

중성자 방사화분석에 의한 한국산 고고학적 유물의 특성화 연구(I). 다변량 해석법에 의한 고전(古錢)의 분류 연구

李 激[†] · 權五千 · 姜炯台 · 李仁鍾* · 金洛培**

한양대학교 자연과학대학 화학과

*한림대학 화학과

**한국동력자원연구소

(1987. 6. 23 접수)

Characterization of Korean Archaeological Artifacts by Neutron Activation Analysis(I). Multivariate Classification of Korean Ancient Coins.

Chul Lee, Oh Cheun Kwun, Hyung Tae Kang, Ihn Chong Lee*, and Nak Bae Kim**

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

*Department of Chemistry, Hallym College Chunchun 200, Korea

Korean Institute of Energy and Resources, Seoul 150, Korea

(Received June 23, 1987)

요 약. 조선조에 주조된 고전(古錢) 시료 50개를 입수하여 그 속에 함유된 9종의 원소(Sn, Fe, As, Ag, Co, Sb, Ir, Ru, Ni)는 중성자방사화분석에 의하고 3종 원소(Cu, Pb, Zn)는 원자흡수분광분석법에 의해 각각 정량하였다. 초기 청동화는 주성분인 Cu, Pb, Sn의 비가 90:4:3였고 말기 청동화는 7:2:0이었다. 황동화는 17세기에 비롯되었으며 그 주성분인 Cu, Zn, Pb의 조성은 7:1:1이었다. 이들 12종 원소의 분석데이터를 사용하여 원소 상호간의 상관관계를 상관메트릭스 방법으로 검토하였다. 그리고 주성분 분석법으로 각 시료의 농도 분포를 평면에 나타내었으며, 제조연대 및 제조관청이 같은 시료가 모이면 이들 시료를 SIMCA를 위한 참조 시료로 삼았다. SIMCA에 의해 시료가 8개군으로 분류되었으며 참조시료 및 시험시료가 어떤 군에 속하는지 또는 열외인지 연구 검토하였다.

ABSTRACT. Fifty ancient Korean coins originated in Yi Dynasty have been determined for 9 elements such as Sn, Fe, As, Ag, Co, Sb, Ir, Ru and Ni by instrumental neutron activation analysis and for 3 elements such as Cu, Pb, and Zn by atomic absorption spectrometry. Bronze coins originated in early days of the dynasty contain as major constituents Cu, Pb and Sn approximately in the ratio 90:4:3. whereas, those in latter days contain in ratio 7:2:0. Brass coins which had begun in 17 century contain as major constituents Cu, Zn and Pb approximately in the ratio 7:1:1. The multivariate data have been analyzed for the relation among elemental contents through the variance-covariance matrix. The data have been further analyzed by a principal component mapping method. As the results training set of 8 class have been chosen, based on the spread of sample points in an eigen vector plot and archaeological data such as age and the office of minting. The training set and test set of samples have finally been analyzed for the assignment to certain classes or outliers through the statistical isolinear multiple component analysis (SIMCA).

서 론

최근 화학분석법의 발달로 고고학적 시료중에 함유된 많은 수의 원소함량을 비교적 간단한 조작으로 단 시간내에 결정할 수 있게 되었다. 분석방법으로는 기기중성자방사화분석법, 유도결합플라스마분광분석법, 에너지 분산형 X-선 분석법이 많은 원소의 동시분석법으로 사용되고 있고¹ 그의 원자흡수분광분석법도 사용되고 있다.² 그러나 이와 같이 정량된 여러 원소중에서 지구화학적으로 가장 중요하다고 여겨지는 1개 원소 또는 2개 원소만의 함량을 사용하여 작성한 함량분포를 나타내는 그림으로 시료간의 유사성 또는 특이성을 검토하는 경우가 많으며 선정되지 못한 원소의 분석치는 단지 분석 결과로서 제시될 뿐 논의 밖에 놓이는 경우가 많다.

고고학적 시료를 대상으로 할 경우 천연물 원료에 인위적인 바이어스가 가미되어 있으므로 원 재료중에 함유된 어느 원소의 지구화학적 법칙도 유지 보전되고 있지 못하다. 따라서 분석된 모든 원소의 정량치를 사용하여 시료 상호간의 유사성 및 특이성을 찾는 다변수 분석법이 발달되어 사용중에 있다. 본 연구에서는 이조시대 고전 시료중에 함유된 원소의 분석 데이터를 통계적 방법인 주성분분석법(principal component analysis)³ 및 SIMCA(statistical isolinear multiple component analysis)^{4,5}를 사용하여 시료간 유사성 및 특이성을 검토하였다.

고전(古錢)의 고고학적 조성을 밝힘은 고고학 및 인문과학분야에서는 흥미가 있을 수 있으며, 고전의 화학조성의 변동은 그 시대의 주조기술 혹은 주조시 품질 관리의 좋고 나쁜 정도를 반영하고 있다고 생각된다. 그 밖에 어떤 왕조가 계속해서 주조한 고전의 화학조성의 시대에 따른 변천을 조사해 보면 화학조성이 당시의 경제상태와 관련되어 있을 가능성이 있다. 고전의 미량원소의 분포패턴이 다른 원료광석의 산지 및 종류가 다를 수 있음을 반영한다고 생각된다.¹

본 연구에서는 기기중성자방사화분석을 주로 사용하였으며⁶ 주성분 원소중 Cu, Pb, Zn은 원자흡수분광분석법을 사용하였다.⁷ 고전중의 주

성분 Cu, Pb, Sn, Zn와 미량성분 Fe, As, Ag, Co, Sb, Ir, Ru, Ni의 12원소를 정량하였으며, 이 정량 데이터를 사용하여 동일 명칭의 고전끼리 군의 형성여부와 군과 군사이의 분리정도를 연구 검토하였다.

실 험

중성자방사화분석. 각 고전시료 전체를 대표할 수 있다고 제시된 3부위로부터¹ 가는 실의 굵기의 금속을 낱알 상태로 약 5mg씩(전 15mg) 도려낸 다음 낱알 상태로 TRIGA MARK III 원자로의 회전 시료 조사대에서 Co 및 Au 비교체를 부착한 후 15시간 중성자로 조사하였다.^{8,9}

이 조사위치에서의 중성자속은 $1 \times 10^{13} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이다. 약 4일간 방치시킨 다음 0.1N 질산으로 금속 낱알표면을 침지시켜 광택표면을 가진 시료로 만들었다. 이 시료를 4일간 냉각 후 물 및 아세톤으로 씻어서 말린 다음 무게를 정량하였다. 비파괴적으로 감마선을 1,000초 동안 측정하였으며, 동 목적으로 4,000채널파고분석기(ORTEC Model 7050)와 전자계산조직에 연결되어 있는 75cc Ge(Li) 반도체 검출기를 사용하였다. 먼저 As 및 Cu의 함량을 비교체법으로 정량하였다.^{8,9} 약 30일간 방치한 후 재차 3,000초 동안 측정하여 얻은 감마선 스펙트라로부터 Sn, Ag, Fe, Zn, Co, Sb의 함량을 위와 같이 결정하였다. 약 50일간 냉각되었을 때 다시 5,000초간 측정하여 Ir, Ru 및 Ni을 정량하였으며, Ni의 검출은(n, p) 핵반응에 의해 생성된 ⁵⁸Co을 측정하였으므로 절대 함량대신 상대적 방사능을 사용하였다. 본 연구에서는 시료의 상호분류에 목적이 있으므로 절대함량 대신 상대함량만으로 만족된다.¹⁰ 정량에 사용한 핵종, 핵종의 반감기 및 사용한 특성 감마선 에너지는 Table 1과 같다.

상기 방사화분석방법은 일상으로 쓰이고 있으며, 대부분의 원소의 정량치가 $\pm 10\%$ 이내로 그 정확성 및 정밀성이 있음이 확인된 바 있다.⁸ 본 연구에서는 각 시료를 두번 분석한 다음 그 평균치를 그 시료중 각 원소의 함량으로 취하였다.

원자흡수 분광분석, 주성분 원소중 중성자 방사화 분석법으로는 정량하기 곤란한 Pb는 원자흡수 분광분석법을 사용하여 정량하였다. 그리고 주성분 원소중 Cu 및 Zn은 중성자 방사화는 비교적 잘되나 이 방법의 정량시 발생오차가 큼을 감안하여 오차가 적은 원자흡수 분광분석법으로 정량하였다. 본 목적을 위하여 이미 발표된 고고유물의 구리함금 분석법을 다음과 같이 채택하였다.⁷

앞서와 같이 시료를 각 15mg 채취하여 25ml 짜리 파이렉스 비커에 옮긴 다음 왕수(1Vol conc. HNO₃ : 3 vols conc. HCl) 1ml를 첨가하여 가열판(60°C)에서 용해시켰다. 실온에서 1시간 냉각시킨후 왕수 1ml를 첨가하였고 25ml 짜리 메스플라스크에 옮겨 증류수로 메니스커스까지 채웠다. 각 표준용액은 원자흡광용 표준원액(Junsei Chemical Co. 제)을 사용하여 시료의 농도범위에 맞도록 묽혀 5N 염산용액 2ml를 첨가한후 증류수로 25ml 짜리 메스플라스크의 메니스커스까지 채워 제조하였다.

본 연구에 사용한 원자흡수분광분석기는 Perkin-Elmer 3030이며 C₂H₂-공기 불꽃으로 Cu는 249.2nm(슬릿나비·0.7nm)에서, Pb는 283.3nm(슬릿나비 : 0.7nm)에서, Zn은 213.9nm(슬릿나비 : 0.7nm)에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

원자흡수 분광분석법에 의한 상기 Pb, Cu, Zn의 분석방법은 국립문화재연구소에서 일상 쓰이고 있는 방법이며 다른 연구소에 의뢰하여 동일 시료를 분석하여 본 결과 ±3% 일치함이 확인된바 있다. 본 연구에서는 각 시료를 두번 분석한 다음 그 평균치를 함량으로 취하였다.

결과 및 고찰

주성분이 Cu, Pb, Sn로 되어 있는 청동화와 주성분이 Cu, Zn로 되어 있는 황동화의 분석결과를 개개의 명칭 및 주조 연대별로 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 분석된 고전중 이서조선 초기(1423)에 주조된 조선통보 2점의 시료와 이조말기(1828)에 제조된 상평통보 4점

Table 1. Half-life and energy of nuclides

Element	Radionuclides	Half-life	Energy(KeV)
As	⁷⁶ As	26.32h	559.1
Cu	⁶⁴ Cu	12.70h	1,345.60
Sn	¹¹⁹ Sn	115.1d	391.69
Ag	^{110m} Ag	252 d	657.75
Fe	⁵⁹ Fe	44.6 d	1,099.22
Zn	⁶⁵ Zn	244 d	1,115.5
Co	⁶⁰ Co	5.27 y	1,332.47
Sb	¹²⁴ Sb	60.2 d	1,691.02
Ir	¹⁹² Ir	74.2 d	316.5
Ru	¹⁰³ Ru	39.4 d	497.08
Ni	⁵⁸ Co	70.9 d	810.8

만이 청동화에 소속되고 그외는 모두 황동화에 속하고 있다. 중국의 청동화에는 주성분원소 Cu, Pb, Sn의 비가 7 : 2 : 1의 비율 대략 가지고 있는데 비해 조선통보는 90 : 4 : 3로서 동전과 비슷한 특색을 가지고 있다. 그리고 이 청동화는 일본의 洪武通寶(1450년 주조)와 유사한 주성분의 조성비를 가지고 있다. 이조말기(1828) 혼련도감에서 주조된 상평통보 4점은 주성분 Cu, Pb, Sn의 비가 7 : 2 : 0으로 이 청동화는 Cu, Pb의 2성분 화폐라 할 수 있으며 Sn의 함량이 거의 무시될 정도라는 특징을 가지고 있다. 유사한 조성을 가진 화폐는 중국 및 일본에서 찾지 못하였다.

청동화에서 황동화로 전환 연대를 살펴 보면 중국에서는 15~16세기이고 일본에서는 18세기로 보고되어 있다. 본 연구에서 분석된 상평통보중 제일 빠른 연대가 Table 2에서 보는 바와 같이 17세기이므로 중국보다는 1세기 늦고 일본보다는 1세기 빠르다 할 수 있다.

황동화를 살펴 보면 중국 및 일본에서는 Cu, Zn의 조성비가 약 6 : 4인데 비해 이조시대의 그것은 Cu, Zn, Pb의 비가 7 : 1 : 1인 3성분으로 되어 있는 특징을 가지고 있다. 이의 예는 중국 및 일본에서는 찾지 못하였다.

분석된 원소의 함량간 상관관계를 알아 보기 위하여 다음과 같이 상관메트릭스를 구하였다.

상관 메트릭스가 원소의 함량간 좋은 상관관계를 나타내기 위해서는 농도변수(x_{ij}) 또는 로

Table 2. Archaeological data and chemical compositions of Choson coins

Serial No.	Group No. (symbol)	Name	Age(A. D.)	Minting office	Cu (%)	Pb (%)	Sn (%)		
1	(○)	Choson Tongbo (朝鮮通寶)	1423	(?)	91.3	2.96	1.77		
2		"	1423		87.0	4.44	3.74		
3	1 (△)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1679	Yeoyong-Chong (御營廳)	77.5	3.03	0.61		
4		"	1742~1752		82.6	8.17	2.74		
5		"	1742~1752		75.6	8.99	3.44		
6		"	1752		71.3	9.56	3.24		
7		"	1752		75.6	13.1	4.34		
8		"	1752		70.7	13.4	3.16		
9		"	1752		65.1	12.8	5.28		
10		"	1752		79.8	19.5	1.45		
11		"	1752		73.9	21.9	3.28		
12		"	1742		71.7	14.4	0.53		
13		"	1742		71.6	15.0	0.27		
14		"	1742		71.7	15.6	0.26		
15		2 (⊕)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)		1679~1688	Pyongan-Gamyong (平安監營)	68.4	17.7	0.27
16			"		1679~1688		69.3	20.9	0.30
17	"		1679~1688	79.0	16.4		2.98		
18	"		1727	77.1	17.8		1.07		
19	"		1727	54.4	9.13		1.55		
20	"		1727	60.2	9.72		2.14		
21	"	1721	68.1	24.5	0.15				
22	3 (▲)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1679	Ho-Jo (戶曹)	70.0	20.8	3.78		
23		"	1679		84.4	7.15	2.20		
24		"	1742~1752		81.8	3.44	0.86		
25		"	1742~1752		82.5	5.07	0.91		
26		"	1742~1752		83.3	5.24	0.20		
27	"	1742~1752	75.0	13.9	2.94				
28	4 (▲)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1731	Ho-Jo (戶曹)	63.8	13.6	0.31		
29		"	1731		65.3	16.5	0.23		
30		"	1731		65.3	18.8	0.45		
31		"	1883		70.3	25.8	0.68		
32		"	1883		63.2	4.72	0.64		
33		"	1883		71.1	17.7	0.18		
34		"	1866		70.8	13.5	6.12		
35		"	1866		68.6	9.34	3.14		
36	5 (▼)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1692~1752	Chongyung-Chong (淸戎廳)	81.1	4.87	1.17		
37		"	1757		67.2	12.6	2.60		
38		"	1757		65.5	11.6	1.26		
39		"	1757		70.6	12.5	4.35		
40		"	1757		61.4	8.91	1.47		
41	6 (□)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1742~1752	Hunryun-Dogam (訓練都監)	76.8	4.23	1.56		
42		"	1742~1752		85.2	2.78	0.59		
43		"	1828		68.5	23.7	0.15		
44		"	1828		75.7	19.3	0.12		
45		"	1828		77.2	20.7	0.11		
46		"	1828		59.3	25.5	0.12		
47	7 (+)	Sangpyong Tongbo (常平通寶)	1807	Kyunyok-Chong (均役廳)	72.6	16.8	0.81		
48		"	1807		70.0	19.9	0.90		
49		"	1883		61.6	21.8	2.61		
50		"	1883		69.5	15.3	0.89		

그농도변수($\ln x_{ij}$)가 정규분포를 나타내어야 하나 앞서 언급한 바와 같이 인위적 바이어스가 가미되어 있으므로 지구화학적 법칙이 보전되리라 기대하기 힘들다.¹ 여기서 지표 i 및 j 는 각

각 지표 및 분석된 원소의 번호를 나타내고 있다. 먼저 분석데이터 x_{ij} 가 정규분포를 한다고 간주하고 다음과 같이 오토스케일링하여 신변수의 데이터 셋트 매트릭스 Z 를 구하였다. 함량이 정

Zn (%)	Fe (%)	As (%)	Ag (ppm)	Co (ppm)	Sb (ppm)	Ir (ppm)	Ru (ppm)	Ni (relative)	Total (%)
0.79	0.21	0.06	3.4×10 ³	3.7×10 ¹	3.1×10 ²	—	9	2.4×10 ⁻¹	97.5
0.22	0.72	0.19	1.9×10 ³	8.6×10 ¹	9.4×10 ²	—	—	3.6×10 ⁻¹	96.5
19.7	0.27	0.10	2.8×10 ²	4.2×10 ¹	3.0×10 ²	—	7	—	101.2
6.73	0.56	0.02	5.7×10 ²	1.0×10 ²	9.4×10 ¹	—	5	1.0×10 ⁻¹	100.8
6.77	0.30	0.01	3.8×10 ²	7.8×10 ¹	4.2×10 ¹	2.5×10 ⁻²	4	2.8×10 ⁻¹	95.1
6.86	0.17	0.17	1.5×10 ³	1.3×10 ²	1.3×10 ³	—	—	4.0×10 ⁻¹	91.5
7.92	0.78	0.21	1.4×10 ³	1.1×10 ²	1.5×10 ³	—	25	2.6×10 ⁻²	102.1
7.57	0.29	0.20	8.9×10 ²	1.2×10 ²	1.1×10 ³	—	10	—	95.4
4.73	0.34	0.25	8.9×10 ²	1.7×10 ²	1.8×10 ³	4.5×10 ⁻²	3	1.9×10 ⁻¹	88.6
5.42	0.30	1.21	3.0×10 ³	9.2×10 ¹	7.1×10 ²	2.1×10 ⁻²	5	4.6×10 ⁻¹	108.0
5.96	0.34	0.23	1.3×10 ³	1.9×10 ²	1.4×10 ³	4.2×10 ⁻²	—	2.1×10 ⁻¹	105.8
13.7	0.30	0.04	5.4×10 ²	2.7×10 ¹	6.2×10 ²	—	2	4.1×10 ⁻¹	100.7
14.6	0.31	0.04	5.8×10 ²	3.0×10 ¹	4.3×10 ²	—	—	1.2×10 ⁻¹	101.9
16.5	0.57	0.19	5.3×10 ²	6.6×10 ¹	3.1×10 ²	2.1×10 ⁻²	—	1.9×10 ⁻¹	104.8
13.3	0.21	0.04	4.5×10 ²	6.1×10 ¹	5.1×10 ²	9.0×10 ⁻³	—	—	100.2
8.70	0.22	0.06	3.2×10 ²	4.4×10 ¹	3.2×10 ²	2.8×10 ⁻²	2	8.2×10 ⁻²	99.5
1.96	0.21	0.22	9.7×10 ²	1.8×10 ²	8.9×10 ²	—	3	1.6×10 ⁻¹	100.9
4.65	1.89	1.03	1.1×10 ²	1.1×10 ¹	1.9×10 ²	2.9×10 ⁻²	25	—	103.5
26.7	0.90	0.85	3.1×10 ²	5.2×10 ²	2.8×10 ³	—	2	2.3×10 ⁻¹	93.8
28.6	0.58	0.86	2.8×10 ²	7.4×10 ¹	1.5×10 ³	—	3	4.6×10 ⁻²	102.2
4.43	2.07	0.81	1.9×10 ²	1.8×10 ¹	2.7×10 ²	4.0×10 ⁻³	2	3.4×10 ⁻²	100.0
3.16	0.63	0.39	1.1×10 ³	1.7×10 ²	1.4×10 ³	—	5	7.4×10 ⁻²	98.9
5.71	0.12	0.10	4.2×10 ²	6.3×10 ¹	8.2×10 ²	9.0×10 ⁻³	9	9.8×10 ⁻²	99.8
12.2	0.27	0.02	3.2×10 ²	8.6×10 ¹	1.8×10 ²	—	6	—	98.6
12.4	0.40	0.02	2.0×10 ²	8.1×10 ¹	8.7×10 ¹	1.1×10 ⁻²	—	1.7×10 ⁻¹	101.3
12.6	0.20	0.02	2.4×10 ²	7.9×10 ¹	4.4×10 ¹	—	6	3.8×10 ⁻²	101.6
6.29	0.32	0.17	4.9×10 ²	1.2×10 ²	4.3×10 ²	—	—	6.6×10 ⁻¹	98.7
17.8	0.80	0.15	2.8×10 ²	8.5×10 ¹	6.1×10 ²	—	2	4.0×10 ⁻¹	96.5
13.4	0.24	0.02	2.2×10 ²	1.1×10 ²	5.4×10 ¹	2.4×10 ⁻²	2	5.5×10 ⁻²	95.6
12.7	0.36	0.10	3.5×10 ²	3.3×10 ¹	4.5×10 ²	—	8	7.1×10 ⁻²	97.8
1.78	0.85	0.93	1.9×10 ²	8.4×10 ¹	9.1×10 ²	—	12	3.6×10 ⁻²	100.5
24.2	1.69	0.40	3.2×10 ²	4.5×10 ²	5.5×10 ³	5.4×10 ⁻²	48	2.0×10 ⁻¹	95.5
1.75	4.38	1.65	1.1×10 ²	1.3×10 ²	3.6×10 ²	—	—	5.6×10 ⁻²	96.8
4.62	0.54	1.49	3.2×10 ²	1.8×10 ²	3.1×10 ²	2.9×10 ⁻²	9	3.9×10 ⁻¹	97.1
15.5	1.45	0.49	3.4×10 ²	2.6×10 ²	2.5×10 ³	1.3×10 ⁻²	9	—	98.8
12.7	0.59	0.14	4.0×10 ²	5.9×10 ¹	3.6×10 ²	1.8×10 ⁻²	—	—	100.6
16.7	0.44	0.17	7.9×10 ²	7.5×10 ¹	1.3×10 ³	3.7×10 ⁻²	32	3.7×10 ⁻¹	99.8
20.3	0.49	0.14	8.6×10 ²	7.5×10 ¹	1.4×10 ³	4.1×10 ⁻²	—	1.0×10 ⁻¹	99.5
13.9	0.53	0.52	1.2×10 ³	1.1×10 ²	1.7×10 ³	1.5×10 ⁻¹	—	2.3×10 ⁻¹	102.7
25.5	0.49	0.16	5.3×10 ²	1.1×10 ²	9.5×10 ²	3.8×10 ⁻²	7	—	98.1
9.57	0.23	0.02	3.2×10 ²	4.6×10 ¹	2.5×10 ²	—	28	1.9×10 ⁻¹	92.5
11.6	0.42	0.06	3.8×10 ²	1.6×10 ²	2.3×10 ²	—	—	2.0×10 ⁻¹	100.6
0.54	4.38	2.22	1.5×10 ²	5.5×10 ¹	3.1×10 ²	1.0×10 ⁻²	2	1.8×10 ⁻²	99.5
0.61	2.26	1.92	1.3×10 ²	2.2×10 ¹	1.7×10 ²	—	10	2.1×10 ⁻²	99.9
0.62	2.13	2.33	1.5×10 ²	1.6×10 ¹	8.1×10 ¹	—	1	—	103.4
1.55	3.07	2.74	2.8×10 ²	1.6×10 ¹	8.3×10 ¹	2.3×10 ⁻²	—	—	92.3
10.1	0.47	0.04	7.8×10 ²	2.3×10 ²	6.4×10 ²	5.6×10 ⁻²	22	7.9×10 ⁻¹	100.9
10.8	0.51	0.04	4.9×10 ²	2.8×10 ²	1.5×10 ³	3.1×10 ⁻²	14	9.2×10 ⁻¹	102.3
11.4	0.23	0.24	3.8×10 ²	8.4×10 ¹	1.7×10 ³	4.2×10 ⁻²	23	5.0×10 ⁻¹	98.2
14.7	0.46	0.35	3.9×10 ²	2.0×10 ²	1.0×10 ³	2.7×10 ⁻²	10	1.6×10 ⁰	101.4

량한제 이하로서 데이터가 없을 때는 평균값에 2σ 값을 빼준 값을 대신 사용하였다.

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (1)$$

$$Z = (z_{ij})_{N \times M} \quad (2)$$

여기서 \bar{x}_j 와 σ_j 는 각각 j 번째 원소의 전평균 농도 및 표준편차이다. 그리고 N 및 M 는 각각 분석된 시료수 및 분석원소의 수이다. 다음으로

Table 3. Variance and covariance matrix of 12 elements

As	1.000											
Cu	-0.223	1.000										
Sn	-0.165	0.055	1.000									
Ag	-0.175	0.373	0.370	1.000								
Fe	0.804	-0.203	-0.323	-0.302	1.000							
Zn	-0.390	-0.474	-0.169	-0.248	-0.324	1.000						
Co	-0.105	-0.334	0.218	-0.019	-0.041	0.361	1.000					
Sb	-0.105	-0.442	0.261	0.084	-0.023	0.439	0.759	1.000				
Pb	0.510	-0.440	-0.176	-0.141	0.402	-0.398	-0.157	-0.124	1.000			
Ir	-0.039	-0.260	0.267	0.084	-0.076	0.194	0.196	0.341	0.092	1.000		
Ru	-0.096	-0.108	0.052	-0.042	-0.006	0.160	0.283	0.497	-0.092	0.189	1.000	
Ni	-0.198	-0.041	0.099	0.161	-0.251	0.054	0.317	0.119	0.061	0.212	0.146	1.000

분산 공분산 매트릭스 R 를 구하였으며

$$Z' \cdot Z = R \quad (3)$$

그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 상관계수가 0.4 ~ 0.95 범위에 속해서 전 데이터를 통하여 뚜렷한 양의 상관관계를 가지고 있는 원소의 조합은 (Fe, Pb, As)뿐이며 주성분인 Cu, Pb, Sn, Zn 사이는 적은 상관계수이든지 음의 계수값을 가지고 있음을 알 수 있다. Fe, As는 그 함량이 적은 것으로 보아 Pb와 함께 불순물로 원료에서 유래되었음을 짐작할 수 있다. 주성분원소는 사전에 고순도로 제조하여 화폐 제조시 원료로 사용되었음을 알 수 있다.

주성분분석 (principal component analysis)

각 주성분은 다음과 같이 선형결합으로 주어진다.^{6,11}

$$y_{ij} = k_1 x_{i1} + k_2 x_{i2} + \dots + k_m x_{im} \quad (4)$$

매트릭스 기술법으로는 $Y = Z \cdot K$ 가 된다. 여기서 $Z(N, M)$ 는 시료의 수가 N 이고 분석된 원소의 수가 M 인 데이터 매트릭스이다(식 2 참조). $K(M, P)$ 는 고유벡터계수 매트릭스이고 $Y(N, P)$ 는 성분특점 매트릭스이며 P 는 식(3)의 분산 공분산 매트릭스의 순위이다. 최대 가변도

를 가질 때 각 고유값(L_1, L_2, \dots, L_p)과 이에 대응하는 고유벡터계수 K 를 산출할 수 있으며, 이 고유벡터계수를 식(4)에 대입하여 각성분의 득점 스코어를 얻을 수 있다.^{6,11}

이와 같이 구한 고유값을 Table 4에 나타내었으며 각 고유값이 기여하는 %와 누적 %를 함께 나타내었다. 각 성분원소의 주성분별 고유벡터계수를 Table 5에 나타내었고 성분원소가 각 주성분에 기여하는 정도를 나타내는 공동성(communalities)를 함께 나타내었다.

가장 큰 두 고유값에 대응하는 주성분 1 및 2의 성분 득점을 사용하여 도시한 그림표가 Fig. 1이다. 이 Fig. 1에서 보는 바와 같이 조선통보 ○(1, 2)는 주성분 2가 큼을 나타내고 있으며, 이것은 주로 Cu에 기인하고 있다. 같은 청동화중 □(43~46)의 시료는 주성분 1이 큰 위치에 있는 것으로 보아 As, Fe와 같은 불순물에 의함을 나타내고 있다. 시료 ⊕(19)와 시료 ▲(32)가 열외인 것은 주성분 1 및 2가 모두 적은 값에 해당되므로 Sb, Co, Zn, As, Fe와 같은 불순물에 기인함을 나타낸다 할 수 있다.

SIMCA

Fig. 1은 전가변도중 47%만을 사용하여 도시

Table 4. Eigenvalues and their contribution (%)

Component	1	2	3	4	5	6	7
Eigenvalue	3.10	2.53	1.62	1.11	0.95	0.81	0.61
Contribution (%)	25.9	21.1	13.5	9.26	7.92	6.76	5.09
Cumulative (%)	25.9	47.0	60.5	69.8	77.7	84.5	89.6

Table 5. Eigenvector coefficients and communalities

Elements	Eigenvector coefficients			Communalities		
	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
As	0.340	-0.370	0.238	0.359	0.346	0.092
Cu	0.138	0.502	0.092	0.059	0.636	0.014
Sn	-0.222	0.159	0.472	0.153	0.064	0.361
Ag	-0.097	0.320	0.461	0.029	0.259	0.346
Fe	0.318	-0.403	0.101	0.314	0.410	0.017
Zn	-0.366	-0.131	-0.492	0.415	0.044	0.393
Co	-0.392	-0.238	0.094	0.478	0.144	0.014
Sb	-0.426	-0.284	0.122	0.562	0.204	0.024
Pb	0.257	-0.339	0.279	0.206	0.290	0.127
Ir	-0.240	-0.159	0.286	0.179	0.064	0.133
Ru	-0.256	-0.162	0.071	0.204	0.066	0.008
Ni	-0.218	0.017	0.241	0.147	0.001	0.094

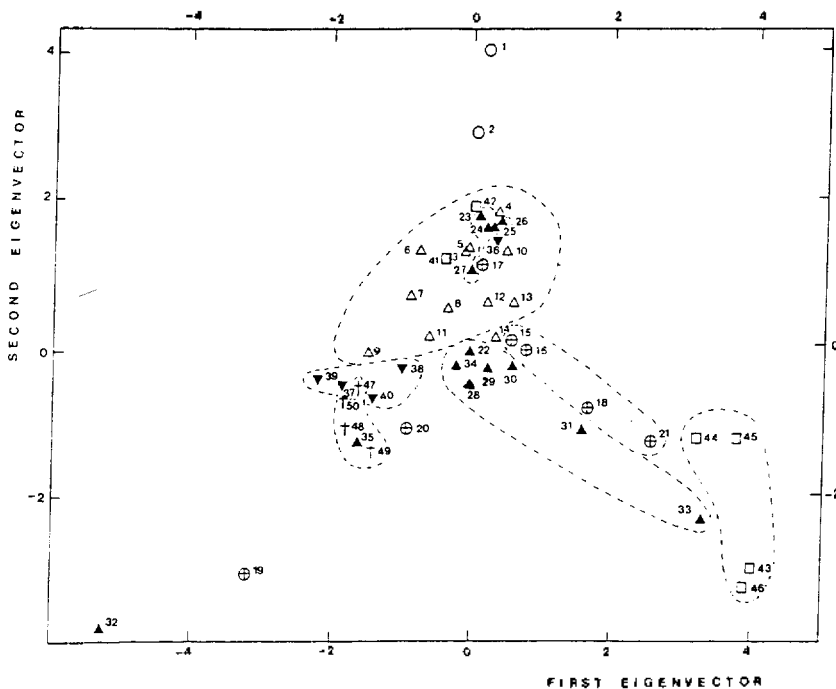


Fig. 1. First-to-second eigenvector plot for the Choson coins.

Table 6. Assignment of samples for training set and test set. The numbers in parentheses are class numbers

Sample no.	Class given	Assignment calculated	Distance to nearest class, $S_p^{(c)}$	Distance to related class, $d_p^{(c)}$
Training set for class 1				
3	1	1, 3	0.5566(1)	1.091(3)
4	1	1, 3	0.7892(1)	1.137(3)
5	1	1	0.7060(1)	1.453(3)
6	1	1	0.7398(1)	2.523(3)
7	1	1	0.8673(1)	3.319(3)
8	1	1	0.4934(1)	1.502(3)
9	1	1	0.7486(1)	3.035(3)
10	1	1	0.8822(1)	6.846(3)
11	1	1	0.6325(1)	3.124(3)
12	1	1	0.5369(1)	1.512(3)
13	1	1	0.4613(1)	1.584(3)
14	1	1	0.6938(1)	1.892(3)
Training set for class 2				
15	2	2	0.3395(2)	
16	2	2	0.5703(2)	
18	2	2	0.03908(2)	
21	2	2	0.1920(2)	
Training set for class 3				
23	3	3, 1	0.9650(3)	0.9913(1), 1.735(4)
24	3	3, 1	0.3697(3)	0.7070(1), 1.766(4)
25	3	3, 1	0.7172(3)	0.6939(1), 1.789(4)
26	3	3, 1	0.3912(3)	0.7795(1), 1.838(4)
27	3	3, 1	0.2967(3)	0.9306(1), 1.288(4)
Training set for class 4				
22	4	4	0.8554(4)	2.062(3)
28	4	4	0.5312(4)	2.230(3)
29	4	4	0.5551(4)	2.002(3)
30	4	4	0.5236(4)	1.840(3)
31	4	4	0.8159(4)	3.998(3)
33	4	4	0.9922(4)	13.04(3)
34	4	4	1.048(4)	5.744(3)
Training set for class 5				
37	5	5	0.8440(5)	1.448(7)
38	5	5	0.4696(5)	1.900(7)
39	5	5	0.4110(5)	3.311(7)
40	5	5	0.4668(5)	2.451(7)
Training set for class 6				
43	6	6	0.9050(6)	
44	6	6	0.3952(6)	
45	6	6	0.6929(6)	
46	6	6	0.1691(6)	
Training set for class 7				
47	7	7	0.8074(7)	2.711(5)
48	7	7	0.5620(7)	3.482(5)
49	7	7	0.06040(7)	3.345(5)
50	7	7	0.8179(7)	3.154(5)
Test set 1				
1	1	outlier	1.854(1)	
2	1	outlier	1.485(1)	
17	1, 2, 3, 4	1, 4	0.6526(1)	2.934(2), 1.277(3), 0.9381(4)
19	outlier	outlier	3.239(1)	
20	2, 7	4	1.249(4)	2.968(2), 3.348(7)
32	outlier	outlier	3.794(1)	
35	4, 7	outlier	1.690(4)	3.001(7)
36	1, 3, 5	1	0.7682(1)	1.397(3), 2.336(5)
41	1, 3	1	1.109(1)	1.943(3)
42	1, 3	1	1.081(1)	1.369(3)

Table 7(a). Parameter for models of SIMCA. Class numbering(q) same as in Table 6 β -values normalized so that $\sum_{i=1}^M \beta(q)_{ik}^2 = 1$

Elements (i)	$\alpha_i^{(q)}$	Class 1 ($q=1$)		$q=2$		$q=3$	$q=4$	$q=5$	$q=6$	$q=7$
		$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{12}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{12}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$	$\beta_{11}^{(q)}$
As	0	0.2604	-0.3261	-0.3437	-0.1188	0.3757	0.3644	-0.3239	-0.3827	-0.09337
Cu	0	-0.1252	-0.07288	-0.3052	0.3204	-0.3307	0.4855	-0.3687	0.3419	0.3907
Sn	0	0.3390	0.3791	-0.2867	0.3606	0.3563	0.2968	-0.3426	0.03661	-0.4059
Ag	0	0.3336	-0.2392	0.3563	0.1383	0.3344	0.1746	-0.3640	-0.3788	0.1932
Fe	0	-0.02143	0.3557	-0.3079	-0.2460	0.06068	0.1657	-0.04261	-0.07988	0.3881
Zn	0	-0.4075	-0.07889	0.3222	0.2700	-0.3022	-0.4801	0.3572	-0.3611	0.07500
Co	0	0.4145	0.1944	0.3506	0.1753	0.2733	0.3404	-0.01996	0.1100	0.3528
Sb	0	0.3761	0.2111	0.3421	0.1247	0.1879	0.2421	-0.3496	-0.1733	-0.3001
Pb	0	0.2894	-0.2333	-0.04746	-0.5700	0.3719	0.2075	-0.3096	-0.3386	-0.3423
Ir	0	0.3138	-0.07741	-0.1559	0.3179	-0.07749	0.0005	-0.3244	-0.3571	-0.06474
Ru	0	0.03187	0.4267	-0.3283	0.2602	-0.1735	0.1706	0.04810	0.3011	-0.2441
Ni	0	0.1653	-0.4794	0.09507	-0.2465	0.3622	-0.09139	0.2321	0.2828	0.2900

한 것이기 때문에 53%의 가변도는 고려하지 못하고 있으므로 군으로 분류하는데 필요한 정보가 누락되어 있다. SIMCA 방법을 사용하면 데이터의 분포가 정규분포에 따르는지 여부에 상관없이 군으로 분류할 수 있고, 몇 개의 유사시료가 1개의 군을 이루고 있는지를 확인할 수도 있으며, 필요한 가변도들 모두 사용할 수 있기 때문에 다른 분류방법에 비해 탁월함이 입증되었다.¹² 본 SIMCA 법을 사용하기 위해서는 참조시료 셋트(training set)가 필요한데 주성분 분석의 결과로 얻은 각 군별시료를 각군의 참조시료로 사용하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 다소 예외는 있으나 화폐의 명칭, 제조년대, 제조관청에 따라 7개의 군으로 분리되고 있음을 알 수 있다. 제조년대 및 제조관청이 같은 시료끼리 Fig. 1에서 같은 군을 이루고 있는 시료를 플라 각군의 참조시료로 선택하였고, 그의 시료는 시험시료로 사용하였다. 각군의 참조시료 및 시험시료를 Table 6에 나타내어 있다. 7개군의 참조시료를 사용하여 시대와 제조관청이 같으면 각각 독립적 군을 만들고 있는지 여부와 Fig. 1에서 열외에 해당되는 시료가 과연 열외인지 SIMCA 법을 사용하여 재검토하였다.

q 군은 파라미터 α , β , θ 및 ϵ 에 의하여 주성분 분석(5)로 정의된다.⁴

$$y_{ik}^{(q)} = \alpha_i^{(q)} + \sum_{a=1}^{A_q} \beta_{ia}^{(q)} \theta_{ak}^{(q)} + \epsilon_{ik}^{(q)} \quad (5)$$

여기서 $y_{ik}^{(q)}$ 는 q 군에 속하고 있는 시료 k 축에 함유된 i 성분원소의 오토스케일링된 분석치이며, A_q 는 주성분의 수이다. 식(5)의 모델을 사용하기 전 즉 새시료를 분류하기 전에 파라미터 $\alpha_i^{(q)}$, $\beta_{ia}^{(q)}$, $\theta_{ak}^{(q)}$ 및 σ_p^2 을 결정하여야 한다.

$\beta_{ia}^{(q)}$ 및 $\theta_{ak}^{(q)}$ 의 결정은 $Z^{(q)} \cdot Z^{(q)}$ 매트릭스에서 대각선화(diagonalization)를 이용해서 고유값 및 고유벡터를 구하는 것에 귀결된다. 여기서 $Z^{(q)}$ 는 y_{ik} 에서 각 변수의 평균값 $\alpha_i^{(q)}$ (오토스케일링되었으므로 0임)을 뺀 다음 조합한 매트릭스이다. 이와 같이 각 군에 해당하는 β_{ia} 및 θ_{ak} 를 구하였으며 그 결과를 Table 7에 나타내었다. 편차 $\epsilon_{ik}^{(q)}$ 는 z 값에서 A_q 와 같은 수의 곱의 항을 빼주어 구하였다.

곱항의 수 A_q 를 결정하기 위하여 각 시료의 각 A 값에서 편차의 제곱의 합 Δ_A 를 각 편차 ϵ_{ik} 로부터 구하였고 대응하는 Δ_A 를 더해주어 총계 D_A 를 계산하였다. 이 D_A 값은 그 모델식(5)가 각 A 값에 있어서 참조시료 셋트의 행동을 얼마나 잘 나타내는지에 관한 측도가 된다. $(D_{A-1} - D_A) / (M - A_q)$ vs $D_A / (n_q - A_q - 1) (M - A_q)$ 에 관하여 F -테스트함으로써 마지막 곱의 항이 중요한지 여부를 판단하게 된다. 이 때 사용한 임계 F -값($p=0.05$)은 $(M - A_q)$ vs $(n_q - A_q$

Table 7(b). Parameter values for θ_{11} . Sample numbering(k) same as in Table 6. Class numbering(q) same as in Table 6.

k	Class 1($q=1$) $\theta_{11}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$	$\theta_{22}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$	k	$\theta_{11}^{(q)}$
3	-3.403	15	2.843	1.144	23	0.2582	22	2.059	37	-0.2074	43	0.6455	47	1.341
4	-1.292	16	1.248	-0.04771	24	-1.357	28	-2.615	38	0.7915	44	2.463	48	0.7727
5	-0.5783	18	-3.482	1.345	25	-1.292	29	-1.977	39	-3.480	45	0.4908	49	-3.635
6	1.023	21	-0.6097	-2.442	26	-2.023	30	-1.752	40	2.968	46	-3.599	50	1.523
7	0.8346				27	4.415	31	1.345						
8	0.3373						33	1.311						
9	2.994						34	1.627						
10	2.406													
11	2.769													
12	-1.575													
13	-2.056													
14	-1.460													
S. D	2.060		2.716	1.740		2.606		2.010		2.676		2.561		2.445
Range	2.994		2.843	1.345		4.415		2.059		2.968		2.463		1.523
	-3.403		-3.482	-2.442		-2.023		-2.615		-3.480		-3.599		-3.635

Table 8. Standard deviations and critical F-values of training set for class q

Class (q)	q=1	q=2	q=3	q=4	q=5	q=6	q=7
Standard deviation, $S_0^{(q)}$	0.7955	0.6921	0.7946	0.9320	0.8124	0.8614	0.9064
Critical F-value (A_q)	2.60(2)	2.98(2)	2.55(1)	2.50(1)	2.63(1)	2.63(1)	2.63(1)

-1) $(M-A_q)$ 에 대응한다.

앞에서 구한 편차 $\epsilon_{ik}^{(q)}$ 로부터 식 (6)에 의거 $S_0^{(q)2}$ 을 구하였으며 이를 q 참조시료의 가변도 σ_q^2 으로 삼았다.⁴

$$S_0^{(q)2} = \frac{\sum_i \sum_k (\epsilon_{ik}^{(q)2})}{(n_q - A_q - 1)(M - A_q)} \quad (6)$$

여기서 $i=1, 2, \dots, M$ (M =분석된 원소의 수), $a=1, 2, \dots, A_q$ (A_q =모델식(5)에서 곱항의 수), $k=1, 2, \dots, n_q$ ($n_q=q$ 번째 참조 시료셋트에서 시료의 수). 이와 같이 구한 참조시료 각 군의 표준 편차 $S_0^{(q)}$ 와 임계값 및 필요한 곱항의 수(팔호 안에 있는 수인)를 Table 8에 나타내었다.

어떤 시료 p의 관측치 y_{ip} 를 이상에서 구한 $\beta_{ia}^{(q)}$ 및 곱의 항 A_q 를 사용하여 다음식 (7)에 맞추어서 편차 ϵ_{ip} 를 구하였다.

$$y_{ip} - \alpha_i^{(q)} = Z_{ip} = \sum_{a=1}^{A_q} C_{ap} \beta_{ia}^{(q)} + \epsilon_{ip}^{(q)} \quad (7)$$

여기서 파라미터 C_{ap} 는 앞서 구한 β_{ia} 를 사용하여 편차 ϵ_{ip} 를 최소화시켜 줌으로써 구하였다. 이와 같이 구한 편차 ϵ_{ip} 로부터 가변도 $S_p^{(q)2}$ 을 구하였으며, 이 가변도는 시료 p가 q 군에 얼마나 잘 맞추어지는지 그 정도를 나타내고 있다.

$$S_p^{(q)2} = \frac{\sum_i \epsilon_{ip}^{(q)2}}{(M - A_q)} \quad (8)$$

시료 p가 q 군의 참조시료일 경우 잔유표준편차 $S_p^{(q)}$ 를 구하여 Table 6에 나타내었다. 시료 p가 어떤 q 군에 속하는지 또는 열외인지에 관한 판단 기준을 $F = S_p^{(q)2} \cdot \frac{n_q}{n_q - A_q - 1} / S_0^{(q)2}$ 에 두었으며 이때 임계 F-값($p=0.05$)으로는 $(M - A_q)$ vs $(n_q - A_q - 1)(M - A_q)$ 을 취하였다.⁵ F-테스트의 결과를 Table 6에 나타내었다. Table 6과 주성분분석의 결과로 얻은 Fig. 2을 보면 주성분 분석에 근거를 둔 각 군의 참조시료중에는 열외

(outlier)에 해당되는 시료가 없음을 나타내고 있다.

앞서 구한 $S_p^{(q)}$ 는 p 시료에서 q 군간의 수직거리에 대응한다. 시료 p가 속하고 있는 군과의 거리는 수직거리에 대응하는 S_p 로 나타내었으나 그의 관련군과의 거리는 실제거리에 대응하는 $d_p^{(q)}$ 를 사용하였다. 이 실제거리에 대응하는 $d_p^{(q)}$ 는 $S_p^{(q)}$ 로부터 구할 수 있다.⁵ 실제거리를 이용할 때는 $F = d_p^{(q)2} / S_0^{(q)2}$ 으로 F-테스트할 수 있다. 이때 임계 F 값($p=0.05$)은 $(M - A_q)$ vs $(n_q - A_q - 1)(M - A_q)$ 에 대응한다.

상기 $S_p^{(q)}$, $d_p^{(q)}$ 및 F-테스트에 의해 참조시료 또는 테스트 시료가 어떤 군에 속하고 있으며 또는 열외인지 판정한 결과를 Table 6에 나타내었다.

1 군에 속한 시료 $\Delta(3,4)$ 는 3 군에도 속하는 것으로 판정되었으며, 3 군에 속한 시료 $\blacktriangle(23 \sim 27)$ 은 1 군에도 속하고 있다. 이는 PCA에 의한 Fig. 1과도 일치한다. 3 및 4 군의 시료는 같은 관청에서 구조되었으나 서로 별개의 군을 이루고 있다. 5 및 7 군은 PCA에서는 서로 겹쳐 있으나 SIMCA에서는 서로 다른 군으로 나타났다.

테스트 셋트에 속하는 조선통보 $\circ(1,2)$ 는 모든 군으로부터 열외이나 두 시료가 같은 곳에 모여 있으므로 별도의 군을 만든다 할 수 있다. 시료 $\oplus(17)$ 은 관련군 1, 2, 3, 4중에서 1 및 4 군에 속하고 있다. 시료 $\blacktriangledown(36)$ 은 관련군 1, 3, 5중 1 군에 속했으며, 4, 7 군과 관련된 시료 $\blacktriangle(35)$ 와 열외로 여겨지는 $\oplus(19)$, $\blacktriangle(32)$ 는 모든 군에 열외로 판정되었다. 2 군과 관련된 시료 $\oplus(20)$ 은 4 군에 속하였고, 2 군과 관련된 시료 $\oplus(17, 18, 20)$ 는 서로 다른 군에 분산되고 있다.

“본 연구는 1986년도 문교부 기초과학 육성연

구비의 지원에 의한 것"이며 문교부와 한양대학교에 심심한 사의를 표합니다.

인 용 문 헌

1. Y. Sano, K. Notsu and T. Tominaga, 古文化財の科學, 28, 44(1983).
2. H. Mabuchi, S. Yamaguchi, H. Kanno and T. Nakai, *ibid.*, 22, 20(1978).
3. C. Lee, O.C. Kwun and H.T. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 7, 73(1986).
4. S. Wold, *Pattern Recognition*, 8, 127(1976).
5. S. Wold and M. Sjöström, *Chemometrics, Theory and Application*, ed., B. Kowalski, *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 52, 243(1977).
6. C. Lee, O.C. Kwun, N.B. Kim and I.C. Lee, *Bull. of Korean Chem. Soc.*, 6, 241(1985).
7. M.J. Hughes, M.R. Cowell and P.T. Craddock, *Archaeometry*, 18, 19(1976).
8. C. Lee, *J. Kor. Nucl. Soc.*, 5, 137(1973).
9. J.I. Kim, *J. Radioanal. Chem.*, 63, 121(1981).
10. J. Op De Beek and J. Hoste, *Analyst*, 99, 973(1974).
11. D. Coomans and D.L. Massart, *Anal. Chimica Acta*, 112, 97(1973).
12. D.L. Duewer, B.R. Kowalski and T.F. Schatzki, *Anal. Chem.*, 47, 1573(1975).