

古代玻璃制品的成分分析与鉴别

摘要

玻璃是古丝绸之路常见的贸易商品，是早期贸易往来的宝贵物证。随着各国之间的贸易来往，玻璃的制造工艺发生了进步与混合。通过对玻璃文物的种类的分析辨别，我们可以了解我国古代玻璃的特点和化学组成，从而了解我国古代玻璃制造工艺与丝绸之路玻璃贸易的历史。

针对问题一：本文将问题一分为二。首先将文物表面是否风化作为因变量，玻璃类型、纹饰类型和颜色作为自变量利用皮尔逊相关系数和卡方检验分析相关性与差异性。其次将所有玻璃样品分为“高钾玻璃-未风化”、“高钾玻璃-风化”、“铅钡玻璃-未风化”、“铅钡玻璃-风化”四组，通过对数据的分析得出风化作用于高钾玻璃和铅钡玻璃上对其化学成分影响的统计规律，根据风化前后化学物质的含量构建预测模型，预测文物风化前的化学成分。

针对问题二：第二问依旧分为两部分求解，首先通过卡方分析排除与类型无关的化学成分（如：Pb、Ba、K 等元素），再利用线性回归建立有关化学成分含量与玻璃类型间的函数关系模型作为玻璃类型的分类规律。其次，通过对不同种类玻璃有关化学成分进行聚类分析来确定亚类划分依据，通过依据成分建立线性回归模型实现对玻璃的亚类划分，并检验模型的合理性和敏感性，对分类模型进一步改进。

针对问题三：通过将未知数据带入分类模型判断玻璃的种类，并通过对线性回归模型系数的分析判断分类结果的敏感性。

针对问题四：利用多变量相关性分析的方法，通过对玻璃中各种物质进行交叉分析找出每种化学成分之间的关联关系，并对两种类型进行比较得出结果。

关键词：玻璃、风化、线性回归、卡方分析、多变量相关性分析、SAF、聚类分析

1. 问题重述

1.1. 问题背景

晶莹剔透的玻璃制品是古丝绸之路常见的贸易商品，随着西亚和埃及地区玻璃制作工艺的传入，我国也产生了独特的玻璃制作工艺。

玻璃的主要成分是二氧化硅（ SiO_2 ），由于其原材料石英砂的熔点较高，在炼制时需要加入如有草木灰、天然泡碱、硝石和铅矿石等助熔剂，并添加石灰石作为稳定剂。根据制作工艺的不同，我国主要有两种玻璃类型，分别为铅钡玻璃（ $\text{PbO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ 体系）和高钾玻璃（ $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 体系）。[1]

玻璃在长期保存中易发生风化。其主要机理为：空气中水蒸气附着于玻璃表面与硅氧不饱和键反应生成单羟基、双羟基、闭合羟基，进而析出碱；而碱与空气中二氧化碳结合生成碳酸盐，在促进上述反应正向进行的同时，由碳酸盐和氢氧化物组成的复合碱对玻璃也具有更强的腐蚀能力。[2]

对古代玻璃工艺品的化学成分进行分析，是了解古代玻璃制造工艺的重要途径。对风化和未风化的玻璃工艺品的化学成分进行分析，能够了解玻璃风化的机理，从而推测历史气候环境，对文化的传承和考古学有重要意义。

1.2. 问题提出

问题一：分析玻璃文物表面是否风化与其玻璃类型、纹饰类型和颜色的关系；并通过分析已有数据预测已风化的文物在风化前的化学成分；

问题二：根据现有数据分析得到高钾玻璃和铅钡玻璃的分类规律，进一步对他们进行亚类划分，并检测分类的合理性和敏感性；

问题三：依照分类规律，对表 3 中未知种类玻璃工艺品分类，并分析分类结果的敏感性；

问题四：分析不同类别玻璃工艺品中化学成分间的关联关系，比较不同类别间化学成分关联关系的差异性。

2. 问题分析

2.1. 对问题一的分析

将问题一分为两部分。第一部分要求分析文物表面是否风化与玻璃类型、纹饰类型和颜色的关系，可以以是否分化作为因变量，其它三者分别作为自变量检验相关性与差异性。第二部分要求分析已有数据对风化前的化学成分进行预测，可以将表 2 中所有有效样本数据分为“高钾玻璃-未风化”、“高钾玻璃-风化”、“铅钡玻璃-未风化”、“铅钡玻璃-风化”四组，分别得出风化作用于高钾玻璃和铅钡玻璃上对其化学成分影响的统计规律，构建预测模型，求解文物风化前的化学成分。

2.2. 对问题二的分析

第一部分为求高钾玻璃和铅钡玻璃的分类规律，可以以玻璃类型作为因变量，玻璃的化学成分作为自变量，分析玻璃类型与不同化学成分间的相关性，从而得出分类规律。第二部分，以除 Pb-Ba、K 元素外的其它成分作为分类依据，构建分类模型对玻璃进行亚类划分，并检验模型的合理性和敏感性，对分类模型进一步改进。

2.3. 对问题三的分析

问题 3 要求对表 3 中文物进行分类，即利用问题二中所得分类规律对表 3 的文物归类并分析，分析结果敏感性并讨论是否需要改进模型。

2.4. 对问题四的分析

问题四需要分析工艺品中各化学成分的关联关系，可以将不同种类玻璃的化学成分进行交叉分析，结合文献与化学知识对化学成分间的相关性进行分析并构建模型，比较不同种类玻璃间化学成分关联关系的差异性。

3. 模型假设

为了简化模型方便分析，做下列假设：

1. 设所有玻璃文物未给出的数据对文物的化学成分以及风化作用没有任何影响；
2. 设同种玻璃的化学组成是近似的，随机取样的数据能够代表文物整体数据，风化作用对于同种玻璃的作用是相同的；
3. 设分类依据仅与分析得到具有统计学意义的变量相关；
4. 空缺的化学成分数据视为未检出（即 0.00）；

4. 符号约定

符号	定义
$\mu_0(M)$	化学成分 M 在未风化玻璃中的比例
$\mu_r(M)$	化学成分 M 在已风化玻璃中的比例
$\eta(M)$	风化时化学成分 M 的变化率
$B(M)$	回归方程中化学成分 M 的非标准化系数
$A, \Delta A$	敏感性分析中的因变量，因变量改变值
$F, \Delta F$	敏感性分析中的自变量，自变量改变值
SAF	敏感性系数

5. 问题求解

5.1. 对问题一的求解

(1) 变量关联性分析

对问题一的第一部分，首先利用 SPSS Pro 在线分析工具与 SPSS 软件对表单 1 中的数据进行分析。对于表单 1 中这样的分类数据，选用**克莱姆相关系数**检验数据的相关性，再对数据进行**卡方检验**来分析其差异性。

表 1 表面风化与纹饰、类型、颜色的相关性与差异性分析

变量	值	表面风化		总计	克莱姆 相关系数	X ²	校正 X ²	P
		无风化	风化					
纹饰	C	13	17	30	0.292	4.957	4.957	0.084
	A	11	11	22				
	B	0	6	6				
	合计	24	34	58				
类型	高钾	12	6	18	0.344	6.88	5.452	0.009
	铅钡	12	28	40				
	合计	24	34	58				
颜色	蓝绿	6	9	15	0.341	6.287	6.287	0.507
	浅蓝	8	12	20				
	紫	2	2	4				
	深绿	3	4	7				
	深蓝	2	0	2				
	浅绿	2	1	3				
	黑	0	2	2				
	绿	1	0	1				
	合计	24	30	54				

从分析结果中可以明显地看到，对于每一个自变量，其克莱姆相关系数均低于 0.4，而 p 值则均大于 0.005，因此认为是否风化与单个变量不存在明显的关联性。

取 p 值较小的两组自变量（玻璃类型、纹饰类型）再次进行同样的分析，则得到了下述结果：

表 2 表面风化与纹饰及类型的相关性与差异性分析

变量	值	表面风化			总计	克莱姆 相关系数	X ²	校正 X ²	P
		无风化	风化						
纹饰及 类型	A 高钾	6	0	6	0.635	23.388	23.388	0.000	
	A 铅钡	5	11	16					
	B 高钾	0	6	6					
	C 高钾	6	0	6					
	C 铅钡	7	17	24					
	合计	24	34	58					

分析结果显示，克莱姆相关系数>0.5，p 值约为 0，表明表面是否风化与纹饰及类型的交叉归类存在明显的关联。从分析结果中可以看出，B 纹饰高钾玻璃极易风化，A 纹饰铅钡玻璃和 C 纹饰铅钡玻璃有较大风化倾向，而 A 纹饰高钾玻璃和 C 纹饰高钾玻璃则极不易风化。

(2) 构建预测模型

对问题一的第二部分，首先排除无效数据后根据分类求每一种化学成分含量的平均值，为保证数据的合理性，取成分平均值后对数据进行归一化处理（即使每一类玻璃的各化学成分数值相加后为 100%，后同）。得到的平均值结果如下：

（表格列过多，以图片形式放置，原表详见支撑材料，后同）

表 3 各类玻璃风化前后化学成分

类型	二氧化硅 (SiO ₂)	氧化钠 (Na ₂ O)	氧化钾 (K ₂ O)	氧化钙 (CaO)	氧化镁 (MgO)	氧化铝 (Al ₂ O ₃)	氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	五氧化二磷 (P ₂ O ₅)	氧化锶 (SrO)	氧化镉 (CdO)	二氧化硫 (SO ₂)
高钾 未风化	69.245593	0.7078955	9.5039642	5.431443	1.0991903	6.7428322	1.9675082	2.4980054	0.419305	0.6094352	1.428523	0.0424398	0.2003158	0.1035531
高钾 已风化	94.331225	0	0.5454606	0.8734063	0.1974367	1.9375565	0.2660375	1.567781	0	0	0.2810963	0	0	0
变化率 (%)	36.227045	-100	-94.2607	-83.91944	-82.03799	-71.26495	-86.47845	-37.23869	-100	-100	-80.32259	-100	-100	-100
铅钡 未风化	54.801661	0.7911405	0.2650281	1.2628274	0.5048155	3.275779	0.956783	1.5964789	24.193281	10.765978	0.9268096	0.3044668	0.066257	0.2886913
铅钡 已风化	34.629363	0.9812506	0.1470874	2.4163547	0.7219876	3.9541911	0.5726108	2.0563625	37.984902	10.803773	4.2807024	0.3774481	0.0575186	1.0164486
变化率 (%)	-36.80965	24.029889	-44.50119	91.344813	43.0201	20.709947	-40.15249	28.806122	57.005999	0.3510543	361.87504	23.970197	-13.18864	252.08836

现在根据平均值结果建立预测模型。考虑到数值变化，如果以风化前与风化后的化学成分比例差值作为变化量，则可能在应用模型时出现风化前某一化学成分比例<0 的情况，因此在这里使用风化后与风化前化学成分的变化率建立

预测模型，即：根据假设，设风化作用对于同种玻璃的作用是相同的，对每一种玻璃在风化时，其每一种组分有

$$\mu_r(M) = \mu_0(M) \times (1 + \eta(M)) \tag{5-1}$$

(3) 运用模型求解

根据计算得出的变化率，运用上述模型对已风化的文物进行其风化前的玻璃化学成分预测，并将得到的结果归一化处理，得到如下结果：

表 4 风化前成分预测

文物编号	二氧化硅 (SiO ₂)	氧化钠 (Na ₂ O)	氧化钾 (K ₂ O)	氧化钙 (CaO)	氧化镁 (MgO)	氧化铝 (Al ₂ O ₃)	氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	五氧化二磷 (P ₂ O ₅)	氧化锶 (SrO)	氧化锡 (SnO ₂)	二氧化硫 (SO ₂)
高钾玻璃														
07	74.67219	0	0	7.30765	0	7.565862	1.380868	5.669465	0	0	3.403962	0	0	0
09	73.34961	0	10.80925	4.054723	0	4.829951	2.489023	2.597194	0	0	1.870245	0	0	0
10	75.20993	0	16.97005	1.38274	0	2.984046	2.036122	1.41711	0	0	0	0	0	0
12	67.92094	0	17.26714	4.393972	0	4.985135	2.104903	2.579953	0	0	0.747958	0	0	0
22	60.91877	0	11.58529	9.277032	3.20229	10.9438	2.326368	0.787529	0	0	0.958917	0	0	0
27	74.45754	0	0	6.395136	3.289239	9.554214	1.618308	2.684391	0	0	2.001177	0	0	0
铅钡玻璃														
02	57.10335	0	1.881651	1.216334	0.820593	4.720436	3.090946	0.200755	30.04474	0	0.768761	0.152433	0	0
08	34.53088	0	0	0.838016	0	1.202503	0	8.755838	19.79012	33.71717	0.842115	0.323357	0	0
08	11.1271	0	0	2.542812	0	1.402288	0	3.718001	31.52222	46.53902	2.496499	0.652062	0	0
11	55.96599	0	0.398372	1.931363	0.522666	2.345846	0	4.029581	17.02542	15.32835	2.138187	0.31423	0	0
19	51.3069	0	0	1.674973	0.451233	3.234439	2.430711	2.980598	29.83082	5.831527	2.091158	0.167642	0	0
26-1	33.73269	0	0	0.810607	0	0.624506	0	8.838507	20.25768	34.61512	0.729925	0.390975	0	0
26-2	8.63915	0	1.057654	2.308539	0	1.434311	0	4.101374	27.96474	51.84123	1.919082	0.733925	0	0
34	56.26035	0	0.447566	0.405041	0	1.333246	0.780269	1.164764	29.45797	9.90132	0.073142	0.176326	0	0
36	59.79227	1.709045	0.240859	0.184639	0	1.265413	0.51052	0.504065	25.3045	10.30477	0.014471	0.169447	0	0
38	52.98328	1.131222	0	0.361325	0	2.16428	0.49264	0.576194	31.93031	9.918837	0.105662	0.33625	0	0
39	46.14326	0	0	0.644384	0	0.460026	0	0.758858	43.17609	7.991846	0.278975	0.546563	0	0
40	32.87963	0	0	1.215163	0	0.463443	0.394719	0	55.59945	8.289103	0.476488	0.682011	0	0
41	36.41478	0	0.988221	3.231247	2.37936	3.438138	3.728062	0.183865	35.02696	12.12346	2.013323	0.47258	0	0
43-1	43.15474	0	0	4.203309	0.834726	3.549411	2.918554	1.473142	35.81648	4.082417	3.490793	0.476429	0	0
43-2	25.77781	0	0	3.59458	0.8168	2.446189	1.666756	5.451636	50.03334	9.535266	0	0.67762	0	0
48	70.07635	0.535564	0.478746	1.223747	0.894071	9.387841	1.428964	0	8.308012	6.048508	0.197752	0.167445	1.252996	0
49	51.08731	0	0	2.683981	1.152498	4.996741	5.133413	0.609352	24.40982	6.816041	2.694778	0.416065	0	0
50	36.71161	0	0	2.151032	0.423997	1.998428	0.711397	1.131855	36.15659	18.25715	1.771053	0.686893	0	0
51	44.78777	0	0	3.554034	1.343944	2.755932	0.93024	0.77183	43.34495	0	2.511298	0	0	0
52	47.5977	1.149367	0	1.386264	0.449357	1.122713	0.449045	0.635001	35.29068	10.06056	1.444582	0.414727	0	0
54-1	40.78741	0	0.666985	1.928609	1.035315	3.976419	0	0.745397	40.86127	8.115487	1.061953	0.821155	0	0
54-2	37.03465	0	0	0	1.061531	4.135083	0	1.422859	50.92583	0	4.18436	1.235686	0	0

5.2. 对问题二的求解

(1) 玻璃类型的分类规律

将问题一中预测后的数据与未风化文物的数据进行整合。首先以玻璃类型为因变量，各化学成分的占比为自变量，排除无效和重复的数据后进行相关性分析，结果如下：

表 5 玻璃类型与化学成分相关性

变量名	玻璃类型	样本量	平均值	标准差	F	P
二氧化硅 (SiO ₂)	铅钡	40	48.48	15.823	34.429	0.000
	高钾	18	69.85	7.694		
	合计	58	55.112	16.983		
氧化钠 (Na ₂ O)	铅钡	40	0.092	0.579	0.135	0.714
	高钾	18	0.07	0.162		
	合计	58	0.085	0.487		
氧化钾 (K ₂ O)	铅钡	40	1.166	1.384	142.299	0.000
	高钾	18	1.45	1.333		
	合计	58	1.254	1.364		
氧化钙 (CaO)	铅钡	40	1.458	1.269	61.156	0.000
	高钾	18	5.45	2.957		
	合计	58	2.697	2.68		
氧化镁 (MgO)	铅钡	40	0.371	0.993	9.288	0.004
	高钾	18	0.47	1.104		
	合计	58	0.402	1.02		
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	铅钡	40	12.789	11.622	53.912	0.000
	高钾	18	0.404	0.852		
	合计	58	8.945	11.227		
氧化铁 (Fe ₂ O ₃)	铅钡	40	0.258	0.439	6.807	0.012
	高钾	18	9.49	5.307		
	合计	58	3.123	5.205		
氧化铜 (CuO)	铅钡	40	1.025	1.393	1.179	0.282
	高钾	18	1.977	1.379		
	合计	58	1.321	1.446		
氧化铅 (PbO)	铅钡	40	28.781	11.289	132.608	0.000
	高钾	18	0.278	0.52		
	合计	58	19.935	16.255		
氧化钡 (BaO)	铅钡	40	1.906	2.44	23.588	0.000
	高钾	18	2.541	1.638		
	合计	58	2.103	2.228		
五氧化二磷 (P ₂ O ₅)	铅钡	40	2.765	1.784	0.623	0.433
	高钾	18	6.763	2.62		
	合计	58	4.005	2.776		
氧化锶 (SrO)	铅钡	40	0.053	0.216	25.64	0.000
	高钾	18	0.135	0.572		
	合计	58	0.078	0.362		

氧化锡 (SnO ₂)	铅钡	40	0.363	0.3	0.742	0.393
	高钾	18	0.028	0.045		
	合计	58	0.259	0.295		
二氧化硫 (SO ₂)	铅钡	40	0.493	0.565	0.028	0.869
	高钾	18	1.096	1.066		
	合计	58	0.68	0.798		

从表中可知，二氧化硅、氧化钾、氧化钙、氧化镁、氧化铝、氧化铅、氧化钡、氧化锶的 p 值低于 0.005，我们认为这些化学成分是与玻璃的分类有统计学意义的，根据模型假设我们认为其它成分不是玻璃分类的依据。

现在对上述认为与分类有关的变量在归一化处理，使得到的模型仅与这几种化学成分的相对比例相关。设定因变量 Y=1 时为高钾玻璃，Y=-1 时为铅钡玻璃，然后使用最小二乘法进行线性回归，得到如下表的结果：

表 6 分类依据变量的线性回归

	非标准化系数		t	P	R ²	调整 R ²	F
	B	标准误差					
常数	0.004	0.002	1.755	0.085			
二氧化硅 (SiO ₂)	-0.003	0.002	-1.318	0.194			
氧化钾 (K ₂ O)	0.053	0.013	4.176	0.000			
氧化钙 (CaO)	0.069	0.023	2.927	0.005			
氧化镁 (MgO)	0.039	0.077	0.502	0.618	0.875	0.858	F=50.132 P=0.000
氧化铝 (Al ₂ O ₃)	0.005	0.027	0.182	0.856			
氧化铅 (PbO)	-0.029	0.004	-7.012	0.000			
氧化钡 (BaO)	-0.013	0.004	-2.988	0.004			
氧化锶 (SrO)	0.266	0.227	1.171	0.247			

根据线性回归结果，可以得知线性回归方程能够较好地玻璃类型进行分类，因此我们构建如下的分类模型来表示高钾玻璃和铅钡玻璃的分类规律：

$$Y = 0.004 + \sum B(M)\mu_0(M) \quad (5-2)$$

其中 M 为与分类有关的化学成分

当 $Y>0$ 时，我们认为这类玻璃是高钾玻璃；当 $Y<0$ 时，我们认为这类玻璃是铅钡玻璃。当出现 $Y=0$ 的情况，我们则比较氧化钾占比与氧化铅和氧化钡占比之和的大小，若有

$$\mu_0(\text{氧化钾}) > \mu_0(\text{氧化铅}) + \mu_0(\text{氧化钡})$$

则判断为高钾玻璃，反之判断为铅钡玻璃。

(2) 玻璃亚类的划分

① 高钾玻璃亚类划分

首先，使用 SPSS 软件对所有未风化高钾玻璃（包括预测值）进行聚类分析。（结果见支撑文件）从结果中见以氧化钙、氧化铝、氧化锶等成分聚类可以获得较良好的聚类效果。经观察可知氧化钙和氧化锶的含量存在一定的负相关，因此拟定将高钾玻璃再分为“钾钙玻璃”和“钾锶玻璃”两类。

现根据聚类结果，取高氧化钙含量和低氧化锶含量的交集定为典型钾钙玻璃，低氧化钙含量和高氧化锶含量定为典型钾锶玻璃，因变量 $Y=1$ 为钾锶玻璃， $Y=-1$ 为钾钙玻璃，进行最小二乘回归得到：

$$Y = -0.032 \times \mu_0(\text{CaO}) + 18.469 \times \mu_0(\text{SrO}) - 0.769 \quad (5-3)$$

当 $Y>0$ 时，我们认为这类玻璃是钾锶玻璃；当 $Y<0$ 时，我们认为这类玻璃是钾钙玻璃。以此模型为依据，对数据归一后的高钾玻璃进行分类。

表 7 高钾玻璃亚类划分

文物或 文物采样点	氧化钙 (CaO)	氧化锶 (SrO)	Y	类型
03 部位 1	2.01	0	-0.83332	钾钙玻璃
06 部位 1	0	0.11120097	1.284771	钾锶玻璃
03 部位 2	5.936488673	0.101132686	0.908852	钾锶玻璃
06 部位 2	5.473492513	0.121408337	1.298139	钾锶玻璃
01	6.47474644	0	-0.97619	钾钙玻璃
04	7.412034145	0	-1.00619	钾钙玻璃
05	7.61579111	0.062169723	0.135507	钾锶玻璃
07	7.307649851	0	-1.00284	钾钙玻璃
09	4.054723062	0	-0.89875	钾钙玻璃
10	1.382739784	0	-0.81325	钾钙玻璃
12	4.393971947	0	-0.90961	钾钙玻璃
13	9.130982368	0	-1.06119	钾钙玻璃
14	8.606985986	0	-1.04442	钾钙玻璃
16	8.586854948	0.041532551	-0.27671	钾钙玻璃
18	0	0.071979434	0.560388	钾锶玻璃
21	4.780755177	0	-0.92198	钾钙玻璃
22	9.277031799	0	-1.06587	钾钙玻璃
27	6.395136212	0	-0.97364	钾钙玻璃

下面对分类模型进行合理性分析和敏感性分析，并对模型进行改进。从表中数据可知，对于同一文物的不同取样点如文物 03，模型将其分类为两种玻璃，但是 03 显然为钾钙玻璃。从文物 03 取样点 2 的氧化锶含量看出，极微量的氧化锶就可能导致文物被判定为钾锶玻璃，这表明模型对锶含量的敏感性过高，在改进模型时应当适当降低氧化锶的系数。

② 铅钡玻璃亚类划分

同样使用 SPSS 软件对所有未风化铅钡玻璃（包括预测值）进行聚类分析。（结果见支撑文件）从结果中见仅有氧化钙、氧化锶成分聚类可以获得较良好的聚类效果，尽管其相关性不够明显，仍拟定将铅钡玻璃再分为“高钙高锶类型”和“低钙低锶类型”两类。

与上述高钾玻璃亚类划分时做同样处理，再设 Y=1 为高钙高锶类型，Y=-1 为低钙低锶类型，进行最小二乘法回归得到：

$$Y = -0.444 \times \mu_0(CaO) - 1.040 \times \mu_0(SrO) + 1.164 \quad (5-4)$$

当 $Y > 0$ 时, 我们认为这类玻璃是高钙高锶类型; 当 $Y < 0$ 时, 我们认为这类玻璃是低钙低锶类型。以此模型为依据, 对数据归一后的铅钡玻璃进行分类。

表 8 铅钡玻璃亚类划分

文物 或采样点	氧化钙(CaO)	氧化锶(SrO)	Y	类型
02	1.216333734	0.152433234	0.465417	高钙高锶类型
08	0.838016353	0.323356556	0.45563	高钙高锶类型
11	1.931362767	0.314229989	-0.02032	低钙低锶类型
19	1.674972739	0.167642023	0.245964	高钙高锶类型
20	0	0	1.164	高钙高锶类型
24	0.475323625	0.920307443	-0.00416	低钙低锶类型
26	0.810606736	0.390975369	0.397476	高钙高锶类型
31	1.625520675	0.304785126	0.125292	高钙高锶类型
32	0.466247719	0	0.956986	高钙高锶类型
33	0.640256102	0	0.879726	高钙高锶类型
34	0.405041299	0.17632608	0.800783	高钙高锶类型
35	0.394969338	0	0.988634	高钙高锶类型
36	0.184638939	0.169446819	0.905796	高钙高锶类型
37	0.890178036	0.310062012	0.446296	高钙高锶类型
38	0.361325491	0.336250326	0.653871	高钙高锶类型
39	0.644383618	0.546563361	0.309468	高钙高锶类型
40	1.215163271	0.682010575	-0.08482	低钙低锶类型
41	3.231247361	0.472580237	-0.76216	低钙低锶类型
45	0.854179378	0.233882449	0.541507	高钙高锶类型
46	0	0.435972828	0.710588	高钙高锶类型
47	0.894509562	0.873946124	-0.14207	低钙低锶类型
48	1.22374689	0.167444802	0.446514	高钙高锶类型
49	2.683981217	0.416064818	-0.4604	低钙低锶类型
50	2.151032478	0.686893472	-0.50543	低钙低锶类型
52	1.386263844	0.414726593	0.117183	高钙高锶类型
54	1.928609084	0.821155423	-0.5463	低钙低锶类型
55	1.172442415	0	0.643436	高钙高锶类型
56	0.693956839	0	0.855883	高钙高锶类型
57	0.764260361	0	0.824668	高钙高锶类型
58	1.967616556	0.20884085	0.073184	高钙高锶类型
08 严重风化点	2.542812406	0.652061677	-0.64315	低钙低锶类型
23 未风化点	0.564461504	0.372544592	0.525933	高钙高锶类型
25 未风化点	0.292411356	0.143275802	0.885163	高钙高锶类型

26 严重风化点	2.308538726	0.733924738	-0.62427	低钙低锶类型
28 未风化点	1.35778701	0.121592867	0.434686	高钙高锶类型
29 未风化点	3.011317704	0.252627324	-0.43576	低钙低锶类型
30 部位 1	4.583971414	0.357325166	-1.2429	低钙低锶类型
30 部位 2	4.295845998	0.486322188	-1.24913	低钙低锶类型
42 未风化点 1	0.8060402	0.357106418	0.434727	高钙高锶类型
42 未风化点 2	0	0	1.164	高钙高锶类型
43 部位 1	3.594580121	0.6776197	-1.13672	低钙低锶类型
43 部位 2	4.203309267	0.476429229	-1.19776	低钙低锶类型
44 未风化点	2.158999193	0.262308313	-0.0674	低钙低锶类型
49 未风化点	2.117263844	0.305374593	-0.09365	低钙低锶类型
50 未风化点	3.218485661	0.237260161	-0.51176	低钙低锶类型
51 部位 1	3.755376062	0.409105213	-0.92886	低钙低锶类型
51 部位 2	3.554033707	0	-0.41399	低钙低锶类型
53 未风化点	0.79389313	0.27480916	0.52571	高钙高锶类型
54 严重风化点	0	1.235685733	-0.12111	低钙低锶类型

下面对分类模型进行合理性分析和敏感性分析，并对模型进行改进。从表中数据可知，对于同一文物的不同取样点，该模型能够将其划分为同一种类的玻璃，因此我们认为本模型是较为合理的，对钙-锶的相对比例敏感性较为适中。

5.3. 对问题三的求解

经检验，表格 3 中所有数据均符合要求。首先选取与模型有关的变量，对这些变量进行归一处理，再运用问题二第一部分得到的模型，带入表格 3 中的数据，得到如下结果：

表 9 表单 3 文物分类结果

文物编号	Y	类别
A1	0.325238655	高钾
A2	-0.690829899	铅钡
A3	-0.615892171	铅钡
A4	-0.652975293	铅钡
A5	-0.237671007	铅钡
A6	-0.148760863	铅钡
A7	-0.116389836	铅钡
A8	-0.855690544	铅钡

接下来对这一模型进行敏感性分析。由于模型得的方程是线性方程，因此其敏感度系数

$$SAF = \frac{\frac{\Delta A}{A}}{\frac{\Delta F}{F}}$$

与每个自变量的偏导数呈正相关。因此分别对方程的每一个自变量求偏导数，结果如下：

表 10 玻璃分类回归方程的偏导数

变量	偏导数
二氧化硅(SiO ₂).	-0.003
氧化钾(K ₂ O).	0.053
氧化钙(CaO).	0.069
氧化镁(MgO).	0.039
氧化铝(Al ₂ O ₃).	0.005
氧化铅(PbO).	-0.029
氧化钡(BaO).	-0.013
氧化锶(SrO).	0.266

从分析结果得出，类型的划分对二氧化硅不敏感，这一结论基本与二氧化硅是玻璃的基本成分这一事实是符合的；类型划分对氧化铝也不敏感。同时，氧化钾偏导数>0，氧化铅、氧化钡的偏导数<0，符合回归时对方程因变量的设置，证明模型基本是合理的。模型对氧化锶的敏感性极大，表明氧化锶可能与高钾玻璃有较大关联性。

5.4. 对问题四的求解

利用 SPSS Pro 在线分析工具，对所有未风化的高钾玻璃和铅钡玻璃样本（包含预测值）分别进行变量相关性分析，并得出其 Pearson 相关系数，作出 Heatmap 结果如下图所示：

图 1 高钾玻璃的化学成分相关性

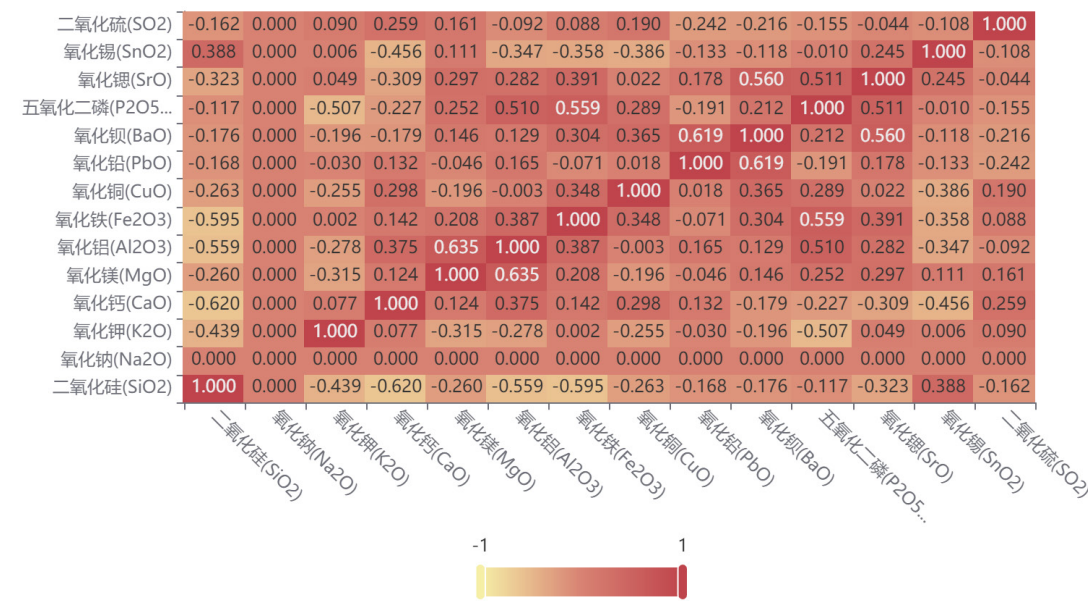
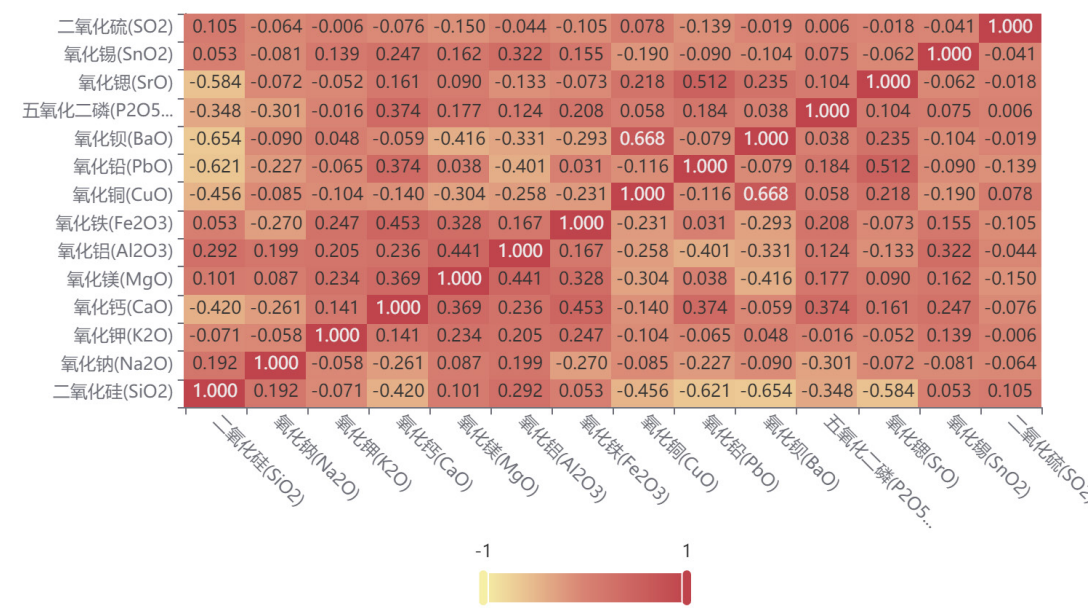


图 2 铅钡玻璃的化学成分相关性



去除 p 值大于 0.02 的数据后，整理成下表：

表 11 两类玻璃化学成分间的相关性

高钾玻璃			铅钡玻璃		
变量组	Pearson 相关系数	P	变量组	Pearson 相关系数	P
二氧化硅-氧化钙	-0.620	0.006	二氧化硅-氧化钙	-0.420	0.003
二氧化硅-氧化铁	-0.595	0.009	二氧化硅-氧化铜	-0.456	0.001
二氧化硅-氧化铝	-0.559	0.016	二氧化硅-氧化铅	-0.621	0.000
氧化铅-氧化钡	0.560	0.006	二氧化硅-氧化钡	-0.654	0.000
氧化钡-氧化锶	0.511	0.016	二氧化硅-氧化锶	-0.584	0.000
氧化镁-氧化铝	0.635	0.005	氧化钙-氧化镁	0.369	0.009
			氧化钙-氧化铁	0.453	0.001
			氧化钙-氧化钡	0.374	0.008
			氧化镁-氧化铝	0.441	0.002
			氧化镁-氧化钡	-0.416	0.003
			氧化铝-氧化铅	-0.401	0.004
			氧化铜-氧化钡	0.668	0.000
			氧化铅-氧化锶	0.512	0.000

下面对两类玻璃的化学成分间的关联进行差异性分析。表中可见，铅钡玻璃中相关的化学成分明显多于高钾玻璃。两类玻璃的二氧化硅和氧化钙都呈现较大的相关性，推测与玻璃炼制时加入石灰石作稳定剂相关；此外高钾玻璃的二氧化硅成分与氧化铁、氧化铝相关，而铅钡玻璃的二氧化硅成分和氧化铜、氧化铅、氧化钡、氧化锶相关。铅钡玻璃的金属氧化物间存在明显的相关关系，而高钾玻璃则没有。

6. 模型评价、改进与推广

6.1. 模型优点

1. 本文中对相关性的分析考虑到了两个及以上的自变量共同作用与因变量的关系，使得结果更加准确直观；
2. 本文中对数据进行了归一化处理，包括在相关性分析前和建立模型以及进行预测时，使得使用的数据是化学元素间的相对比例关系而非绝对比例，使得分析更为准确；
3. 本文对于离散的定类变量采取了卡方分析的分析方式使得结果更加直观；
4. 本文对化学元素间相关性的分析采用了多变量相关性分析和聚类分析，使得数据间的相关关系更为直观。

6.2. 模型缺点

1. 本文用到的回归模型多为采用精确度较低最小二乘法的线性回归模型，且数据量较小，对于未知数据的预测可能存在误差；
2. 本文中预测模型中存在-100%的情况，预测后的数据出现 0 数据，可能与现实情况存在较大的出入。

6.3. 改进

应当收集更多的数据来完善模型，以获得更加准确的预测结果；以及应当在后期产生 0 值或出现分类错误后进行一定的修正。

6.4. 推广

本文主要建立了化学成分相关关系与产品类型之间的预测模型，对研究通过已知成分含量推测产品种类的问题有一定参考价值，可以推广使用于考古

学、化学、食品安全等领域。以及本文中聚类分析和多变量相关性分析的方法可以运用到对于多变量的分析中，例如对于人类行为与不同参数的分析。

7. 参考文献

- [1] 干福熹, 承焕生, 李青会. 中国古代玻璃的起源——中国最早的古代玻璃研究[J]. 中国科学(E 辑: 技术科学), 2007(03): 382-391.
- [2] 王承遇, 陶瑛. 硅酸盐玻璃的风化[J]. 硅酸盐学报, 2003(01): 78-85.

附录

附录一：归一.py

```
part=["SiO2","Na2O","K2O","CaO","MgO","Al2O3","Fe2O3","CuO","PbO",
      "BaO","P2O5","SrO","SnO2","SO2"]
sum,data=0,[]
for i in part:
    inp=float(input("请输入%s: " %i))
    data.append(inp)
    sum+=inp
print("归一结果为: (单位为%) ")
for i in range(len(data)):
    data[i]=(data[i]/sum)*100
    print("%s: %.2f" %(part[i],data[i]))
```

附录二：变化率.py

```
part=["SiO2","Na2O","K2O","CaO","MgO","Al2O3","Fe2O3","CuO","PbO",
      "BaO","P2O5","SrO","SnO2","SO2"]
delta=[]
for i in part:
    inp=float(input("请输入风化前%s 的比例: " %i))
    inp2=float(input("请输入风化后%s 的比例: " % i))
    delta.append(((inp2-inp)/inp)*100)
print("变化率为: (单位为%) ")
for i in range(len(part)):
    print("%s: %.2f" % (part[i], delta[i]))
```

附录三：SPSS 使用 GUI 操作，未使用命令行