

ÉTUDE COMPARATIVE DE CALCITES NATURELLES ET ARTIFICIELLES, PAR L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE ET LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION ¹

par

FRITZ STOECKLI et REX PRESSL-WENGER

AVEC 5 FIGURES ET 4 PLANCHES

INTRODUCTION

Le présent travail résulte d'une collaboration interdisciplinaire au sein de la Faculté des sciences de notre Université, réunissant des géologues, des chimistes et des spécialistes de la microscopie électronique à haute résolution. Les résultats obtenus par l'application de techniques très différentes font ressortir l'intérêt et la nécessité d'une telle collaboration.

Au départ, il s'agissait d'approfondir les études de POCHON (1974) sur l'altération des carbonates naturels du Jura vaudois. Ces travaux, effectués à l'Institut de géologie, avaient mis en évidence certaines modifications des roches, liées à l'érosion (morphologie et rapport Ca/Mg). Les méthodes classiques de la géologie, telles que l'emploi de la microscopie optique ou électronique à balayage, de l'analyse chimique quantitative ou la porosimétrie à mercure, ne permettent cependant pas d'étudier l'évolution des propriétés de surface à l'échelle de la maille élémentaire. Une description valable, pour de tels domaines, ne peut être envisagée que dans le contexte de la microscopie électronique à haute résolution ou de l'adsorption à l'interface gaz-solide. Bien qu'elles soient très différentes, ces deux méthodes reflètent un certain nombre de propriétés physiques typiques d'une surface solide, et leurs résultats sont souvent complémentaires. La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'observer des régions déterminées d'un échan-

¹ Texte élargi de la conférence présentée par le professeur F. Stoeckli devant la SNSN le 11 mars 1977, et tenant lieu de Leçon inaugurale à l'Université de Neuchâtel.

tillon mince, avec une résolution ponctuelle d'environ $0,3 \text{ nm}^{-1}$ dans les meilleurs cas.

Les méthodes de l'adsorption gaz-solide, par contre, sont de nature plus statistique et reflètent les valeurs moyennes des propriétés physiques étudiées.

Ces deux approches seront décrites dans les sections suivantes et la discussion des résultats mettra en évidence leur complémentarité par la description des solides étudiés. Un certain nombre de résultats ont déjà fait l'objet de communications récentes (STOECKLI, SOPHAL et PÉRRET 1976 ; STOECKLI et DUBOIS 1977).

L'ADSORPTION GAZ-SOLIDE

Il est bien connu qu'il existe des forces, et par conséquent des énergies potentielles, entre molécules. En dernière analyse, ces interactions sont responsables de l'imperfection des gaz réels et de leur condensation aux températures relativement basses. De même, lorsqu'une molécule gazeuse est mise en présence d'un solide, il existe une énergie potentielle d'interaction entre les deux. La variation de cette énergie, $\Phi(z)$, en fonction de l'éloignement z de la surface, est représentée schématiquement dans la figure 1.

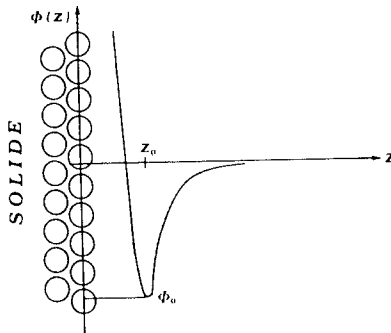


Fig. 1. Variation de l'énergie potentielle d'interaction gaz-solide $\Phi(z)$, en fonction de l'éloignement de la surface.

A une distance z_0 relativement faible ($0,3$ à $0,5 \text{ nm}$ environ), l'énergie potentielle d'adsorption présente un extremum Φ_0 . Sous l'influence des faces de la surface, les molécules gazeuses seront attirées vers le solide et l'état adsorbé correspondra à la position caractérisée par la distance z_0 et l'énergie Φ_0 . Ces deux grandeurs sont spécifiques : elles dépendent

¹ $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$ (angström).

de la nature de la molécule gazeuse, des atomes constituant le solide, ainsi que de leur arrangement.

Cela signifie notamment que pour un solide donné, la force de l'adsorption, caractérisée par Φ_0 , peut varier localement en fonction de la structure du solide. Différents exemples ont été traités en détail (STEELE 1974 ; STOECKLI et STOECKLI-EVANS 1975 ; HOUSE et JAYCOCK 1974).

Du point de vue pratique, l'adsorption d'un gaz se caractérise par l'isotherme d'adsorption (GREGG et SING 1967). Il s'agit de la quantité de gaz déposée à la surface à une température donnée, exprimée en fonction de la pression du gaz. Les exemples donnés dans la figure 4 représentent l'adsorption du néopentane à -10°C par les différents carbonates étudiés dans ce travail. Une isotherme peut être convexe ou concave par rapport à l'axe des pressions, selon la force de l'interaction gaz-solide. D'une manière générale, une isotherme à forte pente initiale reflète une valeur relativement élevée de l'énergie d'adsorption Φ_0 . Ce point sera repris plus loin lors de la comparaison des différents carbonates.

Les méthodes de l'adsorption physique à l'interface gaz-solide sont particulièrement utiles pour l'étude comparative de solides de même composition chimique, mais de structures de surface différentes. Ces différences, que l'on peut observer soit par les méthodes de l'adsorption gaz-solide, soit par la microscopie électronique, sont le résultat de variations dans l'empilement et l'état d'aggrégation de domaines cristallins élémentaires. Dans le cas idéal d'un monocristal, la surface est ouverte et elle se caractérise par la répétition d'un motif de base qui peut lui-même être relativement hétérogène. C'est le cas, par exemple, du soufre cristallin (STOECKLI et STOECKLI-EVANS 1975).

Si le solide macroscopique résulte de l'empilement irrégulier de domaines microcristallins, la surface peut présenter des failles et des cavités dont les plus petites ne mesurent que quelques diamètres atomiques. Cette situation est représentée schématiquement dans la figure 2 (p. 142).

Par convention, on distingue trois types de porosités, liés à la dimension des cavités :

- la microporosité,
- la mésoporosité ou porosité de transition, et
- la macroporosité.

La microporosité comprend toutes les cavités dont les dimensions ne dépassent pas 1,5 à 2,0 nm. Il s'agit essentiellement de défauts entre des cristallites formés de quelques mailles élémentaires, et remplis de manière réversible par les molécules gazeuses. En raison de la proximité des parois opposées, l'adsorption y est beaucoup plus forte que sur la surface ouverte et Φ_0 y est environ 2 fois plus grand. On trouve alors une pente à l'origine et une courbure plus marquées de l'isotherme que pour le solide ouvert. L'adsorption dans les micropores est décrite par



Fig. 2. Représentation schématique de l'aggrégation de microcristallites conduisant à la formation de pores de dimensions variables.

la théorie de DUBININ (1975), élaborée par étapes successives depuis 1948. L'équation fondamentale est :

$$W = W_0 \exp \{ -B (T/\beta)^2 \log^2 (p_s/p) \} \quad (1)$$

où W représente le volume de gaz adsorbé à l'état condensé dans les micropores, à la pression p .

W_0 est le volume total des micropores,

B et β sont des paramètres spécifiques du solide microporeux et du gaz, et

p_s est la pression de saturation du gaz adsorbé à la température T .

L'équation (1) est utilisée pour décrire l'adsorption par les charbons actifs, des solides microporeux typiques (DUBININ 1975 ; STOECKLI et HUBER 1977).

La majorité des micropores de ces solides ont des ouvertures de 0,5 à 0,8 nm et une structure lamellaire. Dans les cavités de dimensions supérieures à 1,5-2,0 nm environ, il peut se produire une condensation capillaire, si les conditions expérimentales sont convenablement choisies. Il s'agit d'un effet coopératif, conduisant à la formation d'un ménisque de forte courbure (GREGG et SING 1967). Lorsqu'un tel ménisque s'est formé, le pore ne peut être désorbé qu'à une pression inférieure à la pression d'adsorption initiale, ce qui se traduit par l'apparition d'une boucle d'hystérèse typique dans le cycle d'adsorption-désorption. Un exemple est montré dans la figure 4, pour les carbonates du Jura.

La pression de désorption d'un pore, p_d , et son rayon apparent r_k sont reliés par l'équation de Kelvin :

$$\ln(p_d/p_s) = 2\gamma V_m \cos \theta / r_k \cdot RT \quad (2)$$

p_s est la pression de saturation du gaz à la température T de l'expérience, γ sa tension superficielle et V_m son volume molaire à l'état liquide. L'angle de contact θ est supposé être voisin de 0° (mouillabilité parfaite).

Dans le cas de pores cylindriques, le rayon vrai, r_p , est donné par :

$$r_p = r_k + t(p_d) \quad (3)$$

où $t(p_d)$ représente l'épaisseur de la couche de gaz naturellement adsorbé par la surface solide considérée, à la pression p_d . Cette fonction s'obtient directement à partir de l'isotherme d'adsorption du gaz sur un échantillon non poreux du même type de solide (le carbonate de calcium « STURGES 80 » dans la présente étude, fig. 4).

Du point de vue expérimental, on divise les pores dans lesquels la condensation capillaire peut se produire en deux groupes :

- les pores de transition, où $2,0 \text{ nm} \lesssim r_p \lesssim 50 \text{ nm}$, et
- les macropores, pour lesquels $r_p \gtrsim 50 \text{ nm}$.

La distinction repose sur des considérations d'ordre expérimental, uniquement. La valeur de 30 à 50 nm correspond à la limite supérieure d'application de l'équation (2) à la boucle d'hystérèse du cycle d'adsorption-désorption, en raison de la relation logarithmique entre p_d et r_k (dans le cas de l'azote à 78 K, par exemple, les valeurs $p_d/p_s = 0,95$ et $0,97$ correspondent respectivement à $r_k = 20$ et 30 nm).

La macroporosité et une partie de la mésoporosité sont étudiées par la porosimétrie à mercure, dont le principe consiste à forcer du mercure dans les pores au moyen d'une surpression. A la température ambiante, le rayon des pores et la pression du mercure sont reliés par

$$r_p \text{ (en nm)} = 7000 / P \text{ (en atm)} \quad (4)$$

Cette méthode ne permet cependant pas d'étudier les pores inférieurs à 7 nm environ, ce qui a conduit à l'utilisation des techniques décrites ici, pour l'étude de la porosité fine des carbonates naturels.

LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE A TRANSMISSION

La microscopie électronique à transmission est décrite en détail dans des ouvrages spécialisés (HIRSCH 1965 ; WENK 1976).

Dans le contexte de la présente étude, nous nous limiterons aux principes généraux, de manière à présenter les éléments indispensables à la compréhension des observations effectuées sur les carbonates.

Dans un microscope à transmission, un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 100 kV environ est dirigé sur l'objet à étudier, avec lequel il interagit. Comme le montre schématiquement la figure 3, on obtient en plus du faisceau transmis, des faisceaux diffractés. Ces derniers

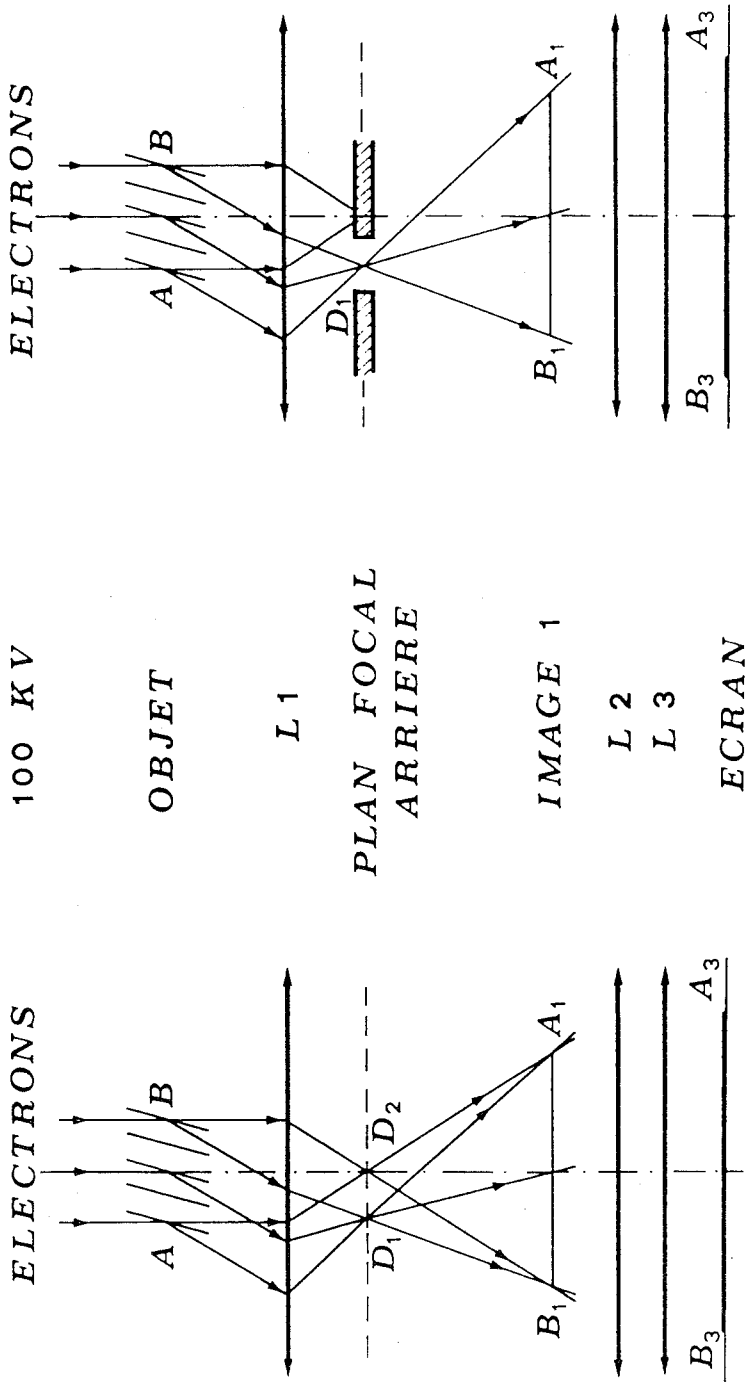


Fig. 3. Représentation schématique du microscope électronique à transmission. $L_1 \cdot L_2$ sont des lentilles de type électromagnétique.

sont régis par la loi de Bragg et proviennent soit des régions microcristallines convenablement orientées dans un solide polycristallin, soit de l'ensemble du macrocristal traversé.

Comme la lumière, le rayonnement électronique peut être focalisé par des « lentilles », ici de type électromagnétique de très haute qualité. Il est ainsi possible d'agrandir l'image B_1A_1 formée par la « lentille » objective L_1 , pour obtenir finalement B_3A_3 sur un écran fluorescent (mode image). Dans les meilleurs cas, on peut atteindre un agrandissement total d'environ 1.000.000 fois, avec des résolutions ponctuelles et linéaires d'environ 0,3 et 0,2 nm respectivement.

Dans le cas des faisceaux diffractés selon la loi de Bragg, on trouve qu'ils convergent dans le plan focal (en D_1 dans l'exemple de la fig. 3). Pour un macrocristal correctement orienté, on obtient ainsi des taches discrètes, alors que pour un solide polycristallin les taches dégénèrent en anneaux du type Debye-Scherrer, par suite de la symétrie de rotation autour de l'axe du faisceau électronique.

En modifiant la distance focale de la « lentille » L_2 de la figure 3, il est possible de capter l'image de diffraction formée dans le plan focal arrière et de l'agrandir. On peut ainsi comparer l'image directe d'une petite région du solide avec le diagramme de diffraction et juger avec certitude de l'état de cristallinité de l'échantillon étudié.

Une variante du mode image, illustrée par la figure 3, consiste à éliminer le faisceau transmis en plaçant un diaphragme au voisinage du plan focal arrière. On ne laisse ainsi passer qu'une partie des faisceaux diffractés, correspondant à des plans de Bragg particuliers du solide. Dans l'exemple de la figure, il s'agit des faisceaux issus des plans parallèles A-B, se regroupant en D_1 dans le plan focal arrière. Cette sélection des faisceaux conduit à une image intermédiaire (et finale) moins riche en informations que dans le premier cas, mais plus spécifique : on ne verra que des lignes ou taches claires se détachant sur un fond noir (absence des faisceaux transmis), et correspondant aux plans cristallins dont les réflexions ont été conservées.

Cette dernière technique, dite du « champ noir », permet de mettre en évidence de manière sélective des régions cristallines particulières et d'en mesurer les dimensions et l'orientation relative.

Des exemples sont présentés dans les planches VI, VII et IX. Les trois types d'observations ci-dessus (visualisation du réseau ou mode image, diffraction et champ noir) ne sont pas indépendants, mais permettent de mettre en valeur de manière différente l'information obtenue par l'interaction des électrons avec le solide étudié.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude comparative a porté sur 6 carbonates de types et d'origine différents :

- a) Trois échantillons d'un carbonate naturel (Ca/Mg) provenant du Jura vaudois (Mont-Tendre) et présentant des degrés d'altération variable.

Il s'agit de prélèvements effectués à l'extérieur et à l'intérieur d'un même bloc. L'analyse chimique montre que lors de l'altération de la roche, la teneur en Mg augmente considérablement (POCHON 1974).

L'âge de cette roche, d'origine sédimentaire, est d'environ 160 millions d'années.

- b) Un échantillon de calcite provenant du Pays de Galles, datant de la période carbonifère (environ 320 millions d'années). Cette roche doit avoir subi une compaction relativement forte au cours de son histoire.
- c) Deux échantillons de carbonate de calcium artificiels et de très haute pureté, préparés de manières différentes. Le premier (« STURGES 80 ») est de très haute cristallinité, bien que pulvérisé et tamisé.

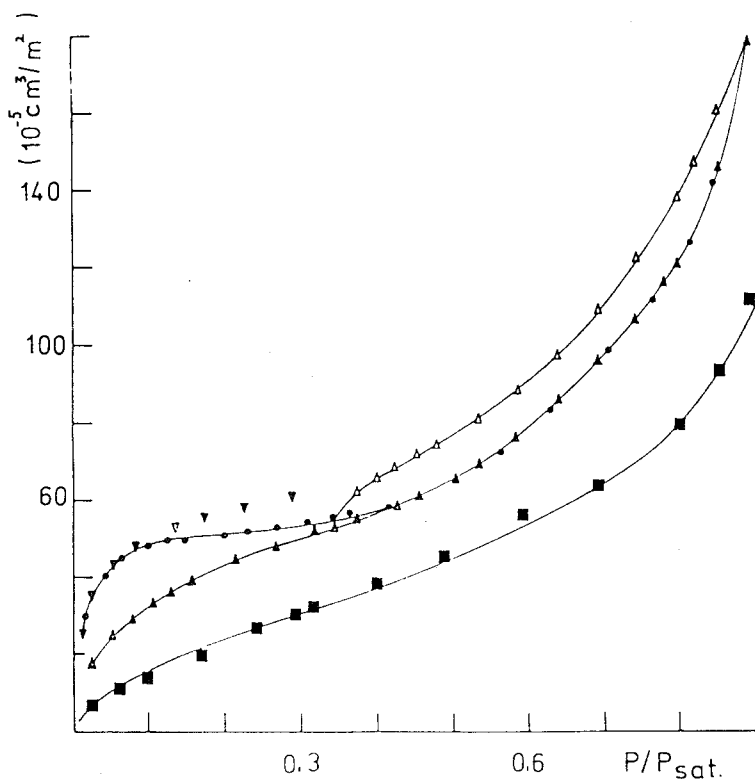


Fig. 4. Isothermes d'adsorption du néopentane sur les carbonates artificiels et naturels, à -10°C . Les isothermes sont réduites à l'unité de surface (1 m^2).

- solide très cristallin « STURGES 80 »
- solide microporeux « CALOFORT U »
- ▲ Calcites du Jura (Δ représente la désorption)
- ▼ Calcite du Pays de Galles

Le second (« CALOFORT U »), obtenu par précipitation en milieu aqueux, est polycristallin même à l'échelle microscopique (cf. pl. VI) et présente une forte microporosité. Ces deux solides ont été utilisés comme références pour l'étude des solides *a* et *b*, en raison de leurs structures caractéristiques.

Tous les échantillons ont été étudiés avec le néopentane (C_5H_{12}) comme adsorbant à $-10^\circ C$, ainsi qu'avec l'azote à $-195^\circ C$. L'ensemble des résultats obtenus par le premier gaz est montré sur la figure 4, les résultats individuels étant ramenés à l'unité de surface (le m^2 dans le cas particulier).

On constate que la plus grande différence existe entre les isothermes d'adsorption des échantillons artificiels : le solide « CALOFORT U » présente une isotherme à forte courbure, par rapport à l'échantillon macrocristallin, et suit également l'équation de DUBININ (1). La présence de micropores dans le premier solide est également confirmée par l'expérience classique de GREGG et LANGFORD (1969), consistant à préadsorber du nonane ($n-C_9H_{20}$) à température ambiante, puis à adsorber de l'azote à $-195^\circ C$. Si des micropores sont présents, ils sont bloqués par l'hydrocarbure et l'azote ne s'adsorbe que sur la surface externe du solide (fig. 5).

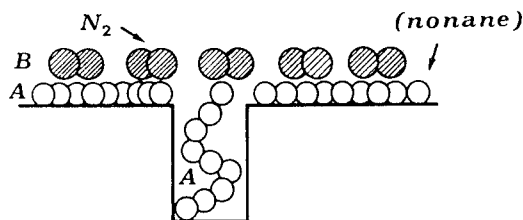


Fig. 5. Principe de la méthode de Gregg et Langford pour la détection des micropores. Dans une première étape (A), du nonane est adsorbé à température ambiante. L'azote est ensuite adsorbé à $-195^\circ C$, et ne recouvre que la surface externe du solide (B).

Dans le cas du « CALOFORT U », on trouve que le 80% de la surface accessible est constituée par les micropores (STOECKLI, SOPHAL et PERRET 1976).

La microscopie électronique met également en évidence la différence entre les deux types de solides (pl. VI et VIII). Le caractère polycristallin du solide microporeux ressort particulièrement du diagramme de diffraction (anneaux), ainsi que de l'observation en champ noir où l'on constate la très petite taille moyenne des cristallites élémentaires. Il est par conséquent plausible de postuler l'existence de micropores,

comme conséquence directe de l'empilement désordonné de ces cristallites.

Dans le cas de la poudre cristalline « STURGES 80 », le solide paraît plus homogène, la diffraction est moins régulière, et le champ noir confirme l'existence de cristallites de taille plus grande que dans le premier cas. La présence de micropores devient moins probable, au profit d'une surface plus ouverte.

Dans le cas des échantillons jurassiques, l'examen des résultats montre qu'il existe une isotherme réduite unique. On peut en déduire que l'état de la surface n'est pas modifié à l'échelle des distances inférieures à 50 nm. Il s'agit d'une importante observation pour le géologue.

La comparaison de l'isotherme commune avec les isothermes des solides de référence de la figure 4, suggère également la présence d'une certaine microporosité dans les échantillons jurassiques. La courbure initiale étant moins forte que dans le cas du solide « CALOFORT U », on en déduit que les micropores sont plus grands et se rapprochent davantage de la porosité de transition. Ce type de porosité est également présent dans les échantillons naturels, comme le révèle la présence d'une boucle d'hystérèse dans le cycle d'adsorption-désorption. L'arrêt brusque de cette boucle à $p/p_0 \cong 0,35$ ne correspond pas à la fin de la distribution des pores, mais à la limite inférieure de la formation du ménisque. On en déduit que ce type de solide contient un spectre de porosité relativement large, comprenant la microporosité supérieure et une partie de la mésoporosité. Il est à relever qu'une telle possibilité n'a pas toujours été envisagée par le passé en chimie des surfaces, en raison de l'absence de solides de référence pour la comparaison des isothermes.

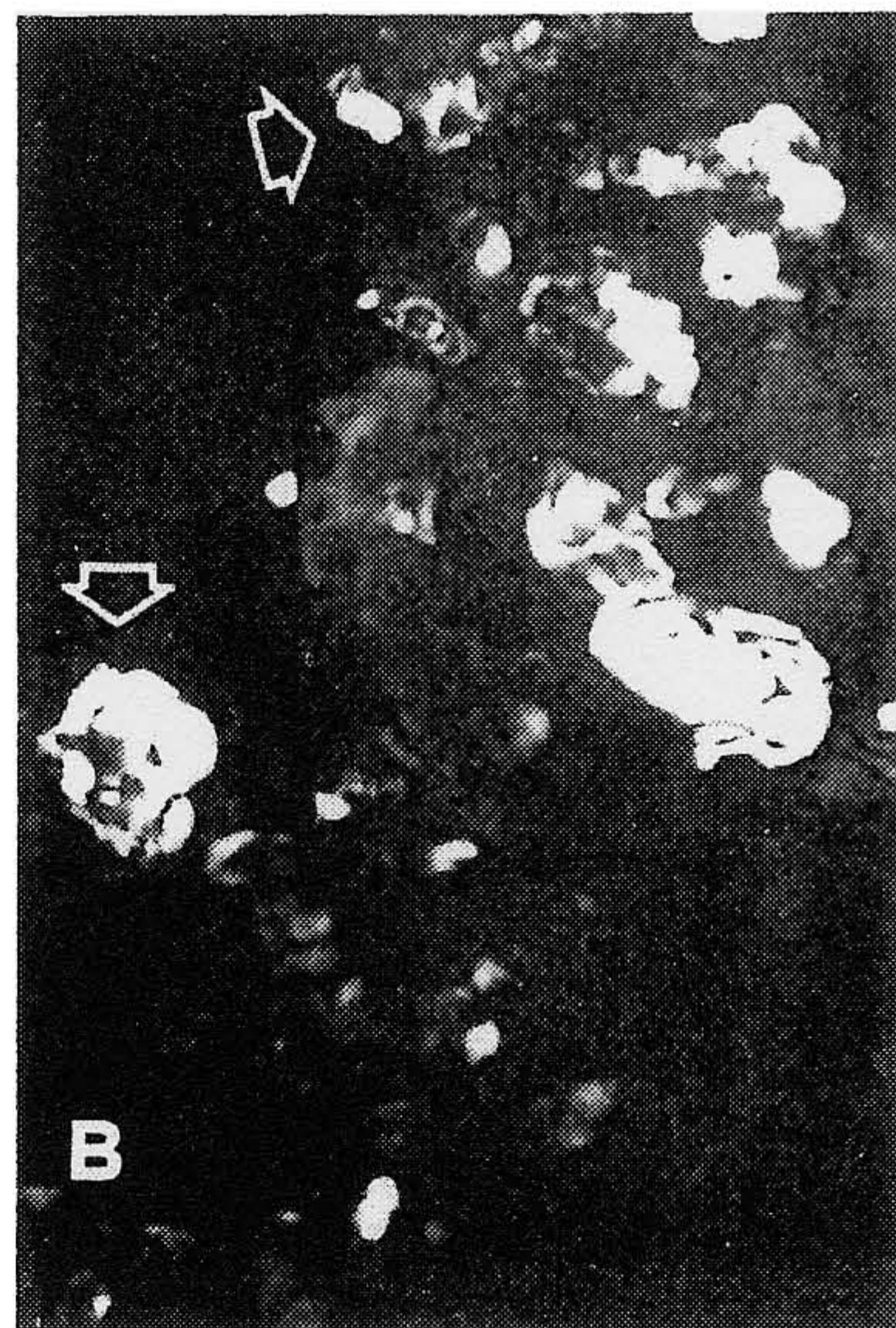
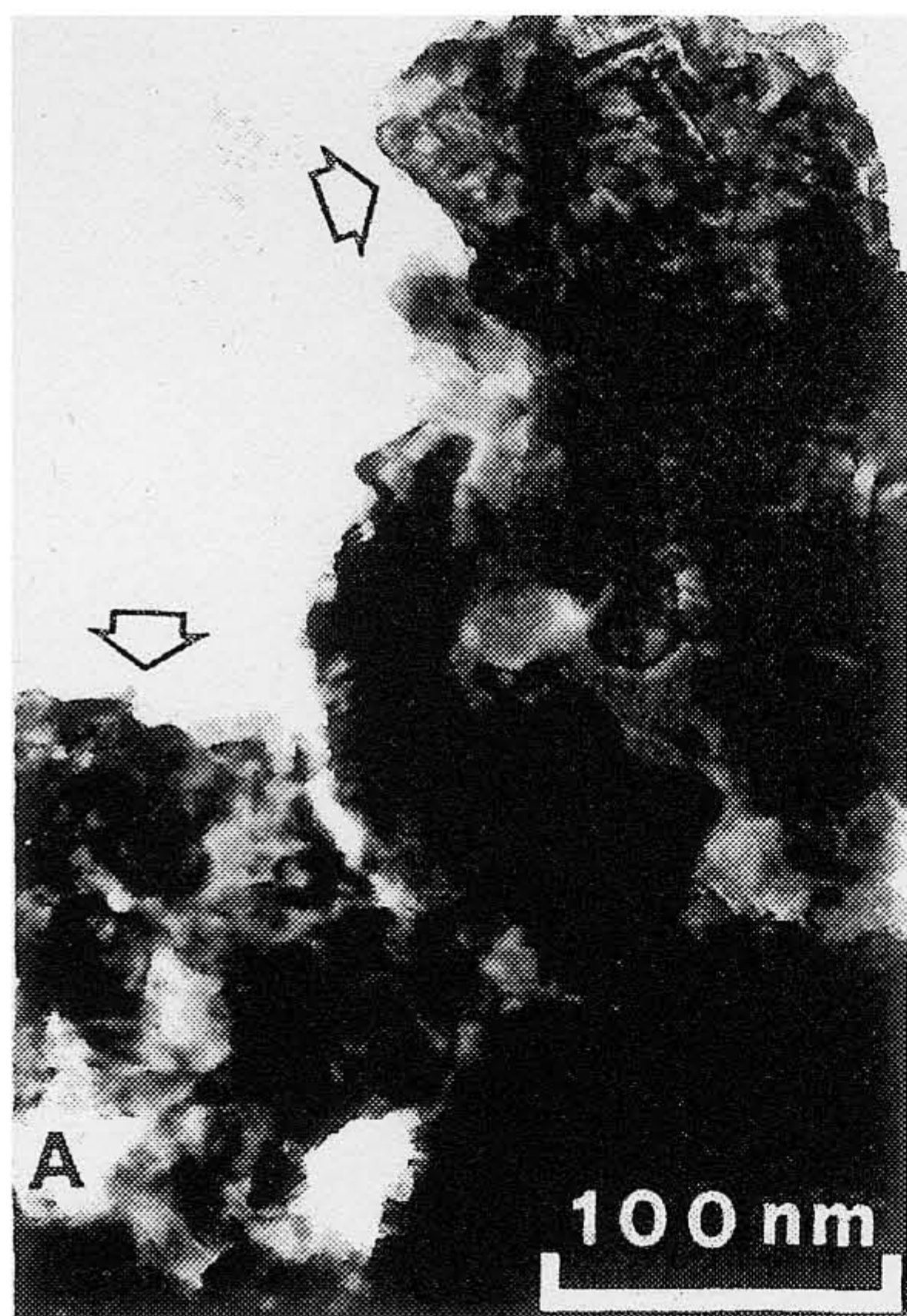
L'analyse quantitative montre que la porosité des roches jurassique est très faible, et par conséquent le pouvoir de rétention spécifique est peu important.

L'étude de cette roche naturelle en microscopie électronique (pl. VII et VIII) révèle l'existence d'une structure polycristalline en général moins compacte que dans le cas du solide de référence « CALOFORT U ». L'existence de pores plus grands (pores de transition) devient ainsi plausible, comme le représente schématiquement la figure 2.

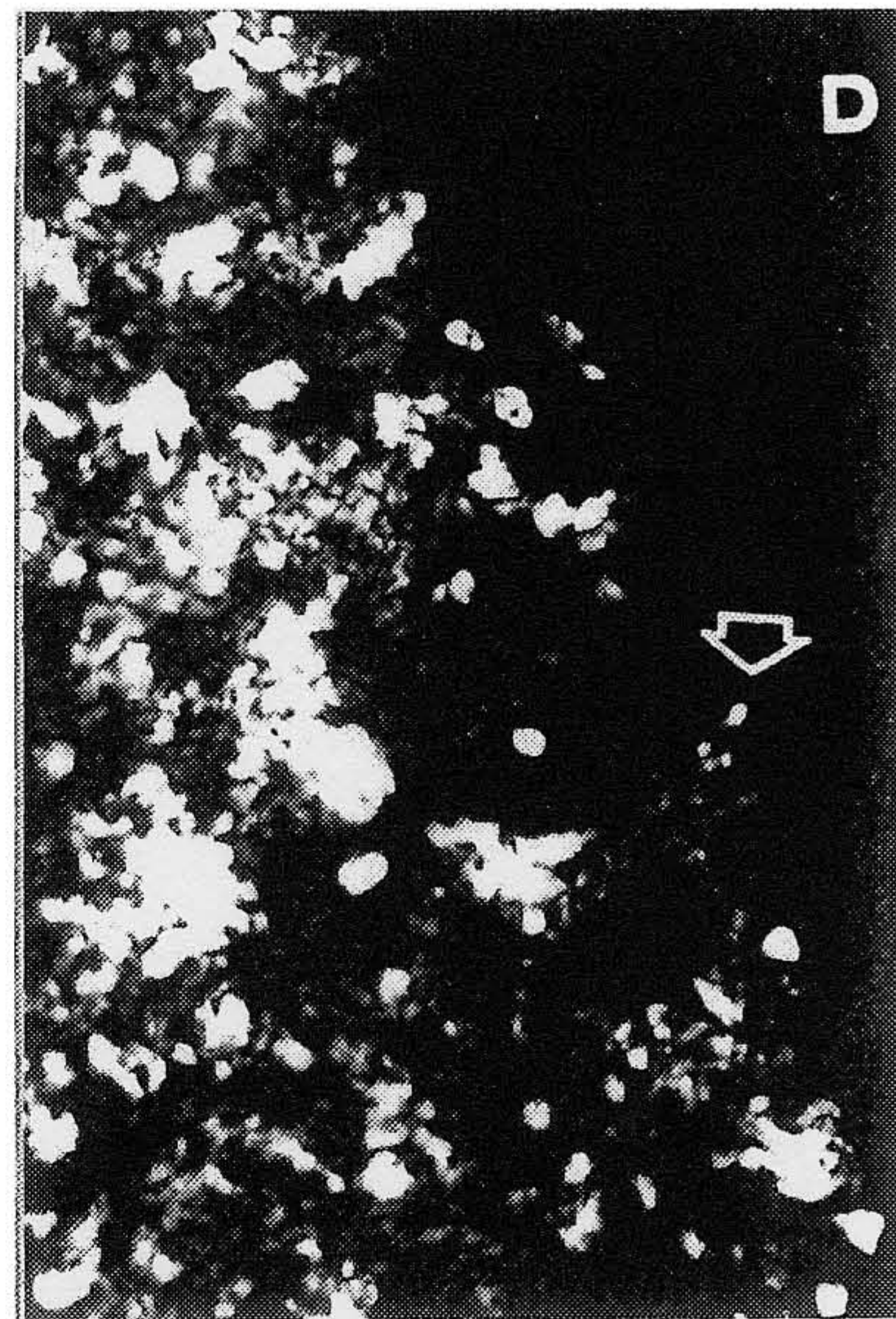
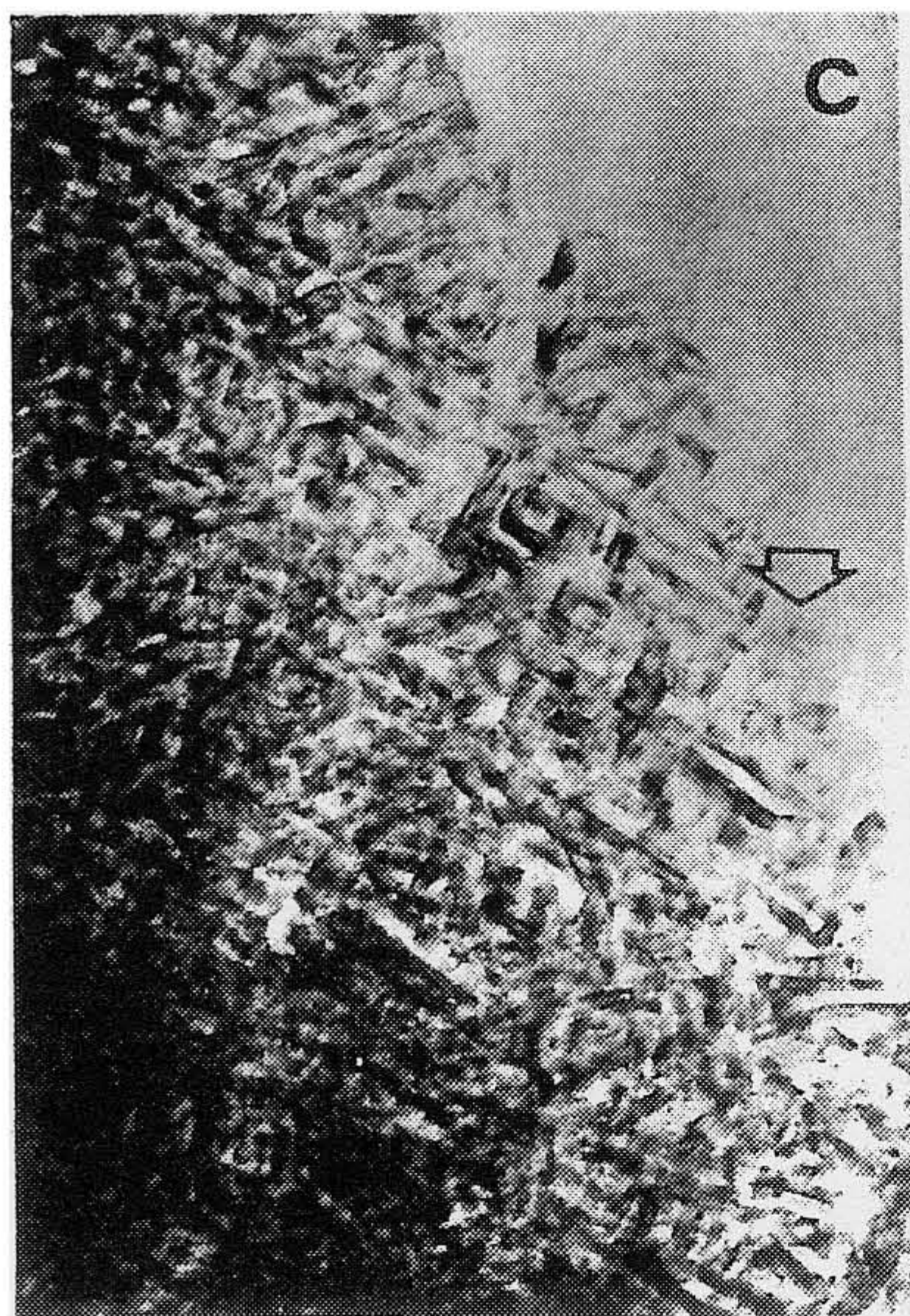
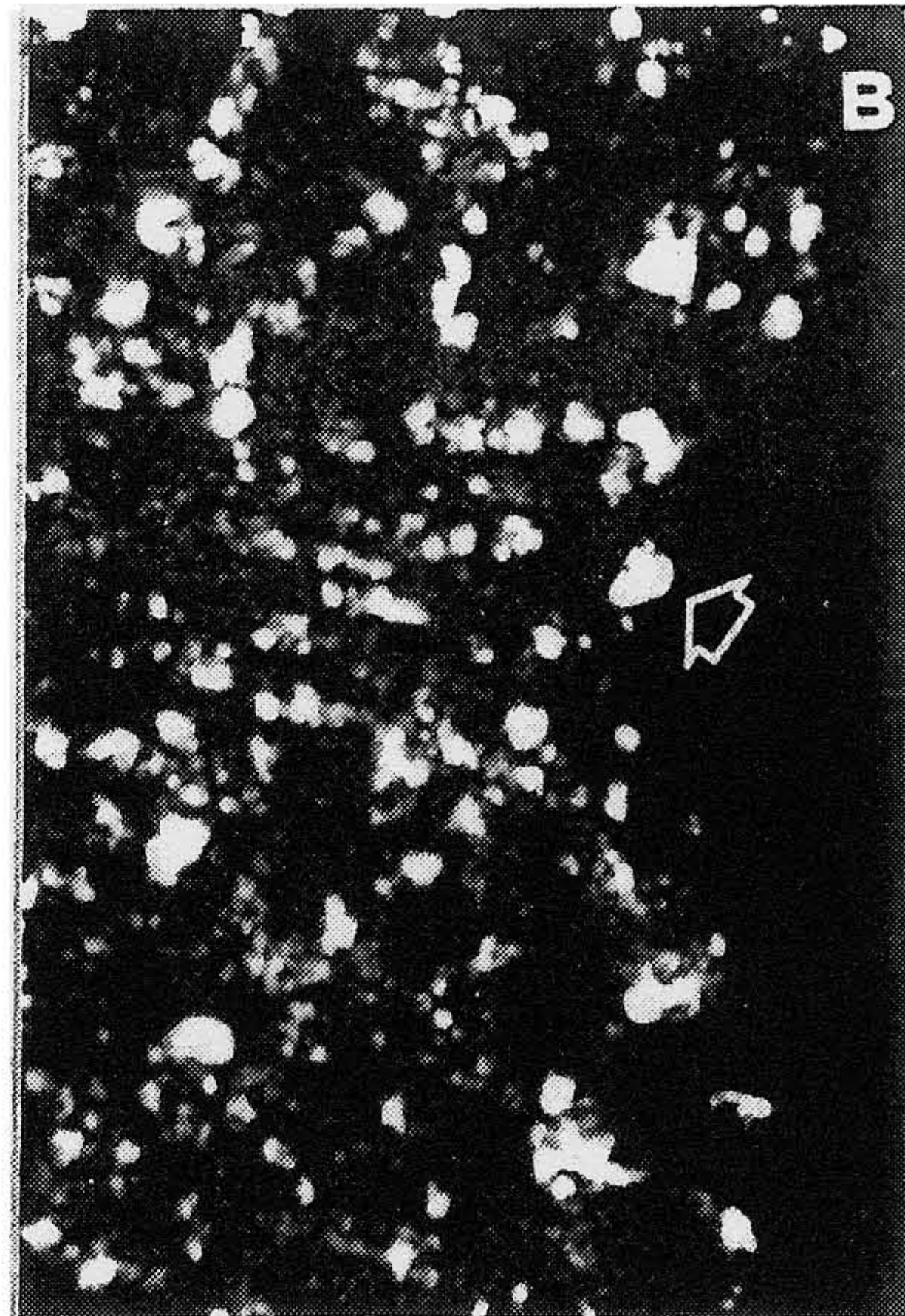
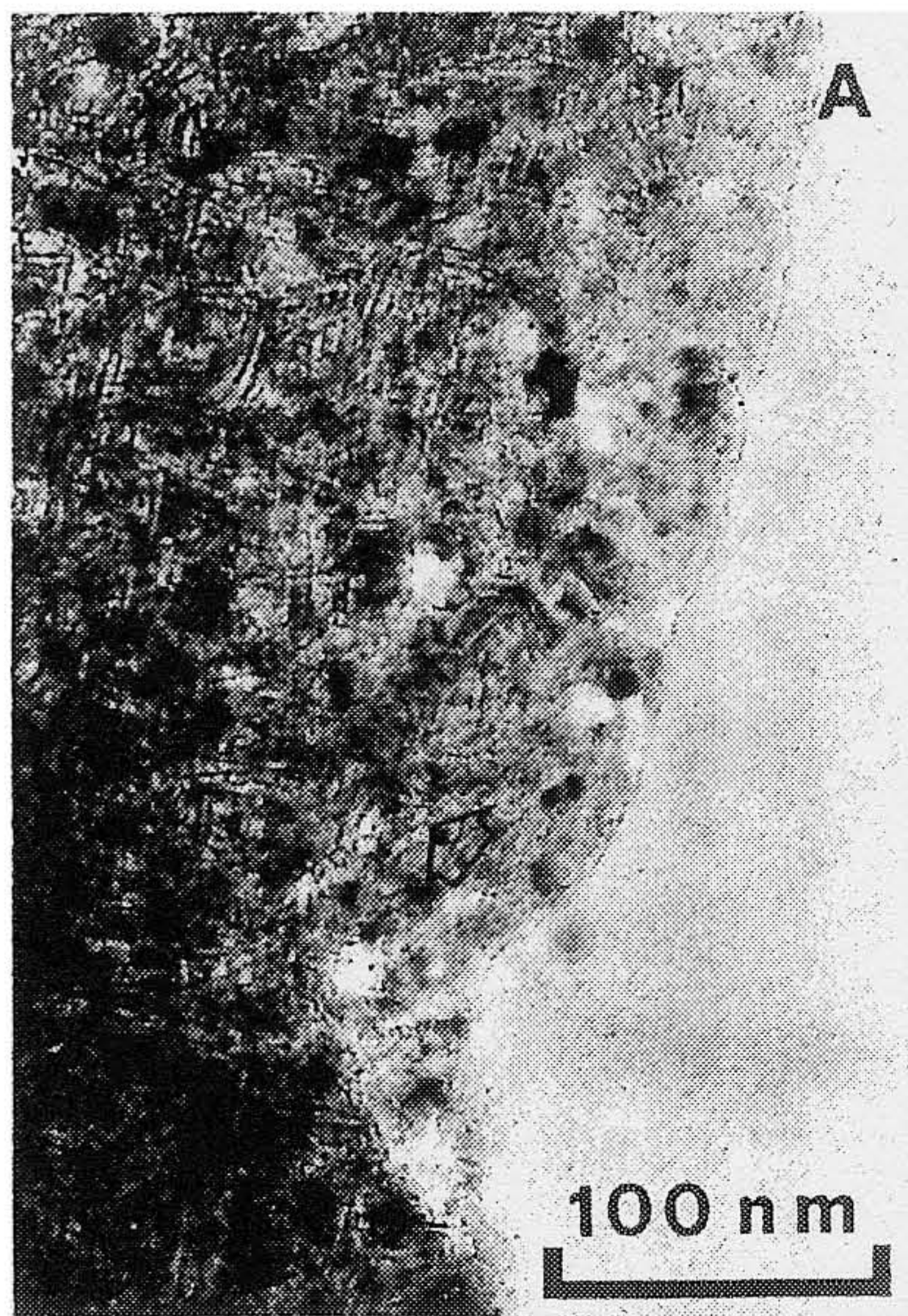
La calcite d'origine galloise, par contre, présente des propriétés d'adsorption voisines de celles du solide microporeux artificiel, mais avec une surface externe plus considérable (environ 40% de la surface totale). L'absence de mésoporosité est une des différences essentielles entre cette roche et les échantillons jurassiques.

Dans l'ensemble, l'étude au microscope électronique (pl. VII) révèle une structure plus compacte et semblable à celle du solide microporeux de référence.

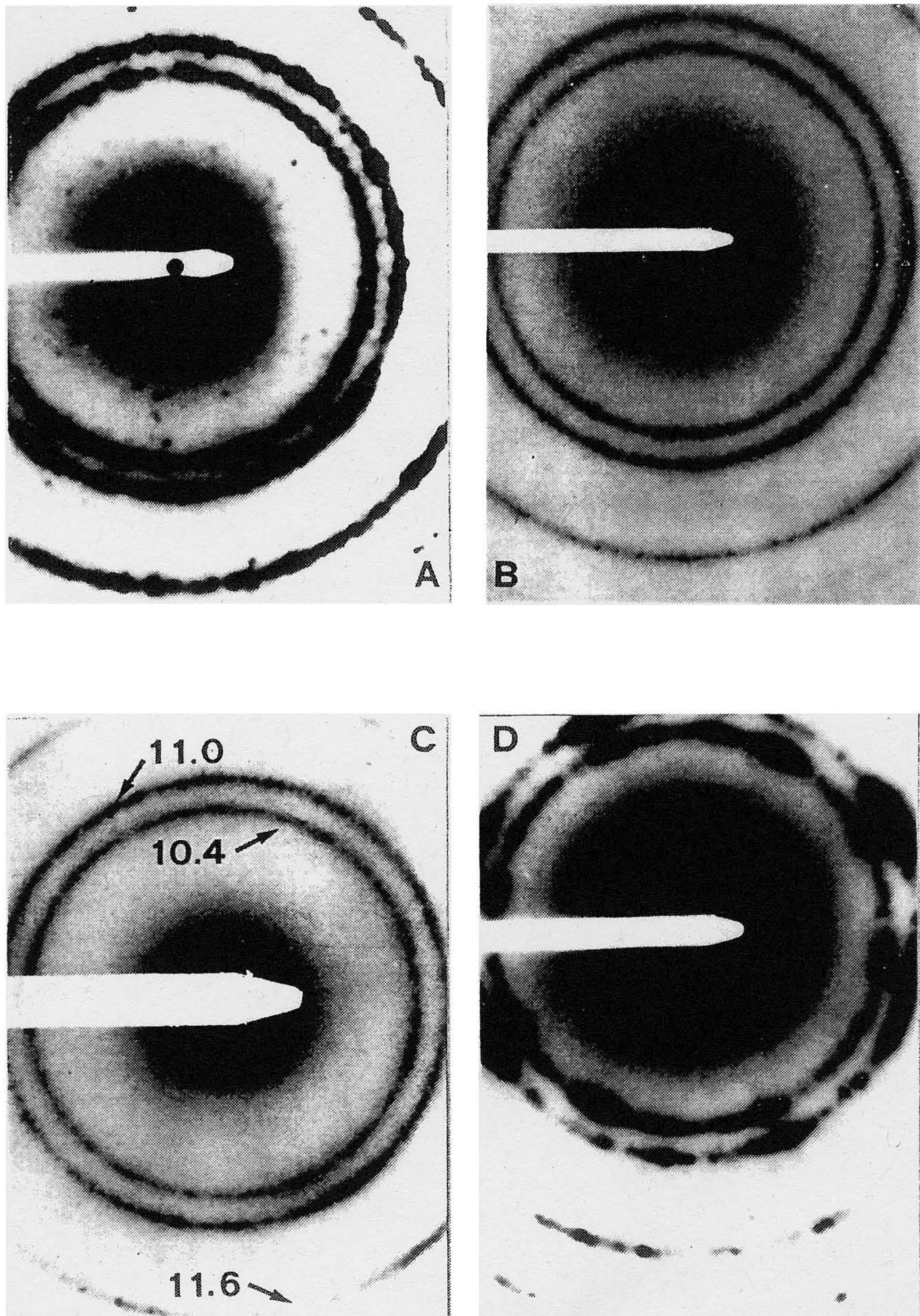
Il n'est cependant pas possible de décider si l'absence de mésoporosité résulte directement d'un mode de sédimentation différent de celui du Jura, ou s'il s'agit d'une élimination consécutive à une forte compaction d'origine géologique. On peut en effet démontrer en laboratoire que de fortes pressions exercées sur une structure du type de la figure 2, fait disparaître les pores de transition.



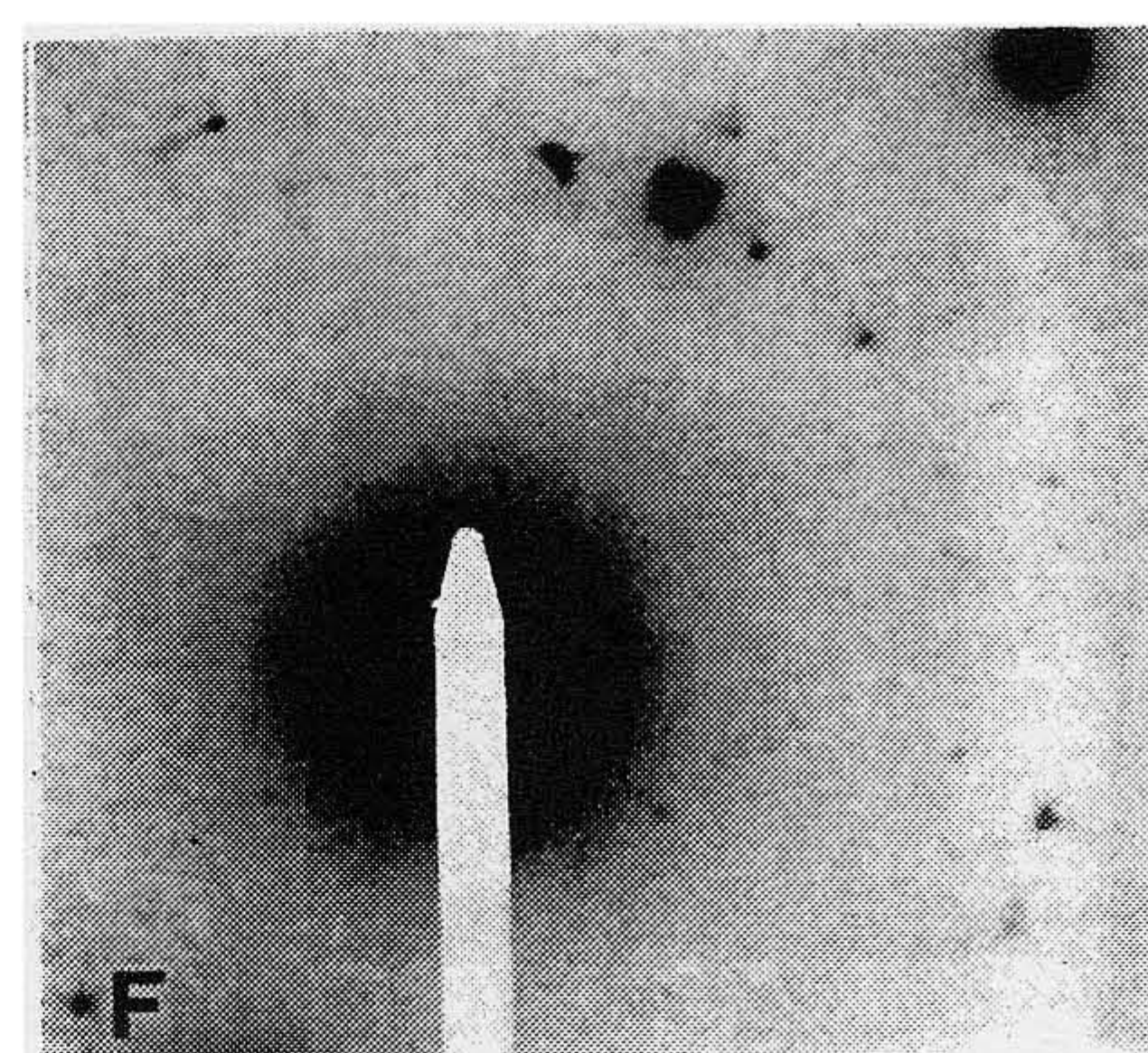
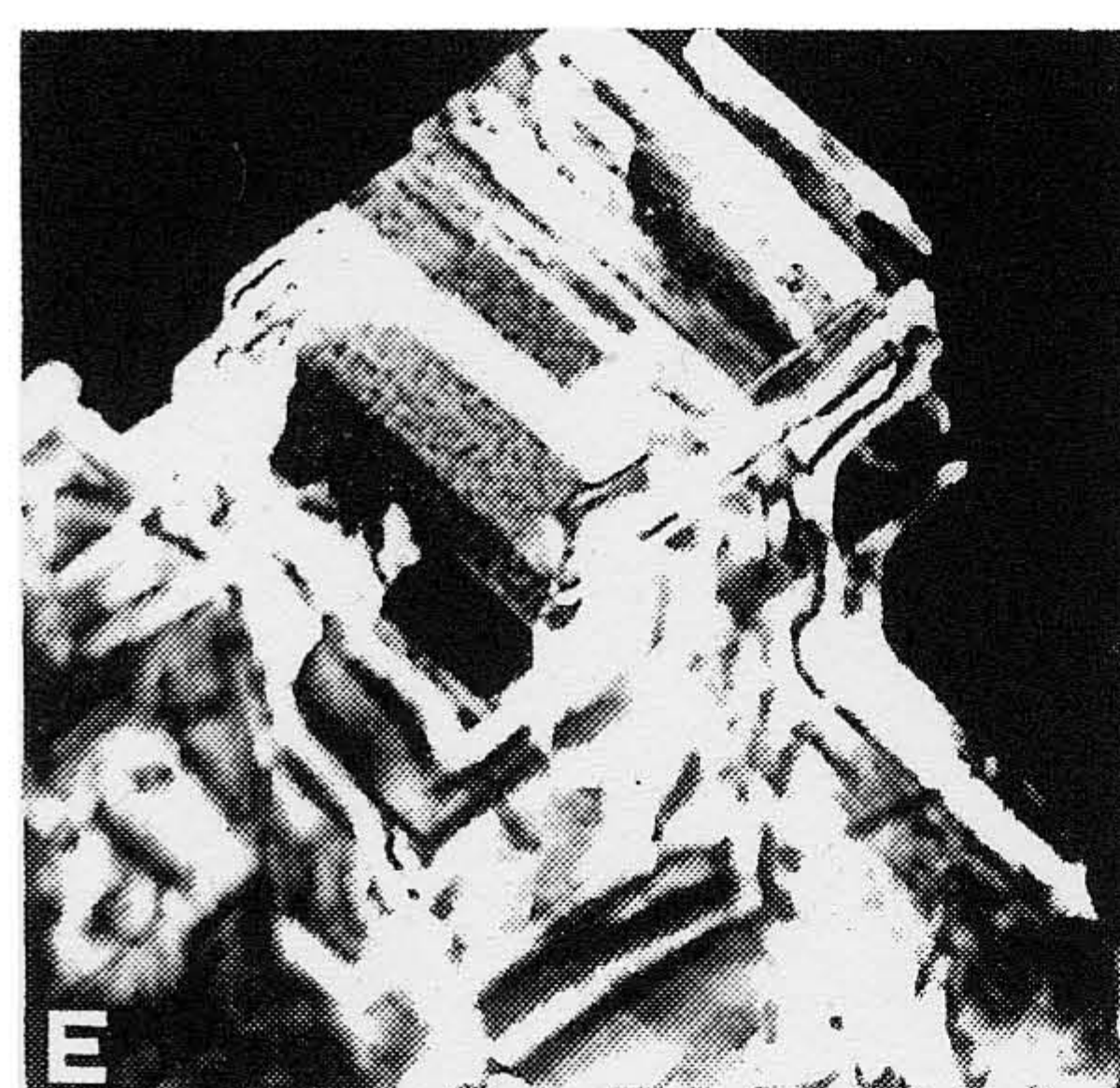
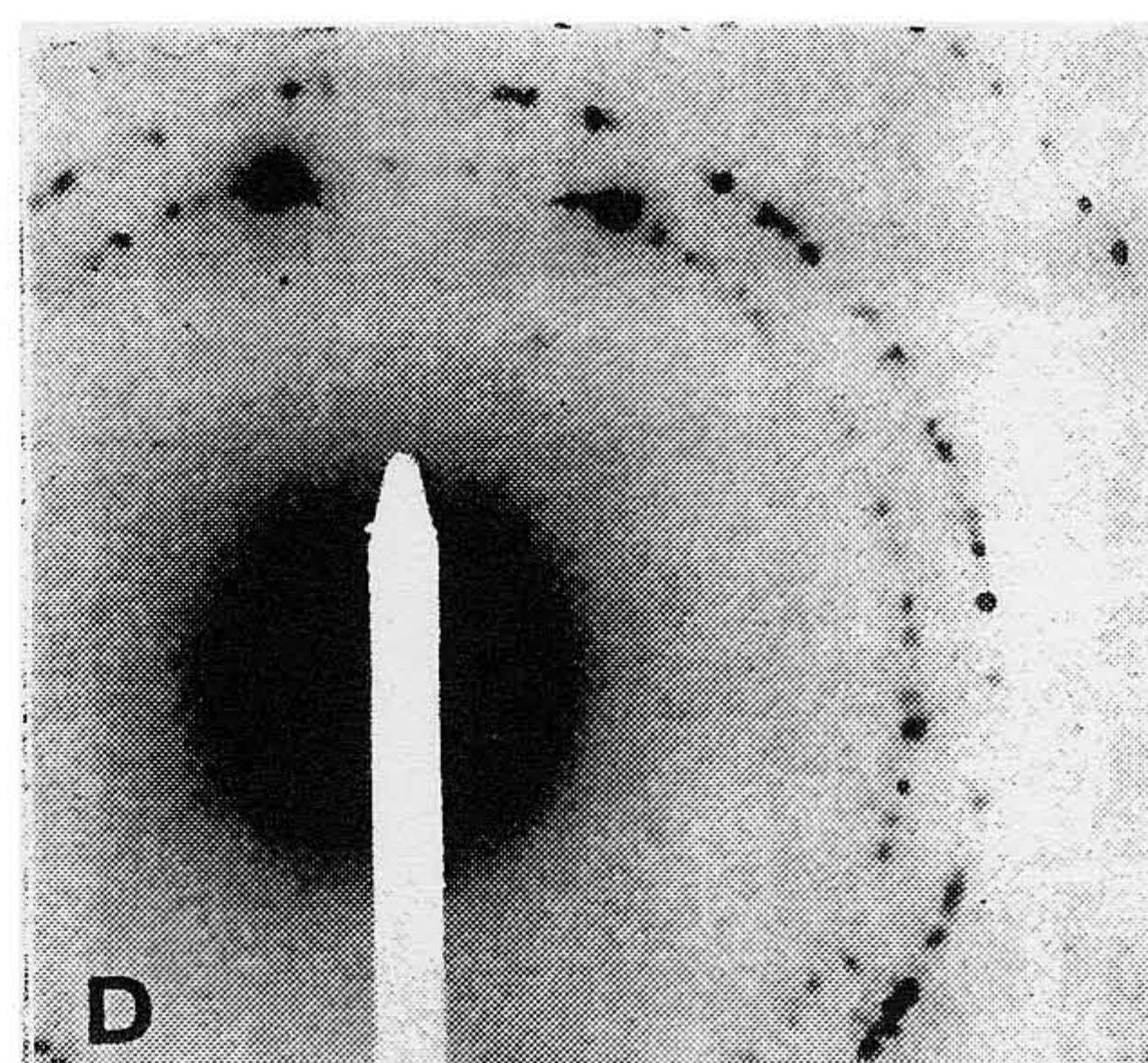
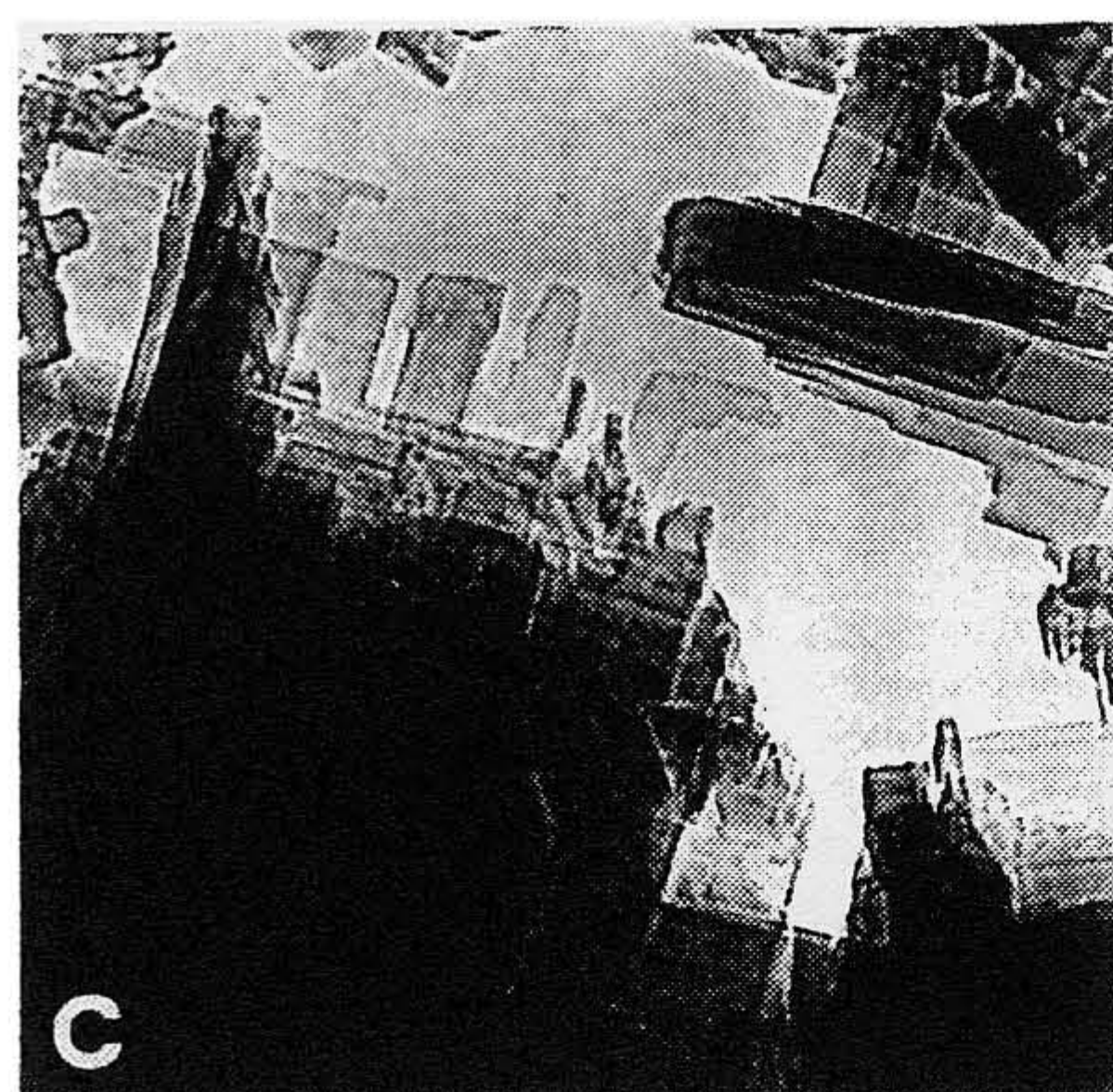
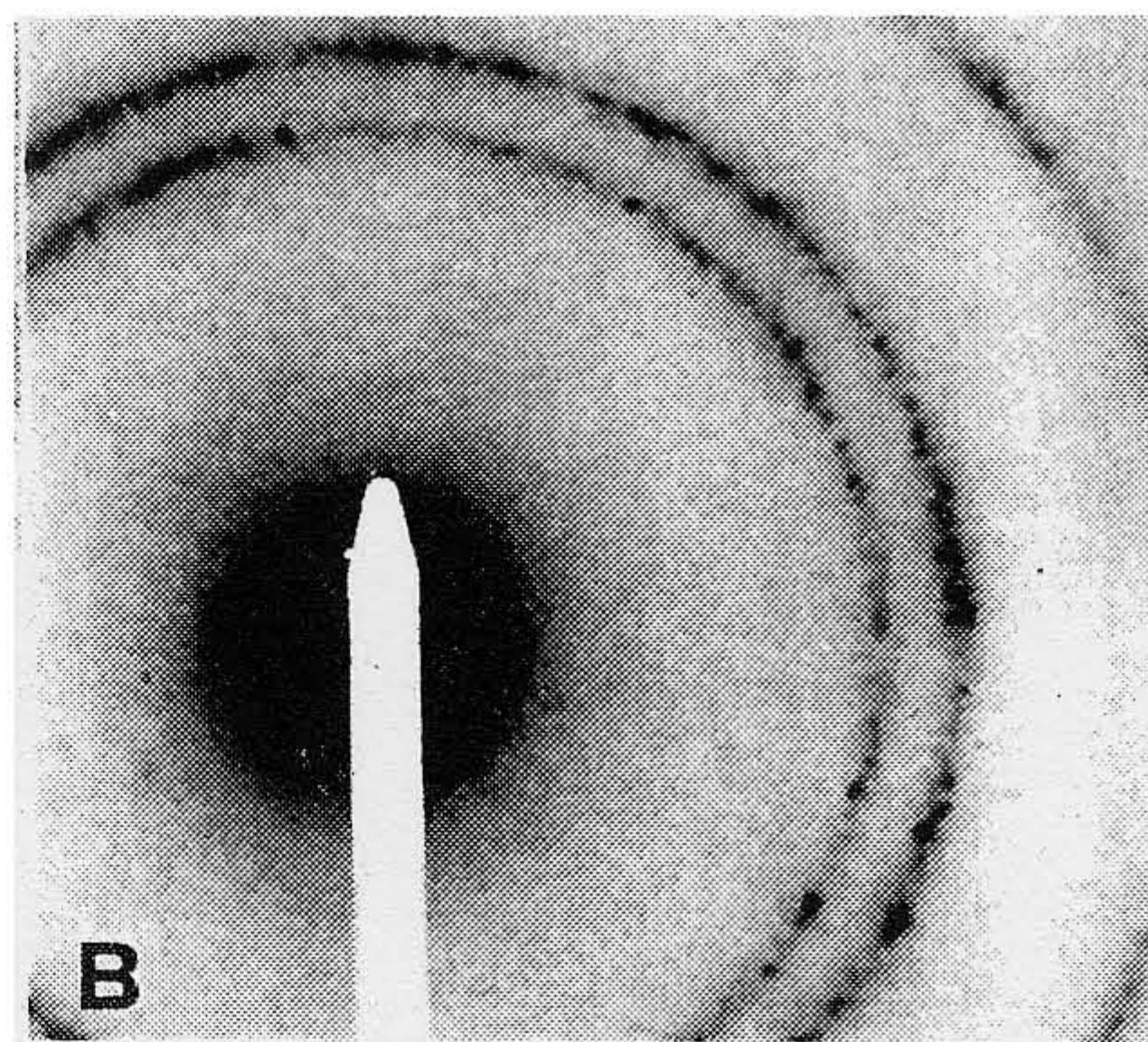
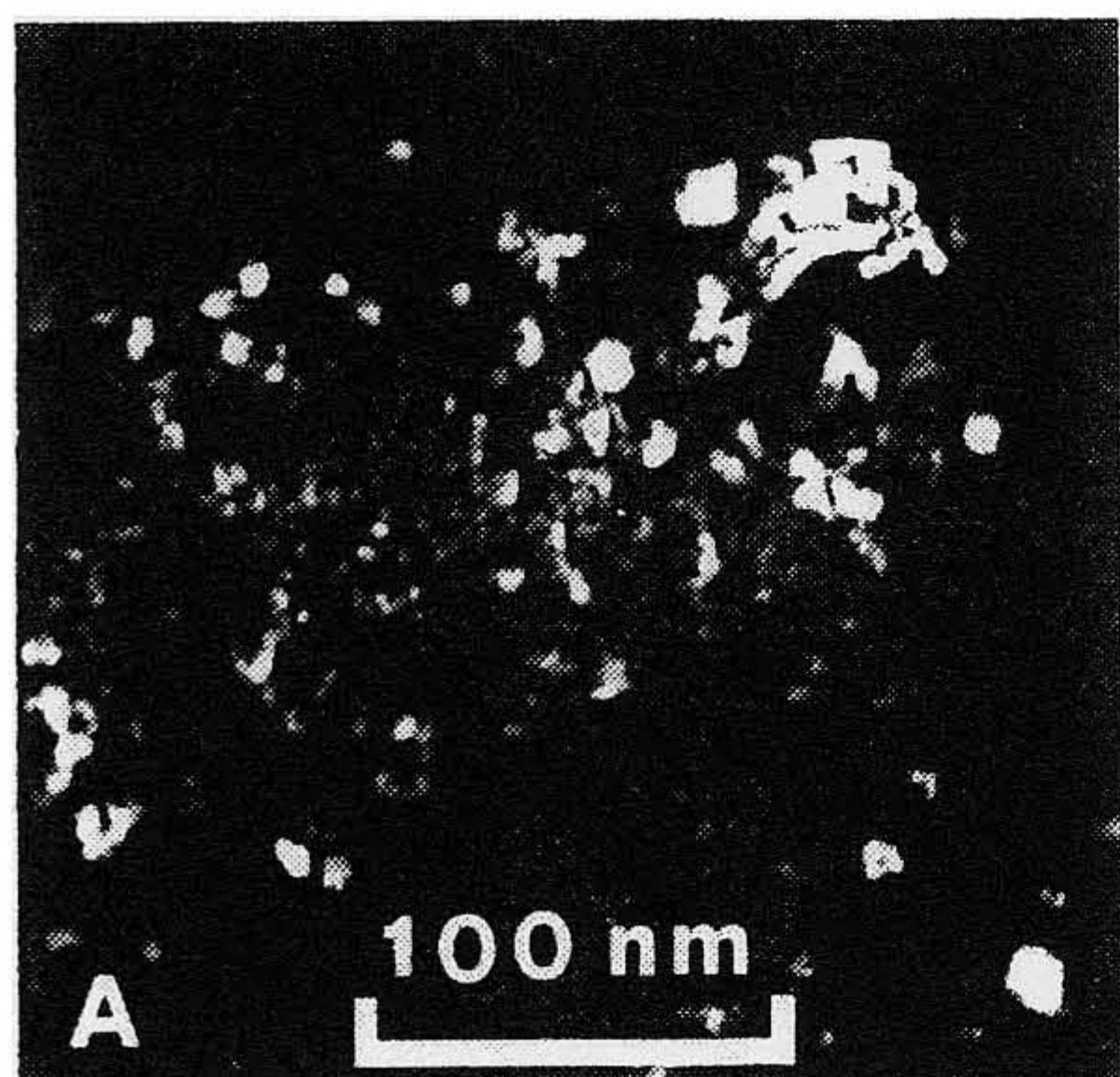
Micrographies des calcites artificielles avec un agrandissement final de 200.000 \times (Philips EM — 300). « STURGES 80 » en mode image (A) et en champ noir (B), et « CALOFORT-U » dans les mêmes conditions (C et D). Les taches blanches dans B et D correspondent à des microcristallites favorablement orientés. Les flèches indiquent les mêmes régions en champ clair et en champ noir.



Carbonate du Jura, en mode image (A) et en champ noir (B). Calcite galloise dans les mêmes conditions (C et D). Agrandissement final de $200.000 \times$. Les flèches indiquent les mêmes régions en champ clair et en champ noir.



Micro-diffractions des solides « STURGES 80 » (A). « CALOFORT U » (B). Jura (C) et Pays de Galles (D), correspondant aux planches VI et VII. La cristallinité est plus prononcée dans les cas A et D.



Etude de la recristallisation induite par le faisceau électronique à 100 kV, dans une région particulière du solide « STURGES 80 ». Agrandissement 200.000 \times .
 A et E, stades initial et final en champ noir. B est un stade intermédiaire, observé en mode image. Les micro-diffractions B, D et F correspondent aux cas A, C et E.

Lors de l'étude par la microscopie électronique, des phénomènes de recristallisation ont également pu être observés *in situ*, sous l'influence d'une exposition prolongée au faisceau électronique de 100 kV.

Un exemple particulier est présenté dans la planche IX (agrandissement final de 200.000 fois). Il se rapporte à l'évolution d'une plage du carbonate artificiel « STURGES 80 ». L'augmentation de la cristallinité se manifeste clairement dans l'image directe et le champ noir, ainsi que dans la microdiffraction de la région concernée. On passe des anneaux du type Debye-Scherrer à des taches discrètes, caractéristiques pour les monocristallins.

Cet exemple particulier doit mettre en garde le chercheur contre des conclusions éronnées qui pourraient être tirées d'un matériau ayant subi des modifications secondaires dans le microscope électronique. Dans l'étude des carbonates discutés plus haut, les précautions nécessaires ont été prises pour éviter de tels accidents.

Remerciements

Nous tenons ici à remercier MM. les professeurs B. Kübler et M. Pochon qui nous ont suggéré ce travail de collaboration au sein de la Faculté des sciences, ainsi que M. D. Morel, ingénieur-chimiste diplômé, pour ses résultats non publiés, se rapportant à l'adsorption par la calcite d'origine galloise. Nos remerciements vont également à M. le professeur W. Form, directeur de l'Institut de métallurgie structurale, qui nous a aimablement mis le microscope électronique à disposition pour cette recherche.

Résumé

La structure de la surface de différents carbonates naturels et artificiels a été étudiée simultanément par les méthodes de l'adsorption gaz-solide et de la microscopie électronique à transmission. On montre qu'il existe une bonne corrélation entre les résultats de ces deux méthodes. D'autre part, il a été trouvé que des carbonates d'origines jurassiques présentent une faible porosité, comprenant le domaine de la microporosité (cavités de dimensions inférieures à 1,5-2,0 nm) et une partie de la mésoporosité. Une calcite d'origine galloise, datant du carbonifère, n'a révélé que de la microporosité.

On montre également l'influence du faisceau électronique sur les échantillons, pouvant conduire à une modification *in situ* des solides étudiés.

Zusammenfassung

Die Oberflächenstruktur verschiedener natürlicher und künstlicher Karbonate wurde gleichzeitig mit den Methoden der Adsorption aus der Gas-Phase und der Elektronenmikroskopie untersucht. Es wird gezeigt,

dass die Resultate der beiden Methoden gut übereinstimmen. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass die aus dem Jura stammenden Karbonate eine schwache Mikro- und Übergangsporosität besitzen (Poren die kleiner, beziehungsweise grösser als 1,5-2,0 nm sind). Ein älteres Kalzit aus Wales dagegen, besass nur Mikroporen. Der Ursprung dieses Unterschiedes ist nicht klar. Es wird ebenfalls gezeigt, dass unter dem Einfluss des Elektronenstrahles, Änderungen in den Präparaten stattfinden können, die zu falschen Schlussfolgerungen führen können.

Summary

The surface structure of various artificial and natural carbonates has been investigated by using simultaneously the techniques of adsorption at the gas-solid interface, and transmission electron microscopy. The results of the two approaches are in good agreement.

It has been found that the carbonates from the Jura mountains have a small degree of porosity, which includes microporosity (cavities smaller than 1,5-2,0 nm) and the lower part of mesoporosity. A sample of calcium carbonate from North Wales was found to possess only microporosity. The absence of mesoporosity cannot be explained at this stage, since it may be caused either by differences during sedimentation, or by a subsequent compaction which suppressed the larger pores.

It is also shown that under the influence of the beam, modifications can occur in the structure of the samples within the electron microscope. If unnoticed, these secondary modifications could lead to wrong conclusions.

BIBLIOGRAPHIE

- DUBININ, M. M. — (1975). Progress in Surface and Membrane. *Science*, vol. 9, chap. 1, New York (Academic Press).
- GREGG, J. S. et LANGFORD, J. F. — (1969). Evaluation of Microporosity, with Special Reference to Carbon Black. *Trans. Faraday Soc.* 65: 1394-1400.
- GREGG, J. S. et SING, K. S. W. — (1967). Adsorption, Surface Area and Porosity. New York (Academic Press).
- HIRSCH, P. B. — (1971). Electron Microscopy of Thin Crystals. London (Butterworth).
- HOUSE, W. A. et JAYCOCK, M. — (1974). Calculations of the Interaction of Adsorption of Inert Gases on the Faces of Potassium and Sodium Chloride. *J. Chem. Soc. Faraday I*: 1710-1724.
- POCHON, M. — (1974). Origine et évolution de sols et phénomènes d'altération en pays calcaire. Haut-Jura suisse. Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.

- STEELE, W. A. — (1974). The Interaction of Gases with Solid Surfaces, chap. 2, *Oxford* (Pergamon Press).
- STOECKLI, H. F. et DUBOIS, J.-P. — (1977). Etude de la porosité de calcites naturelles par les méthodes de l'adsorption gaz-solide. *Bull. Soc. Fr. Minéral et Cristallographie* 100 : 104-105.
- STOECKLI, H. F. et HUBER, U. — (1977). Adsorption and Structural Studies on Activated Carbons. *Agents and Action* 7 : 411-420.
- STOECKLI, H. F., SOPHAL, M. et PERRET, A. — (1976). The Adsorption of Nitrogen and Neopentane on Synthetic Calcium Carbonates, in Relation to Microporosity. *Helv. Chimica Acta* 59 : 2653-2656.
- STOECKLI-EVANS, H. et STOECKLI, H. F. — (1975). The Interaction of Argon with Sulfur Surfaces. *Ibid.* 58 : 194-198, 2291-2294.
- WENK, H. R. — (1976). Electron Microscopy in Mineralogy. *Heidelberg* (Springer Verlag).

Adresse des auteurs : Instituts de Chimie et de Métallurgie Structurale de l'Université, avenue de Bellevaux 51, CH - 2000 Neuchâtel.