

题目

摘要

摘要

关键字：关 键 字

一、问题重述与问题分析

1.1 问题重述

玻璃是早期丝绸之路的重要商品，从西亚和埃及地区传入我国后，古人因地制宜、就地取材制作出外观相似但化学成分不同的玻璃制品。玻璃炼制时需要助熔剂，不同的助熔剂会导致玻璃的化学成分不同，例如铅钡玻璃和钾玻璃分别以铅矿石和草木灰作为助熔剂。同时，古代玻璃易与外界环境进行元素交换而导致化学成分比例发生改变。

现有提供高钾玻璃和铅钡玻璃的相关数据，完成下列问题：

1. 分析玻璃文物表面风化和玻璃类型、纹饰和颜色的关系；对不同的玻璃类型分析表面风化与否和玻璃化学成分含量之间的统计规律；根据风化点的检测数据预测风化前的化学成分含量；
2. 根据附件数据分析铅钡玻璃和高钾玻璃的分类规律；对不同的玻璃类型，选择适当的化学成分划分亚类，并给出具体的方法和结果，并对分类结果进行合理性和敏感性分析；
3. 针对附件表单 3 的化学成分，鉴别其所属的类型，同样需要对结果进行敏感性分析；
4. 分析不同类别玻璃文物的化学成分之间的关系以及比较不同类别化学成分关系的差异性。

1.2 问题分析

1.2.1 数据预处理

1.2.2 问题一的分析

问题一要求分析附件表 1 中文物表面风化与玻璃类型、颜色和纹饰之间的关系，随后分析表 2 数据，得出风化与化学成分含量的统计规律，最后依据表 2 风化点的检测数据，预测风化前的化学成分含量。本文首先对附件表单 1 的数据进行可视化，作出以玻璃类型、纹饰和颜色为自变量，是否风化为因变量的三维气泡图，再对高钾玻璃和铅钡玻璃分别作风化与纹饰和颜色的二维散点图，得到四者之间的定性关系。接着，利用各个化学成分含量风化前后变换的散点图与 spearman 系数表，相互印证，得到对于某种玻璃类型最重要的几个化学成分指标，进一步分析得出化学成分与风化的统计规律。最后，利用前文挑选的重要的化学成分指标构建逻辑回归模型，并通过同时地不等幅度地调节成分含量，使风化结果翻转，达到预测风化前化学成分含量的效果。

1.2.3 问题二的分析

问题二要求分析两类玻璃的分类规律，之后选取合适的化学成分划分亚类并给出方法和具体结果，并对亚类划分结果做合理性和敏感性分析。本文首先作出不同玻璃文物的不同化学成分含量的散点图，得出初步的高钾玻璃和铅钡玻璃的分类规律。未完待续

1.2.4 问题三的分析

问题三要求预测附件表单 3 中文物的类型，并对结果做敏感度分析。未完待续

1.2.5 问题四的分析

问题四要求分析同类玻璃化学成分的联系以及不同类别化学成分联系的差异性。未完待续

二、模型假设与符号说明

2.1 符号说明

三、数据预处理

3.1 数据清洗

3.1.1 处理缺失值

对于表单 1 的数据，我们首先找出缺失值，缺失值数据如表1所示

表 1 表单 1 缺失值数据

文物编号	纹饰	类型	颜色	表面风化
19	A	铅钡	NaN	风化
40	C	铅钡	NaN	风化
48	A	铅钡	NaN	风化
58	C	铅钡	NaN	风化

可以观察到，表单 1 的数据仅存在颜色属性的缺失，缺失数据量为 4，本文中将其作为一种新的颜色特征进行分析，故对此数据保留。

3.1.2 处理含量空白值

对于表单 2 的数据，由于空白处表示未检测到相关化学成分，故对空白处使用“补 0”操作。

3.1.3 处理异常值

对于表单 2 的数据，针对每个文物样品进行成分比例数据的加和，求解出 15，17 号文物的成分比例累加和低于 85%，属于异常数据，进行剔除操作。

3.1.4 处理奇异值

对于表单 2 的数据，部分数据存在文物编号为“未风化点”，而表面“风化”，对于此类数据进行分类与标记，在数据处理过程中需考虑其“未风化”的特性。

3.2 数据规约

3.2.1 归一化处理

由于表单 2 中不同的化学成分含量相差较大，故考虑首先对各列化学成分数据进行标准化处理，使处理后的数据更加能体现该化学成分含量的相对大小，使数据更加直观且具有可比性。此处使用了最小——最大规范化方法 (minmax-scale)，方法公式如下：

$$x_i = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}$$

3.2.2 字符数据数值化

由于表单中数据多为离散数据，且问题多为分类问题，故考虑将“字符变量”转换为“0-1 变量”。本文做出了如下定义：

- 风化为 1，无风化为 0；
- 铅钡玻璃类型是 1，高钾玻璃类型是 0

四、问题 1 模型的建立与分析

4.1 风化结果与玻璃类型、纹饰与颜色的关系的描述性分析

首先对数据的整体进行刻画，绘制以玻璃类型、纹饰和颜色为自变量，是否风化为因变量的三维散点气泡图，如图1所示。

为了得到更加具体的关系特征，对图像进行降维处理，分别得到高钾玻璃和铅钡玻璃的纹饰、颜色与有无分化关系的二维散点图，如图2所示。

由图，可以得出如下的规律：

- 由高钾玻璃的二维图，可以观察到高钾玻璃中 B 纹饰——紫颜色的种类风化结果表现为风化，且数据样本较多，其他类型的纹饰与颜色均表现为未风化；

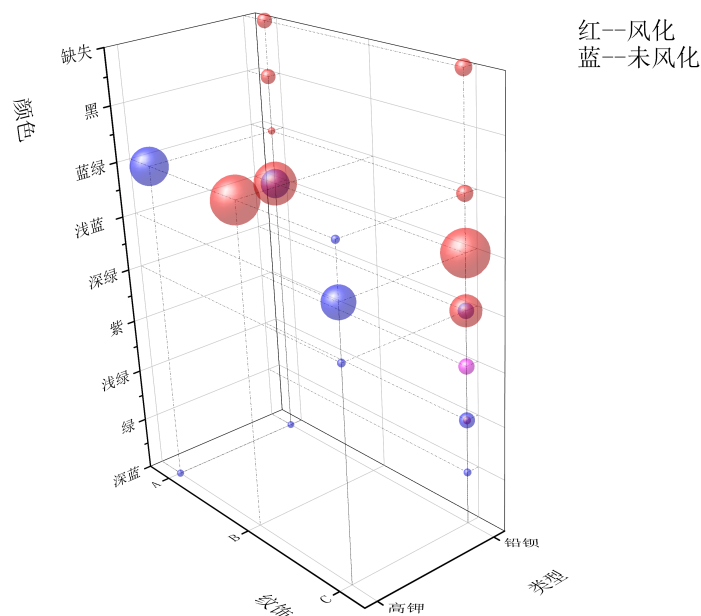


图1 描述数据整体特征的三维散点气泡图

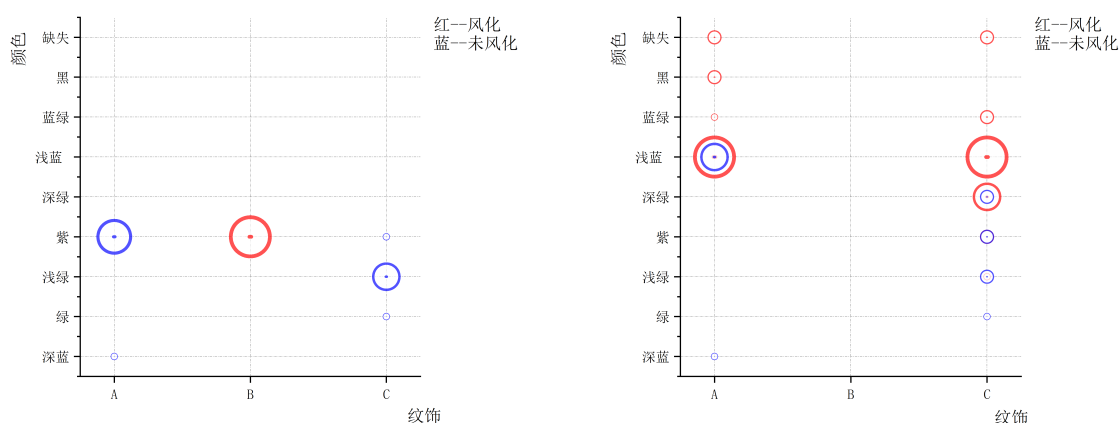


图2 描述高钾玻璃(左)和铅钡玻璃(右)数据特征的二维散点图

- 由铅钡玻璃的二维图，可以观察到 A 纹饰的浅蓝色同时表现出了未风化、风化两种结果，推测当 A 纹饰的铅钡玻璃介于风化与未风化的过渡地带时，往往呈现出浅蓝色，而 A 纹饰的其他颜色都具有较好的区分属性，如 A 纹饰——深蓝色表现为未风化，而 A 纹饰——蓝绿色/黑色/缺失颜色均表现为风化；
- 由铅钡玻璃的二维图，可以观察到 C 纹饰的深绿色、紫色、浅绿色同时表现出了未风化、风化两种结果，推测当 C 纹饰的铅钡玻璃介于风化与未风化的过渡地带时，往往呈现出这三种颜色，而 C 纹饰的其他颜色，如 C 纹饰——绿色表现为未风化，C 纹饰——蓝绿色/缺失颜色均表现为风化。

基于上述的规律，本文做出了三个维度数据与风化结果的关系特征的推导：

- 玻璃类型会对风化结果产生较显著的影响，铅钡玻璃风化比重比高钾玻璃大
- 风化过程中会存在颜色的渐变，这种渐变过程会因玻璃类型和纹饰存在差异，如铅钡玻璃的 C 纹饰，初始为绿色，经过风化由于化学成分改变逐渐变成浅绿、深绿的过度颜色，最终被完全风化，变成蓝绿色。

4.2 基于 Spearman 相关系数的按含量比例分类的分类模型

本文设计了基于 Spearman 相关系数的按含量比例分类的模型，具体流程如下所示：首先针对高钾玻璃做具体的流程分析：

- Step1: 绘制高钾玻璃风化前后的各个归一化后的化学成分含量的散点图如图3（左）所示，观察数据特征。

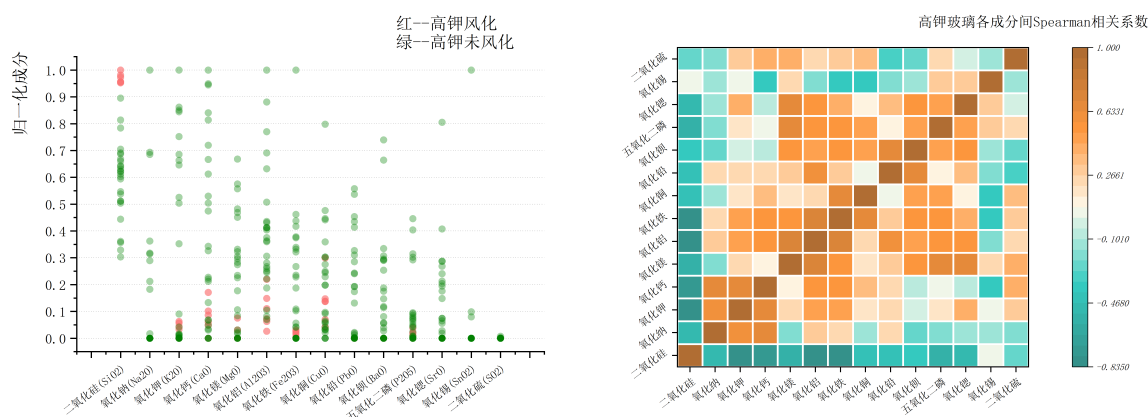


图3 高钾玻璃成分含量散点图（左）与各成分间的 Spearman 相关系数热力图（右）

由图3（左）可以初步得出，高钾玻璃风化前后对部分化学成分含量有较大影响，其中，对 SiO_2 的含量有正向影响、对 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 P_2O_5 的含量有负向影响。

- Step2: 计算高钾玻璃各个化学成分的 Spearman 相关系数。

定义：X 和 Y 为两组数据，其斯皮尔曼（等级）相关系数为：

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

其中， d_i 为 X_i 和 Y_i 之间的等级差。

若某两种 Spearman 相关性较大，则可以推测在风化前后这两种化学成分极可能存在某种化学转换关系，结合步骤 1，由于众多成分中只有 SiO_2 含量明显减少，故主要探究 SiO_2 与其他化学成分含量的 Spearman 系数，将各成分间的 Spearman 相关系数按颜色划分，得到热力图如图3（右）所示。

以 Spearman 相关系数 0.6 为分界，选出与 SiO_2 相关性最强的五个化学成分，分别为： K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ，此结果与步骤一的结果得到了相互印证。

- Step3: 以化学成分含量的比例作为是否风化的依据。

基于上述分析，构造 SiO_2 与其他五个化学成分的比例关系 p_1, p_1 公式如下所示：

$$p_1 = \frac{n(SiO_2)}{n(K_2O) + n(CaO) + n(MgO) + n(Al_2O_3) + n(Fe_2O_3)}$$

各个高钾玻璃的文物样品的 p_1 如表2所示，由于篇幅关系，仅展示 2 个风化样品与 2 个未风化样品的 p_1 值，完整表格见附录A。

表 2 高钾玻璃样品的 p_1 示意值

文物 采样点	类型	表面 风化	二氧化硅 (SiO ₂)	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)	高钾的比例 (区分风化)
10	高钾	风化	96.77	0.92	0.21	0.00	0.81	0.26	43.99
.....									
22	高钾	风化	92.35	0.74	1.66	0.64	3.50	0.35	13.40
17	高钾	无风化	60.71	5.71	0.00	0.85	0.00	1.04	7.99
.....									
06 部位 2	高钾	无风化	59.81	7.68	5.41	1.73	10.05	6.04	1.93

依照表格信息，可以选取 $p_1 = 10.7$ 作为区分高钾玻璃风化与否的依据。

- Step4: 总结统计规律。

当高钾玻璃中的 $p_1 = \frac{n(SiO_2)}{n(K_2O) + n(CaO) + n(MgO) + n(Al_2O_3) + n(Fe_2O_3)}$ 大于 10.7 时，高钾玻璃出现风化，小于 10.7 时，高钾玻璃不风化。

接着对铅钡玻璃进行分析，铅钡玻璃的分析流程与高钾玻璃类似，首先得出铅钡玻璃的风化前后化学成分含量归一化后的散点图，如图4(左) 所示

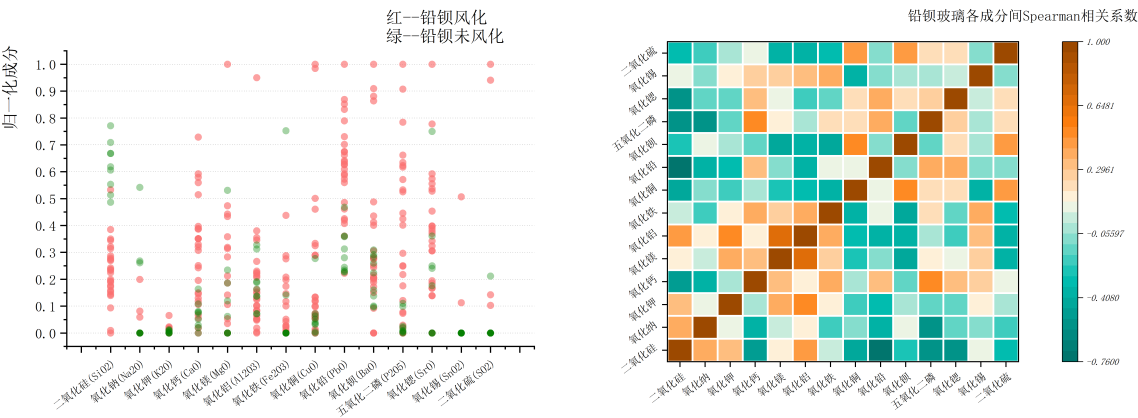


图 4 铅钡玻璃成分含量散点图 (左) 与各成分间的 Spearman 相关系数热力图 (右)

从图中除了能分析出风化后 SiO_2 含量减少之外，较难分析铅钡玻璃中风化前后化

学成分的变化，故要求解 Spearman 相关系数进行进一步观察，可视化 Spearman 相关系数热力图如图4(右) 所示。

从中提取出与 SiO_2 相关性较强的 PbO 、 CuO 、 BaO 三个化学成分，同样地，构造 SiO_2 与这三个化学成分含量的比例关系值 p_2 , 即

$$p_2 = \frac{n(SiO_2)}{n(PbO) + n(CuO) + n(BaO)}$$

各个铅钡玻璃的文物样品的 p_2 如表3所示，由于篇幅关系，仅展示 2 个风化样品与 2 个未风化样品的 p_2 值，完整表格见附录B。

表 3 铅钡玻璃样品的 p_2 示意值

文物 采样点	类型	表面 风化	二氧化硅 (SiO2)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	铅钡的比例 (区分风化)
26 严重风化点	铅钡	风化	3.72	3.60	29.92	35.45	0.05
.....							
11	铅钡	风化	33.59	4.93	25.39	14.61	0.75
50 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	45.02	0.70	30.61	6.22	1.20
.....							
29 未风化点	铅钡	无风化	63.30	0.74	12.31	2.03	4.20

依照表3信息，选取 $p_2 = 0.70$ 作为分解规律，得到如下结论：

当铅钡玻璃中的 $p_2 = \frac{n(SiO_2)}{n(PbO)+n(CuO)+n(BaO)}$ 大于 0.7 时，高钾玻璃出现风化，小于 0.7 时，高钾玻璃不风化。此分类结果不完全准确，有 3 个样本不符合此规律，分别是 11，36 和 48。

4.3 基于反向传播变换的线性逻辑回归的预测模型

预测风化前化学成分含量之前，先将其中的化学成分分为三类，如图5所示。

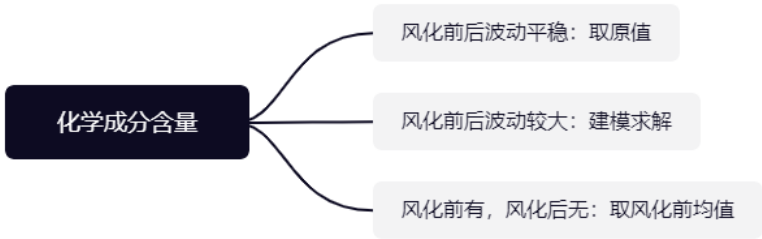


图 5 三类化学成分

模型算法流程如图6所示。

本节首先对高钾玻璃风化前的化学成分进行预测，预测过程如下：

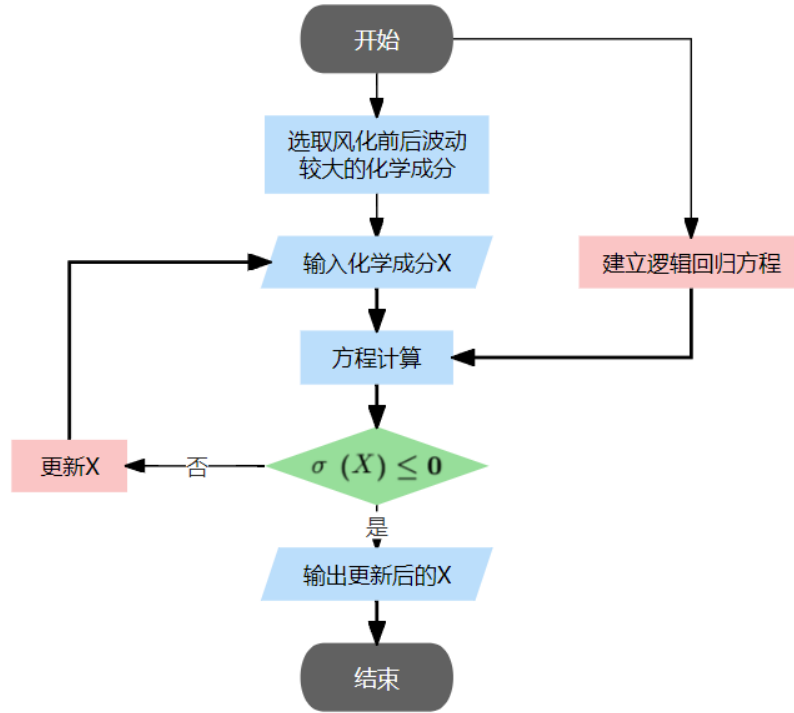


图6 模型算法流程图

4.3.1 选取特征（化学成分含量）

特征量的选取主要基于图3(左), 由上述分析可知, 风化前后只对 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 的含量有显著影响, 故将这七个化学成分含量视为系统输入的特征值。为了方便表达, 选取的七个特征值依次用 x_1 、 x_2 x_7 表示。对于其他含量, 风化前后波动较平稳的 P_2O_5 使用原值近似预测值, 风化后消失的元素使用风化前元素的平均值近似预测值。

4.3.2 建立线性逻辑回归方程

- step1: 构建一般方程。

引入 sigmoid 函数, sigmoid 有两个特性, 第一个是其函数值在趋于正无穷或负无穷时, 函数趋近平滑状态, 第二个是 sigmoid 函数输出范围为 (0, 1), 因此, sigmoid 函数经常用于二分类问题, 其函数表达式如下所示:

$$\sigma(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}}$$

为了建立输出与特征的关系, 考虑使用 x_i 的线性表达来替代 z , 则 z 可以被表达为

$$z = w_0 + w_1 \cdot x_1 + w_2 \cdot x_2 + \dots + w_7 \cdot x_7 = \vec{w}^T \cdot \vec{x}$$

具体到本问题中， \vec{w} 、 \vec{x} 的维度是 8，且 \vec{x} 的第一个元素是 1，将与 w_0 相乘，形成偏置。此时，线性逻辑回归的表达式就可以表达为：

$$\sigma_w(x) = \frac{1}{1 + e^{-\vec{w}^T \cdot \vec{x}}}$$

- step2: 构建逻辑回归的损失函数。

单个样本点的损失值记为 $cost$ ，构造如下所示的 $cost$ 的表达式。

$$cost(\sigma_w(x), y) = \begin{cases} -\log(\sigma_w(x)) & \text{if } y = 1 \\ -\log(1 - \sigma_w(x)) & \text{if } y = 0 \end{cases}$$

构建 $cost$ 表达式后，就可以构建出逻辑回归的损失函数

$$\begin{aligned} J(\theta) &= \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m cost(\sigma_w(x^{(i)}), y^{(i)}) \\ &= -\frac{1}{m} \left[\sum_{i=1}^m y^{(i)} \log \sigma_w(x^{(i)}) + (1 - y^{(i)}) \log (1 - \sigma_w(x^{(i)})) \right] \end{aligned}$$

- step3: 代入数据，训练模型。

代入高钾玻璃的数据，标记风化为 1，无风化为 0，进行训练，通过对损失函数求偏导更新参数，最终建立逻辑回归方程。

- step4: 方程准确度的验证。

如图7，可视化方程预测值与实际值的差距

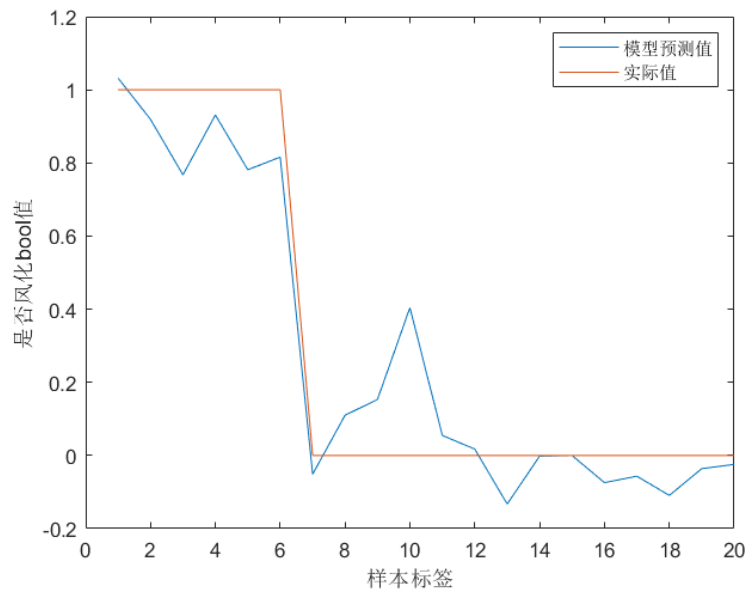


图7 方程预测值与实际值的风化 bool 值

方程的具体参数如表4所示。

表 4 模型方程的具体参数

权重系数 (coef)	0.03059	0.00604	-0.043613	-0.115602	0.03004	0.17706	-0.18683
偏置 (intercept)	-1.99501						
准确率	0.82063						

4.3.3 化学成分含量的反向传播

本文通过按照一定比例依次调整风化后样本的化学成分含量，直到逻辑回归的方程判定由“1”变为“0”为止，达到预测风化前化学成分含量的效果。由于是对多组化学变量同时调整，故需要设定不同的调整幅度，此幅度由不同化学成分含量风化前后的均值的变化量之比决定。幅度比如下所示：

$$\Delta\mu_{CuO} : \Delta\mu_{Fe_2O_3} : \Delta\mu_{Al_2O_3} : \Delta\mu_{MgO} : \Delta\mu_{CaO} : \Delta\mu_{K_2O} : \Delta\mu_{SiO_2} = 1 : 2.166 : 5.587 : 1.213 : 5.209 : 11$$

本算法的伪代码如下所示：

```
Init mu, alpha    #初始化上述比例系数行向量，alpha为幅值系数，本例设为0.005
while :
x = x*(1+alpha*mu) #更新x，每个x的更新幅度由mu决定
if (f(x)==0):
break             #若经过逻辑回归判定为0，未风化，则跳出循环
```

更新后，得到六组风化后的高钾玻璃的化学成分的预测量，如表5所示，结果同样将展示在附录C中。

表 5 风化后高钾玻璃化学成分预测量

文物 采样点	二氧化硅 (SiO2)	氧化钠 (Na2O)	氧化钾 (K2O)	氧化钙 (CaO)	氧化镁 (MgO)	氧化铝 (Al2O3)	氧化铁 (Fe2O3)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	五氧化二磷 (P2O5)	氧化锶 (SrO)	氧化锡 (SnO2)	二氧化硫 (SO2)
12	67.549	0.976	9.951	4.472	0.862	5.431	1.830	2.360	0.380	0.513	0.150	0.036	0.169	0.087
22	71.648	0.976	9.312	5.361	1.523	7.470	1.889	1.236	0.380	0.513	0.210	0.036	0.169	0.087
9	72.596	0.976	8.994	4.321	0.868	5.289	1.862	2.267	0.380	0.513	0.350	0.036	0.169	0.087
27	70.284	0.976	8.373	4.657	0.540	2.510	1.740	2.254	0.380	0.513	0.360	0.036	0.169	0.087
7	70.183	0.976	8.394	4.783	0.864	5.947	1.709	3.954	0.380	0.513	0.610	0.036	0.169	0.087
10	75.371	0.976	9.343	3.912	0.862	4.779	1.800	1.550	0.380	0.513	0.000	0.036	0.169	0.087

对于铅钡玻璃的化学成分的预测量，采用同样的预测方式，由于铅钡玻璃各个成分变化均较大，故选取铅钡的除了二氧化硫的十三个化学成分进行训练，构建铅钡玻璃的逻辑回归模型，最终反向更新化学成分含量，得到铅钡玻璃风化前化学成分预测量，具体预测值见附录D。

五、问题二模型的建立与求解

5.1 高钾、铅钡玻璃分类规律的描述性统计分析

本文首先将预处理好的附件表二中玻璃类别与 14 种化学组成成分的关系用散点图进行可视化分析，得到“所有玻璃文物类别与成分关系图”、“风化玻璃文物类别与成分关系图”和“未风化玻璃文物类别与成分关系图”对类别与成分之间的关系进行直观的定性分析；随后计算类别与单个化学成分之间的 *spearman* 相关系数对类别与成分之间的关系做定量分析。

5.1.1 统计规律的定性分析

所有玻璃文物类别与成分关系散点图如图8所示。

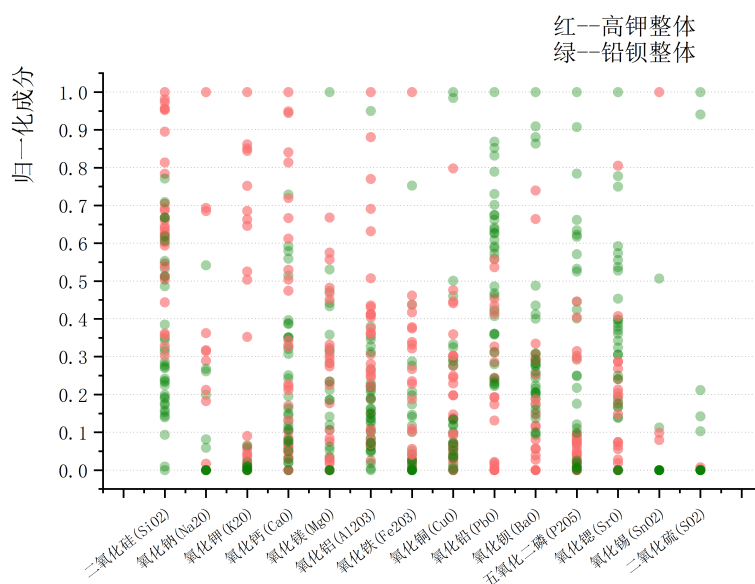


图 8 玻璃文物整体的类别与成分关系散点图

从图中可以看出：高钾玻璃的氧化钾含量基本上高于比铅钡玻璃，且有较明显的分界线；而高钾玻璃的氧化铅含量普遍低于铅钡玻璃。在二氧化硅含量方面，高钾玻璃的含量大多偏高，而铅钡玻璃的含量则相对中等，整体趋势高钾玻璃的二氧化硅含量更高，但二者含量的交集也不少。

将预处理后的表二数据按照风化与否分别画出玻璃类别与化学成分含量的散点图如图9所示。

从风化玻璃的类别与成分关系散点图可以看出：风化后的高钾玻璃的二氧化硅含量明显高于风化后的铅钡玻璃，且可以看出风化后的高钾玻璃化学成分含量集中在二氧化硅上；风化后的高钾玻璃不含氧化铅与氧化钡，而风化后的铅钡玻璃的氧化铅和氧化钡的含量很高；

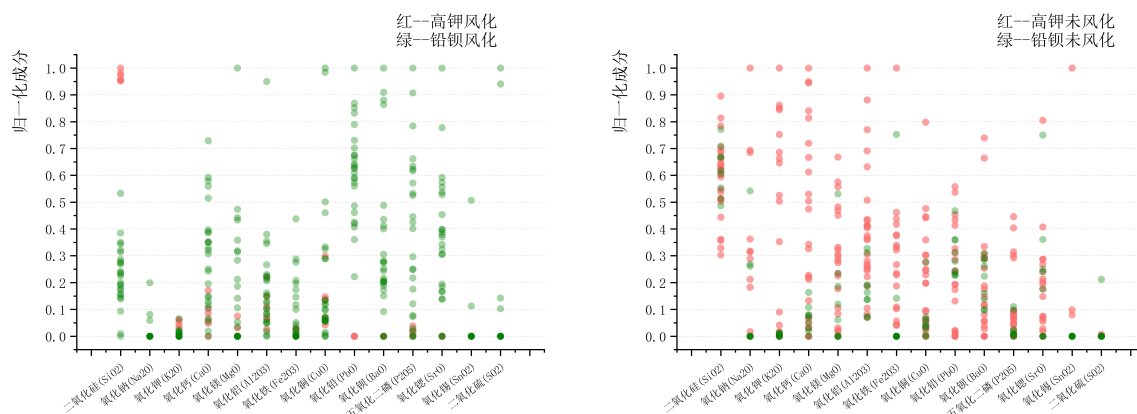


图9 风化玻璃(左)与未风化(右)玻璃的类别与成分关系散点图

从未风化玻璃的类别与成分关系散点图可以看出：未风化的高钾玻璃在氧化钠、氧化钾和氧化钙含量上明显高于铅钡玻璃且有较明显的分界；而未风化的高钾玻璃在氧化铅和氧化钡上含量明显低于铅钡玻璃。

5.1.2 统计规律的定量分析

在 5.1.1 节通过散点图进行了定性分析后，本文通过计算类别与各化学成分之间的 *spearman* 相关系数，进一步分析玻璃分类的统计规律。

首先，所有玻璃文物的类别与化学成分之间的 *spearman* 相关系数如表6所示：

表 6 所有玻璃文物的类别与成分的 *spearman* 相关系数表

化学成分	二氧化硅	氧化钠	氧化钾	氧化钙	氧化镁	氧化铝	氧化铁	氧化铜	氧化铅	氧化钡	五氧化二磷	氧化锆	氧化锡	二氧化钛
<i>Spearman</i> 相关系数	-.670**	0.117289	-.583**	-0.19334	-0.09478	-.241*	-.289*	-0.22728	.770**	.714**	0.156965	.588**	0.063272	-0.06492

从表中可以看出：在 P 值为 0.01 的条件下，玻璃类别与氧化铅、氧化钡有较强的相关性：氧化铅和氧化钡的含量越高，越有可能是铅钡玻璃；其他相关性并不明显。

接着分别分析风化与否的玻璃类别与化学成分之间的 *spearman* 相关系数，结果如表7所示：

表 7 未风化玻璃文物的类别与成分的 *spearman* 相关系数表

化学成分	二氧化硅	氧化钠	氧化钾	氧化钙	氧化镁	氧化铝	氧化铁	氧化铜	氧化铅	氧化钡	五氧化二磷	氧化锆	氧化锡	二氧化钛
<i>Spearman</i> 相关系数	-.442*	0.026336	-.750**	-.567**	-.397*	-.586**	-0.37817	-0.38615	.867**	.866**	-0.28823	.417*	0.074139	-0.22109

从未风化玻璃文物的类别与成分的 *spearman* 相关系数表中可以看出：在 P 值为 0.01 的条件下，玻璃类别与氧化铅、氧化钡和氧化钾有极强的相关性：氧化铅和氧化钡的含量越高，越有可能是铅钡玻璃；而氧化钾的含量越高越有可能是高钾玻璃；

从风化玻璃文物的类别与成分的 *spearman* 相关系数表中可以看出，在 P 值为 0.01 的条件下，玻璃类别与二氧化硅、氧化钡、氧化铅和氧化锆的含量有着一般的相关性：

风化玻璃的二氧化硅含量越高，越有可能是高钾玻璃类型；氧化钡、氧化铅和氧化锶的含量越高，越有可能是铅钡玻璃类型。

5.1.3 分类规律总述

综合玻璃类别与化学成分散点图和 *spearman* 相关系数的分析可得：高钾玻璃的氧化钾含量明显高于铅钡玻璃；高钾玻璃的氧化铅和氧化钡含量之和明显低于铅钡玻璃的氧化铅和氧化钡含量之和；高钾玻璃的二氧化硅含量整体高于铅钡玻璃，但是二者的二氧化硅含量有明显的交集。基于以上观测，我们推测通过 $\frac{PbO+BaO}{K_2O}$ 这一比值可初步确定玻璃文物是高钾玻璃还是铅钡玻璃。

参考文献

- [1] 参考文献

附录 A 高钾玻璃文物样品的 p_1 值

文物 采样点	类型	表面 风化	二氧化硅 (SiO ₂)	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)	高钾的比例 (区分风化)
10	高钾	风化	96.77	0.92	0.21	0.00	0.81	0.26	43.99
09	高钾	风化	95.02	0.59	0.62	0.00	1.32	0.32	33.34
07	高钾	风化	92.63	0.00	1.07	0.00	1.98	0.17	28.77
12	高钾	风化	94.29	1.01	0.72	0.00	1.46	0.29	27.09
27	高钾	风化	92.72	0.00	0.94	0.54	2.51	0.20	22.13
22	高钾	风化	92.35	0.74	1.66	0.64	3.50	0.35	13.40
17	高钾	无风化	60.71	5.71	0.00	0.85	0.00	1.04	7.99
03 部位 1	高钾	无风化	87.05	5.19	2.01	0.00	4.06	0.00	7.73
18	高钾	无风化	79.46	9.42	0.00	1.53	3.05	0.00	5.68
21	高钾	无风化	76.68	0.00	4.71	1.22	6.19	2.37	5.29
15	高钾	无风化	61.87	7.44	0.00	1.02	3.15	1.04	4.89
01	高钾	无风化	69.33	9.99	6.32	0.87	3.93	1.74	3.03
06 部位 1	高钾	无风化	67.65	7.37	0.00	1.98	11.15	2.39	2.96
04	高钾	无风化	65.88	9.67	7.12	1.56	6.44	2.06	2.45
03 部位 2	高钾	无风化	61.71	12.37	5.87	1.11	5.50	2.16	2.28
16	高钾	无风化	65.18	14.52	8.27	0.52	6.18	0.42	2.18
05	高钾	无风化	61.58	10.95	7.35	1.77	7.50	2.62	2.04
14	高钾	无风化	62.47	12.28	8.23	0.66	9.23	0.50	2.02
13	高钾	无风化	59.01	12.53	8.70	0.00	6.16	2.88	1.95
06 部位 2	高钾	无风化	59.81	7.68	5.41	1.73	10.05	6.04	1.93

附录 B 铅钡玻璃文物样品的 p_2 值

文物 采样点	类型	表面 风化	二氧化硅 (SiO ₂)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	铅钡的比例 (区分风化)
26 严重风化点	铅钡	风化	3.72	3.60	29.92	35.45	0.05
08 严重风化点	铅钡	风化	4.61	3.14	32.45	30.62	0.07
43 部位 1	铅钡	风化	12.41	5.35	59.85	7.29	0.17
40	铅钡	风化	16.71	0.00	70.21	6.69	0.22
54 严重风化点	铅钡	风化	17.11	1.34	58.46	0.00	0.29
54	铅钡	风化	22.28	0.83	55.46	7.04	0.35
50	铅钡	风化	17.98	1.13	44.00	14.20	0.30
51 部位 2	铅钡	风化	21.35	0.75	51.34	0.00	0.41
41	铅钡	风化	18.46	0.19	44.12	9.76	0.34
39	铅钡	风化	26.25	0.88	61.03	7.22	0.38
43 部位 2	铅钡	风化	21.70	1.51	44.75	3.26	0.44
52	铅钡	风化	25.74	0.70	47.42	8.64	0.45
57	铅钡	风化	25.42	1.16	45.10	17.30	0.40
51 部位 1	铅钡	风化	24.61	1.37	40.24	8.94	0.49
38	铅钡	风化	32.93	0.73	49.31	9.79	0.55
26	铅钡	风化	19.79	10.57	29.53	32.25	0.27
19	铅钡	风化	29.64	3.51	42.82	5.35	0.57
08	铅钡	风化	20.14	10.41	28.68	31.23	0.29
56	铅钡	风化	29.15	0.79	41.25	15.45	0.51
02	铅钡	风化	36.28	0.26	47.43	0.00	0.76
34	铅钡	风化	35.78	1.51	46.55	10.00	0.62
58	铅钡	风化	30.39	3.13	39.35	7.66	0.61
49	铅钡	风化	28.79	0.70	34.18	6.10	0.70
30 部位 1	铅钡	无风化	34.34	0.00	39.22	10.29	0.69
36	铅钡	风化	39.57	0.68	41.61	10.83	0.74
30 部位 2	铅钡	无风化	36.93	0.00	37.74	10.35	0.77
24	铅钡	无风化	31.94	8.46	29.14	26.23	0.50
11	铅钡	风化	33.59	4.93	25.39	14.61	0.75
50 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	45.02	0.70	30.61	6.22	1.20
55	铅钡	无风化	49.01	0.86	32.92	7.95	1.17
25 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	50.61	1.12	31.90	6.65	1.28
47	铅钡	无风化	51.54	0.65	25.40	9.23	1.46
46	铅钡	无风化	55.21	0.77	25.25	10.06	1.53
42 未风化点 1	铅钡	风化 (实际无风化)	51.26	2.67	21.88	10.47	1.46

文物 采样点	类型	表面 风化	二氧化硅 (SiO ₂)	氧化铜 (CuO)	氧化铅 (PbO)	氧化钡 (BaO)	铅钡的比例 (区分风化)
49 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	54.61	0.45	23.02	4.19	1.97
42 未风化点 2	铅钡	风化 (实际无风化)	51.33	2.72	20.12	10.88	1.52
35	铅钡	无风化	65.91	0.16	22.05	5.68	2.36
23 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	53.79	2.99	16.98	11.86	1.69
48	铅钡	风化	53.33	0.00	15.71	7.31	2.32
37	铅钡	无风化	60.12	3.01	17.24	10.34	1.97
32	铅钡	无风化	69.71	0.11	19.76	4.88	2.82
45	铅钡	无风化	61.28	0.53	15.99	10.96	2.23
28 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	68.08	0.33	17.14	4.04	3.17
31	铅钡	无风化	65.91	0.44	16.55	3.42	3.23
20	铅钡	无风化	37.36	4.78	9.30	23.55	0.99
44 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	60.74	0.43	13.61	5.22	3.15
53 未风化点	铅钡	风化 (实际无风化)	63.66	0.54	13.66	8.99	2.75
33	铅钡	无风化	75.51	0.47	16.16	3.55	3.74
29 未风化点	铅钡	无风化	63.30	0.74	12.31	2.03	4.20

附录 C 风化后高钾玻璃化学成分的预测

文物 采样点	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)
12	67.549	0.976	9.951	4.472	0.862	5.431	1.830	2.360	0.380	0.513	0.150	0.036	0.169	0.087
22	71.648	0.976	9.312	5.361	1.523	7.470	1.889	1.236	0.380	0.513	0.210	0.036	0.169	0.087
9	72.596	0.976	8.994	4.321	0.868	5.289	1.862	2.267	0.380	0.513	0.350	0.036	0.169	0.087
27	70.284	0.976	8.373	4.657	0.540	2.510	1.740	2.254	0.380	0.513	0.360	0.036	0.169	0.087
7	70.183	0.976	8.394	4.783	0.864	5.947	1.709	3.954	0.380	0.513	0.610	0.036	0.169	0.087
10	75.371	0.976	9.343	3.912	0.862	4.779	1.800	1.550	0.380	0.513	0.000	0.036	0.169	0.087

附录 D 风化后铅钡玻璃化学成分的预测

文物采样点	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)
48	75.17	2.31	0.42	1.47	1.58	15.38	1.23	-0.86	-5.61	4.54	-3.27	0.10	1.31	0.00
02	66.20	1.50	1.16	0.97	1.20	7.45	2.02	-0.59	26.62	-2.86	-0.67	0.04	-0.02	0.00
11	66.29	1.47	0.31	2.17	0.71	4.33	0.15	4.22	4.21	11.90	5.21	0.22	-0.02	0.00
36	71.84	3.72	0.23	-1.01	-0.01	3.18	0.48	-0.17	20.64	8.33	-4.32	0.07	-0.02	0.00
49	60.70	1.52	0.09	3.29	1.52	7.12	2.97	-0.15	13.53	3.44	7.13	0.32	-0.02	0.00
34	65.73	1.49	0.35	-0.62	-0.01	3.14	0.62	0.69	26.21	7.32	-4.03	0.07	-0.02	0.00
58	62.72	1.53	0.44	2.18	0.80	5.19	1.03	2.29	18.62	5.02	4.94	0.09	-0.02	0.00
19	62.16	1.48	0.09	1.56	0.60	5.30	1.49	2.71	21.79	2.58	4.63	0.04	-0.02	0.00
38	65.76	2.99	0.09	-0.70	-0.01	4.23	0.44	-0.12	28.38	7.17	-3.88	0.26	-0.02	0.00
56	61.43	1.51	0.09	-0.17	-0.01	3.35	0.16	-0.06	20.10	13.17	-1.73	-0.16	-0.02	0.00
51 部位 1	56.49	1.52	0.09	2.30	1.21	6.86	1.36	0.53	19.88	6.32	3.91	0.25	0.45	0.00
52	56.91	2.82	0.09	0.92	0.55	2.69	0.39	-0.14	27.12	5.93	1.49	0.30	-0.02	0.00
43 部位 2	51.90	1.49	0.09	5.05	0.98	5.06	1.62	0.67	24.18	0.46	8.96	0.32	-0.02	0.00
51 部位 2	52.12	1.50	0.09	3.91	1.50	4.12	0.58	-0.09	30.58	-2.87	4.56	-0.16	-0.02	0.00
57	55.54	1.50	0.09	-0.07	-0.01	3.81	0.16	0.32	24.07	14.80	-4.26	-0.16	-0.02	0.00
39	56.08	1.52	0.09	-0.27	-0.01	2.02	0.16	0.04	41.04	4.49	-3.17	0.47	-0.02	0.00
54	54.47	1.53	0.41	1.88	1.28	5.69	0.16	-0.01	35.92	4.35	0.01	0.75	-0.02	0.00
41	48.93	1.47	0.53	3.59	2.73	4.84	2.01	-0.67	23.09	7.21	3.32	0.32	-0.02	0.00
50	48.43	1.48	0.09	1.82	0.48	3.49	0.48	0.29	23.06	11.64	2.19	0.53	-0.02	0.00
08	50.72	1.49	0.09	0.11	-0.01	2.86	0.16	9.87	7.60	29.03	-0.64	0.22	-0.02	0.00
54 严重风化点	47.95	1.47	0.09	-1.42	1.14	5.24	0.15	0.50	37.37	-2.82	10.37	0.97	-0.02	0.00
26	51.14	1.50	0.09	0.07	-0.01	2.25	0.15	9.79	8.58	29.48	-1.13	0.31	-0.02	0.00
40	46.52	1.49	0.09	0.51	-0.01	1.96	0.36	-0.85	49.97	3.94	-2.54	0.55	-0.02	0.00
43 部位 1	43.93	1.48	0.09	4.00	0.89	3.86	0.93	4.54	40.52	4.56	-4.24	0.51	-0.02	0.00
08 严重风化点	35.32	1.48	0.09	1.89	-0.01	2.66	0.16	2.32	11.45	28.72	3.47	0.39	-0.02	0.00
26 严重风化点	34.90	1.53	0.49	1.66	-0.01	2.69	0.15	2.78	8.96	34.21	1.88	0.48	-0.02	0.00