


# **Annexe 6**

## **Les patines des objets antiques**

### **Résultats**



# 1 La statuette féminine

	Analyse de l'alliage par PIXE sur copeaux métalliques provenant d'un prélèvement par micro-forage. Résultats en % massiques				
		Cu	As	Ag	Sn
Pt. 1	87,48	1,82	0,21	5,00	4,68
Pt. 2	85,44	2,05	0,19	5,50	5,15

## Les incrustations d'or

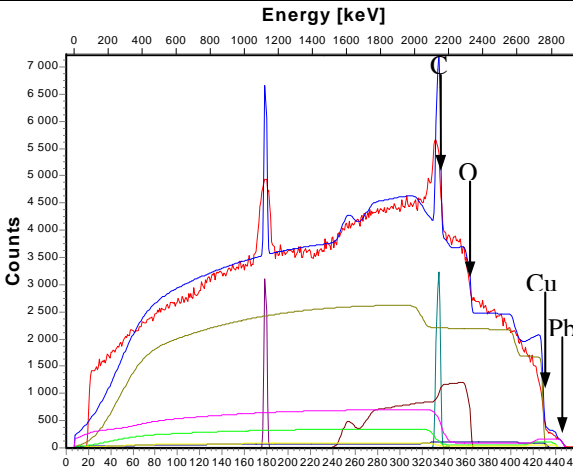
	Cu	Ag	Au
or point rouge	2,74	4,22	91,52
or fil ventre	2,40	27,56	68,73
or collier	5,30	34,83	58,88

On remarque que trois types d'or ont été utilisés. Un électrum pour les pétales du collier et deux ors différents pour la résille de la robe. Ce contraste de couleur subtil ne pouvait être visible que sur un fond sombre c'est un des points qui plaident pour l'authenticité de la patine noire de la robe.

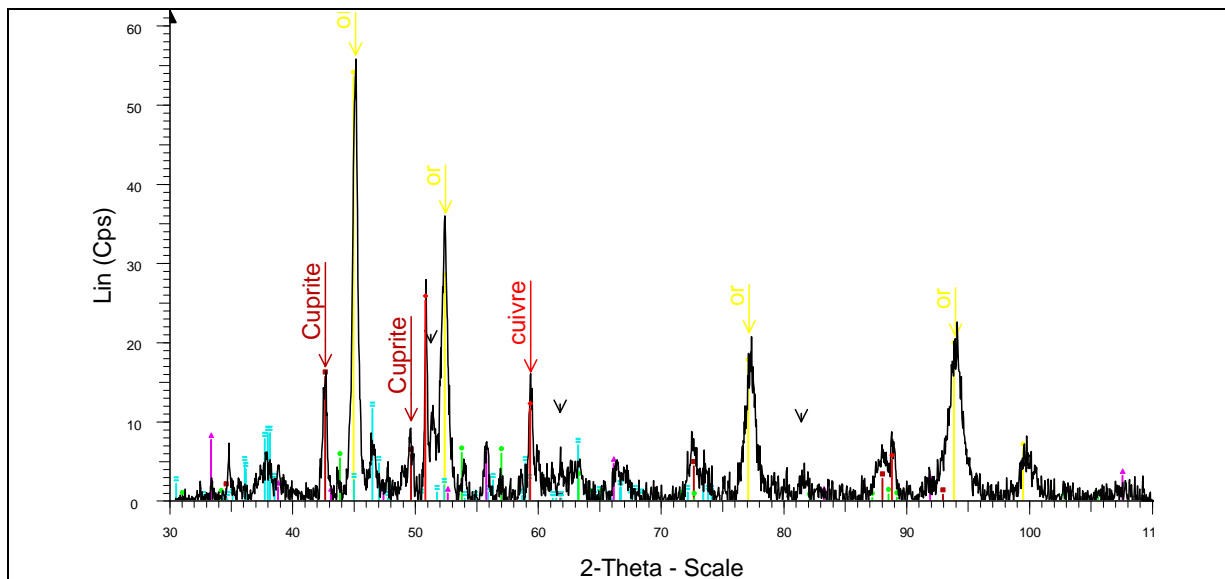
## La patine

	Fe	Cu	As	Sn	Sb	Pb	Si	S	Cl	K
patine ventre pt.1	0,71	64,84	2,77	12,57	1,09	17,84	1,51	3,02	24,65	0,40
patine ventre pt.2	0,76	65,46	2,97	11,69	1,32	17,81	1,03	4,74	12,10	0,21
patine ceinture	0,64	73,72	2,54	11,96	0,84	10,41	0,41	2,55	5,85	0,00
patine décolleté	0,18	91,46	0,00	4,79	0,64	2,12	2,74	15,37	3,57	5,38
patine décolleté	0,27	83,61	0,34	7,60	1,73	4,99	6,97	16,79	2,60	6,29
patine robe "retouche"	0,54	67,53	2,58	8,16	1,11	19,37	0,46	12,94	16,77	9,49

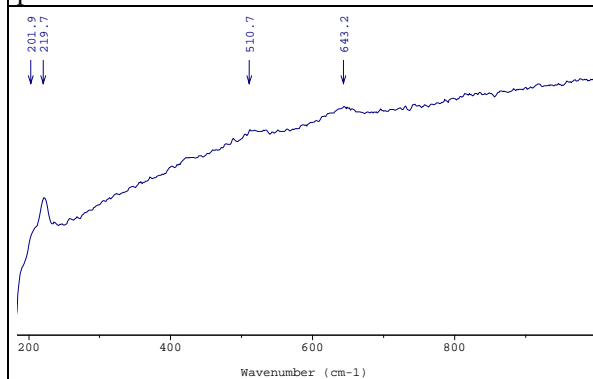
Analyses PIXE sous faisceau de protons de 3 MeV des zones patinées. La zone où il est fait mention dans le rapport de restauration d'une intervention au moyen d'une solution de sulfure de potassium est en effet détectée ; les fortes concentrations en soufre et en potassium de la zone du décolleté font également penser à une retouche moderne.



Analyse RBS en proton de trois MeV :  
 Couche de  $70 \cdot 10^{18}$  at/cm<sup>2</sup> soit environ 9µm  
 contenant en % atomiques :  
 Cu 60%, O 38%, Pb 1%, Sn 1%  
 Surmontée d'une couche de cire de protection composée en majorité de carbone et d'oxygène



Analyse en diffraction des rayons X mettant en évidence la présence de cuprite, d'or, provenant des incrustations, et également une faible quantité de clinoatacamite (hydroxychlorure de cuivre) qui confirme la présence de chlore détectée en PIXE et des traces de sulfure de cuivre  $\text{Cu}_2\text{S}$



Analyse en Micro-spectrométrie RAMAN  
 Malgré un fort fond de fluorescence on peut distinguer les bandes à 200, 220 et  $640\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la cuprite ainsi que la bande à  $510\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à la clinoatacamite.

## 2 L'Harpocrate



Analyse de l'alliage du corps par PIXE sur copeaux métalliques provenant d'un prélèvement par micro-forage.

Résultats en % massiques

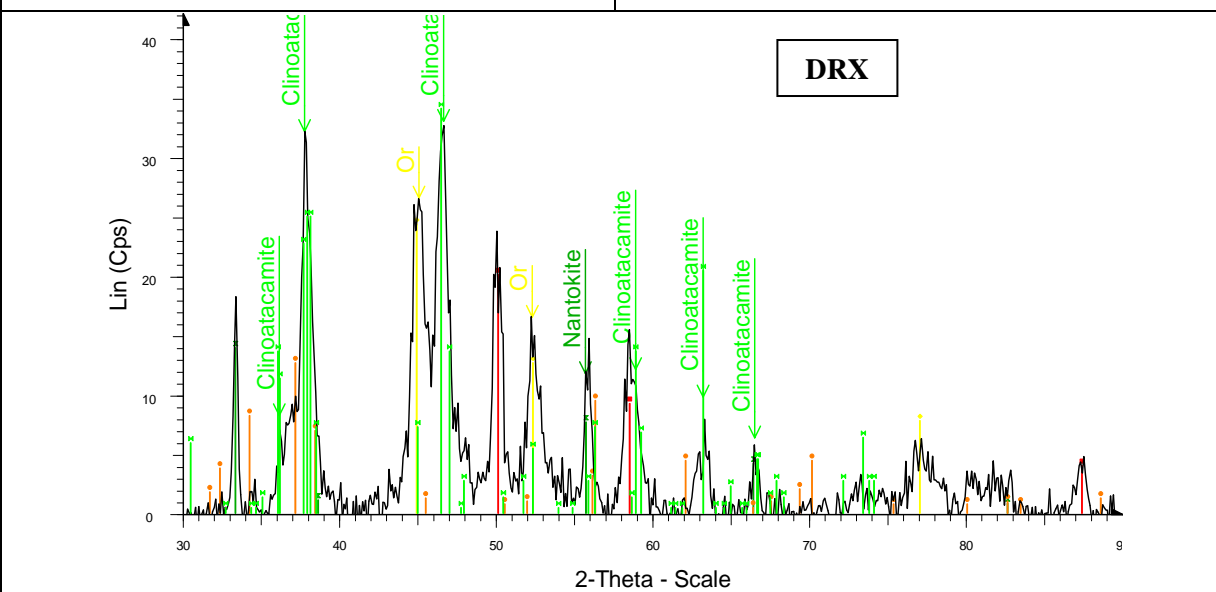
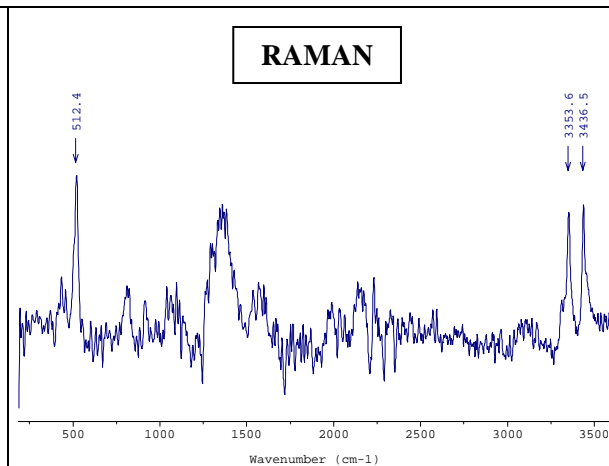
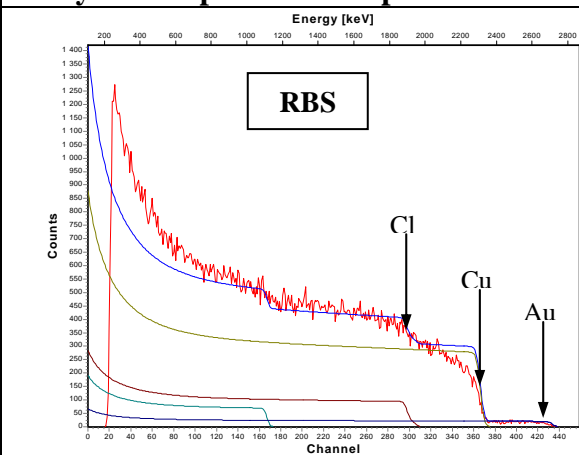
	Cu	Au
Pt. 1	75,65	23,66
Pt. 2	75,48	23,36

Les incrustations d'or de la mèche ont également été analysées par PIXE, le résultat est le suivant : Au 90%, Cu 5%, Ag 5% en pourcentage massique

	Cu	As	Sn	Au	Pb	Na	Mg	Si	S	Cl
patine mèche	76,91	2,78	7,94	6,75	4,61	18,95	2,71	1,97	2,67	2,24
Flanc droit	64,71			34,84		19,85			1,63	25,80
cuisse droite	67,02			31,09		23,18			1,31	31,73
front	68,08			27,39		14,48			1,70	17,66

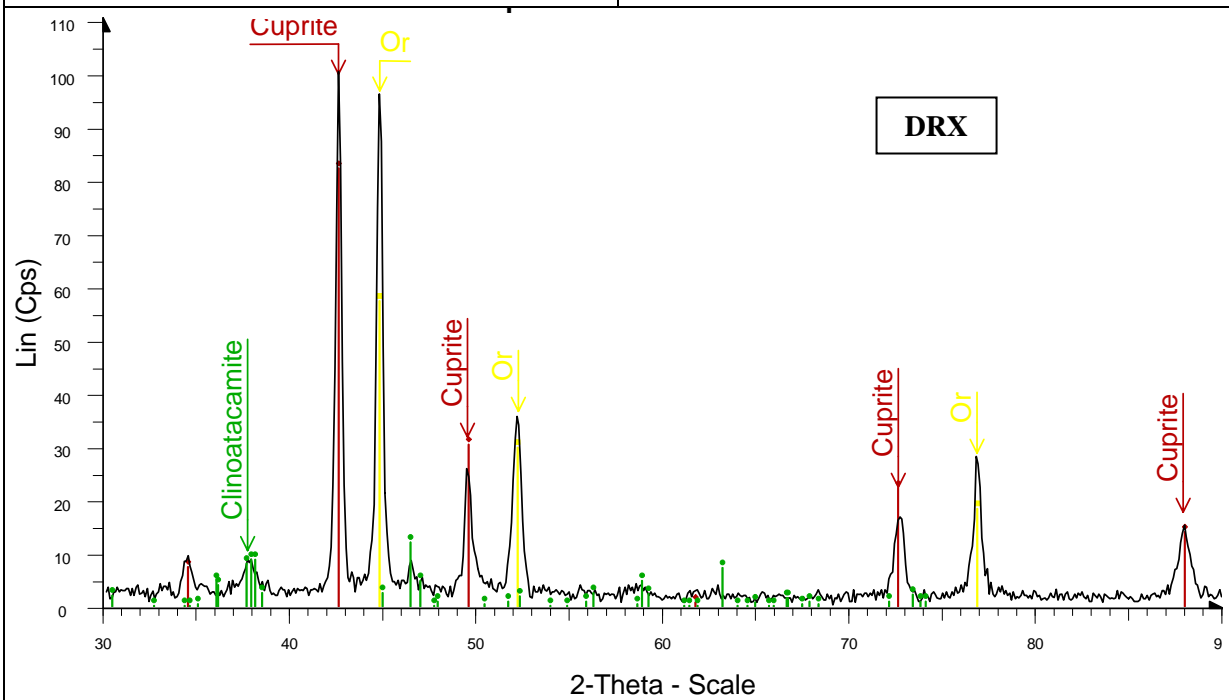
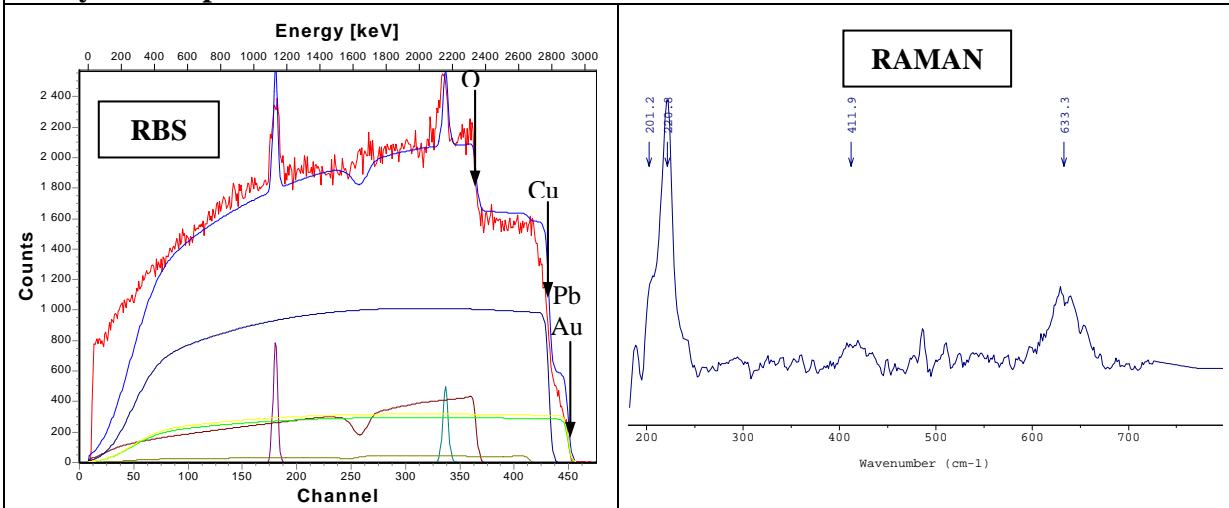
Analyses PIXE sous faisceau de protons de 3 MeV des zones patinées. La patine de la mèche est typique d'un bronze noir. Elle ne contient pas d'argent mais du plomb et de l'étain. La patine du corps est atypique. On peut noter ses concentrations très importantes en sodium et chlore.

### Analyse de la patine du corps



L'analyse de la patine du corps par RBS montre une patine composée uniquement de chlore, de cuivre et d'oxygène d'environ  $40.10^{18}$  at/cm<sup>2</sup> soit environ 5µm. Cette patine est composée d'après la diffraction des rayons X de nantokite, CuCl et de clinooatcamite (hydroxychlorure de cuivre). L'analyse RAMAN malgré une forte fluorescence permet après soustraction du fond de mettre en évidence les bandes caractéristiques de la clinooatcamite à 510, 3353 et 3436 cm<sup>-1</sup>.

### Analyse de la patine de la mèche



Les analyses de la patine de la mèche par RBS en protons de 3MeV montrent une patine homogène d'épaisseur supérieure à 20µm (l'analyse RBS n'atteint pas le substrat) dont la composition (en pourcentage atomique) est de 51% Cu, 40% O, 2% Or, 2%Pb, 5% Cl. L'analyse en diffraction des rayons X montre que la patine est majoritairement composée de cuprite avec de petites quantités de chlorure de cuivre (clinooatcamite). La cuprite est également détectée en spectrométrie RAMAN (bandes à 200, 220 et 633 cm<sup>-1</sup>). Le signal de l'or présent dans le diffractogramme provient des incrustations.

### 3 La double Egide



Analyse de l'alliage du contrepois par PIXE sur copeaux métalliques provenant d'un prélèvement par micro-forage.

Résultats en % massiques

	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Au	Pb
double egide	1,33	85,93	2,15	2,82	6,38	0,83	0,31

#### Les Incrustations d'or

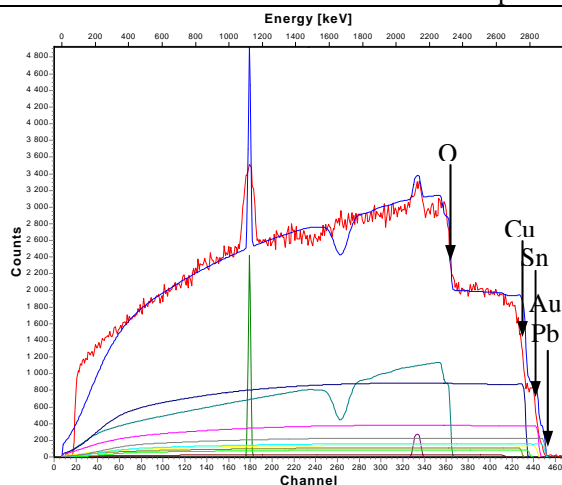
	Fe	Cu	Ag	Sn	Au	Pb
blanc œil A	0,14	3,17	42,08	0,06	53,32	0,00
collier A	0,09	8,03	20,18	0,00	70,44	0,00
collier B	0,07	3,70	55,17	0,11	40,31	0,00
Contrepois mur bas	2,61	12,37	13,30	2,77	65,46	1,17
Contrepois pilier	4,80	16,09	11,64	5,30	59,36	1,52

On remarque quatre alliages différents : l'égide A est incrustée d'or jaune contenant 20% d'argent et 8% de cuivre pour le collier mais ses yeux sont incrustés d'électrum (42% Ag). L'égide B est elle incrusté d'électrum légèrement différent du précédent (55% Ag, 40% Au). Les incrustations du contrepois sont en or jaune mais différent de celui de l'égide A. Cependant compte tenu de la très forte teneur en cuivre et en étain il est possible que le faisceau ait débordé de l'incrustation et que l'analyse prenne en compte la patine adjacente.

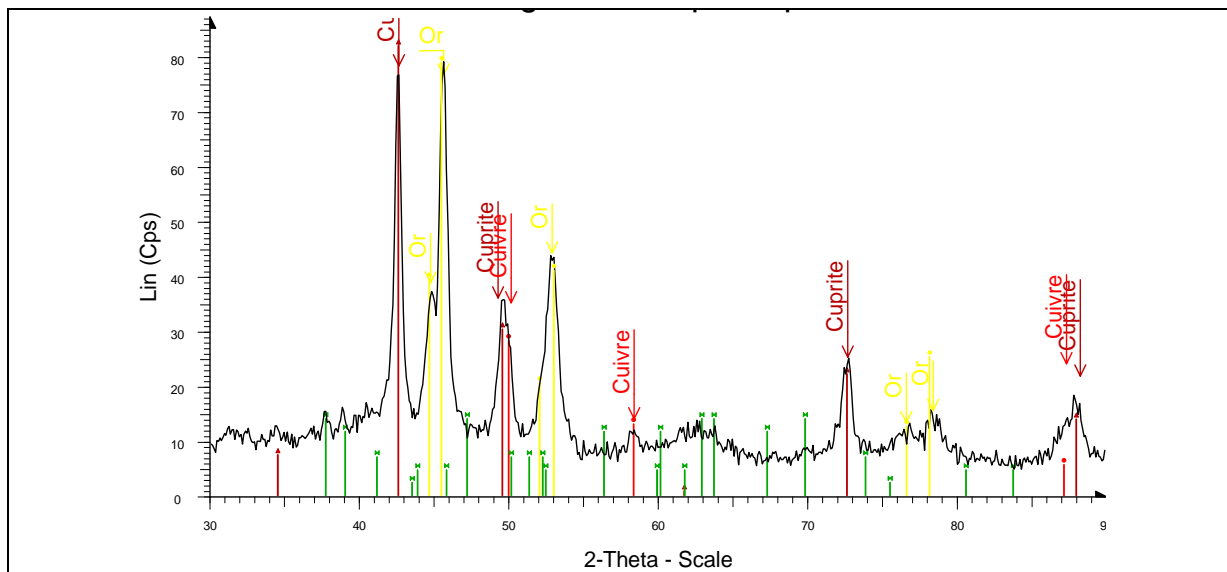
#### La patine

	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Au	Pb	S	Cl
muret bas	8,25	71,00	2,88	2,16	10,57	1,52	2,96	1,42	2,63
pilier droit	26,07	37,66	5,10	3,91	16,30	2,93	7,14	0,69	2,44
muret haut droit	4,46	70,63	3,02	2,68	12,78	1,81	4,14	0,88	3,25
faucon	9,03	48,73	4,80	3,57	16,74	3,24	12,81	0,62	5,83
soleil	6,45	65,12	4,41	2,30	10,05	1,58	9,42	0,03	2,62

L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence d'argent et d'or dans la patine. L'étain et le plomb sont également présents en quantité importante indiquant un enrichissement par rapport au substrat. La teneur en fer est très surprenante et peut indiquer soit une pollution très importante due à l'environnement d'enfouissement soit une recette de fabrication particulière.



L'analyse RBS montre une patine très homogène d'épaisseur supérieure à 20µm (l'analyse RBS avec un faisceau de trois MeV n'atteint pas le substrat) dont la composition est principalement du cuivre et de l'oxygène, les teneurs en éléments mineurs sont celles trouvées en PIXE.



L'analyse en Diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de cuprite. Le signal de l'or provient des incrustations, celui du cuivre du substrat.



## 4 Le sébek



Analyse de l'alliage du contrepois par PIXE sur copeaux métalliques provenant d'un prélèvement par micro-forage.

Résultats en % massiques

	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Au
pt 1	0,14	86,82	1,01	3,39	2,22	5,18
pt 2	0,16	86,19	1,07	2,41	1,50	7,24
pt 3	0,22	85,07	1,11	3,04	2,34	6,84
pt 4	0,12	86,16	1,04	3,35	2,32	5,49
pt 5	0,21	89,05	0,81	2,54	1,83	5,19

### Les incrustations d'or

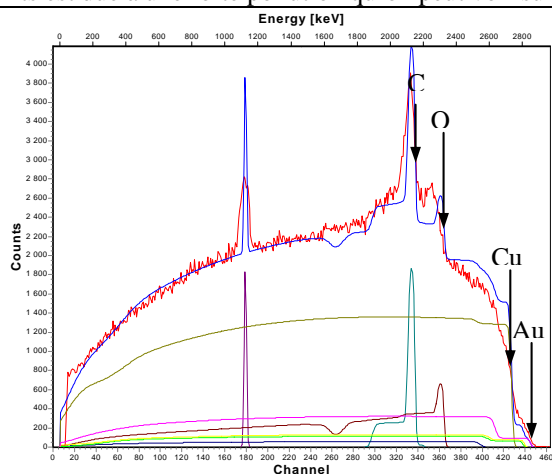
	Cu	Ag	Au
dent du haut	5,33	59,21	34,20
dent du bas	6,29	56,18	36,10
bande or coiffé	1,80	23,89	71,74
or barque	1,39	18,36	78,08
Sebek jambes	1,66	18,48	77,14
or feuille	0,58	3,72	93,07

On remarque la présence de trois alliages différents : un électrum pour les dents, un or très peu chargé en cuivre mais contenant près de 20% d'argent pour les incrustations et un or beaucoup plus pur (3% Ag) pour la dorure à la feuille de la couronne de la tête de crocodile.

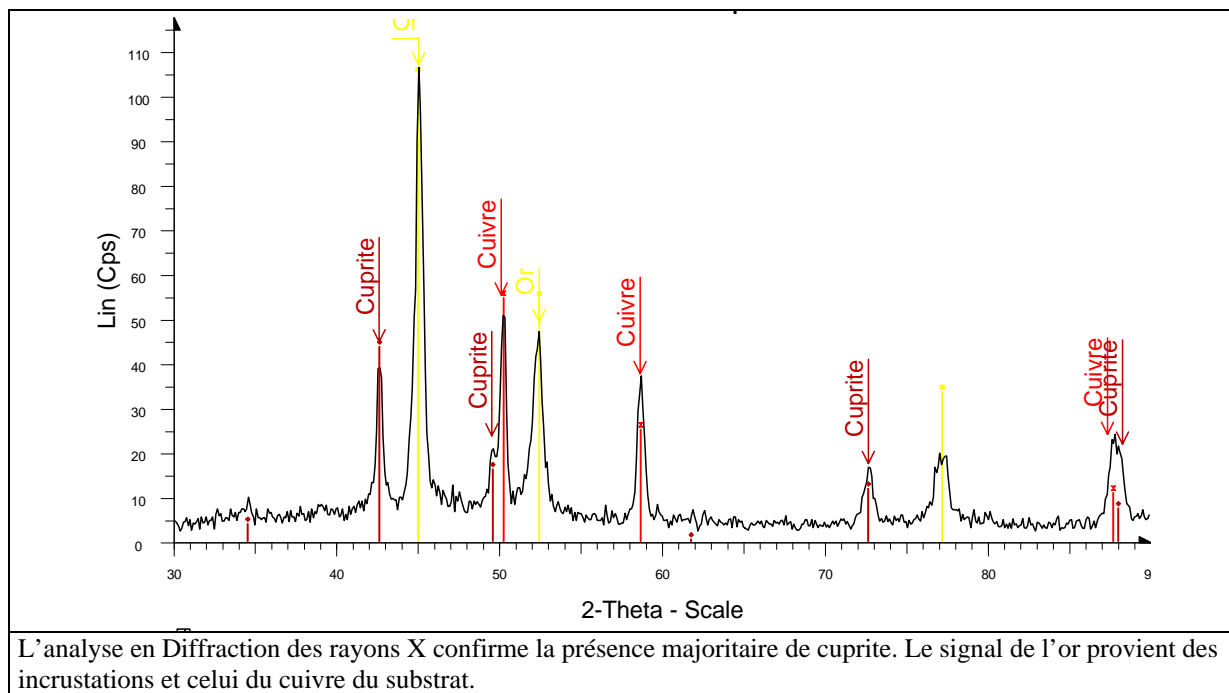
### La patine

	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Au	Pb	S	Cl	K	Ca
museau	0,44	85,90	1,15	2,41	2,11	7,74	0,15	2,22	1,25	0,59	0,68
cou	0,44	77,74	1,49	3,95	3,37	12,72	0,19	2,25	2,01	0,33	1,07
barque	0,48	79,58	1,30	4,49	4,26	9,55	0,24	4,32	1,07	2,45	6,24
entre jambes sébèk	0,97	74,85	1,22	4,74	4,58	12,64	0,20	4,74	3,04	1,37	4,66

L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence d'argent et d'or dans la patine. On note également la présence d'étain et d'arsenic. La forte concentration en calcium et en potassium de certains points est due à une forte pollution qu'on peut voir sur les photographies avant restauration.



L'analyse RBS montre une patine très homogène d'épaisseur supérieure à 20µm (l'analyse RBS avec un faisceau de 3 MeV n'atteint pas le substrat) dont la composition est principalement du cuivre et de l'oxygène les teneurs en éléments mineurs sont celles trouvées en PIXE. Cette couche est recouverte par une couche assez épaisse de cire de protection qui dégrade la qualité du spectre.



## 5 L'encrier de Vaison-La-Romaine



Analyses ICP-AES sur prélèvement des métaux constitutifs de l'encrier :

Résultats en % massiques

	Cu	Sn	Zn	Pb
paroi	86	0	14	0
couvercle	69	6	0	25

### Les différentes incrustations : Or, Argent, Cuivre

	Cu	Ag	Au
Himation Vénus or	0,40	0,12	98,61
Disque supérieur or	0,21	1,87	95,35

Les incrustations d'or du couvercle et de la paroi sont faites en deux alliages différents

	Cu	Ag	Au	Pb
argent Vénus	0,60	98,85	0,10	0,22
argent suivante	0,56	98,87	0,09	0,23
argent frise paroi	4,72	93,57	0,91	0,56
argent disque supérieur	3,14	95,44	0,60	0,67
argent pieds	2,53	95,60	0,75	0,86

Quatre alliages d'argent ont été utilisés :  
1 pour les incrustations de la partie supérieure  
1 pour les pieds en forme de peltes  
2 pour la panse : 1 pour les personnages et 1 pour les frises ; la différence entre ces deux derniers peut s'expliquer par la différence des qualités mécaniques requises pour les deux types de travail

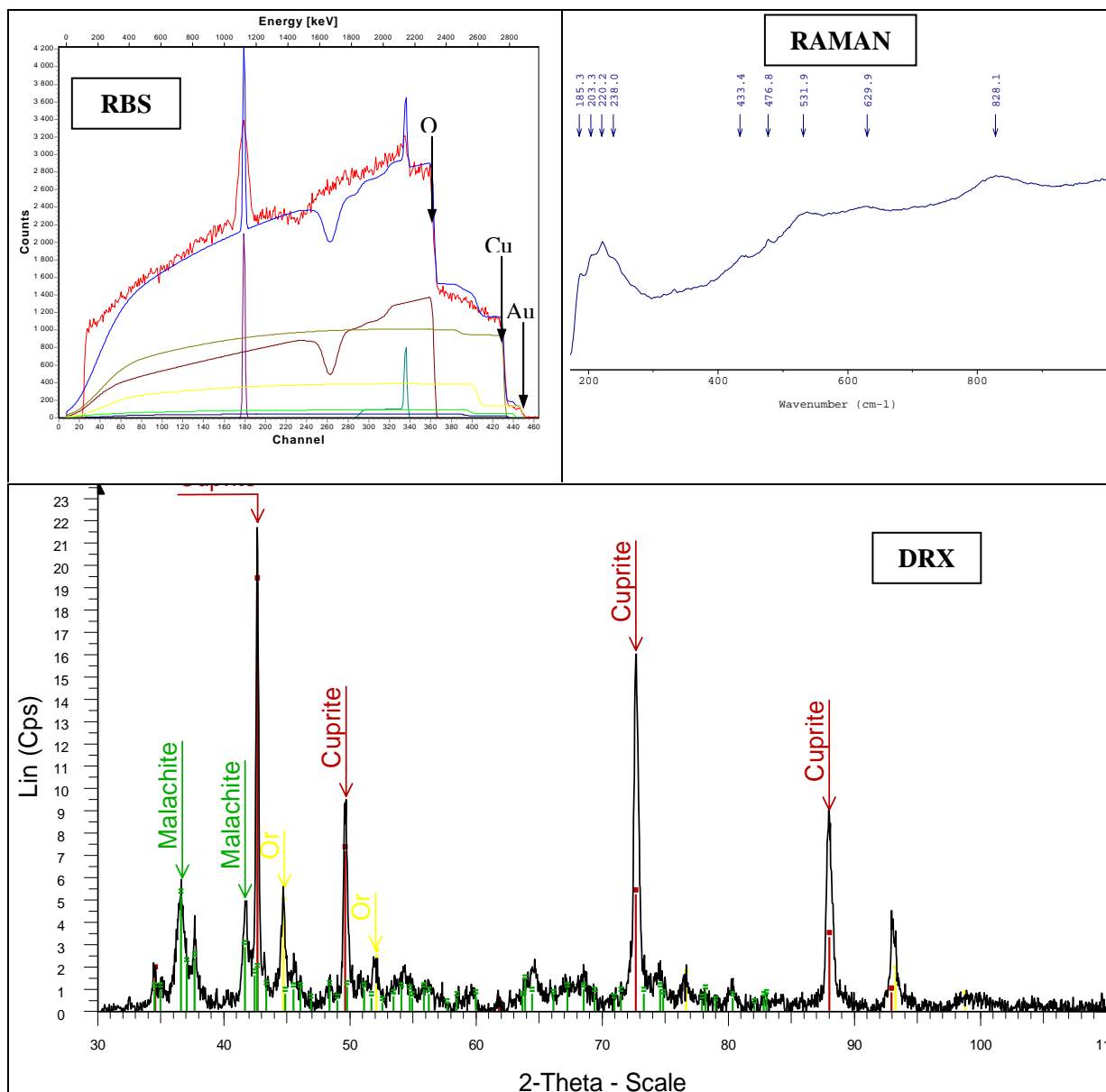
	Cu	Pb	S	Cl
suivante incrustation métal	99,04	0,15	0,05	0,49
suivante incrustation	99,01	0,24	0,38	0,54
incrustation coffret	98,50	0,55	0,58	0,61
incrustation coffret métal	99,41	0,02	0,07	0,61
incrustation ailes de papillon	97,78	1,03	0,91	0,45
coffret zone rouge	99,38	0,12	0,05	0,66

L'analyse des incrustations corrodées révélées par la radiographie et l'examen sous loupe binoculaire révèle un cuivre très pur avec seulement quelques traces de plomb, de couleur d'origine rouge.

### Les incrustations patinées

	Fe	Cu	As	Ag	Au	Pb	Si	P	S	Cl	K	Ca
himation Vénus noir	2,33	88,19	3,64	3,46	1,17	1,27	0,79	0,54	1,27	1,32	0,39	0,53
himation Vénus noir	1,40	91,81	2,18	2,84	1,04	0,69	0,46	0,35	0,67	1,07	0,27	0,32
ailes noir	2,81	87,55	4,39	2,89	0,91	0,70	0,21	0,41	0,64	0,95	0,20	0,24

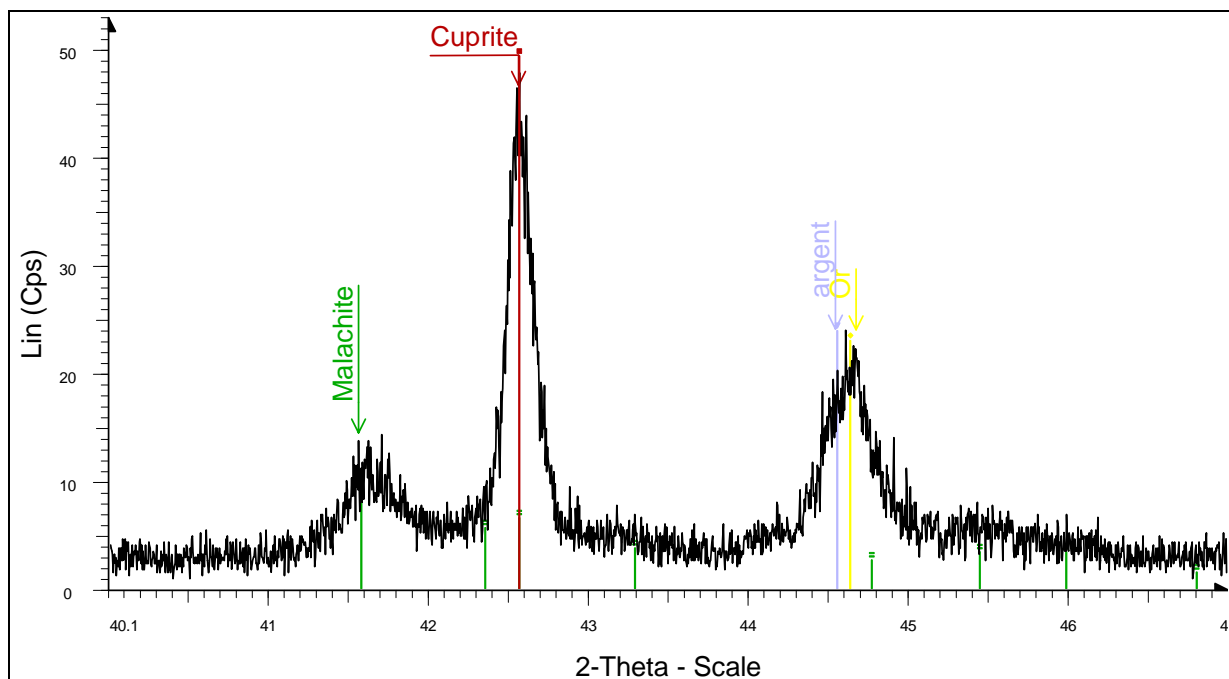
L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence d'argent et d'or dans la patine. On peut également remarquer la présence de produits de corrosion (chlore) ou de reste de terres (calcium, silicium, potassium...).



L'analyse RBS montre une patine très homogène d'épaisseur supérieure à 20 $\mu$ m (l'analyse RBS avec un faisceau de 3 MeV n'atteint pas le substrat) dont la composition est principalement du cuivre et de l'oxygène contenant également de l'or et de l'argent.

L'analyse en Diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de cuprite, on note également la présence de malachite qui est un des produits de corrosion majoritaires du laiton voisin.

La spectrométrie RAMAN confirme la présence de cuprite (bandes à 200, 220 630 cm<sup>-1</sup>).



Une analyse XRD en haute résolution a été effectuée pour essayer de différencier le pic de l'or de celui de l'argent. Il semble que l'on voit les deux éléments. Le pic d'or peut être dû aux incrustations voisines malgré les précautions prises mais il semble que ces deux éléments seraient présents dans la patine sous forme métallique.



## 6 Le scalpel



Analyses ICP-AES sur prélèvement du métal constitutif du manche du scalpel :  
Cu 87%, Zn 6%, Sn 4%, Pb 3% massiques

Analyse PIXE du métal des incrustations (zone déglacée) :

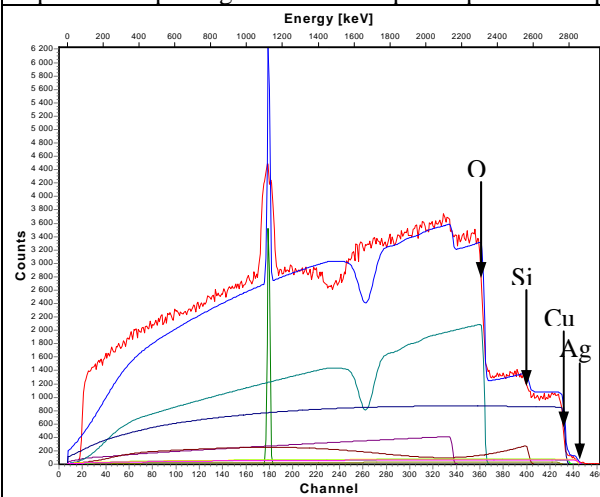
	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Pb
métal incrustation	0,48	97,94	0,43	0,19	0,34	0,27

On remarque un métal qui ne contient pas d'or et très peu d'argent (Il faut faire attention aux phénomènes de variation de concentration en surface dus à la corrosion)

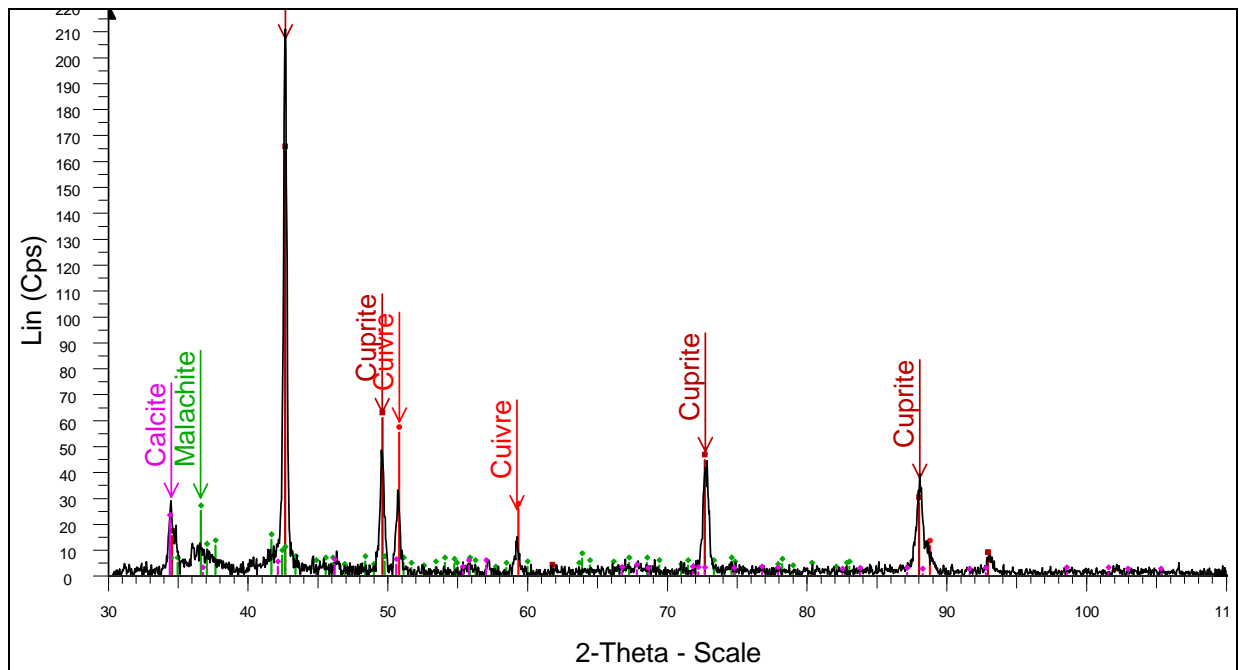
### La patine

	Fe	Cu	As	Ag	Sn	Pb	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
noir	1,55	93,96	0,74	1,06	1,47	0,75	1,20	61,82	0,29	1,48	1,06	0,59	2,10
noir manche	1,67	94,87	0,93	0,26	0,91	1,11	0,88	26,58	1,14	1,18	0,69	0,39	3,58
noir manche	1,80	93,68	0,72	1,06	1,54	0,76	3,37	62,74	1,41	0,94	1,26	0,72	3,97
noir manche	0,81	96,88	0,87	0,17	0,51	0,44	0,77	23,68	1,05	0,33	1,32	0,18	0,73

L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence uniquement d'argent et pas d'or dans la patine. On peut également remarquer la présence importante de pollution (calcium, silicium...).



L'analyse RBS montre une patine très homogène d'épaisseur supérieure à 20µm (l'analyse RBS avec un faisceau de 3 MeV n'atteint pas le substrat) dont la composition est principalement du cuivre, de l'oxygène, une faible quantité d'argent et une quantité assez importante de silicium (10% atomique) qui confirme les résultats de PIXE



L'analyse en Diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de cuprite, on note également la présence de malachite qui est un des produits de corrosion majoritaire de l'alliage voisin ainsi que d'une pollution de calcite. L'analyse en RAMAN n'est pas exploitable à cause d'une trop grande fluorescence.



## 7 Le fulcrum



Analyse du métal constitutif de l'objet par spectrométrie d'émission :  
Cu 82%, Sn 9%, Pb 9% en % massiques

### Les Incrustations non patinées

	Fe	Cu	Zn	Ag	Au	Pb
argent	0,07	<b>3,55</b>	0,05	<b>94,67</b>	0,53	0,65

L'argent des feuilles d'olivier ou de laurier est un argent peu allié contenant seulement 3,5% de cuivre

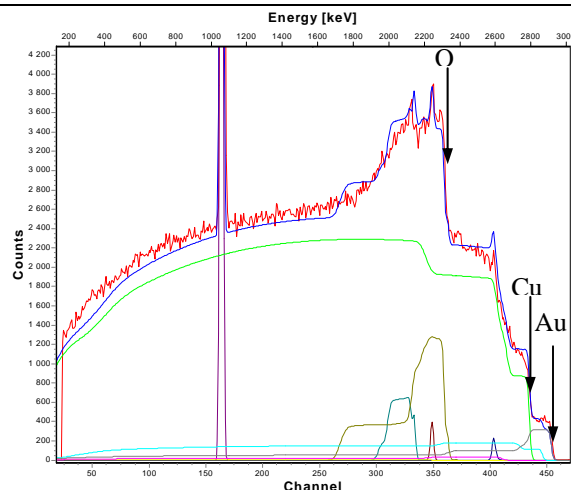
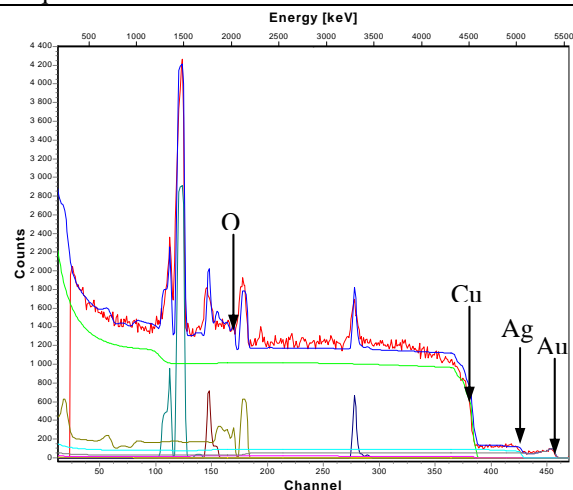
	Fe	Cu	Zn	As	Pb
feuille de lierre métal	0,13	<b>99,16</b>	0,15	0,05	0,16

Les feuilles de lierre de part et d'autre du point central sont en cuivre pur à plus de 99%.

### Les Incrustations noires

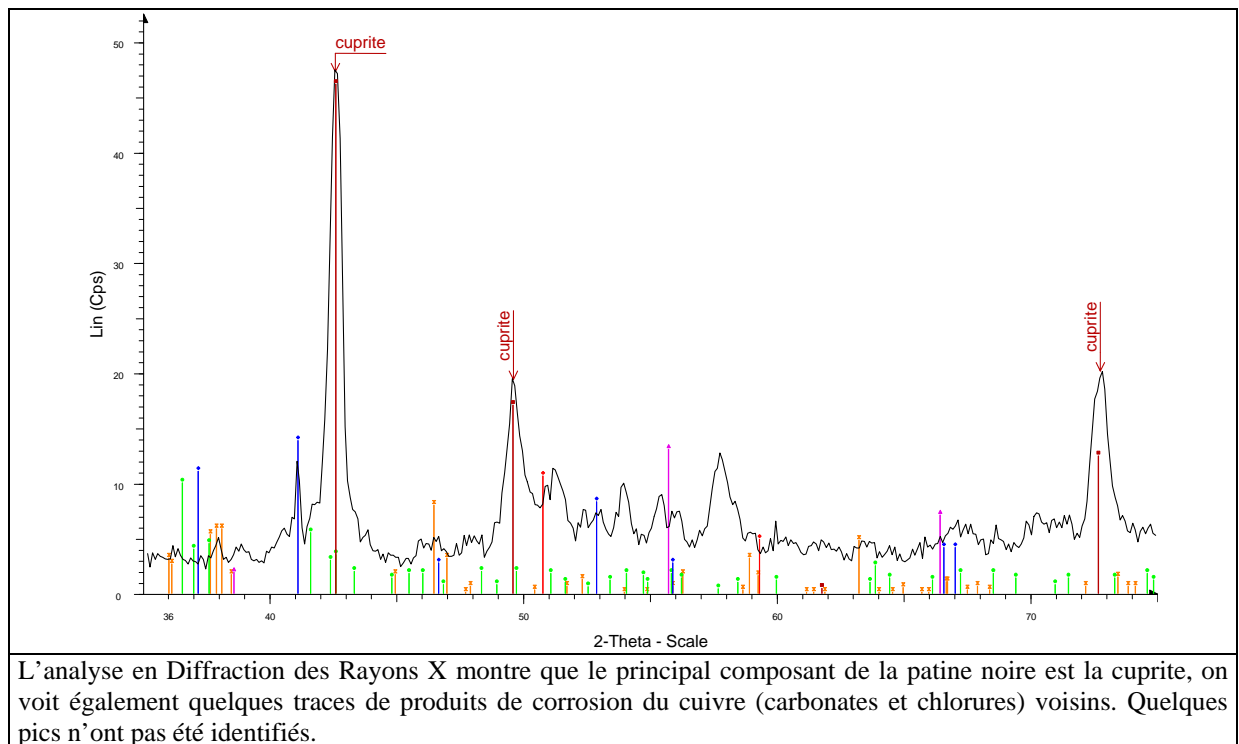
	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	As	Ag	Au	Pb
baie	1,28	0,38	1,65	1,45	1,09	0,24	0,28	<b>87,12</b>	0,56	<b>3,32</b>	<b>1,01</b>	0,46
volute	1,03	0,13	0,47	1,15	0,42	0,06	0,25	<b>89,11</b>	0,65	<b>4,19</b>	<b>1,24</b>	0,48

L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence uniquement d'argent et d'or dans la patine, dans les mêmes proportions que l'alliage de base qui a pu être analysé sur une zone où la patine était manquante.



Les analyses RBS ont été effectuées par deux faisceaux d'ions différents : un faisceau d'alphas de 6MeV (à gauche) et un faisceau de protons de 3MeV (à droite). La profondeur de pénétration et la résolution en masse sont les deux caractéristiques qui différencient ces deux faisceaux. L'analyse par les deux faisceaux nous montre une patine homogène principalement composée d'oxyde de cuivre contenant de l'or et de l'argent, d'une épaisseur d'environ  $40 \cdot 10^{18}$  at/cm<sup>2</sup> ce qui est équivalent à  $5.15 \mu\text{m}$ , si on utilise la densité théorique de la cuprite ( $6,4 \text{ g/cm}^3$ ).

Cette couche est recouverte d'une couche superficielle contenant du carbone de l'oxygène et de l'hydrogène représentant certainement une cire de protection ou un consolidant (visible aux observations binoculaires).



## 8 La statuette d'homme noir



Analyse de l'alliage de base de la partie inférieure (himation), effectuée par PIXE sur une zone dégagée :

	Fe	Cu	Zn	Ag	Sn	Pb
metal toge	0,14	<b>81,33</b>	0,14	0,29	<b>14,26</b>	<b>3,48</b>

L'alliage est un bronze au plomb fortement chargé en étain.

Analyse du métal de la partie haute, effectuée par PIXE sur une zone dégagée :

	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Au	Pb
metal corps	0,22	<b>91,87</b>	1,68	0,67	<b>2,07</b>	<b>1,79</b>	<b>0,65</b>	0,87

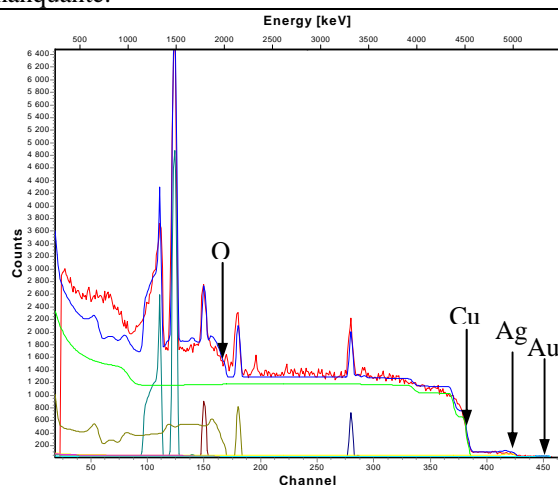
L'alliage de la partie supérieure est un alliage de cuivre contenant de l'or et de l'argent mais également un peu de zinc et d'étain.

Une analyse a également été effectuée près de l'œil gauche à l'endroit où une tache plus claire apparaît sur la radiographie. Elle révèle une forte teneur en argent (>40%) qui laisse penser que le blanc de l'œil était réalisé par une incrustation d'argent disparue ou recouverte de produits de corrosion.

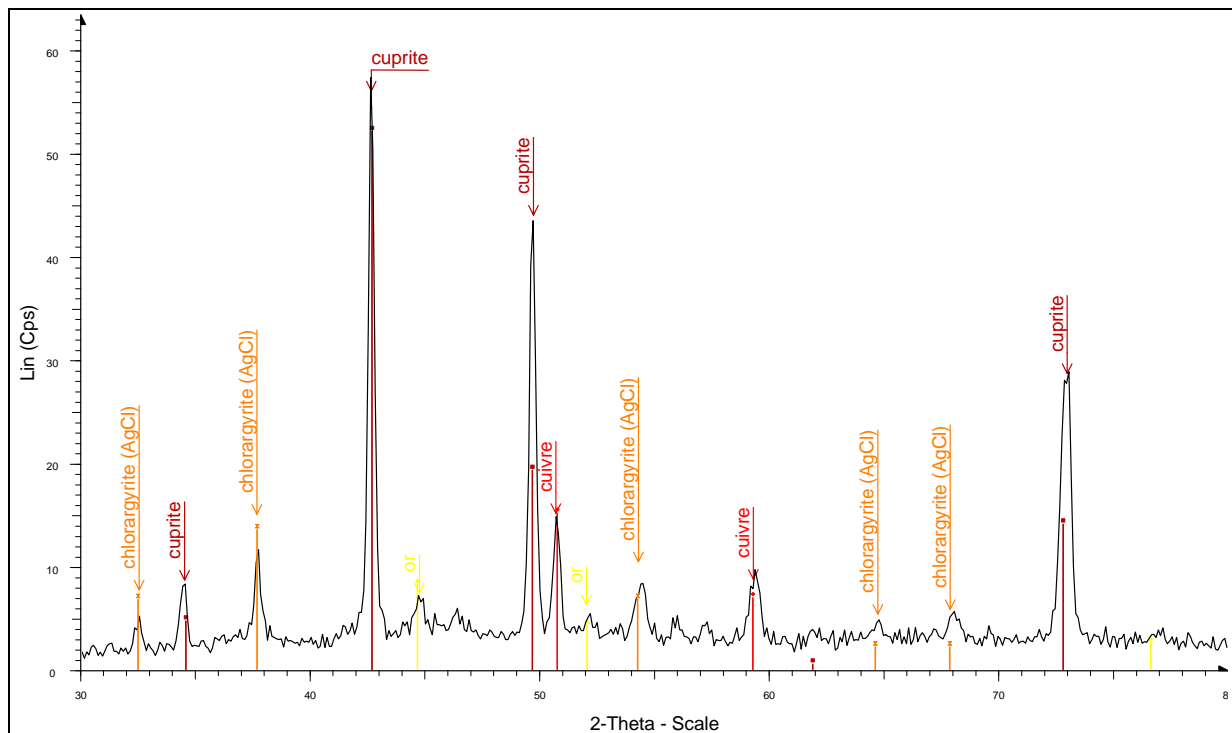
### La patine

	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Au	Pb
patine bras	2,13	0,42	1,09	0,49	2,04	0,70	0,10	<b>87,96</b>	0,21	0,29	<b>3,07</b>	<b>1,07</b>	0,28

L'analyse en PIXE avec un faisceau d'alpha de 6MeV montre la présence uniquement d'argent et d'or dans la patine, dans les mêmes proportions que l'alliage de base qui a pu être analysé sur une zone où la patine était manquante.



L'analyse RBS sous faisceau d'alpha de 6 MeV nous indique que cette patine est constituée principalement de cuivre et d'oxygène. Son épaisseur est d'environ,  $40 \cdot 10^{18} \text{at/cm}^2$ , si on suppose à la couche une densité proche de celle théorique de la cuprite ( $6.4 \text{g/cm}^3$ ) cela donne une épaisseur d'environ  $5.2 \mu\text{m}$ . Elle contient de l'or et de l'argent sur toute la profondeur et est couverte d'une fine couche composée de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, certainement une cire de protection.



La diffraction des Rayons X montre que la patine est principalement composée de cuprite. On détecte également la présence de chlorargyrite (AgCl) un chlorure d'argent que nous n'avons jamais détecté sur un bronze noir. Sa présence n'est pas expliquée. On détecte également de l'or et/ou de l'argent - les deux sont indiscernables à cette résolution - qui semble bien être un composant de la patine car il n'y a pas d'incrustations proches pouvant expliquer la présence de ce signal sur le diffractogramme.

## 9 La Coupe de Césarée de Palestine



L'analyse du métal constitutif de l'objet a été effectuée par PIXE sur une zone dégagée de produits de corrosion :

	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Au	Pb
Support (à droite de l'avant bras)	0,19	<b>90,4</b>	< 0,15	< 0,10	< 0,15	<b>8,7</b>	< 0,10	0,2
Support (à droite de la flamme)	0,19	<b>92,3</b>	< 0,15	< 0,10	< 0,15	<b>7,2</b>	< 0,10	0,16

Il s'agit d'un bronze à environ 8% d'étain, les seules impuretés notables sont le plomb et le fer (0,2%). Cette teneur relativement faible en étain donne la couleur rose.

### Les incrustations non patinées

	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Au	Pb
Poisson	< 0,05	<b>3,2</b>	< 0,05	< 0,05	<b>95,8</b>	< 0,7	<b>0,59</b>	0,4
Avant bras pers. gauche de Straton	< 0,05	<b>3,6</b>	< 0,05	< 0,05	<b>95,3</b>	< 0,7	<b>0,58</b>	0,33
Avant bras pers. gauche de Straton	< 0,10	<b>3,1</b>	< 0,20	< 0,10	<b>95,8</b>	< 0,7	<b>0,53</b>	0,39
(Œil du taureau	< 0,05	<b>2,2</b>	< 0,05	< 0,05	<b>97</b>	< 0,7	<b>0,53</b>	0,29
Gouvernail bateau à quai	< 0,05	<b>2,8</b>	< 0,05	< 0,05	<b>96,1</b>	< 0,7	<b>0,58</b>	0,36

Quatre incrustations de couleur blanche ont été analysées, le poisson, l'avant-bras du personnage à gauche de Straton, l'œil du taureau, et le gouvernail du bateau à quai. Toutes montrent la même composition : **un argent à environ 3 % en masse de cuivre**, avec comme impureté majeure l'or (0,6 % en masse).

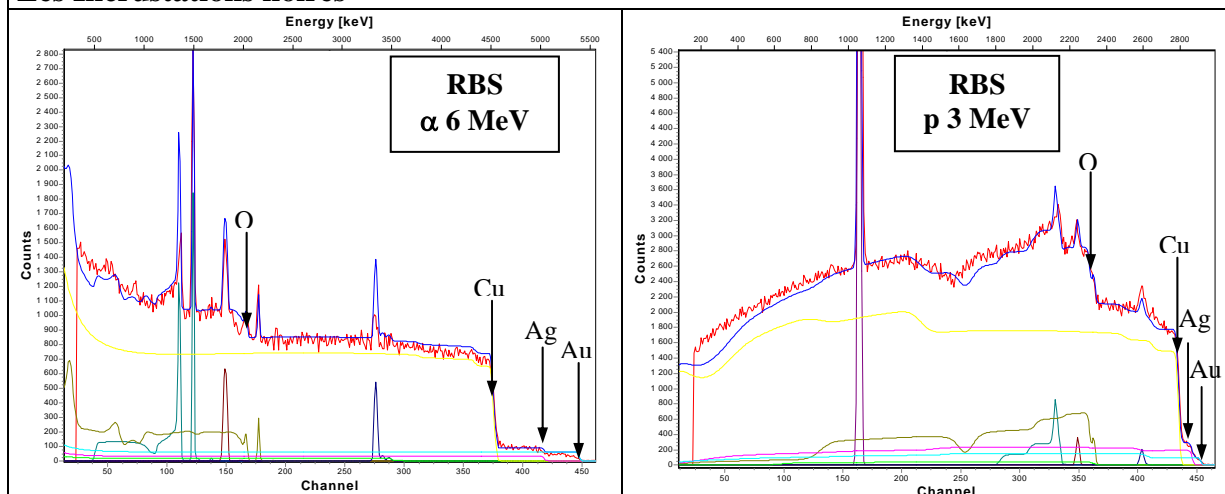
	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Au	Pb
Flamme	0,26	99,3	< 0,15	< 0,10	< 0,15	< 0,30	< 0,10	< 0,10
Toge de Straton	0,32	99,5	< 0,10	< 0,05	< 0,15	< 0,10	< 0,10	< 0,10

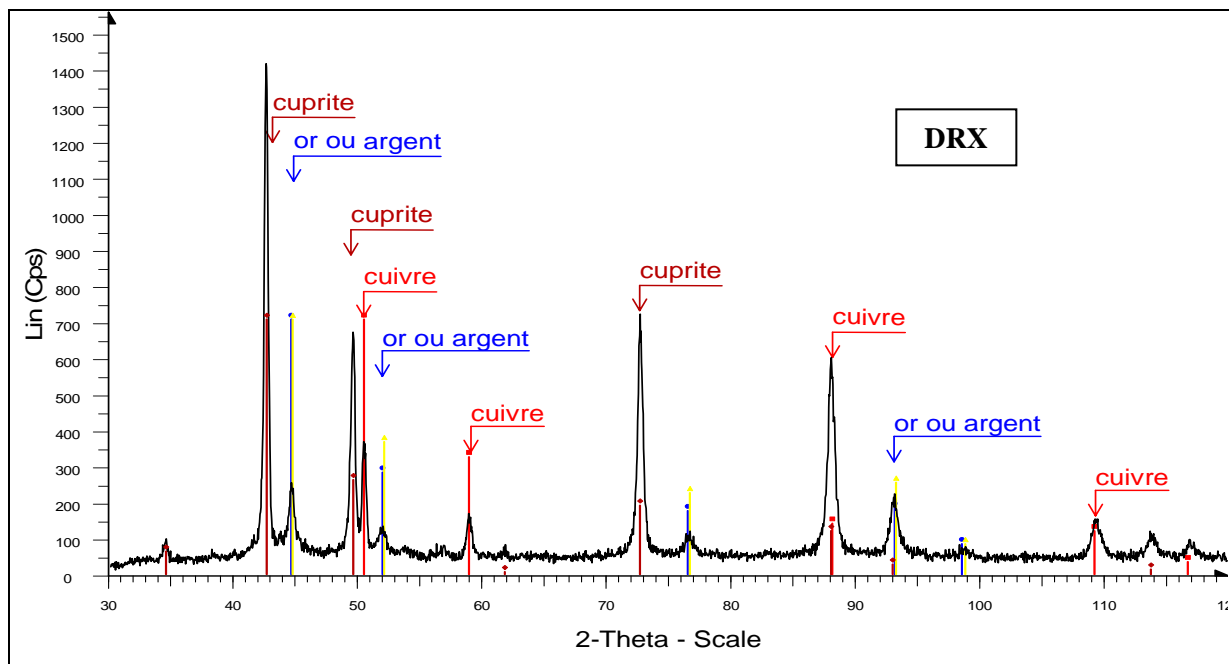
Les compositions de deux incrustations de couleur rouge, la flamme et la toge de Straton, ont été déterminées : il s'agit de **cuivre non allié** avec comme impureté majoritaire le fer (0,3 % en masse).

	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Au	Pb
Colonne gauche du temple	0,3	<b>80,7</b>	<b>15,9</b>	< 0,10	< 0,15	<b>1,6</b>	< 0,70	<b>1,2</b>
Front du lion	0,27	<b>74,5</b>	<b>22,7</b>	< 0,05	0,33	<b>1,3</b>	< 0,90	< 0,10

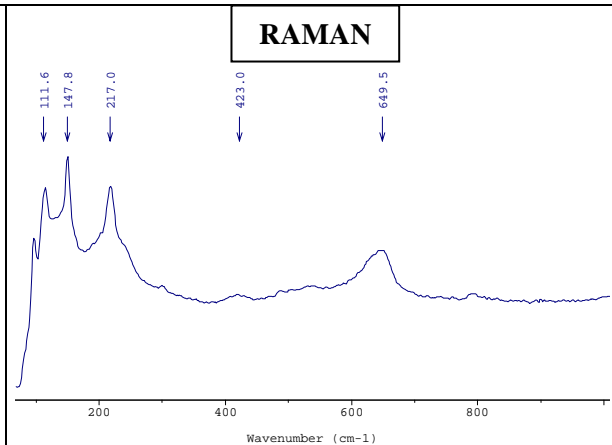
Pour appréhender la composition des incrustations de couleur jaune, nous avons analysé deux éléments de la coupe, la colonne gauche du temple et le front du lion. Ils révèlent un **laiton à environ 20 % en masse de zinc**, avec un ajout de plus de 1 % d'étain. L'impureté majoritaire est le fer (0,3 %).

### Les Incrustations noires

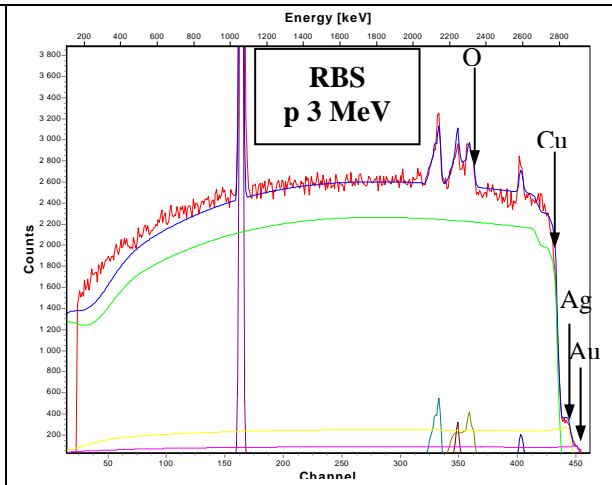
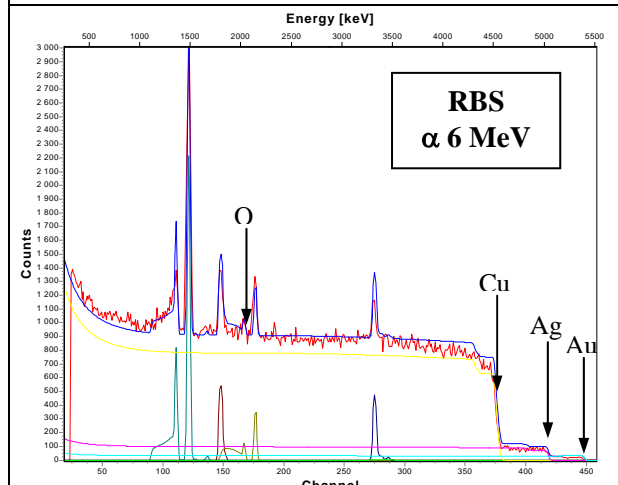




L'analyse RBS effectuée sous faisceau d'alpha de 6 MeV (à gauche) et sous faisceau de proton de 3MeV (à droite) montre une patine très homogène d'épaisseur  $120 \cdot 10^{18}$  at/cm<sup>2</sup> soit environ 15  $\mu$ m (le substrat est juste atteint par le faisceau de protons de 3 MeV dont la composition est principalement du cuivre et de l'oxygène contenant également de l'or et de l'argent, surmontée d'une fine couche de cire de protection). L'analyse en Diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de cuprite, on note également la présence en faible quantité de sulfure ou de sulfates de cuivre. L'analyse en micro-spectrométrie RAMAN confirme la présence de cuprite (bandes à 220 et 630 cm<sup>-1</sup>).



**Les incrustations brunes**



Les spectres obtenus sur la patine brune (feuilles de l'arbre et mât du bateau) montrent la présence d'une patine composée également de cuivre et d'oxygène contenant de l'argent. Cette patine est très fine :  $3.10^{18}$  at/cm<sup>2</sup> soit environ 0,4µm et est aussi composée de cuprite comme le montre les analyses en diffraction des rayons X et en spectrométrie RAMAN. Le spectre Raman montre cependant des différences notables avec le spectre de la patine noire (atténuation de la bande à 150 cm<sup>-1</sup> présence d'une bande à 290 cm<sup>-1</sup>) qui montre une différence dans la structure des deux cuprites mais que nous ne pouvons pas identifier à l'heure actuelle.

