

## 제주도의 신석기 시대 토기에 관한 Mössbauer 연구

강동우 · 고정대 · 홍성락  
제주대학교 자연과학대학 물리학과

### Mössbauer Studies on Plain Coarse Pottery of the Neolithic Era in Cheju Island

Dong Woo Kang, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

#### ABSTRACT

The constitutional component, firing temperature and firing atmosphere of plain coarse pottery sherds unearthed from the remains of the Bawignul site of Bukchon in Cheju Island at a neolithic era were studied by X-ray diffraction (XRD), thermomechanical analysis and Mössbauer spectroscopy. By the analysis of X-ray diffraction, the clay minerals of the plain coarse pottery sherds of the neolithic era contained no peaks by resolution, but did contain those of quartz and plagioclase.

By thermomechanical analysis, the transition of quartz of plain coarse pottery sherds appeared at about 600°C and heat constraction of plain coarse pottery sherds clearly at about 850°C.

The refiring of plain coarse pottery sherds of the neolithic era results in the four characteristic temperature ranges from the change of quadrupole splitting by Mössbauer spectrum at room temperature .

It is estimated from 800°C to 900°C that original firing temperatures of plain coarse pottery sherds of the neolithic era at Bukchon through the change of Mössbauer parameters, X-ray diffraction analysis and thermomechanical analysis.

## I. 서 론

토기는 찰흙을 빚어 구워 만든 그릇으로 오랜 퇴적환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고유물로서 당시의 제작 방법이나 기술 및 환경 등을 고찰할 수 있는 고고학의 기본적 자료이므로 토기를 통한 당시의 다양한 문화와 기술 수준에 관한 정보를 얻기 위한 과학기술 발전이 크게 요구되고 있는 실정이다. 이런 요구에 부응하기 위하여 발굴된 토기에 관한 물리·화학적 연구가 활발히 진행되고 있다.

J. Sitek 등은 Mössbauer 분광법을 사용하여 동부 슬로바키아에서 출토된 고대 도자기의 철성분을 조사하였고(1), N. H. Gangas 등은 고대 그리스 도자기에 대한 Mössbauer 맷음변수의 상관 관계를 연구하였으며(2), 山田 등은 일본의 선사시대 채문식토기의 소성온도를 시차열분석법(DTA)으로 연구하였고(3), Y. Maeda 등은 일본 고대 도자기에 관한 Mössbauer 연구를 통해 구운 온도와 구운 분위기를 추정 발표한 바 있다.(4)

최근에 Yufang Zheng 등은 홍콩 Tung Wan 신석기 유적지에서 출토된 고대 도자기의 구운기술에 관한 정보를 Mössbauer 분광법으로 얻었으며(5), K. M. Whatley 등은 선사시대 거주지(Cherokee)인 미국의 Warren Wilson site에서 출토된 도자기 파편과 점토를 재가열하여 Mössbauer 분광법으로 도자기 파편의 기원과 본래 구운온도를 추정 보고하였다.(6)

현재 까지 토기의 본래 구운 조건을 분석하기 위하여 X-선회절분석법(XRD), 열분석법(DTA, TGA, TEA, TMA), ESR분광분석법, Mössbauer 분광법 등이 사용되고 있지만, 그 중

에서 Mössbauer 분광법은 미량의 Fe 원자에 대해서도 좋은 감응도를 가져 철의 물리·화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 토기, 도자기, 점토광물 등의 연구에 국내외에서 널리 활용되고 있다. (7-9)

최근 제주 지방에서 신석기 시대의 토기편들이 한경면 고산리 유적지, 조천면 북촌리 바위그늘 집자리 유적지, 한림읍 월령리 동굴 유적지, 안덕면 사계리 유적지, 구좌읍 김녕리 유적지 등에서 발굴되었음이 보고(10)되었는데, 근래에 와서 제주도의 신석기·청동기 시대 질그릇의 바탕흙 산지 연구(11)는 이뤄졌지만, 아직까지 제주도의 신석기 시대 토기에 관한 구운 기술과 토기편의 물리·화학적 성질 등에 대한 정보는 거의 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 북촌리 바위그늘 집자리 유적지에서 출토된 신석기 시대 토기편을 X-선회절분석법과 열분석법을 이용하여 토기편의 구성 성분 및 구운 온도를 조사 분석하고, 이 토기편의 분말을 전기로안에서 재가열하여 Mössbauer 분광법의 맷음변수값의 변화를 조사함으로써 북촌리 유적지에서 출토된 신석기 토기편의 본래 구운 온도와 구운 분위기를 추정해보고 아울러 철의 물리·화학적 결합 상태를 조사해 보고자 한다.

## II. 재료 및 실험

본 실험에 사용된 북촌리 신석기 시대 토기편(추정년대 B.C. 2000~1000)은 두께가 0.6~0.8mm 표면은 무늬가 없는 고운 점토질 성분이었으나, 그릇 안쪽면은 신석기 시대 토기의 특징을 나타내는 가로 평행의 조흔 무늬가 있었다. 신석기 시대

토기편의 표면과 안쪽면은 모두 황갈색을 띠었다. 신석기 토기편에는 0.2mm 정도의 석질 입자들이 표면과 안쪽면사이에 들어 있었는데, 이처럼 보강제를 사용한 목적은 바탕흙의 끈기를 낮춰서 형체를 빚어 올리기가 쉽고 건조시킬때 그 사이 사이로 수분이 달아나는 것을 도와주며 가마안에서 토기를 구울때 뒤틀리거나 지나치게 줄어드는 것을 막아주는 것이다. [12]

북촌리 신석기 시대 토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편을 막자사발로 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-선회절분석과 열기계분석을 시행하고 또한 상온에서 Mössbauer spectrum을 측정하였다.

사용한 X-선 회절분석장치는 MXP 18A Rint 2500 전자동 X-선 diffractometer로 X선원은 Ni filter를 통하여 얻은 파장이 1.5405Å 인  $CuK\alpha$ 선이었다.

X-선 회절선 측정은 2θ를 3°~50° 범위에서 scanning speed 4°/min, full scale range  $1 \times 10^3$  cps 로 실시하였으며, 측정시 가속전압과 전류는 각각 40kV, 20mA였다.

열분석은 Stanton Redcraft 회사제 TMA1500 열분석기를 사용하여 실시하였다. 측정 시편을 만들기 위하여 다이아몬드 컷터로 길이는 6.53mm로 하고 단면은 가로, 세로 각각 5.0mm의 사각기둥 모양으로 잘랐다. 이 시편을 chuck에 끼운 다음 tension mode의 probe에 걸어서 실험하였다. 공기 분위기에서 가열 속도 10°C/min 로 주사온도 범위는 50°C에서 1000°C까지 하였다.

또 상온에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위하여 북촌리 신석기 시대 토기편을 중류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 약 100mesh 정도의 분말로 만들어 직경 15mm,

두께 0.7mm의 원판형 홀더에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다.

그리고 북촌리 신석기 시대 토기편의 구운조건(구운 온도와 구운 분위기)과 가열온도에 따른 물리, 화학적 결합상태에 대한 정보를 얻기 위하여 신석기 시대 토기편의 분말을 사기 boat에 담아 siliconit 전기로 속에서 공기분위기로 5.5°C/min의 가열속도로 400°C에서 1,200°C까지의 온도 범위에서 100°C 간격으로 재가열하였다.

이때 전기로속의 토기편 분말들은 각각의 최종 온도에서 5시간 동안 온도를 일정하게 유지하였고 전기로 안에서 자연냉각시켰다.

재가열한 신석기 시대 토기편의 분말을 막자 사발로 다시 분말로 만든 다음 상온에서 Mössbauer spectrum을 측정하였다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer spectrometer로 측정하였으며,  $\gamma$ -선원은 Dupont 회사제 rhodium에 dope시킨 실온 상태의 10mCi  $Co^{57}$  단일 선원을 사용하여 측정하였다. Mössbauer spectrum은 Lorentzian function을 사용한 least square fitting technique로 수행하였다.

### III. 결과 및 분석

#### 1. X-선 회절 분석

제주지방의 북촌리 유적지에서 나온 신석기 시대 토기편과 토기 바탕흙에 들어 있는 광물들을 XRD로 조사하여 각 광물들의 열변성 온도와 비교하여 구운 온도를 추정하였다.

Fig. 1에 의하면 고산 지역에서 채취한 토기

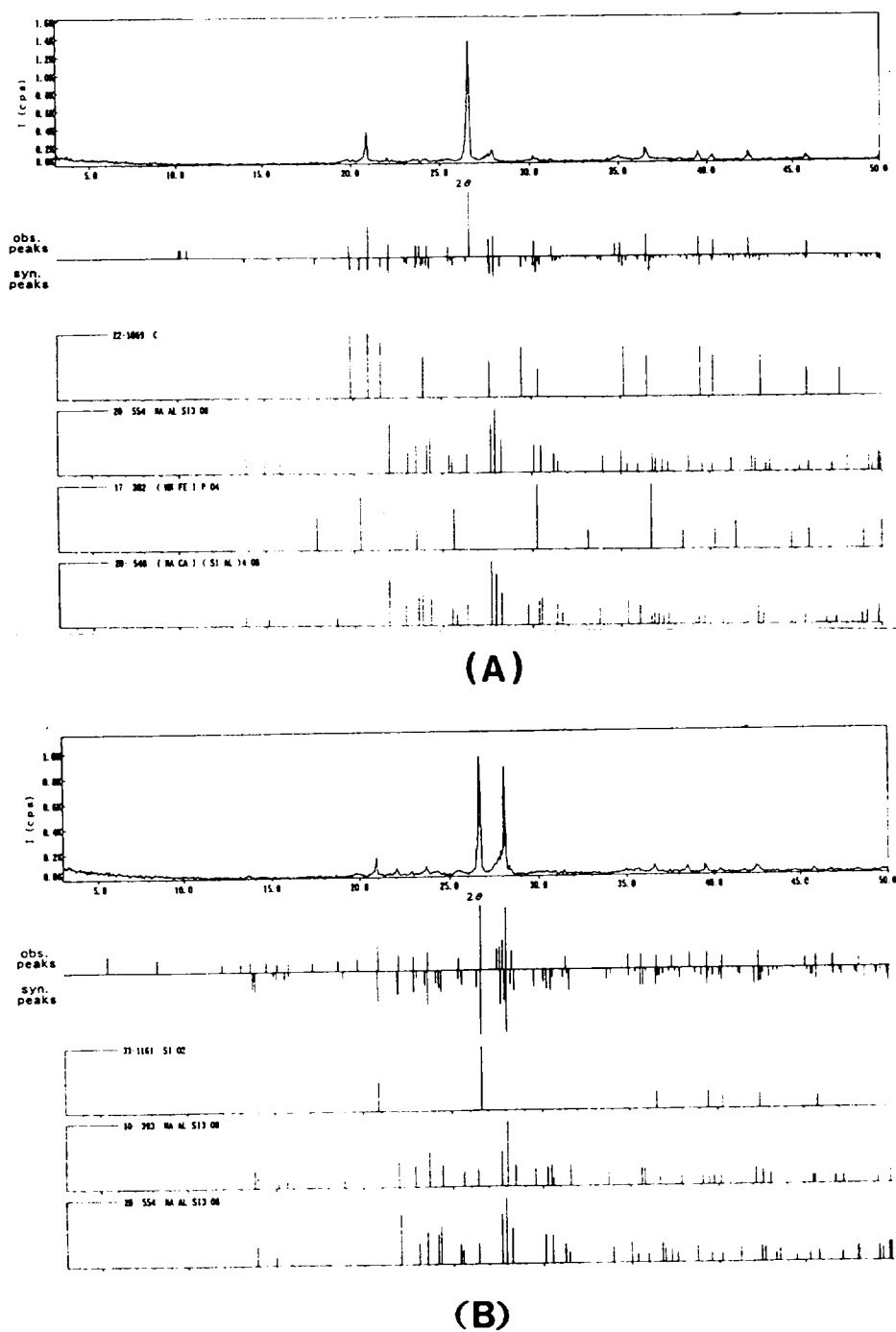


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon (A) and clay from Gosan (B).

바탕흙 속에는 석영( $\text{SiO}_2$ ), 사장석( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), purpurite( $(\text{Mn, Fe})\text{PO}_4$ ) 등이 들어 있었고, 북촌리 신석기 시대 토기편에 석영, 사장석 등이 들어 있었는데, 특히 사장석의 상대 강도가 상당히 크게 나타났다.

이런 사실은 이 등의 결과[11]와도 잘 일치하고 있다.

XRD분석 결과 북촌리 신석기 시대 토기편에는 kaolinite( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )가 전연 존재하지 않고 석영과 사장석의 피크 만이 나타난 점으로 보아 본래 토기를 빚었던 바탕흙 속에는 장석류인 알루미노 규산염 광물이 분해된 kaolinite가 들어 있었던 것으로 생각된다. 이 kaolinite 는 열을 받으면  $330^\circ\text{C}$  이상에서 탈수하여  $550\sim 625^\circ\text{C}$ 에서 분해되어 사라진다. [12] 이처럼 북촌리 신석기 시대 토기편에서 점토광물이 완전히 분해되고 석영과 사장석의 피크가 상당히 크게 나타난 것으로 보아 본 실험에 사용된 북촌리 신석기 시대 토기편은  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  정도에서 구워졌다고 추정된다.

## 2. 열 분석

북촌리 신석기 시대 토기편의 본래 구운 온도를 결정하기 위하여 열기계분석(TMA)을 실시하였다.

북촌리 신석기 시대 토기편에 대한 열팽창수축 실험을 실시하여 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 북촌리 신석기 시대 토기편은  $50\sim 250^\circ\text{C}$  사이에서  $-21.10\mu\text{m}/\text{mc}$  비율로 급격히 수축된 다음 다시  $300\sim 600^\circ\text{C}$  사이의 온도 범위에서는  $13.31\mu\text{m}/\text{mc}$  비율로 거의 선형적으로 팽창되었고,  $650\sim 850^\circ\text{C}$  사이에서는 팽창률이 급격히 둔화된 후  $850^\circ\text{C}$  근처의 온도 범위에서 현저한 수축 현상을 나타내었다.

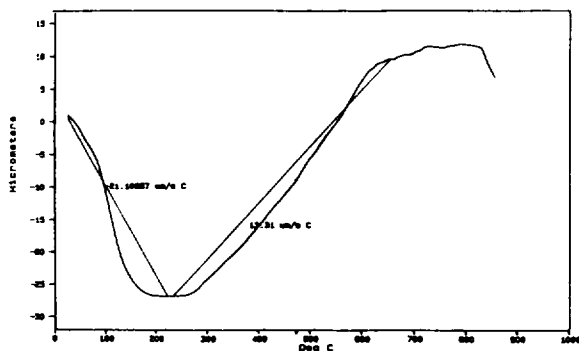


Fig. 2. TMA curve of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon.

Fig. 2에서 처럼  $50\sim 250^\circ\text{C}$  사이의 온도 범위에서 열수축 현상이 나타나는 것은 북촌리 신석기 시대 토기편이 장시간 땅 속에 매몰되어 있는 동안 재수화에 의한 흡착수, 결정수[13]방출 때문이라고 생각되며,  $300\sim 600^\circ\text{C}$  사이에서 선형적으로 팽창이 나타나는 것은 토기편 내에 함유된 석영의 전이에 기인한다고 생각된다. Kingergy[14]에 의하면 1 atm 하에서  $\alpha$ -석영의 전이점은  $573^\circ\text{C}$ ,  $\beta$ -석영은  $870^\circ\text{C}$ 로서 석영이 들어있는 도자기는 이 전이점에서 열팽창이 증가한다고 하였다. 또 Nabatean 도자기의 열수축팽창 실험 결과를 보고한 Bayer도 석영의 전이에 의해 팽창한다고 하였으며[15], 江藤는 일본 유문토기의 소성온도 추정 실험을 통해  $500\sim 600^\circ\text{C}$  사이의 열팽창은 사립의 양과 크기에 관계된다고 보고하고 있다. [16]

그러므로 북촌리 신석기 시대 토기편에 대한 TMA 곡선에서 1차 열팽창 후 2차의 커다란 열수축이 나타나는 것으로 보아  $600^\circ\text{C}$  근처를 석영의 전이점으로 볼 수 있는데, 이는 Kingergy의 보고와 거의 일치한다고 생각된다.

북촌리 신석기 시대 토기편에 대한 TMA 결과 석영의 전이로 인해 토기편의 본래 구운 온도를

넘어설 때 커다란 수축이 나타난다고 볼 수 있으므로 본 연구에 사용된 북촌리 유적지에서 출토된 신석기 시대 토기편의 본래 구운 온도는 850°C 이하일 것으로 추정된다.

### 3. Mössbauer 분광 분석

한경면 고산리에서 채취한 찰흙과 제주지방의 북촌리 바위그늘 집자리 유적지에서 출토된 신석기 시대 토기편에 대해 상온에서 얻은 Mössbauer spectrum 들은 Fig. 3 (a)와 (b)와 같다. Fig. 3(a)의 spectrum 중앙에는 점토광물의 구조철( $Fe^{2+}$  와  $Fe^{3+}$ )에 해당하는 두 쌍의 quadrupole splitting이 중첩되어 있는 형태로 세개의 뚜렷한 피크가 나타나지만, 초미세자기분열에 의한 흡수선은 거의 관측되지 않는다. 여기서 토기의 바탕흙 속에는 제주도 화산암의 구성 성분인  $Fe_2O_3$ 와  $FeO$ 가 화합물의 구성 요소로 공존함을 알 수 있는데, 이는 Hong[17] 등의 연구 결과와 잘 일치한다.

Fig. 3(b)에 나타난 북촌리 신석기 시대 토기편에 대해 상온에서 얻은 Mössbauer spectrum에서 상자성  $Fe^{3+}$  성분의 isomer shift (I. S.) 값은 0.413 mm/s( $\alpha$ -Fe에 대해서), quadrupole splitting (Q. S.) 값은 0.654 mm/s( $\alpha$ -Fe에 대해서)로 나타났다.

이로부터 북촌리 신석기 토기편에 존재하는 철의 원자가 상태는 대부분  $Fe^{3+}$  임을 알 수 있고, 상자성 제 1철( $Fe^{2+}$ ) 이중선은 거의 관측되지 않았다.

Mössbauer 분광법의 독특한 이점 중의 하나는 상자성 제 1철( $Fe^{2+}$ ) 피크의 상대 강도의 비율 이용하여 고대 토기나 도자기의 구운 분위기를 결정할 수 있다는 것이 일반적으로 알려진 사실이다.

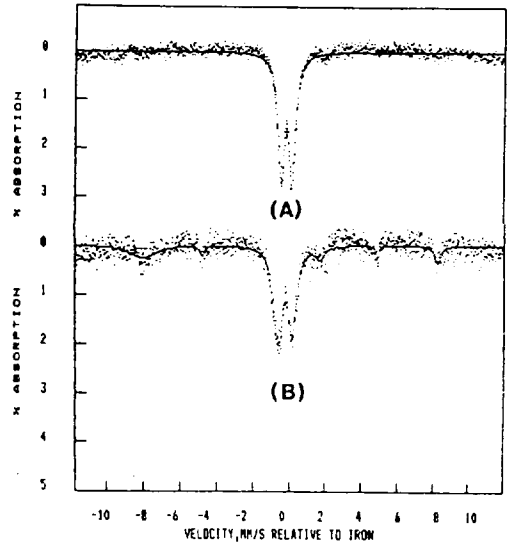


Fig. 3. The Mössbauer spectra of clay from Gosan (A) and plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon (B) at room temperature.

Fig. 3(b)에 의하면 북촌리 신석기 시대 토기편의 상온 Mössbauer spectrum에서  $Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 의 비가 거의 0으로 나타나 북촌리 신석기 시대 토기편은 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 알 수 있다.

그리고 Mössbauer spectrum으로 부터 계산된 공명 흡수 면적은 토기편에 들어 있는 Fe의 함량과 관계되는데, Fig. 3(b)로 부터 상자성  $Fe^{3+}$  성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비  $A_{nm}$ 은 49.93%, 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비  $A_m$ 은 51.07%로 나타나 자기 성분이 상자성  $Fe^{3+}$  성분에 비해 약 1.1% 더 함유되어 있음을 알 수 있다. 이처럼  $A_m$ 이 51.07%로 나타난 것은 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 굽지 않은 토기의 바탕흙에 대한 상온 Mössbauer spectrum에서는 초미세자기분열에

의한 흡수선이 거의 관측되지 않아 많은 양의 자기 성분이 들어 있지 않았지만, 토기의 바탕흙이 공기 분위기 속에서 구워져서 상자성  $Fe^{3+}$  성분이 산화되면서 형성된 산화철 때문이라고 생각된다.

또 Fig. 3(b)에서 자기 성분의 isomer shift 값은  $0.455 \text{ mm/s}$ , quadrupole splitting 값은  $-0.420 \text{ mm/s}$ , 초미세내부자기장의 강도(H)는  $492.39 \text{ kOe}$ 로 나타났는데, 이 자기 성분은  $Fe_2O_3$ 에 의한 것으로 짐작된다. 그리고 Fig. 3(b)에 나타난 산화철의 초상자성 이중선과 가장 안쪽의 자기 성분 피크는 spectrum의 흡수율이 낮고 또한 중앙 상자성 이중선 속에 중첩되어 나타났기 때문에 상온 spectrum에서 초상자성 이중선으로부터 상자성 이중선을 분리해 내기는 매우 어렵다.

보통 흙 속에서의 구조철( $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ )은 독립된 산화물로 존재하기 보다는 점토광물의 결정구조 속에서 비슷한 배위수를 갖는 양이온  $Al^{3+}$ 와  $Si^{4+}$  등과 치환된 상태로 존재한다. [18] 그러므로 찰흙을 빚어 만든 토기를 재가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe이온들은 결합상태가 변하게 된다.

Fig. 4는 북촌리 신석기 시대 토기편을 전기로 안에서  $400^\circ\text{C}$ 에서  $1200^\circ\text{C}$ 까지  $100^\circ\text{C}$  간격으로 재가열한 후 분말로 만들어 측정된 상온 Mössbauer spectrum 들이다.

Fig. 5와 Fig. 6은 북촌리 신석기 시대 토기편의 isomer shift, quadrupole splitting값의 재가열 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6에서는 재가열 온도가 증가함에 따라 quadrupole splitting 값의 변화를 보이는 4 개의 특성 온도 범위가 나타나고 있다.

(i)  $400\sim 600^\circ\text{C}$ :  $Fe^{3+}$  이중선의 isomer shift 값이  $0.440\sim 0.445 \text{ mm/s}$ , quadrupole splitting 값은  $0.897\sim 0.917 \text{ mm/s}$ , 공명 흡수 면적은  $1.206\sim 1.367$  으로 재가열 온도에 따른 변화가 거의

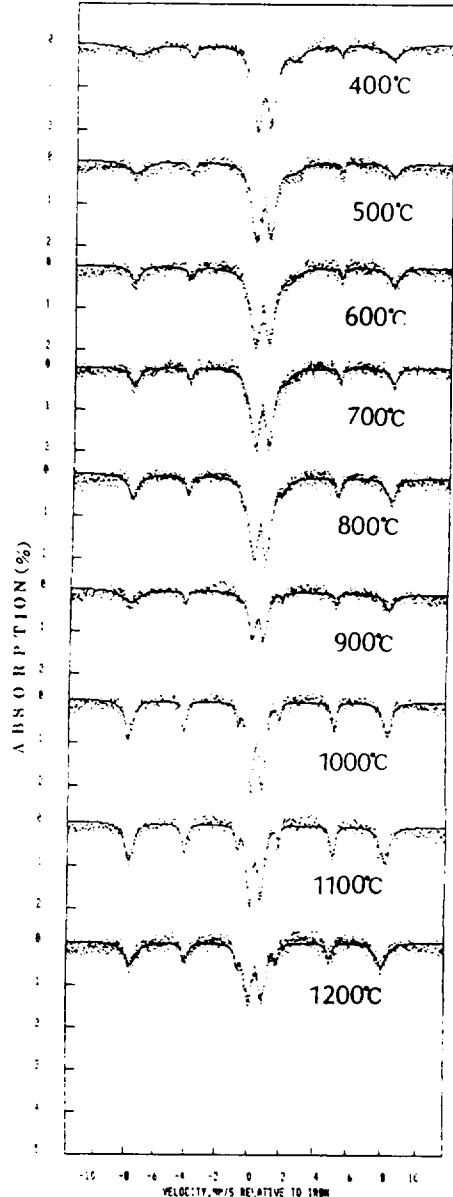


Fig. 4. The Mössbauer spectra of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon at various re-firing temperature at room temperature.

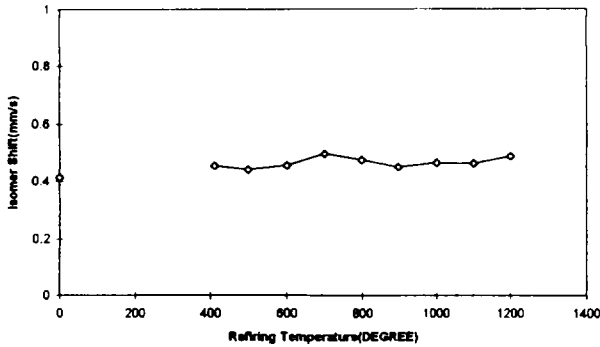


Fig. 5. The isomer shift (relative to  $\alpha$ -Fe) of the  $Fe^{3+}$  paramagnetic in the spectra of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon and refiring temperatures.

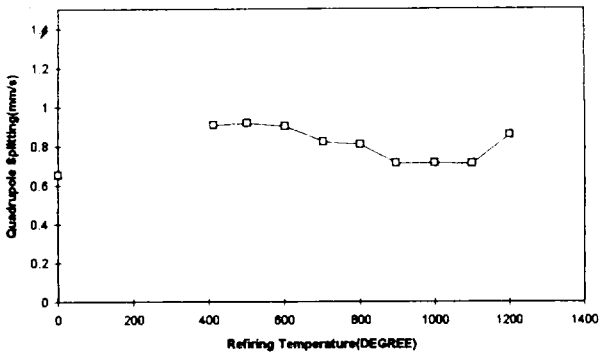


Fig. 6. The quadrupole splitting (relative to  $\alpha$ -Fe) of the  $Fe^{3+}$  paramagnetic in the spectra of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon and refiring temperatures.

없다. 이것은 토기편이 오랜 기간 동안 땅 속에 묻혀 있어서 weathering effect를 거의 받지 않아서 잔여수(remaining water)만을 제거하였으므로 isomer shift와 quadrupole splitting 값은 거의 변하지 않았다.

(ii) 600~900°C :  $Fe^{3+}$  이중선의 isomer shift 값은 600°C부터 증가하여 700°C에서 0.495mm/s로 최대를 보인 후 감소하여 900°C에서 0.449mm/s로 최소가 되고, quadrupole splitting 값은 700°C에서 800°C까지 거의 변하지 않다가 800°C에서 부터 다시 크게 감소하여 900°C일 때 0.714mm/s로 최소를 보인다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 800°C이하의 재가열 온도에서 Mössbauer spectrum 형상의 변화가 거의 없다가 900°C에서 공명 흡수 면적은 현저히 감소하는 현상을 보인다.

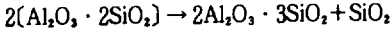
일반적으로 quadrupole splitting 값은 전기장 기울기가 Fe 원자의 가전자나 Fe 이온 주위의 다른 이온들의 전하에 의해 영향을 받으면 변한다. Fe가  $Fe^{3+}$  상태인 경우는 Fe의 3d 가전자는 전기장 기울기에 영향을 주지 않으며 주로 Fe의 결합 상태가 전기장 기울기에 영향을 미치게 된다. 북촌리 신석기 시대 토기편의 Fe가 거의  $Fe^{3+}$  상태이므로 재가열 온도가 800~900°C에 이를 때 나타나는 석영의 전이로 인해 Fe-O의 결합거리가 길어져서 quadrupole splitting 값이 크게 감소한 것으로 생각된다.

(iii) 900~1000°C :  $Fe^{3+}$  이중선의 quadrupole splitting 값은 온도 변화의 영향을 받지 않고 거의 일정한 값을 갖는 반면에 isomer shift 값은 약간 상승하고 있다. 재가열 온도가 1000°C가 되면 900°C에 비해 뚜렷한 초미세자기분열 현상이 나타나며 자기성분의 공명 흡수 면적도 거의 2배로 급격히 증가하는 현상을 보인다.

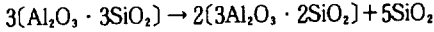
(iv) 1000°C 이상 :  $Fe^{3+}$  이중선의 isomer shift 값과 quadrupole splitting 값은 다시 증가함을 보이는데, 이것은 1000°C 이하의 온도 범위에서 분해된 토기편의 구성 물질들이 1000°C 이상의 고온에서 새로운 광물로 재결정화되었기 때문이라고 생각된다. 예를 들면 북촌리 신석기 시대 토기편



속에 들어있었던 kaolinite 는 1000°C 이상의 온도 범위에서 mullite로 결정화 된다.



Al-Si spinel



mullite            cristobalite

재가열 온도에 따른 자기 성분의 피크 강도의 변화는 토기편의 자기적 성질과 관련이 있다. Fig. 7은 재가열 온도에 따른 상자성 Fe<sup>3+</sup> 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비(A<sub>m</sub>)와 자기 성분의 공명 흡수 면적대 전체 공명 흡수 면적의 비(A<sub>m</sub>)의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 보면 A<sub>m</sub>은 재가열 온도가 증가함에

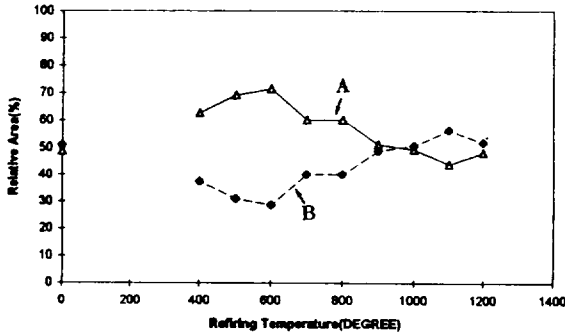


Fig. 7. (A) The relationship between the relative area of the Fe<sup>3+</sup> paramagnetic peaks in the spectra of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon and refiring temperatures.

(B) The relationship between the relative area of the magnetic component peaks in the spectra of plain coarse pottery sherd from neolithic site in Bukchon and refiring temperatures.

따라 증가하여 600°C에서 71.5%로 피크를 이룬 후 크게 낮아져 700°C와 800°C사이에서 일정한 값을 유지한 후 900°C 이상의 고온 범위에서는 거의 선형적으로 감소하고 있다. 반면에 A<sub>m</sub>은 600°C 근처에서 28.5%로 최소를 보인 후 증가하여 1100°C에서 56.6%로 피크를 이루고 다시 감소하고 있다.

고대 도자기류를 재가열하였을 때 나타나는 Mössbauer spectrum의 quadrupole splitting 값, 상자성 Fe<sup>3+</sup> 성분과 자기 성분의 공명 흡수 면적 대 전체 공명 흡수 면적의 비(A<sub>m</sub>)가 현저하게 변하는 온도가 본래 구운 온도와 같아질 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. [19-20]

위에서 주어진 Fig. 6과 Fig. 7의 결과로부터 북촌리 바위그늘 집자리 유적지에서 출토된 신석기 토기편의 본래 구운 온도는 800°C~900°C 사이로 추정된다.

#### IV. 결 론

제주도의 북촌리 바위그늘집자리 유적지에서 출토된 신석기 시대 토기편에 대한 X-선회절분석과 열기계분석 및 상온 Mössbauer spectrum의 맥음변수를 비교하여 알아낸 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 토기편에 대한 XRD 분석 결과 kaolinite의 피크는 전혀 관측되지 않았고, 주피크는 석영과 사장석으로 나타나 800°C와 1000°C사이에서 구워졌다고 추정된다.

(2) TMA 분석 결과 토기편의 석영의 전이점은 600°C 근처 이었고, 850°C 부근에서 커다란 열수축이 나타나 토기편의 본래 구운 온도는 850°C 이하로 추정된다.

(3) 북촌리 신석기 시대 토기편에 존재하는 철

의 원자간의 대부분은  $Fe^{3+}$  이었고, 초미세자기분열은  $Fe_2O_3$  로 인해 나타난다고 추측된다.

(4) 북촌리 신석기 시대 토기편의 상온 Mössbauer spectrum 에서  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$  의 비가 거의 0으로 나타나 북촌리 신석기 시대 토기편은 본래 공기 분위기에서 구워졌음을 알 수 있다.

(5) 북촌리 신석기 시대 토기편을 재가열하는 동안에 quadrupole splitting 값의 변화를 보이는 4 개의 특성 온도 범위( 400~600°C, 600~900°C, 900~1000°C, 1000°C 이상)가 나타났다.

(6) 북촌리 신석기 시대 토기편에 대한 상온 Mössbauer spectrum에서 quadrupole splitting 값과 공명흡수면적의 상대비가 800°C~900°C의 재가열 온도 범위에서 크게 변화되었다. 따라서 북촌리 바위그늘집자리 유적지에서 출토된 신석기 시대 토기편의 본래 구운 온도는 800°C~900°C 사이로 추정된다.

## 감사의 글

본 연구에 사용된 북촌리 신석기 시대 토기편을 제공하여 주신 제주대학교 박물관과 열분석에 도움을 주신 전남지방공업기술원의 김운주 박사님께 깊은 감사를 드린다.

## 참고 문헌

- [1] J. Sitek, M. Hucl and A. Brezina, J. Physique Colloqu. 41 C1-403 (1980)
- [2] N. H. Gangas, A. Kostikas and A. Simopoulos, Nature Vol. 229, Feb. 12 (1971)
- [3] 山田 忍·近堂祐弘, "先史時代の土器焼成温度の推定" 科學 Vol. 28, No. 11, p. 581 (1958)
- [4] Y. Maeda, H. Sakai, S. Onoyama and E. Yoshida, J. Physique Colloqu. 40 C2-485 (1979)
- [5] Yufang Zheng, Zhengfan Yu and Shaohong Mo, Hyperfine Interactions 91, 635 (1994)
- [6] K. M. Whatley and K. D. McKenzie, Hyperfine Interactions 91, 679 (1994)
- [7] T. Komatsu and N. Soga, J. Appl. Phys. 51, 601 (1980)
- [8] S. C. Bhargava and N. Zeman, Phys. Rev. B21, 1717 (1980)
- [9] L. K. Leung, E. J. Evans and A. H. Morrish, Phys. Rev. B8, 29 (1985)
- [10] 이청규, 濟州道考古學研究(學研文化社, 1995)
- [11] 이기길, 이문원, 韓國考古學報 25, 7 (1990)
- [12] A. O. Shepard, Ceramics for the Archaeologist (Carnegie Institution of Washington, 1981)
- [13] 김수진, 鑛物學原論(祐成出版社, 216-217, 1994)
- [14] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd. ed. John Wiley & Sons (1976) 583
- [15] G. Bayer, Proceedings of the 7th

- International Conference on Thermal Analysis (New Jersey, Princeton, 1982)
- [16] 江藤盛治, 縄文土器の焼成温度推定, 人類學雜誌, 第 71卷, 第 7號, 23 (1963)
- [17] Hong, S. R., Ko, J. D. and Kim, S. H., Korean. Appl. Phys. Vol. 7, No. 4 (1994)
- [18] 김병훈 외 10인 공역, 세라믹스 總論 (半島出版社, 88-91 1995)
- [19] Y. Zheng and Y. Hsia, Hyperfine Interactions 68, 131 (1991)
- [20] T. H. Bakas, N. H. J. Gangas, T. Singalas and M. J. Aitken, Archaeometry 22, 69 (1980)