

双波长纳秒激光清洗技术在大理石上的应用

李晨毓 胡文哲 张雪雁 刘瀚文 刘晓龙 曲亮 祝萌 段鸿莺

Application of dual-wavelength nanosecond laser cleaning technology on stone artifacts

LI Chen-yu, HU Wen-zhe, ZHANG Xue-yan, LIU Han-wen, LIU Xiao-long, QU Liang, ZHU Meng, DUAN Hong-ying

引用本文:

李晨毓, 胡文哲, 张雪雁, 刘瀚文, 刘晓龙, 曲亮, 祝萌, 段鸿莺. 双波长纳秒激光清洗技术在大理石上的应用[J]. 中国光学, 优先发表. doi: 10.37188/CO.2024-0002

LI Chen-yu, HU Wen-zhe, ZHANG Xue-yan, LIU Han-wen, LIU Xiao-long, QU Liang, ZHU Meng, DUAN Hong-ying. Application of dual-wavelength nanosecond laser cleaning technology on stone artifacts[J]. *Chinese Optics*, In press. doi: 10.37188/CO.2024-0002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2024-0002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双波长视网膜成像自适应光学系统的轴向色差补偿方法

Longitudinal chromatic aberration compensation method for dual-wavelength retinal imaging adaptive optics systems
中国光学 (中英文). 2022, 15(1): 79 <https://doi.org/10.37188/CO.EN.2021-0009>

双波长窄带宽介质超材料吸收器

Dual-wavelength narrow-bandwidth dielectric metamaterial absorber
中国光学 (中英文). 2021, 14(6): 1327 <https://doi.org/10.37188/CO.2021-0075>

多波长拉曼激光对CCD损伤实验研究

Experimental study on CCD damage by multi-wavelength Raman lasers
中国光学 (中英文). 2023, 16(2): 373 <https://doi.org/10.37188/CO.2021-0228>

单波长激光通信终端的隔离度

Isolation of single wavelength laser communication terminals
中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1137 <https://doi.org/10.37188/CO.2022-0253>

紧凑型波长自动调谐脉冲CO₂激光器

Compact pulsed CO₂ laser with wavelength automatic tuning
中国光学 (中英文). 2022, 15(5): 1007 <https://doi.org/10.37188/CO.2022-0107>

基于激光掩星吸收光谱的二氧化碳探测技术

Carbon dioxide detection technology based on the laser occultation absorption spectrum
中国光学 (中英文). 2021, 14(3): 634 <https://doi.org/10.37188/CO.2020-0201>

文章编号 2097-1842(xxxx)x-0001-10

双波长纳秒激光清洗技术在大理石上的应用

李晨毓^{1,2}, 胡文哲^{2,3,4}, 张雪雁^{1,2}, 刘瀚文^{1,2}, 刘晓龙^{2,3,4}, 曲亮^{1,2*}, 祝萌⁵, 段鸿莺⁵

(1. 故宫博物院, 文物保护标准化研究所, 北京, 100009;

2. 中国-希腊文物保护技术"一带一路"联合实验室, 北京, 100009;

3. 中国科学院, 空天信息创新研究院, 北京, 100094;

4. 中国科学院大学, 光电学院, 北京, 100094;

5. 故宫博物院, 古建部, 北京, 100009)

摘要:传统的清洗方法不能对文物表面较小污染颗粒进行清洗, 并且容易造成文物表面不可逆的损伤。为提高清洗污染物的能力, 激光清洗技术逐渐应用于不同类型文物的清洗。研制纳秒激光清洗系统并对故宫博物院的大理石模拟样品和大理石碎片进行清洗, 清洗的对象是黑色结壳污染物。为了避免变黄效应, 采用波长 1064 nm 近红外光与 355 nm 紫外相结合的方法对大理石模拟样本进行激光清洗。当两者的能量密度比值为 3:2 时, 根据显微观测系统的照片, 显示有较好的清洗效果, 并将此比值应用于大理石碎片样本, 利用显微拉曼对清洗效果进行分析。实验结果证实了激光清洗的优势, 也为激光清洗大理石表面污染物提供参数和评价方法参考。同时也为激光清洗技术在其他石质文物表面的清洗提供借鉴。

关键词:激光清洗技术; 大理石; 双波长

中图分类号: O439

文献标志码: A

doi: 10.37188/CO.2024-0002

Application of dual-wavelength nanosecond laser cleaning technology on stone artifacts

LI Chen-yu^{1,2}, HU Wen-zhe^{2,3,4}, ZHANG Xue-yan^{1,2}, LIU Han-wen^{1,2}, LIU Xiao-long^{2,3,4},

QU Liang^{1,2*}, ZHU Meng⁵, DUAN Hong-ying⁵

(1. Conservation Standards Research Institute, The Palace Museum, Beijing, 100009, China;

2. China-Greece Belt and Road Joint Laboratory on Cultural Heritage Conservation Technology,
Beijing, 100009, China;

3. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Science, Beijing, 100094, China;

4. School of Optoelectronics, Chinese Academy of Science, Beijing, 100094, China;

5. Department of Architectural Heritage, The Palace Museum, Beijing, 100009, China)

* Corresponding author, E-mail: lionat528@hotmail.com

Abstract: Traditional cleaning methods can not clean small pollution particles on the surface of cultural rel-

收稿日期: 2024-01-02; 修订日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家重点研发计划专项资助(No. 2020YFE0204600)

Supported by the National Key Research and Development Project (No. 2020YFE0204600)

ics. It can easily cause irreversible damage to the surface of cultural relics. In order to improve the ability to clean pollutants, laser cleaning technology is gradually applied to clean different types of cultural relics. This paper develop a nanosecond laser cleaning system to clean the fragments of stone artifacts in the Palace Museum. The object of the cleanout is black crust pollutants. To avoid the yellowing effect, a dual wavelength combination of 1064 nm near-infrared and 355 nm ultraviolet was used for laser cleaning of simulated marble samples. When the energy density range of these two wavelengths is 3:2, the system of the real-time observation microstructure photos shows good cleaning effect. This ratio 3:2 is applied for the sample of marble fragments. The micro-Raman is utilized to evaluate the cleaning effect. The above experimental results confirm the advantages of laser cleaning and also provide the reference of laser cleaning parameters and evaluation methods for laser cleaning of surface pollutants on stone cultural relics. At the same time, it also provides reference for the laser cleaning technology to clean the surface of other stone cultural relics.

Key words: laser cleaning technology; marble; dual-wavelength

1 引言

中华文化源远流长,上千年的历史底蕴创造出很多非常有价值和历史意义的文物古迹。石质文物更是其中的重要组成部分,上面刻画并记录着人类历史的发展进程,如石窟寺、碑刻和石质建筑等。这些不同类型的石质文物分布广泛、种类繁多,在我国的文化遗产领域占有非常重要的位置^[1-3]。文化遗产文物及古迹(展览室内和/或暴露在室外)经受老化和不断变化的环境条件,使得这些文物经历不同的改变,它们的保存需要仔细干预,包括表面清洗(去除不需要的和非原始的材料)和固结(稳定或固定)。由于文物的性质和不可逆性,这些干预措施异常复杂和微妙,因此需要特别的方法来实现。事实上,清洗通常是指去除由多种来源(有机和无机)的材料组成的有害沉积物,这些材料混合在一起(如厚厚的污染物和埋藏物)或在风化的、甚至脆弱的原始表面上分层。此外,在大多数情况下,各层之间的边界没有明确划定,因此所需清洗的范围和水平可能是复杂和棘手的。在这些不利的因素中,表面污损是一种比较常见的病害,严重影响了文物的参观价值。为了恢复这些文物表面本来的美,不同的清洗技术被应用于文物表面,如物理清洗、化学清洗和生物清洗等方法。但由于传统的清洗方法还存在诸多问题,激光清洗越来越得到文物工作者的关注。它具有如下优势:(1)污染物和基底材料的适用范围都广;(2)无接触式的清洗方式,不存

在机械损伤;(3)对环境无污染;(4)灵活性高、稳定性高和高的清洗效率。基于上述的这些优势,激光清洗的方法逐渐代替传统的清洗方法^[4-10]。

在国外,石质文物的激光清洗最早开始于20世纪70年代,John Asmus等人是最早提出将激光清洗技术应用于艺术品的保护,并做了简单的实验,并且一直为此付出努力^[11-13]。随着激光技术的发展,这项技术得到了飞速的发展。法国亚眠大教堂、德国科隆大教堂、奥地利斯蒂芬大教堂、克罗地亚斯普利特古城、奥地利维也纳的圣斯特凡大教堂(Stephansdom)以及波兰华沙的无名烈士墓等多处古迹的部分雕塑都在激光清洗之后重新展现了其昔日辉煌,展现了古人的智慧^[14-20]。很多西方国家,20世纪80年代中期开始研究激光清洗在石质文物上的应用,并成功清洗了黑色结壳污染物。希腊研究与技术基金会电子结构与激光研究所(简称 IESL-FORTH)一直致力于将激光清洗应用于石质文物,2002年以来,成功的案例有雅典卫城纪念碑的雕塑,例如帕特农神庙(Parthenon)的墙面和山墙雕塑,雅典娜无翼胜利女神庙(Temple of Athena Nike)的弗里兹雕塑以及伊瑞克提翁神庙(Erechtheion)的女像柱门廊的屋顶^[21-27]。国内开展这项技术的单位较少,在2000年左右浙江大学的张秉坚团队即提到了激光清洗在石质文物上的应用;齐杨对石质文物的激光清洗开展了深入研究,主要的清洗案例有山西大同云冈石窟、四川绵阳碧水寺以及四川乐山大佛等^[28-35]。

激光清洗石质文物的过程中,会产生“变黄”

的问题。这种变色现象已经得到了广泛的研究, 并提出了许多解释其变黄的假设。其中假设之一是一是 1064 nm 的近红外光 (IR) 辐射石质文物表面后, 表面污染物黑色结壳中铁的组分发生了化学变化。根据这一假设, 尽管铁氧化物在黑色结壳中的比例很低, 但它们的化学转变会产生表面变黄的现象。不同的研究小组发现, 在 1064 nm 近红外光辐射后, 含有赤铁矿和石墨的样本表面富含铁的纳米球, 或者是黑色结壳中存在铁的成分, 如 Fe_2O_3 转变为磁铁矿 Fe_3O_4 ^[36]。最近也有人认为赤铁矿 (Fe_2O_3) 和针铁矿 ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) 存在于结壳处, 并可能发生黄变, 可能也是由于 Fe_2O_3 变成 ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) 或者 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[37]。Pouli 等人了解决激光清洗石质文物产生黄变的问题, 结合波长为 1064 nm 近红外光和 355 nm 的紫外光 (UV) 进行混合光束清洗^[38]。

本文主要清洗的污渍是石质文物表面的黑色结壳, 这种结壳主要出现在没有直接雨水的地区, 是由外部物质 (即大气中的灰尘和各种空气中的颗粒) 累积而成。研制高能量纳秒激光清洗系统, 不仅能够实现每个波长的单独输出, 也可以实现不同波长的混合输出, 利用此设备系统的研究了大理石模拟样本污染物的损伤阈值, 并利用 1064 nm 和 355 nm 双波长对大理石模拟样本和大理石碎片样本进行激光清洗, 并利用显微和拉曼对清洗效果进行评价, 证明了激光清洗技术的可控作用和自限制特性, 使激光清洗技术成为文物保护领域和实践中具有高度优势的清洁工具, 并取得了优异的效果。

2 实验部分

2.1 清洗机理

激光清洗技术一般分为干式激光清洗和湿式激光清洗。本文主要研究的是干式激光清洗, 所以以干式激光清洗为例。激光干式清洗的作用方式有两种, 一种是文物本体对激光波长强吸收, 而覆盖在其上的污染物不吸收, 本体受到激光脉冲的作用产生振动, 污染物在冲击波的作用下从本体表面弹出, 从而达到清洗的目的; 另外一种为污染物对激光波长强吸收, 而文物本体不吸收污染物, 污染物在激光脉冲的作用下吸热膨胀, 克服与

本体表面的力, 从而脱离物体表面, 其示意图如图 1 所示。

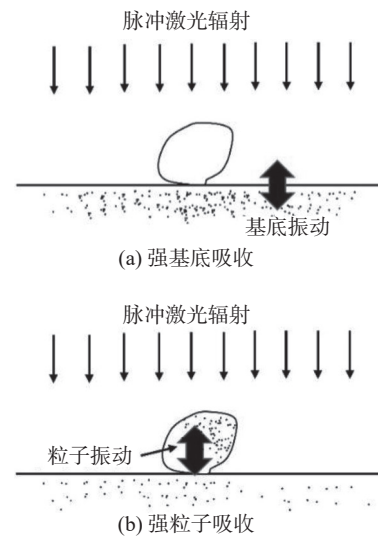


图 1 (a) 强基底吸收示意图; (b) 强粒子吸收示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of strong substrate absorption; (b) Schematic diagram of strong particle absorption

2.2 实验样品

实验样品如图 2(a) 所示, 是制作的模拟样本, 模拟样本的大理石材质与故宫博物院内所用的大理石材质相同。对于黑色结壳的模拟, 为了真实地反应石质文物上黑色结壳的成分和形态, 使用石膏作为粘结介质, 将取样的粉末和碎片的混合物粘附在大理石板上 (粉末和碎片取自故宫博物院城墙区域), 该层的组成如下: 49.25% 的真实黑色结壳粉末和碎片混合物和 49.25% 的水合硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 为了增强混合物模拟的真实情况, 添加非常小剂量的三氧化二铁 (Fe_2O_3) 和碳 (C) (分别为 0.50% 和 1.00%)。将上述混合物在大理石上刷几层, 厚度大概为 1.5mm, 模拟样品的制作参考 IESL-FORTH 的文献^[39]。对于其他比例和厚度的模拟样本等并没有进行研究, 查找 IESL-FORTH 相关文献^[4], 他们建立了石膏-木炭模型, 发现木炭的存在对记录的变色有重要贡献, 但变黄的强度取决于其数量, 尽管黑色结壳污染物中的铁含量很低 (~0.6%) 也可能是产生变黄的原因, 在故宫博物院城墙区域取样的真实污染物都是较小的碎块, 将其碾碎, 需利用石膏作为粘结剂将其混合在一起, 上述结果说明对于模拟样本的制作, IESL-FORTH 对于掺杂的浓度都有一定

的研究,所以认为此样本的制作有较大的参考价值。模拟样本和碎片样品激光清洗的结果会对于实际的大理石石质文物起到一个参数上的范围指导作用。同时选取故宫博物院曾用过的大理石石质文物,一般石质文物体积巨大难以移动,不易测试,本文选取一个小块的碎片样本作为研究对象,其表面存在黑色结壳类污染物,如图 2(b) 所示。本文利用模拟样本测试污染物的损伤阈值和波长 1064 nm 和 355 nm 同时输出时的能量密度比。将模拟样本得到的双波长能量密度比应用于大理石碎片样本,测试不同能量密度的清洗效果,将得到的清洗经验应用于不可移动的大理石石质文物中。

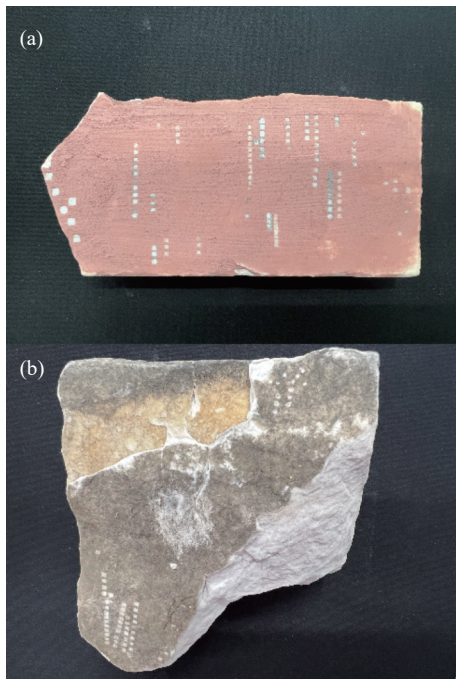


图 2 (a) 制作的模拟样本; (b) 大理石碎片样本

Fig. 2 (a) Simulated samples; (b) Marble fragment sample

2.3 实验系统

本文所用的实验系统如图 3(a) 所示,此系统是中国—希腊文物保护技术“一带一路”联合实验室所研发的设备。主要包括激光器、二维振镜模组、二维电机样品台、光束参数监测测量部分、清洗效果显微监测系统 and 必要的光路系统和控制系统。其中激光器输出 355 nm、532 nm、1064 nm 三个波长,本文主要利用的波长是 355 nm 和 1064 nm,没有利用 532 nm 波长的主要原因在于研究对象本身,本文研究的是大理石表面黑色结壳污染物的激光清洗。根据 IESL-FORTH 二

十多年在大理石石质文物上的经验,采用波长 1064 nm 与 355 nm 混合光束同时使用对于解决大理石表面的污染物是较为合适的。但对于其他类型的文物,例如油画,532 nm 是较为合适的,所以在搭建系统的过程中也包含了 532 nm 的绿光。最大输出能量分别为 ≥ 140 mJ、 ≥ 350 mJ、 ≥ 900 mJ,重复频率 10 Hz,脉冲宽度为 8~10 ns,光束直径 8~10 mm。二维振镜模组选用 SCAN-LAB 公司的 HurryScan 系列产品,更换镜片为本系统适合适用的三波长全反镜,实现对三波长分别单独适用或者多波长复合模式适用,最大扫描速度 4000 mm/s,焦距调节范围大于等于 300 mm,辐射照面为 112 mm \times 112 mm。二维电机移动范围大于等于 300 mm \times 300 mm。为了激光清洗系统能够清洁大尺寸或不可移动文物,增加导光臂配件,能够将激光系统输出的不同波长通过导光臂导出到不可移动文物表面,进行一些大尺寸、不方便挪动的文物清洗。图 3(b) 是三波长纳秒激光系统的光路图,主要包括三波长纳秒激光、能量连续衰减部分和脉冲复合部分等^[40]。

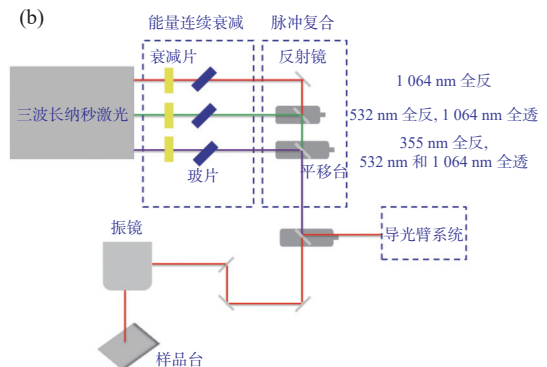


图 3 (a) 三波长纳秒激光清洗系统实物图; (b) 三波长纳秒激光系统光路图

Fig. 3 (a) Physical image of three-wavelength nanosecond laser cleaning system; (b) Beam path diagram of three-wavelength nanosecond laser cleaning system

2.4 污染物损伤阈值测试

首先测试波长为 1064 nm 时污染物的损伤阈值。实验所用的检测仪器有: (1) 日本 Olympus 的 3D 测量激光显微镜, 型号为 OLS4100, 高度分辨率 10 nm; (2) 利用相机型激光光斑分析仪 LaserCam HR 测试 1064 nm 的焦斑大小。利用 1064 nm 的纳秒激光清洗模拟样本表面的污染物, 在损伤阈值测试中, 振镜的扫描速度为 2 mm/s, 扫描的线段长为 4 mm, 扫描间隔也就是两个光斑之间的距离为 0.3 mm。测试方法为在同一个能量密度下, 在模拟样本表面打 10 个点, 利用共聚焦显微镜测试损伤情况 (损伤或未损伤), 调整激光能量密度从大到小, 最小的能量密度对模拟样本的测试点都不会产生损伤, 即可得到污染物的损伤阈值。扫描速度和激光能量密度是影响清洗效果的主要参数, 本文分别研究了扫描速度为 1 mm/s、2 mm/s、5 mm/s 和 10 mm/s 的清洗效果, 经过多次对比实验, 通过显微观察到当振镜的扫描速度为 2 mm/s 时清洗效果良好。扫描速度过高或者过低, 容易产生清洗不完全或者清洗过量的结果。

根据国内标准 GB/T 16601.2-2017 提供的损伤阈值测试方法, 以及利用共聚焦显微镜观察单脉冲激光作用于模拟样本表面的形貌测试结果, 能获得不同能量密度下产生损伤点的损伤概率, 此时测得波长为 1064 nm 的纳秒激光的焦斑大小为 66 μm , 根据公式: 能量密度=2*单脉冲能量 (J)/被测面处光斑大小 (cm^2)= J/cm^2 , 可以得到如表 1 所示的具体数值, 对应的点图如图 4 所示, 图 4 中的副图是利用共聚焦显微镜观测到 1064 nm 的纳秒激光激光辐射到清洗区域的损伤痕迹, 能量密度依次降低。可得到 1064 nm 的纳秒激光清洗污染物的损伤阈值为 $F_{\text{IR_crust}} = 2.34 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

其次, 测试波长 355 nm 的纳秒激光清洗模拟样本的损伤阈值, 振镜的扫描速度为 2 mm/s, 扫描的线段长为 4 mm, 扫描间隔为 0.5 mm。测试方法同 1064 nm, 即可得到污染物的损伤阈值。此时的焦斑大小为 22 μm , 表 2 是单脉冲能量、能量密度和损伤概率的具体数值, 对应的点图如图 5 所示。图 5 中的副图是利用共聚焦显微镜观测到 355 nm 的激光辐射到清洗区域的损伤痕迹,

能量密度依次降低。因此本文 355 nm 的纳秒激光清洗污染物的损伤阈值为 $F_{\text{UV_crust}} = 11.05 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

表 1 1064 nm 激光清洗污染物的单脉冲能量、能量密度、损伤概率表

Tab. 1 Single pulse energy, energy density, and damage probability table for 1064 nm laser cleaning of pollutants

单脉冲能量(mJ)	能量密度(J/cm^2)	损伤概率(%)
0.89	52.06	100
0.73	42.7	100
0.46	26.91	90
0.28	16.38	90
0.09	5.26	70
0.07	4.09	60
0.06	3.51	60
0.05	2.92	40
0.04	2.34	0

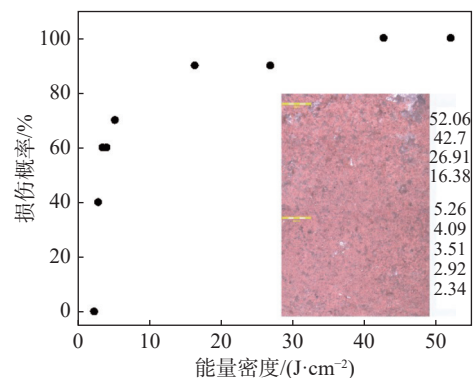


图 4 能量密度与损伤概率的关系

Fig. 4 The relationship between energy density and damage probability

表 2 355 nm 激光清洗污染物的单脉冲能量、能量密度、损伤概率表

Tab. 2 Single pulse energy, energy density, and damage probability table for 355 nm laser cleaning of pollutant

单脉冲能量(mJ)	能量密度(J/cm^2)	损伤概率(%)
0.154	81.07	100
0.105	55.27	100
0.07	36.85	70
0.056	29.48	40
0.042	22.11	20
0.036	18.95	20
0.021	11.05	0

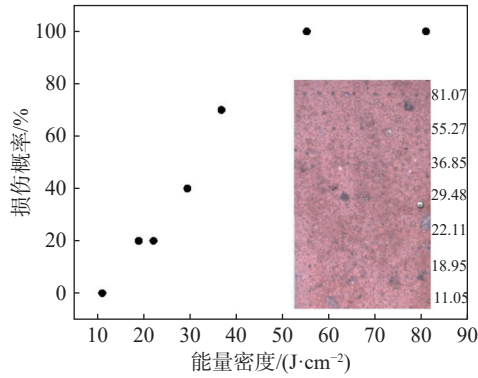


图5 能量密度与损伤概率关系

Fig. 5 The relationship between energy density and damage probability

2.5 双波长激光清洗黑色结壳污染物

使用波长为 1064 nm 的纳秒脉冲激光清洗表面黑色结壳污染物是一种成熟的清洗方法, 主要应用于从浅色基底上去除深色覆盖层, 在大理石石质文物上有很多应用^[41-46], 但会在表面产生变黄问题。为了解决这一问题, 利用双波长 1064 nm 和 355 nm 同步使用来进行激光清洗。双波长激光组合清洗可以达到理想效果的清洗机理是两个波长是分别剥蚀的不同产物, 1064 nm 的近红外光主要去除的是无机污染物等, 355 nm 的紫外光主要是去除真菌、地衣和其他生物污染物。在双波长激光清洗的过程中, 光热机制占主要作用。本文研究了波长 1064 nm 和 355 nm 分别单独使用的激光清洗效果。单独使用波长 1064 nm 时, 如图 6 所示, 振镜的扫描速度为 2 mm/s, 扫描的正方形尺寸为 1 mm×1 mm, 扫描间隔为 0.05 mm, 调整激光能量密度从 16 J/cm² 到 188 J/cm², 根据显微在线监测系统显微测试结果, 观察到 1064 nm 的纳秒激光能量密度为 156 J/cm² 时产生良好的清洗效果, 能量过高可能损伤基底, 能量过低会产生变黄效应; 单独使用波长 355 nm 时, 能量密度为 77 J/cm² 时产生良好的清洗效果, 能量过高可能损伤基底, 能量过低会产生边缘变灰色的效应。为了克服变黄和变灰这两种效应, 将波长 1064 nm 和 355 nm 同步使用进行激光清洗, 根据显微结果表示: 当两者的能量密度比值 $F_{IR}/F_{UV}=3/2$ 时会产生良好的清洗效果。

大理石碎片分别研究了波长 1064 nm 单独激光清洗、波长 355 nm 单独激光清洗和波长 1064 nm 和 355 nm 同时进行激光清洗。将模拟样本得到的能量密度比 $F_{IR}/F_{UV}=3/2$ 应用于图 2(b)

所示的大理石碎片样本, 清洗效果良好, 如图 7 所示, 其他能量密度比也进行了相应的研究。并利用显微拉曼对激光清洗效果进行评价。

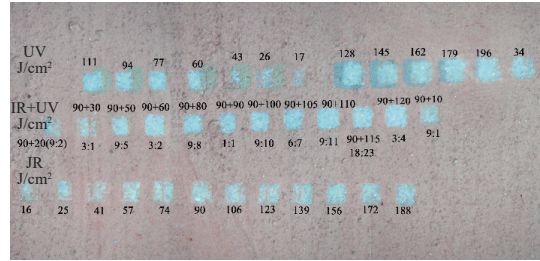


图6 利用显微监测系统测试 1064 nm、355 nm 和 1064 nm 与 355 nm 在不同能量密度下的清洗效果显微照片

Fig. 6 Microscopic photos of cleaning effects of 1064 nm, 355 nm, 1064 nm and 355 nm at different energy densities tested by using a microscopic monitoring system

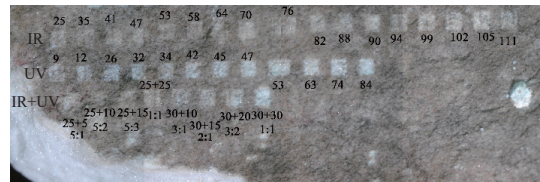


图7 激光清洗石质文物表面不同能量密度的对比图

Fig. 7 Different energy densities on the surface of stone cultural relics by laser cleaning

3 显微拉曼评价方法

本文使用的拉曼仪器为激光共聚焦显微拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Raman Microscope), 光谱范围为 200 nm–1000 nm, 光谱分辨率为 1 cm⁻¹, 空间分辨率为 0.5 μm。测试条件: 使用的波长为 532 nm, 曝光时间为 2 s。如图 8 所示, 在波数 177 cm⁻¹、301 cm⁻¹ 和 1097 cm⁻¹ 存在峰值, 说明污染物中存在白云石 (CaMg(CO₃)₂), 在波数 1008 cm⁻¹ 存在峰值, 说明存在 CaSO₄·2H₂O。这两种物质在所有分别 (1064 nm、355 nm) 和同时 (1064 nm 和 355 nm) 清洗过的大理石表面上都存在。从图中也可以观察到 1064 nm 清洗后的表面和黑色结壳有很强烈的荧光效应, 但经过 355 nm 和双波长清洗后, 荧光效应明显减少, 推测这种荧光效应主要可能来源于黑色结壳上的有机化合物^[47]。1064 nm 激光清洗后, 在样品的表面还存在着强烈的荧光效应, 并且荧光效应的强度与样本表

面的强度是可比的,说明这些黑色结壳污染物没有受到影响,也就是没有被清洗干净。但没有检测到额外的荧光信号,说明荧光效应并不是由 1064 nm 的激光辐射引起。但 355 nm 激光清洗之后,荧光效应的减少意味着从样品的表面去除了这种荧光材料,这种差异性说明,两个波长的清洗过程是以不同的方式发生,并且优先选择两个波长同步使用进行清洗。

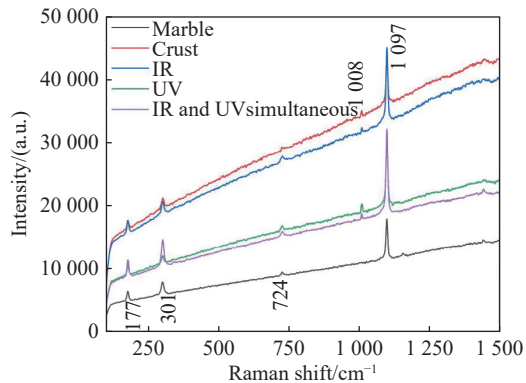


图 8 大理石碎片、污染物、IR 激光清洗、UV 激光清洗后和 IR+UV 激光清洗后的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of marble fragments, pollutants, IR laser cleaning, UV laser cleaning, and IR+UV laser cleaning

单独使用 1064 nm 时,改变波长 1064 nm 纳秒激光的能量密度,观察到当能量密度为 90 J/cm² 时,荧光效应不发生明显改变;同理,单独使用 355 nm 的纳秒激光在能量密度为 26 J/cm² 时,荧

光效应不发生明显改变;当两者的能量密度比 $F_{IR}/F_{UV}=3/2$ 时,荧光效应的效果最低。

4 结论与展望

研制纳秒激光清洗系统,并利用此系统研究了模拟样本和故宫博物院石质文物的碎片样品,清洗对象主要是石质文物表面的黑色结壳物质。采取激光清洗技术的原因在于黑色结壳具有硬度高,不易清洗等特点。传统的方法是采用 1064 nm 的近红外光激光清洗石质文物表面的黑色结壳物质,但很多研究者已经发现 1064 nm 的近红外光激光会使大理石表面的黑色结壳物质去除的同时并且产生黄色效应。因此利用双波长 1064 nm 与 355 nm 同步使用清洗石质文物表面的黑色结壳,当两者的能量密度比 $F_{IR}/F_{UV}=3/2$ 时,产生良好的清洗效果,对大理石基体没有产生损伤。同时利用显微拉曼对清洗效果进行评价,说明近红外光与紫外两个波长的清洗过程是以不同的方式发生,并且优先选择两个波长同步使用进行清洗。未来将尝试将此方法和参数应用于难以移动或者不可移动的石质文物,同时根据石质文物表面黑色结壳污染物厚度的不同采用不同的设计方案来达到清洗的目的。也将尝试利用激光诱导击穿光谱等方法对激光清洗大理石表面黑色结壳污染物的清洗效果进行定量评价。

参考文献:

- [1] 李晨毓, 曲亮, 刘晓龙, 等. 激光清洗技术在文物上的应用[J]. 中国文物科学研究, 2021(1): 52-60.
LI CH Y, QU L, LIU X L, *et al.*. Application of laser cleaning technology in cultural relics[J]. *China Cultural Heritage Scientific Research*, 2021(1): 52-60. (in Chinese)(未找到本条文献英文翻译信息, 请确认).
- [2] MAIMAN T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. *Nature*, 1960, 187(4736): 493-494.
- [3] PAPLIKA Z E, PHILIPPIDIS A, SIOZOS P, *et al.*. A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of crete dating from venetian and ottoman period[J]. *Heritage Science*, 2016, 4: 15.
- [4] POULI P. Laser cleaning on stonework: principles, case studies, and future prospects[M]//GHERARDI F, MARAVELAKI P N. *Conserving Stone Heritage: Traditional and Innovative Materials and Techniques*. Cham: Springer, 2022: 75-100.
- [5] WEEKS C. The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens cathedral: its polychromy and conservation[J]. *Studies in Conservation*, 1998, 43(2): 101-108.
- [6] SIANO S, MARGHERI F, PINI R, *et al.*. Cleaning processes of encrusted marbles by Nd: YAG lasers operating in free-running and Q-switching regimes[J]. *Applied Optics*, 1997, 36(27): 7073-7079.
- [7] OSTICIOLI I, MASCALCHI M, PINNA D, *et al.*. Removal of *Verrucaria nigrescens* from Carrara marble artefacts using Nd: YAG lasers: comparison among different pulse durations and wavelengths[J]. *Applied Physics A*, 2015,

- 118(4): 1517-1526.
- [8] ANDREOTTI A, COLOMBINI M P, DE CRUZ A. Er: YAG laser cleaning of a marble Roman urn[J]. *Journal of the Institute of Conservation*, 2020, 43(1): 12-24.
- [9] GRAMMATIKAKIS G, DEMADIS K D, MELESSANAKI K, *et al.*. Laser-assisted removal of dark cement crusts from mineral gypsum (selenite) architectural elements of peripheral monuments at Knossos[J]. *Studies in Conservation*, 2015, 60(S1): S3-S11.
- [10] PRICE C A. Stone decay and preservation[J]. *Chemistry in Britain*, 1975, 11(10): 350-353.
- [11] LAZZARINI L, ASMUS J F. The application of laser radiation to the cleaning of statuary[J]. *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 1973, 13(2): 39-49.
- [12] ASMUS J F, MURPHY C G, MUNK W H. Studies on the interaction of laser radiation with art artifacts[J]. *Proceedings of SPIE*, 1973, 41: 19-30.
- [13] LAZZARINI L, MARCHESINI L, ASMUS J F. Lasers for the cleaning of statuary: initial results and potentialities[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1973, 10(6): 1039-1043.
- [14] ZANINI A, TRAFELI V, BARTOLI L. The laser as a tool for the cleaning of cultural heritage[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 364: 012078.
- [15] PEREIRA-PARDO L, KORENBERG C. The use of erbium lasers for the conservation of cultural heritage. A review[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 31: 236-247.
- [16] POULI P, OUJJA M, CASTILLEJO M. Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(2): 447-464.
- [17] TAM A C, LEUNG W P, ZAPKA W, *et al.*. Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71(7): 3515-3523.
- [18] SIANO S, PINI R. Analysis of blast waves induced by Q-switched Nd: YAG laser photodisruption of absorbing targets[J]. *Optics Communications*, 1997, 135(4-6): 279-284.
- [19] SIANO S, SALIMBENI R, PINI R, *et al.*. Laser cleaning methodology for the preservation of the *Porta del Paradiso* by Lorenzo Ghiberti[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2003, 4(S1): 140-146.
- [20] POTGIETER-VERMAAK S S, GODOI R H M, VAN GRIEKEN R, *et al.*. Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(11-12): 2460-2467.
- [21] GIAKOUMAKI A, PHILIPPIDIS A, SIOZOS P, *et al.*. Development of a methodology for the characterisation and assessment of biodeteriogens on archaeological surfaces by use of a portable LED-induced fluorescence instrument[J]. *Heritage Science*, 2022, 10: 204.
- [22] TSEREVELAKIS G J, POULI P, ZACHARAKIS G. Listening to laser light interactions with objects of art: a novel photoacoustic approach for diagnosis and monitoring of laser cleaning interventions[J]. *Heritage Science*, 2020, 8: 98.
- [23] POULI P, OUJJA M, CASTILLEJO M. Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects[J]. *Applied Physics A*, 2012, 106(2): 447-464. (本条文献与第 16 条文献重复, 请确认)
- [24] POULI P, FOTAKIS C, HERMOSIN B, *et al.*. The laser-induced discoloration of stonework; A comparative study on its origins and remedies[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 71(3): 932-945.
- [25] POULI P, FRANTZIKINAKI K, PAPAKONSTANTINOUE, *et al.*. Pollution encrustation removal by means of combined ultraviolet and infrared laser radiation: the application of this innovative methodology on the surface of the Parthenon West Frieze[C]. *Proceedings of Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer, 2005: 333-340.
- [26] TSEREVELAKIS G J, POZO-ANTONIO J S, SIOZOS P, *et al.*. On-line photoacoustic monitoring of laser cleaning on stone: evaluation of cleaning effectiveness and detection of potential damage to the substrate[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, 35: 108-115.
- [27] PAPANIKOLAOU A, TSEREVELAKIS G J, MELESSANAKI K, *et al.*. Development of a hybrid photoacoustic and optical monitoring system for the study of laser ablation processes upon the removal of encrustation from stonework[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2020, 3(2): 190037.
- [28] 齐扬, 叶亚云, 王海军, 等. 激光清除石质文物表面污染物的作用机制[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0603001.
- QI Y, YE Y Y, WANG H J, *et al.*. Mechanisms of laser cleaning of contamination on surface of stonework[J]. *Chinese*

- Journal of Lasers*, 2015, 42(6): 0603001. (in Chinese).
- [29] 齐扬. 云冈石窟砂岩文物表面污物激光清除机理及应用研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2015.
QI Y. Study of mechanisms of laser cleaning of sandstone surface contaminants in Yungang grottoes and its applications[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2015. (in Chinese).
- [30] 张秉坚, 任瑛丽, 张西燕, 等. 激光技术与石质材料清洗[J]. 石材, 2001, 10(10): 11-13.
ZHANG B J, REN Y L, ZHANG X Y, *et al.*. Laser technology and cleaning of stone materials[J]. *Stone*, 2001, 10(10): 11-13. (in Chinese) (未找到本条文献卷号、英文翻译信息, 请确认).
- [31] 齐扬, 周伟强, 周萍, 等. 激光清洗石质文物工艺[J]. 江汉考古, 2015, 1(1): 112-117.
QI Y, ZHOU W Q, ZHOU P, *et al.*. Laser cleaning technology for stone cultural relics[J]. *Jiangnan Archaeology*, 2015, 1(1): 112-117. (in Chinese) (未找到本条文献卷号、英文翻译信息, 请确认).
- [32] 齐扬, 周伟强, 陈静, 等. 激光清洗云冈石窟文物表面污染物的试验研究[J]. 安全与环境工程, 2015, 22(2): 32-38.
QI Y, ZHOU W Q, CHEN J, *et al.*. Laser cleaning of contaminants on the surface of Yungang Grottoes[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2015, 22(2): 32-38. (in Chinese).
- [33] 叶亚云, 齐扬, 秦朗, 等. 激光清除石质文物表面污染物[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 0903005.
YE Y Y, QI Y, QIN L, *et al.*. Laser cleaning of contaminants on the surface of stone relics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(9): 0903005. (in Chinese).
- [34] 张秉坚, 铁景沪. 大型石质文物表面清洗技术的现状和发展趋势[J]. 石材, 2007, 11(11): 19-22.
ZHANG B J, TIE J H. The current situation and development trend of surface cleaning technology for large stone cultural relics[J]. *Stone*, 2007, 11(11): 19-22. (in Chinese)(未找到本条文献卷号、英文翻译信息, 请确认).
- [35] 刘菊, 张秉坚. 地衣对石材的破坏与激光清除技术[J]. 中国建材, 2002, 6(6): 74-76. (未找到本条文献卷号信息, 请确认).
LIU J, ZHANG B J. Lichen damages to stone resources and laser removing technology[J]. *China Building Materials*, 2002, 6(6): 74-76. (in Chinese).
- [36] GRACIA M, GAVIÑO M, VERGÈS-BELMIN V, *et al.*. Mössbauer and XRD study of the effect of Nd: YAG-1064 nm laser irradiation on hematite present in model samples[C]. *Proceedings of Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer, 2005: 341-346.
- [37] DE OLIVEIRA C, VERGÈS-BELMIN V, LAFAIT J, *et al.*. Contribution of goethite to laser-induced stone yellowing[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(4): 467.
- [38] POULI P, FOTAKIS C, HERMOSIN B, *et al.*. The laser-induced discoloration of stonework; A comparative study on its origins and remedies[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008, 71(3): 932-945. (本条文献与第 24 条文献重复, 请确认).
- [39] BARTOLI L, POULI P, FOTAKIS C, *et al.*. Characterization of stone cleaning by Nd: YAG lasers with different pulse duration[J]. *Laser Chemistry*, 2006, 2006: 081750.
- [40] 陈宝华, 吴泉英, 唐运海, 等. 产生环形激光的光学系统设计[J]. 中国光学(中英文), 2023, 16(6): 1365-1375.
CHEN B H, WU Q Y, TANG Y H, *et al.*. Design of an optical system for generating ring-shaped laser beam[J]. *Chinese Optics*, 2023, 16(6): 1365-1375. (in Chinese).
- [41] POULI P, PAPAKONSTANTINO E, FRANTZIKINAKI K, *et al.*. The two-wavelength laser cleaning methodology; Theoretical background and examples from its application on CH objects and monuments with emphasis to the Athens acropolis sculptures[J]. *Heritage Science*, 2016, 4: 9.
- [42] ASMUS J F, SERACINI M, ZETLER M J. Surface morphology of laser-cleaned stone[J]. *Lithoclastia*, 1976, 2(1): 23-46.
- [43] BEADMAN K, SCARROW J. Laser cleaning Lincoln cathedral's Romanesque frieze[J]. *Journal of Architectural Conservation*, 1998, 4(2): 39-53.
- [44] ARMANI E, CALCAGNO G, MENICHELLI C, *et al.*. The church of the Maddalena in Venice: the use of laser in the cleaning of the façade[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1(S1): S99-S104.
- [45] CALCAGNO G, PUMMER E, KOLLER M. St. Stephen's church in Vienna: criteria for Nd: YAG laser cleaning on an architectural scale[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2000, 1(S1): S111-S117.
- [46] SIANO S, GIUSTI A, PINNA D, *et al.*. The conservation intervention on the *Porta della Mandorla*[C]. *Proceedings of Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer, 2005: 171-178.

- [47] PAPANIKOLAOU A, SIOZOS P, PHILIPPIDIS A, *et al.*. Towards the understanding of the two wavelength laser cleaning in avoiding yellowing on stonework: a micro-Raman and LIBS study[C]. *Lasers in the Conservation of Artworks XI*, NCU Press, 2017: 95-104.

作者简介:



李晨毓(1989—),女,黑龙江人,博士,馆员,2018年于首都师范大学获得博士学位,主要从事激光诱导击穿光谱、激光清洗和太赫兹在文物上的应用方面的研究。E-mail: lichenyu032007@163.com



曲亮(1981—),男,北京人,硕士,研究馆员,2010年于北京科技大学获得硕士学位,主要从事可移动文物保护与分析检测方面的研究。E-mail: lionat528@hotmail.com