

2014

DU de Gemmologie

Mathilde Poirier

Perles de culture de Tahiti

Caractérisations spectrométriques et procédé de marquage



Contenu

Abstract.....	2
Introduction.....	2
1- Qu'est-ce qu'une perle ?.....	2
2- Perles de Tahiti : Identification, suivi et marquage (problématique et objectifs)	4
Matériel et méthode	6
1- Présentation des échantillons.....	6
2- Présentation des techniques de caractérisations.....	7
a. Mesures de masse et de densité	7
b. Spectrométrie d'absorption/transmission par réflexion diffuse et spéculaire	8
c. Spectrométrie Raman	9
d. Microscope électronique à balayage (MEB).....	9
e. Spectrofluorimétrie de luminescence continue	9
f. Spectrométrie de luminescence en temps résolu.....	10
g. Protocole de marquage	11
Résultats	12
1- Caractérisation des perles de culture (non marquées)	12
a. Couleur et Qualité de surface (Réflexion diffuse et spéculaire)	12
b. Structure cristalline (Spectrométrie Raman).....	14
c. Microstructure (Microscopie électronique à balayage)	15
d. Constituants luminescents (luminescence naturelle)	17
2- Caractérisation des perles marquées	17
a) Révélation du marquage aux lanthanides par spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu	17
b) Contrôle de la qualité des perles après marquage : altération de la couleur et du lustre?....	18
Interprétation	21
1- Structure d'une perle de culture	21
2- Luminescence naturelle d'une perle de Tahiti.....	22
3- Contrôle de la qualité des perles avant et après marquage : marquage efficace ?	22
Conclusion	23
Annexes	24
Bibliographie.....	27

Abstract

Les perles sont des gemmes biogènes. Elles sont produites par des mollusques et résultent donc d'un processus de biomérisation. On distingue deux types de perles: les perles fines produites accidentellement par un mollusque et les perles de culture qui sont produites à l'aide d'une intervention humaine. Ces dernières se composent d'un nucléus aragonitique enrobé par des couches de nacre (constituées à 92% d'aragonite et à 6% de conchyoline). Aujourd'hui, les perles de culture ont envahi le marché et chaque producteur tend à faire valoir la qualité de ses perles pour s'exporter mondialement. La Polynésie française, qui produit des perles noires de Tahiti grâce à l'huître perlière *Pinctada margaritifera*, a décidé d'effectuer une sélection drastique pour ne commercialiser que les perles de haute qualité. De ce fait, pour s'assurer de la provenance et de la qualité des perles de Tahiti, un nouveau procédé de marquage basé sur des marqueurs lanthanides aux propriétés luminescentes a été mis au point. Seule la spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu dans des conditions spectrales bien définies permet de le révéler. De plus, ce marquage présente de nombreux avantages en comparaison aux procédés de marquage actuels (marquage sur nucléus, gravure laser, micro-étiquetage etc..) : il est infalsifiable, permanent, invisible, et permet de marquer des centaines de perles à la fois.

Introduction

1- Qu'est-ce qu'une perle ?

Tout comme les coraux ou l'ivoire, les perles sont des gemmes biogènes. Elles sont produites par certains mollusques, généralement des moules ou des huîtres, et résultent d'un processus de bioisation.

Les perles gemmes se vendent sur le marché sous deux dénominations différentes : les perles fines et les perles de culture. Les perles fines sont extrêmement rares. Elles représentent seulement 0,2 % des perles en circulation sur le marché [1]. Elles sont produites accidentellement par un mollusque lorsqu'un corps étranger (un grain de sable par exemple) s'introduit dans sa poche perlière. En réponse à cette intrusion, le mollusque va sécréter de la nacre autour de ce corps. Une perle sera ainsi formée. En opposition aux perles fines, les perles de culture prédominent largement le marché (99,8 % [1]). Elles sont le fruit d'une intervention humaine. C'est en 1890 que le japonais Kokichi Mikimoto met au point un système d'élevage et de greffage de mollusques perliers qui conduit à la fabrication de perles de bonne qualité [2]. Cette invention donna naissance à ce que l'on appelle aujourd'hui la perliculture. Depuis lors, la technique de fabrication d'une perle a très peu changée. Une perle de culture se forme par l'introduction volontaire dans la poche perlière d'une huître perlière d'un nucléus et d'un greffon. Ces huîtres dites « receveuses » sont

cultivées en eau douce ou en eau salée. Les nucléus sont prélevés sur des coquilles aragonitiques épaisses de bivalves d'eau douce du Mississippi (bivalves Unios). Ils sont prélevés sous forme sphérique pour augmenter les chances d'obtenir une perle finale arrondie. Les greffons correspondent à des morceaux d'épithélium de manteau provenant d'une autre espèce d'huître perlière dite « donneuse ». Ce greffage entraîne alors le même processus que pour une perle fine : l'huître va sécréter de la nacre autour du nucléus ce qui aboutira à la formation d'une perle de culture (figure 1).

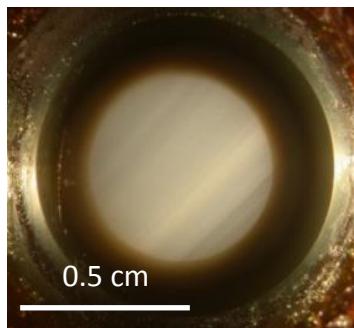


Figure 1 : Perle de culture coupée avec nucléus apparent (blanc) et nacre (marron)

Dans les deux cas (perles fines et perles de culture), la nacre présentera une structure lamellaire (figure 2) avec une alternance de couches constituées à 92 % de cristaux d'aragonite CaCO_3 et à 6 % de conchyoline (scléroprotéine [3]). La nacre est donc principalement d'origine minérale. Cette aragonite existe dans la nature sous forme d'un système orthorhombique, et grandit généralement sous forme de baguettes. Cependant, dans la nacre, une interaction avec la matière organique (conchyoline) se crée et entraîne une croissance sous forme de plaquettes hexagonales (figure 3).

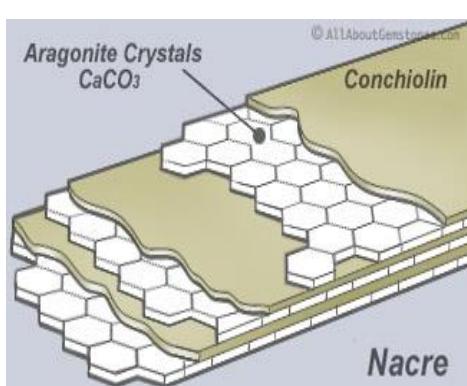


Figure 2 : Schéma présentant l'alternance entre couches d'aragonite et de conchyoline présents dans la nacre d'une perle. Les cristaux d'aragonites apparaissent sous une forme hexagonale [8].

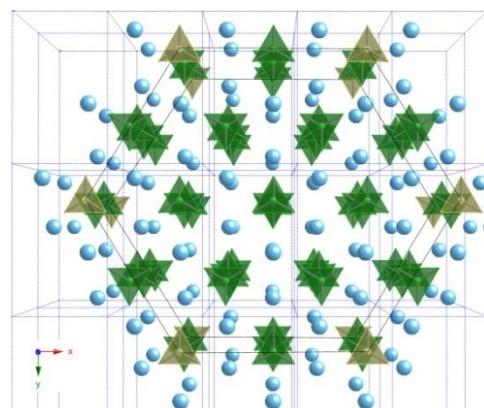


Figure 3 : Représentation structurale d'une plaquette d'aragonite CaCO_3 présente dans la nacre (réalisée avec le logiciel CrystalMaker). Les atomes de calcium Ca sont représentés en bleu. Les groupements carbonates CO_3 en vert. La succession de la maille élémentaire orthorhombique laisse apparaître une forme pseudo-hexagonale.

Après avoir attendu 3 à 4 ans, la perle peut être extraite de la poche perlière de l'huître receveuse. Commence alors une étape d'évaluation de la qualité de la perle qui sera basée sur cinq critères : la taille, la forme, la couleur, la qualité de surface et le lustre (c'est-à-dire l'éclat). Elle sera ainsi classée d'une catégorie optimale A à une moins bonne qualité D (ou AAAA à A) (figure 4). Notons que les principaux producteurs de perles de culture sont la Chine (perles d'eau douce), le Japon (perles Akoya), l'Australie et les mers du Sud (perles d'Australie), et la Polynésie française (perles de Tahiti).

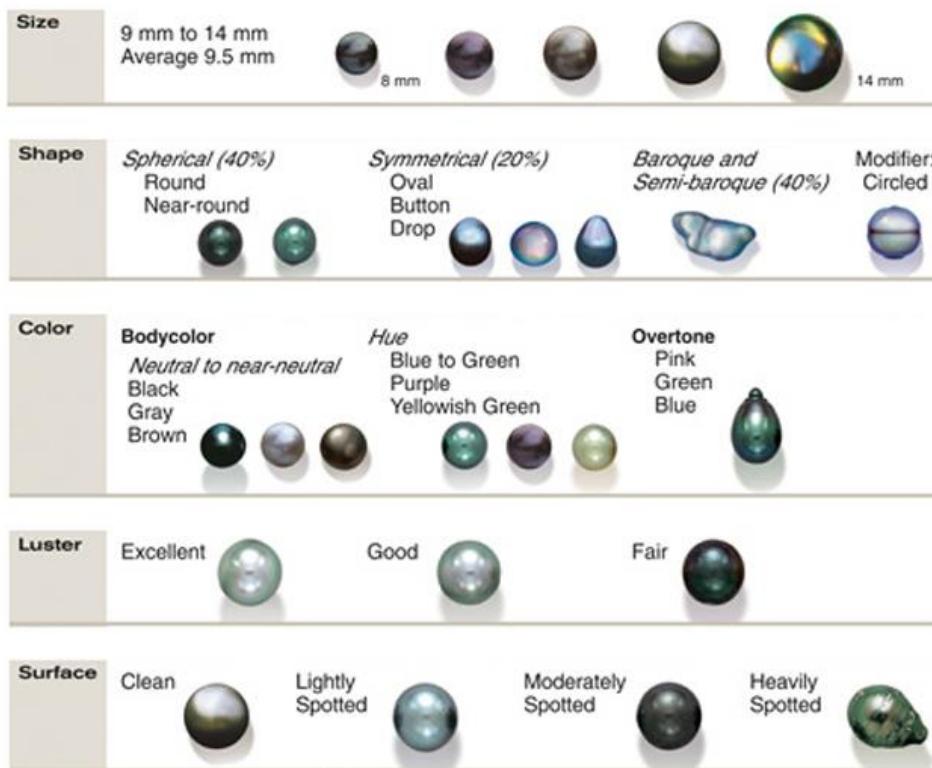


Figure 4 : Tableau présentant les cinq critères de qualité d'une perle : la taille, la forme, la couleur, le lustre et la qualité de surface [9].

2- Perles de Tahiti : Identification, suivi et marquage (problématique et objectifs)

Ce rapport de stage porte sur l'étude des perles de culture d'eau de mer de l'huître perlière *Pinctada margaritifera var. cumingii*, plus connues sous le nom de perles de Tahiti. Depuis juillet 2002, ces perles ne peuvent être commercialisées que si l'épaisseur de leur couche nacrée dépasse au moins 0.8 mm (contrôle par radiographie X) et si le taux de dépigmentation de leur surface est inférieur à 20 % [4]. Toute perle ne satisfaisant pas ces critères de qualité sera qualifiée comme rebut et sera détruite. Les perles de Tahiti

présentent une taille moyenne de 9 à 12 mm ainsi que des couleurs variables. Les perles noires restent néanmoins les plus réputées et sont donc les plus chères du marché. Environ 15 tonnes de perles de Tahiti sont produites chaque année [1]. Ce marché étant reconnu mondialement, il est important de déterminer une méthode qui, d'une part, permet d'assurer l'origine et la spécificité des perles de Tahiti et qui d'autre part, ne présente pas les inconvénients des marquages actuels [10]. Par exemple, le marquage sur nucléus avant greffage est une méthode couramment utilisée. Elle consiste à apposer une marque visible ou détectable (micro-puce) sur le nucléus. Une fois la nacre formée, cette trace sera masquée et ne sera pas altérable. Cependant, ce procédé est très long puisqu'il s'agit d'un marquage perle par perle. Ce même problème se pose sur un autre type de marquage : le micro-étiquetage. Il consiste à déposer un hologramme microscopique sur la perle finale qui sera révélé par un lecteur standard connecté à un ordinateur. En plus d'être très long, ce procédé présente l'inconvénient d'être dégradable puisque le marqueur est incrusté en surface de la perle. Il pourra donc être effacé dans le cas d'un éventuel traitement post-marquage (polissage par exemple). Enfin, d'autres procédés de marquage (gravure laser, Shape encoded particles, marquage par traceur minéral ...) présentent aussi ces inconvénients.

Ce stage a donc porté sur deux problématiques principales : **Comment caractériser les perles de culture grâce à des méthodes non destructives ? Quelle méthode de marquage peut-on utiliser pour assurer la traçabilité d'origine et de la qualité des perles de Tahiti sans qu'il ne présente les inconvénients des marquages actuels?** Les objectifs de ce travail ont donc été de déterminer la composition et la structure des perles sans en altérer leur qualité ainsi que de tester l'efficacité d'un nouveau procédé de marquage par des lanthanides aux propriétés luminescentes.

Matériel et méthode

1- Présentation des échantillons

Les techniques de caractérisation ont été réalisées sur 19 perles de Tahiti grâce aux dons de Thierry Janoyer (<http://perle-tahiti.fr/>) et de Marcelle Howard (Tahiti Pearl Consortium International (TPCI), Papete). Ces techniques de caractérisation ont permis d'étudier 16 perles entières (figure 5 et 6)) et 3 perles coupées, polies et incluses dans un socle en résine (PC1 (figure 7), PC3 et PC5). Parmi les perles entières, 2 ont par la suite été marquées (PA de couleur aubergine 8,89 ct et PB de couleur bleuté 8,81 ct (figure 6)).

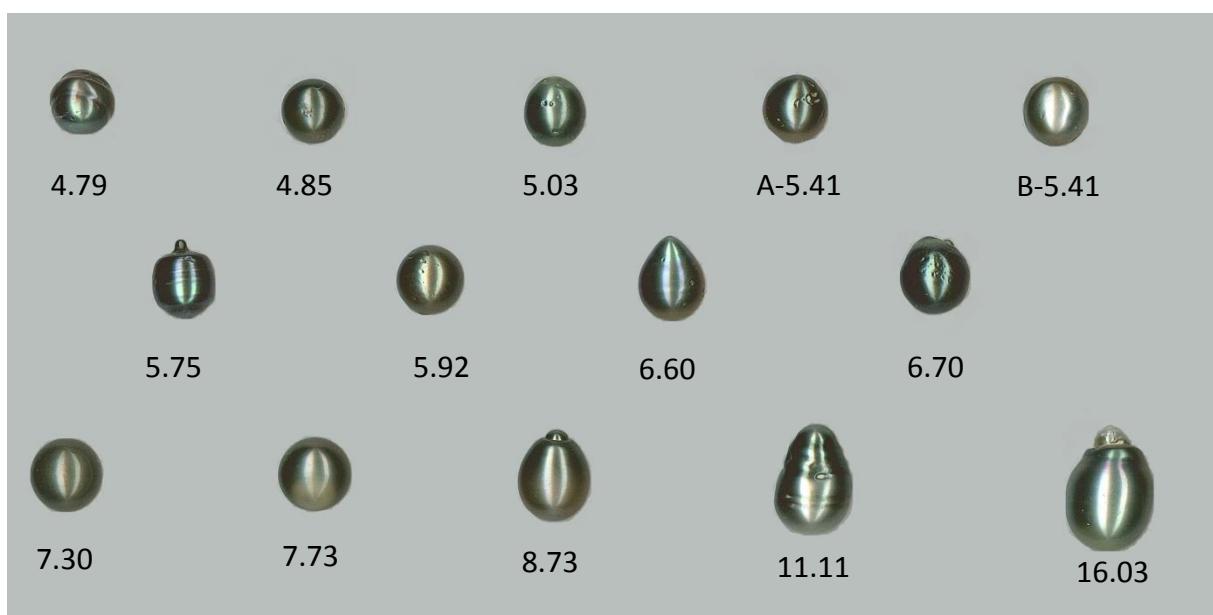


Figure 5 : Photo présentant les 14 perles entières obtenues grâce au don de Thierry Jonoyer.
Chaque perle est nommée par son poids en gramme.



Figure 6 : Perles PB (gauche) et PA (droite) qui ont été marquées (don de Marcelle Horward)



Figure 7 : Perle PC1 qui a été coupée, polie et inclue dans un socle en résine (don de Marcelle Horward)

2- Présentation des techniques de caractérisations

a. Mesures de masse et de densité

Avant toute manipulation, des mesures de masse et de densité ont été effectuée pour **identifier** chaque échantillon. Les mesures de masse ont été réalisées à l'aide d'une simple balance. Les résultats ont été notés en carat et en gramme. Les mesures de densité ont été réalisées à l'aide d'une balance hydrostatique. Cette balance est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Elle dispose d'un trépied sur lequel est posé un bêcher rempli d'eau. Au-dessus du bêcher se trouve un arceau auquel est accroché un panier plongé dans l'eau ainsi qu'une coupelle qui reste en surface (figure 8). Des mesures de masses à l'air libre (dans la coupelle) et dans l'eau (dans le panier) ont permis de déterminer la densité des perles grâce à la formule suivante :

$$d = \frac{Pa}{Pa - Pe} \times \rho_{eau/T}$$

Avec :

d : densité

Pe : Poids dans l'eau (kg)

Pa: Poids dans l'air (kg) ;

$\rho_{eau/T}$: densité de l'eau en fonction de sa température dans le bêcher

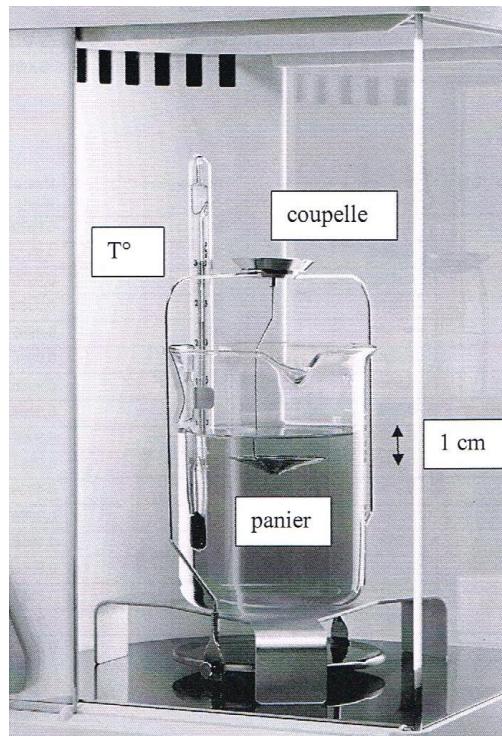


Figure 8 : Balance hydrostatique

b. Spectrométrie d'absorption/transmission par réflexion diffuse et spéculaire

Des mesures de spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse et spéculaire ont été réalisées sur les perles entières grâce à une sphère intégrante (figure 9).

La spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse permet de **caractériser le pouvoir d'absorption** des perles de Tahiti, c'est-à-dire leur **couleur**. En effet, l'absorption est le phénomène responsable de la couleur des pierres gemmes. Le principe est le suivant : la lumière blanche se compose d'une infinité de longueurs d'onde. Lorsqu'un corps absorbe de la lumière, il prélève certaines longueurs d'ondes à la lumière blanche. La composition de cette dernière est alors modifiée et est transmise à un détecteur (œil par exemple). L'œil verra ainsi le corps sous une certaine couleur.

La spectrométrie d'absorption par réflexion spéculaire est une spectrométrie d'absorption diffuse qui prend en compte le pouvoir réflecteur des perles. Cette technique permet de **caractériser le pouvoir réflecteur** des perles de Tahiti, c'est-à-dire leur **lustre** et leur **qualité de surface** (en plus de leur couleur). En effet, plus une perle a une surface lisse et un éclat important (lustre), plus son pouvoir réflecteur est intense. Elle transmettra donc plus de lumière (ou en absorbera moins).

Les spectres d'absorption des perles entières PA et PB ont ensuite été comparés à ceux obtenus après leur marquage. Cela a permis de vérifier que leur qualité (couleur et lustre) n'a pas été altérée par le marquage.

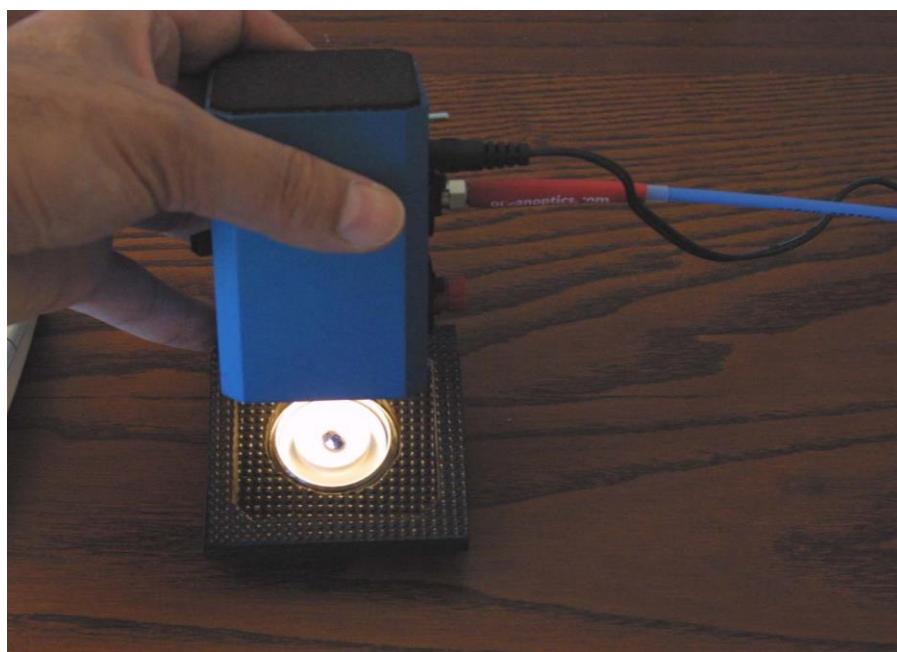


Figure 9 : Dispositif de sphère intégrante avec une perle de Tahiti

c. Spectrométrie Raman

Afin de connaître la **structure** d'une perle de culture, des analyses par spectrométrie Raman (appareil Aramis) ont été réalisées sur les trois perles coupées (PC1, PC3, PC5). L'excitation a été réalisée avec un laser continu de 473 nm sur un réseau de 1800 traits/mm pour obtenir une fine résolution spectrale. La spectrométrie Raman a pour but de déterminer l'intensité et le mode de vibration de groupements moléculaires (SiO_4 , CO_3 , PO_4 ...). Le principe consiste à envoyer une lumière monochromatique (laser) sur un échantillon afin d'analyser la lumière diffusée. L'échantillon recevant la lumière prélève une partie de l'énergie incidente pour faire vibrer ses atomes : il s'agit de la diffusion inélastique. Cette diffusion inélastique correspond à l'énergie de vibration d'une liaison atomique qui est caractéristique d'une structure minérale. Le spectre obtenu est exprimé en cm^{-1} et présente des raies dont chaque pic correspond à un mode de vibration. Une fois le spectre Raman construit, il est comparé à une base de données grâce au logiciel Crystalsleuth. Cela permet de déterminer la **nature** de l'échantillon.

d. Microscope électronique à balayage (MEB)

Des images en électrons secondaires au microscope électronique à balayage (MEB Hitachi 5800-1) ont été réalisées sur l'échantillon coupé PC5 afin de **visualiser les structures en relief** du nucléus et de la nacre. Les mesures ont été effectuées par imagerie à électrons secondaires avec un mode image d'une résolution de 10 kV pour obtenir un meilleur contraste.

e. Spectrofluorimétrie de luminescence continue

Puisque le procédé de marquage est basé sur des marqueurs luminescents, il est nécessaire de connaître la **luminescence naturelle** des perles de Tahiti avant d'effectuer le marquage. Pour cela, des mesures de spectrofluorimétrie de luminescence en temps continu ont été réalisées sur les échantillons coupés PC1, PC3 et PC5 à la fois sur le nucléus apparent et sur la nacre. Cette analyse a permis de déterminer la luminescence naturelle de la matière organique (conchyloline) ainsi que celle des éléments substitués (le manganèse Mn^{2+} peut par exemple se substituer au Ca^{2+} lors de la formation du nucléus en eau douce ou de la nacre en eau salée). Ces luminescences sont spécifiques aux perles de Tahiti. Les mesures ont été réalisées avec une excitation laser continue à 473 nm et une dispersion par réseau de 600 traits/mm.

f. Spectrométrie de luminescence en temps résolu

Une fois les perles marquées, il est nécessaire de vérifier l'efficacité du marquage grâce à une méthode basée sur de la luminescence. Pour cela, l'utilisation d'un spectrofluorimètre de luminescence en temps résolu couplé à une lampe flash xénon a permis de comparer la luminescence de deux perles (PA et PB) avant et après leur marquage. Cette technique permet en effet de s'affranchir de la luminescence naturelle des perles pour ne garder que celle des marqueurs. Le principe est le suivant : après excitation à 300 nm par la lampe flash xénon, les éléments luminescents présents dans la perle émettent de la lumière sur des périodes plus ou moins courtes. La luminescence de la matière organique est très intense mais décroît rapidement. Celle des marqueurs lanthanides est moins intense mais décroît plus lentement. L'objectif est d'attendre pendant un délai de 0.1 ms que la luminescence de la matière organique s'atténue puis disparaisse. Il est alors possible d'enregistrer uniquement la luminescence des marqueurs lanthanides qui est encore active (figure 10). Le spectre obtenu révèle ainsi le marquage. Seule la spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu permet de révéler ce marquage (il est non décelable en luminescence continue ou sous lampe UV).

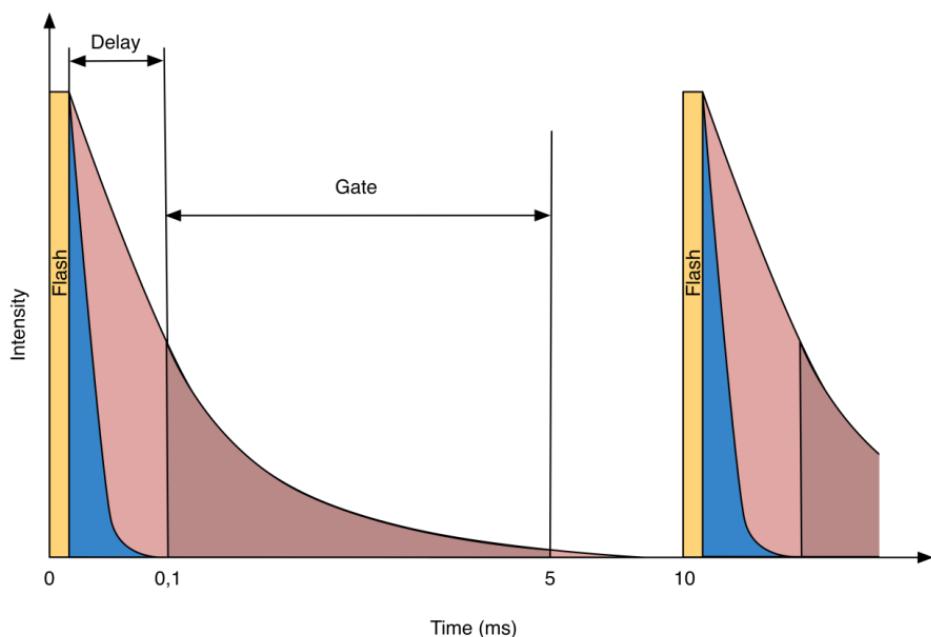


Figure 10 : Schéma présentant le principe de révélation du marquage grâce à la spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu. Une lampe flash xénon de 300 nm excite les éléments luminescents présents dans la perle. Ces éléments émettent alors de la lumière pendant différentes périodes. La matière organique (bleue) émet beaucoup de lumière sur une période courte tandis que les marqueurs lanthanides ont des intensités plus faibles sur des temps plus longs (mauve). Le spectre est enregistré une fois que la luminescence de la matière organique est terminée. Seul le spectre correspondant aux marqueurs lanthanides est obtenu. Le marquage est ainsi révélé.

g. Protocole de marquage

Depuis 2008, les perles de Tahiti doivent satisfaire certains critères pour être commercialisées. Seules les perles ayant une épaisseur de nacre supérieure à 0.8mm et un taux de dépigmentation de leur surface inférieur à 20% sont exportées [4]. De ce fait, la désignation « perle de Tahiti » est devenue ces dernières années un réel gage de qualité. Face à cette plus-value, il est nécessaire de déterminer une méthode qui puisse assurer la provenance et la qualité des perles de Tahiti. Pour cela, il convient d'effectuer ce que l'on appelle un marquage sur chaque perle. Il existe actuellement différents procédés de marquage. En 2013, Hänni et Cartier ont présenté ces différents procédés dans une publication (Henry A. Hänni and Laurent E. Cartier, Tracing cultured pearls from farm to consumer: A review of potential methods and solutions, *The Journal of Gemmology*, 2013, 33, 7–8 [10]). Ils mettent en évidence deux techniques (figure 11): la première utilise des marqueurs chimiques qui viennent se fixer dans la porosité du nucléus ou de la nacre des perles. La seconde consiste à apposer directement sur le nucléus ou sur la nacre une marque visible ou détectable par radiographie X ou par radiofréquence.

→ Les marqueurs et marquages chimiques:

- De la nacre après récolte (ex. fluoroamine NH₂F)
 - Du nucléus avant implantation
 - Détection par fluorescence X (EDXRF) ou RMN (nuclear magnetic resonance)
 - Analyses géochimiques multiélémentaires
 - Détection par LA-ICP-MS ou PIXE (particle-induced X-ray emission),
 - Traçage par analyse ADN (origine de l'espèce et géographique)
-

→ Implantation physique:

- Anneau d'or (0.05 mm) fixé sur nucléus
- Logo métallique fixé sur nucléus
 - Détection et lecture par radiographie X
- Puce émettrice (Radio frequency identification RFID)
 - Détection et lecture par radiofréquence

Figure 11 : Etat de l'art des différents procédés de marquage qui a été présenté par Hänni et Cartier en 2013 dans leur publication (Henry A. Hänni and Laurent E. Cartier, Tracing cultured pearls from farm to consumer: A review of potential methods and solutions, *The Journal of Gemmology*, 2013, 33, 7–8). Ils mettent en évidence deux techniques de marquages possibles : les marquages chimiques et l'implantation physique d'une marque sur une perle.

Bien que ces marquages soient fonctionnels, ils présentent tout de même quelques inconvénients. Tout d'abord, ce sont des procédés très longs puisqu'il s'agit de marquages perle par perle. De plus, leur utilisation nécessite du matériel de pointe extrêmement coûteux. Enfin, les marquages s'effectuant sur le nucléus ne certifieront pas que les perles n'ont pas subi de post-traitement. Dans le cas d'un polissage par exemple (qui a pour but d'arrondir une perle pour augmenter sa qualité), le marquage ne sera pas détruit puisqu'il se situe plus en profondeur de la perle. Il ne portera donc pas l'information du post-traitement.

Le procédé de marquage qui a été mis au point par l'Institut Lumière Matière (ILM) ne présente pas ces inconvénients. Il est basé sur un principe de luminescence. Il a été réalisé en plongeant deux perles (PA et PB) dans une solution diluée en lanthanides aux propriétés luminescentes (Eu/Tb). Les complexes en terres rares forment alors des chélates stables avec la conchyoline superficielle de la nacre. Les perles ont ensuite été agitées pendant 2h. La solution de marquage a de ce fait eu le temps de bien imprégner les perles. Elles ont ensuite été rincées et séchées à l'aide d'un papier filtre. Ce marquage aux lanthanides présente l'avantage de pouvoir marquer des centaines (voire des milliers) de perles à la fois. Il est également infalsifiable, non dégradable et permanent. Etant donné le potentiel de ce procédé, il serait souhaitable d'établir une solution de marquage pour chaque qualité de perle (A, B, C ou D). Par exemple, un marquage aux lanthanides Eu/Tb serait utilisé pour des perles de qualité A et une solution aux lanthanides Dy/Yb pour des perles de qualité D. Cependant, seul le marquage aux terres rares Eu et Tb est efficace pour le moment.

Résultats

1- Caractérisation des perles de culture (non marquées)

a. Couleur et Qualité de surface (Réflexion diffuse et spéculaire)

En réflexion diffuse (RD), tous les spectres présentent deux bandes d'absorption à 495 (cyan) et 700nm (rouge) comme en témoignent les spectres d'absorption et de transmission sur les figures 12 et 13. Ces absorptions sont spécifiques aux perles de Tahiti et sont responsables de la couleur des 16 échantillons. Notons que les spectres de transmission correspondent à l'inverse des spectres d'absorption. En effet, la transmission est la résultante de l'absorption (ce qui n'est pas absorbé est transmis).

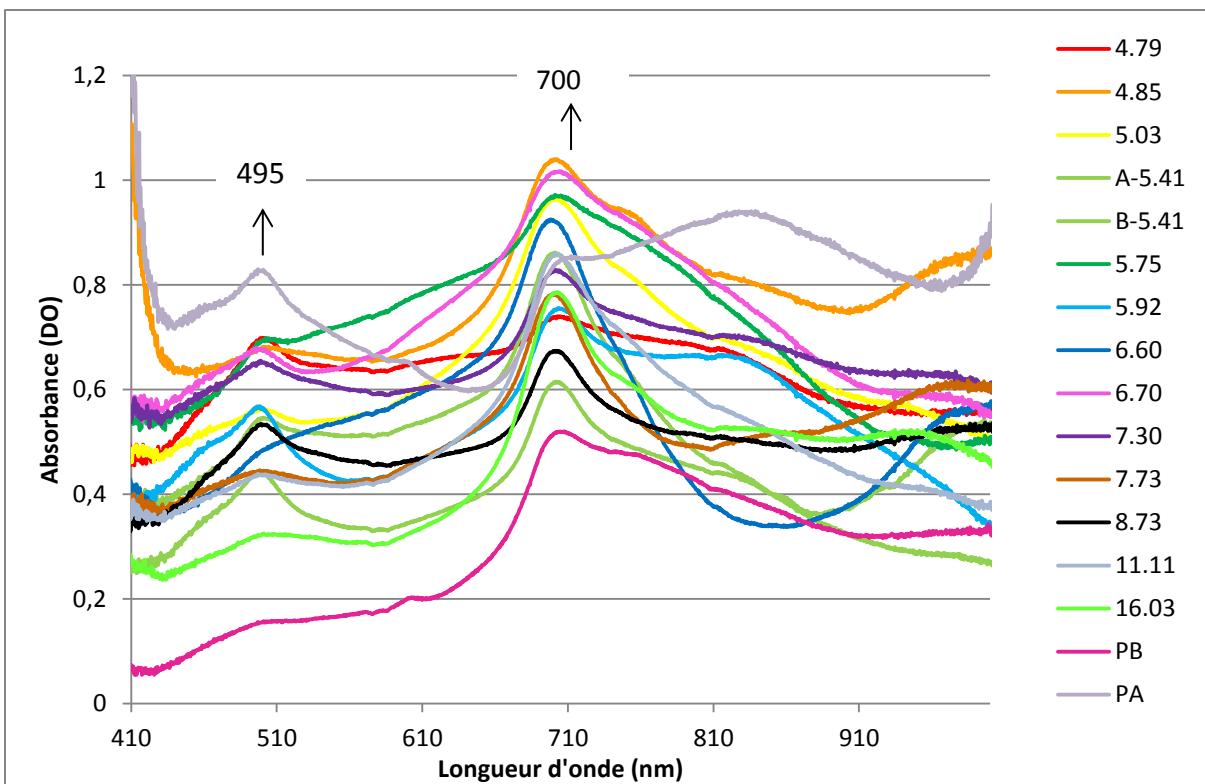


Figure 12 : Spectres d'absorption de 16 perles de Tahiti identifiées dans la légende par leur masse en gramme. Tous les spectres présentent des bandes d'absorption à 495 et 700 nm. Ces absorptions sont spécifiques aux perles de Tahiti et leur procurent leur couleur.

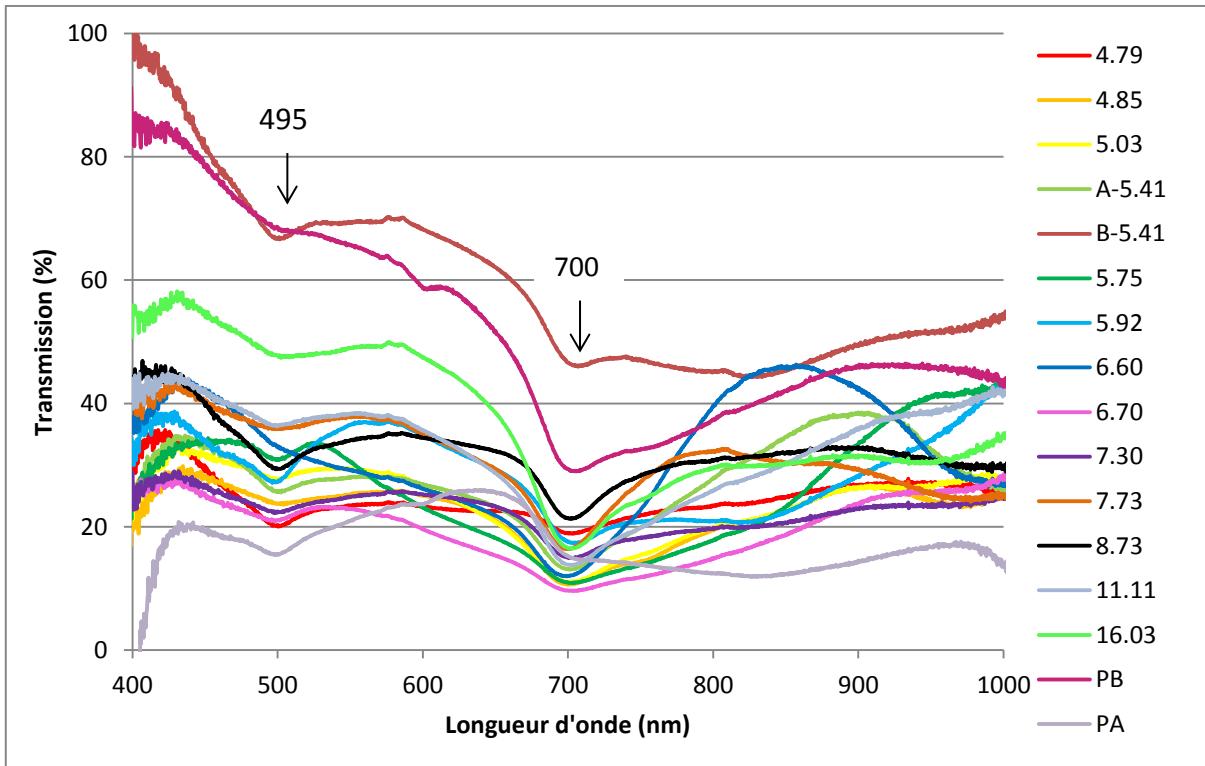


Figure 13 : Spectres de transmission de 16 perles de Tahiti identifiées dans la légende par leur masse en gramme. Les spectres présentent deux bandes d'absorption à 495 et 700 nm. Ces spectres de transmission correspondent à l'inverse des spectres d'absorption présentés sur la

En réflexion spéculaire (RS), les spectres présentent le même profil que ceux obtenus en réflexion diffuse (les perles absorbent les mêmes longueurs d'onde). Cependant, l'intensité de transmission est modifiée : les perles transmettent ici plus de lumière comme en témoigne la figure 14 ci-dessous. Ceci est normal puisque la réflexion spéculaire prend en compte le pouvoir réflecteur des perles (ce que ne fait pas la réflexion diffuse).

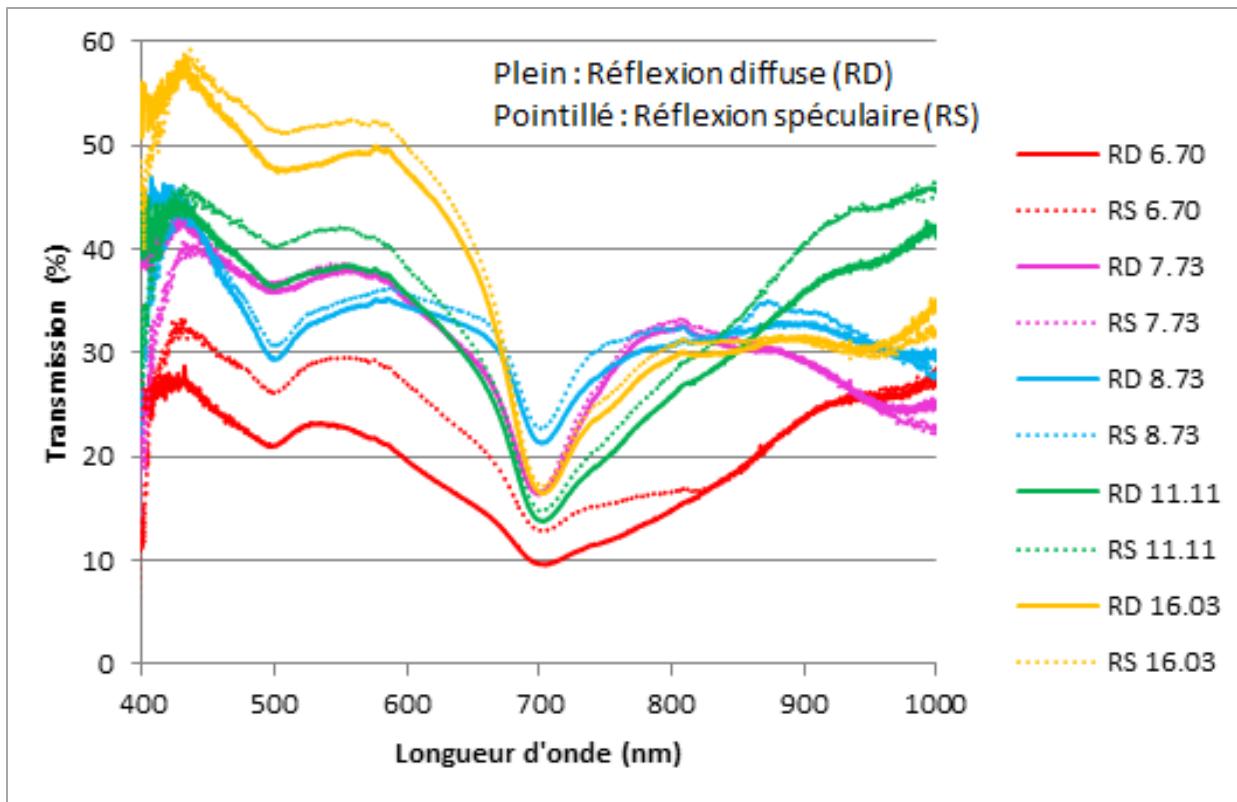


Figure 14 : Spectres de transmission par réflexion diffuse et spéculaire de 5 perles de Tahiti. Les spectres obtenus sont semblables (absorption aux mêmes longueurs d'onde) mis à part l'intensité de transmission qui est plus importante en réflexion spéculaire. Cela est normal puisque la réflexion spéculaire prend en compte le pouvoir réflecteur des perles contrairement à la réflexion diffuse.

b. Structure cristalline (Spectrométrie Raman)

Les spectres Raman obtenus pour le nucléus et la nacre sont quasiment semblables comme le montre la figure 15. En effet, les deux spectres présentent quatre pics centrés à 151, 204, 703 et 1084 cm^{-1} . Cela implique que la nacre et le nucléus sont tous les deux composés d'une même structure minérale. Chacun de ces pics correspond à un mode de vibration des groupements $[\text{CO}_3]$ qui caractérise cette structure. Cependant, le spectre Raman de la nacre montre en plus une série d'ondulations entre 600 et 1800 cm^{-1} ainsi qu'une intensité plus importante (figure 15).

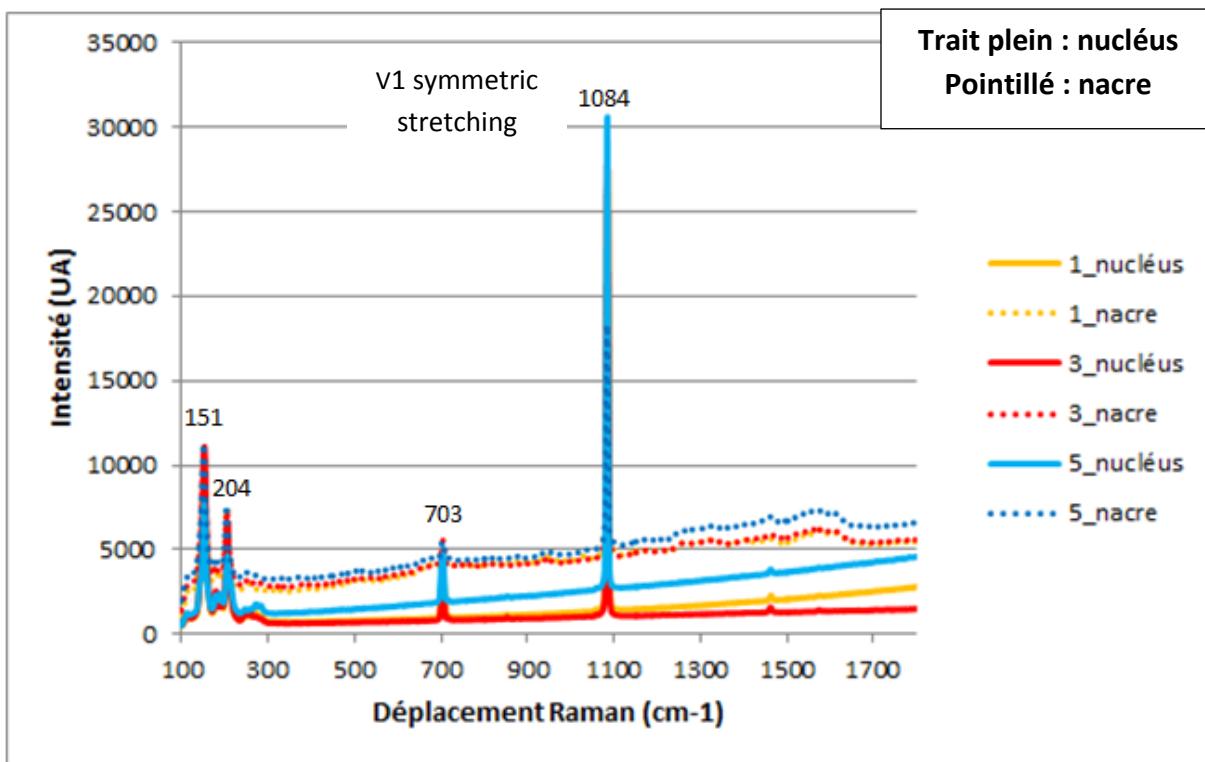


Figure 15 : Spectre Raman de PC1, PC3 et PC5 de *Pinctada margaritifera*. Le nucléus et la nacre présentent quatre pics centrés à 151, 204, 703 et 1084 cm^{-1} ce qui suggère une structure cristalline semblable. La nacre présente cependant une plus forte intensité ainsi qu'une série d'ondulations entre 600 et 1800 cm^{-1} .

c. Microstructure (Microscopie électronique à balayage)

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) à partir de l'échantillon PC5 mettent en évidence le nucléus et la nacre (figure 16). Le nucléus présente une structure hachurée avec des stries parallèles espacées d'environ 20 μm (figure 17). La nacre présente une structure lamellaire avec une superposition de couches (figure 18).

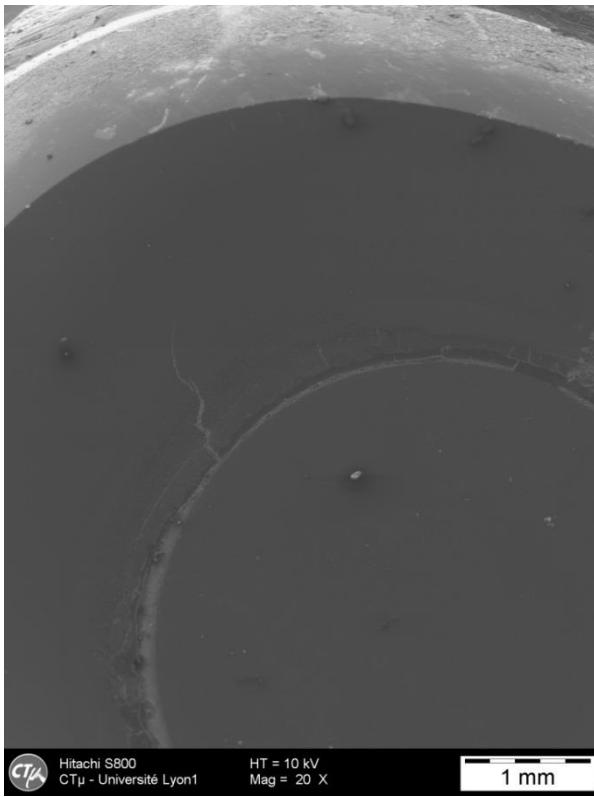


Figure 16 : Photo de la perle de Tahiti PC5 obtenue par MEB au grossissement x20. Le nucléus apparaît en bas à droite. Il est entouré par une épaisseur d'environ 0.8 mm de nacre.

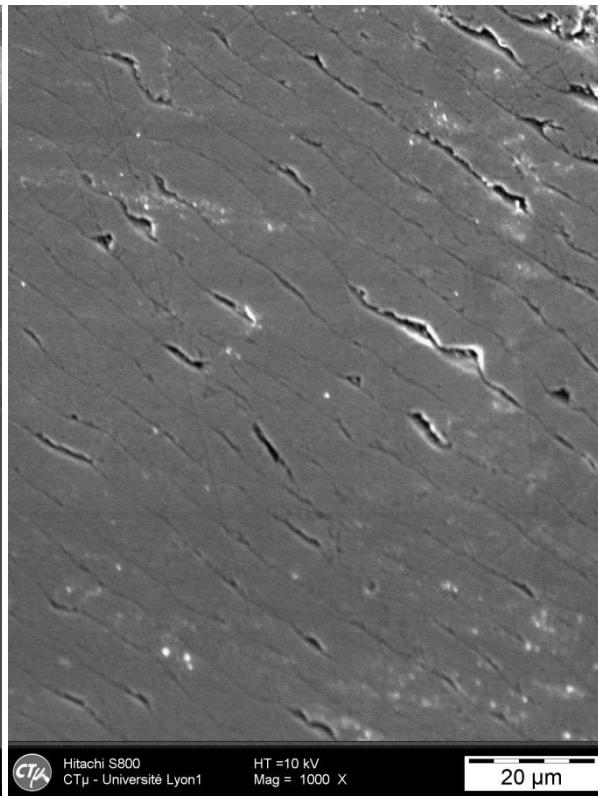


Figure 17 : Photo du nucléus de la perle PC5 par MEB au grossissement x1000. Le nucléus présente des stries parallèles de croissance avec quelques zones poreuses (noir).

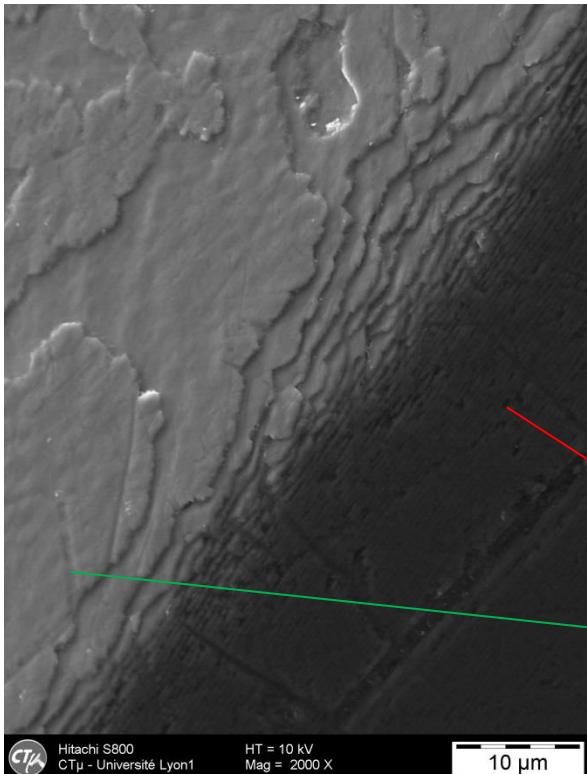
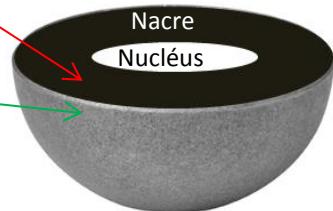


Figure 18 : Photo de la nacre en bordure de la perle PC5 obtenue par MEB (grossissement x2000). La partie plus foncée correspond à la surface coupée de la perle tandis que la surface plus claire correspond à la surface arrondie. Cette photo montre la structure lamellaire de la nacre avec une superposition de couches (aragonite + conchyoline).



d. Constituants luminescents (luminescence naturelle)

Les mesures de spectrofluorimétrie de luminescence continue ont permis de déterminer la luminescence naturelle et de substitution du nucléus et de la nacre de PC1, PC3 et PC5. Le nucléus présente une bande large d'émission à 556 nm. La nacre présente quant à elle deux petits pics plus étroits à 617 et 652 nm (figure 19).

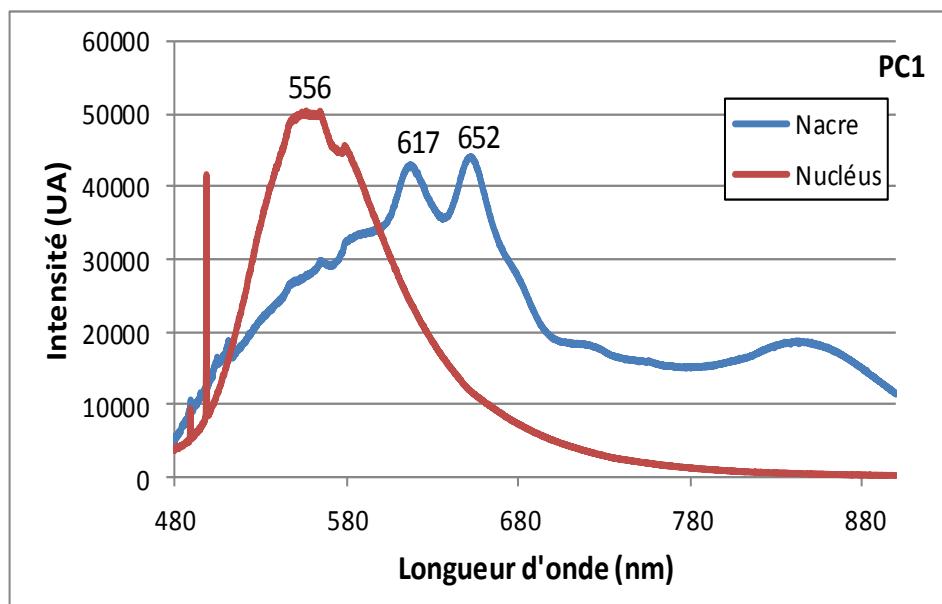


Figure 19 : Spectres de luminescence d'une perle de Tahiti (PC1). Le nucléus (rouge) présente une bande large d'émission centrée à 556 nm tandis que la nacre (bleu) montre deux petits pics à 617 et 652 nm.

2- Caractérisation des perles marquées

a) Révélation du marquage aux lanthanides par spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu

Après que les perles PA et PB aient été marquées, les mesures de spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu ont permis de révéler le marquage et de contrôler ainsi son efficacité. Les résultats obtenus sont les suivants : avant marquage, PA et PB présentent des spectres semblables sans luminescence apparente dans les conditions spectrales utilisées. En revanche, après marquage, quatre pics apparaissent à 490, 545, 595 et 615 nm comme en témoigne la figure 20. Le marquage est ainsi révélé.

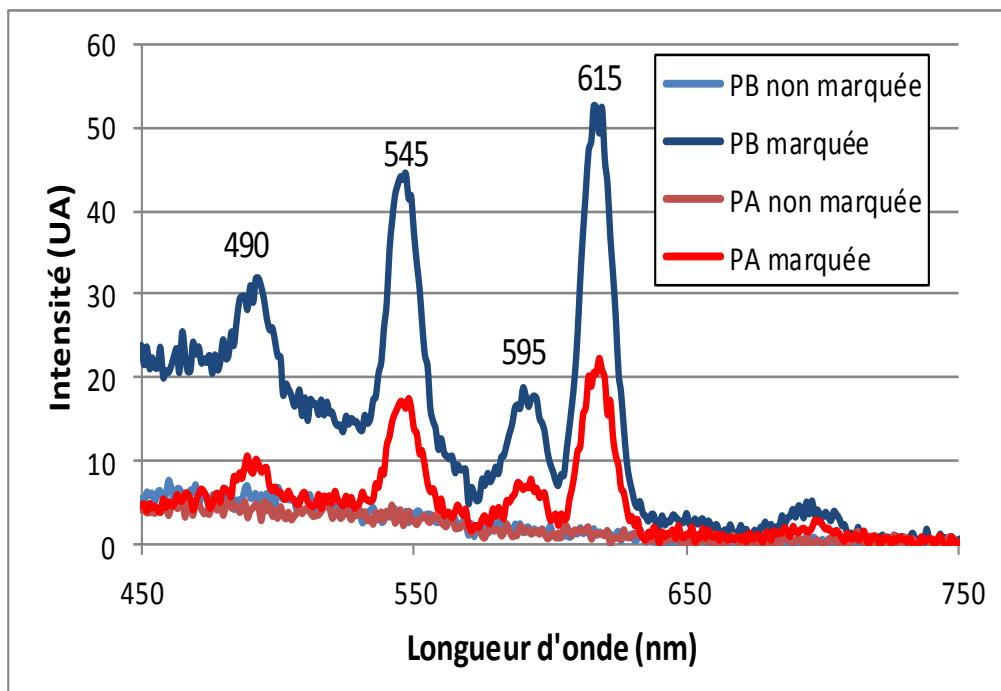


Figure 20 : Spectres de luminescence en temps résolu des perles PA et PB avant et après marquage sous excitation pulsée. Les mesures révèlent quatre pics à 490, 545, 595 et 615 nm.

b) Contrôle de la qualité des perles après marquage : altération de la couleur et du lustre?

Les spectrométries d'absorption par réflexion diffuse et spéculaire ont respectivement permis de caractériser le pouvoir d'absorption (c'est-à-dire la couleur) ainsi que le pouvoir réflecteur (le lustre) des perles PA et PB avant et après leur marquage. La comparaison des deux spectres obtenus (avant et après marquage) a donc permis de vérifier que la qualité des perles n'a pas été altérée par le marquage.

1) Spectres de PA (figures 21, 22)

Les spectres avant et après marquage ont la même allure (ils absorbent toujours à 495 et 700 nm) : le pouvoir d'absorption de la perle n'a pas été modifié. La courbe de transmission diffuse a cependant gagné en intensité. Cela est dû à un repositionnement géographique différent de la perle dans le spectromètre lorsque la mesure de transmission après marquage a été prise. La surface de la perle qui a été analysée présentait probablement des couches de nacres plus régulières : la perle renvoyait donc plus de lumière dans le spectromètre (l'intensité de transmission s'est donc vue augmentée).

Avant marquage de la perle PA :

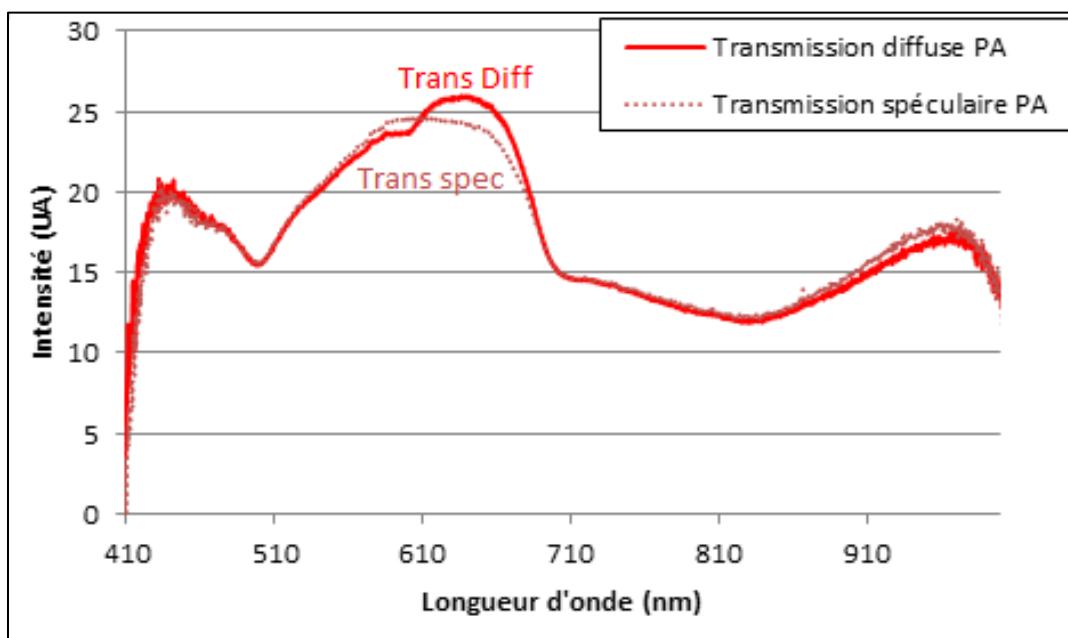


Figure 21 : Spectre de transmission de la perle aubergine PA avant son marquage. Les courbes de transmission par réflexion diffuse et spéculaire sont quasiment confondues.

Après marquage de la perle PA :

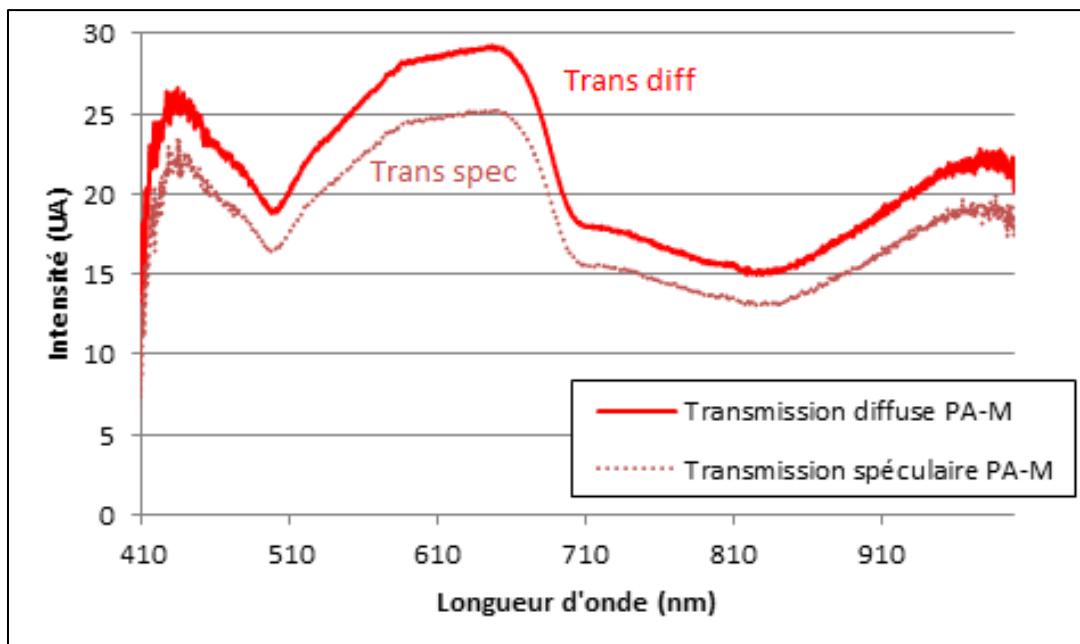


Figure 22 : Spectre de transmission de la perle PA après marquage. La courbe de transmission diffuse a légèrement gagné en intensité. Cela peut être due à un repositionnement différent de la perle dans le spectrométrique lorsque l'on a pris la nouvelle mesure. Les couches de nacre peuvent être ici plus régulières et transmettent donc mieux la lumière. La courbe de transmission spéculaire est quant à elle restée la même.

2) Spectres de PB (figures 23, 24)

Les spectres avant et après marquage ont également la même allure : le pouvoir d'absorption de la perle n'a pas été modifié. La courbe de transmission diffuse a gagné en intensité. Cela correspond à un repositionnement géographique différent de la perle dans le spectromètre comme énoncé précédemment. La courbe de transmission spéculaire est ici passée en dessous de la transmission diffuse : la courbe de transmission spéculaire a légèrement perdu en intensité.

Avant marquage de la perle PB :

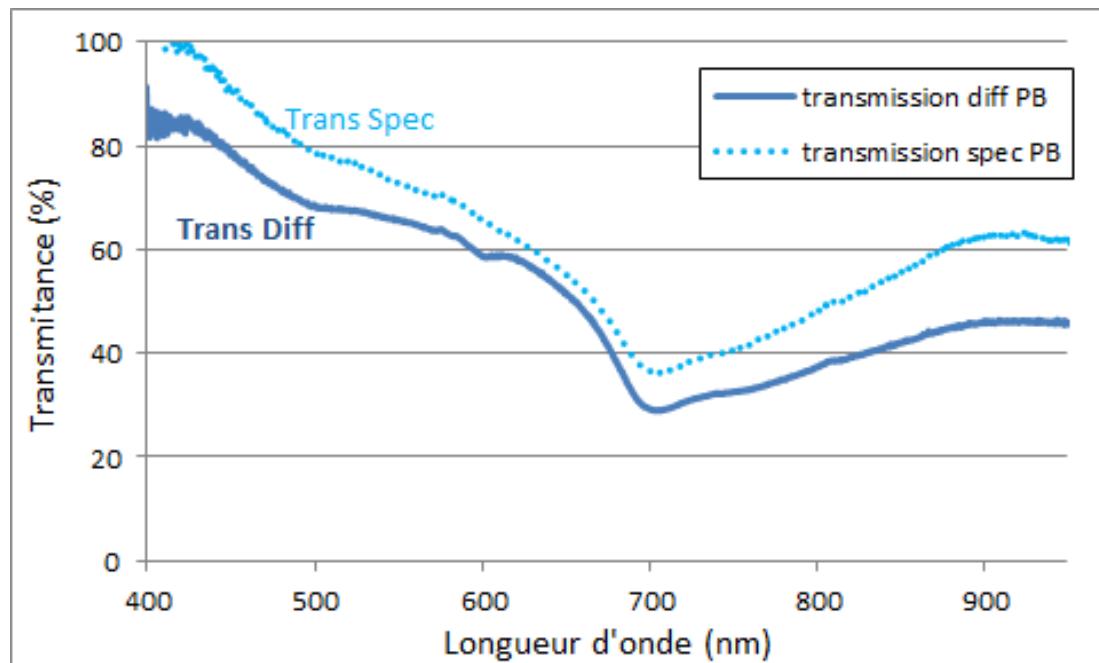


Figure 23 : Spectres de transmission par réflexion diffuse et spéculaire de la perle PB avant marquage. La transmission spéculaire présente une intensité plus importante que la transmission diffuse.

Après marquage de PB :

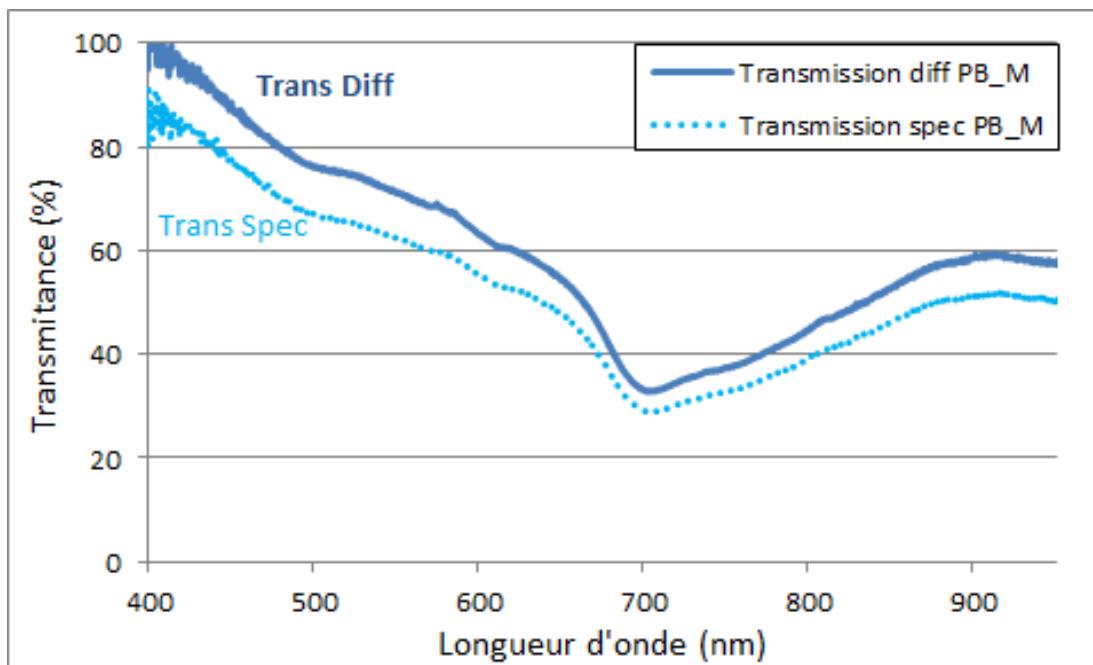


Figure 24 : Spectres de transmission par réflexion diffuse et spéculaire de PB après son marquage. La courbe de transmission spéculaire est passée sous celle de transmission diffuse. L'allure générale des spectres avant et après marquage est semblable.

Interprétation

1- Structure d'une perle de culture

La spectrométrie Raman a mis en évidence 4 pics marqueurs d'une structure aragonitique dans le nucléus et la nacre. *Le nucléus est exclusivement constitué d'aragonite* tandis que la nacre se compose également d'une autre substance comme en témoigne la série d'ondulation observée entre 600 et 1800 cm^{-1} . D'après la littérature [5], cet autre composé correspond à de la matière organique (*conchyoline*) ; plus précisément à une espèce de porphyrine (pigment) présente dans celle-ci.

La microscopie électronique à balayage a démontré que *la nacre présente une superposition de couches qui correspondent à des plaquettes d'aragonite* (figure 18). La matière organique qui se lie au tout est invisible aux grossissements utilisés. Les stries parallèles (figure 17) observés dans le nucléus correspondent aux stries de croissance de la coquille du bivalve sur lequel le nucléus a été prélevé.

2- Luminescence naturelle d'une perle de Tahiti

Les mesures de spectrofluorimétrie de luminescence continue ont permis de déterminer la luminescence naturelle et de substitution du nucléus et de la nacre de PC1, PC3 et PC5. Le nucléus présente une bande large d'émission à 556 nm. La nacre présente quant à elle deux petits pics plus étroits à 617 et 652 nm. D'après la littérature [6], *la luminescence du nucléus est une luminescence de substitution due à l'ion manganèse Mn²⁺*. En effet, ce dernier peut se substituer au Ca²⁺ de l'aragonite car tous deux ont un rayon et des charges ioniques semblables. Cependant, le manganèse se retrouve en plus grande quantité dans les eaux douces (d'où proviennent les nucléus) que dans les eaux salées (où se produit la nacre) [7]. De ce fait, le signal du Mn²⁺ dans la nacre est noyé (figure 19) face aux luminescences plus importantes de composés inconnus présents dans la conchyoline.

3- Contrôle de la qualité des perles avant et après marquage : marquage efficace ?

La spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu est la seule technique qui permet de révéler le nouveau procédé de marquage. Les spectres obtenus présentent quatre pics à 490, 545, 595 et 615 nm. Les luminescences à 492 et 545nm correspondent à l'émission du Tb. Celles à 595 et 615 à l'émission de l'Eu. *Ces conditions bien particulières de mise en évidence du marquage sont un atout car il limite très fortement les possibilités de contrefaçon tout en évitant que le marquage soit perceptible sous une simple excitation continue (laser ou UV).*

Les différents spectres obtenus par spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse et spéculaire de PA et PB (avant et après marquage) prouvent que la qualité des perles n'a pas été altérée par le marquage. En effet, en réflexion diffuse, l'allure des spectres est restée la même. Les perles absorbent toujours les mêmes longueurs d'onde : la couleur transmise à l'œil est donc inchangée. En réflexion spéculaire, seule la perle PB montre une légère diminution de son pouvoir réflecteur. Cependant, cette modification reste indétectable à l'œil nu.

Conclusion

Durant ce stage, des études spectrométriques non destructives ont permis de mettre en évidence la structure, la luminescence naturelle et la qualité (couleur et lustre) des perles de Tahiti. Le nouveau procédé de marquage semble être une méthode adaptée pour laisser une empreinte invisible et durable sur les perles étudiées. En effet, différents tests à l'eau, à l'alcool, aux savons et détergents, à l'eau de javel, au chlore, à la sueur et au temps ont parallèlement été effectués pour vérifier la tenue du marquage. Tous ces tests se sont soldés par un résultat concluant (Annexe : tableau 1). De plus, il présente l'avantage de pouvoir marquer plusieurs centaines de perles à la fois ce qui diffère des techniques actuelles qui se font perle par perle (marquage du nucléus, gravure laser, micro-étiquetage...). Enfin, ce marquage reste aussi bien invisible à la lumière du jour que sous excitation UV ; seule la spectrofluorimétrie de luminescence en temps résolu (dans des conditions spectrales bien définies) permet de le révéler.

Annexes

<u>Test de tenue du marquage</u>	<u>Méthode employée</u>	<u>Résultat</u>
Temps	- Vieillissement à l'air libre pendant 2 mois	Aucune modification du signal
Eau	- Vieillissement dans eau distillée et eau du robinet à raison de 100 mL/ct - Température ambiante - Pendant 15 jours	Aucune modification du signal
Alcool	- Vieillissement dans un mélange de solution alcoolique à 45° à raison de 1 mL/ct pendant 48h à température ambiante	Pas de modification significative du signal
Savon et détergents	- Vieillissement dans une solution à 5% en savon à raison de 1 mL/ct pendant 48h à température ambiante	Aucune modification du signal
Lavage en système automatisé type lave-vaisselle	- Cycle de 2h	Aucune modification du signal
Eau de javel et chlore	- Vieillissement dans une solution à 0.1% en chlore actif à raison de 1 mL/ct pendant 48h à température ambiante	Légère dégradation du signal qui reste détectable, une dégradation de la perle est également suspectée.
Sueur	Vieillissement dans une solution de sueur pure à raison de 1 mL/ct pendant 48h à température ambiante	Légère dégradation du signal, celui-ci reste détectable.

Tableau 1 : Tableau présentant les différents tests effectués sur plusieurs lots de perles de Tahiti pour vérifier la tenue du marquage.

The anti-counterfeit marking challenge for high quality cultured pearl finally solved

Development of an innovative technology to specifically mark batch cultured pearls

French physico-chemists associated with a consortium of gemologists and pearls producers developed an innovative technology to specifically mark cultured pearls.

The formulation developed and synthesized in laboratory and incubator is inaccessible to counterfeiters and cannot possibly be reproduced in an identical form. This totally invisible, non-toxic anti-counterfeit marking enables the traceability and authentication of beforehand guaranteed high quality pearls. Unlike other marking attempts, this method enables simple and fast (2 hours) mass marking such as hundreds of pearls simultaneously.

The marking does not modify in any way the aspect of the cultured pearl (color, luster, orient). Even a slight polishing to remove surface defects will result in a disappearance of the marking. Therefore, this anti-counterfeit marking is not to be considered as a treatment but can be linked to the laser inscription on diamond girdles.

The marking presents long term durability under any normal use and at the contact of sea and pool waters, sweat or perfume. These signatures can be detected by specific laboratory dedicated readers and soon by portable ones.



- Specific marking of cultured pearls
- Formulation inaccessible to counterfeiters
- Enable traceability and authentication of guaranteed high quality pearls



- Enables simple and fast mass marking
- Do not modify the aspect of the cultured pearl
- Presents long term durability





Equipe SOPRANO
Pr Gérard PANCZER
T +33 (0)472 431 606



Institut Lumière Matière
UMRS306 CNRS
Université Claude Bernard Lyon 1
Domaine Scientifique de La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, FRANCE

A l'attention de M. Alain Caussinus, MGL

<http://ilm.univ-lyon1.fr>

Attestation

La concentration en marqueur sur la perle est estimée à moins de 5 ppm (parties par million)

Pour information, les lanthanides sont présents et utilisés dans les lampes basses consommation, les LEDs et comme pigments.

Certains sont des agents de contraste paramagnétiques utilisé en imagerie médicale (IRM) après injection par voie intra-veineuse sous forme de chélates (0,2 ml/kg). Ils sont éliminés par voie urinaire (par filtration gloméruleaire, sans réabsorption ni sécrétion et sous forme inchangée). La fréquence des réactions indésirables (allergie) à ces produits de contraste est inférieure à 0,07 %.

Par ailleurs, ils peuvent entrer sous forme nitrates ou chlorures dans la formulation de crème de soin de l'érythème solaire ou de l'acné (1,5 à 5 % massique) (Brevet L'Oréal EP0770392 1997). De plus, les lanthanides ne sont pas absorbés par la peau, et sont mal absorbés par l'appareil gastro-intestinal (Edouard Bastarache M.D., Occupational & Environmental Medicine, SmartConseil©2003).

Au vu de ses données et dans l'état actuel des connaissances, le marquage ne présente aucune contre-indication pour la santé et les perles marquées peuvent être porté directement au contact de la peau.

T +33 (0)4 72 43 29 93

FAX +33 (0)4 72 43 11 30

E-mail contact.ilm@univ-lyon1.fr



G. Panczer
Gérard Panczer



Annexe 2 : Attestation de non toxicité

Bibliographie

- [1] Karampelas S, séminaire *Pearl testing : Past, Present and Future* paru dans *Jewellery News Asia*, Novembre 2011
 - [2] <http://www.perles.tv/mikimoto.html>
 - [3] De Jaegher V, *Identifier connaitre et identifier les perles*, Mémoire DUG Nantes, 1999, 10
 - [4] Assemblée de la Polynésie française, DELIBERATION N° 2001-88 APF DU 12 JUILLET 2001
 - [5] Karampelas S, *Etude du changement de couleur des perles par traitement*, 2008, 38
 - [6] Gotte T, Detlev K.Richter, *Quantitative aspects of Mn-activated cathodoluminescence of natural and synthetic aragonite*, 2009, 5
 - [7] Myeong Jin Ju, Sang Jin Lee, Yuri Kim, Jun Geun Shin, Hae Yeon Kim, Yiheng Lim, Yoshiaki Yasuno, Byeong Ha Lee, *Multimodal analysis of pearls and pearl treatment by using optical coherence tomography and fluorescence spectroscopy*, 2011, 2
 - [8] Kyosuke Yoshimi, Mayumi Shoji, Tomohisa Ogawa, Akira Yamauchi, Takako Naganuma, Koji Muramoto, Shuji Hanada, *Microstructure and Orientation Distribution of Aragonite Crystals in nacreous layers of Pearls Shells*, 2004, 5
 - [9]
http://www.gia.edu/cs/Satellite?c=GIA_Image&childpagename=GIA%2FGIA_Image%2FMediaDetail&cid=1355958567699&pagename=GST%2FDispatcher
 - [10] Henry A. Hänni and Laurent E. Cartier, *Tracing cultured pearls from farm to consumer: A review of potential methods and solutions*, The Journal of Gemmology, 2013, 33, 7–8
- Rosier Philippe, Vers une Certification Internationale de la Perle de Tahiti, vendredi 10 octobre 2008, <http://perles.effisk.net/?410-certification-internationale-perle>
- Colombani Jean-Marie, *Marquage des perles de culture*, brevet WO 2005015986 A2, 2004