

# 基于统计检验的两类玻璃风化规律挖掘与影响分析

杨楠, 宋航, 李维文

南京信息工程大学, 江苏 南京

收稿日期: 2022年10月16日; 录用日期: 2022年11月10日; 发布日期: 2022年11月21日

## 摘要

玻璃艺术史是古代文明的重要组成部分, 研究玻璃各基本信息和化学成分之间的关系具有重要意义。本文基于玻璃文物的相关数据, 从统计检验等方法探究玻璃各指标之间的关联。对于玻璃基本信息, 通过频数统计进行量化分析, 再基于列联表的独立性检验, 探寻玻璃风化和特征指标之间存在的关联规律; 而对于玻璃化学成分数据, 基于成分含量得到两类玻璃的重要化学成分, 进而对其进行描述性统计分析, 并利用方差挖掘分析受风化影响的化学成分。结果表明: 玻璃文物的风化情况与玻璃类型存在显著关联, 同时玻璃类型、颜色和纹饰之间也存在显著关联; 风化后高钾玻璃的二氧化硅含量百分比明显升高, 最大可达97%, 氧化铅变化不大; 而铅钡玻璃的二氧化硅含量有所降低, 氧化铅含量有所增加。同时基于方差分析得到结果: 对于高钾玻璃, 受风化情况影响的有二氧化硅、氧化钾、氧化镁、氧化钙、氧化铁和氧化铝, 对于铅钡玻璃有二氧化硅、氧化钠、氧化钙、氧化铅、五氧化二磷和氧化锶。

## 关键词

列联表的独立性检验, 方差分析, 玻璃风化, 统计规律, 影响分析

# Mining and Influence Analysis of Two Types of Glass Weathering Laws Based on Statistical Test

Nan Yang, Hang Song, Weiwen Li

Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing Jiangsu

Received: Oct. 16<sup>th</sup>, 2022; accepted: Nov. 10<sup>th</sup>, 2022; published: Nov. 21<sup>st</sup>, 2022

## Abstract

The history of glass art is an important part of an ancient civilization. It is of great significance to study the relationship between basic information and the chemical composition of glass. Based on the relevant data on glass cultural relics, this paper explores the correlation between glass indicators from the methods of statistical testing. For the basic information of glass, quantitative analysis is conducted through frequency statistics, and then the association rule between glass weathering and characteristic indicators is explored based on the independence test of contingency table; For the chemical composition data of glass, the important chemical compositions of two types of glass are obtained based on the composition content, and then descriptive statistical analysis is carried out, and the chemical compositions affected by weathering are mined and analyzed by chi square analysis. The results show that there is a significant correlation between the weathering of glass relics and glass types, as well as between glass types, colors and ornamentation; After weathering, the percentage of  $\text{SiO}_2$  content in high potassium glass increases significantly, up to 97%, and  $\text{PbO}$  changes little; However, the content of  $\text{SiO}_2$  in lead barium glass decreased and the content of  $\text{PbO}$  increased. At the same time, based on variance analysis, the results are obtained: for high potassium glass,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are affected by weathering, and for lead barium glass,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SrO}$  are affected.

## Keywords

Independence Test of Contingency Table, Variance Analysis, Glass Weathering, Statistical Law, Impact Analysis

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

文物玻璃作为早期丝绸之路贸易往来的宝贵物证，见证了自古代起中西方的文化交流[1]。自 2006 年张家川马家塬战国墓地被发现以来，陆续出土了大量玻璃与玻璃质材料，但由于长期埋藏于地下，这些文物一定程度上均被风化和腐蚀。2018 年林怡娴[2]等人对其中的蜻蜓眼珠和单色珠进行鉴别分析，确定为铅钡玻璃，对其中 M19 釉陶杯进行鉴别，确定其为高钾玻璃。实际上，不同的玻璃即使在相同的条件下经历风化，其风化程度也会有所差异，而相同的玻璃在不同的风化条件下，也会有不同的风化表现。近年来，什么原因主要导致玻璃风化情况不同，风化后的玻璃其化学成分又有什么不同，被越来越多的人关注。

玻璃的化学成分由炼制它的各物质决定。郑杰希[3]等人研究发现，制作玻璃的过程离不开石英砂，因此玻璃拥有主要的化学成分为二氧化硅。但由于纯石英砂熔点较高，因此在炼制不同的玻璃时需要加入不同助熔剂助熔，同时加入作为稳定剂的石灰石等物质[4]，这些物质元素共同组成了玻璃的化学元素。因此，不同的玻璃主要的化学成分不尽相同。我国的主要玻璃品种中有两类：高钾玻璃和铅钡玻璃[5]，其中高钾玻璃是以草木灰等含钾量高的物质作为助熔剂烧制而成，铅钡玻璃则是以氧化铅或者铅矿石为助熔剂烧制[6]。

古代玻璃由于放置时间长，受埋藏环境影响较大，容易被风化[7]，从而影响其类别的正确分类。对

于铅钡玻璃,王婕等[8]通过对战国时期铅钡玻璃器的风化研究发现:在其风化过程中,其硅(Si)的含量顺着风化层由内至外流失,主要显色元素铜(Cu)逐渐流失,而元素铁(Fe)则在外积累,造成颜色的变化。同时,M. A. Castro 等[9]通过 AAS 等手段研究了四种玻璃风化的情况,并发现在相同的条件下,含碱量较高的铅玻璃很容易被风化。而对于高钾玻璃,斯琴毕力格等[10]则是通过质谱法发现在中国古代钾玻璃风化过程中,元素钾(K)流失较为明显,元素钠(Na)在风化较轻的玻璃中略有减少,但在风化严重的玻璃中含量明显增加,同时其他元素如:硅、铝、钙、铁等相对集中于玻璃的表面。因此,为了解玻璃不同的风化情况下特征的潜在规律以及影响因素,本文从表面因素和内在因素两方面,分别对包括玻璃的类型、颜色、纹饰以及玻璃的化学成分含量展开研究。

据此,基于玻璃文物的相关数据,本文从统计等多维度分析玻璃各指标之间的关联,利用算法挖掘玻璃数据中存在的潜在规律。本文主要内容如下,第二部分主要介绍数据的来源以及主要用到的方法,第三部分为分析结果,第四部分得出结论。

## 2. 数据与方法介绍

### 2.1. 数据选取

本文所用数据为 2022 年全国大学生数学建模竞赛(CUMCM)提供的高钾玻璃和铅钡玻璃文物的基本信息以及对应玻璃的化学成分比例。其中基本信息包括了 58 个玻璃文物的包括纹饰、类型、颜色和表面风化情况的信息,化学成分比例包括了 14 种化学成分情况。

### 2.2. 方法介绍

#### 2.2.1. 列联表的独立性检验

为检验变量  $A$  对变量  $B$  是否存在显著性影响,即判别两者之间有无关联,同时考虑到变量  $A$  和  $B$  为属性变量,因此本文对其进行列联表的独立性检验。其中变量  $A$  的取值有  $A_1, \dots, A_r$ , 变量  $B$  的取值有  $B_1, \dots, B_s$ , 将两者的各种出现情况用  $r \times s$  的列联表表示,如表 1。表中  $n$  为样本个体的个数,  $n_{ij}$  表示样本中既属于  $A_i$  类又属于  $B_j$  类的样本个数。

Table 1.  $r \times s$  contingency table

表 1.  $r \times s$  列联表

	$B_1$	...	$B_s$	总和
$A_1$	$n_{11}$	...	$n_{1s}$	$n_{1\cdot}$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$A_r$	$n_{r1}$	...	$n_{rs}$	$n_{r\cdot}$
总和	$n_{\cdot 1}$	...	$n_{\cdot s}$	$n$

设个体中既属于  $A_i$  类又属于  $B_j$  类的概率为  $p_{ij}$ ,  $p_{i\cdot}$  和  $p_{\cdot j}$  分别表示为变量  $A$  和  $B$  的边缘概率。现假设:

$H_0$ : 变量  $A$  和  $B$  相互独立 vs.  $H_1$ : 变量  $A$  和  $B$  存在关联

也可表述为:

$$H_0 : p_{ij} = p_i \cdot p_j \text{ vs } H_1 : p_{ij} \neq p_i \cdot p_j, i = 1, 2, j = 1, 2 \quad (1)$$

在原假设  $H_0$  成立下,未知参数  $p_{ij}$  可以由  $p_{1\cdot}, \dots, p_{r\cdot}$  和  $p_{\cdot 1}, \dots, p_{\cdot s}$  决定,同时存在约束条件:

$$\sum_{i=1}^r p_{i.} = 1, \sum_{j=1}^s p_{.j} = 1 \tag{2}$$

构建卡方检验统计量  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \frac{(n_{ij} - n\hat{p}_{ij})^2}{n\hat{p}_{ij}} \tag{3}$$

在原假设  $H_0$  成立下, 式(3)近似服从自由度为  $(r-1)(s-1)$  的  $\chi^2$  分布, 同时有表达式:

$$\hat{p}_{ij} = \hat{p}_{i.} \cdot \hat{p}_{.j} = \frac{n_{i.}}{n} \cdot \frac{n_{.j}}{n} \tag{4}$$

**Table 2.**  $r \times s$  probability contingency table

**表 2.**  $r \times s$  概率列联表

	$B_1$	...	$B_s$	总和
$A_1$	$p_{11}$	...	$p_{1s}$	$p_{1.}$
$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$
$A_r$	$p_{r1}$	...	$p_{rs}$	$p_{r.}$
总和	$p_{.1}$	...	$p_{.s}$	1

由此可以将表进一步转化为概率列联表, 如表 2, 并对给定的显著性水平  $\alpha$  (本文设定  $\alpha = 0.05$ ) 进行假设检验, 其拒绝域为:

$$W = \{ \chi^2 \leq \chi_{\alpha/2}^2(1) \text{ 或 } \chi^2 \geq \chi_{1-\alpha/2}^2(1) \} \tag{5}$$

检验的  $p$  值为:

$$p = 2 \min \{ P(\chi^2 \geq \chi_0^2), P(\chi^2 \leq \chi_0^2) \} \tag{6}$$

当  $p$  值  $< \alpha$  时, 则拒绝原假设, 认为两变量之间存在关联, 即变量  $A$  对变量  $B$  存在显著性影响, 否则接受原假设, 认为两变量之间相互独立, 不存在显著关联[11]。

### 2.2.2. 方差分析

在方差分析试验中, 假设因子  $A$  有  $r$  个水平, 分别为  $A_1, \dots, A_r$ 。将每种水平下的指标看作一个总体, 即有  $r$  个总体, 在假设每个总体服从  $N(\mu_i, \sigma^2)$  的情况下, 对如下假设进行检验:

$$H_0 : \mu_1 = \dots = \mu_r \text{ vs } H_1 : \mu_1, \dots, \mu_r \text{ 不全相等}$$

当原假设成立时, 则因子  $A$  的  $r$  个水平均值相同, 可以认为这  $r$  个水平之间没有显著差异, 对因子  $A$  没有显著影响; 否则当原假设不成立时, 则因子  $A$  的  $r$  个水平均值不相同, 可以认为这  $r$  个水平之间存在显著差异, 对因子  $A$  有显著影响。

为构造检验统计量, 需先分别计算每种因素在不同水平下的均值和全部实验数据的总均值:

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} \quad 1, 2, \dots, k \tag{7}$$

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i \tag{8}$$

其中,  $n_i$  为第  $i$  个总体实验数据的个数,  $n$  是所有实验数据的个数。进而计算单因子试验中的 3 个误差平方和:

$$\text{总误差平方和: } SST = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \tag{9}$$

$$\text{因素误差平方和: } SSA = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{x}_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \tag{10}$$

$$\text{随机误差平方和: } SSE = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \tag{11}$$

其中 3 个误差平方和存在关系:  $SST = SSA + SSE$ , 且三者的自由度分别为  $n-1, k-1$  和  $n-k$ 。记组间均方  $MSA$  和组内均方  $MSE$  分别为:

$$MSA = \frac{SSA}{k-1} \tag{12}$$

$$MSE = \frac{SSE}{n-k} \tag{13}$$

进而得到 F 检验的统计量:

$$F = \frac{MSA}{MSE} = \frac{SSA/(k-1)}{SSE/(n-k)} \sim F(k-1, n-k) \tag{14}$$

以及该检验的拒绝域为:

$$W = \{F \geq F_{1-\alpha}(k-1, n-k)\} \tag{15}$$

当  $p$  值  $< \alpha$  时, 则拒绝原假设, 认为因素对实验结果影响较大, 即变量对因子 A 的水平存在显著性影响, 否则则接受原假设, 认为两者之间相互独立, 不存在显著关联[12]。

### 3. 主要结果

#### 3.1. 玻璃风化程度与特征指标的关系分析

##### 3.1.1. 频数统计分析

基于包括玻璃文物纹饰、类型和颜色的特征指标数据, 以表面风化为划分标准, 分别统计了不同风化情况下不同纹饰、类型和颜色出现的次数, 结果如表 3, 并绘制了对应的频数图, 如图 1。

**Table 3.** Statistical table of frequency of each characteristic index under different weathering conditions  
**表 3.** 不同风化情况下各特征指标频数统计表

	纹饰			类型				颜色					
	A	B	C	高钾	铅钡	黑	蓝绿	绿	浅蓝	浅绿	深蓝	深绿	紫
风化	11	6	17	6	28	2	9	0	16	1	0	4	2
风化占比	0.50	1	0.61	0.38	0.70	1	0.60	0	0.73	0.33	0	0.57	0.50
无风化	11	0	11	10	12	0	6	1	6	2	2	3	2
无风化占比	0.50	0	0.39	0.63	0.30	0	0.40	1	0.27	0.67	1	0.43	0.50

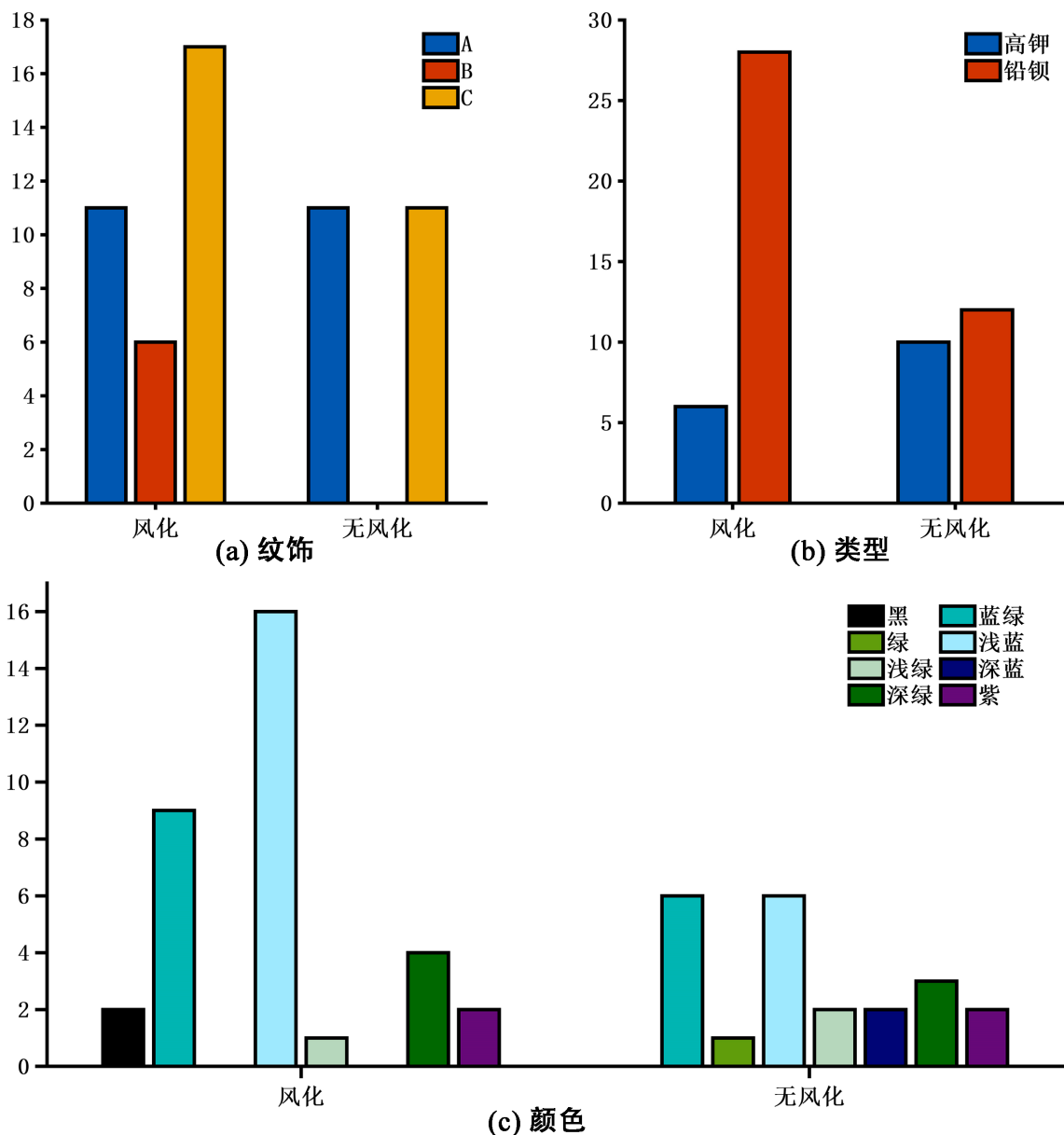


Figure 1. Frequency diagram of each characteristic index under different weathering conditions  
 图 1. 不同风化情况下各特征指标的频数图

分析可知，已风化的纹饰中 A、B、C 均有一定的数量，而无风化的纹饰中，仅有纹饰 A 和 C 存在。由于制作纹饰需要用到一定的工艺和手段，这些纹饰一定程度上能够保护玻璃文物的完整性。因此，由于纹饰 B 的玻璃文物全部已风化，所以纹饰 B 应较为简单，覆盖玻璃文物的面积较小，从而对玻璃文物的保护力也较小，被风化的可能性较高。而虽然纹饰 C 的数量较多，但其中有超过 60% 的玻璃文物已被风化，纹饰 A 仅有 50% 的样本被风化，因此认为纹饰 A 在三种纹饰中样式最为复杂，对文物保护作用较高，纹饰 C 次之。对于纹饰整体而言，超过 60% 的样品被风化，因此本文认为，虽然纹饰对保护玻璃内部有一定的作用，但这作用效果较弱。

对于不同类型的玻璃文物样本，由于铅钡玻璃的样本较多，因此频数图中能发现不论风化的还是无风化的，铅钡的玻璃样本数量均大于高钾玻璃。但对比每种类型玻璃自身的风化情况，能明显发现有 70%

的铅钡玻璃发生风化，而 60% 多的高钾玻璃无风化情况。由于两种玻璃炼制时使用的助熔剂不同，因此两种玻璃的化学成分存在一定的差异，由此导致了表面风化情况的差异。基于统计所得数据，本文认为铅钡玻璃的内部化学元素较为活跃，更易受周围环境影响，与其发生化学反应而被风化；高钾玻璃的内部化学元素较为稳定，被风化的可能性较低。

对于风化情况与颜色之间关系，观察图和表中的数据，能发现黑色的玻璃文物基本上为风化的，而绿色和深蓝色的玻璃文物基本上为无风化的。若以 50% 为阈值，则蓝绿色、浅蓝色和深绿色大部分为风化的玻璃样本，而浅绿色大部分为无风化样本。

对风化情况和纹饰、类型和颜色进行整体分析，本文发现，风化的 6 个高钾玻璃中，全为 B 型纹饰和蓝绿颜色；而风化的 28 个铅钡玻璃中，浅蓝色的样本有 16 个，占比超过 55%，其中 A 型纹饰和 C 型纹饰各有 8 个。由此可见，B 型纹饰的高钾玻璃相较而言更易被风化，并呈现蓝绿和，C 型纹饰的铅钡玻璃较易被风化，并呈现浅蓝色。

对于无风化的样本，5 个纹饰为 A 型的铅钡玻璃中有 4 个均为浅蓝色，7 个纹饰为 C 型的铅钡玻璃中有 5 个和绿色有关；而对于高钾玻璃，6 个纹饰为 A 型的样本中有 5 个为蓝绿色，6 个纹饰为 C 型的样本中由 4 个为浅蓝色。由此可见，C 型纹饰绿色的铅钡玻璃和 A 型纹饰蓝绿色或者 C 型纹饰浅蓝色的高钾玻璃较难被风化。

### 3.1.2. 列联表的独立性检验

基于列联表的独立性检验原理，得到表面风化情况和玻璃类型、纹饰和颜色之间的  $p$  值  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ ，如表 4。由于  $p_1$  小于事先给定的显著性水平 0.05，故拒绝原假设，即得到结论：表面风化情况和玻璃类型之间存在关联，而  $p_2$ 、 $p_3$  均大于事先给定的显著性水平 0.05，故接受原假设，即：表面风化情况和玻璃纹饰、颜色之间相互独立，不存在显著性关联。

**Table 4.** Independent test of contingency table between weathering and each characteristic index

**表 4.** 风化情况与各特征指标的列联表独立性检验

	$p_1$	$p_2$	$p_3$
数值大小	0.024	0.085	0.296

由于玻璃的类型、纹饰和颜色均属于属性变量，因此为对这三个变量进行显著性差异分析，本文仍采用基于列联表的卡方分析的方法，进行假设检验。以玻璃类型和玻璃纹饰为例，设原假设：

$H_0$ : 玻璃类型和玻璃纹饰相互独立 vs.  $H_1$ : 玻璃类型和玻璃纹饰存在关联

同理得到类型和纹饰之间  $p$  值  $p_4$ ，以及类型和颜色、颜色和纹饰之间的  $p$  值  $p_5$ 、 $p_6$ ，如表 5。由于  $p_4, p_5, p_6 \leq 0.05$ ，因此在显著性水平 0.05 下拒绝原假设，认为三者之间存在一定的关联性，这也符合实际情况。由于高钾玻璃和铅钡玻璃的化学成分含量相对固定，因此所呈现出来的颜色也相对固定，即大部分铅钡玻璃和高钾玻璃均呈现蓝绿色和浅蓝色。由于当时纹饰的相对固定，人们也会对某种玻璃采用相对固定的纹饰，因此在基本信息数据中，能发现铅钡玻璃通常采用纹饰 A 或者纹饰 C，而基本没有纹饰 B，对于高钾玻璃，则三种类型的纹饰均有一定数量。

**Table 5.** Independent test of contingency table among characteristic indexes of glass

**表 5.** 玻璃各特征指标之间的列联表的独立性检验

	$p_4$	$p_5$	$p_6$
数值大小	0.001	0.001	0.001

### 3.2. 两类玻璃风化程度对化学成分的影响分析

#### 3.2.1. 两类玻璃风化程度下化学成分的对比较分析

观察两类玻璃化学成分含量数据,能明显发现在高钾玻璃中,二氧化硅占主要地位,含量几乎超 80%,而铅钡玻璃中,二氧化硅和氧化铅占主要地位,因此本文选取这两种化学成分,进行初步玻璃风化影响分析。通过对玻璃类型和玻璃表面风化情况的分类,得到 4 种类别下的玻璃文物这两种化学成分含量值,并绘制对应的直方图,如图 2、图 3,同时分别计算得到不同类别下的描述性统计值,结果如表 6。

Table 6. Descriptive statistics of different glasses, taking SiO<sub>2</sub> and PbO as examples

表 6. 以二氧化硅和氧化铅为例不同玻璃的描述性统计值

		描述性统计量					
		最大	最小	平均值	方差	极差	变异系数
高钾玻璃风化	二氧化硅	96.95421	92.35	94.33097	2.338584	4.604213	0.016211
	氧化铅	0	0	0	0	0	0
高钾玻璃无风化	二氧化硅	87.05	60.12839	69.23145	69.40873	26.92161	0.120338
	氧化铅	1.636364	0	0.416285	0.325258	1.636364	1.370006
铅钡玻璃风化	二氧化硅	53.77634	3.724097	25.75271	110.8929	50.05225	0.408911
	氧化铅	71.22857	15.84148	44.88751	156.1757	55.38708	0.278408
铅钡玻璃无风化	二氧化硅	75.54022	32.30178	55.82798	128.716	43.23844	0.203219
	氧化铅	40.04084	10.51917	22.57582	67.41081	29.52167	0.363682

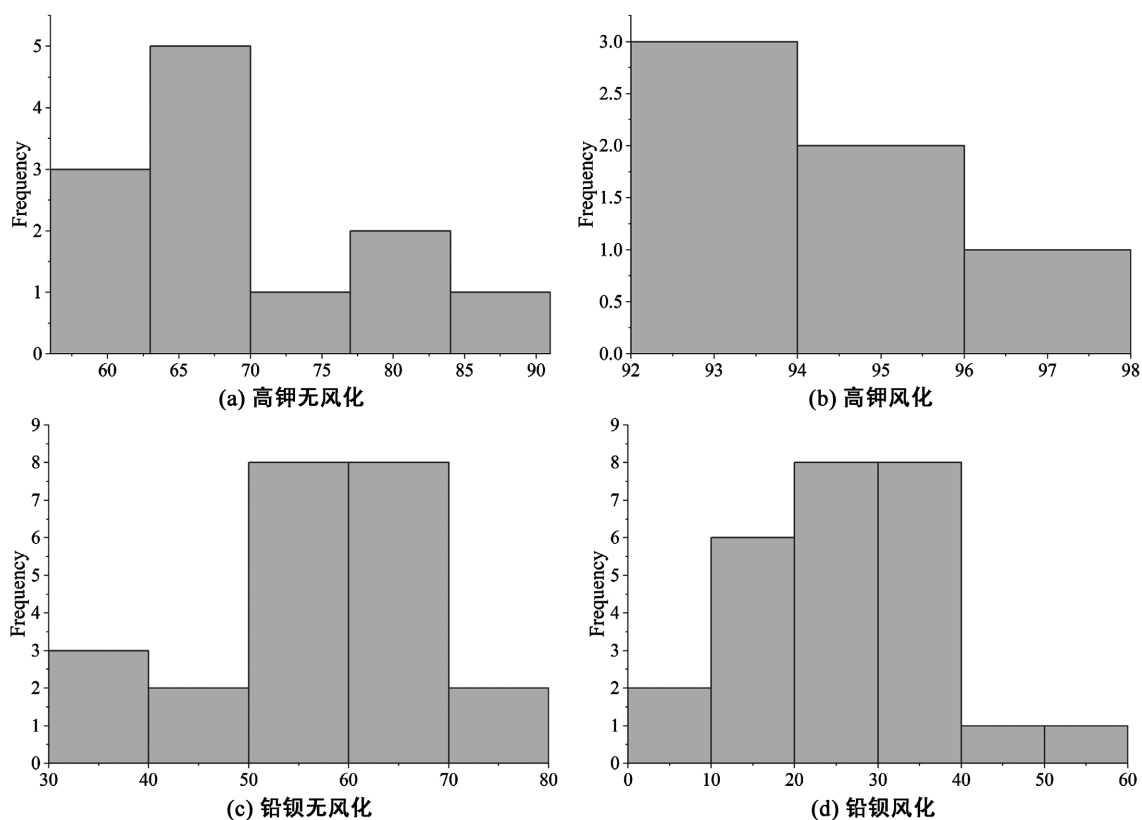


Figure 2. Histogram of SiO<sub>2</sub> under 4 categories

图 2. 4 种类别下二氧化硅的直方图



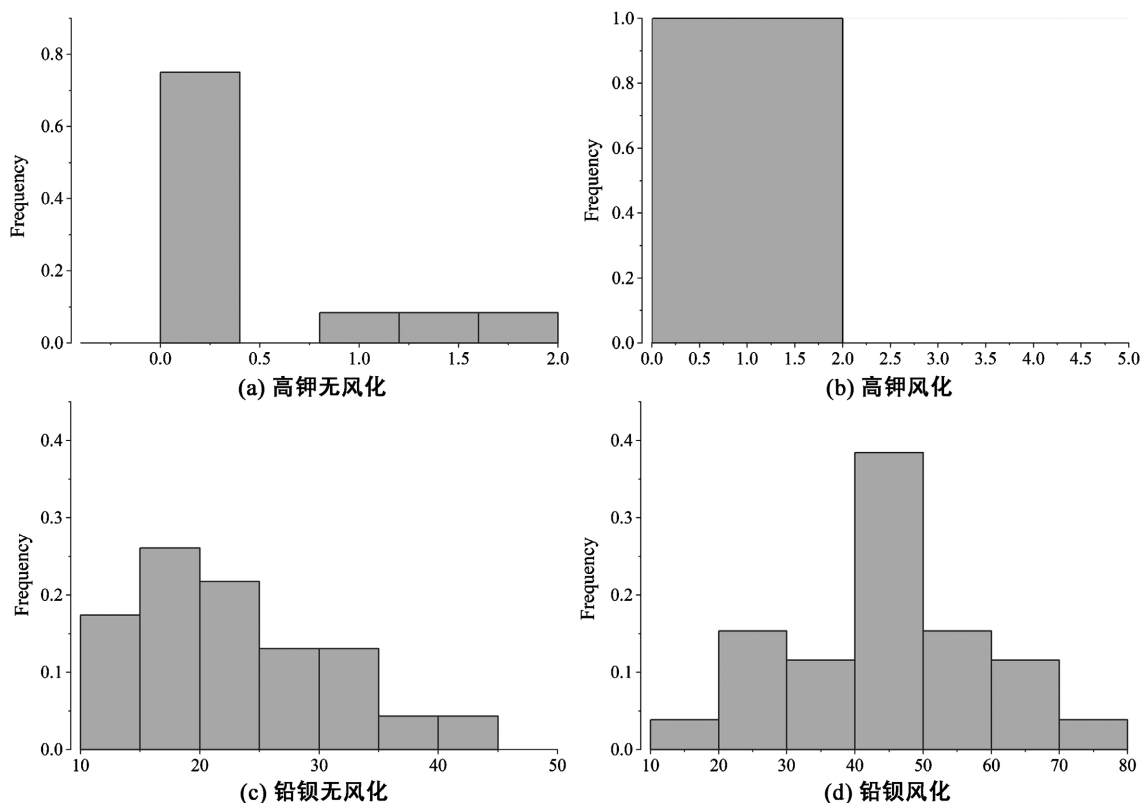


Figure 3. Histogram of PbO under 4 categories  
图 3. 4 种类别下氧化铅的直方图

由表可知，风化后高钾玻璃的二氧化硅值显著提升，且数值较为集中，氧化铅的值全变为 0；而风化后的铅钡玻璃的二氧化硅值明显下降，氧化铅值显著升高，且两者的数据均较为集中，但存在较为极端的值，使得两种状态下的极差都较高。高钾玻璃无论是风化前还是风化后，二氧化硅的值整体均高于铅钡玻璃，而铅钡玻璃氧化铅的值均高于高钾玻璃。由此认为，二氧化硅受两类玻璃风化影响，而氧化铅受铅钡玻璃风化情况影响更大，受高钾玻璃风化影响较小。同时铅钡玻璃的极差值，方差值和变异系数整体均大于高钾玻璃的相应值，进一步论证了上文得到的高钾玻璃更稳定，铅钡玻璃较不稳定的结论。

### 3.2.2. 基于方差分析的玻璃风化影响显著性分析

#### 1) 高钾玻璃

通过单因素方差分析，得到高钾玻璃中 14 种化学成分的  $p$  值结果，如表 7。由表可知，在显著性水平  $\alpha = 0.05$  下，二氧化硅、氧化钾、氧化镁、氧化钙、氧化铁和氧化铝的  $p$  值均小于  $\alpha$ ，即统计结果显著，说明高钾玻璃不同的风化情况在这些化学成分上存在显著差异，对其值影响较大。

Table 7. ANOVA table of chemical composition of high potassium glass

表 7. 高钾玻璃化学成分的方差分析表

	二氧化硅	氧化钠	氧化钾	氧化钙	氧化镁	氧化铝	氧化铁
$p$ 值	0.000***	0.211	0.000***	0.003	0.008	0.000***	0.027
	氧化铜	氧化铅	氧化钡	五氧化二磷	氧化铯	氧化锡	二氧化硫
$p$ 值	0.231	0.111	0.161	0.076	0.054	0.496	0.205

结合高钾玻璃相关数据, 容易发现相比于其他化学成分风化前后数据, 上述 6 种化学成分有较明显的变化。风化后的高钾玻璃二氧化硅含量显著提升, 占比由原本的约 69% 提升至风化后的约 94%, 而氧化钾、氧化钙、氧化镁、氧化铝和氧化铁的含量均呈现较为明显的下降趋势, 平均下降了原含量的 80%, 同时这些化学成分含量分布更为集中。

#### 2) 铅钡玻璃

同理得到铅钡玻璃的 14 种化学成分的  $p$  值结果, 如表 8。由表可知, 在显著性水平  $\alpha = 0.05$  下, 二氧化硅、氧化钠、氧化钙、氧化铅、五氧化二磷和氧化锶的  $p$  值均小于  $\alpha$ , 即统计结果显著, 说明铅钡玻璃不同的风化情况在这些化学成分上存在显著差异, 对其值影响较大。

**Table 8.** ANOVA table of chemical composition of lead barium glass

**表 8.** 铅钡玻璃化学成分的方差分析表

	二氧化硅	氧化钠	氧化钾	氧化钙	氧化镁	氧化铝	氧化铁
$p$ 值	0.000***	0.004	0.272	0.002	0.889	0.087	0.594
	氧化铜	氧化铅	氧化钡	五氧化二磷	氧化锶	氧化锡	二氧化硫
$p$ 值	0.241	0.000***	0.243	0.000***	0.040	0.720	0.182

结合铅钡玻璃相关数据, 容易发现相比于其他化学成分风化前后数据, 上述 6 种化学成分有较明显的变化。风化后的铅钡玻璃二氧化硅含量显著下降, 占比由原本的 55% 减小至风化后的约 25%, 同时下降趋势较为明显的还有氧化钠, 而氧化钙、氧化铅、五氧化二磷和氧化锶的含量均呈现较为明显的上升趋势, 平均增长了原含量的 80%, 尤其是氧化铅和五氧化二磷的含量, 提升较为明显。但对于铅钡玻璃, 风化前后化学成分含量分布较为不同, 对于二氧化硅这些化学成分, 其数据分布更为集中, 而对于氧化铅这些化学成分, 其含量分布反而更为分散。

## 4. 结论

本文通过频数统计, 先大致分析了风化情况和玻璃基本信息之间的关联, 进而通过列联表的独立性检验进一步分析两者之间是否存在显著关系。同时考虑到风化前后玻璃的化学成分会与环境元素发生反应, 逐渐变化, 因此通过统计描述性特征以及方差分析, 从而挖掘玻璃风化对化学成分的影响情况。

1) 在挖掘两类玻璃风化规律和影响时, 本文先基于数据进行规律探索分析, 进而通过统计检验的方法验证分析的合理性。考虑到玻璃的风化情况和特征指标均为属性数据, 因此采用列联表的独立性检验, 而由于化学成分为数值型指标, 因此采用方差分析进行影响显著性分析, 方法选取较为合理。

2) 表面风化情况和玻璃的特征指标之间存在一定的关联。基于频数统计, 不同风化情况下玻璃的特征指标出现的频率存在差异, 但相较而言风化前后纹饰差异较小, 颜色次之, 能一定程度上体现风化状态, 如黑色基本全是已风化玻璃, 玻璃类型差异较为明显; 进而通过列联表的独立性检验发现玻璃的类型确实与风化有显著相关性, 且铅钡玻璃较易被风化, 高钾玻璃较难被风化, 而表面风化情况和玻璃纹饰、颜色之间较为独立, 不存在显著性关联, 但通过进一步列联表的独立性检验, 发现玻璃的三大基本信息之间存在一定关联, 因此可认为风化情况与纹饰和颜色之间存在较弱的关联。

3) 不同的玻璃不同的风化程度对化学成分影响不同。基于原始数据得到两类玻璃的主要化学成分: 二氧化硅、氧化铅, 通过对两种化学成分的描述性统计分析, 能发现对于铅钡玻璃, 风化后二氧化硅明显减小, 氧化铅值明显增加; 对于高钾玻璃, 二氧化硅值明显增加, 而氧化铅的值几乎不变。进一步通过方差分析, 分别得到两类玻璃风化情况影响的主要化学成分, 其中高钾玻璃为二氧化硅、氧化钾、氧

化镁、氧化钙、氧化铁和氧化铝，铅钡玻璃为二氧化硅、氧化钠、氧化钙、氧化铅、五氧化二磷和氧化锶。

玻璃的风化基于上述规律外，还有更多的变化规律和影响机理等待发掘。本文中仅对两类玻璃进行了分析与探索，而玻璃的类型多种多样，不同的玻璃会有不同的风化规律，甚至有其他物质，如岩石也有风化反应，都可以基于以上模型进行一定的规律挖掘。此外依据以上的风化规律，还可以对每种类型的玻璃基于合适的化学成分进行亚类划分，从而进行更细致的实验与规律总结。

## 参考文献

- [1] 周静. 丝绸之路上的玻璃贸易及玻璃制造技术的东传[J]. 苏州工艺美术职业技术学院学报, 2017(4): 15-18.
- [2] 林怡娴, 周广济, Freestone, I., Rehren, T. 张家川马家塬战国墓地出土玻璃与相关材料研究[J]. 文物, 2018(3): 71-83.
- [3] 刘淑娜. 中国古代北方游牧民族玻璃器研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2022.
- [4] 郑杰希, 宫奎源, 张红阳, 薛洪喜, 徐坤山, 刘杰. 助熔剂和密着剂对搪玻璃的作用机理及其研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(8): 2918-2926.
- [5] 顾亮亮, 周静. 关于中国古代玻璃艺术研究的几个问题[J]. 艺术与设计: 理论版, 2021, 2(4): 112-114.
- [6] 黄晓娟, 严静, 张扬力铮, 王丽琴, 许卫红. 陕西战国秦墓出土玻璃和汉紫六博棋子分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 3187-3192.
- [7] 刘芬. 含稀土 ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃侵蚀行为及风化产物的研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
- [8] 王婕, 李沫, 马清林, 张治国, 章梅芳, 王菊琳. 一件战国时期八棱柱状铅钡玻璃器的风化研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2014, 42(2): 6-13.
- [9] Castro, M.A., Pereira, F.J., Aller, A.J. and Littlejohn, D. (2014) Spectrometric Investigation of the Weathering Process Affecting Historical Glasses of León Cathedral, Spain. *Atmospheric Environment*, **98**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.017>
- [10] 斯琴毕力格, 李青会, 干福熹. 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[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1328-1333.
- [11] 曹桃云, 陈敏琼. 基于距离协方差的二维列联表的独立性检验[J]. 系统科学与数学, 2020, 40(9): 1687-1700.
- [12] 戴金辉. 单因素方差分析中异方差的检验与修正[J]. 统计与决策, 2017(8): 23-26.