Chapitre 20

La cathodoluminescence

Philippe Blanc
Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 7193, Institut des Sciences de la Terre Paris (iSTeP)

Après avoir présenté le principe de la cathodoluminescence (CL) et les moyens pour la mettre en œuvre, on aborde le champ d'application de cette technique qui augmente les possibilités d'observation classiques. Expérimenté sur des objets géologiques et minéralogiques, ce moyen supplémentaire a apporté son lot de découvertes à notre connaissance par les deux aspects de la luminescence qui peuvent être utilisés : l'image ou le spectre.

L'archéologie en bénéficie dans l'étude de la provenance des marbres blancs, mais ce n'est pas le seul domaine où l'on peut l'appliquer. La détermination des excitateurs de la luminescence peut servir à séparer l'origine de roches identiques. L'étude des dégraissants des terres cuites, celle des verres ou des bétons restent à faire et doivent apporter des réponses.

20.1 Le principe de la méthode

Une matrice non conductrice ou semi-conductrice est susceptible de luminescer lorsqu'elle est bombardée par des électrons accélérés par une haute tension de l'ordre de 10-15 kV [1].

Prenons l'exemple d'une calcite, cristal courant dans les roches sédimentaires et métamorphiques ; elle est constituée de carbone, oxygène et calcium, avec quelques atomes de manganèse substitués au calcium, sous forme de l'ion Mn^{2+}. Lorsque cet ion est excité par la haute tension, l'électron non apparié de cet ion change d'orbite puisqu'il a augmenté d'énergie. Après un temps moyen de quelques millisecondes, il restitue cette énergie qu'il avait captée, sous forme d'un photon dont la longueur d'onde correspond à la différence de niveau électronique. On constate que la calcite luminesce à 620 nm (orange) avec une largeur à mi-hauteur de 80 nm. Cette dispersion de l'énergie est caractéristique des éléments de transition comme excitateurs. Lorsque l'excitateur est une Terre Rare (lanthanide) l'électron concerné est un électron 4f et l'émission est un spectre de raies fines de largeur à mi-hauteur de 2 nm pour les TR^{2+}, alors que

les TR^{3+} montrent des spectres larges comme les éléments de transition. Ces spectres de luminescence couvrent les ultraviolets, le visible et l'infrarouge [1].

20.2 La mise en œuvre

On conçoit que la luminescence puisse s'appliquer à un échantillon pour son image, mais aussi pour son spectre. Pour mettre en œuvre ces propriétés, il faut tenir l'objet sous vide, et lui appliquer une haute tension. Il existe des platines adaptées pour l'utilisation sous microscope optique, aux États-Unis, en Angleterre et en France (Nuclide, Oxford Instruments et Optique Électronique [1] respectivement). L'évolution des techniques a fait que la prise des images se fait grâce à une saisie numérique en temps réel et lecture sur un écran d'ordinateur. Dans la préhistoire de cette technique la prise de vue sur pellicule, malgré l'utilisation de cellule photoélectrique, a amené quelques déboires avec la vision des travaux réalisés plusieurs jours après la prestation. Quel confort de vérifier quelques secondes après l'appui sur la souris, la qualité du cliché. Les temps de pose qui pouvaient être de 30 secondes, ne dépassent pas 5 s dans les échantillons les moins luminescents

Pour les spectres le détecteur le plus adapté est celui qui est implanté dans le microscope électronique (détecteur CL-MEB, Optique Électronique). Le temps nécessaire à la prise d'un spectre, par une CCD, devant un spectromètre fixe est de l'ordre de la seconde, sauf lorsque le réseau doit changer de position pour couvrir un spectre large. Les imageries sont réalisées sur des surfaces de l'ordre de 3 mm, alors que les spectres s'appuient sur beaucoup moins d'un mm.

Vous pouvez pratiquer la cathodoluminescence dans les ateliers de géologie de l'UPMC [2], où l'on vous accueillera et où vous trouverez de l'aide pour vous initier.

20.3 Les applications

La luminescence d'une lame mince polie (non couverte) peut être observée sous microscope optique, à l'œil, mais aussi photographiée avec des temps de pose variables pour faire apparaître des détails insoupçonnables. Toute variation de teneur en Mn dans une lame de carbonate se traduira par des changements dans la luminosité locale. Ainsi on pourra montrer le faciès de luminescence d'une roche, ses recristallisations, ses cassures ainsi que le remplissage des fissures.

20.3.1 Les travaux sédimentologiques

L'observation d'une lame mince en microscopie optique, par un observateur averti, permet de classer l'objet parmi les grandes catégories de roches, avec ses caractéristiques particulières de couleur, dimension, granulométrie et cimentation. Parmi les roches micritiques, les possibilités offertes par la microscopie optique s'avèrent limitées. L'observation en CL (figure 20.1) est un plus pour la connaissance : on observera le sens de cristallisation dans les fissures, l'existence d'une cimentation autour des gra-

1. Optique Électronique : ng.hoan@free.fr, 06 29 95 27 05.
2. Biominéralisations et Environnements Sédimentaires ISTeP UMR 7193, UPMC, place Jussieu 75252 Paris Cédex 05 ; 01 44 27 47 88.

nules, [3] ou bien on découvrira le fantômes de cristaux transitoires qui ont disparu depuis.

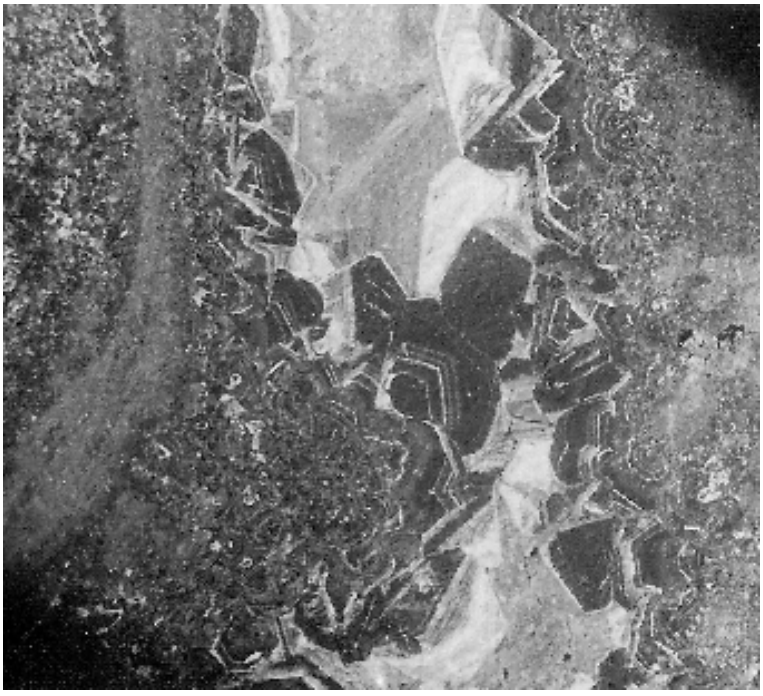


FIGURE 20.1 – Cathodoluminescence d'une lame polie d'une roche calcaire micritique, présentant la section d'une coquille de lamellibranche et une fissure remplie de calcite secondaire en cristaux non luminescents entourés de zones de croissance de forte luminescence jaune dont les dernières manifestations remplissent l'ensemble de la fissure.

20.3.1.1 Limites de l'application

Tous les minéraux non conducteurs sont susceptibles de luminescence, mais les minéraux très riches en fer, c'est-à-dire les ferromagnésiens sont dépourvus de cette possibilité. Ainsi la plupart des pyroxènes, amphiboles, péridots et micas ne seront d'aucun intérêt dans cette méthode. Le contre exemple est l'olivine extraterrestre : étant purement magnésienne, il n'est pas étonnant qu'elle présente une magnifique luminescence rouge framboise, dans l'ensemble du cristal, sauf là où un atome de fer a réussi à l'atteindre et à la pénétrer, sous forme de réaction secondaire d'altération ou de métamorphisme.

On peut donc s'attendre à ce que les « micas » ne soient pas luminescents sauf les pôles exempts de fer, ainsi que les cristaux de kaolinite, etc.

Il faut s'intéresser au fer en tant qu'excitateur-inhibiteur de la luminescence. Reprenons l'exemple connu du carbonate de calcium (calcite), on a déjà développé l'excitation par le Mn^{2+}, que se passe-t-il lorsque l'on introduit du fer dans la structure ? Si c'est un ion Fe^{3+} la luminescence est détruite, mais avec l'ion Fe^{2+} elle s'ajoute.

En modifiant la proposition, le feldspath potassique luminesce en rouge autour de 700 nm par l'introduction de Fe^{3+}. Il faut donc se garder de généralisation excessive.

20.3.1.2 Excitation par défauts et pièges colorés

Une autre luminescence est à considérer qui ne provient pas de l'introduction de trace dans une structure mais de la structure elle-même (luminescence intrinsèque), ou de défauts existant dans la structure (lacune électronique, pairs de donneur-accepteur, phonon, exciton et dommages dus aux radiations). Nous laisserons cette classe de luminescence aux physiciens, ne privilégiant ici l'observation que des minéraux fragiles comme les quartz dans les grès.

20.3.2 Les exemples

Étude de provenance des marbres blancs méditerranéens

Toutes les propriétés des marbres blancs sont utilisées pour chercher la provenance d'un artefact en marbre, une association œuvre depuis 1990 dans ce but : ASMOSIA (*Association for the study of Marbles and other stones used in Antiquity*). Ainsi trois critères majeurs sont nécessaires pour fonder une hypothèse de provenance valable, qui sont la taille du grain et particulièrement le grain maximum, la teneur en Mn^{2+} et l'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène.

La teneur en Mn^{2+} est mesurée par plusieurs méthodes dont l'EPR ou ESR (*Electron Paramagnetic Resonance* ou *Electron Spin Resonance*) [4] ou encore par la cathodoluminescence ce qui reste une spécialité française. Nous pourrons mesurer sur une poudre homogène la luminescence moyenne, mais aussi sur une lame mince si cette propriété est répartie de façon homogène dans l'espace cristallin. De plus la présence éventuelle de dolomite $((Ca, Mg)CO_3)_2$ en petite quantité sera visible dans l'image par un contraste coloré. Le passage à un marbre purement dolomitique (Thasos Cap Vathy) est certifié par un spectre.

Quelquefois la question archéologique posée est très simple et limitée aussi nous pouvons nous satisfaire de prélèvement limité au millimètre cube, pour l'enregistrement d'un simple spectre.

20.3.2.1 Le cas de la Vénus en armes

Dans la salle du Manège, le Musée du Louvre présente la Vénus Borghèse ou Vénus en armes. Cette sculpture a subi une première restauration au XVI^{e} siècle, pour son acquisition par le pape, puis au XVII-XVIII^{e} pour le cardinal Borghèse. Le Musée du Louvre désirait une étude scientifique objective sur les travaux antérieurs sur cette œuvre, et la difficulté résidait dans la nécessité de travailler sur des prélèvements le plus réduits possible puisque provenant de la surface sculptée. Sept échantillons représentant les différentes parties ont été observés directement en luminescence (figure 20.2)

Cette « antiquité » vue par la luminescence (figure 20.3) sur de petits prélèvements réalisés par la restauratrice au moment du démontage, nous apprend la répartition des marbres utilisés. On voit les deux campagnes de restauration, concernant le bras

gauche en marbre de Dokimeion, avec utilisation d'une tête antique en dolomie de Thasos sur un ensemble qui est en marbre de Paros (figure 20.4). Les dernières reprises, bras et jambes sont en marbre de Carrare.

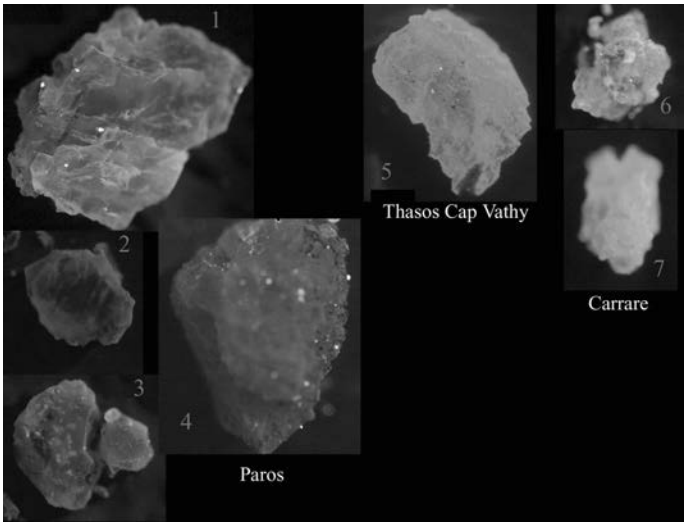


Figure 20.2 – Cathodoluminescence des 7 prélèvements de la Vénus, quatre représentant l'ensemble de la sculpture, ont une teinte rose–violacé, un rouge vient de la tête dolomitique, et deux oranges qui sont les bras et jambes.

20.3.2.2 La tête de César

Pour déterminer la provenance de la tête de César trouvée dans le Rhône, outre la taille du grain qui est gros (MGS de 1,1 à 2 mm), la luminescence qui est moyenne mais variable à l'intérieur du cristal (figure 20.5), les isotopes stables [5] nous orientent vers l'Anatolie et Afyon autrement dit la Phrygie et l'ancien Dokimeion.

20.3.2.3 L'estimation de l'intensité de la CL ou sa mesure

Sur une lame mince il est possible d'estimer l'intensité de la luminescence par le temps de pose nécessaire pour respecter la couleur visible. Sur une poudre comprimée, de la même façon, sous le microscope optique, nous pouvons employer le temps de pose ou son inverse, mais on peut encore faire un spectre sous le microscope électronique, dans des conditions fixées à l'avance, et ceci en présence d'un étalon. C'est ainsi que l'on obtient une valeur d'intensité fiable (figure 20.6). À partir de la position précise de la bande de luminescence on détermine la nature du cristal de carbonate présent, calcite à 620 nm et dolomite à 650 nm.

Depuis que nous sommes bénévoles nous consacrons nos temps libres à l'application « marbres blancs et roches décoratives » auprès des archéologues qui nous appellent pour expertiser les merveilles qu'ils ont sorties de fouilles. Aussi nous sommes amenés à développer la connaissance des gisements autres que ceux de la Méditerranée : ainsi la Gaule recèle quelques petits gisements utilisés pendant l'Antiquité comme dans la Loire, St-Léon, Châteperron, Champs-Robert (figure 20.7) et Le Puits [7].

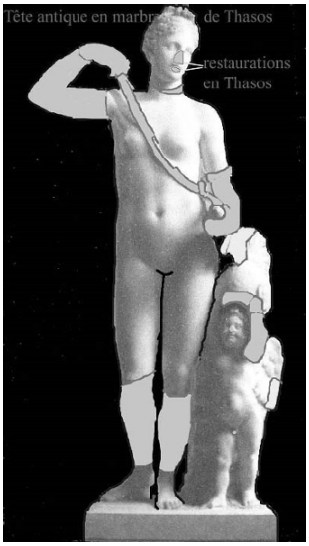


FIGURE 20.3 – Représentation des restaurations sur la sculpture de la Vénus en armes, les zones bleues des bras et des jambes ont été restaurées au XVI^{e} ainsi que la tête, les zones jaunes sont plus tardives et reprises en marbre de Carrare.

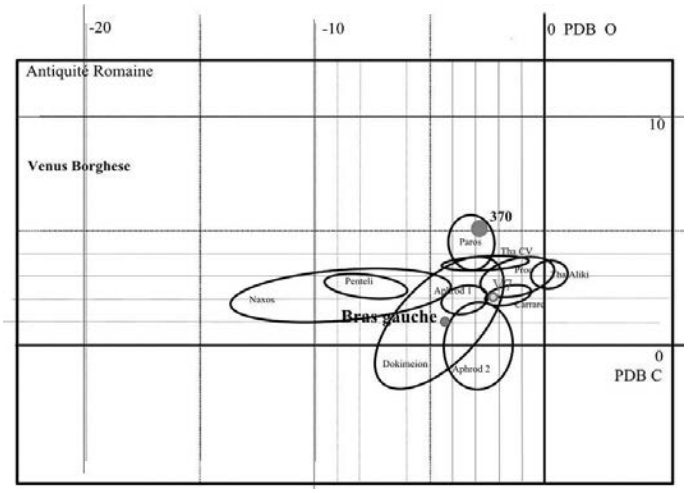


FIGURE 20.4 – Représentation des isotopes stables du carbone et de l'oxygène des prélèvements sur la Vénus en armes par rapport aux ellipses des marbres méditerranéens classiques [5].

D'autres sont des calcaires peu métamorphiques comme Gilly et Diou. Certains sont des marbres blancs de très mauvaise apparence comme Ferrières-sur-Sichon, mais d'autres, au contraire, méritent une étude approfondie ce sont ceux de nos Pyrénées : Arguenos, Bout, Céret, Gabas, Gère-Bélesten, Louvie-Soubiron, Pouy-de-Géry, Sost, St Béat et St-Pé-de-Bigorre [8].

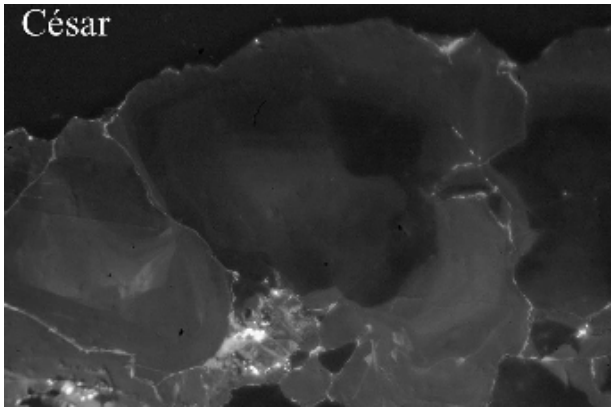


FIGURE 20.5 – Image de la lame polie d'un prélèvement de la « Tête de César » en cathodoluminescence, où l'on voit la variation de cette réponse à l'intérieur même d'un cristal [6].

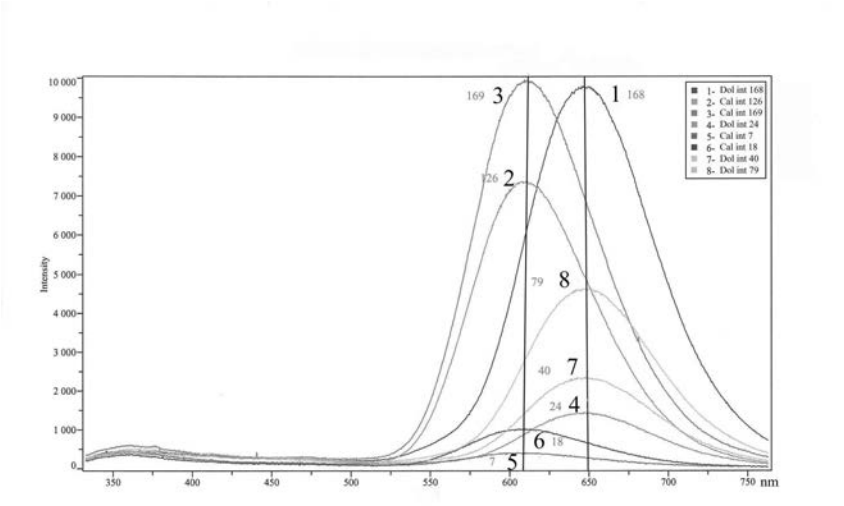


FIGURE 20.6 – Diagramme représentatif de huit marbres de Thasos dont quatre sont purement dolomitiques, avec en rouge la valeur d'intensité calculée par rapport à l'étalon.

Il a fallu étudier les productions de ces gisements, taille des grains, CL et isotopes stables, pour se faire une idée des superpositions des ellipses ou de leurs séparations.

L'application de ces recherches a débouché sur les analyses pour l'antiquité tardive en Languedoc [9] mais aussi sur des études ponctuelles [10-11].

Un réchauffement climatique ?

La sclérochronologie des mollusques bivalves par cathodoluminescence *: une approche originale de l'étude des contrastes saisonniers*

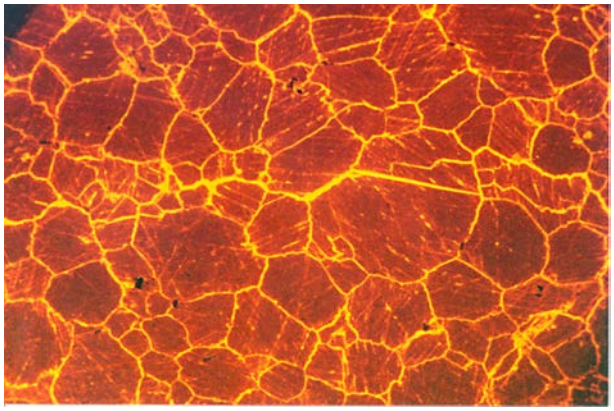


FIGURE 20.7 – Cathodofaciès du marbre de Champs Robert, reconnaissable à une luminescence orange moyenne de cristaux fortement maclés et cernés par une cristallisation finale très luminescente. Largeur de l'image 3 mm.

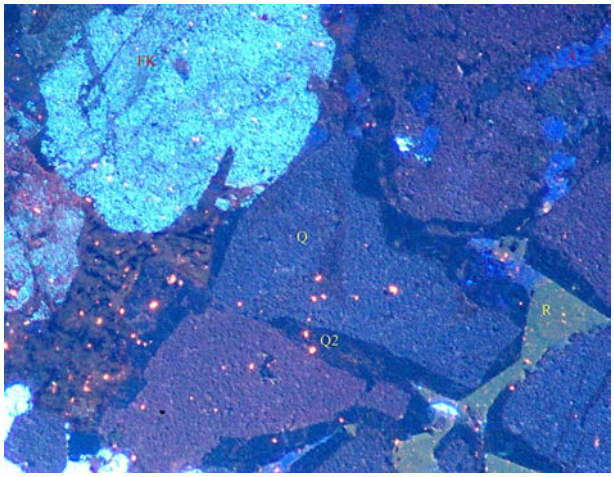


FIGURE 20.8 – Image de la CL d'un grès montrant les grains de quartz (Q) non roulés, et des feldspath potassiques bleus (FK), une porosité remplie de la résine de confection de la lame mince (R), des argiles en bleu nuit (A) et un dépôt de quartz secondaire monocristallin (Q2) autour des quartz originaux, présentant les faces de la pyramide et du prisme.

Les coquilles de mollusques bivalves sont fréquemment utilisées pour reconstituer les environnements aquicoles actuels ou passés. L'approche qui consiste à décrypter le temps enregistré au fur et à mesure de la croissance coquillière se nomme sclérochronologie, l'équivalent de la dendrochronologie pour les espèces aquatiques. Classiquement, l'approche sclérochronologique se fait directement sur les coquilles par l'observation des stries de croissance successives. Ce type d'approche est rendu délicat sur des bivalves tels que des huîtres dont l'ornementation externe en lamelles empêche toute lecture morphologique. Pourtant, ces bivalves présentent des avantages indéniables pour les reconstituions paléoclimatiques : elles sont fréquentes dans le registre fossile depuis plus de 200 Ma, les coquilles sont constituées principalement de calcite (forme

de carbonate de calcium la plus robuste) et ces organismes sont relativement tolérants aux variations de l'environnement. Des travaux récents, associant marquages chimiques *in vivo* au $MnCl_2$, suivis des conditions environnementales et cathodoluminescence, ont montré que la structure interne des coquille (au niveau de la zone du crochet) présentait une luminescence naturelle variable au cours des saisons : zone du crochet à luminescence élevée en été et inversement en hiver. L'utilisation de marquages chimiques réguliers a mis en évidence des variations de la luminescence à très haute fréquence mettant en évidence une sécrétion de la coquille à un rythme compatible avec celui des marées dans un régime semi diurne (2 cycles de marées par jour). Ce type de biominéralisation peut donc être considérée comme de véritable sonde environnementale permettant de reconstituer les conditions de l'environnement à toutes les époques, historiques, archéologiques et géologiques.

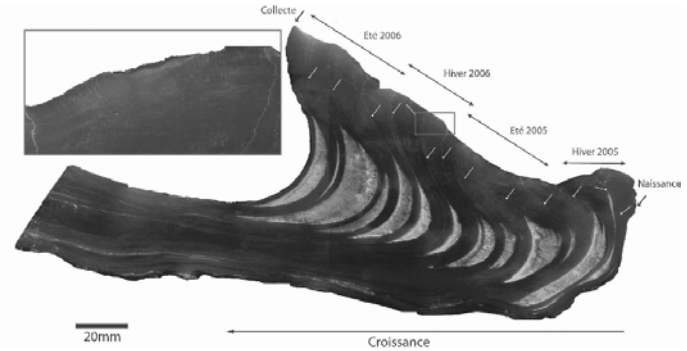


FIGURE 20.9 – Photomontage de l'observation par cathodoluminescence d'une section de crochet d'une huître creuse (C. gigas). Les flèches blanches indiquent la position des différents marquages au $MnCl_2$ effectués au cours de la croissance du bivalve. Un détail de l'image illustre les cycles infra journaliers de la luminescence naturelle entre deux marquages effectués à 43 jours d'intervalle.

Étude des zircons pour les mesures d'âges absolus

Précédemment l'âge d'une roche était mesuré sur l'ensemble des grains de zircons extraits, mais maintenant avant de réaliser les mesures de datation d'âge absolu sur ces cristaux, on purifie ces minéraux accessoires, on les fixe pour les polir et on fait leur image de luminescence avant de choisir le cristal qui possède une histoire simple [12-15], ou la partie du cristal qui n'a subi ni dissolution ni recristallisation (figure 20.9). La mesure est faite dans un analyseur ionique, par abrasion d'une faible quantité de matière, ponctuellement.

Étude des grès

Dans le cas des grès, l'étude optique est limitée et peu instructive. Au contraire la vision en CL nous donne la limite des grains de sable au moment du dépôt, la lecture des grains de feldspath. On pourrait différencier le quartz d'origine granitique de celui venant du métamorphisme. On a déjà développé la réflexion sur les excitateurs que sont les lacunes ou les pièges colorés. Ces excitateurs sont à l'évidence plus sensibles aux contraintes que les éléments de transition. Les quartz sont fragiles, soumis à des contraintes et des tensions ils sont traversés par des fissures transitoires qui modifient

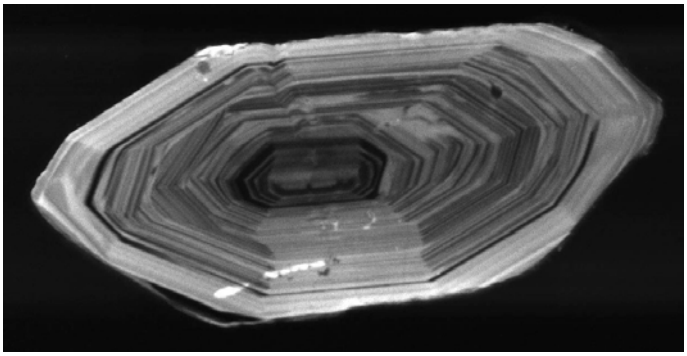


FIGURE 20.10 – Image de la CL d'un zircon magmatique avec de nombreuses stries de croissance montrant une histoire de cristallisation relativement simple.

la luminescence. Il y a donc une marque à travers le grain contraint et, de plus, on va constater un transport de matière vers le pourtour du grain, recristallisation orientée et transformation progressive vers un ciment quartzitique (figure 20.10).

Si vous appliquez ce schéma aux terres cuites, les dégraissants seront un sujet à privilégier car ils auront enregistré de la même façon, les chocs thermiques dans leurs fissurations.

Étude des apatites

Le phosphate de calcium sous la forme des différentes apatites (chlorapatite, hydroxylapatite, carbonateapatite et fluorapatite) sont des structures contenant des canaux dans lesquels les solutions peuvent s'adsorber, sans pour autant, que les ions piégés soient intégrés dans la structure de l'apatite. Il suffit d'un chauffage modéré pour que ceux-ci entrent et deviennent partie intégrante, c'est-à-dire excitateur de la CL.

Dans un master nous avons encadré une étudiante, Julie Gazzola, sur les turquoises osseuses. Ce matériel est constitué de morceaux de défenses de mastodontes telles que l'on peut en découvrir dans les pentes des Pyrénées, donc imprégnées par les solutions issues des destructions de la chaîne, donc enrichies par les Terres Rares et Actinides. Après un premier chauffage, elles luminescent avec des spectres de TR^{3+} et TR^{2+}et d'autre part elles deviennent macroscopiquement vertes d'où leur nom de turquoises. C'est cet aspect qui en avait fait au Moyen Âge l'objet d'un petit trafic monastique.

Étude des porphyres verts d'Égypte

Parmi ces roches décoratives rares, on peut opposer la syénite des Vosges et le porphyre vert d'Egypte. La lame mince polie, regardée en luminescence, nous présente de grands feldspaths peu luminescents, des minéraux ferromagnésiens non luminescents et de petits minéraux accessoires dont la luminescence moyenne apparaît verte avec un spectre de raies fines typique des Terres Rares. Il s'agit d'apatite, phosphate de calcium, excité par le samarium et le dysprosium pour les TR^{2+}. Ce minéral présent en de nombreux cristaux de petite taille, peut servir de carte d'identité à la roche.

Pour arriver à ces conclusions sur les turquoises, il a fallu considérer les échantillons synthétiques construits par A. Baumer à Nice. Il a alimenté notre équipe de recherche sur la CL en nous fournissant des calcites, anhydrites, apatites, fluorites et scheelites. Les zircons avaient été réalisés par F. Cesbron. Les résultats de ces travaux ont été collationnés dans un livre en 2000 « Cathodoluminescence in Geosciences » [2,3].

Dans ce manuel, nous développions pour des géologues, c'est-à-dire des adeptes des sciences d'observation et non des physiciens, des outils de reconnaissance des minéraux luminescents, soit à cause des traces d'éléments de transition, ou de piège colorés, ou bien des TR^{2+} ou TR^{3+}. Nos conclusions étaient basées sur des observations et des mesures mais non sur des calculs théoriques. En cela nous nous différencions des physiciens qui considèrent qu'une TR présente toujours la même signature, ou le même spectre. Nous restons plus pragmatiques, car en passant d'un cristal-hôte à un autre, on peut observer un déplacement de raie, et même jusqu'à la disparition de certaines émissions des TR sans doute par absorption.

À partir de cette connaissance des spectres de CL, on peut déterminer à la fois l'excitateur et la nature du minéral hôte. Lorsque plusieurs excitateurs sont présents ensembles, le spectre est la somme des spectres des différents excitateurs. Quoique la CL ne soit pas une détermination minéralogique, elle peut en tenir lieu sur des échantillons de faible dimension.

20.4 Conclusion

Vous avez constaté que le champ d'application de la cathodoluminescence est très vaste, que l'on peut en user pour affiner les datations U-Pb dans les zircons, mais aussi mesurer la température passée en utilisant les coquilles d'huîtres découvertes dans les fouilles archéologiques. Il n'y a pas de meilleure méthode pour lire les modifications subies par les grès depuis le dépôt du sable jusqu'à la cimentation totale par un quartz secondaire mobilisé par les tensions et compressions, c'est la méthode proposée par S. Büttner (ARTeHIS) pour l'étude des sarcophages de grès.

La CL est utile pour la mesure de la teneur en Mn^{2+} dans les carbonates et en particulier dans les marbres blancs pour étudier la provenance des artefacts antiques en association avec l'analyse des isotopes stables du carbone et de l'oxygène.

En réalité, cette méthode n'est pas compliquée, mais elle nécessite un outillage pour sa mise en œuvre, ce qui ne doit pas faire reculer les amateurs car le laboratoire de Biominéralisations et Environnements Sédimentaires (UPMC Jussieu) vous offre la possibilité de partager son expérience et son matériel. De même le laboratoire commun de microscopie électronique à balayage est ouvert sur l'extérieur, vous pouvez louer une séance, et faire, avec ce matériel de haut niveau, en plus des travaux classiques de MEB, de la CL, imagerie ou spectroscopie.

Si vous avez des questions, vous obtiendrez des réponses.

20.5 Bibliographie

[1] M. Pagel, V. Barbin, Ph. Blanc, D. Ohnenstetter (eds.), Cathodoluminescence in Geosciences, Springer, 514 pages, 2000.

[2] Ph. Blanc, A. Baumer, F. Cesbron, D. Ohnenstetter, G. Panczer, G. Rémond, « Systematic Cathodoluminescence spectral analysis of synthetic doped minerals : anhydrite, apatite, calcite, fluorite, scheelite and zircon » dans Cathodoluminescence in Geosciences, eds. M. Pagel, V. Barbin, Ph. Blanc, D. Ohnenstetter, Springer, p. 125-160, 2000.

[3] F. Arbey, P. Cros, Ph. Blanc, P. Tremblay, Analyse quantitative d'images de cathodoluminescence numérisées des roches de deux forages GPF (Ardèche, France). Bull. Soc. Géol. France. 170(5), 707-717, 1999.

[4] D. Attanasio, Ancient white marbles analysis and identification by paramagnetic resonance spectroscopy, L'ERMA di Bretscheider eds CNR, 284 pages, 2003.

[5] D. Attanasio, M. Brilli, N. Ogle, The isotopic signature of classical marbles, L'ERMA di Bretscheider eds CNR, 297 pages, 2006.

[6] Ph. Blanc, Ph. Bromblet, L. Leroux, White marbles provenance study of Caesar's head and other major sculptures found in the Rhône river at Arles (France). IX ASMOSIA Conference (ICAC) Tarragone 2010, 401-406, 2012.

[7] A. Blanc, Ph. Blanc, « Quelques carrières de marbre oubliées du centre de la France » dans Aspects du travail de la pierre en France et en Belgique de l'Antiquité à nos jours, sous la direction de J.-P. Ducastel, Document du musée de la pierre de Maffle (Ath), p. 87-99, 2010.

[8] C. Costedoat, Localisation des gisements de marbre nord-pyrénéen exploités durant la période gallo-romaine. Observation sur le terrain, Mémoire de DESS : Préhistoire et géologie du quaternaire : Bordeaux 1, 64 pages, 1986.

[9] B. Mérel-Brandenbuurg, Ph. Blanc, A. Blanc, « Espace architectural, décor sculpté et matériaux en Languedoc méditerranéen au cours de l'Antiquité tardive » dans Décor et architecture en Gaule, entre l'Antiquité et le haut Moyen Age, mosaïque, peinture, stuc, Revue Aquitania, Supplement 20, 675-688, 2011.

[10] A. Blanc, Ph. Blanc, « Chapitre 7 les roches décoratives » dans Barzan III. Un secteur d'habitat dans le quartier du sanctuaire du moulin du Fâ à Barzan, Direction A. Bouet, Édition de la Fédération Aquitania sup 27 Bordeaux. p. 309-318, 2011.

[11] A. Blanc, Ph. Blanc, D. Magnan, « Les marbres blancs du site de La Bauve à Meaux, un grand absent, le marbre pyrénéen » dans Entretiens d'Archéologie et d'Histoire de St-Bertrand-de-Comminges : Les marbres blancs des Pyrénées, Approches scientifiques et historiques, Musée archéologique départemental de St-Bertrand-de-Comminges, p. 119-130, 1995.

[12] F. Cesbrond, Ph. Blanc, D. Ohnenstetter, G. Rémond, Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. I. Their possible use as reference materials. Scanning Microscopy. Supplement 9, 35-56, 1995.

[13] G. Rémond, Ph. Blanc, F. Cesbrond, D. Ohnenstetter, O. Rouer, Cathodoluminescence of rare earth doped zircons. II. Relationship between the distribution of the doping elements and the contrast of the images. Scanning Microscopy. Supplement 9, 57-76, 1995.

[14] U. Poller, « A combination of single zircon dating by TIMS and cathodoluminescence investigations on the same grain : the CLC method - U-Pb geochronology for metamorphic rocks » dans Cathodoluminescence in Geosciences, eds. M. Pagel, V. Barbin, Ph. Blanc, D. Ohnenstetter, Springer, p. 401-414, 2000.

[15] U. Kempe, T. Gruner,L. Nasdala, D. Wolf, « Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the saxonian granulite complex, Germany » dans Cathodoluminescence in Geosciences, eds. M. Pagel, V. Barbin, Ph. Blanc, D. Ohnenstetter, Springer, p. 415-455, 2000.