

Laboratoire **M.S.M.A.P.** SARL

Microanalyse

Sciences des Matériaux Anciens et du Patrimoine - Etude des objets d'art

**ÉTUDE D'UN GOBELET EN ARGENT, *KERO***

Provenance et époque supposées : Pérou, Civilisation Inca, 1200-1500 AP. J.-C.



Vue de détail de l'objet.

---

Analyses : **Dr. B. DUBOSCQ**

Docteur en géologie du quaternaire  
et Préhistoire  
Ingénieur en microanalyse des matériaux.

**C. DUMORA**

Ingénieur en Archéométrie

## REMARQUE

Cette étude, réalisée en respect de la déontologie scientifique, se propose de rechercher et d'apporter des éléments d'analyse concernant la technique de fabrication du bien culturel, l'altération du matériau qui le constitue, et les dépôts ou éventuels traitements présents à sa surface.

La démarche analytique est fondée sur l'observation de l'objet, l'analyse physico-chimique de prélèvements suivant les techniques et les protocoles succinctement décrits dans le rapport, qui sont employées de longue date par les spécialistes de l'étude scientifique des matériaux anciens.

La comparaison des résultats obtenus avec les éléments bibliographiques actuellement à la disposition de la communauté scientifique permet de conclure en faveur ou non de l'ancienneté de l'œuvre étudiée, au regard de sa provenance et de son âge supposés.

Ces travaux sont effectués indépendamment de toute recherche historique, iconographique et stylistique concernant l'œuvre étudiée. Les indications de provenance, d'époque ou d'attribution de l'œuvre relèvent de la responsabilité du commanditaire et ne sont mentionnées dans le rapport qu'à titre indicatif. Toutefois, ces données fournies sont prises en compte dans le débat conduisant à la conclusion finale du rapport.

M.S.M.A.P.

## OBJECTIFS

Étude d'un gobelet en argent décoré d'oiseaux, *Kero* (H. 14,7 cm ; diam. 7 cm)  
Provenance et époque supposée : Pérou, Civilisation Inca, 1200 - 1500 AP. J.-C.

Caractérisation du matériau constitutif de l'objet, de son état d'altération, des traces d'outils et des éventuels dépôts superficiels, afin de déterminer si l'objet a subi un vieillissement naturel de longue durée postérieurement à la phase de fabrication.

## MOYENS MIS EN ŒUVRE

Stéréomicroscope, microscope optique inversé, microscope électronique à balayage (M.E.B.) avec imagerie en mode électrons secondaires (E.S., contrastes topographiques) et rétrodiffusés (E.R.D., contrastes chimiques), couplée à une analyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayons X (E.D.X.).

## PRÉLÈVEMENTS

L'étude a été menée à partir de quatre microprélèvements :

- P1 : Fragment d'argent provenant du rebord du vase au niveau du repli de métal ;
- P2 : Fragment d'argent provenant de la zone de brasure reliant les deux bords de la feuille d'argent ;
- P3 : Réplique de surface réalisée au niveau de la zone de cassure du rebord du vase, côté interne ;
- P4 : Réplique de surface réalisée au niveau d'un bec d'oiseau.

Le microprélèvement d'argent P1 a été enrobé dans une résine époxy et une microsection perpendiculaire à sa surface a été réalisée.

Le microprélèvement d'argent P2 a été posé sur un support de carbone et analysé directement sans préparation.

Les surfaces de la microsection P1 et des répliques P3 et P4 ont été recouvertes de carbone pour pouvoir réaliser l'étude par MEB. Cette opération est en partie à l'origine du pic de carbone (C) observé sur les spectres d'analyse X élémentaire.

## RÉSULTATS

Nous avons envisagé successivement dans cette étude, la nature du métal utilisé, son état d'altération, les traces d'outils et les éventuels dépôts présents à la surface de l'objet. Les observations et les analyses ont mis en évidence que :

- Le métal utilisé pour la réalisation du vase est un argent pur (99,7%) présentant des traces de cuivre et de nickel. L'objet a été réalisé à partir de 4 ou 5 feuilles d'argent (dont une pour la réalisation du fond du gobelet), mises en forme par martelage de lingots.

Des inclusions riches en zinc sont présentes dans le métal. Cet élément a été retrouvé en trace dans un grand nombre d'objets en argent précolombiens provenant du nord du Pérou. La composition est donc en accord avec les techniques de la métallurgie de l'argent péruvienne.

La présence d'autres éléments (impuretés) dans ces inclusions indique un affinage peu poussé du métal plutôt en accord avec des techniques métallurgiques anciennes.

Les différentes feuilles composant l'objet ont été assemblées à l'aide de brasure au cuivre.

- Les phénomènes de corrosion observés sur les prélèvements d'argent sont principalement la fragilisation de la surface par fissures induites par : la ségrégation de l'élément cuivre et d'autres impuretés soit au niveau des joints de grains, soit sous la forme d'inclusions ; la corrosion et lixiviation préférentielle de ces zones de ségrégation et la formation de produits chlorés et soufrés de l'argent. L'ensemble de ces phénomènes correspond à une altération longue et naturelle de l'objet. La présence de chlorures et sulfures associés à des phases minérales aluminosilicatées à fine granulométrie permet de préciser que ce vieillissement a eu lieu dans un environnement enfoui.

- La surface de l'objet présente des traces d'outils en accord avec des techniques traditionnelles manuelles de fabrication d'objets métalliques, par repoussé et estampage.

**Ces différentes caractéristiques sont en accord avec l'ancienneté supposée de l'objet.**

- La surface externe de l'objet a été nettoyée à l'aide d'un abrasif moderne à base de poudre d'alumine. Ce nettoyage est à l'origine de dépôts blancs dans les zones accidentés de l'objet. Il est également à l'origine de traces de polissage modernes dans les zones en relief au niveau des motifs décoratifs.

M.S.M.A.P.

## 1- OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Le vase a été réalisé grâce à un assemblage par brasure de trois feuilles d'argent obtenues par martelage (Fig. 1a, flèches). Une réparation ou un ajout lors de la fabrication de l'objet est visible dans le bas de l'objet au niveau de la jointure verticale des feuilles d'argent (Fig. 1b, flèches). Une feuille d'argent constitue également le fond de l'objet.

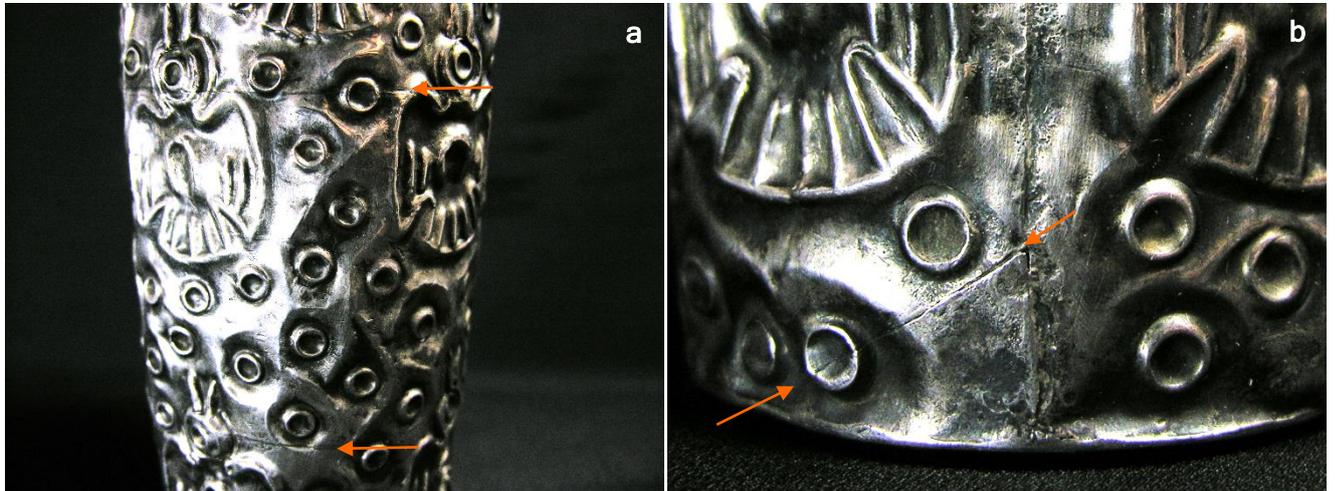


Figure 1. Vues de détail (a- et b-, photographies) de l'objet.

L'objet est dans un bon état de conservation, mis à part une cassure sur son rebord, au niveau de la brasure verticale de la feuille (Fig. 2a et b). L'objet présente à sa surface des dépôts noirs (Fig. 2a et b, N), des dépôts blancs (Fig. 2a et b, B) et des dépôts verts (Fig. 2a et b, V).

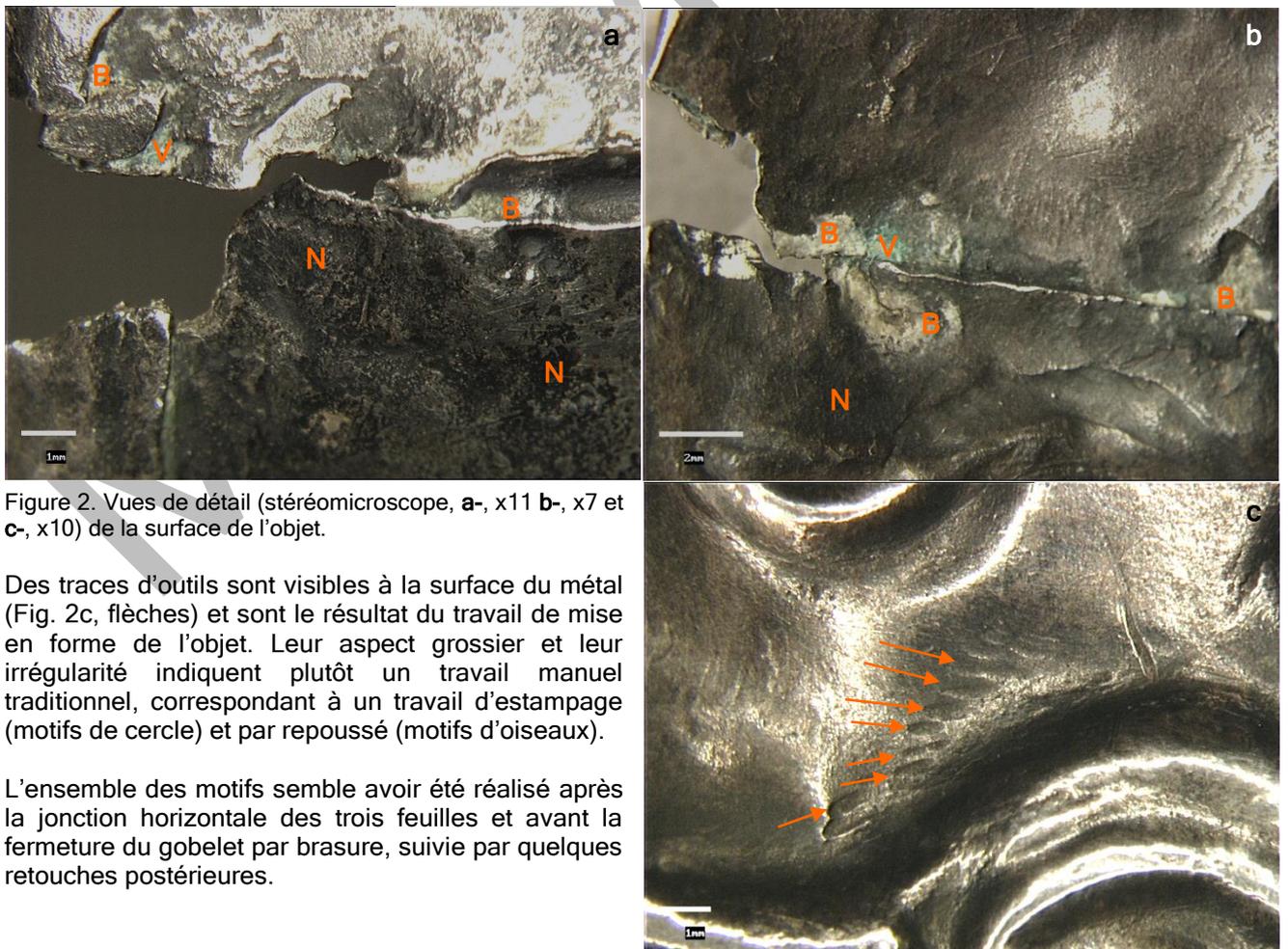


Figure 2. Vues de détail (stéréomicroscope, a-, x11 b-, x7 et c-, x10) de la surface de l'objet.

Des traces d'outils sont visibles à la surface du métal (Fig. 2c, flèches) et sont le résultat du travail de mise en forme de l'objet. Leur aspect grossier et leur irrégularité indiquent plutôt un travail manuel traditionnel, correspondant à un travail d'estampage (motifs de cercle) et par repoussé (motifs d'oiseaux).

L'ensemble des motifs semble avoir été réalisé après la jonction horizontale des trois feuilles et avant la fermeture du gobelet par brasure, suivie par quelques retouches postérieures.

La surface externe de l'objet est brillante (Fig. 3a) alors que sa surface interne est sombre et terne (Fig. 3b). Cette observation permet de supposer qu'un nettoyage « récent » de la surface a été réalisé.



Figure 3. Vues de détail (a-, stéréomicroscope, x19 et b-, photographie) de la surface de l'objet.

## 2- ÉTUDE DU MÉTAL ET DES PROCESSUS D'ALTÉRATION

### 2.1. Étude du métal

L'étude du métal a été réalisée à partir du prélèvement P1 (Fig. 4a et b) dont la surface externe présente des dépôts noirs (Fig. 4a, N) et la surface interne (Fig. 4b), des dépôts noirs (N) recouverts de dépôts verts (V) et blancs (B).

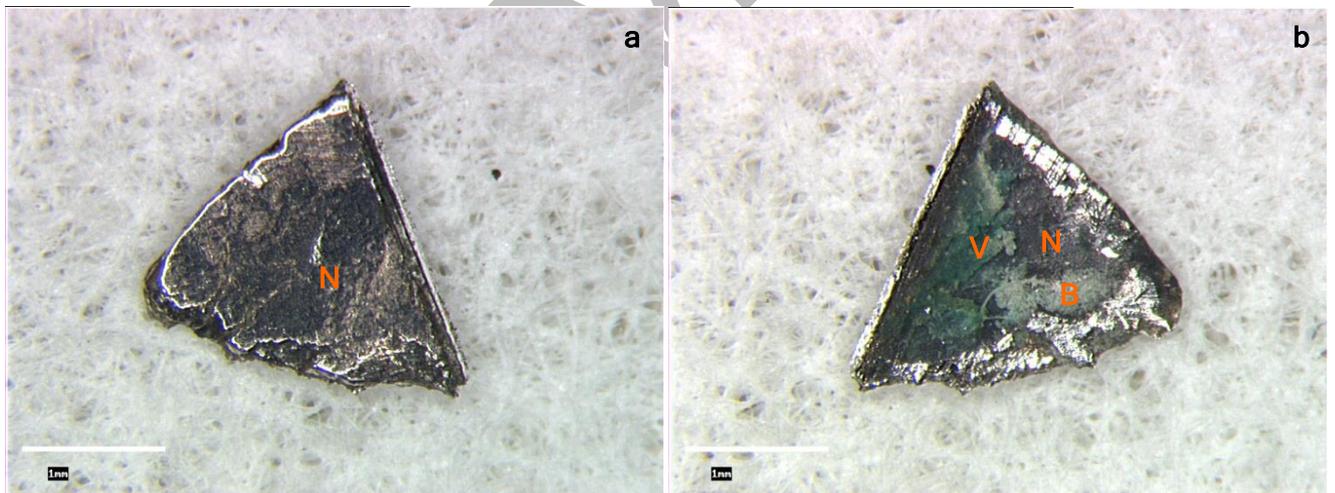


Figure 4. Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x24, a-, face externe et b-, face interne) du prélèvement P1.

L'analyse EDX de la microsection nous indique que l'objet a été réalisé dans un argent très pur composé à 99,7% d'argent et présentant des traces de nickel et de cuivre.

La microsection (Fig. 5a) montre la présence d'une zone enrichie en cuivre proche de la surface sur le côté replié contre le rebord du vase (Fig. 5a, **Cu** et Fig. 5b).

Cette zone présente une structure dendritique avec des phases riches en cuivre (Fig. 5a, flèches). Il s'agit d'une zone de brasure.

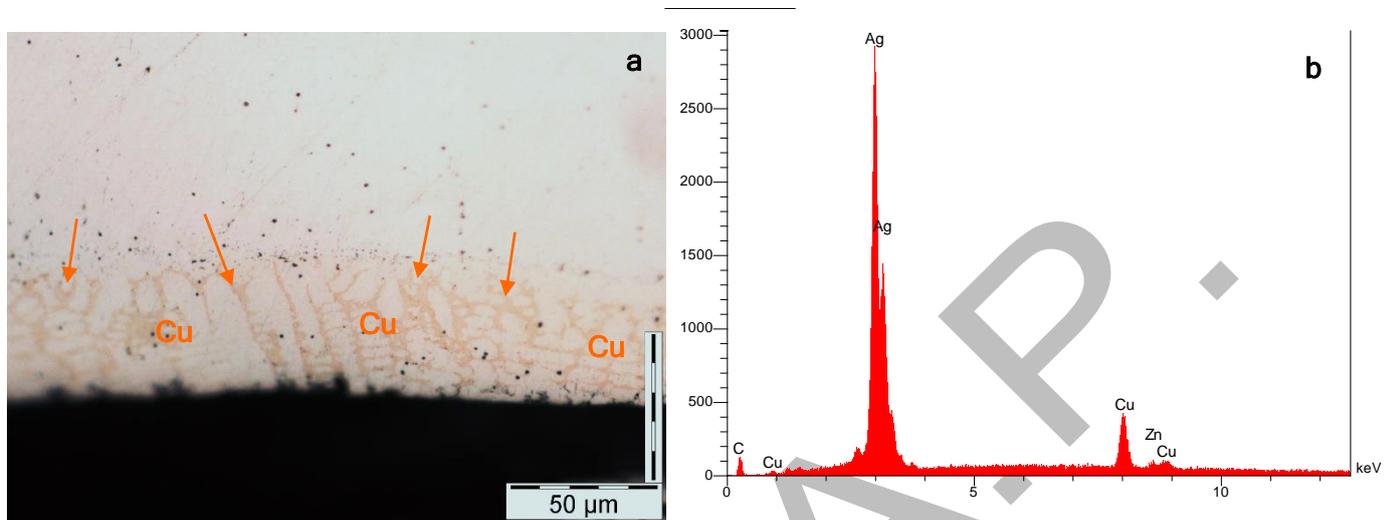


Figure 5. Vue de détail (a-, microscope optique inversé, lumière réfléchi, x500) de la surface interne du prélèvement et spectre d'analyse X (b-) de la zone proche de la surface.

Le métal présente de rares inclusions riches en zinc (Fig. 6a, **Zn**). L'analyse (Fig. 6b) montre également la présence de soufre (S), de silicium (Si), de calcium (Ca) et de fer (Fe), probablement liés à des impuretés. Le cuivre (Cu) et l'argent (Ag) détectés proviennent de l'environnement d'analyse.

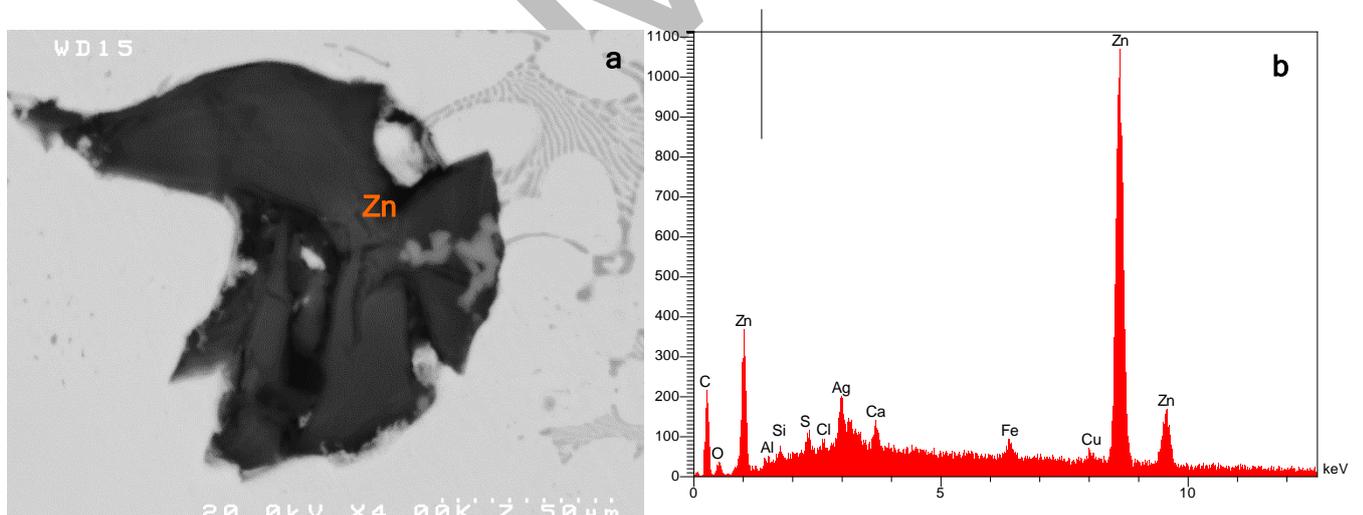


Figure 6. Vue de détail (a-, MEB, ERD, x4000) et spectre d'analyse X (b-) d'une inclusion riche en zinc dans le métal. P1.

La révélation chimique de la microsection a mis en évidence une structure de grains (Fig. 7a, flèches orange) ainsi que la structure dendritique de la zone enrichie en cuivre (Fig. 7b, D).

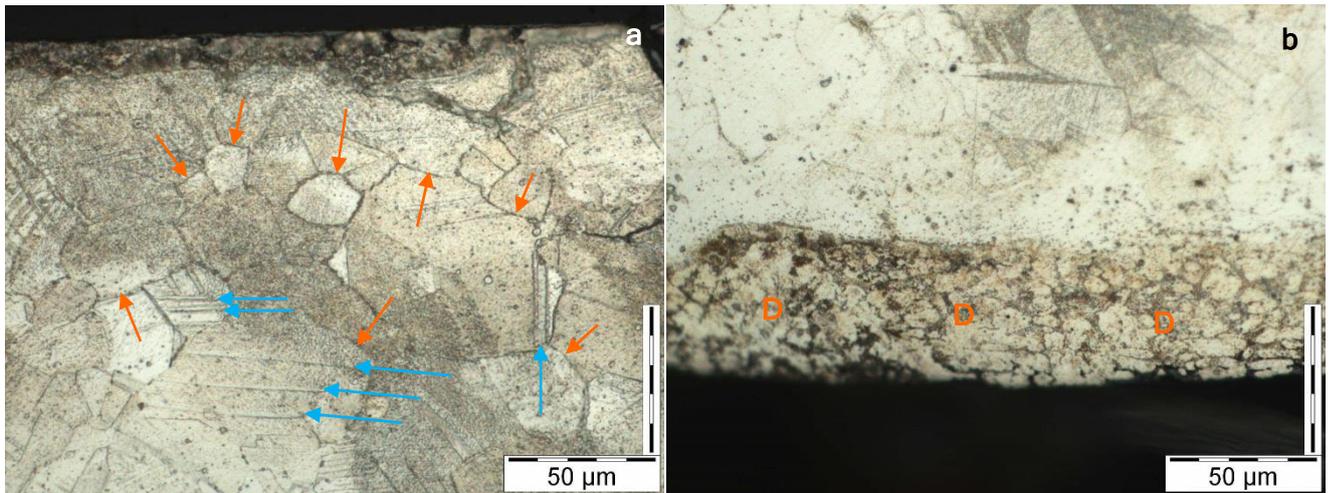


Figure 7. Vues de détail (a- et b-, microscope optique inversé, lumière réfléchi, x500) de la microsection P1 après révélation chimique de la structure.

*Le zinc est détecté en traces dans un grand nombre d'objets précolombiens en argent provenant du nord du Pérou (Cesareo et al, 2011). Sa présence est donc possible dans des objets issus de la culture Sicán.*

*La structure à grain ainsi que la présence de macles thermiques traversant les grains (Fig. 7a, flèches bleues) confirment que la feuille d'argent a bien été obtenue par succession de martelages et recuits dont la dernière étape a été un recuit.*

*La structure dendritique dans la zone enrichie en cuivre indique la réalisation d'une brasure au cuivre ayant localement atteint le point de fusion de l'alliage.*

## 2.2. Etude des processus d'altération

La surface de la feuille d'argent présente un grand nombre de fissures, de différentes profondeurs et largeurs (Fig. 8a, flèches). Des fissures sont également visibles à la surface de l'échantillon P2 (Fig. 8b, flèches).

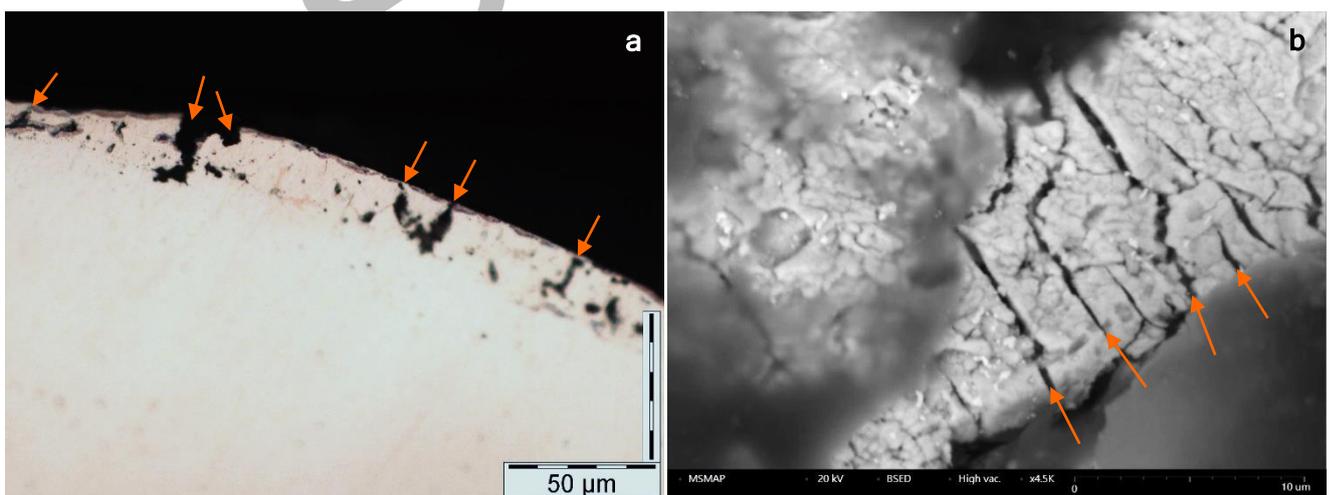


Figure 8. Vue de détail (a-, microscope optique inversé, lumière réfléchi, x500) de la surface externe de la microsection P1 et vue de détail (b-, MEB, ERD, x4500) de la surface du prélèvement P2.

Ces fissures correspondent à des zones de ségrégation du cuivre et impuretés (composée de soufre et de zinc) au niveau des joints de grain et sous la forme d'inclusions (Fig. 9a, b et c, flèches orange), ou bien dans les plans de glissement du métal (Fig. 8b, flèches).

L'oxydation et la lixiviation préférentielle de ces produits (Fig. 9a et b, flèches bleues) est responsable de l'apparition des fissures au niveau de la surface externe de la feuille (Fig. 8, flèches)

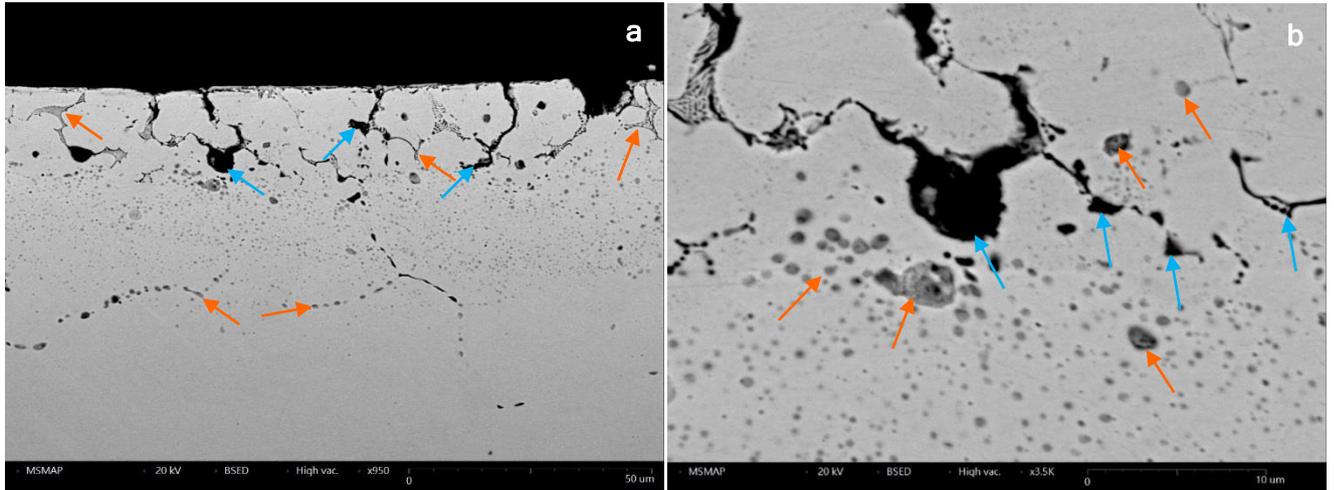
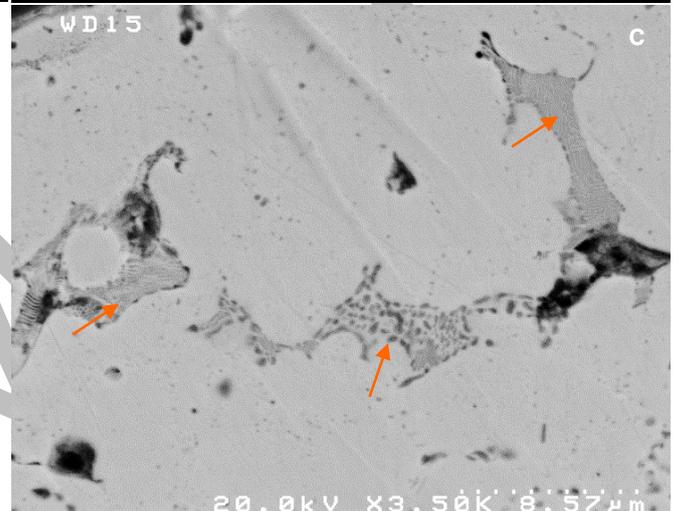


Figure 9. Vues de détail (MEB, ERD, **a-**, x950, **b-** et **c-**, x3500) de zones du métal proches de la surface externe. P1.

Des fissures sont également présentes au niveau de la brasure, côté interne de la feuille (Fig. 10a, flèches orange) et ont pour origine l'oxydation et la lixiviation des phases riches en cuivre (Fig. 10b, flèches orange).

On observe des phénomènes de ségrégation du cuivre et autres impuretés au niveau des joints de grains, au-dessus de la zone de brasure (Fig. 10, flèches bleues).



*La ségrégation du cuivre et des impuretés du métal aux joints de grains, la corrosion préférentielle de ces derniers ainsi que la corrosion interdendritique des phases riches en cuivre au niveau de la brasure sont des phénomènes naturels et de longue durée des alliages d'argent (Wanhill, 2003).*

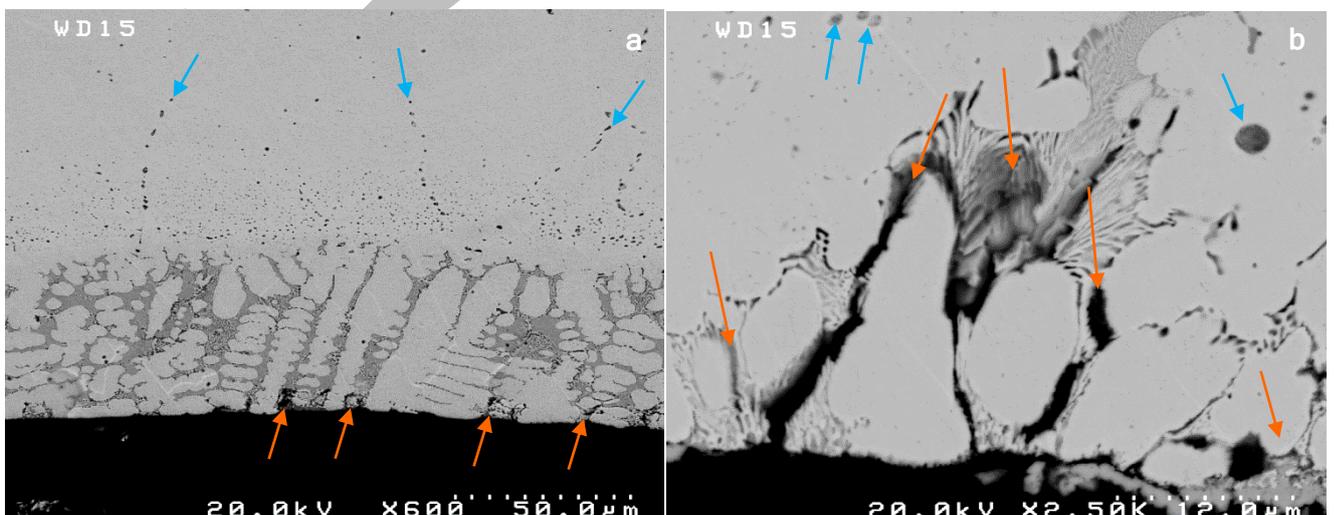


Figure 10. Vues de détail (MEB, ERD, **a-**, x600 et **b-**, x2500) de la surface interne de la feuille de métal. P1.

*Ces phénomènes sont responsables de l'apparition des fissures observées en surface de la feuille d'argent et engendrent une fragilisation de cette dernière.*

La surface de la feuille d'argent présente une fine couche de sulfure d'argent associé à des produits de corrosion du cuivre (Fig. 11a, flèches et 11b). Ces produits sont observés des deux côtés de la feuille d'argent.

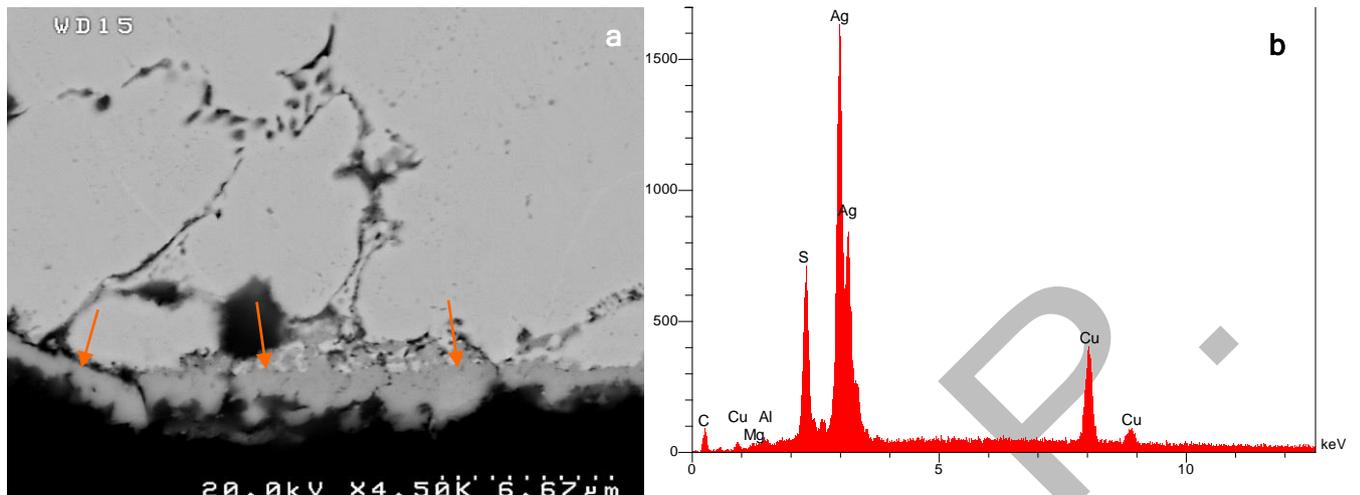


Figure 11. Vue de détail (a-, MEB, ERD, x4500) de la surface interne du prélèvement P1 et spectre d'analyse X (b-) de la couche de corrosion en surface.

*Les sulfures d'argent sont un produit de corrosion courant de l'argent (Craddock, 2009) et traduisent une dégradation post-enfouissement habituelle des objets archéologiques en argent. Ils sont responsables des dépôts noirs observés à la surface de l'objet.*

### 3- ÉTUDE DES TRACES D'OUTILS

Au niveau des motifs du gobelet, la surface des zones sans dépôts présente des traces d'outils très fines et unidirectionnelles (Fig. 12a, flèches) correspondant plutôt à l'usage d'outils et abrasifs modernes calibrés.

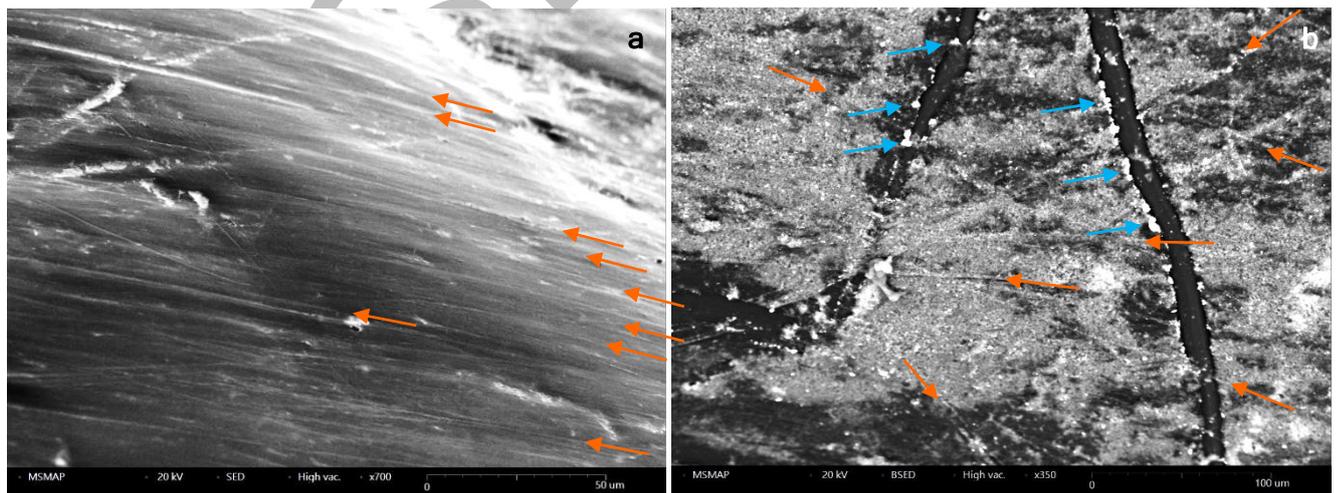


Figure 12. Vues de détail (MEB, a-, ES, x700 et b-, ERD, x350) de la surface de la réplique P4.

Dans les zones de dépôts, les traces d'outils sont pluridirectionnelles et beaucoup moins fines (Fig. 12b, flèches orange) et correspondent plus à un travail manuel à l'aide d'outils traditionnels non calibrés.

#### 4- ÉTUDE DES DÉPÔTS SUPERFICIELS

Les dépôts superficiels ont pu être étudiés à partir des prélèvements P2 et P3 (Fig. 13, flèches). Ils présentent le même aspect que les dépôts verts et blancs observés à la surface du prélèvement P1 (cf. Fig. 4b).

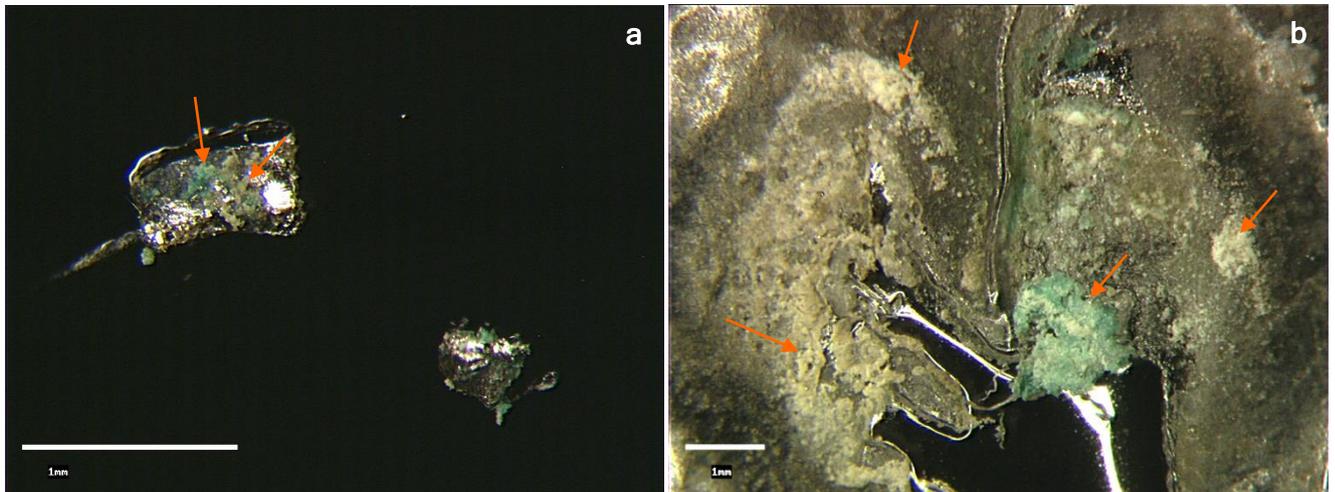


Figure 13. Vue générale (a-, stéréomicroscope, x35) du prélèvement de métal P2 et vue de détail (b-, stéréomicroscope, x14) du prélèvement par réplique P3.

Ces dépôts ont un aspect encroutant (Fig. 14a, D) et sont constitués principalement de phases minérales à fine granulométrie (Fig. 14b) composées principalement d'aluminium (Fig. 14c).

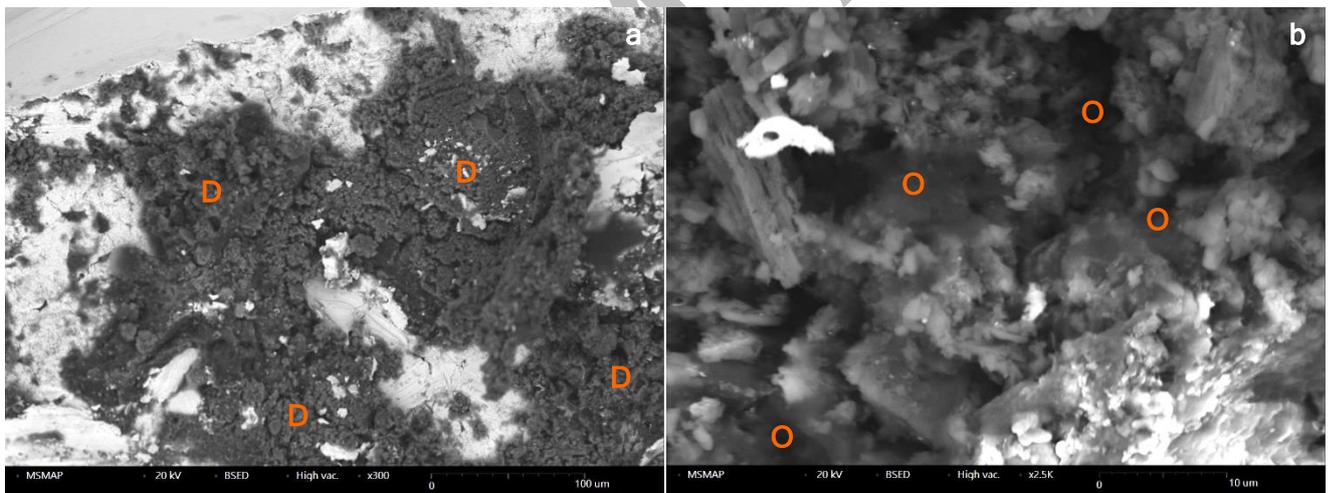


Figure 14. Vues de détail (MEB, ERD, a- x300, b- x2500) et spectre d'analyse X (c-) des dépôts superficiels en surface du prélèvement P3.

Ces dépôts sont associés à un produit organique (Fig. 14b, O) et les traces de cuivre à l'analyse sont dues à la présence de produits de corrosion du cuivre responsable de la couleur verte observée localement.

*Ces dépôts ont pour origine l'utilisation d'un produit abrasif moderne à base de poudre d'alumine et confirment un nettoyage récent de l'objet (cf. Fig. 2c).*

*Ce produit ne se trouve qu'au niveau des zones accidentées et en retrait, probablement à cause d'un rinçage ou essuyage non suffisant. Sa présence permet d'expliquer celle de traces d'abrasifs modernes observées précédemment (cf. Fig. 12a, flèches), dans des zones en relief propices à un nettoyage plus avancé.*

Sous les dépôts et au contact direct de la surface de l'objet, on retrouve également des produits de corrosion de l'argent sous forme de chlorures d'argent (Fig. 15a, Cl et 15b).

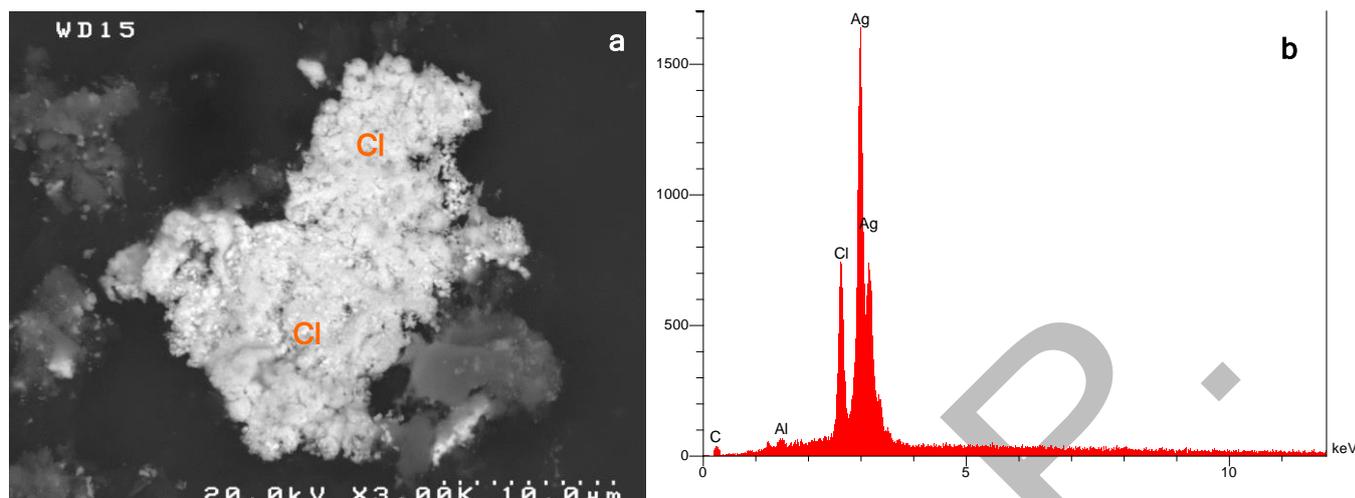


Figure 15. Vue de détail (a-, MEB, ERD, x3000) et spectre d'analyse X (b-) de produits de corrosion de l'argent à la surface de la réplique P3.

*Les chlorures d'argent, au même titre que les sulfures d'argent sont des produits de corrosion courant de l'argent (Craddock, 2009). Ils sont également liés à la période d'enfouissement des objets archéologiques en argent.*

Les dépôts présents dans les zones montrant des traces d'outils pluridirectionnelles (Fig. 16a) sont constitués de phases aluminosilicatées (Fig. 12b et 16b) à très fine granulométrie et contiennent des produits de corrosion de l'argent (cf. Fig. 12b, flèches bleues).

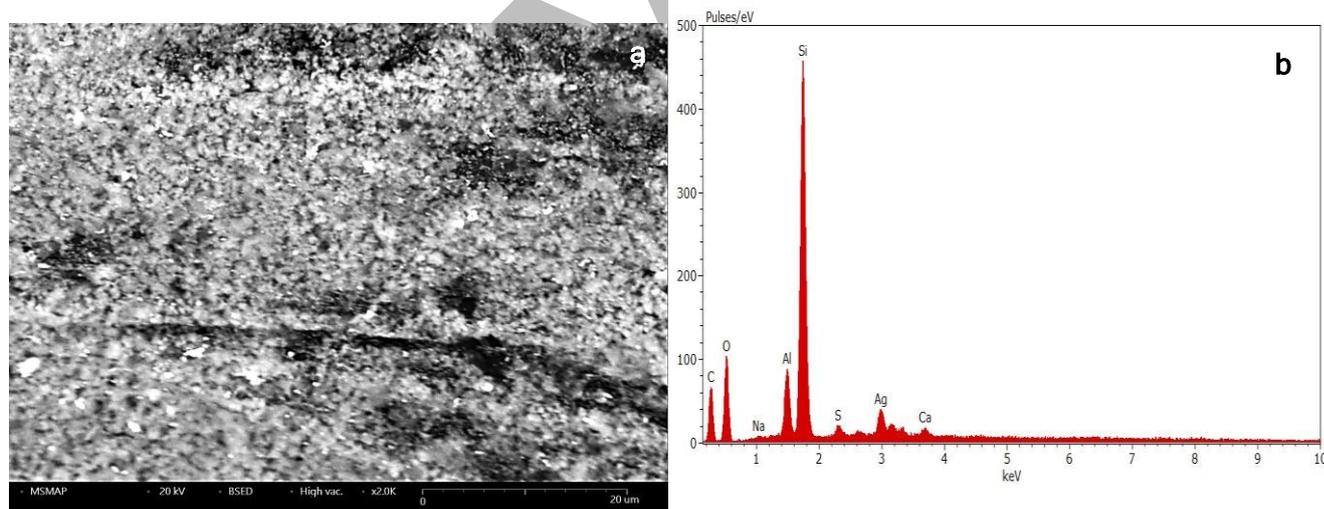


Figure 16. Vue de détail (a-, MEB, ERD, x2000) et spectre d'analyse X (b-) de dépôts à la surface de la réplique P4.

*Ces dépôts minéraux, associés à des produits de corrosion de l'argent, peuvent correspondre à des dépôts d'enfouissement, conservés après nettoyage.*

Bibliographie :

P. Craddock (2009), Gold and silver, *in* Scientific investigation of copies, fakes and forgeries, pp. 369-393.

R. Cesareo (2011), A. D. Bustamante, J. S. Fabian, S. A. Zambrano, W. Alva, L. Chero, M. C. del Carmen Espinoza, R. R. Rodriguez, M. F. Seclen, F. V. Gutierrez, E. B. Lévano, J. A. Gonzales, M. A. Rizzutto, E. Poli, C. Calza, M. dos Anjos, R.

T. Lopes, G. E. Gigante, G. M. Ingo, C. Riccucci, C. Elera, I. Shimida, V. Curay, M. G. Castillo, F. Lopes, Evolution of Pre-Columbian Metallurgy from the North of Peru Studied with a Portable Non-invasive Equipment Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence, *in* Journal of Materials and Engineering, B1, pp. 48-81.

R. Wanhill (2003), Embrittlement in Archaeological Silver Artifacts: Diagnostic and Remedial Techniques, *in* Journal of the Minerals, Metals and Material Society, Vol. 55, n° 10, pp. 16-19.

M.S.M.A.P. ♦