DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 31, No. 6 1987
Printed in the Republic of Korea

중성자 방사화분석에 의한 한국산 고고학적 유물의 특성화 연구(II). 다변량해석법에 의한 고대 유리제품의 분류 연구

李 澈† · 權五千 · 李仁鍾* · 金洛培**
한양대학교 자연과학대학 화학과
*한림대학 화학과
**한국동력자원 연구소
(1987. 6. 23 접수)

Characterization of Korean Archaeological Artifacts by Neutron Activation Analysis(II). Multivariate Classification of Korean Ancient Glass Pieces

Chul Lee,† Oh Cheun Kwun, 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. 한국산 고대유리 시료 45종을 입수하여 그속에 함유된 19종의 원소(Ag, As, Br, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Ru, Sb, Sc, Sm, Th, Zn)는 중성자방사화분석에 의하고, Pb는 원자흡수분광분석법에 의해 각각 정량하였다. 이들 20종 원소의 분석데이타를 사용하여 원소 상호간의 상관관계를 상관메트릭스법으로 검토하였다. 그리고 주성분분석법으로 각 시료의 농도분포를 평면에 나타내었으며, 측정된 제조년대 및 발굴위치가 같은 시료가 모이면 이들 시료를 SIMCA를 위한 참조시료로 삼았다. 그 결과로 36종의 시료가 약 5개의 참조시료군으로 분류되었고, 나머지 9종의 시료는 시험시료로 삼았다. 이들 참조시료 및 시험시료를 SIMCA에 의해 분류하였더니 참조시료 전부와 시험시료중 3종이 주성분분석법에 의한 분류결과와 일치하였다.

ABSTRACT. Fourty five ancient Korean glass pieces have been determined for 19 elements such as Ag, As, Br, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Ru, Sb, Sc, Sm, Th and Zn, and for one such as Pb by instrumental neutron activation analysis and by atomic absorption spectrometry, respectively. 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 5 class have been chosen, based on the spread of sample points in an eigen vector plot and archaeological data. The 5 training set consisting of 36 species and a test set consisting of 9 species have finally been analyzed for the assignment to certain classes or outliers through the statistical isolinear multiple component analysis (SIMCA). The results have showed the whole species for 5 training set and 3 species in the test set are assigned appropriately and these are in accord with the results by principal component mapping.

서 론

고대유리의 주 원료는 규산, 알칼리(소다회, 황산나트륨, 칼륨원료), 석회, 마그네시아, 산화납, 산화바륨, 알루미나 등이며 부원료로는 용제, 청등제, 산화제, 환원제, 착색제, 소색제를 들 수 있다. 고대 유리는 주원료 및 부원료의 조성, 용융조건(용융온도, 용융시간 등) 및 성형기술에 따라서 각각 여러가지 특성을 가지고 있다.[1,2]

시료로서 고대유리를 대상으로 할 경우 산지에 따라 주원료 및 부원료의 배합비율이 독특하였을 것이고, 또 특이한 제조기술을 사용하였을 것으로 추정되므로 주성분원소 및 미량성분원소의 분포 패턴으로부터 시료의 산지 추정이 가능하다.[3] 동 목적을 위한 원소분석법으로 X-선 형광분석,[4,5] 원자흡수분광분석[6] 및 중성자 방사화분석[7]을 들수 있다. 고대유리와 같이 주성분이 규소인 경우 이들 방법중 중성자 방사화분석이 이용되기가 제일 적절하다. 규소는 방사화단면적이 적기 때문에 그 속에 함유된 여러 불순성분원소가 기기적 중성자 방사화 분석으로 감도좋게 분석될 수 있다.[8]

지금까지의 보고에 의하면 주성분 및 아성분원소의 분포패턴으로부터 시료의 산지 추정연구는 많으나[9,10] 미량성분원소의 분포연구에 의한 산지추정은 많지 못하므로 이 방면의 연구가 요구되고 있다.[3]

본 연구에서는 45종의 한국산 고대유리시료에 함유된 19종 원소(Ag, As, Br, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Ru, Sb, Sc, Sm, Th, Zn)를 중성자 방사화분석에 의하여, 그리고 1종의 원소(Pb)는 원자흡수분광분석법에 의하여 각각 정량하였다. 이들 20종 원소의 분석데이타를 통계적 방법인 주성분분석법(principal component analysis)[3] 및 SIMCA(statistical isolinear multiple component analysis)[12,13]를 사용하여 시료간 유사성 및 특이성을 연구 검토하였다.

실 험

Table 2에 명시된 각 지역에서 입수한 유리시료를 진한 염산에 1시간 담구어 두어 오염물을 제거한 다음 증류수로 씻어서 110°C에서 24시간 건조하였다. 이와 같이 하여 얻은 유리시료를 마노 막자사발로 빻아 10~20mg를 정확히 칭량하여 석영유리 암플속에 밀봉하였다. 각 석영유리 암플 표면에 일정량의 Au 및 Co를 단일비교 체로[14] 부착하여 원자로 TRIGA MARK III의 회전시료 조사대에서 15시간 중성자로 조사하였다. 이 조사위치에서의 중성자속은 1×10^{13} $n\cdot cm^{-2}\cdot sec^{-1}$이다. 약 1일간 냉각시킨 후 석영유리 암플 표면을 묽은 질산으로 씻어서 각 암플을 주어진 기하학적 계측조건에서 1,000초 동안 계측하였고, 4일간 냉각시킨 후 다시 계측하였다. 암플의 바탕방사능은 무시될 수 있음을 사전에 확인하였다. 감마선 측정에는 4,000채널 파고분석기(ORTEC MODEL 7050)와 전자계산조직에 연결되어 있는 75cc 용적의 Ge(Li) 반도체 검출기를 사용하였다. 각 시료에 함유된 각 원소의 함량을 단일비교체법으로[14] 결정하였다. 이때 사용한 방사성 핵종, 핵종의 반감기 및 사

Table 1. Half-life and gamma-ray energy of nuclides used in the work

Element	Radionuclides	Half-life	Energy(KeV)
Sm	Sm-153	46.5 d	103.2
Br	Br-82	35.4 h	776.5
As	Ar-76	25.3 h	559.3
K	K-42	12.4 h	1,524.7
La	La-140	40.2 h	1.596.2
Na	Na-24	15 h	1,368.5
Ce	Ce-141	32.5 d	145.4
Lu	Lu-177	6.7 d	208.3
Th	Pa-233	27 d	311.9
Cr	Cr-51	27.8 d	320.1
Hf	Hf-181	42.4 d	482.2
Ru	Ru-103	39.4 d	497.1
Ag	Ag-110m	250.4 d	657.7
Sc	Sc-46	83.5 d	899.3
Fe	Fe-59	44.6 d	1,291.5
Zn	Zn-65	244 d	1,115.5
Co	Co-60	5.27y	1,132.5
Eu	Eu-152	12.4 y	1,408.1
Sb	Sb-124	60.3 d	1,691.0

Table 2. Archaeological data and chemical compositions of ancient glass

Serial No.	Group No. (symbola)	Items	Colors	Sites	Age (A. D.)	PbO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Fe_2O_3 (%)	Sm (ppm)	Br (ppm)
1		Glassware	Colorless	Hwangnam Great Tomb,	5~6C.	0.120	0.062	0.036	0.449	0.17	2.8
2		〃	〃	Kyungju, Kyungbuk	〃	0.056	0.057	0.042	0.308	0.11	2.1
3	1(△)	〃	Blue	〃	〃	0.061	0.057	0.055	0.660	0.24	8.2
11		〃	〃	〃	〃	27.3	0.267	0.455	0.069	0.78	14
14		〃	Blue-black	〃	〃	0.035	0.654	0.112	0.108	0.31	1.3
4		Glassbead	Blue	Hwangnam Great Tomb,	5~6C.	0.135	0.110	0.023	3.23	0.54	5.9
5		〃	〃	Kyungju, Kyungbuk	〃	0.100	0.051	0.039	1.09	1.5	13
6		〃	〃	〃	〃	0.102	0.787	9.91	1.57	4.3	41
7		〃	〃	〃	〃	0.006	0.512	10.7	0.818	3.6	35
8	2(△)	〃	〃	〃	〃	0.119	0.666	12.6	1.32	4.4	42
9		〃	〃	〃	〃	0.049	0.691	9.07	1.51	3.3	40
10		〃	〃	〃	〃	0.020	0.453	8.64	1.10	3.5	23
12		〃	〃	〃	〃	0.051	7.88	0.997	0.786	2.4	8.5
13		〃	〃	〃	〃	0.131	11.5	1.55	1.18	2.9	2.0
15		Glassbead	Blue	Okchun tomb (No. 24),	4~5C.	0.055	11.2	1.46	0.678	2.4	9.5
16		〃	〃	Hyupchon, Kyungnam	〃	0.035	10.7	1.55	0.494	2.9	11
17		〃	〃	〃	〃	0.147	11.4	1.62	1.02	3.0	11
18		〃	〃	Okchun tomb (No. 9),	〃	0.946	10.1	1.50	0.915	3.3	13
19	3(▲)	〃	〃	Hyupchon, Kyungnam	〃	0.471	10.8	1.47	1.61	3.3	13
20		〃	〃	〃	〃	0.454	11.1	1.54	1.14	3.9	12
21		〃	〃	〃	〃	0.620	10.7	1.54	1.32	2.8	11
22		〃	Purple	Chunbuk tomb (No. 43)	〃	0.190	0.022	0.014	0.010	9.2×10^{-2}	0.24
23		〃	〃	Hyupchon, Kyungsangnando	〃	0.056	0.019	0.010	0.008	2.3×10^{-2}	0.30
24		〃	〃	〃	〃	0.120	0.017	0.019	0.011	2.9×10^{-2}	0.61
25		Glass	Grean	Miruk temple, Iksan,	6~7C.	68.5	0.011	0.040	0.036	4.7×10^{-2}	1.6
26		〃	〃	Chunbuk	〃	80.2	0.014	0.032	0.126	9.5×10^{-2}	0.83
27		〃	〃	〃	〃	66.4	0.013	0.058	0.086	7.0×10^{-2}	0.93
28		〃	〃	〃	〃	59.7	0.004	0.026	0.066	4.7×10^{-2}	1.1
29		〃	〃	〃	〃	57.3	0.006	0.012	0.032	4.2×10^{-2}	0.52
30	4(□)	〃	〃	〃	〃	59.2	0.012	0.019	0.115	5.8×10^{-2}	0.62
31		〃	〃	〃	〃	63.2	0.011	0.014	0.105	8.6×10^{-2}	1.7
32		〃	〃	〃	〃	63.3	0.013	0.020	0.118	1.0×10^{-1}	0.70
33		〃	〃	〃	〃	55.3	0.012	0.038	0.045	8.0×10^{-2}	0.62
39		〃	〃	〃	〃	64.0	0.005	0.012	0.027	2.8×10^{-2}	1.0
40		〃	〃	〃	〃	62.0	0.013	0.041	0.093	9.2×10^{-2}	0.62
34		Glass	Green	Miruk temple, Iksan,	6~7C.	64.5	0.448	1.10	6.13	6.4	4.0
35		〃	〃	Chunbuk	〃	63.3	0.448	1.23	6.58	7.0	4.1
36	5(□)	〃	〃	〃	〃	65.8	0.292	0.589	11.9	3.9	3.3
37		〃	〃	〃	〃	69.0	0.129	14.1	1.56	2.6	12
38		〃	〃	〃	〃	57.3	1.17	0.896	0.681	6.4	36
41		Glass	Grass-green	Glass oven, Naenammyun,	5~6C.	0.050	0.017	0.062	0.072	0.11	0.79
42	(■)	〃	〃	Wolsung, Kyungbuk	〃	0.0	0.005	0.034	0.073	0.11	0.47
43		〃	〃		〃	0.940	0.006	0.012	0.082	0.10	0.74
44	(⊕)	Glassbead	Blue	Tomb (No. 2), Dogaedong,	4~5C.	0.065	0.010	0.033	0.114	7.2×10^{-2}	0.44
45		〃	Blue-black	Changwon, Kyungnam	〃	39.3	0.008	0.048	0.113	0.11	0.67

As (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Lu (ppm)	Th (ppm)	Cr (ppm)	Hf (ppm)	Ru (ppm)	Ag (ppm)	Sc (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Eu (ppm)	Sb (ppm)
2.8	0.86	5.4	0.49	1.8	43	0.57	3.2	3.2	1.4	66	3.4	0.29	1.3
3.2	1.1	15	0.12	1.0	28	0.69	3.9	3.5	1.5	76	4.8	0.27	1.8
1.9	1.7	18	0.11	4.7	11	1.1	2.9	2.8	1.6	22	9.5	0.72	1.2
2.6×10^{2}	10	11	8.8×10^{-2}	1.7	13	1.8	2.7×10^{3}	3.7	0.16	49	7.6	0.55	36
1.5	1.5	2.2	3.0×10^{-2}	0.50	1.9	1.2	1.5	0.33	0.33	8.9	1.1	8.8×10^{-2}	9.0×10^{-2}
1.5	2.6	30	0.19	5.6	2.6×10^{2}	5.5	9.4	3.6	7.1	15	1.0×10^{3}	0.86	14
1.9	3.2	2.7×10^{2}	0.42	5.6	21	2.7	60	3.2	5.9	24	1.6×10^{3}	1.1	3.1
4.4	12	1.6×10^{2}	0.18	2.6	13	1.6	58	9.8	10	1.9×10^{2}	7.0×10^{2}	1.7	1.6
3.8	8.5	3.2×10^{2}	0.26	2.8	11	1.3	84	7.7	5.2	1.5×10^{2}	4.9×10^{2}	0.70	1.7
5.0	13	1.9×10^{2}	0.89	5.9	15	2.9	1.0×10^{2}	11	6.4	2.0×10^{2}	7.8×10^{2}	1.5	2.3
5.0	10	1.3×10^{2}	0.12	3.5	14	1.7	67	11	7.4	2.0×10^{2}	5.3×10^{2}	1.1	2.3
3.3	8.1	1.5×10^{2}	0.32	3.3	15	2.6	1.1×10^{2}	8.4	7.4	1.9×10^{2}	5.9×10^{2}	0.6	1.4
3.4	37	42	0.22	4.9	12	14	19	3.9	2.9	90	15	0.47	4.8
7.5	17	37	0.39	13	40	13	6.4	5.1	7.8	1.4×10^{2}	16	0.45	1.7
20	7.5	9.1	0.47	2.7	8.4	3.0	4.9	4.1	1.1	92	2.7×10^{2}	0.64	1.3
0.25	5.3	9.3	0.34	0.84	6.6	2.6	5.2	5.0	0.97	90	2.6×10^{2}	0.35	1.9
24	11	11	0.13	1.9	11	3.7	8.2	8.3	2.4	1.4×10^{2}	7.9×10^{2}	0.43	1.9
26	7.1	6.9	0.14	1.2	10	1.6	6.5	7.2	1.9	1.1×10^{2}	4.5×10^{2}	0.36	15
27	7.0	12	0.16	1.3	11	1.3	7.3	8.3	1.8	1.2×10^{2}	6.3×10^{2}	0.42	11
23	2.7	10	0.17	2.1	11	2.0	7.0	6.9	1.7	84	6.3×10^{2}	0.33	1.8
19	11	6.4	9.3×10^{-2}	1.3	16	1.4	8.1	7.9	1.8	1.3×10^{-2}	8.5×10^{2}	0.43	14
0.37	0.59	1.5	8.6×10^{-2}	0.18	3.3	9.1×10^{-2}	0.47	0.27	2.7×10^{-2}	7.6	3.5	0.48	0.15
0.18	0.14	0.53	9.1×10^{-2}	7.9×10^{-2}	1.0	8.1×10^{-2}	0.48	0.75	8.0×10^{-3}	4.5	2.3	6.5×10^{-2}	0.15
0.36	0.14	0.76	0.13	0.15	1.5	0.12	0.74	0.62	5.9×10^{-2}	7.4	2.8	8.0×10^{-2}	0.34
2.5	0.82	2.9	0.33	0.61	6.1	0.61	3.3	2.4×10^{2}	9.0×10^{-2}	53	3.1	0.33	11
3.1	1.1	2.7	0.45	0.63	5.5	0.57	3.3	2.7×10^{2}	9.0×10^{-2}	51	4.6	0.29	1.0×10^{2}
3.3	0.60	3.8	0.26	0.87	7.7	0.71	4.2	2.7×10^{2}	9.1×10^{-2}	49	4.7	0.42	2.6×10^{2}
3.0	0.95	1.6	0.19	0.31	3.2	0.40	2.1	1.8×10^{2}	6.6×10^{-2}	73	2.2	0.14	8.8
1.4	0.63	2.3	0.29	0.51	4.9	0.51	3.0	2.3×10^{2}	8.8×10^{-2}	99	1.2	0.26	59
8.8	0.96	1.8	2.2×10^{-2}	0.36	3.6	0.41	2.4	2.3×10^{2}	9.4×10^{-2}	69	4.4	0.15	11
3.2	0.43	2.6	0.33	0.55	5.5	0.55	3.1	2.5×10^{2}	7.9×10^{-2}	61	1.8	0.30	1.2×10^{2}
3.1	1.7	6.6	0.34	0.45	5.7	0.55	3.2	2.1×10^{2}	8.8×10^{-2}	64	6.2	0.31	76
1.9	0.59	2.7	0.32	0.50	5.3	0.51	3.0	1.9×10^{2}	8.0×10^{-2}	38	1.4	0.28	75
1.2	0.31	2.0	0.28	0.46	4.2	0.43	2.6	1.1×10^{2}	6.1×10^{-2}	18	1.7	0.25	61
2.6	1.3	2.4	5.5×10^{-2}	0.59	5.2	0.52	3.1	2.7×10^{2}	8.1×10^{-2}	86	4.6	0.28	83
19	14	3.5	0.59	15	5.4	3.7	13	31	9.4	90	4.7	5.2	20
26	19	59	0.59	8.7	30	3.8	11	3.0	8.8	86	3.9	4.7	18
3.2	15	42	0.35	5.5	28	3.2	8.6	3.0	6.3	92	2.2	3.7	0.31
1.5	11	1.9×10^{2}	0.33	1.6	16	0.77	39	3.2	7.9	85	8.6×10^{2}	1.3	0.63
26	21	2.7	0.19	8.3	12	17	19	9.5	2.3	45	15	1.3	4.5
3.7	0.52	3.4	0.45	0.71	7.2	0.66	3.8	2.8×10^{2}	8.4×10^{-2}	59	3.3	0.43	2.5×10^{2}
3.9	1.2	2.0	0.27	0.50	5.6	0.57	3.3	2.4×10^{2}	9.1×10^{-2}	1.1×10^{2}	2.8	0.27	12
2.1	0.70	2.1	0.28	0.35	3.5	0.41	2.4	2.6×10^{2}	5.8×10^{-2}	38	0.66	0.18	53
6.4	0.74	1.6	0.23	0.28	3.3	0.38	2.3	1.8×10^{2}	9.6×10^{-2}	72	3.7	0.17	8.3
2.2	0.50	3.6	0.38	0.41	5.6	0.42	2.4	2.2×10^{2}	4.2×10^{-2}	62	1.1	0.19	1.1×10^{2}

Table 3. Variance and covariance matrix of analyzed elements

	Sm	Br	As	K	La	Na	Co	Lu	Th	Cr	Hf	Ru	Ag	Sc	Fe	Zn	Co	Eu	Sb	Pb
Sm	1																			
Br	0.624	1																		
As	0.074	0.109	1																	
K	0.471	0.769	−0.063	1																
La	0.729	0.454	0.171	0.337	1															
Na	0.364	0.102	0.062	−0.018	0.357	1														
Ce	0.376	0.669	−0.088	0.779	0.269	−0.137	1													
Lu	0.326	0.117	−0.155	0.248	0.196	−0.092	0.270	1												
Th	0.690	0.261	0.036	0.145	0.630	0.138	0.222	0.434	1											
Cr	0.006	0.006	−0.029	−0.032	0.033	−0.032	0.048	0.013	0.257	1										
Hf	0.510	0.294	0.049	0.017	0.782	0.344	0.043	0.094	0.660	0.223	1									
Ru	−0.041	0.115	0.973	−0.002	0.110	−0.080	−0.000	−0.141	−0.023	−0.015	−0.014	1								
Ag	−0.571	−0.464	−0.177	−0.351	−0.499	−0.388	−0.353	0.065	−0.425	−0.223	−0.357	−0.135	1							
Sc	0.730	0.551	−0.071	0.636	0.578	0.035	0.637	0.364	0.728	0.340	0.348	−0.070	−0.537	1						
Fe	0.585	0.063	−0.017	0.088	0.436	−0.001	0.130	0.298	0.563	0.250	0.183	−0.068	−0.337	0.609	1					
Zn	0.556	0.665	−0.030	0.690	0.437	0.334	0.463	0.234	0.246	−0.107	0.139	−0.049	−0.209	0.555	0.179	1				
Co	0.337	0.513	−0.046	0.491	0.144	0.291	0.646	0.069	0.126	0.355	0.035	−0.054	−0.443	0.507	0.090	0.356	1			
Eu	0.714	0.181	0.042	0.192	0.495	−0.125	0.207	0.465	0.715	0.094	0.205	−0.017	−0.305	0.698	0.853	0.203	0.051	1		
Sb	−0.362	−0.314	−0.033	−0.255	−0.316	−0.250	−0.250	0.156	−0.251	−0.109	−0.223	−0.007	0.695	−0.351	−0.205	−0.217	−0.291	−0.152	1	
Pb	−0.023	−0.274	0.011	−0.140	−0.038	−0.383	−0.189	0.163	0.042	−0.147	−0.059	0.004	0.486	−0.072	0.223	−0.215	−0.355	0.301	0.334	1

용한 특성 감마선의 에너지는 표 *Table* 1과 같다.

상기 방사화분석방법은 일상으로 쓰이고 있으며, 대부분의 원소의 정량치가 ±10% 이내로 그 정확성 및 정밀성이 있음이 확인된 바 있다.[14] 본 연구에서는 각 시료를 두번 분석한 다음 그 평균치를 그 시료중 각 원소의 함량으로 취하였다.

주성분 원소중의 하나인 Pb는 원자흡수분광분석법으로 정량하였다. 본 목적을 위하여 앞서와 같이 시료를 채취 및 처리한 다음 플루오르화수소로 규소를 제거하였다. 잔유물을 과염소산에 녹여 원자흡수분광분석기 (Perkin-Elmer 3030)를 사용하여 283.3nm에서 흡광도를 측정하였다. 그리고 이때 공기-아세틸렌불꽃을 사용하였다.

원자흡수분광분석법에 의한 상기 Pb 분석방법은 국립문화재연구소에서 일상 쓰이고 있는 방법이며,[6] 다른 연구소에 의뢰하여 동일시료를 분석하여 본결과 ±3% 이내로 일치함이 확인된 바 있다. 본 연구에서는 각 시료를 두번 분석한 다음 그 평균치를 함량으로 취하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 *Table* 1에서 보는 바와 같이 비교적 장반감기의 핵종을 사용한 방사화분석에 의해 주성분 및 미량성분 원소가 분석되었다. 따라서 주성분중 CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, BaO와 같은 주요성분의 함량이 빠져 있으므로 주성분의 분석데이타를 사용하여 시료를 분류하는 시도는 하지 못하였다. 그러나 *Table* 2에서 보는 바와 같이 시료 △(6~10)은 칼륨 함유 알칼리 유리이고 △(12, 13), ▲(15~21)은 나트륨 함유 알칼리 유리임을 알 수 있다. 그리고 □(25~40), △(11), ⊕(45)는 납유리이다.

분석된 원소의 함량간 상관관계를 알아 보기 위하여 전보에서와 같이[15] 상관 메트릭스를 구하였으며 그 결과는 *Table* 3과 같다. Na 및 K의 상 관계수가 음의 값인 것으로 보아 두 원소의 원료공급원이 다름을 암시하고 있다.

Table 3에서 보는 바와 같이 상관계수가 0.4보다 커서 전 데이타를 통하여 뚜렷한 양의 상관관계를 가지고 있는 원소의 조합은 다음과 같다 : (Pb, Ag), (Sb, Ag), (Eu, Sm, La, Lu, Th, Sc, Fe), (Co, Br, K, Ce, Sc), (Br, Sm, Ce, Sc), (Ru, As), (Hf, La, Th), (Th, Sm, La, Lu), (Ce, K), (La, Sm), (K, Br, Sm), (Br, Sm) 같은 조합에 속하는 원소끼리는 그 공급원이 동일할 가능성을 시사하고 있으나 누락된 주성분원소의 분석과 아울러 시료의 종류별 검토가 더 필요하다고 생각된다. Ag는 다른 원소들과의 상관계수가 거의 모두 음의 값을 가지고 있으므로 유리제조시 은을 고의로 가해주었음을 시사하고 있다.

주성분 분석

전보에서와 같은 방법으로 최대 가변도를 가질 때 각 고유값, 각 고유값이 기여하는 % 및 누적 %를 구하여 *Table* 4에 나타내었다. 각 성분원소의 주성분별 고유벡터 계수를 *Table* 5에 나타내었고, 성분원소가 각 주성분에 기여하는 정도를 공동성(communalities)으로 함께 나타내었다. *Fig.* 1에서 첫째 고유값에 대응하는 득점스코아를 X축에 두번째 고유값에 대응하는 득점스코아를 Y축에 도시하였다.

Fig. 1과 *Table* 2에서 보는 바와 같이 칼륨 함유 알칼리 유리(2△(6~10))와 나트륨 함유 알칼리 유리(3▲(15~21)은 각각 별개의 군을 만들고 있다. 같은 납유리일지라도 알칼리성 납유리(5□(34~38))와 통상의 납유리(4□(25~33, 39, 40))는 각각 별도의 군을 이루고 있다. *Fig.*

Table 4. Eigenvalues and their contribution (%)

Component	1	2	3	4	5	6	7
Eigenvalue	6.74	2.81	2.33	1.92	1.50	1.04	0.86
Contribution (%)	33.7	14.1	11.7	9.6	7.5	5.2	4.3
Cumulative (%)	33.7	47.8	59.5	69.1	76.6	81.8	86.1

Table 5. Eigenvector coefficients and communalities

Elements	Eigenvector coefficients		Communalities	
	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 1	Comp. 2
Sm	0.342	−0.107	0.787	0.032
Br	0.276	0.261	0.514	0.191
As	0.016	0.034	0.002	0.003
K	0.252	0.247	0.426	0.171
La	0.292	−0.116	0.576	0.038
Na	0.107	0.158	0.078	0.070
Ce	0.242	0.225	0.394	0.142
Lu	0.135	−0.234	0.123	0.154
Th	0.280	−0.293	0.527	0.241
Cr	0.081	−0.038	0.044	0.004
Hf	0.200	−0.135	0.269	0.051
Ru	0.000	0.063	0.000	0.011
Ag	−0.267	−0.152	0.481	0.065
Sc	0.348	−0.072	0.817	0.015
Fe	0.218	−0.353	0.319	0.350
Zn	0.246	0.177	0.407	0.088
Co	0.207	0.301	0.288	0.254
Eu	0.246	−0.391	0.409	0.429
Sb	−0.189	−0.166	0.241	0.077
Pb	−0.074	−0.388	0.037	0.424

1은 또한 유리시료(△(1~3, 11, 14))는 하나의 별도의 군을 만들고 있음을 나타내고 있다.

SIMCA

Fig. 1은 전가변도중 48%만을 사용하여 도시한 것이기 때문에 52%의 가변도는 고려하지 않고 있다. 따라서 군으로 분류하는는 필요한 정보가 누락되어 있다. SIMCA 방법을 사용하면 데이타의 분포가 정규분포에 따르는지 여부에 상관없이 군으로 분류할 수 있고, 몇 개의 유사시료가 1개의 군으로 이루고 있는지를 확인할 수도 있으며, 필요한 가변도를 모두 사용할 수 있기 때문에 다른 분류방법에 비해 탁월함이 입증되었다.[16]

SIMCA법을 사용하기 위해서는 참고시료 셋트(training set)가 필요한데 주성분분석의 결과로 얻은 각 군별시료를 각군의 참조시료로 사용하였다. 즉 *Table* 2에서 시료의 채취지점이 같으면서 *Fig.* 1에서 같은 군으로 모이면 이들 시료를 그 군의 참조시료로 삼았고 그외 시료는 테스트 시료로 삼았다. 참조시료 및 테스트 시료를 *Table* 6을 나타내었다. 이들 각 군의 참

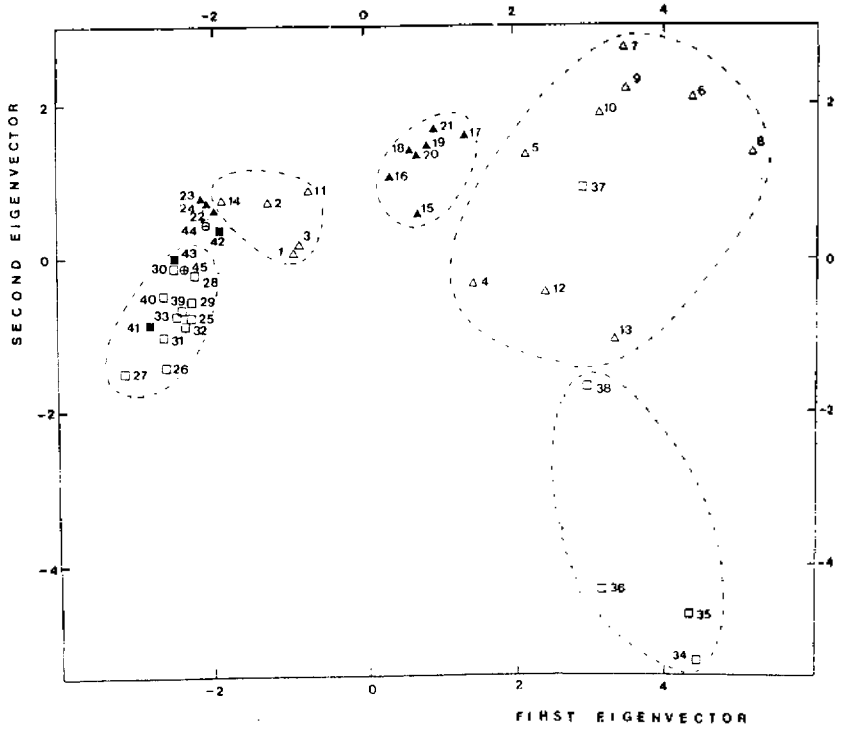

Fig. 1. First-to-second eigenvector plot for the glasses.

Table 6. Distribution of sample for training set ant test set

Sample no.	Class given	Assignment calculated	Distance to nearest class, $S_p^{(q)}$	Distance to related class, $d_p^{(q)}$
Training set for class 1				
1	1	1	0.5259(1)	1.148(2)
2	1	1	0.4146(1)	1.027(2)
3	1	1	0.5958(1)	0.9769(2)
11	1	1	0.1659(1)	120.6(2)
14	1	1	0.2640(1)	1.063(2)
Training set for class 2				
4	2	2	0.1672(2)	67.64(1)
5	2	2	0.2392(2)	106.9(1)
6	2	2	0.4206(2)	45.81(1)
7	2	2	0.3182(2)	33.83(1)
8	2	2	0.1475(2)	51.65(1)
9	2	2	0.2285(2)	35.22(1)
10	2	2	0.3874(2)	39.16(1)
12	2	2	0.1838(2)	9.132(1)
13	2	2	0.09738(2)	12.02(1)
Training set for class 3				
15	3	3	0.7859(3)	
16	3	3	0.1887(3)	
17	3	3	0.2137(3)	
18	3	3	0.4316(3)	
19	3	3	0.4525(3)	
20	3	3	0.3868(3)	
21	3	3	0.3615(3)	
Training set for class 4				
25	4	4	0.6057(4)	4.386(5)
26	4	4	0.4775(4)	5.173(5)
27	4	4	0.3944(4)	7.067(5)
28	4	4	0.4063(4)	3.502(5)
29	4	4	0.5694(4)	4.329(5)
30	4	4	0.3859(4)	4.314(5)
31	4	4	0.6021(4)	5.051(5)
32	4	4	0.2508(4)	4.115(5)
33	4	4	0.5311(4)	3.866(5)
39	4	4	0.4155(4)	2.959(5)
40	4	4	0.4679(4)	5.039(5)
Training set for class 5				
34	5	5	0.2497(5)	199.4(4)
35	5	5	0.5706(5)	188.9(4)
36	5	5	0.2934(5)	146.6(4)
38	5	5	0.02709(5)	88.2(4)
Test set				
22	1, 3	1	0.8276(1)	7.070(3)
23	1, 3	1	0.7541(1)	7.287(3)
24	1, 3	1	0.7331(1)	7.221(3)
37	2, 4, 5	outlier	35.48(5)	282.9(4), 296.5(2)
41	1, 4	outlier	2.224(4)	44.58(1)
42	1, 4	outlier	1.854(4)	37.29(1)
43	1, 4	outlier	2.064(4)	41.14(1)
44	1, 4	outlier	1.974(4)	29.59(1)
45	1, 4	outlier	2.293(4)	35.05(1)

조시료가 각각 독립군을 만들고 있는지 여부와 열외(oulier)에 해당하는 시료가 과연 열외인지를 SIMCA 법으로 재검토하였다.

SIMCA에 의하면 각 q군의 시료는 파라미터 α, β, θ 및 ϵ에 의하여 주성분식(1)로 정의된다[12].

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

여기서 $y_{ik}^{(q)}$는 q군에 속하고 있는 시료 k속에 함유된 i성분 원소의 오토스켈링된 분석치이며,

Talbe 7. Standard deviations and critical *F*-values of training set for class q

Class(q)	$q=1$	$q=2$	$q=3$	$q=4$	$q=5$
Standard deviation, $S_0^{(q)}$	0.6710	0.4578	0.6156	0.6575	0.6890
Critical F-value(A_q)	2.08(2)	2.19(5)	2.18(4)	2.08(4)	2.21(2)

A_q는 주성분의 수이다. 식(1)의 모델을 사용하기 전에 파라미터 $\alpha_i^{(q)}$, $\beta_{ia}^{(q)}$, $\theta_{ak}^{(q)}$ 및 σ_q^2을 결정하여야 한다. 전보에서[15] 기술한 방법에 의하여 이들 파라미터를 산출하였으며 동목적으로 식(1)에서 필요로 하는 곱항의 수 A_q를 전보에 기술된 방법으로 *F*-테스트에 의해 산출하였다. 식(1)을 이용한 맞춤에 의하여 구한 편차 $\epsilon_{ik}^{(q)}$로부터 각 참조군의 가변도 $S_0^{(q)2}$와 표준편차 $S_0^{(q)}$를 구하였다. 이와 같이 하여 구한 표준편차 $S_0^{(q)}$, 임계 F값 및 곱항의 수(괄호안의 값임)를 *Table 7*에 나타내었다.

시료 p가 q군의 참조시료인 경우 잔유표준편차 $S_p^{(q)}$를 구하여 *Table 6*에 나타내었다. 시료 p가 어떤 q군에 속하는지 또는 열외인지에 관한 판단기준은 *F*-테스트에 의거하였으며[13,15] 그 결과를 *Table 6*에 나타내었다. 구한 $S_p^{(q)}$는 p시료에서 q군까지의 수직거리에 대응한다. 시료 p가 속하고 있는 군과의 거리는 수직거리에 대응하는 $S_p^{(q)}$로 나타내었으며, 그외 관련군과의 거리는 실제거리에 대응하는 $d_p^{(q)}$를 사용하였다.[13,15]

시료의 고고학적 자료와 주성분도시(*Fig.* 1)에 의하여 선택한 각 군의 참조시료는 SIMCA에 의해서 선정된 각 군에 속하였으며 열외에 해당 시료가 없었다.

1 혹은 3군에 속할 것으로 예측된 시료 ▲(22, 23, 24)는 1군에 속해 있었고, 시료 □(37)은 관련군 2, 4, 5로부터 모두 열외로 판정되었다. *Fig.* 1의 결과로 4군에 속해 있는 시료 ■(41, 43)와 1군에 인접된 시료 ■(42)는 모두 열외이었다. 그리고 시료 ⊕(44, 45)는 관련군 1 및 4로부터 열외임이 판정되었다.

인 용 문 헌

1. 山崎一雄, 古文化財の科學, **3**, 28(1952).
2. 朝比奈貞一, 會田軍太夫, 小田幸子, 古文化財の科學 **5**, 1(1953).
3. 富澤威, 富永健, 考古學と自然科學, **13**, 85(1980).
4. J. Henderson and S.E. Warren, *Archaeometry*, **23**, 83(1981).
5. G.A. Cox and A.M. Pollard, *ibid.*, **19**, 45(1977).
6. M.J. Hughes, M.R. Cowell and P.T. Craddock, *ibid.*, **18**, 19(1976).
7. I. Kuleff, R. Djingova and I. Penev, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **83**, 333(1984).
8. K. Fujinaga and Kudo, *J. Radioanal. Chem.*, **52**, 411(1979).
9. R.G. Newton, *Archaeometry*, **13**, 11(1971).
10. B. Velde and C. Gendron, *ibid.*, **22**, 183(1980).
11. C. Lee, O.C. Kwun and H.T. Kang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **7**, 73(1986).
12. S. Wold, *Pattern Recognition*, **8**, 127(1976).
13. S. Wold and M. Sjöström, Chemometrics, Theory and Application, ed., B. Kowalski, *Amer. Chem. Soc. Symp., Ser.*, **52**, 243(1977).
14. C. Lee, O.C. Kwun, N.B. Kim and I.C. Lee, *Bull. of Kor. Chem. Soc.*, **6**, 241(1985).
15. C. Lee, Oh Cheun Kwun, H.T. Kang, I.C. Lee and N.B. Kim, *Kor. Chem. Soc.*, **31**, 555(1987).
16. D.L. Duewer, B.R. Kowalski and T.F. Schatzki, *Anal. Chem.*, **47**, 1573(1975).