 일반적인 경우, 계 전체의 Hamiltonian  $H_m$  은

$$H_m = H_Q + H_M \quad (43)$$

로 주어진다. 여기서  $H_Q$ ,  $H_M$ 은 각각 전기 4중극자, 자기 2중극자에 대한 Hamiltonian이다.

$\eta=0$ ,  $1/2e^2qQ \ll g\mu_N H$  이면 (43)식의 에너지 고유값은 전기 4중극자의 영향을 자기 쌍극자 영향의 제 1차 섭동효과로 볼 수 있기 때문에 그 에너지 고유값은

$$E = -g_N \mu_N H m_i + (-1)^{|m_i|} \frac{1}{2} \frac{e^2 Q V_{zz}}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (44)$$

이 되며, 이때  $\theta$ 는  $V_{zz}$  방향과  $H$ 방향 사이의 각을 나타낸다. 이러한 경우의 전이 과정도 선택율을 만족하는 범위 안에서 가능하게 된다.

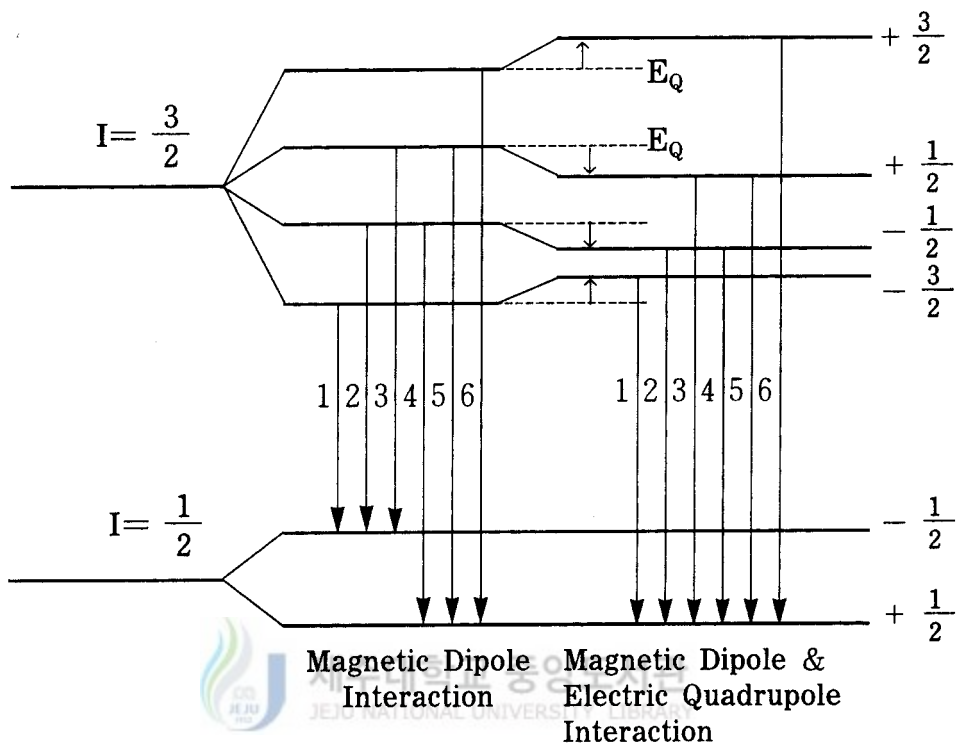
Mössbauer 스펙트럼상에서  $\Delta_{ij}$ 를 i번째, j번째 흡수선 사이의 간격이라 하면

$$A_{12} - A_{56} = \frac{1}{2} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (45)$$

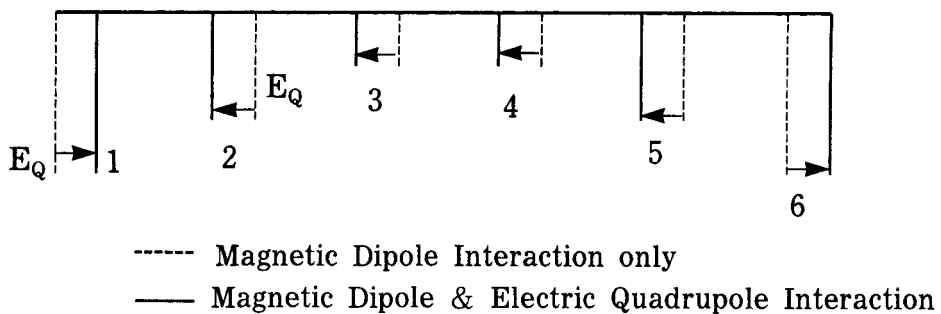
이 된다. 만약 (44)식에서  $\frac{1}{2} e^2 q Q = 0$  이 된다하더라도  $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$  이면  $A_{12} - A_{56} = 0$  이 된다. 그리고 이 값은 Table 3과 같이 양 또는 음의 값을 가질 수 있는데, 양의 값을 가질 경우는  $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$ ,  $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때 보다 더 크게 나타나  $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 갖는 경우이고, 음의 값을 가질 경우는  $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$ ,  $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때보다 더 작게 나타나기 때문에  $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 가지는 경우에 해당되며 Mössbauer 스펙트럼상에 나타나게 된다.

Table 3. The position of Mössbauer resonant absorption corresponding to six  $\gamma$ -ray transitions resulting of  $^{57}\text{Fe}$  14.4keV level  $|3/2 M_b\rangle$  to ground level  $|1/2 M_a\rangle$ , where  $\delta$  is the isomer shift.

Number	Transition ( $M_b \rightarrow M_a$ )	Position of resonance absorption line
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	$\delta + E_Q' + 1/2 ( 3 g_1 + g_0 ) \mu_N H$
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_Q' + 1/2 ( g_1 - g_0 ) \mu_N H$
3	$1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_Q' - 1/2 ( g_0 + g_1 ) \mu_N H$
4	$-1/2 \rightarrow 1/2$	$\delta - E_Q' + 1/2 ( g_0 + g_1 ) \mu_N H$
5	$1/2 \rightarrow 1/2$	$\delta - E_Q' - 1/2 ( g_1 - g_0 ) \mu_N H$
6	$3/2 \rightarrow 1/2$	$\delta + E_Q' - 1/2 ( 3 g_1 - g_0 ) \mu_N H$



(a)



(b)

Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak position by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.



한편 초미세 자기장 값은  $\frac{1}{2} e^2 q Q$ 의 값을 모르다해도  $A_{16}$ 으로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$A_{16} = (3|g_e| + g_n)\mu_N B \quad (46)$$

전기 사중극자 분열이 초미세 자기장에 대해 제1차 섭동항으로 간주될 때 Fig. 4처럼 사중극자 분열의 영향을 받아 에너지 준위가 이동하게 된다. 이 경우에도 마찬가지로 사중극자 모멘트에 의한 상호작용 에너지  $E_Q$ 만큼 이동된 곳에서 나타난다.

이와 같이 초미세 자기장 분열을 일으키는 핵의 Zeeman 효과는 핵의 내부자장에 의하며, 핵의 내부자장은 다음과 같다.

$$B = -\frac{16\pi}{3} \mu_N \langle \sum (|\uparrow \Psi_s(0)|^2 - |\downarrow \Psi_s(0)|^2) - 2\beta \frac{1}{r^3} \rangle \langle L \rangle - \mu_N \langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \rangle \quad (47)$$

여기서  $L$ 은 궤도 각운동량이다. 위 식의 첫째 항은 짝을 이루지 않은 s전자에 의한 Fermi 접촉 상호작용이며, 둘째 항은 자기 궤도 각운동량인 전자의 궤도전류에 의한 자기장이고, 셋째 항은 전자의 스핀 각운동량에 의한 이중극자 상호작용이다.

## 6. Mössbauer 스펙트럼의 computer fitting

준강자성을 나타내는 ferrite 물질에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 두 개의 6조선을 가진 Zeeman 분열 스펙트럼의 중첩으로 구성되어 있으며 이것을 분석하기 위해 두 조의 6개씩 Lorentzian 선형은 선택한 다음 최소 자승법 컴퓨터 프로그램에 의하여 계산하였다. 이때 전기 사중극자 상호작용이 초미세 자기 상호작용에 비하여 상당히 적을 때인 경우를 고려하였다.

6조선 개개의 선형에서 Doppler 속도  $v$ 에 대응되는 6조선의  $i$ 번째 peak에 계수 되는

count수  $N(v)$ 을 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$N(v) = N(\infty) - \sum_{i=1}^6 A^i \left( \frac{v - v_0^i}{\Gamma_{\text{exp}}^i / 2} \right) \quad (48)$$

여기서  $N(\infty)$ 는 baseline의 높이이며,  $A^i$ ,  $v_0^i$ ,  $\Gamma_{\text{exp}}^i$ 는 각각  $i$ 번째 peak의 강도, 위치, 선폭이다. 이제 (48)식으로 표현되는 식은 baseline, 강도, 위치, 선폭을 매개변수로 하는 global 인자  $p$ 를 적당하게 선택하여 다음 식을 최소로 하는 최소 자승법을 이용하여 측정된 스펙트럼과 맞춘다.

$$x^2 = \sum_{k=k_{\min}}^{k_{\max}} W_k [y(k) - N(k, p)]^2 \quad (49)$$

여기서  $y(k)$ 는  $k$ 번째 channel에 계수되는 data수이고,  $N(k, p)$ 는  $k$ 번째 channel에 대응되는 속도  $v(k)$ 에서 (48)식에 대한 값이다. 그리고  $W_k$ 는  $y(k)$ 값의 변화량의 역수로서 weighting 인자라고 한다.

이러한 조건하에서 Mössbauer 스펙트럼의 분석은 다음 식들을 이용하여 각각의 구하고자 하는 값들을 계산하였다.

$$\begin{aligned} v_0^1 &= \delta + \Delta E_Q + 1/2(3g_e + g_g)\mu_N B \\ v_0^2 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_e + g_g)\mu_N B \\ v_0^3 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_g - g_e)\mu_N B \\ v_0^4 &= \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_g - g_e)\mu_N B \\ v_0^5 &= \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_e + g_g)\mu_N B \\ v_0^6 &= \delta + \Delta E_Q - 1/2(3g_e + g_g)\mu_N B \end{aligned} \quad (50)$$

여기서  $g_g$ 는 핵의 Lande' 분열인자(nuclear Lande' splitting)의 기저 상태를,  $g_e$ 는 여기 상태를 뜻한다.

본 실험에서는 스펙트럼의 모양에 따라 Zeeman분열을 보이는 스펙트럼, 완화 현상을 보이는 스펙트럼, 4중극자 분열 스펙트럼으로 구분하여 fitting하였다. 먼저 Zeeman분열

을 보이는 스펙트럼은 사면체 자리와 팔면체 자리의 두 가지 6조선의 중첩 스펙트럼이므로 강도비를  $v_0^1 = v_0^6$ ,  $v_0^2 = v_0^5$ ,  $v_0^3 = v_0^4$ 로 정하였으며 동일 선폭으로 둔 다음 아래와 같은 식으로부터 각각의 peak 위치를 구하였다.

$$\begin{aligned}
 I.S. &= \frac{(v_0^1 + v_0^2 + v_0^5 + v_0^6)}{2}, \\
 Q.S. &= \frac{(v_0^1 + v_0^6 - v_0^2 - v_0^5)}{2}, \\
 H.F. &= \frac{(v_0^6 - v_0^1)}{c(3g_g + g_e)}
 \end{aligned} \tag{51}$$

한편, 완화 현상을 나타내는 스펙트럼은 분석법이 정립되어 있지 않으므로 전체 공명 흡수면적만을 구하였고, 상자성을 나타내는 스펙트럼은 아래의 식을 이용하여 각 peak의 위치를 구하였다.

$$I.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^2)}{2}, \quad Q.S. = v_0^2 - v_0^1 \tag{52}$$



## 7. X-선 회절 분석

X-선 회절은 물질의 미세구조 및 결정질 화합물을 정성적으로 연구하는 대표적인 방법으로서, 1912년 Von Laue가 결정은 X-선을 회절하며 그 회절하는 양상에 따라 결정의 구조를 알아낼 수 있다는 것을 발견하면서부터 미세구조의 연구 수단으로 많은 각광을 받아오고 있다. 시료의 결정구조를 알고 있는 경우에는 X-선 회절선에 Miller 지수를 붙이는 일은 상당히 간단하게 된다. 그러나 결정구조를 잘 모르는 경우에는 수천종의 회절선에 대한 자료가 색인된 JCPDS 카드를 이용하거나, 미지 시료의 결정구조를 가정한 후 가정된 결정구조로부터 관측될 수 있는 X-선 회절선과 측정된 회절선과의 상호 비교를 통하여 알고자 하는 시료의 결정구조를 확인할 수 있다.

X-선이 결정의 원자에 의해 산란될 때 원자의 규칙적인 배열에 의한 보강간섭현상을 회절이라고 한다.

결정구조가 알려져 있지 않은 미지의 시료에서 파장이  $\lambda$ 인 X-선이 결정면에 입사하여 보강 간섭을 일으킬 조건은 Bragg 법칙에 의해

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (53)$$

이다. 여기서  $n$ 은 반사계수이며, 이 값은 인접한 면들에 의해 산란된 두 개의 X-선 사이의 경로차에 해당되고 입사하는 선의 파장의 수와 같은 양이다.  $d'$ 은 인접해 있는 동종의 면 사이 거리이고,  $\theta$ 는 임의의 결정면과 수직의 방향으로부터 입사하는 X-선 사이의 각도이다. 이 경우 고정된  $\lambda$ ,  $d'$ 에 의해 회절이 일어나는  $n = 1, 2, 3, \dots$ 들에 대응되는 여러 개의 입사각  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ 들이 나타난다. 또한 회절실험에서 측정되는 회절각  $2\theta$ 는 회절되는 X-선과 투과되는 X-선 사이의 각이다. 위의 식을 다시 적으면

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin \theta < 1 \quad (54)$$

이므로  $n\lambda < 2d'$ 인 관계를 만족한다.

회절에 있어  $n$ 이 가질 수 있는 가장 작은 값은 1이므로 임의의 관측된  $2\theta$ 각에서 회절이 일어날 조건은 다음과 같다.

$$\lambda < 2d' \quad (55)$$

이때  $d = d'/n$ 라고 하면,  $n$ 차수 반사를 갖는 임의의 두 면은  $(nh, nk, nl)$ 면에서의 1차 반사로 간주되며, Bragg 법칙은 다음과 같이 쓰여진다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (56)$$

그리고 입방 구조에 대한 격자면  $(h, k, l)$  과 격자상수  $a$ , 그리고 격자면 간의 거리  $d$ 의 관계는

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (57)$$

이다. (56)식을 (57)식에 대입하여 정리하면,

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{s^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (58)$$

가 된다. 여기서  $s^2 = h^2 + k^2 + l^2$ 이고  $\lambda^2/4a^2$ 은 x선 회절상 중 한 개의 peak에 대한 상수이다. 따라서 식(58)로부터 격자상수  $a$ 는

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (59)$$

로 정의된다.

## 8. X-선 형광 분석

1895년 Rontgen이 진공관에서 전자의 충격에 의한 방전을 사진에 노출시켜서 발견한 X-선 형광 분석법은 X-선관에 걸여준 고전압을 이용하여 강한 X-선을 발생시켜 이를 시료에 주사하면, 시료 속의 원소가 이 에너지를 흡수하여 들뜨게 되고 그들 자신의 고유한 2차 X-선(형광 X-선)을 방출하게 되는데 이러한 형광 X-선을 검출하여 원소를 정성, 정량 분석하게 된다.

X-선 형광 분석에서 정성 분석은 측정된 스펙트럼에서 피크의 위치를 확인한 후 이미 알고 있는 표나 프로그램에 내장되어 있는 값들과 비교하여 특정 원소의 존재 유무를 확인하는 것으로 특별한 분석 방법이 필요 없으며, 정량 X-선 형광 분석은 사전에 미리 알고 있는 표준시료의 형광 X-선을 검출하여 한 개의 검량선을 작성하고, 미지시료에 대해 형광 X-선의 강도를 측정하여 검량선과 비교하여 정량분석을 한다. 많은 원소들이 포함되어 있는 시료에서 형광 X-선의 강도를 계산하는 것은 매우 복잡하므로 Fe, Ni, Cr의 세 가지 원소가 존재하는 경우를 예를 들면 Fe의 조성이 높을수록 2차 형광 X-선 강도의 비율은 높아져서 Fe이 90% 이상 포함된 경우이면 전체 형광 X-선이 약 30% 정도가

2차 형광이며, 3차 X-선 강도는 Ni의 조성이 높을수록 많아지는데 대체로 2.5% 이내이므로 대부분의 X-선 형광 분석에서 3차 X-선 강도는 무시된다(구 등, 2000).

1) 1차 형광 강도

1차 형광은 X-선원으로부터 입사된 X-선에 의해서만 방출된 형광을 말하며, 1차 형광강도의 계산과정은 Fig. 5를 참고하여 정리하면 아래와 같다.

시료가 균일하고 표면이 평평하며 X-선이 통과하지 못하도록 충분히 두껍다는 가정을 하고, 표면으로부터 깊이  $t$ 의 거리에  $dt$ 의 아주 얇은 층으로 된 부피원소를 고려하여 1차 형광 강도를 계산한다.

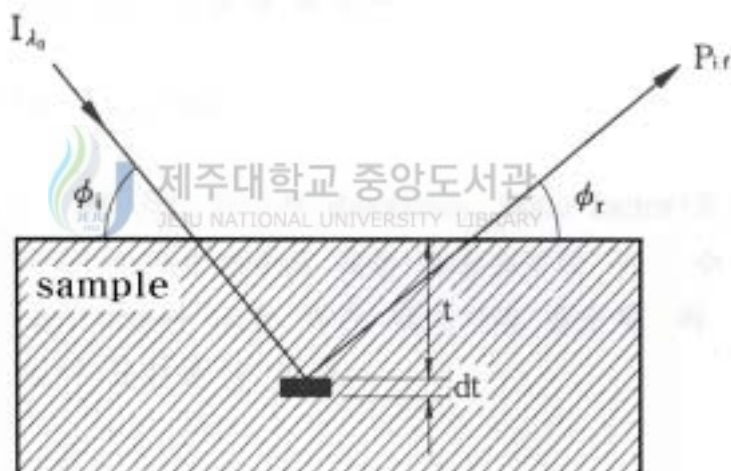


Fig. 5. The generation of primary fluorescence.

먼저 파장이  $\lambda_0$ 인 단색빔이 입사하는 경우, 입사강도  $I_{\lambda_0}$ 는 시료표면에서 시료 속의 부피요소  $dt$ 에 도달할 때까지 경로  $t \csc \phi_i$ 를 거치면서 지수함수로 감소한다.. 즉 부피요소  $dt$ 에 도달하는 입사빔의 강도  $I_i$ 는

$$I_t = I_\lambda \exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_0} t}{\sin \phi_i}\right) \quad (60)$$

여기서  $\mu_{s,\lambda_0}$ 는 파장  $\lambda_0$ 에서 시편의 흡수계수이다. 이렇게 부피원소  $dt$ 에 도달한 광자들이 형광 X-선을 방출시킬 확률은 부피원소  $dt$ 내에서 분석하고자하는 원소에 의해 광이온화과정을 통해 흡수되는  $I_t$ 의 비율과 흡수된 입사광들이 원소  $i$ 의 선택된 특성과 장을 가진 형광을 방출할 확률의 곱이 된다.

$$\text{흡수비율} = \frac{C_i \mu_{i,\lambda_0} dt}{\sin \phi_i} \quad (61)$$

$$\text{형광 X-선}(f) \text{의 방출인자} = F_{i,f} = f_{\text{궤도}} \times f_{\text{선}} \times \omega_f \quad (62)$$

여기서  $C_i$ 는 원소  $i$ 의 질량분율(mass fraction)이고,  $\mu_{i,\lambda_0}$ 는 원소  $i$ 의 광전흡수계수(mass photoelectric absorption coefficient)이다. (62)식의  $f_{\text{궤도}}$ 는 특정 궤도의 전자가 여기될 확률이고  $f_{\text{선}}$ 은 특정 선(line)이 여기된 전자궤도의 계열(series)안에서 방출될 확률 그리고  $\omega_f$ 는  $f$  형광 X-선이 형광수율이다. 예를 들어  $K_{\alpha 1}$ 선이 방출될 확률은

$$F_{i,K_{\alpha 1}} = f_K \times f_{K_{\alpha 1}} \times \omega_{K_{\alpha 1}} \quad (63)$$

가 된다.  $f_K$ 는 보통 흡수점인자(absorption jump factor)로 나타내는데 흡수점인자  $r_K$ 는 흡수계수에 대한 도표로부터 구할 수 있으며 흡수단보다 조금 큰 에너지에서의 흡수계수와 조금 작은 에너지의 흡수계수의 비로 정의된다. 정의에 따라  $f_K$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$f_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (64)$$

한편 생성된 형광 X-선은 모든 방향으로 방출되므로 검출기로 입사할 확률  $\Omega_d/4\pi$ 가 곱해져야 하고 단위면적 당 강도를 나타내기 위해  $\sin \phi_i / \sin \phi_r$ 의 인자를 곱해준다. 또 특성 광자들이 부피원소  $dt$ 에서 시료를 벗어나기 전까지 거치게 되는 유효거리  $t \csc \phi_r$ 에 의한 흡수를 겪게된다. 이들 세 가지 인자는 다음과 같이 표현된다.

$$\exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_f} t}{\sin \phi_r}\right) \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{\sin \phi_i}{\sin \phi_r} \quad (65)$$

여기서  $\mu_{s,\lambda_i}$ 는 형광 파장  $\lambda_f$ 에서 시료의 흡수계수를 의미한다. 앞에서 언급한 다섯가지 단계를 모두 고려했을 때, 부피요소  $dt$ 에서 파장  $\lambda_0$ 를 가진 입사빔에 의해 발생하는 1차 형광강도  $dp_{t,i,f}$ 는 다음과 같다.

$$dP_{t,i,f} = I_{\lambda_0} C_i \mu_{i,\lambda_0} F_{i,f} \frac{1}{\sin \phi_r} \frac{\Omega_d}{4\pi} \exp(-\mu_s^* t) dt \quad (66)$$

여기서  $\mu_s^*$ 는 유효흡수계수로서 다음과 같이 정의된다.

$$\mu_s^* = \frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \phi_i} + \frac{\mu_{s,\lambda_f}}{\sin \phi_r} \quad (67)$$

시료의 두께를 무한히 두껍다고 가정할 때 (66)식을  $t=0$ 에서 무한대까지 적분하면

$$P_{i,f} = I_{\lambda_0} F_{i,f} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{1}{\sin \phi_r} \frac{C_i \mu_{i,\lambda_0}}{\mu_s^*} \quad (68)$$

와 같은 1차 형광강도에 대한 결론식을 얻게 된다. 여기서  $F_{i,f}$ 는 어떤 원소의 특정 형광 X-선 상수이고  $\frac{\Omega_d}{4\pi \sin \phi_r}$ 는 장치의 기하학적 조건에 좌우되는 상수이다. 그러므로

이 두 가지를 상수  $G_i$ 로 정의하면

$$P_{i,f} = G_i C_i \frac{I_{\lambda_0} \mu_{i,\lambda_0}}{\mu_s^*} \quad (69)$$

위 결과들을 종합해보면 시료속에서 원소  $i$ 의 일차 형광강도를 구하려면 시료의 유효 질량계수와 원소  $i$ 의 광전 흡수계수만 알면 된다. (69)식은 단색파장의 빔에 대한 식으로 일반적으로 입사빔은 단색 파장의 빔의 아니므로 입사빔의 파장 분포에 대해 다음과 같이 적분해주어야 한다.

$$P_{i,f} = G_i C_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_f} \frac{I_{\lambda_0} \mu_{i,\lambda}}{\mu_s^*} d\lambda \quad (70)$$



2) 2차 형광 강도

2차 형광이란 입사빔에 의해 방출된 1차 형광 X-선이 분석 원소의 전자를 여기시켜 발생시킨 형광 X-선을 말하며, 2차 형광강도를 계산하려면  $j, k, l, \dots$ 의 원소들에 의해 발생하는 모든 2차 형광 강도들을 아래와 같이 합해주어야 한다.

$$S_i = S_{ij} + S_{ik} + S_{il} + \dots \quad (71)$$

여기서  $S_{ij}$ 는  $j$ 원소에 의해 방출되는  $i$ 원소의 2차 형광 강도를 의미한다.

2차 형광강도의 계산과정은 Fig. 6를 참고하여 정리하면 아래와 같다. Fig. 6에서 부피 요소  $dt_1$ 은 2차 형광을 일으키는 원소이고, 부피요소  $dt_2$ 는 분석하고자 하는 원소의 층이다.

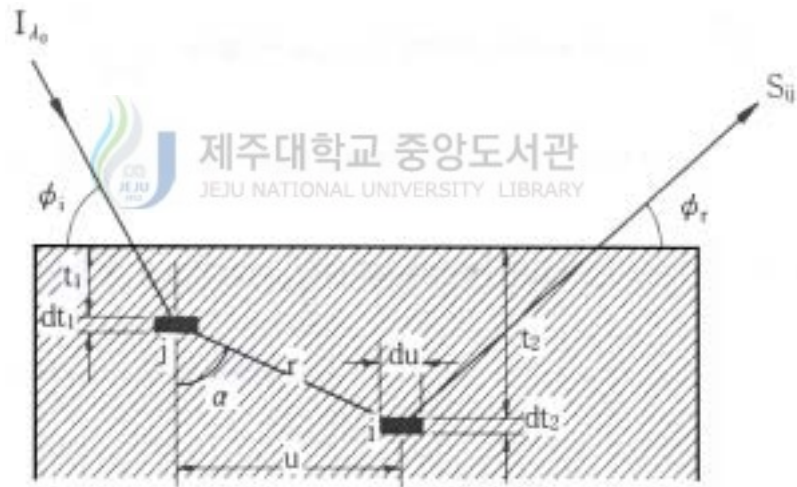


Fig. 6. The generation of secondary fluorescence.

$dt_1$ 층에서 발생하는 첫 번째 1차 형광강도는 파장  $\lambda_0$ 를 가지는 단색광을 입사시켰을 때

$$P_{t_1, f_1} = I_{\lambda_0} C_1 \mu_{i, \lambda_0} F_{1, f_1} \frac{1}{\sin \phi_i} \exp\left(-\frac{\mu_{s, \lambda_0} t_1}{\sin \phi_i}\right) dt_1 \quad (72)$$

가 된다. Fig. 6로부터  $dt_2$ 층의 환형 부피요소  $du$ 로 입사하는 1차 형광광도는

$$\frac{P_{t_1,1,f_1}}{4\pi r^2} \exp(-\mu_{s,\lambda_{f_1}} r) 2\pi u du \cos \alpha \quad (73)$$

이며  $du$ 내에서 흡수된 1차 형광 X-선은

$$dN_{dt_2} = \frac{P_{t_1,1,f_1}}{4\pi r^2} \exp(-\mu_{s,\lambda_{f_1}} r) 2\pi u du \cos \alpha C_{2,\mu_{2,\lambda_{f_1}}} \frac{dt_2}{\cos \alpha} \quad (74)$$

임을 알 수 있다.  $r = \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha}$  와  $u = \frac{(t_1 - t_2)}{\tan \alpha}$  를 이용하여 (74)식을 정리하면

$$dN_{dt_2} = \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_{2,\mu_{2,\lambda_{f_1}}} dt_2 \tan \alpha \left\{ -\mu_{s,\lambda_{f_1}} \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha} \right\} d\alpha \quad (75)$$

가 되고 전체  $dt_2$ 층에 대해서는

$$\begin{aligned} dN_{dt_2} &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_{2,\mu_{2,\lambda_{f_1}}} dt_2 \int_{\alpha=0}^{\alpha=90^\circ} \tan \alpha \left\{ -\mu_{s,\lambda_{f_1}} \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha} \right\} d\alpha \\ &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_{2,\mu_{2,\lambda_{f_1}}} dt_2 \int_1^\infty \frac{1}{x} \exp \{ -\mu_{s,\lambda_{f_1}} (t_1 - t_2)x \} dx \\ &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_{2,\mu_{2,\lambda_{f_1}}} dt_2 U(t_1, t_2) \end{aligned} \quad (76)$$

가 된다. (72)식을 (76)식에 대입하고 마지막으로  $dt_2$ 층으로부터 각  $\phi_r$ 를 가지고 시료를 빠져나오는 과정의 흡수를 고려하기 위하여 (68)식과 같은 인자를 곱해주면  $dt_1$ 층과  $dt_2$ 층에 의한 2차 형광 X-선 광도는

$$\begin{aligned} dS_{21,f_2} &= \frac{1}{2} I_{\lambda_0} C_1 C_2 \mu_{1,\lambda_0} \mu_{2,\lambda_{f_1}} F_{1,f_1} F_{2,f_2} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{1}{\sin \phi_r} U(t_1, t_2) \\ &\times \exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_0} t_1}{\sin \phi_i}\right) \exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_{f_1}} t_2}{\sin \phi_r}\right) dt_1 dt_2 \end{aligned} \quad (77)$$

가 된다. 무한히 두꺼운 시료에 대해  $t_1$ 과  $t_2$ 에 대해 각각 0에서 무한대까지 적분한 후의 결과 식은 (78)식과 같다.

$$S_{21,f_2} = \frac{1}{2} I_{\lambda_0} C_1 C_2 F_{1,f_1} F_{2,f_2} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{\mu_{1,\lambda_0} \mu_{2,\lambda_{f_1}}}{\sin \phi_r} \frac{1}{\frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \phi_i} + \frac{\mu_{s,\lambda_{f_1}}}{\sin \phi_r}} L \quad (78)$$

여기서  $L$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$L = \frac{\sin \phi_r}{\mu_{s,\lambda_0}} \ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \phi_i} \frac{1}{\mu_{s,\lambda_{f_1}}}\right) + \frac{\sin \phi_r}{\mu_{s,\lambda_{f_1}}} \ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_{f_1}}}{\sin \phi_r} \frac{1}{\mu_{s,\lambda_{f_2}}}\right) \quad (79)$$

만약 원소 1에 2차 형광을 일으킬 수 있는 1차 형광이 더 존재한다면 이에 대한 모든 값들을 더해 주어야 한다. 또 (78)식도 1차 형광의 (70)식과 같은 방법으로 X-선 강도 분포에 대해 적분해주어야 한다(구 등, 2000).



### Ⅲ. 실 험

#### 1. 제주도 선사시대 유적지 분포 및 시료의 채취

제주도에서 선사시대의 토기가 발견되는 곳으로는 북제주군 한경면 고산리 유적지, 북제주군 조천읍 북촌리 바위그늘 유적지, 북제주군 한림읍 월령리 동굴유적지, 남제주군 대정읍 상모리 유적지, 제주시 용담동 유적지, 제주시 삼양동 집자리 유적지 등이 있다. 이 중 일부 유적지는 발굴이 되었지만 일부 유적지는 지표조사만 이루어졌다. 또한 제주도의 토기는 자체적으로 생산되는 것 말고도 특히 회색 도기 등을 중심으로 한반도로부터 유입된 토기도 적지 않음이 여러 연구를 통하여 충분히 확인되고 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 편인 반면 주로 패총 등의 생활유적 출토자료를 대상으로 한 제주도 토기의 양식을 남한지방의 것과 비교할 때, 주의해야한다. 그리고 제주도에서 발굴되는 적갈색 토기 중 적갈색연질토기는 나뭇대로의 양식이 정립되지 않고, 남해안 지방의 양식을 거의 그대로 수용하였다고 볼 수 있고, 적갈색 경질 토기는 연질 토기와는 달리 그 분포의 지리적 범위가 확대되고 제주도에서 정형화된 토기양식으로 세부적인 형식을 비교할 때, 그 양식은 남해안과 구분되고 있다(이, 1994)고 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 제주도 선사시대 유적지에서 출토되는 토기 중 층위가 분명하거나 형식을 대표하는 토기를 연구대상으로 삼기로 하여 고고학적으로 제주토기임을 규명하고 있는 고산리, 상모리, 광지리, 삼양동 토기 중 적갈색 토기를 시료로 하여 실험을 하였다.

제주도 선사시대 유적지 분포 및 시료의 채취 지역은 Fig. 7에 나타내었다.

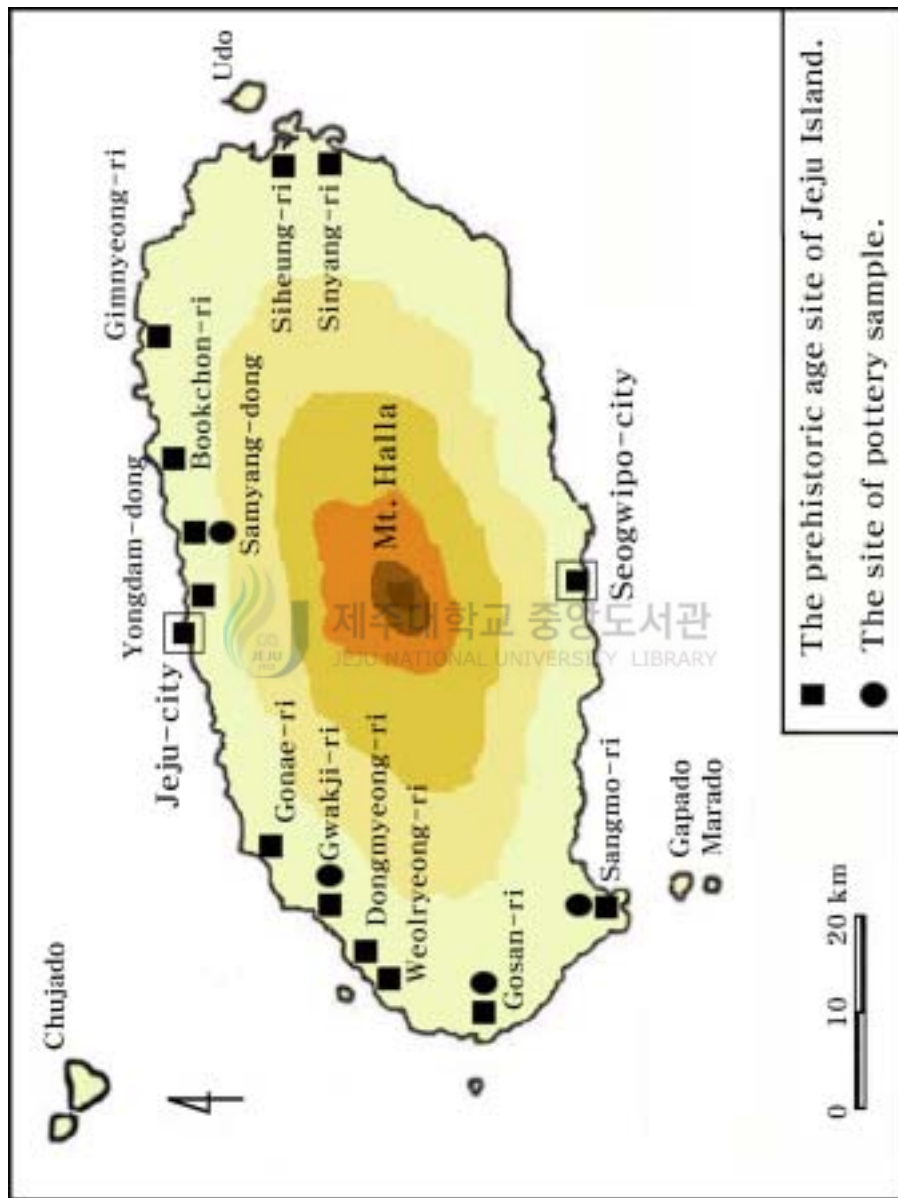


Fig. 7. The site of pottery sample and the prehistoric age site of Jeju Island.

## 2. 제주선사시대 유적지 및 분석 시료의 특징

제주도는 해발 1950 m의 한라산을 중심으로 샷갓모양을 이루는 지형적 특징 때문에 해안에서 내륙으로 갈수록 고도 차이가 심하다. 따라서 촌락 입지의 조건이 유리한 해안 지대에 유적의 분포가 집중될 수밖에 없다. 더욱이 해안 지역은 어로 활동에 유리함은 물론, 토양의 풍화도가 높아 농경에도 유리하다. 그 중 제주도의 서북과 서남해안 지방에서 토기 출토량이 많은 것은 이 일대의 토양이 제주도 4대 토양군중 풍화도가 가장 높은 구엄(舊巖)토양군이 집중 분포되어 토기 원료인 점토가 풍부한 지역이기 때문인 것으로도 이해된다. 또한 제주도는 침수성이 높은 현무암지대로 하천의 발달이 미약하고 용수(用水)조건이 좋지 않은 제주도에서 그나마 용천수(龍泉水)와 하천이 발달한 해안 지대에 촌락이 집중될 수밖에 없는 것이다. 그리고 해안지대는 용암 동굴이 많이 분포할 뿐만 아니라, 하천변이나 해안 절벽에 침식 작용을 받아 형성된 바위그늘도 많아, 사람들이 은거할 수 있는 입지적 여건을 많이 제공하는 곳이 제주도 해안지역이다. 따라서 제주도의 선사시대 유적지는 해안 지대에 주로 분포되어 있다(이, 1994).

### 1) 고산리 유적지와 출토 토기

제주도 고산리 유적은 지난 1987년 처음 알려진 후 지표조사와 발굴조사를 거치면서 한반도 내에서는 찾아보기 어려운 독특한 유물 구성을 보이고 있음이 확인되었다.

이 유적은 자구내 마을 포구에 인접한 한장밭(고산리 해안가)이라는 지명이 붙어 있는 비교적 넓은 평탄지대로 제주도에서는 보기 드문 너른 대지가 형성되어있으며, 그간 지표 조사를 통해 유물이 수습되는 범위는 150,000m<sup>2</sup>에 이른다(Fig. 8).

이 유적지에서 발굴되는 유물의 구성은 석기와 토기가 전부이며, 당시의 것으로 파악되는 동물뼈 패각과 같은 유기물 등은 발견되지 않았으며, 이 유적의 편년은 석기의 구성, 마제 석기의 부재, 잔손질에 의한 석기의 제작 수법, 화산재의 연대, 용기문 토기의 존재로 보아 신석기시대 전기의 이른 시기인 기원전 6,000년 이전 시기로 상정하고 있다.



Fig. 8. The location of Gosan-ri prehistoric site.

석기는 폐기석기와 성형 석기가 출토되었으며, 토기는 용기문토기(隆起文土器), 원시무문토기(原始無文土器), 압인문토기(押印文土器)로 나누어 볼 수 있다.

용기문토기는 아가리가 큰 평저이며, 아가리 부근에 3줄의 점토 띠를 곡선화시켜 기하학적으로 부착시켰다. 이러한 토기는 부산 동삼동 유적의 것과 유사하며, 신석기시대 초기에 해당되는 것으로 알려져 있다. 원시무문토기는 토기전면에 그은 것이라기보다는, 가

는 풀잎이나 식물 줄기 같은 것을 넣어 성형한 것이다. 즉, 이러한 식물이 불에 타 없어지면서 빠져나간 흔적이 뚜렷한 토기들로, 이는 사질점토와 식물 태토 보강제를 혼합한 토기라고 볼 수 있으며, 이것은 한반도 내에서는 알려진 바 없는 독특한 토기이다. 압인문토기는 끝이 뾰족한 시문구를 이용해 찍는 수법으로 규칙적인 무늬 형태를 하고 있으며, 之字무늬같은 것도 확인되었다. 이 유적의 편년은 석기의 구성, 마제 석기의 부재, 잔손질에 의한 석기의 제작 수법, 화산재의 연대, 용기문 토기의 존재로 보아 신석기시대 전기의 이른 시기인 기원전 6,000년 이전의 시기로 상정하고 있다(북제주군, 1998).

이 유적지에서 발굴된 토기편 중 본 연구에서는 용기문토기편 및 원시무문토기편을 분석 대상으로 하였다. 실험에 사용한 토기편의 두께는 0.6cm 내·외이고 토기편의 표면과 안쪽면은 모두 점토질로서 황갈색을 띠고 있으며, 토기의 안쪽면은 아무런 조성 흔적이 없다. 용기문토기(Fig. 9, GS1, GS2)의 태토는 미세한 모래가 섞인 점토질로서 표면에는 석질 입자의 보강제가 거의 보이지 않으며, 원시무문토기(Fig. 9, GS3, GS4)는 가는 풀잎이나 식물 줄기 같은 것을 넣어 성형한 흔적이 보이고 있다. 이것은 바탕 흙의 끈기를 낮춰서 토기를 빚어 올리기 쉽고 건조시킬 때 그 사이로 수분이 달아나는 것을 도와 주며 토기를 구울 때 뒤틀리거나 지나치게 줄어드는 것을 막아주기 위한 보강제로 사용했다고 보여진다.



Fig. 9. The shape of Gosan-ri pottery.



## 2) 상모리 유적지와 출토 토기

1985년에 알려진 이 유적은 남제주군 대정읍 상모리 산이수동 마을에서 동쪽으로 400m 지점에 위치한다(Fig. 10). 해안을 따라 길게 형성되어 있는 이 유적의 범위는 남북 100m, 동서 150m에 이른다.



Fig. 10. The location of Sangmo-ri prehistoric site.

1988년 발굴된 이 유적은 크게 두 구역으로 나누어진다. 한 구역은 남쪽에 있는 평탄한 유물 산포지와 퇴적층 구역이고, 다른 한 구역은 사구층 지역과 그 주변이다.

전자는 A지구라 하고, 후자는 3지구로 나누어 사구 내륙 쪽으로 형성된 유물 산포지를 B지구, 사구 자연 모래층을 C지구, 조개무지를 D지구로 각각 명명하고 있다. 발굴 결과 A지구에서는 4개의 문화층이 확인되었고, B지구는 2개의 문화층, C지구는 후대 교란된 층위를 제외하고 2개의 문화층이 나타났으며, D지구는 2개의 패각 문화층과 1개의 유물 출토층이 확인되었다.

이처럼 상모리 유적은 지점과 층위를 달리하고 있지만 유적의 모든 문화층에서 공통적으로 출토된 토기는 공렬골아가리토기 계열 토기로, 제주도의 민무늬 토기를 대표한다. 또한 각 지구별, 층위별로 출토 양상이 뚜렷하여 그 변천과정을 알 수 있어 표식적 토기 유물 갖춤새를 내는 유적으로 주목된다.

이 지역에서 발굴되는 민무늬 토기인 공렬토기는 제주도의 여러 지역에서 확인되고 있는데, 그 변천과정을 층위별로 확인할 수 있을 뿐 아니라 가장 많은 양이 출토되고 있다. 제주도에서의 공렬 토기의 변천은 3단계를 거쳤음을 알 수 있다. 가장 이른 단계의 공렬 토기는 평안도 지방 팽이형 토기의 요소와 함경도에서 출발한 공렬 토기의 복합형으로, 경기도 혼암리 유형이라고 불리는 복합형 토기이다. 2단계는 1단계 토기에서 보다 발달한 공렬, 골아가리 토기요소와 팽이형 토기요소가 복합되는 토기이다. 3단계는 팽이형 토기요소가 완전히 사라지고 순수 공렬, 골아가리 장식만이 남은 토기이다. 1, 2단계 토기들은 현재 상모리 유적에서만 발견되고 있고, 3단계 토기는 상모리 유적 말기 단계 공렬 토기로 제주도의 다른 지역으로 확산 보급되고 있어, 유물 분포상의 이런 특징은 제주도 사회의 변화를 반영해 주는 현상으로 여겨지고 있다. 그리고 상모리 유적의 편년은 토기의 형식 등으로 보아 청동기 시대의 무문토기 문화군에 속하며 B, C 100년 전후의 시기로 추정 보고되고 있다(제주도, 1990).

이 유적지에서 발굴된 토기편 중 본 연구에서는 제주도의 민무늬토기를 대표하는 공렬 토기편을 시료로 사용하였다. 토기편의 두께는 0.5cm 내·외이고 표면은 토기를 구울 때 뒤틀리거나 지나치게 줄어드는 것을 막아주기 위한 보강재로 사용했다고 보여지는 현무암질 모래 알갱이가 뚜렷하게 보이며 토기편의 표면과 안쪽면 모두 황갈색을 띠고 있다.

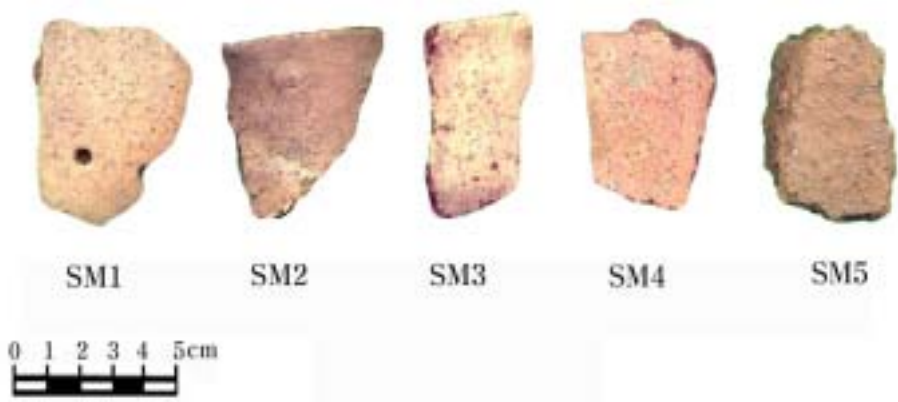


Fig. 11. The shape of Sangmo-ri pottery.

### 3) 광지리 유적지와 출토 토기



광지리 조개무지 유적은 마을 일대의 동서 1Km, 남북 0.5~0.8Km이고, 해발 30~40m의 너른 완경사면에 위치하고 있다(Fig. 12). 이 유적은 1973년이래 여러 차례의 발굴이 이루어졌고, 패총의 퇴적층 두께가 1 m 이상 되며 그 지점도 비교적 넓은 뿐만 아니라 하층에는 초기 철기 시대의 구멍무늬토기 문화층이, 맨 위층에서는 고려·조선 시대의 도자기, 기와 등이 보이고 있어 누대(累代)에 걸쳐 문화층이 퇴적되어 있음을 알 수 있다.

이 유적지에서 출토된 토기류는 무문 토기편들이 주종을 이루고 있는데, 조질 민무늬 토기와 간토기 두 유형으로 구분된다. 전자에는 태토에 휘석·사장석·각섬석 알갱이를 보강제로 사용한 적갈색 심발형토기와 향아리 모양의 토기가 있는데, 골아가리 장식과 골아가리 장식과 공렬장식 혼합형의 두 가지 유형이 있다. 반면 회백색토기는 극히 적게 출토되어 제주도 지방에서 이 종류의 토기가 극히 예외적이라는 것을 알려준다.

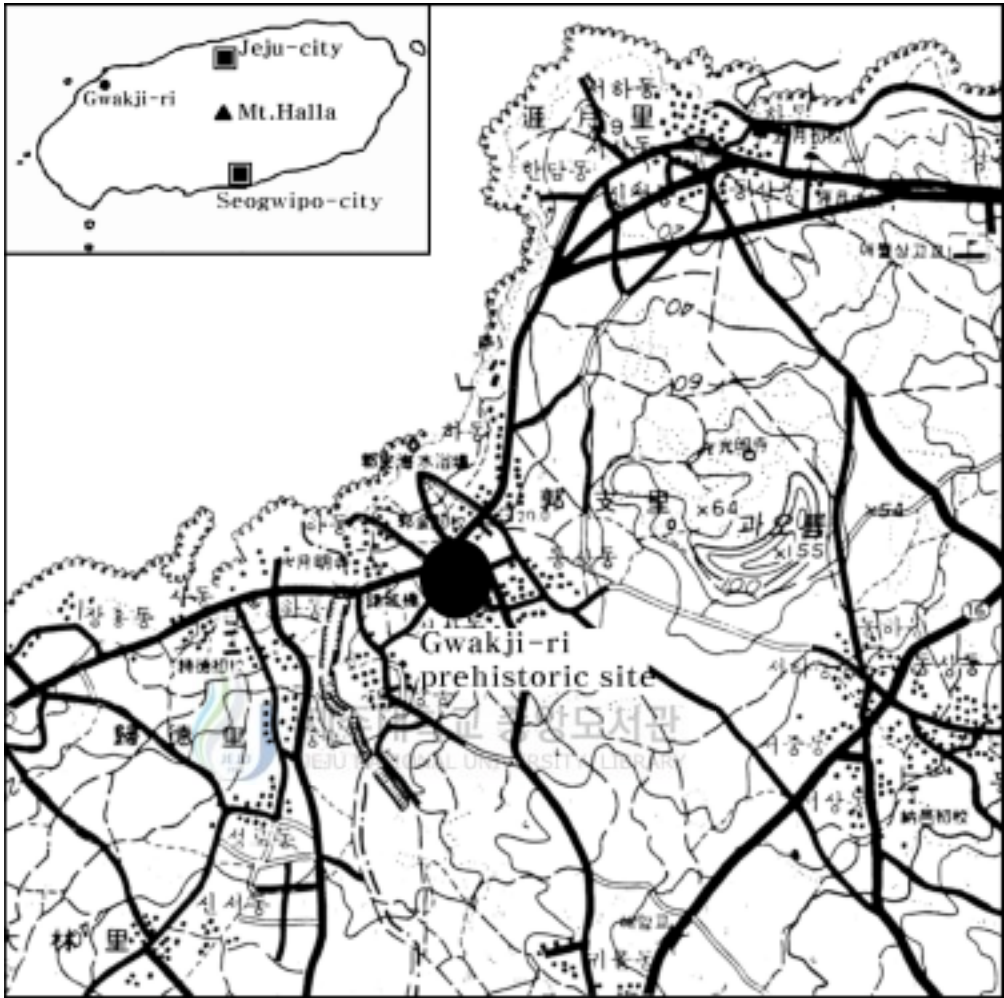


Fig. 12. The location of Gwakji-ri prehistoric site.

콜아가리 장식은 상모리 유적의 토기보다 정연하지 못하고 공렬 장식의 경우도 눌린 구멍의 깊이가 얕고, 촘촘하지 않아 퇴화형으로 이해된다. 그릇의 두께 또한 상모리 토기의 대부분이 0.5~0.7cm 정도인데 비해, 1.0~1.1cm가 보통으로 다음에 나타나는 적갈색 광지 1식 토기처럼 두꺼워졌다. 또한 이 유적지에서 발굴되는 상·하층의 토기가 제작상의 현격한 차이를 보이고 있으나 중간단계의 토기가 출토되지 않고 있으므로 보아 육지

부의 새로운 토기제작 기술을 사용했다기 보다는 새로운 토기 제작 기술을 습득한자들의 유입이라는 면이 더 타당할 것이라 여겨진다. 이로 미루어 보아 제주도의 공렬 토기는 바로 적갈색 광지 1식 토기로 이어지는 독자적 발전 과정을 갖는 것으로 추정되며, 결국 이곳 광지리 패총은 어떤 한 지점에서 순차적으로 형성된 것이 아니라, 각 시기마다 당대 주민들의 삶의 공간 근처에 패총을 형성한 것으로 보고되고 있다(북제주군 등 1997).

이 유적지에서 발굴된 토기편 중 본 연구에는 광지1식 토기로 불리는 적갈색 호형토기편을 사용했다. 토기편의 표면과 안쪽면 모두 적갈색을 띠고 있고, 두께는 1.2~1.5cm이고 태토는 정선되지 않았다. 태토에는 보강재로 현무암질 모래를 섞었는데, 큰 알갱이는 5mm 씩 하는 것도 있으면서 크기도 고르지 않았다.



Fig. 13. The shape of Gwakji-ri pottery.

#### 4) 삼양동 유적지와 출토 토기

제주시 삼양동 유적은 삼양해수욕장 뒤편의 대지를 끼고, 동서 1.2~1.5Km, 남북 0.5~0.6Km 정도인 100,000m<sup>2</sup> 정도의 범위를 가진 기원전 1세기를 전후하여 대단위 마을이 있었던 유적으로 확인되고 있다(Fig. 14).

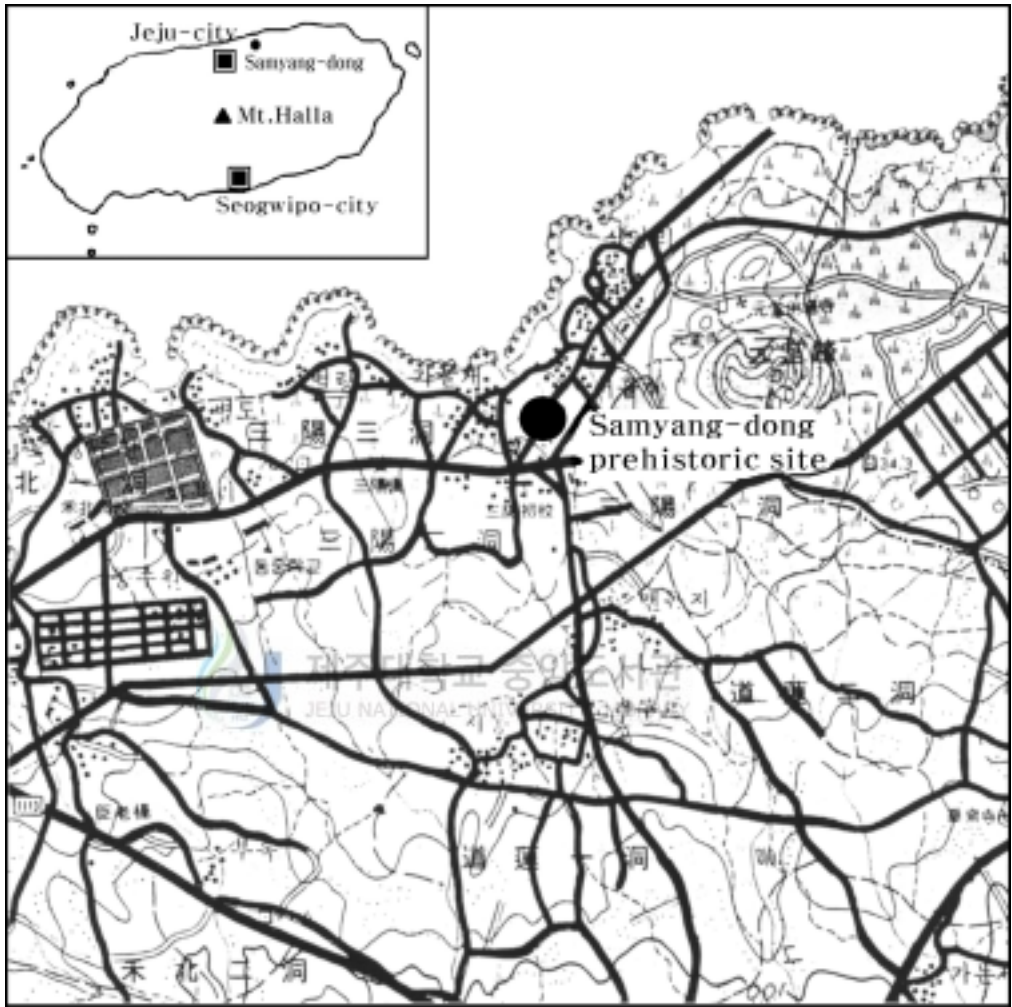


Fig. 14. The location of Samyang-dong prehistoric site.

이 유적에서는 단면이 원형, 타원형, 삼각형 점토대토기, 전형적인 광지리식 토기와는 구분되는 삼양동식 적갈색 토기, 손잡이토기 등의 토기류가 출토되었다. 또한 간돌검, 화살촉, 동검, 철기, 돌 대패, 숫돌 등과 함께 쌀, 보리, 콩, 비자 등의 탄화곡물도 확인되고 있고, 공동 화덕시설 등과 함께 토기 가마가 발굴되었다. 이 유적지에서 노출된 유구와

유물의 공반상을 분석한 결과 4단계의 시기 설정이 가능하다. 첫 번째 시기는 청동기시대 이래의 무문토기가 이어져 내려오는 시기로 매우 짧은 시기에 걸쳐 형성된 것으로 토기는 주로 심발형 토기를 사용하고 있다. 두 번째 시기는 육지산 원형점토대토기가 유입되는 단계로 이 시기는 제주도에서 직립구연 무문토기와 원형점토대토기가 공반되는 시기이다. 세 번째 시기는 제주산 점토대토기와 삼양동식토기가 공반하는 시대로 이 단계에 해당하는 토기가 삼양동 유적에서 가장 많이 확인되는 것으로 보아 이 단계가 삼양동 유적에서 가장 대규모의 마을을 형성했던 것으로 보인다. 네 번째 시기는 삼양동식 토기가 주를 이루고 있으며 일부 광지리식 토기와 회색연질토기가 확인되는 시기이다. 이러한 점으로 미루어 볼 때 삼양동 유적의 토기의 다변화는 지역적 특성에 적합한 토기를 선별적으로 고려하여 채택하고 사용하였기 때문으로 생각된다(제주시, 2001).

이 유적지에서 발굴된 토기편 중 본 연구에서는 태토에 포함된 보강제의 종류와 형태적 특성에 따라 삼양동식 토기로 분류되는 토기편을 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 토기편의 표면은 무늬가 없는 고운 점토질 성분으로 두께는 0.7 cm ~0.8 cm 내외이며 표면은 보강제로 사용한 비교적 굵은 현무암질 모래 알갱이가 보이며 토기 표면은 모두 적갈색을 띠고 있었다.



Fig. 15. The shape of Samyang-dong pottery.

### 3. 실험 시료 제작

본 실험에 사용된 토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편은 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자 사발에서 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-선 회절분석, X-선 형광분석용 시료로 사용하였다. Mössbauer 흡수체로 사용된 시료는 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 disk형으로 만든 다음 양면을 알루미늄 foil로 봉하여 사용하였다.

### 4. 실험 장치 및 방법

#### 1) X-선 회절 분석



본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series 중, model No. 2200 전자동 X-선 회절분석기였고, X-선은 Ni filter를 통하여 얻은 파장이 1.542495 Å인 CuK $\alpha$ 선이였다. X-선 회절선 측정시 양질의 회절 결과를 얻기 위해 흑연 monochrometer를 사용하였고, 2 $\theta$ 의 범위가 10°~ 90°사이에서 scanning speed 1°/min.로 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이었다.

#### 2) X-선 형광 분석

본 연구에 사용된 X-선 형광 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분석기이며, 전압 전류 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 과녁이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950 °C의 온도에서 연소시킨 시료 0.7 g와 용제(Li<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, lithium tetraborate) 7 g를 혼합하여 제작하였고, 검정에 이용된 표준 물질은 미국지질연구소(USGS)에서 제작한 국제공



인 표준 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준 물질 12였으며, 이 시료들의 화학 조성의 범위가 한정되어 있으므로 그 범위를 확장시키기 위해 표준 물질 및 표준 시약을 이용하여 950 °C에서 30분 이상 가열하여 제작한 15개의 표준 시편을 사용하였다.

### 3) Mössbauer 스펙트럼 분석

본 연구에 사용된 Mössbauer spectrometer는 Austin사의 S - 600형이다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 등가속도형으로서 컴퓨터로 제어되어, 저장할 수 있도록 하였다. Mössbauer spectrometer system은 Fig. 16에 나타나 있으며, 작동원리는 다음과 같다.

먼저 컴퓨터에서 나오는 6 MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 spectrometer를 작동시키면 spectrometer는 조정된 Doppler 속도에 맞는 전기적 신호를 보내어 linear drive motor (E. M. T.)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 drive motor의 한쪽 끝에 부착되어 있는  $^{57}\text{Co}(\gamma\text{-ray source})$ 에서 방출되는  $\gamma\text{-ray}$ 는 Doppler 효과에 의하여  $\pm \frac{v}{c} E_\gamma$ 의 Doppler 에너지를 얻게 된다. Doppler 에너지를 얻은  $\gamma\text{-ray}$ 는 흡수체를 통과한 후 검출기에 도달하여 검출기 내부의 Kr-CO<sub>2</sub> 혼합 기체를 이온화시킨다. 이때 검출기에는 1800 V의 고전압을 걸어주어 이온화된 기체에 전기적 에너지를 공급한다. 이온화된 기체의 전기적 신호는 pre-amplifier(scp-400A)와 linear amplifier에 의해 증폭된 후 linear gate(LG-200A)에서 14.4 keV에 해당하는 신호만이 검출되어 컴퓨터에 누적된다.

linear drive motor의 등가속도 운동에 의한 Doppler 속도는 He-Ne 기체 레이저를 광원으로 하는 Michelson 간섭계를 사용하여 측정하였다. 여기서 He-Ne 기체 레이저는 광원으로 사용되며, 레이저에서 나온 빛은 두 개의 프리즘으로 구성된 광선분할기(beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정거울과  $\gamma\text{-ray source}$ 가 부착된 이동거울로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통하여 45°거울에 모여 photo-detector로 입사된다. 이때 두 빛은 광로차에 의하여 보강간섭과 소멸간섭이 발생되어 photo-detector로 입사되는

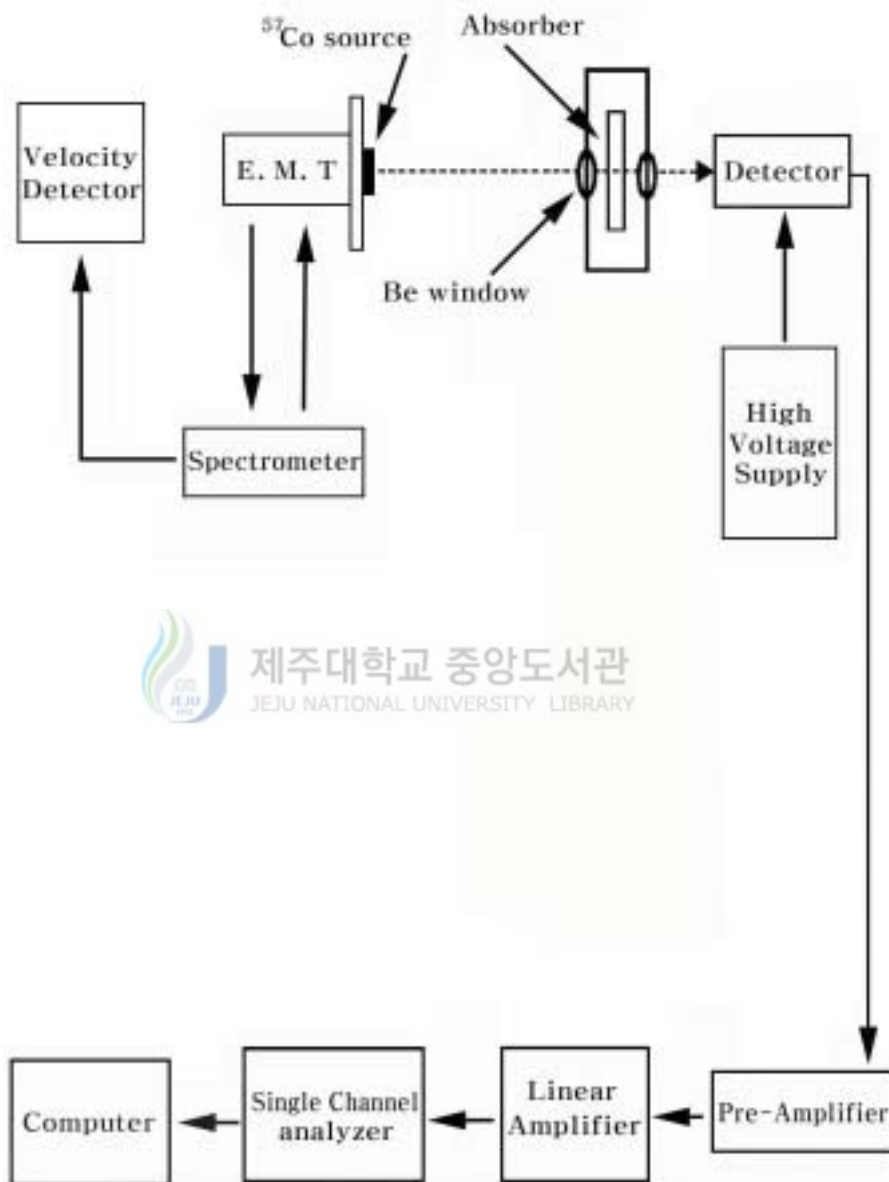


Fig. 16. Block diagram of Mössbauer spectrometer system.

빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광계로 측정하였으며,  $\gamma$ -ray source는 Du Pont사 제품으로 6  $\mu\text{m}$ 두께의 rhodium에 electrodeposit시킨 10 mCi  $\text{Co}^{57}$  단일 source를 사용하여 측정하였다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때  $\gamma$ -ray source와 detector사이의 거리를 120 mm로 유지하고 공명흡수선을 측정하여 측정계수가 약  $3 \sim 4 \times 10^5$  까지 되도록 하였으며, Doppler 속도는  $\pm 16 \text{ mm/sec}$ 가 되도록 조절하였다.

또한 Mössbauer 스펙트럼 분석은 Lorentzian 함수를 사용한 최소자승법으로 수행하였다.



## V. 실험 결과 및 고찰

### 1. X-선 회절 분석

제주도의 4개 지역에서 채취한 19개의 선사시대 토기편에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였다. 4개 지역의 토기편 시료에 대한 결정 구조는  $2\theta$ 를 10. ~ 90. 범위에서 조사하였다.

그러나  $2\theta$ 가 45. ~ 80. 범위에서 범위 내에서는 석영( $\text{SiO}_2$  : quartz)에 의한 회절 선들이 주종을 이루었고, 침철석( $\text{FeOOH}$  : goethite)이나 적철석( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : hematite)과 같은 산화철 광물에 의한 강한 회절선을 관측하기가 어려웠다. 침철석이나 적철석과 같은 산화철 광물이 찰흙에 들어 있을 때 X-선 회절에 의해 이들을 검출할 수 있는 강한 회절 선들은 주로  $20^\circ \sim 42^\circ$ 사이의  $2\theta$ 위치에서 나타나므로  $2\theta$ 의 측정 범위를  $15^\circ \sim 45^\circ$ 의 범위로 하였다.

제주도는 화산활동에 의하여 생성된 섬으로써, 화산암 내에는 다량의 Fe 화합물이 포함되어 있고, 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 줄 뿐 아니라, 제주도 토양의 일부는 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을 가지고 있다. 따라서 제주도 선사시대 토기는 현무암이 풍화된 찰흙질 고 토양(paleo soil)이 풍화된 흙을 주 모재로 하고, 이 때 바탕 흙의 끈기를 낮춰서 토기를 빚어 올리기 쉽고 건조시킬 때 그 사이로 수분이 달아나는 것을 도와 주며 토기를 구울 때 뒤틀리거나 지나치게 줄어드는 것을 막아주기 위한 보강재로 주로 현무암질 모래알갱이를 사용하여 제작하기 때문에 침철석이나 적철석과 같은 산화철광물들이 토기편에 많이 함유되어 있다. 따라서 토기편의 산화철 광물을 주로 검출하기 위하여  $2\theta$ 의 측정 범위를  $15^\circ \sim 45^\circ$ 의 범위로 하였고, 측정된 X-선 회절선은 JCPDS(Joint Committee on Power Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt법으로 구성광물을 확인하였고, 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼은 Fig. 17, 18, 19, 20에 나타내었다.

## 1) 고산리 토기

Fig. 17은 고산리 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이를 통해서 보면  $2\theta$ 가  $20.90^\circ$ ,  $23.60^\circ$ ,  $35.70^\circ$ 부근에서 나타나는 회절선들은 석영에 의한 회절선들이고,  $2\theta$ 가  $21.20^\circ$ ,  $23.60^\circ$ ,  $28.01^\circ$ 부근에서는 강옥( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Corundum)에 의한 회절선들이,  $2\theta$ 가  $20.89^\circ$ ,  $23.60^\circ$ ,  $27.71^\circ$ 부근에서는 장석(feldspar)에 의한 회절선들이,  $2\theta$ 가  $20.80^\circ$ ,  $39.40^\circ$ 부근에서는 점토광물(clay mineral)에 의한 회절선들이 나타나고 있다. 그리고  $2\theta$ 가  $15.20^\circ$ 부근에서는 적철석에 의한 회절선이,  $2\theta$ 가  $33.6^\circ$ 부근에서는 침철석에 의한 회절선이 미세하게 나타나고 있다. 또한 시료에 따라 다소의 차이가 있지만  $2\theta$ 가  $26.70^\circ$ ,  $28.10^\circ$ 부근에서  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{AlPO}_4$  등에 의한 회절선도 각기 조금씩 나타나고 있으나, 물라이트(mullite), 크리스토팔라이트(cristobalite) 등에 의한 회절선은 관측되지 않았다.

이로부터 고산리 토기편에는 석영과 장석과 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 강옥과 점토광물도 들어 있음을 확인할 수 있다.



## 2) 상모리 토기편

Fig. 18은 상모리 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이를 통해서 보면  $2\theta$ 가  $20.87^\circ$ ,  $23.60^\circ$ ,  $36.60^\circ$ ,  $40.50^\circ$ 부근에서 나타나는 강한 회절선들은 석영에 의한 회절선들이고,  $2\theta$ 가  $21.70^\circ$ ,  $23.70^\circ$ 부근에서는 강옥에 의한 회절선들이 나타나고,  $2\theta$ 가  $23.70^\circ$ ,  $27.80^\circ$ 부근에서는 장석에 의한 회절선들이 나타났으며,  $2\theta$ 가  $19.70^\circ$ 부근에서는 점토광물에 의한 회절선이 나타나고 있다. 그리고  $2\theta$ 가  $26.60^\circ$ ,  $28.10^\circ$ 부근에서는  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{AlPO}_4$  등에 의한 회절선도 역시 각기 조금씩 나타나고 있다. 그러나 적철석과 침철석과 같은 산화철 광물의 회절선과 물라이트, 크리스토팔라이트 등에 의한 회절선은 관측되지 않았다.

이로부터 상모리 토기편에도 석영과 장석과 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 점토광물도 들어 있음을 확인할 수 있다.

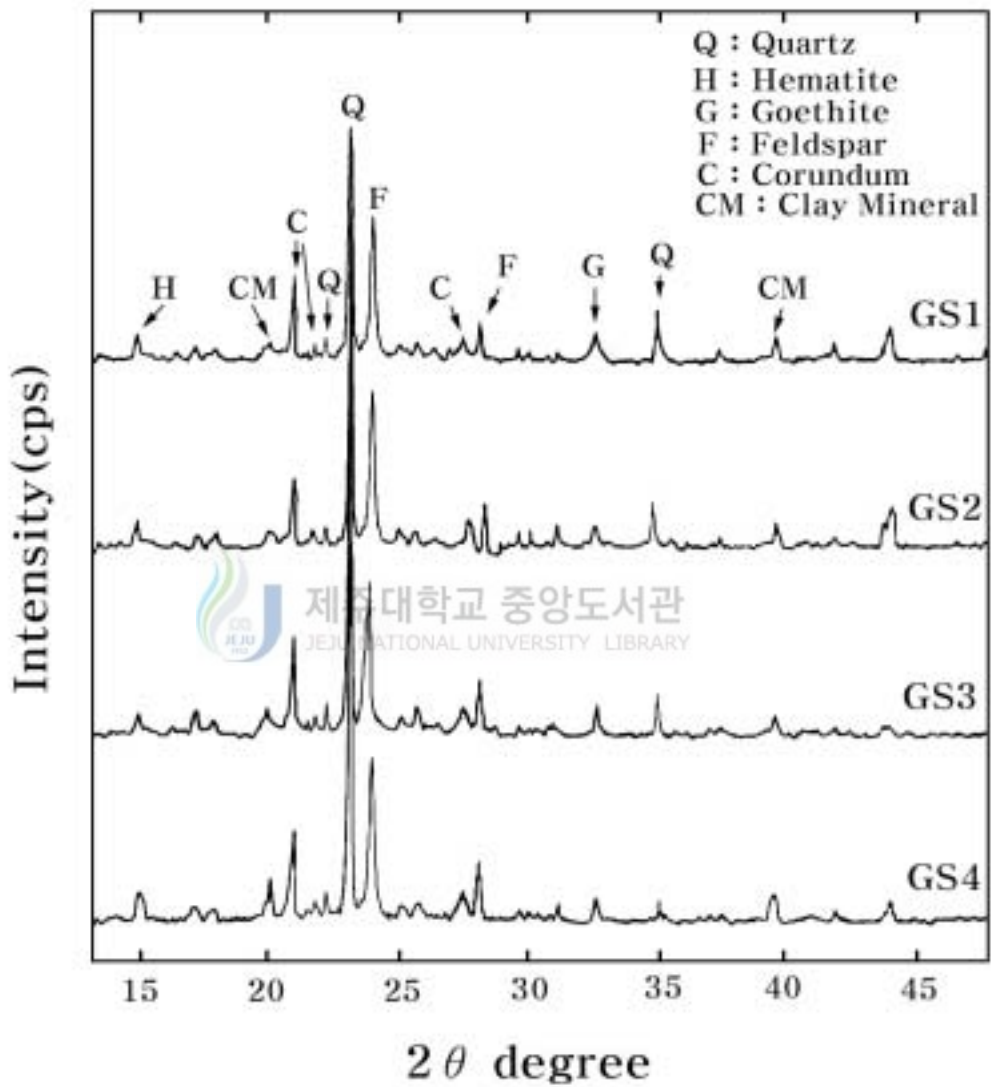


Fig. 17. The X-ray diffraction spectra of Gosan-ri pottery.

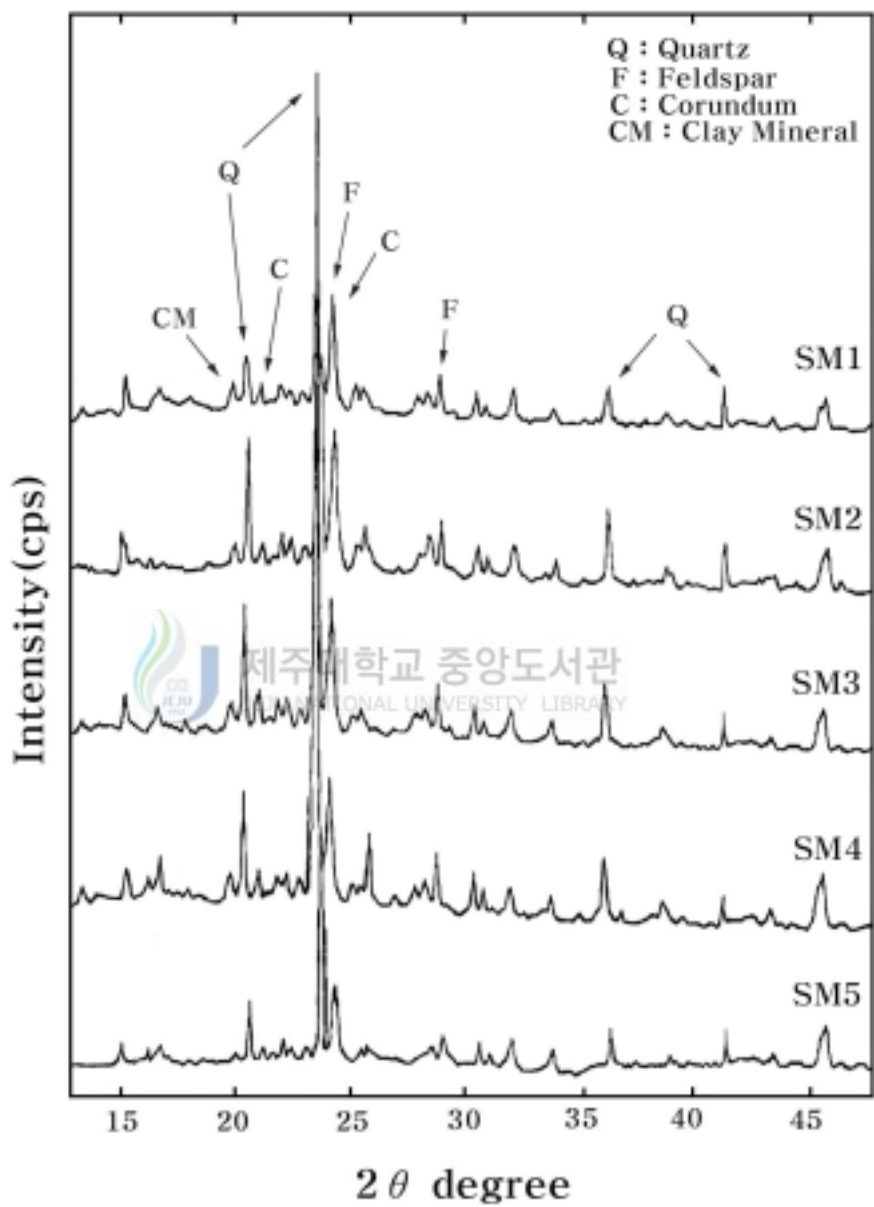


Fig. 18. The X-ray diffraction spectra of Sangmo-ri pottery.

### 3) 팍지리 토기

Fig. 19는 팍지리 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이를 통해서 보면  $2\theta$ 가  $20.80^\circ$ ,  $23.70^\circ$ ,  $35.05^\circ$ ,  $39.50^\circ$ 부근에서 나타나는 강한 회절선들은 석영에 의한 회절선들이고,  $2\theta$ 가  $23.60^\circ$ ,  $28.01^\circ$ 부근에서는 강옥에 의한 회절선들이 나타나고,  $2\theta$ 가  $23.60^\circ$ ,  $29.01^\circ$ 부근에서는 장석에 의한 회절선들이 나타났으며,  $2\theta$ 가  $19.60^\circ$ 부근에서는 점토광물에 의한 회절선이 나타나고 있다. 그리고  $2\theta$ 가  $20.08^\circ$ ,  $26.60^\circ$ ,  $28.10^\circ$ 부근에서는  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{AlPO}_4$  등에 의한 회절선도 역시 각기 조금씩 나타나고 있다. 그러나 적철석과 침철석과 같은 산화철 광물의 회절선과 물라이트, 크리스토팔라이트 등에 의한 회절선은 관측되지 않았다. 이로부터 팍지리 토기편에도 석영과 장석과 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 점토광물도 들어 있음을 확인할 수 있다.

### 4) 삼양동 토기



Fig. 20은 삼양동 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이를 통해서 보면  $2\theta$ 가  $21.95^\circ$ ,  $23.59^\circ$ ,  $29.78^\circ$ ,  $43.04^\circ$ 부근에서 나타나는 강한 회절선들은 석영에 의한 회절선들이고,  $2\theta$ 가  $20.89^\circ$ ,  $24.06^\circ$ ,  $28.00^\circ$ 부근에서는 강옥에 의한 회절선들이 나타나고,  $2\theta$ 가  $17.17^\circ$ ,  $26.39^\circ$ ,  $31.05^\circ$ 부근에서는 장석에 의한 회절선들이 나타났으며,  $2\theta$ 가  $15.08^\circ$ ,  $37.04^\circ$ 부근에서는 점토광물에 의한 회절선이 나타나고 있다. 그리고  $2\theta$ 가  $40.83^\circ$ 부근에서는 적철석에 의한 회절선이,  $2\theta$ 가  $25.24^\circ$ ,  $34.07^\circ$ 부근에서는 침철석에 의한 회절선이 아주 미세하게 나타나고 있다. 또한  $2\theta$ 가  $22.06^\circ$ ,  $35.07^\circ$ ,  $40.03^\circ$ 부근에서는  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{AlPO}_4$  등에 의한 회절선도 역시 각기 조금씩 나타나고 있다. 그러나 물라이트, 크리스토팔라이트 등에 의한 회절선은 관측되지 않았다.

이로부터 삼양동 토기편에도 석영과 장석과 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 점토광물도 들어 있음을 확인할 수 있다.



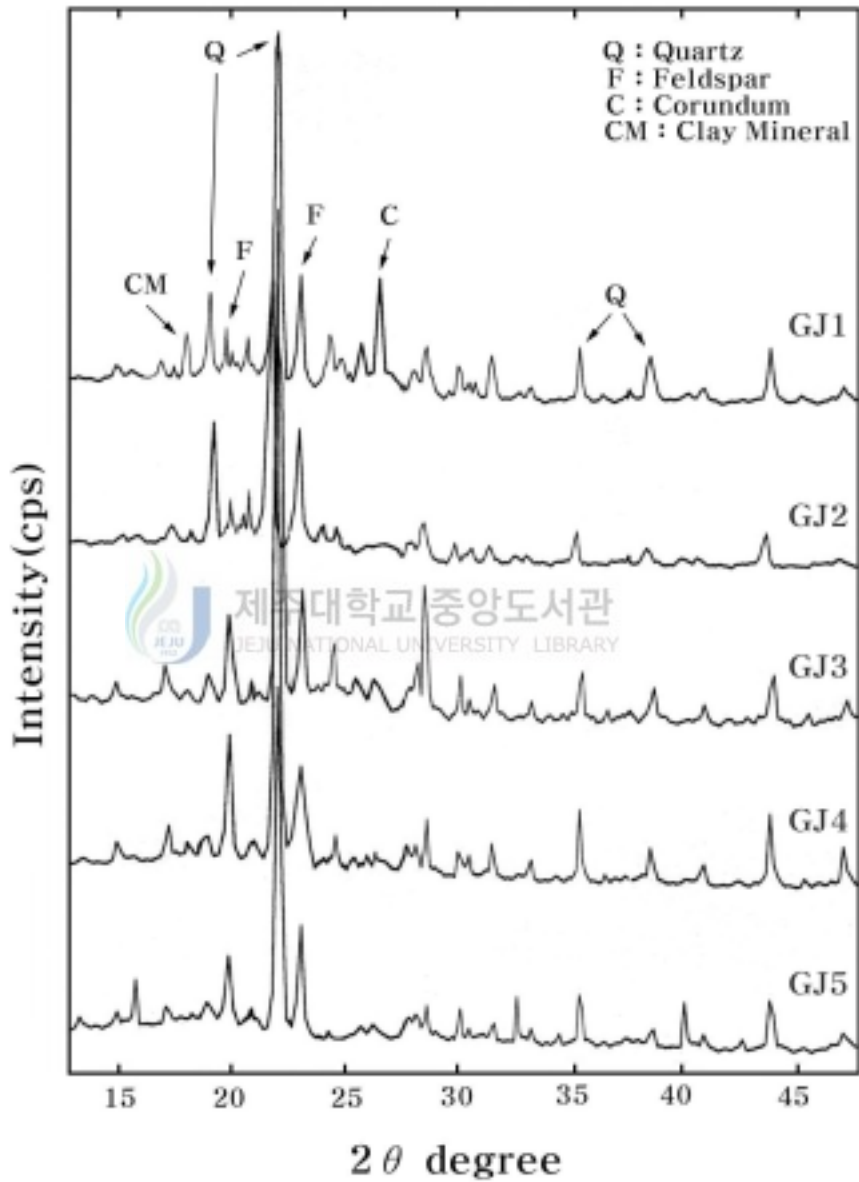


Fig. 19. The X-ray diffraction spectra of Gwakji-ri pottery

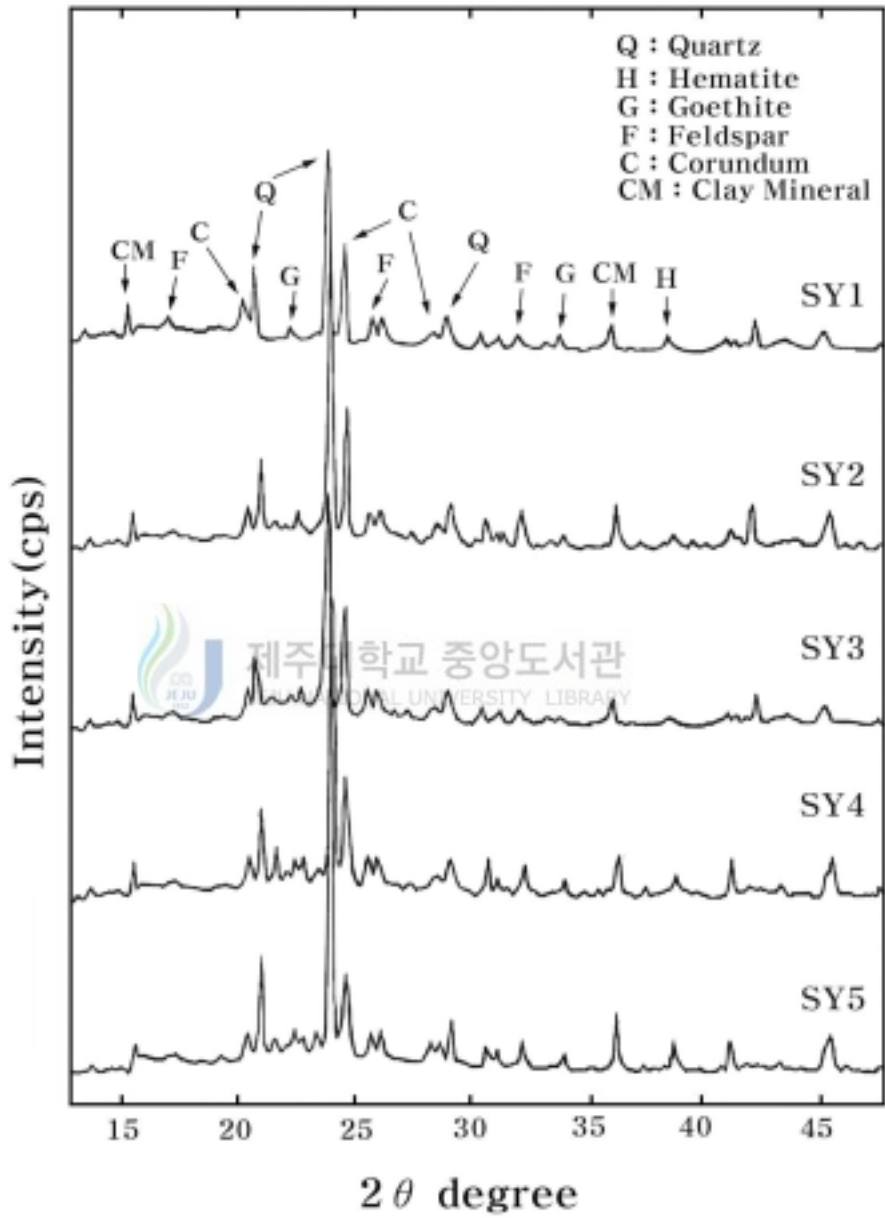


Fig. 20. The X-ray diffraction spectra of Samyang-dong pottery.

이상의 검토를 통해서 볼 때 제주도 선사시대 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼에서 석영, 장석, 점토광물, 강옥 등의 회절선들은 4개 지역의 토기 시료 모두 나타나고 있으나, 적철석과 침철석과 같은 산화철 광물은 고산리, 삼양동 토기편 시료에서는 이들의 X-선 회절선이 약하게 나타나고 있고, 상모리, 광지리 토기편 시료에서는 이들을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절선이 나타나지 않았다.

제주도에서 토기를 만들기에 알맞은 점토층 형태의 하나는 고 토양(paleo soil)으로서 두 암석층사이에 끼어있는 것이고, 다른 하나는 현무암 함몰지에 쌓여 있는 것이다. 첫 번째 경우는 시기가 다른 두 개의 현무암층 또는 현무암층과 응회암층 사이에 협재된 고 토양으로, 이것은 미세한 수평 층리가 발달되어 있어 얇은 호수에서 퇴적된 것으로 보고 되고 있다. 그리고 여기에는 현무암에서는 볼 수 없는 석영과 알칼리 장석이 들어 있다. 이 광물들은 화산 활동이 일어날 때, 제주도의 기반암인 화강암류와 편마암류가 포획 분해되어 응회암류에 섞인 것으로 보고되고 있으며, 두 번째는 현무암 함몰지에 쌓인 찰흙 퇴적층으로, 이런 퇴적층은 제주도에서 흔하게 볼 수 있는데, 그것은 현무암층과 층 사이에 있는 작은 동굴이 무너질 때 이러한 함몰지가 생기기 때문이다. 이렇게 움푹 꺼진 구덩이에는 여러 크기의 다양한 알갱이가 물이나 바람에 실려와서 크기와 무게에 따라 나뉘어 쌓인다. 그리고 그것들은 오랫동안 풍화작용을 받아 찰흙이 된다(이 등, 1990). 따라서 현무암이 풍화된 찰흙질 고 토양과 보강재로 쓰인 현무암질 모래알갱이를 이용하여 제작한 제주도 선사시대 토기편 시료에 적철석과 침철석과 같은 산화철 광물이 상당량 들어있을 것으로 예상되었으나 실제로 고산리, 삼양동 토기편 시료에서는 이들의 X-선 회절선이 약하게 나타나고 있고, 상모리, 광지리 토기편 시료에서는 이들을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절선이 나타나지 않았다.

Kodama 등(1977)에 의하면 침철석과 적철석은 전체 함량의 약 7%와 10% 이상일 때에만 X-선 회절 스펙트럼 관측이 가능하다고 보고하고 있으며, 그리고 그 원인은 이들의 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 맺음변수들을 변화시켜 회절선의 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량 흡수 계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 회절선의 위치와 겹쳐져서 회절선 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로 식별이 어렵다(Cullity, 1978; Brown, 1980)고 보고하였다.

즉, X-선 회절 스펙트럼 분석에서 제주도 4개 지역의 선사시대 토기편 시료에서 적철석과 침철석과 같은 산화철 광물에 대한 회절선들이 약하게 나타나거나 이들의 회절선을 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량 치환되어 각 피크의 2 $\theta$ 가 약간 이동되어 SiO<sub>2</sub>등의 강한 회절 선과 겹쳐져 회절선 폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다.

또한 화산 활동에 의해 형성된 지역의 토양에는 비결정질 ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었으나(Song과 Yoo, 1991) ferrihydrite는 비결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절 스펙트럼이 나타나지 않고, 실제로 현무암질 고 토양이 풍화된 찰흙을 이용하여 만든 제주도 선사시대 토기편 시료에 ferrihydrite가 함유되어 있더라도 농도가 높지 않으면 X-선 회절분석으로 검출할 수 없으며, 미분된 X-선 회절로 확인할 수 있는 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg ~100 g/kg이상으로 보고되었다(Childs 등 1991). 그러나 Fig. 17, 18, 19, 20에 나타난 제주도 선사시대 토기편 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼을 통해서 보면 비결정질 ferrihydrite에 의한 X-선 회절 스펙트럼이 모두 관측되지 않는다. 따라서 제주도 4개 지역의 선사시대 토기편의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이하일 것으로 생각된다.

X-선 회절 스펙트럼 분석을 통하여 토기 시료에 존재하는 광물 등을 검사하여 각 광물들의 열변성 온도와 비교하여 토기의 소성 온도를 추정할 수 있다. Glass(1945)에 의하면 카올린나이트(kaolinite)와 같은 점토광물은 600°C 정도까지 가열하면 분해가 시작되고, 몬트모릴로나이트(montmorillonite)경우에는 700°C 가까이 되면 분해가 시작되어 결정구조가 변하게 된다. 따라서 카올린나이트와 몬트모릴로나이트와 같은 점토 광물이 존재하면 토기의 소성온도는 700°C 이하라고 생각할 수 있을 것이다. 그러나 분해가 완전치 않으면 물과 결합(rehydration)하여 원래의 상태로 돌아갈 수 있다. 즉, 600°C~700°C에서 결정화가 탈수(dehydration)하여 카올린(kaoline)은 메타카올린(meta-kaoline)이 되고, 몬트모릴로나이트는 몬트모릴로나이트 무수물(無水物)이 되는데, 이것은 800°C~900°C까지 비교적 안정하나 가열이 충분치 않으면 다시 물과 결합하여 원래 상태로 돌아간다. 그러나 1,000°C 가까이 되면, 물라이트, 크리스토팔라이트, 스피넬(spinel) 등 고온결정상(高溫結晶狀)과 유리상(琉璃相, glass phase)이 생성된다. 이들은 가수분해가 되지 않으므로 소

성온도를 가리켜 주는 지표가 될 수 있다(李, 1988).

Glass(1945)는 결정화가 잘된 카올린나이트는 1,000°C에서  $\gamma$ -알루미나가 형성되고, 물라이트는 1,250°C에서 생성되며 크리스토팔라이트는 1,300°C가 되어야 생성된다고 하였고, Wahl(1962)은 Mg, Fe, Pb, Ca 등 불순물이 소량 함유되어 있어도 고온결정상의 형태에 영향을 주며, 975°C에서 발열 회절선과 함께 1차 물라이트가 형성되고, 1,200°C에서는 2차 물라이트가 형성되고, 1,250°C에서는 크리스토팔라이트의 강한 회절선을 보여 준다고 보고하였다.

이상의 검토로부터 제주도 4개 지역에서 발굴된 선사시대 토기는 석영과 같은 규산염 광물이 주성분이며, 점토광물과 장식 등의 회절선은 나타나고 있으나, 물라이트와 크리스토팔라이트 등에 의한 회절선은 관측되지 않고 있다. 따라서 이들 토기의 소성온도는 800°C 이하라고 생각된다.

## 2. X-선 형광 분석



### 1) 제주도 선사시대 토기의 화학조성

제주도는 주로 신생대 제3기말 플라이오세(Pliocene)로부터 제4기 플라이스토세(Pleistocene)에 걸쳐 일어난 화산활동에 의하여 생성된 섬으로써, 화산암 내에는 다량의 Fe 화합물이 포함되어 있고, 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 줄 뿐 아니라, 제주도 토양의 주 모재는 현무암이고 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을 가지고 있다. 따라서 현무암이 풍화된 찰흙질 고 토양(paleo soil)과 보강재로 쓰인 현무암질 모래알갱이를 이용하여 제작한 제주도의 4개 지역에서 채취한 19개의 선사시대 토기편의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 하였고 그 결과를 Table 4, 5, 6, 7에 나타내었다.

Table 4. Chemical composition of Gosan-ri pottery.

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Total Fe

\*\* L.O.I : Loss on Ignition

(Unit : wt%)

Sample Components	Gosan-ri pottery			
	GS1	GS2	GS3	GS4
SiO <sub>2</sub>	63.77	64.71	51.59	50.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.37	17.49	20.85	21.38
*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.22	4.78	11.49	12.40
MnO	0.05	0.05	0.06	0.12
CaO	1.10	1.14	2.21	1.36
MgO	0.30	0.39	1.03	1.49
K <sub>2</sub> O	2.84	2.91	2.04	1.68
Na <sub>2</sub> O	1.05	1.11	2.06	1.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.20	1.11	0.55
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.76	2.18	2.10
**L.O.I	7.98	7.29	5.40	7.26
<b>Total</b>	<b>100.61</b>	<b>100.85</b>	<b>100.02</b>	<b>100.05</b>

Table 5. Chemical composition of Sangmo-ri pottery.

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Total Fe

\*\* L.O.I : Loss on Ignition

(Unit : wt%)

Sample Components	Sangmo-ri pottery				
	SM1	SM2	SM3	SM4	SM5
SiO <sub>2</sub>	58.82	56.26	61.70	60.96	56.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.76	16.79	14.79	15.83	16.00
*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.05	7.41	7.12	7.25	8.42
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04
CaO	3.11	3.21	2.74	2.36	2.17
MgO	2.74	2.72	2.59	2.31	1.69
K <sub>2</sub> O	1.52	1.53	1.83	1.94	1.53
Na <sub>2</sub> O	1.71	1.82	1.90	1.66	1.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.25	0.25	0.18	0.19	0.23
TiO <sub>2</sub>	1.39	1.59	1.61	1.41	1.68
**L.O.I	5.92	7.67	4.78	5.80	10.24
<b>Total</b>	<b>99.34</b>	<b>99.27</b>	<b>99.01</b>	<b>99.77</b>	<b>100.14</b>

Table 6. Chemical composition of Gwakji-ri pottery.

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Total Fe

\*\* L.O.I : Loss on Ignition

(Unit : wt%)

Sample Components	Gwakji-ri pottery				
	GJ1	GJ2	GJ3	GJ4	GJ5
SiO <sub>2</sub>	58.43	61.66	59.21	61.86	58.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.62	18.39	15.32	17.21	14.52
*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.77	6.68	6.99	5.73	8.76
MnO	0.10	0.06	0.06	0.04	0.80
CaO	3.95	2.88	4.42	2.77	3.84
MgO	10.07	2.64	2.78	1.97	2.83
K <sub>2</sub> O	1.32	1.87	1.72	2.14	1.91
Na <sub>2</sub> O	1.08	1.76	1.79	1.87	1.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.24	0.42	0.67	0.38
TiO <sub>2</sub>	1.29	1.70	1.46	1.53	1.58
**L.O.I	0.50	0.80	5.43	4.06	4.31
<b>Total</b>	<b>99.23</b>	<b>98.68</b>	<b>99.60</b>	<b>99.86</b>	<b>99.33</b>



Table 7. Chemical composition of Gwakji-ri pottery.

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Total Fe

\*\* L.O.I : Loss on Ignition

(Unit : wt%)

Sample Components	Samyang-dong pottery				
	SY1	SY2	SY3	SY4	SY5
SiO <sub>2</sub>	56.39	51.52	58.12	53.27	55.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.38	18.46	19.24	19.51	18.90
*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.96	9.07	8.36	7.76	9.83
MnO	0.04	0.06	0.02	0.02	0.05
CaO	2.45	3.15	2.74	2.14	2.01
MgO	1.66	2.26	2.39	2.48	1.63
K <sub>2</sub> O	1.49	1.65	1.96	2.97	1.60
Na <sub>2</sub> O	1.30	1.72	1.87	1.76	1.87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.56	3.57	2.30	2.43	5.28
TiO <sub>2</sub>	1.75	2.23	1.61	1.65	2.04
**L.O.I	5.14	6.67	4.82	5.81	4.07
<b>Total</b>	<b>100.12</b>	<b>100.38</b>	<b>103.43</b>	<b>99.83</b>	<b>102.91</b>

Table 4, 5, 6, 7를 통해서 보면 제주도 선사시대 토기편 시료에 따라 화학성분의 함량이 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 동일한 지역에서 동질인 원료들을 사용하여 태토의 성분 조절을 일관되게 하면서, 토기를 제작했다고 보여지는데 토기편 시료에 따라 근소한 차이를 보이는 것은 토기를 제작하는 과정에서 점토와 보강재를 혼합하는 차이에 따라 불순물과 유기물 등이 소성에 미친 영향이 아닌가 생각된다.

제주도의 4개 지역에서 채취한 19개의 선사시대 토기편의 X-선 형광 분석을 통한 화학성분을 Shin and Tavernier(1988)와 Song and Yoo(1991)의 연구에서 밝힌 제주도 화산회토의 성분과 비교할 때 분석 토기편의  $\text{SiO}_2$  함량은 48.60 wt% ~ 63.77 wt%로 나타나 염기성 현무암이 주 모재인 화산회토의  $\text{SiO}_2$  함량 22.00 wt% ~ 43.00 wt%에 비해 큰 수치를 보이고 있다. 그리고  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 14.79 wt% ~ 21.35 wt%로 화산회토의 26.70 wt% ~ 34.09 wt%와 비교해 볼 때 낮은 수치를 보였고,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량은 4.78 wt% ~ 12.40 wt%로 화산회토의 10.15 wt% ~ 16.81 wt%와 비교해 볼 때 낮게 분석되었다.

강(1997)이 제주도 찰흙에 대한 연구에서 밝힌 제주도 찰흙의  $\text{SiO}_2$  함량 59.86 wt% ~ 63.59 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량 14.77 wt% ~ 18.52 wt%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량 6.34 wt% ~ 8.03 wt%과 분석 토기의 화학성분과 비교할 때는  $\text{SiO}_2$  함량과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 비슷하였으나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량의 최저값은 낮았으며, 최고값은 높게 분석되었다.

또한, 제주도와 문화적 교류가 많았다고 여겨지는 전남 지방의 무문토기의 화학성분(崔 등, 1993)과도 비교하였다. 전남 여천, 승주 지방의 무문 토기의  $\text{SiO}_2$  함량은 54.19 wt% ~ 74.75 wt%로,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 11.31 wt% ~ 22.95 wt%로,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량은 2.81 wt% ~ 5.58 wt%로 분석되고 있다. 이를 통해서 보면 제주도 선사시대 토기 시료의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 매우 높았고  $\text{SiO}_2$  함량은 낮았으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 비슷하게 분석되었다.

이상의 검토에서 Shin and Tavernier(1988)와 Song and Yoo(1991)가 제주도 화산회토에 대한 연구에서 밝힌  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량에 비해 본 연구에서 사용된 4개 지역 토기에 함유된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 매우 낮은 점과  $\text{SiO}_2$  함량은 높고  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 낮은 점 등을 고려할 때 4개 지역 토기는 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성

된 찰흙(강, 1997)을 바탕흙으로 사용하여 제작되었음을 알 수 있다. 그리고 반자성 이온인 Si와 Al이 4개 지역 선사시대 토기편 시료에 모두 많이 함유되어 있음을 알 수 있지만, 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량은 극히 작고, 또 CaO 함량이 5wt% 이하로 분석되어 4개 지역 선사시대 토기는 비석회질 찰흙(Maniatis 등, 1981)을 이용하여 제작되었다고 여겨진다.

점토를 구워 토기편류를 만들 때 착색제(colourant)로는 유기물, Fe, Mn, Ti, Co 등이 있으나, Table 4, 5, 6, 7을 통해서 보면 제주도 선사시대 토기편 시료에는 이와 같은 착색제는 철과 유기물을 제외하면 다른 성분은 미량이 함유되어 있으므로 유기물과 철 함유량에 따라 토기의 색상이 좌우된다고 볼 수 있는데, 적철석, 침철석 등과 같이  $Fe^{3+}$  이온이 섞여 있으면 적색이나 황색계통이고, 자철석(magnetite), siderite 등과 같이  $Fe^{2+}$  이온이 포함되면 회색계통이다. 그리고 유기물은 그 함량과 화학상태에 따라 회색, 흑색, 갈색 등의 색조를 보인다. 토기편내의 철 함량은 태토의 성분에 달려있으나, 화학상태는 토기편을 소성하면서 달라진다. 유기물의 경우는 원래 점토에 포함되어 있었던 것도 소성하면서 연소되어 없어지지만 유기물의 완전한 연소는  $900^{\circ}C$ 에서 이루어진다(Goffer, Z., 1980).

이러한 사실을 바탕으로 볼 때 제주도 선사시대 토기편은 황갈색과 적갈색 계통으로 나타나고 있는 것으로 보아, 적철석, 침철석 등과 같이  $Fe^{3+}$  이온이 많이 섞인 점토에 현무암질 모래 등을 섞어 바탕흙으로 빚고 구웠기 때문에 색깔은 갈색계통을 띠고 있는 것이 대부분이나, 토기에 따라 색상이 근소한 차이를 보이는 것은 토기를 제작하는 과정에서 점토와 보강재로 쓰인 모래알갱이의 혼합비율에 따라 소성되면서 토기편의 층이 형성되거나 색상의 차이가 나타난다고 생각된다.

## 2) 제주도 선사시대 토기의 화합물의 분자수 비

찰흙을 이용하여 보강재와 비짐의 재료를 혼합하여 토기를 제작할 때 토기의 태토에 포함된  $SiO_2$ 와  $Al_2O_3$ 의 상대적인 함량비에 따라 토기의 소성상태에 영향을 주게 된다. 따라서 제주도 선사시대 토기편에 대하여 X-선 형광분석법으로 분석되어

중량 퍼센트로 주어진 각 화합물의 값들은 각 중량 퍼센트를 그 화합물의 분자량으로 나누어 분자수비(分子數比)로 바꾸었다. 각 화합물의 분자수비 중에서  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 분자수비를 제외하고, 나머지  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 분자수비를 합산하여  $\text{R}_x\text{O}_y$ 의 분자수비로 하였고,  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{R}_x\text{O}_y$ 의 분자수비를  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 분자수비로 나누어서  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{R}_x\text{O}_y$ 의 상대적인 분자수비를  $x$ ,  $y$ 축에 배열(李, 1988)하여 Fig. 21에 나타내었다.

Fig. 21에서 화합물의 분자수 비가 불순물이 많이 함유되는 (1)번 방향으로 나아가게 되면 이들 불순물이 일종의 조용제(助熔劑)로 작용하기 때문에 소결(燒結)온도와 유리질화 온도가 낮아진다. 흔히 보는 불순물이 많이 함유된 적색점토는  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 매우 단단하게 소결되고,  $1,250^\circ\text{C}$ 가 되면 녹아 내리지만 순수한 카올린은  $1,250^\circ\text{C}$ 까지도 기공(氣孔)이 남아 있고  $1,800^\circ\text{C}$ 가 되어서도 유리질화가 일어나지 않는 경우도 있다. 또한 불순물은 태토에 착색 작용을 하므로 이로 인해서 투광성이 떨어지고 색상이 짙어진다. 화합물의 분자수 비에서  $\text{SiO}_2$ 가 많아지는 (3)번 방향으로 나아가갈 경우 과열이 가해지면 태토가 심하게 팽창되거나 부풀림(bloating)현상이 일어나기 쉬워진다.  $\text{SiO}_2$ 가 적당량이라면 태토가 소결될 때 용적의 수축을 감해주므로 바람직하겠지만, 다량이라면 기형을 우그러뜨릴 염려가 있다. 따라서 우수한 점토란 (2)번 방향으로 나아갈수록 소결이나 유리질화에 도달하는 온도는 높아지게 된다. 이에 반하여 (4)번 방향의 영역은  $\text{SiO}_2$ 와 불순물이 함량이 높아지는 점토이므로 질이 낮은 태토에 속하게 되고 그에 따른 소결 온도는 낮아진다(李, 1988)고 하였다.

이상의 점토에서 제주도 선사시대 토기편 시료에는 X-선 회절 분석에서도  $\text{SiO}_2$ 의 회절선이 압도적으로 나타나고 있으며, X-선 형광분석에서도 제주도 선사시대 토기편 시료는 유기물함량과 Fe, Mg, K 등의 불순물 함량이 상대적으로 적고,  $\text{SiO}_2$  함량이 많다.

그래서 제주도 선사시대 토기는 불순물에 의한 소결(燒結)이나 과열에 따른 부풀림 현상은 작지만  $\text{SiO}_2$  함량이 많으므로 과열이 되면 태토가 심하게 팽창되거나 부풀림 현상이 일어나기 쉬워지는 토기라 생각 할 수 있다.

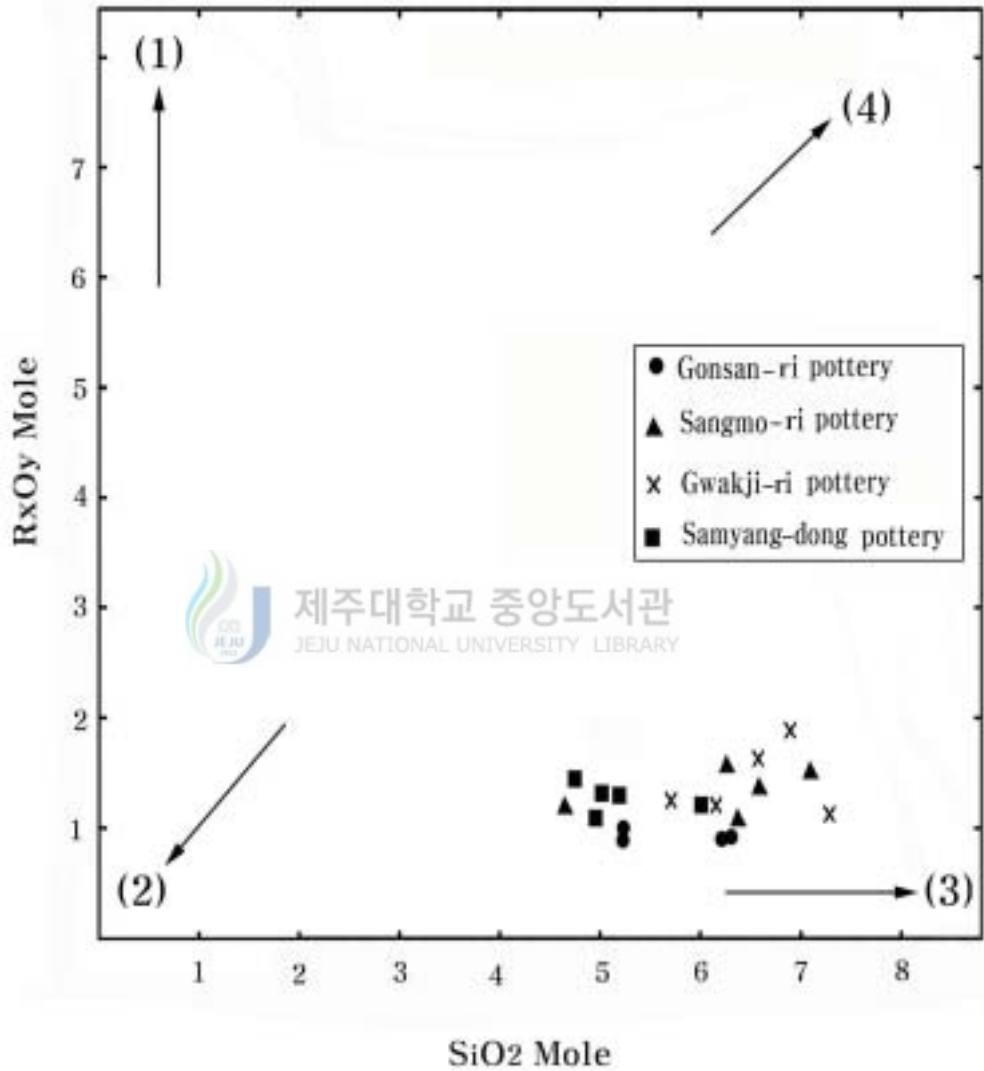


Fig. 21. The Chemistry ingredient of Jeju island pottery.

### 3. Mössbauer 스펙트럼 분석

Mössbauer 스펙트럼을 해석하는데 필요한 파라미터(parameter)들은 I. S.(Isomer Shift), Q. S.(Quadruple Splitting),  $H_{hf}$ (Magnetic Hyperfine Splitting)이다. Mössbauer 스펙트럼 분석법을 고대 토기류의 분석에 적용시켰을 때 이러한 파라미터의 변이는 원료점토의 성분, tempering에 의한 첨가제의 성분, 소성조건에 의하여 좌우된다(Grangas 등, 1971)고 보고된바 있다.

제주도 4개 지역의 선사시대 유적지에서 발굴 채취된 19개의 토기편 시료에 대해 Mössbauer 효과에 의해 나타난 이중선과 육중선을 자세히 분석하기 위해 Lorentzian 함수

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(x - v_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (80)$$

을 사용하였고, 최소제곱법을 이용하여 컴퓨터로 각각의 spectrum을 맞추었다. 여기서  $A_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $v_i$  는  $i$ 번째 공명 흡수선의 면적, 선폭 및 위치를 표현하는 속도값이고 N은 공명흡수선의 수를 나타낸다.

이 식으로부터 이성질체 이동, 전기 사중극자 이동, 초미세 자기장을 구할 수 있고, 이로부터 분석한 제주도 4개 지역에서 발굴된 19개의 토기편 시료에 대해 상온(300K)에서 측정된 Mössbauer spectrum은 Fig. 22, 23, 24, 25에 나타내었고, Lorentzian 함수를 이용한 최소자승법으로 구한 Mössbauer parameter값들은 Table 5, 6, 7, 8에 나타내었다.

#### 1) 이성질체 이동

이성질체 이동값은 흡수선의 속도 0에서 이동값으로 표준물질인 자연철에 대한 값으로철 이온의 원자가나 화학결합상태(이온결합, 공유결합)와 관계된다. 이온 결합일 경우,  $Fe^{2+}$ 는 0.7~1.4 mm/s,  $Fe^{3+}$ 는 0.1~0.5 mm/s를 보이고 공유결합일 때에는  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$

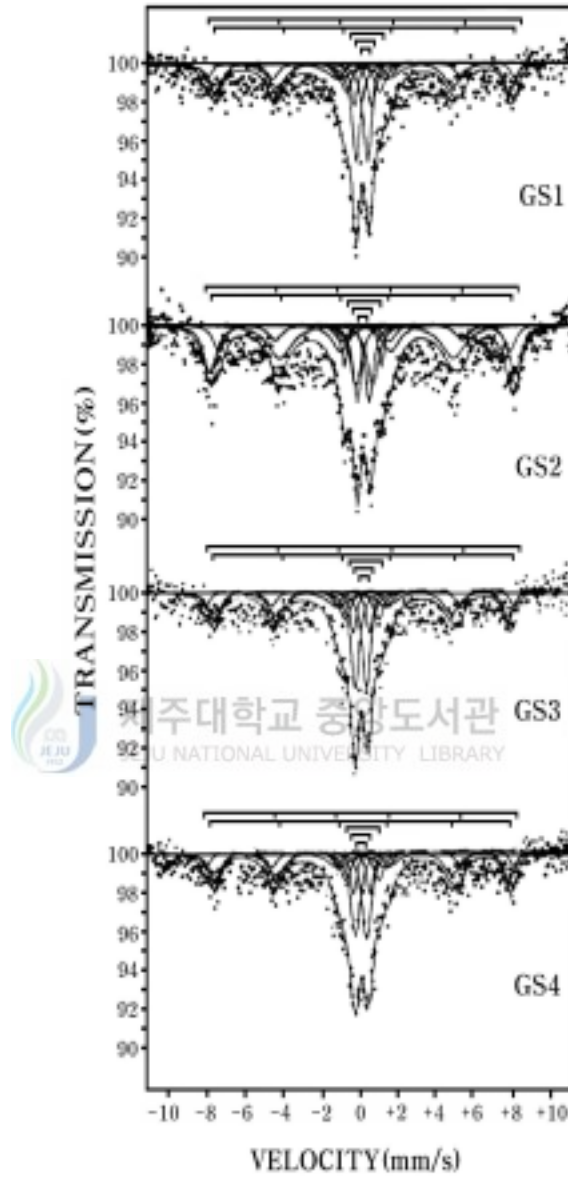


Fig. 22. The Mössbauer spectra of Gosan-ri pottery.

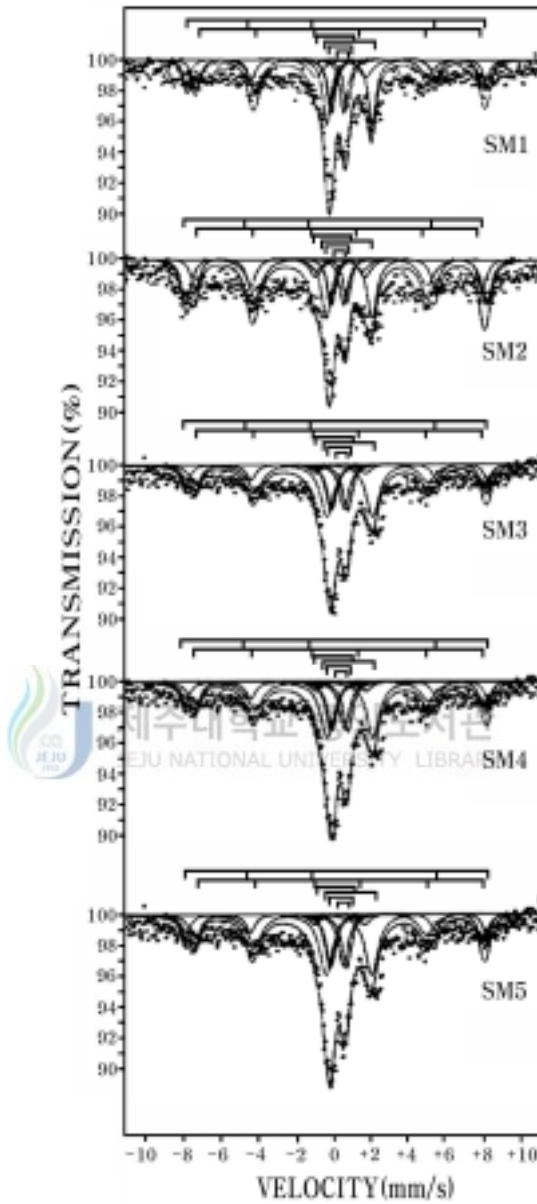


Fig. 23. The Mössbauer spectra of Sangmo-ri pottery.



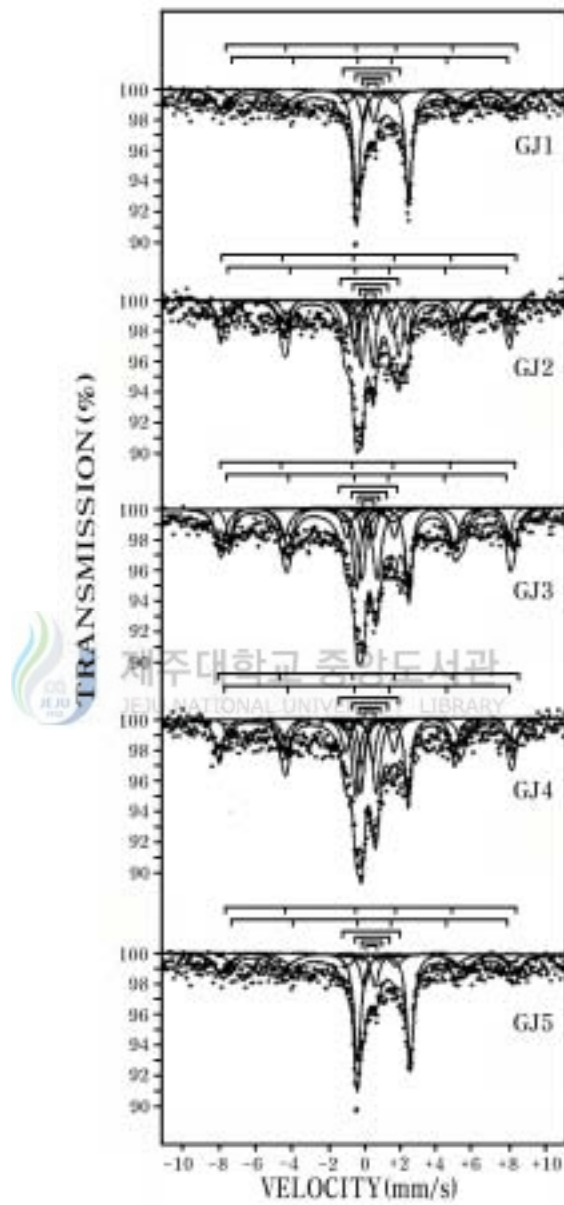


Fig. 24. The Mössbauer spectra of Gwakji-ri pottery.

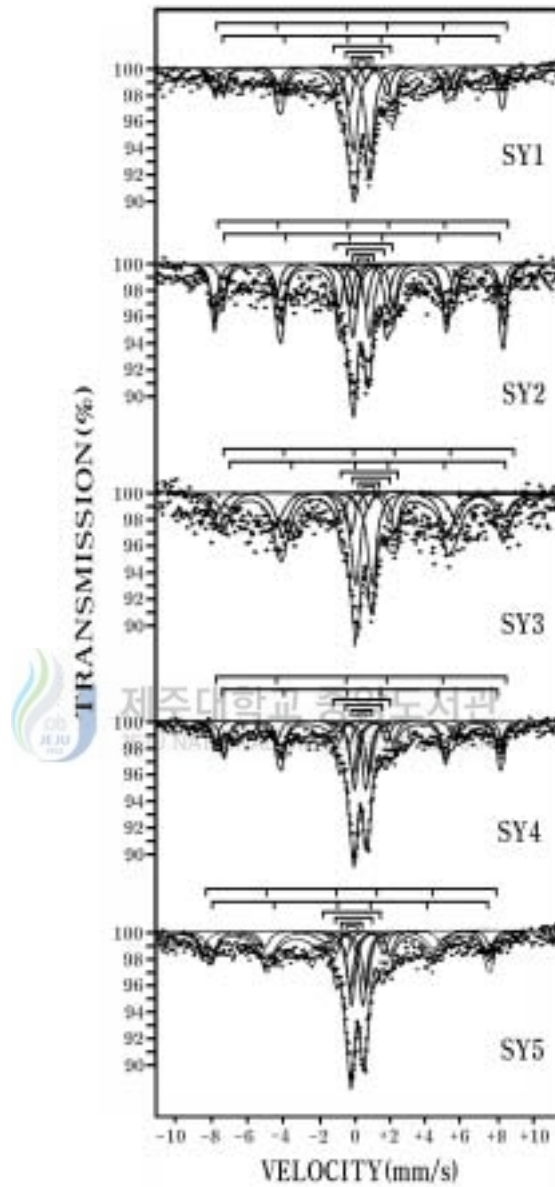


Fig. 25. The Mössbauer spectra of Samyang-dong pottery.

Table 8. Mössbauer parameters of Gosan-ri pottery.

Components \ Sample		Gosan-ri pottery			
		GS1	GS2	GS3	GS4
Fe <sup>3+</sup> doublet (D1)	I. S.(mm/s)	0.315	0.305	0.320	0.322
	Q. S.(mm/s)	1.749	1.960	1.753	1.751
	R. A.(%)	11.44	5.80	3.20	1.86
Fe <sup>3+</sup> doublet (D2)	I. S.(mm/s)	0.292	0.279	0.301	0.291
	Q. S.(mm/s)	0.877	0.895	0.804	0.994
	R. A.(%)	8.34	15.73	30.72	20.69
Fe <sup>3+</sup> doublet (D3)	I. S.(mm/s)	0.246	0.230	0.259	0.241
	Q. S.(mm/s)	0.601	0.633	0.564	0.605
	R. A.(%)	27.86	15.34	21.33	24.63
Fe <sup>2+</sup> doublet (D4)	I. S.(mm/s)				
	Q. S.(mm/s)				
	R. A.(%)				
Goethite (S1)	I. S.(mm/s)	0.317	0.317	0.273	0.276
	Q. S.(mm/s)	-0.251	-0.249	-0.203	-0.203
	H <sub>hf</sub> (kOe)	477.694	477.950	496.486	495.732
	R. A.(%)	33.60	32.17	28.72	31.93
Hematite (S2)	I. S.(mm/s)	0.333	0.336	0.343	0.346
	Q. S.(mm/s)	-0.081	-0.076	-0.166	-0.165
	H <sub>hf</sub> (kOe)	500.502	500.485	510.525	509.750
	R. A.(%)	18.77	30.96	16.03	20.88

Table 9. Mössbauer parameters of Sangmo-ri pottery.

Components \ Sample		Sangmo-ri pottery				
		SM1	SM2	SM3	SM4	SM5
Fe <sup>3+</sup> doublet (D1)	I. S.(mm/s)	0.219	0.196	0.196	0.220	0.221
	Q. S.(mm/s)	2.024	2.070	20.070	2.030	2.033
	R. A.(%)	0.47	0.19	1.19	8.82	6.58
Fe <sup>3+</sup> doublet (D2)	I. S.(mm/s)	0.269	0.272	0.267	0.268	0.268
	Q. S.(mm/s)	0.922	0.909	0.918	0.925	0.920
	R. A.(%)	14.58	10.20	9.31	6.17	11.94
Fe <sup>3+</sup> doublet (D3)	I. S.(mm/s)	0.224	0.226	0.221	0.225	0.227
	Q. S.(mm/s)	0.647	0.633	0.643	0.645	0.645
	R. A.(%)	16.30	12.21	13.10	16.69	18.03
Fe <sup>2+</sup> doublet (D4)	I. S.(mm/s)	0.841	0.845	0.841	0.840	0.842
	Q. S.(mm/s)	2.433	2.442	2.432	2.435	2.436
	R. A.(%)	20.49	18.25	17.85	21.40	12.53
Goethite (S1)	I. S.(mm/s)	0.326	0.325	0.322	0.326	0.326
	Q. S.(mm/s)	-0.061	-0.061	-0.064	-0.060	-0.060
	H <sub>hf</sub> (kOe)	477.868	477.266	477.725	477.796	477.782
	R. A.(%)	23.59	29.29	26.09	22.67	28.08
Hematite (S2)	I. S.(mm/s)	0.299	0.299	0.296	0.300	0.301
	Q. S.(mm/s)	-0.284	-0.287	-0.287	-0.283	-0.281
	H <sub>hf</sub> (kOe)	500.659	500.181	500.360	500.588	500.445
	R. A.(%)	24.58	29.85	32.47	22.94	22.83

Table 10. Mossbauer parameters of Gwakji-ri pottery.

Components \ Sample		Gwakji-ri pottery				
		GJ1	GJ2	GJ3	GJ4	GJ5
Fe <sup>3+</sup> doublet (D1)	I. S.(mm/s)	0.175	0.167	0.168	0.196	0.167
	Q. S.(mm/s)	2.019	2.017	2.018	2.070	2.017
	R. A.(%)	6.44	1.53	3.42	7.34	2.61
Fe <sup>3+</sup> doublet (D2)	I. S.(mm/s)	0.293	0.294	0.296	0.272	0.293
	Q. S.(mm/s)	0.866	0.864	0.866	0.909	0.866
	R. A.(%)	2.72	19.66	7.08	14.16	15.29
Fe <sup>3+</sup> doublet (D3)	I. S.(mm/s)	0.249	0.250	0.252	0.226	0.250
	Q. S.(mm/s)	0.587	0.585	0.590	0.633	0.585
	R. A.(%)	11.01	5.68	17.95	11.79	12.81
Fe <sup>2+</sup> doublet (D4)	I. S.(mm/s)	1.034	1.035	1.036	1.045	1.035
	Q. S.(mm/s)	2.891	2.889	2.900	2.601	2.889
	R. A.(%)	32.25	17.81	17.95	20.67	27.10
Goethite (S1)	I. S.(mm/s)	0.335	0.338	0.338	0.343	0.338
	Q. S.(mm/s)	-0.076	-0.074	-0.075	-0.078	-0.075
	H <sub>hf</sub> (kOe)	477.979	477.765	477.764	495.732	477.779
	R. A.(%)	20.07	26.29	21.57	28.79	22.33
Hematite (S2)	I. S.(mm/s)	0.300	0.303	0.304	0.302	0.303
	Q. S.(mm/s)	-0.282	-0.281	-0.282	-0.203	-0.281
	H <sub>hf</sub> (kOe)	500.787	500.573	500.559	500.182	500.588
	R. A.(%)	25.35	30.52	32.51	17.31	19.87

Table 11. Mössbauer parameters of Samyang-dong pottery.

Components \ Sample		Samyang-dong pottery				
		SY1	SY2	SY3	SY4	SY5
Fe <sup>3+</sup> doublet (D1)	I. S.(mm/s)	0.169	0.175	0.167	0.172	0.176
	Q. S.(mm/s)	2.050	2.019	2.017	2.047	2.021
	R. A.(%)	2.86	4.37	8.09	3.22	3.40
Fe <sup>3+</sup> doublet (D2)	I. S.(mm/s)	0.264	0.293	0.294	0.308	0.272
	Q. S.(mm/s)	0.851	0.866	0.864	0.865	0.848
	R. A.(%)	31.78	15.35	6.71	14.69	15.75
Fe <sup>3+</sup> doublet (D3)	I. S.(mm/s)	0.251	0.249	0.250	0.256	0.252
	Q. S.(mm/s)	0.586	0.587	0.585	0.586	0.583
	R. A.(%)	6.51	9.25	13.19	9.47	21.55
Fe <sup>2+</sup> doublet (D4)	I. S.(mm/s)	1.063	1.034	1.035	1.005	1.034
	Q. S.(mm/s)	2.875	2.891	2.899	2.885	2.890
	R. A.(%)	15.87	14.56	16.07	28.10	17.59
Goethite (S1)	I. S.(mm/s)	0.339	0.335	0.338	0.340	0.337
	Q. S.(mm/s)	-0.076	-0.076	-0.074	-0.075	-0.074
	H <sub>hf</sub> (kOe)	477.782	477.879	477.765	477.883	477.874
	R. A.(%)	27.35	28.52	29.08	22.86	26.12
Hematite (S2)	I. S.(mm/s)	0.303	0.300	0.303	0.304	0.302
	Q. S.(mm/s)	-0.283	-0.282	-0.281	-0.283	-0.284
	H <sub>hf</sub> (kOe)	500.713	500.787	500.673	500.702	500.763
	R. A.(%)	15.63	27.95	26.87	21.67	15.58

-0.3 mm/s ~ 0.3 mm/s를 보인다(옥, 1983).

제주도 4개 지역의 선사시대 유적지에서 채취한 토기편 시료에 대해 상온에서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체 이동값을 Fig. 26, 27, 28, 29에 나타내었다.

Table 8은 고산리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 26은 고산리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체 이동값이다. Table 8과 Fig. 26에서 보여지듯이 고산리 토기편 시료는 용기문토기인 GS1, GS2인 경우 D1의 범위가 0.305 mm/s ~ 0.315 mm/s를, D2의 범위가 0.279 mm/s ~ 0.292 mm/s를, D3의 범위가 0.230 mm/s ~ 0.246 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있으며, 원시무문토기인 GS3, GS4인 경우 D1의 범위가 0.320 mm/s ~ 0.322 mm/s를, D2의 범위가 0.201 mm/s ~ 0.301 mm/s를, D3의 범위가 0.241 mm/s ~ 0.259 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이 값들은  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1, D2, D3가 중첩된 세 개의 공명흡수선으로 구성됨을 볼 수 있고  $Fe^{2+}$ 은 관측되지 않는다.

토기 시료의 종류에 따라 이성질체 이동값이 약간의 차이를 보이고 있으나, 이는 같은 바탕 흙을 가지고 토기를 만들었더라도 육안으로 관찰된 석질 알갱이의 보강재와 식물 태도 보강재의 유기물에 따라 나타난 것이거나, 토기의 종류에 따라 제주지역 찰흙을 이용하여 제작되었더라도 태도 사용과 비집 재료 사용상의 차이로 여겨진다.

Table 9는 상모리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 27은 상모리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체 이동값이다. Table 9와 Fig. 27에서 보여지듯이 D1의 범위가 0.196 mm/s ~ 0.227 mm/s를, D2의 범위가 0.268 mm/s ~ 0.272 mm/s를, D3의 범위가 0.224 mm/s ~ 0.227 mm/s를, D4의 범위가 0.840 mm/s ~ 0.845 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있어 시료에 따른 이성질체 이동값의 차이는 거의 없으며, 이 값들은 상자성  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선 D1, D2, D3, D4가 중첩된 형태로 4개의 공명흡수선으로 구성됨을 볼 수 있다.

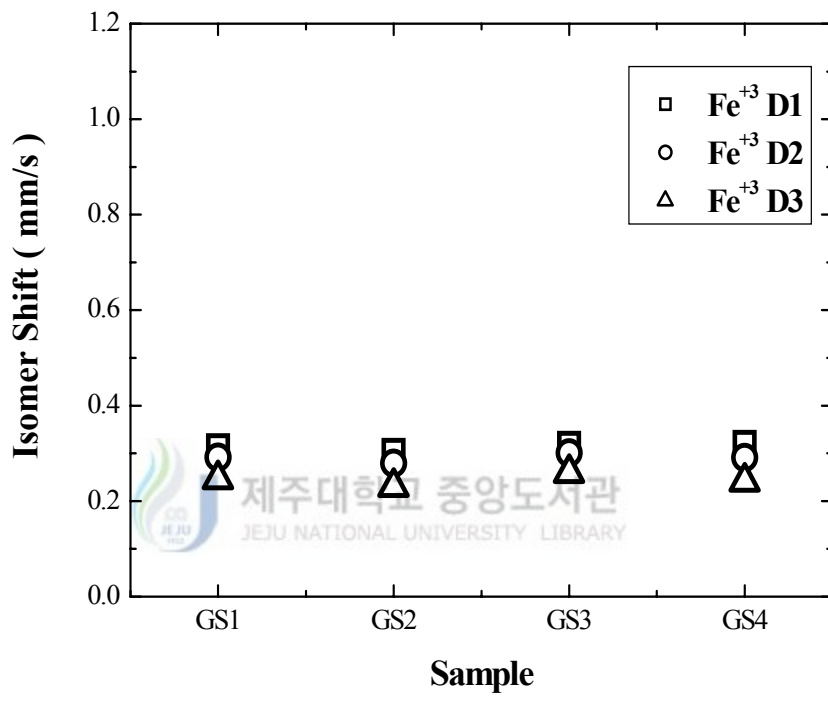


Fig. 26. The isomer shift of Gosan-ri pottery.



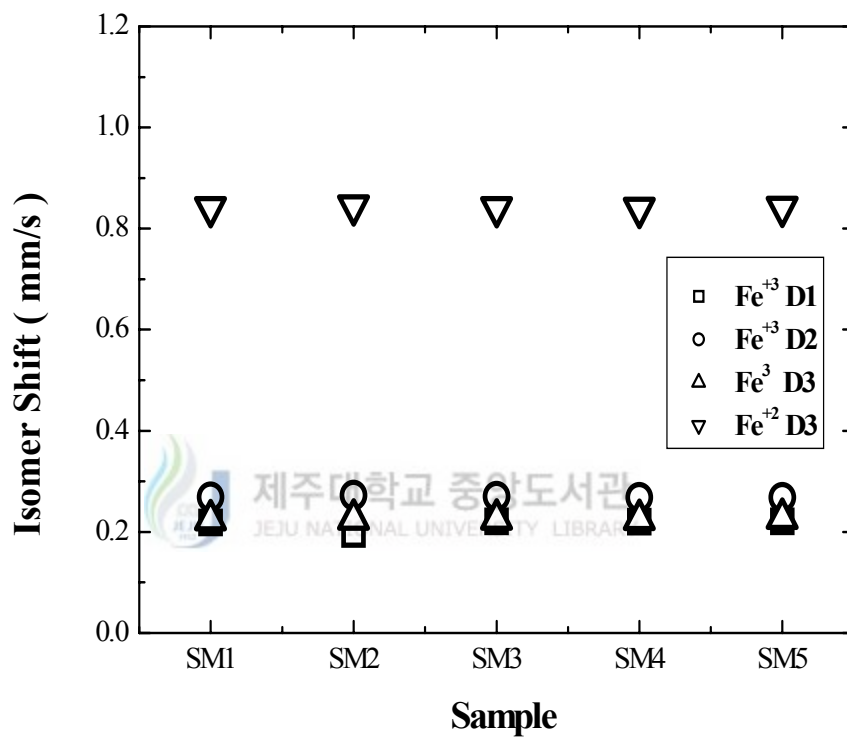


Fig. 27. The isomer shift of Sangmo-ri pottery.

Table 10은 광지리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 28은 광지리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체 이동값이다. Table 10과 Fig. 28에서 보여지듯이 광지리 토기편 시료인 경우는 D1, D2, D3, D4의 값이 0.196 mm/s, 0.272 mm/s, 0.226 mm/s, 1.0456 mm/s를 가지는 GJ4를 제외하고는 D1의 범위가 0.167 mm/s ~ 0.175 mm/s를, D2의 범위가 0.293 mm/s ~ 0.294 mm/s를, D3의 범위가 0.249 mm/s ~ 0.250 mm/s를, D4의 범위가 1.034 mm/s ~ 1.035 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있으나 GJ4를 제외하고는 토기 시료에 따른 이성질체 이동값의 차이는 거의 없다. 이 값들은 역시 상자성  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선 D1, D2, D3, D4가 중첩된 형태로 4개의 공명흡수선으로 구성됨을 볼 수 있다.

광지리 토기편 시료 중 GJ4인 경우 다른 시료보다 이성질체 이동값이 약간 큰 값을 보이고 있는데, 이는 이 유적지에서 발굴되는 상·하층의 토기가 제작상의 현격한 차이를 보이고 있으나 중간단계의 토기가 출토되지 않고 있음으로 보아 토기 제작 기술의 차이에서 같은 바탕 흙을 가지고 토기를 만들었더라도 태토 사용과 비집 재료 사용상의 차이로 여겨진다.

Table 11은 삼양동 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 29는 삼양동 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 이성질체 이동값이다. Table 11과 Fig. 29에서 보여지듯이 삼양동 토기편 시료인 경우는 D1의 범위가 0.167 mm/s ~ 0.176 mm/s를, D2인 경우 그 값이 0.308 mm/s를 보이는 SY4를 제외하고는 D2의 범위가 0.264 mm/s ~ 0.293 mm/s를, D3의 범위가 0.249 mm/s ~ 0.256 mm/s를, D4의 범위가 1.005 mm/s ~ 1.063 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있어 SY4를 제외하고는 토기 시료에 따른 이성질체 이동값의 차이는 거의 없다. 이 값들은 역시 상자성  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선 D1, D2, D3, D4가 중첩된 형태로 4개의 공명흡수선으로 구성됨을 볼 수 있다.

삼양동 토기편 시료 중에서도 SY4인 경우 다른 시료보다 이성질체 이동값이 약간 차이를 보이고 있는데, 이는 같은 바탕 흙을 가지고 토기를 만들었더라도 토기 제작시 사용된 보강재와 유기물 등의 차이로 여겨진다.

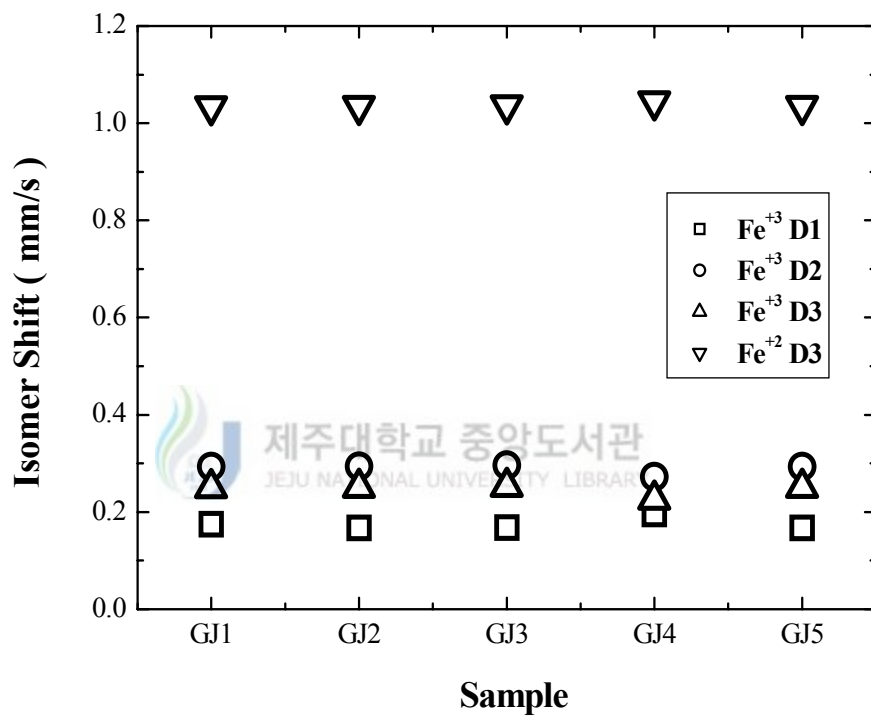


Fig. 28. The isomer shift of Gwakji-ri pottery.

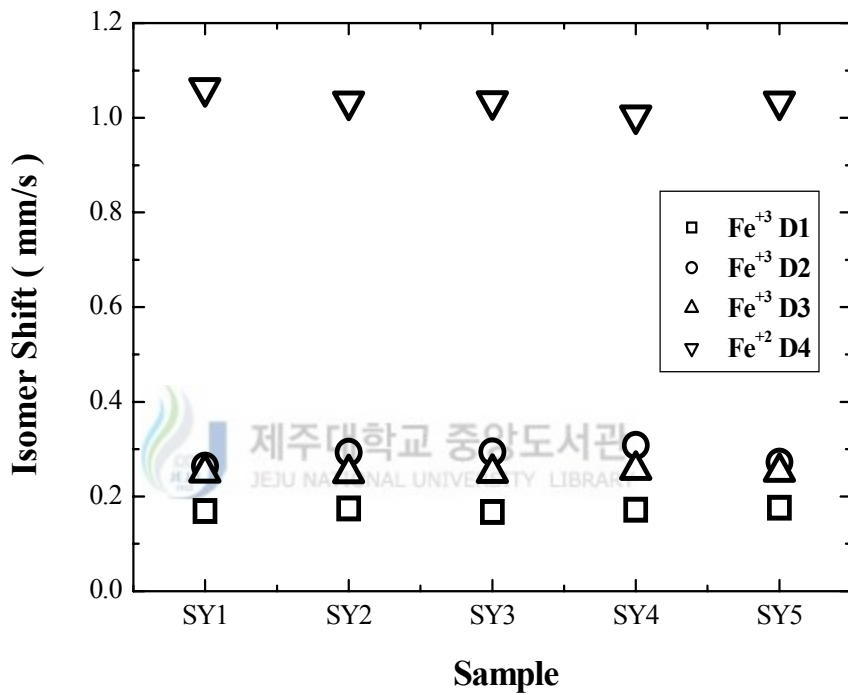


Fig. 29. The isomer shift of Samyang-dong pottery.

이로부터 고산리 토기편 시료인 경우 이성질체 이동값은  $Fe^{3+}$ 의 이성질체 이동값의 범위내에 있음을 알 수 있고, 상모리, 광지리, 삼양동 토기편인 경우 이성질체 이동값은  $Fe^{3+}$ 과  $Fe^{2+}$ 의 이성질체 이동값의 범위내에 있음을 알 수 있다.

Parfitt(1988 b), Child(1991)등에 의하면 토양에서의  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선은 ferrihydrite, lepidocrocite( $\gamma$ - $FeOOH$ ), 초상자성 goethite, 또는 점토 광물과 일차 광물의 철 성분으로 인하여 나타날 수 있고,  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선은 각섬석과 휘석과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다. 따라서 제주도 토양을 이용하여 제작한 선사시대 토기편에서 이와 같은 광물들을 확인하고자 하였다.

Fig. 17~20에 나타낸 X-선 회절상에 ferrihydrite와 lepidocrocite에 의한 회절선은 나타나지 않으며, 상모리와 광지리 토기 시료를 제외하고는 적철석과 침철석에 의한 회절 회절선을 관측할 수 있었고 Table 4, 5, 6, 7에 나타낸 X-선 형광 분석에 의한 결과에 의하면 4개 지역의 토기편 시료에 결정질 철산화물이 함유되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 제주도 선사시대 토기편 시료의 상온 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선  $Fe^{3+}$ 의 이성질체 이동값은 초상자성 적철석과 침철석 및 규산염 점토광물의 철 성분  $Fe^{3+}$ 로 인해 나타난 것으로 생각되며,  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선은 상모리, 광지리, 삼양동 토기편에서 육안으로 관찰되는 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 모래 알갱이 등에 함유된 여러 종류의 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다. 이는 제주도 현무암질 암석에는  $Fe^{2+}$ 를 함유한 일차 광물이 많이 존재한다는 홍성락 등(1994)의 연구와도 일치하고 있으며, 제주도 신석기 토기, 제주 무문토기, 제주 삼양동 토기 등에 대해 실험한 결과(윤 등, 2000, 2001, 2002)에서도 이와 비슷한 결과를 볼 수 있다.

또한 제주도의 선사시대 토기가 제주도산임을 가름하는 징표(徵表)는 현무암 알갱이의 존재유무이다. 그러나 현무암 알갱이가 들어있지 않는 고산리 토기인 경우 이 등(1990)이 제주도 신석기·청동기 시대의 질그릇(土器)의 산지 연구에서 고산리 토기에는 현무암 알갱이가 섞이지 않고 석영 및 사암 등만 섞여있다고 보고하고 있으며, 제주지역 찰흙을 이용하여 제작되었더라도 육지부의 태토 사용 전통을 따라서 제작하였기 때문에 그 보다 늦은 시기에 제작된 상모리, 광지리, 삼양동 토기의 형식과는 다르다(이, 1989, 1990). 토기 제작에서 찰흙과 비점의 순도와 비율이 토기의 질을 결정짓는데, 토기의 크기와 용도

에 따라, 지역에 따라 그 순도와 비율을 달리하고 있다. 결국 사용된 비짐의 재료를 어디서 구하여 어떻게 제작하였는지에 따라서 차이가 생기는 것이라 여겨지며, 이는 제주도 주민들이 토기 제작에 있어서 육지부의 영향을 받았으나 차차 제주도의 지질환경을 잘 이용하여 제주도식 토기를 제작했던 생활상을 보여주는 것으로 생각된다. 또한 일부 토기편 시료에서 이성질체 이동값이 근소한 차이를 보이는 것은 동일한 지역에서 동일한 재료를 가지고 토기를 제작하더라도 점토와 보강재로 사용한 모래알갱이의 유기물에 따라, 또는 혼합비율에 따라 다르게 나타난 것으로 생각된다.

## 2) 4중극자 분열

제주도 4개 지역에서 채취한 19개의 선사시대 토기편 시료에 대해 상온에서의 Mössbauer spectrum으로부터 얻은 이중선의 4중극자 분열값을 Fig. 30, 31, 32, 33에 나타내었다.

Table 8은 고산리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 30는 고산리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 4중극자 분열값이다.

Table 8과 Fig. 30에서 보여지듯이 고산리 토기편 시료에 대한  $Fe^{3+}$  이중선의 4중극자 분열값은 D1의 범위가 0.749 mm/s ~ 0.994 mm/s를, D2의 범위가 0.804 mm/s ~ 0.994 mm/s를, D3의 범위가 0.564 mm/s ~ 0.633 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있다. GS2가 D1에서 GS4가 D2에서 약간 큰 값을 보이고 있으나, 이는 이성질체 이동값에서 보았듯이 이는 같은 바탕 흙을 가지고 토기를 만들었더라도 석질 알갱이의 보강재와 식물 태도 보강재의 유기물에 따라 나타난 것이거나, 토기의 종류에 따라 제주지역 찰흙을 이용하여 제작되었더라도 태토 사용과 비짐 재료 사용상의 차이로 여겨지며, 시료에 따른 4중극자 분열값의 큰 편차는 없다.

Table 9는 상모리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 31은 상모리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 4중극자 분열값이다.

Table 9와 Fig. 31에서 보여지듯이 상모리 토기편 시료에 대한  $Fe^{3+}$  이중선의 4중극자 분열값은 D1의 범위가 2.024 mm/s ~ 2.070 mm/s를, D2의 범위가 0.909 mm/s ~ 0.925 mm/s를,

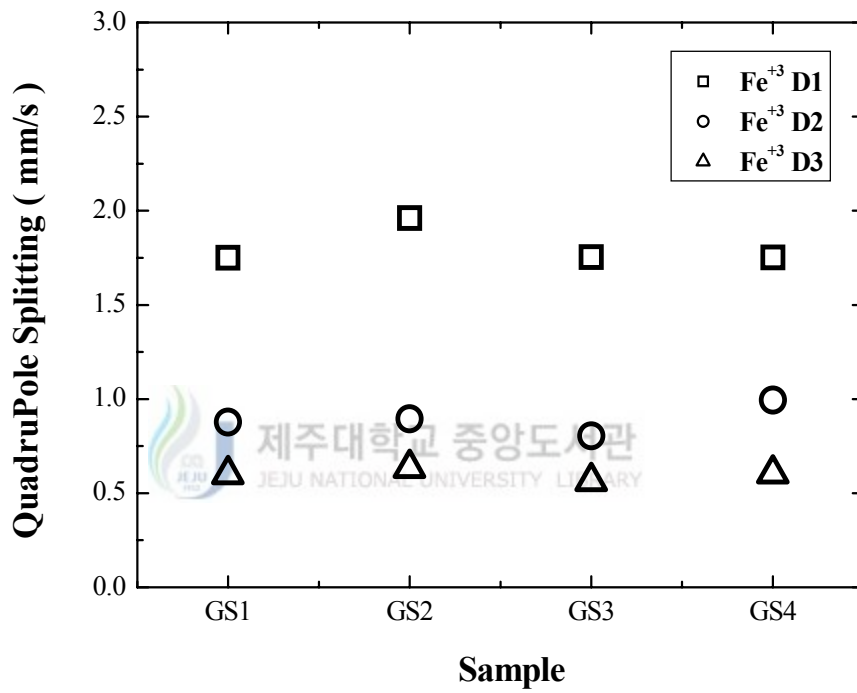


Fig. 30 . The quadrupole splitting of Gosan-ri pottery.

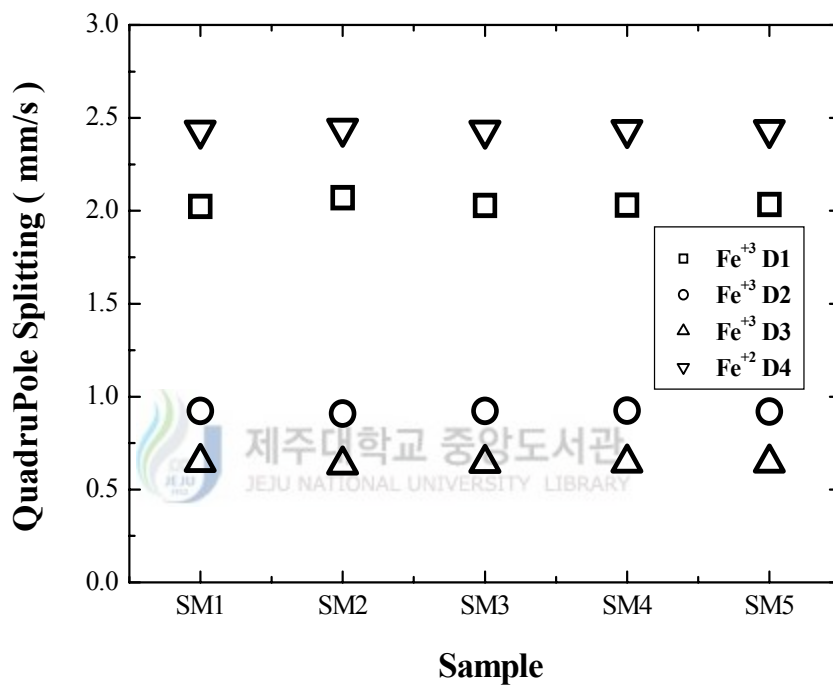


Fig. 31. The quadrupole splitting of Sangmo-ri pottery.



D3의 범위가 0.633 mm/s ~ 0.647 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 D4의 범위가 2.433 mm/s ~ 2.442 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이상에서 상모리 토기편 시료에 대한 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 4중극자 분열값과 Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 시료에 따른 차이는 거의 없다.

Table 10은 광지리 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 32는 광지리 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 4중극자 분열값이다.

Table 10과 Fig. 32에서 보여지듯이 광지리 토기편 시료에 대한 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 D1의 범위가 2.017 mm/s ~ 2.070 mm/s를, D2의 범위가 0.864 mm/s ~ 0.909 mm/s를, D3의 범위가 0.585 mm/s ~ 0.633 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 D4의 범위가 2.601 mm/s ~ 2.891 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이상에서 광지리 토기편 시료에 대한 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 4중극자 분열값과 Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 시료에 따른 차이는 거의 없다.

Table 11은 삼양동 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 33은 삼양동 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 4중극자 분열값이다.

Table 11과 Fig. 33에서 보여지듯이 삼양동 토기편 시료에 대한 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 D1의 범위가 2.017 mm/s ~ 2.050 mm/s를, D2의 범위가 0.848 mm/s ~ 0.866 mm/s를, D3의 범위가 0.585 mm/s ~ 0.587 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 D4의 범위가 2.875 mm/s ~ 2.899 mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이상에서 광지리 토기편 시료에 대한 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 4중극자 분열값과 Fe<sup>2+</sup> 이중선의 4중극자 분열값은 시료에 따른 차이는 거의 없다.

이러한 4중극자 분열값은 <sup>57</sup>Fe 핵 주위에 위치한 전자나 이온 분포에 영향을 받게 되므로 제주도 4개 지역의 선사시대 유적지에서 발굴된 19개의 토기편 시료에 존재하는 적철석이나 초상자성 침철석 및 층형 규산염 점토광물의 구조철은 대부분 Fe<sup>3+</sup> 상태로 이온 결합을 하고 있고, Fe<sup>3+</sup>의 결정학적 자리가 입방 대칭으로부터 찌그러짐이 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 이중선의 구성광물은 화학조성이 거의 동일한 적철석, 층형 규산염 점토광물, 초상자성 침철석으로 해석할 수 있으며, Fe<sup>2+</sup>에 기인한 이중선의 구성광물은 시료에 따라 차이가 거의 없으며 강 (1997)의 자료와 비교할 때, olivine, illite, pyroxene,

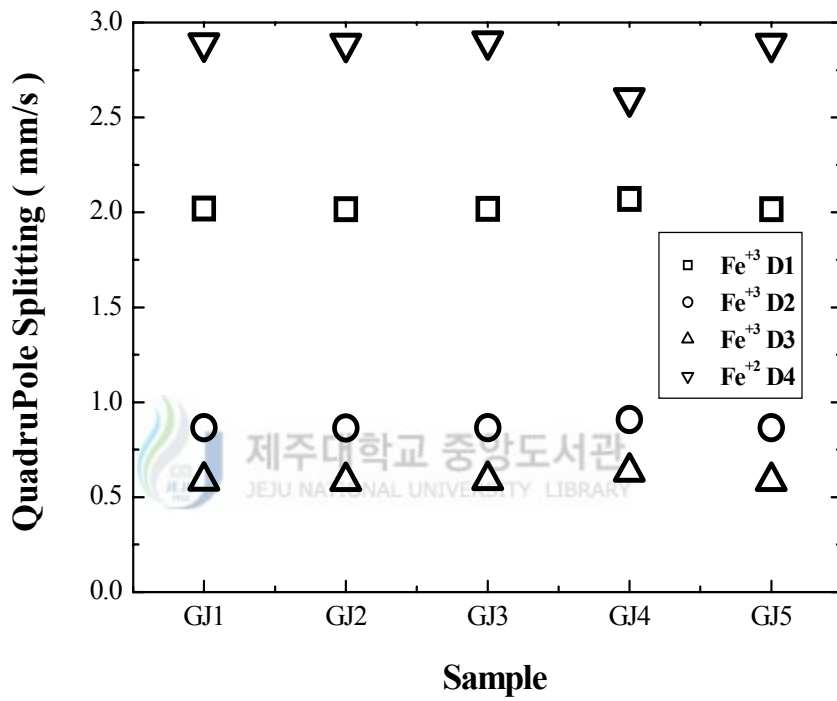


Fig. 32. The quadrupole splitting of Gwakji-ri pottery.

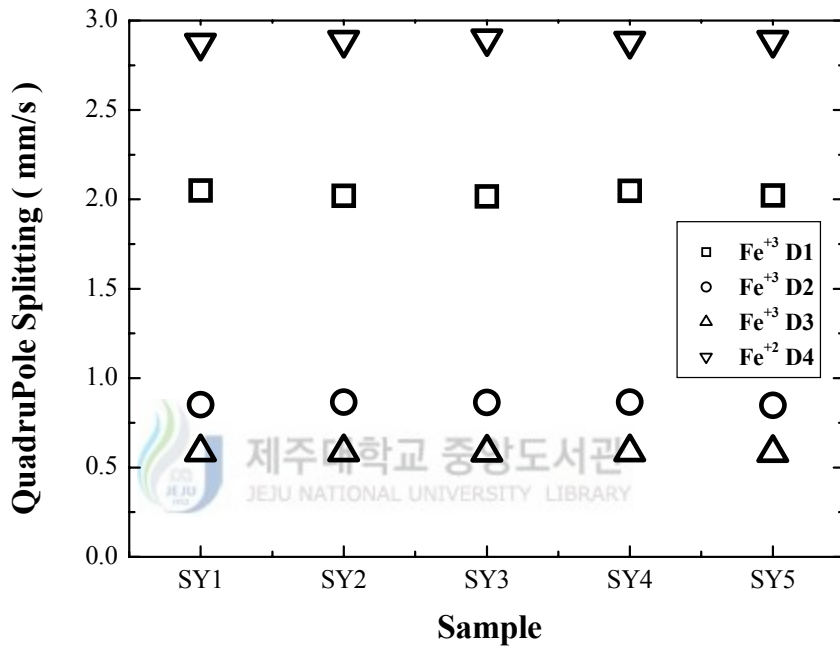


Fig. 33. The quadrupole splitting of Samyang-dong pottery.

hornblende, chroite 등이 일차 광물로 함유된 것으로 분석된다. 이는 이성질체 이동값에서도 언급하였듯이 화산 활동의 결과로 산출된 토양을 가지고 토기를 제작하였기 때문에 침식 풍화되는 동안의 여러 조건으로 인하여 다양한 일차광물이 포함되어있거나, 또는 상모리, 광지리, 삼양동 토기편에서 육안으로 관찰되는 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 모래 알갱이 등에 함유된 여러 종류의 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다.

### 3) 초미세 자기장

제주도 4개 지역의 선사시대 19개 토기편 시료에 대해 상온에서의 Mössbauer spectrum에서 얻은 침철석과 적철석에 대한 초미세 자기장값을 Fig. 34, 35, 36, 37에 나타내었다.

Table 8, 9, 10, 11은 각각 고산리, 상모리, 광지리, 삼양동 토기편 시료에 대한 Mössbauer parameter값이고, Fig. 34, 35, 36, 37은 고산리, 상모리, 광지리, 삼양동 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 침철석과 적철석에 대한 초미세 자기장값이다.

Table 8과 Fig. 34을 통해서 보면 고산리 토기편의 침철석에 대한 초미세 자기장값은 477.694 kOe ~ 496.486 kOe로 계산되고 있고, 적철석에 의한 초미세 자기장값은 500.485 kOe ~ 510.525 kOe로 계산되고 있다. Table 9와 Fig. 35에서 상모리 토기편의 침철석에 대한 초미세 자기장값은 477.266 kOe ~ 477.868 kOe로 계산되고 있고, 적철석에 의한 초미세 자기장값은 500.181 kOe ~ 500.659 kOe로 계산되고 있다. Table 10과 Fig. 36에서 광지리 토기편의 침철석에 대한 초미세 자기장값은 477.764 kOe ~ 495.732 kOe로 계산되고 있고, 적철석에 의한 초미세 자기장값은 500.181 kOe ~ 500.787 kOe로 계산되고 있다. Table 11과 Fig. 37에서 삼양동 토기편의 침철석에 대한 초미세 자기장값은 477.765 kOe ~ 477.883 kOe로 계산되고 있고, 적철석에 의한 초미세 자기장값은 500.673 kOe ~ 500.787 kOe로 계산되고 있다. 이로부터 제주도 선사시대 토기편에 함유된 침철석과 적철석에 대한 초미세 자기장 값은 순수 침철석과 적철석의 초미세 자기장 값 505 kOe와 525 kOe에 비해 작게 나타나고 있다.

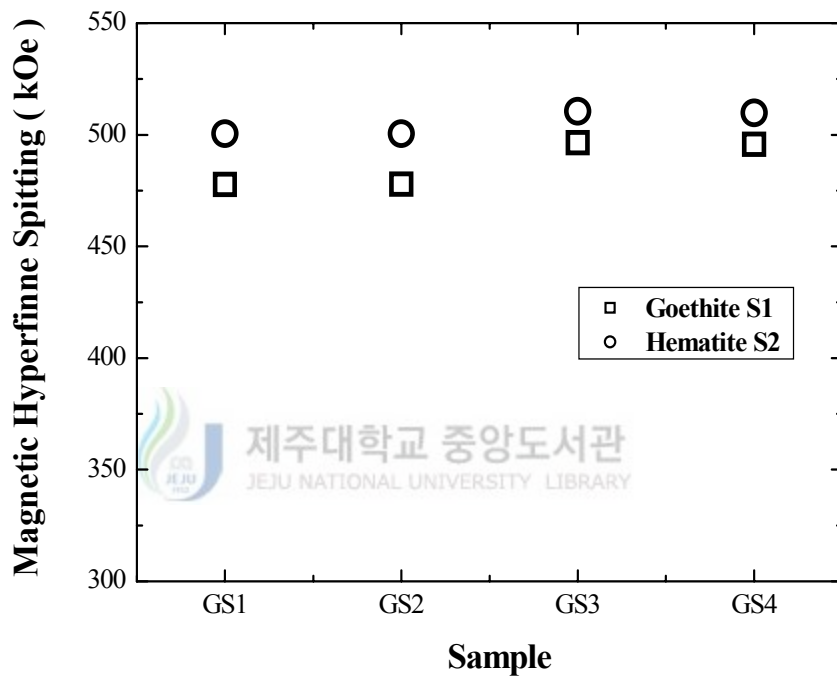


Fig. 34. The magnetic hyperfine splitting of Gosan-ri pottery.

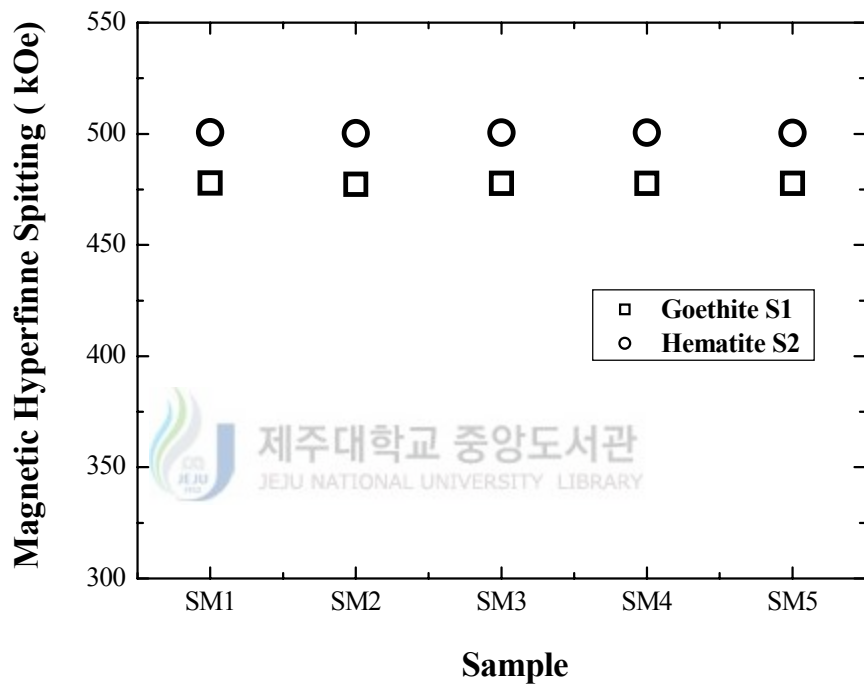


Fig. 35. The magnetic hyperfine splitting of Sangmo-ri pottery.

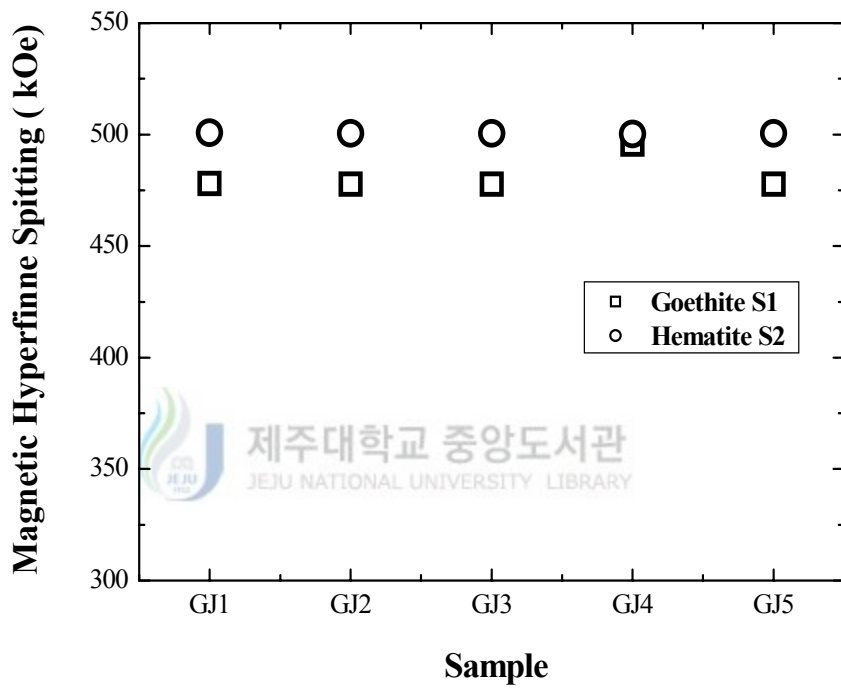


Fig. 36. The magnetic hyperfine splitting of Gwakji-ri pottery.

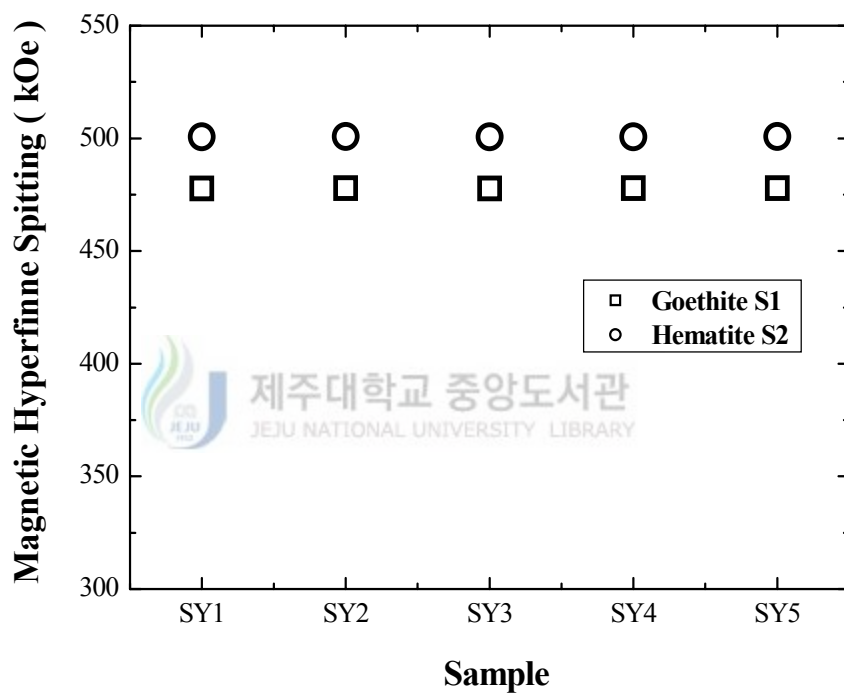


Fig. 37. The magnetic hyperfine splitting of Samyang-dong pottery.



이러한 현상은 토기편에 함유된 침철석과 적철석의 초미세 자기장 값이 토기편의 재료인 토양에 함유된 침철석과 적철석의 초미세 자기장 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham 등(1989)과 Vanderberghe 등(1992)과 Wang 등(1992)의 결과와도 일치하고 있으며, 또한 Al을 치환시켜 합성한 침철석과 적철석에서 반자성  $Al^{+3}$ 의 치환량을 증가시키에 따라 이들의 초미세 자기장값이 선형적으로 감소한다는 Amarasiriwardena(1988)등의 Mössbauer 분광 실험의 결과에서도 입증되었다.

이처럼 찰흙을 이용하여 만든 토기편에 함유된 침철석의 초미세 자기장 값이 순수 goethite의 초미세 자기장 값보다 작게 나타나는 것은 침철석격자내의  $Fe^{+3}$  (이온반경  $0.67 \text{ \AA}$ )이  $Al^{+3}$ (이온반경  $0.57 \text{ \AA}$ )을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다 (Janot와 Gibert, 1970 ; Nalovic 등, 1975).

즉, 보통 흙속에서 Fe은 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 Fe이온들도 결합상태나 원자가가 변하게 된다고 생각할 수 있다.

#### 4) 공명흡수면적

Mössbauer spectrum의 공명흡수면적(Resonant absorption area)은 시료에 함유되어 있는 Fe의 양과 관계가 있다(Hafner, 1975). 따라서 공명흡수면적을 비교해 보면 찰흙에 함유되어 있는 함철광물의 함량을 알 수 있다. 제주도 4개 지역의 선사시대 유적지에서 발굴된 19개의 토기편 시료에 대한 공명흡수면적비는 전체 공명 흡수면적에 대한  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선,  $Fe^{2+}$ 에 의한 이중선, 침철석에 의한 육중선, 적철석에 의한 육중선의 면적비로 계산하여 Table 8, 9, 10, 11에 나타내었다.

Table 8, 9, 10, 11를 통해서 보면 고산리 토기는  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선D1, D2, D3과 육중선S1, S2만 관측되어  $Fe^{2+}$ 에 의한 공명흡수면적이 0%로 나타나고 있어, 고산리 토기편에 함유된 철은 hematite와 초상자성goethite 그리고 층상 규산염 점토광물의 Fe은  $Fe^{+3}$

가 대부분임을 알 수 있고 augite, chlorite, mica, pyroxene 등과 같은 일차광물의 함량이 거의 없음을 알 수 있으며, 상모리, 광지리, 삼양동 토기 편인 경우는  $Fe^{3+}$ 이중선 D1, D2, D3와 육중선 S1, S2와  $Fe^{2+}$ 이중선 D4의 공명흡수면적비가 65.59 %~87.46 % 대 12.53 %~32.25 %로 나타나 상모리, 광지리, 삼양동 토기편에 함유된 철은 적철석과 초상자성 침철석 그리고 층상 규산염 점토광물의 Fe은  $Fe^{3+}$ 이 많이 함유되어 있으며, augite, chlorite, mica, pyroxene과 같은 일차광물은 이들 토기편에서 육안으로 관찰되는 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 모래 알갱이 등에 함유되었다고 여겨진다.

제주도 4개 지역의 선산시대 유적지에서 발굴된 19개의 토기편 시료에 공통적으로 함유되어 있는 침철석의 공명흡수면적의 평균값은 고산리 토기에서 31.61 %로 가장 높았고, 광지리 토기에서는 23.81 %로 가장 낮게 나타났다. 이 결과로부터 초상자성 침철석은 고산리 토기편에 가장 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.



## VI. 결 론

제주도의 4개 지역에서 채취한 19개의 선사시대토기편에 대하여 X-선 회절 분석, X-선 형광분석, Mössbauer 스펙트럼 분석을 하였다.

X-선 회절 스펙트럼에서 고산리, 삼양동 토기편 시료에서는 침철석과 적철석을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절선이 약하게 나타나고 있고, 상모리와 광지리 토기편에서는 이들을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절선 피크를 관측하기 어려웠다. 또한 제주도 선사시대 토기편의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이하일 것으로 생각된다. 또한 제주도 4개 지역에서 발굴된 선사시대 토기편은 SiO<sub>2</sub>와 같은 규산염 광물이 주성분이며, 점토광물의 회절선과 석영, 장석 등의 회절선이 나타나고 있어 이들 토기의 소성온도는 800℃이하라고 생각된다.

X-선 형광 분석 결과 제주도 선사시대 토기편의 화학성분 함량이 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 동일한 지역에서 동질인 원료들을 사용하여 태토의 성분 조절을 일관되게 하면서 토기편을 제작하였다고 볼 수 있다. 그리고 화학성분의 함량으로 보아 제주도 선사시대 토기는 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙을 바탕흙으로 사용하여 제작되었다고 볼 수 있으며, 반자성 이온인 Si와 Al은 많이 함유되어 있지만, 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량은 극히 작고, CaO함량이 5wt% 이하로 분석되어 제주도 선사시대 토기는 비석회질 찰흙을 이용하여 제작되었다고 여겨진다. 또한 제주도 선사시대 토기편은 침철석, 적철석 등의 Fe<sup>3+</sup> 이온이 많이 섞인 바탕흙으로 빚고 구웠기 때문에 색깔은 갈색계통을 띠고 있다. 그리고 제주도 선사시대 토기는 SiO<sub>2</sub> 함량이 많으므로 과열이 되면 태토가 심하게 팽창되거나 부풀림현상이 일어나기 쉬워지는 토기라 생각된다.

Mössbauer 스펙트럼에서 고산리 토기의 이성질체 이동값의 범위가 0.241 mm/s ~ 0.322 mm/s로 나타나고 있어 고산리 토기편에 존재하는 Fe의 원자가 상태는 Fe<sup>3+</sup>임을 알 수 있고, 상모리, 광지리, 삼양동 토기편인 경우는 이성질체 이동값의 범위가 0.167 mm/s ~ 0.293 mm/s 과 0.840 mm/s ~ 1.063 mm/s 의 범위로 나타나고 있어 이들 토기편에 존재하는 Fe의 원자가 상태는 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>임을 알 수 있다. 여기서 Fe<sup>2+</sup>에 기인한

이중선은 보강제로 쓰인 현무암 알갱이에 함유된 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각되며,  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선은 초상자성 침철석 및 규산염 점토광물의 철 이온으로 인해 나타난 것으로 추정할 수 있다.

또한 제주도 선사시대 유적지의 토기편 시료의 Mössbauer spectrum으로부터 얻은 4중극자 분열값은 최소 0.564 mm/s ~ 0.633 mm/s 과 최고 2.432mm/s ~ 2.900mm/s의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있어 시료에 따른 4중극자 분열값의 차이는 거의 없다. 이로부터 제주선사시대 토기에 함유된 초상자성 침철석 및 규산염 점토광물의 광물조성이 거의 동일함을 알 수 있다.

또 제주도 선사시대 토기편 시료에 대해 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 침철석과 자찰석의 초미세 자기장 값이 각각 477.266 kOe ~ 496.486 kOe과 500.181 kOe ~ 510.525 kOe로 계산되고 있다. 이 값은 순수 침철석과 자찰석의 초미세 자기장 값 505 kOe와 525 kOe에 비해 작게 나타나고 있다. 이는 침철석 격자내의  $Fe^{3+}$ 이  $Al^{3+}$ 을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 보통 흙 속에서 Fe는 독립된 산화물로 존재하기보다는 점토광물의 결정구조 속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온  $Al^{3+}$ 와  $Si^{4+}$ 등과 치환된 상태로 존재하므로, 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 철 이온들은 결합상태가 변하였다고 생각할 수 있다.

또 고산리 토기는  $Fe^{2+}$ 에 의한 공명흡수면적이 0%로 나타나고 있고, 상모리, 광지리, 삼양동 토기 편인 경우는  $Fe^{3+}$ 대  $Fe^{2+}$ 의 공명흡수면적비가 65.59 %~87.46 % 대 12.53 %~32.25 %로 나타나고 있다. 또한 침철석의 공명흡수면적의 평균값은 고산리 토기에서 31.61 %로 가장 높았고, 광지리 토기에서는 23.81 %로 가장 낮게 나타났다.

즉, 제주도 선사시대 토기는 제주도에서 생성된 찰흙을 바탕흙으로 사용하여 제작되었다고 볼 수 있으며, 제주지역 찰흙을 이용하여 토기를 제작하더라도 태토 사용 방법과 사용된 비점의 재료를 어디서 구하여 어떻게 제작하였는지에 따라서 화학 성분이나 자기적 성질 등에서 근소한 차이가 생기는 것이라 여겨진다. 이는 제주도 주민들이 토기 제작에 있어서 제주도의 지질환경을 잘 이용하여 제주도식 토기를 제작했던 생활상을 보여주는 것이라 생각된다.

## 참고문헌

- Amarasiriwardena, D. D., L. H. Bowen, and S. B. Weed. 1988. 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.
- Barb, D., L. Diamandescu, D. Mihâilă-Târâbâsanu, A. Rusi, and M. Morariu. 1990. Mössbauer spectroscopy study on the hydrothermal transformation  $\alpha$ -FeOOH  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Hyperfine Interactions.*, **53**, 285~290.
- 北濟州君, 濟州大學校博物館. 1998. 濟州高山里遺蹟, 濟州大學校博物館調查報告, **23**, pp.33~51.
- 北濟州君, 濟州大學校博物館. 1997. 濟州郭支貝塚, 濟州大學校博物館調查報告, **20**, pp.15~26.
- Brown, G. 1980. Associated minerals, pp.361~410. In "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification", Monograph 5 (ed. G. W. Brindley and G. Brown), Mineralogical Society, London. 1980.
- 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. *Hyperfine Interactions*, **91**, 651~656.
- Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga. 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **37**(2), 299~311.
- 崔夢龍, 李榮文, 鄭昌柱, 姜景仁. 1993. 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. 169~187.
- 崔夢龍, 申淑靜. 1988. 韓國 考古學에 있어서 土器의 科學分析에 대한 檢討. 韓國上古史學報, **1**. 韓國上古史學會. 1~30.
- Cullity, B. D. 1978. Elements of X-ray Diffraction, Addition -Wesley Publishing Company. pp. 281~292.

- 都珍英. 1993. 高麗青瓷의 微細構造에 관한 研究. 中央大學校 大學院 碩士學位論文.
- Gangas, N. H., A. Simopoulos, A. Kostikas. 1971. Mössbauer spectroscopy of ancient Greek pottery. *Nature* **229**, 485~486.
- Gao Zhengyao, Chen Songhua and Chen Xiande. 1994. Mössbauer study of the firing process of the imitative ancient sky-blue Jun porcelain. *Hyperfine Interactions* **91**, 669~674.
- Goffer, Z., Archaeological Chemistry. 1980. Jhon Wiley · Sons.
- Graham, R. C., S. B. Weed, L. H. Bowen, and S. W. Buol. 1989. 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**(1), 19~28.
- Grim, R. E. 1968. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 287~288 ; 334~336
- Gutlich, P. 1975. Mössbauer spectroscopy in chemistry, pp.53~58. In "Mössbauer spectroscopy" (ed. U. Gonser), Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.
- Hafner, S. S. 1975. In "Mössbauer spectroscopy" (ed. U. Gonser), Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, New York.
- 홍성락, 고정대, 김순희. 1994. Mössbauer 분광법을 이용한 제주화산암의 미시적 연구와 그 응용, 응용물리, 한국물리학회 **7**(4), 297~304
- Janot, C. and H. Gibert. 1970. Les constituants du fer dans certains bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **93**, 213~223.
- 濟州大學校博物館. 1988. 北村里遺蹟. 濟州大學校博物館調查報告 **4**. 耕信印刷.
- 제주도. 제주민속유적(도요·와요). 1998. 세림원색인쇄, pp.211~215.
- 濟州道, 濟州大學校博物館. 1990. 上模里遺跡.
- 제주사정립추진위원회. 1998. 耽羅 歷史와 文化. 세광인쇄공사, 서울, pp.11~45.
- 濟州市, 濟州大學校博物館, 2001. 濟州三陽洞遺跡. pp. 35~41 ; 107~108.
- 姜東佑. 1997. Mössbauer 效果에 의한 濟州 地域 찰흙에 含有된 Fe의 磁氣의 特性 研究. 濟州大學校 大學院 博士學位論文.

- 金智淑. 1994. 朝鮮白磁의 成分分析 및 微細構造 研究. 中央大學校 大學院 碩士學位論文.
- Knese, K., P. Wartewig, C. Michalk, and S. Fischer. 1994, Mössbauer effect of the  $\beta$ -FeOOH to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transformation. *Hyperfine Interactions* **94**, 1999~2004.
- Kodama, H., J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosselin, and M. G. Townsend. 1977. Characterization of iron oxide compounds in soils by Mössbauer spectroscopy and other methods. *Can. J. Earth Sci.*, **14**(1), 1~15.
- 고경신, 도진영. 1992. 한국 전통 도자기 문화의 과학 기술적 연구. 中大論文. **35**.
- 구양모, 신남수. 2000. X-선 과학과 그 응용. 도서출판 아진. 서울. pp119~161
- 국토개발원, 제주도. 1997. 제주도중산간지역종합조사. pp102~136
- 李英恩. 1998. 조선분청의 성분 및 미세구조 연구. 中央大學校 大學院 博士學位論文.
- 이기길, 이문원. 1990. 제주도 신석기·청동기 시대 질그릇 산지 연구. 韓國考古學報**25**. 韓國考古學會, 28~32.
- 이대운, 이원, 김영상, 김택제, 여인형 . 1999. 기기분석. 대한교과서주식회사. pp.118~164.
- 李盛周. 1988. 三國時代 前期 土器의 研究. 韓國上古史學報, **1**. 韓國上古史學會. 93~148.
- 李清圭. 1994. 上古時代 濟州島文化의 研究. 韓國上古史學報, **15**. 韓國上古史學會. 520~541.
- 이희수, 박충례, 신숙정. 1994. 조선시대 토기의 성분 분석. 韓國上古史學報, **15**. 韓國上古史學會. 215~246.
- Maniatis, Y., A. Simopoulos, and A. Kostikas. 1981. Mössbauer study of the effect of calcium contents on iron oxide transformation in fired clays. *J. Am. Ceram. Soc.* **64**(5), 264~269.
- Nalovic, L., G. Pedro, and C. Janot. 1975. Demonstration by Mössbauer spectroscopy of the role played by transitional trace elements in the crystallogenesi of iron hydroxides (III). Proc. Int. Clay Conf., 601~610.
- 옥항남. 1983. 피스바우어분광학. 민음사, 서울, pp. 85~108.
- Parfitt, R. L., C. W. Childs, and D. N. Eden. 1988b. Ferrihydrite and Allophane in

- four Andepts from Hawaii and implications for their classification. *Geoderma*, **41**, 223~241.
- Shin. J. S and R. Tavernier. 1988. Composition and Genesis of Volcanic ash Soils in Jeju Island. II Mineralogy of sand, silt and clay fraction. *J. Miner. Soc. Korea(1)* . 40~47
- Sitek. J., Hucl. M., and Brezina. A. 1980. Mössbauer studies of ancient pottery iron eastern slovakia, *Journal de Physique*. 403~404
- Sohn, Y. K., 1988. Depositional Model of Suwolbong Tuff Ring, Cheju Island. Master thesis of Seoul National Univ.
- Song. K. C. and S. H. Yoo. 1991. Andic properties of major soils in cheju Island. *Koeean Soc. Soil Sci.* **24**(2). 86~94.
- Vanderberghe, R. E., E. De Grave, J. J. Hus, and J. han. 1992. Characterization of chinese ioess and associated paleosol by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, **70**, 977~980.
- Wang, Y, Zhou, and J.Wu. 1992. Mössbauer study on the oxide minerals of paddy soils from red soil in Fujian. *Hyperfine Interactions*, **70**, 1037~1040.
- Wagner, U., R. gebhard., W. Husler., T. Hutzelmann., J. Riederer., I. Shimada., J. Sosa., and F. E. Wagner. 1999. Reducing firing of an early making kiln at Bata'n Grande, Peru: A Mössbauer study. *Hyperfine Interactions*, **122**, 163~170.
- Wagner, U., E. Murad, W. Knorr, and F. E. Wagner. 1990. Mössbauer study of illitic containing iron-rich impurities. *Hyperfine Interactions*, **57**, 2313~2318.
- Wertheim, G. K. 1971. Mössbauer Effect : Principles and Applications, Academic Press, New York and London. pp 72~83.
- Whatley, K. M. and K. P. McKenzie. 1994. Mössbauer studies of prehistoric Cherokee pottery sherds. *Hyperfine Interactions*, **91**, 679~683.
- 원종관. 1976. 제주도의 화산암류에 대한 암석화학적 연구. 지질학회지 **12**(4). 지질학회, 207~226.



- Maeda, Y., Sakai. H., Onoyama. S., and Yoshida. E. 1979. Mössbauer studies of Japanese ancient pottery, *Journal de Physique*. 485~486
- 윤태건, 최원준, 고정대, 홍성락. 2000. 제주도신석기 토기에 대한 Mössbauer 효과 연구. 한국자기학회지 **10**(4). 한국자기학회. 183~190.
- 윤태건, 고정대, 홍성락. 2001. Mössbauer Spectroscopy를 이용한 제주도 무문(無紋)토기의 연구. 한국자기학회지 **12**(1). 한국자기학회. 7~13.
- 윤태건, 고정대, 홍성락. 2001. Mössbauer Spectroscopy를 통한 제주 삼양동 토기 연구. 새물리 **45**(4). 한국물리학회. 257~265.
- Yufang Zheng. Zhengfang Yu. Shaohong Mo. 1994. Mössbauer study on ancient pottery from a neolithic site in Tung Wan, Hong Kong, *Hyperfine Interaction* . **91**. 635~638
- Zhengfang Yu. Xiaoli Hu. Yufang Zheng and Yongqiang Lin. 1994. Mössbauer study on ancient Jizhon Plain Temmoku porcelains, *Hyperfine Interaction* . **91**. 675~678



## 감사의 글

본 연구를 수행하는 동안 여러모로 부족한 저에게 넉넉한 가르침과 자상하고 세심한 지도를 아끼지 않으신 홍성락 지도교수님께 먼저 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 일정 속에서 많은 시간을 할애하여 논문 심사를 하시면서 상세한 지적과 조언을 해주신 고정대 교수님, 윤인섭 교수님, 현동걸 교수님, 김용주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 또한 학위과정 동안 항상 따뜻하게 조언과 격려를 아끼지 않으신 최치규 교수님, 현남규 교수님, 김두철 교수님, 유영훈 교수님, 그리고 이제는 영원히 뵈 수 없는 류제연 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다.

교단 생활과 연구 생활을 병행할 수 있도록 모든 배려와 격려를 해주신 홍태휴 교장선생님, 양시욱 교장선생님, 오만철 교장선생님, 장석표 교장선생님, 고흥식 교장선생님, 김인관 원장님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 그리고 제주과학고등학교와 제주도교육과학연구원 재직시 도와주신 선생님과 모든 분들께도 고마운 말씀을 드리며 교단 발전에 도움이 되는 교사가 되도록 노력하겠습니다.

본 연구를 수행하기 위하여 시료 채취와 고고학적 분석에 많은 도움을 주었던 강창화 제주문화재연구소 실장님, 밤잠을 잊으면서 실험을 같이해주었던 Mossbauer 실험실 가족인 강애신 양과 최원준 군, 대학원생 여러분, 친구들 그리고 언제나 변함 없이 우정을 나누어주던 경태에게도 진심으로 감사의 마음을 전합니다.

이 작은 결실이 맺어지기까지 마음고생이 많으셨던 아버님, 어머니의 은혜에 감사 드리며, 또한 학위 과정 동안 희망과 용기를 북돋아 준 동생 왕건이와 재수, 장모님을 비롯한 처가족 그리고 친지들에게도 감사를 드립니다.

끝으로 이 연구를 수행하는 동안 학교와 실험실만을 들락거리면서 제대로 돌볼 수 없었지만 자랑스럽게 자란 아들 규철, 사랑스런 딸 소연 그리고 내색하지 않고 연구에만 몰두할 수 있도록 사랑과 인내로 뒷바라지 해준 아내에게 이 영광을 드리며, 고통과 괴로움이 없이는 진정한 기쁨이 있을 수 없다는 것을 새삼 깨달았습니다.

2003년 12월