



Emmi Kaartinen

Monokromaattisten valokuva- vedosten tunnistaminen

Röntgenfluoresenssispektroskopian käyttö tutki-
muksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Konservaattori (AMK)

Konservoinnin tutkinto-ohjelma

Opinnäytetyö

3.6.2022

Tiivistelmä

Tekijä(t):	Emmi Kaartinen
Otsikko:	Monokromaattisten valokuvavedosten tunnistaminen. Röntgenfluoresenssispektroskopian käyttö tutkimuksessa
Sivumäärä:	63 sivua + 3 liitettä
Aika:	3.6.2022
Tutkinto:	Konservaattori (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Konservoinnin tutkinto-ohjelma
Suuntautumisvaihtoehto:	Paperikonservointi
Ohjaaja(t):	Lehtori Kirsi Perkiömäki Valokuvakonservaattori Riitta Koskivirta

Opinnäytetyön tarkoituksena oli perehtyä röntgenfluoresenssispektroskopian (XRF) käyttöön valokuvavedosten tutkimuksessa. Tutkittaviksi vedostyypeiksi valittiin monokromaattiset positiivivedokset paperipohjalla ja rajaus perustui *Kuvansa kullakin* -kirjan (Isomursu 2011) valokuvavedosten luokitteluun.

Opinnäytetyön tavoitteena on esitellä valikoitujen valokuvavedosten tunnusomaisia piirteitä, jotka auttavat vedosten tunnistuksessa. Pääpaino on XRF:n käytössä, mutta työssä käydään lyhyesti läpi myös muita käytettyjä menetelmiä. Valokuvavedosten tunnistukseen tulee pyrkiä useammalla eri menetelmällä. XRF on konservoinnin materiaalitutkimuksessa käytetty analyysimenetelmä, joka on nondestruktiivinen ja noninvasiivinen. Sen käyttöä sivutaan konservoinnin amk-opinnoissa, mutta spektrintulkinta on haastavaa ja vaatii ammattitaitoa varsinkin konservaattoreilta ilman tieteellistä taustaa.

Käytännön mittauksissa käytettiin Hitachi X-MET8000 Expert Geo -spektrometriä ja työssä tutustuttiin spektrin mittaamiseen "point and shoot"-tyyppisellä analysaattorilla. Varsinkin monimutkaisten ja monimateriaalisten kohteiden, kuten valokuvien kanssa, on tärkeää päästä analysoimaan suoraan spektriä. Spektrin huolellinen ja ammattitaitoinen tulkinta on äärimmäisen tärkeää, sillä pahimmillaan virhetulkinnat voivat olla vaarallisia.

Avainsanat: valokuvakonservointi, XRF, analytiikka, valokuva, materiaalitutkimus

Abstract

Author(s): Emmi Kaartinen
Title: Investigating monochromatic photographic prints. The use of X-ray fluorescence spectroscopy in research.
Number of Pages: 63 pages + 3 appendices
Date: 3 June 2022

Degree: Bachelor of Culture and Arts
Degree Programme: Conservation
Specialisation option: Paper Conservation
Instructor(s): Kirsi Perkiömäki, Senior Lecturer
Riitta Koskivirta, Photograph Conservator

The purpose of this thesis was to study the use of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) in practice in the study of photographic prints. The selection of the photographs investigated in the study were paper-based, monochromatic positive photographic prints and they were categorized according to the categorization given in the publication Kuvansa kullakin (Isomursu 2011).

XRF is a useful tool for analytical investigation of various cultural heritage materials and the use of it is included briefly in the current curriculum of the only degree programme of conservators in Finland. However, the interpretation of the measurement data can be demanding and would require more orientation for emerging conservators without scientific background to efficiently be able to use XRF.

The thesis aims to give an overview of the characteristic features that help recognize prints accordingly. While the focus is on the use of XRF, the thesis explores also other analytical and visual-based methods of investigation of photographic prints. In conclusion, the identification of prints can be – and often should be – secured in many methods.

The XRF-spectrometre used was Hitachi X-MET8000 that uses "point-and-shoot" -concentration listings as primary means of measurement. The study aimed to explore the use of the so-called "test measuring" mode of the machine, to create and interpret the spectra. Getting to the spectra is extremely important with more complex objects as often multilayered photographs are. The results showed that to correctly identify photographic prints, the interpreting of a spectra is necessary as the amounts of characteristic, constituting elements can be very small and thus not taken into accordance in the pre-calibrated measurement programs of the "point-and-shoot"-mode.

Keywords: photographs, photography conservation, materials research, XRF, analytics

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Tutkimuksen kontekstualisointi	2
3	Monokromaattiset valokuvat	5
3.1	Hopeakuvat	6
3.1.1	Suolapaperivedos	8
3.1.2	Albumiinivedos	9
3.1.3	Kollodiumvedos	11
3.1.4	Hopeagelatiinivedos	13
3.2	Jalopainokuvat	16
3.2.1	Hiilivedos	17
3.2.2	Öljyvedokset	19
3.2.3	Kumibikromaattivedos	20
3.2.4	Syanotyyppi	21
3.2.5	Platino- ja palladiotyyppi	23
3.2.6	Kallityyppi	24
3.3	Sävytteet ja päällysteet	25
4	Valokuvien tunnistus- ja tutkimusmenetelmistä	27
4.1	Visuaalinen tarkastelu ja optinen mikroskopia	29
4.2	Elektronimikroskooppiset menetelmät	30
4.3	Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia	31
4.4	Pixe, Raman ja tippatestit	34
5	Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)	35
5.1	Analysaattorin laitekoonpanosta	36
5.2	Spektrintulkinta	37
5.3	Laiteparametrit ja ohjelmat	40
5.4	Spektrin mittaaminen ja tulkinta	41
5.5	Valokuvien erityispiirteitä	42
6	Valokuvien käytännön mittaukset	43
6.1	Valokuvien mittaukset	44
6.2	Käytännön mittaukset X-MET8000 Expert Geo -analysaattorilla	45

6.3	Mittauksen työnkulku	46
6.4	Mitattujen spektrien analyysit	49
6.4.1	Polystyreeni (PS)	49
6.4.2	Syanotyyppi (1)	51
6.4.3	Platinotyyppi (2)	52
6.4.4	Platinasävytetty kollodiumvedos (3)	53
6.4.5	Kultasävytetty hopeakuva (visiittikortti) (4)	54
6.4.6	Kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos (5)	55
7	Johtopäätökset	56
	Lähteet	60
	Liitteet	64
	Taulukko 1. Monokromaattisten valokuvavedosten yleisimmät tunnusmerkit XRF:llä	64
	Taulukko 2. Yleisiä valokuvavedosten XRF- mittauksissa huomioon otettavia interferenssejä	65
	Käytännön mittausten työnkulku Hitachi X-MET8000 Expert Geo - analyysointilaitteella	66

1 Johdanto

Valokuvakonservoinnissa kaikki alkaa vedosten tunnistamisesta. Vedostusmenetelmiä on monia, ja ne perustuvat eri yhdisteiden kemiallisiin reaktioihin toistensa ja valon kanssa. Eri vedostyypeillä on erilaisia ikääntymis- ja vauriomekanismeja ja ne voivat kestää hyvinkin erilaisesti ympäristön olosuhteita tai altistusta konservointitoimenpiteille. Tunnistus on tärkeää myös esimerkiksi valokuvien autentikoinnin ja provenienssin määrittelyssä.

Tässä opinnäytetyössä keskitytään monokromaattisten, paperille vedostettujen hopea- ja jalopainokuvien tunnistamiseen. Opinnäytetyössä käsitellään vain positiivivedoksia ja niiden tuntomerkkejä, ei esimerkiksi negatiiveja, tulosteita tai fotomekaanisia menetelmiä. Käsiteltyjen tekniikoiden lista ei ole suinkaan täydellinen ja on syytä muistaa, että vedosten tunnistaminen on aina kohdekohtaista, sillä vedostusmenetelmiä on varioitu hyvinkin paljon.

Opinnäytetyössä käydään lyhyesti läpi valittujen vedostusmenetelmien materiaalihistoria ja tunnusmerkkejä. Vedostyyppien lisäksi käydään läpi muutamia konservoinnissa käytettyjä materiaalianalytiikan menetelmiä. Lyhyiden esittelyjen jälkeen keskitytään tarkastelemaan röntgenfluoresenssispektroskopiaa (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) ja sen käyttöä valokuvien tunnistuksessa. Lisäksi pyritään avaamaan käytännön XRF-mittausten työnkulkua sekä mahdollisia ongelmatilanteita, joihin materiaalianalytiikkaan perehtymätön konservaatordi saattaa törmätä.

Käytännön mittauksissa käytössä on Metropolia Ammattikorkeakoulun konservoinnin tutkinto-ohjelman Hitachi X-MET8000 Expert Geo -röntgenfluoresenssispektrometri, ja ongelmat ja työnkulku esitellään kyseisen laitteen näkökulmasta. Eri laitteilla tehdyt mittaukset eivät välttämättä ole suoraan verrannollisia keskenään, sillä laitekonfiguraatiot ja mittaolosuhteet ja -tavat voivat vaih-

della. Opinnäytetyössä pyritään hahmottamaan röntgenfluoresenssispektroskopian käyttöä valokuvien tunnistuksessa, sekä tarkastelemaan kannettavan XRF-analysaattorin spektrimittausta ja spektrin tulkintaa.

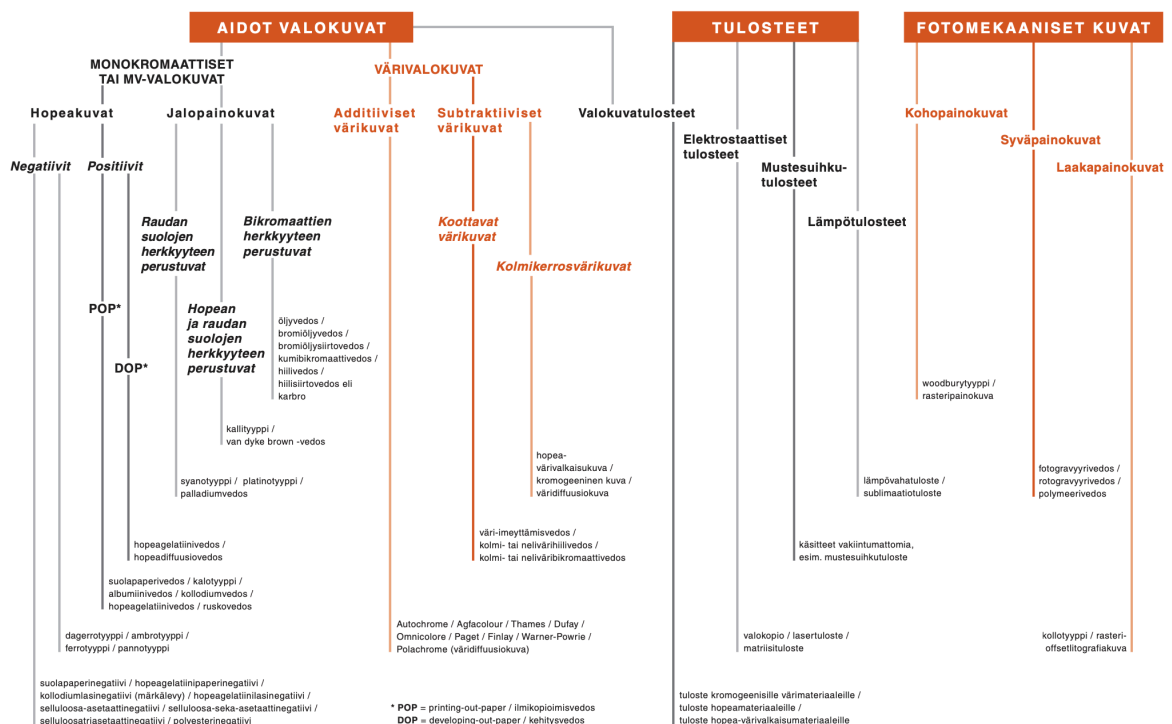
XRF on paljon käytetty menetelmä valokuvien tutkimiseen, sillä valokuvavedosten materiaalit koostuvat osaksi epäorgaanisten alkuaineiden yhdisteistä, joita voidaan tunnistaa XRF-analyysillä ilman näytteenottoa. XRF voi parhaimmillaan kertoa paljon valokuvan materiaalisesta koostumuksesta, epäorgaanisista kuvanmuodostaja-aineista sävytteisiin ja vedospaperiin tai pohjustukseen. Käytettynä yhdessä muiden analyttisten ja visuaalisten menetelmien kanssa voidaan vedostyyppi mahdollisesti tunnistaa, ja esimerkiksi yksilöidä sille sopivat konservointitoimenpiteet ja säilytysolosuhteet.

Kirjallista osuutta ohjasivat valokuvakonservaattori Riitta Koskivirta sekä Metropolian konservoinnin tutkinto-ohjelman kemian lehtori Kirsi Perkiömäki. Ohjausta ja neuvoja XRF:n käyttöön antoivat lisäksi Kansallisgallerian materiaalitutkijat Hanne Tikkala ja Seppo Hornytkyj. Hitachin X-MET-analysaattorin maahantuojan Finfoocus Oy:n Jaana Ahtiainen vastasi kysymyksiin laitteen käytöstä ja toimi kouluttajana.

2 Tutkimuksen kontekstualisointi

Valokuvatutkimuksessa analyttisiä menetelmiä käytetään usein visuaalisen ja muihin tuntomerkkeihin pohjaavan tunnistuksen täydentäjänä ja vahvistajana. Tunnistukseen tulisi pyrkiä aina useammalla menetelmällä ja tutkimusmenetelmien tulee lähtökohtaisesti olla aina kohdetta tuhoamattomia (*nondestruktiivisia*, *nondestructive*) sekä siihen kajoamattomia (*noninvasiivisia*, *noninvasive*) – lähtökohta, josta voidaan perustellusti poiketa erikoistilanteissa. Röntgenfluoresenssispektroskopia pätee kumpaankin periaatteista, joten se valikoitui tämän opinnäytetyön tarkastelun kohteeksi.

Opinnäytetyöhön valikoitiin tarkasteltavaksi monokromaattiset, paperipohjaiset valokuvavedokset. Rajauksessa käytettiin apuna Riitta Koskivirran laatimaa valokuvan sukupuu -kaaviota (kuva 1) *Kuvansa kullakin* -kirjasta (Isomursu 2011). Sukupuun mukaisesti valokuvat voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääryhmään, joita ovat aidot valokuvat, tulosteet sekä fotomekaaniset kuvat. Yleistäen voidaan sanoa, että aidot valokuvat ovat vedoksia tai esimerkiksi negatiiveja, jotka ovat itse olleet valolle herkkiä jossain vaiheessa prosessointiaan. Aidot valokuvat jaetaan sukupuun mukaisesti monokromaattisiin ja värivalokuviin. Monokromaattiset kuvat jaetaan hopea- ja jalopainokuvaan, ja hopeakuvat vielä negatiiveihin ja positiiveihin. Tässä työssä käsitellään paperille vedostettuja monokromaattisia hopea- ja jalopainokuvia, joita saatiin myös käytännön mittaustesteihin lainaan Riitta Koskivirralla.



Kuva 1. Valokuvan sukupuu *Kuvansa kullakin* -kirjasta (Isomursu 2011)

Hopeagelatiinivedosten tai Suomessa harvinaisempien suolapaperivedosten tunnistuksesta on saatavilla runsaasti kirjallisuutta englanniksi, mutta harvinaisempien vedostyyppien, kuten pigmenttivedosten, tunnistamisesta löytyy kirjallisuutta vähemmän. Suomeksi tietoa valokuvien konservoinnin materiaalitutki-

muksesta on niukasti, minkä vuoksi vedosmenetelmien katsaukseen sisällytettiin tietoa lyhyesti muun muassa vedosten prosessoinnista ja historiasta, yleisistä vaurioista sekä muista tunnistamisen keinoista. *Piktorialismi – valokuvataiteen synty* -kirjassa Seppo Hornytzkyj, Riitta Koskivirta, Laura Sallas ja Hanne Tikkala käsittelevät valokuvavedosten materiaalitutkimusta lyhyesti käytännön esimerkein. (Hornytzkyj, Koskivirta, Sallas & Tikkala 2022).

Valokuvien tutkimiseen XRF soveltuu hyvin, koska vedoksista löytyvien tunnusomaisten alkuaineiden lisäksi eri menetelmävariaatioiden erot voivat olla ainoastaan analyttisesti havaittavissa ja esimerkiksi monet sävytteet ja pigmentit muodostuvat epäorgaanisista aineista. Lisäksi valokuvan pinta on tasainen, mikä mahdollistaa onnistuneen mittauksen. Kvalitatiivisessa tutkimuksessa XRF antaa tietoa alkuaineista, joita on tarpeeksi suuri määrä havaittavaksi. Tämä voi tarkoittaa sitä, että osa alkuaineista jää havaitsematta, jos niitä on liian pienet pitoisuudet. (Stulik & Kaplan, 2012, 87–88.) Tämän vuoksi on tärkeää tuntea eri vedostustekniikoiden materiaalihistoriaa ja kemiallista koostumusta.

Toinen valokuvien analyttisessä tutkimuksessa tärkeä menetelmä on FTIR (Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia), jolla voidaan tutkia vedosten orgaanisia sideaineita sekä päällysteitä. Kun XRF:llä on esimerkiksi yksilöity vedos hopeakuvaksi ilman baryyttikerrosta, FTIR:llä voidaan periaatteessa tunnistaa vedoksen sideaine esimerkiksi albumiiniksi tai gelatiiniksi. Aivan yksiselitteistä tunnistus ei kuitenkaan ole, sillä vedokset ovat yleensä ikääntyneitä ja niiden ainepitoisuudet ovat lähtökohtaisesti pieniä ja voivat vaihdella vedoksesta toiseen. Usein käytetty ATR-FTIR on kuitenkin mahdollisesti destruktiivinen menetelmä, eikä sen käyttöä voida suositella valokuvavedosten tutkimuksessa. FTIR:n käyttö valokuvien tutkimuksessa vaatisi aivan oman tutkimuksensa, jonka vuoksi menetelmä vain mainitaan lyhyesti opinnäytetyössä.

3 Monokromaattiset valokuvat

Valokuva on rakenteeltaan kerroksellinen ja voi koostua useista sekoituksellisista kerroksista, joissa alkuaineita esiintyy matalina pitoisuuksina. Vedos koostuu tyypillisesti kuva-aineesta, sideaineesta sekä pohjamateriaalista. Joissain vedostyypeissä sideaine voi puuttua ja kuva sijaitsee suoraan pohjamateriaalissa kuten esimerkiksi syanotyypissä tai suolapaperivedoksessa. Usein vedoksia myös jälkikäsiteltiin, esimerkiksi monet pohjustettiin toissijaiselle pohjalle tai pintakäsiteltiin. (Reilly 1986, 14.)

Vedokset voidaan jakaa ilmikopio- ja kehitysvedoksiin. Tässä luvussa käsitellyt vedokset ovat suurimmaksi osaksi ilmikopioimismenetelmillä tehtyjä. Ilmikopiointi oli käytössä 1800-luvulta 1900-luvun puolivälin tienoille saakka, kunnes kehitysvedostus syrjäytti menetelmän. Ilmikopio- ja kehitysvedosten suurin ero on siinä, että ilmikopioinnissa kuva valottuu suoraan näkyväksi kontaktissa negatiivin kanssa UV-pitoisella valolla näkyväksi herkistetylle vedospaperille, kun taas kehitysvedoksessa (keinovalolla) valotuksen jälkeinen näkymätön, latentti kuva kehitetään kemiallisesti näkyväksi. Kehitys- eli DOP-vedoksia (*developing-out-paper* tai *-print*) valotetaan vain lyhyen aikaa kontaktissa tai suurennettuna, ja saatu latentti kuva kehitetään kemiallisesti (Stulik & Kaplan 2013d, 24).

Ilmikopiovedoksessa, eli POP-vedoksessa (*printing-out-paper* tai *-print*) kuvaa ei välttämättä kehitetä kemiallisesti ollenkaan. Ilmikopiomenetelmiä ovat esimerkiksi kaikki jalopaino- sekä varhaiset hopeamenetelmät. Kehitysvedostus mahdollisti suurennosvedosten tekemisen, kun vedoksen valotukseen ei enää tarvittu niin suurta määrää voimakasta auringonvaloa kuten ilmikopiomenetelmissä tarvittiin (Reilly 1986, 3). Luokittelua ilmikopio- tai kehitysvedokseksi ei voida tehdä XRF-analyysillä, mutta vedostusmenetelmien erot ovat olennaisia esimerkiksi vedosten visuaaliselle tunnistamiselle ja konservointitoimenpiteiden suunnittelulle.

3.1 Hopeakuvat

Hopeamenetelmien suosiota 1800-luvulta 1900-luvulle siivitti menetelmien yksinkertaisuus verrattuna useisiin jalopainomenetelmiin, sekä vedostustarvikkeiden kaupallinen massatuotanto 1900-luvulle tultaessa.

Hopeamenetelmissä valokuva muodostuu metallisesta hopeasta (Ag). Kuvien sävy sekä kestävyys riippuvat kuva-aineksen hopearakeiden koosta ja muodosta, sekä niiden ryhmittymisestä suhteessa toisiinsa. Mitä pienemmistä hopearakeista kuva koostuu, sitä lämpimämpi (kellertävä, punertava tai rusehtava) kuvasävy on. Suuremmat hopeaparaket saavat aikaan neutraalimman mustan sävyjä. Kaikissa hopeaa käyttävissä ilmikopiointimenetelmissä hopearae esiintyy fotolyttisenä. Fotolyttisellä hopealla on pienin raekoko ja kuvasävy on lämpimän punainen tai ruskea. (Reilly 1986, 15; Lavédrine 2009, 129). Kehitetyissä hopeavedoksissa (kehitysvedoksissa) hopearakeiden muoto määrittyy kehitteen mukaan, mutta hopearakeet ovat aina suurempia kuin fotolyttisessä hopeassa ja vedokset ovat neutraalimman sävyisiä kuin ilmikopiovedokset. Hopeagelatii-nivedosten bromidi-, kloridi- ja kloro-bromidipapereissa hopeapartikkelit ovat kääntyneet filamentaariseksi (säikeiseksi) hopeaksi, joka absorboi valoa tehokkaasti ja vedoksen sävy on neutraalin musta. (Reilly 1986, 15–19.) Käsitellyistä hopeamenetelmistä ilmikopiointimenetelmiä ovat suolapaperi-, albumiini-, kolloidumvedostus sekä osittain myös hopeagelatii-nivedokset. Myös kehitysmenetelmällä tehdään hopeagelatii-nivedoksia.

Hopea on erittäin herkkä reagoimaan rikin (S) kanssa, jolloin reaktiotuotteena muodostuu hopeasulfidia (Ag_2S) joka vauhdittaa muita hopeakuvaa vaurioittavia reaktioita. Valokuva haalistuu ja kellastuu, ja vauriot alkavat usein vedoksen vaaleimmilta alueilta. (Reilly 1986, 19–20.) Mitä enemmän vedos on haalistunut ja kellastunut, sitä vähemmän siitä havaitaan XRF:llä hopeaa (Ag) ja enemmän rikkiä (S). Rikillä on myös sävytetty valokuvia, mutta usein XRF-spektrissä havaittuna se ei tule ainakaan sävytyksestä, vaan esimerkiksi baryyttikerroksesta (Stulik & Kaplan 2013d, 37).

Yleinen vaurioitumisreaktio hopeakuville on myös hapettumis-pelkistymisreaktio. Reaktio alkaa hapettumisella, kun vedoksen hopea hapettuu metallisesta hopeasta värittömäksi hopeaioniksi. Ketjureaktiossa hapettunut hopeaioni voi vaeltaa alkuperäiseltä paikaltaan ja pelkistyä takaisin metalliseksi hopeaksi tai esimerkiksi hopeasulfidiksi. Hapettuminen on ongelmallista varsinkin valokuvissa, joissa hopean raekoko on pieni. Reaktion seurauksena fotolyyttistä hopeaa sisältävät ilmiökopiointivedokset haalistuvat herkemmin kuin kehitysvedokset. Kehitysvedoksissa hopean raekoko on suurempi, joten kestää pitempään ennen kuin hapettumis-pelkistymisreaktion vauriot ovat visuaalisesti havaittavissa. (Reilly 1986, 21–22.)

Pelkistyminen muodostaa emulsion sisältävissä vedoksissa hopeapeiliä, joka on hyvä tuntomerkki hopea- ja jalopainovedosten erottamiseksi (Reilly 1986, 22.) Hopeagelatiinivedoksille tyypillisen hopeapeilin muodostuminen alkaa vedoksen tummilta alueilta ja syntyy siitä, kun hopeaionit vaeltavat emulsion läpi akkumuloituen ja pelkistyen pinnalle. (Lavédrine 2009, 144.)

Hopeavedoksista voidaan havaita XRF:llä hopeaa (Ag) kuvanmuodostajana. Muut havaittavat alkuaineet liittyvät mahdollisiin sävytteisiin ja prosessointikemikaaleihin (esimerkiksi emulsion kovetinaineena käytetty kromi), sekä baryyttikerrokseen. Havaitut alkuaineet voivat myös kertoa paljon vedostyyppistä, mutta tunnistuksessa on oltava tarkkana, sillä monet alkuaineet voivat olla peräisin useammasta eri lähteestä. Lisäksi mittauksessa on huomioitava pohjapaperin ja mahdollisen pohjustuksen vaikutus. Pohjapaperista voidaan havaita esimerkiksi täyteaineita sekä epäpuhtauksia kuten kalsiumia (Ca), lyijyä (Pb) ja rautaa (Fe).

Kollodium- ja hopeagelatiinivedoksissa vedospaperiin lisättiin tasoittava, valkoinen baryyttikerros paperipohjan ja emulsion väliin. Baryyttikerros koostuu bariumsulfaatista (BaSO_4) gelatiiniin sekoitettuna. (Lavédrine 2009, 126.) Baryyttikerroksesta voidaan havaita XRF:llä bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr) (Stulik & Kaplan 2013c, 12).

3.1.1 Suolapaperivedos

Suolapaperivedos oli enimmäkseen käytössä 1840-luvulta 1850-luvulle, ja uudestaan 1880-luvulta aina 1920-luvulle asti (Johnsen & Palm 1984, 110). Se oli käytetyin valokuvavedostusmenetelmä 1850-luvulle asti, kunnes albumiinivedos syrjäytti sen. (Stulik & Kaplan 2013a, 6).

Suolapaperivedos on ilmikopiointimenetelmä eli vedoksen hopea on fotolyytistä. Kuva sijaitsee suoraan vedospaperin pintakuiduissa ilman erillistä emulsiokerrosta ja vedosta voidaan kuvailla yksikerroksiseksi. Vedoksen pinta on matta ja sävy lämpimän ruskea, tiilenpunainen tai purppuranruskea prosessointivasta ja vedospaperin käsittelystä riippuen. Suolapaperivedokset ovat erityisen alttiita kellastumaan kuvahopean pienen partikkelikoon ja sideainekerroksen puuttumisen vuoksi. (Lavédrine 2009, 104, 107.) Vedoksia saatettiin lakata tai päällystää orgaanisilla aineilla, esimerkiksi albumiinilla, vedoksen suojaamiseksi ja myös sävytys kullalla oli yleistä.

Puhdas vedospaperi liimattiin ja suolattiin, minkä jälkeen se herkistettiin hopeanitraattiliuoksella, joka suolan kanssa reagoiessaan muuttuu valolle herkäksi hopeakloridiksi. (Lavédrine 2009, 106). Valotuksen jälkeen paperi huuhdeltiin, (sävytettiin,) kiinnitettiin ja huuhdottiin vielä lopuksi vedellä (Stulik & Kaplan 2013a, 8). Kiinnitteenä käytettiin natriumtiosulfaattia ja joissain tapauksissa natriumkloridia tai kaliumjodidia (Johnsen & Palm 1984, 113). 1850-luvulla positiivivedoksia myös massatuotettiin osittain kemiallisesti kehitettyinä (Stulik & Kaplan 2013a, 7).

Vedospaperi on usein ohutta (lumppu)kirjoituspaperia, josta voi löytyä vesileimoja (Stulik & Kaplan 2013a, 10). Paperin liimauksella voitiin vaikuttaa vedosten sävyyn, esimerkiksi tärkkelyksellä saatiin ruskeita ja gelatiinilla punaisempia sävyjä (Reilly 1986, 4). Vedospaperista voi löytyä XRF-mittauksella epäpuhtauksia ja täyteaineita sekä mahdollisesti pieniä määriä kobolttia (Co) ja arseenia (As), jotka johtuvat paperiin valkaisu- ja kellastumisenestoaineena lisäystä smaltista. (Stulik & Kaplan 2013a, 11, 13.)

Suolapaperivedoksesta havaitaan XRF:llä kuvanmuodostajana toimiva hopea (Ag). XRF-tunnistustietoja löytyy liitteenä (Liite 1) olevasta taulukosta. Yksinään XRF ei juurikaan kerro suolapaperivedoksesta muuta kuin että se on hopeakuva, ja tarvitaankin lisäksi muita analyyttisiä tunnistusmenetelmiä tai visuaalista tunnistusta, jotta voidaan varmistua vedostyyppistä. Mattapintainen vedos on voitu päällystää kiiltäväksi ja päällysteitä voidaan tutkia FTIR:llä.

3.1.2 Albumiinivedos

Albumiinivedostus oli käytössä vuosien 1850–1920 välillä ja sen kultakausi kesti 1890-luvun alkuun. (Johnsen & Palm 1984, 116; Stulik & Kaplan 2013b, 4.) Albumiinivedostus on ilmikopioimismenetelmä ja vedoksessa käytettiin sideaineena kananmunan valkuaisesta saatavaa albumiinia, joka sekoitettiin ammonium- tai natriumkloridiin (Lavédrine 2009, 115; Johnsen & Palm 1984, 121; Stulik & Kaplan 2013b, 6). Herkisteenä käytettiin hopeanitraattia, joka saostettiin suolan kanssa hopeakloridiksi. Vedospaperi saatettiin päällystää ohuella albumiiniemulsiolla useamman kerran: mitä useampi emulsiokerros, sitä kiiltävämmäksi vedoksen pinta muuttui. (Johnsen & Palm 1984, 119.) Tosin ainakin Paul Messier ja Timothy Vitale ovat kiistäneet kiillon ja emulsiokerroksen paksuuden korrelaation tutkimuksessaan (Messier & Vitale 1994).

Suosituimmat pohjapaperit albumiinivedoksille olivat koneellisesti valmistetut Rives ja Saxe, jotka oli massaliimattu tärkkelyksellä ja hartsilla. Kaupallisesti valmistettua, valmiiksi herkistettyä albumiinipaperia oli markkinoilla vuodesta 1872 lähtien. (Johnsen & Palm 1984, 116, 118–119; Stulik & Kaplan 2013b, 5–6.) Yleensä ohuet albumiinivedokset pohjustettiin, sillä pohjustamattomana vedospaperi kiertyy tiukaksi rullaksi. Pohjustuskartonkina käytettiin usein huonolaatuista kartonkia. (Lavédrine 2009, 122, 119.)

Albumiinivedokset ovat usein pinnaltaan kiiltäviä. Kiiltoon voitiin vaikuttaa päällysteillä, kiillottamalla vedosta tai käytetyn albumiiniseoksen käsittelyllä (ikä ja käymisaste). Mattapintaisemmaksi albumiinivedoksia voitiin tehdä esimerkiksi laimentamalla käytettyä albumiiniliuosta. Erityiset matta-albumiinivedospaperit

tuotiin markkinoille vuonna 1895 ja niitä valmistettiin pääasiassa Euroopassa aina 1920-luvulle asti. Vedoksen mattapinta saatiin päällystämällä suhteellisen karkea paperi suolaiseen tärkkelysliuokseen sekoitetulla albumiiniliuoksella. Matta-albumiinivedoksissa albumiinin määrä emulsiossa voi olla niin vähäinen, että sitä voi olla vaikea todentaa FTIR:llä ja sitä voi myös olla vaikea erottaa hopeavedoksista, joissa ei ole baryyttikerrosta. (Stulik & Kaplan 2013b, 9, 25, 41.)

Albumiinivedosta voidaan sanoa rakenteeltaan kaksikerroksiseksi vedokseksi. Kuva sijaitsee erillisessä albumiinkerroksessa paperipohjan päällä. Vedospaperin kuidut voidaan havaita albumiiniemulsion läpi kuvan vaaleimpien D_{min}-alueiden kohdilla. Albumiinivedosten sävy vaihtelee prosessoinnista ja säilymisestä riippuen vaaleanruskeasta punaruskaan, ellei niitä ole säilytetty. (Stulik & Kaplan 2013b, 8, 14.)

Lähes kaikki albumiinivedokset säilytettiin ja useimmiten käytettiin kultasävytettä, joka vähensi vedoksen alttiutta haalistumiselle (Johnsen & Palm 1984, 118, 121). Vedoksia säilytettiin paljon myös platinalla sekä kullan ja platinan sekoituksilla (Stulik & Kaplan 2013b, 15).

Albumiini kellastuu herkästi ja kellastuminen voidaan havaita vahvimmin kuvan vaaleimmilta alueilta. Alttius kellastumiselle johtuu sekä albumiiniproteiinin että herkistyksen aikana muodostuneiden hopea-albuminaattiyhdisteiden vaurioitumisesta. Myös ympäristöolosuhteet vaikuttavat kellastumiseen ja muihin vedosten vaurioihin. (Lavédrine 2009, 115.) Kellastumisen (näkyminen) vähentämiseksi saatettiin albumiini värjätä synteettisillä väriaineilla valmistusvaiheessa vaaleanpunaiseksi tai siniseksi ja tällaiset vedospaperit olivat suuressa suosiossa 1870-luvulta eteenpäin (Reilly 1986, 6). Käytetyt väriaineet eivät kuitenkaan usein kestäneet valoaltistusta haalistumatta (Stulik & Kaplan 2013b, 11).

Vedoksen albumiinkerros on herkkä kosteudelle sekä sen vaihteluille ja se turpoaa, käpristyy ja krakeloituu kostumisen ja kuivumisen seurauksena (Burke ym. 2000). Varsinkin varhaisten albumiinivedosten pinnalle muodostuu usein

tunnusomaista pientä "krakelyriverkkoa", joka on havaittavissa mikroskooppisuurennoksilla tarkastellessa (Lavédrine 2009, 118; Stulik & Kaplan 2013b, 11). Vuoden 1870 jälkeisistä vedoksista ei pintakrakelyyriä välttämättä havaita niin selkeänä, koska vedostusvaiheeseen lisättiin kiillotus- ja lämpökäsittelyvaiheet (Stulik & Kaplan 2013b, 13).

XRF:llä voidaan havaita kuvanmuodostaja hopea (Ag), yleisesti sävytteenä käytetty kulta (Au) tai muut mahdollisesti käytetyt sävytteenä (Stulik & Kaplan 2013b, 15). XRF-tunnistustiedot löytyvät liitteenä (Liite 1) olevasta taulukosta. XRF:llä ei voida eritellä suolapaperi- ja albumiinivedoksen välillä mutta vedokselle tunnusomainen albumiini voidaan tunnistaa FTIR-mittauksella. Albumiinivedoksia päällystettiin saatettiin päällystää vahoilla tai vernissoilla, esimerkiksi kolloidiumilla tai sellakalla, vedoksen suojaamiseksi ja päällystekerrokset voivat olla niin paksuja, että ne häiritsevät alla olevan albumiinin havaitsemista FTIR-spektristä (Stulik & Kaplan 2013b, 31, 35).

3.1.3 Kollodiumvedos

Kollodiumvedostus oli käytössä vuodesta 1865 aina 1940-luvulle saakka (joskin sen kulta-aika sijoittui vuosien 1890–1910 välille), kunnes 1930-luvun lopulla hopeagelatiinivedokset syrjäyttivät sen suosiossa lähes kokonaan (Johnsen & Palm 1984, 126; Stulik & Kaplan 2013c, 4). Suurin osa kollodiumvedoksista on vedostettu baryyttikerroksella päällystetylle paperille, eli vedos koostuu kolmesta kerroksesta (pohjapaperi, baryyttikerros ja kuvaemulsiokerros) ja paperipohjan kuidut ovat valkean, tasoittavan baryyttikerroksen (bariumsulfaatti gelatiinissa) alla. Baryyttikerros lisättiin käsin ennen vuotta 1889, jonka jälkeen se tehtiin koneellisesti. (Stulik & Kaplan 2013c, 6, 12.) Useimmat kollodiumvedokset voi erottaa baryyttikerroksen läsnäololla albumiinivedoksista, kun kollodiumvedoksesta havaitaan XRF:llä baryyttikerroksesta tulevaa bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr).

Vedospaperi päällystettiin kollodiumin eli selluloosanitraatin ja kloorisuolan sekoituksella (Johnsen & Palm 1984, 125). Kollodiumiin sekoitettiin hopeanitraattia ja happoa sekä kalsium-, strontium- tai litiumklorideja (Stulik & Kaplan 2013c, 6). Reaktiona saadussa liuoksessa valoherkät hopeakloridikiteet ovat taiseesti hajaantuneena (Johnsen & Palm 1984, 125–126). Joskus emulsioon lisättiin myös bromiyhdisteitä tai kloorin ja bromin sekoituksia, jolloin saatiin kollodiumbromidi- tai kollodiumklorobromidiemulsio. Lopuksi emulsioon saatettiin vielä lisätä pieniä määriä glyseroli- tai risiiniöljyä estämään emulsion halkeilua sekä tasoittamaan sävyjä. Vedos ilmikopioitiin, jonka jälkeisessä prosessoinnissa se sävytettiin ja kiinnitettiin natriumtiosulfaatilla. Sävytys voitiin tehdä myös kiinnityksen jälkeen tai samanaikaisessa sävyte-kiinnitekylyssä (Johnsen & Palm 1984, 125–126.)

1890-luvulla markkinoille tuotiin mattakollodiumvedospaperit, joiden mattapinta saatiin aikaan lisäämällä kollodium-hopeahalidiemulsioon tärkkelyspartikkeleita. Ennen mattakollodiumpapereiden ilmestymistä markkinoilla voitiin mattapintaisempi pinta saada esimerkiksi kuivaamalla vedos karhean lasilevyn päällä. (Stulik & Kaplan 2013c, 8, 20.) Kaupallisia valmistajia papereilla oli useita, esim. The American Aristotype Company, joka valmisti ns. aristoplatinovedospaperia (*Aristo-Platino printing paper*). Kollodiumpaperin kaupallinen valmistus jatkui toiseen maailmansotaan saakka. (Stulik & Kaplan 2013c, 5, 22.)

Vedokset ovat pinnaltaan yleensä kiiltäviä tai puolikiiltäviä. Puolikiiltävä pinta-kiilto saatiin päällystämällä vedos esimerkiksi mehiläisvahan ja kerosiinin sekoituksella tai kuivaamalla vedos mattapintaisen lasin päällä. Sävyltään kollodiumvedokset voivat olla vaaleanruskeasta tummaan violetinmustaan sävytyksestä riippuen. Kiiltävistä ja puolikiiltävistä kollodiumvedoksista voidaan havaita irisointia, kun vedoksen pintaa tarkastellaan tietyssä kulmassa loisteputken valoa vasten. Mattapintaiset sekä päällystetyt vedokset eivät iriso. (Stulik & Kaplan 2013c, 8–9, 18.)

Usein kollodiumvedokset kultasävytettiin, mutta myös muita sävytteitä kuten platinaa käytettiin (Johnsen & Palm 1984, 126; Reilly 1980, 81). Vedokset ovat

usein pohjustettu jäykälle kartongille, koska vedospaperi on herkkä rullaantumaan. Vedoksia voitiin esimerkiksi kiillottaa, mikäli tahdottiin erityisen kiiltävä pinta. Kiiltävissä kollodiumvedoksissa on usein havaittavissa pieniä mekaanisia naarmuja, jotka lävistävät ohuen kollodiumkerroksen aina valkoiseen baryyttikerrokseen asti. Sävytetty mattakollodiumvedos voi kestää ikääntymistä melko muuttumattomana olosuhteista ja käsittelystä riippuen (Stulik & Kaplan 2013c, 7–9, 19–20).

XRF:llä kollodiumvedoksesta voidaan tunnistaa hopea (Ag), sävyteaineet (esim. Au, Pt) ja paperin baryyttikerroksen barium (Ba) ja strontium (Sr). Yksinään XRF:llä ei voida erottaa kollodiumvedosta hopeagelatiinivedoksesta, vaan tunnistukseen voidaan päästä käyttämällä useampaa analyysimenetelmää täydentämässä toisiaan. FTIR-analyysillä voidaan tunnistaa kollodium eli selluloosanitraatti, mahdollisesti viitteitä baryyttikerroksen gelatiinista sekä mahdollisia päällysteaineita. (Stulik & Kaplan 2013c, 12, 16.) Kollodiumvedosten XRF-tunnistustiedot löytyvät liitteenä (Liite 1) olevasta taulukosta.

3.1.4 Hopeagelatiinivedos

Hopeagelatiinivedos oli 1900-luvun käytetyin valokuvien vedostyyppi. (Stulik & Kaplan 2013d, 4.) Alkuun hopeagelatiinipaperia käytettiin ilmikopiointiin ja 1900-luvulla rinnakkain kehitysmenetelmän kanssa, kunnes toisen maailmansodan jälkeen kehitysmenetelmä lopulta syrjäytti ilmikopioinnin (Johnsen & Palm 1984, 133–134). Hopeagelatiini-ilmikopiointipaperit tulivat markkinoille 1891 ja niitä käytettiin 1930–1940-luvulle saakka. Kaupallisesti valmistettua ilmikopiopaperia oli saatavilla aina 1950-luvulle saakka. (Johnsen & Palm 1984, 128–129.) Kehityspaperit tuotiin markkinoille jo 1880-luvulla ja niitä tehtiin hopeakloridi- (ns. kaasupalopaperi) ja hopeabromidipapereina sekä näiden yhdistelmänä. (Lavédrine 2009, 138; Johnsen & Palm 1984, 133–134).

Miltei kaikki hopeagelatiinipaperit sisältävät tasoittavan baryyttikerroksen, poikkeuksena 1970-luvulla markkinoille tulleet RC-paperit, joissa baryyttikerros on

korvattu polyeteenikerroksella. Polyeteenin väriaineena käytettiin titaanidioksidia, jonka titaani (Ti) voidaan havaita XRF-spektristä. Titaani ja barium häiritsevät toistensa tunnistusta spektristä mutta on harvinaista, että titaania ja bariumia löytyisi samasta vedoksesta (pois lukien mahdolliset retusoinnit ja käsinväritykset). (Stulik & Kaplan 2012, 91.)

Baryyttipaperi päällystettiin gelatiiniemulsiokerroksella. Hopeakloridipaperien emulsiokerros sisälsi gelatiinia, kloorisuolaa, hopeanitraattia, sitruunahappoa sekä kovetinaineita kuten kaliumalunaa. Sävytys tapahtui ennen kiinnitystä tai samassa sävyte-kiinnitekylvyssä. Kaasuvalopaperi (*gaslight paper*), joka voitiin valottaa keinovalossa, oli suosittua 1900-luvun vaihteessa ja paperille vedostettuja valokuvia löytynee paljon esimerkiksi kotialbumeista. Paperi tunnettiin myös esimerkiksi kloorihopeapaperina ja muun muassa kauppanimellä Veloxina. Hopeabromidipaperin emulsiokerros koostui gelatiinista, johon suoraan lisättiin hopeanitraattia ja bromioitua alkalihaloidia (natrium-, kalium- tai ammoniumbromidia), jotka reagoidessaan muodostivat hopeabromidipartikkeleita. Vedospaperin ominaisuudet vaihtelivat hieman eri paperityypeissä. Tuotenimiä papereilla oli muun muassa Kodabrom, Ilfobrom sekä Agfa Brovira. Hopeakloridibromidipaperit olivat käytössä jo 1880-luvulta eteenpäin, mutta suosittua paperista tuli vasta 1920-luvulla, ja sen suosio kasvoi vielä 1940-luvulla. Kloridin ja bromidin määrä vaihteli papereissa, ja paperi soveltui sekä kontaktikopiointiin että suurennostyöskentelyyn. (Johnsen & Palm 1984, 129, 135–141.)

Kehityspaperin myötä kaupallisten valokuvapapereiden tarjonta laajeni ja markkinoilla oli monenlaisia valokuvapapereita vaihtelevilla ominaisuuksilla kuten pintastrukturi, herkkyys, baryyttikerroksen paksuus ja pohjasävy. 1900-luvulla paperipohjaan alettiin lisäämään synteettisiä hartseja ja 1920-luvun jälkeen paperimateriaaliksi alkoi vakiintua puupohjainen selluloosa. Myöhemmin useisiin hopeagelatiinipapereihin lisättiin myös ohut päällyskerros (*supercoating*) kovettua gelatiinia emulsiokerroksen suojaksi. (Stulik & Kaplan 2013d, 32, 34.) 1950-luvulla valokuvapapereihin alettiin lisäämään optisia kirkasteaineita (*optical brightening agent, OBA*), jotka fluoresoivat UV-valossa. 1970-luvulla markki-

noille tuli RC-paperi (*resin coated*), jossa valokuvapaperi on päällystetty molemmin puolin ohuella polyeteenikerroksella. (Lavédrine 2009, 139.) RC-papereissa ei ole baryyttikerrosta. Moderneissa valokuvapapereissa baryyttikerroksellista kuitupaperia kutsutaan FB-paperiksi (*fibre coated*) erotuksena RC-papereihin.

Kehitysvedosten kuvasävy on yleisesti neutraalin musta ja vedoksia sävytettiin lähinnä lämpimämpien sävyjen saamiseksi (joilla imitoitiin 1800-luvun menetelmiä) tai hopeakuvan suojaamiseksi kullalla, seleenillä tai rikillä (Lavédrine 2009, 140, 143). Myös erikoispapereilla, kuten itsesävyttävillä papereilla, tai eri prosessointikemikaaleja käyttämällä, vedoksen sävyä voitiin muokata (Stulik & Kaplan 2013d, 29). Ilmikopioimisvedosten sävy taas on tyypillisesti lämpimämpi, usein ruskea (Lavédrine 2009, 129). Sävyttämättömien hopeakloridivedosten sävyskaala vaihtelee vaalean keltaruskeasta punaiseen ja tummempaan ruskeaan muun muassa vedoksen prosessoinnista riippuen. Hopeabromidivedosten sävy maailma on yleensä viileämpi ja neutraalimpi. Suuri osa hopeagelatiini-ilmikopiovedoksista sävytettiin kullalla ja sävytys oli usein vakiintunut osa vedosten prosessointia. (Stulik & Kaplan 2013d, 7–8.)

Hopeagelatiinivedokset erottuvat kolmikerrosrakenteellaan albumiini- ja suolapaperivedoksista (Lavédrine 2009, 129). Mikroskoopilla tarkasteltuna hopeagelatiinivedoksen kolmikerrosrakennetta (pohjapaperi, baryyttikerros, kuvaemulsiokerros) voidaan havainnoida esimerkiksi vedospaperin reunoilta tai vauriokohdista. Varhaisissa hopeagelatiinivedoksissa voi olla paljon pintanaarmuja, mutta emulsiokerroksen paksuuden takia ne eivät aina ylety valkeaan baryyttikerrokseen asti kuten usein kollodiumvedoksissa (Stulik & Kaplan 2013d, 10).

XRF:llä tarkasteltuna hopeagelatiinivedokset eivät eroa kollodiumvedoksista. Vedoksesta löytyy kuvanmuodostaja hopea (Ag) sekä ilmikopiointivedoksista useimmiten myös kultaa (Au). Lisäksi vedoksesta löytyy baryyttikerroksen bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr). Spektristä voidaan löytää myös kromia (Cr), joka liittyy kromialunan käyttöön baryyttikerroksen gelatiinin kovetinaineena. FTIR:llä voidaan tunnistaa valokuvan sideaine gelatiini, mutta tunnistukseen tulee kiinnittää huomiota, koska albumiinin spektri on lähes identtinen gelatiinin

kanssa. (Stulik & Kaplan 2013d, 10–11, 16.) Hopeagelatiinivedosten yleiset XRF-tunnistustiedot löytyvät liitteenä (liite 1) olevasta taulukosta.

3.2 Jalopainokuvat

Jalopainomenetelmät perustuvat raudan suojojen tai bikromaattien valonherkkyyteen. Jalopainovedoksista ei siis löydy kuvanmuodostajana hopeaa, mikä toimii hyvänä erotusmerkkinä hopeamenetelmiin. Jalopainovedoksiin tosin luetaan myös hopean ja raudan suojojen herkkyteen perustuva kallityyppi variaatioineen. Jalopainomenetelmät ovat miltei kaikki ilmikopiointimenetelmiä ja huolellisesti valmistetut vedokset kestävät ikääntymistä vakaampien kuvanmuodostajametalliensa tai -pigmenttiensä takia paremmin kuin herkästi haalistuvat ja kellastuvat hopeakuvat. Monet jalopainomenetelmät ovat olleet harrastajien ja taiteilijoiden käytössä tähän päivään asti, ja menetelmiä tunnetuksi tekevä ja tutkiva vaihtoehtovalokuvaliike on kansainvälinen ja elinvoimainen.

Jalopainovedoksia kuten hiilivedosta, kumi-, öljy- sekä bromiöljyvedoksia kutsutaan usein pigmenttivedoksiksi. Pigmenttivedosprosessien perhe syntyi noin vuonna 1855 huomiosta, että gelatiini sekä muut kolloidit kuten albumiini ja arabikumi kovettuvat valoaltistuksessa, kun ne on sekoitettu alkaliseen dikromioituun suolaan. Vaikka nykyään puhutaankin dikromaateista, on vanha nimeämistapa bikromaatti on jäänyt menetelmien nimiin. (Lavédrine 2009, 170.)

Pigmenttivedosten (ei tule sekoittaa mustesuihkutulosteisiin, joista usein käytetään pigmenttivedos-nimitystä) valmistuksessa käytettäviä, menetelmille tunnusomaisia orgaanisia materiaaleja ei voida tunnistaa XRF:llä vaan niitä voidaan analysoida esimerkiksi FTIR:llä. Vedoksista voidaankin havaita XRF:llä vain hopean puuttuminen ja rautaa tai kromia – joiden lähteenä ei välttämättä ole kuvanmuodostaja-aineet – ellei vedoksessa ole käytetty myös hopeamenetelmiä kerroksellisessa vedostuksessa tai kyseessä ole kallityyppi. Visuaalisen tarkastelun lisäksi tunnistusta tulisi tarkentaa ja varmentaa muilla analyttisillä menetelmillä.

3.2.1 Hiilivedos

Hiilivedos oli käytössä vuodesta 1864 ainakin 1930-luvulle, paikoin myös 1980-luvulle saakka (Johnsen & Palm 1984, 146–147, 150). Hiilivedostuksella saatiin kestäviä ja vakaita kuvia, mutta menetelmän monimutkaisuudesta johtuen, se ei ikinä saavuttanut samanlaista (massa)suosiota kuin hopeamenetelmät (Reilly 1986, 7).

Paperipohja päällystettiin gelatiiniseoksella, johon oli lisätty kaliumdikromaattia sekä hienoksi jauhattua pigmenttiä. Kuivuttuaan pigmenttipaperi ilmikopioitiin kontaktissa negatiivin kanssa ja valotuksen jälkeen vedos pestiin lämpimällä vedellä. Vesipesussa pigmentti-gelatiinikerroksen valottumattomat kohdat liukenivat ja paperille jäi positiivikuva. Emulsiokerros voitiin siirtää paperipohjalta toiselle, jolloin vedosta kutsutaan hiilisiirtovedokseksi (Lavédrine 2009, 166–167.)

Siirtoprosessissa valotettu pigmenttipaperi upotettiin veteen ja puristettiin yhteen siirtopaperin kanssa. Alkuperäinen paperi irrotettiin ja kovettumaton gelatiini pestiin pois. Kuvan sisältävä emulsiokerros jäi siirtopaperille. Saadut kerta-siirtovedokset olivat peilikuvia, ja oikeinpäin olevan vedoksen saamiseksi voitiin esimerkiksi siirtää kuva kahdesti (Stulik & Kaplan 2013e, 7, 11–12).

Pigmenttinä voitiin käyttää periaatteessa mitä vain pigmenttiä, mutta usein käytettiin hiilipitoista pigmenttiä kuten esimerkiksi lamppumustaa tai kasvituhkaa (Johnsen & Palm 1984, 146–147). Lisäväriä vedokseen saattoi antaa esimerkiksi sienna, umbra, indigo, preussinsininen tai karmiini. Hiilivedospaperi herkistettiin kaliumbikromaatilla ja valotettiin ilmikopioituna (Stulik & Kaplan 2013e, 11).

Eriyiset hiilipigmenttipaperit tulivat markkinoille 1860-luvulla (Lavédrine 2009, 164). Hiilipigmenttipapereiden suurin valmistaja Autotype Company valmisti pigmenttipaperia useissa eri väreissä, myös vedostukseen eri materiaaleille ja paperia käytettiin myös fotomekaanisissa prosesseissa. Yleisimmät paperisävyt olivat tummanruskea, musta ja punaruskea. (Stulik & Kaplan 2013e, 8–9, 13.)

Hiilivedoksen erottaminen fotomekaanisesta woodburytyypistä on vaikeaa (Lavédrine 2009, 177; Johnsen & Palm 1984, 152).

Vedoksen tummimmilla Dmax-alueilla (*maximum density*) gelatiinipigmenttikerros on paksuimmillaan ja Dmin-alueilla (*minimum density*) ohuimmillaan, jolloin pohjapaperi näkyy sen läpi. Hiilimustalla pigmentillä tehtyjen vedosten kuva on kemiallisesti erittäin vakaa, eikä se haalistu tai kellastu. Haalistumista voi tapahtua kuitenkin muiden pigmenttien tai pigmenttiseosten kohdalla. (Lavédrine 2009, 166–167.) Suurilla suurennoksilla hiilivedoksista voidaan havaita epä-säännöllisesti hajautuneita pigmenttipartikkeleita kuvan Dmin-alueilla. Varsinkin pienikokoisia muotokuvia saatettiin lakata kollodiumilla lisäsuojauksena tai kiillon lisäämiseksi. (Stulik & Kaplan 2013e, 15, 25.)

Hiilivedokseen voi muodostua silmin havaittava reliefi gelatiini-pigmenttikerroksen vaihtelevasta paksuudesta johtuen ja tummimmilla alueilla saattaa esiintyä pintahalkeilua (Lavédrine 2009, 167; Stulik & Kaplan 2013e, 13). Vedoksen yhteydessä tai pohjustuksessa oleva teksti voi kertoa kyseessä olevan hiilivedos ja pysyvä tai muuttumaton valokuva (*permanent process*) (Stulik & Kaplan 2013e, 14).

XRF:llä on mahdollista tunnistaa hiilivedos jalopainovedoksen asteelle, mutta vedostyyppin tarkempaan yksilöimiseen tarvitaan orgaanisia sideaineita analysoivia menetelmiä, kuten FTIR:iä. XRF:llä voidaan poissulkea hopeamenetelmät ja rajata vaihtoehdot kromipohjaisiin menetelmiin tunnistamalla kromin (Cr) läsnäolo ilman hopeaa (Ag). Kromin määrä on suurempi kuvan Dmax-alueilla ja saattaa puuttua kokonaan Dmin-alueilta. Kromia voi toisaalta löytyä myös esimerkiksi pohjapaperista ja pohjustusmateriaalista. Rautapohjaisia pigmenttejä sisältävistä papereista voidaan havaita myös rautaa (Fe). (Stulik & Kaplan 2013e, 15, 17–19.) XRF-tunnistustiedot löytyvät liitteenä (Liite 1) olevasta taulukosta.

3.2.2 Öljyvedokset

Öljyvedoksia tehtiin pääasiallisesti noin vuodesta 1904 aina 1910-luvulle saakka. Siirtoöljyvedostusmenetelmä kehitettiin 1911. Menetelmä perustuu öljyn ja veden erottumiseen toisistaan ja vedoksessa voidaan havaita hienoinen reliefi gelatiini- ja värikerroksen paksuuden mukaisesti kuten hiilivedoksissakin. (Johnsen & Palm 1984, 167–170.)

Paperin gelatiinikerros herkistettiin kromisuolalla (kalium- tai ammoniumdikromaattilla) ja kuva tehtiin näkyväksi gelatiiniemulsiokerrokselle öljypohjaisilla painoväreillä ja väriä voitiin levittää useita kerroksia. Siirtoöljyvedostuksessa vedos gelatiinikerroksineen siirrettiin toiselle paperille kuten hiilisiirtoprosessissa. (Johnsen & Palm 1984, 167–170.)

Bromiöljyvedoksia tehtiin 1900-luvun alusta 1940-luvulle saakka. Vedostusmenetelmä esiteltiin alun perin pelkkänä variaationa öljyvedostukselle, mutta saavutti myöhemmin suurta suosiota esimerkiksi piktorialistien keskuudessa. Bromiöljymenetelmässä hopeagelatiiniemulsiolla päällystetylle hopeabromidipaperille ilmikopioitiin tai suurennettiin kuva negatiivista. Vedos valkaistiin kaliumdikromaattilla, jolloin gelatiini kovettui ja kuvahopea hapettui eli valkaistui, minkä jälkeen vedos kiinnitettiin ja pestiin. Vedessä osittain turvonneelle gelatiinireliefikuvulle lisättiin öljypohjaista painoväriä kuten öljyvedostuksessa. (Image Permanence Institute 2022, Johnsen & Palm 1984, 171–174.)

Vedos voitiin myös kopioida useampaan kertaan toiselle paperille bromiöljysiirtovedoksena (*bromoil transfer*) alkuperäistä vedosta painolaattana käyttäen uudelleen väriä lisäämällä. Siirtovedoksissa ei välttämättä ole emulsiokerrosta. Bromiöljyvedoksissa käytettiin väriaineena öljypohjaisia litopainovärejä ja myöhemmin erityisiä bromiöljymenetelmää varten valmistettuja pigmenttivärejä (Image Permanence Institute 2022).

Öljyvedosten tutkimisessa XRF:llä pätevät samat rajoitteet kuin hiilivedoksilla-kin: Vedos voidaan tunnistaa jalopainovedoksen asteelle kromin (Cr) läsnäololla

ja hopean (Ag) puuttumisella. Vedoksessa käytetystä epäorgaanisesta pigmentistä voidaan myös havaita alkuaineita XRF:llä. FTIR:llä vedoksista voidaan yrittää tunnistaa gelatiinia sekä painovärin öljyä. Öljyvedosten tunnistetietoja XRF:llä löytyy liitteestä 1.

3.2.3 Kumibikromaattivedos

Kumibikromaattivedoksessa kuva muodostuu pigmenttipartikkeleista, jotka ovat tasaisesti levittäytyneet arabikumista koostuvaan sideainekerrokseen. Kuvan Dmax-alueilla arabikumikerros on paksuimmillaan ja Dmin-alueilla ohuimmillaan ja vedosten sävy riippuu käytetystä pigmentistä. (Lavédrine 2009, 172.)

Menetelmä mahdollisti vedoksen sävyjen ja yleisilmeen suhteellisen vapaan muokkaamisen. Vedostuksessa käytettiin raskaasti teksturoitua paperia, joka poisti tarpeen erilliselle siirtovaiheelle. Kumibikromaattimenetelmä saavutti suosiota vuoden 1894 jälkeen taiteilijoiden ja piktorialistien keskuudessa. Ilmikopiointimenetelmä oli käytössä aina 1930-luvulle asti. (Lavédrine 2009, 170.)

Vedospaperi liimattiin gelatiinilla tai tärkkelyksellä (usein käytettiin nuolijuurta, *arrowroot*) (Vila, Centeno, Barro & Kennedy 2013, 178). Liimattu paperi päällystettiin arabikumiliuoksella, johon sekoitettiin kaliumdikromaattia sekä pigmenttejä. Pigmenttinä käytettiin usein kuivia tai tahnamaisia akvarellivärejä ja vedoksen valonkestävyys riippuu käytetyistä pigmenteistä. (Lavédrine 2009, 173–174.) Myös muita kolloideja saatettiin käyttää pigmentin sideaineena mutta arabikumia käytettiin yleisimmin (Vila ym. 2013, 179). Vedospaperi valotettiin kontaktissa negatiiviin, minkä jälkeen se upotettiin kylmään veteen, jossa valottunut pigmentti-kumiseos pehmeni ja liukeni, ja kosteaa vedosta voitiin muokata siveltimeillä (Lavédrine 2009, 173).

Vedokselle voi olla tunnusomaista hiilipiirros- tai pastellityömainen ulkomuoto. Paperille voitiin vedostaa monta erillistä vedostuskerrosta ja vedoksessa voitiin käyttää myös eri menetelmiä sekaisin. Tunnettuja prosessisekoituksia tai useamman kerroksen menetelmiä ovat platinotyypin kumibikromaatti, syanotyypin

bikromaattivedos ja kolmiväribikromaatti. (Lavédrine 2009, 170–173.) Esimerkiksi Edward Steichenin on tulkittu käyttäneen kumibikromaattivedostusta platinotyypin päällä (Grieten & Casadio 2009, 227).

Kumibikromaattivedoksesta voidaan XRF:llä havaita kromia (Cr) ja rautaa (Fe) sekä epäorgaaninen pigmentti. Yksilöinti XRF:llä hiili- ja kumibikromaattivedoksen välillä voi olla vaikeaa. (Grieten & Casadio 2009, 222.) Tutkimuksissa on kuitenkin pystytty tunnistamaan kumibikromaattivedoksia pigmentin ja arabikumin sekä XRF:llä havaitun kromin määrän ja kuvan densiteetin korrelaation perusteella (Vila & Centeno 2012, 255, 260). FTIR:llä voidaan tunnistaa vedoksessa käytetty arabikumi sekä mahdollisia paperin liima-aineita. Kumibikromaattivedoksen tunnusmerkkejä XRF:llä löytyy liitteestä 1.

3.2.4 Syanotyyppi

Syanotypia oli käytössä vuodesta 1842 aina 1950-luvulle saakka (Lavédrine 2009, 154). Menetelmää käytettiin harvakseltaan 1880-luvulle, jolloin se vakiintui testivedostusmenetelmäksi ja sillä on tehty paljon myös fotogrammeja. 1950-luvulle saakka syanotypiaa käytettiin teknisten piirustusten kopioinnissa. 1960-luvulta eteenpäin vedostusmenetelmä saavutti suosiota vaihtoehtovalokuvaalikeen parissa ja 1990-luvulla menetelmästä kehitettiin uusi versio. Ensimmäinen kaupallisesti valmistettu syanotyyppipaperi tuotiin markkinoille Ranskassa vuonna 1872. (Stulik & Kaplan 2013f, 5.) Valokuvaajat kuitenkin valmistelivat usein syanotyyppipaperinsa itse.

Kuva valotettiin raudan suoloilla herkistetylle paperille, jolle levitettiin ammoniumrautasitraattia sekä kaliumferrisyaniidia liuoksessa (Lavédrine 2009, 151–152). Menetelmä perustuu rauta(III)suolojen pelkistymiseen rauta(II)suoloiksi, jotka muodostavat preussinsinisen pigmentin eli ferriferrosyanidin. Valotuksen jälkeen vedos pestiin vedellä, jolloin herkisteen valottumattomat alueet liukenevat pois. Kehityksessä voitiin käyttää myös vetyperoksidia veden lisäaineena, jolloin tunnusomainen sininen sävy saatiin näkyviin jo pesussa. (Stulik & Kaplan

2013f, 6.) Muuten vedoksen kuva-aines muuttui vasta kuivuessaan näkyväksi preussinsiniseksi pigmentiksi (Lavédrine 2009, 151–152).

Syanotyypin menetelmää varioitiin aikanaan paljon ja prosessiin saatettiin lisätä esimerkiksi hopeanitraattia tai kaliumbikromaattia, tai orgaanisia aineita kuten gelatiinia. Yksi tärkeä menetelmän variaatio oli positiivinen syanotyyppi (tai Pellet'n prosessi), joka patentoitiin vuonna 1877 ja oli käytössä aina 1940-luvulle asti. (Stulik & Kaplan 2013f, 15–16.)

Syanotyypissä kuva sijaitsee vedospaperin pintakuiduissa ja vedos on yleensä mattapintainen. Vedoksissa ei ole erillistä baryytti- tai emulsiokerrosta. Syanotyypin preussinsininen pigmentti haalistuu alkalisessa ympäristössä ja sävyttämättömän vedoksen sininen sävy voi vaihdella vaalean- tai harmaansinisestä kirkkaan intensiiviseen siniseen. Sävy ei kuitenkaan aina ole varma merkki syanotyypistä, sillä myös esimerkiksi fotomekaanisia woodburytyyppejä ja pigmenttivedoksia voitiin valmistaa sinisenä. Myös kultasävytetyt tai mordanttisävytetyt (orgaaniset peitta- tai metallikompleksivärit) hopeagelatiinivedokset voivat sekoittaa tunnistusta. (Stulik & Kaplan 2013f, 9, 14–15.)

Suurilla suurennoksilla tarkasteltaessa vedoksesta voidaan mahdollisesti havaita sinisiä pigmenttipartikkeleita hajallaan tai kasautuneena. XRF:llä tarkasteltaessa syanotyypistä havaitaan rautaa (Fe), joka tulee kuvanmuodostavasta preussinsinisestä pigmentistä. Raudan määrä vaihtelee kuvan Dmax- ja Dmin-alueiden välillä. FTIR:llä syanotyypistä pitäisi aina löytyä syanokompleksi, myös sävytetyistä syanotyypeistä. (Stulik & Kaplan 2013f, 9, 12.) FTIR:llä voidaan (mahdollisesti) poissulkea epäilykset orgaanisista sideaineista. Syanotyyppejä saattaa löytyä myös muiden vedostyyppien alta tai päältä (Porkkala 2012, 298). Useamman menetelmän yhdistelmävedoksen tunnistaminen vaikeutuu huomattavasti ja vaatii järjestelmällistä analysointia. Liiteestä 1 löytyvästä taulukosta löytyy syanotyypin tunnusomaisia piirteitä XRF:llä.

3.2.5 Platino- ja palladiotyypit

Platinotypia kehitettiin n. vuonna 1873 ja se oli suosiossa 1800-luvun lopusta aina ensimmäiseen maailmansotaan saakka mutta menetelmän käyttö väheni platinan korkean hinnan ja raaka-ainepulan myötä. Platinaa korvattiin halvemmalla palladiumilla, vaikkakaan niiden sävyt eivät vastanneet aivan toisiaan. Platino- ja palladiumpapereita valmistettiin kaupallisesti 1930-luvulle asti. (Lavédrine 2009, 156.)

Platino- ja palladiotyypit tehtiin paperille, joka herkistettiin rautasuolan (ferriok-salaatti), oksaalihapon ja platina- tai palladiumyhdisteen liuoksella. Ferriok-salaatti pelkistyy valottuessaan ferro-oksalaatiksi ja muuttaa platina- tai palladiumyhdisteet metallisiksi. Kuvanmuodostajana toimii platinan tai palladiumin (tai molempien) ja raudan yhdiste. Ilmikopioitu vedos kehitettiin kaliumoksalaa-tilla, joka vahvasti osittain kehittyntä kuvaa. Kehitys keskeytettiin laimennetulla suolahapolla, minkä jälkeen vedos pestiin vedellä. 1880-luvulla kehitettiin plati-notyyppin versio (Pizzighellin ja von Hüblin prosessi), jota ei tarvinnut kehittää kemiallisesti lainkaan. (Lavédrine 2009, 158.)

Platinotyypit ovat mattapintaisia ja vedoksessa on paljon keskisävyjä kalpean harmaasta intensiiviseen mustaan. Palladiumvedoksen sävyt ovat hiukan lämpi-mämpiä kuin platinotyypin. Vedospaperi on päällystämätön ja kuva koostuu plati-na- ja/tai palladiumpartikkeleista, jotka ovat levittäytyneet vedospaperin ylim-piin kuitukerroksiin. Vedos on rakenteeltaan yksikerroksinen. (Lavédrine 2009, 156.)

Platina on kemiallisesti vakaa jalometalli eikä platinotyypin kuva-aines haalistu tai värjäänny ikääntymisen seurauksena. Platinotyypin paperipohja on kuitenkin altis ikääntymisen ja ympäristöolosuhteiden ja huolimattoman prosessoinnin ai-heuttamille vaurioille. Platina (ja rauta) voivat edesauttaa paperipohjan selluloos-an vaurioitumista, jolloin paperi värjäättyy ruskeaksi. Usein platinotyyppien kanssa kosketuksissa olevissa papereissa näkyekin ruskea "haamukuva", joka johtuu platinan katalysoimasta selluloosan värjäytymisestä. (Lavédrine 2009,

159.) Myös platinalla sävytetyt vedokset voivat aiheuttaa kuvansiirtymää muistuttavaa värjäytymistä (Stulik & Kaplan 2013g, 11). Palladium ei aiheuta samantyyppistä värjäymää.

XRF:llä platinotyypistä voidaan havaita platina (Pt) ja rautaa (Fe) kuvanmuodostajina (Stulik & Kaplan 2013g, 14–15). Palladiotyypeistä löytyy palladiumia (Pd) platinan tilalla ja yhdistelmävedoksista kumpaakin. Platinaa käytettiin myös runsaasti hopeakuvien sävytteenä, mutta niistä pitäisi aina löytyä myös hopeaa (Ag) XRF:llä. "Haamukuvan" etsiminen platinotyypin kanssa kosketuksissa olleista papereista sekä visuaaliset tunnusmerkit suurennoksilla tarkastellessa voivat antaa merkittävää tietoa vedostyypin tunnistuksen avuksi. Liitteestä 1 löytyy platino- ja palladiotyypien yleisiä XRF-tunnistustietoja.

3.2.6 Kallityyppi

Kallityypia oli käytössä vuodesta 1889 aina vuosisadan vaihteen tienoille, tosin Yhdysvalloissa sitä käytettiin vielä 1920-luvulla. Ilmikopiomenetelmässä kuva muodostuu hopean ja raudan yhteisvaikutuksesta. (Johnsen & Palm 1984, 186–188.) Menetelmällä ja sen variaatioilla tehtyjen vedosten nimitykset vaihtelevat lähteestä riippuen, ja esimerkiksi kallityyppiä ja ruskovedosta on käytetty myös toistensa synonyymeinä.

Vedospaperi herkistettiin liuoksella, joka sisälsi muun muassa ammoniumrautasitraattia sekä hopeanitraattia. Valotuksen jälkeen vedos kiinnitettiin, jolloin valottumaton hopea poistui. Kiinnityksen jälkeen vedos pestiin, jolloin rautasuolat poistuivat, ja jäljelle jäi metallinen hopea kuvanmuodostajana. (Nisula 1992, 52; Johnsen & Palm 1984, 186–188.) Vedos on yksikerroksinen eikä siinä ole erillistä emulsiokerrosta, vaan kuva valotetaan suoraan paperikuituihin. Vandykevedos (myös vandykebrown) on kallityypin yksi variaatio ja herkistävänä rautasuolana siinä käytetään kaliumferrisyaniidia. (Porkkala 2012, 220; Nisula 1992, 52.)

Vedokset ovat sävyiltään lämpimän seepianruskeita, ja niitä voidaan sävyttää. (Johnsen & Palm 1984, 186–188.) Vedokset muistuttavat pintastruktuuriltaan

platinotyyppejä, mutta kuvanmuodostajana toimivan hopean takia kallityyppien säilyvyys ei ole yhtä hyvää kuin muiden jalopainovedosten (Nisula 1992, 52). Voi olla vaikea erottaa kallityyppiä platinotyypistä pelkällä visuaalisella tunnistuksella (Stulik & Kaplan 2013g, 10).

XRF:llä tutkittuna kallityypistä löytyy kuvanmuodostajana hopeaa (Ag) sekä pieniä määriä rautaa (Fe). Visuaalisista tuntomerkeistä vedoksille tyypilliset lämpimän ruskeat sävyt ja yksikerroksinen rakenne voivat auttaa tunnistuksessa. Liitteessä 1 kallityypin XRF:llä havaittavia tuntomerkkejä.

3.3 Sävytteet ja päällysteet

Hopeavedoksia alettiin sävyttämään vuoden 1847 jälkeen, tarkoituksena muokata vedoksen sävyä, parantamaan sen säilyvyyttä sekä antamaan lisäsuojaa. Sävytys vakauttaa hopeakuvien kuva-ainesta, koska useimmissa metalliseoksissa hopea kestää hapettumis-pelkistymisreaktiosta syntyviä vaurioita paremmin kuin esiintyessään yksinään. (Penichon 1999, 125.) Hopeakuvien sävytys sisällytettiin usein vakiintuneisiin prosessointikäytäntöihin aina toiseen maailmansotaan saakka. Myös jalopainovedoksia sävytettiin, lähinnä esteettisistä syistä. 1950-luvulla hopeakuvien laajamittaisempaa sävytystä kullalla, seleenillä ja polysulfideilla (rikillä) jatkettiin nimenomaan vedosten säilyvyyden parantamiseksi (Lavédrine 2009, 136).

Monia sävytteinäkin käytettyjä metalleja on käytetty myös muussa vedosten prosessoinnissa. Esimerkiksi elohopeaa (Hg) on voitu käyttää sävytteenä ja myös muussa valokuvan prosessoinnissa, kuten herkisteessä tai kehitteessä (Grieten & Casadio 2009, 226). Sävytyksiä voidaan yrittää erottaa XRF:llä, jolloin vedoksen D_{max}-alueelta tulisi useimmiten löytyä enemmän sävyttävää metallia kuin D_{min}-alueelta. Sävytysten tunnistaminen vedoksista voi vaatia laajaa tietämystä vedostyyppien tunnusomaisista visuaalisista ominaisuuksista ja niitä muuttavista tekijöistä, kuten jälkikäsitteilyistä tai vaurioista. XRF voi auttaa ohjaamaan tunnistuksessa oikeaan suuntaan, tai se voi vahvistaa epäilyksiä.

Jo 1850-luvulla alettiin sävyttämään valokuvia kullalla, jonka huomattiin vakauttavan hopeavedosten metallista hopeaa. Monissa hopeavedostusmenetelmissä kultasävytys otettiin vakiintuneeksi osaksi prosessointia. Samalla tavoin kuvan säilymistä vakauttava platina oli toinen yleisesti käytössä ollut sävyte. Kulta ja platinaa voikin löytyä järjestelmällisesti monista vedostyypeistä, ja niiden havaitseminen tukee tunnistukseen johtavia muita tuntomerkkejä. Seleenisävytystä käytettiin jo 1900-luvun alussa, ja se osittain korvasi platinan sävytteenä ensimmäisen maailmansodan aikaan. Myöhemmin seleenisävytystä käytettiin eritoten vedosten säilyvyyden parantamiseksi. (Stulik & Kaplan 2012, 109; Stulik & Kaplan 2013d, 43–44; Penichon 1999, 136.)

Rikkisävytettyjä vedoksia on hankala tunnistaa varsinkin XRF:llä. Spektrissä näkyvä rikki (S) voi tulla lähes mistä vain, kuten paperipohjasta, paperin baryyttikerroksesta, hopean vaurioista tai ympäristöstä tai sävytyksestä. (Stulik & Kaplan 2013d, 37.) Voi olla mahdotonta eritellä tarkasti, mistä mittauksessa näkyvä rikki on lähtöisin. Rautaakin on käytetty hopeakuvien sävytteenä, jolloin sävytettyyn kuvaan muodostuu usein preussinsinistä pigmenttiä (Stulik & Kaplan 2013d, 42).

Joissain jalopainovedosten sävytteissä on käytetty hopeaa (Ag), jolloin hopeaa voi myös löytyä XRF-mittauksesta (Stulik & Kaplan 2013f, 14). Muita sävytteissä käytettyjä alkuaineita ovat esimerkiksi uraani (U), kupari (Cu), vanadium (V), palladium (Pd) ja lyijy (Pb). Näistäkin alkuaineista monet voivat olla lähtöisin monesta muustakin lähteestä kuin sävytteestä, joten tunnistuksessa on oltava tarkkoja ja vältettävä ylimalkaisia johtopäätöksiä.

Myös erilaiset päällystyskäsittelyt, joilla pyrittiin vaikuttamaan esimerkiksi vedoksen kiiltoon tai suojaamaan vedosta kulumiselta, olivat tavanomaisia. Aikalaiskirjallisuudesta löytyy lukemattomia ohjeita ja reseptejä päällystykseen, mutta esimerkiksi hopeagelatiinivedoksien yleisimmät tunnistetut päällysteaineet ovat kollodium-, sellakka- ja mehiläisvahapohjaiset päällysteaineet. (Stulik & Kaplan 2013d 19). Orgaanisia päällysteaineita voidaan yrittää tunnistaa FTIR:llä mutta yksilöinti voi olla haastavaa varsinkin ikääntyneiden vedosten kanssa.

4 Valokuvien tunnistus- ja tutkimusmenetelmistä

Tässä kappaleessa käsitellään valikoituja analyysimenetelmiä ja valokuvien tarkastelun metodologiaa. Vedosten materiaalitutkimuksessa on syytä muistaa, etteivät varsinkaan varhaiset valokuvavedokset ole välttämättä materiaaliensa suhteen homogeenisiä keskenään. Valokuvakemia kehittyi 1800-luvulla ja 1900-luvun alussa suunnattomasti ja menetelmiä varioitiin ja käytettyjä materiaaleja muokattiin paljon, kun valokuvaajat usein valmistelivat itse omat vedospaperinsa.

Kaupallisen massatuotannon yleistyttyä toisen maailmansodan jälkeen, voidaan vedoksien materiaalisesta koostumuksesta tehdä jonkinlaisia yleistyksiä, mutta tässäkin piilee ongelmansa. Kaupalliset valmistajat eivät välttämättä kerro tuotekoostumuksiaan tai muutoksia niissä, ja valokuvaajat saattoivat varioida vedosten prosessointia ja vaihdella käyttämiään kemikaaleja. Vedoksissa voi olla myös käytetty useampaa eri vedostusmenetelmää päällekkäin ja useita jälkikäsitteilyjä kuten sävytystä, väritystä tai päällysteitä. Jälkikäsitteilyistä myös pohjustukset ja retusoinnit olivat yleisiä. Valokuvia onkin tarkasteltava – kuten kulttuuriperintökohteita usein – yksilöinä.

Usein analyttisissä tutkimusmenetelmissä nojataan tunnistukseen referenssimateriaalien kautta, mutta ongelmalliseksi tämä muuttuu siinä, että referenssimateriaalit eivät yleensä ole ikääntyneitä ja mahdollisesti vaurioituneita, kuten valokuvien materiaalit usein ovat. Modernit materiaalit ovat usein paljon homogeenisempiä ja tasalaatuisempia kuin ikääntyneet materiaalit. Monet tutkimusmenetelmät vaativat tietoa ja taitoa tulosten analysoinnissa, ja aiheeseen perehtymätön tai huolimaton analyysintekijä saattaa helposti päätyä virhetulkitoihin. Tutkimuksessa onkin syytä olla huolellinen ja varovainen yleistyksissä ja tunnistuksessa. On hyvä muistaa, ettei yksi tutkimusmenetelmä yksinään kerro kaikkea tutkittavasta kohteesta, ja visuaalisia ja analyttisiä menetelmiä tulisi käyttää täydentämään toisiaan. Analyttisin menetelmin havaitut aineet kertovat jotain vedoksesta, mutta myös havaitsemattomat aineet, joita vedoksessa ei ole, voivat myös kertoa paljon vedoksesta.

Valokuvien tunnistus alkaa yleensä järjestelmällisellä visuaalisella tarkastelulla. Luupin ja mikroskoopin avulla tarkastellaan vedoksen kerroksellisuutta ja kuva-kerroksen rakennetta. Jo tässä vaiheessa voi muodostua selkeä näkemys vedostyyppistä. Jos visuaalinen tarkastelu ei tuota luotettavaa, varmaa tunnistusta, voidaan ottaa avuksi analyyttiset menetelmät. Valokuvissa tutkitaan yleensä XRF:llä alkuainekoostumusta ja FTIR:llä tai Ramanilla vedoksen orgaanisia yhdisteitä kuten pohjamateriaalia, side- ja päällystysainetta. Visuaalisten tuntomerkkien yhdistäminen analyyttisten menetelmien tuloksiin voi tuottaa varmoja ja luotettavia tunnistuksia. (Stulik & Kaplan 2012, 96.)

Varsinkin yhdistelmävedoksia voi olla vaikea tunnistaa pelkästään visuaalisiin tuntomerkkeihin pohjaavalla tarkastelulla. Analyttiset menetelmät voivat tuoda lisätietoa esimerkiksi alkuainekoostumuksen kautta, mutta voi myös olla, ettei niidenkään avulla saada varmaa käsitystä vedoksen materiaaleista. Monet tutkimusmenetelmät saattavat vaatia näytepalojen ottoa, eivätkä destruktiivisuutensa takia sovi valokuvien tutkimiseen. (Stulik & Kaplan 2013d, 32).

Monet tässä luvussa läpikäydyistä menetelmistä eivät ole kovinkaan saavutettavissa kuin todella suurilla konservoinnin materiaalitutkimuksen laitoksilla tai yhteistyössä esimerkiksi yliopistojen kanssa. Optinen mikroskopia sekä XRF ja FTIR ovat kuitenkin yleisemmin saatavilla.

Valokuvien materiaalihistoriaan, tunnistamiseen ja konservointiin liittyviä tutkimuksia on saatavilla laajasti ja esimerkiksi Harvardin yliopistossa on tutkittu perusteellisesti suolapaperivedoksia. Lisäksi esimerkiksi Paul Messier on tutkinut erityisesti valokuvapapereita, albumiini- ja hopeagelatiinivedoksia sekä daguerreotyppejä, Dusan C. Stulik ja Art Kaplan eri valokuvamenetelmiä ja niiden analyyttisiä tunnusmerkkejä ja Sylvie Penichon mm. värivalokuvien kemialla ja rakennetta. Clara von Waldthausen taas on tehnyt laajaa tutkimusta mm. valokuvien päällysteaineista ja Martin Jürgens on eritoten tutkinut tulosteiden tunnistusta.

Tässä opinnäytetyössä usein lähteenä käytetty Dusan C. Stulikin ja Art Kaplanin koostama *Atlas of Analytical Signatures* -teossarja sisältää valikoiduista vedosmenetelmistä historia- ja tunnistustietoja. Käsikirjanomainen teossarja sisältää kootusti materiaalianalytiikan tunnistetietoja, esimerkiksi XRF- ja FTIR-spektrejä sekä tietoja eri vedostusvarianteista ja sävytteistä.

4.1 Visuaalinen tarkastelu ja optinen mikroskopia

Valokuvatyyppien tunnistaminen lähtee visuaalisesta tarkastelusta. Visuaalisen tarkastelun apuna voi käyttää Image Permanence Instituten (IPI) *Graphics Atlas* -nettisivustoa (www.graphicsatlas.org), josta löytyy kattava tietopaketti vedostyyppien tunnusomaisista visuaalisista piirteistä. Sivustolla on kattavat kuvat esimerkkivedoksista, joihin voi verrata tutkittavaa kohdetta. Visuaalisen tarkastelun tuntomerkkejä löytyy myös esimerkiksi kirjoista *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints* (Reilly 1986) sekä *Photographs of the Past* (Lavédrine 2009).

Image Permanence Instituten käyttämässä metodologiassa lähdetään liikkeelle kokonaiskuvan tarkastelusta, josta siirrytään taskumikroskoopin 10–40x suurennoksen kautta mikroskooppisuurennokseen (yli 40–60x). Jokaisella suurennoksella havainnoidaan tiettyjä valokuvan tunnuspiirteitä, ja tunnistus pyritään vahvistamaan useammalla tavalla. Valokuvaa havainnoidaan kokonaisuutena: vedoksen materiaalit, sävy ja muut ominaisuudet, pohjustus ja sen merkinnät – jopa kuva-aihe voi auttaa ajoittamaan ja tunnistamaan vedostyyppiä. (Image Permanence Institute 2018.) Visuaalinen tunnistus yksinään ei välttämättä anna luotettavaa varmistusta vedostyyppistä.

Stereomikroskoopilla voidaan tarkastella valokuvan pintarakennetta tarkemmin stereoskooppisena tai kolmiulotteisena, joka mahdollistaa esimerkiksi pinnan topografian tarkastelun tarvittaessa in situ. Läpivalaisumikroskoopilla (*transmission microscope*) voidaan tarkastella esimerkiksi valokuvapaperin kuituja ja suu-

rennos voidaan saada monisatakertaisena, joskin usein menetelmä vaatii näytteenottoa ja -valmistelua. Heijastusmikroskoopilla voidaan tarkastella kohteen pintaa eritoten poikkileikkausnäytteistä. (Garside & Richardson 2022, 11.)

Näkyvällä valolla voidaan tarkastella muun muassa vedoksen sävyä ja kiiltoa. Valon suuntaa muuttamalla voidaan tarkastella esimerkiksi vedoksen pintarakennetta ja vaurioita sekä vedoksen kerroksellisuutta. Ultraviolettivalolla voidaan saada tietoa esimerkiksi valokuvan retusoinnista tai käsinvärityksestä. Modernit hopeagelatiinipaperit voivat fluoresoida, jos niihin on lisätty optisia kirkasteaineita (*OBA*) ja myös esimerkiksi jotkut vahat ja vernissat fluoresoivat.

4.2 Elektronimikroskooppiset menetelmät

Läpäisyelektronimikroskopiassa (*transmission electron microscopy*, TEM) käytetään valon sijasta elektronisuihkua, jolloin saadaan tarkempaa kuvaa todella pienistä kohteista, joita on optisella mikroskopiolla hankala tarkastella. Menetelmällä voidaan tutkia näytteen rakennetta ja morfologiaa. TEM voidaan yhdistää energiadiispersiiviseen röntgenspektroskopiaan (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS tai EDX), jolloin näytteestä voidaan tehdä alkuaineanalyysi. TEM on destruktiivinen tutkimusmenetelmä ja se vaatii näytteen käsittelyä. (Stuart 2013, 51–53.)

SEM, eli pyyhkäisyelektronimikroskopia (*scanning electron microscopy*) hyödyntää TEM:n tavoin elektronisuihkua suurennoksen tuottamiseen. Pyyhkäisyelektronimikroskopiaa käytetään usein EDX:n kanssa alkuaineanalyysin tuottamiseen. Menetelmä on useimmiten vähintäänkin mikrodestruktiivinen ja näytteen valmistelu on tärkeää. ESEM:iä (*environmental scanning electron microscopy*) voidaan käyttää näytteille, joita ei herkkyytensä vuoksi voida valmistella kuten SEM:iä käytettäessä. (Stuart 2013, 54–56.) ESEM:iä on käytetty esimerkiksi havainnollistamaan albumiinivedosten pintakrakelyyriä (Messier & Vitale 1993). Elektronimikroskooppisilla menetelmillä (ilman EDX:ää) saadaan tietoa vain tutkittavan kohteen pinnasta, ellei tehdä poikkileikkausnäytteitä (Gar-

side & Richardson 2022, 14). Poikkileikkausnäytteistä voidaan havainnoida esimerkiksi valokuvan kerroksellisuutta, mutta destruktiivisuutensa takia niitä ei voi tutkittavista valokuvista yleensä ottaa.

Röntgen(säde)diffraktioanalyysiä (*X-ray diffraction*, XRD) käytetään määrittelemään mitattavan kohteen atomien järjestystä sekä tunnistamaan kiteisiä aineita kiinteässä aineessa. Menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi epäorgaanisten pigmenttien tai paperin täyteaineiden tunnistamiseen kiderakenteiden morfologian kautta. Röntgendiffraktiossa putken anodimateriaalina on usein kromi (Cr), rauta (Fe), kupari (Cu) tai molybdium (Mo). Näyte voidaan jauhaa pulveriksi, mutta tärkeää on sen homogeenisyys, ellei analysoida poikkileikkausnäytettä. Menetelmä on destruktiivinen, sillä mittaukseen tarvitaan ainakin muutama milligramma näytettä. Röntgendiffraktiossa käytetään yleensä kahden röntgensäteen diffraktiota, mutta käyttämällä vain yhtä voidaan tarvittavaa näytemäärääkin pienentää. XRD:llä voidaan tunnistaa materiaaleja vertailemalla analyysillä saatua materiaalin diffraktiokuvioita tunnettujen referenssien kuvioihin. Kvantitatiivinen analyysi on mahdollista mutta haastavaa. (Stuart 2013, 60–63.) XRD:tä käytetään yleisesti pigmenttien tunnistukseen.

TEM:llä voidaan tutkia esimerkiksi maaleja. SEM:llä voidaan tutkia laajempaa materiaalien kirjoa korkeammalla resoluutiolla ja EDS/EDX:n mukana ollessa kohteesta voidaan tehdä myös alkuaineanalyysi. XRD:llä voidaan näytteen kristallirakenteen kautta määrittellä sen koostumusta. (Stuart 2013, 65.) EDS on yksinään nondestruktiivinen analyysimenetelmä, tosin usein mittaukset tehdään pienestä näytepalasta, joka on destruktiivisesti otettu kohteesta (Penichon 1999, 137).

4.3 Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia

Infrapunaspektroskopiassa mitattavaan kohteeseen kohdistetaan infrapunasäteilyä, joka aiheuttaa molekyyliissä olevien kovalenttisten sidosten värähtelyä. Fourier-muunnos infrapunaspektroskopia (FTIR, *Fourier-transform infra-*

red spectroscopy), on käytetyin infrapunaspektroskopian muoto. Fourier-muunnoksella muunnetaan säteilyn vuorovaikutus spektrimuotoon. FTIR:iä voidaan yleisesti käyttää transmissio- tai reflektiospektroskopiana. Saatu infrapunaspektri voidaan esittää transmissio- tai absorptiospektrinä ja usein sitä verrataan referenssikirjaston spektreihin. Spektri voidaan jakaa kahtia funktionaalisten ryhmien alueeseen sekä aineelle tyypilliseen sormenjälkialueeseen.

Reflektiotekniikassa käytetään usein vaimennettua kokonaisheijastusta eli ATR-lisäosaa (*Attenuated total reflectance*), jossa näyte asetetaan kontaktiin kristallin kanssa ja säteily kulkee kristallin läpi. Mittaustulokseen vaikuttavana kristallina ATR-yksikössä voi olla esimerkiksi sinkkiseleeni (ZnSe), germanium (Ge) tai tallium(bromi)jodidi (KR-5). (Stuart 2007, 112–114.) Yleisesti FTIR-ATR:ää pidetään nondestruktiivisena, mutta se riippuu pitkälti mitattavasta kohteesta.

Erillistä näytteenottoa tai -käsittelyä ei välttämättä tarvita, mutta ATR:llä mitattaessa tulee kohde puristaa kontaktiin kiteen kanssa, jolloin joihinkin materiaaleihin voi jäädä puristuksesta pieni painauma tai muu muutos pintarakenteessa. Valokuvavedosten pintarakenne on yleensä niin herkkä, että puristus ATR-kristalliin jättää pysyvän jäljen, eikä sitä voida suositella. Harvardin yliopistossa on kuitenkin käytetty FTIR:n heijastusreflektiotekniikkaa (*specular reflectance*) suolapaperivedosten tutkimukseen. Heijastusreflektiossa ei tarvita kontaktia näytteen ja mittalaitteen kanssa ja se on nondestruktiivinen. Ongelmana on, ettei spektrintulkinnassa avainasemassa olevia referenssispektrikirjastoja ole juuriakaan saatavilla esimerkiksi valokuvatutkimuksessa tarvittaville aineille. Harvardin yliopiston tutkimuksessa kasattiin referenssikirjasto 1800-luvun valokuvavedosten yleisistä päällysteaineista. (Banta & Bulat 2015, 4.)

Konservoinnin materiaalitutkimuksessa FTIR:iä on käytetty mm. vahojen, öljyjen, pigmenttien, päällysteiden ja hartsien analysointiin tunnistusta varten tai ikäännytystutkimuksissa (Perron 1989). FTIR:llä voidaan tunnistaa orgaaniset aineet kuten proteiinit (esim. albumiini, gelatiini) ja tärkkelykset sekä öljyt yleisellä tasolla. FTIR:llä voidaan erottaa gelatiini ja albumiini toisistaan, joskin nii-

den spektrit ovat samankaltaisia. FTIR soveltuu teoriassa myös pigmenttimenetelmien öljyjen, ja esimerkiksi valokuvan pinnalla olevan orgaanisen päällysteaineen, tunnistamiseen. Menetelmä kertoo käytännössä vain kohteen pintamateriaalin koostumuksesta, mutta sillä on tutkittu myös kerroksellisia materiaaleja. Riippuen pintakerroksen paksuudesta voidaan FTIR:llä mahdollisesti havainnoida vedoksen rakennetta pintaa syvemmältä ja ATR-menetelmän käyttöä onkin tutkittu esimerkiksi albumiinivedosten koko albumiinkerroksen havainnoinnissa (Ricci, Bloxham & Kazarian 2007). FTIR-mittauksella voidaan mahdollisesti havainnoida päällysteaineen alla olevaa emulsiokerrosta, mikäli päällystekerros on tarpeeksi ohut (Stulik & Kaplan 2013c, 16; Stulik & Kaplan 2013d, 19–20).

Hakuammuntana menetelmä voi olla raskas käyttää, mutta kun tiedetään mitä etsitään, on siitä hyötyä XRF:n täydentäjänä valokuvien tutkimisessa (Getty Conservation Institute 2015). Saatuja spektrejä analysoidessa on tärkeää tietää, mitä piikkejä FTIR-spektristä etsitään, esimerkiksi syanotyyppeiden kohdalla tiettyjä syanokompleksin tunnusomaisia piikkejä (Stulik & Kaplan 2013f, 9, 12–17). Spektrin tulkinnassa on syytä olla tietoinen valokuvan muiden materiaalien vaikutuksesta etsityn aineen piikkeihin, varsinkin jos tunnistettavana on kemialliselta koostumukseltaan monimutkainen valokuvavedos.

Dusan C. Stulikin ja Art Kaplanin *The Analytical Signatures of Photographic Processes* -sarjasta löytyy lisätietoa valikoitujen vedostusmenetelmien FTIR-spektreistä ja siitä, mitä niistä voidaan löytää. Lisäksi Getty Conservation Institute on julkaissut vapaasti ladattavan kirjan *Infrared Spectroscopy in Conservation Science* (Derrick, Stulik & Landry 1999), joka sisältää kattavasti tietoa infrapunaspektroskopiasta sekä suuren määrän referenssispektrejä. Internetistä löytyy myös esimerkiksi IRUG-ryhmän (*Infrared & Raman Users Group*) ylläpitämä referenssikirjasto, joka on suunnattu kulttuuriperintökohteiden tutkimukseen.

4.4 Pixe, Raman ja tippatestit

Pixessä eli hiukkasherätteisessä röntgenemissiospektroskopiassa (*Particle- tai Proton-induced X-ray emission spectroscopy*) kohdetta pommitetaan korkeaenergisellä röntgensäteilyllä, jolloin näytteestä voidaan tunnistaa huomattavan pieniä alkuainepitoisuuksia (Garside & Richardson 2022, 30). Menetelmä on nondestruktiivinen, mutta laitteet ovat suurikokoisia ja harvinaisia kulttuuriperintöorganisaatioissa. Pixellä voidaan tunnistaa XRF:ää laajemmin ja herkemmin alkuaineita.

Raman-spektroskopia toimii hyvänä lisänä infrapunaspektroskopialle ja toimii osittain samalla periaatteella. Menetelmä mahdollistaa useiden näytetyyppien, esimerkiksi kuitujen, kalvojen ja poikkileikkausnäytteiden, nondestruktiivisen tarkastelun. (Stuart 2013, 89–94.) Raman soveltuu niin orgaanisten kuin epäorgaanistenkin aineiden tutkimiseen ja menetelmällä voidaan mahdollisesti tehdä *in situ* -mittauksia ilman näytteenottoa (Garside & Richardson 2022, 24). Ramania käytetään esimerkiksi pigmenttien analysoinnissa antamaan lisätietoa XRF:llä saatuihin tuloksiin sekä antamaan tietoa orgaanisista väri- ja sideaineista, joita XRF:llä ei voida havainnoida ja sillä voidaan tutkia esimerkiksi pigmenttivedosten tai niitä sisältävien yhdistelmävedosten pigmenttejä. (Bezur, Lee, Loubster & Trentelman 2020, 155.)

Vedoksen kerrosten tutkimiseen on myös useita eri testejä, kuten proteiinien tunnistukseen biureettitesti sekä ligniini- ja tärkkelystesti. Testit vaativat näytteenottoa ja ovat destruktiivisia. Esimerkiksi tärkkelystesti voidaan tehdä, jos epäillään selluloosapohjaisen vedospaperin sisältävän tärkkelyspohjaisia liima-aineita (Stulik & Kaplan 2013a, 16–17). Vesi-alkoholi-tippatestiä voidaan käyttää vedosten hopeagelatiini-, albumiini- ja kollodiumemulsioiden erottamiseen toisistaan. Gelatiini turpoaa veden vaikutuksesta ja tämä voi olla havaittavissa mikroskoopilla tarkasteltuna pintakiillon muuttumisena. Kollodium ei turpoa veden vaikutuksesta, mutta se liukenee alkoholiin jopa paikoin silmin havaittavasti. Albumiinin ei pitäisi reagoida tippatestin veteen tai alkoholiin.

Pohjapaperista tai pohjustuksesta voidaan myös tarpeen vaatiessa tehdä kuituanalyysijä, joskin valokuvien kohdalla se on harvinaisempaa. Kuituanalyysi vaatii näytteenottoa ja on destruktiivinen.

5 Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)

Röntgenfluoresenssispektroskopia (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) perustuu röntgensäteilyn aikaansaamaan atomin elektronien liikkumiseen elektronikuoriltaan. XRF soveltuu niin kiinteiden, jauhemaisten kuin nestemäistenkin aineiden ja ohuiden kalvojen tutkimiseen. Sillä voidaan tunnistaa kohteen alkuaineita natriumista (Na) uraaniin (U) ja menetelmää luonnehditaan usein nondestruktiiviseksi ja noninvasiiviseksi. Kannettavat laitteet mahdollistavat tutkimuksen in situ ja ne ovat tärkeä analyysimenetelmä konservoinnin materiaalitutkimuksessa (Stulik & Kaplan 2012, 76).

XRF:ää voidaan käyttää sekä kvantitatiiviseen että kvalitatiiviseen analyysiin. Kvantitatiivisessa analyysissä mittausolosuhteiden ja -protokollan tulee olla erityisen tarkkaan standardisoitua ja valmisteltua. (Bezur ym. 2020 156.) XRF-menetelmät jaetaan aallonpituutta mittaavaan (*wavelength-dispersive*, WDXRF) ja energiadiispersiiviseen säteilyenergiaa mittaavaan (*energy-dispersive*, EDXRF), joista EDXRF-laitteet ovat usein halvempia ja yksinkertaisempia. Kannettavat (pXRF – portable XRF) hyödyntävät yleensä EDXRF-teknologiaa. Mikrokoon μ XRF-spektrometrejä on myös saatavilla. (Stuart 2013, 120.)

Jokainen alkuaine muodostaa omat karakteristiset (tunnusomaiset) piikkinsä mittauksesta saatavalle spektrille elektronien liikkumisen mukaan. Elektronikuorista lähinnä K ja L (sekä M) reagoivat röntgensäteisiin ja muodostavat spektrin piikit. Näistä "linjaluvuista" on saatavilla taulukoita ja sovelluksia (esim. Rayspec'n appi), jotka helpottavat tunnistusta. Useat spektrintarkasteluohjelmat mahdollistavat myös automaattisen tai käyttäjän määrittelemien alkuaineiden tunnistuksen spektristä.

XRF:llä ei voida mitata orgaanisia alkuaineita, koska niiden fluoresenssi on liian matalaenergistä. Matalan järjestysluvun alkuaineista (esim. S, Cl, Ar, K, Ca) voidaan yleisesti havaita vain K-elektronikerroksen aiheuttamat piikit, kun taas korkean järjestysluvun alkuaineista (esim. Ba, Hg, Pb, U) vain L-kerroksen piikit. Väliin jäävistä alkuaineista voidaan havaita K- sekä L-kerrosten piikit. (Palmer 2020.) XRF:llä mitatessa voi metodologiaa helpottaa kohteen alkuaineiden jako pääasiallisiin (*major*), sivualkuaineisiin (*minor*) sekä jäämiin tai hivenaineisiin (*trace elements*).

XRF-laitteet voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri luokkaan säädettävyytensä ja parametriensä perusteella. Opinnäytetyössä käytetty Hitachin X-MET-sarja sijoittuu keskimmäiseen laitekategoriaan, jossa laitteen röntgenputki on matalatehoinen ja siinä oletusarvoisesti käytetään tehdaskalibroituja mittausohjelmia. Yleisistä XRF-analysaattoreista samaan kategoriaan sijoittuvat myös esimerkiksi Olympus Vanta sekä Thermo Nitonin analysaattorit, kun taas esimerkiksi Brukerin Tracer ja Artax -laitteissa mittausparametrejä voidaan muokata vapaammin. Jokaisella XRF-analysaattorilla on omanlaisensa laitepiikit, jotka muodostuvat röntgenputken anodista, käyttöolosuhteista sekä muista tekijöistä (Bezur ym. 2020, 33–34). Laittevalmistajalta tai sen maahantuojalta voi kysyä lisätietoja.

5.1 Analysaattorin laitekoonpanosta

Röntgenfluoresenssispektrometrien röntgenputken anodeista renium (Re) tai rodium (Rh) soveltuvat valokuvien tutkimiseen muita paremmin. Muita yleisiä anodimateriaaleja ovat esimerkiksi kulta ja hopea, mutta nämä ovat ongelmallisia usein hopeaa ja kultaa sisältäviä valokuvavedoksia mitatessa sillä anodimateriaalista "vuotaa" piikkejä mitattavaan spektriin.

Laittekoonpanoon kuuluvat suotimet painavat spektrin tiettyjä osia alaspäin, jolla tähdätään siihen, että saadaan spektrin taustaa siistittyä mutta kuitenkin herätettyä ja eroteltua kiinnostavia alkuaineita (Ahtiainen 2022). Suotimilla voidaan parantaa esimerkiksi matalien pitoisuuksien alkuaineiden havaittavuutta

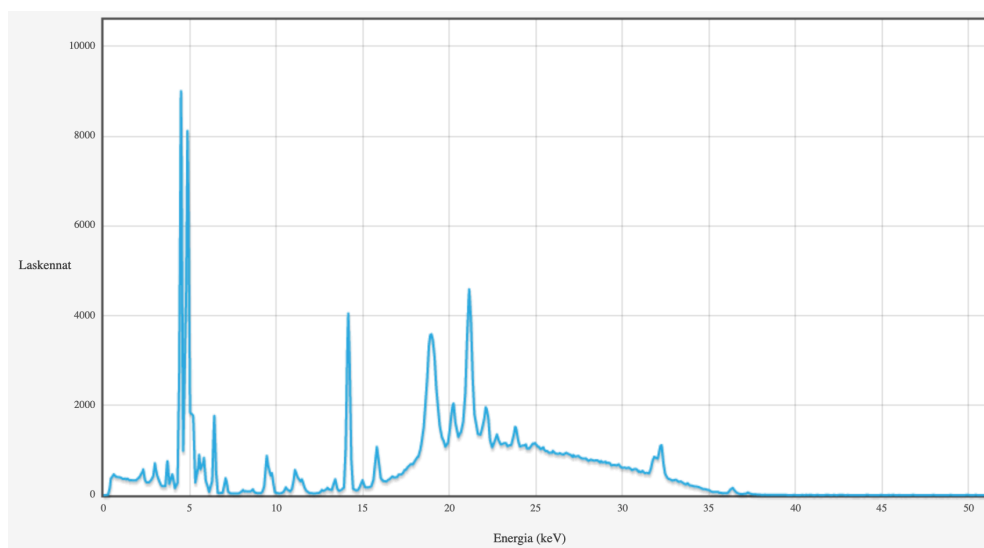
(Palmer 2020). Suodin absorboi röntgensäteitä suodinmateriaalin havaitsemistasolla (*absorption edge*) ja päästää matalammat ja korkeammat energiat läpi, esimerkiksi vähentäen jarrutussäteilyä (bremsstrahlung). Matalan järjestysluvun alkuaineille voidaan käyttää esimerkiksi neutraalia filtteriä tai fosfori-, rikki- tai alumiinifiltteriä, jotka vähentävät matalan energian elektronisirontaa. (Center for Applied Isotope Studies n.d.)

Mittaus perustuu röntgenputkesta lähtevään energiaan (keV). Jännite tai heräte (kV) ikään kuin herättää alkuaineet fluoresoimaan, jolloin ne emittoivat energiaa ja näkyvät spektrissä. Nyrkkisääntönä voidaan pitää, että jännitteen tulee olla kaksinkertainen herätettävän alkuaineen energiaan (linjalukuihin) nähden. Jännitteestä riippuen spektriin saadaan näkyviin eri signaalialueita eri intensiteeteillä. Virta (μA tai uA) lisää spektrin voimakkuutta ja intensiteettiä. Kun virta kasvaa, spektrin laskennat kasvavat ja myös piikkien intensiteetit kasvavat. Karkeasti voidaan todeta, että alkuaineille kloorista (Cl) kalsiumiin (Ca) sopii heräte 13–15 kV ja titaanista (Ti) tinaan (Sn) 45 kV (Ahtiainen 2022).

5.2 Spektrintulkinta

Spektri koostuu terävistä sekä leveämmistä tai loivemmista piikeistä, jotka ovat päällekkäiskuvana taustaspektrin päällä (Stulik & Kaplan 2012, 87). Kuten kuvassa 2 näkyy, yleensä spektrin X-linjalla kuvataan röntgensäteiden energiaa

(keV) ja Y-linjalla laskentoja. Laskennat (*counts*) toimivat sitovan energian (*binding energy*) määreinä (Stuart 2013, 121).



Kuva 2. Esimerkkikuva spektristä (Platinasävytetty kollodiumvedos, 40kV, 15uA, filt 6, 60s.).

Mittausohjelma voi antaa spektrin piikeille tulkintaehdotuksia ja eri alkuaineiden tunnusomaisia emissiolinjoja voidaan tarkastella suhteessa spektriin. Spektrin tulkinnassa on syytä käydä tarkastellun spektrin piikit järjestelmällisesti läpi ja etsiä alkuaineen kaikki karakteristiset piikit jotta se voidaan tunnistaa. Jos karakteristisia piikkejä puuttuu, eikä niiden puuttumiselle voida osoittaa selkeitä syitä, ei alkuainetta voida välttämättä tunnistaa varmuudella eikä sen havaintoa voida pitää luotettavana.

Alkuaineiden linjaluvut ovat muuttumattomia, mutta spektrintulkinnasta haastavan tekee se, että eri aineiden fluoresenssihiikit voivat osua päällekkäin tai spektriin voi päätyä laite- tai häiriöpiikkejä, jolloin spektrin voidaan virheellisesti tulkita sisältävän alkuaineita, joita siinä ei tosiasiallisesti ole. Päällekkäisistä piikeistä löytyy kirjallisuudesta ja internetistä erilaisia taulukoita tai hakukoneita (esim. UCL:n *Spectral Emission Line Overlap Checker*), joista voi tarkistaa alkuaineiden päällekkäin meneviä piikkejä. (Shugar 2009, 8–9.)

Analysaattori voi tuottaa fluoresenssiemissiota laitteessa olevista elementeistä sekä laajasti spektrin taustasta. Jos halutaan tunnistaa aineita, joita kohteessa

on todella pieninä pitoisuuksina, voidaan esimerkiksi mittausaikaa nostamalla parantaa signaali-kohinasuhdetta. (Bezur ym. 2020, 85.)

Bremsstrahlung, eli jarrutussäteily johtuu röntgensäteiden takaisinsironnasta näytteestä detektoriin, muodostaen huomattavan leveän piikin. Piikin suurin energia on noin $2/3$ käytetystä energiasta (keV), tai jännitteestä (kV) suhteessa röntgenputkeen. Mitä tiheämpi mitattava kohta on, sitä vähemmän sirontaa tapahtuu. (Palmer 2020.) Röntgensäteet siroavat vahvemmin alhaisen järjestysluvun alkuaineista. Jos etsittyjä alkuaineita on näytteessä vain vähäisissä pitoisuuksissa (kuten valokuvissa usein on), voi sironnan aiheuttama taustasignaalin kasvu voi piilottaa niiden läsnäolon. Tätä voidaan yrittää estää esimerkiksi tukemalla valokuvaa pleksilevyllä (joka estää pieniä piikkejä koska taustansironta on suurta, verrattuna valokuvaan, jonka taustapuolella on vain ilmaa). (Bezur ym. 2020, 85)

Rayleighin sironta (*Rayleigh scattering*) on elastista, elektromagneettista säteilyn sirontaa näytteen sisällä ilman energiahukkaa. Tämä sisäinen kimpoaminen havaitaan energiana lähdeanodista ja se muodostaa anodin karakteristisia piikkejä spektriin. Comptonin sirontaa (*Compton scattering*) muodostuu kun röntgenputken tuottamat röntgensäteet menettävät energiaa kohdatessaan mittauskohteen atomit fotonisironnan läpi. Lopputuloksena muodostuva piikki on leveämpi ja hieman vähempienergisempi kuin Rayleighin piikki. Comptonin piikit muodostuvat hieman matalammille energialaskennoille kuin anodin karakteristiset piikit. Röntgenputken anodilähde voi muodostaa sekä Comptonin että Rayleighin piikkejä spektriin. (Shugar 2009, 9.)

Summapiikit (*sum peaks*) muodostuvat siitä, kun kaksi fotonia osuvat analysaattorin detektorille samanaikaisesti. Detektori havaitsee vain yhden fotonin, jolla on kaksinkertainen määrä energiaa. Spektrissä tämä näkyy kaksinkertaisena energiamääränä, jolloin alkuaineen energiapiikki näkyy väärässä kohdassa. (Shugar 2009, 9; Palmer 2020.) Summapiikit eivät yleensä ole ongelma valokuvia analysoidessa (Stulik & Kaplan 2012, 87). Pakopiikit (*escape peaks*) johtu-

vat fluoresoivista röntgensäteistä, jotka muodostuvat detektorin pinnalle mitaustilanteessa. Pakopiikit muodostuvat 1.74 keV "oikeiden" alkuainepiikkien alle ja ovat pieniä, yleisesti alle 1% "varjostamansa" piikin korkeudesta. Ongelmallisia pakopiikit voivat olla, kun tutkittavassa näytteessä on alkuaineita suurina pitoisuuksina. (Shugar 2009, 9.) Summa- ja pakopiikkejä voi yrittää välttää spektrissä pitämällä laskennat alhaisina (Palmer 2020).

Laitepiikkien ja päällekkäisyyksien lisäksi spektrin saamista (ja tulkintaa) vaikeuttavat monet muutkin seikat. Kuvaavan spektrin saaminen kerroksellisesta tai seoksellisesta näytteestä voi olla haastavaa. Myös kohteen pintarakenne vaikuttaa mittaukseen ja mitä monimutkaisempi tai karkeampi pinta on, sitä vaikeampi on saada hyvää spektriä siitä. Kohteen pinnan päällysteaineet, lika ja ikääntymistuotteet voivat myös vaikuttaa spektriin. (Bezur ym. 2020, 153.) Spektrin tulkinta on vaikeampaa, mitä enemmän alkuaineita mitattava kohde sisältää (Shugar 2009, 9).

Jotta alkuaine voidaan tunnistaa spektristä, tulisi kaikki sen karakteristiset piikit löytää. Tätä varten voi olla tarpeen mitata näytteen spektri muutamalla eri jännitteellä, jotta saadaan herätettyä spektrin energiamäärät alhaisesta korkeaan. Analysoinnissa tarvitaan kokemusta, jotta voidaan arvioida ja tunnistaa alkuaineita laitepiikkien ja muiden häiriöiden joukosta. Spektrintulkinnassa voi olla tarpeen huomioida myös toteamisrajan alle jäävät alkuaineet, joita voi olla niin pieninä määrinä kohteessa, ettei mittauksessa havaita niitä.

Spektrintulkinnassa on hyvä olla tietoinen mitattavan kohteen rakenteellisten seikkojen vaikutuksesta spektriin. Päällystekerrokset voivat muuttaa spektriä ja piikkien intensiteetistä voi kokenut analyttikko mahdollisesti vetää johtopäätöksiä alkuaineiden sijainnista kerroksellisessa rakenteessa tai erottaa, esiintyykö alkuaine sekoituksessa. (Bezur ym. 2020, 83, 103.)

5.3 Laiteparametrit ja ohjelmat

Spektrin mittausta edeltää mittaussparametrien valinta ja vaihtoehdot riippuvat käytetystä analysaattorista. Yleensä laitevalmistajat tarjoavat omille laitteilleen

soveltuvia ohjelmia spektrien tarkasteluun, eikä näillä ohjelmilla välttämättä voida avata toisen valmistajan laitteen spektrejä. Tutkijayhteisöt ympäri maailman ovat kehittäneet avoimeen lähdekoodiin perustuvia ohjelmia spektrien avaamiseen laitevalmistajasta riippumatta ja tällaisia ovat esimerkiksi Peakaboo sekä PyMca. Ohjelmien käyttö vaatii kuitenkin perehtymistä, eikä niitä käsitellä tässä opinnäytetyössä sen enempää.

Spektrintulkintaohjelman olisi hyvä pystyä automaatioon spektrin piikkien tulkinnaissa, mutta myös mahdollistaa manuaaliset säädöt mittausparametreissa sekä spektrinkäsittelyssä (kuten esimerkiksi spektrin tasoitus, taustan- ja laitepiikkien poisto sekä dekonvoluutio). Valokuvien kvantitatiivisessa analyysissä voidaan myös käyttää ohuiden kalvojen tai metallien analyysistandardeja, joihin useat laitevalmistajat toimittavat päivityspaketteja (Stulik & Kaplan 2012, 86).

Handheld XRF In Cultural Heritage. A Practical Workbook for Conservators -kirjan liitteessä 1 on esitelty muutamien käytettyjen XRF-laitteiden mittausparametrimahdollisuuksia (Bezur ym. 2020, 159–163).

5.4 Spektrin mittaaminen ja tulkinta

Onnistunut spektri saadaan vain, jos laitteen röntgensäteet ovat tarpeeksi korkeenergisiä ylittääkseen alkuaineiden fluoresenssin virityspotentiaalin (*excitation potential*) (Bezur ym. 2020, 33). Mitä korkeampi mittausjännite on, sitä suurempaa on myös taustakohina, mikä vaikeuttaa matalien ainekonsentraatioiden havaitsemista. Tämä voi olla ongelmallista havainnoissa varsinkin korkean järjestysluvun alkuaineita. (Center for Applied Isotope Studies n.d.)

Spektrejä on hyvä tarkastella heti mittausilanteessa, jotta esimerkiksi mittaus voidaan tehdä uudestaan jos vaikkapa mittauskohta on ollut väärä. Mittausten jälkeen kaikki spektrin piikit tulisi vielä käydä läpi, jotta varmistutaan siitä, että kaikki piikit on tunnistettu. (Bezur ym. 2020, 152). Liitteenä 3 on lyhennelmä mahdollisesta spektrintulkinnan työnkulusta.

5.5 Valokuvien erityispiirteitä

Valokuvien analysoinnissa on huomioitava se, että vedoksissa on usein alkuaineita niin pieninä pitoisuuksina, etteivät kaikki alkuaineiden linjaluvut muodosta piikkejä spektriin. Tilannetta voidaan kuitenkin parantaa käyttämällä alkuaineiden linjalukutaulukoiden sijaan ohuiden kalvojen ja puhtaiden metallien standardeja. (Stulik & Kaplan 2012, 90–91).

Mittauksessa löydetyt alkuaineet voivat kuitenkin olla lähtöisin monesta eri lähteestä kuten vedoksen pohjamateriaaleista, prosessoinnista tai jälkikäsittelystä. Pohjustetuissa vedoksissa myös pohjustuksen vaikutus tulee huomioida. (Stulik & Kaplan 2012, 89.) Vedosten tunnistus XRF:llä (tai muilla menetelmillä) ei ole yksiselitteistä ja tunnistukseen liittyviin yleistyksiin tulee suhtautua varauksella.

Vedospaperista ja pohjustuksesta voidaan havaita esimerkiksi väri-, lisä- ja täyteaineita, sekä epäpuhtauksia kuten sinkkiä (Zn), kalsiumia (Ca), rautaa (Fe) ja lyijyä (Pb). Baryyttikerroksellisista vedospapereista löytyy bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr). Moderneissa RC-papereissa on titaania (Ti) väriaineena. Baryyttikerrosta ja polyeteenin titaania ei pitäisi yleisesti löytyä samoista vedoksista, mutta vedosten pohjustuspahveissa voi olla titaania. (Stulik & Kaplan 2012, 92.) Vanhoihin lumpupapereihin on voitu lisätä smalttia kellastumisestoaineena, jolloin paperista voidaan havaita pieniä määriä kobolttia (Co) ja arsenikkia (As) (Stulik & Kaplan 2013a, 11–12). Rikin (S) yksilöinti spektristä on haastavaa, koska sitä on voitu esimerkiksi käyttää sävytteenä, tai se voi olla lähtöisin paperin baryyttikerroksesta tai hopean vaurioitumisesta. Rikin matalia pitoisuuksia voi olla vaikea tunnistaa, jos vedoksesta havaitaan myös lyijyä. Sinkkiä (Zn) on paperin väriaineen lisäksi voitu käyttää pigmenttinä valokuvien värjäysaineissa tai retusointiväreissä. (Stulik & Kaplan 2012, 94).

Stulikin ja Kaplanin (2012) mukaan valokuvien tunnistuksessa alkuaineiden tärkeimmät spektripiikit tulevat K- ja L-linjoilta. M-linjan piikkejä voidaan käyttää vahvistamaan havaintoa joidenkin alkuaineiden kohdalla, mutta alueella on liian

paljon interferenssimahdollisuuksia, jotta M-linjan piikkejä voitaisiin yksinään käyttää onnistuneesti tunnistukseen. (Stulik & Kaplan 2012, 93.)

Valokuvissa suurimmat interferenssit ovat yleisesti mangaanin, raudan, kobol-
tin, kuparin, nikkelin ja sinkin Kb- ja Ka -linjojen välillä. Jos valokuvassa on inter-
ferenssiä aiheuttavia alkuaineita, voi olla tarpeen spektrin dekonvoluutio tai vä-
hennys. (Stulik & Kaplan 2012, 91.) Liitteenä 2 löytyy taulukko valokuvien suh-
teen huomionarvoisista päällekkäisistä piikeistä.

6 Valokuvien käytännön mittaukset

Käytännön mittauksissa käytettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun konservoin-
nin tutkinto-ohjelman Hitachi X-MET8000 Expert GEO -analysointia vuodelta
2019. Analysointilaitteena on tyypiltään kannettava EDXRF, ja sillä voidaan tunnistaa
alkuaineet natriumista (Na) uraaniin (U). X-MET8000-analysointilaitteen oletusarvoi-
nen käyttötapana on "point and shoot"-pitoisuusmittaus, jossa pitoisuudet ilmoite-
taan miljoonasosina (*parts per million*, ppm) tai prosentteina mittausohjelmasta
riippuen.

Hitachi X-MET8000 Expert GEO -analysointilaitteessa on 50 kV röntgenputki ja
kuusi suodinvaihtoehtoa. Laite tunnistaa alkuaineet magnesiumista (Mg) uraa-
niin (U). Tehdaskalibroiduista (pitoisuus)mittausohjelmista käytettiin Soil ja Mi-
ning -ohjelmia, joiden mitaamat spektrit voidaan myöskin tallentaa analysointi-
laitteen testimittausmoodissa tarkasteltavaksi. Spektrien vertailut kuitenkin rajattiin
opinnäytetyön ulkopuolelle samoin kuin mittausohjelmien käyttökin.

Opinnäytetyössä lähdettiin selvittämään suoran spektrimittauksen käyttöä X-
MET8000:lla kun huomattiin, ettei valokuvakonservoinnin kurssilla vuonna 2021
mitatuista valokuvavedoksista pystytty havaitsemaan vahvasti oletettuja kuvan-
muodostaja- tai sävyteaineita tehdaskalibroiduilla mittausohjelmilla. Ongelmal-
liseksi laitevalmistajan mittausohjelmat tekee se, että niiden parametrit ovat
useimmiten kalibroitu teollisuuden tarpeisiin, eikä niissä välttämättä oteta huo-

mioon eri materiaalisten esineiden erityispiirteitä (– esimerkiksi valokuva koostuu ohuista, usein monimateriaalisista kerroksista joissa pitoisuudet voivat olla hyvin pieniä) tai ikääntymisen aiheuttamia muutoksia materiaalissa. Tällöin vaarana voi olla, että ohjelma ei tunnista kohteen kaikkia alkuaineita, jotka alittavat toteamisrajan (LOD, *line of detection*). Suora spektrimittaus, X-MET:illä "testimittaus", antaa vapaammat kädet optimoida jännite-virta-suodin-yhdistelmiä kohteen erityispiirteiden mukaan, joskin mittaus myös vaatii enemmän asiantuntemusta niin mittaustilanteessa kuin analysointivaiheessakin.

6.1 Valokuvien mittaukset

Valokuvia analysoidessa tulee mittaukset tehdä vedoksen kuva-alueen tummimmasta (D_{max}) sekä vaaleimmasta (D_{min}) kohdasta. Jos vedos on pohjustettu, tulee taustamateriaalistakin tehdä mittaus erikseen. Pohjustamattomasta vedoksesta voi olla hyödyllistä ottaa myös vedospaperin reuna-alueelta tai version puolelta mittaus. Joskus vedoksista kannattaa ottaa D_{max} :n ja D_{min} :n lisäksi mittauksen myös keskisävyjen kohdalta (D_{mid}), jotta saadaan enemmän dataa valokuvan eri kohtien alkuainepitoisuuksista.

Valokuvan tummin kohta sisältää eniten ja vaalein kohta vähiten kuvaamuodostavia aineita ja tämän vuoksi D_{max} - ja D_{min} -mittaukset ovat tärkeä työkalu vedoksen kuvanmuodostajan tunnistamisessa. D_{max} -alueelta tulisi siis lähtökohteisesti löytyä enemmän kuvanmuodostajaa, esimerkiksi hopeaa, kuin D_{min} -alueelta. Taustamateriaalin mittauksella pyritään tunnistamaan taustasta tulevat alkuaineet, jotka eivät liity vedostyyppiin itseensä ja voivat häiritä vedoksen tunnistamista. D_{max} - ja D_{min} -spektrejä vertailemalla voidaan hahmottaa kuvanmuodostaja-aineet ja sävytteet sekä pohjapaperin vaikutus spektreissä (Bezur ym. 2020, 85). Spektrintulkintaa helpottaa jos tiedetään mitä etsitään ja spektrejä on mahdollista vertailla toisiinsa.

Yleisesti voidaan todeta 40–50 kV jännitteen olevan sopiva valokuvien mittamiseen. 40-50 kV jännite herättää suurimman osan mielenkiinnon kohteena olevista alkuaineista, joita voidaan olettaa vedoksesta löytyvän. Mitä tasaisempi ja

resoluutioltaan parempi analysaattorin mittaustulos suuremmilla jännitteillä on, sitä paremmin se sopii valokuvien analysointiin, sillä valokuvien sisältämät aine- määrät ovat usein hyvin pieniä. (Stulik & Kaplan 2012, 85.) Tarpeen vaatiessa voi olla tarpeen mitata kohdetta matalammilla tai korkeammilla herätteillä. Suotimista kannattaa käyttää tyhjää tai kerroksellista metallisuodinta.

Mittaus tulee tehdä mahdollisimman läheltä näytepintaa. Yhdenkin millimetrin etäisyyden kasvu analysaattorin ja kohteen välillä voi vähentää röntgensäteiden intensiteettiä jopa 15% (Stulik & Kaplan 2012, 113). Järkevintä mittaustuloksen vakauden sekä teosturvallisuuden kannalta on asettaa sekä mittauslaite että mitattava kohde telineeseen, jolloin varmistetaan tasainen mittaus ja vakaa etäisyys kohteesta. Röntgensäteilyä tuottavan laitteen kanssa työskennellessä on syytä muistaa säteilyturvallisuuteen liittyvät määräykset sekä varmistaa, ettei mitattavan kohteen takana tai röntgensäteiden suunnassa ole ihmisiä mittauksen aikana.

6.2 Käytännön mittaukset X-MET8000 Expert Geo -analysaattorilla

Käytännön mittauksiin lainattiin viisi valokuvavedosta (kuva 2) tutkittavaksi:

1. Syanotyyppi, pohjustamaton
2. Platinotyyppi, pohjustettu
3. Platinasävytetty kollodiumvedos, pohjustettu
4. Kultasävytetty hopeakuva (visiittikortti), pohjustettu
5. Kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos, pohjustettu

Näistä valokuvista valittiin tarkempaan tarkasteluun vedokset 2–5 niiden monimutkaisemman materiaalsen sisällön ja löydettävien alkuaineiden osittaisen samankaltaisuuden vuoksi. Työskentely aloitettiin käyttökoulutuksella 7.2.2022, jossa tutustuttiin X-MET:n testimittausohjelmaan. Tämän jälkeen valokuvista otettiin useita mittauksia eri parametreilla helmi–toukokuun 2022 aikana.



Kuva 3. Ylärivissä vasemmalla syanotyyppi (1) ja oikealla platinotyyppi (2). Alarivissä vasemmalta oikealle: Platinasävytetty kollodiumvedos (3), kultasävytetty hopeakuva (4) sekä kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos (5).

Ennen valokuvien mittausta mitattiin analysaattorin laitepiikkejä puhtaasta polystyreeninäytteestä (PS) säteilysuojakuvun alla. Tutkittavat valokuvat kuvattiin ja mittauskohdat merkattiin kuviin.

6.3 Mittauksen työnkulku

Mittauksia varten rakennettiin teline (kuva 4), jotta vedosten mittaukset voitiin tehdä turvallisesti aiheuttamatta mekaanista vauriota valokuville. Kuvat asetet-

tiin telineen tukemana mittalaitteen päälle kuvapuoli alaspäin (ellei mitattu ver-soa). Jos vedoksen ja laitteen detektorin välille jäi etäisyyttä, pyrittiin etäisyyden määrä minimoimaan käyttämällä lasilevyjä painoina. Painoja käytettäessä on huomioitava, etteivät ne vahingoita vedosta tai osu mittauskohtaan säteilyn tielle.

Spektrometriä käytettiin tietokoneen kautta WinGUI-etäohjausikkunasta pitoi-suusmittausten tai (lähi)verkkoselaimen kautta testimittausten tekemiseen. Laite pidetään päällä ja yhdistettynä tietokoneeseen koko mittaus tapahtuman ja spektrien tarkastelun ajan. Spekit voidaan avata myöhemmin uudestaan sa-malla testimittausohjelmalla, kunhan X-MET on kytkettynä tietokoneeseen. Spekrintulkintaa helpottaa ruutukaappausten teko, jolloin spektreihin päästään käsiksi myöhemminkin ilman analysaattoria – ruutukaappaukset ovat myös il-meisesti ainoa tapa saada testimittauksen spektri kuvatiedostona ulos alkuai-nemerkinnoilla.

Kuvallinen ohje spektrimittaukseen löytyy liitteestä 3.



Kuva 4. Mittausten setup ja teline.

Valokuvista tehtiin mittauksia useilla eri parametreilla, kunnes lopulta päädyttiin käyttämään samaa parametrivaihtoehtoa kaikille. Mittausparametrit valittiin testimittausohjelmaan listatuista vaihtoehdoista kokeilujen ja kirjallisuudesta löydettyjen esimerkkien kautta. Suotimena käytettiin ohutta tai kerroksellista metallifiltteriä. Alun parametrikokeilujen jälkeen päädyttiin tekemään kaikki mittaukset yhdellä parametrillä (40kV, 15uA, filt 6, 60 sekuntia). Toiveena oli tuottaa mahdollisimman vertailukelpoista dataa Suomen valokuvataiteen museon vuoden 2022 Piktorialismi-näyttelyn yhteydessä toteutetun materiaalianalyysin kanssa, mutta vertailu rajattiin myöhemmin pois opinnäytetyöstä. Spektrin mittauksen jälkeen pyrittiin heti tarkistamaan spektrin onnistuneisuus analysoimalla ja tunnistamalla sen piikit.

Mitatut spektrit tallennettiin (kaikista valokuvista vähintään Dmax, Dmin sekä tausta), jonka lisäksi tulkintavaiheessa otettiin kuvakaappauksia spektreistä, joihin oli merkitty oletettuja alkuaineita. Kuvakaappauksien kanssa työskentely vaatii pitkäjänteisyyttä sekä huolellisuutta, kun kuvat pitää erikseen nimetä. Hitachin testimittausohjelmassa spektrit näytetään aina vain nimillä "Spektri 1" tai "Spektri 2" riippuen spektrin mittaus- tai avausjärjestyksestä, ja kuvien tarkka nimeäminen on tärkeää.

Valokuvista tehtiin myös pitoisuusmittaukset Soil- ja Mining-ohjelmilla ja huomattiin, ettei esimerkiksi pohjustetusta platinotyypistä (2) löydetty platinaa lainkaan, vaikka testimittausmoodissa mitattua spektriä tarkastellessa sitä löytyykin. Spekuloitina voidaan todeta, että kyseessä saattaa olla niin pieni määrä, etteivät kyseiset tehdaskalibroidut ohjelmat tunnista niitä, tai tunnistamattomuus johtuu nimenomaan mittausohjelmista, jotka on suunniteltu aivan eri materiaalien tutkimiseen. Tämä havainto antaa kuitenkin painoarvoa spektrin tulkintaan pohjautuvan testimittaus toiminnon käyttöön vähintäänkin monimateriaalisissa ja vaativissa kohteissa kuten valokuvat.

Spektrien tallennus on mahdollista myös pitoisuusmittauksista ja näitä spektrejä voidaan myöhemmin tarkastella testimittausohjelmalla. Oletettavaa on, että manuaalisella spektrintulkinnalla päästään samoihin tuloksiin kuin suoraan spektrimittauksella testimittausohjelmalla.

6.4 Mitattujen spektrien analyysit

XRF:llä voidaan vahvistaa esimerkiksi visuaalisen tunnistuksen oletusta. Menetelmä vaatii perehtyneisyyttä varsinkin spektrintulkinnassa ja suositeltavaa on, että mittausdataa tulkitaan yhdessä materiaalianalyytikon kanssa. Yhteistyö ei kuitenkaan poista tarvetta konservaattorin ymmärrykselle menetelmästä ja mitattavan kohteen koostumuksesta.

Spektrejä analysoitiin alkuun heti mittauksen jälkeen identifioimalla jokaisen piikit kirjaamalla ne ylös ja vertailemalla tuloksia vedoksen Dmax-, Dmin- ja pohjustuksen kohdilta. Menetelmä oli työläs, joten spektrintulkinnassa siirryttiin laitepiikkejä havainnoivan polystyreeninäytteen mittaamisen jälkeen analysoimaan vedosten spektrejä suoraan rinnakkain testimittausnäkyssä. Alkuaineiden tunnistukseen pyrittiin saamaan useampi linjaluku, mutta huolimattomuuden ja virheiden takia siihen ei aina päästy. Epävarmuutta spektrintulkintaan toi myös epätietoisuus siitä, onko alkuaineiden varmaan tunnistukseen erillisiä vaatimuksia valokuvavedosten kohdalla. Tässä kokeneen materiaalianalyytikon apu olisi varmasti tarpeen.

6.4.1 Polystyreeni (PS)

Polystyreeni koostuu alkuaineista, jotka ovat järjestysluvultaan niin matalia, ettei niiden fluoresointia voida mitata (käytössä olleella) XRF-analysaattorilla. Puhdas näyte soveltuukin laitepiikkien mittaamiseen.

Puhdas polystyreeninäyte (PS) mitattiin säteilykuvun alla parametreillä 40kV, 15uA, filteri 6 sekä toisen kerran parametreillä 15kV, 99uA, filteri 3. Kumpikin mittaus kesti 60 sekuntia, kuten vedostenkin mittaukset. Mittauksissa havaittiin,

että anodimateriaali (Rh) tai itse spektrometri tuottaa rodiumin piikkejä (Rh), yhden "niobiumin" (Nb) piikin, palladiumia (Pd), rautaa (Fe) ja kultaa (Au). Lisäksi havaittiin argonia (Ar) ja muutama piikki, joille ei löytynyt mitään alkuainevastavuuksia.

Rodiumputkesta vuotaa Comptonin sirontana piikki, joka asettuu palladiumin K-linjan kohdalle (Stulik & Kaplan 2012, 91). "Pd K-linjan" piikki havaittiin spektristä ja lisäksi keskimmäisen rodiumputkesta johtuvan piikin eteen tulee myös piikki, joka asettuu niobiumin (Nb) Ka-piikin kohdalle. Niobiumia ei näytteessä ole, vaan piikki johtuu rodiumputkesta.

Laitepiikkejä spektriin tulee esimerkiksi raudasta (Fe). Ongelmalliseksi raudan laitepiikit muuttuvat varsinkin platinotyyppejä tarkastellessa. Platinotyypeistä löytyy usein pieniä pitoisuuksia rautaa, ja laitepiikkinä muodostuva rauta on ongelmallinen spektrintulkinnassa (Stulik & Kaplan 2012, 95). Muita mittauksessa havaittuja laitepiikkejä oli kullan (Au) sekä kromin (Cr) piikkien kohdalla.

Kaikki laitepiikit yritettiin kirjata ylös myöhempien mittausten vertailtavaksi. Käytännön mittausten ja spektrintulkintojen edetessä huomattiin, että PS-spektrin vertailu rinnakkain vedosten spektrien kanssa helpotti analysointia.

6.4.2 Syanotyyppi (1)

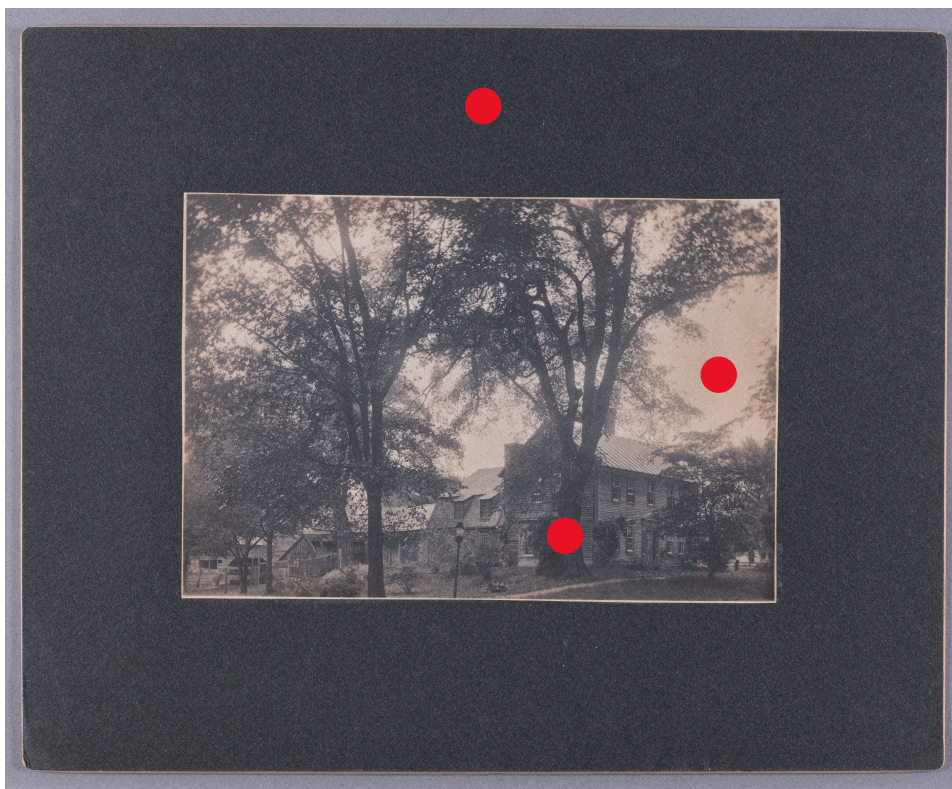


Kuva 5. Syanotyyppi. Punaisella mittauskohdat: Ylimpänä sinisellä kohdalla D_{max} , keskellä vaalealla kohdalla D_{min} ja alareunassa rastittuna vedospaperi (epäonnistunut).

Pohjustamattomasta syanotyypivedoksesta mitattiin D_{max} - ja D_{min} -kohdat parametreillä 40kV, 15uA, filteri 6, 60 sekuntia. Paljaan pohjapaperin spektriä yritettiin mitata pienestä reunakaistaleesta, mutta mittaus epäonnistui koska reunakaistale oli liian pieni onnistuneeseen mittaukseen. Taustan mittaamisesta luovuttiin ja tyydyttiin D_{min} -kohtaan, joka oli visuaalisesti lähes yhtä paljas. Pohjustamattomasta syanotyypistä mitattiin rautaa (Fe). Raudan määrä oli suurempi D_{max} -kohdalla kuin D_{min} -kohdalla. D_{min} -kohdasta mitattiin enemmän lyijyä (Pb), strontiumia (Sr) ja kalsiumia (Ca), kuin D_{max} -kohdassa. Kaikkia spektrin piikkejä ei tunnistettu.

Syanotyypin tarkastelu sivuutettiin muutamien mittausten ja spektrintulkintojen jälkeen ja huomio kiinnitettiin vedoksiin 2–5, joissa oli hopeaa, kultaa ja platinaa tai jotain niistä.

6.4.3 Platinotyyppi (2)



Kuva 6. Platinotyyppi. Punaisella mittauskohdat: Ylimpänä pohjustuspahvi, keskellä oikealla vaalealla alueella D_{min} ja alimpana tumman puun kohdalla D_{max} .

Pohjustettu platinotyyppi (2) on matta pinnaltaan ja pehmeän sävykäs. Vedoksesta mitattiin onnistuneesti D_{max} , D_{min} ja lisäksi pelkkä pohjustus parametreillä 40 kV, 15 uA, filtti 6 ja mittausaikana oli 60 sekuntia.

Spektristä löytyi platinaa (Pt) ja alkuun luultiin löytyvän myös hopeaa (Ag), joka tunnistettiin kuitenkin argoniksi (Ar). Ilmasta tulevan argonin piikki kuitenkin sekoitti tunnistusta, koska se sijaitsee hopean (Ag) piikin kanssa todella lähekkäin. Vedoksesta ei löydetty hopeaa (Ag), joka tukee platinan (Pt) läsnäolon kanssa visuaalisen tarkastelun tunnistusta platinotyyppiksi.

6.4.4 Platinasävytetty kollodiumvedos (3)



Kuva 7. Platinasävytetty kollodiumvedos. Punaisella mittauspisteet: Ylimpänä vasemmalla kädessä D_{min} , siitä oikealla hameessa D_{max} . Alimpana pohjustus.

Pohjustettu, platinasävytetty kollodiumvedos on mattapintainen ja neutraalihko sävyltään. Valokuvan yhteydessä olleeseen suojapaperiin on siirtynyt ruskea "haamukuva" vedoksesta. Vedos mitattiin myös D_{max} - ja D_{min} -alueilta sekä pohjustuspahvista parametreillä 40kV, 15uA, filtti 6, 60 sekuntia

D_{max} -alueelta havaittiin enemmän hopeaa (Ag), platinaa (Pt) ja kultaa (Au) kuin D_{min} -alueilta. Vedoksesta havaittiin myös bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr), joten kyseessä epäillään olevan baryyttikerrokselliselle paperille tehty mattakollodiumvedos. D_{max} -alueelta havaittiin myös enemmän kalsiumia (Ca) kun taas pohjustuksesta havaittiin enemmän rautaa (Fe).

Spektristä havaittiin kultaa, vaikka tiedossa ei ole, että vedosta olisi kultasävytetty eikä sen sävy viittaa kultasävytykseen. Voi olla, että spektristä havaittu kulta johtuu laitepiikeistä, eikä itse vedos sitä sisällä.

6.4.5 Kultasävytetty hopeakuva (visiittikortti) (4)



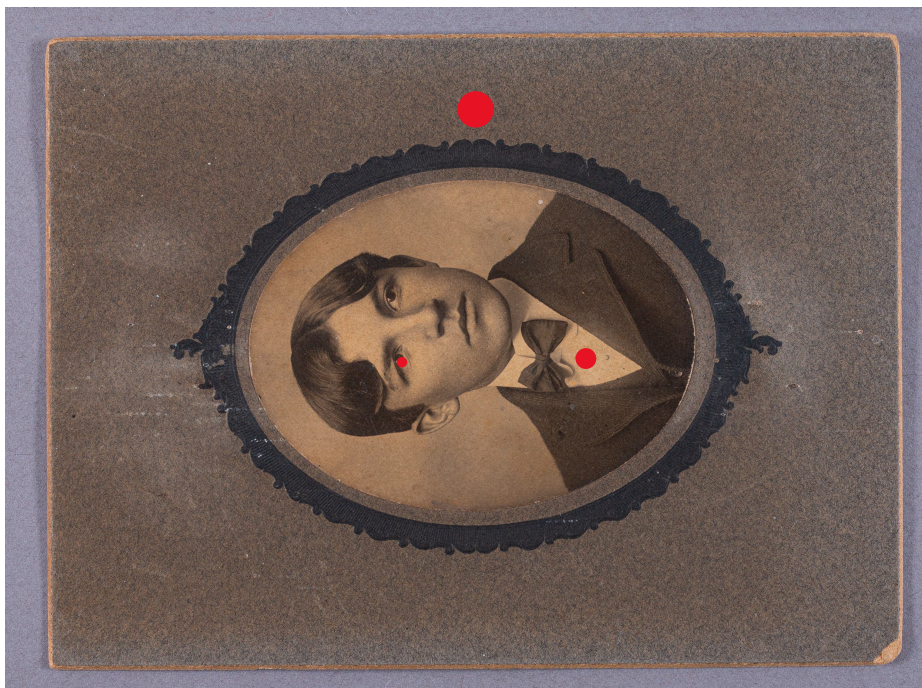
Kuva 8. Kultasävytetty hopeakuva. Punaisella mittauspisteet: Ylimpänä solmukkeessa D_{max} , sen alla valkeassa paidassa D_{min} . Lisäksi mitattiin D_{mid} harmaasta kohdasta pään yläpuolelta (kuvassa vasemmalla) ja pohjustuksesta oikealla reunassa.

Kultasävytetty visiittikortti oli identifioitu vain hopeakuvan asteelle. Vedos on kiiltävä ja sävyltään violetti. Vedoksesta mitattiin ensin D_{max} -, D_{mid} - sekä D_{min} -alueet ja myöhemmin pohjustus vielä erikseen. Mittausparametrit olivat samat kuin muillakin: 40kV, 15uA, filteri 6, 60 sekuntia.

Vedoksen D_{max} -alueelta mitattiin eniten kultaa (Au) sekä hopeaa (Ag). Lisäksi vedoksesta mitattiin enemmän bariumia (Ba) kuin pohjustuksesta. Pohjustuksesta mitattiin kuparia (Cu) ja sinkkiä (Zn), joita ei vedoksesta löytynyt. Lisäksi pohjustuksesta mitattiin rautaa (Fe) enemmän kuin vedoksesta.

Vedos on hyvä esimerkki siitä, ettei XRF:n keinoin ole mahdollista tehdä eroa kollodium- ja hopeagelatiinivedoksen välillä. XRF kertoo, että kyseessä on kultasävytetty hopeakuva baryyttikerroksellisella paperilla. Tarvittaisiin esimerkiksi FTIR:iä tai Ramanian orgaanisen sideaineen tunnistukseen.

6.4.6 Kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos (5)



Kuva 9. Kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos. Punaisella mittauspisteet: Ylimpänä pohjustus, sen alla vasemmalla kuvan henkilön silmässä Dmax ja valkeassa paidassa oikealla Dmin.

Pohjustettu kulta- ja platinasävytetty kollodiumvedos on pinnaltaan matta ja sävyltään lämpimän keltainen. Vedos mitattiin samoilla parametreillä kuin muutkin: 40kV, 15uA, filtti 6, 60 sekuntia.

Vedoksesta havaittiin Dmax-alueelta enemmän hopeaa (Ag), kultaa (Au) sekä platinaa (Pt) verrattuna muihin mittauskohtiin vedoksen alueella. Vedoksesta mitattiin myös bariumia (Ba) sekä strontiumia (Sr) sekä rikkiä (S). Pohjustuksesta mitattiin enemmän lyijyä (Pb) sekä kromia (Cr) kuin vedoksen alueelta. Vedoksen voitaisiin tulkita olevan sävytetty mattakollodiumvedos baryyttipaperilla. Kollodiumin läsnäolo pitäisi kuitenkin vielä vahvistaa esimerkiksi FTIR:llä tai tippatestillä (destruktiivisia menetelmiä).

Vedosta on tutkittu myös aikaisemmin Yhdysvalloissa Bruker Artax 800 μ XRF-analysaattorilla vuonna 2012 sekä Metropolia Ammattikorkeakoulun vanhemmalla X-MET-sarjan spektrometrillä vuonna 2013. Lisäksi vedosta käytiin mit-

taamassa Kansallisgallerian materiaalitutkijoiden Hanne Tikkanen ja Seppo Horntzkyj'n kanssa Bruker Tracer-röntgenfluoresenssispektrometrillä. Eri mittaus-ten spektrejä ei vertailtu piikki piikiltä, mutta kokonaisuudessaan ne vastaavat toisiaan.

7 Johtopäätökset

Ajatus valokuviiin liittyvästä opinnäytetyöstä syntyi työharjoittelussa Suomen valokuvataiteen museossa 2021 ja museon materiaalitutkimushanke Piktorialisminäyttelyä varten herätti mielenkiinnon valokuvien materiaalitutkimukseen. Aihe rajautui lopulta käsittämään röntgenfluoresenssispektroskopian käyttöä valokuvien tunnistuksessa sekä XRF-menetelmään syventymistä. Valokuvien tutkimuksessa varmaa tunnistusta ei kuitenkaan voida tehdä vain yhdellä menetelmällä, vaan tunnistukseen päädytään useamman eri menetelmän yhteistuloksilla. Toinen mielenkiintoinen tutkimuspolku olisi ollut valokuvien päällyste- ja si-deaineiden tutkiminen muun muassa referenssimateriaaleilla ja FTIR:llä mutta XRF soveltui opinnäytetyön aiheeksi paremmin.

Kokoava katsaus vedostyyppieihin koettiin tarpeelliseksi vedosten analyttisten mittausten toteuttamiseksi. Konservattorin on syytä tuntea valokuvien historiaa, materiaaleja sekä vaurioitumismekanismia ollakseen kykenevä tulkitsemaan tutkimustuloksiaan. Opinnäytetyöksi aihe pelkkään XRF:äänkin rajattuna on kuitenkin aivan liian laaja amk-tutkinon lopputyöksi ja rajaus aiheuttikin opinnäytetyöprosessin aikana monia ongelmatilanteita.

Opinnäytetyön alussa tavoitteena oli vertailla tehdaskalibroituja pitoisuusmittauksia sekä suoria spektrimittauksia. Spektrimittaus ja varsinkin spektrintulkinta vaati kuitenkin niin paljon resursseja, että syvempi tutustuminen pitoisuusmittauksiin jätettiin pois. Mielenkiintoista olisi vertailla pitoisuus- ja spektrimittaus-ten mittausdataa ja eriäviä alkuainetulkintoja. Opinnäytetyötä tehdessä heräsi myös kysymys siitä, että voisiko valokuvavedoksille tehdä omat pitoisuusmittausohjelmansa, jolloin spektrintulkinta ei ehkä eliminoiduisi kokonaan, mutta

saattaisi helpottaa suuresti. Työssä käytettiin loppujen lopuksi vain yhden laitevalmistajan analysaattoria, ja mielenkiintoista olisikin kohdennettu tutkimus eri laitteiden eroavaisuuksista ja käytöstä. Opinnäytetyön liitteenä esitellään ohjeistus mittausten tekemiseen X-MET8000-spektrometrillä. Tämä on opinnäytetyön käytännön mittauksissa käytetty menetelmä, ja ehkä siitä voi olla apua muillekin.

Dusan C. Stulik (2005) kirjoittaa valokuvamenetelmien tunnistuksen muuttuvan ongelmalliseksi, kun siirrytään niin sanotuista "klassisista menetelmistä" jälkikäsitelyihin valokuvaan tai toisiaan muistuttaviin sekä vähemmän käytettyihin vedostusmenetelmiin. Opinnäytetyössä tutkittujen vedosten kanssa ei ollut suurempia ongelmia XRF-tulosten tulkinnassa ja spektristä löydettiin "kaikki mitä pitikin". Vähemmälle jäi spektrintulkinnassa muiden vaikeasti selitettävien (ei kuvanmuodostaja, ei suoraan selkeästi pohjapaperista jne.) alkuainepeikkien lähteiden pohdinta, joka varsinkin tunnistamattomien vedosten ja vedosvariaatioiden kanssa on olennaista.

Käytännön röntgenfluoresenssimittaukset koettiin X-MET8000-spektrometrillä paikoin kaoottisiksi ja vaivalloisiksi. Mittaustilanteessa on todella monta asiaa, jotka pitää muistaa ja mittauksessa on edettävä huolellisesti. Koska röntgenfluoresenssispektrometrin tulee olla kytkettynä tietokoneeseen koko spektrianalyysin aikana, tulee spektrin piikkejä tulkittua ylimalkaisesti ja hätäisesti samaan hengenvetoon "liukuhihnassa" mittausten tekemisen kanssa. Tämä lisää virhetulkintojen ja huolimattomuudesta aiheutuvien puutteellisten tulkintojen tai suorien virhetulkintojen riskiä. Kuvakaappausten kanssa työskentely koettiin myös vaivalloiseksi ja merkintävirheiden määrä kasvoi, mitä enemmän spektrejä mitattiin ja analysoitiin. Tilannetta helpottaisi tietenkin työnkulun ja merkintätapojen optimointi ja standardisointi. Myös työskentely työpareina tai -ryhmässä voisi selkeyttää prosessia.

Spektrintulkinta vaatii tietoa, taitoa ja huolellisuutta. Kokemus auttaa laitepiikkien tunnistuksessa ja mittausparametrien optimivalinnassa. Kokeneen materiaalitutkijan analyysissä XRF-spektristä saadaan huomattavasti enemmän tietoa

irti kuin maallikon silmin, jolloin voidaan välttää ainakin ilmeisimmät, analyysimenetelmästä johtuvat sudenkuopat mittauksessa sekä spektrin analysoinnissa. Ammatillaisen mukana oleminen ei kuitenkaan poista konservaattorilta vaadittavaa perustietoa käyttämistään analyysimenetelmistä. Tarpeen on myös konservaattorin tietämys tutkittavan kohteen materiaaleista, jotta havaittuja (tai puuttuvia) alkuaineita osataan tulkita.

Analyttiset tutkimuslaitteet ovat kalliita, ja niiden käyttöaika usein rajallista. Työskentelyn tulisi olla johdonmukaista ja (valokuvien) tutkimuksessa tulisi käyttää monipuolisesti eri analyysi- ja tutkimusmenetelmiä parhaan mahdollisen tuloksen varmistamiseksi. Parhaan mahdollisen tuloksen varmistamiseksi tulisi konservaattorin olla pätevä käyttämään valittua analyysimenetelmää ideaalitalanteessa yhteistyössä aiheeseen perehtyneen ammatillaisen kanssa. Ilman yhteistyötä eri ammattilaisten kesken voi analyttisestä tutkimuksesta olla pahimmillaan jopa enemmän haittaa kuin hyötyä.

Valokuvia tunnistetaan usein visuaalisiin tuntomerkkeihin perustuen, ja näitä tuntomerkkejä on tutkittu sekä listattu valokuvakonservoinnin kirjallisuudessa laajasti ja kyseessä on huomattavan yleisesti käytetty tutkimusmenetelmä. Visuaalinen tunnistus toimii hyvänä lähtökohtana materiaalitutkimuksen analyttisiin menetelmiin ja kuten Stulik ja Kaplan (2012) kirjoittavat, voi se olla myös riittävä menetelmä joidenkin vedosten tunnistukseen (Stulik & Kaplan 2012, 96). Niin visuaalisiin tunnusmerkkeihin pohjaavissa kuin analyttisissäkin tunnistusmenetelmissä tulee välttää yleistyksiä ja virhetulkintoja. Analyttisen menetelmän käyttöön ja datan tulkintaan perehtymättömän henkilön tulkintoihin tulee suhtautua varauksella. Käytännön XRF-mittauksia ja spektrianalyysejä tehdessä voi helposti sortua virhetulkintoihin, jos ei ole aivan varma siitä mitä tekee, ja analyttisille menetelmille annetun painoarvon vuoksi virhetulkinnat voivat pahimmillaan olla vaarallisia.

Konservaattorin ammattikorkeakoulupohjaisissa opinnoissa materiaalianalytiikkaan ei juurikaan ehditä perehtyä pintaraapaisua syvemmälle. Analyttiset tutki-

musmenetelmät vaativat kuitenkin perehtymistä, minkä vuoksi niihin suuntautuminen vaatii konservaattorilta tällä hetkellä lähinnä yksilökohtaista mielenkiintoa ja lisäopintoja. Valokuvien tunnistusta ja konservointia opetetaan opinnäytetyön kirjoittamisen aikaan Suomessa vain pienenä osana paperikonservoinnin suuntautumisvaihtoehtoa, vaikka aihe laajuudeltaan vaatisikin kokonaan oman koulutusohjelmansa. Tämän opinnäytetyön tarkoitus onkin yrittää koota tietoa valokuvien tunnistuksesta suomeksi viitaten erinomaisiin lähdemateriaaleihin, joihin tutustumalla päästään perehtymään syvemmälle aiheeseen.

Lähteet

Ahtiainen, J. 2022. Finfocus oy:n käyttökoulutus Hitachi X-MET8000 Expert Geo -analysointilaitteen käyttöön Metropolia Ammattikorkeakoulussa 7.2.2022.

Banta, M. & Bulat, E. 2015. Salted Paper Prints and The Harvard Class Albums. *Journal of Contemporary Archival Studies* 2015 (2) <<https://elischolar.library.yale.edu/jcas/vol2/iss2/4/>> (luettu 13.5.2022).

Bezur, A., Lee, L., Loubster, M. & Trentelman, K. 2020. *Handheld XRF In Cultural Heritage. A Practical Workbook for Conservators*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/handheld-xrf-cultural-heritage.pdf> (Luettu 13.1.2022).

Burke, J., Henry, W., Messier, P., Vitale, T., Stanford University Libraries & Academic Information Resources 2000. *Albumen Photographs: History, Science and Preservation*. [verkkosivu] <<https://cool.culturalheritage.org/albumen/>> (luettu 27.3.2022).

Center for Applied Isotope Studies n.d. *X-Ray Fluorescence*. University of Georgia. <http://cais.uga.edu/wp-content/uploads/2019/01/XRF_Background.pdf> (luettu 21.5.2022).

Derrick, M. R., Stulik, D. C., Landry, J. M. 1999. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <<https://www.getty.edu/publications/virtuallibrary/0892364696.html>> (luettu 21.4.2022).

Garside, P. & Richardson, E. 2022. *Analytical Techniques in Conservation Science*. Garside, P. & Richardson, E. (toim.): *Conservation Science: Heritage Materials*. 2. painos. Lontoo: Royal Society of Chemistry.

Grieten, E. & Casadio, F. 2009. X-ray fluorescence portable systems for the rapid assessment of photographic techniques in notable art collections: the Alfred Stieglitz Collection. *X-Ray Spectrometry* 2010 (39), 221–229.

Hornytzkyj, S., Koskivirta, R., Sallas, L. & Tikkala, H. 2022. *Valokuvatyypien tunnistaminen materiaalianalytiikan avulla*. Lahti, S. & Vuorinen, J. (toim.): *Piktorialismi – Valokuvataiteen synty*. Helsinki: Suomen valokuvataiteen museo & Parvs Publishing.

Image Permanence Institute 2018. *Methods of Looking and A Vocabulary for Identification*. *Photographic Identification Webinar #4*. <https://s3.cad.rit.edu/ipi-assets/webinars/webinar_identification_methods_p1.pdf> (luettu 20.5.2022).

Image Permanence Institute 2022. *Graphics Atlas: Identification*. [verkkosivu] <<http://www.graphicsatlas.org/identification>> (luettu 21.4.2022).

- Isomursu, A. 2011. Kuvansa kullakin. Valokuva-arkiston hallinnan kysymyksiä. Helsinki: Suomen valokuvataiteen museo.
- Johnsen, J. S. & Palm, J. 1984. Fotografiske Teknikker 1839–1920. Kööpenhamina: Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademi.
- Lavédrine, B. 2009. Photographs of the Past. Process and Preservation. 2. painos. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Messier, P. & Vitale, T. 1993. Cracking in Albumen Photographs: An ESEM Investigation. *Microscopy Research and Technique* 1994 (25), 374–383. <<https://doi.org/10.1002/jemt.1070250505>> (luettu 14.4.2022).
- Messier, P. & Vitale, T. 1994. Effects of Aqueous Treatments on Albumen Photographs. *Journal of the American Institute for Conservation* 1994 (33), 257-78. <<https://cool.culturalheritage.org/albumen/library/c20/messier1994.html>> (luettu 29.3.2022).
- Nisula, A. 1992. Kallitypia. Tähtinen, R. (toim.) 1992. Valokuvauksen vuosikirja 1992. Helsinki: Suomen valokuvataiteen museon säätiö.
- Palmer, P. 2020. Introduction to Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (XRF) – An Analytical Chemistry Perspective. [verkkosivu] <<https://chem.libretexts.org/@go/page/73746>> (luettu 12.4.2022).
- Penichon, S. 1999. Differences in Image Tonality Produced by Different Toning Protocols for Matte Collodion Photographs. *Journal of the American Institute for Conservation* 1999 (38:2), 124–143.
- Perron, J. 1989. The use of FTIR in the Study of Photographic Materials. *Topics in Photographic Preservation* 1989 (3), 112-122. <https://resources.culturalheritage.org/pmgtopics/1989-volume-three/03_14_Perron.html> (luettu 31.1.2022).
- Porkkala, J. 2012. Köyhä daguerrotyyppi – Vaihtoehtoisia valokuvamenetelmiä. Pori: Satakunnan ammattikorkeakoulu. <<https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-633-089-4>> (luettu 30.3.2022).
- Reilly, J. M. 1980. *The Albumen & Salted Paper Book*. Rochester: Light Impressions Corporation
- Reilly, J. M. 1986. *Care and Identification of 19th-Century Photographic Prints*. New York: Eastman Kodak Company.
- Ricci, C., Bloxham, S. & Kazarian, S. G. 2007. ATR-FTIR imaging of albumen photographic prints. *Journal of Cultural Heritage* 2007 (8), 387–395. <<https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.07.002>> (luettu 31.1.2022).
- Shugar, A. 2009. Peaking Your Interest: an introductory explanation of how to interpret XRF data. *Western Association Art Conservation Newsletter* 31 (3), 8–10.

Suart, B. 2007. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.

Stuart, B. 2013. *Forensic Analytical Techniques*. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.

Stulik, D. C. 2005. Getty Conservation Institute portable analytical laboratory for photograph conservation: the first three years. ICOM-CC & Sourbès-Verger, I. (toim.) 2005. ICOM Committee for Conservation, 14th triennial meeting, the Hague, 12–16 September 2005: preprints. London: James & James / Earthscan.

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2012. Application of a handheld XRF spectrometer in research and identification of photographs. Shugar, A.N. & Mass, J.L. (toim.) 2013. *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Leuven: Leuven University Press.

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013a. Salt print. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 1.2.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013b. Albumen. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 1.2.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013c. Collodion on paper. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 1.2.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013d. Silver Gelatin. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 1.2.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013e. Carbon. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 30.3.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013f. Cyanotype. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 30.3.2022).

Stulik, D. C. & Kaplan, A. 2013g. Platinotype. *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. <http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/atlas_analytical> (luettu 30.3.2022).

Vila, A. & Centeno, S. A. 2012. FTIR, Raman and XRF identification of the image materials in turn of the 20th century pigment-based photographs. *Microchemical Journal* 2013 (106), 255–262.

Vila, A., Centeno S. A., Barro, L. & Kennedy, N. W. 2013. Understanding the gum dichromate process in pictorialist photographs: A literature review and technical study. *Studies in Conservation* 2013 (58:3), 176–188.
<<https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000072>> (luettu 13.5.2022).

Liitteet

Taulukko 1. Monokromaattisten valokuvavedosten yleisimmät tunnusmerkit XRF:llä

XRF:llä havaittavat:	Ag	Au	Pt, (Pd)	Cr	Fe	Ba, Sr	Muu olennainen
Hopeakuvat							
Suolapaperivedos	x						
Albumiinivedos	x	usein					albumiini
Kollodiumvedos	x	usein	(x)			x	kollodium
Hopeagelatiinivedos	x	usein	(x)			x	gelatiini
Jalopainokuvat							
Hiilivedos				x	(x)		gelatiini
Öljyvedos				x			gelatiini, painovärin öljy
Bromiöljyvedos				x			ym. + bromia, hopeaa?
Kumibikromaattivedos				x			arabikumi
Syanotyyppi				(x)	x		org. syanokompleksi
Platino-, palladiotyyppi			x		x		
Kallityyppi	x				x		
Jälkikäsittelyt	sävytteet, päällysteet, väritykset, pohjustukset jne.						
Vedospaperi	epäpuhtaudet, lisäaineet, esim. Ca, Pb, Fe						

Taulukon tekstit koottu pääosin *Analytical Signatures of Photographic Prints* -sarjasta (Stulik & Kaplan 2013a–g).

Taulukko 2. Yleisiä valokuvavedosten XRF- mittauksissa huomioon otettavia interferenssejä

Alkuaine 1	Alkuaine 2	Alkuaine 1	Alkuaine 2	Alkuaine 1	Alkuaine 2
Al (K-linja)	Br (L-linja)	Ni (K-linja)	Co (K-linja), Cu (K-linja), Pt (L-linja), Au (L-linja)	Cd (L-linja)	Ca (K-linja)
Cl (K-linja)	Pd (L-linja)	Cu (K-linja)	Ni (K-linja), Zn (K-linja), Ir (L-linja)	Ba (L-linja)	Ti (K-linja), Cr (K-linja), Mn (K-linja)
K (K-linja)	Ar (K-linja)	Zn (K-linja)	Cu (K-linja), Pt (L-linja), Au (L-linja), Hg (L-linja)	Pt (L-linja)	Ir (L-linja), Au (L-linja), Pb (L-linja), Ni (K-linja)
Ca (K-linja)	Cd (L-linja), I (L-linja)	Se (K-linja)	Ir (L-linja), Au (L-linja), Hg (L-linja)	Au (L-linja)	Pt (L-linja), Hg (L-linja), Ni (K-linja)
Ti (K-linja)	Ba (L-linja), I (L-linja)	Br (K-linja)	Pt (L-linja), Ir (L-linja), Hg (L-linja), Pt (L-linja)	Hg (L-linja)	Br (K-linja), Zn (K-linja), Au (L-linja)
Cr (K-linja)	Mn (K-linja), Ba (L-linja), Fe (Ka-linja)	Sr (K-linja)	U (L-linja)	Pb (L-linja)	Ir (L-linja), Pt (L-linja), As (K-linja), Br (K-linja)
Mn (K-linja)	Ba (L-linja), Fe (K-linja)	Pd (K-linja)	Pb (L-sum- mapiikki), Rh (Comptonin sirona)	U (L-linja)	Sr (K-linja)
Fe (K-linja)	Mn (K-linja), Co (K-linja)	Ir (L-linja)	Pt (L-linja), Pb (L-linja)	Si (K-linja)	Rb (L-linja), Sr (L-linja)
Co (K-linja)	Fe (K-linja), Ni (K-linja)	Pd (L-linja)	Cl (K-linja)	Ag (L-linja)	Ar (K-linja)

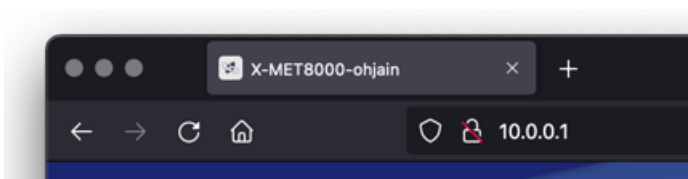
Taulukon lähde Application of a Handheld XRF spectrometer in research and identification of photographs (Stulik & Kaplan 2012, 91) sekä *Handheld XRF In Cultural Heritage. A Practical Workbook for Conservators* -kirjan liite 4 (Bezur ym. 2020, 184–185).

Käytännön mittausten työnkulku Hitachi X-MET8000 Expert Geo -analyysaattorilla



Kuva 1. Analysaattorin liitännät.

Hitachi X-MET8000-spektrometrin tulee olla päällä ja kytkettynä usb-johdolla tietokoneeseen (kuva 1. – oikeanpuoleisin liitäntä). Etäkäyttöikkunaa varten tulee ladata WinGUI-niminen ohjelma, joka toimii Windows-käyttöjärjestelmällä.



Kuva 2. Selaimen url-polku X-MET80000-etäkäyttöohjaimeen

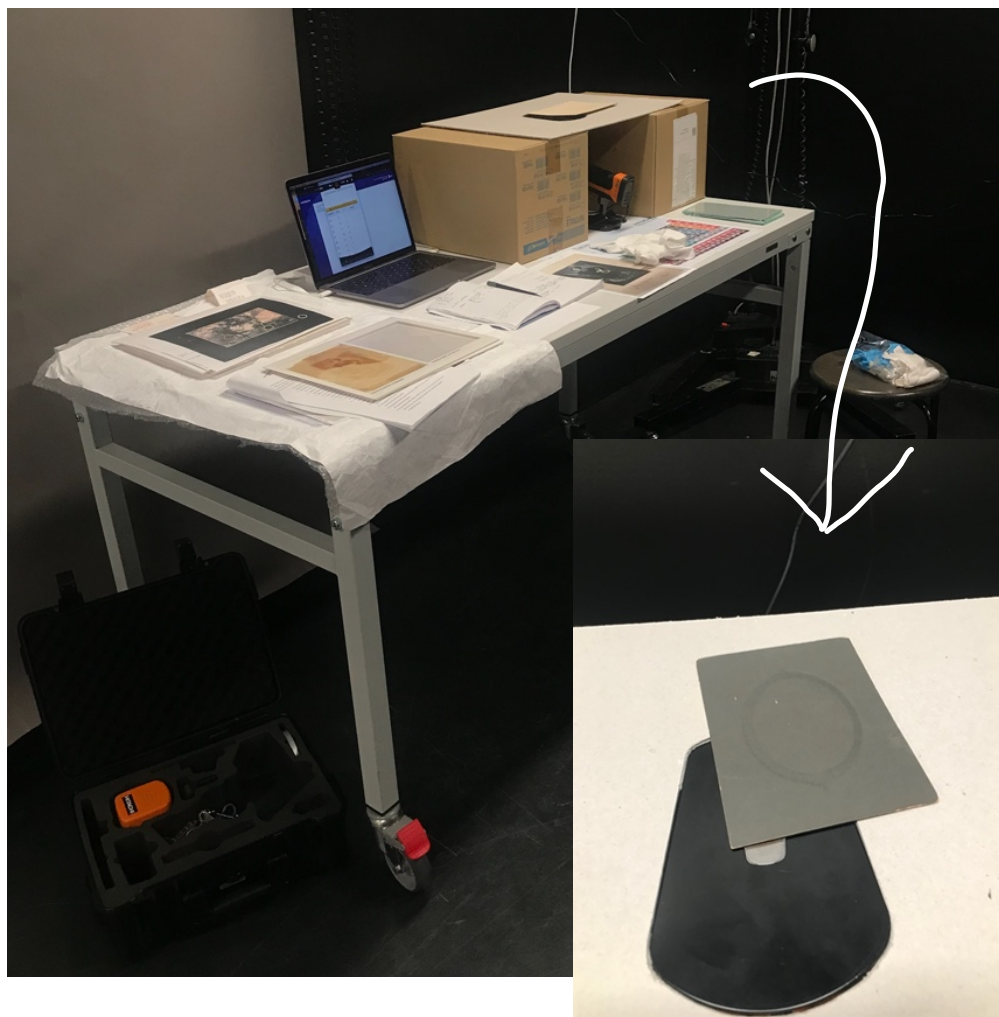
Ohjelman lataus tapahtuu avaamalla internetselaimen tietokoneeseen liitetyn spektrometrin vakio-URL 10.0.0.1 (ellei sitä ole vaihdettu tai yhteys muodostetaan wifin kautta). Kirjautumisen jälkeen selaimen aukeaa X-MET800-ohjaimen yleisnäky. Tästä näkymästä voidaan tallentaa "point and shoot"-raportteja (Raporttigeneraattori), avata testimittausnäky (Testimittaus), jossa voidaan mitata ja tarkastella spektrejä sekä ladata WinGUI-asentaja. Näkymässä oikeassa yläkulmassa näkyy spektrometrin laitetietoja sekä akunvaraus.



Kuva 3. Näkymä etäkäyttöohjaimen sisäänkirjautumisen jälkeen.

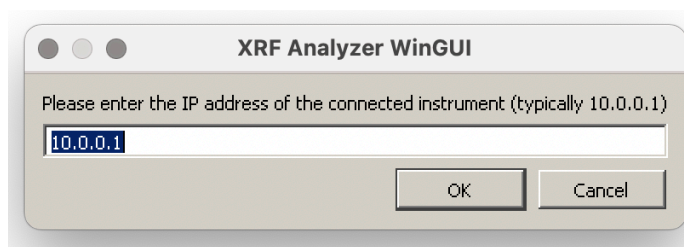
Valokuvien mittauksia varten on syytä rakentaa kuvanmukainen teline, jotta vedos voidaan asettaa spektrometrin päälle. Jos käytössä on teline, joka mahdollistaa vakaan ja tasalaatuisen mittauksen vaakatasossa, kannattaa sellaista käyttää. Tutkittava vedos on syytä tukea taustaansa ja varmistettava, ettei spektrometri painaudu kiinni siihen. Kosketus on ok, mutta painautuminen ei (mm. tämän takia mittaus käsivaralla ei ole suotavaa). Tarvittaessa vedosta voidaan painaa tasaiseksi esimerkiksi lasilevyllä – huomioitava, ettei lasilevy ole mittausikkunan yllä.

Spektrometrin käyttäjän on syytä käyttää dosimetriä, ja astua kauemmas laitteesta mittauksen ajaksi. Mikäli laitteen turvaominaisuuksia muokataan (mitä ei lähtökohtaisesti tehdä), on varmistuttava siitä, että ne palautetaan takaisin alkuperäisasetuksiin käytön jälkeen. Mittaukset on syytä tehdä tilassa, jossa spektrometrin röntgensäteiden suunnassa ei ole eläviä olentoja tai tila on eristetty säteilyturvalliseksi.



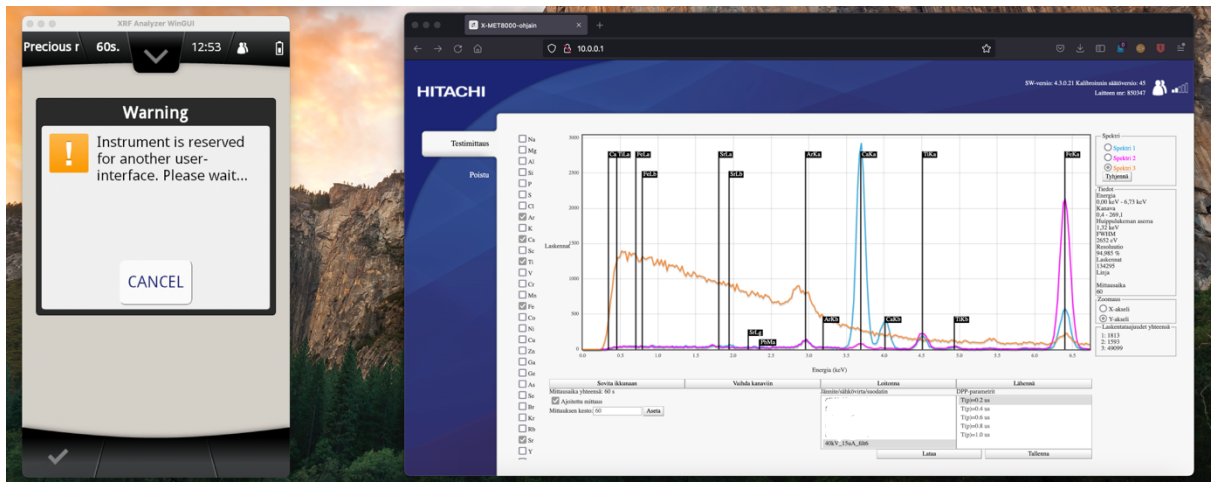
Kuva 4. Mittauksia varten rakennettu "teline".

WinGUI:ta avatessa syötetään taas spektrometrin vakio-URL 10.0.1 (ellei sitä ole vaihdettu), jonka jälkeen avautuu uuteen ikkunaan spektrometrin näyttönäkymä etäkäyttöön. Etäkäyttö WinGUI:n kautta on sama kuin spektrometrin näytöltä.

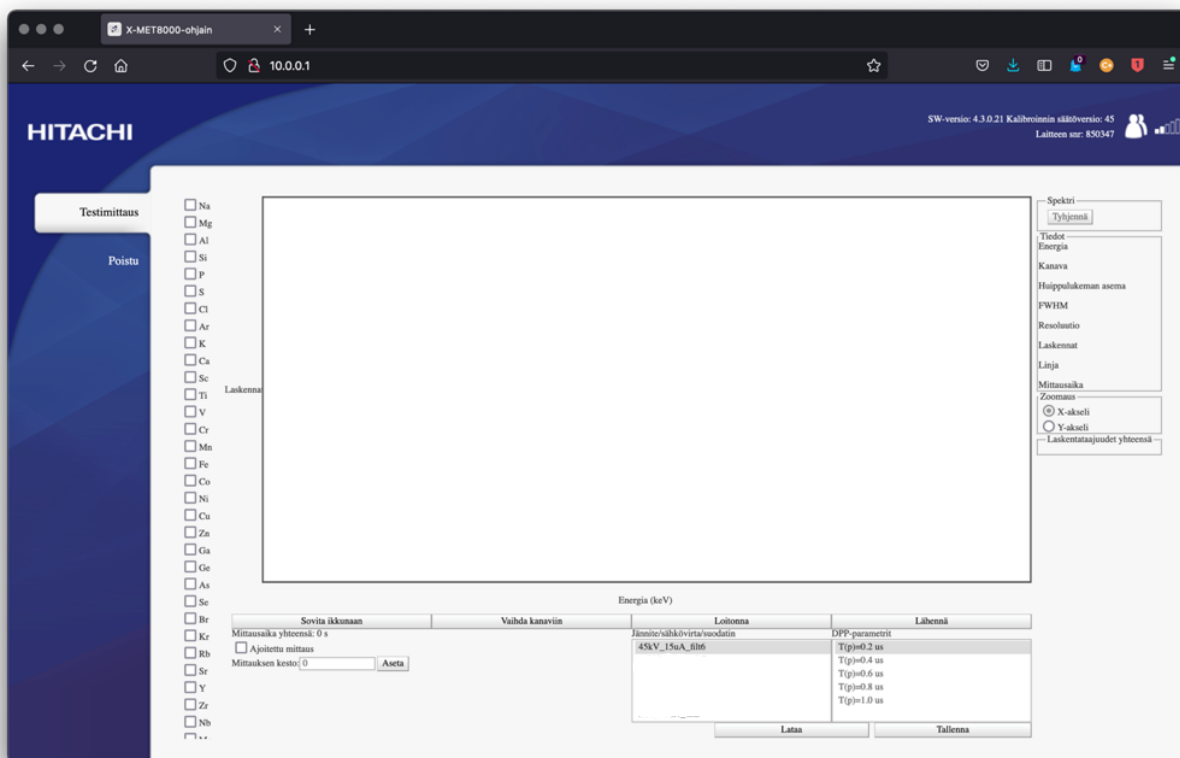


Kuva 5. WinGUI:n avaaminen

Tässä tapauksessa haluttiin vedoksen mittausalue rajata kameralla tarkasti, joten mittauskohta kohdistettiin käyttäen WinGUI:lla spektrometrin kameraa. Kohdistuksen jälkeen siirryttiin takaisin selainpohjaiseen testimittausilaan. WinGUI:hin palatessa kirjaututaan aina sisään uudestaan. Selainikkunalla ei tarvitse kirjautua uudestaan, mikäli yhteys on säilynyt. Vaihto WinGUI:hin kuitenkin heittää selainikkunan päävalikkoon, jolloin tulee avata testimittaus uudestaan. Kaikki testimittauksen kautta tarkastellut spektrit katoavat, ellei niitä ole erikseen tallennettu. Jos esillä oli spektri, johon on soviteltu alkuaineindikaattoreita, nämä myös katoavat. Spektriä ei ole mahdollista tallentaa alkuaineindikaattoreiden kanssa, vaan siinä tilanteessa joudutaan turvautumaan kuvakaappaukseen tai toiseen ohjelmaan.



Kuva 6. Vasemmalla WinGUI - analysaattorin etäkäyttöohjelma, oikealla testimittaus.



Kuva 7. Testimittausnäkyminen ilman spektriä.

Testimittausnäkymissä (kuva 7) vasemmalla pystyluettelona näkyvät alkuaineet, jotka klikattaessa sijoitetaan keskellä näkyvälle spektrille. Ennen mittausa tulee määritellä ja **asettaa** mittausaika ja valita mittausparametrit (jännite/sähkövirta/suodin). Nämä löytyvät ikkunan alaosasta. Jos halutaan avata aikaisemmin mitattu spektri (.txt-muodossa), haetaan se tietokoneelta Lataa-painikkeella. Tallenna-painikkeella voidaan tallentaa mitatut spektrit (.txt-muodossa). Testimittauksella mitatut spektrit eivät tallennu spektrometrin muistiin, joten tallennus on syytä tehdä manuaalisesti. Tallennettaessa tallentuvat kaikki spektrit, jotka on ladattu näkymään, vaikka ne olisikin poistettu välissä – ainoastaan poistamalla testimittausnäkyminen, saadaan aloitettua "puhtaalta pöydältä".

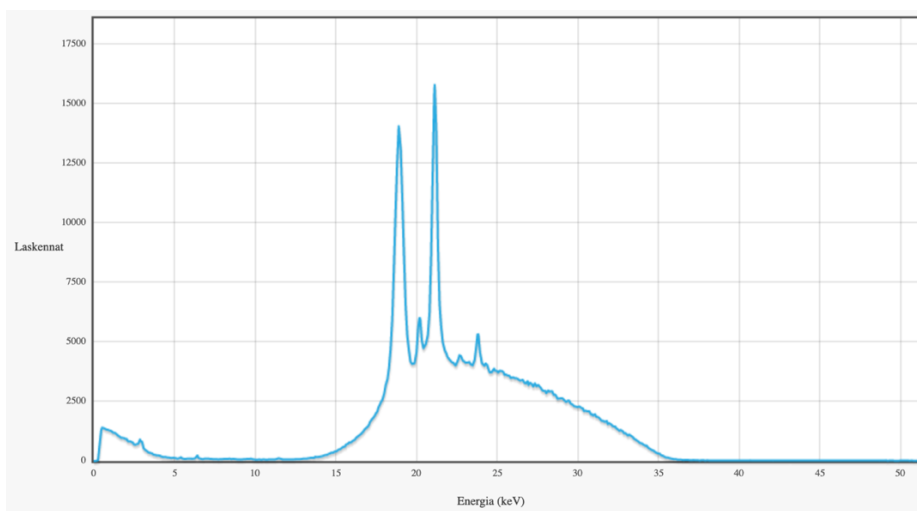
Spektriä tarkastellessa on kannattaa hyödyntää X- ja Y-akselin zoomausominaisuutta. Rayspec'n sovellus alkuaineiden röntgenfluoresenssilinjoista RaySpec

X-ray Transition Energies Database kannattaa ladata puhelimeen, jos mahdollista – tai käyttää esimerkiksi UCL:n Spectral Emission Line Overlap Checker -työkalua selaimessa.

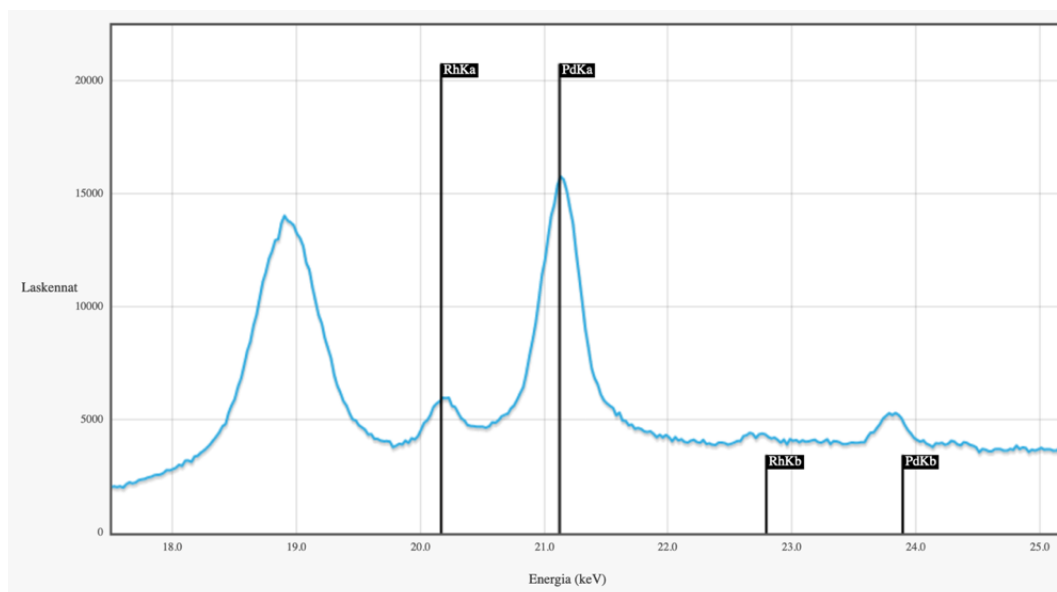
Huomioitavaa on, että aikaisemmin mitattuja spektrejä (.txt-tiedostomuodossa), voidaan tarkastella testimittausmoodissa vain, kun spektrometri on kytkettynä tietokoneeseen ja päällä. Spektrit voidaan myös avata esimerkiksi ilmaisella PyMca-ohjelmalla.

Spektrin mittaaminen

Mittaukset aloitettiin mittaamalla puhdas polystyreeninäyte säteilykuvun alla. Mittausparametrit olivat 40kV, 15uA, filteri 6 ja mittausaika oli 60 sekuntia. Lisäksi polystyreeninäyteelle tehtiin mittaus toisilla parametreillä, tarkoituksena herätellä matalamman energian päätä spektristä. Nämä parametrit olivat 15kV, 99uA, filteri 3 ja mittausaika sama 60 sekuntia. Polystyreenimittauksen avulla hahmoteltiin X-MET8000-spektrometrin laitepiikit.

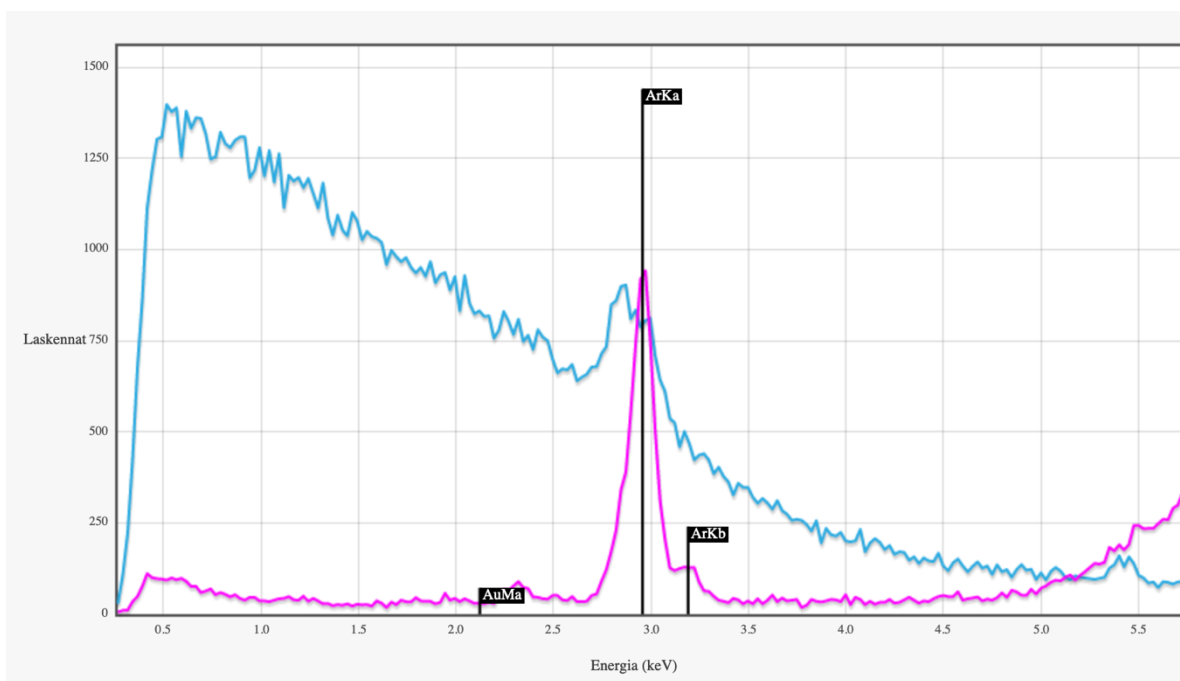


Kuva 8. Polystyreeni: 40kV, 15uA, filt. 6, mittausaika 60s.



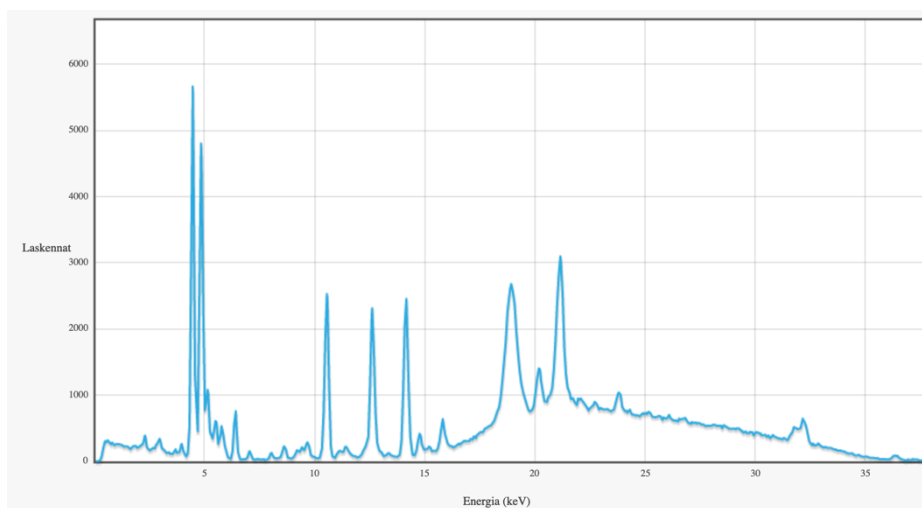
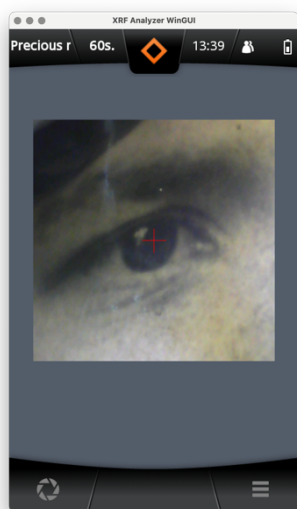
Kuva 9. Suurennos kuvan 8 spektristä, energiat 18–25

Kuvasta 9 voidaan havaita X-MET8000-spektrometrin rodiumputken aiheuttama Rh Ka -piikki n. 20.2 keV. Palladiumin Ka-piikki ilmestyy myös n. 21.17 keV. Muita palladiumin piikkejä ei havaita, joten Pd Ka-piikki on syytä olettaa rodiumin tuotokseksi. Kohdalle 18.6 keV ilmestyy "Nb Ka"-piikki, joka on myöskin rodiumputken tuotoksia. Nämä kolme piikkiä esiintyvät kaikissa X-MET8000-spektrometrin spektreissä.



Kuva 10. Polystyreeni. Syaanilla 40kV, 15uA, filt 6 ja magentalla 15kV, 99uA, filt 3. Mittausaika 60s.

Valokuvia mitattiin 60 sekuntia parametrilla 40kV, 15uA, suodin 6. Mittausalue kohdistettiin spektrometrin kameralla WinGUI:lla, jonka jälkeen siirryttiin testimitausnäkyyn ottamaan mittaus. Mitatun spektrin piikkejä tarkasteltiin aina mittauksen jälkeen, kunnes tultiin tulokseen, että spektreistä saa enemmän irti, kun tarkastellaan aina kahta spektriä vierekkäin. Tausta ja dmax-alue vierekkäin kertovat erityisesti siitä, mitä alkuaineita vain taustapahvissa/vedospaperissa on ja mitä kuva-alueelta löytyy. Dmax- ja dmin-alueet vierekkäin kertovat lisätietoja kuvanmuodostajista. Välillä spektrien vierelle avattiin myös polystyreenimuovin puhdas spektri, jolla havainnoitiin laitepiikkejä.



Kuva 11. Esimerkkikuva spektrometrin kameranäkymästä ja mitatun alueen spektristä.

Spektrien piikeille kokeiltiin alkuaineindikaattoreita ja epäilyksistä otettiin kuva-kaappauksia. Lisäksi kirjoitettiin ylös tunnistetut piikit ja tunnistamattomien piikien kohdat.

Mahdollinen työkulku spektrintulkintaan

(0. Suunnittele mittausten toteutus ja itse mittaus etukäteen, tutustu aineistoosi.)

1. Tunnista laitepiikit. Rayleighin ja Comptonin piikit. Laitteesta ja ympäristöstä tulevat alkuaineet.

2. Tunnista spektrin alkuaineet. Aloita suurimmista piikeistä, etsi alkuaineita, joiden oletetaan löytyvän. Etsi ja tunnista alkuaineen KAIKKI piikit (K, L, M) spektristä.

Ka/Kb relatiivinen intensiteettien suhde nimellisesti 5:1. La/Lb relatiivinen intensiteettien suhde tyypillisesti 3:2 (kerroksellisuus ja seoksellisuus vaikuttaa)

3. Tunnista spektrin häiriöpiikit. Summa- ja pakopiikit

4. Tulkitse spektrianalyysin tuloksia. Onko analyysin tulos johdonmukainen ja linjassa muiden havaintojen ja oletusten kanssa? Onko spektrin kaikki piikit tunnistettu?

Suomennettu mukaillen ja lyhentäen *Handheld XRF In Cultural Heritage. A Practical Workbook for Conservators* -kirjan liitteestä 4 (Bezur ym. 2020, 186).