

中性子 放射化分析에 의한 韓國磁器의 分類

姜炯台*

李 澈**

目 次

- | | |
|-------------------|-----------------|
| 1. 序 論 | 3. 主成分 分析(PCA) |
| 2. 實 驗 | 4. PCA에서 係數의 算出 |
| 1) 감마線 分光法 | 5. 結果 및 考察 |
| 2) 試料 및 試料의 放射化分析 | |

1. 序 論

現今에 이르기까지 韓國의 古代 土器 및 磁器는 이들의 形態, 紋樣 및 用途別로 考古學者나 史學者에 의해 分類되고 있으며 이를 바탕으로 文化的 背景을 類推하고 있다. 그러나 이러한 類推는 그 原料物質의 地質學的 特性 및 製造技術의 樣相과 그 脈을 같이하는 것으로서 이에 대한 科學的 研究가 重要視 되고 있다.

동 목적을 위하여 物理 및 化學的 方法이 사용되고 있으나 製造過程에서 생산된 鑛物質은 매우 적고 그 結晶이 조잡하기 때문에 이와같은 物理 및 化學的 方法으로는 한계가 있음이 밝혀졌다. 따라서 제조당시 사용한 粘土와 관련이 있다는 가정아래 微量成分 元素의 분포형태로 이들 土器 및 磁器를 特性化함이 용이하다. 微量成分 元素의 含量은 考古學的 試料의 分類와 確認에 많이 사용되고 있다.

실제로 土器 및 磁器에 含有된 微量成分元素의 含量을 이용하면 이의 分類가 가능함이 立證되었으며 試料의 根源이 다름에 따라 그속에 含有된 微量成分元素의 分布도 다름이 確認되었다. 또한 製造地域, 出土地域의 土器 및 磁器와 그 原料物質의 微量成分元素 分布를 관련지을수 있다면 產地推定 및 時代的, 文化的인 교류를 類推할 수 있는 根據를 갖게된다.

本 研究는 高麗, 朝鮮時代의 靑.白磁陶窯地로부터 84種의 磁器片을 收集하여 中性子 放射化分析에 의해 微量成分元素의 含量을 決定하였다. 데이터 처리법^{1,2,3)}으로는 주성분 분석법^{4,5)}(Principal Component Analysis : PCA)을 사용하여 磁器를 分類하였고 이 結果를 앞서 발표한 論文에서 記述한 다른 패턴인지법(Pattern Recognition:PR) 즉 계층적 기하중심분류법(Hierarchical centroid sorting method)과 최소거리나무(Minimal Spanning Tree ; MST)를 이용하여 얻은 結果와 함께 檢討하였다.⁶⁾

* 保存科學研究室 X線 分析室

** 漢陽大學校 自然科學大學 化學科

2. 實驗

1) 감마線 分光法

감사線 計測은 한국에너지연구소의 Ge(Li) 고체검출기(ORTEC Model 8011~1619w)에 連結된 4000채널 파고분석기(ORTEC Model 7050)에 의해서 遂行되었고 計測機의 分解能은 2.0KeV(Co - 60의 1.33MeV에서의 FWHM)이었으며 콤프톤에 대한 피크의 比가 40:1이었다.

4000채널 파고분석기에서 나온 데이터를 다공종이(Punched paper tape)로 CDC cyber 電子計算組織에 入力한 다음 SAMPO 프로그램에 의해 데이터를 處理하였다.

이 프로그램을 사용하면 各核種의 감마線 피크를 찾아낼 수도 있고 各 피크의 모양과 넓이를 決定할 수도 있다.⁷⁾

2) 試料 및 試料의 放射化分析

高麗, 朝鮮時代 各 陶窯地의 磁器片 84種을 收集하였다. 收集된 이들 各 試料를 30分間 蒸溜水에 담구어 씻어주었으며 110℃의 오븐(oven)內에서 數時間 乾燥하였다. 텅스텐 탄화물(tungsten carbide)로 만들어진 송곳으로 各 試料 조각의 內部로부터 10~50mg의 試料를 긁어내어 精確히 稱量한 다음 各 各 石英琉璃管에 넣어 密封하였다.

各 石英琉璃管 表面에 단일비교체(monostandard)로서 含量을 精確히 알고 있는 Co 및 Au를 附着하였다.⁸⁾ 核的 性質이 다른 두 核種의 使用으로 주어진 條件下에서 放射化된 모든 核種의 有效 방사화 단면적(effective activation cross section)을 求할 수 있도록 하였다.⁹⁾

한국에너지연구소 TRIGA MARK III 原子爐의 回轉試料照射臺를 使用하여 24時間 熱中性子 照射를 하였으며 이 照射位置에서의 熱中性子束은 약 1×10^{13} neutrons $\text{Cm}^{-2} \text{S}^{-1}$ 이었다. 1日間 冷却시킨후 半減基가 짧은 核種을 計測하였고 다시 4週間 冷却시킨후 半減基가 긴 核種을 計測하였다. 데이터를 Cyber 電子計算組織에 읽혀 감마線 에너지와 피크面積을 計算하였고 幾何學的 位置에 따른 計測效率, 核的인 데이터 및 照射條件에 따른 熱中性子束을 이용하여 成分含量을 計算하였다.

3. 主成分 分析(PCA)

PCA는 因子 分析法과 비슷한 分析法이며 패턴인지 文獻에서 Karhunen Loeve 轉換으로 알려져 있다. 各 各 M개의 變數로된 N개 試料에서 얻은 한셋트의 데이터 ($N \times M$ 데이터 매트릭스)는 M次元의 空間에서 N개의 點으로된 한 셋트로 看做된다. 便易上 初期 變數를 그들의 平均값으로 부터의 偏差로 나타내고 있다. 즉, 그 新變數는 다음과 같다.

$$Z_{ij} = (X_{ij} - X_j) \dots\dots\dots(1)$$

여기서 $i = 1, 2, 3 \dots\dots\dots N, j = 1, 2, 3 \dots\dots\dots M$ 이다.

$Z'Z/N$ 의 積은 觀測值의 分散-共分散(Variance - Covariance : VC) 매트릭스 S이며 그 데이터 셋트의 分散을 나타내고 있다. 주성분(Principal component)들은

Eckart - Young 이론을 사용하여 VC 매트릭스 S로부터 고유분석을 행하든지 M次元의 N개點을 어떤 條件을 만족하게끔 어떤 직교축에 投影함으로써 求해진다.

첫째 주성분은 한 개의 벡터(Vector)이며 이 벡터에 N개의 點을 投影하였을 때 가능한한 最大의 가변도(Variance)를 갖게 된다. 둘째 주성분은 첫째와 直交하며 여기에 N개의 點을 直角으로 投影하면 남은 가변도중 最高 分率을 갖게 된다. (즉, 전가변도 - 첫째주성분에 該當하는 가변도) 그 밖의 主成分도 얻을 수 있으며 이들은 이미 얻은 主成分들에 直交하여 남은 가변도를 極大化한다. 그 新成分의 變數 Yij는 다음과 같은 線形 結合으로 주어진다.

$$Y_{ij} = K_1Z_{i1} + K_2Z_{i2} + K_3Z_{i3} + \dots + K_mZ_{im} \dots\dots\dots(2)$$

메트릭스 記述法으로는 $Y = ZK$ 가 된다.

여기서 $Z(N, M)$ 은 원 데이터 매트릭스, $K(M, P)$ 는 係數의 매트릭스, $Y(N, P)$ 는 成分 得點의 매트릭스 그리고 P 는 VC 매트릭스의 순위(rank)이다.

4. PCA에서 係數의 算出

N개의 點을 M次元軸의 어떤 벡터에 投影한다고 하자. 이때 投影값들은 最高 가변도를 가지게끔 投影한다. 한 벡터가 M次元의 空間에서 이를 滿足하려면 이의 方向코사인의 제곱의 합이 1이 되어야 한다.

K_1 은 식(3)을 滿足하는 方向코사인의 벡터($M \times 1$)라고 하자.

$$K_1' \cdot K_1 = 1 \dots\dots\dots(3)$$

한점 Z_{ij} 를 이 벡터에 投影하면 그 값은 다음과 같다.

$$Y_{ij} = Z_{ij}K_1 \dots\dots\dots(4)$$

그리고 N개의 點을 投影할 경우 그 投影된 點들의 가변도는 다음과 같다.

$$Y'Y/N = K_1'Z'ZK_1/N = K_1'SK_1 \dots\dots\dots(5)$$

$K_1'K_1 = 1$ 의 條件을 滿足하는 線形結合을 決定하고 식(5)에 주어진 投影點들의 가변도를 最大化하기 위하여 식(6)을 다음과 같이 정의한다.

$$F = K_1'SK_1 - L(K_1'K_1 - 1) \dots\dots\dots(6)$$

여기서 L 은 라그랑지의 乘數(Lagrangian multiplier)이다.

가변도를 極大化하려면 $dF/dk_1 = 0$ 이어야 한다. 즉, $dF/dk_1 = 2SK_1 - 2LK_1 = 0$

$$\text{따라서 } SK_1 = LK_1 \dots\dots\dots(7)$$

식(7)에 K_1' 를 곱하면,

$$K_1'SK_1 = K_1'LK_1 = L \dots\dots\dots(8)$$

식(5)와 식(8)로 부터 L 은 係數 K_1 의 셋트를 使用해서 얻은 投影點들의 가변도임이 명확하다.

식(7)은 對稱點 VC메트릭스 S 를 含有하고 있는 잘 알려진 고유값(eigen value) 문제로 歸結된다. K 의 解를 얻기 위해서는 매트릭스 $|S - LI| K = 0$ 이어야 한다. 여기서 I 는 단위벡터이며 K 는 매트릭스 S 의 고유벡터(eigen vector)이고 L 은 對應하는 고유값(eigen value)이 된다.

$|S - LI|$ 는 M次의 多項式이므로 $P \leq M$ (P 는 매트릭스 S 의 順位이다)개의 고유벡터와 對應하는 고유값을 얻을 수 있다.

N개점의 投影에서 最高 가변도를 얻기 위해서는 線形結合時 最高 고유값에 對應하는 고유벡터가 使用되어야 함을 明確히 알 수 있으며 $L_1 > L_2 > \dots > L_p$ 의 順次的 方法으로 고유벡터를 求하게 된다. 고유값 L_1, L_2, \dots 에 對應하는 고유벡터의 여러 셋트를 使用하여 線形結合方式으로 主成分 1, 2, \dots 등을 算出한다.³⁾

對稱 메트릭스에서 고유값의 和은 對角線 要素의 和과 같음이 알려져 있다. VC메트릭 S의 경우에는 對角線 要素는 各 變數의 加權도이며 따라서 고유값의 和은 加權도의 和과 같다. 誘導된 成分의 加權도는 고유값으로 주어져 있으므로 PCA轉換 過程에서 元 加權도의 和은 保存되어 있다.

5. 結果 및 考察

韓國의 여러 陶窯地로 부터 收集한 84개 磁器片의 種類 및 符號와 陶窯地 分布圖를 表1과 그림1에 各各 나타내었다. 表1의 첫째단은 試料의 고유번호, 둘째단은 陶窯地의 位置에 따른 符號, 셋째단은 앞서 發表⁶⁾된 各 群의 符號와 그 試料番號 i 로서 表示하였다. 이 群은 分類의 基本이 되고 根源을 알고 있는 試料의 일단으로서 使用될 수 있는 試料이다. 이러한 目的으로 계층적 기하중심분류(single linkage cluster analysis) 및 最小거리나무(Minimal Spanning Tree)로서 群을 分類한 바 있다. 셋째단의 두 번째 部分의 숫자는 앞서 定意된 各群들에 包含되어 있는 試料數를 나타낸 것이다.⁶⁾

表1. 陶窯地別 磁器試料 및 符號

試料固有番號 (n)	試料符號 및番號(n)	符號*	試料數	陶窯地 및 試料入收集	種類
1-9	▽(n)	▽i(n)	6	경기도 광주	백자
10-15	▽(n)			" "	분청자
16,17	▽(n)	▽i(n)	2	" 용인	백자
18-20	▼(n)	■i(n)	1	" 양주	청자
21-23,27-29	◇(n)			전라북도 부안	청자
24-26	◇(n)			" "	백자
32-34	◆(n)			" 고창	분청자
30,31,35-39	◆(n)	■i(n)	1	전라남도 강진	청자
40-42	◆(n)			" 광주	청자
43	◇(n)	□i(n)	1	" "	분청자
44-48	□(n)	□i(n)	4	충청남도 연기	"
49-52,54-61	■(n)	■i(n), □i(n)	4,1	" 공주	"
53	■(n)			" "	백자
62-70	○(n)	■i(n)	1	경상북도 전지역	분청자
71-73	○(n)			경상남도 양산	청자
240-242	×(n)			전라남도 해남	청자
243	×(n)			" 신안앞바다	청자
244	×(n)			" "	백자
245-250	×(n)	×i(n)	5	" 완도앞바다	청자

* 앞서 發表된 論文에서 使用된 各群의 符號 및 試料番號 i

韓國의 여러 陶窯地로 부터 收集한 84種의 磁器片을 中性子 放射化分析法으로 각 각 20개 微量成分元素(Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Cu, Ga, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu, Hf, Ta, Th)含量을 決定하였으며 成分含量에 따른 磁器分類를 위해 주 성분 분석법(PCA)을 사용하였다. 各 데이터를 식(1)의 形態로 變形시킨 후 이 데이터셋으로 부터 VC메트릭스 S(20x20)을 求하였다. 즉, S의 고유값 20개를 求하였다. 또한 各各의 고유값에 對應하는 20개 고유벡터를 求하였고 最終적으로는 식(2)와 식(4)를 利用하여 20개의 主成分(Principal Component)을 求하였다. 그 結果 主要 主成分 즉, 主成分 1, 2, 3, 4에는 Na, K, Fe, Ba元素들이 크게 寄與하였으며 나머지 主成分들에는 Cu, Ga, La, Ce, Th, Cr, Hf, Cs, Sc, Co 같은 10개의 微量成分이 寄與하였다. 따라서 이 10개의 元素들이 패턴인지(PR) 분석을 위해 選定되었다.

選定된 10개 元素의 데이터를 利用하여 다시 VC메트릭스(10 × 10) S를 求하고

10개의 고유값을 구하였다. (表2). 이 表에서 源 變數의 總分散 S에

表 2. 고유값 (Eigenvalue) 과 그 寄與度 (%)

主 成 分	1	2	3	4	5
고유값 (Eigenvalue)	8.4×10^4	1.0×10^4	7.3×10^3	1.1×10^3	2.6×10^2
寄 與 度 (%)	81.22	9.87	7.10	1.11	0.00
主 成 分	6	7	8	9	10
고유값 (Eigenvalue)	2.3×10^2	1.2×10^2	7.2×10	3.7×10	8.0
寄 與 度 (%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

表 3. 고유벡터계수 (Eigenvector coefficient) 및 공동성 (Communality)

원 소	Eigenvector coefficient			Communality			Percentage of variance accounted for in		
	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 1	主成分 2	主成分 3
Cu	0.876	-0.440	0.180	64226.645	1970.050	236.858	96.67	2.97	0.36
Ga	0.002	-0.015	0.050	0.466	2.375	2.883	0.84	4.27	5.19
La	0.009	-0.078	-0.262	6.693	61.784	502.826	0.99	9.17	74.60
Ce	0.008	-0.195	-0.761	4.731	385.940	4238.322	0.09	7.70	84.56
Th	-0.001	-0.013	-0.056	0.082	1.831	20.260	0.06	1.37	15.21
Cr	0.056	-0.241	-0.494	261.676	1179.703	1789.222	6.62	29.82	45.23
Hf	0.002	-0.018	-0.049	0.214	3.390	17.412	0.66	10.52	54.03
Gs	-0.009	0.013	0.045	6.666	1.657	14.857	2.96	0.74	6.61
Sc	0.00	-0.027	-0.057	0.00	7.434	23.988	0.00	2.50	8.06
Co	0.479	0.838	-0.254	19188.463	7144.922	470.519	71.58	26.65	1.76

對한 各 主成分의 기여도(%)를 나타내었다. 제곱의 和이 1이 됨을 利用하여 標準化된 各 高有값에 對應하는 高有벡터를 計算하여 表3에 나타내었다. 또한 算出된 各 主成分中 各 元素의 Communality(공동성) 즉, 各 主成分에 寄與하는 元素들에 對한 總分散의 寄與比率로서 主成分에 따른 各 元素의 重要性을 나타내었다.

最終적으로 식(2)와 식(4)를 利用하여 主成分을 求하였다.

主成分 1과 2, 主成分 1과 3에 PCA座標를 圖示한 結果 그림 2와 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 크게 3個群으로 分類되었다. 즉, 京畿道 地域의 白磁群 $\nabla(n)$, 全羅南道 地域의 靑磁群 $X(n)$ 이 明確히 分離되는 반면 殘餘試料은 크게 하나의 群으로 分離되며 이 群中 靑磁와 紛靑磁는 몇 개의 亞群 즉, $\diamond(n)$, $\blacksquare(n)$, $\square(n)$ 등으로 分類할 수 있었다.

또한 표1의 세제칸에 $\nabla i(n)$, $\blacksquare i(n)$, $\square i(n)$, $x i(n)$ 는 近接性에 根據하여 根源을

알고 있는 試料의 一團으로 分類 및 定義가 된 바 있으며, 表1의 들쭉칸에 表示한 一部 새로운 試料를 近接性에 根據하여 셋째칸의 일단의 群中の 어느 하나로 分類 가능한지 檢討하였다.

그림2에서 보는 바와 같이 全羅北道 扶安 陶窯地에서 收集한 試料◇(21~29)는 種類의 差異 즉, 白磁◇(24~26)와 靑磁◇(21~23, 27~29)인 두 개의 亞群으로 分類되었으며 白磁 亞群은 京畿地域의 白磁群▽(n)에 상당히 近接함을 알 수 있다. 이러한 結果는 地質學的 特性이 다름에도 불구하고 白磁群들은 서로 近接한다는 것을 알 수 있다.

1983~1984년에 걸쳐 全南 莞島 앞바다 沈沒船에서 引揚된 靑磁 x (245~250)는 全南 海南郡 陶窯地에서 收集한 靑磁와 같은 群을 形成하므로 莞島 앞바다 引揚 靑磁는 海南地域의 陶窯地에서 收集한 紛靑磁▽(10~15)는 그림 2, 3에서 보는 바와 같이 두 개의 亞群으로 分離되었는데 이는 廣州郡 상번천리 내곡 陶窯地▽(13~15)와 廣州郡 도수리 陶窯地▽(10~12)로 各各 判明되었다.

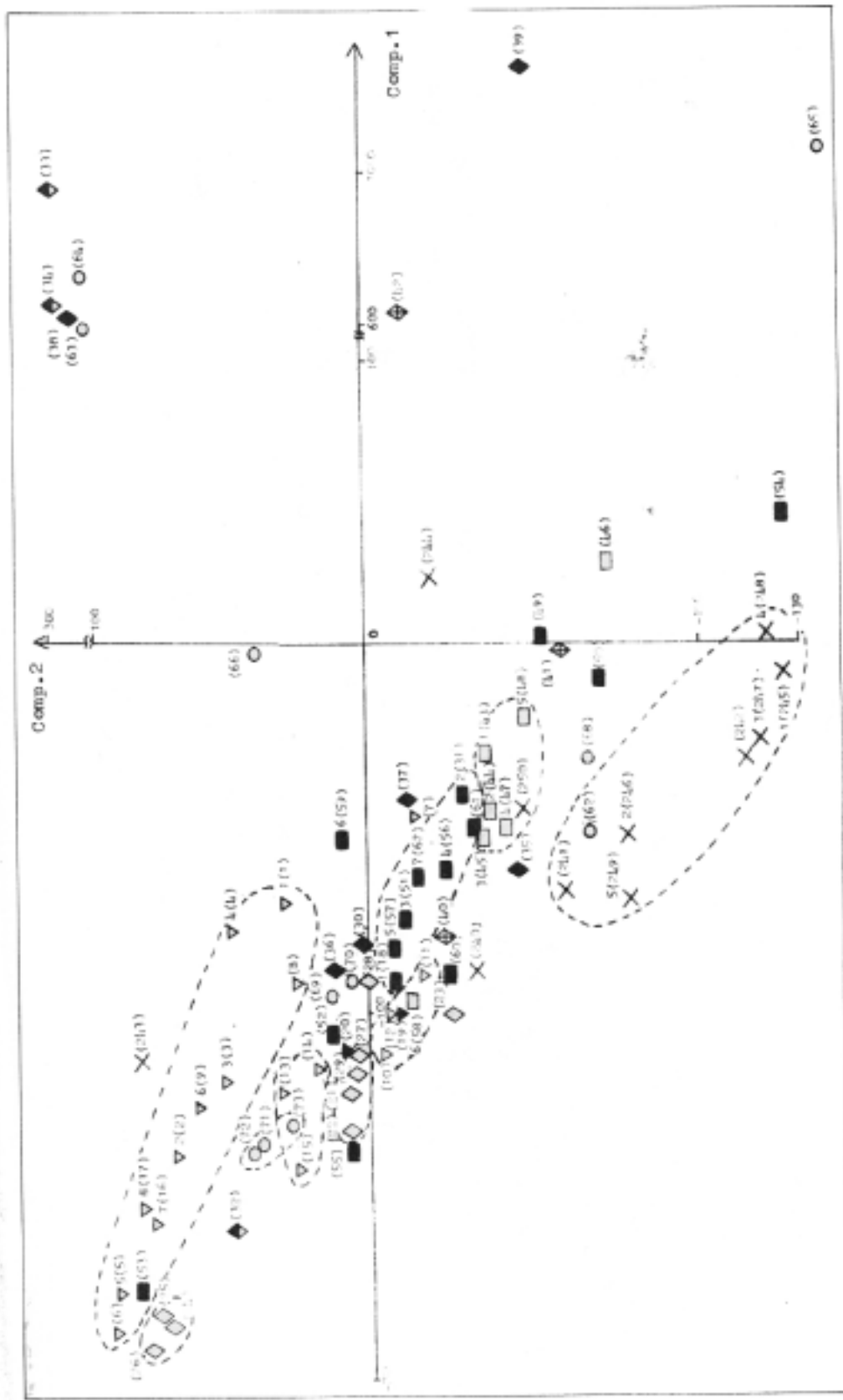


그림 2. 주 성분 1 과 주 성분 2 의 PCA 座標.

그림 3. 主成分 1 과 主成分 3 의 PCA 座標.

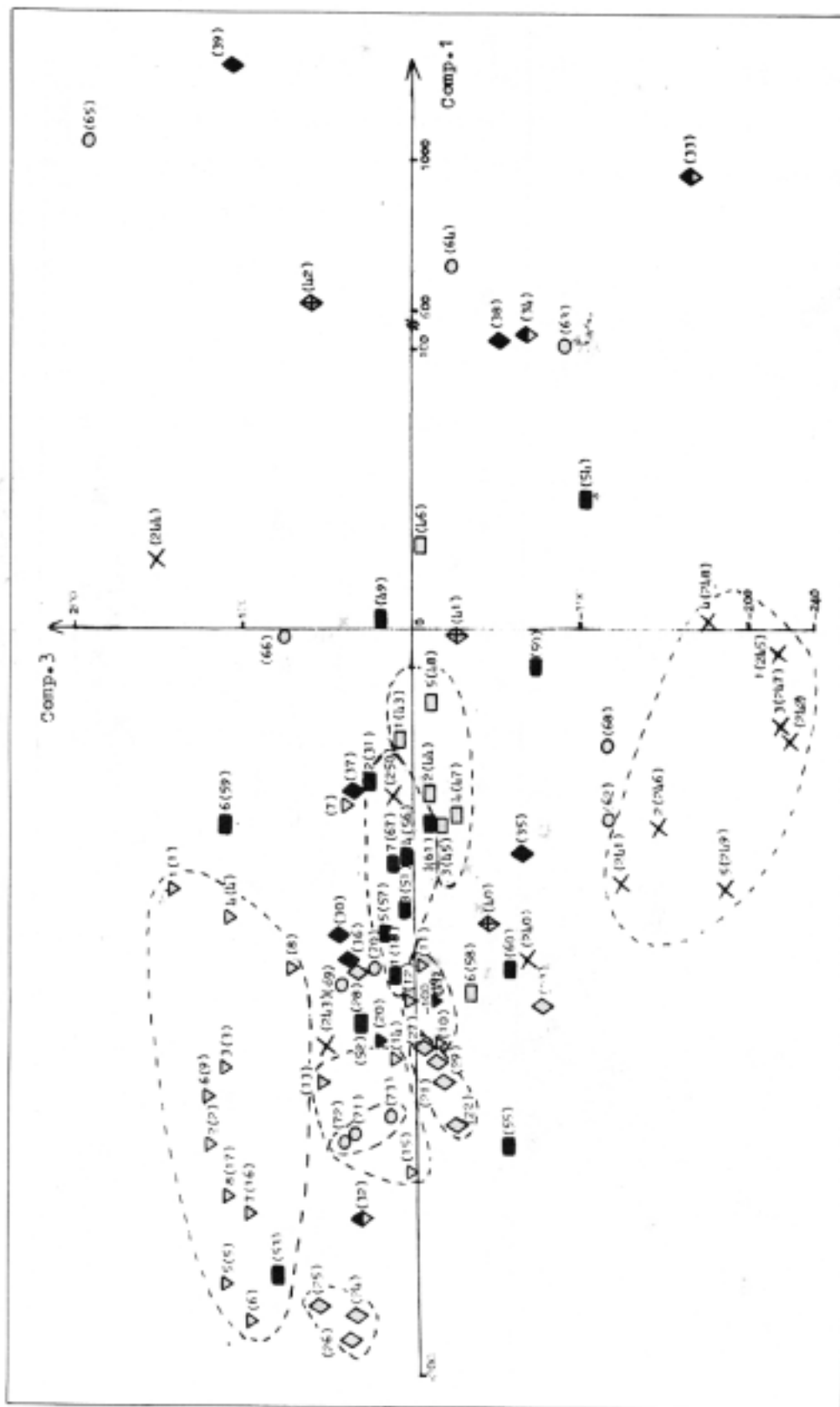


그림 2와 3의 總分散의 90%로서 二次元 平面에 圖示한 것이며 表3에서 보는 바와 같이 主成分1은 Cu, 主成分2는 Cr와 Co, 主成分3에서는 Ce, La, Cr, Hf이 크게 寄與하였다. 이상과 같이 主成分 分析法으로 韓國磁器의 分類에 적합한 元素를 선정하여 白磁와 青磁의 分類, 陶窯地의 地質學的 特性分類 및 產地推定에 관한 情報를 얻을 수 있었다.

本 研究를 위하여 試料를 提供해 주신 梨花女大 博物館 나선화 先生님, 光州 博物館 이종철 學藝研究室長님, 文化財管理局 이명희 先生님과 試料의 放射化分析에 積極 協調하여 주신 動力資源研究所 김낙배 博士님, 이길용 先生님께 깊은 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

1. M. J. Karson, "Multivariate Statistical Methods", Iowa State University Press, (1982).
2. K. Varmuza, "Lecture Notes in Chemistry", "Pattern Recognition in Chemistry", New York, (1980).
3. D. N. Lawley and A. E. Maxwell, "Factor Analysis as a Statistical Method", Butterworths, London, (1963).
4. J. Arunachalam and S. Gangadharan, *Analytics Chimica Acta*, 157, 245 (1984).
5. J. Arunachalam and S. Gangadharan, *J. Indian Acad. Forensic Sci.*, 20, 54 (1981).
6. C. Lee, O. C. Kwun, N. B. Kim and I. C. Lee, *Bulletin of Korean Chem. Soc.*, 6, 241 (1985).
7. C. Lee, N. B. Kim, I. C. Lee and K. S. Chung, *Talanta*, 24, 241 (1977).
8. C. Lee, *J. Kor. Nucl. Soc.*, 5, 137 (1973).
9. J. I. Kim, *J. Radial. Chem.*, 63, 121 (1981).

ABSTRACT

Data on the concentration of Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Cu, Ga, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Lu, Hf, Ta and Th obtained by Neutron Activation Analysis have been used to characterise Korean porcelains herds by multivariate analysis. The mathematical approaches employed is Principal Component Analysis(PCA). PCA was found to be helpful for dimensionality reduction and for obtaining information regarding (a) the number of independent causal variables required to account for the variability in the overall data set, (b) the extent to which a given variable contributes to a component and(c) the number of causal variables required to explain the total variability of each measured variable.