

미량성분원소의 분석에 의한 한국 토기 및 자기의 분류 연구

이 철

한양대학교 이과대학 화학과

A Study of the Classification of Korean Potsherds by the Analysis of Trace-Constituent Elements

Lee Chul

Department of Chemistry, Hanyang University

ABSTRACT

Samples of 42 potsherds and 4 porcelainsherds have been collected randomly from the middle part of Korean Peninsula for the determination of 17 trace-constituent elements by neutron activation analysis using a Ge(Li) detector and a computer system. The samples have been classified by the hierarchical centroid sorting method.

All of the potsherds were found to be classified into a group within dissimilarity of 24% with an exception which was deduced to have come from the Yongnam area. This result shows that two parts of the Peninsula were isolated completely from each other. Only two among four porcelainsherds formed a distinct group with dissimilarities of 37% each other, but 55% with potsherds respectively.

1. 서 론

여러가지 지질학적 시료를 분석하여 본 결과 시료의 근원이 다름에 따라 시료 속에 함유된 미량성분원소의 함량이 크게 다름이 확인되었으며 이 사실을 이용하면 시료의 지질학적 분류도 가능하다.¹⁾ 마찬가지로 토기 및 자기와 같은 고고학적 시료는 점토를 구워서 제조되었기 때문에 이들 시료에 함유된 미량성분원소를 분석하면 그 분석결과로 부터 토기 및 자기의 분류가 가능하고 또 시료의 근원이 동일한지 여부도 판정할 수 있다.

실제로 토기에 함유된 미량성분원소의 방사화분석으로 토기의 분류가 가능함이 입증되었으며 토기의 근원이 다름에 따라 그 속에 함유된 미량성분원소의 분포도 다름이 확인되었다.²⁾

* 1981년 6월 17일 접수, 1981년 10월 28일 게재 결정.

** 이 연구는 산학협동재단의 지원에 의한 것임.

- 1) W. H. Zoller and G. E. Gorden, *Anal. Chem.*, **42**, 257(1970); J. Hertogen and R. Gijbels, *Analytica Chem. Acta*, **56**, 61(1971).
- 2) J. Op de Beeck and J. Hoste, *Analyst*, **99**, 973(1974); R. K. Iyer, N. J. Rao, K. R. Krishnamoorthy, M. Sankar Das and S. Paramasivan, "Study of Trace Element Distribution In Indian Potsherds by Neutron Activation Analysis," *Radiocarbon and Indian Archaeology*, Tata Institute of Fundamental Research, Bombay, 1973.

과거에 저자 등은 경기 및 영남지방에서 출토되었고 출토근원이 어느 정도 확실한 12종의 시료를 국립박물관으로부터 입수하여 그 속에 함유된 11개의 성분 원소를 분석하여 본 결과 미량원소의 분포가 달라서 경기 및 영남지방의 시료가 서로 별개의 군으로 분류될 수 있음을 알았다. 그리고 비교적 근세에 만들어진 자기는 이들 시료와는 별개의 군을 이루고 있음을 발견하였다.³⁾

본 연구에서는 보다 광범위하게 46종의 토기 및 자기를 표 1과 같이 입수하였으며 그 속에 함유된 17개의 미량성분원소를 Ge(Li) 고체검출기와 전자계산 조직을 사용한 중성자방사화분석으로 정량하였다. 분석결과를 사용하여 계층적 기하중심분류방법(hierarchical centroid sorting method)으로 시료의 분류를 시도하였으며 이들 분류 결과와 과거의 결과⁴⁾와도 비교, 검토하였다.

2. 시료의 분류를 위한 통계적인 검토

토기분류에서는 계층적 기하중심 분류방법과 같이 원래 생물학에서 분류 목적으로 개발된 방법들이 채용되고 있다. 그 분류 방법 중의 하나로 Beeck와 Hoste에⁵⁾ 의해 소개된 방법을 본 연구에서 사용하였으므로 여기에서 그 방법을 기술하고자 한다.

분석되어 그 함량을 아는 미량원소의 개수와 같은 수의 차인을 가진 기하학적 공간을 상상한 다음 그 시료 중의 미량원소들의 개개의 농도를 서로 다른 각 좌표축의 특정값으로 간주하면 각 시료는 그 좌표공간 중의 한 점으로 나타내어 진다. 공간에서 각 점들 사이의 거리는 시료 사이의 비동일성(dissimilarity)의 측도가 되며 이 비동일성의 표현방법 중에는 식(1)과 같은 표현이 있다.

$$D_{ij} = \frac{\sum_{n=1}^N |C_{j,n} - C_{i,n}|}{N} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 N는 분석된 미량원소의 개수이고 i 및 j 는 특별한 시료를 명시하기 위한 지표(indices)이다. $C_{i,n}$ 과 $C_{j,n}$ 은 i 및 j 시료에 함유된 원소의 표준화된 농도이다. 농도의 표준화는 주어진 원소의 제일 낮은 농도를 0, 제일 높은 농도를 1로 두어 수행하였다.

이와 같이 하면 상기식에서 N개의 독립적인 원소의 농도차이가 비동일성으로 표시되게 됨과 그 값은 0-1 범위인 한개의 측정값이 된다.

만약 M개의 시료를 고려한다면 $M(M-1)/2$ 개의 서로 다른 D_{ij} 값이 계산되며 이 중 제일 작은 값이 가장 비슷한 시료의 쌍에 대응하게 된다. 이 쌍의 기하중심성이 이 쌍이 속하는 계급(class)의 핵(kernel)이 된다.⁶⁾ 결과적으로 그 쌍은 그것의 기하중심값으로 대체되며 $M-1$ 개의 효과적인 시료(effective samples)가 된다. D_{ij} 값이 다시 계산되며 그 중에서 가장 비슷한 쌍이 찾아진다. 이와 같은 과정을 반복하면 계급의 핵이 새로 만들어지는지 이미 구성된 군(group)에 첨가되어 그림 1과 같이 모든 시료가 어떤 하나의 단일계급에 합류하게 된다. 이와 같이 시료를 분류하면 하나의 수목보(dendrogram, 樹木譜)가 되며 이것은 지형이론으로 그린 나무(topological tree)를 평면상에 투영한 것에 상당한다.

3. 실험

(1) 감마선 분광법

감마선 계측은 Ge(Li) 고체검출기(ORTEC Model 8011-1619W)에 연결된 4,000 채널 파고 분석기(ORTEC Model 7050 series 7.0-2.3)에 의해서 수행하였고 계측기의 분리능은 최고 1.9

3) 李澈, 金洛培, 金聖培, 朴惠一, “방사화분석에 의한 한국산 고대 토기의 분류,” 『美術資料』, 21, 41- (1977).

4) Ibid.

5) J. Op de Beeck and J. Hoste, *op.cit.*

6) M. Sankar Das, *Geostandards Newsletter*, 3, 199(1979)

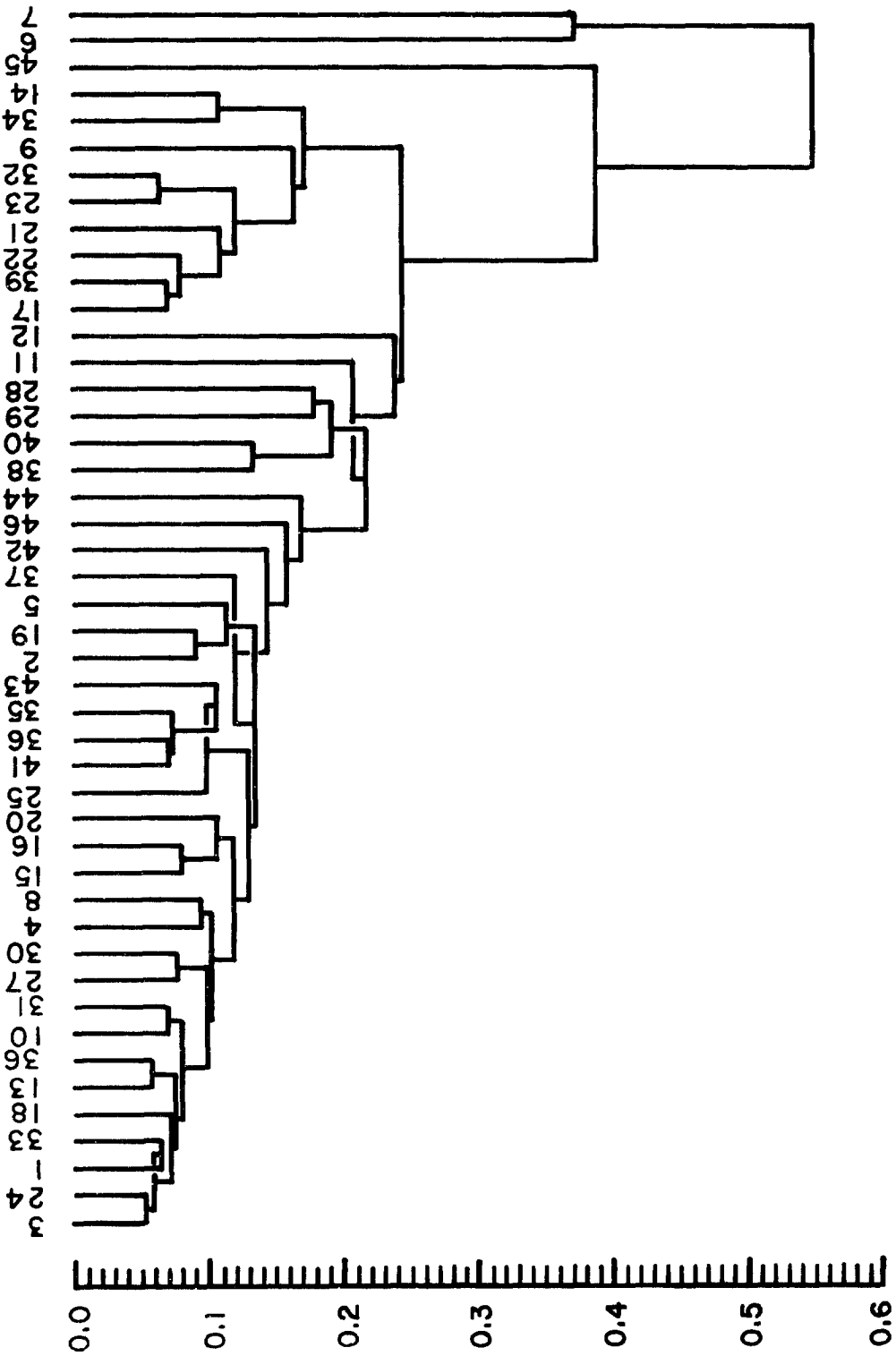


Fig. 1 Classification dendrogram for 46 potsherds

KeV (Co-60의 1.33MeV에서의 FWHM)였으며 콤킨에 대한 피크의 비가 48:1이었다.

4,000채널 파고분석기에서 나온 데이터블 온라인으로 혹은 다공종이 테이프(punched paper tape)로 한국에너지연구소의 CDC Cyber 전자제산 조직에 읽혔으며 다음으로 SAMPO 프로그램에 의해 데이터를 처리하였다. 이미 발표한 바와 같이 이 프로그램을 사용하면 각 핵종의 감마선 피크를 찾아낼 수도 있고 각 피크의 모양과 넓이를 결정할 수도 있다.⁷⁾

(2) 시료 및 시료의 방사화

시료로서는 표 1과 같이 한양대학교 박물관에 보관중인 46종의 토기 및 자기를 사용하였다. 입수한 이들 각 시료를 30분간 증류수에 담구어 씻어 주었으며 110°C의 오븐 내에서 수시간 건조하였다. 텅스텐 탄화물(tungsten carbide)로 만들어진 송곳으로 각 시료 조각의 내부로부터 10-50 mg의 시료를 긁어내어 정확히 측량한 다음 약 1cc 용적의 폴리에틸렌 바이알 속에 밀봉하였다. TRIGA mark III 원자로의 회전시료조사대를 사용하여 열중성자 조사를 하였으며 이 조사위치에서의 열중성자속은 약 1×10^{13} neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 이었다.

Table 1. Samples collected and analyzed

Sample No.	Sample sources	Species	Colo rs
1	전남 강진군	토 기	황 색
2	충북 증원군 손동리	"	"
3	"	"	회 색
4	충북 증원군 명서리	"	"
5	충북 충주시 풍동	"	"
6	충북 증원군 손동리	도 자 기	백 색
7	경기도 광주군	"	"
8	서울 강동구 암사동	토 기	회 색
9	"	"	흑 색
10	"	"	황 색
11	"	"	흑 회 색
12	전남 강진군	도 자 기	백 색
13	충북 제천군 호문리	토 기	흑 색
14	"	"	황 색
15	충주시 가주동	"	"
16	"	"	흑 황 색
17	충북 증원군 하천리	"	황 색
18	"	"	회 색
19	"	"	흑 회 색
20	"	"	"
21	"	"	황 색
22	충북 충주시 칠금동	"	"
23	"	"	"
24	"	"	회 색
25	충북 충주시 가풍동	"	"
26	"	"	황 색

7) C. Lee, N.B. Kim, I. C. Lee and K. S. Chung, *Talanta*, 24, 241(1977)

27	충북 증원군 창동리	"	갈	색
28	"	"	"	"
29	충북 충주시 풍동	"	황	색
30	충남 공주시	도 자 기	회	색
31	충북 보은군 대성리	토 기	흑 회	색
32	"	"	황	색
33	충북 증원군 마천리	"	"	"
34	"	"	회	색
35	충북 증원군 오석리	"	황	색
36	"	"	회	색
37	충북 증원군 명서리	"	"	"
38	"	"	"	"
39	"	"	흑 황	색
40	"	"	황	색
41	충북 충주시 가주동	"	회	색
42	"	"	"	"
43	"	"	황	색
44	충북 제천군 사거리	"	흑 회	색
45	충북 증원군 지동리	"	황	색
46	충북 충주시 칠금동	"	흑 황	색

(3) 분석과정

방사화분석법을 본 연구에서와 같이 고고학적 시료분석에 이용할 경우 그 분석방법이 비파괴적일 것이며, 동시적이고 기계적일 것이며, 15-20개의 미량성분원소를 충분한 정밀성을 가지고 분석할 수 있다면 이상적으로 간주되고 있다.⁸⁾ 그리고 미량원소의 절대함량을 분석하는 대신 보정된 중성자 조사 및 제측조건에서 각 원소의 특성 감마선의 피크 넓이에 근거한 상대함량인 비 방사능(specific activities)을 측정하여도 족하다. 본 연구에서는 이상과 같은 이상적 조건에 가능한 한 부합되도록 하여 다음과 같이 분석을 수행하였다.

폴리에틸렌 바이알에 든 시료를 중성자 모니터인 코발트와 함께 원자로의 회전시료조사대를 사용하여 1일간 조사하였다. 약 5일간 냉각시킨 후 Ge(Li) 고체검출기에 연결된 4,000채널 파고분석기로 특정한 기하학적 조건에서 제측하였더니 그림 2와 같은 스펙트럼을 얻을 수 있었으며 앞서 감마선 분광법에서 기술한 바와 같이 각 핵종의 특성 감마선의 피크 넓이를 측정하였다. 코발트 모니터를 제측하여 얻은 감마선의 세기를 사용하여 조사도중 중성자속의 다름으로 인하여 생긴 각 시료의 오차를 보정하여 주었다.

이상의 과정으로 Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, La, Lu, Na, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, W, Yb, Zn의 17개 원소의 상대함량 분석이 가능하였으며 이중 Fe와 Na를 제외하고는 모두 미량으로 함유된 원소들이라고 간주할 수 있다.

(4) 시료의 분류

각 시료에서 얻은 17개 원소의 상대함량으로부터 앞에 기술된 “시료의 분류를 위한 통계적인 검토”에서 언급된 대로 각 시료에 함유된 각 원소의 표준화된 농도를 구하였다. 이 농도로부터 식

8) J. Op de Beeck and J. Hout, *op. cit.*

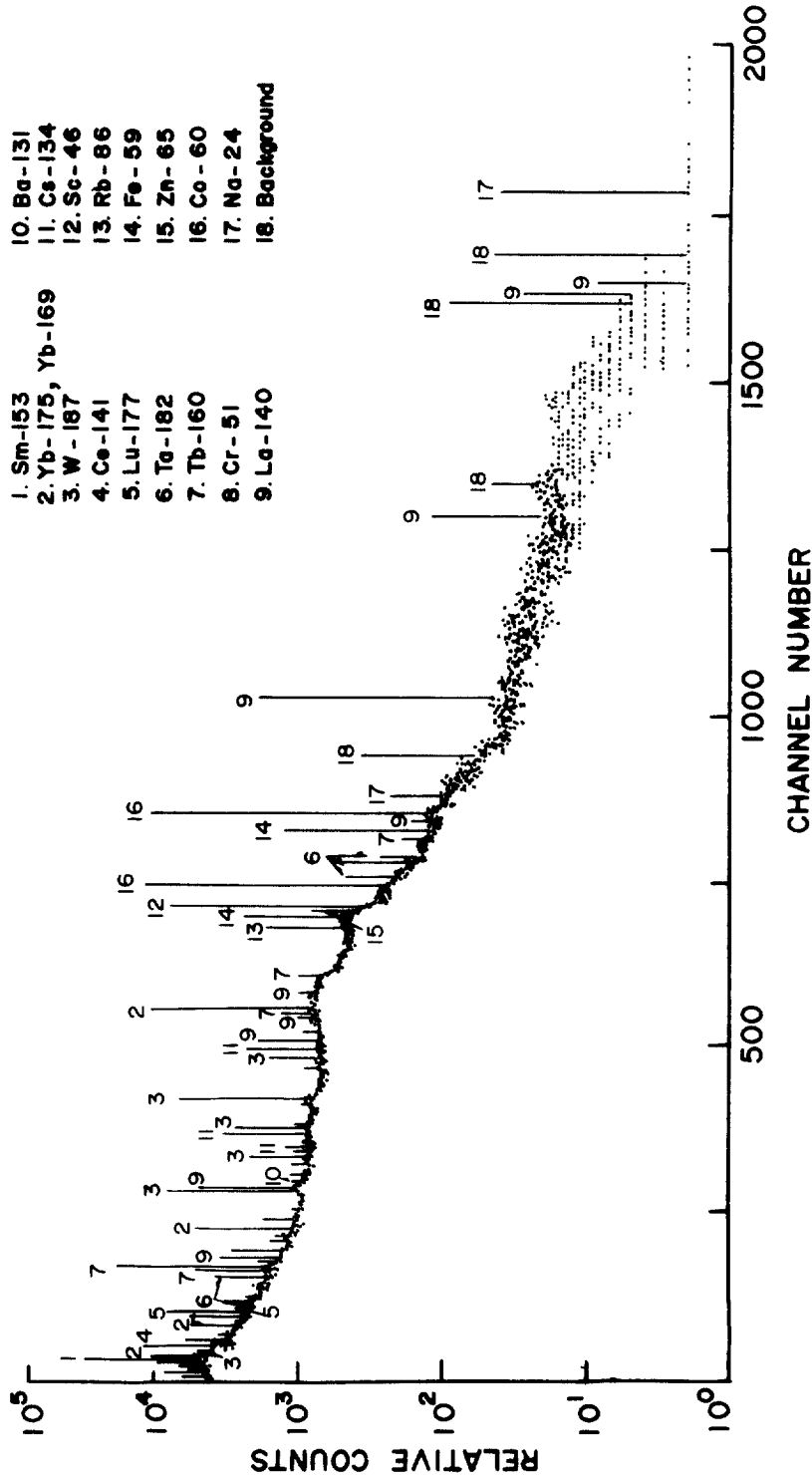


Fig. 2 Gamma-ray Spectrum

(1)을 사용하여 비동일성을 산출하였으며 이들 비동일성을 사용하여 수목보를 작성할 수 있었다. 이 표준화된 농도의 계산 및 비동일성의 산출을 위하여 별도의 프로그램을 개발하였으며 앞서 기술한 바와 같이 전자계산 조직을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 1은 17개 원소의 표준화된 상대농도를 근거로 46종의 시료로부터 얻은 수목보이다. 시료를 나타내는 일련번호를 가지의 맨 위쪽에 나타냈으며 그 배열순서는 가지가 엇갈리지 않도록 정하였다. 따라서 수평거리는 정량적인 의미가 없으며 수직거리는 개개의 시료나 시료군 사이의 비동일성을 나타내고 있다.

중부지방의 암사동에서 발굴된 3개의 토기 시료 모두가 약 30%의 비동일성으로 일개군을 형성하고 있었고 영남지방에서 출토된 5개의 토기 시료 모두가 역시 약 30%의 비동일성으로 중부지방의 시료와는 별개의 군을 형성하고 있었으며 중부지방의 시료와 영남지방의 시료는 약 40%의 비동일성을 나타내고 있음은 이미 보고한 바 있다.⁹⁾

표 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 수집 및 분석된 46개의 시료중 2개의 시료(시료 No. 1, 12)를 제외하고는 모두 중부지방에서 수집되었다고 볼 수 있다. 이들 시료 중에는 과거 수집되어 분석된 바 있는 중부지방의 암사동에서 재차 수집된 시료도 포함되어 있음을 표 1에서 볼 수 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 이들 시료중 1개의 토기(시료 No. 45)와 2개의 도자기 시료(시료 No. 6, 7)를 제외하고는 약 24%의 비동일성으로 같은 군을 형성하고 있으며 그 중 9개의 시료는 17%의 비동일성으로 부분군(subgroup)을 형성하고 있음을 알 수 있다.

이미 보고된 중부지방의 암사동 시료가 약 30%의 비동일성으로 같은 군을 이루고 있다는 사실과도¹⁰⁾ 일치하게 본 연구를 통하여 중부지방에서 수집한 46개의 시료중 1개의 토기와 2개의 도자기 시료를 제외하고는 모두 24%의 비동일성으로 이들 시료들이 동일군을 형성하고 있음을 확인한 셈이 된다.

상기 중부지방의 시료에서 다른 시료와는 특이하게도 큰 비동일성(약 38%)을 가지고 있는 시료(시료 No. 45)는 이미 보고된 중부지방의 토기와 영남지방의 토기는 약 40%의 비동일성을 가지고 있다는 사실을 감안해 볼 때 영남지방으로부터 유입되었다고 유추할 수 있다. 모두 41개의 중부지방의 고대토기 시료 중에서 1개만이 영남지방에서 유입되었다는 이 유추가 정당하다면 당시 중부지방과 영남지방이 완전히 별개의 생활권을 이루고 있었음을 입증한 셈이 된다.

경기 및 영남지방의 토기가 자기와는 약 55%의 비동일성을 가지고 있음을 보고한 바 있으며¹¹⁾ 이 사실과 일치하게 본 연구에서도 수집된 4개의 도자기 중 2개의 도자기(시료 No. 6, 7)가 다른 토기 시료와 55%의 비동일성을 나타내고 있다.(그림 1참조)

4개의 자기 시료(시료 No. 6, 7, 12, 30) 모두가 별개의 군을 만들지 않고 단지 2개의 시료(시료 No. 6, 7)만이 그림 1에서 보는 바와 같이 약 37%라는 비교적 큰 비동일성을 가지고 별개의 군을 만들고 있다. 이것은 도자기의 제조 과정이 토기와는 달리 점토의 사전 처리 및 반죽과정에서 특정성분원소가 배제된다는 점 첨가될 가능성이 있으므로 자기의 제조원이 다름에 따라 그 비동일성도 큰 값을 가지게 될 것이라는 추측과 일치한다 할 수 있다.

감사의 말씀

본 연구를 위하여 시료를 제공해 주신 한양대학교 김병모(金秉模) 박물관장과 시료의 방사화분석의 수행에 적극 협조하여 주신 김낙배(金洛培) 선생께 깊은 감사를 드린다.

9) 李徽, 金洛培, 金聖培, 朴惠一, *op. cit.*

10) *Ibid.*

11) *Ibid.*