

OBSERVATIONS D'ARGILES HYDRATEES EN MICROS  
COPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE  
IMPORTANCE ET CHOIX DE LA TECHNIQUE DE  
PREPARATION

par D. Tessier & J. Berrier (1)

L'organisation des constituants argileux dans les sols est essentiellement variable suivant les conditions hydriques et physicochimiques du milieu. Or, si l'étude de ces variations implique au départ une connaissance parfaite des caractéristiques des particules argileuses elles-mêmes, c'est à dire de leur forme, taille, épaisseur, ainsi que de leur arrangement au sein de l'espace tridimensionnel, elle nécessite également de pouvoir caractériser la disposition réelle des particules à de très fortes teneurs en eau. Au cours d'une première phase des recherches ceci a été réalisé par l'intermédiaire de la diffraction de rayons X, (D. Tessier et G. Pedro 1.976). Les informations ainsi obtenues sont indirectes, elles nous apportent des éléments sur la disposition mutuelle des particules, mais en aucun cas elles ne nous renseignent sur la taille des pores. C'est pourquoi l'observation directe du matériau se révèle indispensable.

Toutefois, pour que celle-ci soit valable, deux conditions doivent être réunies :

- La première est de disposer d'un outil adapté à nos besoins, c'est à dire présentant un pouvoir séparateur tel qu'il permette des grossissements supérieurs à 5000 et possédant une profondeur de champ acceptable : le microscope électronique à balayage nous semble l'appareil le plus approprié à ce type de travail.

- La seconde est de pouvoir visualiser des échantillons dont l'arrangement a été conservé. Or, le fonction

---

(1) Laboratoire des Sols C.N.R.A. 78.000 Versailles- France.

## OBSERVATION D'ARGILES HIDRATES EN S.E.M.

nement du microscope électronique à balayage nécessite un vide secondaire de  $10^{-5}$  torr; dans ces conditions, l'évaporation de l'eau conduit dans la plupart des cas, à une modification de la structure. Une technique de préparation spéciale s'avère donc indispensable.

Notre travail a consisté à rechercher et à tester les techniques les plus appropriées. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les recherches d'un certain nombre de biologistes : ANDERSON (1.951), BOYDE et al (1.969) ECHLIN (1.968) PARSONS et al (1.974). Dans le domaine de la Science du Sol, nous devons à O'BRIEN (1.971) TOVEY (1.973), les premières observations sur des matériaux riches en argile.

### I - MATERIAUX ET METHODES

#### 1. - Matériaux

Une montmorillonite a été choisie, ce minéral présente en effet les possibilités d'hydratation les plus variées et, par voie de conséquence, les modifications d'organisation les plus importantes.

A partir de cette montmorillonite, nous avons préparé 2 matériaux de départ :

- 1 argile calcique dont la concentration en  $\text{CaCl}_2$  du liquide interstitiel est 0,01 N.
- 1 argile sodique avec une concentration en NaCl normale.

A partir de chaque matériau, divers gâteaux ont été préparés à deux teneurs en eau différentes, correspondant aux pF 1,5 et 3,0 en utilisant l'appareil de Richards.

Pour l'observation des échantillons, nous devons tenir compte du fait que les particules argileuses tendent généralement à s'orienter parallèlement au support. Aussi

les examens ont toujours été réalisés en dirigeant le faisceau d'électrons parallèlement au plan d'orientation, c'est à dire que les particules ont été, dans la majorité des cas, observées sur la tranche.

## 2. Méthodes

Afin de préserver au mieux l'organisation du matériau étudié, deux grands types de méthodes ont été expérimentés (tableau I) :

- les premières sont basées sur la méthode du " point critique". Dans ce cas on substitue l'eau du matériau par un liquide choisi de telle sorte que pour des conditions de température et de pression aisément réalisables, celui-ci puisse passer insensiblement de l'état liquide à l'état gazeux (point critique).

- les secondes consistent à bloquer tout d'abord le système poreux en congelant l'échantillon, puis à sublimer la glace ainsi formée en le soumettant à un vide poussé.

### a) Méthodes du point critique

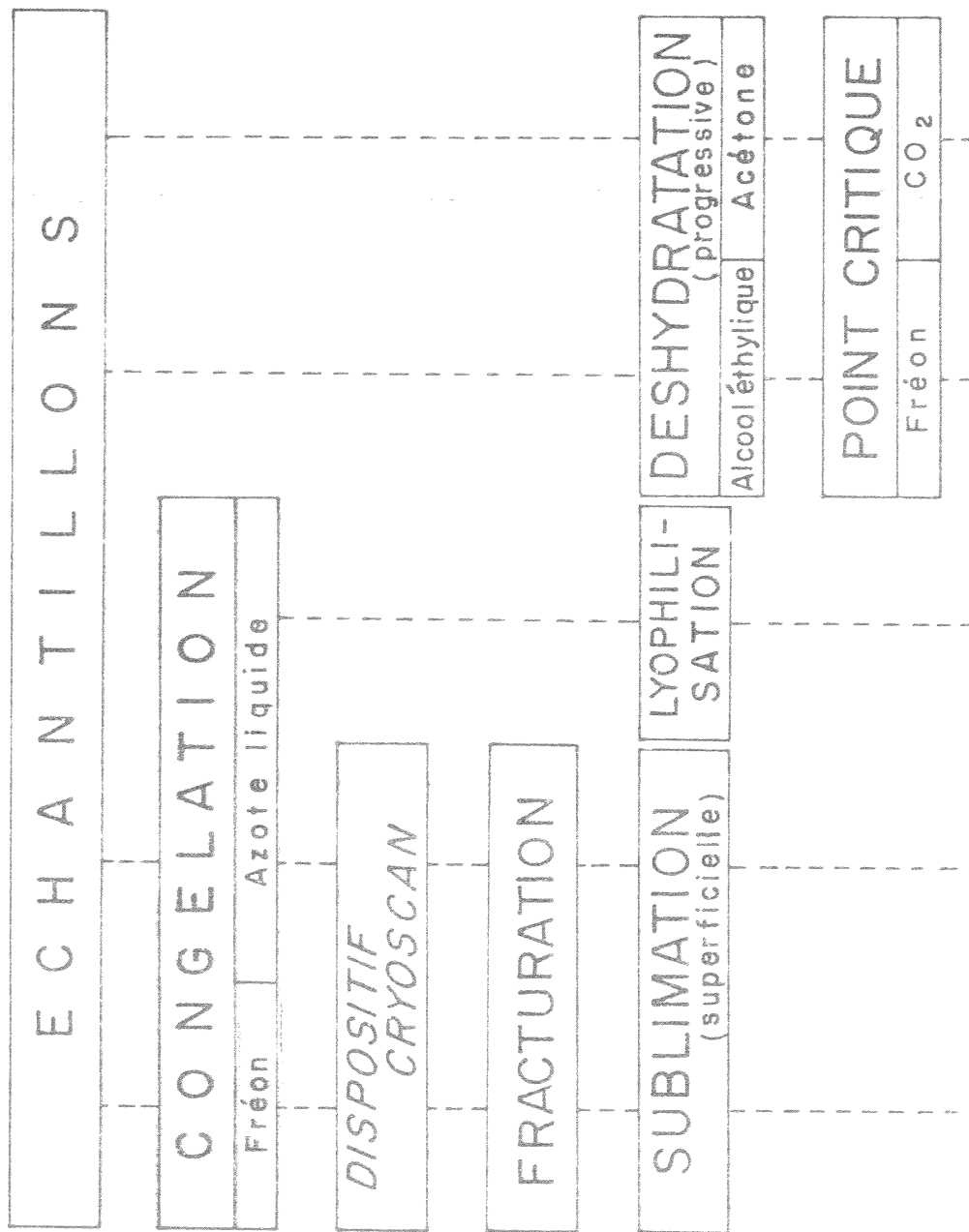
Les échantillons d'argile hydratée étant particulièrement fragiles, nous les avons placés dans des conteneurs poreux. Leur préparation se fait en deux temps:

- La première étape consiste à déshydrater progressivement l'argile par l'intermédiaire d'un solvant qui, suivant la technique utilisée, est de l'alcool ou de l'acétone (tableau I). A cet effet, les matériaux sont mis en présence d'un mélange solvant-eau. Celui-ci est renouvelé toutes les demi-heures en augmentant la concentration du solvant (de 5 en 5 %) jusqu'à la saturation.

Ceci étant réalisé l'échantillon est introduit dans une chambre à point critique\* qui est alors remplie, soit

\* nous avons utilisé l'appareil BALZER

Fig. 1. Schéma des techniques successives, étapes dans la préparation des échantillons.



	FRACTURATION			METALLISATION			OBSERVATION		
	1e	1c	1d	1a	1b				
Montmorillonite Na 204 % d'eau	1e	1c	1d	1a	1b				
Montmorillonite Na 626 % d'eau	2b 2c 2d	2a	-	-	-				
Montmorillonite Ca 386 % d'eau	3a 3b 3c	-	-	-	-				

## OBSERVATION D'ARGILES HIDRATES EN S. E. M.

avec du fréon liquide, soit avec du gaz carbonique liquide de sous pression et à la température ambiante. Une circulation lente du composé est assurée de manière à éliminer le liquide intermédiaire, ce qui demande généralement une heure. Il suffit ensuite d'augmenter la température de l'enceinte pour amener le composé à son point critique. Lorsque cette opération est terminée, on évacue lentement le gaz résiduel vers l'extérieur. L'échantillon peut alors être fracturé pour mettre à jour une surface non perturbée, puis métallisé.

Dans ce mode de préparation des échantillons l'opération de déshydratation constitue, à nos yeux, la phase la plus délicate. Il est bien connu en effet, que le gonflement des argiles, et en particulier celui de la montmorillonite dépend très étroitement du milieu physicochimique. Ainsi, le remplacement de l'eau par un liquide non polaire risque de perturber l'arrangement.

Cette substitution a d'ailleurs une autre conséquence : elle modifie la solubilité des sels en sorte que ceux-ci peuvent être amenés à précipiter lorsque la concentration devient trop importante.

### b ) Méthodes de congélation

La congélation a été faite sur de petits échantillons (3 mm de côté maximum); elle doit être la plus rapide possible afin d'éviter la formation de gros cristaux de glace. A cet effet, nous avons plongé les échantillons, soit dans de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), soit dans du fréon 22 refroidi par de l'azote ( $-146^{\circ}\text{C}$ ).

Après cette phase initiale de congélation, la sublimation de la glace a été réalisée de deux manières différentes:

- Dans la première, les échantillons sont placés dans un lyophilisateur où ils sont complètement déshydration

tés, quand cette opération est terminée, ils sont fracturés puis métallisés.

- Dans la seconde, on utilise un dispositif spécial qui équipe le microscope J. S. M. 35 JEOL appelé CRYOSCAN. Remplaçant le sas conventionnel d'introduction de l'objet, il se compose d'un sas plus grand au sein duquel toutes les opérations nécessaires à la préparation de l'échantillon, après son refroidissement, peuvent être réalisées directement.

Le déroulement d'une manipulation est le suivant : l'échantillon préalablement congelé est placé en attente dans la colonne du microscope dont la température est voisine de  $-100^{\circ}\text{C}$ . Pendant ce temps, le sas est refroidi par de l'azote liquide, ce qui nécessite environ un quart d'heure. L'échantillon y est alors ramené afin d'être cassé à l'aide d'un scalpel; on attend ensuite quelques minutes de façon que la glace contenue dans les pores les plus superficiels puisse se sublimer. On procède enfin à la métallisation grâce à un dispositif spécial incorporé. Arrivé à ce stade, l'échantillon peut être observé directement, à condition que la température de la colonne du microscope reste inférieure à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

## II - RESULTATS -

Nous allons comparer systématiquement les organisations obtenues avec les 2 types de méthodes en nous appuyant sur les considérations suivantes : si en congelant l'argile hydratée très brutalement, ou d'un autre côté en déshydratant celle-ci de façon très ménagée, la taille des pores et l'association des particules demeurent identiques, nous aurons de bonnes raisons de penser que le système poreux a gardé, après sa préparation et à notre échelle d'observation, l'essentiel de ses caractéristiques initiales.

## OBSERVATION D'ARGILES HIDRATES EN S. E. M.

L'analyse des résultats se fera, dans une première phase, à partir de la montmorillonite Na à concentration normale en NaCl, amenée à pF 3,0, ce qui correspond à une teneur en eau pondérale de 204 %.

### 1. - Comparaison entre les méthodes du point critique.

Les photos 1a et 1b ont été obtenues sur les échantillons préparés à l'aide de cette méthode en utilisant respectivement le fréon et l'anhydride carbonique.

On constate ainsi que dans les deux cas les résultats obtenus sont similaires. En effet, la taille des pores, leur forme sont comparables.

Toutefois, au moment de la fracturation des échantillons un certain nombre de difficultés sont apparues. Cela est dû au fait, en particulier, qu'après déshydratation le matériau devient particulièrement fragile et supporte mal une fracture ; ou une coupe.

Tel est par exemple le cas dans la photo 1a, où la fracturation de l'échantillon a entraîné un effondrement limité de l'organisation en place, ce qui semble assez fréquent lors de l'utilisation de l'anhydride carbonique.

À l'opposé, dans la photo 1b, aucune perturbation analogue n'apparaît pour l'argile préparée avec la méthode du point critique fréon. Toutefois, la surface présente toujours dans ce cas un aspect légèrement ondulé.

### 2. - Comparaisons entre les méthodes de congélation.

Les photos 1c, 1d et 1e ont été réalisées à partir du même échantillon que précédemment, c'est à dire sur la montmorillonite Na, NaCl N, pF 3 à 204 % d'eau.

Pour congeler les échantillons 1c et 1d, nous avons utilisé l'azote liquide à une température correspondant à son point d'ébullition.



Les images obtenues avec la technique cryoscan (photo 1c) ou après lyophilisation (photo 1d) indiquent que la taille des pores demeure comparable dans les deux échantillons. Ce résultat apparaît tout à fait logique dans la mesure où le mode de congélation est identique et où la déshydratation de l'échantillon procède du même phénomène physique, c'est à dire de la sublimation de la glace.

Si nous comparons maintenant ces données à celles obtenues en refroidissant l'argile avec du fréon (photo 1e), nous voyons que les deux modes de congélation conduisent à des organisations différentes. Sur la photo 1e, la taille des pores apparaît beaucoup plus petite que sur les photos 1c et 1d.

La même observation peut d'ailleurs être faite pour la montmorillonite Na à concentration normale en NaCl, amenée à pF 1,5 à une teneur en eau pondérale de 625 ‰. Nous observons sur la photo 2a, que la congélation par de l'azote liquide conduit à des pores de plus grandes dimensions que par le fréon (photo 2b).

Toutes ces données présentent un certain intérêt, dans la mesure où elles nous permettent de conclure que, même sur un petit échantillon, la congélation par l'azote liquide ne donne pas de bons résultats. Ceci est d'ailleurs en parfait accord avec les travaux de MENOLD et al (1.976); ces auteurs indiquent en effet que la vitesse de refroidissement par le fréon est nettement plus rapide que celle par l'azote seul. BOYDE et WOOD (1.969) proposent comme élément d'explication le fait que l'azote étant proche de son point d'ébullition, un film gazeux se forme au contact de l'échantillon et l'isole, réduisant ainsi radicalement la vitesse de congélation. Nous voyons donc que les problèmes relatifs au mode de congélation sont importants.

Le fréon refroidi par de l'azote semblant appro -

## OBSERVATION D'ARGILES HIDRATES EN S. E. M.

prié pour la congélation de nos matériaux, il nous reste à vérifier le rôle des dimensions de l'échantillon. En effet, si celles-ci interviennent, la taille des pores devrait s'accroître depuis l'extérieur jusqu'à l'intérieur de l'échantillon.

### 3. - Rôle de la taille des échantillons

Cette étude a été réalisée sur la montmorillonite sodique amenée à pF 1,5 ce qui correspond à 626 % d'eau (photos 2b, 2c, 2d). La photo 2c obtenue avec la technique Cryoscan, l'échantillon étant refroidi par le fréon présente une vue générale du matériau : à ce niveau, la porosité paraît déjà très homogène.

Si maintenant nous comparons les photos 2d et 2b, prises respectivement au bord et au centre de l'échantillon (à environ 1,5 mm du bord), nous concluons aisément que la taille des pores peut être considérée comme constante.

La même constatation peut d'ailleurs être réalisée pour la montmorillonite Ca, soumise à une contrainte correspondant à pF 1,5 et contenant 386 % d'eau. La photo 3a montre en effet que la porosité de l'échantillon paraît très homogène; ceci est d'ailleurs confirmé par l'examen des photos 3b et 3c qui ont été prises respectivement très près du bord et au centre de l'échantillon.

Il est à noter enfin que, dans le cas des deux argiles étudiées, aucune perturbation de surface n'a pu être décelée.

Dans ces conditions, il devient aisé de conclure que, pour des échantillons dont la taille ne dépasse pas 3 mm, la méthode de congélation utilisant le fréon 22 refroidi par de l'azote liquide est la meilleure des diverses méthodes testées, puisque c'est la seule à ne pas modifier l'organisation des matériaux étudiés.

## OBSERVATION D'ARGILES HIDRATES EN S. E. M.

### SUMMARY

Cet article est consacré à une étude comparative des différentes techniques de préparation des argiles hydratées en vue de leur observation au microscope électronique à balayage.

A partir de quatre échantillons constitués de montmorillonite nous avons testé, d'une part, les méthodes du point critique, d'autre part, les techniques de congélation.

Les résultats obtenus conduisent à préconiser les techniques de préparation suivantes:

- Pour des échantillons dont la taille est supérieure à 3 mm les techniques du point critique (fréon ou CO<sub>2</sub>).

- Pour des petits échantillons (< 3 mm), la congélation avec du fréon 22 refroidi par de l'azote liquide. Cette méthode est particulièrement adaptée lorsque le microscope est équipé d'un dispositif de réfrigération incorporé (dispositif cryoscan), les échantillons sont alors fracturés, métallisés et observés directement.

### BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON, T. F. (1.951) - Techniques for the preservation of three dimensional structure in preparing specimens for the electron microscope. Trans. N. Y. Acad. Sci. Ser. II, 13, 130.
- BOYDE, A. et WOOD, C. (1.969) - Preparation of animal tissues for surface scanning electron microscopy. J. Microsc. 90, 221.
- ECHLIN, P. (1.968) - The use of the scanning reflexion electron microscope in the study of plant and microbial material. J. R. microsc. Soc. 88, 407.
- MENOLD, R., LUTTIGE, B. et KAISER, W. (1.976) - Freeze fracturing a new method for the investigation of dispersions by electron microscopy. Advances in colloid and interface Science, 5, 281.

### III - DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

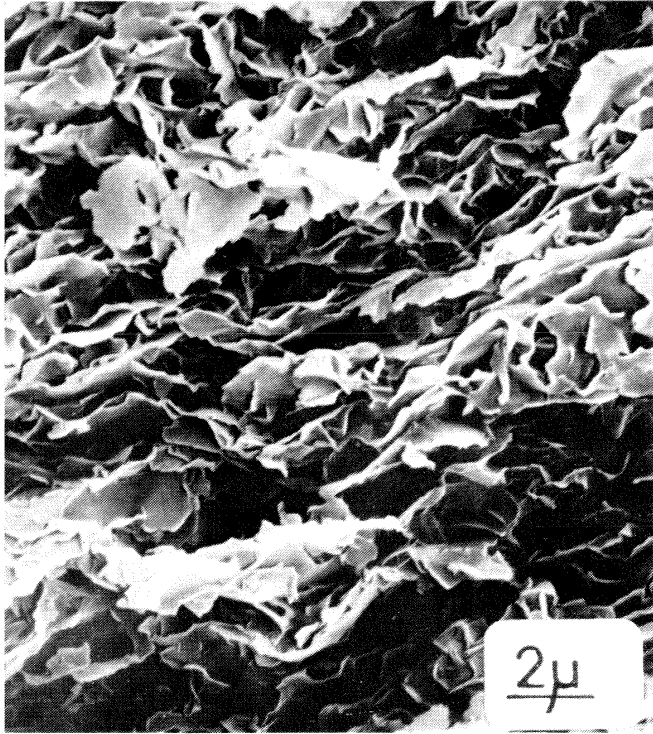
Malgré les remarques formulées à propos de la méthode du point critique et qui se rapportent à l'action d'un liquide non polaire sur une argile hydratée et aux conséquences qui en découlent comme par exemple la modification de la concentration en cations, nous constatons que cette méthode, notamment dans le cas de l'utilisation du fréon, conduit à des résultats analogues à ceux de la méthode de congélation par la fréon.

La plus grande difficulté que nous ayons rencontrée avec les méthodes du point critique a été de mettre à jour une surface fraîche non perturbée. Cette dernière apparaît de la même façon avec la technique de lyophilisation séparée, appliquée à des échantillons préalablement refroidis par du fréon.

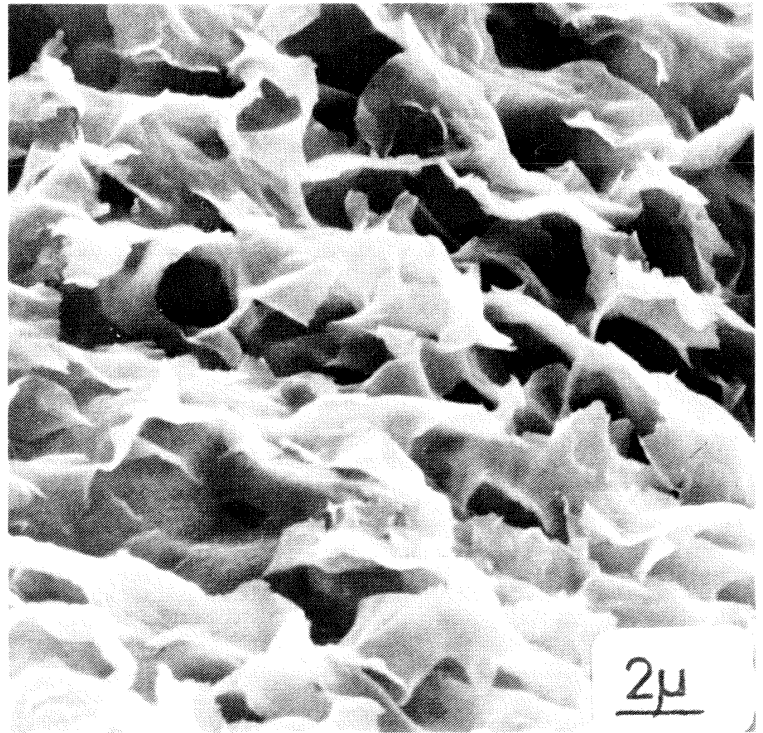
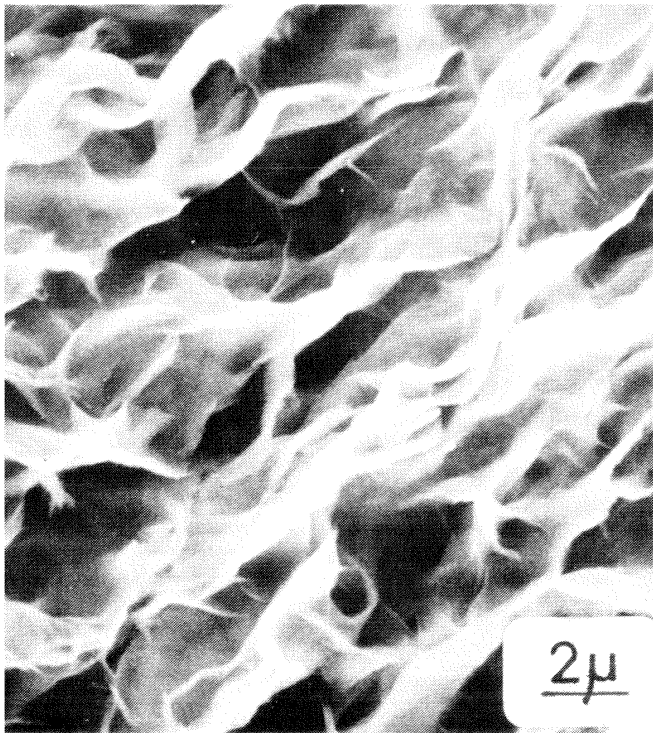
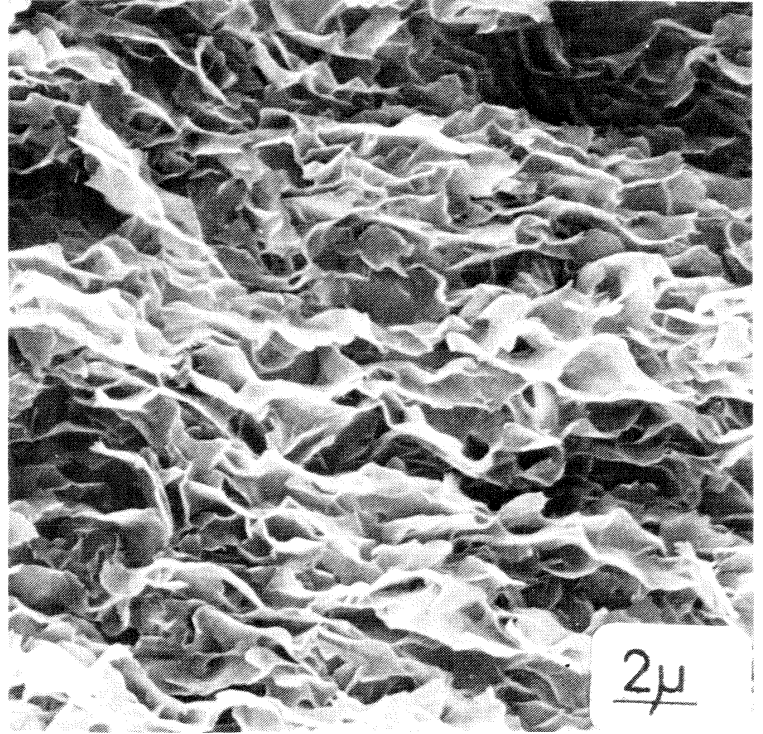
Avec la technique cryoscan, nous n'avons pas rencontré de difficultés analogues, car la fracturation de l'échantillon est réalisée lorsque celui-ci est gelé. De ce fait, la cassure nette et franche peut assez facilement être établie suivant un plan déterminé et sans danger de perturbation pour la surface. Or, un tel élément présente un intérêt d'autant plus grand que les observations d'argiles hydratées ne peuvent être réellement mises en parallèles que si on se réfère à un même plan pour tous les échantillons.

Enfin, il est à noter que, si le cryoscan utilisant un refroidissement préalable avec du fréon convient parfaitement pour l'étude d'échantillons dont la taille ne dépasse pas 2 ou 3 mm, c'est la méthode du point critique qui semble la plus adaptée à l'étude d'échantillons de grandes dimensions.

1a



1b



1c

1d

Photos 1 — Montmorillonite Na, NaCl N, pF 3, 204 % d'eau — G x 5000

(1a) Point critique CO<sub>2</sub>

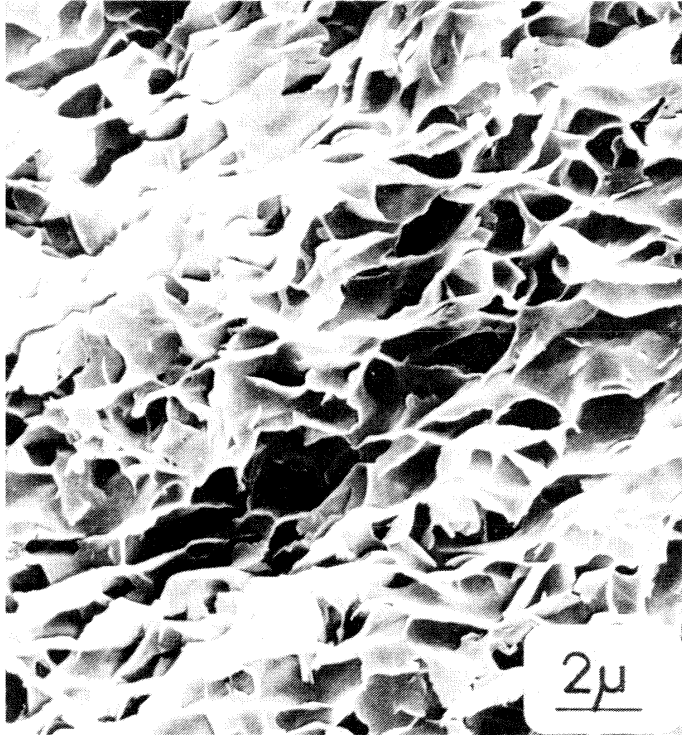
(1b) Point critique fréon

(1c) Congélation azote liquide, observation par la technique cryoscan

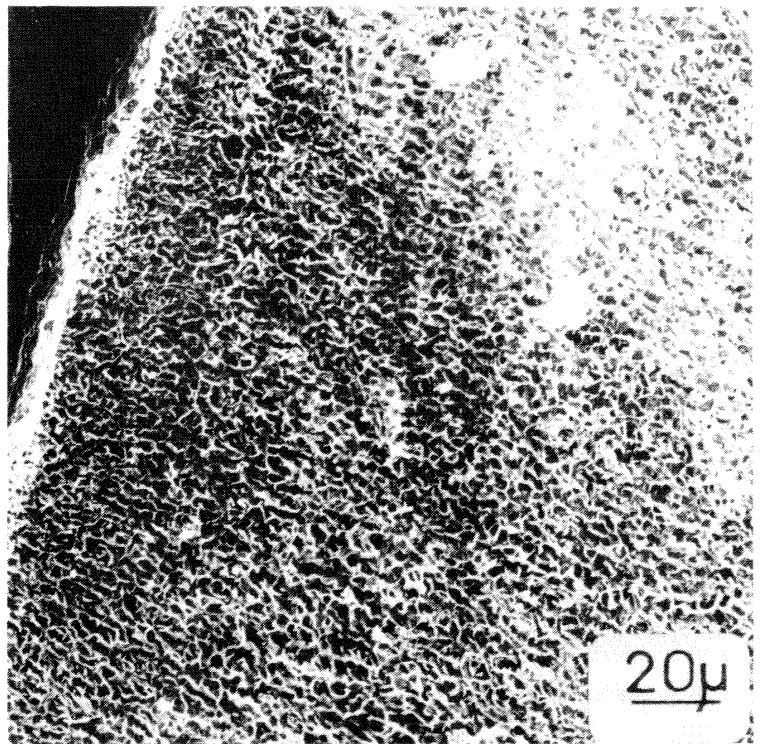
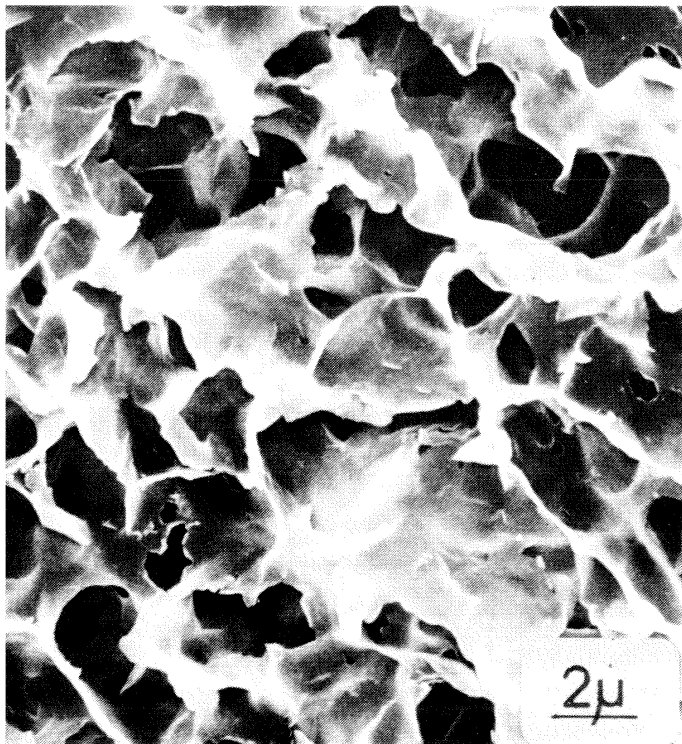
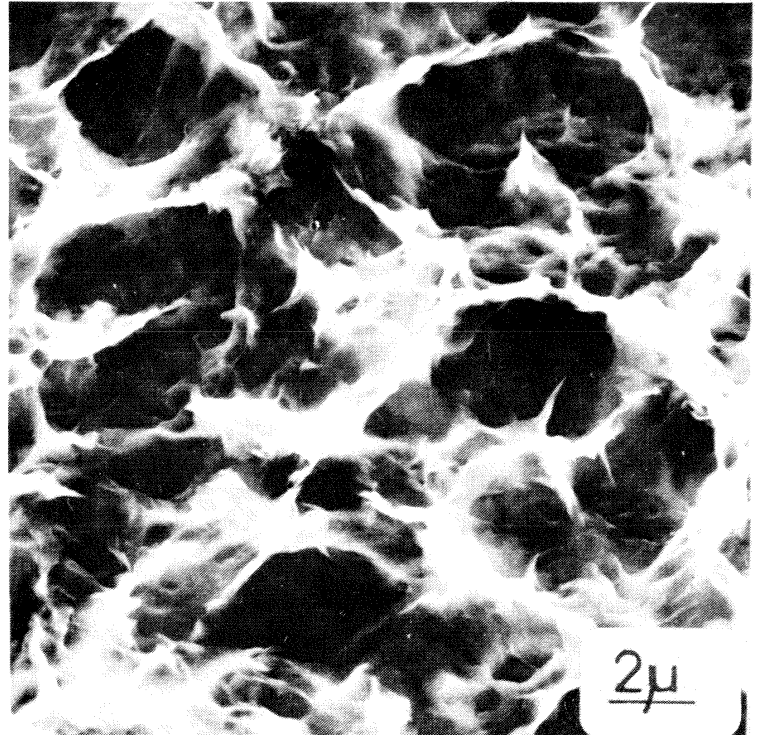
(1d) Congélation azote liquide et lyophilisation



1e



2a



2b

2c

Photo 1e — Montmorillonite Na,  $\text{CaCl}_2$  pF 3,0, 204% d'eau, congélation fréon, observation par la technique cryoscan. G x 5000

Photos 2 — Montmorillonite Na, NaCl N, pF 1,5, 626 % d'eau, observation par la technique cryoscan

(2a) congélation azote liquide G x 5000

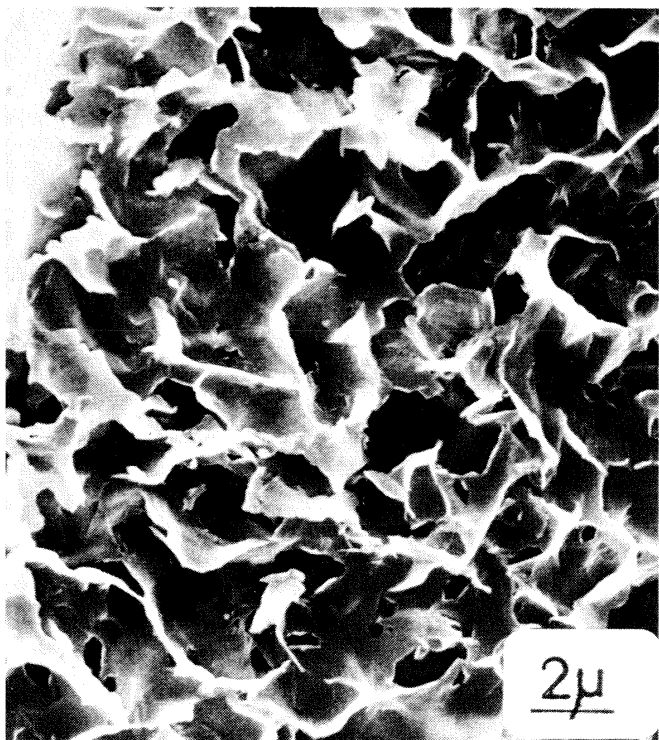
(2b) congélation fréon, partie centrale de l'échantillon (2c), G x 5000

(2c) congélation fréon vue générale G x 500

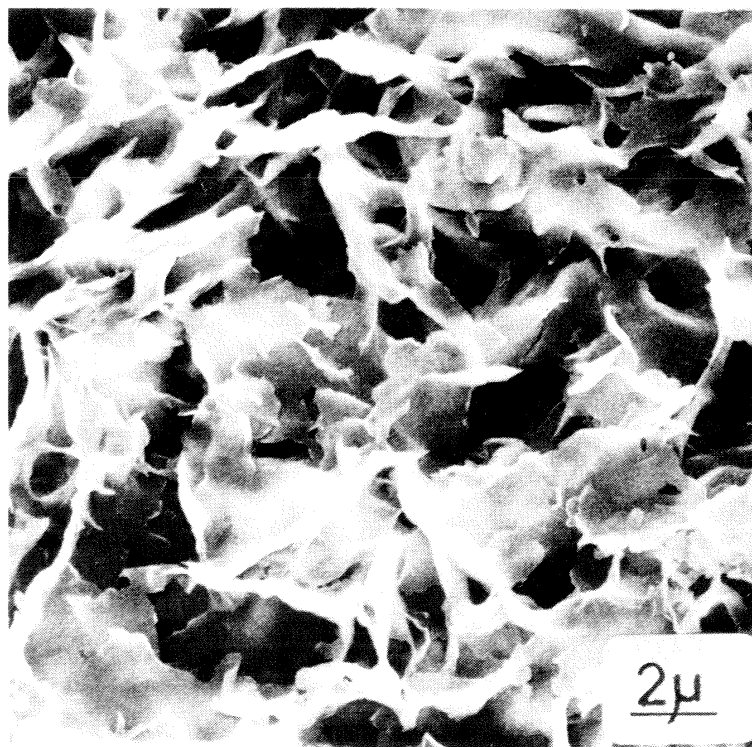




2d



3a



3b

3c

Photo 2d — Montmorillonite Na, NaCl N, pF 1,5, 626% d'eau, congélation fréon, observation par la technique cryoscan. Bord de l'échantillon (2c) G x 5000

Photos 3 — Montmorillonite Ca, CaCl<sub>2</sub> 0,01 N, pF 1,5, 386 % d'eau, congélation fréon, observation par la technique cryoscan

(3a) bord de l'échantillon G x 2000

(3b) bord de l'échantillon G x 5000

(3c) partie centrale de l'échantillon G x 5000



- O'BRIEN, N.R. (1.971) - Fabric of kaolinite and illite floccules. *Clays and clay Minerals*, 19, 353.
- PARSONS, E. BOLE, B. HALL, J.D. et THOMAS, W. D.E. (1.974) - A comparative survey of techniques for preparing plant surfaces for the scanning electron microscope - *Journal of microscopy*, 101, 59.
- TESSIER, D. et PEDRO, G. (1.976)- Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux. Evolution des principales argiles Ca au cours du phénomène de retrait. *Science du sol*, 2, 85.
- TOVEY, K.N. et YAN, K.W. (1.973) - The preparation of soils and other geological materials for the S.E. M. Proc. Int. Symp. on Soil Structure, Gothenburg 59.