SYNTHESE DE L'ANALYSE DES RAPPORTS INGEMMET

Lilian Cristofol Ingénieur d'études en science des matériaux / caractérisation Novembre 2018

SOMMAIRE

Introduction	1
1. Lot n°1 - échantillon 01 : roche	2
1.1 Présentation	2
1.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	2
1.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	3
2. Lot n°1 - échantillon 02 : implant métallique de Josephina	4
2.1 Présentation	4
2.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	4
2.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	5
3. Lot n°1 - échantillon 03 : implant métallique annulaire d'une main tridactyle	6
3.1 Présentation	6
3.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	6
3.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	7
4. Lot n°1 - échantillon 04 : implant métallique d'une main tridactyle	8
4.1 Présentation	8
4.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	8
4.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	9
5. Lot n°2 - échantillon 01 : implant métallique de la hanche d'Alberto	10
5.1 Présentation	10
5.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	10
5.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	11
6. Lot n°2 - échantillon 02 : objet métallique sous forme de croix	12
6.1 Présentation	12
6.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS	12
6.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude	13
7. Remarques complémentaires	14

Introduction

L'objectif de ce document est de présenter de façon synthétique l'ensemble des résultats des microanalyses élémentaires réalisées en EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) et conduites par INGEMMET sur six échantillons qui leur ont été soumis par l'institut INKARI-CUSCO.

Le but est ici d'évaluer -dans la limite des résultats obtenus- la pertinence de l'authenticité des objets dont ont été extraits les échantillons analysés, replacés dans le contexte d'étude, à savoir des objets possiblement d'époque précolombienne.

Dans cette synthèse pour chaque échantillon, après présentation, un résumé condensé des caractéristiques chimiques élémentaires notables mesurées en microanalyses par EDS est exposé, suivi d'une brève discussion dans le contexte d'étude.

Pour le détail complet des analyses de chaque échantillon exposé ici, se reporter au rapport "ANALYSE DES RAPPORTS INGEMMET".

Bonne lecture.

1. Lot n°1 - échantillon 01 : roche

1.1 Présentation

L'échantillon 01 du lot n°1 est composé de plusieurs fragments de roche parmi lesquels trois sont prélevés pour les analyses :



Échantillon 01 du lot n°1 (à gauche) - Photo à la loupe binoculaire de l'échantillon 01 (au milieu) - Fragments de l'échantillon 01 sur plot pour analyse (à droite).

1.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 3 zones sont analysées sur les fragments prélevés, pour un total de 39 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires.

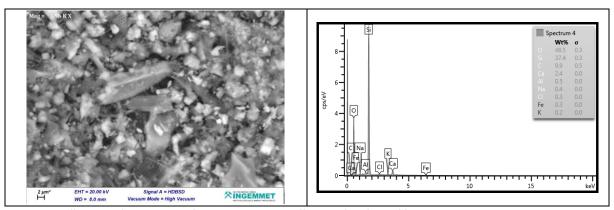


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 01 du lot n°1. Le spectre montre une signature chimique siliceuse de l'échantillon.

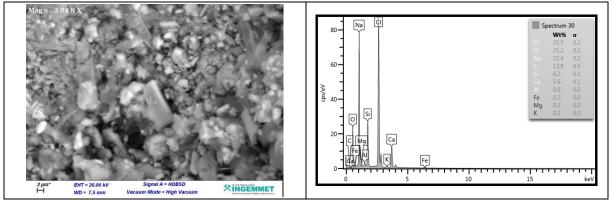


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 01 du lot n°1. Le spectre montre une signature chimique corrélable à une évaporite type halite.

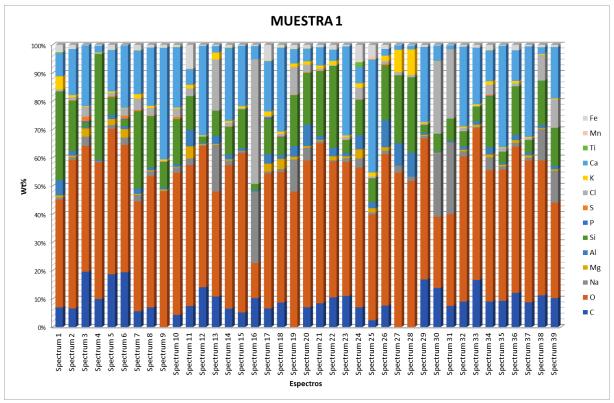


Tableau récapitulatif des mesures de concentrations massiques réalisées EDS pour l'échantillon 01 du lot n°1. On remarque plusieurs profils de composition similaires à des profils de composition chimique minérale.

En synthèse, cet échantillon serait une roche sédimentaire de type grès, comme le montre sa composition élémentaire, qui indique la possible présence -outre des grains de quartz- de minéraux caractéristiques de roches ignées, cimentés par une matrice carbonatée.

On note la présence pour cet échantillon de restes d'organismes microfossiles, dont la nature exacte reste à déterminer, bien qu'il soit fort probable que ce soit des diatomées (morphologie, chimisme). Il est par ailleurs délicat de déterminer si ces restes microfossiles sont intrinsèques à l'échantillon ou un apport exogène.

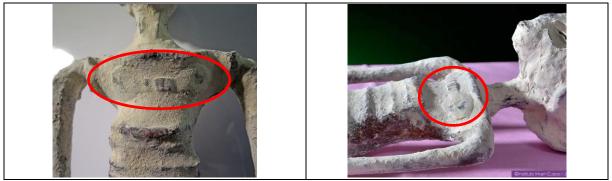
1.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude, cet échantillon concorde tout à fait avec la géologie péruvienne, cependant il est difficile d'en tirer une information substantielle sans investigations beaucoup plus poussées : il serait éventuellement possible d'identifier le gisement source, cependant aux échelles géologiques (plusieurs centaines/milliers de kilomètres), cela n'aurait que peu de pertinence pour la localisation précise d'un lieu, par exemple.

2. Lot n°1 - échantillon 02 : implant métallique de Josephina

2.1 Présentation

Cet échantillon est composé de plusieurs fragments extraits de l'implant pectoral de Josephina, parmi lesquels trois sont prélevés pour les analyses.



Photographies de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 02 du lot n°1 (entouré en rouge).

2.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 5 zones sont analysées sur les fragments prélevés, pour un total de 70 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires.

En complément, une cartographie en EDS des éléments carbone, oxygène, silicium, soufre, chlore, calcium et cuivre est réalisée sur un des trois fragments.

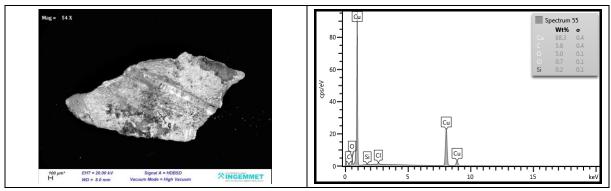
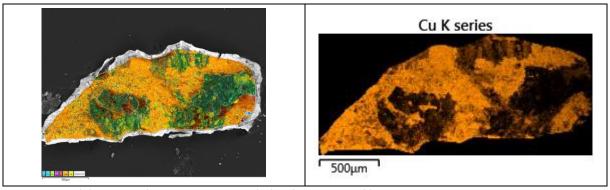


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 02 du lot n°1. Ce spectre montre une zone riche en cuivre Cu du fragment analysé.



Cartographie élémentaire (C, O, Si, S, Cl, Ca, Cu) d'un fragment de l'échantillon 02 du lot n°1.

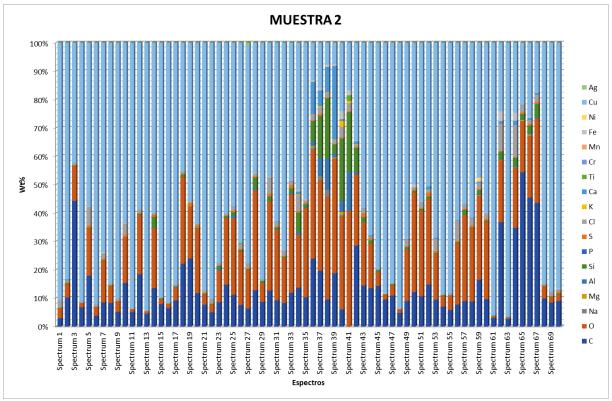


Tableau récapitulatif des mesures de concentrations massiques en EDS réalisées sur l'échantillon 01 du lot n°1. L'échantillon est en majorité constitué de cuivre. On observe également la présence de minéraux.

Cet échantillon est composé en majorité de cuivre métallique (85% massique en moyenne pour les zones les plus pures), dont l'altération partielle est observée à travers la formation de produit d'oxydation comme la cuprite ou la ténorite, ou de minéraux d'altération comme l'atacamite ou la brochantite. Ce cuivre contient par ailleurs des impuretés (fer, soufre, ...), qui pourraient être caractéristiques du minerai dont a été extrait le cuivre utilisé pour la conception de l'implant. Ces impuretés pourraient également donner des indications quant au mode d'extraction employé, notamment à travers la présence de soufre (extraction possible à partir de sulfures type chalcocite). Les concentrations de soufre et de chlore caractéristiques des produits d'altération observés tels que l'atacamite pourraient indiquer une altération ayant opérée dans un lieu à l'atmosphère riche en chlore et/ou en soufre, tels qu'un environnement côtier ou volcanique, ou dans un environnement pollué (usine, gaz d'échappement).

On observe également pour cet échantillon une signature chimique minérale (carbonate, silicates, sels), qui peut être la conséquence d'un apport exogène (gangue qui enveloppe l'implant) ou de cristallisations in situ à la faveur de certaines conditions.

2.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude, cet échantillon est tout à fait concordant en termes de composition chimique (cuivre dont la pureté -perfectible- est tout à fait compatible avec les méthodes de raffinage connues et accessibles à l'époque) avec un objet d'époque précolombienne. Par ailleurs, les produits d'oxydation et d'altération observés mettent en jeu des processus lents et contribuent ainsi à corroborer l'ancienneté de l'objet dont est extrait l'échantillon, sous réserve que celui-ci n'ai été exposé à environnement très agressif (pollution atmosphérique). La signature minérale observée irait également dans ce sens, en cas de cristallisation in situ (processus lent).

3. Lot n°1 - échantillon 03 : implant métallique annulaire d'une main tridactyle

3.1 Présentation

Cet échantillon est un fragment extrait d'un implant annulaire prélevé sur la main tridactyle remise par Paul Ronceros à l'institut INKARI-CUSCO.



Photographies de la main tridactyle où est implanté l'objet source de l'échantillon 03 du lot n°1 (entouré en rouge).

3.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 4 zones sont analysées sur le fragment prélevé, pour un total de 27 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires. Une cartographie élémentaire est également réalisée sur une zone de ce fragment.

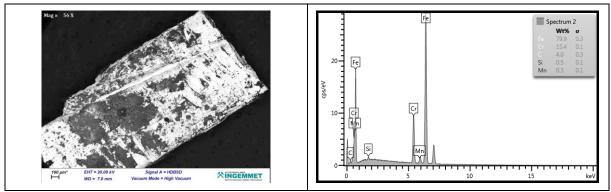
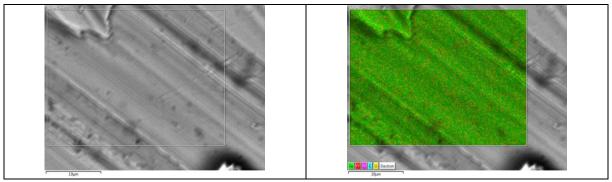


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 03 du lot n°1. Ce spectre montre une zone riche en fer Fe et chrome Cr, ainsi que la présence de manganèse Mn.



Cartographie élémentaire avec éléments (C, O, Si, Cr, Fe) d'une zone du fragment de l'échantillon 03 du lot n°1. Le chrome se localise ponctuellement, sous la forme de petites inclusions.

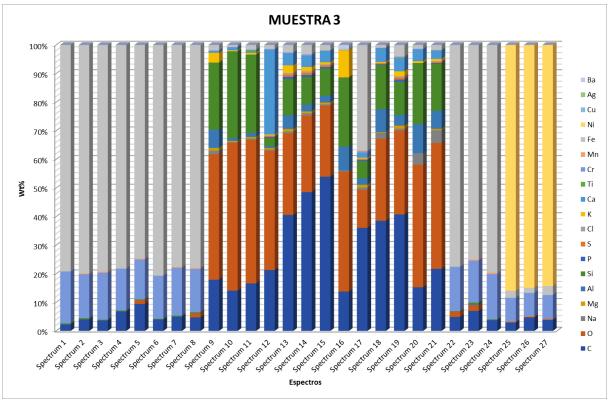


Tableau récapitulatif des mesures de concentrations massiques en EDS sur l'échantillon 03 du lot n°1. On note les concentrations de fer, chrome, ainsi que la signature élémentaire minérale et du nickel, confiné à une seule zone

Cet échantillon est composé d'un alliage fer-carbone (moyenne 78% de fer pour 5% de carbone) riche en chrome (moyenne 16%), cependant l'analyse EDS ne permet pas de trancher entre un acier (inoxydable) ou une fonte (blanche). On note que si cet alliage ne contient pas de nickel dans sa composition intrinsèque, on le détecte par contre très localement sur une des zones d'analyse dans une concentration presque pure (moyenne 85%), ce qui indiquerait l'existence d'une couche de passivation au nickel pour cet échantillon (hypothèse à considérer en dehors d'un possible apport exogène, avec la pollution par les outils ayant servi à l'extraction, par exemple). Nous aurions donc pour cet échantillon un acier ou une fonte, peut-être recouvert en surface d'une couche de nickel, plausiblement déposé par galvanoplastie (bain chimique ou électrolytique).

On observe également une signature chimique minérale pour cet échantillon, qui est probablement d'origine exogène (gangue minérale).

3.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude (en dehors des considérations de compositions élémentaires : acier ou fonte, galvanoplastie au nickel, etc.), le plus gros "problème" que pose cet échantillon est qu'il n'existe pas à ce jour parmi les objets manufacturés d'époque précolombienne répertoriés, d'objets constitués d'alliage base fer. La principale raison est purement technique : les civilisations de cette époque ne maitrisaient pas les techniques requises pour l'extraction et le travail du fer.

L'unique alternative pour expliquer cette "anomalie" dans l'hypothèse d'un objet élaboré par une civilisation précolombienne serait la conception de l'objet source dont est extrait l'échantillon à partir de fer natif d'origine météoritique (observé dans d'autres civilisations antiques), de composition chimique équivalente.

4. Lot n°1 - échantillon 04 : implant métallique d'une main tridactyle

4.1 Présentation

Cet échantillon est composé de plusieurs fragments extraits d'un implant (en forme de disque) d'une des mains tridactyles. Trois fragments sont prélevés de cet échantillon pour les analyses.



Photographies de l'implant métallique dont est extrait l'échantillon 04 du lot n°1.

4.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 3 zones sont étudiées sur les fragments prélevés, pour un total de 23 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires. Une cartographie élémentaire est également réalisée.

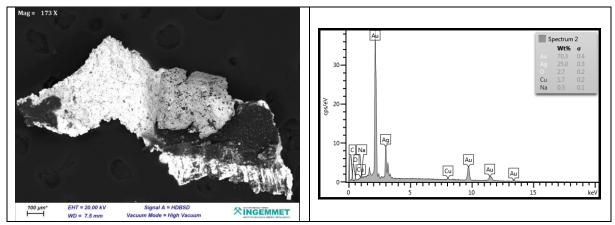
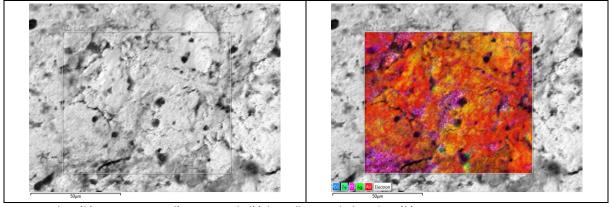


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 04 du lot n°1. Ce spectre montre une zone riche en argent Ag et en or Au, ainsi que la présence de cuivre Cu.



Cartographie élémentaire EDS d'une zone de l'échantillon 04 du lot n°1 : éléments O, Fe, Cu, Ag, Au.

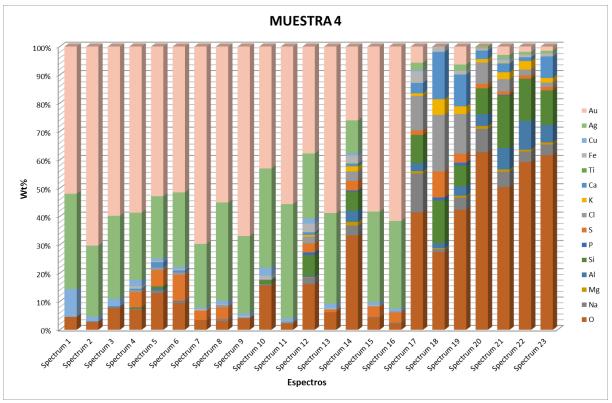


Tableau récapitulatif des mesures de concentrations massiques en EDS de l'échantillon 04 du lot n°1. On note les concentrations d'or et d'argent en proportion quasi-constante, ainsi qu'une signature chimique minérale.

Cet échantillon est composé majoritairement d'un alliage or-argent (et dans une moindre mesure, cuivre), dans une proportion moyenne d'environ 60% d'or pour 30% d'argent (environ 10% de cuivre), hors hypothèse sur éventuelle technique de manufacture de l'objet source (voir ci-après). On observe la présence d'autres éléments comme notamment le fer présent sous forme d'inclusion si on se réfère à la cartographie élémentaire, ce qui pourrait être une indication quant à la source de l'alliage utilisé pour la fabrication de l'objet dont est extrait l'échantillon 04 : il pourrait s'agir d'un alliage or-argent natif, ce qui est compatible avec la minéralogie péruvienne. Il est par ailleurs possible qu'une technique de finition type "dorure par appauvrissement ait été appliquée à l'objet, auquel cas les valeurs des concentrations massiques mesurées ne seraient que représentatives de la proche surface de l'échantillon et l'alliage probablement proportionnellement plus riche en cuivre (type *tumbaga*). On retrouve ici également une signature chimique minérale (carbonates, silicates, sels), conséquence soit d'un apport exogène (gangue minérale qui enveloppe l'échantillon), ou de cristallisations in situ

(processus lents à la faveur de certaines conditions qui témoignerait de l'ancienneté de l'objet source).

4.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude, cet alliage or-argent est tout à fait concordant en termes de composition avec les alliages utilisés à l'époque précolombienne. La présence d'impuretés tel que le fer en inclusion va également dans ce sens, plausible indicateur de l'utilisation d'un alliage or-argent natif pour la conception de l'objet, en l'absences de procédés complètement maitrisés par les métallurgiste précolombien pour l'élaboration de ce type d'alliage. Il est également plausible qu'une finition type "dorure par appauvrissement" ait été appliqué à l'objet source de l'échantillon, dont l'alliage serait alors un alliage or-argent-cuivre caractéristique de nombreux objets d'époque précolombienne et significativement plus riche en cuivre en proportion massique, le *tumbaga*.

5. Lot n°2 - échantillon 01 : implant métallique de la hanche d'Alberto

5.1 Présentation

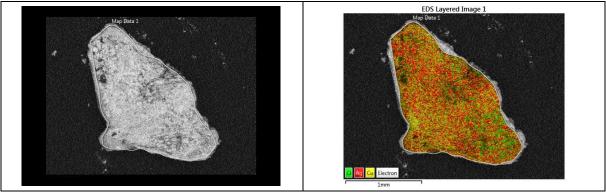
Cet échantillon est un fragment extrait de l'implant de la hanche droite d'Alberto, qui a la géométrie d'un disque si l'on se réfère aux photographies, radiographies et scanners disponibles.



Photographies de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 01 du lot n°2 (entouré en rouge).

5.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 3 zones sont étudiées sur le fragment prélevé, pour un total de 13 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires. Une cartographie élémentaire (chlore, cuivre, argent) est également présentée en introduction.



Cartographie élémentaire de l'échantillon 01 du lot n°2 (Cl, Cu, Ag). La répartition semble homogène à cette échelle.

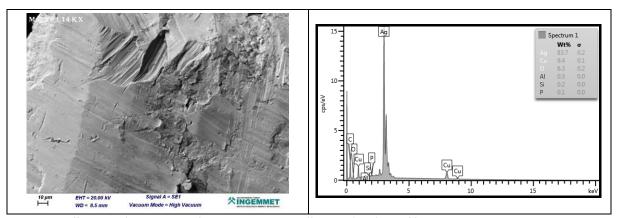


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 01 du lot n°2. Ce spectre montre une zone riche en argent Ag, ainsi que la présence de cuivre Cu.

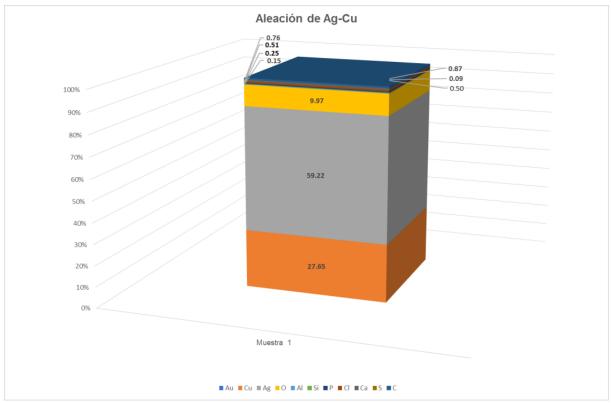


Diagramme récapitulatif des mesures de concentrations massiques effectuées en EDS sur l'échantillon 01 du lot n°2. Cet échantillon est majoritaire constitué d'un alliage cuivre-argent, avec des traces d'or.

Cet échantillon est constitué d'un alliage cuivre-argent, dans un rapport de proportion massique allant d'environ 10% de cuivre pour 90% d'argent à 10% d'argent pour 80% de cuivre, selon la zone analysée. La composition moyenne est estimable à environ 25% de cuivre pour 50% d'argent Ces disparités sont conditionnées par plusieurs facteurs, dont les principaux sont la composition de l'alliage utilisé pour la fabrication de la pièce (rapport cuivre/argent qui va favoriser certaines microstructures), la méthode de manufacture utilisée (coulage, battage à froid, finition de la pièce, etc.) conjointement à l'orientation de l'échantillon lors des analyses (conditionnée elle aussi par son extraction de l'objet source).

On retrouve encore une signature chimique minérale (carbonates, silicates, sels), qui pourrait par ailleurs être aussi être d'origine organique du fait des éléments mis en jeu, notamment avec le phosphore qui entre dans la composition des os.

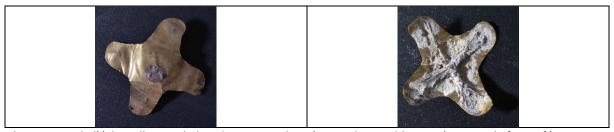
5.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude, la composition de cet échantillon est tout à fait concordante avec les compositions-type répertoriées pour des objets d'époque précolombienne conçus à partir d'un alliage cuivre-argent. La microstructure observable en imagerie topographique semble indiquer que l'objet source a été conçu par emboutissage de feuillets d'alliage cuivre-argent par battage à froid, technique par ailleurs répertoriée pour la conception de nombreux objets d'époque précolombienne. Concernant la biocompatibilité d'un implant conçu à partir d'un tel alliage, compte-tenu de l'activité chimique du cuivre et de l'argent selon le contexte (pH, ...), les conséquences histologiques sur un organisme vivant seraient incertaines et requiert l'avis d'un spécialiste.

6. Lot n°2 - échantillon 02 : objet métallique sous forme de croix

6.1 Présentation

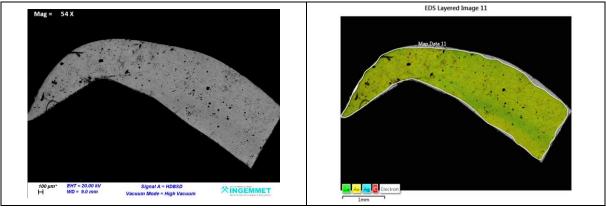
Cet échantillon se compose de deux fragments extraits d'un objet métallique en forme de croix.



Objet source de l'échantillon 02 du lot n°2. On note la présence de possibles minéraux sur la face inférieure.

6.2 Résumé des résultats de caractérisation en MEB/EDS

Pour cet échantillon, 3 zones sont étudiées sur le fragment prélevé, pour un total de 13 spectres effectués, avec pour chacun une mesure des concentrations massiques élémentaires. Une cartographie élémentaire (chlore, cuivre, argent) est également présentée en introduction.



Cartographie élémentaire EDS de l'échantillon 02 du lot n°2 : carbone C, cuivre Cu, argent Ag et or Au. On observe qu'à cette échelle, la distribution spatiale de l'or et du cuivre semble homogène.

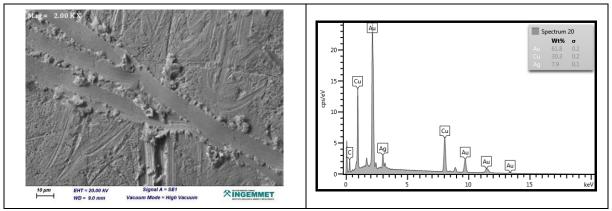


Image MEB (à gauche) et spectre d'acquisition en EDS (à droite) tirés de l'échantillon 02 du lot n°2. Ce spectre montre une zone riche en or Au et cuivre Cu, ainsi que la présence d'argent Ag. Sur l'image MEB, on remarque une texture de surface poreuse sur les zones non altérées.

Pour conclure, l'ensemble des mesures de concentrations massiques réalisées en EDS pour chaque zone de cet échantillon est moyenné et représenté dans le diagramme récapitulatif suivant :

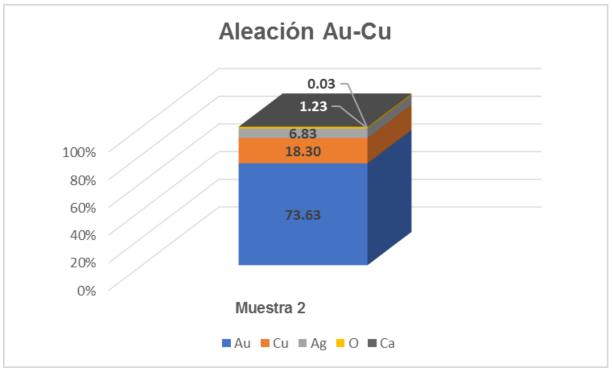


Diagramme récapitulatif des mesures de concentrations massiques effectuées en EDS sur l'échantillon 02 du lot n°2. Cet échantillon est majoritaire constitué d'un alliage or-cuivre, ou tumbaga, avec des traces d'argent.

Cet échantillon présente la composition chimique d'un alliage or-cuivre (avec un peu d'argent, de 5 à 7% massique en moyenne), appelé *tumbaga*. Le rapport de concentration massique moyen or/cuivre varie d'environ 8% de cuivre pour 85% d'or à 26% de cuivre pour 65% d'or, selon les zones analysées.

Les analyses montrent encore une signature chimique minérale (carbonates, silicates), possiblement induites par une pollution exogène.

6.3 Discussion des résultats dans le contexte d'étude

Dans le contexte d'étude, l'alliage or-cuivre(-argent) qui compose cet échantillon est caractéristique d'objets manufacturés d'époque précolombienne, il porte le nom de *tumbaga*. De nombreux objets élaborés à partir de cet alliage ont été répertoriés. Il est par ailleurs intéressant de noter que les disparités de mesure de concentration seraient la conséquence d'une technique de finition d'objets élaborés en *tumbaga*, la dorure par appauvrissement, technique régulièrement mise en œuvre par les métallurgistes de l'époque précolombienne afin d'embellir les objets conçus. L'hypothèse de l'application de cette technique sur cet objet est en outre corroborée par la texture de surface poreuse des zones non altérées, texture poreuse observable sur l'image MEB réalisée en contraste topographique. Cet échantillon présente donc de nombreux indices qui attestent d'une plausible origine antique.

7. Remarques complémentaires

En ce qui concerne l'ensemble des échantillons métalliques, on peut souligner qu'aucune trace d'arsenic (As) n'est mesurée, d'après les microanalyses chimiques en EDS.

Ceci peut être un indicateur important quant à l'origine des objets dans le contexte d'étude (époque précolombienne): l'arsenic, utilisé pour la première fois par la culture Moche, était parfois adjoint en tant que durcisseur dans les alliages, on le retrouvera de ce fait dans plusieurs objets d'époque précolombienne. On note aussi que cet élément peut être présent ou absent des minerais sources servant à l'élaboration des alliages utilisés, ce qui peut être un lieu quant aux lieux d'origines des minerais servant à concevoir les alliages (Petersen G. Georg, William E. Brooks, *Mining and Metallurgy in Ancient Perú*), conjointement à la culture ayant conçu les objets, outre les méthodes d'extraction des minerais et de fabrication mises en œuvre.

La même observation peut être faite pour l'élément étain Sn, pour lequel aucune trace n'a été détectée au cours des microanalyses élémentaires des différents échantillons métalliques.

Ce métal, utilisé pour la fabrication du bronze (alliage cuivre-étain), n'a été utilisé significativement par les civilisations précolombiennes qu'à partir de la fin de la culture Moche/début de la culture de la culture Inca (soit il y a environ 1400 ans), sur la base des analyses de compositions chimiques disponibles et effectuées sur plusieurs objets répertoriés datant de ces époques (Petersen G. Georg, William E. Brooks, *Mining and Metallurgy in Ancient Perú*). L'étain dans les alliages antérieurs à cette période n'est présent qu'à titre d'impureté (en source des minerais utilisés). Cet indicateur, l'absence d'étain dans les différents échantillons métalliques analysés, peut être un indicateur fort quant à la période de fabrication des objets sources correspondants dans le contexte d'étude (civilisations précolombiennes).