

ISOLEMENT ET ÉTUDE INTÉGRÉE D'UNE MICRO-PARTICULE MINÉRALE PAR MICROSCOPIE PHOTONIQUE, MICRO-DIFFRACTION X, MICROSCOPIE ET MICROSONDE ELECTRONIQUES

JACQUES JEDWAB

Laboratoire de Géochimie
Université Libre de Bruxelles

RÉSUMÉ. On décrit une méthode de sélection de particules présentes en très faibles concentrations dans des populations hétérogènes par microscopie photonique (transmission et réflexion, polarisation). Les particules choisies sont transférées au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique, et finalement à la diffraction X. On obtient ainsi un ensemble de propriétés optiques, chimiques, morphologiques et structurelles qui permettent généralement d'arriver à une diagnose univoque.

ABSTRACT. A method is described which allows for the selection of particles, found in very low concentrations among heterogenous populations, by photon microscopy. Selected particles are transferred under the scanning electron microscope and the electron microprobe, and finally under X-ray diffraction. One obtains thus a group of optical, chemical, morphological and structural data which allow generally for an unequivocal diagnosis.

Introduction

Le minéralogiste se trouve actuellement confronté au problème de la détermination complète de micro-particules parfois présentes dans des mélanges à des concentrations de l'ordre du millionième. C'est le cas notamment lorsque l'on analyse des poussières technologiques, sédimentaires, lunaires, etc. et que l'on doit par exemple retracer l'histoire ou l'origine de populations de particules. La détermination d'une seule particule apparaît alors comme déterminante, notamment dans l'évaluation du niveau de contamination humaine dans un échantillon naturel, ou dans l'étude des phénomènes de transport et de mélange.

On sait que la détermination complète d'une particule minérale exige au minimum une connaissance de sa structure cristallographique et de sa composition chimique. La morphologie permet dans une certaine me-

sure de tirer des conclusions sur les conditions de sa genèse. En principe, les techniques de la microscopie électronique devraient permettre d'arriver à une solution complète: la structure peut être atteinte par la diffraction des électrons, la composition chimique par la microsonde et la morphologie par le microscope à balayage. Cependant, même si le minéralogiste peut accéder librement à ces instruments, il reste confronté à un problème très difficile: celui de la sélection des particules; il est en effet très coûteux à l'heure actuelle de rechercher électroniquement des particules très rares dans un mélange complexe dans des temps raisonnables.

Nous avons tenté de résoudre ce problème de sélection par l'emploi du microscope photonique polarisant, équipé d'une optique à immersion et d'un éclairage double, transparent et réfléchi. On sait en effet depuis longtemps que l'œil humain est doué de qualités de discrimination exceptionnelles pour les

formes, couleurs, transparence et réflectivité, et homogénéité. Un observateur exercé peut examiner des frottis hétérogènes de particules se chiffrant par centaines de milliers en des temps qui se mesurent en un petit nombre d'heures. On sait de plus que cet observateur peut sélectionner dans des temps identiques des particules répondant à plusieurs critères pré-établis (Neisser, 1964).

D'autre part, l'emploi du microscope photonique à un stade précoce de la recherche permet d'utiliser immédiatement le trésor de connaissances d'optique cristalline accumulées depuis des décades: le gain principal de cette approche sera de pouvoir éliminer rapidement du champ d'intérêt les objets faciles à reconnaître, et de se concentrer sur les objets réellement exceptionnels. Par contre, la microscopie photonique est impuissante à lever les imprécisions chimiques et cristallographiques qui subsistent si fréquemment lorsque l'on se trouve en présence d'une particule inconnue. Et là, les techniques utilisant les rayonnements sont les seules réellement efficaces dans le domaine du micron.

La solution au problème qui nous intéresse ici avait déjà été approchée antérieurement (Jedwab et al. 1970), mais il fallait résoudre la question de la compatibilité du microscope photonique et du microscope électronique pourvu de l'accessoire de microsonde. Un progrès décisif a été accompli lorsque les propriétés des filtres-membranes fixés par l'acétate d'amyle ont été mieux connues. Nous avons remarqué que les filtres non recouverts de vernis présentaient plusieurs propriétés remarquables:

1° des particules fixées à l'acétate d'amyle sur une membrane sont tenues fermement par leur base, alors que leur partie supérieure est libre et accessible au pinceau d'électrons.

2° une fois fixés, les filtres sont inertes vis-à-vis de l'huile d'immersion et du tétrachlorure de carbone. Cela signifie que l'on pourra étudier des préparations sous les grossissements les plus forts à l'immersion d'huile, en transmission et en réflexion, et que l'on pourra ensuite nettoyer les préparations sans perdre des particules intéressantes.

3° un filtre-membrane fixé ne retient plus de particules étrangères, ou si des particules atmosphériques s'y déposent, elles peuvent facilement être lavées au tétrachlorure. Comme le temps de sensibilité des filtres aux particules atmosphériques est bref, et que les préparations peuvent être mises à sécher dans une atmosphère contrôlée, il sera possible d'éliminer les contaminations de poussières ambiantes.

4° un filtre-membrane fixé sur une lame de verre ne colle pas définitivement sur celle-ci. Si l'on découpe un fragment de filtre sur la lame, on peut le peler en conservant les particules à leur place. Cela signifie que l'on manipulera non plus une particule microscopique isolée, avec les risques de pertes inévitables, mais que l'on transférera le support de ces particules, qui pourra avoir des dimensions millimétriques.

PRÉPARATION DES FROTTIS

Matériel: filtres-membranes de porosité 0.8 ou 0.5 microns en ester de cellulose; erlenmeyer et entonnoir de filtration sous vide; pince-précelle, diamant à graver; étuve thermostatique; hotte à flux laminaire; lames de verre 40 × 50 mm; appareil de nettoyage par ultra-sons; acétate d'amyle et tétrachlorure de carbone dépoussiérés; flacon compte-gouttes et pissette.

Procédé

Marquer les lames. Nettoyer la verrerie, l'étuve, les lames. Placer sous hotte. Verser 1 mg de poudre dans l'entonnoir de filtration pourvu d'un filtre. Arroser vigoureusement de tétrachlorure. Aspirer. Répéter l'opération jusqu'à obtenir une dispersion uniforme des particules sur le filtre. Oter l'entonnoir sous aspiration, laisser rentrer l'air, soulever le filtre à la précelle et mettre à sécher dans l'étuve pendant 5 min. Déposer quelques gouttes d'acétate sur une lame, déposer le filtre sec sur la lame, remettre à l'étuve pendant 20 min.

MICROSCOPIE PHOTONIQUE

Matériel: microscope à double éclairage simultané (transmission et réflexion); platine carrée avec verniers et platine tournante; objectifs centrables à sec et à immersion d'huile; objectif marqueur centrable; oculaire à réticule; lumière polarisée (transmission et réflexion); cameras microphotographiques (24 × 36 mm et Polaroid); papier de dessin millimétré.

Procédé

On étudie systématiquement la lame sous huile, à un grossissement de 300 ×. Les coordonnées et les caractéristiques des particules remarquables sont enregistrées dans un catalogue et pourvues d'un numéro d'ordre. Ces particules sont étudiées de façon approfondie à tous les grossissements et éclairages nécessaires, et photographiées.

Lorsque toutes les particules ont été étudiées et photographiées, on centre soigneusement l'objectif marqueur par rapport à l'oculaire et à un objectif de grossissement moyen. Les objets retenus sont cerclés par une gravure incomplète, de façon à pouvoir orienter facilement les photographies Polaroid.

Il faut remarquer ici que lorsque l'on étudie une lame de façon systématique, il est impossible de prévoir les événements ultérieurs, ou de se souvenir des antérieurs. On risque donc de perdre des objets intéressants si l'on grave les cercles au fur et à mesure. Il sera utile de reporter avant tout les coordonnées des particules retenues sur papier millimétré, et de ne graver les cercles qu'après achèvement de l'exploration. Cette carte sera également très utile ultérieurement.

La lame est ensuite rincée au tétrachlorure, et les cercles photographiés à faible grossissement au Polaroid (éclairage par transmission et objectif à sec). La particule intéressante est immédiatement fléchée sur la photographie, surtout dans ses relations avec les autres particules qui l'entourent et qui serviront de repères au microscope électronique. Un retour à l'observation sous huile sera parfois nécessaire.

TRANSFERT AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

Matériel: scalpel, précelle, ruban adhésif double face, argent colloïdal. Stéréo-microscope.

Procédé

Si le microscope électronique accepte des préparations de grande dimension, on se contentera de métalliser la lame et de passer directement au stade suivant. Dans la plupart des cas, il sera cependant nécessaire de réduire la préparation à des dimensions compatibles avec les platines courantes des microscopes électroniques.

On trace sur le plan millimétré un projet de découpe de la préparation en quadrilatères de dimensions convenables. Ce plan est transféré sur la lame par traçage au scalpel, sous le stéréo-microscope. Un coin de quadrilatère découpé est soulevé avec une pointe, et le fragment de filtre est pelé de la surface de la lame. Ce fragment est alors collé sur un porte-échantillon conventionnel de microscope électronique, de la laque d'argent est peinte autour et le tout est métallisé.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET MICROSONDE

Matériel: microscope électronique à balayage pourvu d'un accessoire d'analyse des rayons X (dispersion angulaire ou discrimination d'énergie); plan millimétrique et photos Polaroid des objets notés précédemment.

Procédé

Le repérage des objets est pratiquement immédiat: les cercles sont retrouvés grâce à la carte, et dans chaque cercle, les objets notés sont retrouvés par la photo Polaroid. Si la perspective est fortement déformée, les particules avoisinantes constitueront de très bons repères. Les particules sont étudiées à des intensités de lentilles convenant à l'étude morphologique, puis analysées chimiquement.

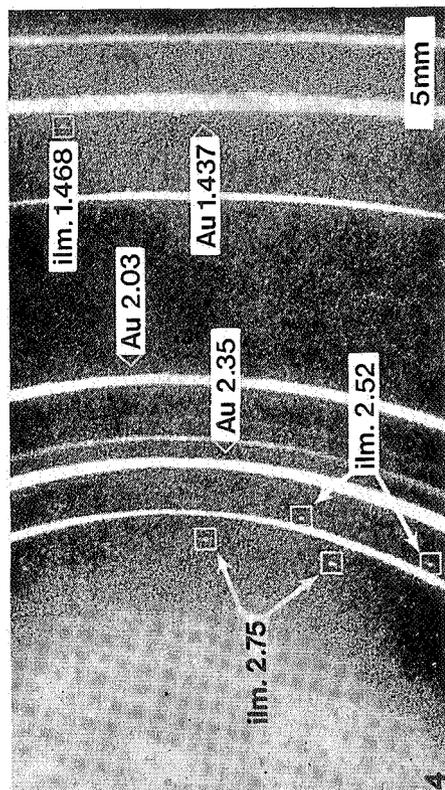
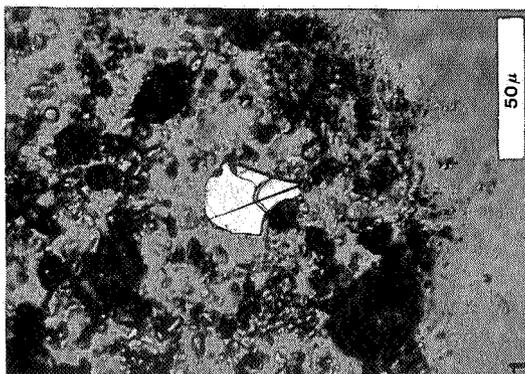
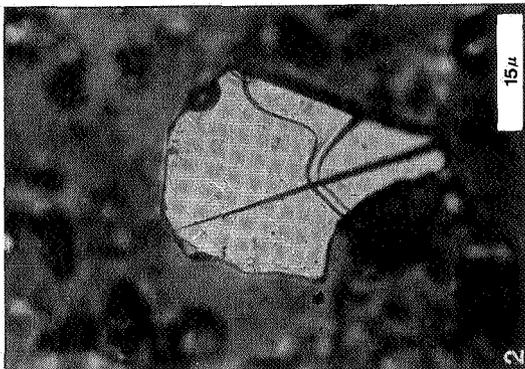
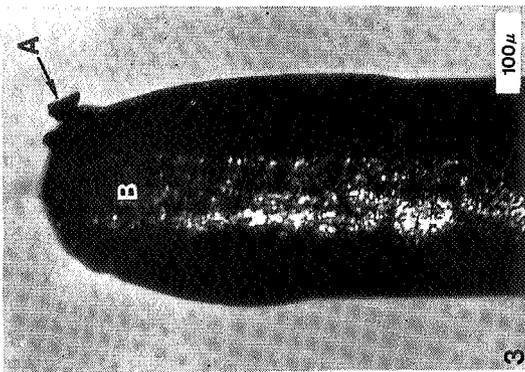


PLANCHE I

1. Particule d'ilménite lunaire (Échantillon NASA 12042,23), avec trace du cercle gravé dans le bas. (Transmission et réflexion, lumière naturelle, immersion d'huile.)
2. La même particule à fort grossissement. Noter les traces de lamelles de croissance (lignes noires). (Transmission et réflexion, lumière naturelle, immersion d'huile.)
3. Fil d'or polycristallin (B) supportant la particule d'ilménite (A). (Transmission et réflexion, objectif à sec.)
4. Diagramme partiel de diffraction montrant les taches de la particule d'ilménite et les raies de l'or. Sans rotation.

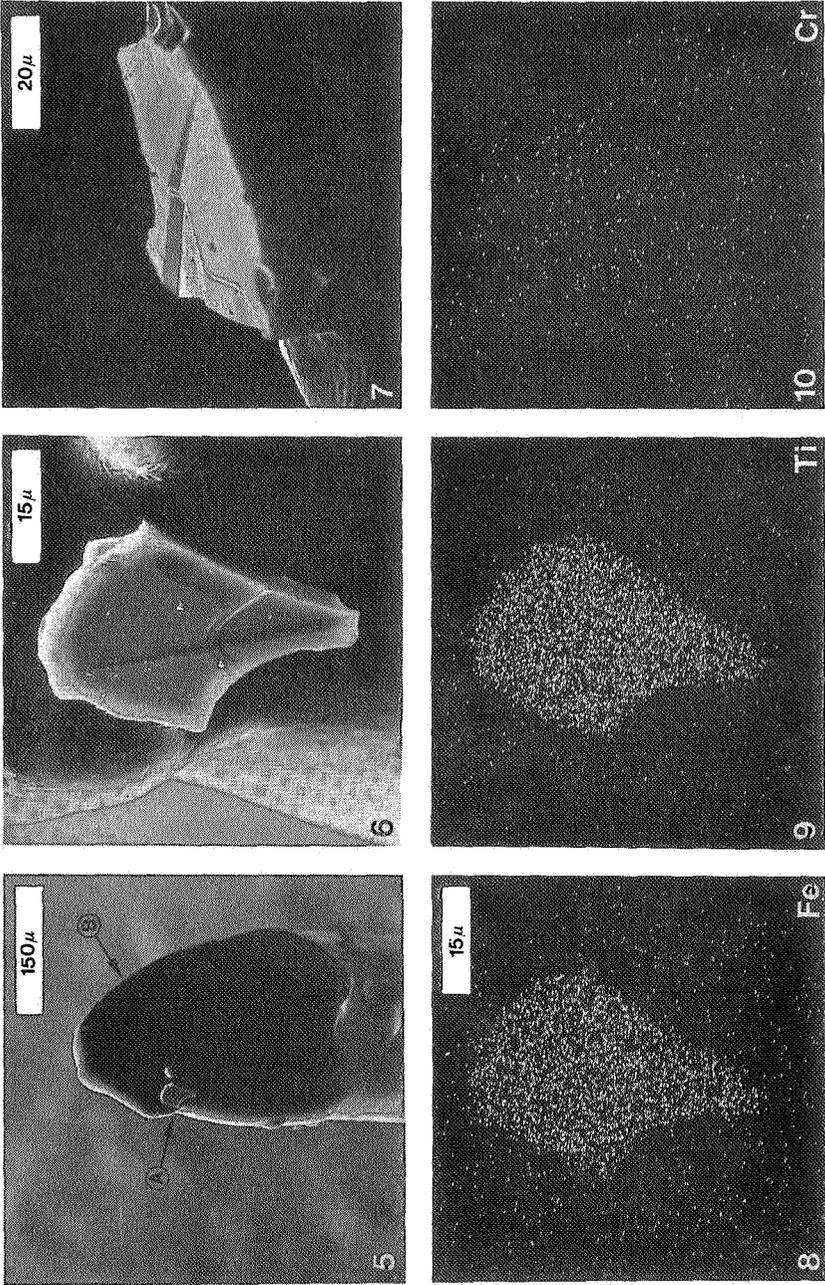


PLANCHE II

5. Tige support d'or (B) et particule d'ilménite (A) vues au microscope électronique à balayage, faible grossissement.
6. Particule d'ilménite montrant les lamelles de croissance et un escarpement transversal.
7. La même particule sous un autre angle d'observation.
- 8-9-10: cartes de distributions élémentaires de la particule d'ilménite montrant la présence de Fe et Ti abondants et l'absence de Cr.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Matériel: micromanipulateur; caméra Debye-Scherrer de petit diamètre; dissolution de caoutchouc, fibres de gélatine; tubes de diffraction à anticathode de Fe, Cu et Co; table de lecture de diagrammes.

Procédé

La particule est extraite du filtre à la main ou au micromanipulateur sous le stéréomicroscope. Elle doit avoir au moins 20 microns, et être assez bien séparée des particules voisines. Il faut se souvenir que le filtre est très cassant à l'endroit où il a été irradié dans le microscope électronique. On évitera la perte en déposant une très fine pellicule de dissolution avant l'extraction.

La particule supportée éventuellement par un morceau de filtre est placée dans la camera et centrée. L'exposition se fait sans rotation et des diagrammes de points sont obtenus après quelques heures. La lecture des diagrammes se fait en suivant le procédé proposé par Kittrick et Hope (1967). Une connaissance des propriétés optiques et chimiques est évidemment essentielle pour éliminer des composés improbables et pour extraire une information univoque des rares points généralement obtenus. S'il y a des doutes sur la

réalité des taches de diffraction, on peut répéter les expositions, éventuellement sous d'autres angles et avec un autre tube.

DISCUSSION

Il existe évidemment des variantes au schéma présenté ci-dessus, notamment lorsque l'on rencontre une particule de quelques dizaines de microns, et non de quelques unités. C'est un tel exemple que nous présentons ici pour des raisons de clarté de démonstration; la particule a été extraite du filtre avant l'étude électronique, nettoyée dans de l'acétone, captée sur un fil d'or, radiographiée, et enfin, étudiée par les méthodes électroniques.

Chacun pourra d'ailleurs développer une méthode spécifique aux besoins et à l'appareillage existant. Nous pouvons aussi prévoir que la méthode présentée ici, qui est lente, sera remplacée par des techniques de sélection et d'analyse automatisées que l'on peut déjà entrevoir (Kamentsky et Melamed, 1967; McCrone, 1971). Mais il reste que le besoin se faisait sentir maintenant d'une passerelle praticable entre le microscope photonique et le microscope électronique, entre une technique de sélection très rapide, mais équivoque, et un instrument d'analyse chimique de particules individuelles de dimensions micro-

BIBLIOGRAPHIE

- JEDWAB, J., M. DEFLEUR-SCHENUS and A. HERBOSCH (1970): Mounting and polishing small quantities of minerals in the micrometer range. *Americ. Miner.* 55. 1065-1066.
- KAMENSKY, L. A. and M. R. MELAMED (1967): Spectrophotometric cell sorter. *Science.* 156. 1364-1365.
- KITTRICK, J. A. and E. W. HOPE (1967): A procedure for the identification of small crystals by X-ray diffraction analysis. *Americ. Miner.* 52. 286-294.
- McCRONE, W. C. (1971): Subnanogram chemical analysis. *Intern. Lab. Sept./Oct. 1971.* 8-13.
- NEISSER, U. (1964): Visual search. *Scientif. Americ.* 210. 94-102.