

对古代玻璃制品的化学成分分析与鉴别的研究

陆婧英 潘雅静 胡彬礼

(杭州师范大学 311121)

摘要: 本文对这些玻璃文物的表面风化与其玻璃类型、纹饰和颜色的关系进行分析;结合玻璃的类型,分析文物样品表面有无风化化学成分含量的统计规律。基于大量数据分析高钾玻璃、铅钡玻璃的分类规律;对于每个类别选择合适的化学成分对其进行亚类划分,给出具体的划分方法及划分结果,并对分类结果的合理性和敏感性进行分析。针对不同类别的玻璃文物样品,分析其化学成分之间的关联关系,并比较不同类别之间的化学成分关联关系的差异性。

关键词: 斯皮尔曼相关性分析;卡方检验;聚类分析;描述性统计分析;支持向量机

Research on the chemical composition analysis and identification of ancient glass products

Lu Jingying, Pan Yajing, Hu Binli

(Hangzhou Normal University 311121)

Abstract: This paper analyzes the relationship between the weathering of the surface of the glass cultural relics and the glass type, decorative pattern and color. Analyze the classification rules of high-potassium glass and lead-barium glass based on a large amount of data; select appropriate chemical components for each category to classify the subcategories, give specific division methods and division results, and analyze the rationality and sensitivity of the classification results. For the different categories of glass relic samples, the correlation between the chemical components was analyzed, and the differences of the chemical components between the different categories were compared.

keyword: Spearman's correlation analysis; chi-square test; cluster analysis; Descriptive statistical analysis; support vector machine;

1. 问题背景

伴随大量我国古代玻璃制品的出土,仅根据外部表征对其进行分类已经远远不能满足考古工作的需求,所以构建玻璃制品成分分析与鉴别模型是促进玻璃文物类型鉴别和亚类划分的必要手段。因此,如何依据化学成分当中的主量元素和微量元素鉴别玻璃类型、有无风化以及种间差异性和种内关联性具有重要意义,有利于推动我国古代玻璃制品研究的进一步发展。

2. 问题分析

对于玻璃文物的表面风化与其玻璃类型、纹饰和颜色的关系。本文通过三种外在表征分析该文物是否风化,找出主导性指标,分析对应关系;引入主量元素、次量元素与微量元素的概念,针对不同类型的玻璃,总结风化状态下与未风化状态下玻璃文物中各化学成分含量的特点。第一小问,由于数据处于离散分布的状态,本文首先采用斯皮尔曼相关性分析,将三项外部表征的数据进行比较,确认主导因素。后分立三种表征,运用单一表征与表面风化进行对应分析,确定每一指标下的主导子指标。第二小问,需要针对不同类型的玻璃进行讨论,运用描述性统计分析方法,提取各个化学成分元素的平均值。因对所有的化学成分进行分析过于冗杂,本文引入主量元素、次量元素与微量元素的概念,再根据元素含量的平均值进行划分,总结不同类型的玻璃在风化状态下与未风化状态下化学成分含量的特点。

对于高钾玻璃、铅钡玻璃的分类规律,首先运用主量元素平均值比较分析进行得到分类规律。进而在描述性统计分析方法的基础上,对次量元素平均值进行分析,确定在高钾玻璃当中以 Ga 和 Cu 为亚类划分依据,在铅钡玻璃当中以 P 和 Al 为亚类划分依据,求解

得出各个类型玻璃亚类划分结果,并运用聚类分析对划分结果进行合理性检验。

对于玻璃类型鉴别问题,我们运用前文得到的分类规律,对 58 个文物采样点的化学成分信息进行数据处理,得到 SiO₂ 含量、PbO 含量、BaO 含量三个指标,从而根据这三个指标进行玻璃类型鉴别。为检验该模型的合理性,我们建立高钾风化、高钾未风化、铅钡风化、铅钡未风化四个样本集,运用支持向量机分类方法得出未知文物与各个样本的相似度最后,我们探究了模型对同一类别玻璃内部进行亚类划分、鉴别玻璃所属类型的灵敏度。

3. 模型建立

3.1 文物风化与外部表征关系模型的建立

问题一未对表面风化与其玻璃类型、纹饰和颜色的关系做出严格的定义,为全面阐述本题,本文将此关系细分为两种,其一为玻璃类型、纹饰和颜色三者与表面风化的关系,玻璃类型、纹饰和颜色三者为竞争关系,其二为每一外部表征与表面风化的——对应关系。

1、确定主导指标。由于玻璃类型、纹饰和颜色均为定类变量,而斯皮尔曼相关系数不受离散值的影响,适用于非线性。根据这些特点,本文采用斯皮尔曼相关系数法分析三种外部表征与风化的关系,具体步骤如下:

①对原始数据进行预处理,剔除颜色为空的数据;

②对风化状态、玻璃类型、纹饰和颜色是否存在统计上的显著关系进行检验,计算斯皮尔曼相关系数,具体公式为:

$$p_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n^3 - n}$$

③分析斯皮尔曼相关系数的正负向以及相关性程度，可视化为热力系数图。

2、确定单一指标与风化对应关系。由于玻璃类型、纹饰和颜色均为定类变量，而卡方检验在考察定类变量之间是否有显著关系具有极强的适配度，故采用卡方检验来判断表面风化-类型、表面风化-纹饰、表面风化-颜色之间的显著性关系，具体步骤如下：

①分立三种表征，对目标字段（文物风化情况）与控制字段（某一表征）进行卡方检验，计算出卡方值，具体公式为：

$$X^2 = \sum \frac{(A - E)^2}{E}$$

②根据卡方分布临界值表（详见附录）得出 p_k 值，若 $p < 0.05$ 则说明该数据适合做对应分析；

③根据交叉列联因子分析表，分析字段提取的维度的贡献率，若累计贡献率 $q > 80\%$ 则模型在对应分析中表现优秀；

④输出维度分析表并据表做联合图。

3.2 文物风化与化学成分含量变化关系模型的建立

表 1-不同类型主量化学元素的含量平均值

	硅 (Si)	钾 (K)	铝 (Al)	铅 (Pb)	钡 (Ba)
高钾玻璃 (风化)	93.963	0.815	1.930	0	0
高钾玻璃 (未风化)	67.984	10.179	6.620	0.705	1.436
高钾玻璃 (不区分)	76.644	6.402	5.057	0.274	0.399
铅钡玻璃 (风化)	25.357	0.385	3.002	43.107	13.222
铅钡玻璃 (未风化)	55.465	0.335	4.483	21.373	8.940
铅钡玻璃 (不区分)	38.876	0.354	3.668	33.349	11.174

上表数据显示：

①在高钾玻璃当中，K 元素在风化后流失明显，其含量与铅钡玻璃难以区分；

②风化前后，在高钾玻璃当中，Si 元素含量显著增加，而在铅钡玻璃当中含量减少；

③同一状态下，高钾玻璃与铅钡玻璃含量差异大，即在五种主量元素当中，Pb 和 Ba 的区分度最大，Si 次之，K、Al 难以区分，由此可得，Pb 和 Ba 两种化学元素可作为鉴别玻璃文物类型的指标。

3.4 亚类划分的模型构建

根据上述主量、次量、微量元素划分标准，得出高钾玻璃的次量元素为钙、铜、铁、磷；铅钡玻璃的次量元素为铝、磷、钙、铜。建立聚类分析数学模型，在高钾玻璃当中，选取次量元素当中含量

在对玻璃类型进行分类之后，具体操作步骤如下：

1、对附件表单二中的 69 条样本化学成分含量数据进行描述性统计分析，选取各化学成分的平均值作为主要参考指标，对同一类型玻璃内部的化学成分含量进行排序，按照平均值的多少划分主量元素、次量元素和微量元素；

2、根据划分，分别总结不同类型的玻璃风化状态下与未风化状态下化学成分含量的特点。

3.3 鉴别玻璃类型的模型构建

根据上述主量、次量、微量元素划分标准，可以给出高钾玻璃的主量元素为硅 (Si)、K (钾)、Al (铝)；铅钡玻璃的主量元素为 Si (硅)、Pb (铅)、Ba (钡)。

在风化、未风化与不考虑是否风化三种情况下，对两种玻璃当中的五种不同主量元素进行对比，为避免未风化文物当中风化部分或者风化文物当中未风化部分带来的影响，本题所用数据为各个分类的平均值，具体结果如下：

靠前的钙 (Ca)、铜 (Cu) 两个指标进行聚类类别差异性分析，将高钾玻璃分为三类；在铅钡玻璃当中，选取次量元素当中含量靠前的铝 (Al)、磷 (P) 两个指标进行聚类类别差异性分析，将铅钡玻璃分为三类。

3.5 化学成分关联分析模型构建分析

问题四需要讨论不同种类内部的各化学成分含量之间的关联，并比较种间关联的差异性。针对问题四，本文构建了化学成分关联分析模型，采用了相关性分析法，得出了钾钙钠、镁铝、铁铜、铅钡相关联的结果。

4. 模型求解

4.1 文物风化与外部表征关系模型

①计算斯皮尔曼相关系数，数据如下表：

表 2-斯皮尔曼相关系数表

	纹饰	类型	颜色	表面风化
纹饰	1.000 (0.000***)	-0.370 (0.006***)	-0.481 (0.000***)	0.128 (0.358)
类型	-0.370 (0.006***)	1.000 (0.000***)	0.541 (0.000***)	0.316 (0.020**)
颜色	-0.481 (0.000***)	0.541 (0.000***)	1.000 (0.000***)	-0.112 (0.421)
表面风化	0.128 (0.358)	0.316 (0.020**)	-0.112 (0.421)	1.000 (0.000***)

注：***、**、*分别代表 1%、5%、10% 的显著性水平

上表未行展现了文物风化情况与纹饰、类型和颜色三种表征之间的显著关系，可以明显看出文物风化情况与类型相关度最高，为 0.316，且显著性水平符合要求，故“类型”为三种表征中的主导因素。

②将数据导入 SPSSPRO，得出在类型中，高钾玻璃更有可能处

于风化状态，铅钡玻璃更有可能处于未风化状态；在颜色中，黑色的玻璃更有可能处于风化状态，深蓝色和绿色的玻璃更有可能处于未风化状态；在纹饰中拥有 B 纹饰的玻璃更有可能处于风化状态，拥有 A 纹饰的玻璃更有可能处于未风化的状态。

4.2 文物风化与化学成分含量变化模型

根据相关资料显示，成分含量低于 0.01% 的化学元素为微量元

素,成分含量高于 0.01%的化学元素为常量元素。结合本题情况,将成分含量低于 1%的化学元素划分为微量元素,成分含量在 1%~5%的化学元素划分为次量元素,成分含量高于 5%的化学元素划分为主量元素,如下表所示:

表 3-微量、次量、主量元素划分表

微量元素	次量元素	主量元素
<1%	1%~5%	>5%

总结得出以下几点:

①风化与未风化状态下,高钾和铅钡玻璃的微量、次量、主量元素种类均发生变化。高钾玻璃风化后氧化钾、氧化铝、氧化钙占比大幅度上升,成为主量元素;氧化铁、五氧化二磷、氧化镁占比大幅度上升,成为次量元素;铅钡玻璃风化后五氧化二磷占比大幅度减少,成为次量元素;二氧化硫占比大幅度减少,成为微量元素;氧化钠占比大幅度上升,成为次量元素。

②风化与未风化状态下,两种类型的玻璃中存在部分元素,所属微量、次量、主量元素种类虽然并未改变,但占比发生了较大程度的变化。高钾玻璃风化后,二氧化硅的占比从 93.963%下降至 67.984%。铅钡玻璃风化后二氧化硅的占比从 25.358%提升至 55.465%;氧化铅的含量从 43.107%下降至 21.373%。

在第一个模型当中,将 Pb 和 Ba 含量作为鉴别玻璃文物类型的指标。若玻璃文物的铅含量在 15%及以上且钡含量在 5%及以上,则可判定为铅钡玻璃。否则判断硅含量是否在 60%以上,若符合,则判定为高钾玻璃。

在第二个模型当中,对于高钾玻璃分为三个亚类:第一类 GaO 含量>7%,CuO 含量<2%,记为 k-Ca 亚类;第二类 GaO 含量<3%,CuO 含量为 2%~3%,记为 k-Ga-Cu 亚类;第三类 GaO 含量为 3%~7%,CuO 含量>3%,记为 k-Cu 亚类。

对于铅钡玻璃分为三个亚类:第一类 P2O5 含量为 1%~5%,Al2O3 含量为 1%~10%,记为 Pb-P 亚类;第二类 P2O5 含量为 5%~15%,Al2O3 含量为 1%~10%,记为 Pb-P-Al 亚类;第三类 P2O5 含量<1%,Al2O3 含量>10%,记为 Pb-Al 亚类。

两类玻璃亚类划分标准如下:

表 4-高钾玻璃的三个亚类

	GaO	CuO
第一类(k-Ca 亚类)	>7%	<2%
第二类(k-Ga-Cu 亚类)	<3%	2%~3%
第三类(k-Cu 亚类)	3%~7%	>3%

表 5-铅钡玻璃的三个亚类

	P2O5	Al2O3
第一类(Pb-P 亚类)	1%~5%	1%~10%
第二类(Pb-P-Al 亚类)	5%~15%	1%~10%
第三类(Pb-Al 亚类)	<1%	>10%

4.3 鉴别玻璃类型的模型敏感性的验证

分析发现不同亚类铅钡玻璃中 Na、Mg、Fe 等元素含量各有特点。Pb-P 亚类玻璃特点为高钠高镁;Pb-P-Al 亚类为高铁低钠;Pb-Al 亚类为低铁低钠。利用微量元素 Na、Mg、Fe 对高钾玻璃进行的分类与利用 P、Al 进行分类,结果相一致,验证了分类的可靠性,表格如下:

表 15-高钾玻璃亚类划分的聚类汇总

聚类类别	频数	百分比%
第一类(k-Ca 亚类)	8	44.444%
第二类(k-Ga-Cu 亚类)	9	50.0%
第三类(k-Cu 亚类)	1	5.556%
合计	18	100.0%

表 7-铅钡玻璃亚类划分的聚类汇总

聚类类别	频数	百分比%
第一类(Pb-P 亚类)	29	59.184%
第二类(Pb-P-Al 亚类)	10	20.408%
第三类(Pb-Al 亚类)	10	20.408%
合计	49	100.0%

4.4 化学成分关联分析模型的建立与求解

1、种内化学成分含量相互关系分析

在对玻璃类型进行分类之后,将数据导入 SPSSPRO 进行相关性分析,得出相关系数表并进行可视化转化为相关系数热力图。热力图中相关系数绝对值大于 0.56 的被视为高相关性,具有重要意义。因此,总结出高钾玻璃化学成分含量相互关系如下:

①氧化钠、氧化钾、氧化钙三者呈高度正相关,其中一者增加可引起其余两者的大幅度增加;

②氧化镁、氧化铝、氧化铁三者呈高度正相关,其中一者增加可引起其余两者的大幅度增加;

③同时,氧化铁与氧化铜两者也呈高度正相关,其中一者增加可引起另一者增加;

④氧化铅、氧化钡两者呈高度正相关,其中一者增加可引起另一者增加;

⑤二氧化硅和氧化钾、氧化钙、氧化铝、氧化铁呈高度负相关,二氧化硅的增加会引起后四者的大幅度减少。

总结高钾玻璃化学成分含量相互关系如下:

①氧化镁、氧化铝两者呈高度正相关,其中一者增加可引起另一者增加;

②二氧化硅和氧化铅两者呈高度负相关,其中一者的增加可引起另一者的减少

2、种间化学成分含量相互关系比较

基于上述种内化学成分含量相互关系分析,种间化学成分含量相互关系比较如下:

①高钾玻璃中存在较多元素群体,在群体内任意两个元素均呈正相关,而铅钡玻璃中只有氧化镁和氧化铝;

②高钾玻璃中除上述元素群体外,还存在个别具有高相关性的一一对应元素对,比如氧化镁和五氧化二磷。而铅钡玻璃中并不存在上述元素对;

③高钾玻璃中所有元素的关联程度大于铅钡玻璃中所有元素的关联程度。

参考文献:

[1]斯琴毕力格,李青会,千福熹.激光剥蚀-电感耦合等离子体-原子发射光谱/质谱法分析中国古代钾玻璃组分.分析化学研究报告.第 41 卷:1328~1333,2013 年-9 月.