

This is a self-archived version of an original article. This version may differ from the original in pagination and typographic details.

Author(s): Hornytkyj, Seppo; Mannerheimo, Hanne

Title: Preussinsinisen hiipumisesta : erään väriaineen tunnistusprosessi

Year: 2017

Version: Published version

Copyright: © 2017 Pohjoismainen konservaattoriliitto. Suomen osasto

Rights: In Copyright

Rights url: <http://rightsstatements.org/page/InC/1.0/?language=en>

Please cite the original version:

Hornytkyj, S., & Mannerheimo, H. (2017). Preussinsinisen hiipumisesta : erään väriaineen tunnistusprosessi. *Konservaattori*, 2017(2), 38-41.

https://bin.yhdistysavain.fi/1596861/HUmCr0QkxYQC8m5MDaoI0UD_OH/Konservaattori_2_2017_nettilehti.pdf

MATERIAALITUTKIMUS

Preussinsinisen hiipumisesta

ERÄÄN VÄRIAINEEEN TUNNISTUSPROSESSI

TEKSTI SEPPÖ HORNYTZKYJ JA HANNE MANNERHEIMO

Sinebrychoffin taidemuseon konservointiateljeeseen tuli alkukeväällä 2017 konservoitavaksi ruotsalaisen taiteilijan 1700-luvun loppupuolella kankaalle

maalaama öljyvärityö. Teoksen lakka oli kellastunut ja se piti poistaa ennen teoksen näytteille asettamista. Siksi ennen lakanpoistoa teos piti irrottaa kehiksestä. Tällöin havaittiin, että

teoksen alareunassa kehiksen suoja-
sa olleet siniset värialueet olivat huomattavasti tummempia ja kirkkaampia kuin suojaamattomat ja valolle alttiina olleet alueet (kuva 1). Jos kehys ei olisi ollut suojaamassa teoksen reunoja, ei tätä muutosta olisi havaittu. Havainnon myötä heräsi mielenkiinto selvittää muutoksen syy. Tämän selvittämiseksi oli ensimmäisenä tehtävänä tunnistaa taiteilijaväriaine tai -aineet, jolla tai joilla siniset värialueet oli maalattu.

1700-luvun loppupuolella käytössä olleita sinisiä taiteilijaväriaineita olivat luonnon ultramariini, atsuriitti, smaltti, indigo ja preussinsininen. Näistä yleisin ja käytetyin oli preussinsininen. Tämä johtui sen halvasta hinnasta ja erittäin hyvistä taiteilijaväriominaisuuksista muihin sinisiin väriaineisiin verrattuna. Luonnon ultramariini oli harvinaista, erittäin kallista eikä taiteilijaväriaineominaisuuksiltaan täysin vastannut preussinsinistä. Atsuriitti oli myös tullut harvinaiseksi jo 1600-luvun jälkipuoliskolla ja sen käyttö näyttää loppuneen kokonaan 1700-luvun aikana. Smaltin tai-



Kuva 1: Teoksen alareuna kehiksen poiston jälkeen.



1990-luvulta lähtien on alettu tutkia taiteilijaväriaineena käytetyn preussinsinisen värin haalistumisen ja muuttumisen syitä.

Seppo Hornytkyj ja Hanne Mannerheim



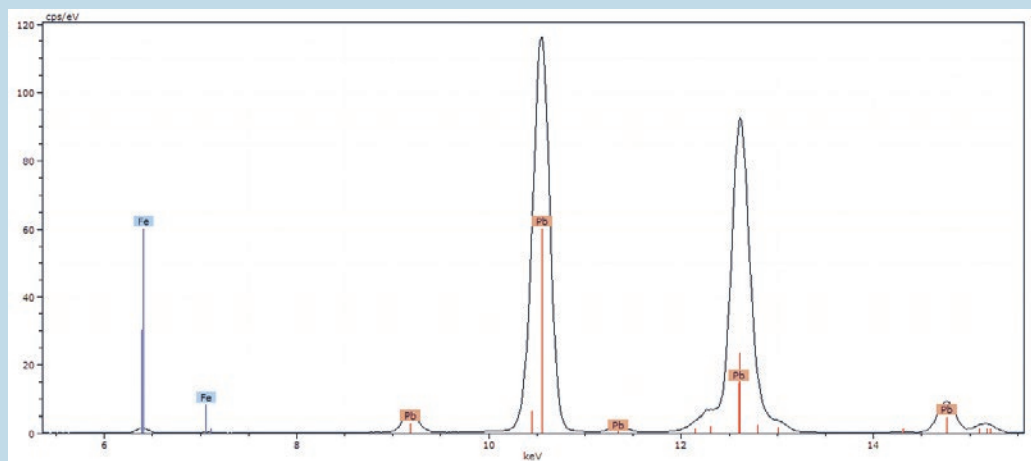
Kuva 2: IR-reflektiokuva lasipurkeissa olevista väriainepöyryistä. Vasemmalta oikealle; smaltti, indigo ja preussinsininen.

teijäväriominaisuudet olivat myös huonot preussinsiniseen verrattuna. Lisäksi se öljyväreissä vähitellen kadotti värinsä ja värjäsi öljyn. Indigon tapauksessa sen huono värinkestävyyttä oli jo tuolloin tiedossa.

Teoksen konservointia edeltävinä dokumentaatiotoimenpiteinä siitä oli otettu erilaisia tutkimusvalokuvia. Näitä olivat UV-fluoresenssikuva, kuva näkyvän valon alueella ja lähi-IR-reflektiokuva. Lähi-IR-alueen niin kutsutussa IR-reflektiokuvauksessa teosta

valaistaan joko halogeenilampulla, joka sisältää UV:n ja näkyvän valon aallonpituuksien lisäksi myös IR-alueen aallonpituuksia, tai pelkkää IR-säteilyä tuottavalla valolähteellä. IR-säteilyn osuessa teoksen tapahtuu erilaisia asioita. Osa IR-säteilyä voi absorboitua maalikerrokseen, osa voi transmittoitua eli läpäistä teoksen maalikerroksia ja osa voi heijastua niistä takaisin riippuen maalikerrosten materiaaleista. Yleensä kuitenkin maalikerrokset läpäisevät IR-säteilyä,

joka voi heijastua takaisin pohjustuskerroksesta. Pohjustuksen päällä olevat mahdolliset apupiirroksien tai hahmotelmien on usein tehty hiilellä tai hiilipitoisilla väriaineilla. Nämä absorboivat IR-säteilyä voimakkaasti, joten mitään ei heijastu takaisin ja nämä alueet havaitaan mustina IR-reflektiokuvissa. IR-reflektiokuvauksen yleisin käyttö liittyy maalikerrosten alla olevien silmälle näkymättömien apupiirrosten tai hahmotelmien havaitsemiseen taideteoksissa.



Kuva 3: Röntgenspektri siniseltä värialueelta.

Seppo Hornytkyj ja Hanne Mannerheim

Ennen teoksen materiaalianalyysiä tutkimuksia siitä otettuja IR-reflektiokuvia tarkasteltiin myös materiaalianalyttiseltä kannalta. IR-reflektiokuvissa näkyi, että teoksen kaikki siniset värialueet näyttivät hyvin tummilta. Kun väriaine näyttää IR-reflektiokuvassa hyvin tummalta, IR-säteily joko absorboituu siihen tai menee sen läpi mutta ei heijastu takaisin sen alla olevista kerroksista. Kyseessä ei näin ollen voinut olla indigo eikä smalti, koska ne päästävät läpi IR-säteilyä ja näyttävät IR-reflektiokuvissa vaaleilta (kuva 2). Muut mahdolliset siniset väriaineet, kuten luonnon ultramariini, atsuriitti, ja preussinsininen näyttävät yleensä IR-reflektiokuvissa tummilta. Täten teoksessa käytetyistä mahdollisista sinisistä väriaineista oli vielä kolme jäljellä.

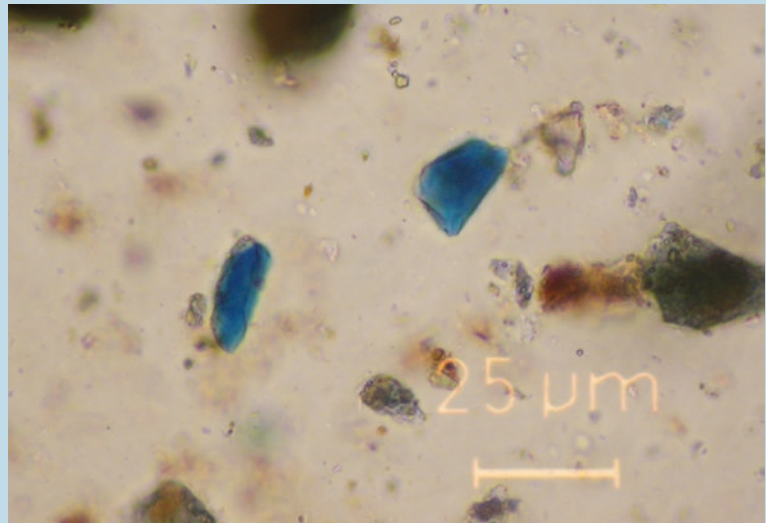
Materiaalianalyttiset tutkimukset aloitettiin röntgenfluoresenssispektroskopiolla (EDXRF-spektroskopiolla). Tässä analyysimenetelmässä tutkittavaa kohdetta säteilytetään röntgensäteilyllä, jolloin kohteen sisältämien alkuaineiden atomit ryhtyvät emittoimaan niille ominaista röntgensäteilyä. Tämä säteily voidaan kerätä ja muuntaa niin kutsutuksi röntgenspektriksi, jossa kullakin alkuaineella on sille tunnusomaiset röntgenpiikit niille tunnusomaisilla paikoilla. Röntgenspektrejä voidaan käyttää apuna tunnistettaessa taideteoksen eri värialueilla olevia epäorgaanisia taiteilijaväriaineita. Tämä analyysimenetelmä on täysin ainetta rikkomaton eli nondestruktiivinen.

Kehyksen suojassa olleilta ja suojaamattomina olleilta sinisiltä värialueilta mitatut röntgenspektrit eivät eronneet toisistaan. Niissä kaikissa näkyivät intensiteeteiltään hyvin voimakkaat lyijyvalkoisesta aiheutuneet lyijyn (Pb) ja hyvin heikot raudan (Fe) röntgenpiikit (kuva 3). Muita alkuaineita spektreissä ei havaittu. Kyseessä ei voinut olla kuparia sisältävä atsuriitti eikä kobolttia sisältävä smalti. Jäljelle jäi kaksi mahdollista sinistä väriainetta: luonnon ultramariini ja preussinsininen. Luonnon ultramariinia ei voi tunnistaa

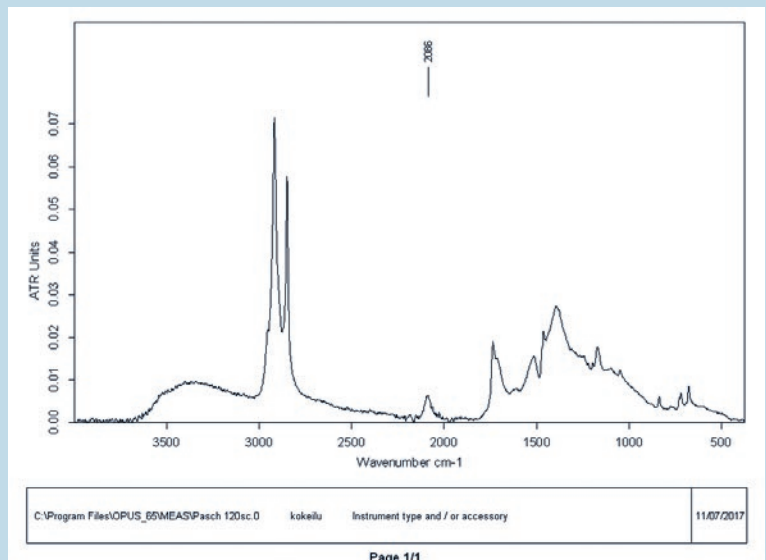
EDXRF-spektrometrin avulla, koska tämä silikaattina sisältää vain kevyitä alkuaineita, joita spektrometri ei yleensä "näe" tai "näkee" vain osittain. Tämä koskee myös synteettistä ultramariinia. Preussinsininen väriaineessa on rautaa, mutta pelkän raudan havaitseminen ei vielä riitä tämän väriaineen yksikäsitteiseen tunnistukseen. EDXRF-spektrometrin tuleva röntgensäteily tunkeutuu kaikkien maali-kerrosten läpi aina maalauskerroksen asti ja näissä kerroksissa on aina

jonkin verran rautaa joko epäpuhtautena tai väriaineissa. Siksi heikot raudan röntgenpiikit näkyivät lähes jokaisessa teoksesta mitatussa spektrissä. Näin ollen päädyttiin ottamaan pieni näyte teoksen reunasta muuttumattomalta alueelta polarisaatiomikroskooppitutkimuksia varten.

Polarisaatiomikroskooppitutkimuksissa väriaine tunnistettiin preussinsiniseksi sen optisten ominaisuuksien perusteella (kuva 4). Koska teoksen kehys suojassa olleella reunalla



Kuva 4: Polarisaatiomikroskooppikuva kahdesta preussinsinisen värjäjästä kantaja-ainepartikkelista.



Kuva 5: FTIR-ATR spektri taulun reuna-alueen sinisestä väristä.

sininen maalipinta oli hieman vaurioitunut, siitä otettiin vielä pieni näyte FTIR-analyysejä varten. FTIR-spektrit mitattiin ATR-lisälaitteen (timanttikide) avulla. Spektreissä näkyy selvästi heikko preussinsinisen CN⁻-sidoksesta johtuva luonteenomainen absorptio-peakki aaltoluvun 2086 cm⁻¹ kohdalla. Muut absorptiopeakit johtuvat lyijyvalkoisesta, sideaineesta ja mahdollisista jatkoaineista (kuva 5).

Preussinsininen on väriaine, jonka valmistus keksittiin vuoden 1706 tienoilla Berliinissä. Se tuli nopeasti taiteilijakäyttöön, koska varhaisin tällä hetkellä analyytisesti varmennettu teos, jossa sitä on käytetty sinisenä väriaineena, on vuodelta 1709. Preussinsininen kuuluu sinisiin heksasyanoferraatti(II)-yhdisteisiin. Sen voimakas väri johtuu varauksensiirrosta. Valon osuessa preussinsiniseen valosta absorboituu punaisia aallonpituuksia, jotka aikaansaavat varauksensiirtymän preussinsinisessä olevien kahden- ja kolmenarvoisten rautaionien välillä. Muut jäljelle jääneet aallonpituudet muodostavat takaisinheijastuessaan väriaineen sinisen värin.

1700- ja 1800-lukujen maalaustekniikissä käsikirjoissa kerrotaan preussinsinisen värin voivan haalistua tai muuttua vihreäksi valon vaikutuksesta. Tämän ajateltiin johtuvan valmistuksessa käytetyistä orgaanisista lähtöaineista tai siihen sekoitetusta valkoisesta värisestä. 1800-luvun puolivälin jälkeen preussinsinistä alettiin valmistaa kokonaan epäorgaanisista lähtöaineista paremmin hallituilla valmistusmenetelmillä, jolloin värin ominaisuudet paranivat. Preussinsininen oli yksi yleisimmistä taiteilijaväriaineista aina 1970-luvulle asti ja se on vieläkin käytössä taiteilijaväriaineena. Esimerkiksi Winsor & Newton myy preussinsinistä öljyvärinä, jonka pysyvyys on luokiteltu luokkaan A, eli pysyvä, ja jonka värin kestävyys on luokiteltu luokkaan I, eli erinomainen. Kokeellisten tutkimusten perusteella on havaittu, että nykypäivän preussinsiniset ovat erittäin kestäviä yksinään käytettyinä öljyväreissä, mutta sekoitet-

tuna lyijy- tai sinkkivalkeisen kanssa niiden väri haalistuu voimakkaasti valon vaikutuksesta.

1990-luvulta lähtien on alettu tutkia taiteilijaväriaineena käytetyn preussinsinisen värin haalistumisen ja muuttumisen syitä. Tutkimustulosten perusteella voidaan sanoa, että preussinsinisen valmistukseen käytetyillä lähtöaineilla ja valmistusmenetelmillä on suuri vaikutus värin pysyvyyteen. Etenkin 1700- ja 1800-luvuilla lähtöaineet olivat heikkolaatuisia ja valmistusmenetelmät eivät olleet hallittuja. Värin pysyvyyteen vaikuttavat myös suuresti preussinsinisen kanssa käytetyt muut väri- ja jatkoaineet. Preussinsinisen värjäysvoima on erittäin suuri ja siksi sitä pitää vaalentaa. Etenkin lyijyvalkeisen käyttö tämän värin kanssa on aikaansaanut värin haalistumista. Värin haalistuminen johtuu häiriöistä varauksensiirtomekanismissa, jolloin punaisten aallonpituuksien absorptio heikkenee ja enemmän valkoista valoa heijastuu takaisin. On myös havaittu, että preussinsinisen muuttuminen vihreäksi johtuu ferrihydriitti-nimisen rautamineraalin muodostumisesta. Yhdiste on oranssinvärinen ja saa preussinsinisen näyttämään vihreältä.

Ruotsalaisen taiteilijan 1700-luvun loppupuolella kankaalle maalaamasta öljyvärityöstä tehtyjen analyyseiden perusteella ja kirjallisuudessa esiintyvien tutkimustulosten valossa näyttää siltä, että teoksessa havaittu värimuutos johtuu valon vaikutuksesta varhaisen valmistustavan (1700-luvun loppupuoli) preussinsiniseen, jota on käytetty yhdessä lyijyvalkeisen kanssa.

Seppo Hornytzkjy

Kirjoittaja työskentelee erikoistutkijana Kansallisgallerian Materiaalitutkimuslaboratoriossa.

Hanne Mannerheimo

Kirjoittaja on FT koulutettava Jyväskylän yliopistossa ja työskentelee tutkijana Kansallisgallerian Materiaalitutkimuslaboratoriossa.

Kirjallisuutta

Berrie, B. (1994). *Prussian Blue*. Teoksessa: *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics 3*. FitzHugh, E.W. (toim.). National Gallery of Art, Washington. Oxford University Press, New York, 191-217.

Delamare, F. (2013). *Blue Pigments: 5000 Years of Art and Industry*. Archetype Publications Ltd., London, 145-193.

Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. ja Siddall, R. (2004). *The Pigment Compendium – A Dictionary of Historical Pigments*. Elsevier, Amsterdam, 184-185 ja 308-309.

Kirby, J. (1994). *Fading and Colour Change of Prussian Blue: Occurrences and Early Reports*. National Gallery Technical Bulletin 14, 63-71.

Kirby, J. ja Saunders, D. (2004). *Fading and Colour Change of Prussian Blue: Methods of Manufacture and the Influence of Extenders*. National Gallery Technical Bulletin 25, 73-99.

Samain, L., Silversmit, G., Sanyova, J., Vekermans, B., Salomon, H., Gilbert, B., Grandjean, E., Long, G., Hermann, R., Vincze, L. ja Strivay, D. (2011). *Fading of modern Prussian blue pigments in linseed oil medium*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26, 930-941.

Samain, L., Grandjean, E., Long, G.J., Martinetto, P., Bordet, P. ja Strivay, D. (2013). *Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their colour, physical properties, and their behaviour in paint layers*. *Journal of Physical Chemistry C* 117, 9693-9712.

Samain, L., Grandjean, E., Long, G.J., Martinetto, P., Bordet, P., Sanyova, J. ja Strivay, D. (2015). *Synthesis and fading of eighteenth-century Prussian blue pigments: A combined study by spectroscopic and diffractive techniques using laboratory and synchrotron radiation sources*. *Journal of Synchrotron Radiation* 20, 460-473.