

# 激光清洗技术在—件汉代彩绘女陶俑保护修复中的应用

张力程, 周 浩

(上海博物馆, 上海 200003)

**摘要:** 文物清洗是文物修复中极为重要的一环。针对质地疏松、时代久远、埋藏环境较为复杂的出土陶器, 表面清洗是一种较大的挑战。本次清洗的对象是馆藏的汉代彩绘女陶俑, 陶俑身上遍布黑斑, 严重影响了其观赏价值。为有效清除表面黑斑, 尝试运用激光清洗技术进行清洗工作。确定采用 LQS 模式下, 输出能量为 150mJ, 频率为 3Hz 的系统光学参数, 并选择光斑直径在 3~4mm 的范围, 用激光垂直照射液膜法进行清洗。结果发现部分区域清洗效果较好, 而部分区域清洗效果一般。造成不同效果的原因, 主要在于黑色污染物与基底之间的关系以及激光能量的选择。实验结果证明, 激光清洗陶器表面的黑斑是可行的, 与此同时也可以结合不同的清洗方法来达到最佳的清洗效果。

**关键词:** 汉代彩绘陶俑; 文物修复; 病害评估; 激光清洗

**中图分类号:** K878 **文献标识码:** A

## 0 引言

汉代的陶俑作为一种对秦代陶俑的沿袭, 保留了其基本的功能属性外, 在雕塑艺术、烧陶技术、生漆工艺和彩绘工艺都有着较高的历史价值、艺术价值、文化价值和科学价值。特别是彩绘女侍俑, 模制烧成后敷涂色彩, 轮廓线条优美流畅, 造型艺术生动活泼。这次修复的女陶俑(上海博物馆馆藏)由于受到地下埋藏环境的影响, 陶俑身上的彩绘遭到了一定的破坏, 尤其是全身满布的黑斑, 严重影响了陶俑本身的观赏价值。为了确定有效的清洗方案, 对陶俑表面的彩绘以及黑色斑点进行了分析检测。随后运用传统的清洗技术对它进行了清洗, 发现效果并不理想。激光清洗技术作为一种清洗技术现阶段广泛运用在青铜、石刻、壁画等文物的清洗中, 但在陶器上的运用较少。本实验通过在陶俑身上选取不同的区域进行黑色污染物的激光清洗, 并观察清洗的效果, 来探讨激光清洗是否适用于陶器文物的清洗。

## 1 汉代彩绘女陶俑基本信息以及病害评估

汉代女陶俑的入藏时间为 1956 年。高度为 51cm。重量是 5812g。陶俑中部断裂, 并用石膏粘结修复, 修复部分已经颜色脱落, 填充剂疏松, 头

部发髻有部分缺失。胎体有少量酥粉和表皮缺失, 表面附着着泥土。观测发现病害主要表现为彩绘层脱落、粉化、褪色以及少量刮蹭痕, 并且全身附着有黑色斑点和斑块, 严重影响了其观赏价值(图 1)。

## 2 黑斑以及陶俑表面矿物颜料的成分分析

### 2.1 实验仪器及分析方法

中国古代彩绘所用颜料, 大多采用天然矿物颜料, 它们具有一定的晶体结构<sup>[1]</sup>。为确定黑斑的具体成分以及陶俑身上的彩绘成分。采用了激光诱导击穿光谱仪、X 荧光成分分析以及红外光谱来多方面测试其成分。

本实验所用的检测仪器有: 1) 美国 EDAX 公司 Eagle III 能谱仪, 采用液氮制冷探测器, 光斑直径 2mm, 最大电压 50kV。2) 法国 IVEA 公司 MobiLIBS 激光诱导击穿光谱仪, 光斑直径 50 $\mu$ m, 激光波长 1064nm。3) 热电 iS10 型傅立叶变换红外光谱仪, 采用 DTGS 检测器, 光谱分辨率 4 $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32, 光谱采集范围 4000~400 $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.2 样品及分析结果

**2.2.1 XRF 和 LIBS 的检测分析** 本实验主要针对黑斑以及部分颜料做了一个有针对性的检测分析, 采样分布和取点详见图 2。其中 XRF 仅对表层



图1 汉代彩绘女陶俑现状图

Fig. 1 Condition of polychrome female pottery figurine from Han Dynasty

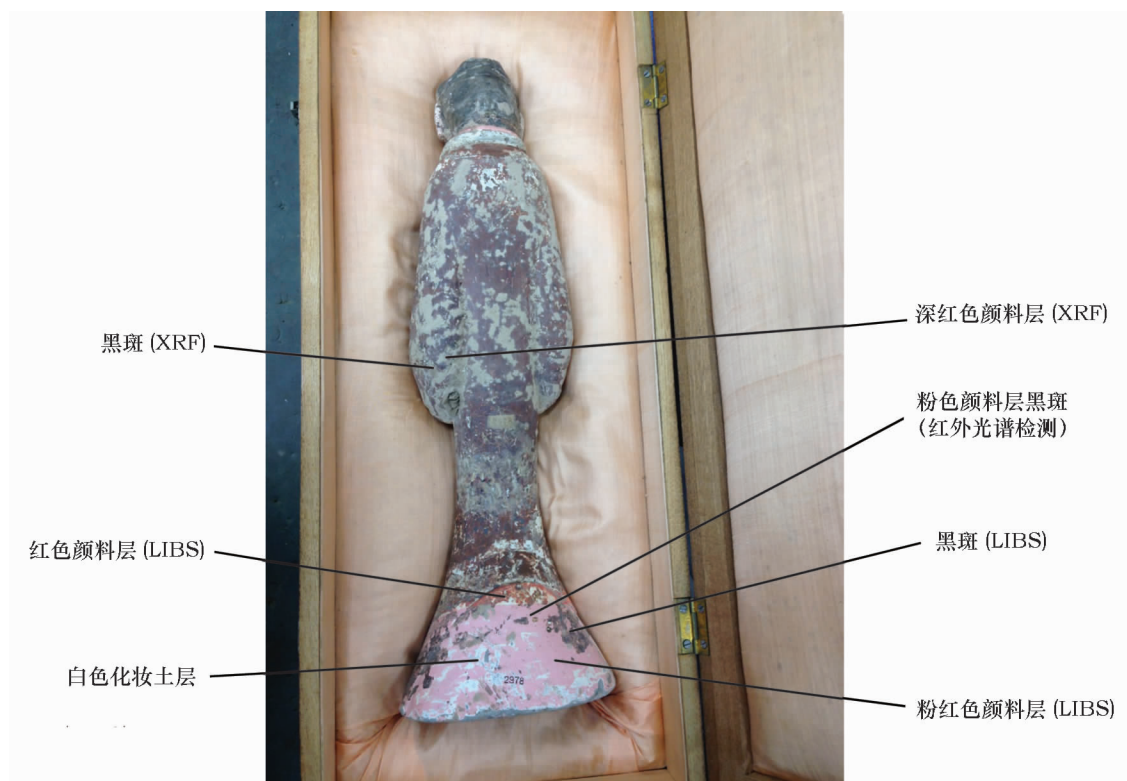


图2 汉彩绘陶女立俑

Fig. 2 Polychrome female pottery figurine from Han Dynasty

进行检测,由于未对样品进行任何处理,表层的污染物对测试会有一些影响。LIBS 检测激光探测深度会使结果存在跨层信息,因此,结果仅供参考。

色污染层锰 Mn 元素峰很高,推断其中含有 Mn 的某种化合物,这也是其呈现黑色的原因;而深红色颜料层铁 Fe 元素峰明显,其红色为铁 Fe 元素呈色。

1) 图 3 和图 4 的 XRF 定性分析谱图表明,黑

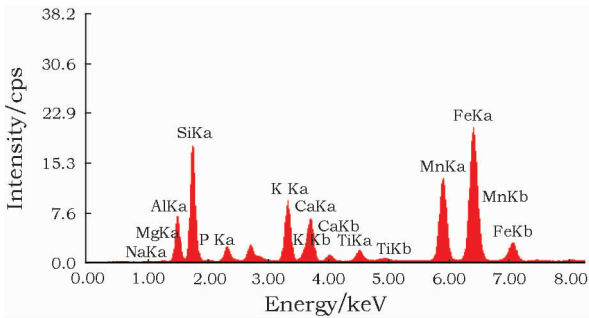


图 3 黑斑(XRF)

Fig. 3 XRF of black stain

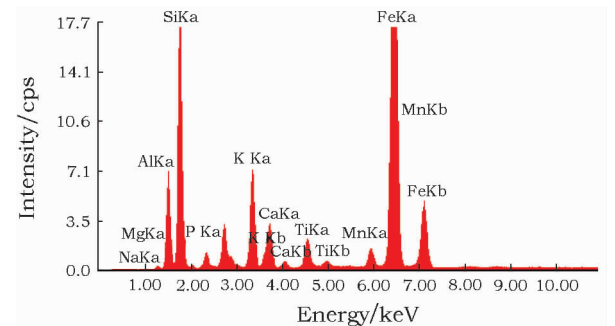


图 4 深红色颜料层(XRF)

Fig. 4 XRF of the deep red pigment layer

2) 图 5 和图 6 的 LIBS 定性分析图谱表明,黑色污染层探测到的主要元素有:Na、Mg、Al、Si、K、

Ca、Mn、Fe、Ba,深红色颜料层的主要元素有:Na、Al、K、Ca、Fe。

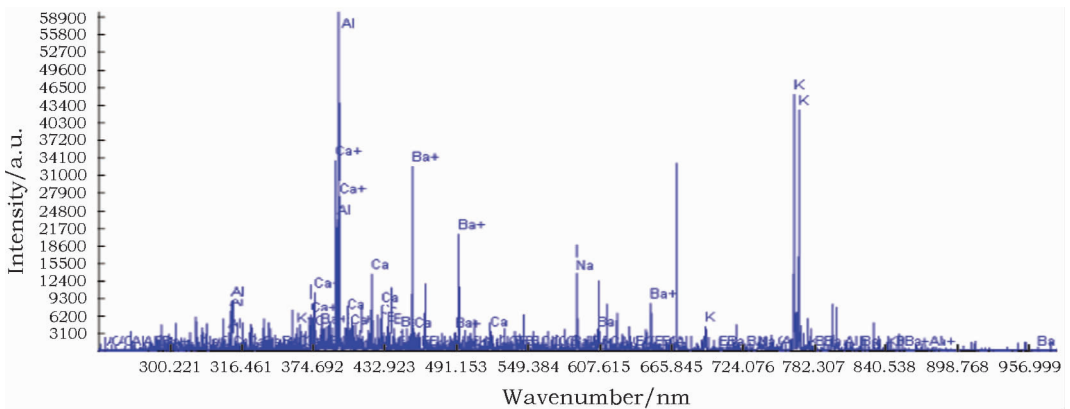


图 5 黑斑(LIBS)

Fig. 5 LIBS of black stain

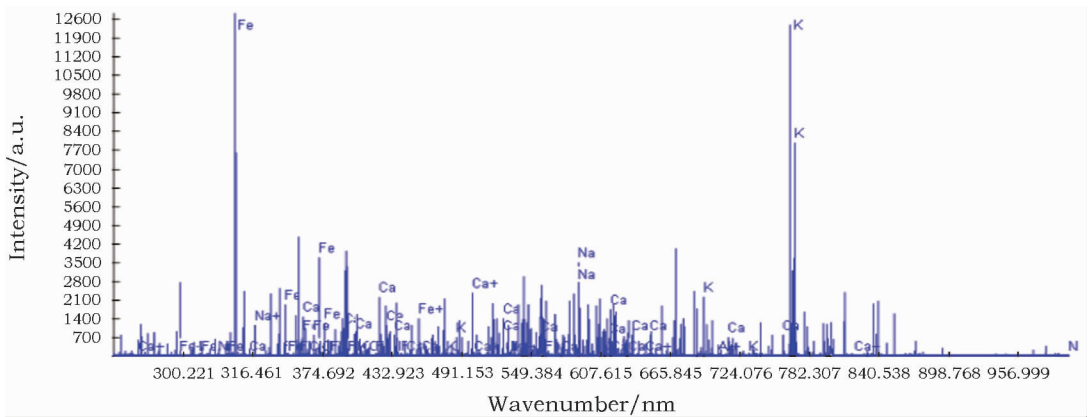


图 6 红色颜料层(LIBS)

Fig. 6 LIBS of the red pigment layer

3) 图 7 和图 8 的 LIBS 定性分析图谱表明,粉红色颜料层探测到的主要元素有 Na、Al、K、

Ca、Hg、S,白色化妆层探测到的主要元素有 Na、K、Ca。

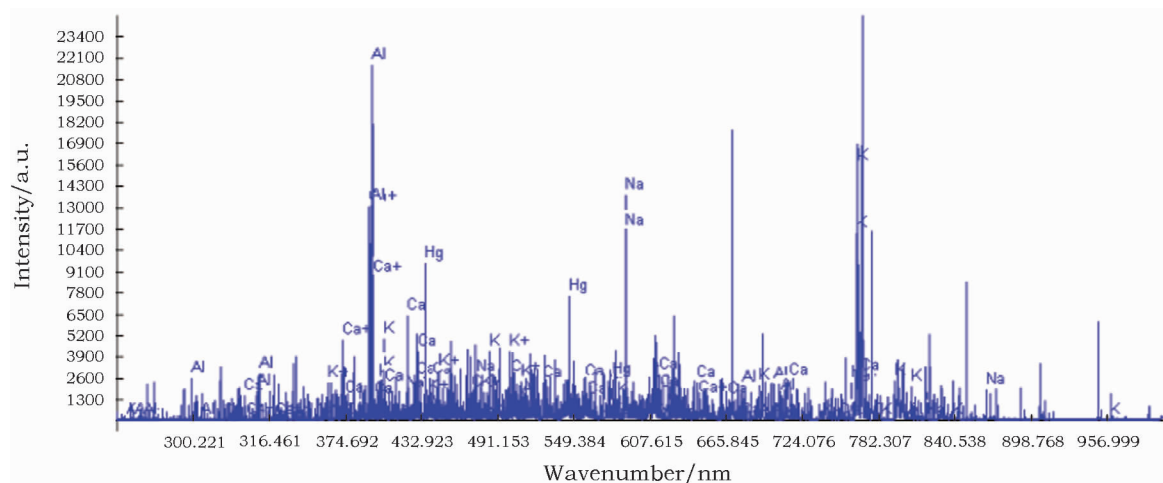


图7 粉红色颜料层(LIBS)

Fig.7 LIBS of the pink pigment layer

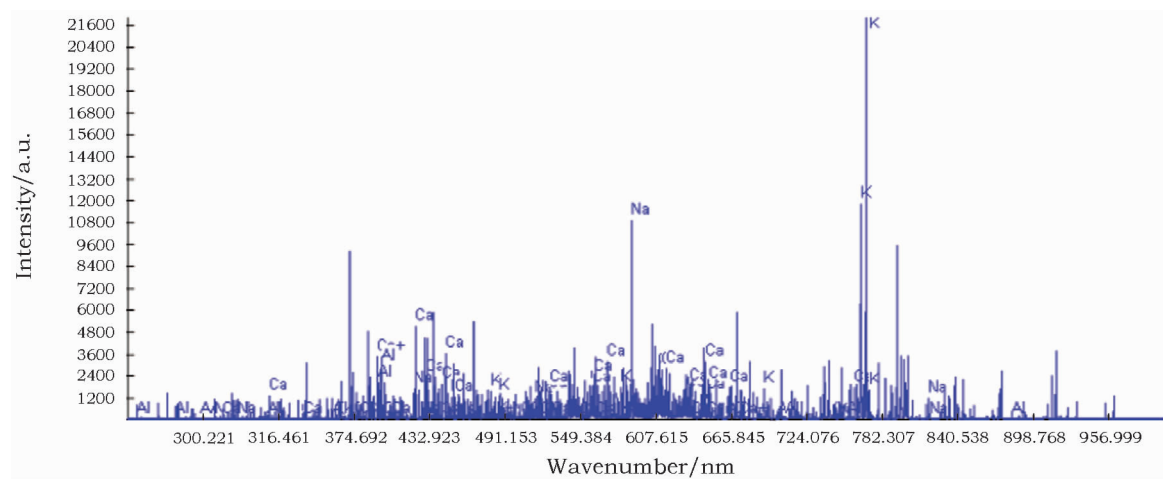


图8 白色化妆土层(LIBS)

Fig.8 LIBS of the white engobe layer

**2.2.2 红外光谱仪的检测分析** 用美工刀片,轻轻刮取陶俑下部黑色污染物粉末,与溴化钾粉末混合按黑色污染物:溴化钾=1:100压片制样,得到光谱图(图9)。经过谱图检索,光谱与陶土主要成分蒙脱土匹配率为74%,表明所得光谱主要信息为陶土,其主要谱峰归属如表1。陶土易吸水,黑色污染物疑似霉菌与陶土混合很难分离。从光谱上仅能发现少量与有机物相关信息。

表1 红外光谱主要特征峰归属

Table 1 Characteristic peaks of IR spectroscopy

特征峰位置/( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
3623	O-H 基伸缩振动,土结构层内的OH
3450~3478	O-H 伸缩振动,结构层间水
1624	H-O-H 弯曲振动,结构层间水
1028	Si-O 伸缩振动,骨架振动
850	Al-OH-M 弯曲振动,(M 可为镁、铁等)
540	Al-O, Si-O 耦合振动

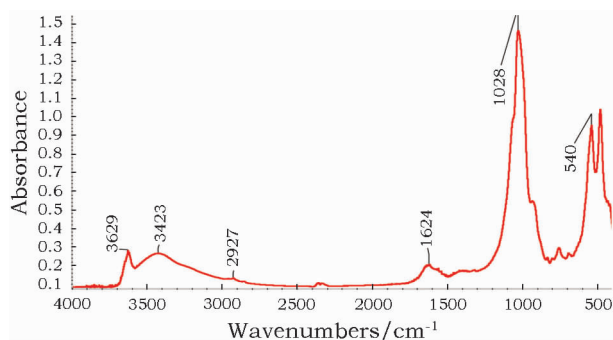


图9 红外光谱测试背面粉色颜料上的黑斑

Fig.9 Black stain on the pink pigment at the back by IR spectroscopy

通过多方面的检测发现,黑斑是相对复杂的混合物,而且与矿物颜料的黏连性较大。

### 3 汉代陶俑黑斑传统清洗法

目前对于文物的清洗方法主要包括机械清洗

法,湿化学清洗法,超声波清洗法。本实验由于是陶器文物,所以不采用超声波清洗法。

### 3.1 机械清洗法

机械清洗法。即借助特制工具通过物理摩擦、喷砂等手段使表面污染物脱落的方法<sup>[2]</sup>。陶俑上的黑斑尝试运用手术刀剔刮的方法进行去除。但由于黑斑本身与陶俑身上的彩绘的粘连度较高,往往容易在剔除过程中把彩绘层去除。如果力度控制不好,容易破坏文物。所以机械清洗的操作不可取。

### 3.2 化学清洗方法

化学清洗方法指使用各种化学品来完成清除工作的清洗技术,作用原理包括化学作用(如酸碱反应)、物理作用(如吸附或溶解)和生物化学(如酶分解)等<sup>[3]</sup>。陶俑上的黑斑尝试用丙酮、乙醇等清洗,发现清洗效果一般,并没有达到相应的效果。

## 4 汉代陶俑黑斑激光清洗法

### 4.1 激光清洗的原理

激光清洗技术是指利用具有很高能量的激光束照射欲清洗物件表面,使物件表面的附着物(包括漆层、污垢、锈蚀层等)瞬间剥离或者蒸发,从而达到清洗去除的目的。作为新发展起来的清洗技术,激光清洗技术能在对基底伤害极小的基础上满足对不同表面上各种污物的清洗,且对环境污染很小,已成为传统清洗方法的补充和延伸。由于其本身的诸多优点,在很多领域,包括在文物修复中,都展现了良好的应用前景<sup>[2]</sup>。激光清洗作为一种清洗技术已经成功应用到鎏金青铜器的保护修复中<sup>[4]</sup>,也在石质文物表面污染物的清洗中取得了不错的效果<sup>[5]</sup>。

### 4.2 激光清洗设备及实验

**4.2.1 清洗设备** 采用意大利艾伦公司(ELEN S. p. A)特殊制定一个全新的机型,该机型命名为COMBO。激光清洗机COMBO机型集成了EOS 1000SFR(激光工作模式:SFR)和EOS 1000LQS(激光工作模式:LQS),同时具备两台机器的优点。弥补了相互的不足之处,而且系统仍然是非常紧凑的、可移动式设计,同时配有修复用Nd:YAG红外激光源和导航可用见光速。

在LQS工作模式下,最大波长为1064nm,最大输出量为450mJ,光斑直径在1.5~6mm,光束质量为80~30mrad,全脉宽 $\leq 200$ s。激光脉冲的脉宽极短(100ns),清洗文物表面时主要应用激光的粒子效应(即机械效应),而同时激光的热效应最低,具体原理如下:

通过触摸屏面板控制可以设定 $Q=1$ (此时单个脉冲的最大能量为150mJ), $Q=2$ (此时单个脉冲的最大能量为300mJ)或 $Q=3$ (此时单个脉冲的最大能量为450mJ)。该技术的最大优点是使清洗效果最优化。比如在 $Q=3$ 时,每次通过人为控制发出一个脉冲,但实际是由3个子脉冲组成的一个脉冲序列(制造商称之为“train of pulses”,即“脉冲火车”)。

这样在每个脉冲后,文物表面被清洗的点被充分冷却,从而使得表面的热效应最小化,而机械效应(即粒子效应)最优化。待清洗的污染物被所照射到的激光脉冲的机械效应剥离,而不会(或极低地)产生发热效应,从而减小文物表面的变色、受热汽化等现象,使得文物表面激光清洗效果最优化。

在SFR工作模式下,激光脉冲的脉宽长(30~110 $\mu$ s),清洗文物表面时主要应用激光的热效应,使得表面的污染物(如树脂、凝胶等)受高温蒸发或汽化,而同时激光的粒子效应(即机械效应)最低,减小对脆弱的文物本体表面的损伤。在清洗纸张、丝绸、皮毛等纤维内文物时尤其需要注意降低激光的热效应。

**4.2.2 清洗实验** 在激光清洗前,首先检查激光仪器设备处于正常的工作状态,其次要做好一定的保护措施,戴好防护眼镜。影响激光清洗的因素通常包括激光波长、能量密度、脉冲次数、激光束入射方向、光束偏振状态、吹惰性气体、基体材料和污染物质<sup>[6]</sup>。

实验中在陶器身上选取四个点,分别用LQS和SFR这两种模式,对应深红色矿物颜料层的黑斑以及白色矿物颜料层的黑色斑点进行激光清洗工作,并且选用两种模式的最低能量值进行激光清洗,逐步提高能量值,观察黑斑的清洗情况。

深红色矿物颜料层的黑斑,在LQS模式下面选取样点1(图10a,b,取样尺寸为3mm),选用能量为150mJ(图10c),黑斑更加明显。选用能量为300mJ(图10d),黑斑没有去除,反而更加明显。

深红色矿物颜料层上的黑斑,在SFR模式下面选取样点2(图11a,b,取样尺寸为4mm),选用能量为100mJ(图11c),黑斑更加明显。选用能量为200mJ(图11d),黑斑变的更加明显,同时会有烧蚀现象。

以上的观察表明,在红色矿物颜料上面,选择用LQS模式,激光清洗效果不佳,同时如果用SFR模式,在较高的能量下面,会产生烧蚀现象。

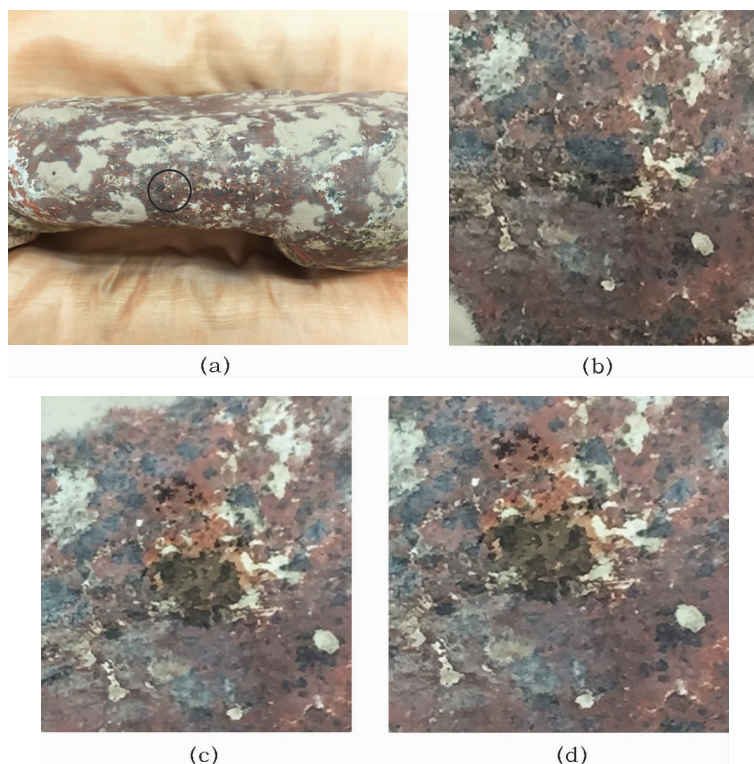


图 10 样点 1 的实验效果对比

Fig. 10 Comparison of experiment effects for sample 1

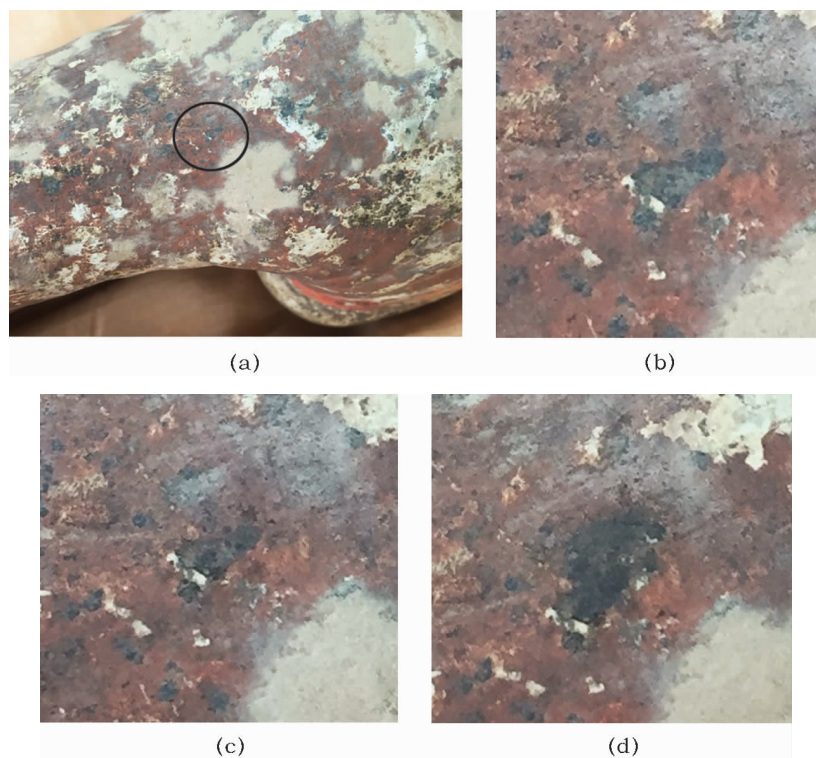


图 11 样点 2 的实验对比效果

Fig. 11 Comparison of experiment effects for sample 2

白色矿物颜料层上的黑斑,在 LQS 模式下面选取样点 3(图 12a,b,取样尺寸为 4mm),选用能量为 150mJ(图 12c)。清除黑斑有效果,黑斑明显变小,

同时没有损伤白色矿物颜料。选用能量为 300mJ(图 12d),黑斑去除有效果,但同时白色矿物颜料有一定的损伤。

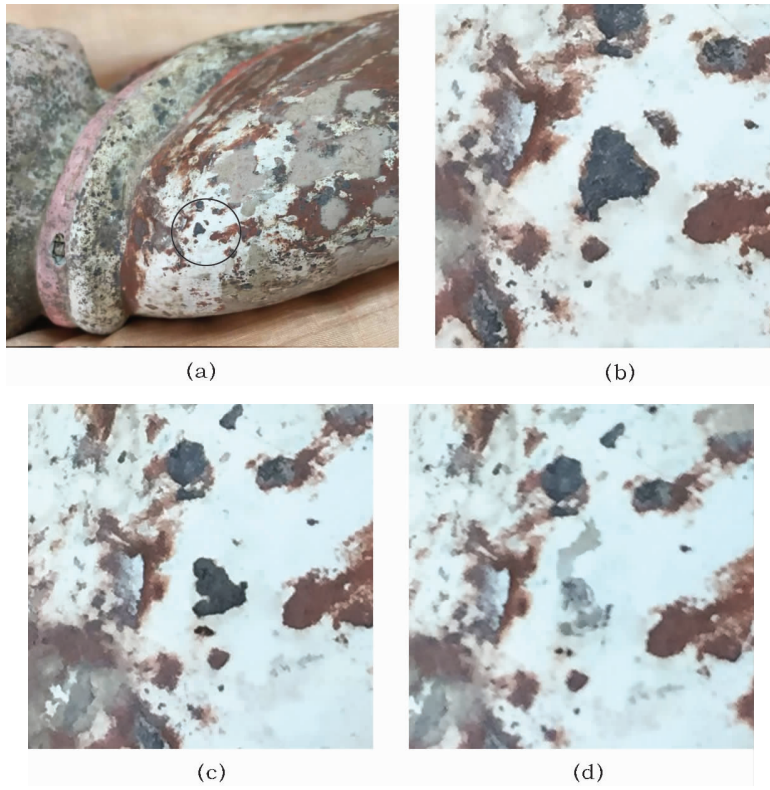


图 12 样品 3 的实验对比效果

Fig. 12 Comparison of experiment effects for sample 3

白色矿物颜料层上的黑斑,在 SFR 模式下面选取样点 4(图 13a,b,取样尺寸为 3mm),选用能量为

100mJ(图 13c),黑斑清洗没有什么效果。选用能量为 200mJ(图 13d),有一定效果,但同时容易形成烧

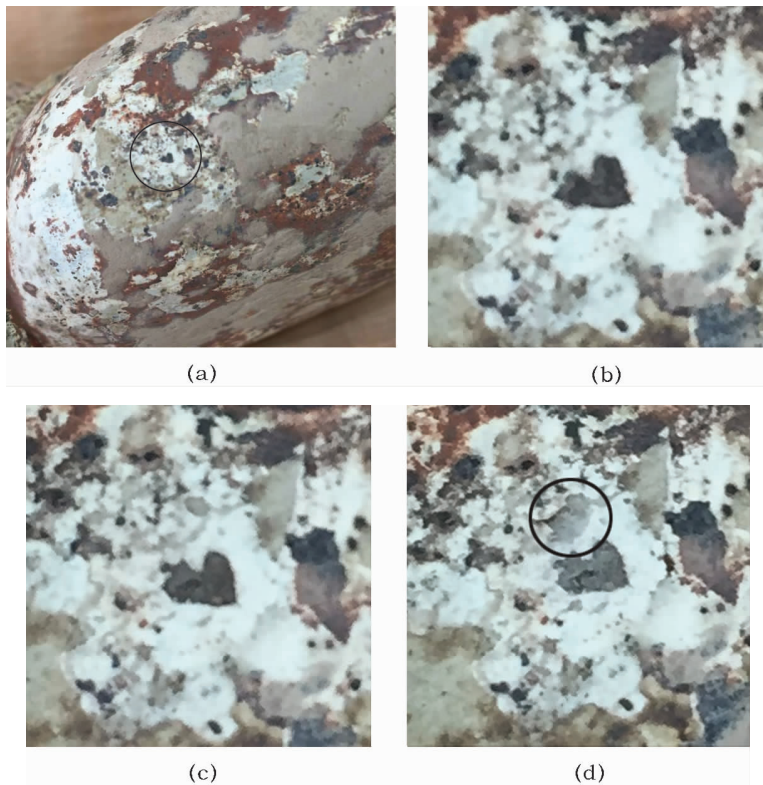


图 13 样点 4 的实验对比效果

Fig. 13 Comparison of experiment effects for sample 4

蚀现象,见圆圈部分。

以上观察表明,在白色矿物颜料层上面,选用LQS模式,在低能量的情况下面,有一定的效果。但能量较高,容易把白色颜料也同时打掉。而选用SFR模式,效果并不是十分理想,同时容易产生烧蚀现象。

综上所述,激光清洗对于汉代陶俑白色矿物颜料层上的黑斑的清洗有一定的效果,并最终确定采用LQS模式下,输出能量为150mJ,频率为3Hz的系统光学参数,同时选择光斑直径在3~4mm的范围。

### 4.3 清洗实验分析

激光清洗的一个特点就是可以有选择性清洗,通过设定脉冲能量、光斑大小等激光器参数,从而尽可能地保证矿物颜料不受损的情况下去除黑斑。陶器这种质地相对疏松的文物,用传统机械手段往往会损伤基体表面。激光清洗通过光导纤维传输,可实现远距离操作,以光能的形式作用在物体表面,在相应的能量调控下可以做到安全的清洗效果。但与此同时文物自身的污垢和基底的成分对清洗效果的影响较大,不同的成分决定了用多少的能量去清除。如果污垢与基底之间的成分相同,或者所需要的能量相同,那往往会造成在清除的时候,污垢和基底一同去除,达不到清洗的效果。再者污垢和基底的颜色对清洗效果会产生较大的影响,因为激光本身对不同的颜色,灵敏度会不一样,不同颜色有着不同的波长。同样一台激光清洗机,它自身有个固定的波段区间,所以说并不是对每一种颜色灵敏度会相同。黑斑遍布陶俑的全身,这也会导致不同颜色层上的黑斑有着不同的清洗效果。

## 5 结论

此次对于汉代陶俑的激光清洗,对两种不同的矿物颜料层上的黑斑进行了两种激光模式的清洗。通过对比试验,激光清洗技术在一定的范围内可以用于陶器表面的污垢清洗。当选用在LQS模式下面,输出能量为150mJ,频率为3Hz的系统光学参数,同时选择光斑直径在3~4mm的范围内时,可以保证在保留原有颜料层的前提下面,达到去除黑斑的效果。

通过本次实验,也需要注意以下几点问题。第一,要在清洗前,对污垢和基底的成分有一个评估和

检测,这样可以初步判断它是否适合进行激光清洗。第二,对于选择一个合适的能量进行清洗是激光清洗中的一个关键,这个需要激光清洗师有一定的操作经验,并要进行一定的前期实验。第三,本次激光清洗只是选用了特定波段的激光清洗机,在今后的陶器清洗中可以尝试不同波段和型号的激光清洗机来对比试验。第四,激光清洗只是文物清洗的一种,有它的优势也有它的缺点,在很多情况下,为了达到最佳的清洗效果,可以结合不同的清洗方法。

**致谢:** 在此真诚感谢上海博物馆黄河老师对激光清洗做出的贡献,也感谢上海博物馆龚玉武老师和罗曦芸老师对文物的分析检测所做的贡献。

### 参考文献:

- [1] 卢燕玲. 馆藏唐代彩绘人物俑颜料分析与修复保护[J]. 文物保护与考古科学, 2011, 22(4): 64-70.  
LU Yan - ling. Pigment analysis and conservation of Tang Dynasty colored pottery figurine at the Shenzhen Museum. [J]. Sci Conserv Archaeol, 2011, 22(4): 64-70.
- [2] 张 陈. 激光清洗青铜类文物实验研究[D]. 山西: 中北大学, 2015.  
ZHANG Chen. Experimental study on the cleaning cultural relics of bronze using the laser [D]. Shanxi: North University of China, 2015.
- [3] 石美风, 陈 刚, 张秉坚. 石质文物保护中的化学清洗技术[J]. 文物保护与考古科学, 2011, 22(1): 89-95.  
SHI Mei - feng, CHEN Gang, ZHANG Bing - jian. Review on chemical cleaning techniques for the conservation of historic stone relics. [J]. Sci Conserv Archaeol, 2011, 22(1): 89-95.
- [4] 张晓彤, 张鹏宇, 杨 晨, 等. 激光清洗技术在了一件鎏金青铜文物保护修复中的应用[J]. 文物保护与考古科学, 2013, 24(3): 99-103.  
ZHANG Xiao - tong, ZHANG Peng - yu, YANG Chen, et al. Laser cleaning technology in the conservation of gilt bronze [J]. Sci Conserv Archaeol, 2013, 24(3): 99-103.
- [5] 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): 0903005-1-0903005-6.  
YE Yan - yu, Qi yang, Qin lang, et al. Laser cleaning of contaminations on the surface of stone relics [J]. Chin J Lasers, 2013, 40(9): 0903005-1-0903005-6.
- [6] 张魁武. 物体表面的激光清洗技术[J]. 世界制造技术与装备市场, 2007(3): 84-89.  
ZHANG Kui - wu. Laser cleaning technology for surface [J]. World Manufact Eng Market, 2007(3): 84-89.



## Restoration of a polychrome female pottery figurine from Han Dynasty using laser cleaning techniques

ZHANG Li – cheng, ZHOU Hao

(*Shanghai Museum, Shanghai 200003, China*)

**Abstract:** Cleaning is a very important step in the restoration of cultural relics. Pottery material is fairly loose. It is a big challenge to clean early excavated potteries having complicated burial environments. Black stains were found all over a Han Dynasty female polychrome pottery figurine, seriously reducing its aesthetic value. After a survey of the object's condition, traditional cleaning methods were tried, but the results were not satisfying. Laser cleaning techniques were then tried on different areas of the pottery figurine. The LQS mode was chosen with an energy of 150mJ, a frequency of 3Hz, and a spot size of 3 ~ 4mm. In some areas cleaning was effective, but in other areas it was not. The different effects were due to the relationship between the black stains and the base of the object, as well as the the energy of the laser. Laser cleaning turned out to be useful for potteries in certain cases, and could be used with other cleaning methods to achieve optimal results.

**Key words:** Polychrome female pottery figurine from Han Dynasty; Restoration of cultural relics; Evaluation of diseases; Laser cleaning

(责任编辑 潘小伦)