Chapitre 18

Application de la Diffraction des Rayons X en Archéométrie

Solenn Réguer[1] et Pauline Martinetto[2]
1- Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France
2- Institut Néel, CNRS/Université Joseph Fourier UPR2940, 38042 Grenoble cedex 9, France

18.1 Principe et objectifs

La Diffraction des Rayons X (DRX) est la technique classiquement mise en œuvre en laboratoire pour caractériser et identifier les cristaux [1-3]. Tout matériau irradié par un faisceau de photons X émet, selon le processus de diffusion, un faisceau de longueur d'onde égale à celle du faisceau incident. Si les atomes sont ordonnés selon un réseau périodique, les ondes diffusées interfèrent de manière constructive pour donner lieu à des ondes diffractées dans des directions particulières. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans successifs d'atomes), et θ l'angle d'incidence du faisceau. Si l'échantillon étudié est un monocristal, deux expériences peuvent être réalisées : soit la méthode du cristal tournant qui consiste à utiliser un faisceau de rayons X monochromatique (λ fixe) et orienter le cristal (θ variable), soit la méthode de Laue, en faisceau polychromatique (λ variable) utilisée avec un échantillon (θ) fixe. Dans les deux cas, le diagramme de diffraction, projeté sur un détecteur plan, consiste en un ensemble de tâches. Si l'échantillon est polycristallin, c'est-à-dire constitué d'un grand nombre de petits monocristaux (ou cristallites) orientés aléatoirement, des rayons X monochromatiques sont classiquement utilisés. Le diagramme de diffraction de « poudre » est constitué d'une série de cônes de révolution qui, interceptés par un détecteur plan ou ponctuel, produisent respectivement une série d'anneaux concentriques (anneaux de Debye Scherrer) ou de pics (pics de Bragg). L'analyse de la position des signaux diffractés, leur intensité et leur forme permet d'identifier le matériau, de déterminer sa structure cristalline et sa microstructure.

En archéométrie, la DRX est principalement employée sur des matériaux polycristallins pour identifier les composés cristallisés par comparaison à une bibliothèque de

références *Powder Diffraction Files* de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, anciennement JCPDS : *Joint Committee for Powder Diffraction Standards*) disponible dans la plupart des programmes conventionnels d'analyse de diagrammes de diffraction (DIFFRAC^{plus} EVA de Bruker, MATCH ! de Crystal impact, etc.). Dans le cas d'échantillons multi-phasés, des méthodes de modélisation des diagrammes de diffraction, tel l'affinement de profil de type Rietveld [4] permettent d'évaluer quantitativement la proportion des phases en présence avec une limite de détection de quelques pourcents massiques (logiciel Fullprof [5], etc.). L'identification des phases mineures est souvent primordiale car elles peuvent être des traceurs de l'origine du matériau ou de sa méthode de préparation. Par exemple, l'analyse quantitative d'une série d'ocres exploitées par les Aborigènes d'Australie a mis en évidence des phases caractéristiques de leur provenance en bon accord avec les conclusions établies à partir de la composition en éléments traces de ces échantillons [6]. L'identification ou la quantification des phases nécessite cependant que leur structure cristalline puisse être affinée à partir d'un modèle structural connu et répertorié dans la bibliothèque de références. Si ce n'est pas le cas, la structure cristalline doit être déterminée à partir de données de diffraction sur monocristal (si disponible) ou sur poudre. La modélisation du profil des raies de diffraction permet enfin l'analyse de la microstructure. L'évaluation de la taille des cristallites, de leur texture (orientation préférentielle) voire de leurs micro-déformations internes permet d'identifier des traitements (thermiques ou mécaniques) subis par l'objet dans le passé et révélant les pratiques et expertises des matériaux employés. Pour illustration, ces observations ont permis de différencier les techniques d'élaboration (fonte, laminage ou martelage) d'astrolabes en laiton [7] et de bracelets en bronzes [8]. De même, l'étude de la microstructure de la galène (PbS) a permis de décrire les étapes de préparation (broyage, tamisage et éventuel chauffage) de poudres cosmétiques datées de l'Ancienne Égypte [9].

L'un des atouts majeurs de la DRX pour l'étude des objets anciens est qu'il s'agit d'une analyse non destructive. De plus, les progrès techniques, et en particulier l'apparition des microfaisceaux [10,11], permettent aujourd'hui de réaliser des mesures qui ne requièrent qu'un micro-prélèvement, voire qui gardent l'intégrité de l'objet (analyse non invasive).

18.2 Instrumentation en diffraction des rayons X

18.2.1 Les instruments de mesure

Cette technique peut être qualifiée de « versatile » dans le sens où un grand nombre d'instruments de mesure rend possible l'étude d'objets de diverses formes et dimensions avec des géométries de montage très variables.

En laboratoire, différents instruments commerciaux (Rigaku, Bruker, etc.) proposent diverses géométries, telles les géométries de Bragg-Brentano (en réflexion) et de Debye-Scherrer (en transmission). L'échantillon peut être animé d'un mouvement de rotation perpendiculaire au plan de diffusion ce qui permet une meilleure distribution des grains face au faisceau de rayons X. Pour ces instruments, la longueur d'onde des rayons X est caractéristique de l'élément constitutif de l'anode (par exemple Cu :

λ=1,540 Å, Mo : λ=0,709 Å), le flux est de l'ordre de 10^6 ph/s et les mesures se font classiquement avec un faisceau de taille macroscopique (100 μm jusqu'au mm).

Plusieurs laboratoires ont également développé leur propre instrument pour s'adapter aux différentes formes d'échantillons étudiés (objets entiers, poudres, coupes, etc.) avec des sources de type anode tournante ou micro-foyer [12,13], dont l'intérêt s'exprime en termes de taille de faisceau et de flux. La taille du faisceau est de l'ordre de 200 μm mais elle peut être diminuée jusqu'à un diamètre de 20 μm en utilisant un collimateur, des fentes ou un diaphragme. Le flux est de l'ordre de 10^6 à 10^8 ph/s. Les temps de mesures, bien qu'ils dépendent aussi du détecteur, peuvent être réduits à quelques dizaines de minutes, contre plusieurs heures dans le cas d'un montage classique. La source et le détecteur sont généralement fixes, l'échantillon pouvant éventuellement être tourné et/ou translaté dans le faisceau. Les expériences proposées se font en géométrie de réflexion pour une section transverse ou une surface d'objet, ou de transmission pour un échantillon en capillaire ou une lame mince. Ces micro-diffractomètres sont notamment utiles dans le cas où une discrimination spatiale de l'information structurale est recherchée, par exemple pour des échantillons fortement hétérogènes ou présentant une organisation en couches (couches picturales, corrosion, engobe, etc.).

La micro-diffraction s'est développée ces dernières années en laboratoire sous l'impulsion de travaux menés sur installations synchrotron. L'utilisation du rayonnement synchrotron a permis des avancées considérables dans le domaine de l'archéométrie [14,15]. En particulier, la large gamme spectrale couverte donne la possibilité de choisir la longueur d'onde du faisceau incident et de l'adapter à l'objet analysé. Ceci permet de minimiser les effets de la fluorescence ou encore de faire de la diffraction anomale, proche d'un seuil d'excitation d'un des éléments présent dans le matériau, rendant compte de la distribution des atomes sur un site cristallographique [16]. De plus, la forte brillance, le flux de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} ph/s et l'ajustement possible de la taille du faisceau (du mm au nm) permet d'étudier des matériaux hétérogènes avec une haute résolution spatiale et des temps d'acquisition réduits. De nombreuses lignes de lumière (par exemple ID22 et ID13 à l'ESRF ou DiffAbs et Nanoscopium à SOLEIL) proposent aujourd'hui de petites tailles de faisceau (μm, voir sub-μm) à l'aide d'optiques de Bragg-Fresnel [17] ou de miroirs de focalisation en géométrie Kirkpatrick-Baez [18]. L'intérêt d'utiliser un micro faisceau intense est qu'il peut balayer (dans un temps raisonnable) l'ensemble de la surface de l'échantillon analysé et rendre compte aisément de l'hétérogénéité de ce dernier. Cette méthode permet l'acquisition de cartographies rapportant les signaux diffractés en chaque point. Ces mesures sont souvent associées aux mesures par spectroscopie de fluorescence X (XRF) pour corréler les informations chimiques et structurales. Par sélection de régions d'intérêt autour des principaux pics de diffraction des différentes phases identifiées, il est ensuite possible de tracer des cartes de distribution de ces phases cristallines. Par exemple les pigments contenus dans les couches de peinture d'un fragment de mur romain ont été identifiés et l'image d'un visage de Cupidon a pu être reconstruite à partir des données XRD et chimiques élémentaires [19].

Un inconvénient majeur lié à l'utilisation d'un microfaisceau est que les données obtenues sont souvent texturées du fait du faible nombre de cristallites mis en conditions de diffraction. Les intensités intégrées et donc les proportions massiques des phases cristallines qui peuvent en être déduites sont affectées d'erreurs systématiques. Il est donc préférable dans la mesure du possible, de combiner des analyses à petite échelle avec une analyse à l'échelle macroscopique pour apporter des conclusions quantitatives. Une autre alternative possible est d'adapter à la fois la taille et la nature du faisceau (mono ou polychromatique) pour combiner diffraction de poudre et diffraction Laue. Plusieurs publications illustrent les potentialités de cette combinaison, notamment pour l'étude d'échantillons (céramiques et pigments par exemple) mélangeant des phases cristallines de granulométrie très différentes [20,21]. L'obtention de temps de faisceau sur synchrotron reste cependant dépendante de l'acceptation d'une proposition d'expériences évaluée par un comité de programme (« PCR6 : Matériaux anciens, Environnement et Sciences de la Terre » pour le synchrotron SOLEIL et les lignes CRG de l'ESRF, ou encore « EC : *Environmental and Cultural Heritage Matters* » pour l'ESRF) et demande toujours un travail préparatoire important en laboratoire.

18.2.2 Méthodes de détection

Plusieurs types de détecteurs existent, pouvant être classés par leur dimension (ponctuel, 2D) ou leur principe de fonctionnement (détecteurs à gaz, solides, etc.). L'utilisation d'un détecteur ponctuel, avec la possibilité d'ajouter des fentes de détection ou un cristal analyseur, permet d'obtenir une très bonne résolution angulaire et définir précisément les profils de raies. Ces diagrammes acquis en haute résolution facilitent la séparation des différents pics de Bragg, parfois fastidieuse à réaliser dans le cas de mélanges complexes, et permet une analyse plus fine de la microstructure des cristallites. Les détecteurs 2D permettent d'enregistrer le signal de diffraction sur un plus grand domaine angulaire en un seul cliché (plus le détecteur est proche de l'échantillon, plus le domaine angulaire intercepté est important). Les anneaux de Debye Scherrer acquis sont intégrés circulairement sur l'ensemble de l'image pour retracer un diagramme de diffraction classique. Plusieurs programmes existent incluant la calibration et les corrections de distorsion du détecteur (Fit2D [22], XRDUA [23,24], etc.). Malheureusement, lors de cette intégration, les informations concernant la microstructure des cristaux et texture sont perdues, il faut donc savoir analyser à la fois les images acquises et les données intégrées.

Initialement obtenus sur films photographiques, les clichés de diffraction 2D ont été acquis par des écrans solides (telles les « *Image Plate* ») puis par des caméras CCD (*Charge Coupled Device*). De nouveaux détecteurs XPAD [25] et PILATUS [26] sont basés sur la technologie des pixels hybrides, permettant le comptage de photons et garantissant un faible bruit, une grande dynamique de comptage et une vitesse de stockage et d'acquisition très rapide (de quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes). Du fait de leur haute sensibilité et rapidité, ces nouveaux détecteurs ont de nombreux avantages. La réduction du temps d'exposition sous le faisceau X des échantillons sensibles permet de limiter les problèmes d'évolution, voire de dégradation. De plus, il est envisageable d'analyser un grand nombre d'objets ou de mesurer

des zones de grandes dimensions (cartographies) sur un grand objet, en des temps courts. Ces approches sont extrêmement importantes pour les interprétations faites sur un corpus ou une collection dans les problématiques archéométriques.

L'association de ces détecteurs rapides et de diffractomètres volumineux et versatiles permet de réaliser des configurations particulières en embarquant des environnements échantillons spécifiques (four, cellule chimique etc.). La possibilité de suivre ainsi *in situ* des réactions est un atout majeur pour la compréhension des traitements des matériaux notamment lors des procédés d'élaboration. Pour illustration, l'utilisation d'un four monté sur diffractomètre a permis de suivre les étapes de transformation des phases issues d'argiles illitiques en fonction de la température, afin de déterminer les procédés de fabrication des céramiques sigillées et évaluer les possibles sources de matières premières [27].

18.3 Conclusion et développements actuels

La complexité des matériaux archéologiques (hétérogènes, précieux, disponibles en faible quantité, etc.) oblige souvent à mettre en œuvre une approche « multi-techniques » et « multi-échelles ». Cette complexité a aussi contribué au développement des techniques analytiques afin que ces dernières fournissent les informations pertinentes. Certaines techniques prometteuses, basées sur l'enregistrement du signal de diffraction sont en développement, comme la 3D-XRD ou la micro-tomographie en diffraction (essentiellement sur synchrotron mais elles pourraient être ensuite transposées en laboratoire). Elles permettent d'imager en trois dimensions un échantillon hétérogène, indiquant avec une très bonne résolution la répartition spatiale des phases ainsi que leur quantité tout en restant non invasives [23,28].

L'une des limites de la DRX est que les phases mal ou non cristallisées produisent un signal diffus, qui implique une difficulté pour les identifier. Cependant, l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF), utilisée depuis longtemps pour étudier des liquides et des amorphes [28], pourrait permettre des avancées pour caractériser ces matériaux partiellement ordonnés ou nanocristallisés. Elle a récemment contribué à mettre en évidence la présence de ferrihydrite nanocristallisée (de couleur orange) dans des reproductions de Bleus de Prusse des 18-19^{e} siècles, ce qui pourrait expliquer la teinte parfois verdâtre prise par ce pigment [30].

Quoiqu'il en soit, la DRX reste une des techniques les plus performantes et faciles à mettre en œuvre pour l'analyse des matériaux cristallisés, avec un succès démontré dans de nombreuses publications en archéométrie.

18.4 Bibliographie

[1] B.E. Warren, X-ray Diffraction. Dover New York, 1990.

[2] R. Guinebretière. Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure. 2eme Ed. Hermes-science, Lavoisier. 2006.

[3] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction proceedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley New York 2nd edition, 1974.

[4] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Physics. 2, 65-71, 1969.

[5] J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF. Newsletter of the Commission on Powder Diffraction. 26, 12-19, 2001.

[6] M. Jercher, A. Pring, P.G. Jones, M.D. Raven, Rietveld X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis of Australian aboriginal ochres. Archaeometry. 40, 2, 383-401, 1998.

[7] M.L. Young, Archaeometallurgy using synchrotron radiation : a review. Report on Progress in Physics. 75, no.036504, 2012.

[8] E.S. Friedmann, A.J. Brody, M.L. Young, J.D. Almer, C.U. Sedre, S.M. Mini, Synchrotron Radiation-based X-ray analysis of bronze artifacts from an Iron Age site in the Judean Hills. Journal of Archaeological Science. 35, 1951-1960, 2008.

[9] T. Ungar, P. Martinetto, G. Ribarik, E. Dooryhée, P. Walter, M. Anne, Revealing the powdering methods of black makeup in Ancient Egypt by fitting microstructure based Fourier coefficients to the whole X-ray diffraction profiles of galena. Journal of Applied Physics. 91, 4, 2455-2465, 2002.

[10] M.C. Corbeil, Application of X-ray diffraction in conservation science and archaeometry. International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis. 47, 2004.

[11] A.V. Chadwick, A. Berko, E.J. Schofield, A.M. Jones, J.F.W. Mosselmans, A.D. Smith, Application of microfocus X-ray beams from synchrotrons in Heritage Conservation. International Journal of Architectural Heritage. 6, 228-258, 2012.

[12] F. Kergourlay, E. Guilminot, D. Neff, C. Rémazeilles, S. Reguer, P. Refait, F. Mirambet, E. Foy, P. Dillmann, Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment : case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment. Corrosion Engineering Science and Technology. 45, 407-413, 2010.

[13] A. Duran, J. Castaing, P. Walter, X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. Applied Physics A. 99, 333–340, 2010.

[14] L. Bertrand, S. Reguer, J. Doucet, Le synchrotron, un outil polyvalent pour l'étude chimique des matériaux du patrimoine. Actualité Chimique. no.312-313, 105-111, 2007.

[15] G. Artioli, Scientific methods and Cultural Heritage : an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science. Oxford University Press, USA, 2010.

[16] J.L. Hodeau, H. Renevier, Anomalous scattering and diffraction anomalous fine structure, Neutron and X-Ray Spectroscopy, Part 1, 239-269, 2006.

[17] M. Idir, A. Mirone, G. Cauchon, P. Dhez, Optiques de Bragg-Fresnel. Principes et applications. Annales de Physiques. 22, C1, 1997.

[18] P. Kirkpatrick, A.V. Baez, Formation of optical images by X-rays. Journal of the Optical Society of America. 38, 9, 766-774, 1948.

[19] E. Dooryhée, M. Anne, I. Bardiès, J.L. Hodeau, P. Martinetto, S. Rondot, J. Salomon, G.B.M. Vaughan, P. Walter, Non-destructive synchrotron X-ray diffraction mapping of a Roman painting. Applied Physics A. 81, 663–667, 2005.

[20] P. Sciau, P. Goudeau, N. Tamura, E. Dooryhée, Microscanning X-ray diffraction study of Gallo-Roman Terra Sigilata ceramics. Applied Physics A. 83, 219-224, 2006.

[21] P.A. Lynch, N. Tamura, D. Lau, I. Madsen, D. Liang, M. Strohschnieder, A.W. Stevenson, Application of white-beam X-ray microdiffraction for the study of mineralogical phase identification in ancient Egyptian pigments. Journal of Applied Crystallography. 40, 1089-1096, 2007.

[22] A.P. Hammersley, S. Svensson, A. Thompson, Calibration and correction of spatial distortions in 2D detector systems. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 346, 312-321, 1994.

[23] W. de Nolf, F. Vanmeert, K. Janssens, XRDUA : crystalline phase distribution maps by two-dimensional scanning and tomographic (micro) X-ray powder diffraction. Journal of Applied Crystallography. 47, 3, 2014.

[24] J. Kieffer, J.P. Wright, PyFAI : a Python library for high performance azimuthal integration on GPU. Powder Diffraction. 28, S2, S339, 2014.

[25] K. Medjoubi, T. Bucaille, S. Hustache, J.F. Bérar, N. Boudet, J.C. Clemens, P. Delpierre, B. Dinkespiler. Detective quantum efficiency, modulation transfer function and energy resolution comparison between CdTe and silicon sensors bump-bonded to XPAD3S. Journal of Synchrotron Radiation. 17, 486-495, 2010.

[26] B. Henrich, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E.F. Eikenberry, I. Johnson, M. Kobas, P. Kraft, A. Mozzanica, B. Schmitt, PILATUS : A single photon counting pixel detector for X-ray applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 607, 1, 247–249, 2009.

[27] P. Sciau, S. Relaix, C. Mirguet, P. Goudeau, A.M.T. Bell, R.L. Jones, E. Pantos, Synchrotron X-ray diffraction study of phase transformations in illitic clays to extract information on sigiliata manufacturing process. Applied Physics A. 90, 61-66, 2008.

[28] P. Bleuet, E. Welcomme, E. Dooryhée, J. Susini, J.L. Hodeau, P. Walter, Probing the structure of heterogeneous diluted materials by diffraction tomography. Nature Materials. 7, 468-472, 2008.

[29] T. Egami, S.J.L. Billinge, Underneath the Bragg peaks : structural analysis of complex materials. Pergamon. Oxford, England, 2003.

[30] L. Samain, F. Grandjean, G.J. Long, P. Martinetto, P. Bordet, J. Sanyova, D. Strivay, Synthesis and fading of eighteenth-century Prussian blue Pigments : a combined study by spectroscopic and diffractive techniques using laboratory and synchrotron radiation source. Journal of Synchrotron Radiation. 20, 460-473, 2013.