

## 제주도 고산리 토기에 대한 Mössbauer 연구

윤태건 · 고정대 · 홍성락  
제주대학교 자연과학대학 물리학과

### 요 약

제주도 고산리 유적은 제주도뿐만 아니라, 우리나라 신석기 초기 문화의 형성과정을 밝히는 중요한 유적으로 평가되고 있다.

따라서 본 연구에서는 제주도 고산리 유적지에서 발굴된 토기들을 대상으로 X-선 형광 분석법, X-선 회절 분석법, Mössbauer 분광법을 통하여 고산리 토기의 성분 및 구운 온도와 구운 분위기를 알아보았다.

그 결과 제주도 고산리 토기는  $\text{SiO}_2$ 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며 장석, 점토광물 등을 확인 할 수 있었다. 고산리 토기는 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 제주도 점토를 이용하여 만들어 졌고, 소성 온도는  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 일 것으로 추정할 수 있었다.

고산리 토기에 존재하는 Fe의 원자가 상태는  $\text{Fe}^{3+}$ 이다.  $\text{Fe}^{3+}$ 에 기인한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철로 인한 것이고, 육중선은 goethite와 hematite에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 M. S값이 순수 goethite값보다 작게 나타나는 것은 철 흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들의 결합상태가 변했기 때문이라고 추정된다. 그리고  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 의 비가 0으로 나타나 고산리 토기는 본래 감소하는 공기분위기에서  $600^\circ\text{C}$  이하로 소성 되었음을 추정할 수 있다.

### I. 서 론

제주도 고산리 유적은 지난 1987년 처음 알려진 후 지표조사와 발굴조사를 거치면서 한반도 내에서는 찾아보기 어려운 독특한 유물 구성을 보이고 있음이 확인되었다. 이 유적은 제주도뿐만 아니라, 우리나라 신석기 초기 문화의 형성과정을 밝히는 중요한 유적으로 평

가되고 있다.[1].

토기는 철흙을 빚어 구워 만든 그릇이지만 한 시대의 삶과 문화를 담고 있으며, 오랜 퇴적환경에도 소실되지 않고 잘 보존되는 고고학적 유물이므로, 우리나라 신석기 유물의 거의 전부가 토기유물을 주종으로 한다. 따라서 토기의 연구는 다른 유물연구보다 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에 당시의 다양한 문

화와 기술 수준에 관한 정보를 얻기 위하여 국외에서는 토기에 대한 과학적 분석이 일반화되어 있으나, 우리나라인 경우는 토기 형식의 분류와 변천, 그리고 지역성에 관한 것이 주된 것이었다. 또한 제주도는 크게 4차례의 화산분출로 인하여 형성된 섬으로써, 제주도 토양의 주 모재는 현무암이고 일부 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되어 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성을, 나머지 30%는 비화산회토의 특성을 각각 가지 있기 때문에 토기에 쓰이는 태토(胎土) 취득에는 매우 특징적이고 제한적인 지질학적 조건을 가지고 있어 토기를 만드는데는 적합하지 않다고 알려지고 있다.

따라서 본 연구에서는 제주도 고산리 유적지에서 발굴된 토기들을 대상으로 X-선 형광 분석법 및 X-선 회절 분석법을 이용하여 토기의 화학적 조성을 분석하고, 또 이 토기편의 분말을 전기로에서 재 가열하여 Mössbauer 분광법의 맺음변수값의 변화를 조사함으로써 고산리 토기에 함유된 산화철의 종류, 원자가 상태 및 자기적 성질을 분석하여 제주도 고산리에서 발굴된 신석기 토기의 본래 구운 온도와 구운 분위기를 알아보고자 한다.

## II. 실험

### 1. 분석 시료의 특징

고산리 유적지에 발굴되는 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. 원시무문토기

는 가는 풀과 같은 유기물을 토기 성형시 혼합하여 만든 것으로 소성 후 유기물은 타 없어지고 그 흔적만이 토기 내외면에 남아 있는 것이다.

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[2].

이 유적지에서 발굴된 토기 중 본 연구에서는 덧무늬토기편 및 민무늬토기를 분석 대상으로 하였는데, 두께는 0.6cm 내·외이고 토기의 표면과 안쪽면은 모두 점토질로서 황갈색을 띠고 있었다(그림 1). 토기의 표면에는 0.2mm 정도의 석질 입자들이 표면과 안쪽면에 들어 있었는데, 이것은 바탕흙의 끈기를 낮춰서 토기를 빚어 올리기 쉽고 건조시킬 때 그 사이로 수분이 달아나는 것을 도와 주며 토기를 구울 때 뒤틀리거나 지나치게 줄어드는 것을 막아 주기 위한 보강재로 사용했다[3]고 보여진다.

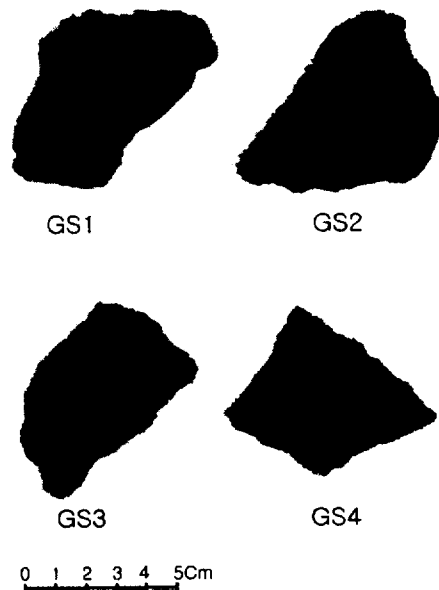


그림 1. 고산리 토기

## 2. 실험

본 실험에 사용된 토기편의 성분을 조사하기 위하여 토기편은 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조시킨 다음 막자사발로 100 mesh<sup>1)</sup> 정도의 분말로 만들어 X-선 회절분석, X-선 형광분석 및 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다.

상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위하여 직경 15mm, 두께 0.7mm의 원판형 홀더에 토기 분말을 넣고 셀로판 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. 그리고 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼 측정용 시료는 분말을 직경 21mm, 두께 1mm의 원반형으로 만들어 사용하였다.

또한 고산리 토기의 구운 조건(구운 온도와 구운 분위기)과 가열 온도에 따른 물리·화학적 결합상태에 대한 정보를 얻기 위하여 고산리 토기의 분말을 사기그릇에 넣어 전기로에서 공기분위기로 5.5°C/min의 가열 속도로 400°C에서 1,000°C까지의 온도 범위에서 200°C 간격으로 재 가열하였다. 이때 전기로 속의 토기분말들은 최종온도에서 6시간동안 온도를 일정하게 유지시켰고 전기로 안에서 자연 냉각시켰다.

### 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 1.542495 Å인 CuK $\alpha$  선이었다. X-선 회절선 측정은  $2\theta$ 의 범위가 10° ~ 90° 사이에

서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속 전압은 30KV이고 X-선의 주사속도는 0.01°/분으로 하였다.

### 2) X-선 형광 분석

X-선 형광 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분광계이며, 전압 전류 조건은 40KV, 30mA이고, Rh 과녁이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950 °C의 온도에서 연소시킨 시료 0.7g과 용제(Li<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, lithium tetraborate) 7g를 혼합하여 제작하였고, 검량선을 작성하여 정량 하였다.

### 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,  $\gamma$ -선원은 Dufont 회사제로 10 mCi Co<sup>57</sup> 단일 선원을 사용하여 측정하였다. 저온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 보온장치내의 구리로 된 시료 길이에 시료를 압착해서 고정시킨 후 진공장치를 사용하여 10<sup>-5</sup> Torr까지 배기시킨 후 측정하였다.

Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때  $\gamma$ -선원과 검출기사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 16$ mm/sec 가 되도록 조절하였다.

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

1) mesh : 체의 눈금 간격을 나타내는 단위. 표준체에 의해 분말의 입도를 나타내는 단위로도 사용. 우리나라 및 국제적으로 체의 눈금 한 변의 간격을  $\mu$ m로 표시한 공업규격을 사용하고 있음.

### III. 실험 결과 고찰

#### 1. X-선 회절 분석

제주도 고산리 토기에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절 스펙트럼의  $\theta$  를  $10^\circ \sim 90^\circ$  범위에서 조사하였으나, goethite나 hematite와 같은 산화철광물들이 토기에 들어 있을 때 X-선 회절에 의해 이들을 검출할 수 있는 강한 회절선들이 주로  $20^\circ \sim 42^\circ$  사이의  $2\theta$  위치에서 나타나므로  $2\theta$  의 측정 범위를  $15^\circ \sim 45^\circ$  까지로 하였고, 측정된 X-선 회절 선들은 JCPDS카드와 비교하여 구성광물을 확인하였다.

고산리 토기 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 통해서 보면 토기편 시료에서 Quartz( $\text{SiO}_2$ )에 의한 정점들은  $2\theta$  가  $20.9^\circ$ ,  $22.6^\circ$ ,  $35.7^\circ$  부근에서 강하게 나타나고 있고, 장석은  $20.89^\circ$ ,  $27.39^\circ$ ,  $27.71^\circ$  부근에서, 점토광물은  $20.80^\circ$ ,  $39.4^\circ$  부근에서 식별이 뚜렷하다. 반면에 hematite의 정점은  $15.2^\circ$  부근에서 나타나고 있고, goethite인 경우는  $33.6^\circ$  부근에서 미세하게 나타나고 있다. 그리고  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등에 의한 피크도 각기 조금씩 나타나고 있으나, mullite, cristobalite 등에 의한 피크는 관측되지 않았다.

kaolinite와 같은 점토광물은  $600^\circ\text{C}$  정도까지 가열하면 (montmorillonite 경우에는  $700^\circ\text{C}$  가까이 되면) 분해가 시작되고 결정구조가 변하게 된다. 따라서 kaolinite와 montmorillonite 같은 점토 광물이 존재하면  $700^\circ\text{C}$  이하라고 생각할 수 있을 것이다. 그러나 분해가 완전치 않으면 rehydration에 의하여 원래의 상태로 돌아갈 수 있다. 즉,  $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 에서 결정화가 dehydration하여 kaolinite는 meta-kaolinite가 되고, montmorillonite는 montmorillonite 무수물(無水物)이 되는데, 이것은  $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  까지 비교적 안정하나 가열이

충분치 않으면 다시 물과 결합하여 원래 상태로 돌아간다. 그러나  $1,000^\circ\text{C}$  가까이 되면, mullite, cristobalite, spinel 등 고온결정상(高溫結晶狀)과 glass phase이 생성된다. 이들은 가수분해가 되지 않으므로 소성온도를 가르켜 주는 지표가 될 수 있다[4].

Glass(1945)[5]는 결정화가 잘된 kaolinite는  $1,000^\circ\text{C}$ 에서  $\gamma$ -알루미나가 형성되고, mullite는  $1,250^\circ\text{C}$ 에서 생성되며 cristobalite는  $1,300^\circ\text{C}$ 가 되어야 생성된다고 하였고, Wahl[(1962)[6]은  $975^\circ\text{C}$ 에서 발열 피크(D. T. A)와 함께 1차 mullite가 형성되고,  $1,200^\circ\text{C}$ 에서는 2차 mullite가 형성된다고 하며,  $1,250^\circ\text{C}$ 에서는 cristobalite의 강한 회절선을 보여 준다고 한다.

Barb 등(1990)[7]과 Knese 등(1994)[8]은  $\alpha$ -FeOOH와  $\beta$ -FeOOH를 공기중에서 열분해시키면 약  $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  사이에서 hematite로 상전이 된다고 하였다.

이상의 자료를 통해서 검토해보면 고산리 토기는  $\text{SiO}_2$ 와 같은 규산염 광물이 주성분이며, 소량의 hematite, goethite를 확인할 수 있다.

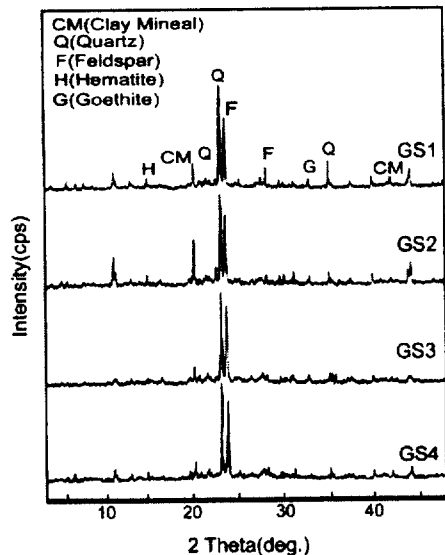


그림 2. 고산리 토기의 X-선 회절 스펙트럼

또한 점토광물의 피크가 나타나고 있고, quartz, 장석의 피크도 나타나고 있어 조성은 도는 400°C ~ 600°C 라고 생각한다.

## 2. X-선 형광 분석

제주도 고산리 토기의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석기를 사용한 결과 표

또한 육지부와 달리 제주도 토기는 함철 고 토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 제주 지역 찰흙으로 만들어진 토기에는 hematite와 goethite와 같은 산화철 성분이 많이 함유되어 있으나, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 화산회토의 값보다는 낮았다. 이것은 제주도지역에서 발굴된 선사시대 토기들은 함철 고토 광물이 많이 함유된 현 무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아

표 1. XRF분석에 따른 제주 고산리 토기의 성분

\*L. O. I : Loss on Ignition

(단위: wt%)

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

1에서 보여지듯이 SiO<sub>2</sub> 함량은 최저 50.28 wt%에서 최고 64.71wt%로, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 최저 17.37 wt%에서 최고 21.38wt%로, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 최저 4.78wt%에서 최고 12.40wt%로 분석되었다.

이것은 Shin과 Tavemier(1988)[9]가 제주도 화산회토에 대한 연구에서 밝힌 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 비해 본 연구에서 사용된 18개의 제주도 선사시대 토기 시료의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 매우 낮았고 SiO<sub>2</sub> 함량은 높았으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 낮게 분석되었다.

또한, 제주도와 문화적 교류가 많았다고 여겨지는 전남 지방의 무문토기의 화학성분(崔夢龍의 1993)[10]과도 비교할 때에는, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 매우 높았고 SiO<sub>2</sub> 함량은 낮았으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 비슷하게 분석되었다.

이 결과로부터 제주도 선사시대 토기는 화산 활동의 결과로 산출된 모암에서 형성된 토양을 가지고 토기를 만들었음을 뒷받침하고 있다.

나라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 찰흙으로 만들어졌기 때문이라 여겨진다.

## 3. Mössbauer 분광분석

제주도 고산리 유적지에서 발굴된 토기에 대해 상온(300K)에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 그림 3과 같고, Mössbauer 스펙트럼에서 Lorentzian function을 이용한 least square fitting technique로 구한 Mössbauer parameter 값들은 표 2에 나타내었다.

이중선의 I. S(Isomor shift) 값들은 0.241 mm/s ~ 0.315 mm/s를 가지는 것으로 나타나는 것으로 보아, 고산리 토기 시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 Fe<sup>3+</sup>임을 알 수 있고 상자성 제1철(Fe<sup>2+</sup>)은 관측되지 않는다.

표 2. 제주 토기의 300K에서의 Mossbauer 뱃음변수

| 구분<br>시료번호 | Fe <sup>3+</sup> doublet<br>(D1) |       | Fe <sup>3+</sup> doublet<br>(D2) |       | Fe <sup>3+</sup> doublet<br>(D3) |       | Goethite<br>(S1) |        |                 | Hematite<br>(S2) |        |                 |
|------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|------------------|--------|-----------------|------------------|--------|-----------------|
|            | I.S.                             | Q.S.  | I.S.                             | Q.S.  | I.S.                             | Q.S.  | I.S.             | Q.S.   | H <sub>hf</sub> | I.S.             | Q.S.   | H <sub>hf</sub> |
|            | mm/s                             | mm/s  | mm/s                             | mm/s  | mm/s                             | mm/s  | mm/s             | mm/s   | KOe             | mm/s             | mm/s   | KOe             |
| GS1        | 0.315                            | 1.749 | 0.292                            | 0.877 | 0.246                            | 0.601 | 0.317            | -0.251 | 477.694         | 0.333            | -0.081 | 500.502         |
| GS2        | 0.305                            | 1.960 | 0.279                            | 0.895 | 0.230                            | 0.633 | 0.317            | -0.249 | 477.950         | 0.336            | -0.076 | 500.485         |
| GS3        | 0.320                            | 1.753 | 0.301                            | 0.804 | 0.259                            | 0.564 | 0.273            | -0.203 | 496.486         | 0.343            | -0.166 | 510.525         |
| GS4        | 0.322                            | 1.751 | 0.291                            | 0.994 | 0.241                            | 0.605 | 0.276            | -0.203 | 495.732         | 0.346            | -0.165 | 509.750         |

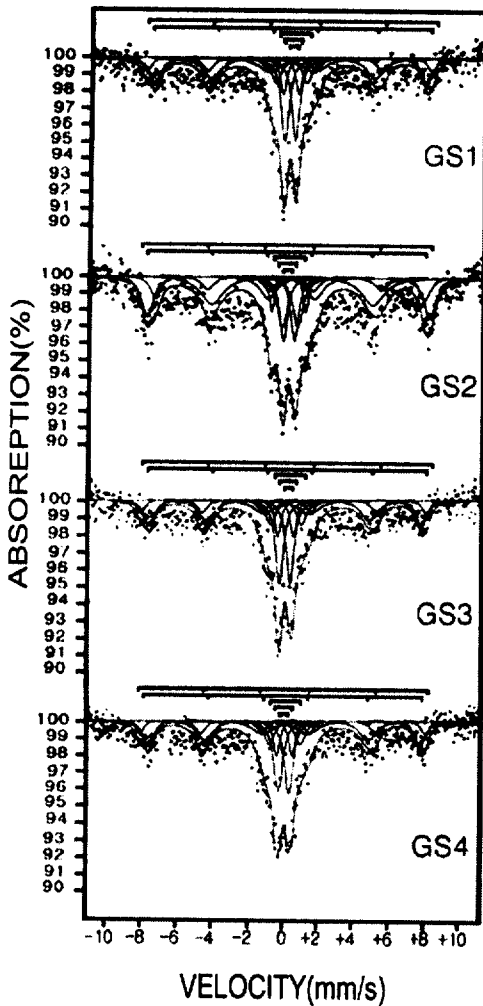


그림 3. 고산리 토기의 상온 (300K)에서의 Mossbauer 스펙트럼

고산리 토기의 상온 Mossbauer 스펙트럼으로부터 얻은 상자성 자기 성분의 Fe<sup>3+</sup> 이중선의 Q. S(Quadrupole splitting)값들은 0.564mm/s~1.960mm/s를 가지는 것으로 나타나고 있다. 이러한 Q. S값은 <sup>57</sup>Fe 핵 주변 전기장의 대칭성을 나타내 핵 주위에 위치한 전자나 이온 분포에 영향을 받게 되므로 고산리 토기편에 존재하는 ferrihydrite나 초상자성 goethite 및 층형 규산염 점토광물의 구조철은 대부분 Fe<sup>3+</sup> 상태로 이온 결합을 하고 있고, Fe<sup>3+</sup>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.

고산리 토기의 육중선 S1의 M. S(Magnetic hyperfine field)값은 477.694 kOe~495.732 kOe로 계산되고 있고, S2의 M. S값은 500.502~500.787 kOe로 계산되고 있다. 이 값을 Kündig 등(1966)[11]의 결과와 비교하여 보면 이들 육중선은 goethite와 hematite에 의한 M. S값이라 볼 수 있다. 이들 초미세 자기장 값은 순수 goethite와 hematite의 M. S값 505 kOe와 525 kOe에 비해 작게 나타나고 있는데, 이러한 현상은 토기에 함유된 goethite나 hematite의 초미세 자기장 값이 순수 초미세 자기장 값보다 통상적으로 작게 나타난다고 지적한 Graham 등(1989)[12]과 Wang 등(1992)[13]의 결과와도 일치하고 있다.

이처럼 토기에 함유된 goethite의 M. S값이 순수 goethite 보다 작게 나타나는 것은 goethite 격자내의  $Fe^{3+}$ 와  $Al^{3+}$ 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 증가시키에 따라 이들의 M. S값이 선형적으로 감소한다는 Amarasiriwardena (1988) 등[14]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.

그림 4는 제주도 고산리 토기를 400°C에서 1,000°C까지 200°C간격으로 재 가열한 후 측정 한 상온 Mössbauer spectrum이고, 그림 5와 그림 6은 고산리 토기의 I. S, Q. S 값의 재가열 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다.

이중선의 I. S값과 Q. S의 값이 600°C에서 감소하였다가 다시 증가함을 보이고 있다. 그림 4에서 보듯이 600°C의 재 가열 온도에서 Mössbauer spectrum 공명흡수 면적이 작아 짐을 볼 수 있다.

일반적으로 Q. S값은 전기장 기울기가 Fe 원자의 가전자나 철 이온주위의 다른 이온들의 전하에 의해 영향을 받는다. Fe가  $Fe^{3+}$ 인 경우는 Fe의 3d 가전자는 전기장 기울기에 영향을 주지 않으므로 주로 Fe의 결합상태가 전기장 기울기에 영향을 미치게 된다.[13] 고산리 토기의 Fe가 거의  $Fe^{3+}$ 상태이므로 재가열 온도가 600°C에 이를 때 나타나는 석영의 전이로 인하여 Fe-O의 결합 거리가 길어

져서 Q.S 값이 감소한 것으로 생각된다. 따라서 고산리 토기의 본래 구운 온도는 600°C이 내라고 추정된다.

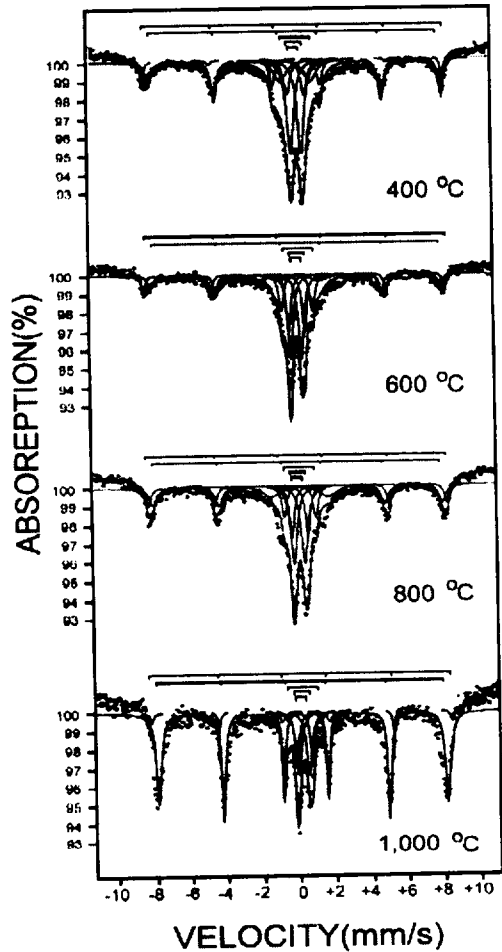


그림 4. 고산리 토기의 재 가열 온도에 따른 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼

또한 Mössbauer 분광법의 독특한 이점중의 하나로 상자성 제1철( $Fe^{2+}$ ) 피크의 상대 강도의 비를 이용하여 고대 토기의 구운 분위기를 결정할 수 있다는 것이 일반적으로 잘 알려진 사실이다. 고산리 토기의 상온 Mössbauer spectrum에서  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 의 비는 0으로 나타나 고산리 토기는 본래 감소하는 공기분위기에서 소성 되었다고 추정할 수 있다.

IV. 결 론

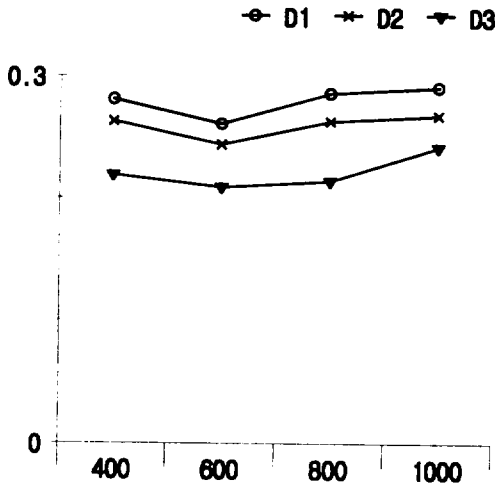


그림.5. 고산리 토기의 재 가열 온도에 따른 isomer shift의 변화

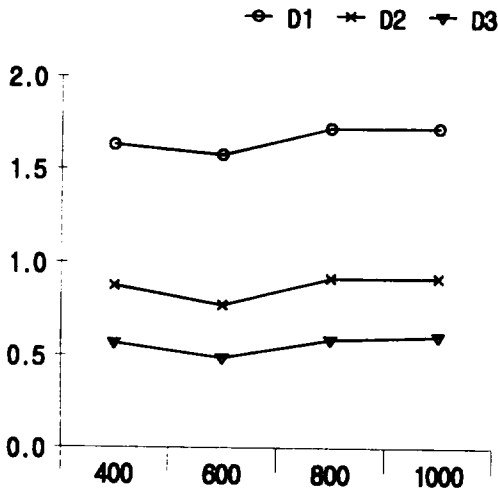


그림.6. 고산리 토기의 재 가열 온도에 따른 quadrupole shift의 변화

이상의 결과에서 제주도 고산리 토기에 존재하는 철의 원자가 상태는  $Fe^{3+}$  이고, 토기에 goethite와 hematite가 포함되어 있으며, 고산리 토기는 감소하는 공기분위기에서 600°C 이하에서 소성 되었다고 추정할 수 있다.

제주도 고산리 토기에 대하여 X-선 회절 분석, XRF 분석, Mössbauer 분광분석 결과를 요약하면 다음과 같다.

제주도 고산리 토기는 보강재를 사용하여 제작한 적갈색 토기의 특징을 보여 주고 있었고, X-선 형광분석을 통해서 볼 때 고산리 토기들은 함철점토 광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 찰흙으로 만들어진 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 제주도 점토와 인근의 모래를 혼합하여 제작하여, 점토와 모래의 단점과 장점이 보완되어 과열에 따른 부풀림 현상을 줄일 수 있고, 소결 온도가 낮게 측정되는 토기라 생각할 수 있었다.

X-선 회절 스펙트럼 분석을 통해서 고산리 토기에는  $SiO_2$ 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있으며, 장석, 점토광물 등을 확인 할 수 있었으나, hematite, goethite 등의 산화철 광물의 피크를 뚜렷이 식별하기 어려운 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절선 폭이 넓어지거나 다량의 규산염광물들이 강한 회절 피크와 이들 광물의 피크가 겹쳐서 나타났기 때문이라 여겨지며, 점토광물, 석영, 장석의 피크도 나타나고 있어 고산리 토기의 소성 온도는 400~600°C일 것으로 추정할 수 있었다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 고산리식 토기편에 존재하는 Fe의 원자가 상태는  $Fe^{3+}$ 임을 알 수 있고,  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선은 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조 철로 인해 나타난 것이고, 육중선은 goethite와 hematite에 의한 초미세 자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 M. S값이 순수 goethite값보다 작게 나타나는 것은 찰흙을 빚어 만든 토기를 가열하면 그 결정구조가 변화되어 Fe 이온들의 결합상태가 변했기 때문이라고 추정된다. 그리고  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 의 비가 0으로 나



타나 고산리 토기는 본래 감소하는 공기분위기 600°C 이하에서 소성 되었음을 추정할 수 있다.

즉, 제주도 고산리 토기는, 제주도 찰흙을 이용하여 감소하는 공기분위기에서 400°C ~ 600°C의 조건으로 소성 되었다고 생각된다. 앞으로 유적지에서 발굴된 석기의 재료 분석 등을 포함한 다양한 유물의 종합연구까지 이루어진다면, 제주도 선주민들의 생활상이 자세히 밝혀질 것이기에 지속적인 연구가 진행 되어야 할 것이라 생각한다.

※ 참고문헌

- [1] 북제주군. 제주대학교박물관, 제주대학교 박물관조사보고 23. 1998. p 104
- [2] 참고문헌 [1]의 p 35
- [3] A. O. Shepard, *Ceramics for the Archaeologist* (carnegie Institution of washington, 1981)
- [4] Grim, R.E., *Clay mineralogy*, McGraw-hill Book co., 1968.
- [5] Glass, H.D., *American mineralogist*, Vol. 39, 1954. pp. 93~207
- [6] Wahl, F. M., *Advnces in X-ray Anlyis 0th conference*, Plenum Press, 1962, pp. 264~275
- [7] Barb, D., L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, A. Rusi, and M. Morariu, *Hyperfine Interactions*. 53, 1990, pp 285~290
- [8] Knese, K., P. Wartewig, C. Michalk, and S. Fischer. *Hyperfine Interactions*. 94, 1994, pp 1999~2004.
- [9] Shin. J. S and R. Tavernier, Ph. D. Thesis. State. Univ. of Ghent Belgium *J. Miner. Soc. Korea*(1), 1988, pp 40~47
- [10] 崔夢龍, 李榮文, 鄭昌柱, 姜景仁, *韓國上古史學報* 14. 1993, 178
- [11] Kündig W. H., H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, *Phys. Rev.*, 142, 1966, pp 327~333.
- [12] Graham, R. C., S. B. Weed. L. H. Bowen, and S. W. Buol, *Clays and Clay Minerals*. 37, 1989, pp 19 ~28
- [13] Wang, Y, Zhou, and J. Wu, *Hyperfine Interactions*. 70, 1992, pp 1037~1040
- [14] Amarasiriwardena, D. D., L. H. Bowen, and S. B. Weed, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1988, pp 1179~1186
- [15] 강동우, 고정대, 홍성락, *기초과학연구* 8-1, 1995, pp 39~49

# Mössbauer spectroscopic study of Gosan-ri plain coarse pottery from Jeju island

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

## Abstract

The historic site called Gosan-ri in Jeju Island of Korea is evaluated as one of the most important evidences and assets to prove the cultural formative process for not only Jeju itself but also the period of the Neolithic era in Korea.

In this paper, there are the investigated results of the ingredient, the frying temperature and frying atmosphere of the plain coarse pottery from the Gosan-ri historic site in Jeju Island by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometer and Mössbauer spectroscopy.

In the result, the constituent elements of the Gosan-Ri pottery are mainly silicate mineral like  $\text{SiO}_2$  and feldspar and clay mineral as well. It is made with Jeju clay from the part of the Jeju neutral volcanic rocks at the  $400\sim 600^\circ\text{C}$  around assumed.

The atomicity state of Fe in the Gosan-ri pottery is  $\text{Fe}^{3+}$ . The doublets from the  $\text{Fe}^{3+}$  are caused by the superparamagnetic goethite and the iron structure of silicate clay mineral. And the sextet is the result of the magnetic hyperfine field from the goethite and hematite. These results have smaller M. S value than the original goethite one. It's because the crystal structure of the fried clay pottery is changed and then it also affects the change of the combination states of Fe ions. The Gosan-ri pottery is assumed to be fired at the  $600^\circ\text{C}$  below according to the rate of  $\text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  become 0.