

제주도 삼양동 토기의 Mössbauer 효과 연구

윤태건, 고정대, 홍성락
제주대학교 자연과학대학 물리학과

요 약

본 연구에서는 상온에서의 XRD, XRF과 Mössbauer분광분석을 통하여 삼양동토기의 구성 성분과 자기적 특성을 연구하였다.

그 결과 삼양동유적지에서 발굴된 토기에는 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 이 토기들은 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌으며, 삼양동 토기에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있다. 또한, 삼양동 토기의 ferrihydrite 함량은 약 50 g/Kg~100 g/Kg 이하일 것으로 생각되며, 삼양동 토기의 초미세 자기장 값이 순수 goethite 값보다 작게 나타나는데 이것은 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들은 결합상태가 변하기 때문이라 여겨진다.

I. 서 론

제주 삼양동 유적은 기원전 1세기를 전후하여 대단위 마을이 있었던 유적으로 확인되고 있다. 지금까지 발굴 확인된 주거지는 236기이며 그중 원형 움집인 경우 우리나라 본토의 '송국리형' 주거지와 같은 형태를 취하고 있으나, 삼양동 유적이 우리나라 본토나 일본의 야요이 시대 주거지와 다른 특성은 집자리 유구 자체가 마을 가운데 집회용 화덕시설을 중심으로 작은 광장이 배치되어 있고 그 주위로 원형 움집 다수가 동그렇게 들어서 있는 '단위주거군'의 정형상을 보이고 있다. 이 유적은 한반도의 대표적인 청동

기·초기 철기시대 송국리형 주거문화의 말기 단계를 설명할 수 있는 국내 최대 규모의 유적지이며 탐라국 형성기 제주 선주민의 문화를 이해할 수 있는 유적이며, 아울러 한반도의 마을 유적은 물론 일본 야요이 시대의 마을 유적과 비교할 수 있는 중요한 유적으로 1999년 국가사적 제416호로 지정되기도 하였다[1].

이 유적지에서 간돌검, 화살촉, 동검, 철기, 돌대패, 숫돌 등과 함께 쌀, 보리, 콩, 비자 등의 탄화곡물도 확인되고 있고, 단면이 원형, 타원형, 삼각형인 점토띠토기, 삼양동식 적갈색 토기, 손잡이토기 등의 토기류가 출토되었다. 또한 삼양동 유적지에서는 발굴

결과 크고 작은 움집, 창고, 공동 화덕시설 등과 함께 토기 가마가 발굴되었다.

제주도는 육지와 멀리 떨어져 있는 섬이기 때문에 선사시대 문화에 대한 구체적인 연구가 미흡할 뿐만 아니라 제주도 선사시대 토기의 원산지에 규명에 대해서는 이론이 매우 분분하다. 그러나 제주도에서 신석기시대의 고산리 유적, 무문토기시대의 상모리 유적으로 이어지는 각 시대의 유적이 제주도 각지에서 발굴되고 있을 뿐 아니라, 토기와 기와를 구웠던 도요지와 와요지가 제주도 전지역에 골고루 분포[2] 되어 있음을 확인되고 있고, 삼양동 유적지에서는 토기 가마와 함께 토기가 발굴되고 있다. 무엇보다도 토기유물은 토기는 오랜 퇴적환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고학적 유물이기 때문에 그 제작기술과 관련된 생산체제가 다른 사회경제체제의 발전단계와 밀접한 관련이 있다고 인정되므로, 문화의 변천과정을 총체적으로 살피는데 유리하다. 때문에 외국에서는 오래 전부터 토기에 대한 과학적 분석이 일반화되어 있고, 우리나라에서도 과학적 분석 기술 발전이 크게 요구되고 있는 실정으로 이 유적지에서 발굴된 토기에 대한 연구는 제주도에서 만들어지던 선사시대 토기의 기본적 자료를 확보할 수 있게 되는 매우 중요한 일이다.

따라서 본 연구에서는 토기의 보장제를 중심으로 구분한 삼양동식 적갈색 토기에 대하여 X-선 형광 분석법 및 X-선 회절 분석법을 이용하여 토기의 화학적 조성을 분석하고, 또 Mössbauer 분광법을 이용하여 토기에 함유된 함철 점토광물과 산화철의 종

류, 원자가 상태 및 자기적 성질을 분석하여, 제주 삼양동 유적지에서 발굴된 토기의 물리·화학적 특성 및 제작조건 등을 알아보려고 한다.

II. 삼양동 토기의 일반적 고찰

1. 삼양동 유적지 위치 및 환경

제주시 삼양동 유적은 행정구역상 제주시 삼양2동 1559번지 일대로 유적지의 해발고도는 20 m 내외이며 유적지를 중심으로 동쪽에는 해발 172 m의 원당봉, 서편으로 해발 148 m의 별도봉이 자리잡고 있다. 또한 한단 내려간 대지 밑은 사빈(沙濱)이 발달하여 해수욕장이 자리잡고 있다. 유적의 경사도를 보면 대지 상은 거의 동일 레벨이나 대지 밑은 10 m 이상 뚝 내려간다. 유적지의 토양은 제주도에서 보기 드문 황색점토층이며 유물 분포 범위는 동서 1.2 km~1.5 km, 남북 0.5 km~0.6 km 정도인 100,000 m²에 해당되는 것으로 파악하고 있다[3](Fig. 1).

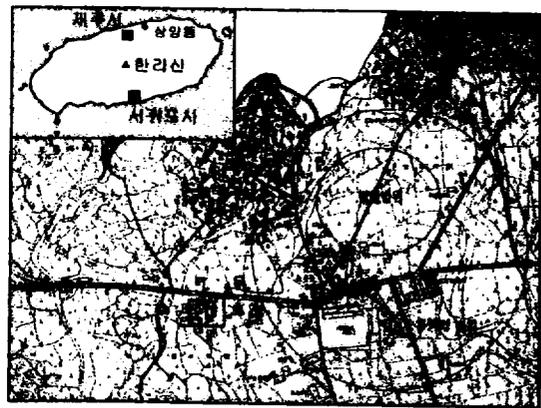


Fig. 1. Samyang-dong historic site position and relic range

2. 삼양동 토기의 특징

지역수준에서 문화적 변천과정과 그 성격을 살피는 데에 가장 유용한 고고학자료는 토기이다. 토기가 그 생산과 유통 그리고 소비 체계가 총체적인 문화의 수준을 시사해주며, 시간적 변천과 공간적 변이를 입증하는 강점이 있기 때문이다.

삼양동 유적지에서는 여러 유물들이 출토되고 있으나, 무엇보다도 단면이 원형, 타원형, 삼각형인 점토띠토기, 삼양동식 적갈색 토기, 손잡이토기 등의 토기유물이 다른 자료에 비해서 양적으로 가장 많고, 아울러 토기생산측면에서 볼 때, 제주도는 화산암지대로서, 토기에 쓰이는 태토 취득에 매우 특징

적이고도 제한적인 지질학적 조건을 갖고 있다. 그렇기 때문에 외부에서 반입된 토기를 확인하고, 제주도에서 제작된 토기를 분석함으로써 제주 지역의 문화변천과정을 더욱 잘 이해할 수 있는 것이다. 따라서 본 연구에서는 태토에 포함된 보강제의 종류와 형태적 특성에 따라 삼양동식 토기로 분류되는 토기편 5개를 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 토기의 표면은 무늬가 없는 고운 점토질 성분으로 두께는 0.7 cm~0.8 cm 내·외이며 표면은 현무암질 모래 알갱이가 보이며 토기 표면은 모두 적갈색을 띠고 있었다(Fig. 2, Table 1).

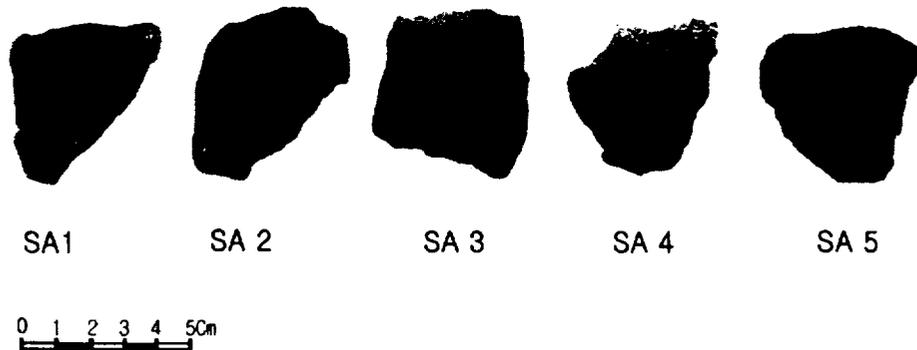


Fig. 2. Plain coarse pottery in Samyang-dong

III. 실험

1. 시료 제작

본 실험에 사용된 토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편은 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh¹⁾ 정도의 분말로 만들어 X-선 회

절분석, X-선 형광분석 및 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위하여 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 원판형 홀더에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프를 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. 그리고 저온에서의 Mössbauer 스펙

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

트럼 측정용 시료는 분말을 직경 21 mm, 두께 1 mm의 원반형으로 만들어 사용하였다.

2. 실험 방법

현재까지 고고 유물을 정량, 정성 분석하기 위하여 많이 쓰이고 있는 분석법으로는 현미경 분석, X-선 회절분석(XRD), X-선 형광 분석(XRF), 시차 열 분석(DTA), 열팽창 분석(TEA), Mössbauer spectroscopy 등이 있다[4].

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

1) X-선 회절 분석

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 model No. 2200 전자동 X-선 회절분석기였고, X-선은 Ni 여과장치를 통하여 얻은 파장이 1.54 2495Å인 CuK α 선이였다. X-선 회절선 측정은 2 θ 의 범위가 10°~90°사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA, 가속 전압은 30 kV이고 X-선의 주사속도는 0.01°/분으로 하였다.

2) X-선 형광 분석

X-선 형광 분석은 서울대학교 기초과학

교육연구 공동기기에 시험·분석 의뢰하였는데 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분광계이며, 전압 전류 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 과녁이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950°C의 온도에서 연소시킨 시료 0.7 g과 용제(LiO₂B₅O₇, lithium tetraborate) 7g를 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량하였다.

3) Mössbauer 분광 분석

본 실험에서 사용한 Mössbauer 분광기(미국 Austin사의 s-600)는 등가속도형으로서 제어장치로 제어되며, 측정된 값들은 퍼스널컴퓨터의 하드디스크에 저장할 수 있도록 하였다.

Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광계로 측정하였으며, γ -선원은 Dufont 회사제로 10 mCi Co⁵⁷ 단일선원을 사용하여 측정하였다. 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 보온장치내의 구리로 된 시료 걸이에 시료를 압착해서 고정시킨 후 진공장치를 사용하여 10⁻⁵ Torr까지 배기시킨 후 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때 γ -선원과 검출기사이의 거리를 120 mm로 유지하였고 Doppler속도는 ± 16 mm/sec 가 되도록 조절하였다.

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

IV. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

세주 삼양동 유적지에서 출토된 삼양동식 토기편에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였다.

삼양동식 토기는 토양이 풍화된 찰흙과 보강제로 현무암질 모래 알갱이를 사용하여 제작하기 때문에 삼양동식 토기의 산화철

광물을 주로 검출하기 위하여 2θ의 측정 범위를 15°~45°의 범위로 하였고, 측정된 X-선 회절선들은 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction)카드와 비교하여 구성광물을 확인한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

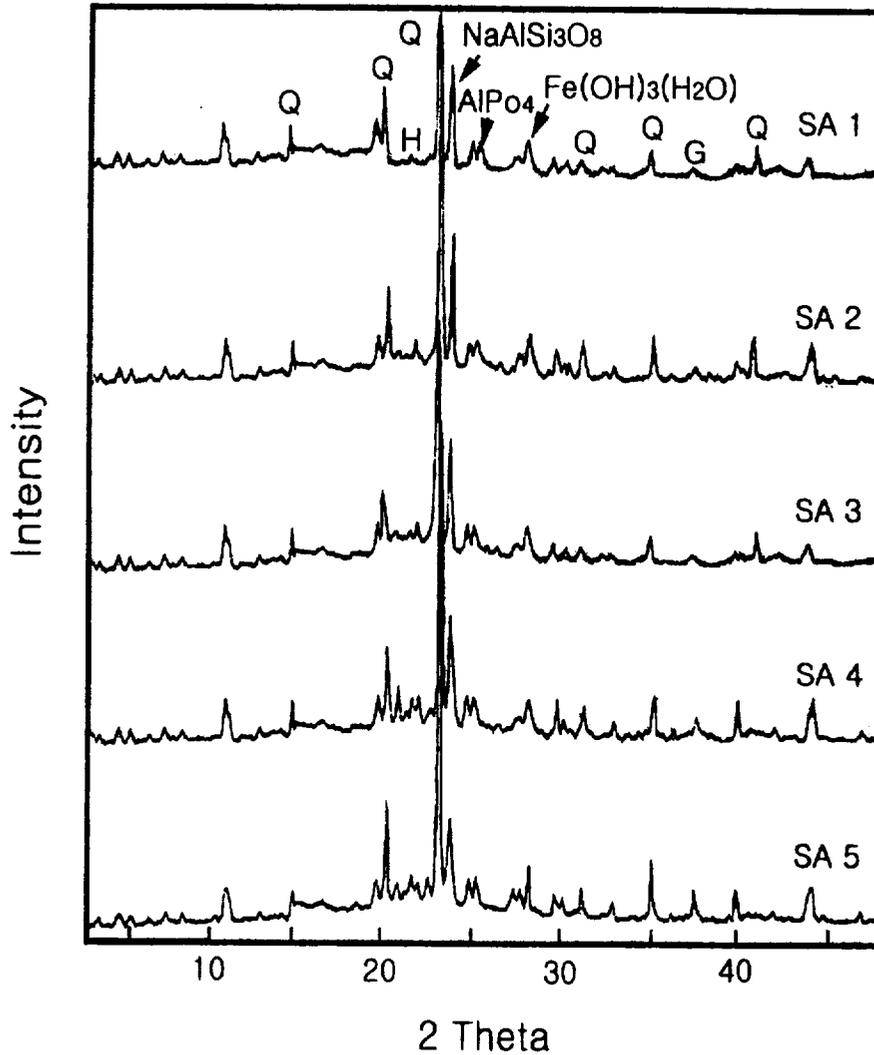


Fig. 3. The X-ray diffraction pattern of plain coarse pottery.

Fig. 3을 통해서 보면 삼양동식 토기 sample 모두에서 2θ가 16°~41° 부근에 Quartz (SiO₂)에 의한 회절 peak들이 많이 식별되고, hematite와 goethite인 경우는 각각 21.3°와 36.6° 부근에 조금씩 식별이 된다. 그리고 23.5° 부근에 NaAlSi₃O₈, 25.1° 부근에서 AlPO₄, 2.77° 부근에 Fe(OH)₃(H₂O) 등에 의한 peak가 조금씩 나타나고 있다.

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

토기류에서 가장 흔한 산화철광물로 알려진 goethite의 실재를 밝힐 수 있는 뚜렷한 회절 peak가 미세하여 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 goethite 격자 내에 Al이온과 같은 불순물의 함량 증가로 각개의 회절선의 위치가 변화되었거나 hematite, SiO₂ 등의 강한 회절 peak와 겹쳐져 회절선폭이 넓어졌기 때문으로 해석할 수 있다(Brown, 1980)[5].

또한 화산 활동에 의해 형성된 지역의 토양에는 비결정질 ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었으나(Song과 Yoo, 1991)[6] ferrihydrite는 비 결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절 스펙트럼이 나타나지 않고, 실제로 화산 토양이 풍화된 찰흙을 이용하여 만든 토기 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/Kg 이상으로 보고되었다(Childs 등 19

91)[7]. 따라서 삼양동식 토기편 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/Kg~100 g/Kg 이하일 것으로 생각된다.

2. X-선 형광 분석

제주도는 화산활동에 의하여 생성된 섬으로써, 화산암내에는 다량의 Fe 화합물이 포함되어 있고, 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 줄뿐 아니라, 제주도 토양의 주 모재는 현무암이고 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성이 가지고 있다. Shin과 Tavemier(1988)[8]의 연구를 바탕으로 제주도 각 지역에서 채취한 화산회토의 화학조성을 보면 제주도 24개 지점에서 채취한 화산회토의 SiO₂는 최고 42.87 Wt%에서 최저 22.36 Wt%로 나타나고 있어 염기성 현무암이 제주 토양의 주 모재를 알 수 있다. 또한 Al₂O₃인 경우 최고 34.09 Wt%에서 최저 26.70 Wt%로 나타나고 있으며, Fe₂O₃인 경우 최고 16.81 Wt%에서 최저 10.15 Wt%로 나타나고 있다.

즉 제주도는 토기에 쓰이는 태토 취득에 매우 특징적이고도 제한적인 지질학적 조건을 갖고 있다. 따라서 제주도의 2개 지역에서 채취한 8개의 토기편의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 하였고 그 결과를 Table I에 나타내었다.

그 결과 토기편의 SiO₂ 함량은 최저 56.26 wt%에서 최고 61.86 wt%로, Al₂O₃ 함량은 최저 13.62 wt%에서 최고 21.38 wt%로, Fe₂O₃ 함량은 최저 4.78 wt%에서 최고 12.40 wt%로 분석되었다. 이것은 제주도 화산회토에

Table I. Chemical composition of plain coarse pottery in Samyang-dong by XRF

Fe₂O₃* : Total Fe, L.O.I** : Loss on Ignition

(Unit : wt%)

sample No	SiO ₂	Al ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃ *	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	L.O.I**	Total
SA1	56.39	19.38	5.96	0.04	2.45	1.66	1.49	1.30	4.56	1.75	5.14	100.12
SA2	51.52	18.46	9.07	0.06	3.15	2.26	1.65	1.72	3.57	2.23	6.67	100.38
SA3	58.12	19.24	8.36	0.02	2.74	2.39	1.96	1.87	2.30	1.61	4.82	103.43
SA4	53.27	19.51	7.76	0.02	2.14	2.48	2.97	1.76	2.43	1.65	5.81	99.83
SA5	55.63	18.90	9.83	0.05	2.01	1.63	1.60	1.87	5.28	2.04	4.07	102.91

비해 본 연구에서 사용된 8개의 삼양동식 토기 sample의 Fe₂O₃ 함량은 낮고 SiO₂ 함량은 높으며, Al₂O₃ 함량은 낮게 분석되었다. 또한, 전남 지방의 무문토기의 화학성분(崔夢龍 외 1993)[9]과 비교할 경우 삼양동식 토기의 Fe₂O₃ 함량이 매우 높았고 SiO₂ 함량은 낮았으며, Al₂O₃ 함량은 비슷하게 분석되었다.

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

3. Mössbauer 분광분석

제주시 삼양동 유적지에서 발굴된 토기편에 대해 Mössbauer 효과에 의해 나타난 이중선과 육중선을 자세히 분석하기 위해 Lo-

rentzian 선형

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

를 사용하였고, 최소 자승법을 이용하여 컴퓨터로 각각의 스펙트럼을 맞추었다. 여기서 A_i, Γ_i, V_i는 i번째 공명 흡수선의 면적, 선폭 및 위치이고 N은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이 식으로부터 isomer shift, quadrupole splitting, magnetic hyperfine field을 구할 수 있으므로 삼양동 유적지에서 발굴된 토기편에 대해 상온(300K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 4와 같고, Mössbauer 스펙트럼에서 Lorentzian function을 이용한 least square fitting technique로 구한 Mössbauer parameter값들은 Table II에 나타내었다.

삼양동식 토기의 상온 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 isomer shift값들은 0.167 mm/s~1.063 mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있어 이 isomer shift값들은 상자성

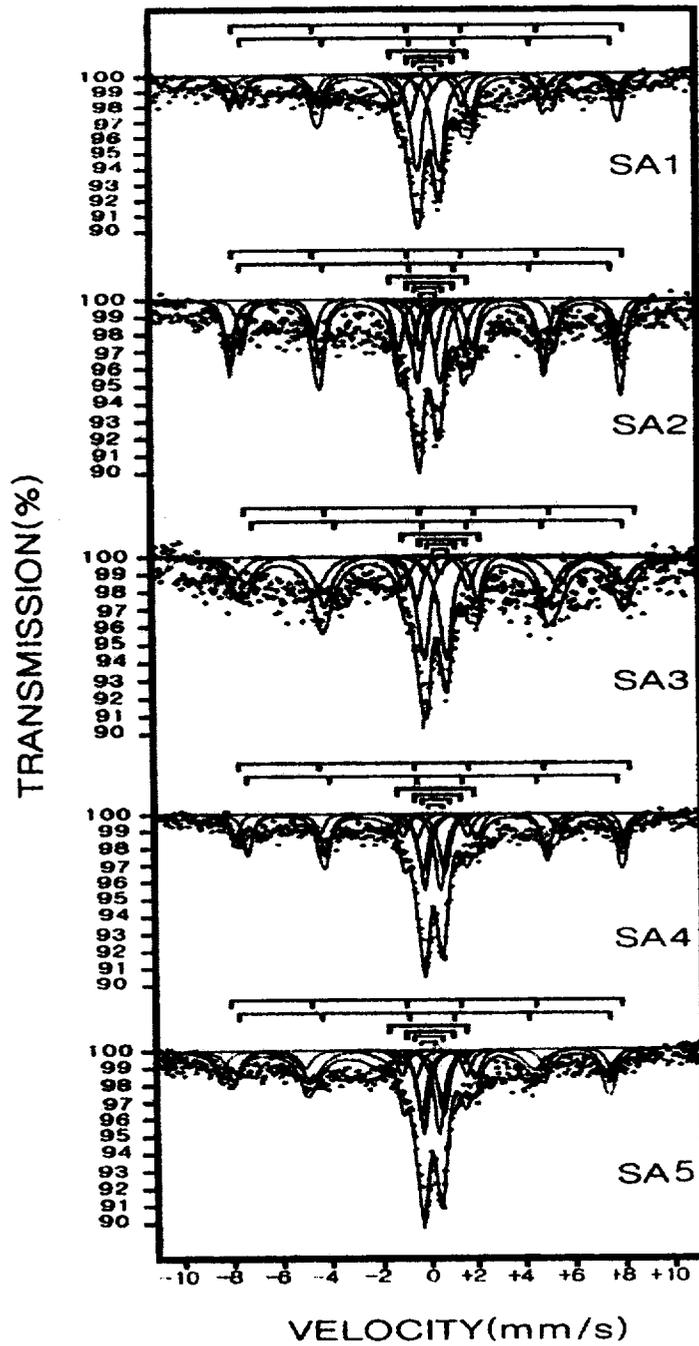


Fig. 4. The Mössbauer spectra of plain coarse pottery at 300 K.

Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 사중극자 분열에 의한 두 쌍의 이중선이 중첩된 형태로 4개의 흡수선으로 나타나고 있으며, 초미세자기분열로 인한 육중선도 나타나는 것으로 보아, 삼양동

식 토기 sample에 존재하는 철의 원자가 상 태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

Table II. The Mössbauer parameter of plain coarse pottery at 300 K.

sample No	Fe ³⁺ double (D1)		Fe ³⁺ doublet (D2)		Fe ³⁺ doublet (D3)		Fe ²⁺ doublet (D4)		Goethite (S1)			Hematite (S2)		
	IS.	Q.S.	IS.	Q.S.	IS.	Q.S.	IS.	Q.S.	IS.	Q.S.	Hhf	IS.	Q.S.	Hhf
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	KOe	mm/s	mm/s	KOe
SA1	0.169	2.050	0.264	0.851	0.251	0.586	1.063	2.875	0.339	-0.076	477.782	0.303	-0.283	500.713
SA2	0.175	2.019	0.293	0.866	0.249	0.587	1.034	2.891	0.335	-0.076	477.879	0.300	-0.282	500.787
SA3	0.167	2.017	0.294	0.864	0.250	0.585	1.035	2.899	0.338	-0.074	477.765	0.303	-0.281	500.673
SA4	0.172	2.047	0.308	0.865	0.256	0.586	1.005	2.885	0.340	-0.075	477.883	0.304	-0.283	500.702
SA5	0.176	2.021	0.272	0.848	0.252	0.583	1.034	2.890	0.337	-0.074	477.874	0.302	-0.284	500.763

1) Isomor shift

Parfitt 등(1988 b)[10]에 의하면 토양에서의 Fe^{3+} 에 의한 이중선은 ferrihydrite($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), lepidocrocite($\gamma-FeOOH$), 초상자성

goethite, 또는 점토 광물과 1차 광물의 구조 철로 인하여 나타날 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 각섬석과 휘석과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다.

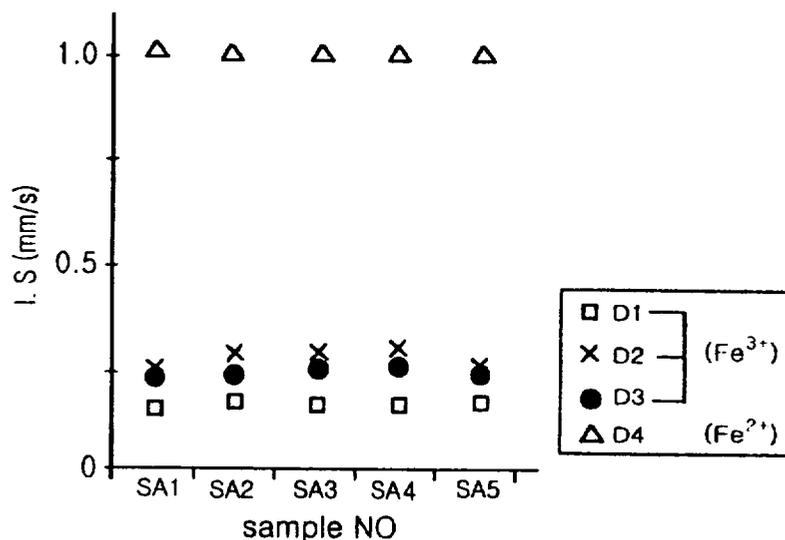


Fig. 5. The isomer shift of plain coarse pottery.

Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 isomer shift값은 Fig. 5로 나타내었다. Fig. 5을 통해서 보면 Fe^{3+} 의 isomer shift값은 D2에서 조금의 차이가 보이나 토기에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있고, Fe^{2+} 의 isomer shift값도 역시 토기에 따라 차이가 없음을 볼 수 있다. 이것은 같은 조건의 재료를 가지고 토기를 만들었고, 토기에 포함된 1차 광물이 거의 같음을 보여 준다.

이 결과로부터 제주도 토양을 이용하여 만든 삼양동식 토기의 상온에서 취한 Mössbauer 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성goethite 및 규산염 점토광물의

구조철 Fe^{3+} 로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 삼양동식 토기에서 태토의 보강재로 사용했던 현무암질 알갱이 등에 함유된 여러 종류의 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다. 이는 제주도 현무암에는 Fe^{2+} 를 함유한 일차 광물이 많이 존재한다는 강(1997)[11]의 연구와도 일치하고 있다.

2) Quadrupole splitting

상온에서의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 상자성과 자기 성분에 대한 quadrupole splitting값을 Fig. 6으로 나타내었다.

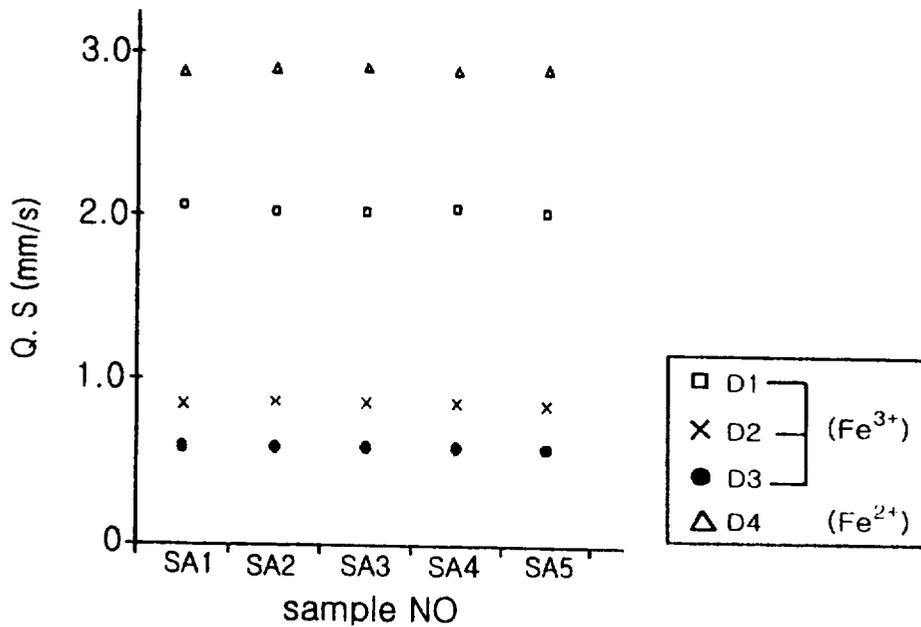


Fig. 6. The quadrupole splitting of plain coarse pottery.

Fe^{3+} 이중선의 quadrupole splitting값은 토기에 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting값은 ^{57}Fe 핵 주변 전기

장의 대칭성을 나타내 핵 주위에 위치한 전자나 이온 분포에 영향을 받게 되므로 5개의 삼양동식 토기편에 존재하는 ferrihydrite나

초상자성 goethite 및 층형 규산염 점토광물의 구조철은 대부분 Fe^{3+} 상태로 이온 결합을 하고 있고, Fe^{3+} 의 결정학적 자리가 입방대칭으로부터 찌그러짐이 크지 않음을 엿볼 수 있다. 따라서 이중선의 구성광물은 화학조성이 거의 동일한 ferrihydrite, 층형 규산염 점토광물, 초상자성 goethite로 해석할 수 있다.

Fe^{2+} 이중선의 quadrupole splitting값은 2.875 mm/s~2.891 mm/s를 가져 감람석이나 illite와 가 많아 함유된 것으로 분석된다. isomer shift값에서 보았듯이 화산 활동의 결

과로 산출된 모암이 풍화된 같은 종류의 찰흙을 가지고 토기를 제작하더라도 다양한 일차광물이 포함되어 있음을 알 수 있다.

3) Magnetic hyperfine field

초미세자기분열은 원자핵의 자기쌍극자와 자기장과의 상호작용에 의한 분열로서 일반적으로 강자성체, 반자성체 및 Ferri 자성체에서는 내부자기장에 의해 6개의 공명흡수선이 관측된다. 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 magnetic hyperfine field값은 Fig. 7으로 나타내었다.

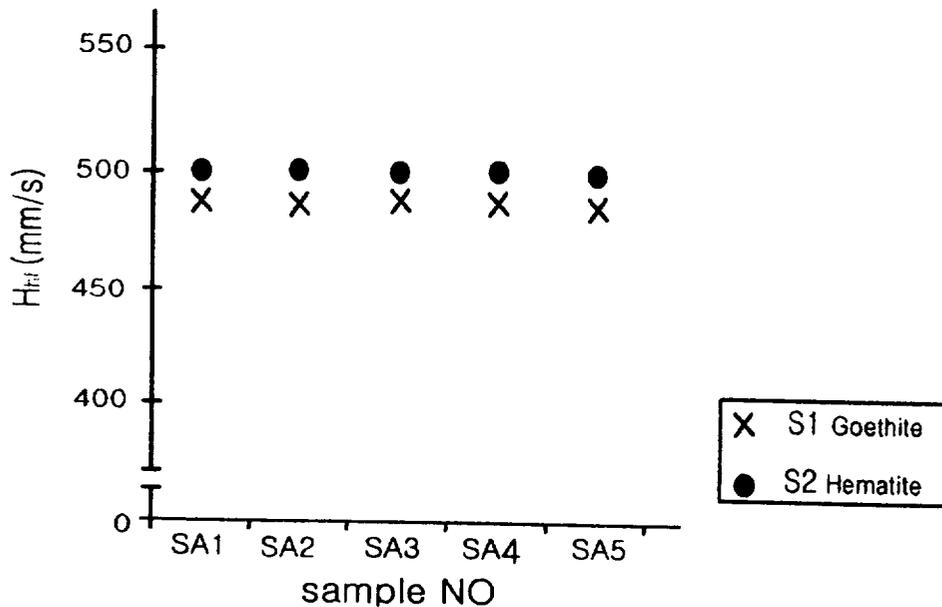


Fig. 7. The magnetic hyperfine field of plain coarse pottery.

삼양동식 토기 sample에 대해 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 육중선 S1의 magnetic hyperfine field값은 477.782~477.883 KOe로 계산되고 있어 토기에 따라 차이가 없음을 보여 주고 있고, S2의 magnetic

hyperfine field값은 500.673~500.787 KOe로 계산되고 있어 역시 토기에 따른 차이가 없음을 보여 주고 있다. 이 값을 Kündig 등(1966)[12]의 결과와 비교하여보면 이들 육중선은 goethite와 hematite에 의한 magnetic hy-

perfine field값이라 볼 수 있다. 이들 초미세 자기장 값은 순수 goethite와 hematite의 magnetic hyperfine field값 505 KOe와 525 KOe에 비해 작게 나타나고 있는데, 이러한 현상은 토기에 함유된 goethite나 hematite의 초미세 자기장 값이 순수 goethite나 hematite의 초미세 자기장 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham 등(1989)[13]과 Vanderberghe 등(1992)[14]과 Wang 등(1992)[15]의 결과와도 일치하고 있다.

이처럼 토기에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field값이 순수 goethite 보다 작게 나타나는 것은 goethite격자내의 Fe^{3+} (이온 반경 0.51 Å)와 Al^{3+} (이온 반경 0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 magnetic hyperfine splitting에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다.

이러한 사실은 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에서 반자성 Al^{3+} 의 치환량을 증가시키기에 따라 이들의 magnetic hyperfine field값이 선형적으로 감소한다는 Amarasiriwardena(1988)등[16]의 Mössbauer 분광 실험의 결과에서도 입증되었다.

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

V. 결 론

삼양동식 토기편에 대하여 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석, Mössbauer 분광분석 결과를 정리하면 아래와 같다.

삼양동식 토기에는 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며, X-선 회절 스펙트럼에서 산화철 광물의 peak를 뚜렷이 식별하기 어려운 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절 선폭이 넓어지거나 다량의 규산염광물들이 강한 회절 peak와 이들 광물의 peak가 겹쳐서 나타났기 때문이라 여겨지며, 삼양동식 토기의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/Kg~100 g/Kg 이하일 것으로 생각된다.

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

Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 삼양동식 토기편에 존재하는 Fe의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 토기의 보강재로 사용한 현무암 알갱이에 함유된 여러 가지 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe^{3+} 에 기인한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토 광물의 구조철로 인해 나타난 것으로 생각된다. 또 육중선은 goethite와 hematite에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 magnetic hyperfine field값이 순수 goethite값

보다 작게 나타나는 것은 철흡을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들의 결합상태가 변했기 때문이라고 추정된다.

참 고 문 헌

- [1] 제주도, 제주대학교박물관. 2001. 濟州三陽洞遺蹟. 제주도. p18
- [2] 제주사정립추진위원회. 1998. 탐라, 역사와 문화. 제주사정립추진위원회 pp11
- [3] 참고문헌 [1]의 pp35 ~40
- [4] 최몽룡. 신숙정. 1988. 한국 고고학에 있어서 토기의 과학분석에 대한 검토. 한국상고사학보 1. pp1~30
- [5] Brown, G. 1980. Associated minerals in "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification". Mineralogical Society : 361~410
- [6] Song, K. C. and S. H. Yoo. 1991. Andic properties of major soils in cheju Island. *Korea Soc. Soil Sci.* 24(2) : 86~94
- [7] Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga. 1991. Ferridrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. plant. Nutr.*, 37 (2). : 299~311
- [8] Shin, J. S and R. Tavernier. 1988. Composition and Genesis of Volcanic ash Soils in Jeju Island. *Ph. D. Thesis. State Univ. of Ghent Belgium J. Miner.Soc. Korea(1)* : 40~47
- [9] 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 : 178
- [10] Parfitt, R. L. and C. W. Child. 1988b. Estimation of forms of Fe and Al : A review, and analysis of contrasting soils by dissolution Mössbauer methods. *Aust.J. Soil Res.*, 26 : 121~144
- [11] 강동우. 1997. Mössbauer 효과에 의한 제주지역 철흡에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구. 제주대학교대학원 박사학위논문
- [12] Kündig, W., H. Bmmel. G. Constabaris. and R. H. Lindquist. 1966. Some properties of support small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect. *Phys. Rev.* 142 : 327~333
- [13] 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 : 19 ~28
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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

A Study on the Mössbauer Effect of Samyang-dong Plain Coarse Pottery on Jeju Island.

Dept. of Physics, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

Tae Gun Yoon, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

ABSTRACT

This research investigated by XRF, XRD and Mössbauer spectroscopy into the components and magnetic properties of Samyang-dong plain coarse pottery samples.

The results we found was that the principal component of the plain coarse pottery from Samyang-dong was silicate minerals like SiO_2 .

The pottery is made of clay which was created partly from neutral volcanic rock like trachyte and the valence state of iron for the pottery is Fe^{2+} and Fe^{3+} . The content of ferrihydrite is considered to be below 50 g/kg~100 g/kg. We presume the reason that the value of the magnetic hyperfine field is lower than that of pure goethite, is the change of crystal structure which transforms the combination states of Fe ions while the clay is being fired.