

MARTA GRZESIAK-NOWAK¹, ALICJA RAFALSKA-ŁASOCHA¹,
JOWITA DRANKA¹, AGNIESZKA PAWLAK²,
SYLWIA SVOROVÁ-PAWEŁKOWICZ³, WIESŁAW ŁASOCHA^{1,4}

¹ Wydział Chemii UJ

² Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie

³ Laboratorium Konserwacji

⁴ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera

Badania μ -XRPD i SEM-EDS pigmentów i zapraw w trzech obrazach z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie

ABSTRACT

μ -XRPD and SEM-EDS tests of pigments and binding media in three paintings from the Museum of King Jan III's Palace in Wilanów

The aim of the presented study was to identify the components of paint and ground layers in historical paintings from the collection of the Wilanów Palace Museum in Warsaw. These paintings are attributed to the Polish painter Jerzy Siemiginowski-Eleuter. The examined samples were taken from three of Siemiginowski's paintings: *Portrait of Queen Maria Kazimiera Sobieska with her daughter Teresa Kunegunda*, *Portrait of Jan III Sobieski and his son Jakub* and plafond *Summer*.

Keywords: Wilanów Palace Museum in Warsaw, Jerzy Siemiginowski-Eleuter, μ -XRPD and SEM-EDS tests of pigments and binding

Słowa kluczowe: Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, Jerzy Siemiginowski-Eleuter, badania μ -XRPD i SEM-EDS pigmentów i zapraw

Wstęp

Jan Sobieski zbudował pałac w Wilanowie i zainicjował utworzenie pierwszej Akademii Malarstwa w Polsce, o czym informuje nas traktat z 1689 roku o *Malarskich Kunsztach...*, wydrukowany dzięki wsparciu Sobieskiego [1]. Dla dworu królewskiego pracowali rodzimi malarze, ale też sprowadzani czasowo z Europy artyści włoscy, francuscy czy flamandzcy [2–3].

Niestety większa część kolekcji obrazów Jana Sobieskiego uległa rozproszeniu po śmierci króla. Dzisiaj, po 300 latach od śmierci monarchy, mimo zachowanych, choć niekompletnych, spisów inwentarzowych niezmiernie trudno jest ustalić losy obrazów należących do jego zbiorów i zidentyfikować je czy odróżnić te malowane za życia króla i na jego zlecenie od późniejszych kopii lub innych wizerunków, takich, które powstały poza granicami Polski. Na przestrzeni dziejów były one przedmiotem handlu, ulegały licznym przeobrażeniom, a także mniej lub bardziej fachowym renowacjom. Zwykle też nie były one sygnowane, co dodatkowo utrudnia ich identyfikację i atrybucję [4]. Dla kuratorów i konserwatorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie niezwykle ważne jest stałe uzupełnianie wiedzy na temat kolekcji obrazów, którą zgromadził król Jan III na swoim dworze.

Badania fizykochemiczne są coraz częściej wykorzystywane w konserwacji i restauracji obiektów zabytkowych, umożliwiając identyfikację pigmentów używanych przez artystów, a także produktów degradacji materiałów wchodzących w skład badanych obiektów.

Obecnie w badaniach dzieł sztuki stosuje się powszechnie technikę skaningowej mikroskopii elektronowej wraz ze spektrometrią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS) [5–6]. Pozwala ona na identyfikację składu chemicznego danego mikroobszaru lub punktu, co w przypadku wielowarstwowych próbek warstw malarskich jest niezwykle przydatne. W połączeniu z wnikliwym studium próbki pod mikroskopem optycznym i wiedzą na temat stosowanych w malarstwie materiałów daje też możliwość wstępnej identyfikacji zawartości badanej próbki. Jednoznaczna interpretacja wyników jest jednak czasem niemożliwa, wówczas konieczne jest sięgnięcie po metody dające nam informacje nie tyle o składzie pierwiastkowym, co o strukturze związku. Należy podkreślić, że dopiero sprzężenie kilku metod badawczych pozwala na pełną identyfikację pigmentów i składników materiałów malarskich.

Jedną z technik coraz częściej wykorzystywanych w badaniach dzieł sztuki jest proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRPD). Użyteczność technik dyfrakcyjnych widoczna jest szczególnie w przypadku, gdy mamy do czynienia z materiałami o podobnym lub takim samym składzie chemicznym, ale różnej budowie krystalicznej (odmiany polimorficzne CaCO_3 , TiO_2 , żółte pigmenty ołowiowe Pb_2SnO_4 oraz PbSnO_3 i zielone pigmenty miedziowe) czy formami ultramaryny naturalnej i syntetycznej [7]. Dyfrakcja rentgenowska jest niezbędnym narzędziem identyfikacji pigmentów występujących w mieszaninach, zwłaszcza w przypadku gdy nie wiemy, z jakim pigmentem należy powiązać wykryty w trakcie innych analiz pierwiastek. Techniki dyfrakcyjne są istotne w identyfikacji warstw zaprawy, by stwierdzić, czy pojawiający się w wynikach analiz EDS ółów pochodzi od bieli ołowiowej, czy od minii lub ma-

sykotu. Dzięki temu, że każda krystaliczna substancja posiada charakterystyczny obraz dyfrakcyjny, dyfraktometria proszkowa (XRPD) umożliwia jednoznaczną identyfikację pigmentów wykorzystanych w badanych obiektach. Ze względu na to, że najczęściej w badaniach konserwatorskich do wykonania badań fizykochemicznych dysponujemy niewielkimi ilościami próbek, bardzo często pomiary prowadzi się na zatopionych w żywicy przekrojach próbek pobranych z warstw malarskich i zapraw zabytkowych obrazów. W takim przypadku do badań dyfrakcyjnych stosuje się technikę mikrodyfrakcji (μ -XRPD), czyli technikę dyfrakcyjną wykorzystującą skolimowaną do niewielkich rozmiarów wiązkę promieniowania rentgenowskiego. Techniki mikrodyfrakcyjne umożliwiają precyzyjne badanie warstw malarskich występujących w próbkach pobranych z badanych obiektów. Należy jednak pamiętać, że granica wykrywalności danej fazy występującej jako składnik mieszaniny zależy od składu chemicznego, układu krystalograficznego, w jakim występuje badana faza, stopnia krystaliczności oraz pozostałych składników mieszaniny. Występowanie związków nieorganicznych o wysokiej symetrii, zawierających pierwiastki silnie absorbujące promieniowanie rentgenowskie (np. Pb, Hg), utrudnia, a czasem uniemożliwia identyfikację innych faz. Podstawy metody oraz sposób analizy uzyskiwanych wyników zostały szczegółowo opisane w literaturze [8–9].

Badania fizykochemiczne obrazów z kolekcji Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie wykonano w ramach projektu, którego celem jest zebranie materiału porównawczego do poznania i skatalogowania różnic pomiędzy techniką i technologią niesygnowanych portretów Jana III i jego rodziny powstałych w kręgu malarzy króla i zapewne na jego zamówienie. Jednym z zadań projektu jest porównanie cech warsztatowych artystów pracujących dla królewskiego dworu i próba przypisania niesygnowanych obrazów do poszczególnych warsztatów. Efektem prowadzonych prac jest zebranie możliwie dużej liczby wyników badań przeprowadzonych różnymi metodami, które posłużą do zrealizowania zamierzonego celu. W badaniach wykorzystano technikę SEM-EDS, ponieważ jest ona powszechnie stosowana w badaniach dzieł sztuki i daje informacje na temat składu pierwiastkowego badanego obszaru. W celu potwierdzenia i doprecyzowania wyników oraz uzyskania informacji na temat związków chemicznych zawartych w badanym materiale (skład fazowy) wykorzystano μ -XRPD.

Badane obiekty

Autorstwo badanych obiektów przypisywane jest Jerzemu Eleuterowi Szymonowiczowi-Siemiginowskiemu (ok. 1660 – ok. 1711) [10–12], który był jednym z najważniejszych rodzimych artystów pracujących dla królewskiego dworu. Malarskiego kunsztu uczył się we Francji i we Włoszech, dokąd został wysłany przez króla jako stypendysta rzymskiej Akademii św. Łukasza. W 1682 roku zdobył tam pierwszą nagrodę w konkursie i jeszcze w tym samym roku przyjęto go w poczet członków tej elitarniej Akademii. Po powrocie do kraju został przez króla nobilitowany i przyjął nazwisko Siemiginowski. W Wilanowie pracował w latach 1686–1690. Jest autorem nie tylko licznych reprezentacyjnych portretów króla i jego rodziny, ale również wielu dekoracji malarskich, które po dziś dzień zdobią pałac. Są to m.in. freski z przedstawieniami Apollina w Gabinetcie

al Fresco czy malowidła plafonowe na płótnie zdobiące apartamenty królewskie, przedstawiające cztery pory roku. Jednym z malowideł jest właśnie *Lato* z sypialni króla.

Badaniom SEM-EDS poddano kilkanaście zatopionych w żywicy przekrojów poprzecznych próbek warstw malarskich pobranych z badanych obiektów, jednakże w prezentowanej pracy ograniczymy uzyskane rezultaty do przedstawienia wyników dla czterech próbek, dla których wykonano również badania techniką μ -XRPD. Były to następujące preparaty: Wil.1152.1 – czerwień z płaszcza Kunegundy i Wil.1152.4 – żółcień z sukni Marii, pobrane z obrazu *Portret Marii Kazimiery Sobieskiej z córką Teresą Kunegundą*, Wil.1154.1 – czerwień z płaszcza Jakuba z obrazu *Portret Jana III Sobieskiego z synem Jakubem* oraz W10 – żółta draperia z okrycia Demeter z plafonu *Lato*. Celem prezentowanych w niniejszej pracy badań była identyfikacja składników warstwy malarskiej oraz warstwy zaprawy.

Aparatura i warunki pomiarów

Badania SEM-EDS wykonano na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6380LA (Japonia) sprzężonego ze spektrometrem EDS, w następujących warunkach: napięcie przyspieszające (Acc Volt) – 20 kV; WD (working distance) – 10 mm; czas trwania analiz (live time) – 100 sek. Analizy składu pierwiastkowego, razem z odpowiednimi obrazami elektronów odbitych – BEI COMPO, wykonano techniką niskiej próżni (w tym przypadku – 40 Pa). Technika ta nie wymaga napyłania próbek, wykonane analizy chemiczne są więc pozbawione pików pochodzących od pierwiastka, którym pokrywa się próbki w standardowych badaniach SEM.

Badania mikrodyfrakcyjne przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD wyposażonego w monokapilarę kolimującą wiązkę o średnicy wyjściowej 0,1 mm, umożliwiającą pomiar mikrodyfrakcyjny. Warunki pomiarowe: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, napięcie 30 kV, natężenie 30 mA, licznik PIXcel, krok pomiarowy $0.02^\circ 2\theta$. Pomiary wykonywano w zakresie $5\text{--}110^\circ 2\theta$. Analiza fazowa oraz identyfikacja pigmentów zostały przeprowadzone z wykorzystaniem bazy danych dyfrakcyjnych PDF4+ [13]. Analizy techniką mikrodyfrakcji wykonano celem weryfikacji i potwierdzenia wyników badań przeprowadzonych dla wymienionych wyżej obiektów techniką SEM-EDS, gdzie rezultatem jest obraz mikroskopowy i skład pierwiastkowy badanego preparatu.

Miejsce pomiaru mikrodyfrakcyjnego starano się wybrać w taki sposób, aby było zbliżone do jednego z obszarów próbki badanych techniką SEM-EDS. W przypadku pomiaru dyfrakcyjnego z wykorzystaniem monokapilary kolimującej wiązkę bardzo istotne jest odpowiednie ustawienie próbki – wybranie odpowiedniego obszaru szlifu (o płaskiej, równej powierzchni), ułożenie próbki na odpowiedniej wysokości, a także w razie konieczności jej nachylenie. Ze względu na trudności z lokalizacją takiego obszaru pomiar dyfrakcyjny w przypadku próbki z plafonu *Lato* został wykonany w innym miejscu niż analiza SEM-EDS. Obszar badania SEM-EDS oraz mikrodyfrakcyjnego został zaznaczony w sposób przybliżony na zdjęciach poszczególnych przekrojów.

Badane próbki zostały także poddane obserwacjom mikroskopowym. Wykorzystano w tym celu mikroskop stereoskopowy Olympus SZ61 oraz Olympus CX41 – mikroskop biologiczny do światła przechodzącego, światła spolaryzowanego i ciemnego pola. Zdjęcia próbek wykonano kamerą mikroskopową Olympus UC30.

Uzyskane wyniki

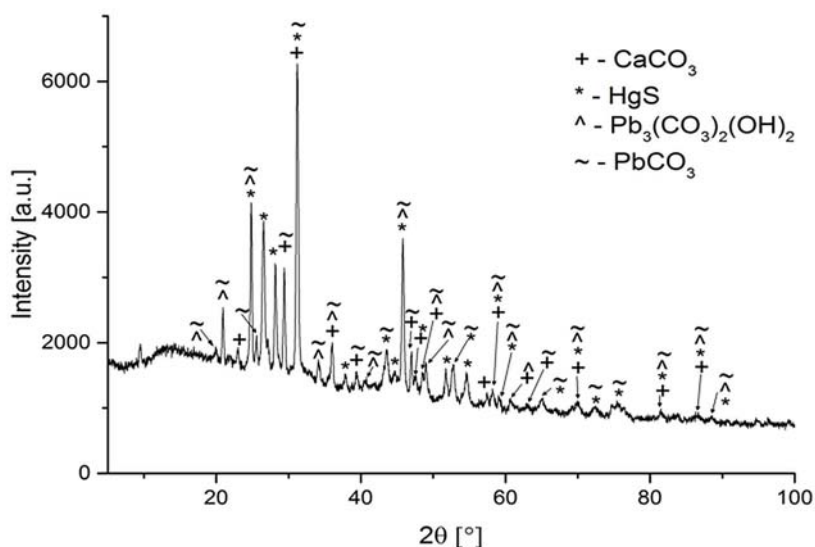
1. Rezultaty badań obrazu *Portret Marii Kazimiery Sobieskiej z córką Teresą Kunegundą*

W przypadku tego obrazu badania dyfrakcyjne zostały przeprowadzone na próbkach pobranych z dwóch różnych miejsc – próbce czerwieni z płaszcza Kunegundy oraz próbce żółcieni z sukni Marii. Miejsca, z których pobrano próbki, zaznaczono na ilustracji I.

1.1. Wyniki badań czerwieni z płaszcza Kunegundy

Stratygrafię próbki przedstawiono na ilustracji II.

Analiza uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego wskazuje, że badana próbka zawiera kalcyt – CaCO_3 [04-012-8072], a także cerusyt PbCO_3 [01-070-2052] i hydrocerusyt $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ [01-073-4362] będące składnikami bieli ołowiowej.



II. 1. Obraz mikrodyfrakcyjny przekroju próbki pochodzącej z obrazu *Portret Marii Kazimiery Sobieskiej z córką Teresą Kunegundą* – czerwień z płaszcza Kunegundy

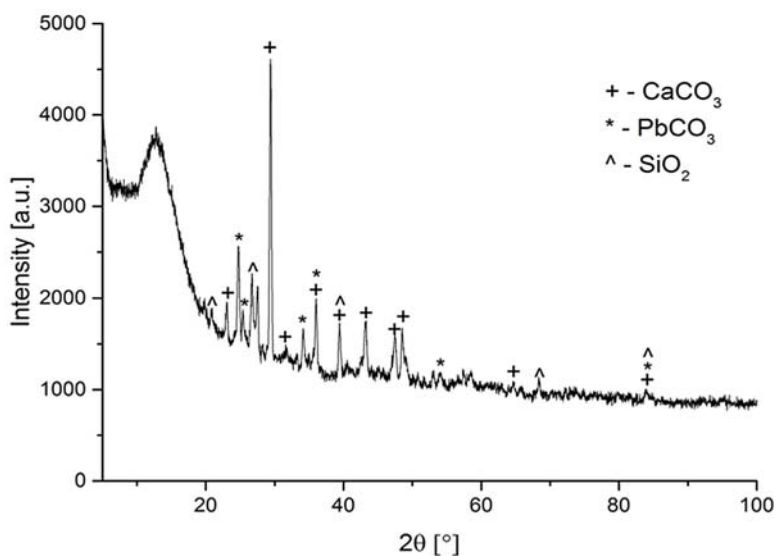
Pigmentem odpowiedzialnym za kolor czerwony jest cynober HgS [00-042-1408], pigment pochodzenia mineralnego znany od czasów antycznych, lub otrzymywany sztucznie vermilion, który był syntetyzowany chemicznie od VIII wieku [14]. W badanej próbce nie potwierdzono obecności czerwonej ochry (Fe_2O_3), na co wskazują wyniki mikroanalizy EDS (tab. 1). Różnica ta może być związana z małą zawartością tego pigmentu w miejscu próbki, z którego został zebrany obraz dyfrakcyjny, a także z występowaniem składników zawierających pierwiastki silnie absorbujące promieniowanie rentgenowskie (Pb, Hg), których obecność wpływa na trudności w obserwacji linii dyfrakcyjnych substancji słabiej absorbujących. Ponadto analiza EDS z określonego mikroobszaru pokazuje również pierwiastki występujące w obszarach sąsiadujących, a więc warstwach poniżej i powyżej.

1.2. Wyniki badań żółcieni z sukni Marii

W trakcie badań preparatu wykonanego ze wszystkich warstw próbki w świetle przechodzącym i spolaryzowanym zaobserwowano nieliczne zaokrąglone, czerwone izotropowe i anizotropowe cząstki – tlenku żelaza (III) oraz nieliczne duże, zaokrąglone, różowe izotropowe cząstki – czerwonego barwnika organicznego. Zaobserwowano również liczne, o różnej wielkości, zaokrąglone, żółte anizotropowe cząstki najprawdopodobniej żółcieni neapolitańskiej i nieliczne duże, zaokrąglone anizotropowe cząstki żółcieni żelazowej. Widoczne były też półprzezroczyste, bezbarwne cząstki o współczynniku załamania światła większym niż 1.66 – bieli ołowiowej i nieliczne duże, ostrokrawędziste, półprzezroczyste, bezbarwne cząstki o współczynniku załamania światła mniejszym niż 1.66, najprawdopodobniej barytu, oraz nieliczne ostrokrawędziste, półprzezroczyste, bezbarwne cząstki o współczynniku załamania światła również mniejszym niż 1.66, pochodzące od węgla wapnia. Obserwowane były również pojedyncze duże, ostrokrawędziste cząstki czerni roślinnej.

Obraz dyfrakcyjny uzyskany dla próbki żółcieni z sukni Marii wskazuje na zawartość kalcytu – CaCO_3 [04-012-8072], cerusytu – PbCO_3 [00-047-1734] oraz kwarcu – SiO_2 [01-075-8320]. Amorficzny garb obserwowany w obrazie dyfrakcyjnym w zakresie $5-18^\circ 2\theta$ pochodzi od żywicy, w której została zatopiona próbka warstwy malarskiej.

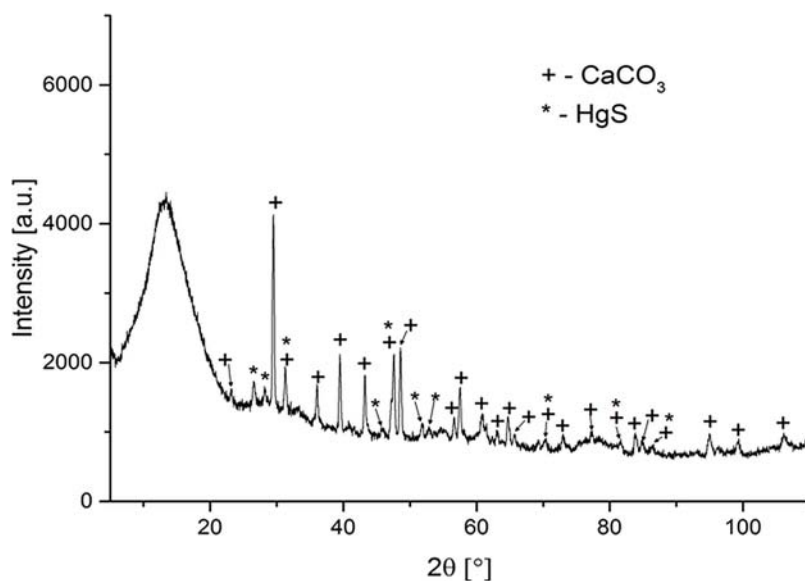
Analiza dyfrakcyjna nie potwierdziła występowania w próbce pigmentów ziemnych zawierających żelazo, co sugerują wyniki analizy EDS, ani żółcieni neapolitańskiej, na którą wskazywał ogląd mikroskopowy preparatu. Nie stwierdzono również występowania barytu – w tym przypadku naturalnego pochodzenia (Ba-Sr), zidentyfikowanego w trakcie badań SEM-EDS. Silne refleksy dyfrakcyjne cerusytu i kalcytu sprawiły, że żółty pigment w badanej próbce jest bardzo trudny do identyfikacji.



Il. 2. Obraz mikrodyfrakcyjny przekroju próbki pochodzącej z obrazu *Portret Marii Kazimiery Sobieskiej z córką Teresą Kunegundą* – żółcień z sukni Marii

2. Rezultaty badań obrazu *Portret Jana III Sobieskiego z synem Jakubem*

Badana próbka została pobrana z płaszcza Jakuba (zob. il. IV).

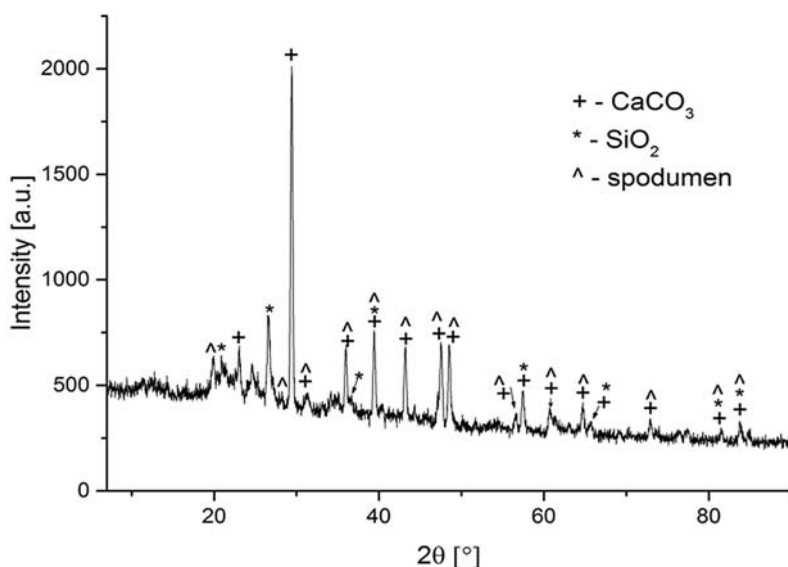


Il. 3. Obraz mikrodyfrakcyjny przekroju próbki pochodzącej z obrazu *Portret Jana III Sobieskiego z synem Jakubem* – czerwień z płaszcza Jakuba

Podobnie jak poprzednio, w uzyskanym obrazie dyfrakcyjnym obserwujemy występowanie amorficznego garbu w zakresie $5\text{--}20^\circ 2\theta$, związanego z żywicą, w której został zatopiony przekrój warstwy malarskiej. Wykonany pomiar dyfrakcyjny wskazuje na zawartość w próbce kalcytu – CaCO_3 [01-078-4614] oraz czerwonego pigmentu cynobru – HgS [00-042-1408]. Otrzymane wyniki są spójne z analizą SEM-EDS dla badanej próbki (tab. 1).

3. Rezultaty badań plafonu *Lato*

Badana próbka żółtej draperii została pobrana z okrycia Demeter (il. VI).



Il. 4. Obraz mikrodyfrakcyjny przekroju próbki pochodzącej z plafonu *Lato* – żółta draperia – okrycie Demeter

Obraz dyfrakcyjny otrzymany dla próbki żółtej draperii z plafonu *Lato* wskazuje na zawartość kalcytu – CaCO_3 [01-083-0578] oraz SiO_2 [01-075-8322]. Na podstawie uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego nie wykryto ochry (ugru), minii czy bieli ołowiowej, na których obecność wskazują wyniki analizy SEM-EDS (tab. 1). Obraz mikrodyfrakcyjny oraz analiza SEM-EDS zostały wykonane w dwóch różnych obszarach próbki (il. VII). W obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano jednak występowanie maksimów dyfrakcyjnych, których obecność może wskazywać na zawartość w próbce minerału spodumenu ($\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.24}\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_6$) [PDF 01-075-4384]. Ze względu na to, że maksima dyfrakcyjne pochodzące od tej substancji nakładają się w większości przypadków z maksimami pochodzącymi od kalcytu, nie można jednoznacznie potwierdzić obecności tej fazy

w badanej próbce, niemniej jednak jeśli spodumen udałooby się zidentyfikować w innych obiektach wykonanych w kręgu malarzy pracujących dla króla Jana III, jego obecność byłaby ważnym czynnikiem pozwalającym przypisać dany obiekt do konkretnego warsztatu.

Dyskusja i wnioski

Inspirowane przez konserwatorów Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie prace badawcze mają na celu zebranie materiału porównawczego do poznania i skatalogowania metod i technik pracy miejscowych malarzy dworskich oraz określenie materiałów, jakimi dysponowali. Zamierzeniem projektu jest interdyscyplinarne i wielokierunkowe podejście do problemu [15], a także skorelowanie badań humanistycznych, a więc stylistycznych, archiwalnych i historycznych, z potencjałem, jaki niosą ze sobą nauki matematyczno-przyrodnicze, a w szczególności fizyka i chemia, oraz nowe metody badawcze, m.in. takie jak: μ -XRPD czy SEM-EDS.

Wykonane badania fizykochemiczne z wykorzystaniem technik SEM-EDS i μ -XRPD pozwoliły na identyfikację pigmentów oraz składników warstwy zaprawy w badanych próbkach. W większości przypadków uzyskane rezultaty są spójne, a pojawiające się rozbieżności wynikają z faktu, że analiza SEM-EDS została przeprowadzona w kilku miejscach badanych próbek, podczas gdy obrazy dyfrakcyjne wykonano dla jednego obszaru badanej próbki. Analiza wyników otrzymanych na podstawie badań mikrodyfrakcyjnych jest źródłem dokładnej informacji na temat krystalicznych związków chemicznych zawartych w próbce, podczas gdy na podstawie badań SEM-EDS uzyskuje się informację o składzie pierwiastkowym badanego obszaru. W przypadku badań μ -XRPD identyfikacja związków występujących w mniejszych ilościach okazała się niezwykle trudna ze względu na występowanie faz zawierających pierwiastki silnie rozpraszające promieniowanie rentgenowskie, takie jak ołów czy rtęć. Dodatkową trudnością w identyfikacji tlenku żelaza, w przypadku gdy w badanej próbce występuje biel ołowiowa (w postaci hydrocerusytu i cerusytu), jest nakładanie się najsilniejszych linii dyfrakcyjnych Fe_2O_3 ($d[\text{Å}] = 2,696; 2,513; 1,692; 1,838$) z refleksami pochodzącymi od składników bieli ołowiowej. Niemniej jednak na podstawie analizy obrazów dyfrakcyjnych można było wskazać, jakie związki chemiczne (cerusyt, hydrocerusyt, kalcyt, cynober itp.) znajdują się w badanym obszarze, uzupełniając informację o składzie pierwiastkowym uzyskaną na podstawie analizy EDS. Wykorzystanie obu technik w sposób komplementarny pozwala na otrzymanie uzupełniających się informacji na temat materiałów malarskich użytych przez artystę do wykonania dzieła sztuki i umożliwia poszerzenie wiedzy na temat badanych obiektów.

Mamy nadzieję, że uzyskane wyniki przyczynią się do sklasyfikowania dzieł artystów pracujących dla króla Jana III, a z czasem, poprzez analizę porównawczą, do przypisania ich konkretnym twórcom czy warsztatom. Zwykle te zaawansowane metody są uzupełniające w stosunku do tradycyjnych badań, a więc analiz chemicznych, analiz szlifów stratygraficznych i wielu innych wykonywanych w trakcie konserwacji obiektu. Pozwalają one na zobiektywizowanie obserwacji poczynionych okiem konserwatora

czy historyka sztuki. Wyznaczają też nowe kierunki badawcze, tak jak np. w przypadku wykrytego metodą μ -XRPD w próbce pobranej z plafonu *Lato* spodumenu, który może być ciekawym tropem dla naszych dalszych poszukiwań. Dzięki metodzie dyfraktometrycznej upewniliśmy się też, że w żadnym z badanych obrazów w warstwie zaprawy nie zastosowano wypełniacza w postaci gipsu, co sugerowała interpretacja wyników z SEM-EDS, a jedynie węglan wapnia oraz cerusyt i hydrocerusyt, czyli dwa różne związki ołowiu wchodzące w skład bieli ołowiowej.

Tabela 1. Wyniki identyfikacji pigmentów dla badanych próbek uzyskane za pomocą techniki SEM-EDS oraz μ -XRPD

Obraz	Próbka	SEM-EDS¹	μ-XRPD
Portret Marii Kazimiery Sobieskiej z córką Teresą Kunegundą	Wil.1152.1 czerwień z sukni Kunegundy OX – 2 cm OY – 63 cm	Analiza EDS nr 1 z warstwy ciemnoczerwonej: Hg, S, Pb, C, Ca, O, P, Si, Al, Na, K, Fe. Skład pierwiastkowy może wskazywać na występowanie: cynobru, minii albo/ oraz bieli ołowiowej, węglanu wapnia albo/oraz gipsu, pigmentu żelazowego pochodzenia ziemnego (Fe-Al-Si), ultramaryny. Fosfor może pochodzić od czerni lub bieli kostnej albo od spoiwa białkowego	kalcyt (CaCO_3), cynober (HgS), hydrocerusyt ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cerusyt (PbCO_3)
	Wil.1152.4 żółcień z sukni Marii OX – 95,5 cm OY – 49,5 cm	Analiza EDS nr 2 z warstwy żółtej leżącej bezpośrednio na zaprawie: Pb, C, Si, O, Al, Ca, Fe, Ba, K. Analiza EDS nr 4 z pojedynczego ziarna w warstwie żółtej leżącej bezpośrednio na zaprawie: S, Ba, O, Sr, Si, Ca, Al, Fe. Skład pierwiastkowy może wskazywać na występowanie: bieli ołowiowej oraz być może minii, węglanu wapnia, pigmentu żelazowego pochodzenia ziemnego (Fe-Al-Si), a także niewielkiej ilości bieli barytovej, naturalnego pochodzenia (Sr)	kalcyt (CaCO_3), cerusyt (PbCO_3), kwarc (SiO_2)
Portret Jana III Sobieskiego z synem Jakubem	Wil.1154.1 czerwień z płaszcza Jakuba OX – 2 cm OY – 53,5 cm	Analiza EDS nr 1 z warstwy czerwieni leżącej bezpośrednio na zaprawie: Hg, S, C, O, Ca, Al, K, Cl. Skład pierwiastkowy może wskazywać na występowanie: cynobru, węglanu wapnia oraz chlorków	kalcyt (CaCO_3), cynober (HgS)

¹ Wykonawca badań: mgr M. Wróbel. Interpretacja widm: mgr S. Pawełkowicz. Analizy EDS określające skład pierwiastkowy przedstawiono, wymieniając wykryte pierwiastki zgodnie z intensywnością pików w porządku malejącym

Plafon Lato	W10 żółta draperia – okrycie Demeter środek dolnej krawędzi obrazu, 13 cm nad kwiatkiem	Analiza EDS nr 1 z warstwy malarskiej żółtej leżącej na żółtej zaprawie: Si, C, Pb, O, Al, Ca, Fe, K. Skład pierwiastkowy może wskazywać na występowanie: pigmentu żelazowego pochodzenia ziemnego (Fe-Si-Al), bieli ołowiowej albo minii oraz węglanu wapnia	kalcyt (CaCO_3), kwarc (SiO_2), spodumen ($\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.24}\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_2\text{O}_6$)
--------------------	---	--	--

Bibliografia

- [1] Haur J.K., *Skład albo skarbiec znakomitych sekretów oekonomii ziemianskiej...*, Kraków 1689, s. 357.
- [2] Fijałkowski W., *Jan III Sobieski i jego mecenat artystyczny*, „Studia Wilanowskie” 1977, I, s. 7–61.
- [3] Karpowicz M., *Stypendyści królewscy w Rzymie, Primus inter pares. Pierwszy wśród równych, czyli opowieść o Janie III*, katalog wystawy, red. Dominika Walawender-Musz, Warszawa 2013, s. 109–113.
- [4] Gołąbek M., Pawlak A., *Dwa portrety Jana III Sobieskiego z kolekcji Palacu w Wersalu, komunikat*, „Studia Wilanowskie” 2011, XVIII, s. 116.
- [5] Craddock P.T. (red.), *Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries*, 2009.
- [6] Varella E.A. (red.), *Conservation Science for the Cultural Heritage. Applications of Instrumental Analysis*, Series: Lecture Notes in Chemistry, 2013, Vol. 79.
- [7] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *The Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historical Pigments*, 2004.
- [8] Švarcová S., Čermáková Z., Hradilová J., Bezdička P., Hradil D., *Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques*, „Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy” 2014, 132, s. 514–525.
- [9] Rafalska-Łasocha A., Grzesiak M., Oszejca M., Łasocha W., *Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w badaniach zabytkowych obiektów. Nowe możliwości badawcze na Wydziale Chemii UJ*, „Opuscula Musealia” 2012.
- [10] Karpowicz M., *Jerzy Eleuter Siemiginowski, malarz polskiego baroku*, Wrocław–Warszawa–Kraków–Gdańsk 1974.
- [11] Sulewska R., *Jerzy Eleuter Szymonowicz Siemiginowski*, http://www.wilanow-palac.pl/jerzy_eleuter_szymonowicz_siemiginowski_ok_1660_ok_1711.html [dostęp: 24.05.2016].
- [12] http://www.wilanow-palac.pl/siemiginowski_malarz_jana_iii_sobieskiego.html [dostęp: 24.05.2016].
- [13] PDF-4+ database, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA, USA, 2014.
- [14] Duran A., Sigenza M.B., Franquelo M.L., Jimenez de Haro M.C., Justo A., Perez-Rodriguez J.L., *Murillo's paintings revealed by spectroscopic techniques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction*, „Analytica Chimica Acta” 2010, 671(1–2), s. 1–8.
- [15] Walawender-Musz D., Pawlak A., *Wszystkie oblicza władzy, przedsmak syntezy w spojrzeniu wielorakim*, „Studia Wilanowskie” 2014, XXI, s. 133–153.