

제주도 상모리 토기의 Mössbauer 연구

윤태건 · 고정대 · 홍성락

제주대학교 자연과학대학 물리학과

요 약

제주도 상모리 유적지에서 발굴된 토기는 제주도 청동기 시대 토기의 성격을 밝혀주는 중요한 의미를 차지하므로, 이곳에서 출토된 토기중 청동기 시대를 대표하는 공렬토기를 중심으로, 이들의 화학적 조성을 X-선 형광 분석법으로 분석하고, 또 토기에 함유된 합철 점토광물과 산화철의 종류, 상대 함량, 원자가 상태 등을 Mössbauer 분광법으로 분석하였다.

상모리 지역에서 발굴된 토기에는 SiO_2 함량과 Al_2O_3 함량은 비교적 높게 나타났고, 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량과 Fe_2O_3 함량은 낮게 나타났으며, 상모리 토기에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

이러한 사실들로 보아 상모리 지역에서 발굴된 토기들은 합철 고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다.

I. 서 론

토기는 찰흙을 빚어 구워 만든 그릇이지만 한 시대의 삶과 문화를 담고 있으며, 오랜 퇴적환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고학적 유물이며, 토기의 재료, 제작 방법 그리고 환경에 대하여 정밀한 조사가 이루어지면 고대의 정치·경제·문화·기술 관계를 밝힐 수 있는 고고학의 기본적 자료를 확보할 수 있게 된다. 따라서 당시의 다양한 문화와 기술 수준에 관한 정보를 얻기 위하여 외국에서는 오래 전부터 토기에 대한 과학적 분석이 일반화되어 있고, 우리나라에서도 과학적 분석 기술 발전이 크게 요구되고 있는 실정이나 이 방면의 연구가 제대로 이루어지지 않았다.

또한, 우리나라에서 청동기 시대라고 하면, 청동

유물로서 비파형 동검(琵琶形銅劍), 조문경(粗文鏡)을 표식 유물로 삼고 있다. 그러나 제주도에서는 이러한 청동유물이 발견된 바 없고 다만 남한 지방에서 이 시기에 해당하는 것으로 알려진 공렬토기 유물군이 여러 유적에서 발견되었으므로 이를 중심으로 제주도의 청동기 시대를 가름하고 있다. 이러한 공렬토기가 제주도에서 발견된 유적지는 제주시 용담동 월성부락 분묘 유적, 북제주군 애월읍 광지리 패총, 남제주군 상모리 산이수동 유적 등이 있다. 그 중 상모리 유적은 제주도의 무문토기 문화 중에서도 가장 초기적 양상을 보여 주고 있으며, 공렬토기의 유입, 제작 성행, 퇴화 단계의 토기군이 확인되었다. 즉, 상모리 지역에서 제주도 무문토기 문화가 형성되어 다른 지역으로 확산 보급되었다고 추정되고 있다[1].

따라서 상모리 유적지에서 발굴된 토기에 대한 연구는 제주도 청동기 시대 토기의 성격을 밝혀주는 중요한 의미를 차지하므로, 본 연구에

및 공렬토기가 발굴되고 있는데, 본 연구에서는 청동기시대 토기로서의 형식을 대표하고, 제주도 타지역의 청동기유적지에서 공통적으로 발굴



Fig 1.
sample 1



Fig 2.
sample 2



Fig 3.
sample 3

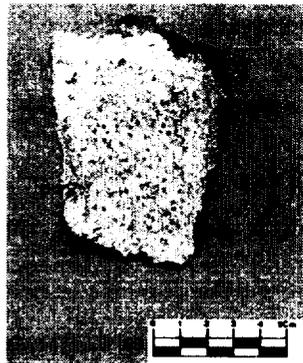


Fig 4.
sample 4

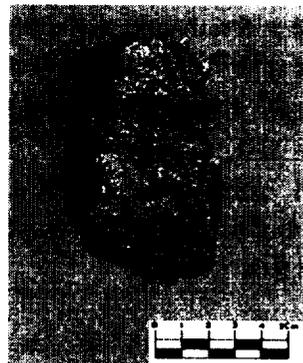


Fig 5.
sample 5

서는 이곳에서 출토된 토기중 청동기 시대를 대표하는 공렬토기를 중심으로, 이들의 화학적 조성을 X-선 형광 분석법으로 분석하고, 또 토기에 함유된 합철 점토광물과 산화철의 종류, 상대 함량, 원자가 상태 등을 Mossbauer 분광법으로 분석하고자 하였다.

되는 공렬토기를 분석대상으로 삼기로 하였는데, sample로 사용한 토기조각 두께는 0.5cm~0.6cm 내외이고 표면은 보강제로 사용했다고 여겨지는 현무암 알갱이가 보이며 표면과 안쪽면 모두 황갈색을 띠고 있으며 Fig 1 ~ 5에 나타내었다.

II. 실험

1. sample의 특징

상모리 유적지에서 출토된 토기는 마연토기

2. 실험 시료의 제작

본 실험에 사용된 토기조각의 성분을 조사하기 위하여 토기조각을 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh¹⁾ 정도의 분말로 만들어 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 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다.

III. 실험결과

1. X-선 형광 분석

상모리 유적지에서 발굴된 토기조각의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 한 결

Table 1. X-ray 형광 분석에 따른 제주도 상모리 토기의 성분

*L. O. I : Loss on Ignition

(단위: Wt%)

성분명 Sample NO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	* L.O.I	Total
1	58.82	15.76	8.05	0.06	3.11	2.74	1.52	1.71	0.25	1.39	5.92	99.34
2	56.26	16.79	7.41	0.06	3.21	2.72	1.53	1.82	0.25	1.59	7.67	99.27
3	61.70	14.79	7.12	0.06	2.74	2.59	1.83	1.90	0.18	1.61	4.78	99.01
4	60.96	15.83	7.25	0.06	2.36	2.31	1.94	1.66	0.19	1.41	5.80	99.77
5	56.72	16.00	8.42	0.04	2.17	1.69	1.53	1.42	0.23	1.68	10.24	100.14

3. 실험 방법

1) X-선 형광 분석

X-선 형광 분석의 전압 전류 조건은 40 KV, 30 mA이고, Rh 과녁이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950 °C의 온도에서 연소시킨 sample 0.7 g와 용제(Li₂B₃O₇, lithium tetraborate) 7 g를 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량하였다.

2) Mössbauer 분광 분석

Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광계로 측정하였으며, γ - 선원은 10 mCi Co⁵⁷ 단일 선원을 사용하여 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.

과를 Table 1에 나타내었고, 그 중 주요 성분은 Fig 6에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 토기조각의 SiO₂ 함량은 56.6 wt% ~ 60.96 wt%로 나타나 염기성 현무암이 주 모재인 화산회토의 SiO₂ 함량 22 wt% ~ 43 wt%에 비해 높은 수치를 보였고, Al₂O₃ 함량은 14.79 wt% ~ 16.79 wt%로 나타나 화산회토의 Al₂O₃ 함량 26.70 wt% ~ 34.09 wt%에 비해 낮게 나타났다.

또한 MnO의 함량은 0.04 wt% ~ 0.06 wt%로 나타났으며, TiO의 함량은 1.41 wt% ~ 1.68 wt%로 나타났다.

한편, 함철 고토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 제주 지역 찰흙으로 빚은 토기에는 hematite와 goethite와 같은 산화철 성분이 많이 함유되어 있을 것으로 예측되었으나, Table 1과 Fig 6에 나타난 바와 같이 Fe₂O₃ 함량이 한편, 함철 고토광물이 많이 함유된 현무암에 7.12 wt% ~ 8.42 wt% 이었다.

이것은 Shin과 Tavenier(1988)[2]와 Song과

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

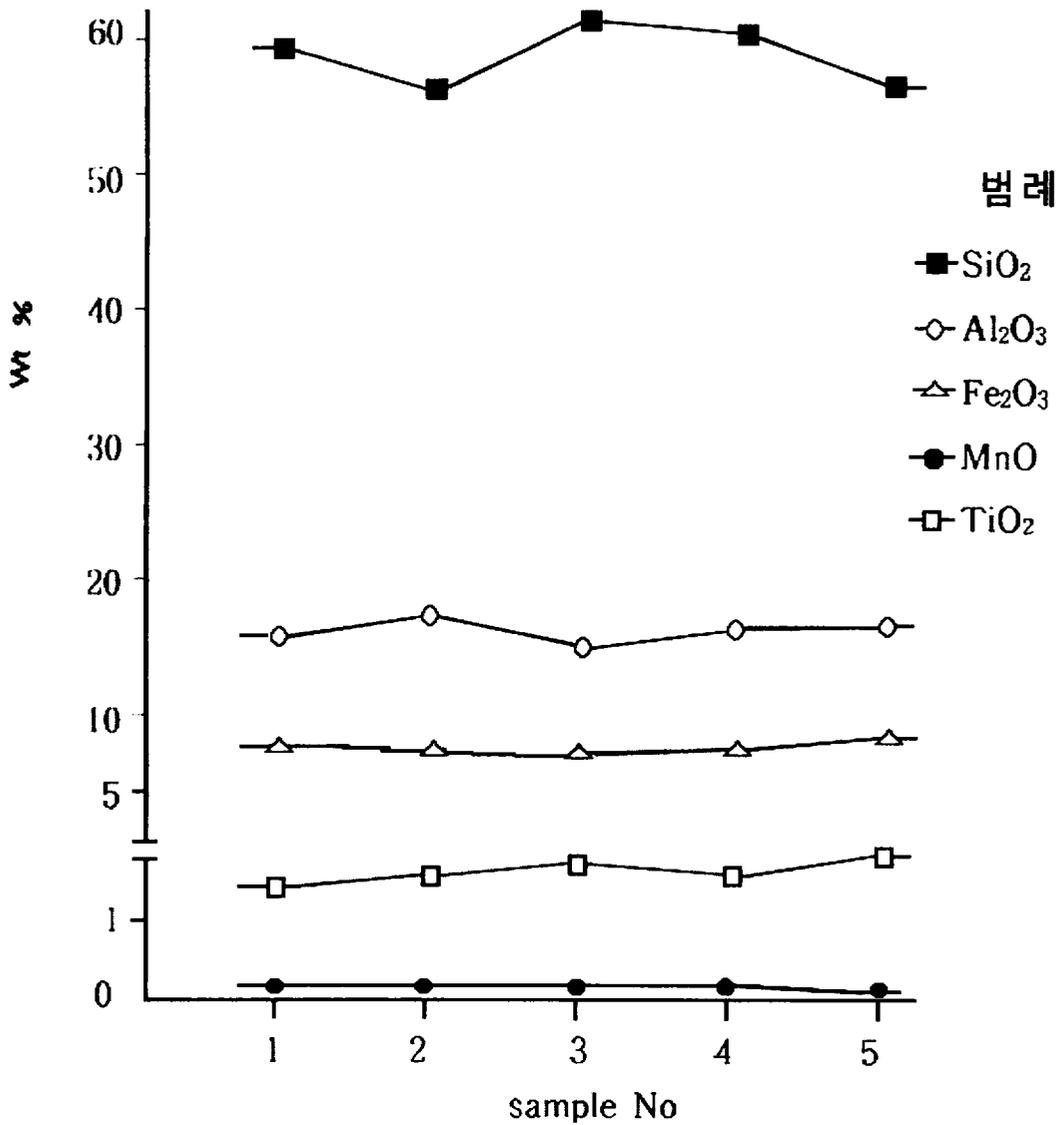


Fig 6 . X-ray 형광 분석에 따른 제주도 상모리 토기의 주요 성분

Yoo(1991)[3]가 제주도 화산회토에 대한 연구에서 밝힌 Fe₂O₃ 함량에 비해 본 연구에서 사용된 상모리 토기 sample의 Fe₂O₃ 함량이 매우 낮았고, SiO₂ 함량은 높았으며, Al₂O₃ 함량은 낮게 분석되었다.

특히 제주도 신석기 및 청동기 시대의 질그릇에 섞인 현무암편은 고토양의 현무암과 구별된

다고 발표한 Lee 등(1990)[4]의 연구 결과로 보아 상모리 지역에서 발굴된 토기들은 함철 고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라, 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌다고 여겨진다.

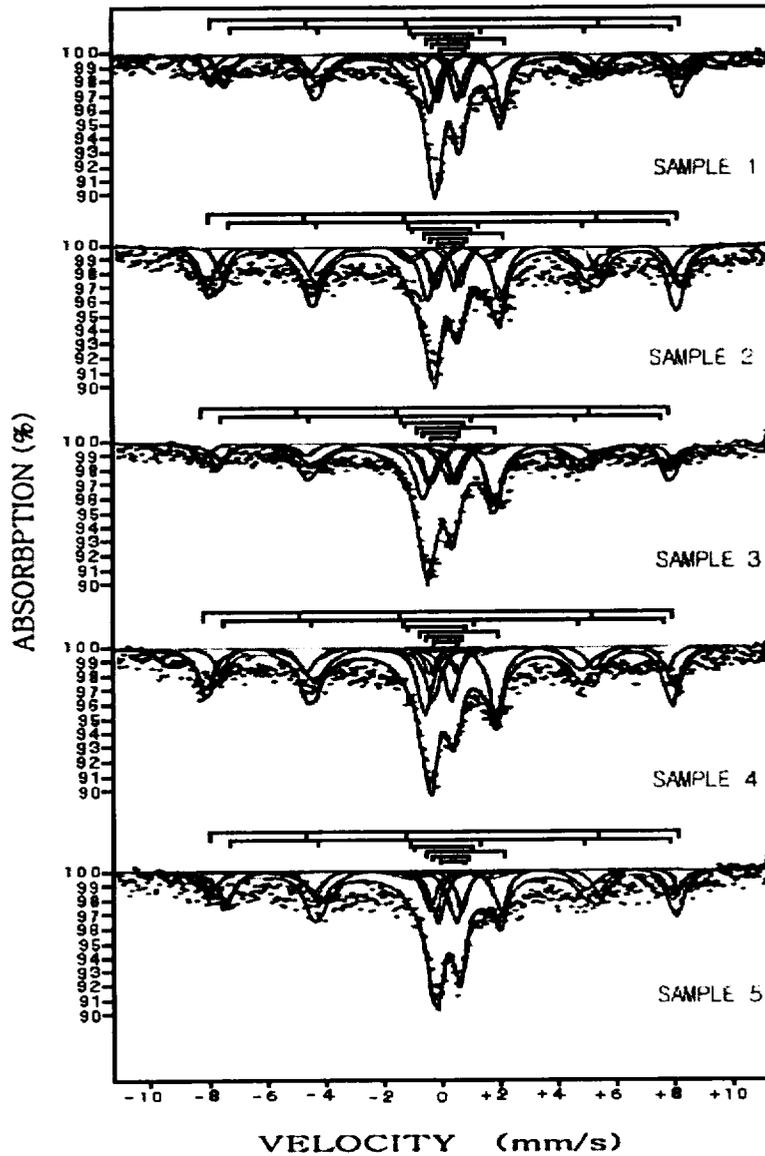


Fig 7 . 제주도 상모리 토기에 대한 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼

2. Mössbauer 분광분석

상모리 유적지에서 발굴된 토기 sample에 대해 300K에서 Mössbauer 스펙트럼을 취했으며 그 결과를 Fig 7에 나타내었고, Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer 뱃음 변수 값들은 Table 2에 나타내었다.

Fig 7에 나타난 토기 sample에 대한 300K에

서 얻은 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 이중선의 isomer shift 값은 0.196 mm/s ~ 0.845 mm/s 의 범위를 가지는 것으로 나타나고 있어, 이 isomer shift 값들은 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 isomer shift 의 범위 내에 있음을 알 수 있다.

Parfitt와 Child(1988 b)등[5]에 의하면 토양에서의 Fe^{3+} 에 의한 이중선은 ferrihydrite.

lepidocrocite(γ -FeOOH), 초상자성 goethite (입자크기가 매우 작거나 혹은 Al이 치환된 goethite), 또는 halloysite와 같은 규산염 점토 광물내에 구조철 Fe^{3+} 가 나타날 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 amphibole과 pyroxene과 같은 일차 광물로부터 나타날 수 있다고 하였다.

이 결과로부터 300K에서 취한 Mossbauer 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철 Fe^{3+} 로 인해 나타난 것으로 생각되며, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 토기 sample에서 육안으로 관측할 때에 나타났던 현무암 알갱이에 함유된 pyroxene과 같은 일차 광물로 인해 나타난 것으로 생각된다.

이는 제주도 현무암에는 Fe^{2+} 를 함유한 pyroxene과 같은 일차 광물이 많이 존재한다는 Kang(1997)등[6]의 연구와도 일치하고 있다.

이로부터 상모리 지역에서 발굴된 토기 sample에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

또한 상모리 토기 sample에 대해 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 goethite에 대한 magnetic

지고 있다.

이로부터 상모리 유적지에서 발굴된 토기조각 sample에 함유된 goethite와 hematite에 대한 300K에서의 magnetic hyperfine field 값은 순수 goethite와 hematite의 magnetic hyperfine field 값 505KOe와 525KOe에 비해 작게 나타나고 있다. 이러한 현상은 토기에 함유된 goethite나 hematite의 magnetic hyperfine field 값이 토기의 재료인 토양에 함유된 goethite나 hematite의 magnetic hyperfine field 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham 등(1989)[7]과 Vanderberghe 등(1992)[8]과 Wang 등(1992)[9]의 결과와도 일치하고 있다.

이처럼 토기에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값이 순수 goethite의 magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타나는 것은 goethite격자내의 Fe^{3+} (이온반경0.51 Å) Al^{3+} (이온반경0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다.

Sample NO	Fe^{3+} doublet		Fe^{3+} doublet		Fe^{3+} doublet		Fe^{2+} doublet		Goethite			Hematite		
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	H_{hf}	I.S.	Q.S.	H_{hf}
	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
1	0.219	2.024	0.269	0.922	0.224	0.647	0.841	2.433	0.299	-0.284	500.659	0.326	-0.061	477.868
2	0.196	2.070	0.272	0.909	0.226	0.633	0.845	2.442	0.299	-0.287	500.181	0.325	-0.061	477.266
3	0.221	2.028	0.270	0.923	0.226	0.643	0.841	2.433	0.301	-0.282	500.516	0.327	-0.059	477.725
4	0.220	2.030	0.268	0.925	0.225	0.645	0.840	2.435	0.300	-0.283	500.588	0.326	-0.060	477.796
5	0.221	2.033	0.268	0.920	0.227	0.645	0.842	2.436	0.301	-0.281	500.445	0.326	-0.060	477.782

Table 2. 제주도 상모리 토기에 대한 300K에서의 Mossbauer parameters

hyperfine field값은 Fig 7과 Table 2에서 보인 것처럼 500.516 ~ 500.659 KOe로 계산되고 있으며, hematite에 대한 magnetic hyperfine field값은 477.266 ~ 477.868 KOe로 계산되어

이러한 사실은 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에서 반자성 Al^{3+} 의 치환량을 증가시키에 따라 이들의 magnetic hyperfine field값이 선형적으로 감소한다는

Amarasiriwardena(1988)등[10]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.

IV. 결론

제주도 상모리 지역에서 채취한 5개의 토기 조각에 대하여 X-ray 형광분석, Mössbauer 분광분석 결과, 상모리 지역에서 발굴된 토기에는 제주도 화산회토와 비교할 때, SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 토기의 SiO_2 함량과 Al_2O_3 함량은 비교적 높게 나타났고, 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량과 Fe_2O_3 함량은 낮게 나타난다.

또한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 상모리 토기 조각에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 임을 알 수 있고, Fe^{2+} 에 기인한 이중선은 현무암 알갱이에 함유된 pyroxene과 같은 일차 광물로 인해 나타났으며, Fe^{3+} 에 기인한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철로 인해 나타난 것으로 생각된다. 또 발굴된 토기 조각 sample에 함유된 magnetic hyperfine field 값이 순수 goethite magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타나는 것은 goethite 격자내의 Fe^{3+} (이온반경 0.51 Å) Al^{3+} (이온반경 0.51 Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 보통 흙속에서 구조철(Fe^{3+} 와 Fe^{2+})은 독립된 산화물로 존재하기보다는 점토광물의 결정구조 속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온 Al^{3+} 와 Si^{4+} 등과 치환된 상태로 존재하므로, 찰흙을 빚어 만든 토

기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들은 결합상태가 변하게 된다고 생각할 수 있다.

이러한 사실들로 보아 상모리 지역에서 발굴된 토기들은 합철 고토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌으며, 토기의 태토를 단단히 하기 위하여 현무암질 모래 알갱이 등을 사용하였다고 여겨진다.

감사의 글

본 연구에 사용된 제주도 상모리 토기 조각을 제공하여 주신 제주대학교 박물관 강창화선생님께 깊은 감사를 드린다.

※ 참고문헌

- [1] 제주도, 1990. <상모리유적>. 제주대학교 박물관.
- [2] 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
- [3] Song, K. C. and S. H. Yoo. 1991. <Andic properties of major soils in cheju Island>. *Koeean Soc. Soil Sci.* 24(2) : 86~94
- [4] 이기길, 이문원. 1990. <제주도 신석기·청동기 시대 질그릇 산지 연구> <<한국고고학>> 25. 한국고고학회, : 30~32
- [5] 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

- [6] 강동우. 1997. <Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구> 제주대학교대학원 박사학위논문
- [7] 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 Blue Ridge Front: I. Sand size primary minerals>. *Clays and Clay Minerals*. **37** : 19 ~28
- [8] Vanderberghe, R. E., E. De Grave, J. J. Hus, and J. Han. 1992. <Characterization of Chinese loess and associated paleosol by Mössbauer spectroscopy>. *Hyperfine Interactions*. **70** : 977~980
- [9] 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
- [10] 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** : 147~152

A Research of Jeju Island's Sangmoli Plain Coarse Pottery by Mössbauer Spectroscopy

Department of Physics Cheju National University, Jeju 690-756, Korea
Tae Gun Yoon, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

ABSTRACT

Jeju island's Sangmoli relic disinterment plain coarse pottery research is Jeju island's the bronze age plain coarse pottery to ascertain.

We have come to the conclusion by X-ray fluorescence spectrometer analysis and Mössbauer spectroscopy analysis of five plain coarse potteries gathered in Sangmoli regions on Jeju island. It is that while the content of Ti and Mn is extremely low, the content of Si and Al is very high. Also it tells that the condition of the iron containing in plain coarse pottery. It is possible to assume that Fe^{2+} doublet is formed by the first mineral ores like pyroxene containing in basalt article and Fe^{3+} doublet is by superparamagnetism goethite, silicate clay mineral ores structural iron.

According to the facts above, we can tell that plain coarse pottery on Jeju island is not made of basalt containing a lot of iron inclusion old soil mineral ores but clay partially generated from neutral volcanic rock like trachyte.