

Des jades chinois ont été analysés par spectrométrie d'absorption des rayons X sur la ligne BM30B à l'ESRF. Cette expérimentation a visé à étudier l'effet du chauffage sur les jades ainsi que l'origine de leur couleur. Le jade-néphrite ($\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$) est formé d'agrégats minéraux d'actinote-trémolite appartenant au groupe des amphiboles. Le degré d'oxydation du fer et la géométrie des sites sont censés être les clés pour répondre aux questions posées. Pourtant, sachant que dans les échantillons mis en jeu, la teneur en fer est relativement faible ($< 1 \text{ wt } \%$), il est difficile de mesurer l'état d'oxydation du fer par des techniques analytiques telle que les spectrométries Mössbauer ou Raman en raison de leur limite de sensibilité. La spectrométrie d'absorption des rayons X au seuil K de fer est donc une méthode idéale pour cette étude.

Analyse de jades chinois du Musée Guimet à Paris

Sept objets en jade, datant du Néolithique (c. 3200 -2000 av. J. -C.) aux dynasties *Song* (960 – 1279 apr. J. -C.), du Musée Guimet à Paris ont été analysés. La Figure 3 présente un pendentif en forme de dragon de la dynastie des *Han* occidentaux. Ce jade vert-jaune en néphrite contient une partie marron dont l'origine reste à élucider. Dans les spectres XANES (Figure 4), les pré-pics de la zone vert clair et de la zone brune sont similaires, le changement de la couleur n'est donc probablement pas lié au degré d'oxydation du fer. Par contre, une légère différence a été remarquée dans les épaulements du seuil d'absorption qui montre que les géométries des sites de ces deux zones ne sont pas identiques et qu'elles peuvent avoir une relation avec la modification de couleur.

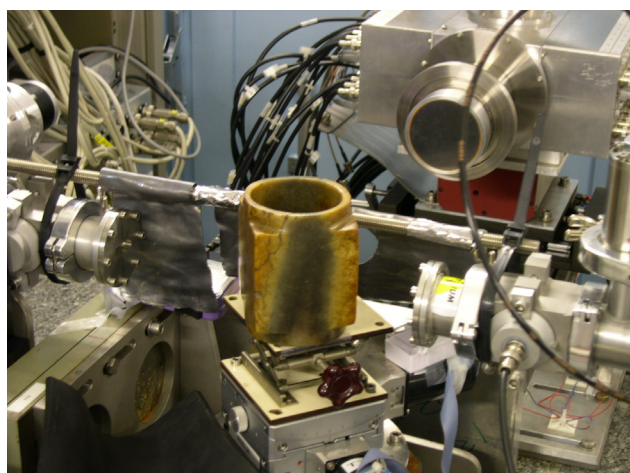


Figure 1. Un jade chinois *Cong* (Culture de Qijia, env. 2000 av. J.-C.) du Musée Guimet sur la ligne BM30B à l'ESRF



Figure 2. Pendentif en forme d'oiseau, néphrite, Royaumes Combattants (475 – 221 av. J.-C.)



Figure 3. Pendentif évidé en forme de dragon, néphrite, *Han* occidentaux, 206 av. J.-C. - 9 apr. J.-C.

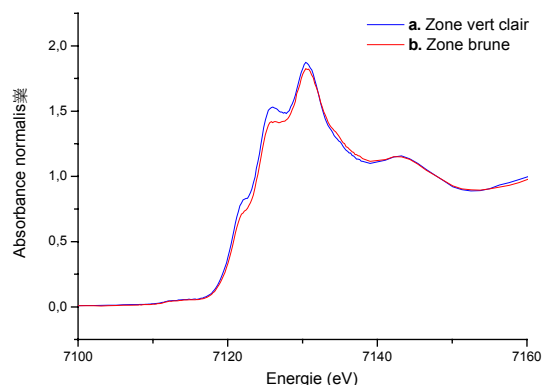


Figure 4. Spectres XANES du pendentif
a. zone vert clair; b. zone brune.

Effet du chauffage

Trois séries de jades de référence préalablement chauffés à des températures différentes pendant 24 heures ont été étudiées par XAFS à la température ambiante ainsi qu'à 11K afin de mieux comprendre l'effet du chauffage sur les jades. Les jades changent de couleur à partir de certaines températures de chauffe. Sans transformation de phase au-dessous de 800°C, il s'agit de la modification de l'état d'oxydation ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) et de la géométrie des sites.

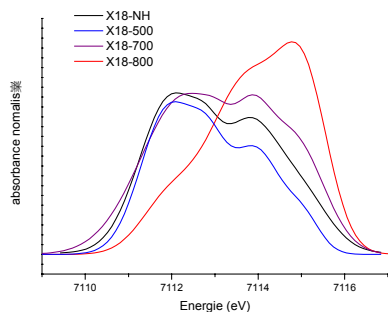


Figure 5. Pré-pics de la série X18

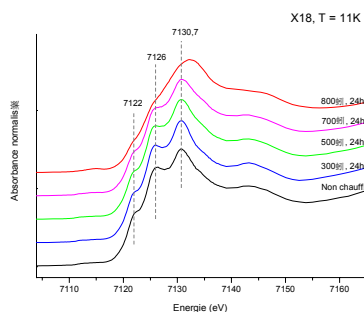


Figure 6. Spectres XANES de la série X18

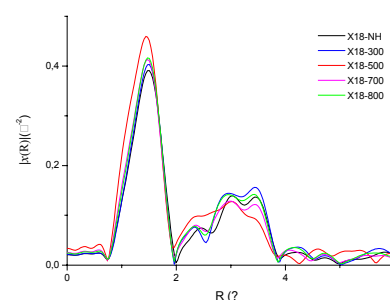


Figure 7. Transformée de Fourier des spectres EXAFS de la série X18

Effet du faisceau

Pendant l'expérimentation, un délicat effet du faisceau sur les échantillons a été observé. Plus précisément, les rayons X réagissent légèrement avec les échantillons durant l'analyse et une évolution entre les spectres mesurés consécutivement sur la même zone d'un échantillon a été remarquée. Les épaulements et les crêtes du seuil d'absorption décroissent en fonction du temps (Figure 8). Le temps d'acquisition de chaque spectre XANES de la figure 8 était de 3

minutes. Si le temps de mesure augmente, les spectres sont plus décalés en intensité. La figure 9 montre une mesure cinétique à l'énergie 7126,2eV à 11K sur un même point de l'échantillon X22-NH. L'intensité détectée décroît d'une manière exponentielle de second ordre en fonction du temps.

Ce phénomène ne résulte pas d'un changement de phase, il s'agirait plutôt de l'échange des cations dans les sites M1, M2 et M3 qui sont occupés par Fe et Mg. En conséquence, la géométrie des sites est plus ou moins modifiée et les spectres sont un peu différents.

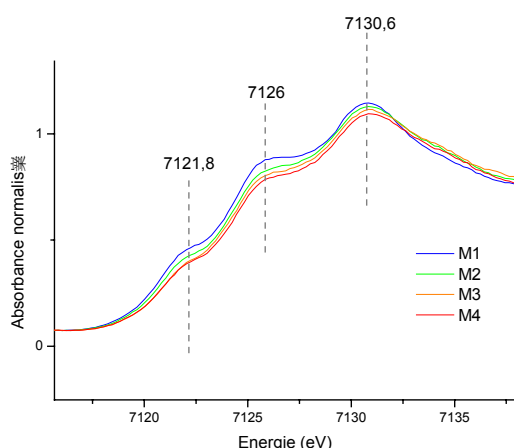


Figure 8. Spectres XANES de l'échantillon X22-NH (néphrite). Quatre mesures (M1, M2, M3 et M4) consécutives effectuées à la température ambiante sur une même zone.

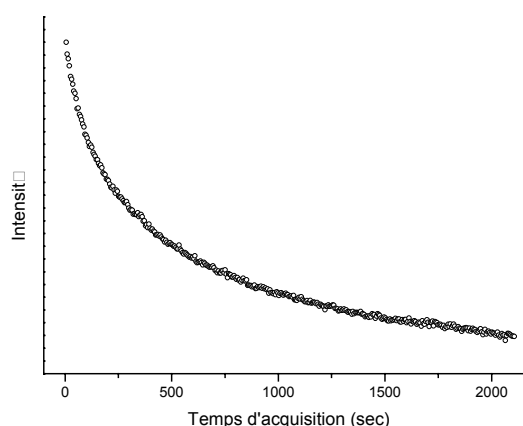


Figure 9. Mesure cinétique à l'énergie 7126,2eV à 11 K sur l'échantillon X22-NH.

Conclusion

La spectrométrie XAFS par synchrotron est une technique idéale pour analyser les objets du patrimoine, en l'occurrence les jades chinois, d'une manière non-destructive, en fournissant des informations sur l'environnement structural de l'atome ciblé (ici le fer), ainsi que son état d'oxydation. Malgré l'effet du faisceau, un phénomène qui mérite d'être étudié plus profondément, les résultats obtenus dans cette étude donnent des informations complémentaires pour explorer l'origine de la couleur et l'effet du chauffage.