

ANALYSE DES RAPPORTS INGEMMET

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

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE I : PRÉAMBULE TECHNIQUE	2
1. Le Microscope Électronique à Balayage - MEB (ou SEM pour "Scanning Electron Microscope") ..	2
2. Les détecteurs du MEB (les images en niveaux de gris des documents INGEMMET).....	4
2.1 Le détecteur d'électrons secondaires (SE pour "Secondary Electron")	4
2.2 Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE pour "BackScattered Electron")	4
3. L'analyse à dispersion d'énergie et son détecteur associé, l'EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).....	7
PARTIE II : ANALYSE DES RÉSULTATS DU LOT D'ÉCHANTILLONS N°1	16
1. Lot n°1 - échantillon 01 (page 001)	18
1.1 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 01 (page 003).....	19
1.2 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 02 (page 011).....	21
1.3 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 03 (page 022).....	22
1.4 Conclusions pour l'échantillon 01 du lot n°1 (page 032).....	23
2. Lot n°1 - échantillon 02 (page 034)	24
2.1 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 01 (page 036).....	25
2.2 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 02 (page 044).....	28
2.3 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 03 (page 052).....	30
2.4 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 04 (page 065).....	32
2.5 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 05 (page 075).....	33
2.6 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 06 - cartographie élémentaire (page 082)	35
2.7 Conclusions pour l'échantillon 02 du lot n°1 (page 086).....	36
3. Lot n°1 - échantillon 03 (page 087)	37
3.1 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 01 (page 089).....	38
3.2 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 02 (page 097).....	42
3.3 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 03 (page 105).....	44
3.4 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 04 (page 109).....	45
3.5 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 05 - cartographie élémentaire (page 113)	47
3.6 Conclusions pour l'échantillon 03 du lot n°1 (page 116).....	48
4. Lot n°1 - échantillon 04 (page 117)	49
4.1 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 01 (page 119).....	50
4.2 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 02 (page 125).....	53
4.3 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 03 (page 132).....	55
4.4 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 04 - cartographie élémentaire (page 138)	57
4.5 Conclusions pour l'échantillon 04 du lot n°1 (page 141).....	59

PARTIE III : ANALYSE DES RÉSULTATS DU LOT D'ÉCHANTILLONS N°2	60
1. Lot n°2 - échantillon 01 (page 01)	62
1.1 Lot n°2 - échantillon 01 - préambule technique.....	63
1.2 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 01 (page 03).....	68
1.3 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 02 (page 07).....	72
1.4 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 03 (page 11).....	75
1.5 Conclusions pour l'échantillon 01 du lot n°2 (page 15).....	78
2. Lot n°2 - échantillon 02 (page 16)	80
2.1 Lot n°2 - échantillon 02 - zone 01 (page 18).....	83
2.2 Lot n°2 - échantillon 02 - zone 02 (page 23).....	85
2.3 Conclusions pour l'échantillon 02 du lot n°2 (page 28).....	88
PARTIE IV : SYNTHES	89
1. Lot n°1 - échantillon 01	89
1.1 Caractérisations MEB et EDS	89
1.2 Discussion	90
2. Lot n°1 - échantillon 02	90
2.1 Caractérisations MEB et EDS	90
2.2 Discussion	91
3. Lot n°1 - échantillon 03	91
3.1 Caractérisations MEB et EDS	91
3.2 Discussion	92
4. Lot n°1 - échantillon 04	92
4.1 Caractérisations MEB et EDS	92
4.2 Discussion	93
5. Lot n°2 - échantillon 01	94
5.1 Caractérisations MEB et EDS	94
5.2 Discussion	95
6. Lot n°2 - échantillon 02	95
6.1 Caractérisations MEB et EDS	95
6.2 Discussion	96
7. Remarques complémentaires	96
RÉFÉRENCES	97

Note : pour chaque échantillon sont indiqués entre parenthèses les numéros de page des rapports INGEMMET correspondants

INTRODUCTION

L'objet du présent document est l'interprétation des résultats de microanalyses élémentaires réalisées en EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) et conduites par INGEMMET sur six échantillons (un minéral et cinq métalliques) qui leur ont été soumis par l'institut INKARI-CUSCO.

Un des buts de ce rapport étant de rendre ces résultats abordables par le plus grand nombre de personnes non-spécialistes des domaines couverts et techniques mises en œuvre, de nombreux raccourcis, simplifications et approximations techniques seront employés, ceci dans un souci d'intelligibilité, sans nuire toutefois à la réalité théorique, dans une certaine mesure. En support, un préambule technique simplifié est proposé en première partie afin d'aborder et évaluer au mieux la teneur des informations livrées dans les rapports d'INGEMMET.

En ce qui concerne les phases de discussions et analyses interprétatives en conclusion de chaque échantillon, toutes ont fait l'objet d'une recherche bibliographique en correspondance et consignée dans la dernière partie : aucune affirmation factuelle (technique ou historique) n'est énoncée sans renvoi vers les publications sources d'information, ou en l'absence de celles-ci, les précautions de rigueur sont clairement énoncées. Il est par toutefois possible d'avoir omis quelques renvois. Merci de me signaler le cas échéant ces oublis, que je corrigerai dans les meilleurs délais.

Bien entendu, les conclusions formulées pour chaque échantillon ne sont présentées qu'à titre d'hypothèses, énoncées sur la base des résultats obtenus et des études existantes.

Bonne lecture.

PARTIE I : PRÉAMBULE TECHNIQUE

Afin d'appréhender au mieux les données compilées dans les rapports INGEMMET, il est indispensable d'aborder du point de vue technique les outils qui ont permis ces analyses, afin de mieux apprécier la nature de ces informations, que ce soit sur le plan qualitatif ou quantitatif.

Pour être le moins rébarbatif possible, je vais m'attacher à décrire le plus synthétiquement possible chaque maillon matériel indispensable pour réaliser ce type d'analyses, à savoir des analyses semi-quantitatives de composition chimique élémentaire de divers matériaux (minéraux et métaux, en l'occurrence) par spectroscopie dispersive en énergie des photons X.

Je vais détailler en trois étapes, dans un développement pas forcément naturel pour les initiés, mais qui donnera, je l'espère, quelques clefs indispensables à une appréciation optimale de ce rapport pour les non-spécialistes.

1. Le Microscope Électronique à Balayage - MEB (ou SEM pour "Scanning Electron Microscope")

Premier maillon indispensable de la chaîne d'analyse, le MEB tel que nous le connaissons aujourd'hui a été conçu dans les années 60 [1] pour, en résumé, augmenter le pouvoir de résolution dans le domaine de la microscopie. Fondamentalement, l'idée "lumineuse" a été d'utiliser un faisceau d'électrons au lieu de la lumière naturelle, comme c'est le cas en microscopie optique "classique", où l'échantillon est traversé par un faisceau de lumière du domaine visible (technique que l'on peut qualifier de microscopie photonique), pour générer une image agrandie d'un échantillon.

Le MEB a donc permis de s'affranchir de la limitation en longueur d'onde induite par la lumière visible utilisée en microscopie optique (photonique), et de fait, de la résolution maximale atteignable avec celle-ci (résolution qui correspond à environ 0,2 μm).

Pour fixer les idées, en MEB, sur les derniers modèles les plus courants, les résolutions classiquement atteintes sont de l'ordre de 1,5 nm (soit 0,0015 μm).

Le concept en microscopie électronique à balayage est non plus d'observer un échantillon traversé par un faisceau de lumière blanche, mais de balayer la surface de celui-ci avec un faisceau d'électrons afin de générer une image, en tirant partie de l'interaction électron-matière (cf. Fig. 1).

Ce faisceau d'électrons généré dans le MEB, lors du balayage en boucle de l'échantillon, va permettre de "générer" en chaque point (comprendre pixel) à travers divers mécanismes où il va interagir avec l'échantillon (interaction électron-matière cf. Fig. 1) de l'information sous forme de particules aux propriétés diverses (électrons, photons X, etc.).

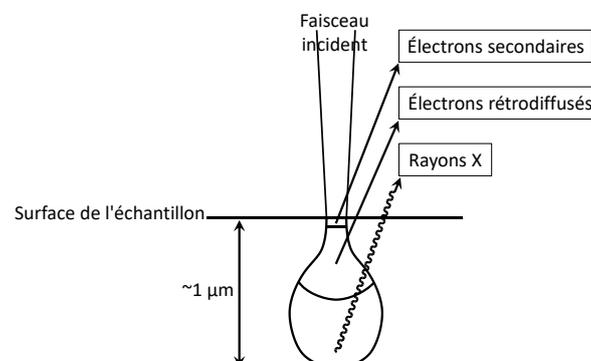


Fig. 1. Représentation en coupe, schématique simplifiée, de l'interaction électron-matière, limitée aux seules interactions qui nous intéressent dans le cadre des rapports INGEMMET (électrons secondaires, rétrodiffusés et rayons X). Échelle indiquée à titre d'ordre de grandeur.

Dans les premiers temps du MEB, seuls les électrons émis et requis pour l'imagerie seront utilisés (électrons secondaires de faible énergie), mais il est possible, comme on va le voir après, d'extraire d'autres informations de l'interaction électron-matière (chimie, etc.), ce qui fait aujourd'hui du MEB - couplé avec les détecteurs adéquats- un outil quasi incontournable en analyse des matériaux.

L'idée fondamentale est que les particules émises sous l'incidence du faisceau électronique vont être caractéristiques du point d'interaction entre le faisceau et le matériau considéré à l'instant t du balayage, que ce soit sur le plan géométrique, chimique, etc.

Ce sont donc les particules issues de l'interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon qui vont nous permettre d'effectuer diverses analyses, d'où l'importance de comprendre un peu comment fonctionne un MEB : on ne va s'attarder que sur certaines propriétés du faisceau d'électrons (ou faisceau électronique) dans le cadre de l'interaction électron-matière, il n'est pas nécessaire de détailler plus pour le MEB dans le cadre de l'interprétation des données du rapport INGEMMET.

Avant de poursuivre et pour être un peu concret, comment se présente un MEB ?

On ne va retenir que deux organes, toujours dans un but de concision : la chambre (volume total environ 15-20 L pour les modèles récents, variable selon les constructeurs), dans laquelle sont placés les échantillons à analyser. Cette chambre est surmontée d'une colonne électronique, qui va permettre de générer et focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser, faisceau qui va balayer en continu une surface analysée de l'échantillon. Le tout est maintenu sous vide (secondaire) à l'aide de pompes, vide requis pour pouvoir générer un faisceau d'électrons cohérent et détecter les particules émises lors de l'interaction électron-matière.

Pour générer ce faisceau d'électrons et traiter les particules émises, il faut travailler en vide suffisamment poussé (High Vacuum "HV" sur les documents INGEMMET), ce qui implique certaines contraintes sur l'échantillon et la façon dont est récupéré le signal (les particules) à détecter, contraintes qui peuvent parfois être contournées en mode "VP" ("Variable Pressure", qui évite de travailler en vide secondaire, mais avec d'autres contraintes, du coup).

Note : je ne détaille pas ici les différentes technologies existantes pour générer le faisceau d'électrons (thermoionique, FEG), toutefois il serait intéressant de demander à INGEMMET la technologie en œuvre dans le MEB qu'ils ont utilisé, par curiosité.

Les propriétés du faisceau d'électrons selon les réglages appliqués (haute tension, intensité, etc.), vont conditionner le volume d'interaction (de l'ordre du μm^3) entre le faisceau et le matériau, ainsi que la résolution maximale atteignable (aspect secondaire dans le contexte des rapports INGEMMET, ce n'est pas la résolution qui nous intéresse ici).

INGEMMET a travaillé avec une haute tension de 20 kV pour générer le faisceau d'électrons, qui est une valeur classiquement utilisée pour effectuer des analyses chimiques élémentaires sur des métaux, ceci afin de s'assurer de couvrir toutes les transitions électroniques des éléments mis à contribution et potentiellement détectables en EDS (je détaille ce point plus tard).

Par ailleurs, avec cette haute tension "élevée", il arrive de littéralement traverser (les électrons du faisceau passe à travers) une zone de l'échantillon suffisamment mince et chimiquement suffisamment "légère". Je souligne ce point, car on observe ce phénomène sur quelques images des documents INGEMMET, c'est tout à fait classique à cette valeur de haute tension, en fonction de l'épaisseur physique de la phase en interaction, conjointement à sa nature chimique (les éléments -atomes- qui la constituent), bien sûr. Ce phénomène se traduit visuellement par un aspect "translucide" de certains points de la zone imagée. Il faut juste le garder à l'esprit et ce qu'il peut potentiellement induire, comme on le verra plus tard.

Enfin, un faisceau d'électrons étant par définition chargé négativement et l'interaction électron-matière produisant elle-même en retour une émission d'électrons (entre autre) qui va engendrer une charge positive de l'échantillon, il peut se produire, si l'échantillon n'est pas suffisamment conducteur, ce que l'on appelle des "effets de charges" (en vide secondaire et haute tension, je précise).

Dans le cas d'échantillons de conducteur (métal,...), pas de problème, mais si l'échantillon est peu conducteur voir isolant, des électrons vont rester "collés" en surface et par accumulation lors du balayage continu par le faisceau électronique incident, il ne sera plus possible d'imager quoique ce soit au bout d'un moment (quelques minutes/secondes dans les cas les plus défavorables).

En ce cas, pour s'affranchir de ce problème, on rend l'échantillon conducteur par dépôt d'une fine couche d'un matériau conducteur, dépôt d'une épaisseur de 10-20 nm qui va permettre l'écoulement des charges électroniques en excès : carbone, nickel, or, platine... À choisir en fonction des applications (imagerie topographique, contraste chimique, analyse EDS, etc.), car chaque matériau induit ses propres contraintes.

Note : on peut contourner ce problème en travaillant à basse tension et/ou pression variable, mais c'est un autre sujet.

Dans le cadre des rapports INGEMMET, l'opérateur indique à chaque fois si une préparation a été requise, on note qu'aucune métallisation des échantillons n'a été nécessaire, ceux-ci étant a priori suffisamment conducteurs pour ne pas engendrer d'effets de charges notables dans les conditions de travail appliquées.

L'étape suivante est d'associer un "filtre" à cette interaction électron-matière et le flux d'informations qui en découle (comprendre les particules qui sont émises), afin de ne récupérer que l'information qui nous intéresse, c'est à dire les particules qui nous intéressent pour l'information que l'on veut obtenir (topographie, chimie, ...).

Ce "filtre", c'est tout simplement le détecteur que l'on va utiliser (car il en existe plusieurs, chacun dédié à un "type" de particules, donc d'information).

2. Les détecteurs du MEB (les images en niveaux de gris des documents INGEMMET)

2.1 Le détecteur d'électrons secondaires (SE pour "Secondary Electron")

C'est le détecteur de base (Everhart-Thornley, "historique" [2]), qui donne tout simplement une image du relief de la surface de l'échantillon, en niveau de gris. Ici, c'est la topographie de l'échantillon qui va conditionner l'image obtenue sous le balayage du faisceau électronique incident : on parle d'image en contraste topographique.

Il n'y a pas d'images réalisées avec ce détecteur dans le premier rapport d'INGEMMET, quelques-unes dans le second, c'est pourquoi je ne m'attarde pas plus que ça sur ce mode d'imagerie (mais il y aurait énormément à en dire !).

2.2 Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE pour "BackScattered Electron")

C'est le détecteur qui permet de travailler en contraste dit chimique ou contraste de phase (c'est à dire conditionnée par la nature élémentaire, donc les atomes, qui constitue la phase en interaction avec le faisceau), car seule de l'information sur la nature chimique de chaque point lors du balayage est censée être récupérée, sous forme d'électrons rétrodiffusés.

Ces électrons rétrodiffusés sont caractéristiques des atomes (éléments) en présence au point d'interaction (je ne détaille pas le mécanisme).

Idéalement, il n'y a pas de contribution du relief dans le cas d'un échantillon plan-poli (le cas préconisé pour travailler dans ce mode : échantillons imprégnés puis polis ou "plans parfaits", genre wafers de silicium, etc.), mais ce n'est presque jamais le cas en pratique sur des échantillons "bruts" (non préparés, tels que ceux qui font l'objet des présentes analyses).

La majorité des images MEB des documents INGEMMET ont été réalisées en contraste chimique, comme l'indique l'opérateur (détecteur HDBSD).

Les échantillons n'étant pas tous plans, il y a une contribution plus ou moins marquée du relief (notamment sur l'échantillon 1 du lot n°1) sur les images MEB du rapport INGEMMET, outre le fait qu'il est possible sur certains détecteurs BSE de travailler aussi en mode "topographique". Je serai curieux de savoir si le détecteur utilisé par INGEMMET permet de travailler en mode topographique et s'ils l'ont utilisé dans ce mode.

Comment se matérialise cette information en contraste chimique, du point de vue visuel ?

Avant d'aller plus loin, il faut considérer qu'un atome va être caractérisé entre-autre par son nombre de protons (charge positive), appelé le numéro atomique Z (cf. Fig. 2). Plus ce nombre Z est élevé, plus l'élément sera qualifié de "lourd" et plus le rendement de l'élément en électrons rétrodiffusés sera important sous l'impact d'un faisceau d'électrons incident (à énergie suffisante).

En pratique, sur une échelle de niveau de gris (noir à blanc sur 256 nuances, soit 8 bits) en considérant des phases pures, plus le numéro atomique Z du point en cours de balayage est élevé (élément lourd), plus le point apparaîtra clair à l'image, jusqu'à blanc (et donc, plus le numéro Z est faible -élément léger-, plus il sera foncé, jusqu'à noir).

Sur un échantillon plan-poli, ce contraste chimique en niveau de gris permet ainsi de déduire les masses atomiques relatives "moyenne" (lourde/légères) des phases en présence *relativement* les unes aux autres, sur la surface imagée.

Par exemple, en considérant qu'on visualise l'ensemble en plan, si on a une goutte d'or déposée sur une plaque de fer, on visualisera un disque blanc sur un fond gris (ou un disque gris sur un fond noir, selon les réglages), puisque le numéro Z de l'or Au (79) est plus élevée que celui du fer Fe (26). Pour mieux appréhender cet aspect, il est indispensable d'avoir en tête le fameux tableau périodique des éléments (classification initiale par Mendeleiev en 1869), tableau dans lequel chaque élément est classé par numéro atomique Z croissant :

Tableau périodique des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques est classé par numéro atomique Z croissant. Les éléments sont regroupés en groupes (I A à VIII B, I B, II B, III B à VII B, O) et périodes (1 à 7). Les éléments sont colorés par famille chimique : Alcalins (rouge), Alcalino-terreux (orange), Lanthanides (rose), Actinides (violet), Métaux de transition (bleu), Métaux pauvres (gris), Métalloïdes (vert), Autres non-métaux (jaune), Halogènes (bleu clair), Gaz nobles (bleu foncé), et Non classés (blanc). Les éléments sont également classés par état de matière : primordial (noir), désintégration d'autres éléments (gris), et synthétique (blanc).

Légende :

- Alcalins
- Alcalino-terreux
- Lanthanides
- Actinides
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Autres non-métaux
- Halogènes
- Gaz nobles
- Non classés
- primordial
- désintégration d'autres éléments
- synthétique

Fig. 2. Tableau périodique des éléments [3].

Ce type de contraste, le contraste chimique (ou contraste en Z), ne donne qu'une information *relative* aux phases chimiques (un ensemble d'atomes) en présence et observées, on ne peut déduire des informations chimiques qualitatives seulement si on connaît déjà la nature chimique de ces phases : par exemple, si on *sait* que l'on va observer du fer et de l'or, mais on ne sait pas *comment* ils s'agencent l'un par rapport à l'autre, avec le contraste chimique en BSE, on saura que le disque blanc est l'or, et le reste, du fer (on faisant l'hypothèse que l'on n'a pas visualisé l'échantillon de nos propres yeux au préalable, sinon on pourrait probablement le déduire visuellement pour cet exemple, bien sûr).

Mais alors, comment peut-on savoir quelle est la *nature* des éléments chimiques en présence, si ne connaît justement pas ce que l'on va observer, ou que l'on a de gros doutes (comme sur nos échantillons) ?

C'est là que rentre en jeu un autre détecteur, qui permet une analyse à dispersion d'énergie des photons X, particules également générées lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons du MEB et l'échantillon. Ce détecteur est appelé EDS (ou EDX, ou EDXS) pour "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy".

Avant de poursuivre avec l'EDS : pourquoi INGEMMET image au préalable les échantillons en contraste chimique, puisque ce mode d'imagerie ne permet pas d'identifier un élément en tant que tel, mais seulement relativement à un autre (plus lourd/plus léger) ?

Pour deux raisons :

- Pour avoir une image et ainsi se repérer dans l'échantillon
- Pour déterminer les différentes phases en présence en fonction de leurs niveau de gris respectifs et ainsi déterminer les analyses EDS à effectuer par la suite : idéalement minimum une par "zone" de niveau de gris identifiée (chacune étant corrélable à une phase de nature chimique différente).

Par exemple, s'il n'y a que deux nuances de gris, en reprenant l'exemple de la goutte d'or sur le fer, un spectre EDS dans chaque zone sera théoriquement suffisant pour déterminer que la zone claire est de l'or et la zone foncée, du fer. Pour simplifier, j'ai pris des phases pures (or et fer), ça devient plus complexe dans le cas de minéraux à plusieurs éléments ou d'alliages, car il faut alors considérer la contribution globale de chaque phase, c'est à dire de l'ensemble des atomes qui les constitue (donc des nuances de gris plus ou moins subtiles, induites par les différents numéros atomiques Z des atomes en présence).

En résumé, pour la partie MEB et avant de détailler la partie EDS, sur les images MEB des documents INGEMMET, voici les informations que nous avons, en prenant pour exemple la première image du rapport tirée du lot n°1 et réalisée en contraste chimique :

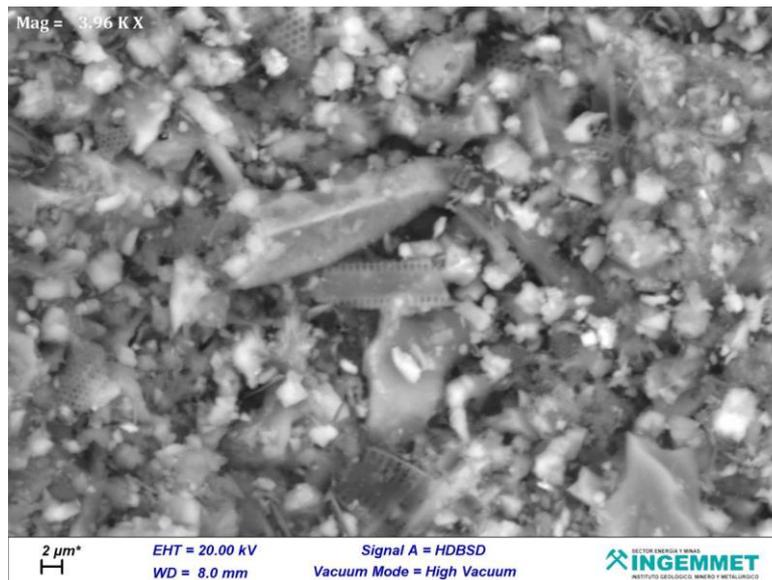


Fig. 3. Image MEB tirée de l'échantillon n°1 du lot n°1 - Acquisition en contraste chimique.

- **Mag** ("Magnification") : le grandissement de l'image, généralement au format Polaroid (mais pas toujours, ça dépend des constructeurs).
- La barre d'échelle, en μm
- **EHT** : "Extra High Tension" (haute tension), tension d'accélération du faisceau d'électrons, ici 20 kV (valeur conditionnée par l'analyse EDS). Il est nécessaire que celle-ci soit suffisamment élevée pour l'analyse chimique élémentaire (et dans une certaine mesure, l'image elle-même, en BSE) [4].
- **WD** ("Working Distance") : distance de travail, soit la distance entre le point de focalisation du faisceau électronique et la pièce polaire inférieure, en sortie de colonne électronique. Dans le rapport INGEMMET, entre 7,5 et 8 mm (valeur conditionnée par l'analyse EDS, principalement pour une question de géométrie, je ne détaille pas).
- **Signal A** : le détecteur qui est utilisé. Ici, détecteur HBSD (électrons rétrodiffusés, contraste chimique).
- **Vacuum Mode** : High Vacuum (vide poussé ou vide secondaire). Pour préciser que l'on travaille en vide secondaire, par opposition au mode VP (pour "Variable Pressure"), qui induit des contraintes différentes.

3. L'analyse à dispersion d'énergie et son détecteur associé, l'EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

C'est le détecteur (mis au point courant 1960 [1]) qui va permettre de déterminer les éléments chimiques (atomes) en présence dans les matériaux analysés, c'est la base de la majorité des documents INGEMMET, donc je vais m'y attarder un peu. En introduction, ce type d'analyse repose fondamentalement sur la loi empirique de Henry Moseley [5], qui montra, en résumé, que la longueur d'onde d'un rayonnement X caractéristique d'un atome varie en fonction du numéro atomique Z de ce dernier : du fait de la nature ondulatoire et corpusculaire d'un rayonnement électromagnétique, on déduit qu'une mesure de l'énergie d'un rayonnement X caractéristique (un flux de photons X) d'un atome excité pourrait ainsi permettre de déterminer son numéro atomique Z et donc de l'identifier.

Avant de voir plus en détail ce que permet de détecter l'analyse à dispersion d'énergie (EDS, EDSX), il faut en amont situer quelques notions sur une partie du "fonctionnement" admis d'un atome, le constituant élémentaire de la matière étudié à cette échelle (à d'autres échelles, on prendrait en considération d'autres paramètres), afin d'identifier au mieux les informations que nous livrent les rapports INGEMMET.

Ici encore, je vais prendre de nombreux raccourcis et simplifications afin de se focaliser sur les notions essentielles à retenir et les conséquences pratiques qui en découlent : le but étant d'identifier la composition élémentaire (chimique) d'un matériau, c'est à dire de quels éléments (atomes) ce matériau est constitué, vu qu'un matériau n'est rien d'autre qu'un assemblage d'atomes, il est important de décrire ce que l'on va mesurer et comment.

Donc, si on considère dans un premier temps pour simplifier un atome seul dans le vide, on peut le décomposer -pour image (modèle de Bohr [6])- en un noyau (protons + neutrons) autour duquel orbite un ou plusieurs électrons, que l'on va désigner pour la suite comme un nuage d'électrons (ou nuage électronique), nuage au sein duquel les électrons vont se répartir en couches successives (on pourrait faire l'analogie avec un oignon), chacune caractérisée par une énergie spécifique et désignée par une lettre (lettre K pour la plus proche du noyau, puis L, M, etc.).

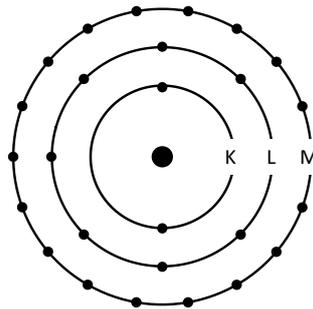


Fig. 4. Représentation schématique simplifiée d'un atome : noyau (au centre) et couches électroniques K, L, M. D'après [7].

Les propriétés géométriques, énergétiques, etc. de ce nuage électronique vont varier en fonction de la nature de l'atome considéré : le calcium Ca ne va pas avoir le "même" nuage que le fer Fe, par exemple. On peut considérer, vu que rien ne vient perturber l'atome, qu'il est dans un état dit fondamental, état dans lequel son énergie est minimisée au point optimal dans l'environnement d'étude considéré (le vide). Il est tranquille, peinard, détendu de l'électron, quoi.

Maintenant, si on vient perturber ce nuage d'électrons avec un faisceau d'électrons ayant une énergie suffisante (d'où l'importance de la haute tension "HT" appliquée [4]), tel le faisceau électronique d'un MEB, l'atome peut rentrer dans un état dit excité, si l'énergie du faisceau incident (perturbateur) est suffisante pour arracher un électron d'une couche plus ou moins profonde de ce nuage, à proximité du noyau, par exemple.

Note : il y a d'autres mécanismes d'interaction qui peuvent se produire, mais il n'est pas nécessaire de les détailler ici, afin de rester le plus concis possible (voir [8][9] pour plus de détails).

Dans ce cas, l'atome, qui ne "supporte" pas d'être dans un état excité (ionisé), va revenir à l'état stable (va tendre à minimiser son énergie car il veut être "détendu de l'électron") en un temps (très) court (environ 1.10^{-15} secondes), par un jeu d'arrangement d'électrons au sein de son nuage, réarrangement aux règles de fonctionnement complexes qu'il n'est pas nécessaire de détailler ici, aussi (le terme technique approprié est "transition électronique" [9]).

C'est précisément à ce moment-là, lors du retour de l'atome excité vers un état stable, que va être émis un photon X, la particule que nous allons détecter avec l'EDS, photon X dont l'énergie va être caractéristique du réarrangement (transition) opéré à cet instant au sein du nuage électronique de l'atome (élément) étudié.

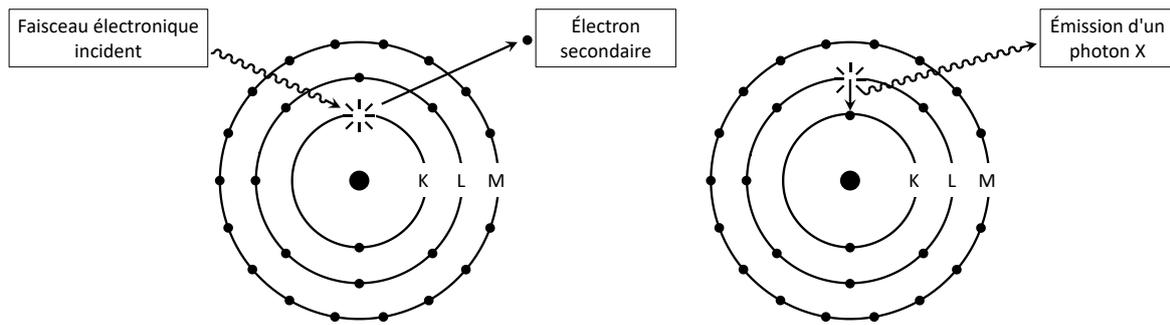


Fig. 5. Représentation schématique de l'émission d'un photon X caractéristique d'un atome en deux étapes : éjection d'un électron secondaire sous l'incidence du faisceau électronique (à gauche), puis émission d'un photon X caractéristique d'une transition électronique (à droite). D'après [7].

Les énergies de transitions électroniques pour chaque élément du tableau périodique ont été étudiées et mesurées [10][11] et s'expriment en eV pour électron-volt, mais il est courant d'utiliser le kiloélectron-volt (keV, utilisé pour les spectres des rapports INGEMMET).

Ces énergies figurent parfois sur certains tableaux périodiques des éléments, ou peuvent être compilées sous la forme d'un tableau dédié, classée par numéro atomique croissant.

A titre d'information, voici à quoi peut ressembler ce genre de tableau (cf. Fig. 6), pour les atomes jusqu'au cuivre (Cu), il se poursuit au-delà, bien sûr. On remarque qu'il n'y a pas de valeurs pour les éléments hydrogène H et Hélium He, ceci étant dû à leur configuration électronique, qui rend impossible leur identification en EDS [12], mais une étude montre que ce serait toutefois possible [13])

:

N°	Élément	K α 1	K α 2	K β 1	L α 1	L α 2	L β 1
3	Li	0.0543					
4	Be	0.1085					
5	B	0.1833					
6	C	0.277					
7	N	0.3924					
8	O	0.5249					
9	F	0.6768					
10	Ne	0.8486	0.8486				
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711			
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022			
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745			
14	Si	1.73998	1.73938	1.83594			
15	P	2.0137	2.0127	2.1391			
16	S	2.30784	2.30664	2.46404			
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156			
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905			
19	K	3.3138	3.3111	3.5896			
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	0.4522	0.4522	0.4584
23	V	4.95220	4.94464	5.42729	0.5113	0.5113	0.5192
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	0.5728	0.5728	0.5828
25	Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488
26	Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185
27	Co	6.93032	6.91530	7.64943	0.7762	0.7762	0.7914
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	0.8515	0.8515	0.8688
29	Cu	8.04778	8.02783	8.90529	0.9297	0.9297	0.9498
...

Fig. 6. Valeurs d'énergies de transition caractéristique de plusieurs éléments, ici exprimées en keV. D'après [11].

Il faut souligner que certains "réarrangements" génèrent des photons X à l'énergie très semblable pour des atomes différents, dans certains cas, cela peut être source de confusion lors de l'identification des éléments impliqués correspondants (interférences de raies).

Dans le cadre des rapports INGEMMET, il n'y a pas trop de confusions possibles pour la majorité des éléments détectés, sauf en quelques cas ponctuels qui seront alors détaillés.

Ce qu'il faut retenir, c'est que l'on ne considère généralement que quelques "réarrangements électronique" (transitions) -les plus énergétiques- par atome, à savoir ceux mettant en jeu les couches L et M (énergies de transition décroissantes $K\alpha$, $L\alpha$) du nuage électronique de l'élément en question, voir notation de Siegbahn pour plus de détails [14] [15].

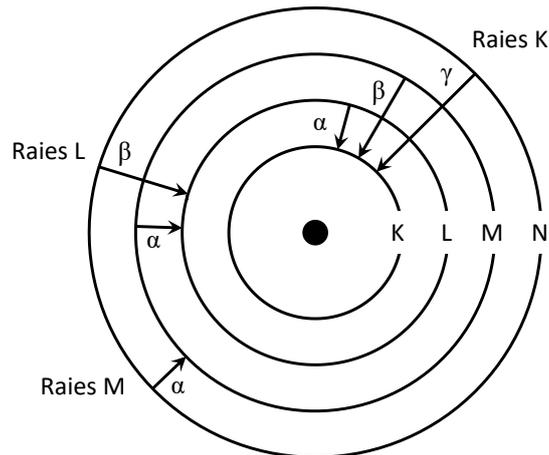


Fig. 7. Représentation schématique simplifiée des principales transitions électroniques et raies associées observables sur un spectre EDS. D'après [16].

En pratique, l'identification des raies d'émission caractéristiques des énergies de transition $K\alpha$ et $L\alpha$ d'un élément sont suffisantes pour être un indicateur fiable quant à la nature de l'atome perturbé (en l'absence d'interférences spectrales), pour les éléments de numéro atomique Z supérieur à 11.

Enfin, c'est une évidence mais il faut quand même le souligner, ces valeurs sont invariables (dans la limite de l'erreur sur les mesures de ces valeurs, bien sûr) et universelles.

Si tout est clair à ce stade-là, on comprend que sous un flux continu d'électrons (le faisceau électronique incident du MEB, figé sur l'atome si l'on stoppe le balayage), l'atome perturbé va passer en continu d'un état excité à un état stable (il se prend continuellement des électrons dans le nuage, si on peut dire), en émettant à chaque fois des photons X à l'énergie caractéristique des "réarrangements" (transitions) en cours. Pour le faisceau électronique à énergie constante du MEB, ces transitions seront continuellement identiques pour un atome donné, pour simplifier.

Il résulte donc de l'interaction entre atome et faisceau électronique incident un flux de photons X (comprendre un rayonnement X) caractéristique de l'atome en question, et c'est ce flux que nous allons détecter et mesurer avec l'EDS.

Dans une vision plus concrète, il faut maintenant considérer non plus un atome seul, mais un ensemble d'atomes (le matériau) qui vont être plus ou moins perturbés selon leur distance à la zone de contact avec le faisceau d'électrons incident du MEB.

Si les conditions appliquées au faisceau électronique incident le permettent (énergie suffisante, la fameuse haute tension EHT [4]), nous allons donc pouvoir générer des flux de photons X caractéristiques des différents atomes qui vont constituer le matériau analysé (en un point en interaction avec le faisceau incident, qui dans ce contexte, ne balaie plus l'échantillon mais reste fixé sur un point).

Le détecteur va mesurer plusieurs flux de photons X en parallèle pour ce point, chacun identifié par son énergie et donc corrélable à un élément (atome) dont les valeurs de transitions énergétiques sont identiques et connues [11] [17].

Par exemple, si l'on identifie une raie d'émission d'énergie 6,4 keV, il est très probable que le faisceau d'électrons a excité une zone de l'échantillon qui contient du fer (car cette énergie correspond aux énergies de transition $K\alpha$ du fer Fe).

Le but va donc être avec l'EDS de mesurer d'abord l'intensité des énergies de rayons-X (flux de photons X ou raies d'émission) détectées et de déterminer ensuite à quels atomes ces énergies correspondent. Bien entendu, les logiciels sont semi-automatisés pour la corrélation transition énergétique/élément et l'identification d'un atome en fonction des énergies mesurées se fait sans (trop) de peine.

Je n'aborde pas ici les problématiques de résolution et sensibilité du détecteur, il faut juste retenir que plus l'élément à détecter est léger (numéro atomique Z inférieur à 11), plus c'est délicat (faible énergie des rayons X générés absorbés par le matériau lui-même, entre autre [18]), mais en pratique, à partir du carbone (6), pas de problème d'identification sur un détecteur SDD (Silicon Drift Detector), mais attention, ce n'est pas pareil pour la quantification.

En synthèse à ce stade, on peut retenir que localement dans le MEB, on vient perturber le matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons, et que cette perturbation très locale (de l'ordre du μm^3+), en fonction de son énergie, va permettre d'engendrer plusieurs particules que l'on va pouvoir mesurer avec le détecteur approprié pour formaliser en pratique des informations théoriques (image, composition chimique moyenne, composition élémentaire).

Concrètement, comment se présente le résultat d'une analyse EDS ?

En représentation fondamentale en un point d'analyse de l'échantillon, en considérant que le balayage du faisceau électronique est figé sur ce point (en réalité à l'échelle atomique, c'est une zone ou un micro-volume, plus précisément), on obtient un graphe, appelé spectre.

Sur ce spectre, on a :

- En abscisse : l'énergie des photons X mesurée, exprimée en keV (de 0 à 15-20keV classiquement)
- En ordonnée : l'intensité du signal mesuré, exprimée ici en cps/eV, c'est à dire le nombre de photons X comptés par seconde (coups par seconde, cps) par le détecteur pour une énergie donnée (en eV - électron-volt), dans la zone analysée, sous l'incidence du faisceau électronique.

Un spectre en un point d'analyse compile donc des raies d'émission d'intensités variables selon l'énergie considérée, valeur d'énergie qui va être caractéristique d'un réarrangement électronique (transition) d'un élément (atome) excité.

On va pouvoir par recoupement en se référant au tableau précédent, attribuer à chaque raie d'énergie un élément (la plupart vont émettre plusieurs raies à des valeurs d'énergie différentes, d'où plusieurs raies pour un même élément). Ainsi, en un point d'interaction donné, on connaîtra la nature des atomes qui sont rentrés en interaction avec le faisceau d'électrons incident, et de fait, la composition élémentaire (atomique) du point d'étude en question.

Pour illustrer le propos, voici un des spectres du document INGEMMET :

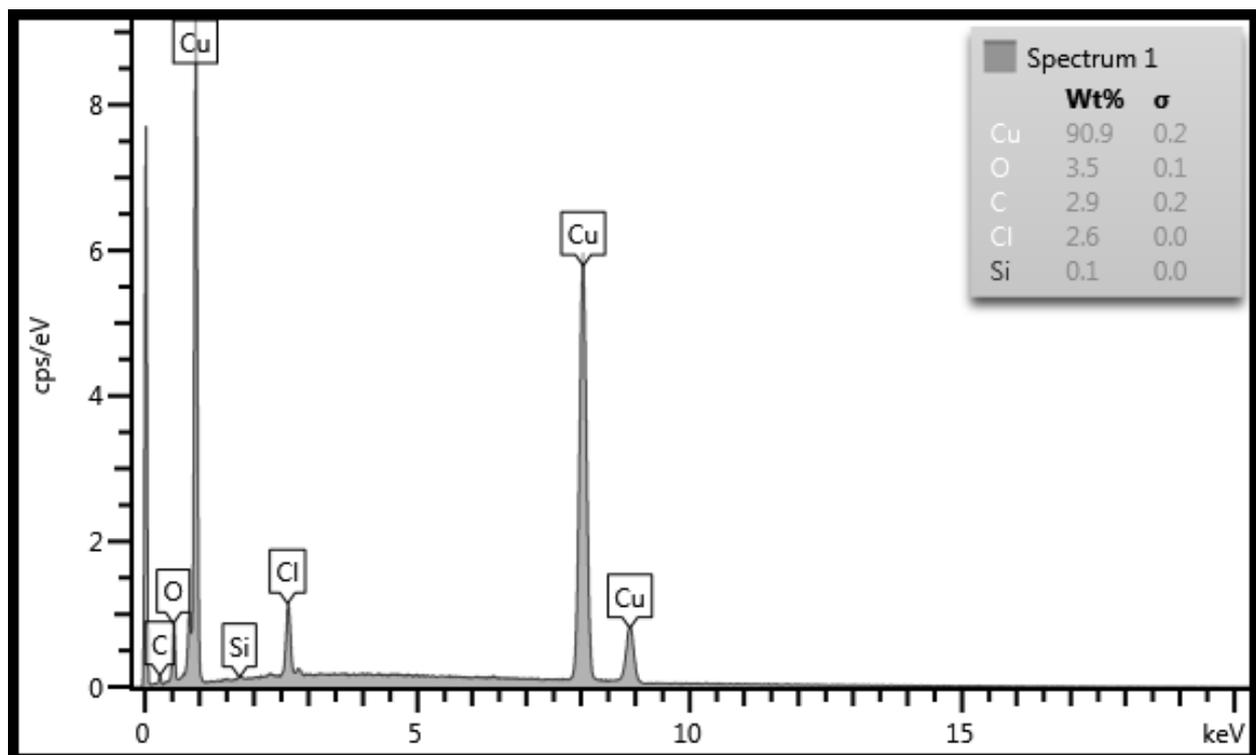


Fig. 8. Spectre 01 de l'échantillon 02 du lot n°1.

On identifie sur ce spectre (entre autres) les raies L (0,93 keV), $K\alpha$ (8 keV) et $K\beta$ (8,9 keV) de l'élément cuivre (Cu).

Associé à chacun de ces spectres, il y a un tableau en haut à droite qui indique les concentrations massiques normalisées exprimées en % pour chaque élément identifié dans la zone analysée (wt% pour weight %) : 90.9 % de cuivre (Cu), 3.5 % d'oxygène (O), etc. avec l'erreur σ associée sur le calcul de chacune de ces concentrations (écart-type d'une loi normale).

Comment sont déterminées ces concentrations massiques?

Sans rentrer trop dans les détails, il faut retenir que le point de départ pour le calcul de ces concentrations sont les intensités mesurées pour chaque raie, conjointement à leurs aires (impact sur région d'intérêt pour le comptage). Sur la base de chacune des raies indexées pour un spectre, avec un traitement adéquat que je ne détaille pas ici (soustraction du fond continu, "déconvolution", etc.), il est possible de déduire approximativement la concentration massique des éléments identifiés en un point d'analyse donné [19] [20] [21].

Mais, au sujet de ces valeurs de concentrations massiques, il est important de détailler un peu leur pertinence, car c'est un "sujet sensible" en analyse EDS, qui peut faire l'objet de débats techniques plus ou moins féroces dans la communauté scientifique (mais rassurez-vous, ça ne remet aucunement en cause les analyses, mais il est important d'avoir en tête cet aspect pour être complet sur le plan technique).

Donc, si on revient au mécanisme de mesure de l'énergie des photons X et du calcul des concentrations qui en découle (sur la base de l'intensité de chaque raie), on va avoir naturellement tendance à considérer que plus il y a d'atomes d'une même nature dans la zone en cours d'analyse, plus le nombre de photons X comptés pour cette zone va être important (de nombreux atomes sont perturbés simultanément et vont donc émettre simultanément des photons X caractéristiques).

En suivant ce raisonnement, on pourrait déduire que l'intensité des raies correspondantes va être élevée et que la teneur massique de l'élément correspondant élevée, en se basant sur la très résumée méthode décrite juste avant (intensité des raies, etc.)... Ce qui n'est pas tout à fait exact.

C'est un "piège " lors de la lecture et appréciation "visuelle" d'un spectre, caractéristique de problématiques connues et parfaitement bien identifiées en analyse par EDS. En effet, la détermination des concentrations massiques élémentaires en un point d'analyse requiert l'intégration de plusieurs autres paramètres que les seules intensités relatives des raies détectées pour les éléments identifiés : homogénéité chimique de la zone d'analyse, densité, rendement des éléments (numéro atomique Z), volume d'analyse mis à contribution, géométrie (section efficace d'ionisation), effets de matrice (absorption), interférences de raies, résolution du détecteur, temps de mesure, ... Je n'aborde pas les problématiques de l'étalonnage de l'EDS sur témoins réels ou base de données constructeurs et celles inhérentes au faisceau d'électrons incident du MEB (intensité, stabilité, etc.). Tout cela conduit à de nombreuses corrections qui reposent sur des modèles théoriques, parfois "imparfaits", faute de mieux (corrections ZAF, $\phi(\rho \cdot z)$ [9] [18]).

Note : il serait intéressant de demander à INGEMMET s'il quantifie sur la base de témoins réels ou sur base de données constructeur, par curiosité.

Ces valeurs de concentration sont donc obtenues par calculs après traitement du spectre, c'est pourquoi on parle dans le cadre d'analyses de concentrations massiques par EDS, d'analyses "semi-quantitatives".

Pour terminer sur cet aspect, je dirais que l'on peut considérer les concentrations massiques déduites pour une zone analysée pertinente jusqu'à un certain point (conditionné par de nombreux facteurs), mais que ces valeurs peuvent être biaisées de plusieurs % (c'est un phénomène parfaitement connu en EDS, je le répète). Cependant, sur des phases pures et relativement "simples" (SiO_2 , par exemple), ces écarts même s'ils peuvent être importants en valeur absolue, ne sont pas suffisamment significatifs pour corrompre "l'appréciation stœchiométrique" globale du spectre qui en découle.

Sur un matériau multiphasique et/ou phases plus "complexes" (élément légers, nombreux éléments différents d'une phase complexe, avec des rapports stœchiométriques plus ou moins variable selon le degré d'oxydation, d'hydratation, interférence sensibles de raies, etc.), ça peut devenir un problème. Nous ne sommes pas dans ces cas avec les éléments identifiés dans les rapports INGEMMET (éventuellement sur l'analyse de l'échantillon 1 du lot n°1, mais ce n'est pas critique), sauf pour l'échantillon 03 avec le carbone, élément léger dont la quantification est problématique.

En synthèse au sujet des concentrations, ce qu'il faut retenir est que les teneurs en % massiques indiquées dans les documents INGEMMET pour chaque spectre sont à prendre comme des ordres de grandeurs, en fonction de l'élément considéré et des intensités mesurées pour cet élément.

Pour détailler un aspect pratique de l'analyse quantitative, on voit dans les rapports INGEMMET, sur les photographies du porte-échantillons, une pastille de cuivre (au centre), qui va être utilisée pour la calibration de l'EDS au préalable des analyses pour cette "conversion" par calculs en concentration massique des intensités mesurées par la suite sur les échantillons "inconnus" (on sait que l'on va mesurer du cuivre pur sur la pastille).

Note : je ne détaille pas ici les paramètres à prendre en compte côté MEB (mesure réelle d'intensité du courant de sonde, stabilité du faisceau, ...).

Il faut aussi intégrer dans cette évaluation des teneurs massiques qu'il est inévitable qu'un spectre effectué en chaque point soit "pollué" par le volume directement adjacent, la matrice (désigné par "effet de matrice") : il faut considérer l'analyse EDS sur un (tout petit) volume et intégrer toutes les perturbations des signaux qui en découlent (absorption, ...), ce qui biaise inévitablement les intensités mesurées et donc les calculs de concentrations qui en découlent.

Enfin, on comprend que plus le faisceau incident reste longtemps sur le point à analyser, plus le comptage va s'affiner du point de vue statistique (jusqu'à une certaine limite technique -conditionnée par le temps d'intégration du détecteur-, que je ne détaille pas ici) : on peut faire un parallèle avec un long temps de pose requis pour photographier des étoiles la nuit en photographie argentique (à ISO donnée et fixe, pour faire un parallèle avec les performances du détecteur EDS utilisé, fixe pour chaque modèle), afin de récolter le maximum d'information pour en avoir la représentation la plus détaillée possible (une photo réussie, quoi). Un spectre de qualité tout à fait correcte peut être réalisé en quelques minutes (voir quelques secondes), dans les conditions optimales.

C'est en ce sens que l'EDS est une méthode d'analyse efficace : on peut avoir très vite une idée de la composition élémentaire d'un échantillon, et parfois déduire (mais c'est loin d'être trivial dans certains cas), avec un peu d'analyse stœchiométrique sur les concentrations massiques calculées pour une zone homogène, une phase telle quelle ou au moins avoir une assez bonne approximation des concentrations des éléments dans la zone analysée, sous certaines conditions.

Pour être complet, on va voir dans les documents INGEMMET des images où la distribution spatiale des éléments identifiés (carbone C, cuivre Cu, etc.) est représentée par une couleur et superposée à l'image MEB en contraste chimique, c'est ce que l'on désigne par le terme de cartographie élémentaire (ou cartographie spectrale, voir ci-après) : il faut simplement considérer que c'est une représentation des spectres EDS obtenus en chaque point (pixel) de l'image lors du balayage du faisceau (nous avons considéré jusqu'ici pour l'analyse EDS que le faisceau était figé en un point), où l'on choisit le ou les éléments que l'on veut faire figurer en leur associant une couleur.

En résumé : on applique les mêmes mécanismes que ceux décrits pour le faisceau figé en un point de l'échantillon, en considérant maintenant le balayage en boucle de l'échantillon, donc un spectre en chaque point (pixel). Cela prend évidemment plus de temps.

Cette cartographie élémentaire (ou spectrale) permet donc d'avoir une idée de la répartition spatiale des éléments identifiés choisis sur une zone de l'échantillon, c'est une représentation courante avec l'analyse EDS.

Pour information, la différence entre une cartographie spectrale et une cartographie élémentaire est que, pour cette dernière, seuls les éléments choisis seront cartographiés (pas de spectre complet en chaque point). Pour des raisons pratiques, on préfère en général une cartographie spectrale à une cartographie élémentaire, afin de se laisser la possibilité de pouvoir réaliser ultérieurement d'autres représentations graphiques en sélectionnant d'autres éléments, compte-tenu du fait qu'un spectre complet est enregistré en chaque point : il suffit de rouvrir le fichier et sélectionner les éléments que l'on souhaite combiner (pas besoin de refaire de mesure).

Dans les rapports INGEMMET, il n'est pas précisé si les cartographies réalisées sont des cartographies élémentaires ou spectrales. Dans le cas de cartographies spectrales, il pourrait être intéressant de demander à INGEMMET les fichiers, afin de pouvoir tester d'autres combinaisons pour certains échantillons.

Enfin, il y a toujours un phénomène de bruit de fond sur ces cartographies élémentaires : il y a toujours plusieurs pixels colorés éparses qui figurent à des endroits où il n'y a effectivement pas le ou les éléments associés à cette couleur, il ne faut prendre en compte que les zones où la coloration est significativement (statistiquement) dense (pas trois pixels qui se battent en duel, quoi) pour que ce soit recevable. Les logiciels permettent de s'affranchir de cet aspect en proposant plusieurs types de filtres, mais il faut garder à l'esprit que ce n'est alors plus une représentation des données brutes.

Un exemple de cartographie EDS du document INGEMMET :

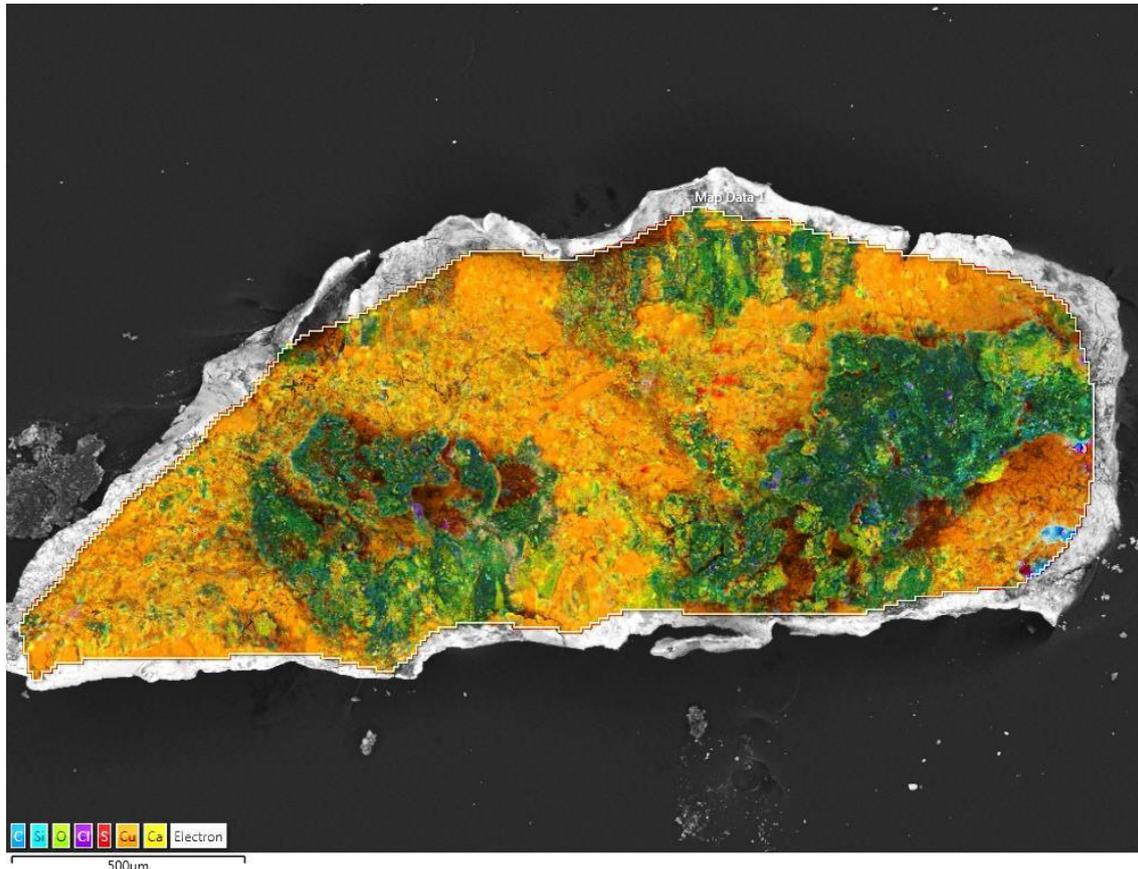


Fig. 9. Cartographie élémentaire/spectrale EDS de l'échantillon 02 du lot n°1. La superposition des couleurs associées aux éléments identifiés et choisis pour la cartographie permet d'apprécier la répartition spatiale de ces éléments et faire ressortir certaines zones d'intérêt.

Voilà tout, j'ai pris de nombreux raccourcis et simplifications pour tenter d'expliquer au mieux ce que va nous livrer potentiellement le rapport INGEMMET. Il est important à mon avis de savoir à peu près où on met les pieds, ne serait-ce que pour apprécier les limites de ce type d'analyse et les conclusions que l'on peut en tirer. Si je dois détailler sur un plan plus technique ou clarifier certains aspects, n'hésitez pas à m'en faire part.

PARTIE II : ANALYSE DES RÉSULTATS DU LOT D'ÉCHANTILLONS N°1

Dans cette partie, nous allons voir quelles informations on peut tirer des analyses élémentaires effectuées par INGEMMET sur le premier lot d'échantillons soumis par l'institut INKARI-CUSCO.

Dans ce premier lot, les échantillons sont au nombre de 4 :

- Échantillon 01 : minéral, sous la forme de fragments de roche
- Échantillon 02 : extrait de l'implant pectoral de Josephina
- Échantillon 03 : extrait de l'anneau de la main tridactyle donnée par Paul Ronceros
- Échantillon 04 : extrait d'une plaque circulaire incrustée sur une des mains tridactyles

Pour chaque échantillon, il y a plusieurs fragments. L'opérateur INGEMMET a prélevé pour chaque échantillon 3 fragments (sauf pour l'échantillon 03, composé d'un seul fragment) et les a placés sur un plot aluminium recouvert d'une pastille de carbone autocollante (pastille conductrice, pour assurer l'écoulement des charges en excès). Ces plots sont ensuite fixés sur le porte-échantillons (carrusel). Au final, sur le porte-échantillons introduit dans la chambre du MEB, nous avons 4 plots avec échantillons, plus un plot avec pastille de cuivre pur pour la calibration de l'EDS avant essai (au centre).

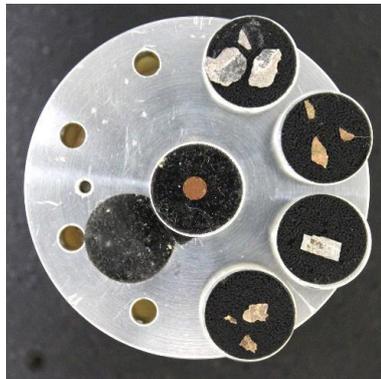


Fig. 10. Porte-échantillons vu en plan avec les 4 échantillons du lot n°1.

L'opérateur présente brièvement l'échantillon tel qu'il lui apparaît à l'œil nu, puis effectue quelques images de repérage en contraste chimique afin de situer où vont être effectués les spectres EDS dans le fragment de l'échantillon en cours d'analyse.

On voit sur les images en HBSD où sont effectués les spectres EDS, les points en questions sont marqués d'une petite mire, associée au numéro de spectre qui correspond (Spectrum xx), voir illustration ci-après.

Le nombre de spectres effectués par zone est variable et dépendant des zones d'intérêts identifiées (nuance de gris en contraste chimique, morphologie particulière, etc.).

Dans certains cas, des cartographies élémentaires/spectrales EDS sont effectuées, afin de visualiser la répartition spatiale des éléments identifiés.

Dans le cadre de métaux, ces cartographies permettent éventuellement d'identifier des zones oxydées, identifier une répartition singulière des éléments identifiés, etc. par superposition des couleurs associées à chaque élément.

Enfin, ces cartographies nécessitent d'avoir identifié les éléments que l'on veut y faire figurer au préalable (à moins d'y mettre tout le tableau périodique, mais bon...), donc d'avoir auparavant effectué quelques spectres en des zones spécifiquement sélectionnées.

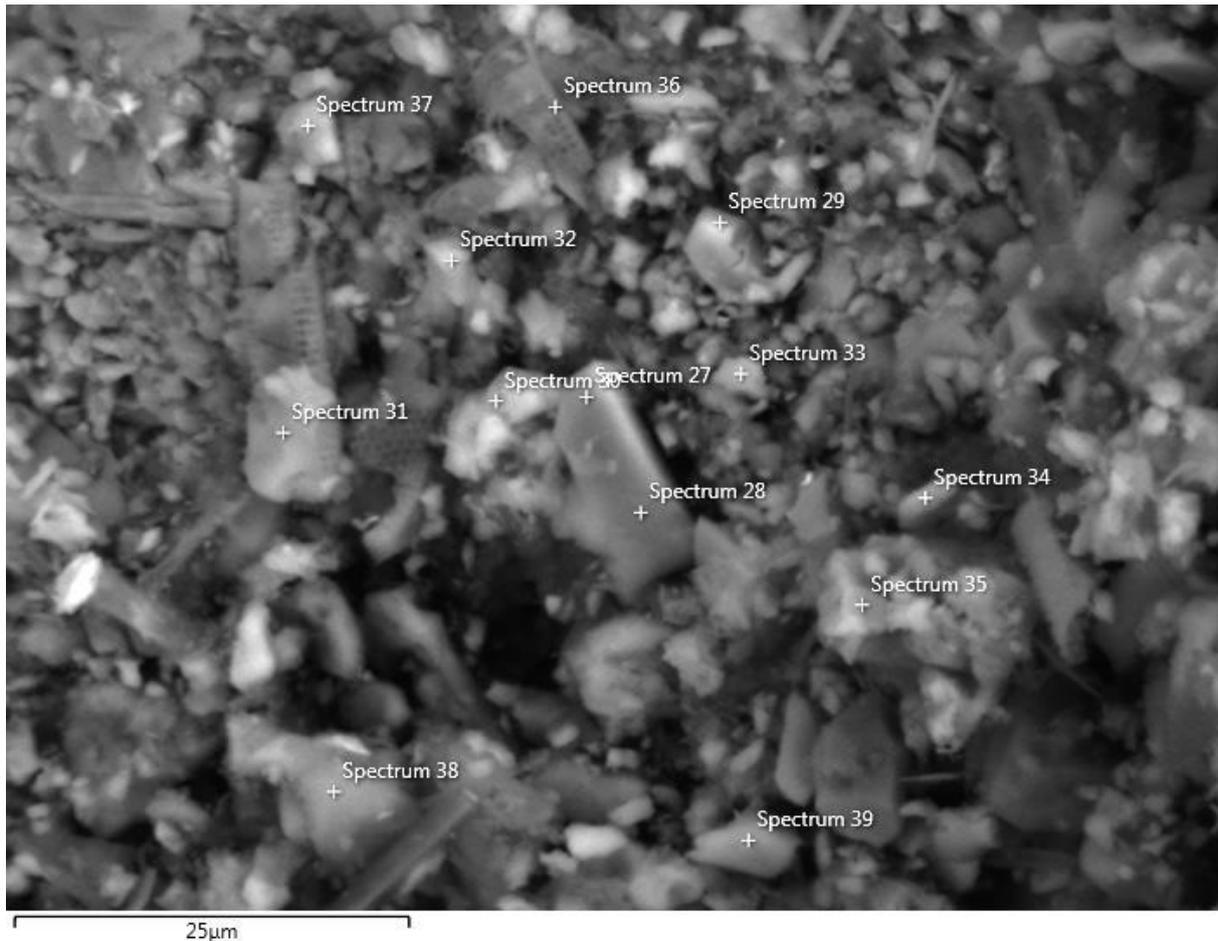


Fig. 11. Illustration du repérage des spectres EDS effectués sur une zone d'un fragment de l'échantillon 01 du lot n°1, tiré du rapport INGEMMET : mire (le point d'analyse) et numéro du spectre (Spectrum xx) associé, sur une image MEB en contraste chimique.

Pour chacun des spectres effectués dans une zone du fragment analysé, l'opérateur compile l'ensemble des concentrations massiques normalisées obtenues, sous la forme d'un diagramme en bâtons. Pour chaque bâton (spectre), figure en couleur la concentration massique calculée pour chaque élément identifié, classé de l'élément le plus léger (base du bâton), vers l'élément le plus lourd (haut du bâton), pour le spectre considéré. Cette représentation permet de se faire une idée globale et de comparer les concentrations massiques déterminées en chaque point de la zone d'analyse.

Chaque spectre effectué est ensuite mis en annexe, on peut ainsi s'assurer que toutes les raies ont été identifiées et d'avoir aussi une idée de l'erreur sur le calcul des concentrations massiques déduites (erreur σ).

Sur certains spectres du rapport INGEMMET, on remarque que certaines raies n'ont pas de "marqueur" élémentaire (ne sont pas indexées), je reviendrai plus en détails sur ces spectres et ce que cela implique sur les calculs de concentrations qui en découlent, pour certains.

Enfin, l'opérateur termine par quelques observations générales pour chaque échantillon, plus ou moins développées.

Pour l'analyse des résultats du lot n°1, je vais m'attacher à suivre la chronologie du rapport INGEMMET, en développant un peu certains aspects.

1. Lot n°1 - échantillon 01 (page 001)

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

L'opérateur effectue tout d'abord une brève étude pétrographique de l'échantillon à la loupe binoculaire (page 001).

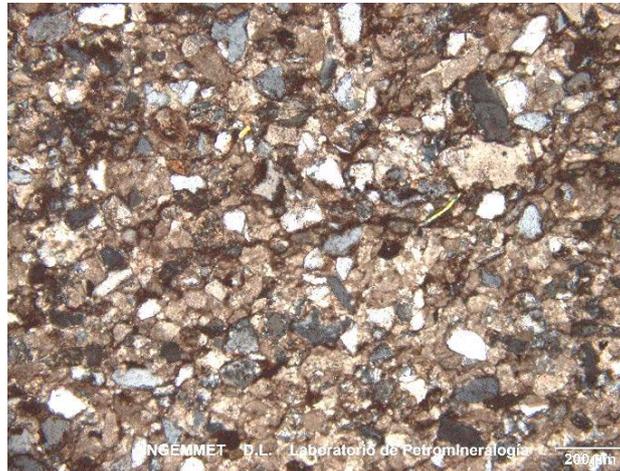


Fig. 12. Photographie à la loupe binoculaire de l'échantillon 01 du lot n°1.

L'introduction de l'opérateur pour cet échantillon est la suivante :

"La roche peut se classer comme un grès à ciment calcaire, composé de quartz, plagioclases, feldspaths potassiques et de fragments de carbonates."

Avant de poursuivre, une explication très résumée (j'espère que les vrais géologues ne s'étoufferont pas) suite à cette introduction de l'opérateur, à propos du grès.

Le grès est une roche sédimentaire détritico-terrigène [22], qui recouvre de nombreuses variétés. Ce qu'il faut retenir, c'est que cette famille, le grès, pourrait se définir comme étant le produit de la cimentation de grains de sable (Quartz SiO_2) par précipitation d'une matrice, matrice dont la composition va varier selon l'environnement où opère la précipitation. Il faut souligner que les grains peuvent couvrir d'autres domaines que des grains de sable au sens strict, et de fait varier en taille et en composition (morceaux de coquillages, etc.), on parle en ce cas plutôt d'une *arénite*. Il faut percevoir sous l'appellation "grès", l'aboutissement d'un phénomène géologique très lent et complexe, qui peut être majoritairement conditionné par les conditions de température et de pression environnantes (un climat tropical va favoriser la précipitation de certains cristaux dans la matrice, par exemple), outre les propriétés chimiques et géométriques de ses constituants. Ainsi, le grès est caractéristique d'un contexte (climat, etc.).

En termes de datation, les ordres de grandeurs que l'on peut déduire d'un échantillon de grès sont hors-contexte dans le cadre du dossier Nazca. L'information pertinente pourrait être la géolocalisation plus ou moins précise (à l'échelle géologique, c'est à dire plusieurs dizaines ou centaines de kilomètres) du lieu d'extraction originel de l'échantillon.

Pour l'échantillon 01, 3 zones vont être étudiées, sur un des fragments identifié en page 003.

Note : il faudrait demander à INGEMMET si toutes les analyses sont effectuées sur différentes zones d'un même fragment (celui identifié en début d'analyse), ou sur les différents fragments prélevés pour l'échantillon. Dans ce cas, il faudrait savoir à quel fragment correspond chaque zone d'analyse.

1.1 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 01 (page 003)

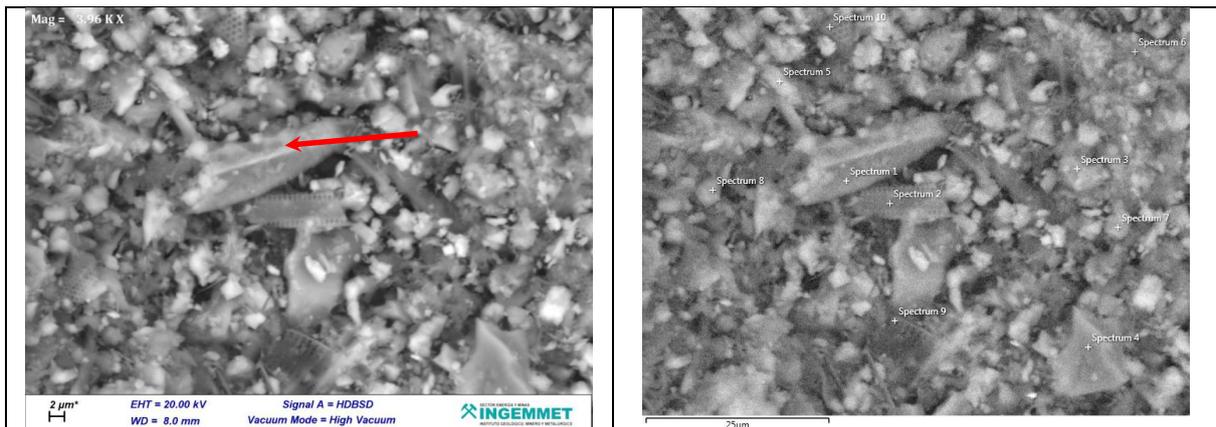


Fig. 13. Image MEB 01 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV, en vide secondaire. La flèche rouge indique un effet translucide dû à l'EHT employée conjointement au chimisme de la zone.

Remarque globale sur les images MEB du fragment 01 : ces images ont été réalisées avec une haute tension de 20 kV, ceci pour s'assurer de couvrir tout le spectre en énergie des différents éléments potentiellement détectables lors des analyses EDS associées. De ce fait, on distingue sur ces images que certains fragments sont parfois littéralement "traversés" par le faisceau (constituants qui apparaissent translucides, marqué d'une flèche rouge sur l'image MEB 01 de la Fig. 13, à gauche). Comme décrit dans l'introduction technique, c'est un phénomène parfaitement connu et qu'il faut intégrer dans l'analyse des données, car la zone que l'on analyse à l'EDS en ce cas par la suite ne va pas être la seule mise à contribution, le faisceau interagissant nécessairement avec le volume de matière "sous" le fragment analysé.

Du point de vue structural, on note la présence de fragments de microfossiles (structures caractéristiques) :



Fig. 14. Fragments de microfossiles visibles sur l'image MEB 01. On note l'effet "translucide" dû à l'EHT à 20kV.

Quels peuvent être ces restes de microfossiles ?

Sans être spécialiste, ce sont très certainement des fragments de diatomées (taille et forme des fragments ci-dessus caractéristiques [23] [24]). L'avis d'un spécialiste serait intéressant sur ce point.

Cette information peut être importante pour éventuellement déterminer la carrière source de ce grès. Pour creuser un peu cette piste, il faut prendre en compte que la composition chimique des squelettes (tests, frustules) de microfossiles est variable mais caractéristique d'une espèce et dans une première approche, on peut "opposer", du point de vue composition, les microfossiles à tests siliceux (radiolaires, diatomées) à ceux à tests carbonatés (foraminifères). Bien sûr, la classification est bien plus complexe que ça (elle se base en fait sur la nature du microorganisme associé à ce squelette fossile : protozoaire, algue, etc.), c'est une discipline à part entière [24].

En se référant aux spectres EDS 02, 09 et 10 (page 005 - 010) qui sortent la composition de fragments de microfossiles visibles sur l'image (page 003), nous pourrions avoir une idée de la composition chimique majoritaire en ces points et en déduire le "type" de microfossile correspondant, mais le problème est que ces fragments sont traversés par le faisceau (cf. image MEB 01) et qu'il faut alors intégrer qu'il y a très certainement une contribution non négligeable du volume se trouvant "sous" les fragments. On trouve donc une empreinte chimique à la fois siliceuse et carbonatée pour ces points d'analyse, d'où la difficulté pour trancher sur la nature siliceuse/carbonatée de ces microfossiles.

Du point de vue des analyses élémentaires EDS globale pour cette zone, on trouve classiquement ce que l'on peut s'attendre à trouver dans une roche de type grès à ciment calcaire : silicates (base SiO_2) et carbonates (base CaCO_3).

Enfin, on remarque sur certains spectres des raies qui semblent non indexées : en fait elles le sont, et correspondent à des transitions d'un élément déjà identifié.

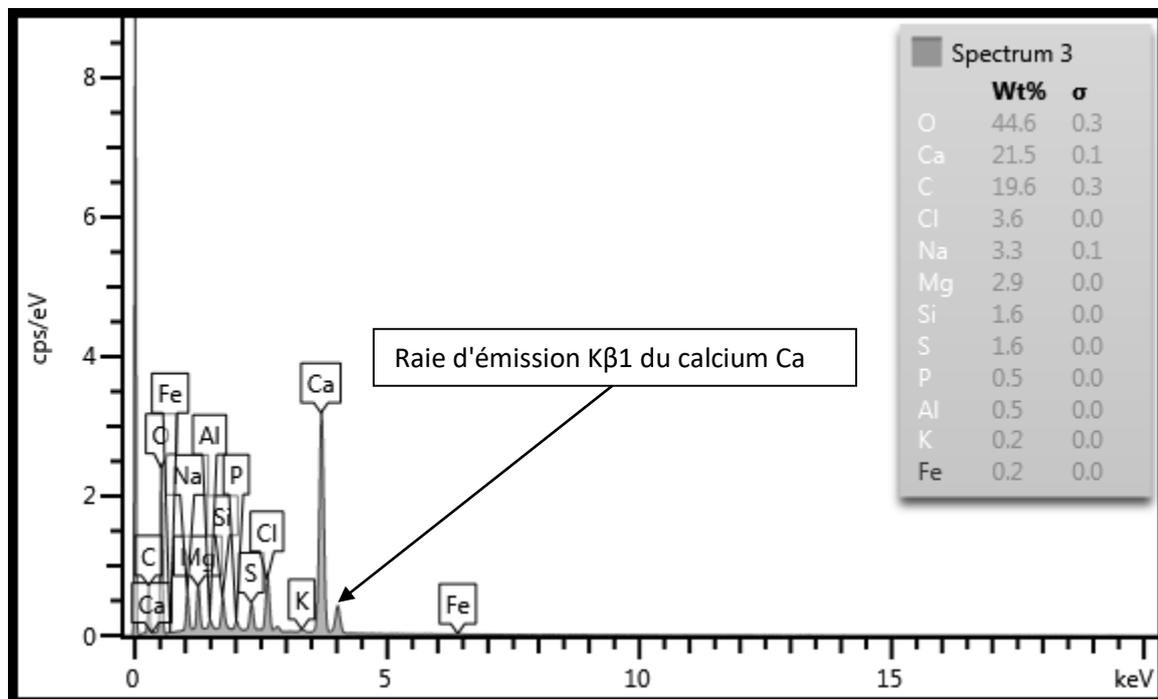


Fig. 15. Spectre 03 de l'échantillon 01 du lot n°1.

Exemple du spectre 03 de l'échantillon 01, où la raie $K\beta_1$ du calcium Ca (4,01 keV) n'est pas indexée sur le document, mais le calcium Ca est bien identifié donc pas de problème, si cette raie est bien intégrée par le logiciel lors du calcul des concentrations (ce qui est normalement le cas). Ceci étant certainement par confort de lecture.

1.2 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 02 (page 011)

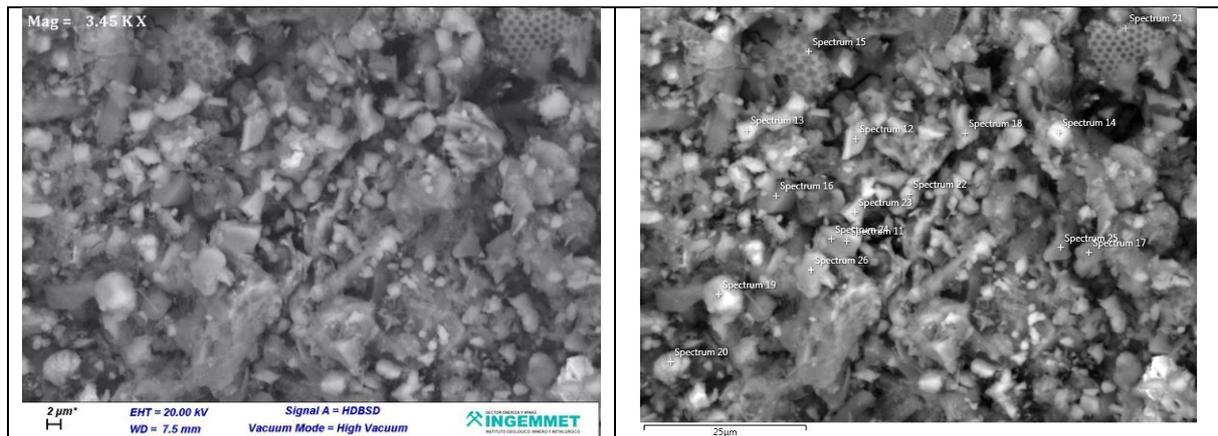


Fig. 16. Image MEB 02 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

On observe encore la présence de fragments de microfossiles, vraisemblablement des restes de diatomées (pointés par les spectres 15 page 016 et 21 page 019) :



Fig. 17. Fragments de microfossiles observés sur l'image MEB 02.

On note que le spectre 15 (page 016) du point de vue composition chimique indique plutôt une composition type carbonate (calcaire), mais le spectre 21 (page 019) ne va pas dans ce sens (composition siliceuse Si majoritaire), ce qui concorde avec l'hypothèse de tests siliceux, donc potentiellement de diatomées pour les fragments de microfossiles observés.

À ce stade, on note que la haute tension appliquée (20kV), conjointement à la matrice carbonatée de l'échantillon, rend délicate l'identification de la nature chimique de ces fragments de microfossiles.

Concernant les autres points d'analyses, on peut noter la présence de magnésium (Mg) pour les spectres 11, 17, 18, 24 et 26, associé à une teneur plus ou moins élevée en fer (Fe).

1.3 Lot n°1 - échantillon 01 - zone 03 (page 022)

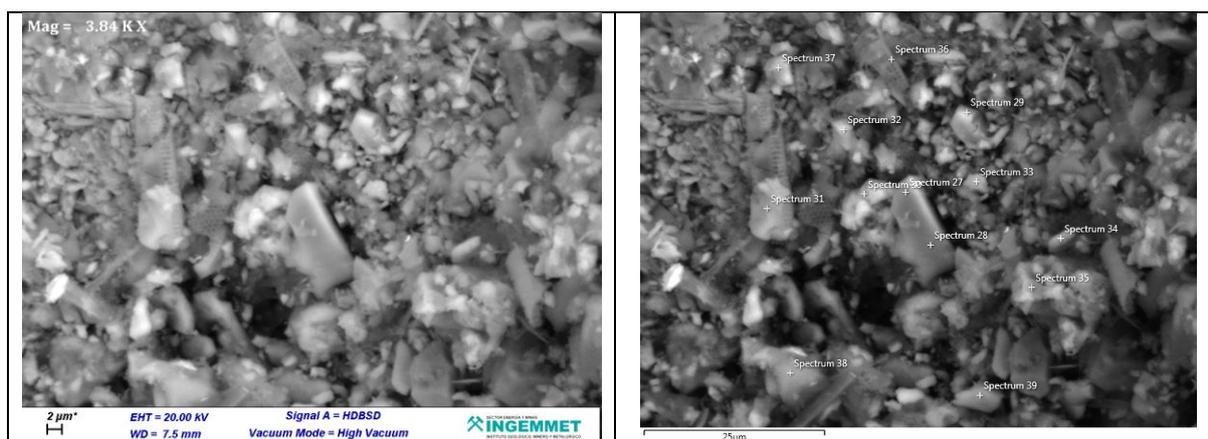


Fig. 18. Image MEB 03 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

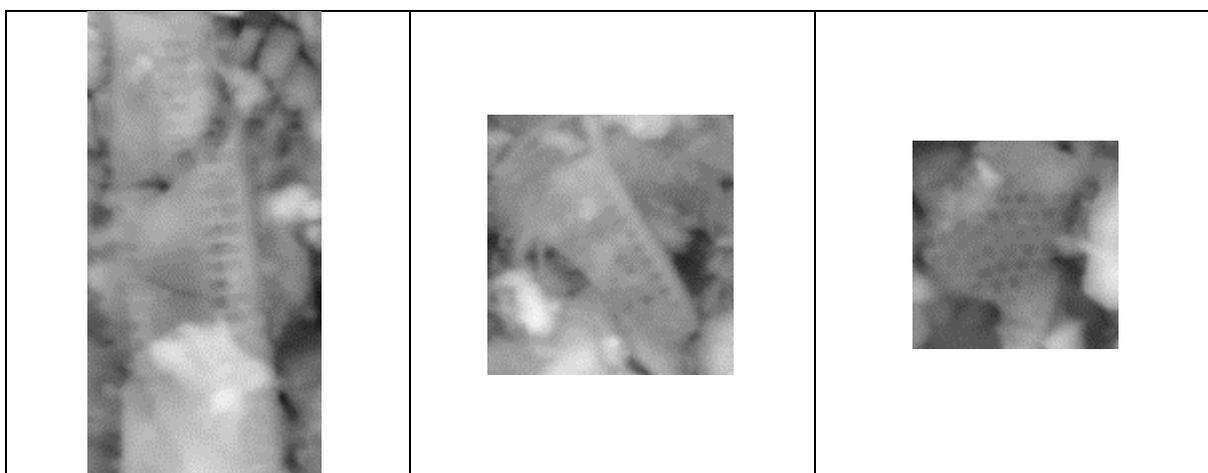


Fig. 19. Fragments de microfossiles observés sur l'image MEB 03. On note encore l'effet translucide.

Là encore, présence de fragments de tests de microorganismes. On distingue encore que ces structures sont "traversées" par le faisceau, d'où les précautions d'usage à prendre en considération vis-à-vis des phases chimique (siliceuse ou carbonatée) que l'on peut déduire des concentrations élémentaires mesurées en ces points.

Le spectre 36 (page 029 du rapport INGEMMET) réalisé sur un fragment de microfossile indique une contribution quasi-égale entre le matériel carbonaté (ciment du grès) et siliceux (microfossile) au point d'analyse, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse "tests siliceux" (donc diatomées), en intégrant la contribution de la matrice calcaire de l'échantillon du fait de la haute tension appliquée en ce point, qui "biaise" les concentrations calculées.

Les spectres 30 et 31 indiquent des fragments à teneurs relativement élevées en chlore Cl et sodium Na, ce qui pourrait être le marqueur d'un sel gemme (NaCl), d'une roche évaporite dans ce contexte.

1.4 Conclusions pour l'échantillon 01 du lot n°1 (page 032)

L'opérateur dans ses observations rappelle les concentrations élémentaires normalisées de minéraux caractéristiques (calcite, plagioclases, micas, etc.) détectées par EDS en présentant des diagrammes en bâton de composition-type.

Par corrélation entre ces diagrammes en bâtons avec ceux établis sur les 3 zones d'étude de l'échantillon 01, on peut déduire la présence de certains minéraux :

- Quartz : empreinte chimique globale (SiO_2)
- Calcite : empreinte chimique globale (CaCO_3)
- Feldspaths alcalins, série albite-anorthite (voir diagramme ci-dessous) : spectres 27 - 28
- Micas type biotite : spectres 11-17-18-24 (peut-être 1). Ce minéral peut s'altérer en chlorite.
- Evaporite type halite (sel gemme) : spectres 16-30-31

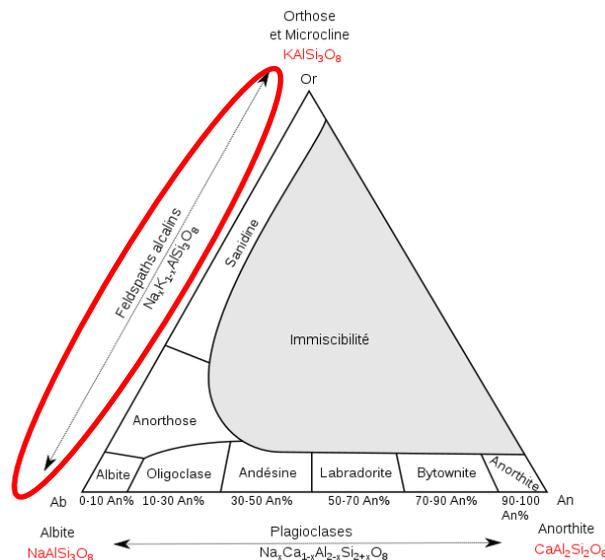


Fig. 20. Diagramme ternaire des feldspaths. D'après [25].

Il n'est pas ici nécessaire de détailler spectre par spectre, il faut avoir une approche globale et retenir les minéraux en présence (exemple de la série continue des feldspaths alcalins), qui nous indiquent qu'on serait sur un grès formé à partir de l'altération d'une roche ignée (en concordance avec la géologie péruvienne [26]), aux composants peut-être cimentée par la suite dans un contexte marin (d'où la présence de supposées diatomées, si celles-ci sont partie intégrante de l'échantillon et non une pollution exogène). Les évaporites suggèreraient la précipitation de sels durant sa formation.

Par ailleurs et pour conforter le fait de ne pas s'acharner à vouloir détailler à travers une stœchiométrie parfaite les phases minérales en présence, dans l'observation page 033, l'opérateur précise que le profil élémentaire (CaCO_3) récurrent sur tous les spectres est dû à un effet de matrice (calcite en l'occurrence) et de façon induite, qu'il faut l'intégrer à l'analyse. Il faut donc retenir l'allure générale des compositions, qui, associée au contexte (ensemble des minéraux identifiés cimentés par une matrice carbonatée), permet de déduire avec un grand indice de confiance la nature de l'échantillon observé -un grès à ciment calcaire.

Si les restes microfossiles sont partie intégrantes de cet échantillon (et non pas une contamination extérieure), les identifier clairement afin de cibler potentiellement la zone de provenance de l'échantillon (à échelle géologique, bien sûr) pourrait permettre de compléter l'analyse. Il est délicat de trancher de leur nature siliceuse ou carbonatée sur la base des analyses EDS du fait de l'effet de matrice carbonatée qui biaise les résultats. Sur la base de leur morphologie [23] et certains spectres, on pourrait cependant identifier des diatomées.

2. Lot n°1 - échantillon 02 (page 034)

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



Fig. 21. Photographies de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 02 du lot n°1 (entouré en rouge).

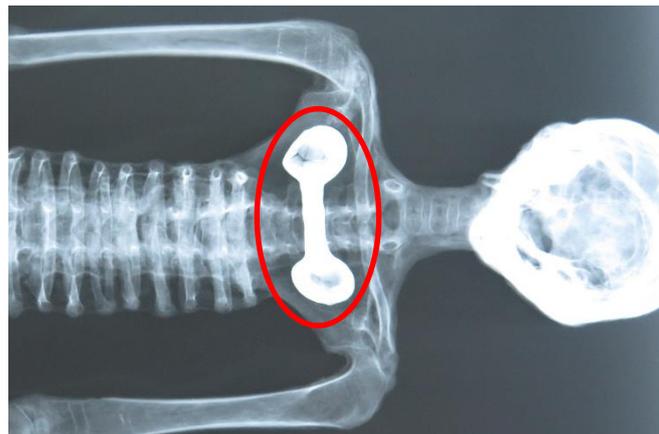


Fig. 22. Radiographie de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 02 du lot n°1 (entouré en rouge).

L'introduction de l'opérateur pour cet échantillon est la suivante :

"Échantillon de cuivre métallique avec altérations verdâtres dues à l'oxydation du cuivre."

L'opérateur identifie à l'œil nu du cuivre, ce qui va pouvoir se vérifier grâce aux analyses EDS, ainsi qu'une patine verdâtre (altération/oxydation).

L'échantillon étant métallique, il n'y a pas de préparation spécifique requise (écoulement des charges en excès assurée).

Pour cet échantillon, 5 zones vont être étudiées sur le fragment identifié page 036 (a priori, voir note ci-après). En complément, une cartographie sera réalisée sur un autre fragment.

Note : il faudrait demander à INGEMMET si toutes les analyses sont effectuées sur différentes zones d'un même fragment (celui identifié en début d'analyse), ou sur les différents fragments. Dans ce cas, il faudrait savoir à quel fragment correspond chaque zone d'étude.

2.1 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 01 (page 036)

L'opérateur repère visuellement la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 10 pour cette zone.

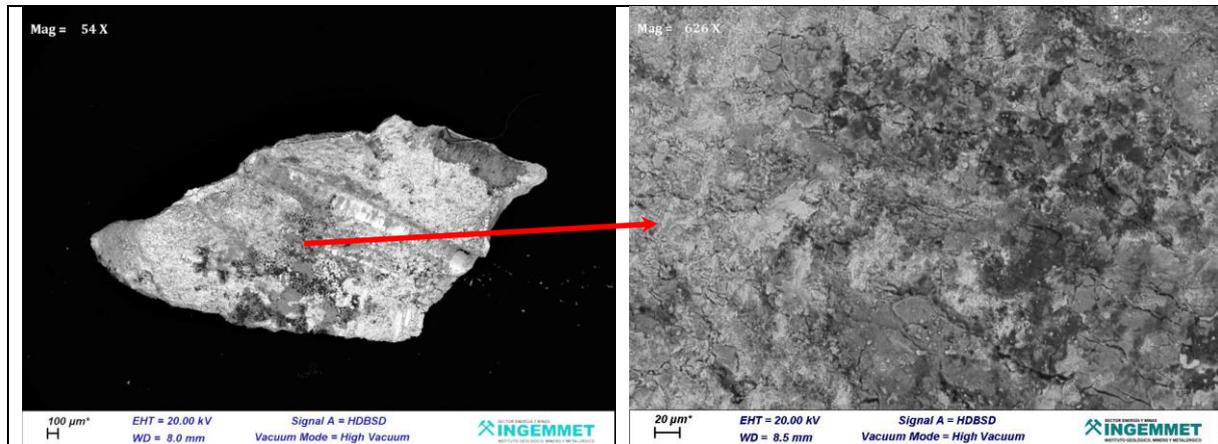


Fig. 23. Image MEB 04 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'échantillon étant relativement plan (peu de biais du au relief), on distingue assez bien les différentes nuances de gris observable en contraste chimique, chacune de ces nuances étant corrélable à une phase chimique donnée (cf. [Préambule technique](#)).

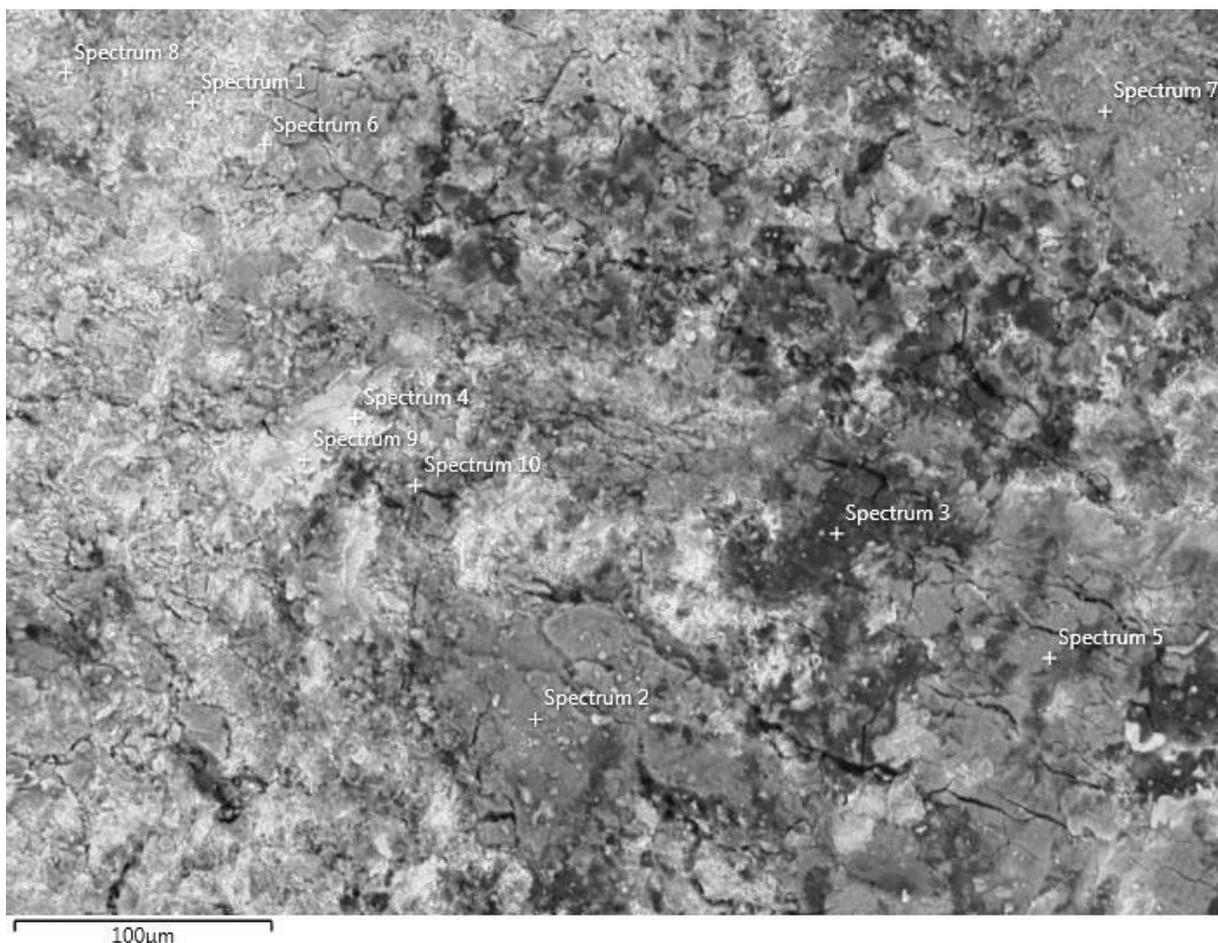


Fig. 24. Image MEB 05 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

On distingue grossièrement 3 nuances de gris pour cette zone :

- gris foncé, presque noir (spectre 3)
- gris "moyen" (spectres 2, 7, 8 et 10)
- gris clair, presque blanc (spectres 1, 4, 6 et 9)

On devrait trouver sensiblement la même composition chimique élémentaire au sein de chaque nuance. Il est probable que chacune de ces nuances traduise une altération du cuivre plus ou moins avancée.

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 01 (page 038) :

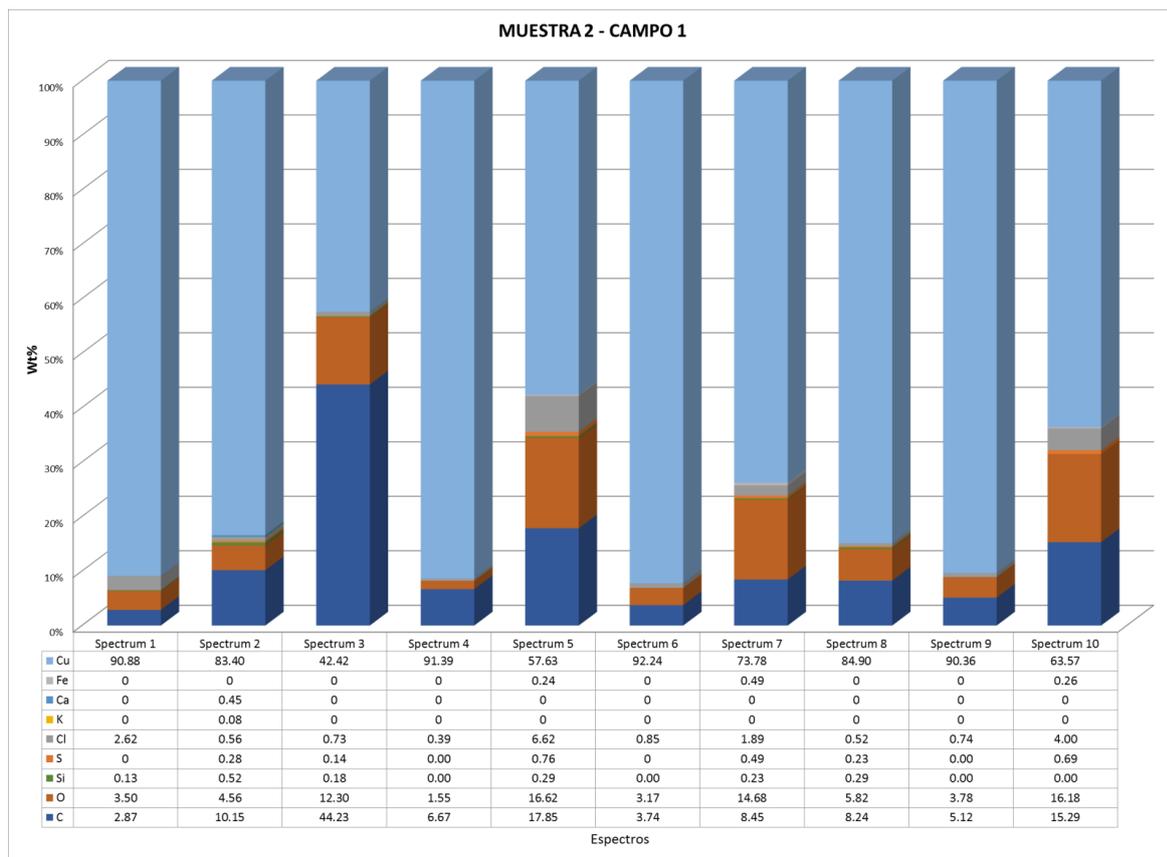


Fig. 25. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°1.

Nous avons donc ici du cuivre métallique, plus ou moins altéré : le cuivre Cu est l'élément majoritaire, associé à des teneurs en oxygène O et carbone C corrélables à une altération plus ou moins poussée. On remarque la présence d'autres éléments, à des concentrations minoritaires, mais qui peuvent être des marqueurs intéressants de cette altération : le chlore Cl (spectres 1, 5, 10) et le soufre S. Enfin, les traces de silice Si et fer Fe mesurées pourraient être un indicateur du minerai source (outre le soufre S) [27].

Je profite de cet échantillon pour revenir aux spectres tels qu'ils nous sont présentés dans le rapport INGEMMET (désolé, il va falloir refaire un peu de technique).

Donc, on remarque avec cet échantillon que les spectres présentés dans le rapport INGEMMET sont les spectres de mesure "bruts", non traités pour le calcul des concentrations, bien que les concentrations élémentaires soient superposées à ces spectres sous forme d'un petit tableau.

Il est important de souligner cet aspect pour éviter les confusions type "les concentrations ont été calculées sur des spectres non traités". Pour être plus clair, rien ne vaut un bon exemple.

Donc, pour exemple, voici le spectre du point d'analyse 7 de la zone 01 de l'échantillon 02 :

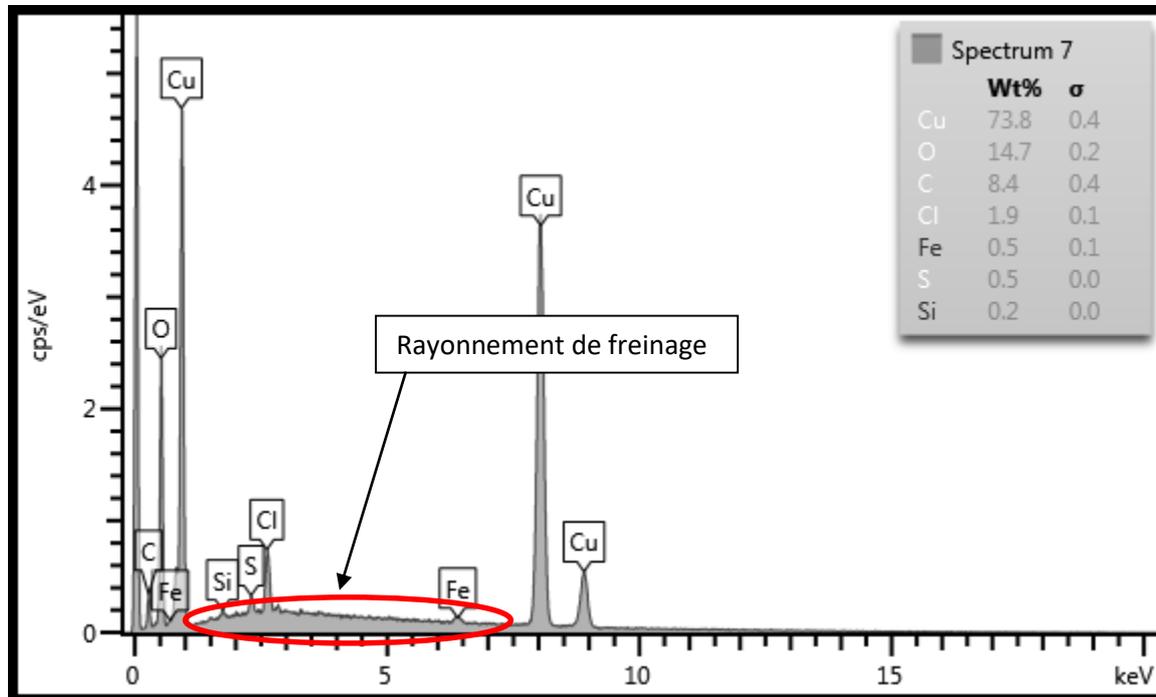


Fig. 26. Spectre 7 de l'échantillon 02 du lot n°1.

On remarque sur ce spectre une espèce de "bosse", entre les raies d'émission $L\beta_1$ et $K\alpha_1$ du cuivre Cu.

Cette "bosse" est la conséquence de ce que l'on désigne par "rayonnement continu de freinage" ou "Bremsstrahlung". En résumé, ce rayonnement est dû à l'émission de photons X générés lors du "freinage" des électrons incidents du faisceau du MEB lorsqu'ils vont entrer en proche interaction avec les noyaux des éléments (atomes) qui composent le matériau analysé [9].

En pratique, ce phénomène se manifeste par un "bruit de fond" (la "bosse") sur le spectre et n'est représentatif de rien (en-dehors du phénomène en lui-même, bien sûr) pour ce qui nous intéresse : c'est juste du bruit qui vient parasiter le signal.

C'est pourquoi, lors du calcul des concentrations élémentaires qui se base en premier lieu sur l'intensité (et aire) des raies mesurées, il est indispensable d'éliminer ce "bruit de fond".

On va donc systématiquement soustraire ce rayonnement "parasite" du spectre obtenu (généralement avec un filtre "top-hat", mais il existe plusieurs méthodes [8]) avant d'entamer la phase de calculs des concentrations élémentaires. Le spectre qui en découle a alors un aspect légèrement différent.

En résumé sur cet aspect, INGEMMET a pris le parti de faire figurer dans son rapport les spectres bruts non traités indexés avec les éléments identifiés, conjointement aux concentrations élémentaires calculées, bien que ces dernières ne soient pas directement déduites des spectres présentés (puisque représentation en non traités).

C'est une présentation très courante en analyse EDS, qui n'est pas gênante en soi, sauf si on veut voir comment les spectres ont été traités (soustraction du fond continu, "déconvolution"), mais il vaut mieux le préciser afin d'éviter un faux débat technique.

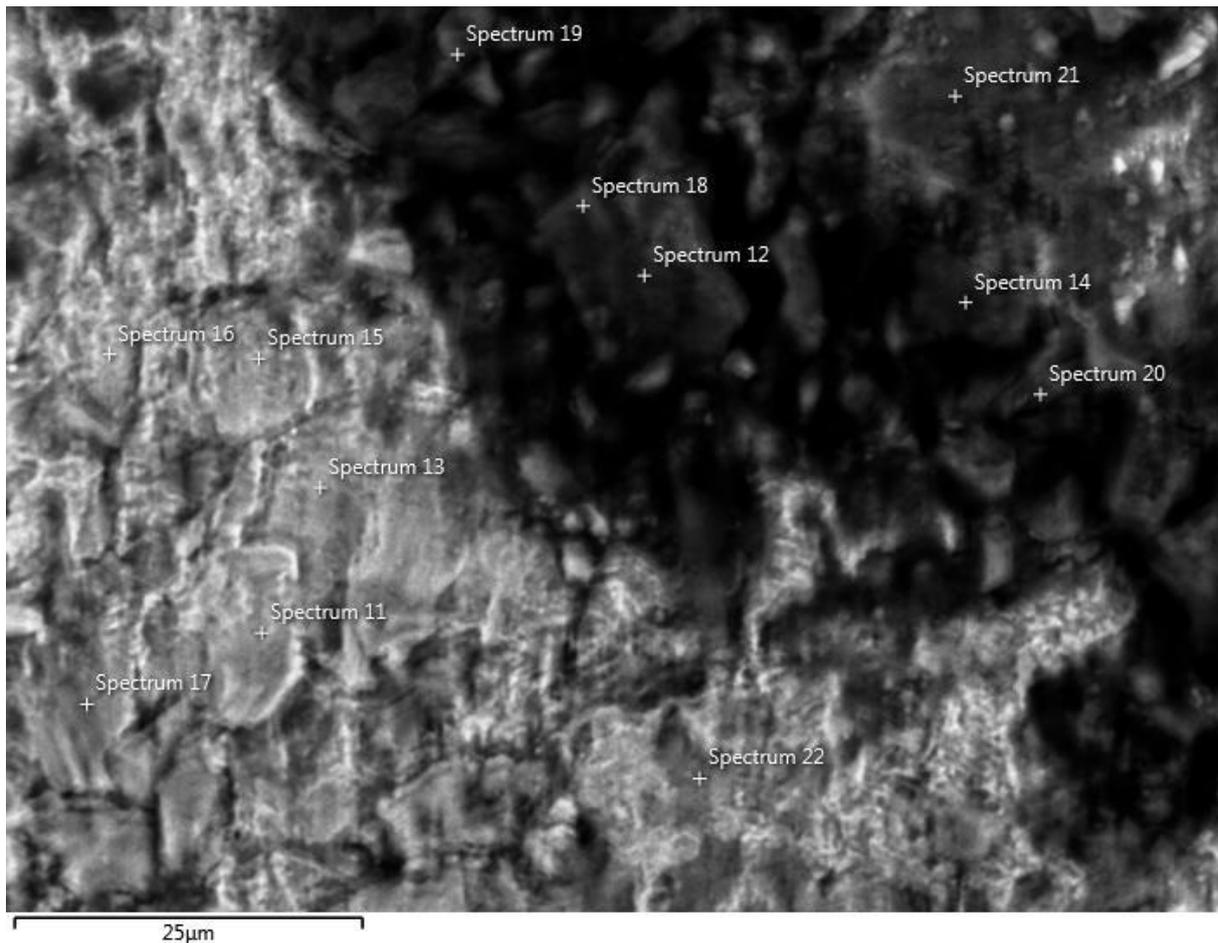
2.2 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 02 (page 044)

Fig. 27. Image MEB 06 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 02 de l'échantillon 02 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Pour cette zone, le grandissement est plus important (on le remarque à l'échelle).

On distingue 2 nuances de gris sur cette image en contraste chimique (il faut tenir compte du biais dû au relief) :

- Nuance gris foncée : spectres 12, 14, 18, 19, 20 et 21
- Nuance gris clair : spectres 11, 13, 15, 16, 17 et 22

Cela se vérifie encore sur les concentrations élémentaires (page 045), qui indique une altération plus avancée du cuivre, constituant majoritaire de cet échantillon, en certains points.

On note encore des teneurs minoritaires de soufre S et chlore Cl, ainsi que de silice Si.

Par ailleurs, on remarque sur plusieurs spectres de cet échantillon un "épaulement" au niveau de la raie Cu $L\alpha$, non indexée. Deux hypothèses sont à envisager : soit il s'agit d'une des transitions L du cuivre, soit il s'agit d'un élément non indexé.

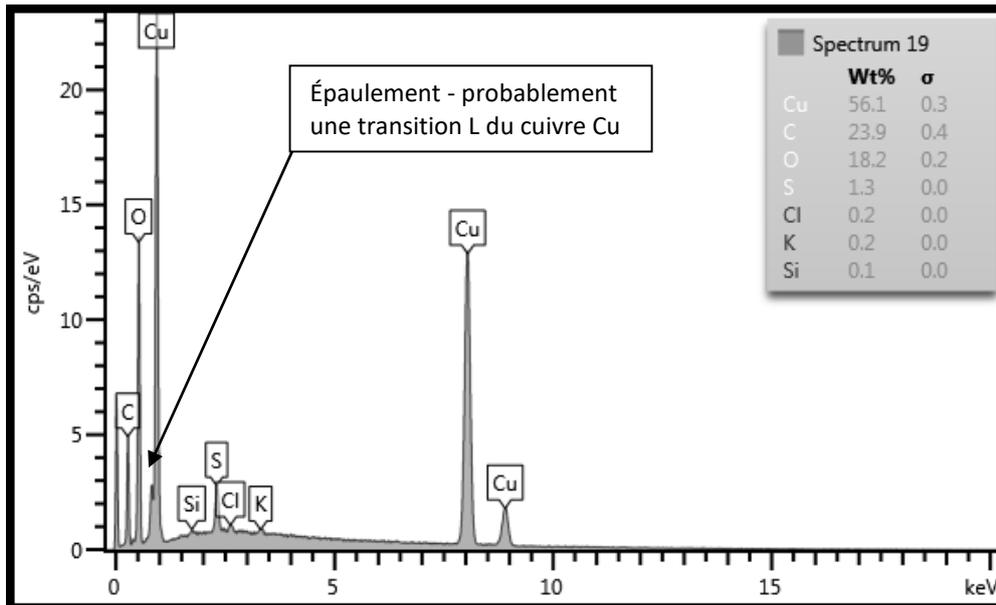


Fig. 28. Spectre 19 de l'échantillon O2 du lot n°1. Épaulement au niveau du Cu L α non indexé.

Le spectre 19, entre autres, illustre l'épaulement non indexé à proximité de la raie L α du cuivre Cu, que l'on retrouve sur plusieurs spectres de l'échantillon O2.

Cet épaulement (raie) est seulement indexé sur le spectre 59 de l'échantillon O2 :

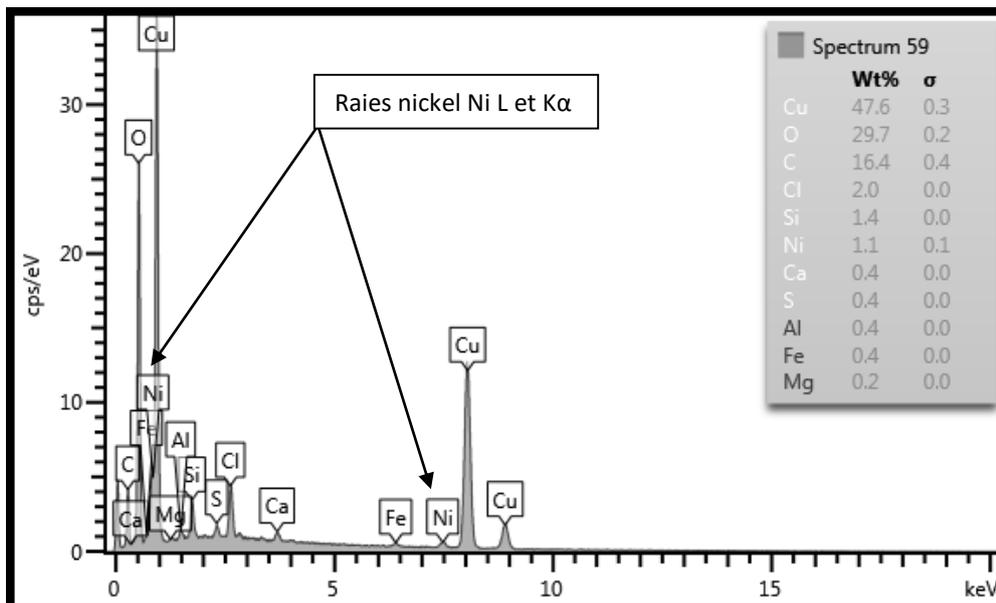


Fig. 29. Spectre 59 de l'échantillon O2 du lot n°1. Le nickel Ni est ici indexé et quantifié.

Ceci illustre le phénomène d'interférence de raie évoqué dans le préambule technique : les transitions L du cuivre et du nickel ayant des valeurs d'énergie proches, elles se recouvrent. Cependant, la raie K α du nickel (de plus haute énergie) permet de confirmer la présence de celui-ci sur ce spectre.

Les résultats de cette zone étant assez semblable à la zone O1, je ne m'attarde pas plus dessus.

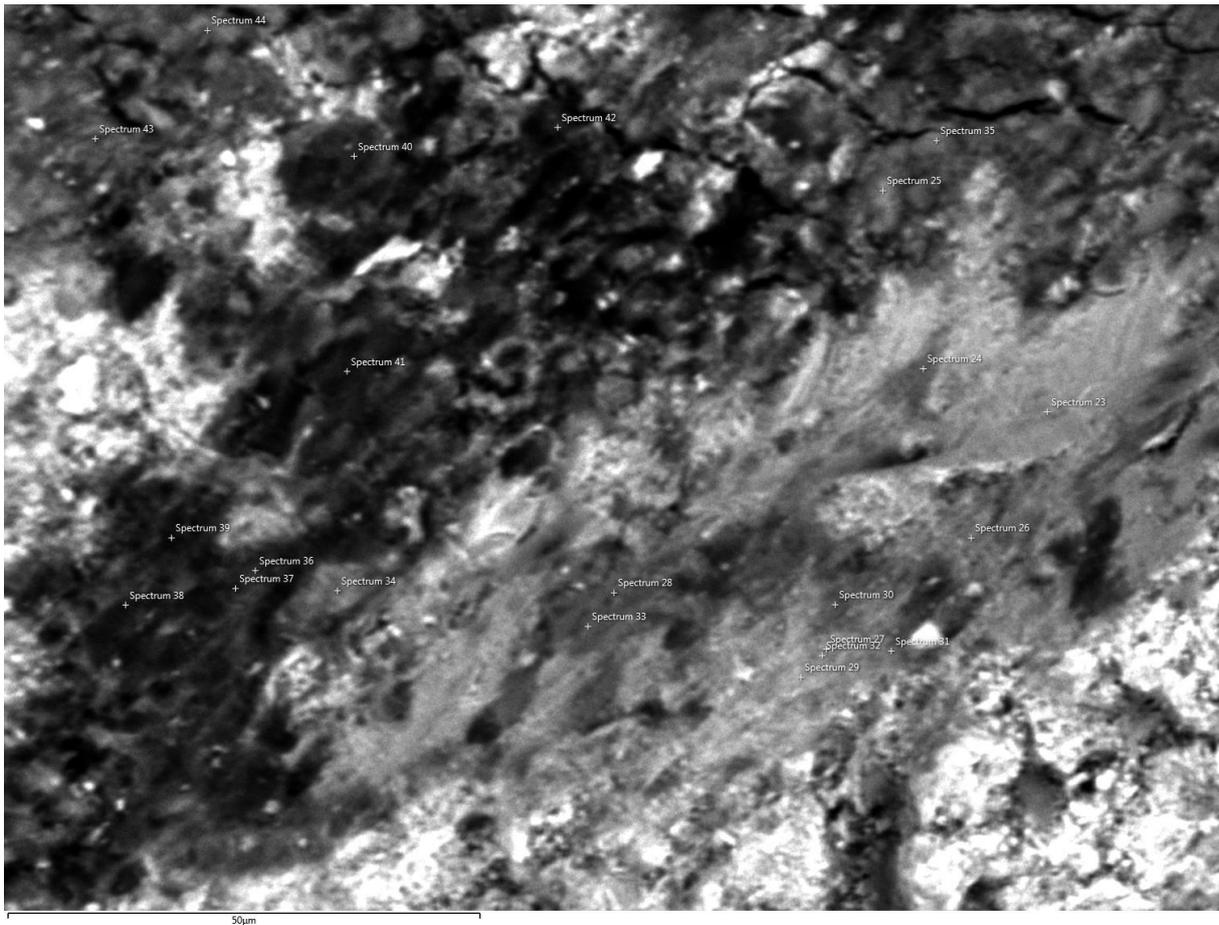
2.3 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 03 (page 052)

Fig. 30. Image MEB 07 -Repérage des différents spectres effectués dans la zone 03 de l'échantillon 02 du lot n°. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Le grandissement de la zone 03 est sensiblement le même que celui appliqué sur la zone 02 (cf. barres d'échelle image MEB 06 et image MEB 07).

Pour cette zone, les nuances de gris identifiables sont plus subtiles que pour les zones précédentes. Il y a donc certainement des phases plus "complexes" que celles identifiées précédemment, avec une composition élémentaire sensiblement différente.

Le tableau de synthèse des concentrations élémentaires pour la zone 03 illustre cette observation (page 053) :

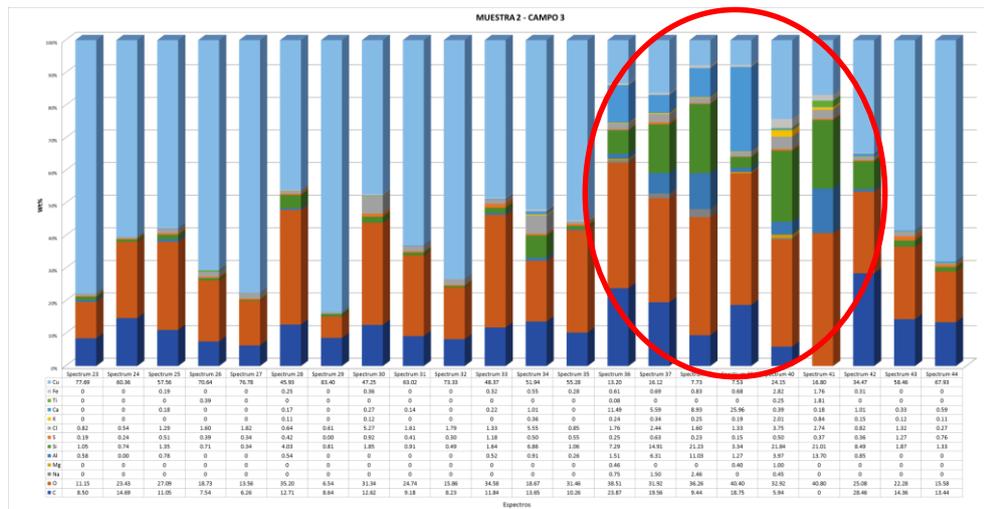


Fig. 31. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°1.

On retrouve bien notre cuivre plus ou moins altéré sur une majorité des points d'analyse, cependant pour les spectres 36 à 42 (et dans une moindre mesure, le spectre 28), on remarque une contribution vraisemblablement d'origine minérale non négligeable (présence d'aluminium Al, silice Si, potassium K, calcium Ca et titane Ti, entouré en rouge sur le diagramme ci-dessus). Le cuivre Cu en ces points reste toujours présent, mais minoritairement devant le reste, cela étant peut-être dû à un effet de matrice.

On retrouve encore des traces de soufre S et fer Fe, "impuretés" qui peuvent être dues au minerai source utilisé pour extraire le cuivre dont est fait l'échantillon (outre la silice Si) [27].

Note : sur le tableau de synthèse ci-dessus, l'argent Ag identifié sur le spectre 27 (page 056) ne figure pas (probablement pour une raison de commodité graphique), cependant l'identification de cet élément concorde avec la présence d'autres impuretés identifiées auparavant (Si, S, Fe), provenant possiblement au minerai source utilisé pour l'élaboration de ce cuivre.

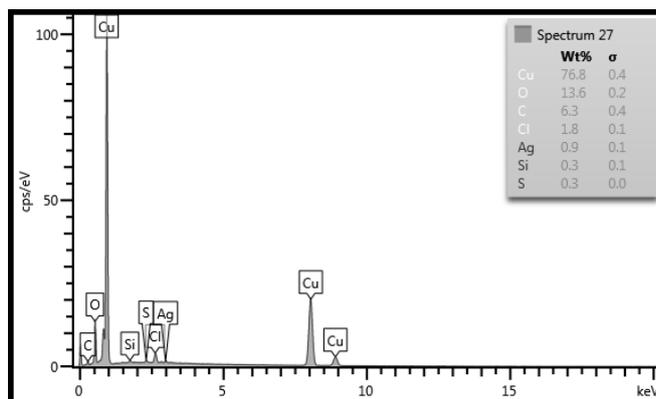


Fig. 32. Spectre 27 de l'échantillon 02 du lot n°1.

Le soufre S et le chlore Cl que l'on retrouve également peuvent être des marqueurs d'altération du cuivre. On retrouve ces éléments de façon transversale dans les 3 zones analysées jusqu'à présent.

Les points remarquables matérialisés par les spectres 36 à 42 peuvent être dus à la présence d'un minéral en ces points (carbonate et/ou silicate).

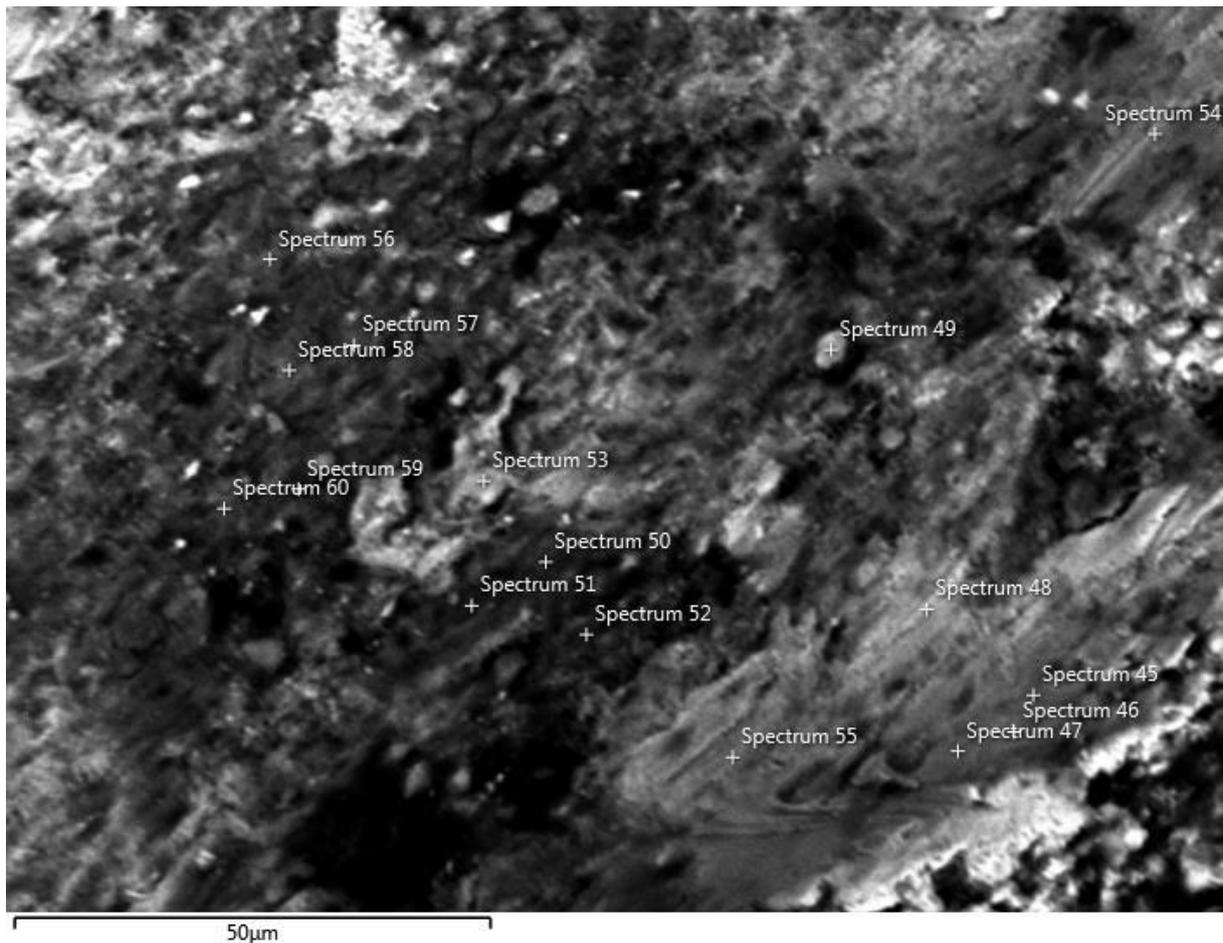
2.4 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 04 (page 065)

Fig. 33. Image MEB 08 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 04 de l'échantillon 02 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Sur cette zone en moyenne, nous sommes sur le cuivre Cu métallique, plus ou moins altéré.

On retrouve globalement les mêmes éléments que précédemment sur cette zone, éléments qui pointent à la fois l'altération du cuivre (soufre S et chlore Cl) et le minéral source pour l'extraction du cuivre métallique.

On note d'ailleurs sur le spectre 59 des traces de nickel Ni, possiblement imputable au minéral source utilisé pour l'extraction du cuivre qui constitue l'échantillon.

Dans une moindre mesure, on remarque sur le spectre 52 la présence de calcium Ca, tout comme en certains points de la zone 03.

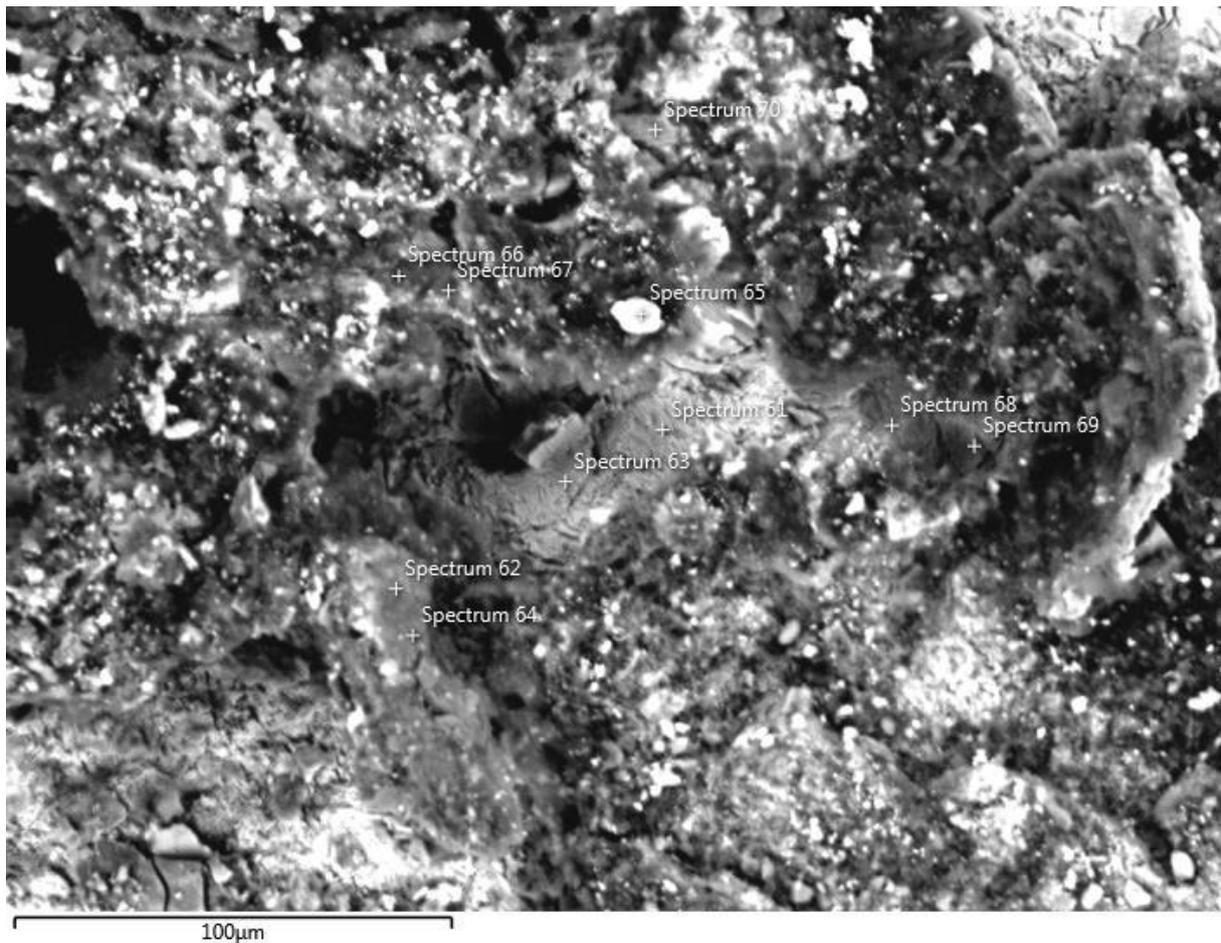
2.5 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 05 (page 075)

Fig. 34. Image MEB 09 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 04 de l'échantillon 02 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Note : sur l'image MEB en contraste chimique (page 076), le grain pointé par le spectre 65 apparaît presque blanc, ce qui pourrait laisser à penser à une composition chimique moyenne singulièrement plus "lourde" que les autres points. Ce n'est pas le cas, ce phénomène étant dû en partie à la géométrie du grain (inversion de contraste).

Pour cette zone, on observe une distribution en deux groupes en termes de composition chimique, sur la base des nuances de gris discernables.

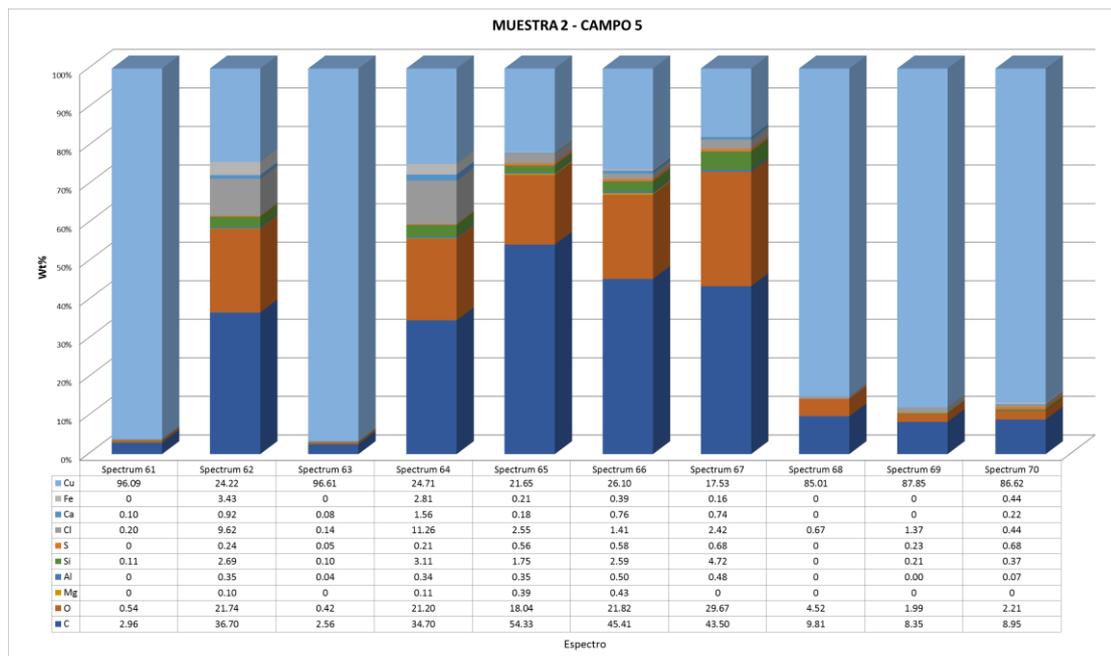


Fig. 35. Concentrations massiques normalisées de la zone 05 de l'échantillon 02 du lot n°1.

- Pour les spectres 61, 63, 68, 69 et 70 nous sommes sur le cuivre métallique "pur", peu altéré.
- Pour les spectres 62, 64, 65, 66 et 67, on remarque des concentrations plus importantes pour le carbone C et l'oxygène O, conjointement à la présence d'autres éléments (silice Si, etc.), qui pointent une altération plus avancée.

Les spectres 62 et 64 montrent des concentrations en chlore Cl relativement importantes devant celles mesurées pour les autres spectres, certainement imputable à l'altération du cuivre.

A ce stade, en synthèse des 5 zones étudiées, on peut considérer :

- Que cet échantillon est constitué en grande majorité de cuivre métallique, plus ou moins pur (jusqu'à 95% dans les zones les moins altérées)
- Que ce cuivre est plus ou moins altéré (présence transversale de soufre S et chlore Cl) et oxydé.
- Qu'on retrouve des impuretés (silice Si, soufre S, fer Fe, argent Ag) provenant certainement du minerai source utilisé pour extraire le cuivre
- Qu'il y a en certaines zones des minéraux, silicates et carbonates. Ces minéraux sont-ils de provenance "externe" ou bien issus de cristallisations "in situ", à la faveur de certaines conditions ? Il est plausible que ce soit un apport externe, en considérant l'implant pectoral d'où provient l'échantillon, recouvert de minéraux.

2.6 Lot n°1 - échantillon 02 - zone 06 - cartographie élémentaire (page 082)

Cette zone d'analyse est en fait une cartographie élémentaire (cf. [Préambule technique](#)), effectuée sur un fragment de l'échantillon 02. L'opérateur y fait figurer les éléments carbone C, oxygène O, silicium Si, soufre S, chlore Cl, calcium Ca et enfin (bien sûr) cuivre Cu.

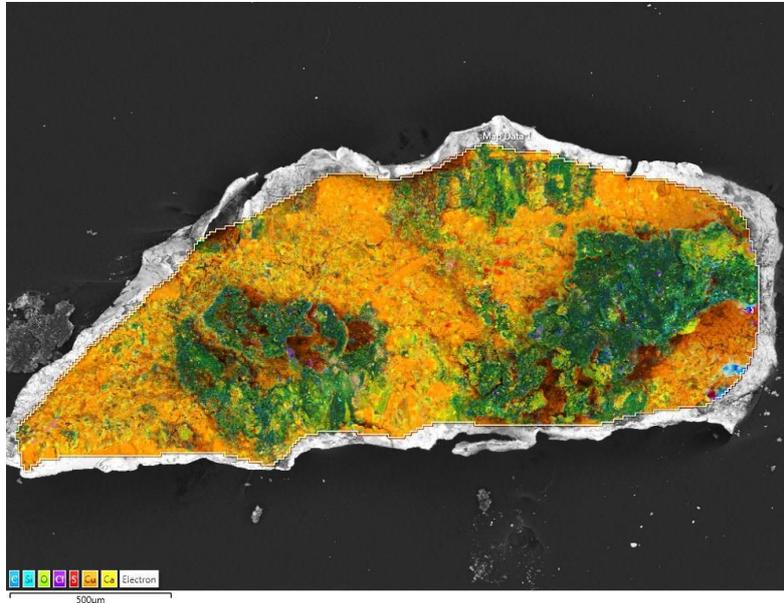


Fig. 36. Image MEB 10 - Cartographie élémentaire EDS avec C, O, Si, S, Cl, Ca, Cu.

Par la superposition des couleurs, on peut identifier des zones plus ou moins altérées, où la concentration massique en cuivre mesurée est moindre.

L'opérateur rappelle dans un tableau de synthèse (page 085) les concentrations mesurées en chaque point des zones d'analyse de l'échantillon 02 :

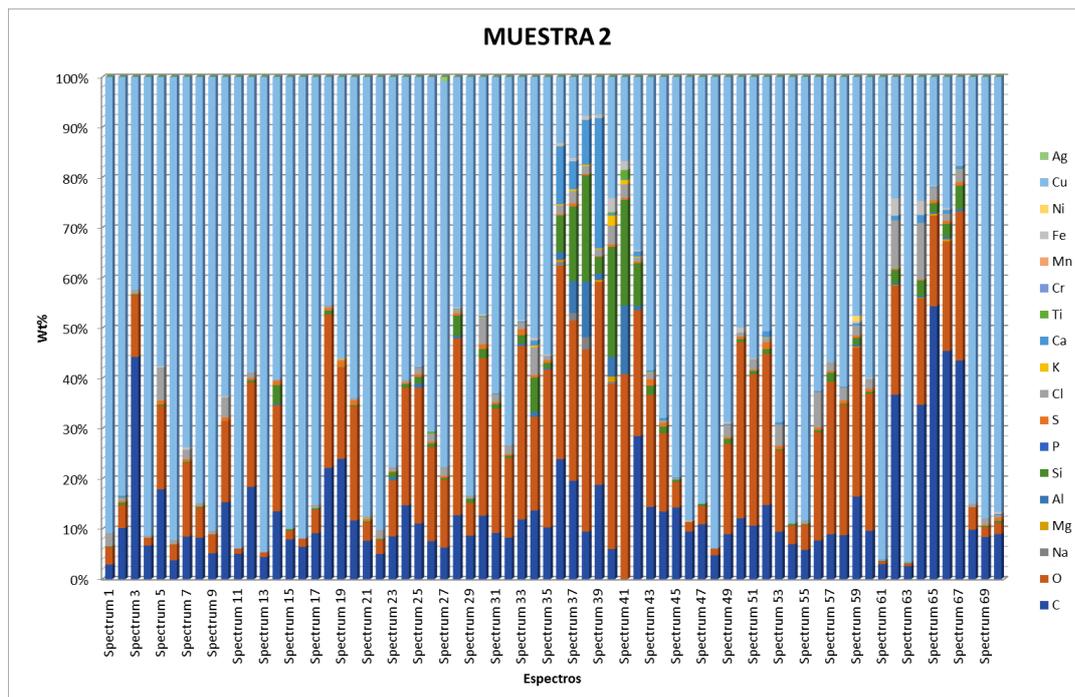


Fig. 37. Concentrations massiques normalisées de de toutes les zones de l'échantillon 02 du lot n°1.

2.7 Conclusions pour l'échantillon 02 du lot n°1 (page 086)

Voici les observations de l'opérateur au sujet de l'échantillon 02 (page 086) :

"L'échantillon est composé principalement de cuivre (Cu), plus d'autres minéraux d'altération tels que la Cuprite (Cu₂O), le chrysocolle ((Cu, Al)₂H₂Si₂O₅(OH)₄ n (H₂O)), avec du carbone C dans certaines zones, qui provient probablement d'une contamination externe et non spécifique à l'échantillon."

Note : on remarque dans cette observation une erreur sur la formule de la cuprite (Cu₂O et non CuO, formule qui désigne un autre minéral d'altération, la ténorite). L'idée cependant est d'indiquer ici une oxydation du cuivre métallique.

Pour compléter un peu ces observations, on observe que la présence des éléments silice Si, soufre S, fer Fe, nickel Ni et argent Ag nous indique que le cuivre qui compose l'échantillon 02 n'est pas "pur", autrement dit on pourrait essayer de déduire le minerai à son origine sur la base des éléments trace détectés.

Parmi les minerais candidats, on peut citer en liste d'hypothèses non-exhaustive ([27] p.50) :

- La cuprite (Cu₂O), un oxyde cuivreux
- Du fait de la présence de soufre S, les sulfures de cuivre tels que :
 - La chalcopryrite (CuFeS₂) du fait de la présence de soufre S. Ce minerai contient en outre des traces des éléments suivants : Ag, Au, In, Tl, Se, Te
 - La chalcocite (Cu₂S) : outre le soufre S, on trouve dans ce minerai des traces des éléments Ag, Fe, Mn, Co, Ni, Se, Te et Si, ce qui concorde plutôt bien avec certains éléments détectés dans certaines zones de l'échantillon 02 (Ag, Fe, Ni et Si).

Sachant qu'en pratique, ces minerais peuvent cohabiter, on peut supposer que ce cuivre a été extrait avec des techniques perfectibles (car présence d'impuretés), en opposition plausible avec les techniques modernes d'extraction et raffinage. Cette information pourrait attester d'une origine véritablement "antique" pour cet échantillon, sachant que des traces de procédés d'extraction du cuivre par fusion de sulfures de cuivre ont été identifiées et datées à environ 2500 ans au Pérou [28], puis dans la culture Moche ([27], p. 50 et envisagés dans d'autres civilisations [29]).

- A cela s'ajoute l'altération observée à travers la présence de soufre S et de chlore Cl. Au contact de l'air (qui contient entre autre de l'eau, du carbone et du soufre), le cuivre va s'altérer pour former de l'atacamite Cu₂Cl(OH)₃ ou de la brochantite Cu₄SO₄(OH)₆ ([30], p.395).

La formation d'atacamite (patine verte) est favorisée dans un environnement atmosphérique à la concentration en chlore Cl significativement élevée, tels qu'une zone côtière, par exemple [31]. Les phénomènes d'altération au contact de l'air étant possiblement lents (tout dépend des concentrations mises en jeu), cela corroborerait encore l'authenticité "antique" de l'échantillon 02.

En résumé, pour l'échantillon 02, nous avons du cuivre métallique extrait et raffiné plus ou moins sommairement à partir de minerais type sulfures de cuivre (chalcocite, ...) et dont l'altération en atacamite a entre autre opérée dans un environnement ayant une concentration significativement élevée en chlore Cl (tel qu'une zone côtière [31]). La présence de soufre S, outre sa présence dans un plausible minerai type sulfure à la source de l'extraction du cuivre métallique utilisé pour la manufacture de l'échantillon, peut aussi s'expliquer par un environnement saturé en soufre du fait d'une activité volcanique environnante (relargage important de soufre dans l'air [32]).

Enfin, en contrepoint d'une explication d'origine naturelle pour des concentrations atmosphériques élevées en chlore Cl et soufre S (environnement côtier, activité volcanique) à l'origine de l'altération constatée, il faut garder à l'esprit que ces éléments peuvent aussi se retrouver à des concentrations élevées dans des zones polluées (gaz d'échappement, usines, etc. [33]).

3. Lot n°1 - échantillon 03 (page 087)

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



Fig. 38. Photographies de la main tridactyle où est implanté l'objet source de l'échantillon 03 du lot n°1 (entouré en rouge).

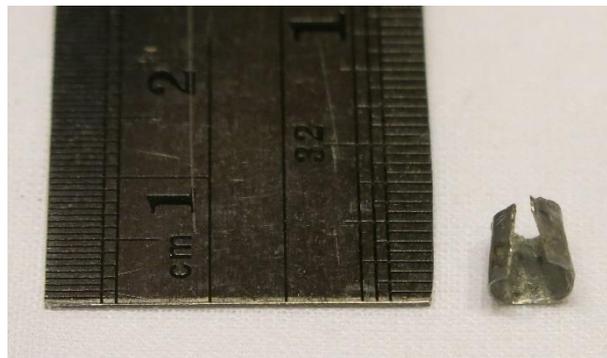


Fig. 39. Photographie de l'implant annulaire source de l'échantillon 03 du lot n°1.

L'introduction de l'opérateur pour cet échantillon est la suivante :
"Échantillon métallique de couleur grise."

L'opérateur identifie à l'œil un métal, ce qui va pouvoir se vérifier grâce aux analyses EDS.

L'échantillon étant visiblement métallique, il n'y a pas de préparation spécifique requise (écoulement des charges en excès assurée).

On note pour cet échantillon qu'une pollution minérale est possible, l'objet source étant enveloppé d'une gangue minérale.

Pour cet échantillon, 4 zones vont être étudiées sur le fragment identifié page 088, une cartographie élémentaire sera aussi réalisée.

3.1 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 01 (page 089)

L'opérateur repère visuellement la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment utilisé pour les analyses, au nombre de 10 pour cette zone.

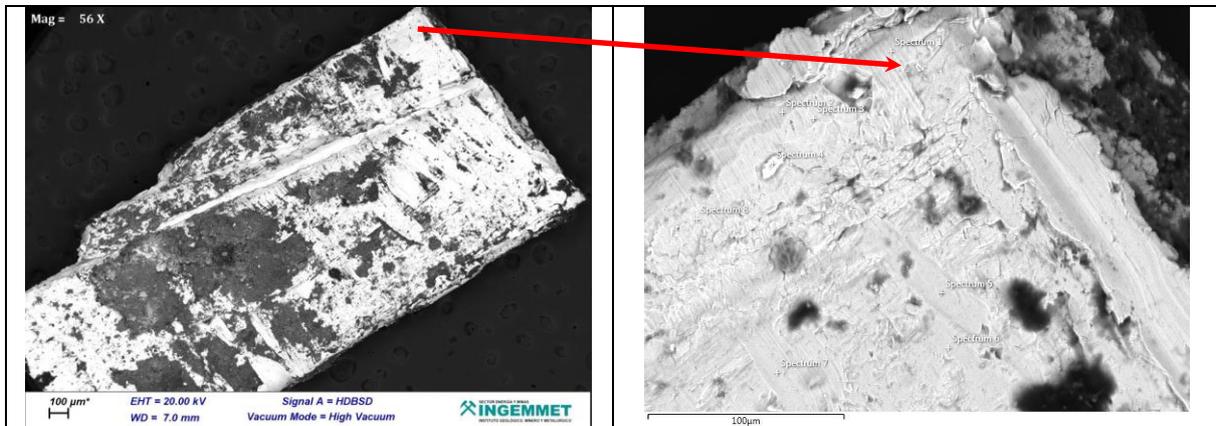


Fig. 40. Image MEB 11 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur choisit ici une zone où le métal semble moins oxydé (plus clair).

Pour entrer dans le vif du sujet, voici les concentrations élémentaires calculées pour cette zone (page 091) :

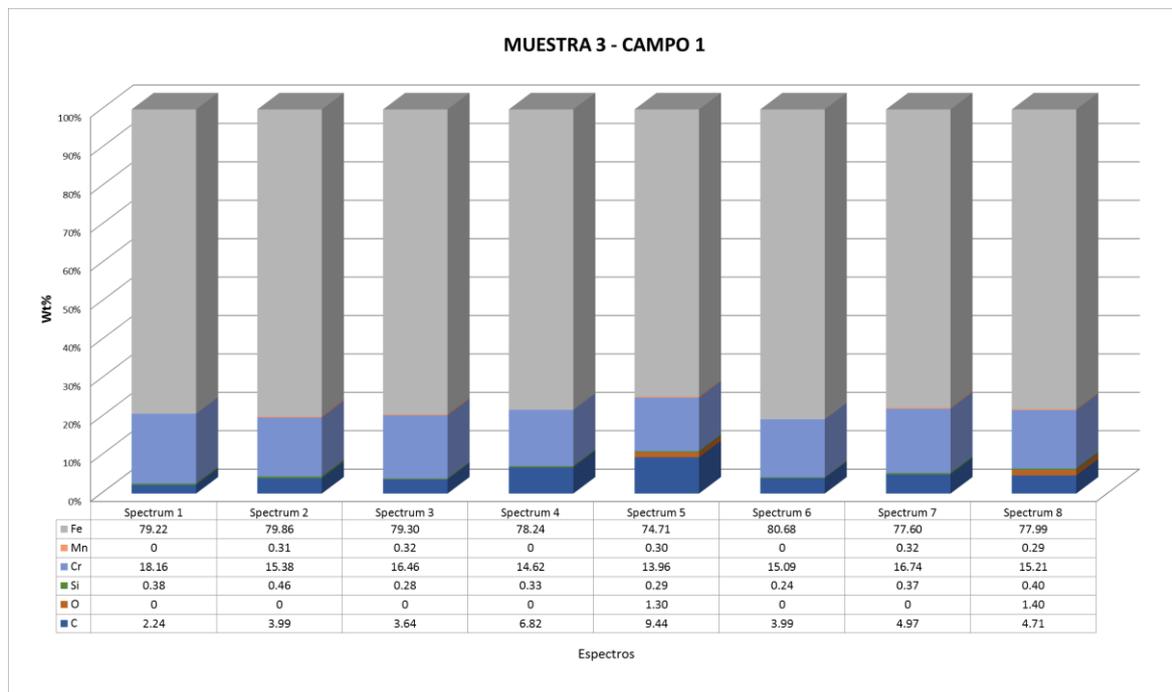


Fig. 41. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 03 du lot n°1.

Ce qui donne, si on veut résumer par une moyenne pour chaque élément, le résultat suivant :

Élément	Fe	Mn	Cr	Si	Al	O	C
wt%	78,17	0,21	15,61	0,35	0,02	0,59	5,04
Écart-type	1,9	0,18	1,17	0,12	0,08	0,84	2

Fig. 42. Moyenne des concentrations élémentaires de la zone 01 de l'échantillon 03 du lot n°1.

En première appréciation, si vous présentez ces valeurs de concentration massiques à un expert en métallurgie, *sans lui indiquer comment ont été obtenues ces valeurs* (par EDS), il vous répondra invariablement : c'est une fonte, possiblement une fonte blanche (en raison de la teneur élevée en chrome Cr), indépendamment des cinétiques de refroidissement mises en œuvre lors de la conception de la pièce, qui jouent aussi un rôle essentiel.

Pour comprendre ce qui distingue fondamentalement un acier d'une fonte, il faut se référer au diagramme binaire fer-carbone, qui permet de caractériser un alliage fer-carbone [34] :

- En dessous de 2% massique de carbone, un alliage fer-carbone est qualifié d'acier.
- Au-dessus de 2% massique de carbone, un alliage fer-carbone est qualifié de fonte.

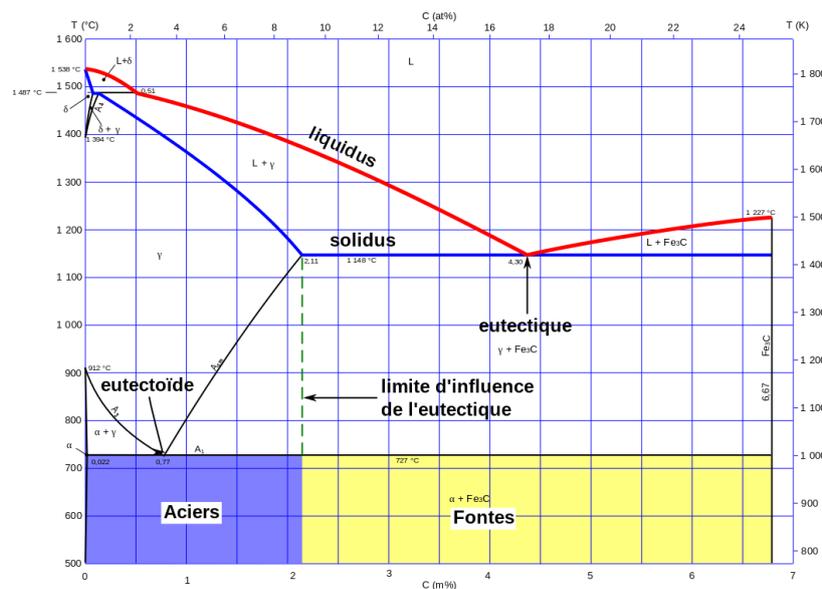


Fig. 43. Diagramme binaire fer-carbone [35]. À partir de 2,11% massique de carbone C, le solide obtenu est une fonte.

En pratique, la valeur de concentration en carbone peut varier en fonction des éléments ajoutés à l'alliage (1,2 à 1,7 % massique de carbone pour un acier inoxydable, par exemple) pour distinguer un acier d'une fonte, mais globalement il faut retenir que lorsque nous avons moins de 2% de carbone en concentration massique dans un alliage fer-carbone (indépendamment des autres éléments), nous avons affaire à un acier.

Donc, on pourrait déduire que pour la zone 01 de l'échantillon 03, celle-ci est composée de fonte (alliage fer-carbone + chrome), la teneur en carbone étant bien supérieure à 2%. (5% en moyenne pour cette zone, écart-type inclus nous sommes au-dessus des 2 %) à la lecture des concentrations massiques obtenues en EDS.

Mais... Car il y a toujours un *mais*, nous touchons ici une des limitations de l'analyse EDS.

En effet, l'évaluation de la concentration effective en carbone C d'un échantillon par EDS est délicate [36], principalement pour les raisons suivantes :

- le carbone est un élément léger ($Z < 11$) qui va émettre des photons X de très faible énergie, facilement absorbés par l'échantillon lui-même, phénomène par ailleurs intégré dans la modélisation pour la quantification (corrections). On peut souligner que sur les détecteurs SiLi, la quantification du carbone est très complexe (absorption des photons X par le matériau qui constitue le détecteur lui-même) [18].

- surtout, le carbone est un élément omniprésent (air, chambre MEB, doigts utilisateur, etc...) et va avoir tendance à polluer l'échantillon et de fait, biaiser significativement les calculs de sa concentration dans le contexte d'analyses EDS. C'est un phénomène courant et connu [18] [37].

Le calcul des concentrations élémentaires étant par ailleurs déjà conditionné par de nombreux facteurs (cf. [Préambule technique](#)), nous sommes ici potentiellement dans une zone d'ombre, ou il est difficile de déterminer si le taux de carbone réel dans la zone de l'échantillon analysée est effectivement supérieur à 2% (distinction acier/fonte et tout ce que cela implique), en regard des concentrations calculées (environ 5% en moyenne).

Pour le carbone, il est préconisé de travailler, pour la quantification en EDS sur témoins réels, afin de minimiser l'erreur.

L'opérateur, page 116, conclut pour un alliage fer-chrome et fer-chrome-nickel pour cet échantillon, en indiquant que les concentrations en carbone mesurées seraient causées par des contaminations externes et donc non intégrables dans l'appréciation du résultat, sans s'engager sur la nature acier ou fonte de l'échantillon, ce qui illustre bien cet aspect problématique.

A titre tout à fait personnel, ayant pris connaissance des teneurs en carbone (inférieures à 1%) dans les aciers inoxydables répertoriés, je ne pense pas que le biais de pollution carbone soit tel (outre la difficulté de la mesure de celui-ci) qu'il dépasse plus de 4% (mais cela reste plausible en EDS) sur un échantillon non-pollué. Le problème étant que l'échantillon est inévitablement pollué, cette appréciation est du coup non recevable.

On peut aussi noter que cet alliage ne contient pas de nickel pour la zone 01, élément presque systématiquement adjoint dans un acier inoxydable (à hauteur d'environ 10%), sauf pour certaines compositions d'aciers inoxydables sans nickel, qui présentent par ailleurs des concentrations inférieures à 0,3% en carbone (AISI 403, 410, 420, ... cf. [Afnor NF EN 10020](#)), ce qui constituerait un biais de presque 5% (qui reste possible en EDS, toutefois pour le carbone, en considérant un échantillon non-pollué (ce qui ne peut techniquement pas être le cas).

Seul le chrome est présent dans des concentrations "conformes" à un acier inoxydable (> 12%), mais on peut tout à fait retrouver cet élément dans une fonte avec les mêmes ordres de grandeur de concentration (13-15% de chrome Cr pour une fonte blanche). L'avis d'un spécialiste sur les alliages fer-carbone serait utile.

Sur cette seule zone, cet échantillon est donc problématique, et nous contraint à considérer deux hypothèses, indépendamment de tous biais et contamination par le carbone, que l'on ne peut pas prendre en compte dans le raisonnement (trop risqué) : acier allié (inoxydable) et fonte (blanche).

Une observation en microscopie optique en réflexion avec attaque chimique de la surface de l'échantillon (poli au préalable) nous permettrait peut-être d'identifier des structures de cristallisation caractéristiques (cf. diagramme fer-carbone Fig. 43) et de trancher définitivement.

Quoiqu'il en soit entre fonte et acier, cet échantillon témoigne d'un procédé de fabrication sophistiqué vu les éléments détectés, notamment le chrome Cr. La fonte (grise ou blanche) est connue depuis environ 2400 ans (Chine [38]), mais n'était pas aussi élaborée que la fonte telle que celle potentiellement identifiée ici (la caractérisation et classifications des fontes et aciers est récente, environ 300 ans [39]), tout comme l'acier allié inoxydable à base de chrome découvert il y a environ 200 ans ([40], p.75), en contrepoint des aciers "inoxydables" antiques (dont le phosphore P est à l'origine de la couche de passivation, cf. pilier de Delhi [41]) ou par dépôt (cf. mausolée de l'empereur Qin [42]).

Avant de poursuivre, on observe que l'opérateur, pour 3 spectres sur 7 sur zone 01 de l'échantillon 03 (spectres 2, 4, 6), n'indexe pas une raie à environ 6 keV, raie qui est par ailleurs indexée en tant que qu'élément Mn sur les autres spectres 1, 3, 5, 7 et 8. Pourquoi ?

La réponse se situe aux basses énergies (0,5 - 0.6 keV) : la transition L du manganèse (environ 0,65 keV) est identifiée sur les spectres 1, 3, 5, 7 et 8, ce qui pourrait indiquer qu'il y a une contribution des transitions $K\alpha$ à la raie $K\beta$ du chrome Cr (elles se chevauchent cependant, ce qui rend la quantification compliquée). La raie $K\beta$ du manganèse que l'on devrait observer pourrait permettre de trancher, cependant celle-ci est potentiellement "masquée" par la raie $K\alpha$ du fer. Donc, seule l'identification de la raie de faible énergie (transitions L) du manganèse permet de valider la présence de cet élément. Cependant, on peut émettre des réserves car à ces énergies on observe également la présence des transitions L du fer et du chrome qui peuvent interférer avec l'identification de la transition L du manganèse.

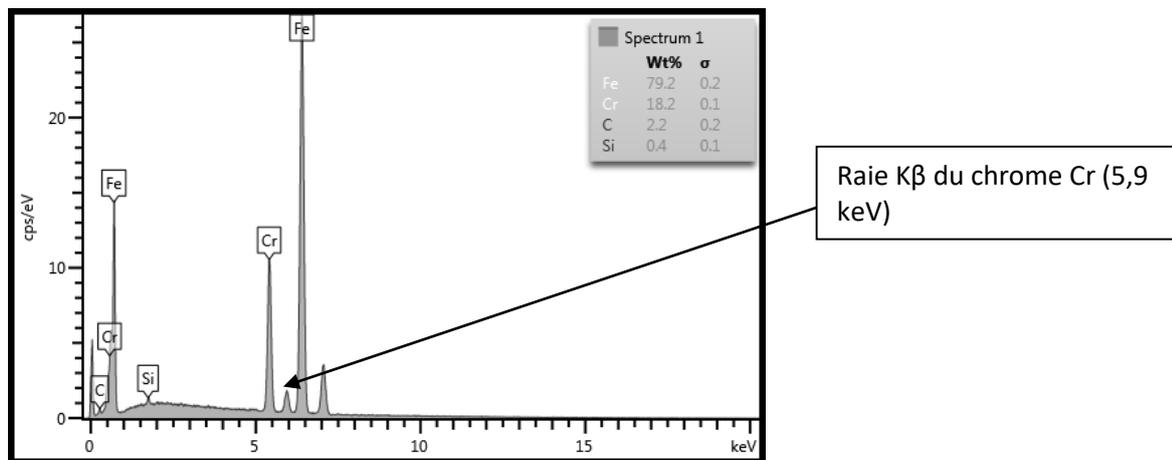


Fig. 44. Spectre 1 de la zone 01 de l'échantillon 03 du lot n°1. Raies non indexées : $K\beta$ du chrome Cr et $K\beta$ du fer Fe.

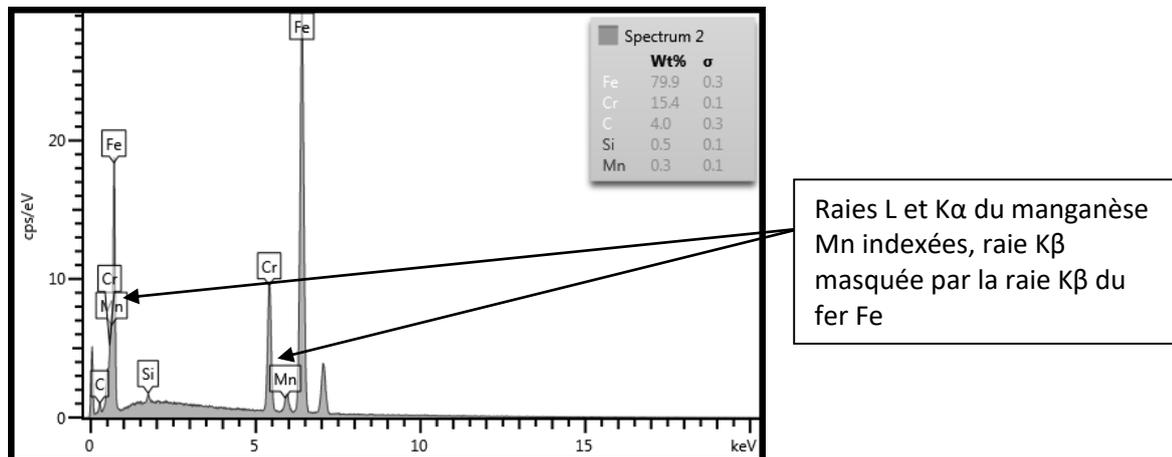


Fig. 45. Spectre 2 de la zone 01 de l'échantillon 03 du lot n°1. Le manganèse Mn est ici indexé et quantifié.

La présence effective du manganèse en ces points d'analyse sur cet échantillon peut donc être sujette à discussion, du fait des interférences avec le chrome et le fer. Ceci peut jouer sur les concentrations massiques calculées.

Du point de vue technique, le manganèse Mn peut être utilisé indifféremment dans la composition d'un acier ou d'une fonte, notamment pour neutraliser le soufre S qui fragilise les alliages fer-carbone.

3.2 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 02 (page 097)

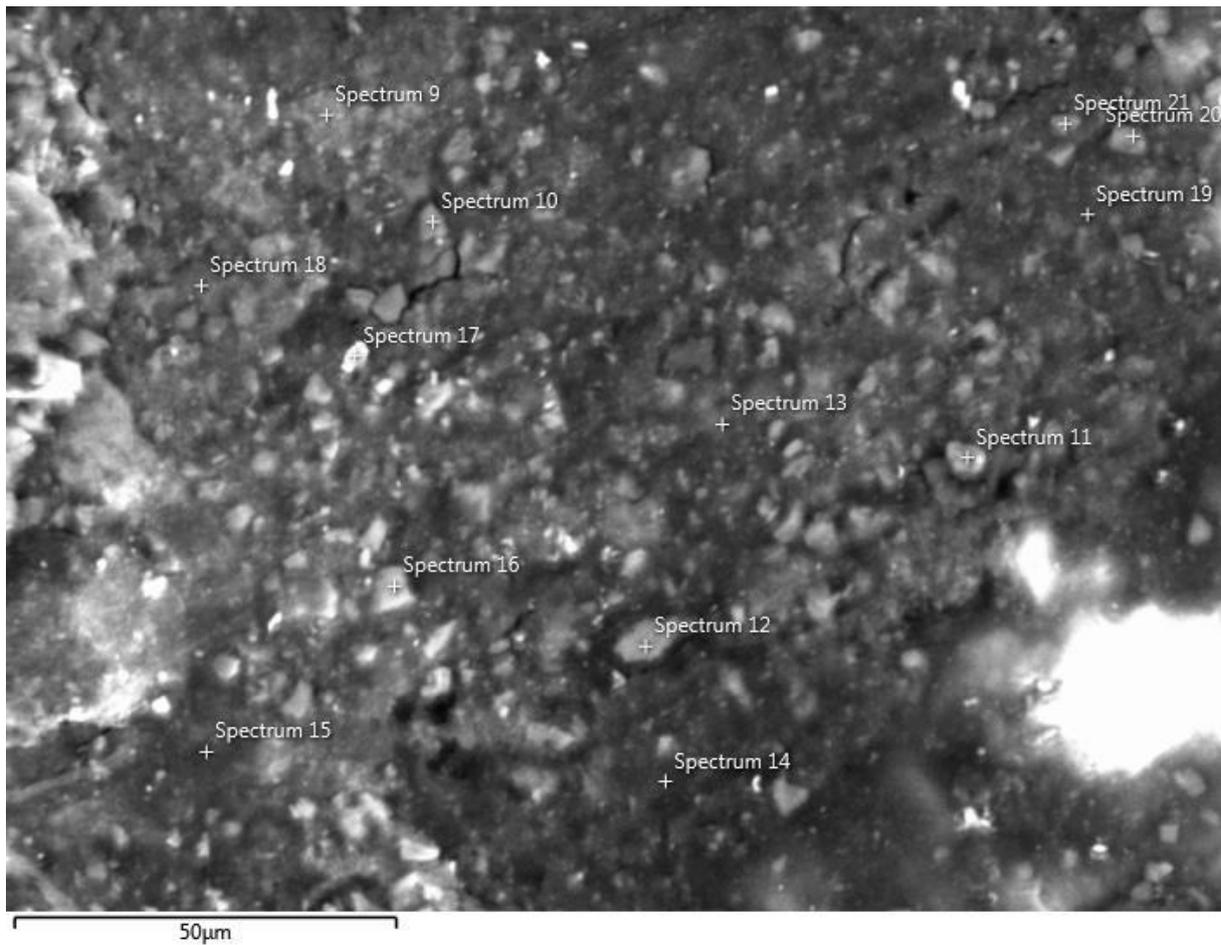


Fig. 46. Image MEB 12 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 02 de l'échantillon 03 du lot n°. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Sur cette zone, nous sommes majoritairement sur une phase minérale (siliceuse et carbonatée), comme le montre le diagramme en bâtons des concentrations élémentaires normalisées :

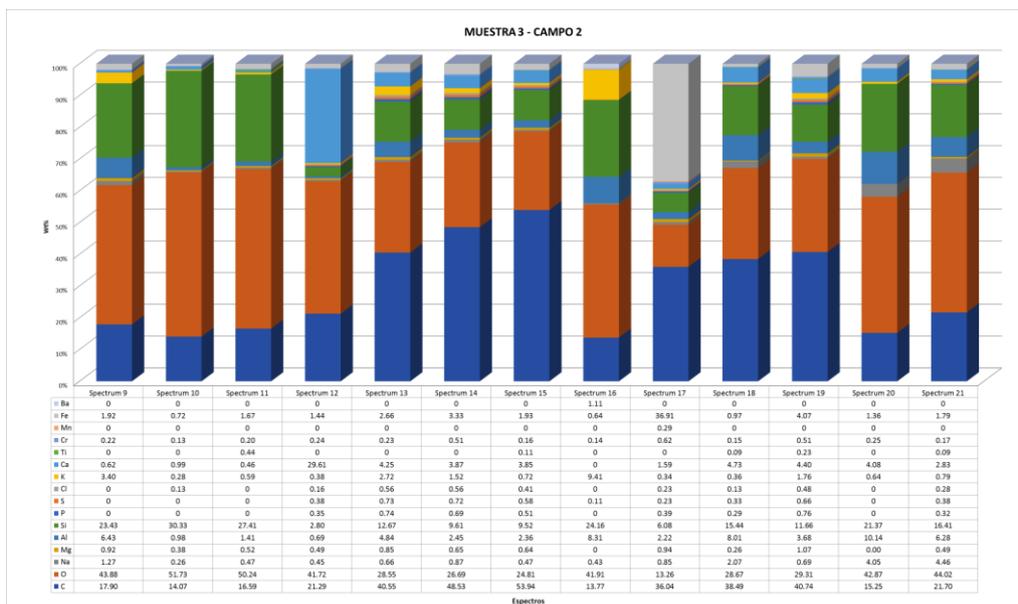


Fig. 47. Concentrations massiques normalisées de la zone 02 de l'échantillon 03 du lot n°1.

On note pour le spectre 17 une concentration significativement élevée en fer Fe, peut-être une pollution due au mode d'extraction, ou un morceau de l'échantillon (métal fer).

Il est également intéressant de noter pour ce spectre la présence non-ambiguë de manganèse Mn, car l'intensité de la raie observée à 6 keV ne peut être la conséquence seule des transitions $K\beta$ du chrome car le rapport d'intensité observée entre les raie $K\alpha$ et $K\beta$ du chrome sur ce spectre n'est pas recevable, il devrait être d'environ 10 pour 1. L'intensité de ce pic montre une contribution très probable des transitions $K\alpha$ du manganèse Mn (outre l'identification aux faibles énergies, transitions L).

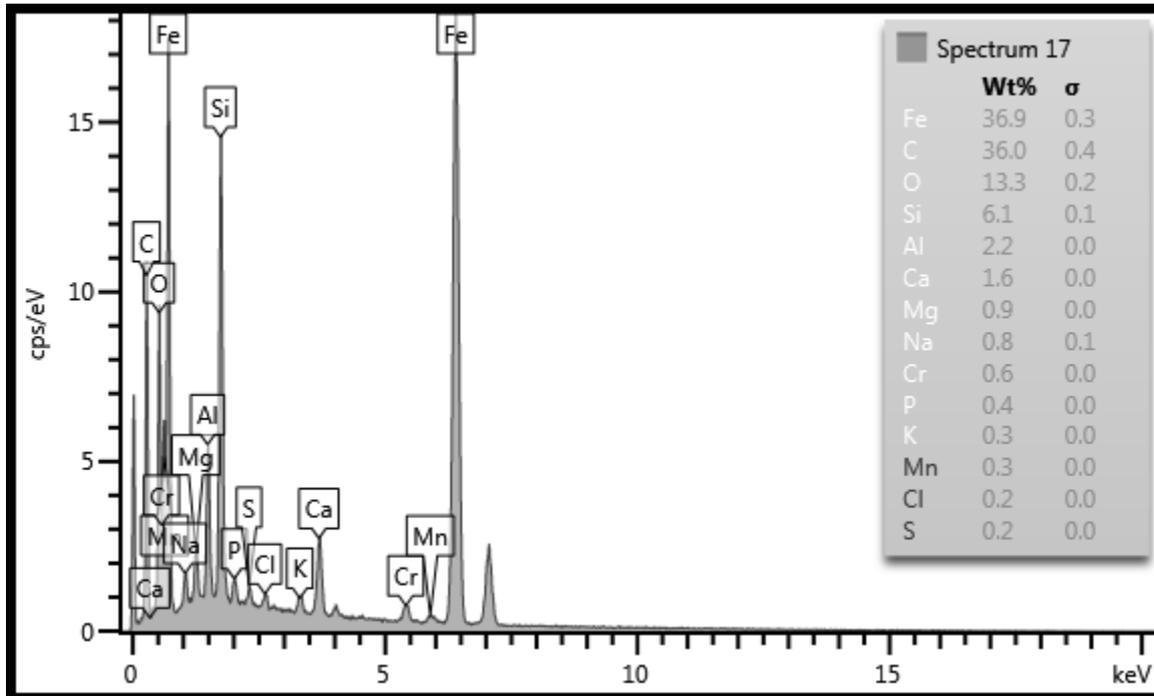


Fig. 48. Spectre 17 de la zone 01 de l'échantillon 03 du lot n°1. Raie $K\alpha$ du manganèse non-ambiguë.

Globalement, la contribution minérale semble être de nature siliceuse, ce qui pourrait s'expliquer par la présence de poudre de diatomée (microfossiles siliceux) sur l'organe où a été prélevé l'échantillon.

Cette zone étant relativement "homogène" (signature chimique globale minérale), je ne m'attarde pas plus dessus.

3.3 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 03 (page 105)

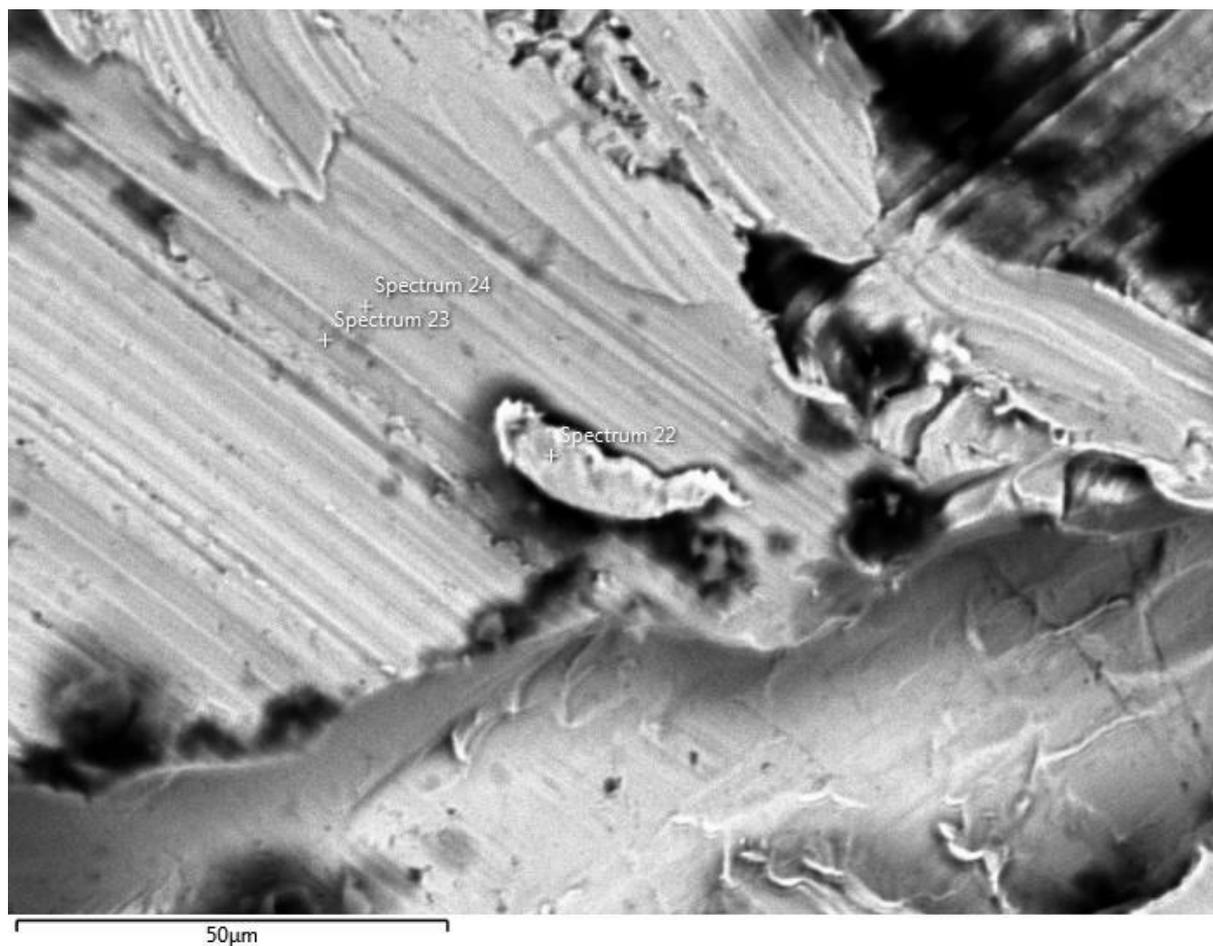


Fig. 49. Image MEB 12 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 03 de l'échantillon 03 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Ici, nous sommes à nouveau dans une zone d'alliage "pur" : on retrouve le fer Fe et le chrome Cr à des concentrations respectives d'environ 80% et 15%. On note l'absence de nickel Ni.

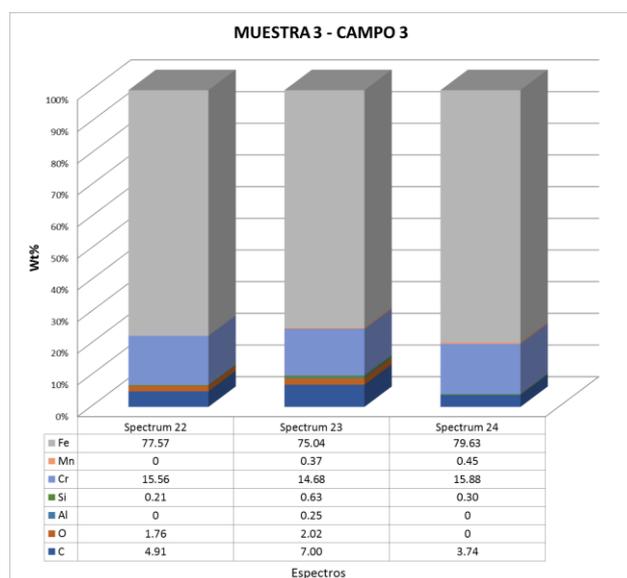


Fig. 50. Concentrations massiques normalisées de la zone 03 de l'échantillon 03 du lot n°1.

3.4 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 04 (page 109)

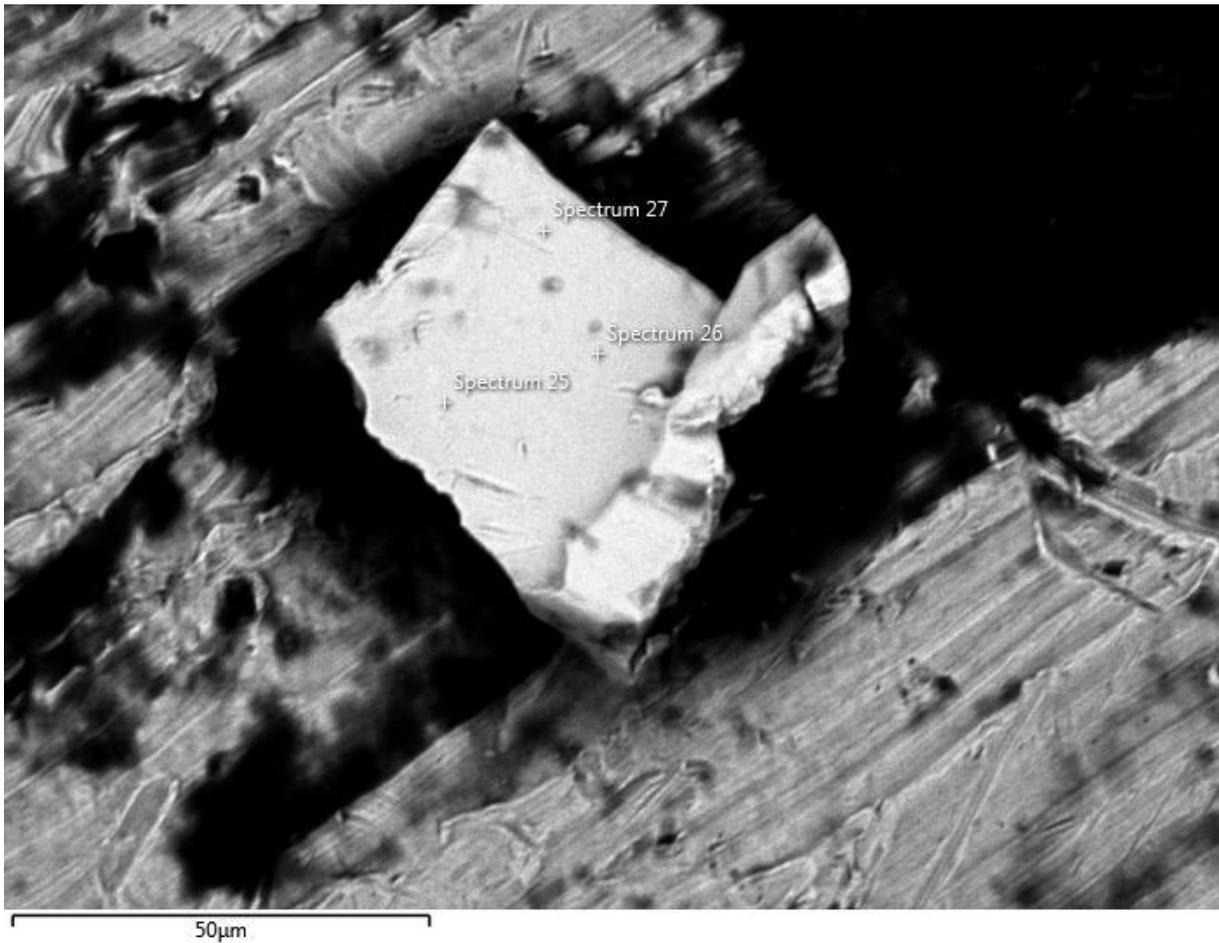


Fig. 51. Image MEB 13 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 04 de l'échantillon 03 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Cette zone d'analyse montre une phase chimiquement plus lourde, zone dans laquelle ont été effectués les spectres 25, 26 et 27. Cette phase correspond à du nickel Ni relativement pur (85%), comme le montrent les spectres et les calculs de concentrations massiques associés :

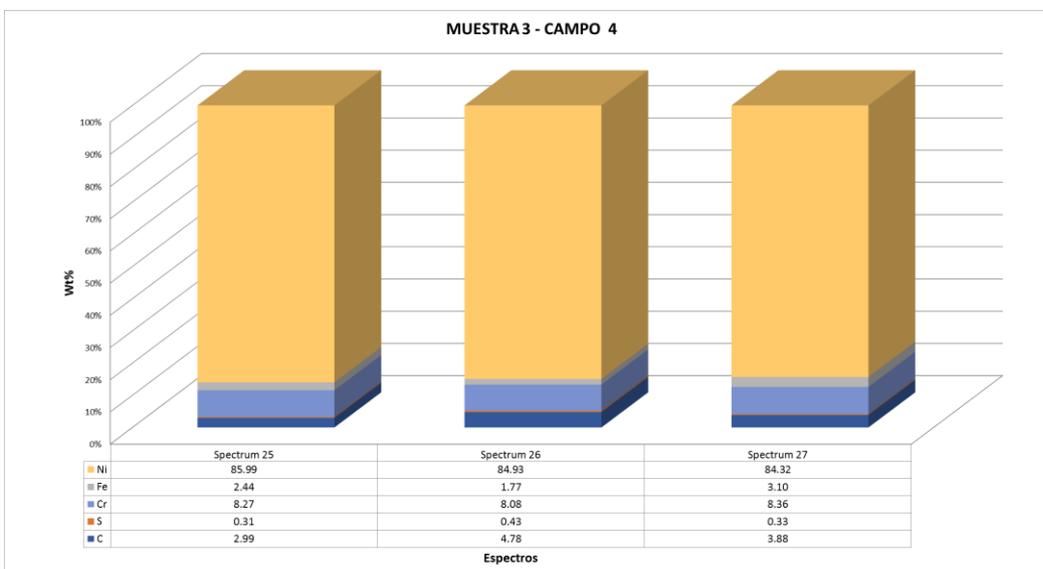


Fig. 52. Concentrations massiques normalisées de la zone 04 de l'échantillon 03 du lot n°1.

Cette zone est intéressante car elle montre la présence de nickel Ni, mais localisée en dehors de l'alliage fer-carbone-chrome observé précédemment : le nickel semble avoir été déposé sur cet alliage, pour cette zone. Les concentrations mineures de fer et chrome associées sont certainement dues à un effet de matrice (concentrations très minoritaires). La phase de nickel observée pourrait donc être considérée comme "pure" et postérieure à la conception de l'alliage de l'objet manufacturé source de l'échantillon 03.

La question suivante est : quelle peut être la source de ce nickel dans le cadre de cette hypothèse ?

En considérant qu'il ne s'agit pas d'une pollution (outil d'extraction, etc.), on peut envisager deux hypothèses pour la présence circonscrite de ce nickel sur cette zone :

- Dépôt (nickelage) chimique (bain dans une solution chimique)
- Dépôt (nickelage) électrolytique (utilisation de courant électrique conjointement à un bain chimique)

Sans rentrer dans les détails, ces deux méthodes permettent de déposer une couche de nickel sur un substrat, que ce soit de l'acier ou de la fonte (entre autres). Le but de ce dépôt de nickel est a priori de protéger la pièce couverte de la corrosion.

On pourrait donc identifier ici un double emploi dans le cadre d'un acier inoxydable, où la protection de la corrosion est assurée par la couche de passivation formée par le chrome, ce qui serait redondant. Dans le cas d'une fonte, cette couche au nickel serait peut-être plus pertinente dans une certaine mesure (à vérifier).

On peut souligner, quel que soit le mode de dépôt pour ce nickel (chimique ou électrolytique), que les procédés mis en jeu sont relativement sophistiqués dans le sens où ils appellent à des connaissances poussées dans certains domaines. A titre d'information, du point de vue historique, des procédés de galvanoplastie auraient été mis en œuvre en ancienne Égypte ([43], p. 103-109).

En résumé à ce stade, nous avons un alliage fer-carbone (acier ou fonte) à forte teneur en chrome Cr (environ 15%), où la protection contre la corrosion a été assurée par un possible dépôt chimique ou électrolytique de nickel.

3.5 Lot n°1 - échantillon 03 - zone 05 - cartographie élémentaire (page 113)

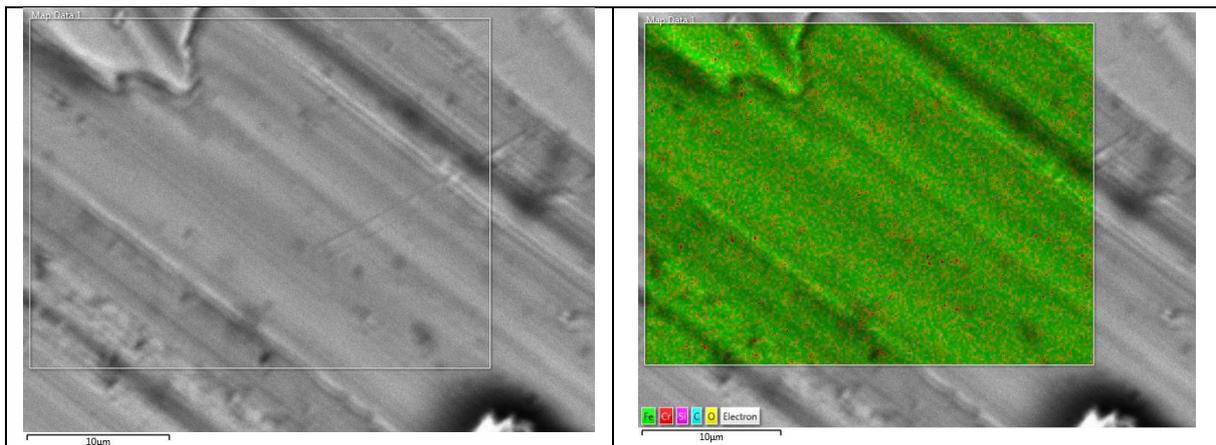


Fig. 53. Image MEB 14 - Cartographie élémentaire EDS avec éléments C, O, Si, Cr, Fe.

L'opérateur conclut cet échantillon par une cartographie carbone C, oxygène O, silicium Si, chrome Cr et fer Fe sur une zone de l'échantillon. On remarque que le chrome Cr semble se présenter sous la forme de petites inclusions.

L'opérateur récapitule ensuite les concentrations calculées dans les différentes zones :

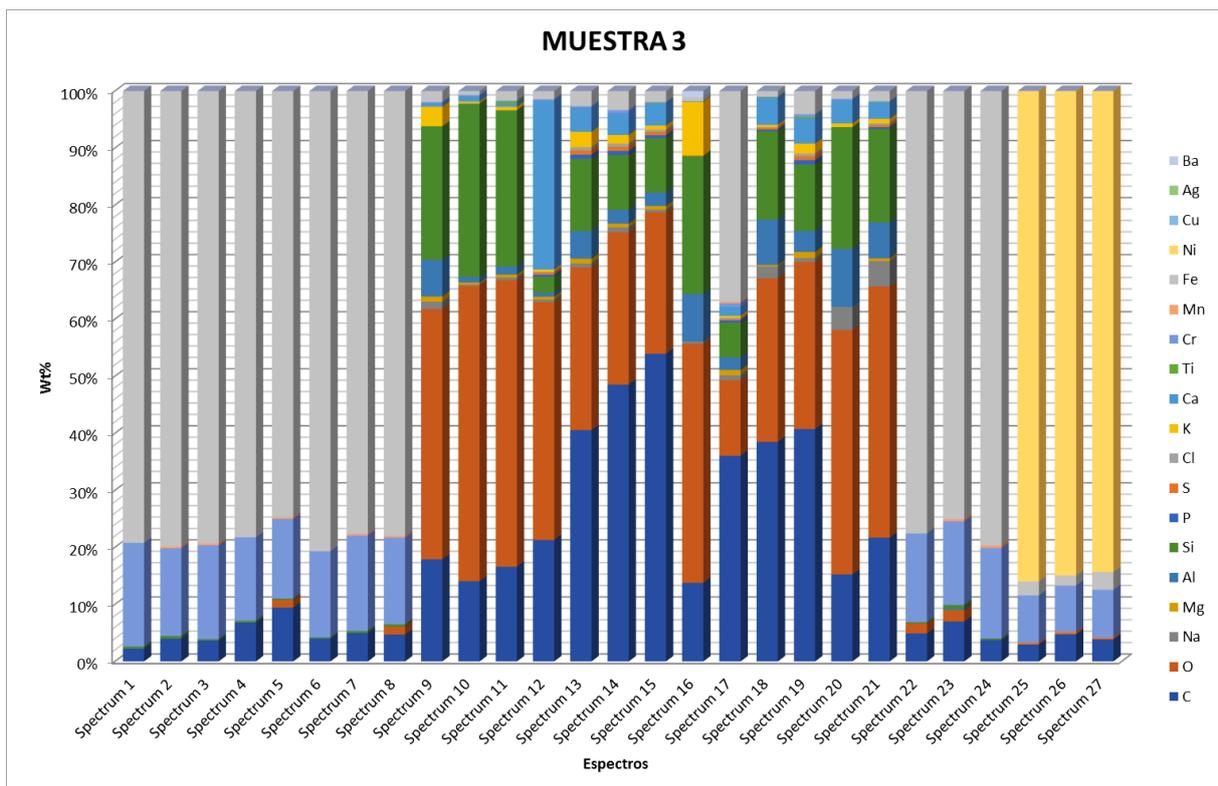


Fig. 54. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 03 du lot n°1.

On distingue ici trois phases : une phase alliage fer-carbone-chrome, une phase minérale et une phase nickel.

3.6 Conclusions pour l'échantillon 03 du lot n°1 (page 116)

Voici les observations de l'opérateur au sujet de l'échantillon 03 (page 116) :

"L'échantillon correspond à un alliage de Fe-Cr et Ni-Cr-Fe. Dans la zone 02, une zone n'appartenant pas à l'échantillon a été analysée, qui correspond à des particules externes pouvant être des minéraux tels que des plagioclases (orthose). L'élément carbone C est susceptible d'être une contamination externe non spécifique à l'échantillon."

L'opérateur ne prend pas le risque ici de trancher entre acier ou fonte, il indique seulement la nature des éléments mis en jeu pour cet alliage (fer, chrome et nickel). C'est en effet très délicat de livrer une conclusion définitive quant à la nature de l'alliage pour cet échantillon en l'absence d'analyses complémentaires permettant de caractériser les microstructures (microscopie optique).

Cependant, le fait que l'opérateur attribue la présence de carbone (et donc la concentration qui en découle) à une pollution induit que cet alliage serait un acier allié (inoxydable, du fait de la concentration en chrome mesurée).

Le nickel semble être présent à titre de dépôt sur l'alliage (technique sophistiquée, possiblement chimique ou électrolytique), ce dernier n'est pas présent dans la composition même de l'alliage (ce qui pose problème en cas d'un acier inoxydable, qui comporte très souvent du nickel Ni dans sa composition).

Par ailleurs, l'alliage, qu'il soit un acier inoxydable ou une fonte (blanche), fait appel pour sa conception à des connaissances avancées dans les domaines de la chimie (concentration de certains éléments détectés) ou de la thermodynamique (cinétique de refroidissement dans le cas d'une fonte) : ces alliages n'ont été pleinement caractérisés et optimisés (voir découvert, dans le cas de l'acier inoxydable) au cours du 18^{ème} siècle ([39][40]).

En conclusion sur l'aspect caractérisation chimique de cet échantillon, il est délicat de conclure avec certitude car elle engage les faiblesses de l'EDS sur la quantification d'un élément comme le carbone C (élément léger, contamination), qui est par ailleurs cruciale pour caractériser ce type d'alliage (fer-carbone).

Enfin, dans le contexte de l'étude qui nous occupe (objet manufacturé d'époque précolombienne) et indépendamment de ses caractéristiques chimiques et microstructurale, cet échantillon présente une "anomalie" de taille : le fait qu'il soit élaboré majoritairement à partir de fer, métal qui n'a jamais été travaillé par les civilisations précolombiennes, pour plusieurs raisons ([27], p. 19, p. 31).

La principale étant purement technique : les températures à atteindre pour l'extraction du fer à partir du minerai ne sont pas compatibles avec les techniques accessibles à l'époque par les civilisations précolombiennes (*huayrachina* : fours à vents [44], [45]). Il n'a d'ailleurs été retrouvé à ce jour aucun objet (sauf exception sujettes à discussion [27], p.32) d'époque précolombienne élaboré à partir d'alliage base fer, ce dernier étant cependant parfois présent dans d'autres alliage (or-argent, cuivre-or, etc.) comme impureté.

La seule voie pour l'élaboration d'objet en fer en Amérique du Sud à l'époque précolombienne reste donc le fer natif d'origine météoritique ([27], p.67, [46]). On peut noter que plusieurs objets élaborés à partir de fer météoritique ont été répertoriés pour d'autres civilisations antiques (exemple en Égypte, avec le poignard de Toutankhamon [47]).

En intégrant cet aspect (utilisation d'un alliage base fer), l'échantillon 03 semble en discordance avec l'ancienneté supposé de l'artefact dont il a été extrait, sauf en cas d'élaboration à partir d'un alliage base fer d'origine météoritique, de composition chimique compatible ([27], p. 89).

4. Lot n°1 - échantillon 04 (page 117)

Cet échantillon est composé de plusieurs fragments extraits d'un implant (en forme de disque) d'une des mains tridactyle, parmi lesquels trois sont prélevés pour les analyses.



Fig. 55. Photographies de l'implant métallique dont est extrait l'échantillon 04 du lot n°1.



Fig. 56. Radiographie de la main où est implanté l'objet source de l'échantillon 04 du lot n°1 (entouré en rouge).

L'introduction de l'opérateur pour cet échantillon est la suivante :

"Échantillon de plaque d'or métallique avec une zone de matériel fibreux."

L'opérateur identifie à l'œil nu de l'or, ce qui va pouvoir se vérifier grâce aux analyses EDS.

L'échantillon étant visiblement métallique, il n'y a pas de préparation spécifique requise (écoulement des charges en excès assurée).

On remarque que cet échantillon a été extrait à partir d'un objet recouvert d'une gangue minérale, d'où une possible pollution par des minéraux à l'échelle de travail de l'étude.

Pour cet échantillon, 3 zones vont être étudiées sur le fragment identifié page 088 et une cartographie élémentaire sera également réalisée.

4.1 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 01 (page 119)

L'opérateur effectue une vue globale en contraste chimique d'un des trois fragments de l'échantillon 04, avant de repérer les spectres EDS qui vont être réalisés, au nombre de 6 pour cette zone.

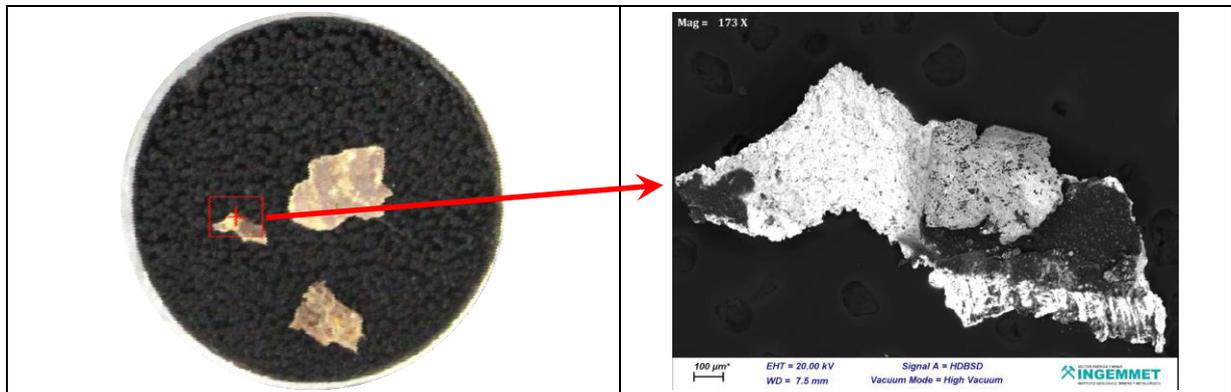


Fig. 57. Image MEB 15 (à droite) - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

Pour cette zone, on remarque une contribution assez forte du relief, qui semble indiquer une structure poreuse (cela serait toutefois à confirmer en contraste topographique). Plusieurs nuances de gris sont distinguables, chacune de ces nuances étant corrélable à une phase chimique (cf. [Préambule technique](#)).

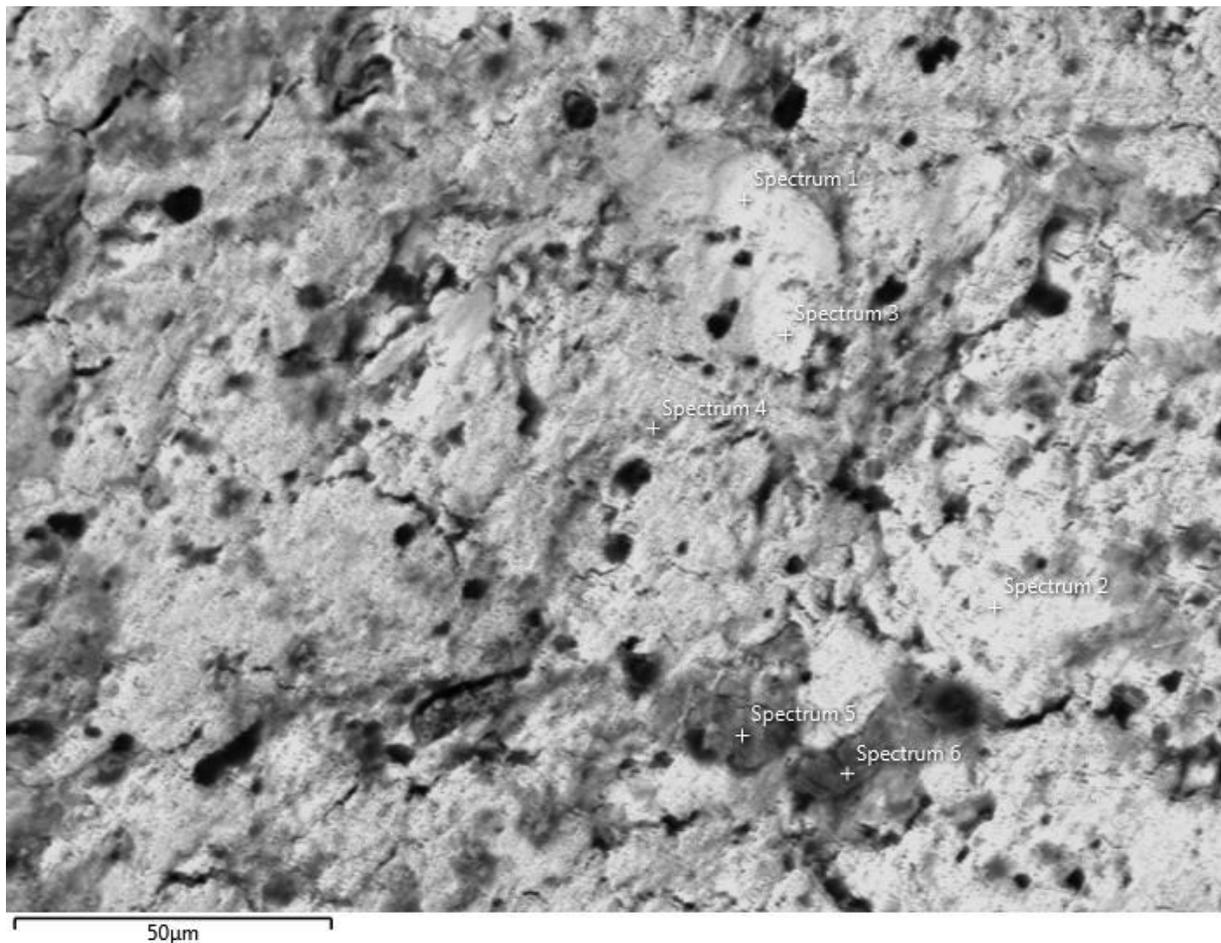


Fig. 58. Image MEB 15 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 01 de l'échantillon 04 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- gris foncé : spectres 4, 5 et 6
- gris clair, presque blanc : spectres 1, 2 et 3

On devrait trouver sensiblement la même composition chimique élémentaire au sein de chaque nuance. Par ailleurs, la teneur massique moyenne des phases identifiées pour les spectres 1,2 et 3 devrait être sensiblement plus élevée que celles des autres spectres.

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 01 (page 121) :

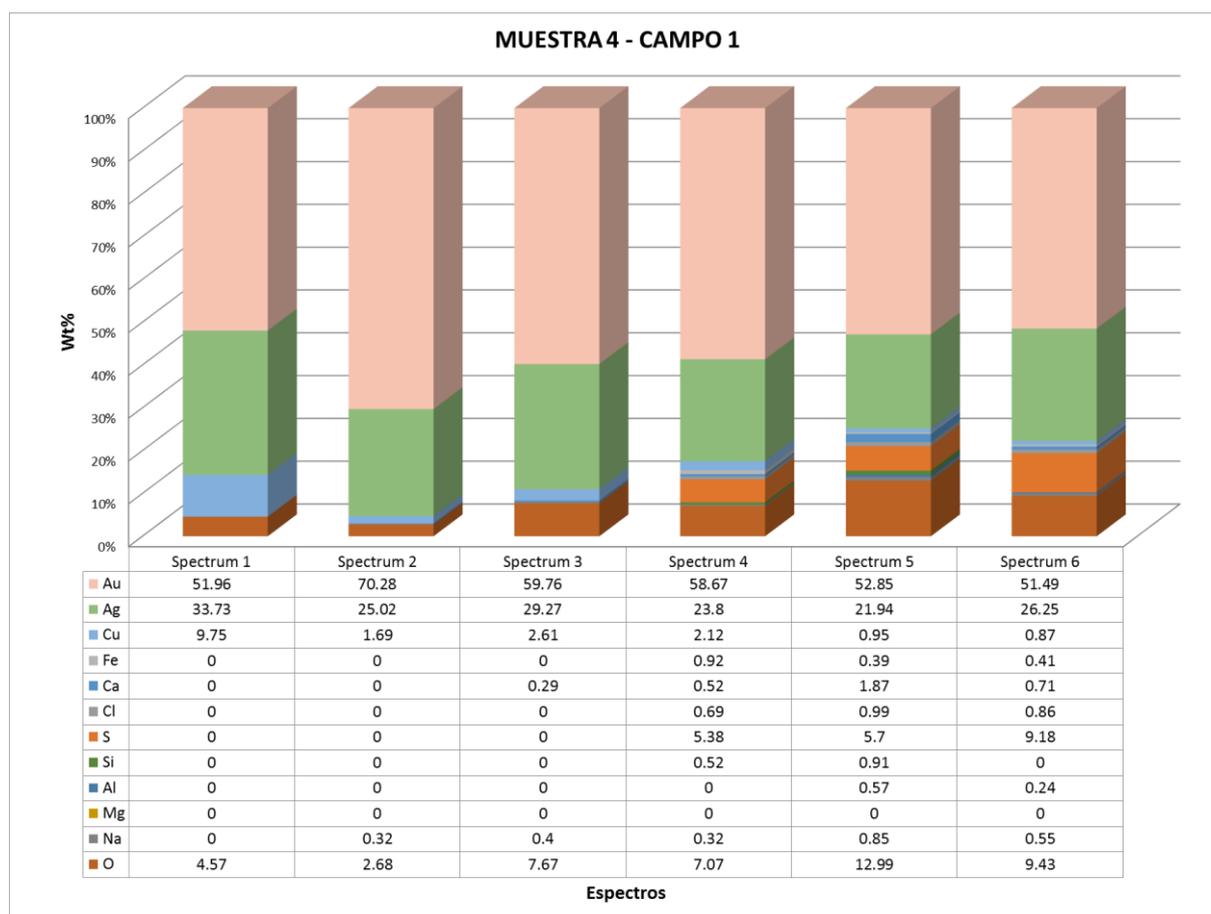


Fig. 59. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 04 du lot n°1.

En première analyse, cette zone correspond à un alliage or Au - argent Ag, dans un rapport moyen pour cette zone de 58% d'or pour 27% d'argent, avec comme élément mineur associé le cuivre Cu (concentration massique inférieure à 10%).

Sur les spectres 4, 5 et 6, d'autres éléments ont été détectés à titre de trace, comme le fer Fe, le calcium Si, le sodium Na et le chlore Cl. On remarque que le soufre S pour ces spectres est présent à environ 7%. Également, pour ces spectres, la teneur en oxygène O est significativement plus élevée que celle mesurées pour les spectres 1, 2 et 3, ce qui pourrait traduire un état d'oxydation plus avancé dans ces zones.

Note technique concernant le soufre S : il est délicat de l'indexer lorsqu'il est à détecter conjointement à la présence d'or Au, car une des transitions électroniques de celui-ci (M à 2,12 keV) va avoir tendance à masquer le pic caractéristique du soufre S dont les transitions K α sont d'environ 2,3 keV.

Il est donc probable que le soufre S soit présent sur tous les spectres d'analyse, mais pas discernable dans tous les cas (seulement pour certains).

On observe que certains pics ne sont pas indexés par commodité de lecture, telles que les transitions M de l'or Au ou une des transitions L de l'argent Ag [11], mais ces éléments sont bien identifiés et donc pris en compte pour le calcul des concentrations massiques.

On note qu'il peut y avoir interférence entre les raies M ξ de l'or Au et K α du silicium Si.

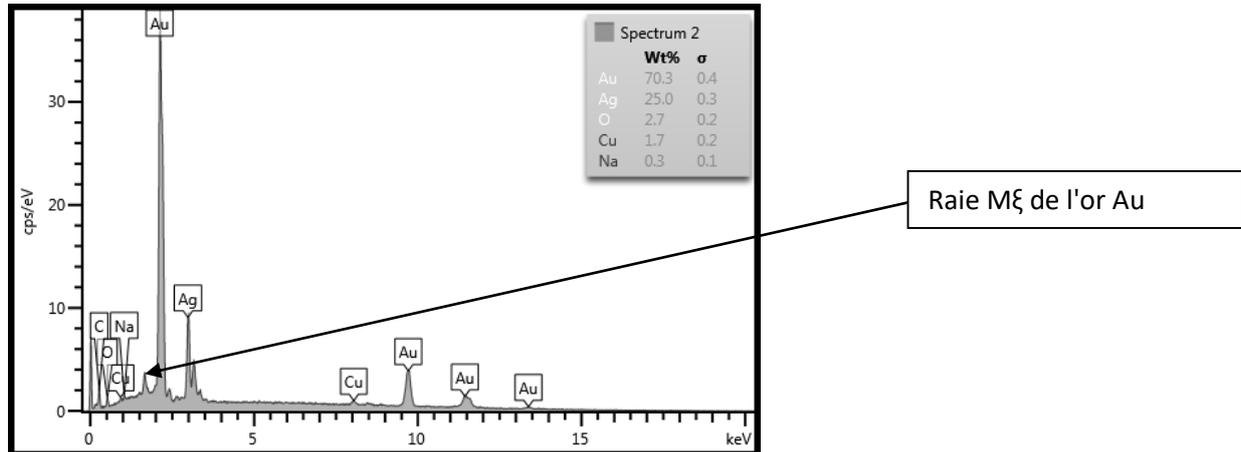


Fig. 60. Spectre 2 de la zone 01 de l'échantillon 04 du lot n°1. Raie M de l'or Au non indexée par commodité de lecture. Interférence possible avec K α du silicium Si.

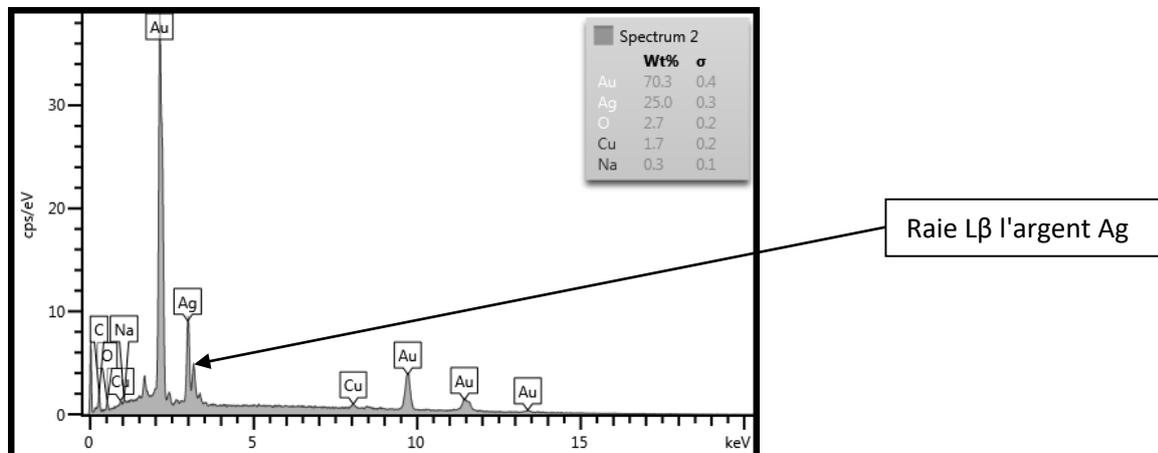


Fig. 61. Spectre 2 de la zone 01 de l'échantillon 04 du lot n°1. Raie L de l'argent Ag non indexée par commodité de lecture.

La présence de ces éléments fer Fe, aluminium Al, calcium Ca, silicium Si, soufre S, chlore Cl peuvent être la conséquence d'impuretés présentes dans le minerai source ayant servi à l'élaboration de l'alliage. Le calcium Ca et le silicium Si peuvent aussi être en partie d'origine minérale exogène (carbonates et silicates), l'objet source de l'échantillon étant recouvert de minéraux.

La présence de chlore Cl conjointement au sodium Na pourrait indiquer la présence d'un sel, provenant soit d'une pollution extérieure (manipulation de l'échantillon), soit d'un minéral type évaporite exogène à l'échantillon (tout comme le calcium Ca et le silicium Si).

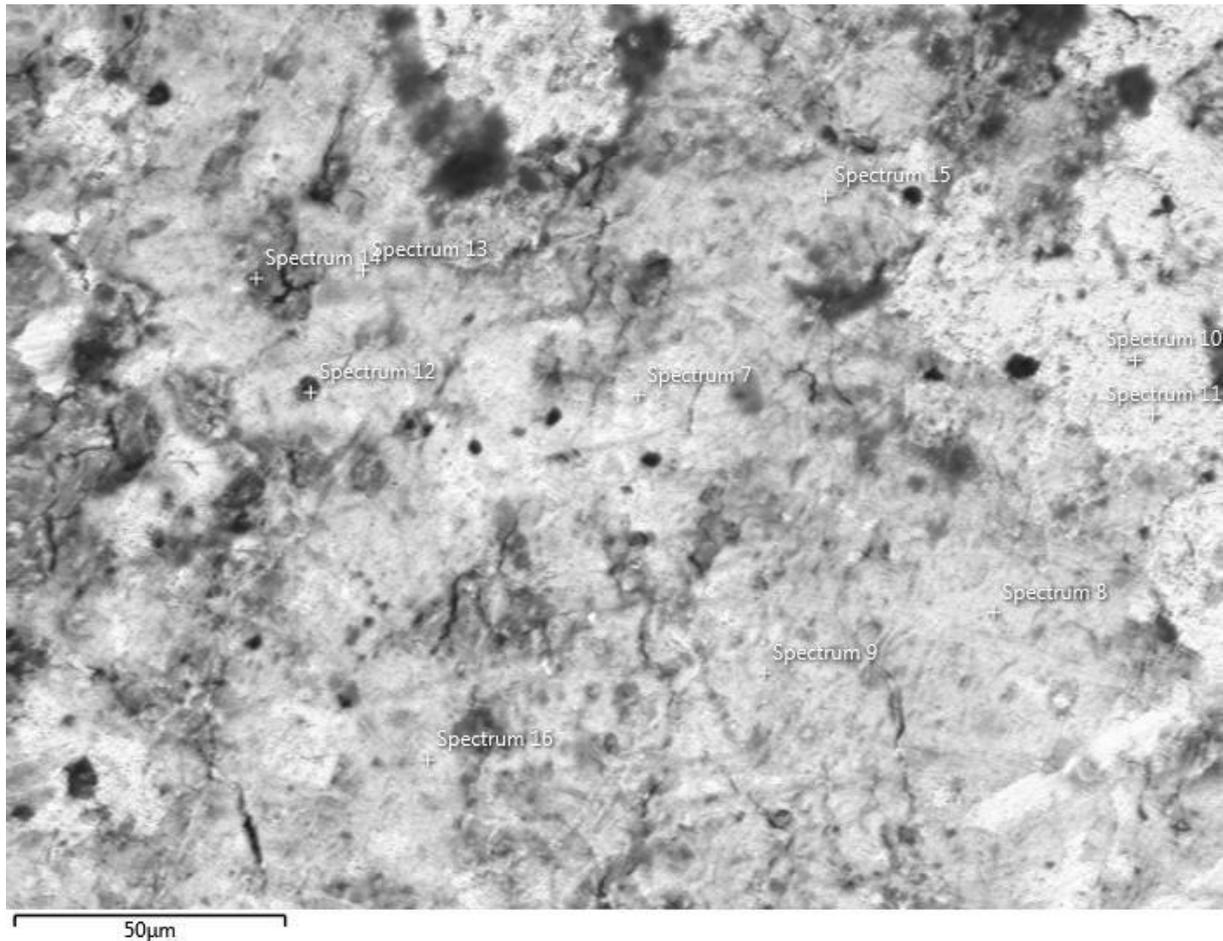
4.2 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 02 (page 125)

Fig. 62. Image MEB 16 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 02 de l'échantillon 04 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur effectue dans cette zone 10 spectres, que l'on pourrait classer en 3 nuances de gris qui réfèrent à 3 compositions chimiques moyennes :

- gris foncé : spectres 10, 12 et 14
- gris moyen : spectres 7, 8, 9, 11, 13, 15 et 16

Nous devrions donc retrouver une composition chimique sensiblement différente pour ces deux nuances.

Note : les spectres 10 et 11 sont bien effectués sur des zones plus sombres, bien que situés dans une aire significativement plus claire.

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 02 de l'échantillon 04 (page 126) :

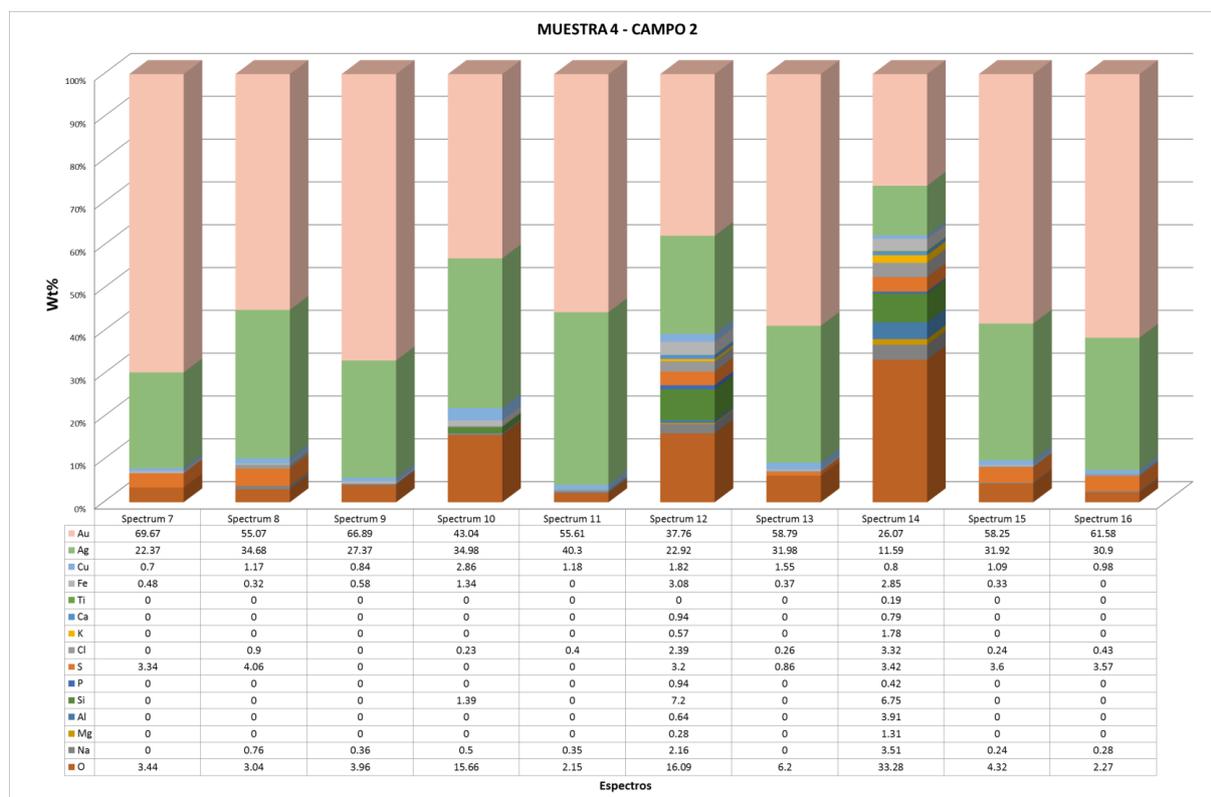


Fig. 63. Concentrations massiques normalisées de la zone 02 de l'échantillon 04 du lot n°1.

On retrouve un profil de composition chimique élémentaire très proche de celui de la zone 01 du même échantillon :

- un alliage or-argent dans une proportion d'environ 60% d'or pour 30% d'argent (moyenne sur tous spectres, spectre 10, 12 et 14 non compris du fait de leurs concentrations significativement différentes)
- le cuivre Cu est présent à faible concentration (inférieure à 10%), de façon transversale.
- on remarque que tous les éléments ne sont pas indexés sur les spectres effectués, comme pour la zone 01 du même échantillon. Les éléments tels que le silicium Si, soufre S, etc. sont donc vraisemblablement présents de façon transversales au sein de l'échantillon, en teneur massique très faibles. Ils peuvent provenir indifféremment du minerai source ayant servi à l'élaboration de l'alliage, ou d'origine minérale exogène.

On remarque que pour les spectres 10, 12 et 14 (où sont indexés tous les éléments), la teneur en oxygène O est significativement plus élevée (environ 22% massique en moyenne) que pour les autres spectres (7, 8, 9, 11, 13, 15 et 16), ce qui pourrait traduire un état d'oxydation plus avancé pour ces zones.

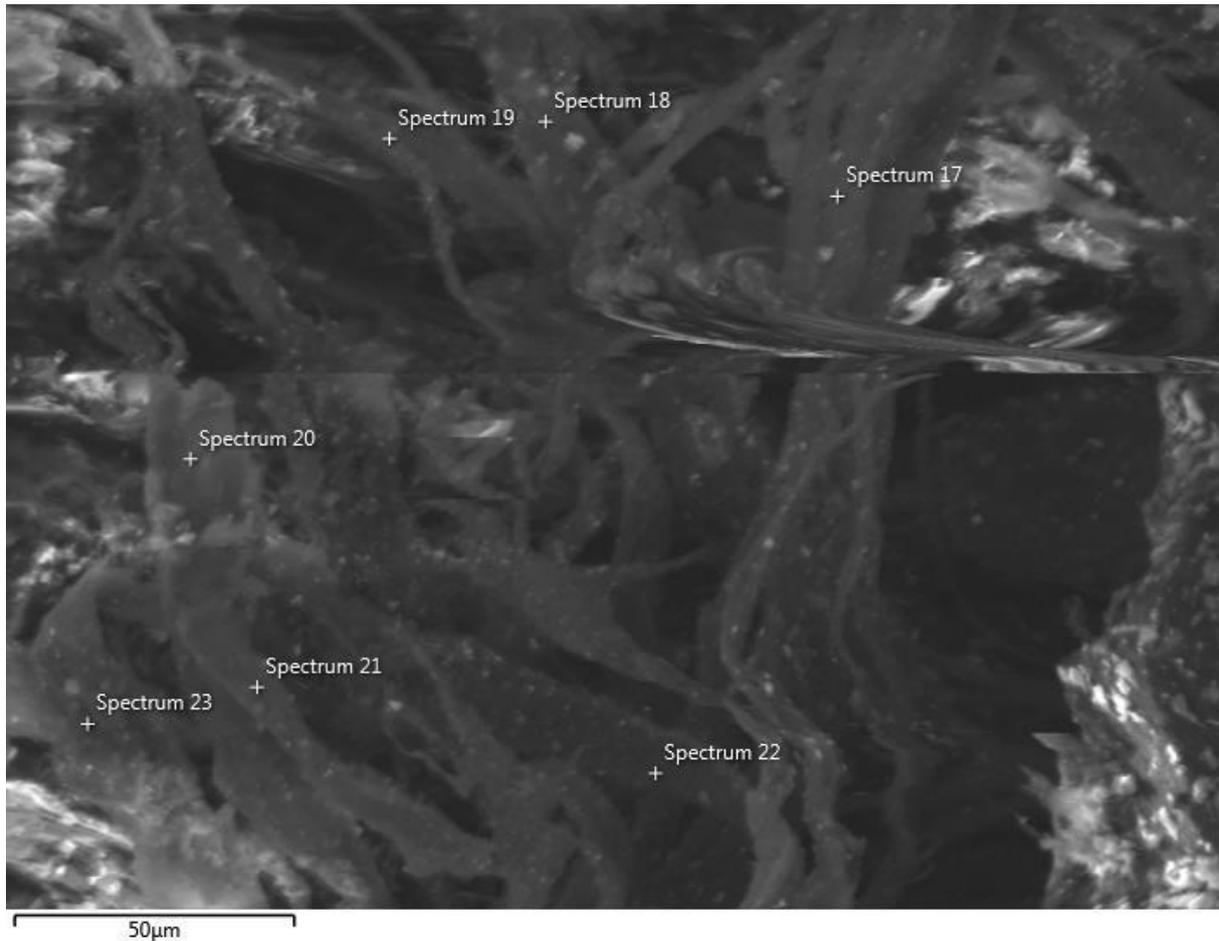
4.3 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 03 (page 132)

Fig. 64. Image MEB 17 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 03 de l'échantillon 04 du lot n°1. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur effectue un repérage des spectres (au nombre de 7) qui vont être effectués dans la zone 03, qui correspond visuellement à la description d'une "zone fibreuse" telle que repérée par l'opérateur en introduction pour l'étude de cet échantillon.

Note : on remarque que l'image MEB 17 présente un artefact, le faisceau ou l'échantillon semble avoir bougé durant l'acquisition de l'image (image "cisaillée" entre les spectres 17 et 20). Il arrive parfois que le faisceau perde de sa stabilité durant une acquisition et produise ce type d'artefact, cependant -de mon point de vue- je pense qu'ici l'échantillon a été bougé accidentellement durant l'acquisition.

La contribution du relief étant ici très importante ("fibres" intriquées), il est délicat d'identifier différentes nuances de gris corrélables à des compositions chimiques distinctes.

Nous devrions cependant retrouver sensiblement les mêmes compositions chimiques pour les différents points d'analyse, les nuances identifiables en moyenne étant approximativement les mêmes pour les points d'analyse.

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 02 de l'échantillon 04 (page 133) :

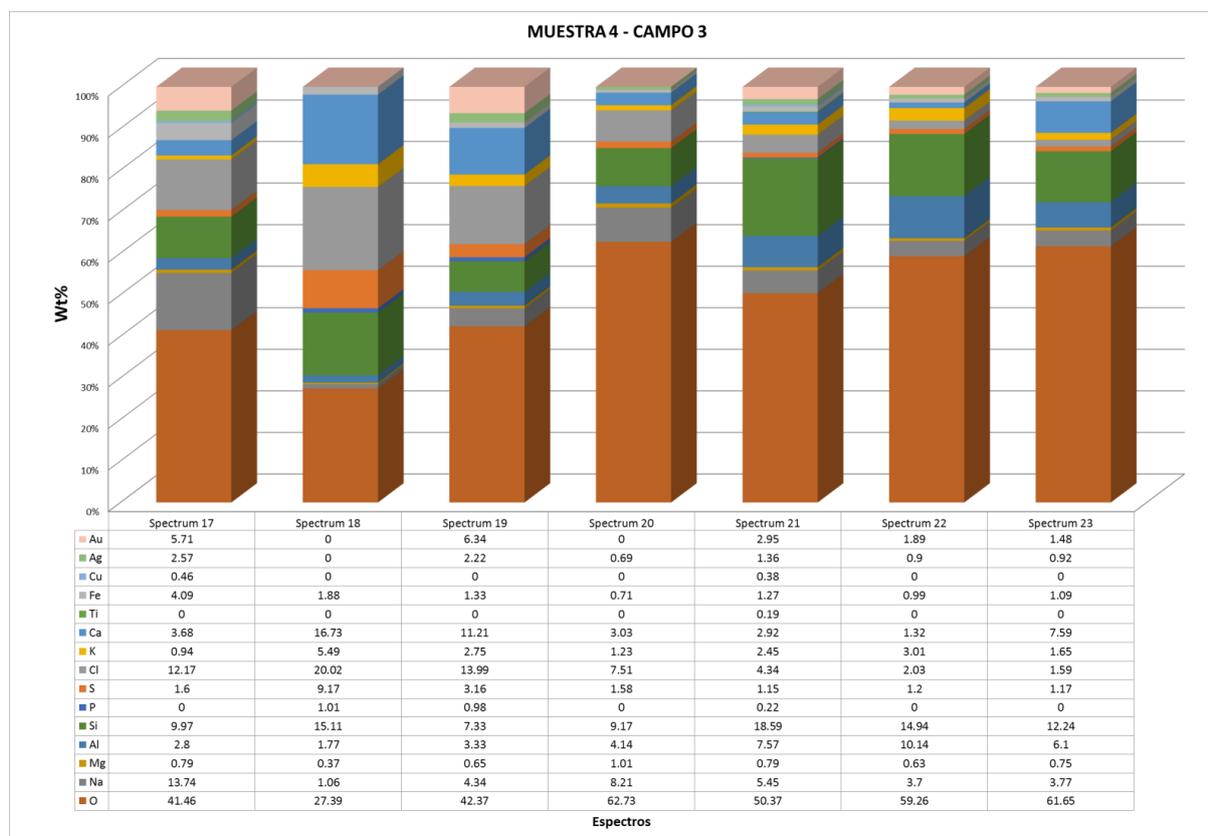


Fig. 65. Concentrations massiques normalisées de la zone 03 de l'échantillon 04 du lot n°1.

Pour cette zone, contrairement aux zones 01 et 02 du même échantillon, on remarque que l'or et l'argent sont présents en concentrations très faibles (techniquement ils ne sont probablement pas présents directement sous les points d'analyses, les valeurs mesurées seraient plutôt conséquences d'un effet de matrice).

Les éléments présents en concentration notable sont les suivants : oxygène O, sodium Na, silicium Si, soufre S, chlore Cl et calcium Ca. On remarque qu'ici la teneur massique en oxygène est relativement plus importante que pour les zones 01 et 02.

Les différents éléments détectés pourraient montrer que plusieurs phases sont mises ici à contribution : carbonates (Ca) silicates (Si, Al, Fe, Mg, Ti), peut-être sels (Na, Cl).

Il est difficile de tirer des conclusions sur la nature exacte des phases (compositions stœchiométriques exactes) mises en jeu dans cette zone et leur provenance (pollution exogène ou cristallisations in situ).

Concernant les spectres, on remarque que tous les éléments sont ici indexés.

La zone d'analyse 03 de l'échantillon 04 correspondrait donc à un secteur de composition majoritairement d'origine minérale (exogène peut-être couplée avec des cristallisations in-situ).

4.4 Lot n°1 - échantillon 04 - zone 04 - cartographie élémentaire (page 138)

L'opérateur conclut pour cet échantillon par une cartographie élémentaire/spectrale, en y faisant figurer les éléments suivants : oxygène O, fer Fe, cuivre Cu, argent Ag et or Au.

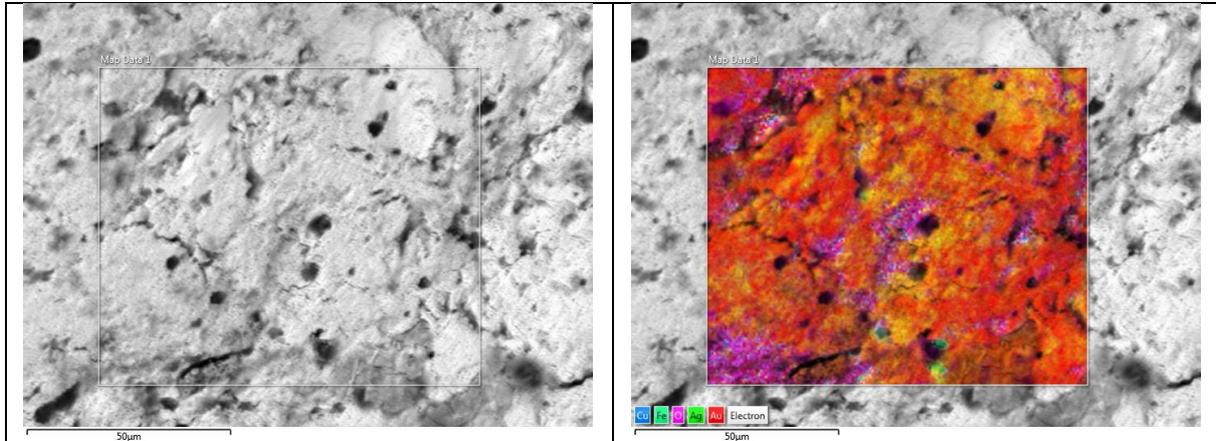


Fig. 66. Image MEB 19 - Cartographie élémentaire EDS de l'échantillon 04 du lot n°1 : éléments O, Fe, Cu, Ag, Au.

On observe, comme pour l'image MEB 16, une contribution du relief assez marquée et semblable à une structure poreuse, observation qui serait toutefois à confirmer par imagerie en contraste topographique.

Avec les cartes associées (page 139), on constate sur la surface cartographiée :

- que l'argent et l'or ont une répartition homogène
- la distribution du cuivre Cu est superposable à celle de l'oxygène O, ce cuivre est donc probablement oxydé (CuO, Cu₂O)
- le fer Fe se présente localement sous la forme de petites inclusions au diamètre n'excédant pas quelques µm.

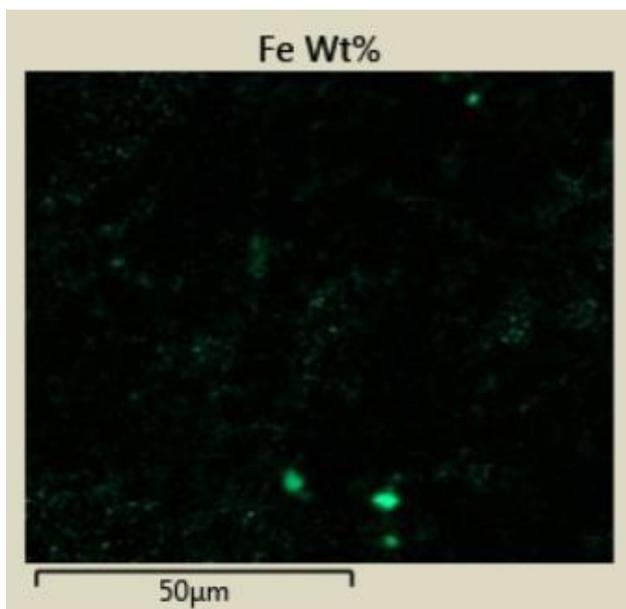


Fig. 67. Cartographie élémentaire du fer Fe de la zone 06 de l'échantillon 04 du lot n°1.

Cette observation est intéressante car elle donne sans doute une information quant à l'origine de l'alliage utilisé pour la conception de l'objet : le fer serait ici présent sous forme d'impuretés, indiquant alors une élaboration de l'objet en partie à partir d'un métal natif (or, en l'occurrence).

L'opérateur récapitule ensuite les concentrations calculées dans les trois zones d'analyse de l'échantillon 04 :

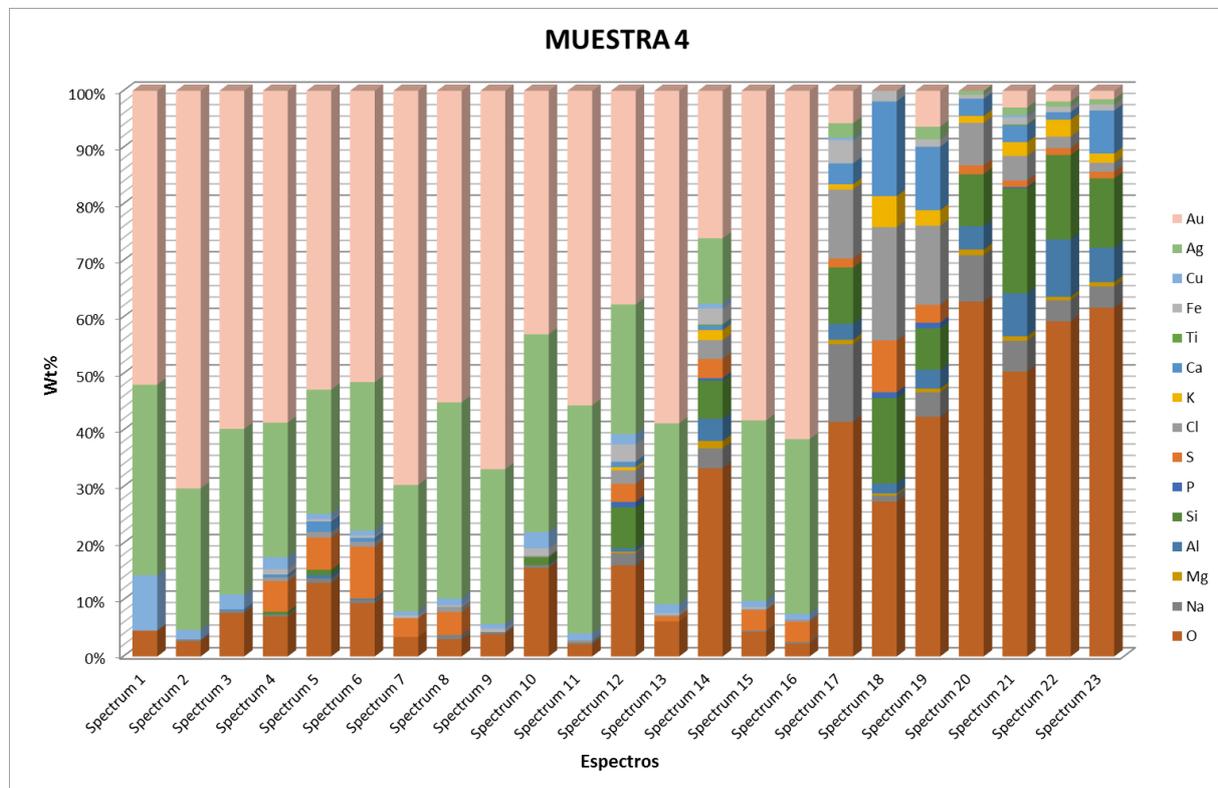


Fig. 68. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 04 du lot n°1.

Sur ce diagramme, on observe distinctement deux phases de compositions chimiques différentes :

- une phase étant l'alliage or-argent proprement dit, dans une proportion d'environ 60% massique d'or pour 30% massique d'argent
- une phase étant vraisemblablement minérale : la présence d'éléments tels que le calcium Ca ou le silicium Si, associés à d'autres éléments caractéristiques d'une phase minérale (Mg, K, Cl, Na ...).

On remarque que des métaux comme le titane Ti, le fer Fe et le cuivre Cu sont présents, en faibles concentrations massiques.

4.5 Conclusions pour l'échantillon 04 du lot n°1 (page 141)

Voici les observations de l'opérateur au sujet de l'échantillon 03 (page 141) :

"L'échantillon est composé d'un alliage Au-Ag avec une faible teneur en Cu. Dans la zone 3, un possible matériel externe à l'échantillon a été analysé, dont les résultats contiennent de petites proportions Au-Ag."

Pour compléter un peu ces observations, on peut dire que l'alliage or-argent qui compose l'échantillon est composé d'environ 60% d'or pour 30% d'argent, plus d'autres éléments.

Cette composition est tout à fait compatible avec les valeurs de concentrations massiques d'objets d'époque précolombienne déjà étudiés et disponibles [48] [49].

D'autre part, la présence d'impuretés comme le fer Fe ou le cuivre Cu au sein de cet alliage pourrait indiquer que l'objet source a été conçu à partir d'un alliage or-argent natif, d'où la présence de ces impuretés [27].

En complément, on remarque en se référant au diagramme de couleur ternaire or-argent-cuivre et en considérant une composition massique moyenne pour l'échantillon 04 de 60%Au-30%Ag-10%Cu sur la base des analyses effectuées, on constate que la couleur de l'objet source correspond relativement bien avec la couleur attendue pour cette composition (point rouge sur diagramme Fig. 69), ce qui corroborerait la justesse des microanalyses élémentaires effectuées [50].

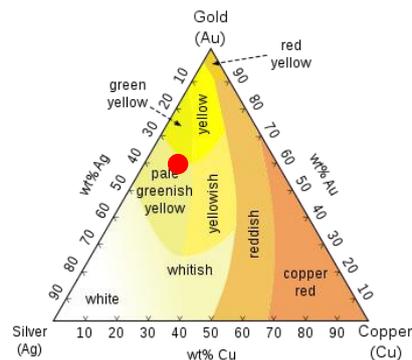


Fig. 69. Diagramme de couleur ternaire or-argent-cuivre [51].

Les éléments identifiés et concentrations massiques obtenues dans la zone 03 indiquent la plausible présence de minéraux types carbonates, silicates ou sels. Dans l'hypothèse où ces minéraux auraient cristallisé in situ, cela induirait une certaine ancienneté dans la mesure où ces processus sont lents (plusieurs centaines ou milliers d'années). En contrepoint, ces minéraux peuvent être la conséquence d'un apport exogène (contemporain ou ancien), hypothèse vraisemblable en connaissance de l'objet dont a été extrait l'échantillon, enveloppé dans une gangue de minéraux.

Enfin, la possible structure poreuse observée (images MEB 16 et 19, nécessite une observation en contraste topographique pour confirmation) pourrait indiquer une finition de l'objet par une méthode dite de "dorure par appauvrissement" [52] (enrichissement relatif de la surface d'un objet avec le métal le plus noble d'un alliage base cuivre, se référer à l'échantillon n°2 du lot n°2 pour plus de détails), auquel cas les valeurs des concentrations massiques mesurées ne seraient alors recevables que pour la proche surface de l'échantillon étudiée (épaisseur de couche de taille micrométrique [53]). Il serait alors probable que l'alliage à considérer pour cet échantillon soit un alliage or-cuivre-argent (appelé *tumbaga*), avec un pourcentage massique en cuivre relatif significativement plus élevé (et de fait un pourcentage massique d'or et d'argent plus faible). Se référer échantillon n°2 du lot n°2 pour plus de détails sur les alliages type *tumbaga*.

PARTIE III : ANALYSE DES RÉSULTATS DU LOT D'ÉCHANTILLONS N°2

Dans cette partie, nous allons voir quelles sont les informations que nous donnent les analyses élémentaires effectuées par INGEMMET sur le deuxième lot d'échantillons soumis par l'institut INKARI-CUSCO.

Ces échantillons sont au nombre de 2 :

- Échantillon 01 : extrait de l'implant de la hanche d'Alberto
- Échantillon 02 : extrait d'une croix métallique

L'opérateur INGEMMET a prélevé un fragment pour l'échantillon 01, deux fragments pour l'échantillon 02 puis les a placés sur un plot aluminium recouvert d'une pastille de carbone autocollante (pastille conductrice, pour assurer l'écoulement des charges en excès). Ces plots sont ensuite fixés sur le porte-échantillons (carrousel).

Au final, sur le porte-échantillons introduit dans la chambre du MEB, nous avons 2 plots avec échantillons, plus un plot avec pastille de cuivre pur pour la calibration de l'EDS avant essai (au centre).

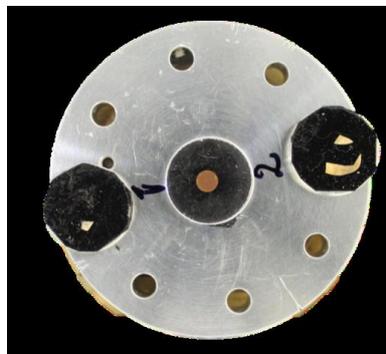


Fig. 70. Porte-échantillons vu en plan avec les 2 échantillons du lot n°2.

L'opérateur présente brièvement l'échantillon tel qu'il lui apparaît à l'œil nu, puis effectue des images de repérage en contraste chimique ainsi qu'en contraste topographique, pour ce lot, afin de situer où vont être effectués les spectres EDS dans le fragment de l'échantillon en cours d'analyse.

On voit sur les images en HBSD où sont effectués les spectres EDS, les points en questions sont marqués d'une petite mire, associée au numéro de spectre qui correspond (Spectrum xx), voir illustration ci-après.

Le nombre de spectres effectués par zone est variable et dépendant des zones d'intérêts identifiées (nuance de gris en contraste chimique, morphologie particulière, etc.).

Des cartographies élémentaires/spectrales EDS sont également effectuées, afin de visualiser la répartition spatiale de certains éléments identifiés.

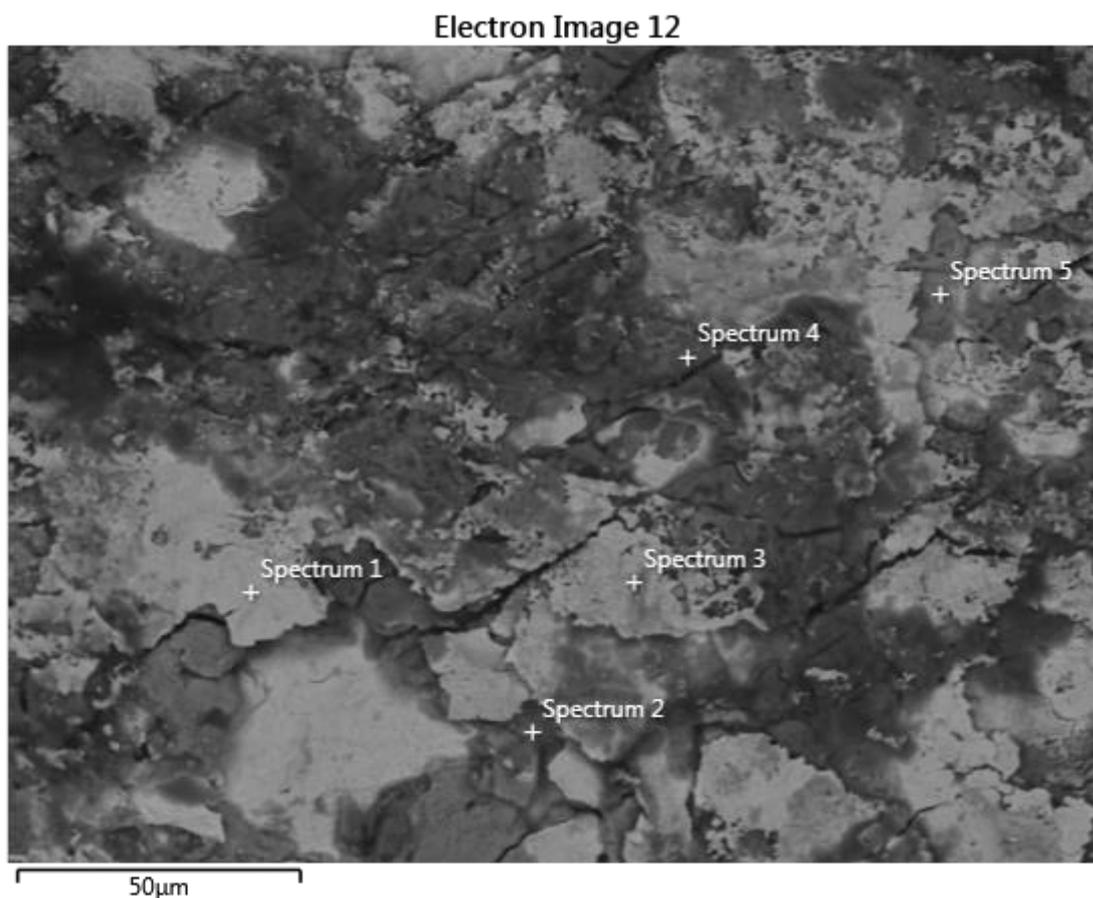


Fig. 71. Illustration du repérage des spectres EDS effectués sur une zone d'un fragment de l'échantillon 01, tiré du rapport INGEMMET du lot n°2 : mire (le point d'analyse) et numéro du spectre (Spectrum xx) associé, sur une image MEB en contraste chimique.

Pour chacun des spectres effectués dans une zone du fragment analysé, l'opérateur compile l'ensemble des concentrations massiques normalisées obtenues, sous la forme d'un diagramme en bâtons. Pour chaque bâton (spectre), figure en couleur la concentration massique calculée pour chaque élément identifié, cependant pour ce lot il n'y a pas de tri des éléments en fonction de leur numéro atomique Z : l'opérateur fait le choix de faire figurer les éléments majeurs (concentration massiques supérieures ou environ égales à 10%) à la base des bâtons selon un ordre subjectif certainement motivé par des raisons de commodité de lecture, puis d'empiler les éléments aux concentrations mineures (inférieures à 10%) dans la partie supérieure. Cette représentation permet de se faire une idée globale et de comparer les concentrations massiques déterminées en chaque point de la zone d'analyse.

Chaque spectre effectué est ensuite mis en annexe, on peut ainsi s'assurer que toutes les raies ont été identifiées et d'avoir aussi une idée de l'erreur sur le calcul des concentrations massiques déduites (erreur σ).

Sur certains spectres du rapport INGEMMET du lot n°2, on remarque que certaines raies ne sont pas indexées, tout comme certains spectres vus pour des échantillons du lot n°1, ceci impliquant les mêmes problématiques, dans certains cas (cf. [Partie II](#)).

Enfin, l'opérateur termine par quelques observations générales pour chaque échantillon, plus ou moins développées.

Pour l'analyse des résultats du lot n°2, je vais m'attacher à suivre la chronologie du rapport, en développant un peu certains aspects.

1. Lot n°2 - échantillon 01 (page 01)

Cet échantillon se compose d'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.



Fig. 72. Photographies de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 01 du lot n°2 (entouré en rouge).



Fig. 73. Radiographie de l'organisme où est implanté l'objet source de l'échantillon 01 du lot n°2 (entouré en rouge).

L'échantillon étant visiblement métallique, il n'y a pas de préparation spécifique requise.

On note que contrairement aux échantillons du lot n°1, des images en contraste topographique (détecteur d'électrons secondaires -SE-, cf. [Préambule technique](#)) seront réalisées et 3 zones vont être analysées sur le fragment étudié.

En introduction pour cet échantillon, l'opérateur présente (page 02) une cartographie élémentaire/spectrale EDS couvrant l'ensemble de l'échantillon, en indexant les éléments suivants : chlore Cl, cuivre Cu et argent Ag.

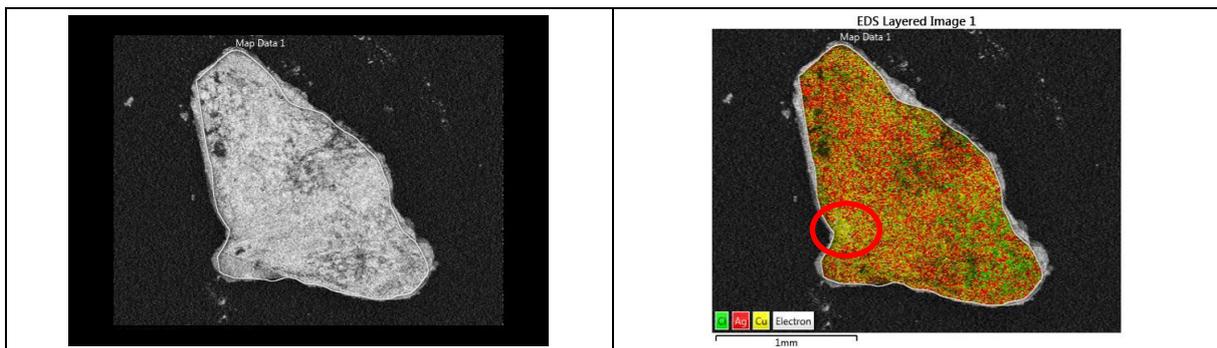


Fig. 74. Image MEB 19 - Cartographie élémentaire EDS de l'échantillon 01 du lot n°2 : Cl, Cu et Ag.

On constate à cette échelle une répartition du cuivre Cu et de l'argent Ag qui semble relativement homogène à cette échelle, sauf dans la zone entourée en rouge (le cuivre Cu semble y être majoritaire). Ces éléments, cuivre et argent, semblent constituer la majorité de l'échantillon. Le chlore Cl a une distribution inhomogène (zones vertes plus marquées) et est confiné aux zones les plus foncées observables sur l'image en contraste chimique.

1.1 Lot n°2 - échantillon 01 - préambule technique

Ce préambule n'est ici qu'un résumé et n'a pas pour vocation à décrire des procédés complexes : dans un but d'intelligibilité, seules les notions essentielles sont abordées.

Avant d'aller plus loin dans l'étude de l'échantillon 01, il me semble important de détailler les informations que l'on pourrait potentiellement déduire des différentes zones d'analyses (image en contraste topographique, chimiques et microanalyses EDS). Sachant que cet échantillon est vraisemblablement constitué d'un alliage cuivre-argent (cf. cartographie élémentaire Fig. 74), nous pourrions arriver à déduire des microanalyses élémentaires EDS (couplé à l'imagerie) :

- la caractérisation (rapport de concentrations massiques) de l'alliage cuivre/argent qui constitue l'échantillon
- la méthode utilisée pour la manufacture de l'objet d'où a été extrait l'échantillon

Cependant, et c'est pourquoi je prends soin d'écrire ce préambule technique, ces deux aspects à l'échelle d'étude (microanalyse) peuvent interagir et rendre la tâche moins triviale qu'il n'y paraît : par exemple, il ne suffit pas d'effectuer seulement des mesures de concentrations massiques sur l'échantillon pour en déduire le rapport de concentration cuivre/argent de l'alliage qui le constitue, il faut intégrer d'autres paramètres. Il est important de souligner que ces paramètres sont à considérer à l'échelle microstructurale.

Enfin, il faut considérer les limites induites par l'échantillon en lui-même : du fait du potentiel aspect exceptionnel de l'objet source, il n'a pas été possible d'en extraire un gros volume, ce qui induit deux conséquences :

- La première est que cela rend difficile l'exploitation de données microstructurales (identification de structures cristallines caractéristiques : grains, dendrites, etc.), puisque que l'échantillon n'est pas plan poli. En métallographie, ces informations de premier ordre sont indispensables pour la pleine caractérisation d'un échantillon inconnu. Dans le cas de cette étude, nous devons nous en passer.
- La seconde est qu'en l'absence d'indication sur l'orientation de l'échantillon (par rapport à son prélèvement et pour l'observation en elle-même), on ne peut pas savoir si les observations et caractérisations EDS seront faites dans le plan de la surface ou dans le plan de l'épaisseur de l'objet source (un disque, voir représentation schématique Fig. 74), ce qui peut avoir son importance, notamment vis-à-vis de la méthode de manufacture employée pour la conception de l'objet, comme on le verra plus loin dans ce préambule.

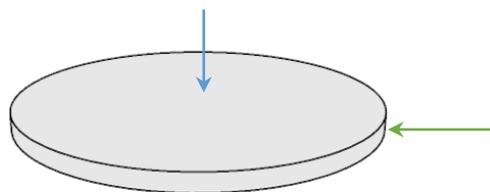


Fig. 74. Selon la provenance et l'orientation de l'échantillon, les observations et caractérisations peuvent être faites dans le plan de la surface (flèche bleu) ou dans le plan de l'épaisseur (flèche verte).

Pour revenir à l'objet de ce préambule technique, nous allons résumer maintenant les informations disponibles et à retenir pour la suite de l'étude, au sujet des alliages cuivre-argent et des méthodes de manufacture précolombienne.

1.1.1 Alliage cuivre-argent

Un alliage cuivre-argent va être élaboré à partir d'un mélange en proportion variable entre argent et cuivre, extraits à partir de leurs minerais respectifs. Le rapport massique entre cuivre et argent au sein de ce mélange va conditionner le point de fusion du mélange, et donc les techniques à mettre en œuvre pour atteindre la température requise. Il va résulter dans le solide obtenu, selon le rapport initial cuivre/argent du mélange fusionné, des structures cristallines caractéristiques qui peuvent induire une distribution inhomogène du cuivre et de l'argent au sein de l'alliage à l'échelle microstructurale (et donc des points d'analyse EDS, qui opère à cette échelle).

Ceci est détaillé dans le diagramme de phase cuivre-argent :

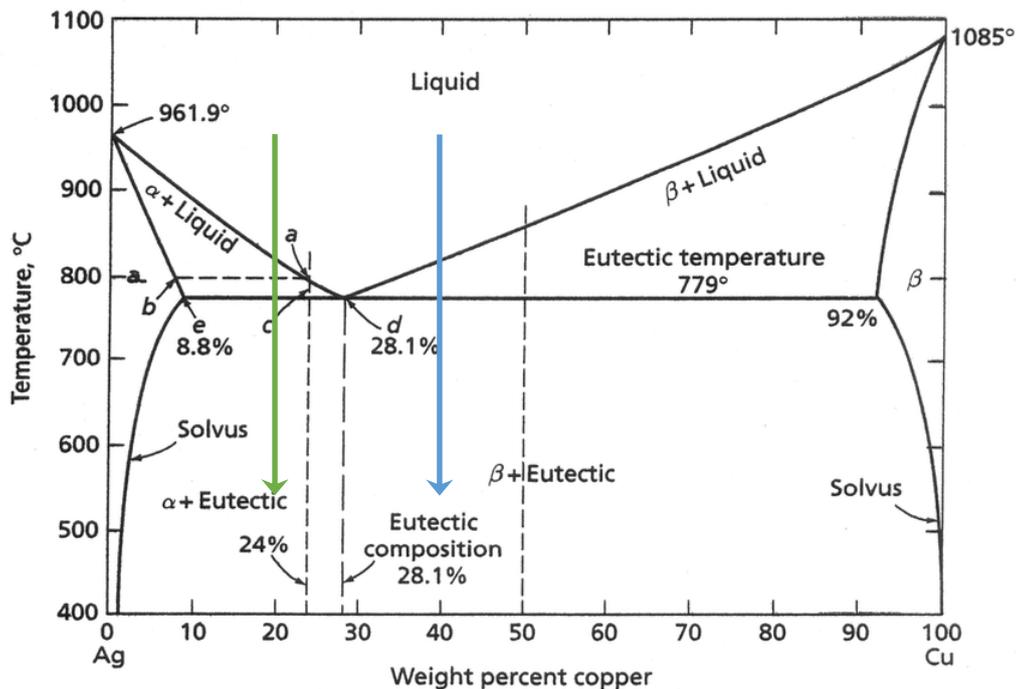


Fig. 75. Diagramme de phase Cu-Ag (d'après Hansen and Anderko 1958: 18). Point de fusion eutectique à 779°C pour 28,1% massique de cuivre Cu. Flèche bleue : mélange hypereutectique. Flèche verte : mélange hypoeutectique.

En se référant au diagramme de phase cuivre-argent, on constate que la fusion d'un mélange Cu/Ag avec une teneur massique en cuivre Cu supérieure à 28,1% (flèche bleue) lors de l'élaboration de l'objet favorise au refroidissement le développement de structures cristallines (type dendrites) riches en cuivre Cu, baignées dans un mélange eutectique cuivre-argent (mélange hypereutectique).

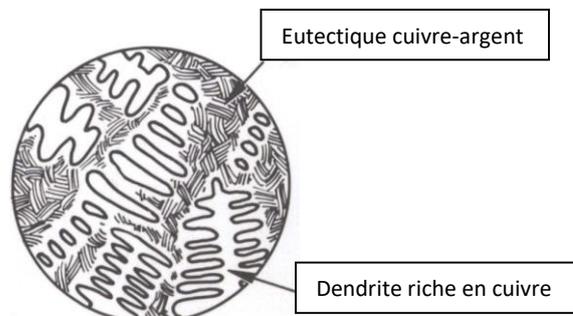


Fig. 76. Solution solide cuivre-argent avec concentration massique de cuivre supérieure à 28,1% (illustration David A. Scott, 1991 [54])

Dans le cas d'un mélange initial ayant pour composition moins de 28,1% massique de cuivre Cu, une structure "inverse" sera observée après refroidissement : des structures cristallines riches en argent Ag baignées dans un mélange eutectique cuivre-argent (mélange hypoeutectique).

Si le mélange initial contient 28,1% massique de cuivre Cu (et donc 71,9% massique d'argent), le solide obtenu aura une structure 100% eutectique, caractérisée par l'absence de croissance préférentielle de structures cristallines riches en cuivre ou en argent. Il faut cependant noter que la structure eutectique n'est pas homogène à l'échelle microscopique, elle se présente sous la forme de lamelles alternées et intriquées de phases pures de cuivre et d'argent (eutectique lamellaire), ce qui peut avoir son importance dans le contexte de l'échelle à laquelle on travaille en microanalyse élémentaire EDS (dans le cas d'une analyse fortuitement effectuée au cœur d'une lamelle, par exemple).

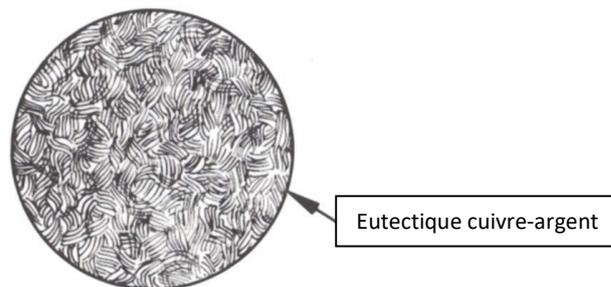


Fig. 77. Solution solide cuivre-argent eutectique : 28,1% Cu - 71,9% Ag massiques (illustration David A. Scott, 1991 [54])

Il faut donc retenir que la composition du mélange initial des constituants de l'alliage (cuivre et argent ici) qui servent à élaborer l'objet conditionne grandement une partie des disparités de concentrations élémentaires qui peuvent être observées à l'échelle microscopique : on comprend bien que si un spectre EDS est effectué au cœur d'un cristal (dendrite de cuivre ou d'argent) ou dans l'eutectique cuivre-argent (lui-même inhomogène, alternance de lamelles de cuivre et argent), les valeurs de concentrations seront significativement différentes.

Pour l'échantillon 01 du lot n°2, en l'absence d'identification claire des structures microcristallines où sont effectués les mesures EDS (l'échantillon ne s'y prête pas), ces dernières pourront indifféremment être effectués dans l'eutectique ou une phase cristalline (cuivre ou argent), d'où de possibles disparités de concentrations envisageables. Il va donc être potentiellement délicat d'évaluer le rapport de concentration massique cuivre/argent de l'alliage qui constitue l'échantillon 01.

En complément, après consultation de différentes mesures de concentrations élémentaires massiques disponibles et effectuées sur plusieurs objets d'époque précolombienne constitués d'un alliage cuivre-argent, on observe d'importantes variations de ce rapport cuivre/argent [48] [27] [55] : celui-ci varie de moins de 20% massique de cuivre Cu pour plus de 80% massique d'argent Ag à plus de 80% massique de cuivre Cu pour moins de 10% massique d'argent Ag (ordre de grandeurs donnés ici à titre d'information) selon les objets étudiés.

Il n'y a donc pas de "composition chimique type" observée pour des objets en alliage cuivre-argent d'époque précolombienne : cette composition (rapport cuivre/argent) varie selon la nature/fonction de l'objet conçu, l'époque et la localité de provenance.

1.1.2 Techniques de manufacture

Outre les disparités de concentrations massiques intrinsèques à la composition de l'alliage cuivre-argent utilisé, il faut aussi considérer la méthode de manufacture de l'objet source. En effet, celle-ci peut avoir des conséquences significatives quant aux disparités des concentrations des constituants au sein de de l'alliage et donc des résultats des mesures EDS effectuées.

Dans un but de concision, nous allons considérer pour cet aspect deux techniques, les plus répandues pour la manufacture d'objet à l'époque précolombienne :

- le moulage à la cire perdue : le modèle est élaboré à partir de cire, puis est entourée d'un matériau réfractaire (argile plus d'autres additifs : sables, charbon, ...) qui constituera le moule. La cire est ensuite éliminée par chauffage, puis l'objet est coulé dans ce moule avec le mélange cuivre-argent en fusion.

À l'échelle microstructurale, cette technique peut favoriser la croissance locale de cristaux dendritiques d'un des constituants de l'alliage lors de la progression du front de refroidissement à partir de la paroi du moule (la plus froide). Outre la disparité intrinsèque de l'alliage, une mesure de concentration effectuée directement dans une de ces structures pourrait biaiser l'appréciation du rapport de concentration cuivre-argent du mélange initial.

- emboutissage de feuillets d'alliage par battage à froid : cette technique, répandue pour la conception d'objets à l'époque précolombienne, a des conséquences significatives sur la microstructure de l'objet élaborée ainsi. En résumé, celle-ci consiste à emboutir successivement des feuillets d'alliage par martelage (écrouissage), alternés avec des recuits (chauffage sans atteindre le point de fusion) pour conserver la malléabilité de l'objet au cours de sa conception. Ce traitement mécanique (battage) va favoriser la concentration locale d'un des constituants conjointement au traitement thermique (recuits), pour aboutir à une structure lamellaire alternativement riche en cuivre ou en argent. On comprend dans ce cas de figure (cf. Fig. 78) que l'orientation de l'échantillon lors de son prélèvement et de son observation en MEB et caractérisation en EDS peut grandement conditionner les valeurs de concentrations massiques mesurées :

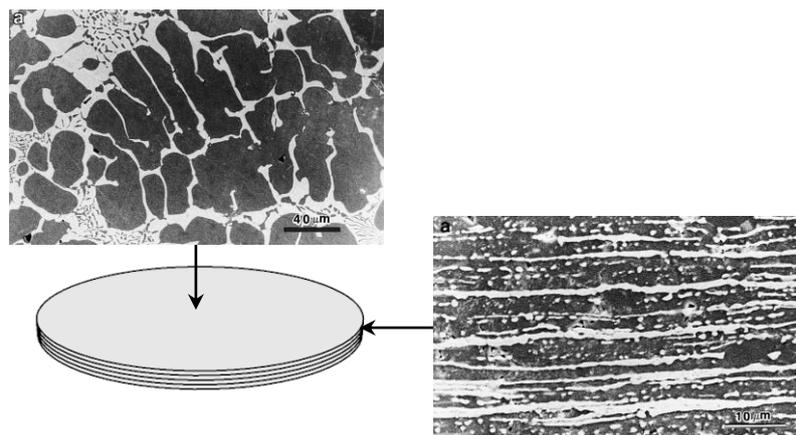


Fig. 78. Illustration schématique de la problématique de la répartition spatiale des constituants de l'alliage cuivre-argent de l'objet conçu par battage à froid de feuillets d'alliage, selon la direction d'observation (Micrographies G. Hörz, M. Kallfass [30]). Sur les micrographies, les phases noires sont riches en cuivre Cu, les blanches riches en argent. Ces micrographies sont ici apposées à titre illustratif de la problématique.

Les conséquences de cette technique de manufacture (battage à froid) sur la microstructure de l'objet peuvent être accentuées : elle peut être accompagnée d'un traitement chimique à travers l'élimination du cuivre Cu oxydé en surface de l'objet suite aux phases de recuits, élimination effectuée à partir de solutions acides extraites de plantes, ce qui entraîne un appauvrissement local relatif du cuivre Cu devant l'argent Ag. On peut noter que ce traitement chimique fut par ailleurs utilisé pour l'embellissement de surface d'objets conçus à l'époque précolombienne ("depletion silvering" [30], [52]), technique identifiée et reconnue pour la manufacture d'objets à l'époque précolombienne, mais je ne m'attarde pas plus sur cet aspect technique que je développerai plus avec l'échantillon 02 du lot n°2).

En synthèse, pour ce préambule technique, il faut retenir que l'on peut s'attendre à une disparité significative des mesures de concentrations massiques des éléments cuivre Cu et argent Ag, constituants principaux de l'alliage de l'échantillon 01 du lot n°2, en fonction des points où vont être effectués les spectres EDS, dont le volume d'analyse (cf. [Préambule technique](#)), est de l'ordre du μm^3 . En l'absence d'informations microstructurales accessibles (échantillon non plan-poli), il va être potentiellement délicat de déduire avec certitude certaines informations que l'on pourrait attendre d'une analyse élémentaire en EDS, telles que le rapport de concentration massique cuivre/argent de l'alliage.

1.2 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 01 (page 03)

Avant le repérage des points d'analyses EDS, l'opérateur présente une image en contraste topographique (détecteurs d'électrons secondaires SE, cf. [Préambule technique](#)) de la zone où vont être réalisés les spectres EDS. Il est très délicat de corrélérer cette image qui ne donne que de l'information sur la topographie de l'échantillon (donc uniquement son relief), avec la suivante qui indexe les zones d'analyse EDS, réalisée elle en contraste chimique (donc idéalement dans le cas d'un échantillon plan aucune information sur le relief). On peut toutefois supposer que les spectres EDS seront réalisés dans la zone située à peu près au centre de cette image effectuée en contraste topographique.

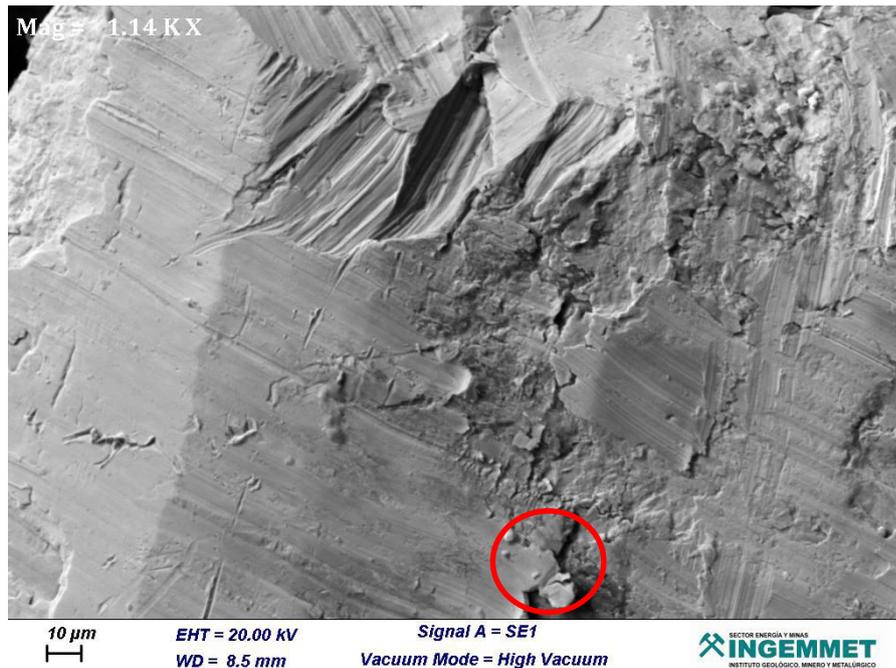


Fig. 79. Image MEB 20 - Acquisition en contraste topographique (détecteur SE) à 20kV en vide secondaire.

On observe que l'échantillon n'est pas plan et est localement plus ou moins altéré, ce qui va rendre délicat l'identification de structures de cristallisation caractéristiques d'un alliage (pour cela, il faudrait un échantillon plan poli). On remarque la présence de zones où le matériau semble se détacher (exemple entouré en rouge). Cela pourrait nous donner deux informations :

- l'objet dont a été extrait l'échantillon a été manufacturé par battage à froid de feuillets d'alliage
- les observations seraient alors effectuées dans le plan de plus grande surface de l'objet (Fig. 80)

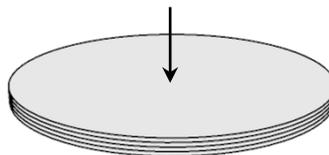


Fig. 80. Plan plausible d'observation pour l'échantillon 01.

L'opérateur repère ensuite visuellement (à un grandissement plus important) la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 5 pour cette zone.

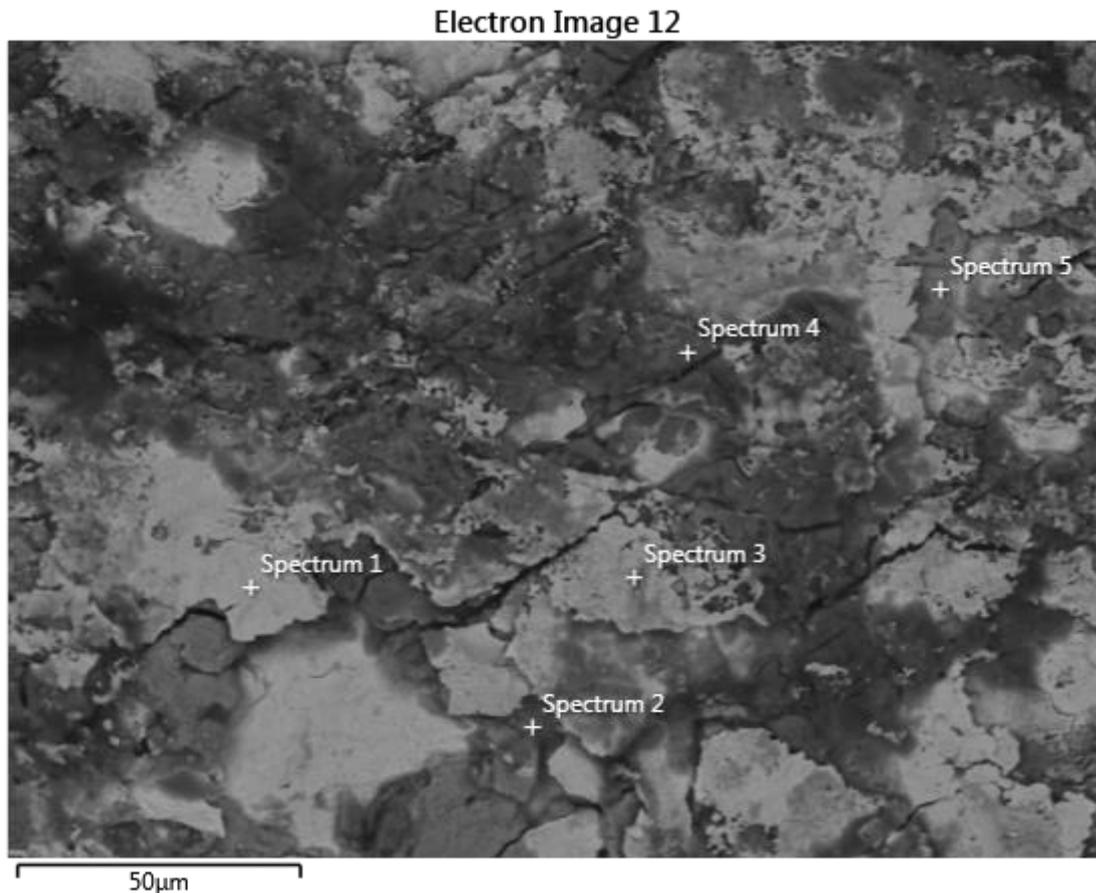


Fig. 81. Image MEB 21 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 01 de l'échantillon 01 du lot n°2. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

On remarque sur cette image la présence de ce qui semble être des feuillets, empilés dans le plan normal à la direction d'acquisition de l'image, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse précédente (cf. Fig. 80).

L'opérateur va effectuer un spectre en chacun de ces points.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- Nuance 01 : gris foncé (spectres 2, 3, 4 et 5)
- Nuance 02 : gris clair, presque blanc (spectre 1)

On devrait trouver sensiblement la même composition chimique élémentaire au sein de chaque nuance. La zone la plus claire (spectre 1) devrait montrer une composition élémentaire moyenne significativement plus "lourde" que les zones foncées.

Note : le spectre 3 est bien effectué dans une zone gris "foncé", regarder attentivement l'image.

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 01 (page 05) :

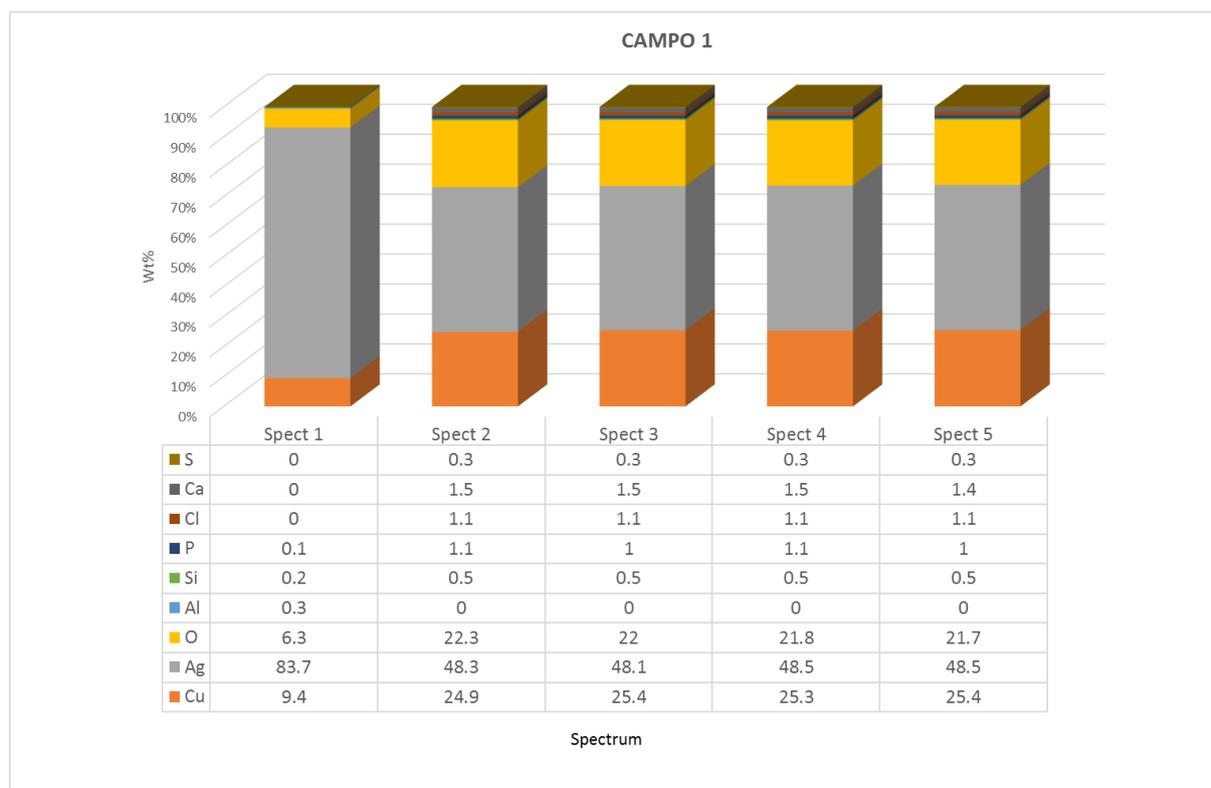


Fig. 82. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 01 du lot n°2.

Nous avons donc pour cette zone un alliage cuivre Cu - argent Ag, dans un rapport significativement variable selon les zones analysées (sans tenir compte des éléments mineurs - pourcentages massiques inférieurs à 10% : S, Ca, Cl, P, Si, Al) :

- Pour les concentrations relatives au spectre 1; le pourcentage massique de l'argent Ag est très majoritaire (84%) devant celui du cuivre Cu (9%), autre constituant majoritaire de l'alliage. On remarque que l'oxygène O, qui peut donner une indication sur l'état d'oxydation d'un métal, est relativement faible (6%).

- Pour les concentrations relatives aux spectres 2, 3, 4 et 5, la concentration massique d'argent Ag diminue très significativement (moyenne des concentrations massiques environ 48%) et la concentration du cuivre Cu augmente de manière significative (moyenne des concentrations massiques environ 25%). En outre, on observe une augmentation notable de la concentration massique de l'oxygène O (moyenne des concentrations massiques environ 22%), qui pourrait être corrélable à l'augmentation des teneurs massiques en cuivre Cu mesurée, l'ensemble résultant de l'oxydation de ce cuivre (sous forme CuO ou Cu_2O). Par ailleurs, on peut noter que l'argent Ag s'oxyde à l'air libre ce qui pourrait aussi expliquer cette augmentation de la teneur massique en oxygène O, mais cette cinétique de réaction est beaucoup plus lente (et favorisée par le soufre S). En ce cas (source de l'oxygène O conséquence de l'oxydation de l'argent Ag), ce pourrait être une information quant à l'ancienneté de l'échantillon.

Concernant les autres éléments, on peut noter que la présence de chlore Cl et de soufre S peut être due à un environnement pollué (présence dans l'atmosphère due à la pollution - gaz d'échappement, usines, etc.) comme provenant d'une origine naturelle (environnement côtier et/ou volcanique), outre leur présence possible dans le minerai d'origine.

Les autres éléments (calcium Ca, phosphore P, silicium Si ou aluminium Al) peuvent provenir du minerai de base ayant servi à l'extraction des métaux présents dans cet alliage (argent Ag et cuivre Cu).

Pour les spectres, on peut remarquer que certains pics ne sont pas indexés par commodité de lecture (argent Ag).

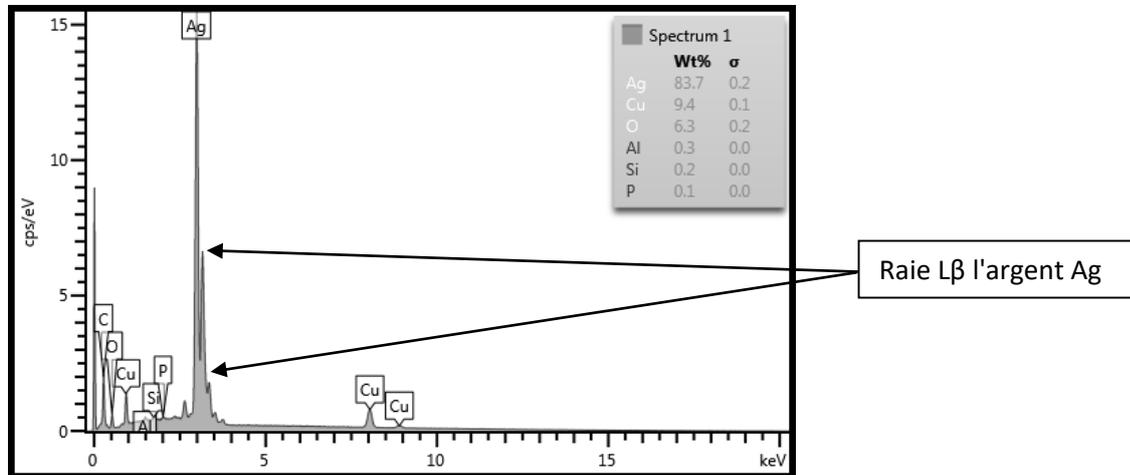


Fig. 83. Spectre 1 de la zone 01 de l'échantillon 01 du lot n°2. Par commodité de lecture, toutes les raies ne sont pas indexées (exemple argent).

On note également une possible interférence entre la raie $K\alpha$ du chlore et une transition L de l'argent.

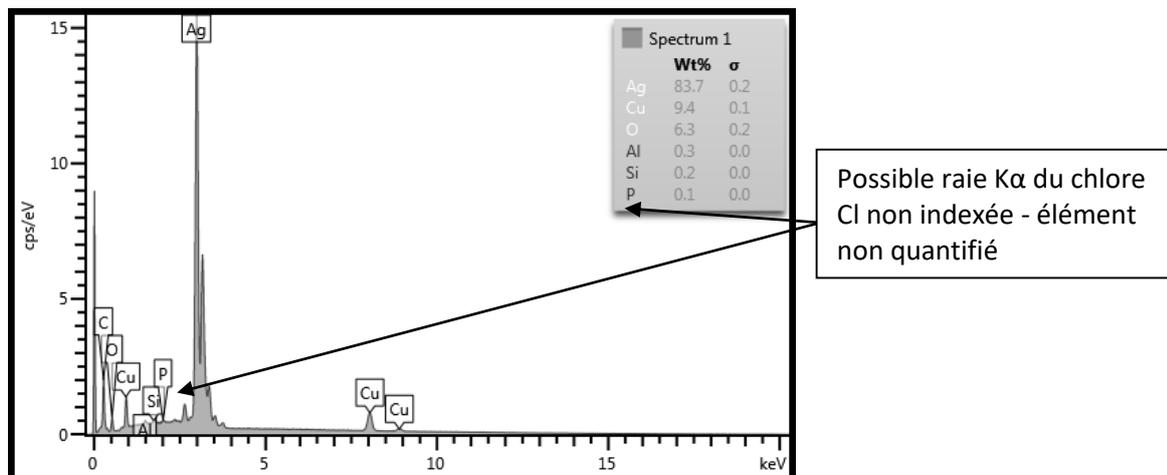


Fig. 84. Spectre 1 de la zone 01 de l'échantillon 01 du lot n°2. Interférence possible chlore (transition $K\alpha$)-argent (transition L).

En synthèse pour cette première zone de l'échantillon 01, nous pouvons noter :

- que nous avons ici un alliage cuivre-argent (information à confirmer avec les autres zones)
- que nous observons localement une disparité significative du rapport des concentrations massiques cuivre Cu / argent Ag.

Ces mesures illustrent bien les problématiques présentées dans le préambule technique de cet échantillon : la disparité de concentration massique cuivre-argent selon la zone d'analyse pourrait être la conséquence de la composition du mélange ayant servi à la fabrication de l'objet, tout comme la manufacture de l'objet en lui-même pourrait expliquer cette disparité.

1.3 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 02 (page 07)

Avant le repérage des points d'analyses EDS, l'opérateur présente une image en contraste topographique (détecteur d'électrons secondaires SE, cf. [Préambule technique](#)) de la zone où vont être réalisés les spectres EDS. Comme pour la zone 01 du même échantillon, il est délicat de corrélérer cette image qui ne donne que de l'information sur la topographie de l'échantillon (donc uniquement le relief), avec la suivante qui indexe les zones d'analyse EDS, réalisée elle en contraste chimique. On peut toutefois supposer que les spectres EDS seront réalisés dans la zone située à peu près au centre de l'image effectuée en contraste topographique.

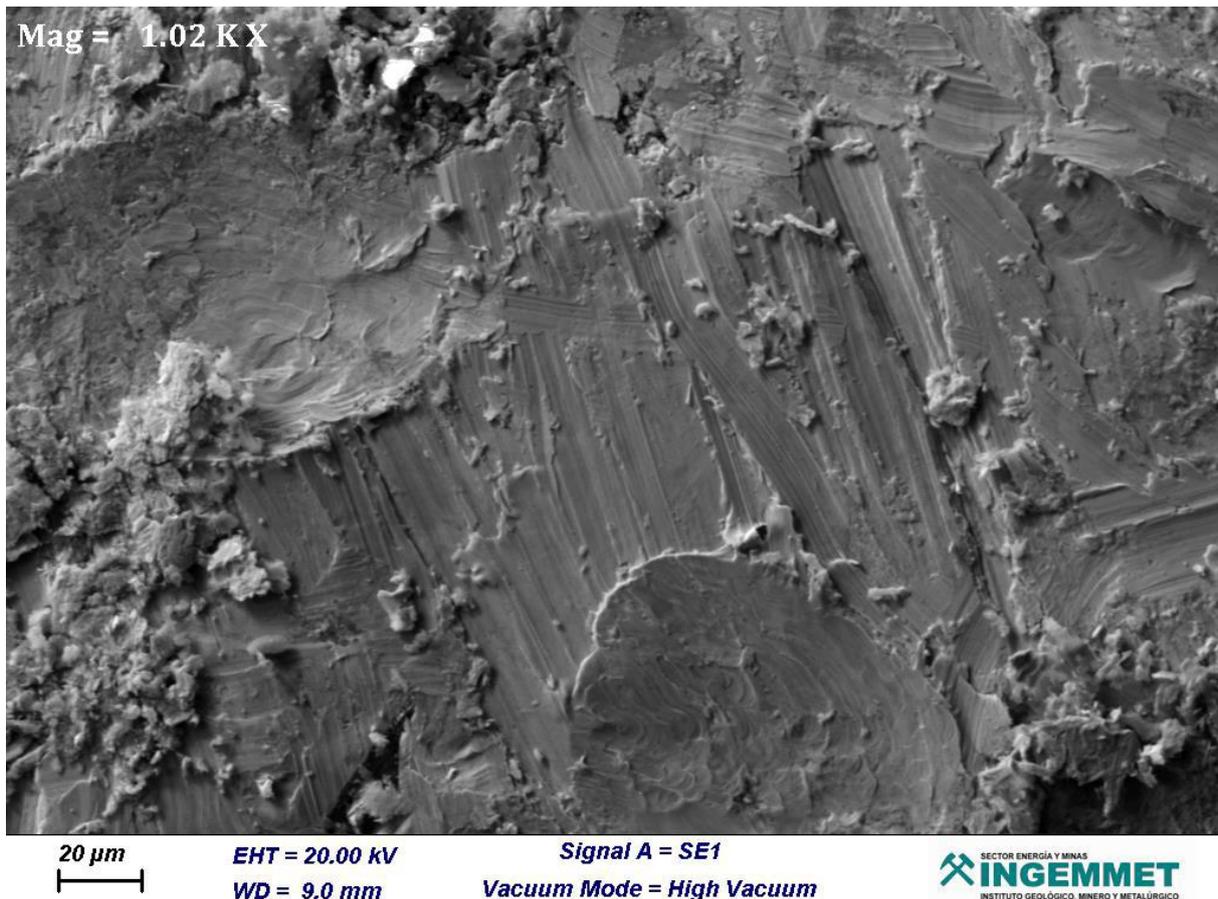


Fig. 85. Image MEB 22 - Acquisition en contraste topographique (détecteur SE) à 20kV en vide secondaire.

Cette image en contraste topographique montre encore que l'état de surface de l'échantillon n'est pas compatible avec une identification des structures de cristallisations (non plan et altérations mécaniques).

L'opérateur repère ensuite visuellement (à un grandissement plus important) la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 4 pour cette zone (page 08).

Electron Image 13

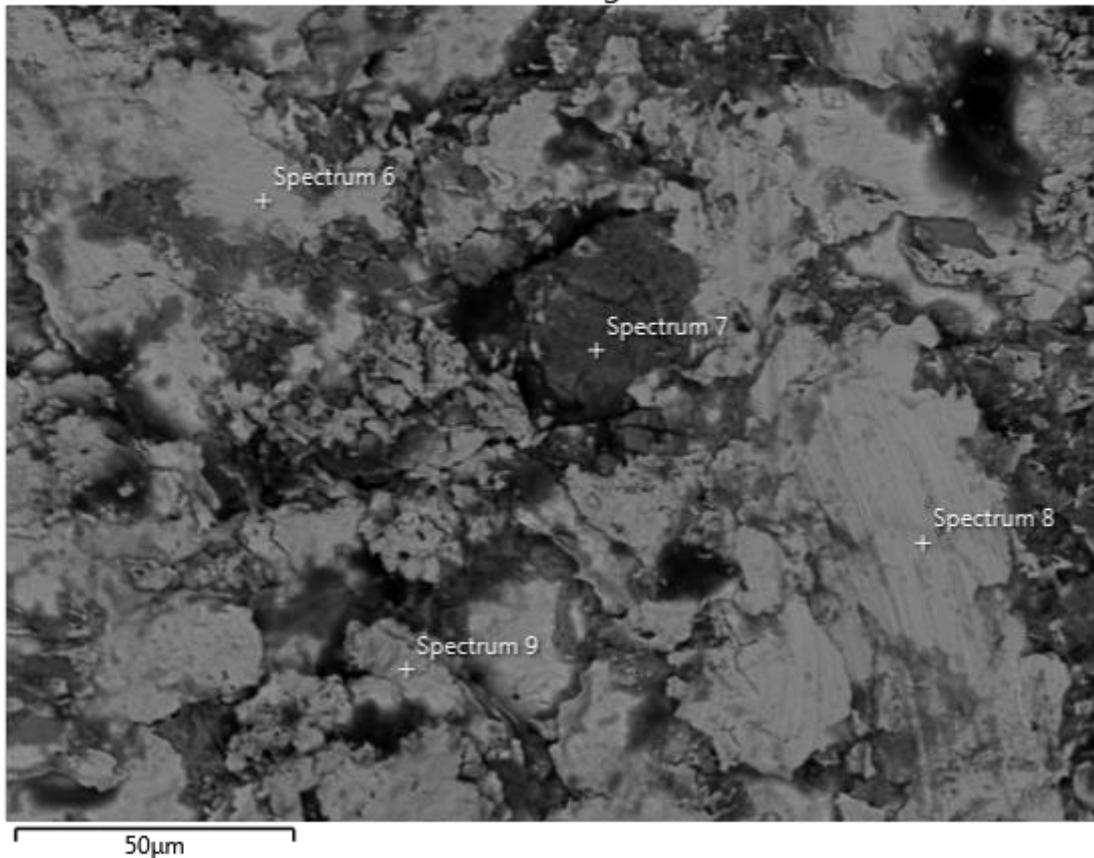


Fig. 86. Image MEB 23 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 02 de l'échantillon 01 du lot n°2. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur va effectuer un spectre en chacun de ces points.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- Nuance 01 : gris foncé (spectre 7)
- Nuance 02 : gris clair, presque blanc (spectres 6, 8 et 9)

On devrait trouver sensiblement la même composition chimique élémentaire au sein de chaque nuance. La zone la plus foncée (spectre 7) devrait montrer une composition élémentaire moyenne significativement plus "légère" que les zones claires (spectres 6, 8 et 9).

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 02 (page 09) :

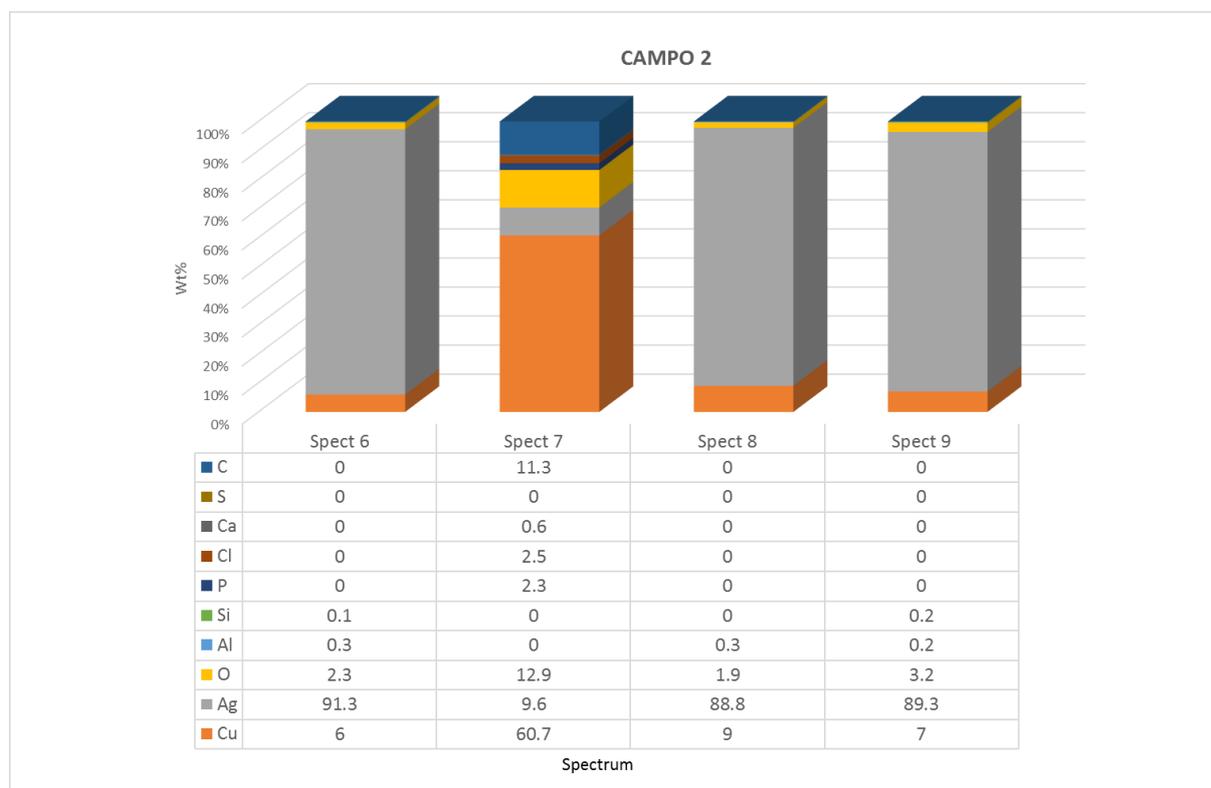


Fig. 87. Concentrations massiques normalisées de la zone 02 de l'échantillon 01 du lot n°2.

Nous retrouvons pour cette zone un alliage cuivre Cu - argent Ag tel qu'observé dans la zone 01, cependant le rapport de concentrations massiques pour les spectres 6, 8 et 9 montrent que l'argent est très largement majoritaire (environ 90% pour l'argent Ag pour environ 7% pour le cuivre Cu). En contrepoint, pour le spectre 7, l'argent est très minoritaire (environ 10% contre 60% de cuivre Cu), ce qui montre encore une fois une disparité significative en terme de concentrations massiques des constituants principaux de l'alliage (cuivre Cu et argent Ag), selon la zone analysée.

Sur ce constat, il est délicat à ce stade d'établir les concentrations massiques moyennes des constituants de cet alliage, tant les disparités d'une zone d'analyse à une autre sont importantes.

Sur le spectre 7 sont indexés les éléments carbone C (significative), calcium Ca, et phosphore P, qui pourraient être la signature chimique d'un constituant organique type os, en concordance avec la provenance de l'échantillon (implant d'une hanche) ou bien d'origine minérale (cristallisation in situ à la faveur de certaines conditions et dans ce cas possiblement témoin d'une origine ancienne). On peut cependant noter que le carbone C est présent sur tous les spectres (pollution inévitable), mais pas toujours indexé et quantifié (il l'est ici du fait de sa concentration massique supérieure à 10%).

Pour expliquer cette disparité de concentrations massiques en le cuivre et l'argent, nous retrouverons les deux hypothèses développées dans le préambule technique de cet échantillon, à savoir :

- Disparité spécifique à la proportion du mélange cuivre/argent ayant servi à la conception de l'objet (cristallisation préférentielle pour un des constituants de l'alliage binaire /cuivre /argent)
- Disparité spécifique à la manufacture de l'objet (enrichissement chimique relatif de certaines zones par voie mécanique, thermique et chimique)

1.4 Lot n°2 - échantillon 01 - zone 03 (page 11)

Avant le repérage des points d'analyse EDS, l'opérateur présente cette fois-ci une image en contraste chimique (détecteur HDBSD, cf. [Préambule technique](#)) de la zone où vont être réalisés les spectres EDS. Celle-ci est du coup aisément superposable à l'image de repérage des spectres EDS qui suit, d'autant plus que les grandissements sont quasi-identiques.

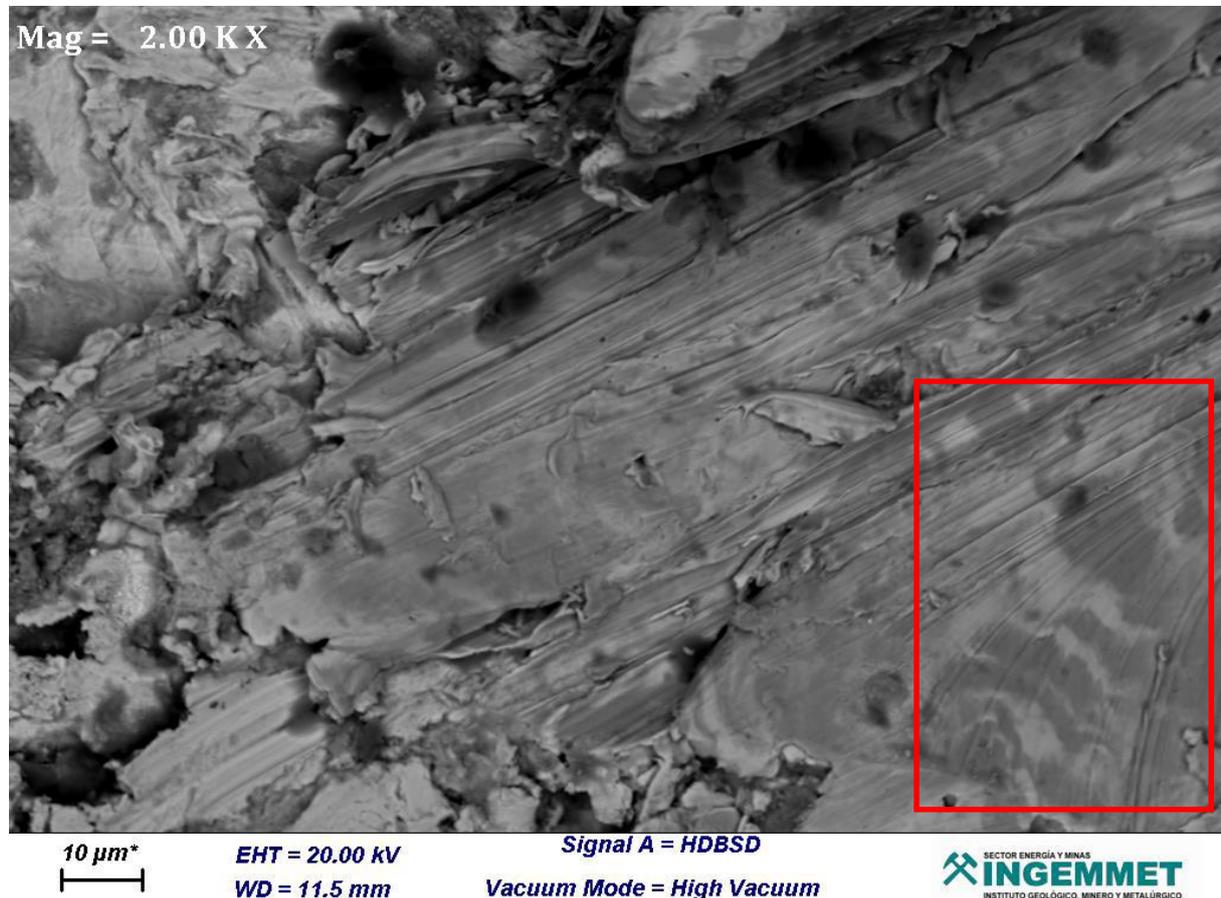


Fig. 88. Image MEB 25 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 03 de l'échantillon 01 du lot n°2. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20kV en vide secondaire.

On observe sur cette image une zone (encadrée en rouge sur l'image MEB 25) qui pourrait livrer des informations microstructurales, les structures observées étant potentiellement corrélables à des structures de cristallisations (eutectique, grain, etc.)

L'opérateur repère ensuite visuellement (à un grandissement équivalent) la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 4 pour cette zone.

Electron Image 14

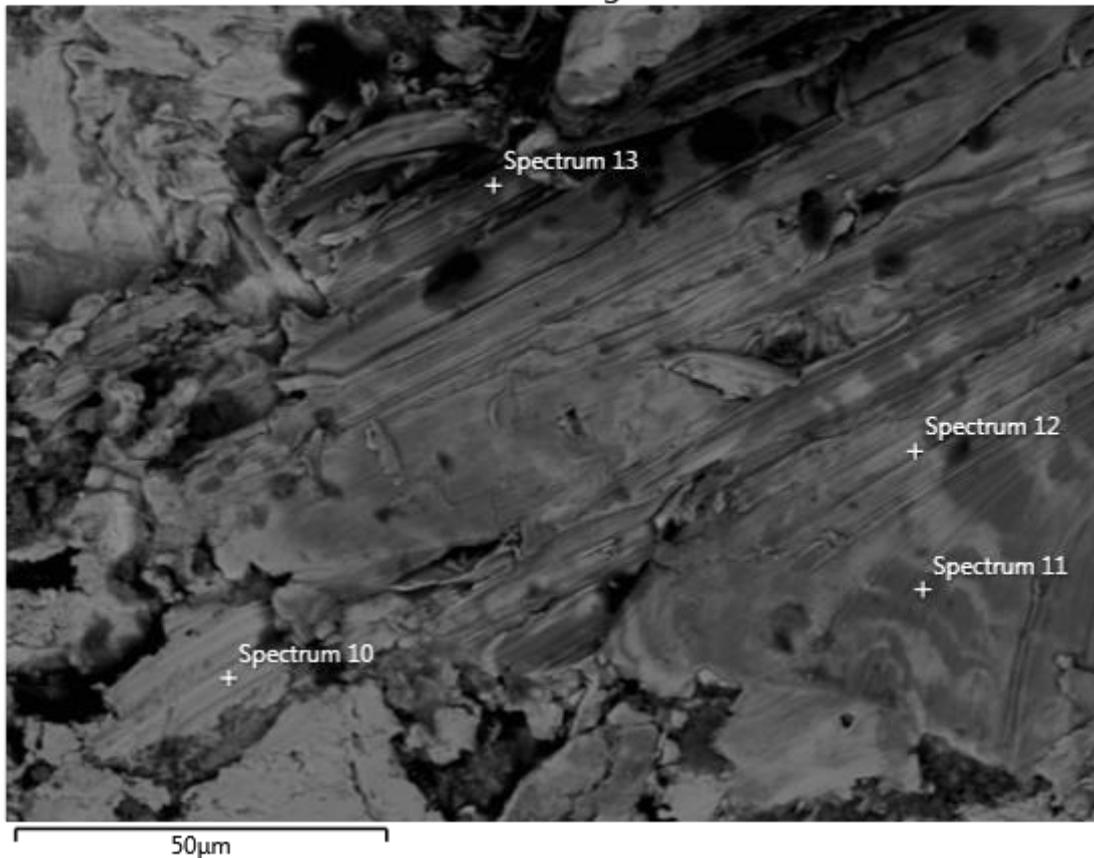


Fig. 89. Image MEB 26 - Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur va effectuer un spectre en chacun de ces points.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- Nuance 01 : gris foncé (spectres 11 et 13)
- Nuance 02 : gris clair (spectres 10 et 12)

Encore une fois, on devrait trouver sensiblement la même composition chimique élémentaire au sein de chaque nuance. Les zones les plus claires (spectres 10 et 12) devraient montrer une composition élémentaire moyenne significativement plus "lourde" que les zones claires (spectres 11 et 13).

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 03 (page 13) :

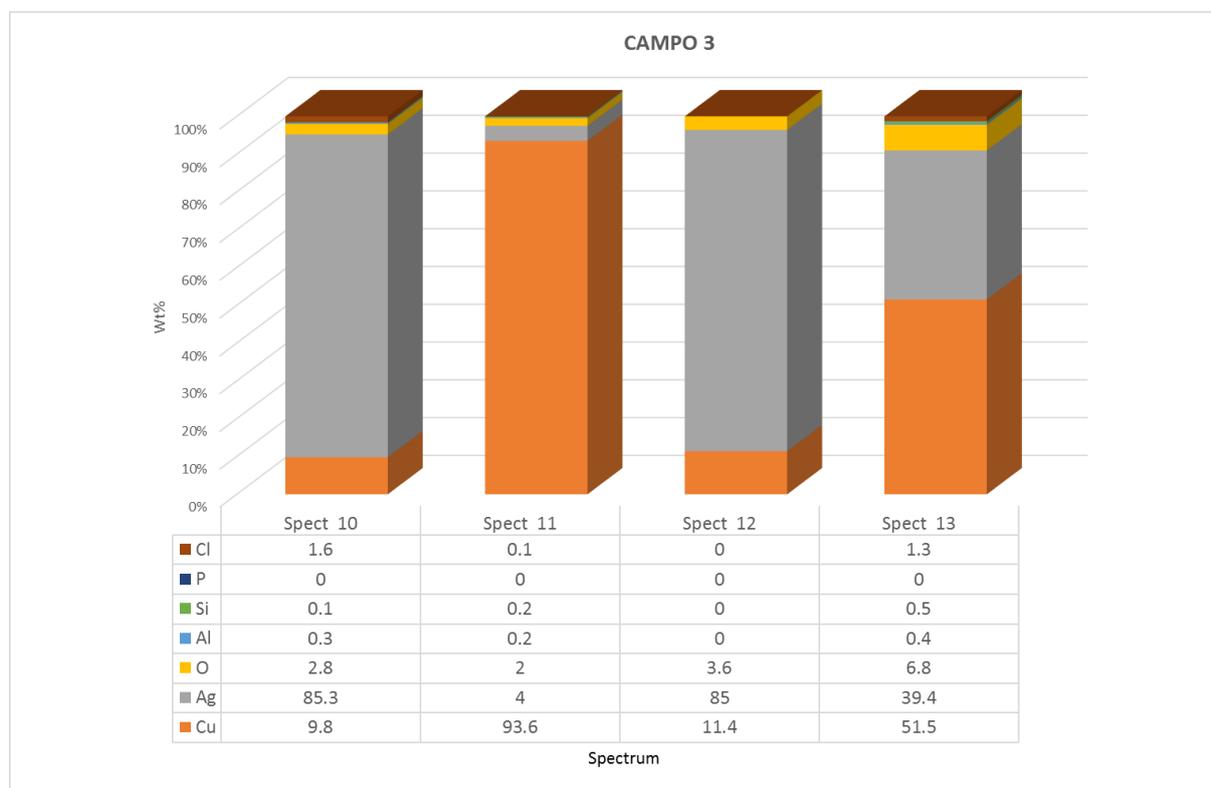


Fig. 90. Concentrations massiques normalisées de la zone 03 de l'échantillon 01 du lot n°2.

Nous retrouvons encore pour cette zone un alliage cuivre Cu - argent Ag tel qu'observé dans les zone 01 et 02 du même échantillon, avec une fois de plus des rapports de concentrations massiques très variables entre le cuivre Cu et l'argent Ag, constituants majoritaires de cet alliage.

Sur cette zone, voici les 3 distributions cuivre Cu/argent Ag observées :

- Spectre 10 et 12 : argent Ag très majoritaire (85% Ag)
- Spectre 13 : cuivre Cu / argent Ag à part à peu près égale (52% Cu- 39% Ag)
- Spectre 11 : cuivre Cu très majoritaire (94% Cu)

Cette zone montre une fois de plus qu'il y a une forte disparité des concentrations massiques des constituants de cet alliage cuivre /argent. Comme pour les zones analysées précédemment pour cet échantillon, cette disparité pourrait s'expliquer par le rapport de concentration cuivre/argent du mélange source ayant servi à la conception de l'objet, peut-être combiné à la manufacture de l'objet en lui-même.

Le spectre 11 illustre d'ailleurs potentiellement bien la nature et les conséquences de la composition du mélange initial cuivre/argent : la zone analysée serait dans un grain "pur" de cuivre (cf. Fig. 75). Les autres spectres (10, 12 et 13) pourraient être une illustration du mélange eutectique localement enrichi en argent Ag parce qu'effectués en ces zones, voire une conséquence de la manufacture de l'objet (enrichissement relatif local).

1.5 Conclusions pour l'échantillon 01 du lot n°2 (page 15)

L'opérateur compile les concentrations massiques moyennes obtenues pour chaque élément dans les différentes zones d'analyse de l'échantillon 01 sous forme d'un diagramme en bâton. Il indique que c'est "un alliage de cuivre et d'argent, qui présente des oxydes et de la matière organique".

La composition moyenne pour cet alliage cuivre-argent donne environ 28% de cuivre pour environ 59% d'argent. Toutefois, cette valeur de composition est à nuancer en regard des disparités observées (voir discussion ci-après). Il est intéressant de noter que cette moyenne est très proche du rapport d'un mélange 100% eutectique pour un alliage cuivre-argent (28,1% de cuivre pour 71,9% d'argent), alors que paradoxalement une disparité notable des mesures de concentrations massiques des constituants est observée, ce qui ne devrait pas être le cas pour une solution solide eutectique, cependant il est possible qu'à l'échelle à laquelle sont effectuées les mesures, celles-ci soient dans l'un ou l'autre des constituants de la solution solide eutectique.

Puis, l'opérateur donne quelques observations au sujet de l'échantillon 01 (page 15) :

"La plupart des points d'analyse contiennent des teneurs en Ag et en Cu. Certains points sont également riches en Cu, ce qui met en évidence un alliage inhomogène, et la présence de carbone C met en évidence la présence de matière organique."

L'opérateur insiste sur l'aspect inhomogène de l'échantillon au niveau des teneurs en argent Ag et cuivre Cu mesurées. Il conclut sur la présence de matière organique du fait de la présence de carbone C (quantifié sur le spectre 7, mais on peut le noter présent sur tous les autres), cependant la présence de celui-ci n'est pas nécessairement imputable à l'échantillon lui-même (pollution extérieure, contamination spécifique à la chambre du MEB, etc.) et je le répète : la quantification du carbone en EDS est un point délicat. En-dehors de cette considération et compte-tenu de la concentration massique en carbone C obtenue pour le spectre 7 (supérieure à 10%) conjointement aux éléments calcium Ca et phosphore P détectés, on peut raisonnablement conclure quant à une origine organique propre à l'échantillon (correspondance en composition avec l'hydroxyapatite/apatite [56][57]), ce qui concorde par ailleurs avec une extraction à partir d'un implant de corps organique, sans toutefois exclure une origine minérale (cristallisation in situ et/ou apport exogène).

Pour discuter de la disparité des concentrations massiques des constituants de l'alliage observées (argent Ag et cuivre Cu), voici un rappel des concentrations massiques de ces éléments pour chaque spectre obtenu pour cet échantillon :

Spectres	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
argent Ag %	83,7	48,3	48,1	48,5	48,5	91,3	9,6	88,8	89,3	85,3	4	85	39,4
cuivre Cu %	9,4	24,9	25,4	25,3	25,4	6	60,7	9	7	9,8	93,6	11,4	51,5

Ce qui peut donner, si on classe les concentrations selon 3 distributions, les concentrations massiques moyennes suivantes (le spectre 13 est exclu) :

Spectres	1, 6, 8, 9, 10, 12	2, 3, 4, 5	7, 11
argent Ag %	87,23	48,35	6,8
cuivre Cu %	8,77	25,25	77,15

Comme développé dans le préambule technique, cette disparité pourrait s'expliquer par le rapport cuivre/argent du mélange initial ayant pour conséquence de favoriser le développement, lors de la conception de l'objet, de structures cristallines riches en cuivre Cu ou en argent Ag dans une matrice eutectique cuivre-argent, ceci conjointement à une manufacture plausible de l'objet (écrouissage et recuits dans le cas de battage à froid) combinée à une finition chimique (enrichissement local relatif).

Sans intégrer l'aspect manufacture (qui induit une modification locale des concentrations des constituants de l'alliage), il serait alors possible d'expliquer cette disparité des mesures des rapports cuivre/argent comme suit, sur la base d'un mélange initial non eutectique :

- Spectres 7 et 11 : effectués dans des structures cristallines localement riches en Cu de la phase eutectique
- Spectres 2, 3, 4 et 5 : effectués dans la solution solide eutectique cuivre/argent, moyennant l'une et l'autre des phases pures par effet de matrice (lamelles cuivre et argent connexes)
- Spectres 1, 6, 8, 9, 10 et 12 : effectués dans des structures cristallines riches en argent de la solution solide eutectique cuivre/argent. Statistiquement et en corrélation avec les spectres 2, 3, 4 et 5, on pourrait déduire que le mélange initial est hypoeutectique (concentration en cuivre Cu inférieure à 28,1%) ce qui favoriserait la croissance de structure cristallines riches en argent.

Sur la base de cette analyse, en ne prenant pas en compte l'aspect géométrique de l'observation (conditionné par la manufacture de l'objet dont est extrait l'échantillon), on pourrait conclure que le mélange source à l'origine de l'alliage contient moins de 28,1% massique de cuivre et donc plus de 71,9% massique d'argent.

Cependant, si on intègre aussi l'orientation géométrique de l'échantillon au cours de l'analyse combinée à une plausible manufacture de l'objet source par battage à froid de feuillets d'alliage (travail mécanique et thermique qui a favorisé la réorganisation en couches alternées de phases pures argent cuivre), il est aussi envisageable que les points de mesures EDS aient été effectués indifféremment dans les phases pures (lamelles) argent Ag ou cuivre Cu de la solution solide obtenue au refroidissement du mélange pour chaque feuillet (eutectique lamellaire). Les concentrations observées pour les spectres 2, 3, 4, 5 et 13 seraient alors la conséquence d'effets de matrice (biais de mesure par le volume adjacent au point d'analyse, une lamelle de phase pure "polluant" le résultat d'une mesure effectuée sur une autre, connexe).

Ces deux hypothèses seraient ici combinable à une plausible finition de l'objet par traitement chimique ("depletion silvering") favorisant l'enrichissement relatif local d'un des constituants devant un autre (l'argent, en l'occurrence) et qui pourrait être la source de concentrations massiques élevées d'argent en surface de l'objet et qui pourraient expliquer les valeurs de concentration obtenues pour les spectres 1, 6, 8, 9, 10 et 12.

Enfin, on peut souligner que cet alliage argent-cuivre est par ailleurs tout à fait compatible en terme de composition chimique avec des alliages précolombiens préalablement identifiés et étudiés [48] [27][53][55].

Il pourrait être intéressant d'effectuer une étude métallographique plus poussée de la microstructure de cet échantillon afin d'identifier des structures caractéristiques (mélange eutectique, etc.). Malheureusement, cela nécessite une préparation d'échantillon (enrobage, attaque chimique, polissage) qui requiert un volume d'échantillonnage plus conséquent que celui mis à disposition pour cette analyse élémentaire, au risque d'altérer significativement l'objet source.

Pour terminer, on peut observer que les constituants de cet alliage, le cuivre et l'argent (éléments mineurs exempts), sont utilisés dans le domaine de l'odontologie en tant que constituants d'alliages dentaires, associés à d'autres métaux (étain, mercure, etc.) [58]. Cependant, ces deux métaux seuls n'étant pas inerte chimiquement, les conséquences de l'implantation d'un tel alliage (cuivre-argent) sur un organisme vivant, donc dans un contexte chimique biologique donné (électrolyse, cytotoxicité, ...), requiert l'avis d'un spécialiste pour répondre de sa viabilité.

2. Lot n°2 - échantillon 02 (page 16)

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

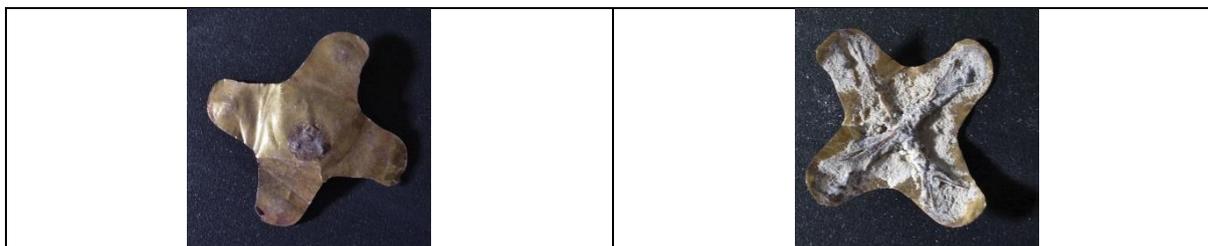


Fig. 91. Objet source de l'échantillon 02 du lot n°2. On note la présence de possibles minéraux sur la face inférieure.

L'échantillon étant visiblement métallique, il n'y a pas de préparation spécifique requise (écoulement des charges en excès assurée).

On note que contrairement aux échantillons du lot n°1, des images en contraste topographique (détecteur d'électrons secondaires -SE-, cf. [Préambule technique](#)) sont réalisées. Deux zones vont être analysées sur le fragment étudié.

En introduction pour cet échantillon, l'opérateur présente (page 17) une cartographie élémentaire/spectrale EDS couvrant l'ensemble de l'échantillon, en indexant les éléments suivants : carbone C, cuivre Cu, argent Ag et or Au.

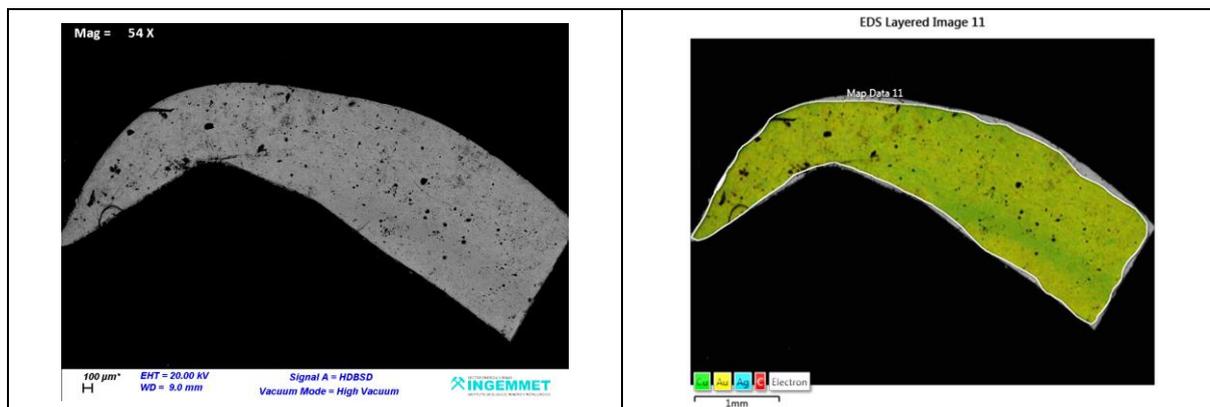


Fig. 92. Image MEB 27 - Cartographie élémentaire EDS de l'échantillon 02 du lot n°2 : carbone C, cuivre Cu, argent Ag et or Au.

On observe une répartition pour les éléments visualisables cuivre Cu et or Au relativement homogène à cette échelle. Ces éléments semblent constituer la majorité de l'échantillon, il serait donc constitué d'un alliage cuivre-or.

Il est intéressant de souligner à ce stade que l'alliage cuivre-or est caractéristique de l'époque précolombienne et se désigne dans ce contexte par le terme *tumbaga* [27] [59]. Différentes études d'objets d'époque précolombiennes en *tumbaga* ont montré que cet alliage présente de grandes variations du rapport de concentration massique de ses principaux constituants, le cuivre et l'or (peut aussi contenir de l'argent en proportion variable), selon la nature de l'objet, le lieu et l'époque de fabrication [48] [27][53][55].

Pour les mêmes raisons que l'échantillon 01 du lot n°2, plusieurs aspects sont à intégrer pour évaluer la pertinence des concentrations massiques mesurées : la composition de l'alliage (*tumbaga*) et les méthodes de manufacture mise en œuvre, conjointement à l'orientation de l'échantillon durant les observations et mesures.

En ce qui concerne l'orientation de l'échantillon, en connaissance de l'épaisseur de l'objet source (objet mince) nous pouvons considérer que les analyses seront effectuées normales au plan d'une des faces extérieure ou intérieure de l'échantillon.

En ce qui concerne l'alliage or-cuivre, voici le diagramme de phase binaire du système or-cuivre [60] :

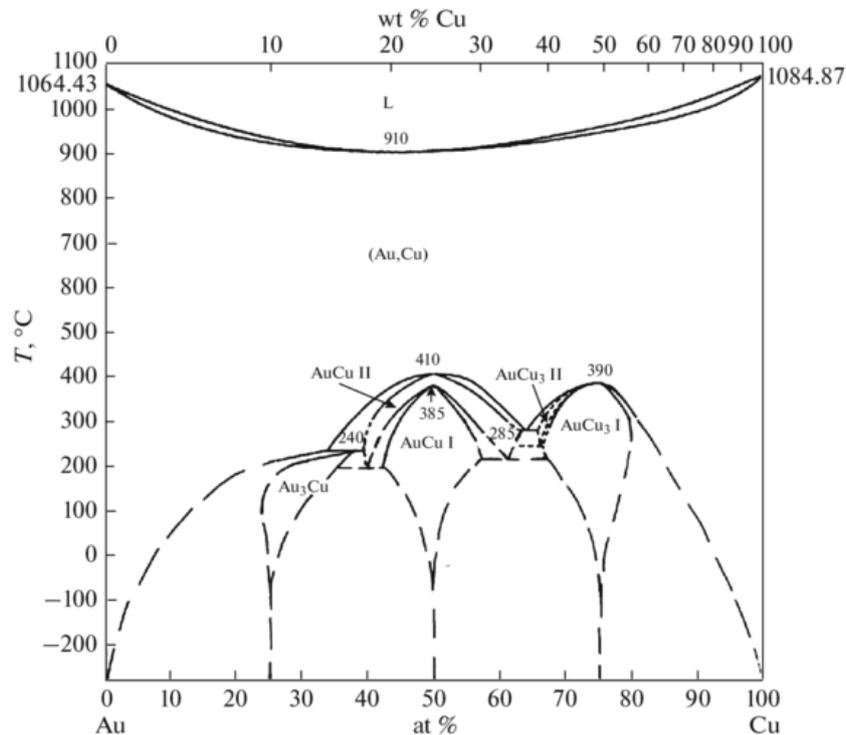


Fig. 93. Diagramme de phase or-cuivre. Eutectique à 910°C pour 80,1% massique d'or [61].

Pour un alliage or-cuivre, le point de fusion eutectique est à 910°C pour 80,1% massique d'or (19,9% massique de cuivre). On remarque qu'il peut y avoir ordonnancement des structures en solution solide selon le rapport massique or-cuivre (pour 50,8% massique d'or, cristaux $AuCu_3$, pour 75,6% massique d'or, cristaux $AuCu$), ce qui modifiera notamment les propriétés mécaniques de l'alliage, le rendant plus dur à travailler. La solution (paradoxale) est ici d'utiliser une trempe (à l'eau par exemple), afin d'empêcher l'ordonnancement des cristaux et conserver une certaine malléabilité au cours de l'élaboration de l'objet ([54] p.23).

Enfin, quand il est question d'objets d'époque précolombienne conçu à partir d'un alliage or-cuivre (ou *tumbaga*), il est important de présenter une méthode de "finition" d'objets manufacturés pratiquée couramment par les métallurgistes précolombiens, particulièrement dans le contexte de microanalyses élémentaires qui vont être conduites en surface de l'échantillon.

Cette méthode de finition qui s'appliquait principalement aux alliages base or est appelée "dorure par appauvrissement" (ou "depletion gilding") [27] [52].

Celle-ci consistait à "enrichir" -relativement et donc artificiellement- la surface d'un objet constitué d'un alliage (généralement or-cuivre - *tumbaga*) en supprimant de la surface de l'objet (par un procédé chimique et thermique) le métal le moins noble (le cuivre dans le cas d'un alliage or-cuivre), en laissant ainsi l'or seul recouvrir l'objet (et augmentant ainsi localement sa concentration massique relative).

On peut résumer cette technique "d'enrichissement relatif de surface" par appauvrissement relatif d'un des constituants le moins noble de l'alliage, le cuivre dans le cas du *tumbaga*-, en deux étapes :

- la première étape consistait en un chauffage à haute température de l'objet à traiter afin d'oxyder le métal le moins noble en surface de cet objet (le cuivre dans le cas d'un alliage or-cuivre). On peut noter que cette étape n'est pas exclusive des phases de recuits lors du façonnage d'un objet par battage à froid.

- l'étape suivante consistait en une attaque chimique de la surface ainsi oxydée (à partir de sels et/ou de solutions acides élaborées à partir de plantes genre Oxalis), ceci afin d'éliminer les oxydes métalliques créés lors de la première étape (donc élimination du cuivre et enrichissement relatif en or de la surface).

Ces deux phases seront répétées plusieurs fois selon l'alliage à traiter.

À l'échelle microstructurale, on peut noter que ce traitement thermo-chimique favorise la formation d'une texture de surface poreuse caractéristique, observable en imagerie MEB topographique ([e1], p. 147). L'épaisseur de surface relativement enrichie varie selon la composition de l'alliage et le nombre de traitement (phases de recuits/lessivage chimique), typiquement elle sera d'une épaisseur allant de 0,4 à 2,7 μm pour un *tumbaga* [53].

Il en résultait un objet d'apparence artificiellement dorée, où la concentration massique de l'or était significativement plus élevée en surface (par exemple 80% sur environ $1\mu\text{m}$), alors que l'alliage en lui-même ne pouvait qu'être composé qu'à 50% d'or, voire moins (les conquistadors ont d'ailleurs été déçus).

En complément, ce procédé peut s'appliquer -et a été observé- à d'autres alliages (comme cuivre-argent, en ce cas on parle de "depletion silvering" [55]).

Dans le contexte de l'étude par caractérisation élémentaire en EDS d'un objet constitué d'un alliage or-cuivre, il faut donc intégrer ce paramètre (traitement de surface par enrichissement relatif de l'objet dont est extrait l'échantillon) pour apprécier au mieux les possibles conséquences sur les valeurs et potentielles disparités de concentrations massiques qui vont être mesurées pour les constituants élémentaires de l'alliage (or et cuivre), plus particulièrement si ces analyses sont conduites en surface de l'objet.

2.1 Lot n°2 - échantillon 02 - zone 01 (page 18)

Avant le repérage des points d'analyse EDS, l'opérateur présente une image en contraste chimique (détecteur HBSD, page 18), puis une image où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 5 pour cette zone (page 19).

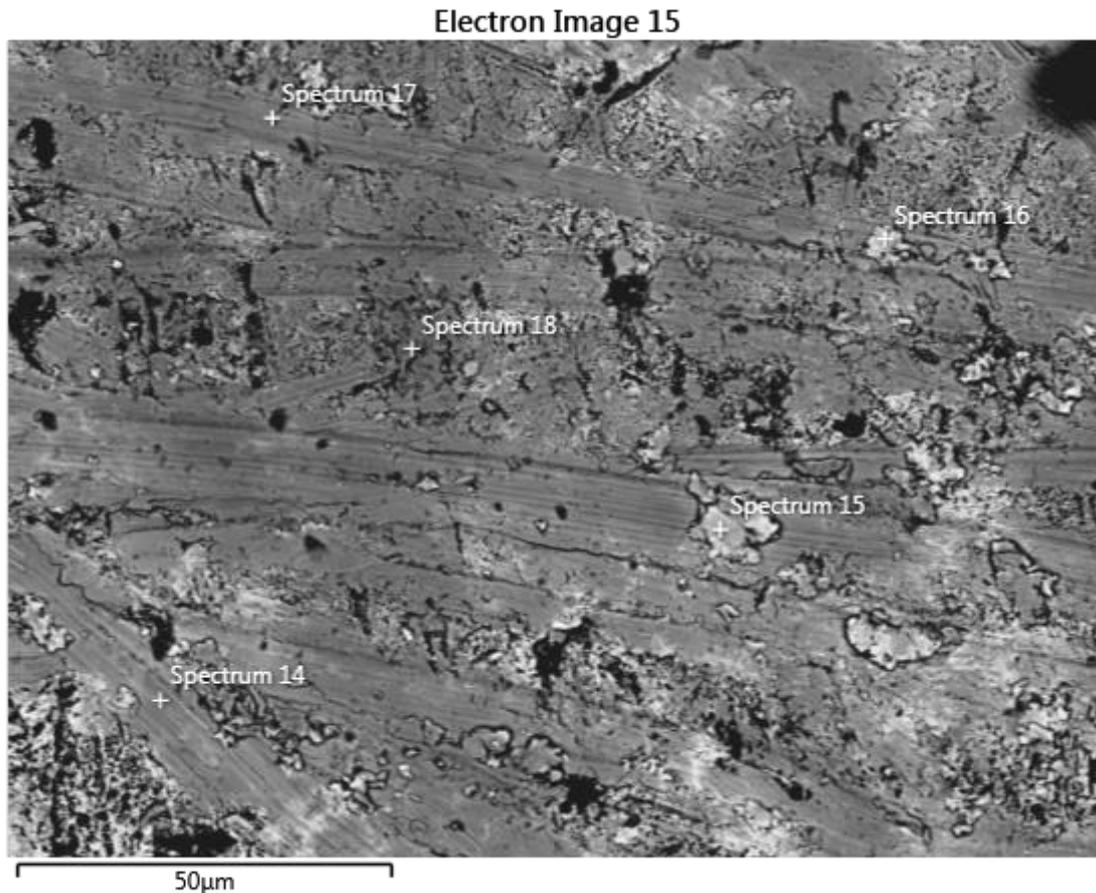


Fig. 94. Image MEB 28 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°2. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur va effectuer un spectre en chacun de ces points.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- gris foncé : spectres 14, 17 et 18
- gris clair : spectres 15 et 16

On devrait trouver sensiblement la même composition élémentaire moyenne au sein de chaque nuance.

La contribution du relief sur l'image MEB 28 réalisée en contraste chimique pourrait être la conséquence d'une texture poreuse de surface dans les zones non altérées (par exemple en bas à gauche sur l'image MEB 28).

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 01 de l'échantillon 02 (page 20) :

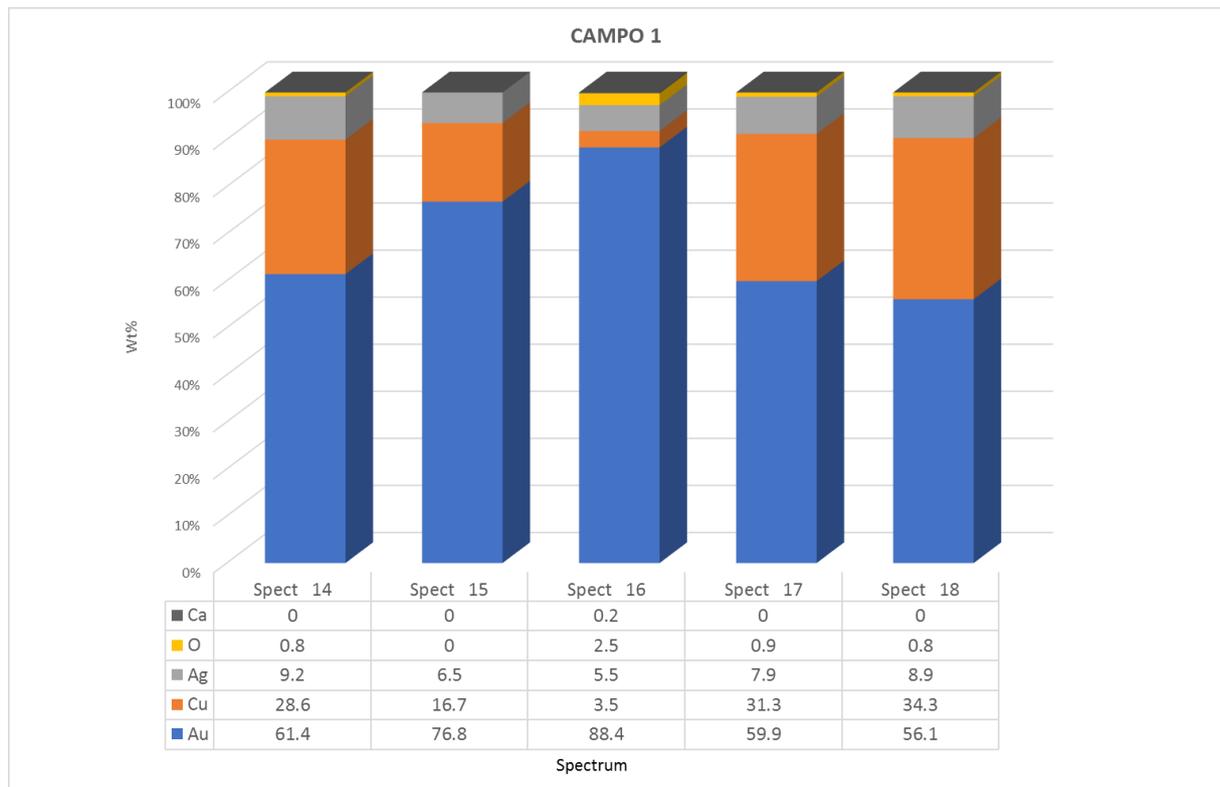


Fig. 95. Concentrations massiques normalisées de la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°2.

Pour cette première zone, nous avons confirmation d'un alliage or-cuivre type *tumbaga* pour principal constituant de l'échantillon 02 du lot n°2, comme présenté avec la cartographie élémentaire.

On remarque une concentration massique en or Au significativement plus élevée (concentration massique moyenne d'environ 83%) pour les spectres 15 et 16 (nuance gris claire) que pour les spectres 14, 17 et 18 (concentration massique moyenne de l'or environ 59%).

On note que certaines raies sont non indexées pour plusieurs éléments, par commodité de lecture ($L\alpha$ de l'argent Ag, $K\beta$ du cuivre Cu, M de l'or Au).

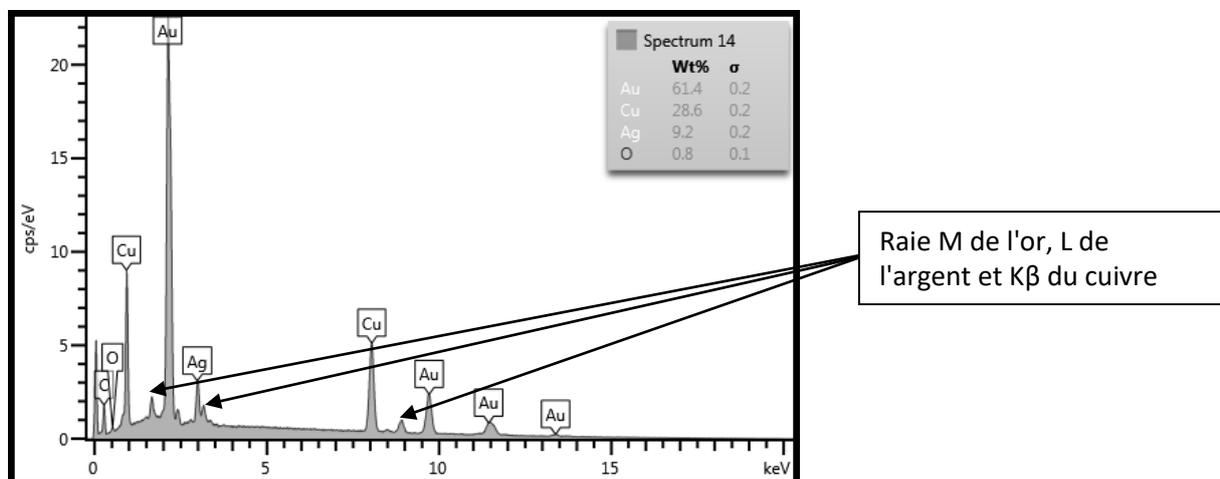


Fig. 96. Spectre 14 de la zone 01 de l'échantillon 02 du lot n°2. Raies non indexées par commodité de lecture.

2.2 Lot n°2 - échantillon 02 - zone 02 (page 23)

Avant le repérage des points d'analyse EDS, l'opérateur présente une image en contraste topographique (détecteur d'électrons secondaires SE, cf. [Préambule technique](#)). Il est délicat de corrélérer cette image qui ne donne que de l'information sur la topographie de l'échantillon (donc uniquement le relief), avec la suivante qui indexe les zones d'analyse EDS, réalisée elle en contraste chimique (page 24). On peut toutefois supposer que les spectres EDS seront réalisés dans la zone située à peu près au centre de l'image effectuée en contraste topographique.

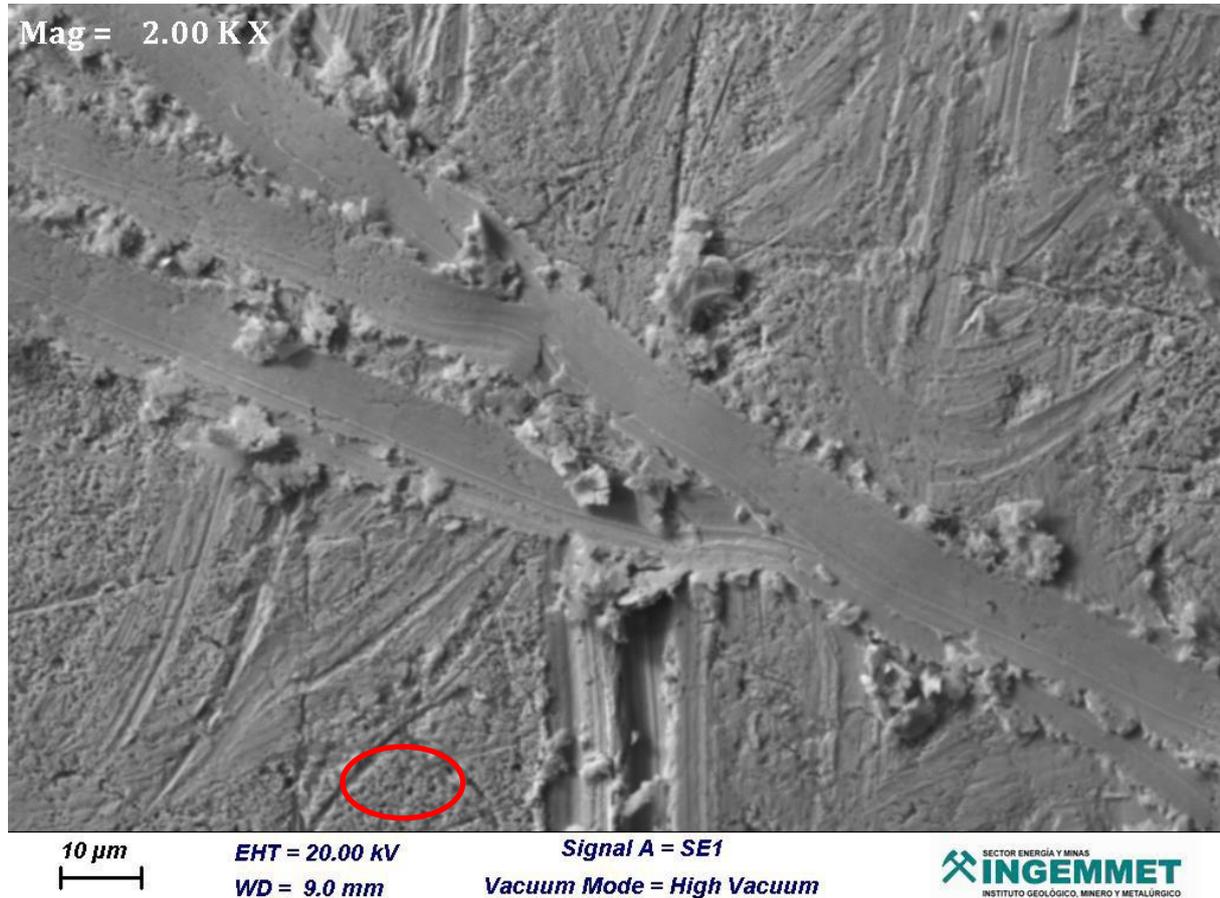


Fig. 97. Image MEB 29 - Acquisition en contraste topographique (détecteur SE) à 20kV en vide secondaire.

On observe que sur cette zone, la surface présente des traces d'altération mécanique ainsi qu'une texture poreuse de surface dans les zones non altérées (entourée en rouge sur la Fig. 97).

L'opérateur repère ensuite visuellement (à un grossissement plus important) la zone où vont être effectuées les analyses EDS sur le fragment retenu pour les analyses, au nombre de 7 pour cette zone (page 24).

Electron Image 16

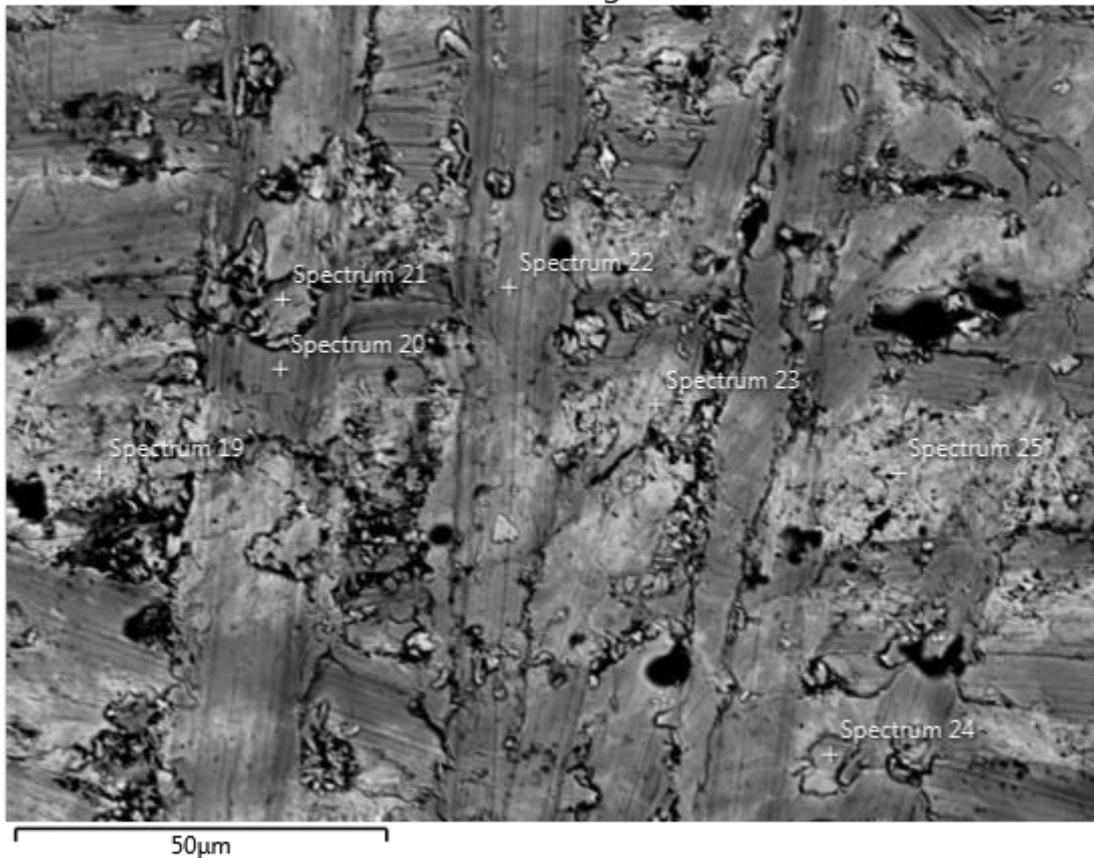


Fig. 98. Image MEB 30 - Repérage des différents spectres effectués dans la zone 02 de l'échantillon 02 du lot n°2. Acquisition en contraste chimique (détecteur HDBSD) à 20 kV en vide secondaire.

L'opérateur va effectuer un spectre en chacun de ces points.

On distingue grossièrement 2 nuances de gris pour cette zone :

- gris foncé : spectres 20, 21, 22 et 24
- gris clair : spectres 19, 23 et 25

On devrait trouver sensiblement la même composition élémentaire moyenne au sein des deux nuances de gris identifiées. On observe par ailleurs que les spectres 19, 23 et 25 semblent être effectués dans des zones mécaniquement moins altérées (surface intacte).

Cette hypothèse se vérifie avec les concentrations massiques obtenues pour les différents points d'analyse de la zone 02 de l'échantillon 02 (page 25) :

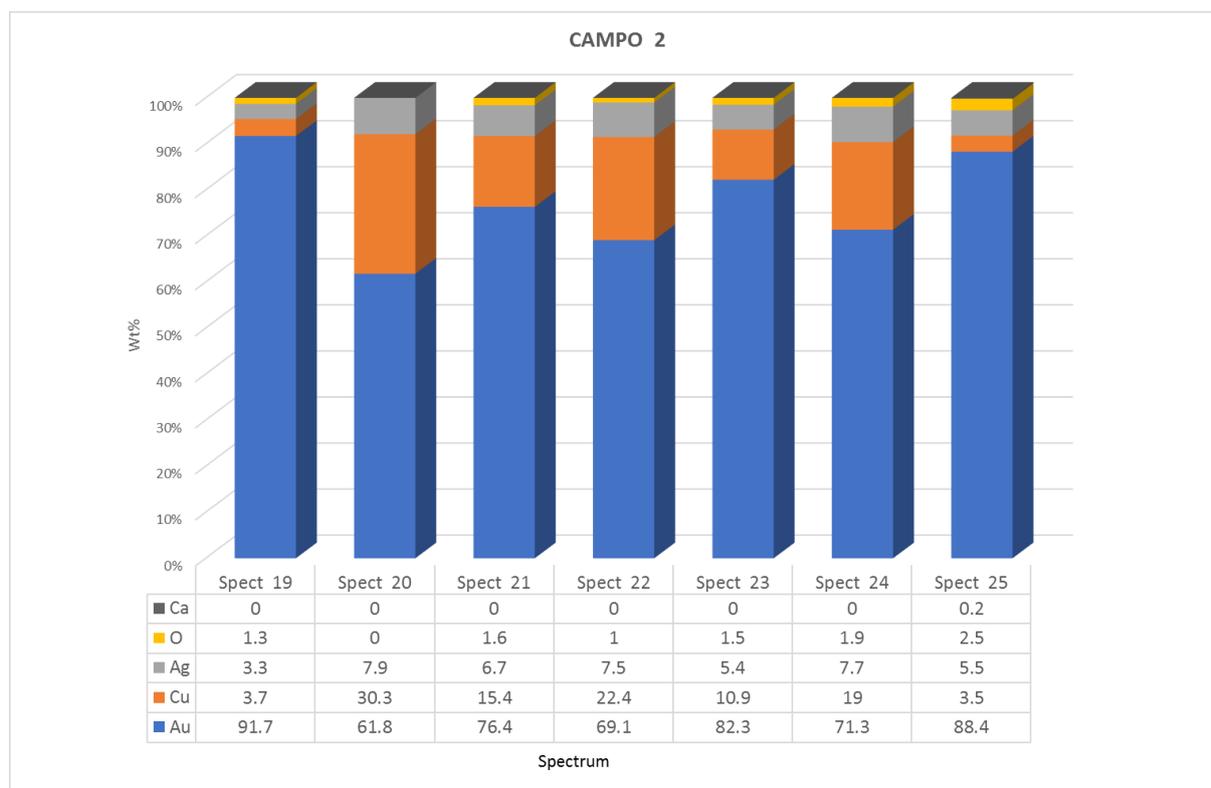


Fig. 99. Concentrations massiques normalisées de la zone 02 de l'échantillon 02 du lot n°2.

Nous avons encore ici la composition caractéristique d'un alliage or-cuivre type *tumbaga* pour principal constituant de l'échantillon 02 du lot n°2, comme présenté dans l'introduction de cet échantillon avec la cartographie élémentaire et analysé dans la zone 01 du même échantillon.

Les rapports de concentrations entre les deux nuances de gris identifiées sont les suivants :

- spectres 20, 21, 22 et 24 : environ 70% massique d'or Au pour 21% massique de cuivre Cu
- spectres 19, 23 et 25 : environ 87% massique d'or Au pour 6% massique de cuivre Cu

On note que la concentration massique d'argent reste relativement constante (environ 6% d'argent massique en moyenne) pour ces différentes zones.

Il y a donc une différence significative de la concentration massique de cuivre en fonction des points d'analyse. Ceci est peut-être dû à une finition de l'échantillon type "dorure par appauvrissement" (cf. [introduction de cet échantillon](#)), qui aurait favorisé l'enrichissement local relatif de la concentration massique d'or devant celle du cuivre. Cette hypothèse est d'autant plus plausible quand mise en parallèle avec les altérations mécaniques de surface observées conjointement à la structure poreuse des zones non altérée [50] (cf. images MEB 28 et 29) : les spectres 19, 23 et 25 semblent avoir été effectués dans des zones non altérées et seraient en ce cas représentatif des concentrations massiques relative or/cuivre de surface. Les autres spectres (20, 21, 22 et 24) seraient représentatifs du rapport de concentration or/cuivre subsurface et donc représentatif du rapport or/cuivre de l'alliage.

On note par ailleurs que la distribution de ces valeurs de concentrations en deux groupes coïncide avec celle observée pour la zone 01 du même échantillon : une zone relativement plus riche en or (moyenne environ 85% massique d'or) et une autre moins riche (moyenne environ 71% massique d'or).

2.3 Conclusions pour l'échantillon 02 du lot n°2 (page 28)

L'opérateur compile les concentrations massiques moyennes obtenues pour chaque élément dans les différentes zones d'analyse de l'échantillon 02 sous forme d'un diagramme en bâton (page 28). Il indique en commentaire que l'échantillon est "un alliage d'or (Au) et de cuivre (Cu) qui présente des oxydes (O)".

Les moyennes des concentrations calculées sont de 73,3% massique pour l'or Au et 18,30% massique pour le cuivre Cu (6,83% pour l'argent Ag).

L'opérateur fait ensuite les observations suivantes : "La majorité des points de mesures présentent des teneurs en Au et en Cu, ainsi que quelques points avec des teneurs élevées en Cu, ce qui met en évidence un alliage homogène".

Nous avons donc pour l'échantillon 02 du lot n°2, un alliage or-cuivre(-argent), qui s'apparente à *tumbaga* d'époque précolombienne.

Pour détailler un peu les concentrations mesurées, on pourrait nuancer ces résultats en connaissances des disparités de mesures observées dans les différents spectres, conjointement aux techniques de dorures par appauvrissement fréquemment mise en œuvre à l'époque précolombienne.

Si on classe les spectres obtenus pour chacune des deux zones en fonctions de leur rapport or/cuivre, on obtient les moyennes qui suivent :

Surface	Spectre 15	Spectre 16	Spectre 19	Spectre 23	Spectre 25	Moyenne	Écart-type
Ag (% massique)	6,5	5,5	3,3	5,4	5,5	5,24	1,05
Cu (% massique)	16,7	3,5	3,7	10,9	3,5	7,66	5,34
Au (% massique)	76,8	88,4	91,7	82,3	88,4	85,52	5,31

Alliage	Spectre 14	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 20	Spectre 21	Spectre 22	Spectre 24	Moyenne	Écart-type
Ag (% massique)	9,2	7,9	8,9	7,9	6,7	7,5	7,7	7,97	0,85
Cu (% massique)	28,6	31,3	34,3	30,3	15,4	22,4	19	25,90	7,03
Au (% massique)	61,4	59,9	56,1	61,8	76,4	69,1	71,3	65,14	7,24

Fig. 100. Classement des concentrations massiques normalisées des zones de l'échantillon 02 du lot n°2 en fonction des rapports Ag-Cu-Au.

Le classement de ces spectres correspondant en outre au fait qu'ils soient effectués dans une zone altérée (spectres 14, 17, 18, 20, 21, 22 et 24) ou non (spectres 15, 16, 19, 23 et 25), on pourrait déduire qu'il y a eu dorure par appauvrissement de la surface de l'objet dont a été extrait l'échantillon 02 (86% massique d'or pour 8% massique de cuivre en surface). Le rapport or/cuivre "véritable" de l'alliage qui constitue l'échantillon 02 serait alors de 65% massique d'or pour 26% massique de cuivre, en considérant qu'il est mesuré dans les zones altérées.

Cette hypothèse de finition de l'objet source par technique de "dorure par appauvrissement" est en outre corroborée par la texture poreuse de surface observée en contraste topographique sur les zones non altérées (image MEB 28), caractéristique d'une finition de l'objet par technique de dorure par appauvrissement ([50], p. 147).

PARTIE IV : SYNTHES

L'objet de cette partie est de synthétiser l'ensemble des résultats et conclusions par échantillon pour chaque lot, afin de pouvoir évaluer aux mieux, dans la limite des résultats obtenus, la pertinence de l'authenticité des objets dont ont été extraits les échantillons dans le contexte d'étude (possibles objets d'époque précolombienne).

Pour chaque échantillon, un résumé des caractéristiques élémentaires obtenues par microanalyses élémentaires en EDS est exposé, suivie d'une brève discussion dans le contexte d'étude.

1. Lot n°1 - échantillon 01

Échantillon de roche.

1.1 Caractérisations MEB et EDS

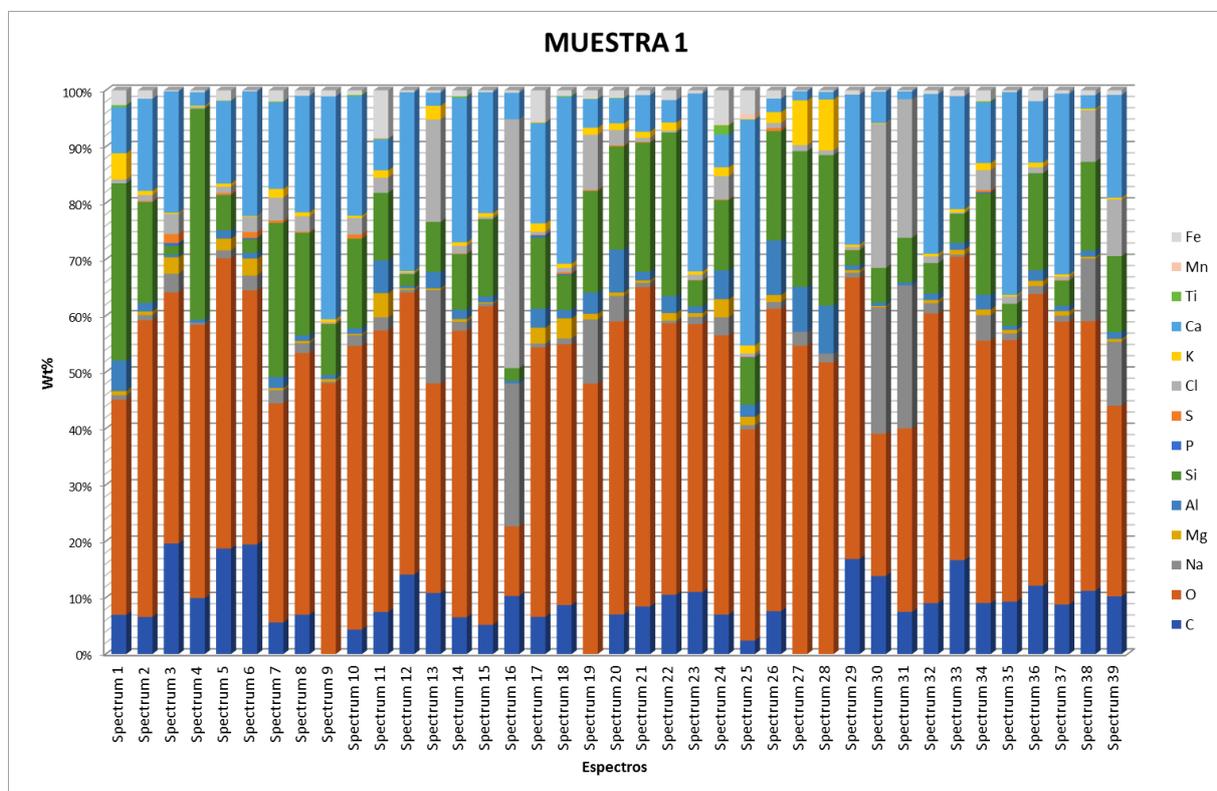


Fig. 101. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 01 du lot n°1.

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 [23]). Il est par ailleurs délicat de déterminer si ces restes microfossiles sont intrinsèques à l'échantillon ou un apport exogène.

1.2 Discussion

Dans le contexte d'étude, cet échantillon concorde tout à fait avec la géologie péruvienne [26], 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

Échantillon métallique extrait de l'implant pectoral de Josephina.

2.1 Caractérisations MEB et EDS

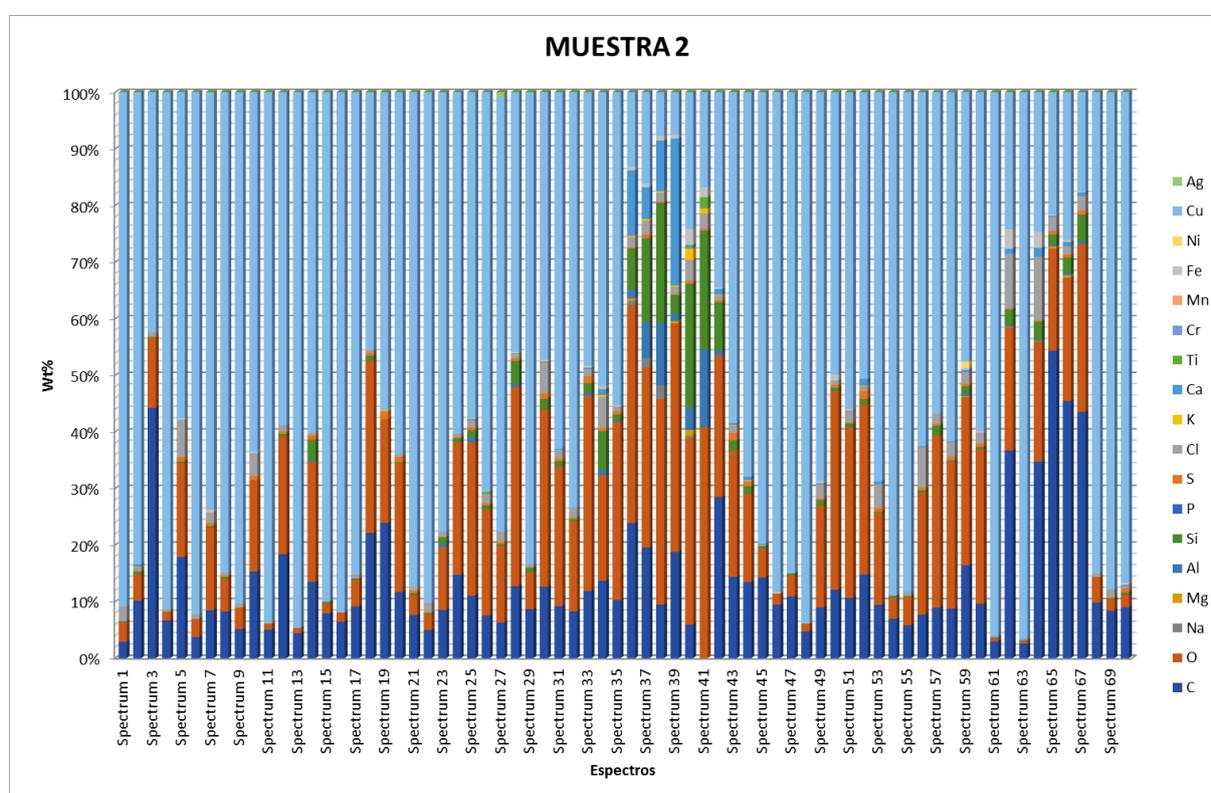


Fig. 102. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 02 du lot n°1.

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 [27]. 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 [31] [32], tels qu'un environnement côtier ou volcanique, ou dans un environnement pollué (usine, gaz d'échappement) [33].

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.

2.2 Discussion

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 [27]) avec un objet d'époque précolombienne [48].

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'ait été exposé à un environnement très agressif (pollution atmosphérique) [33].

La signature minérale observée irait également dans ce sens, en cas de cristallisation in situ (processus lent).

3. Lot n°1 - échantillon 03

Échantillon métallique extrait d'un implant annulaire de la main tridactyle remise par Paul Ronceros.

3.1 Caractérisations MEB et EDS

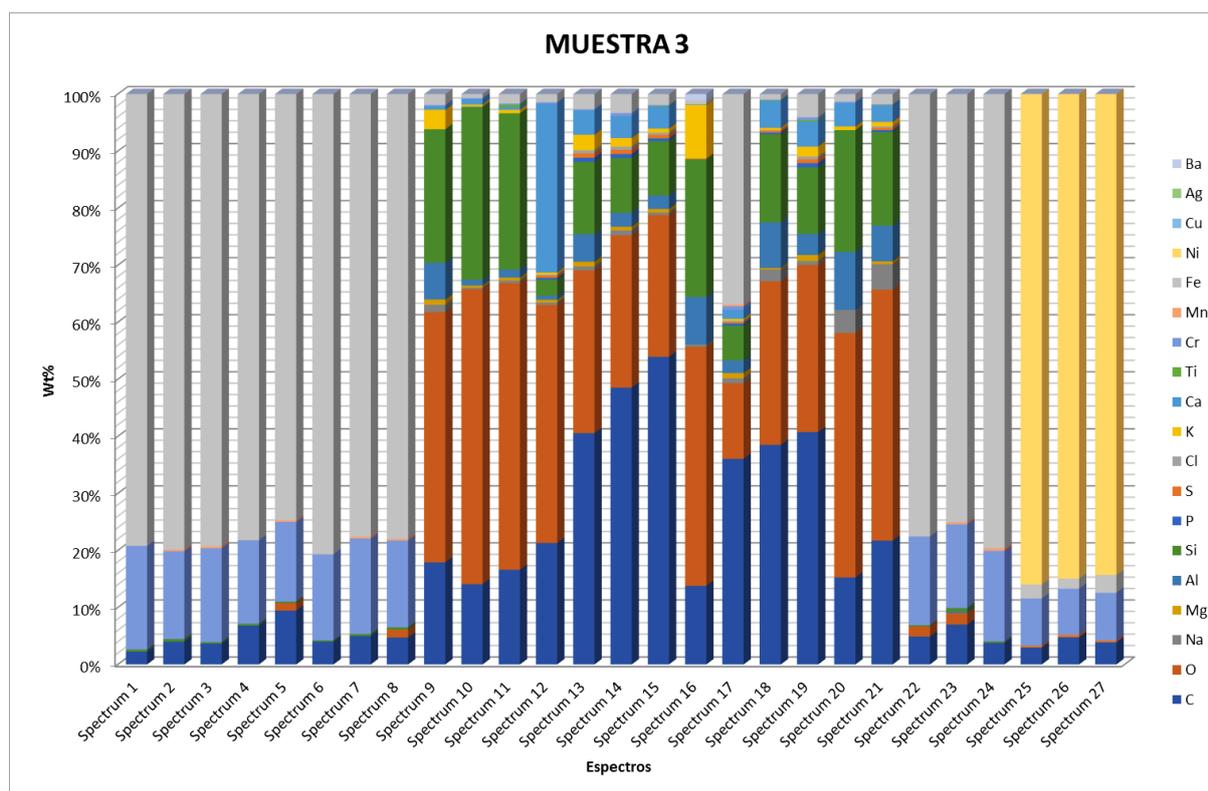


Fig. 103. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 03 du lot n°1.

Cet échantillon est composé d'un alliage fer-carbone [34] (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).

3.2 Discussion

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 [27]. La principale raison est purement technique : les civilisations de cette époque ne maîtrisaient pas les techniques requises pour l'extraction et le travail du fer [27]. 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 [46] (observé pour d'autres civilisations antiques [47]), de composition chimique équivalente.

4. Lot n°1 - échantillon 04

Échantillon métallique extrait d'un implant en disque d'une des mains tridactyle.

4.1 Caractérisations MEB et EDS

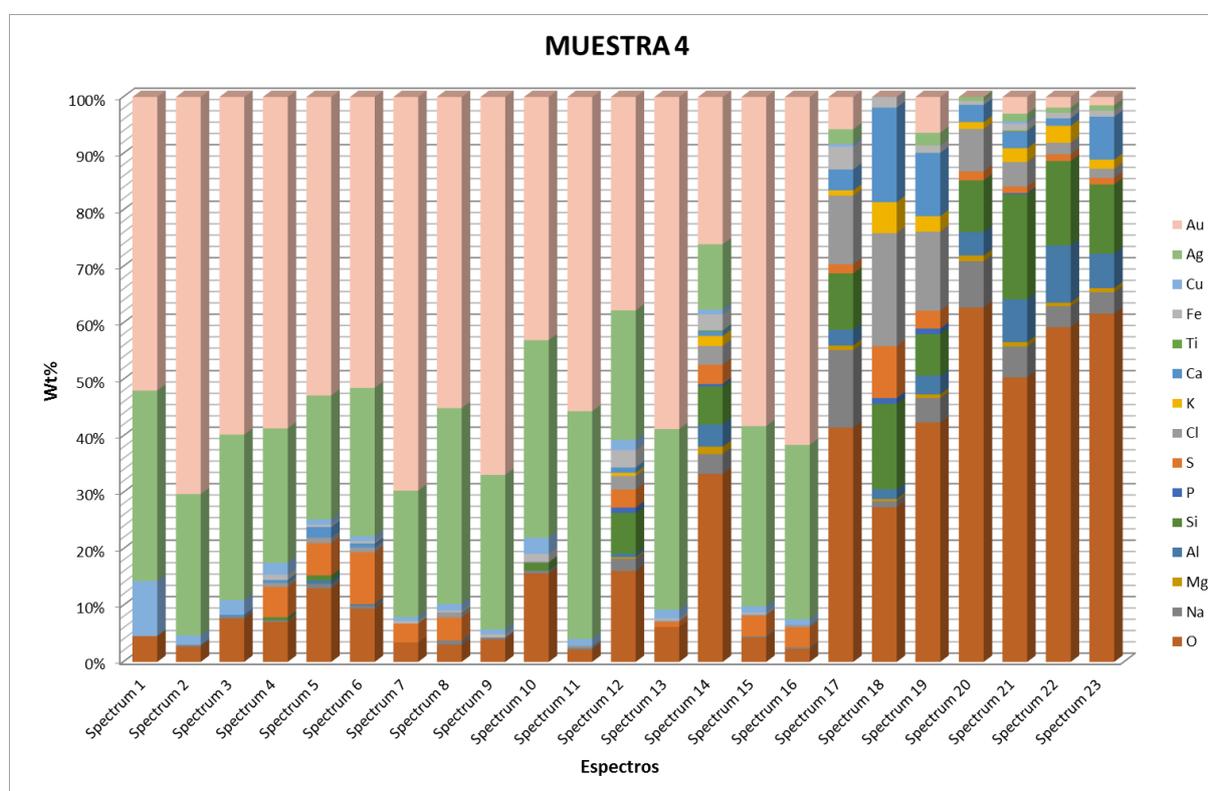


Fig. 104. Concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 04 du lot n°1.

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.

On note par ailleurs sur certaines images MEB en contraste chimique ce qui pourrait s'apparenter à une structure poreuse (à confirmer en imagerie topographique toutefois), possiblement imputable à une technique de finition de l'objet type "dorure par appauvrissement" ([50], p. 147), auquel cas les valeurs de 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 témoigneraient de l'ancienneté de l'objet source). Le diagramme or-argent-cuivre corrobore par contrôle visuel les valeurs de concentrations obtenues pour les analyses élémentaires.

4.2 Discussion

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 [48]. 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'absence de procédés complètement maîtrisés par les métallurgistes précolombiens pour l'élaboration de ce type d'alliage [27]. Il est également plausible qu'une finition type "dorure par appauvrissement" ait été appliquée à l'objet source de l'échantillon [52], 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* [59].

5. Lot n°2 - échantillon 01

Échantillon métallique extrait de l'implant de la hanche d'Alberto.

5.1 Caractérisations MEB et EDS

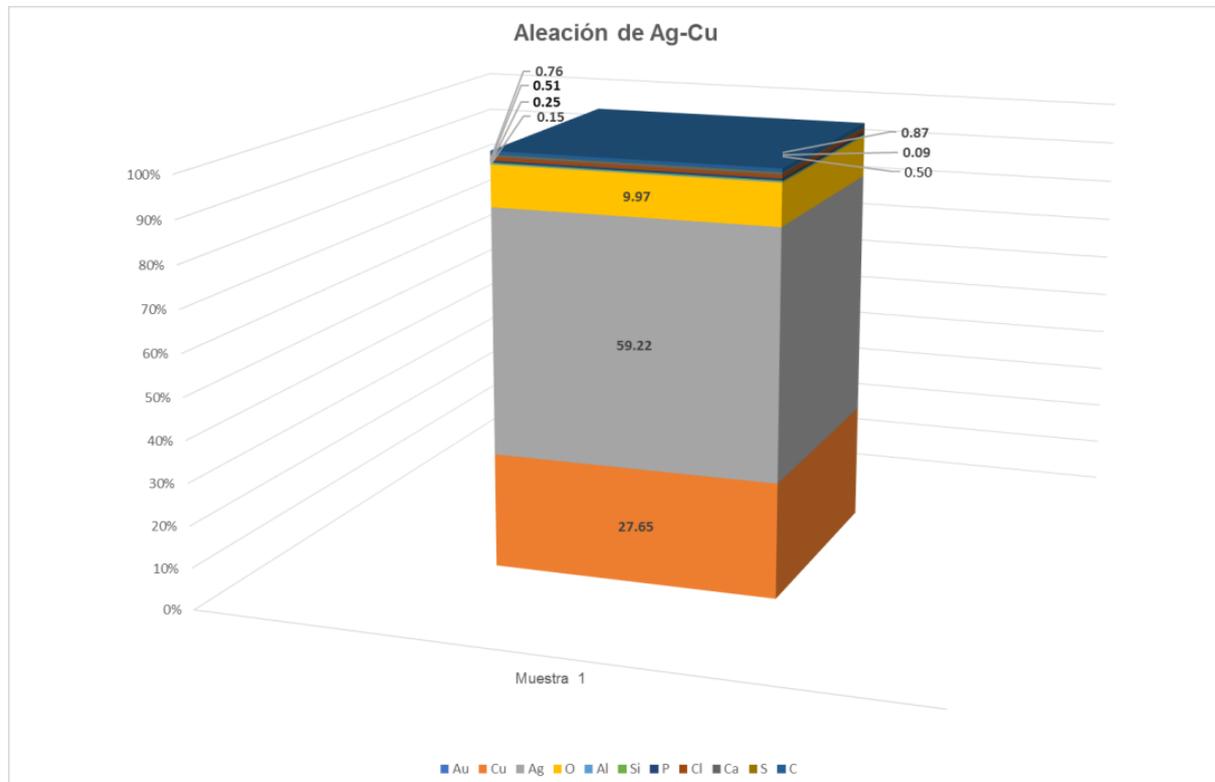


Fig. 105. Moyennes des concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 01 du lot n°2.

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 d'origine organique du fait des éléments mis en jeu, notamment avec le phosphore qui entre dans la composition des os.

5.2 Discussion

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 [48] [45]. La microstructure observable en imagerie topographique semble indiquer que l'objet source a été conçu par emboutissage de feuilles d'alliage cuivre-argent par battage à froid, technique par ailleurs répertoriée pour la conception de nombreux objets d'époque précolombienne [54] [62].

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

Échantillon métallique extrait d'un objet en forme de croix.

6.1 Caractérisations MEB et EDS

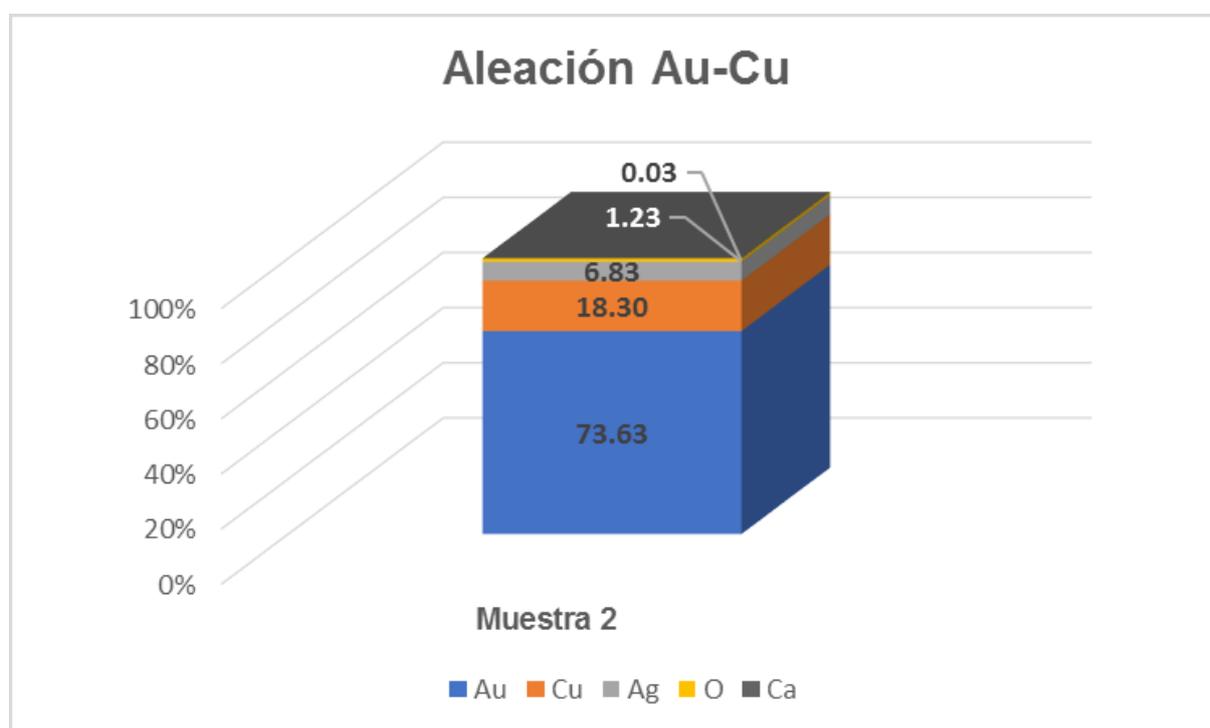


Fig. 106. Moyennes des concentrations massiques normalisées de toutes les zones de l'échantillon 02 du lot n°2.

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.

6.2 Discussion

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* [48] [27]. 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 [52]. 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 [50]. 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 ([27] p.50), 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 ([24] p.60). 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).

RÉFÉRENCES

- [1] F. Grillon and J. Ruste, "Petite histoire de la micronalyse," 2010. [Online]. Available: http://micro.icaunais.free.fr/Petite_histoire_meb.pdf.
- [2] T. E. Everhart and R. F. M. Thornley, "Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents," *J. Sci. Instrum.*, 1960.
- [3] Scaler and Michka B, "Tableau périodique des éléments," 2018. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Tableau_périodique_des_éléments#/media/File:Tableau_périodique_des_éléments.svg.
- [4] W. Duane and F. L. Hunt, "On X-Ray Wave-Lengths," *Phys. Rev.*, vol. 6, no. 2, pp. 166–172, Aug. 1915.
- [5] H. G. J. Moseley, "XCIII. The high-frequency spectra of the elements," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 26, no. 156, pp. 1024–1034, Dec. 1913.
- [6] N. Bohr, "I. On the constitution of atoms and molecules," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 26, no. 151, pp. 1–25, Jul. 1913.
- [7] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.
- [8] F. Brisset, François; Repoux, Monique; Ruste, Jacky; Grillon, François; Robaut, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, Edp Scienc. 2008.
- [9] J. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 1992.
- [10] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 78–124, Jan. 1967.
- [11] A. F. Bearden, J. A. ; Burr, "Reevaluation of X-ray atomic energy levels," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 125–142, 1967.
- [12] N. Stojilovic, "Why can't we see hydrogen in X-ray photoelectron spectroscopy?," *J. Chem. Educ.*, 2012.
- [13] J.-Q. Zhong, M. Wang, W. ~H. Hoffmann, M. ~A. van Spronsen, D. Lu, and J. ~A. Boscoboinik, "Synchrotron-based ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy of hydrogen and helium," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 9, p. 91602, 2018.
- [14] M. Siegbahn, "Relations between the K and L series of the high-frequency spectra [2]," *Nature*. 1916.
- [15] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, and C. Senemaud, "IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy," *X-Ray Spectrom.*, 1991.
- [16] NORAN Instruments., *ENERGY-DISPERSIVE X-RAY MICROANALYSIS An Introduction*. 1999.
- [17] A. Thompson *et al.*, *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2009.
- [18] Y. Liao, "Practical Electron Microscopy and Database - An Online Book.," 2007. [Online]. Available: <http://www.globalsino.com/EM/>.
- [19] R. Castaing, "Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique.," Université de Paris, 1952.
- [20] G. Cliff and G. W. Lorimer, "The quantitative analysis of thin specimens," *J. Microsc.*, 1975.
- [21] M. Watanabe and D. B. Williams, "The quantitative analysis of thin specimens: A review of progress from the Cliff-Lorimer to the new ζ -factor methods," *Journal of Microscopy*. 2006.
- [22] J.-F. Raoult and A. Foucault, *Dictionnaire de Géologie. 5ème édition*. 2001.
- [23] F. E. Round, R. M. Crawford, and D. G. Mann, *Diatoms: Biology and Morphology of the Genera*. Cambridge, 1990.
- [24] R. Mathieu, J.-P. Bellier, and B. Granier, *Manuel de Micropaléontologie*. 2011.
- [25] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, 1984.
- [26] F. Mégard, *Étude géologique des Andes du Pérou central*, Travaux de. Lima: Institut français d'études andines, ORSTOM - Office de la recherche scientifique et technique outre-mer, INGEMMET - Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico, 1978.

- [27] P. G. Georg and W. E. Brooks, Eds., *Mining and Metallurgy in Ancient Perú*. 2010.
- [28] R. W. Keatinge, *Peruvian Prehistory: An Overview of Pre-Inca and Inca Society*. Cambridge University Press, 1988.
- [29] B. Mille and D. Bourgarit, "La transformation en métal de minerais de cuivre à base de sulfures : et pourquoi pas dès le Chalcolithique," *ArchéoSciences, Rev. d'Archéométrie*, vol. 25, no. 1, pp. 145–155, 2001.
- [30] G. Hörz and M. Kalfass, "The treasure of gold and silver artifacts from the Royal Tombs of Sipán, Peru - A study on the Moche metalworking techniques," *Mater. Charact.*, 2000.
- [31] G. R. Meira, M. C. Andrade, I. J. Padaratz, C. Alonso, and J. Borba, *Measurements and modelling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil*, vol. 40. 2006.
- [32] A. J. Krueger *et al.*, "Volcanic sulfur dioxide measurements from the total ozone mapping spectrometer instruments," *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 100, no. D7, pp. 14057–14076, Nov. 1995.
- [33] V. Riffault, "Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique.," Université d'Orléans, 2002.
- [34] W. Kurz, J.-P. Mercier, and G. Zambelli, *Introduction à la science des matériaux (TM volume 1)*, 3e édition. 1999.
- [35] Cdang, "Diagramme binaire fer-carbone," 2009. [Online]. Available: https://fr.wikiversity.org/wiki/Métallurgie_générale/Les_aciers_I_-_théorie#/media/File:Diag_FeC_acier_fonte_commente.svg.
- [36] J. Ruste, "Quantitative Microanalysis of Low Concentrations of Carbon in Steels BT - Electron Microbeam Analysis," in *Electron Microbeam Analysis*, 1992, pp. 247–254.
- [37] A. E. Ennos, "The origin of specimen contamination in the electron microscope," *Br. J. Appl. Phys.*, 1953.
- [38] D. B. Wagner, *Joseph Needham - Science and civilisation in China. Vol. 5: Chemistry and chemical technology. Part 11: Ferrous metallurgy*. Cambridge University Press, 2008.
- [39] J. Le Coze, "Histoires de fontes. Entre le phlogistique et la plombagine : où situer la « fonte à l'oxygène » ?," *Comptes Rendus Chim.*, 2008.
- [40] H. M. Howe, *The Metallurgy of Steel*. New-York: The Scientific publishing company, 1890.
- [41] R. Balasubramaniam, "On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 12, pp. 2103–2129, 2000.
- [42] Z. Luo, *China's imperial tombs and mausoleums*. Foreign Languages Press, 1993.
- [43] Quesneville, *Revue scientifique et industrielle, volume 19*, Tome 3-D. paris: Louis Colas, 1844.
- [44] H. Lechtman, "The Production of Copper-arsenic Alloys in the Central Andes: Highland Ores and Coastal Smelters?," *J. F. Archaeol.*, 1991.
- [45] T. Rehren, "The Production of Silver in South America," *Archaeol. Int.*, vol. 13, p. pp.76–83, 2011.
- [46] J. Alcina Franch, *La producción y el uso de metales en la América precolombina: Manual de Arqueología Americana*. Madrid: Aguilar S.A., 1965.
- [47] D. Comelli *et al.*, "The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade," *Meteorit. Planet. Sci.*, 2016.
- [48] S. L. Taylor, J. Grossman, and S. L. Taylor, "An Investigation of the Mechanical and Physical Properties of Copper-Silver Alloys and the Use of These Alloys in Pre-Columbian America," 2013.
- [49] R. Cesareo *et al.*, "Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán; energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment," *Appl. Radiat. Isot.*, 2010.
- [50] M. Martínón-Torres and M. A. Uribe-Villegas, "The prehistoric individual, connoisseurship and archaeological science: The Muisca goldwork of Colombia," *Journal of Archaeological Science*. 2015.

- [51] D. Pugliesi and Metallos, "Diagramme ternaire or-argent-cuivre," 2009. [Online]. Available: https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_à_la_science_des_matériaux/Diagrammes_binaires#/media/File:Ag-Au-Cu-colours.png.
- [52] A. C. Sparavigna, "Depletion Gilding: An Ancient Method for Surface Enrichment of Gold Alloys," *Mech. Mater. Sci. Eng.*, 2016.
- [53] R. Cesareo *et al.*, "Portable equipment for a non-destructive analysis of pre-Columbian metal artefacts from the Royal Tombs of Sipán by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry," *X-Ray Spectrom.*, 2011.
- [54] D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Marina del Rey, 1991.
- [55] R. Cesareo *et al.*, "Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán and from the Museum of Sicán," *ArchéoSciences*, 2009.
- [56] J. D. Pasteris, B. Wopenka, and E. Valsami-Jones, "Bone and tooth mineralization: Why apatite?," *Elements*, 2008.
- [57] B. Wopenka and J. D. Pasteris, "A mineralogical perspective on the apatite in bone," in *Materials Science and Engineering C*, 2005.
- [58] J.-M. CHEYLAN and C. ARCHIEN, "BIOCOMPATIBILITÉ DES MÉTAUX, ALLIAGES ET CÉRAMIQUES DENTAIRES," *REALITES Clin.*, vol. 16, no. 2, pp. 169–186, 2005.
- [59] G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, R. L. Whetten, and M. José-Yacaman, "Gold-copper nano-alloy, " tumbaga ", in the era of nano: Phase diagram and segregation," *Nano Lett.*, 2014.
- [60] H. Okamoto, D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, and T. B. Massalski, "The Au-Cu (Gold-Copper) system," *J. Phase Equilibria*, 1987.
- [61] P. Fedorov and S. Volkov, "Au–Cu Phase Diagram," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 61, 2016.
- [62] W. Bray, "Gold-working in Ancient America," *Gold Bull.*, vol. 11, no. 4, pp. 136–143, 1978.