

## EVOLUZIONE DELLE TECNICHE RADIOGRAFICHE NELL'INDAGINE DELLE PERLE

Il polo d'attrazione dell'attuale ricerca gemmologica sulle perle è rappresentato dai by-product (prodotti collaterali, accidentali) dei processi di coltivazione dei molluschi d'acqua salata, principalmente dei generi *Pinctada* e *Pteria*.

Il procedimento d'innesto e coltivazione dei molluschi d'acqua salata è ormai ben noto: un animale **donatore** viene sacrificato per ricavarne una striscia di epitelio che viene sminuzzato in piccoli quadratini, ognuno dei quali sarà accostato ad un nucleo di madreperla sferico ed inserito all'interno di un'incisione, praticata chirurgicamente, nelle gonadi del mollusco **ricevente** (Figura 1).

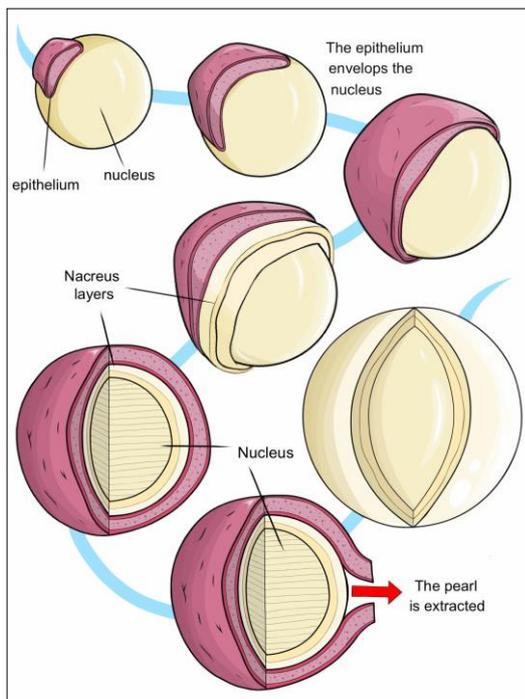


Fig. 1 – L'immagine mostra il normale processo di formazione di una perla coltivata con nucleo. L'epitelio viene accostato al nucleo e comincia ad avvolgerlo, inizia poi a secernere conchiolina, calcite ed infine strati di aragonite fino alla formazione di una BSWCP.

L'intervento è molto intrusivo e stressante per i molluschi, specialmente se di non grandi dimensioni come ad esempio la *Pinctada Martensii* (altrimenti nota col nome di Akoya) la quale ha un tasso di mortalità di circa il 10%. Del restante 90% solo

approssimativamente il 55% accetta l'impianto e produrrà una perla, e tra tutte queste solo il 30% sarà commerciabile. Praticamente solo 12 molluschi su 100 inizialmente innestati produrranno una gemma di buona qualità. Queste statistiche, assieme alle indubbie virtù qualitative, giustificano gran parte del gap di costo tra le perle coltivate con nucleo d'acqua salata (**BSWCP** – Beaded Salt Water Cultured Pearls) dalle perle coltivate senza nucleo d'acqua dolce (**UFWCP** – Unbeaded Fresh Water Cultured Pearls) in gran parte prodotte in Cina.

Il mollusco utilizzato per questo tipo di coltura è perlopiù un ibrido del genere *Hyriopsis* chiamato *Hyriopsis Cumingi*. Questo animale può arrivare a vivere fino a 25-30 anni, contro i 7-8 di una *Martensii*, è molto più resistente e inoltre l'intervento cui viene sottoposto durante le fasi dell'innesto è molto meno traumatico; innanzitutto il mollusco riceve solamente i frammenti di epitelio, il che è già decisamente meno intrusivo rispetto al nucleo di madreperla, inoltre le incisioni vengono praticate nel mantello e non nelle gonadi, organo deputato alla riproduzione sia nei maschi che nelle femmine di mollusco. Di qui l'enorme produzione cinese e i bassi costi di queste gemme.

La distinzione tra perle d'acqua dolce e salata può essere, con l'aiuto di particolari apparecchiature, piuttosto semplice: la luminescenza ai raggi X e la fosforescenza ai raggi X possono entrambe metterci nelle condizioni di poter apprezzare la presenza di **manganese (Mn)** come elemento in traccia nel nacré delle perle da esaminare. Il maggior contenuto di manganese nelle perle d'acqua dolce porta nella maggior parte dei casi ad una immediata e conclusiva diagnosi al riguardo.

Ipotizzando di aver scoperto che trattasi di perla d'acqua salata, lo step successivo è di solito quello di determinare se la perla contenga un nucleo madreperlaceo o no. Per far questo, da anni si ricorre alla radiografia a raggi X e per un certo periodo di tempo è stata disponibile anche la tecnica della **xeroradiografia** a raggi X (Figure 2, 3), che differisce dalla prima per il metodo di stampa e di impressione della lastra. Nella xeroradiografia la lastra è costituita da una base di alluminio delle dimensioni di 24x36 cm, sulla cui superficie viene depositato un sottile strato di selenio. Il selenio è un ottimo fotoconduttore, è in grado cioè di condurre

elettricità se esposto ad alcune sorgenti di radiazioni elettromagnetiche. Lo strato di selenio viene caricato positivamente, ottenendo un riassetto delle cariche che danno luogo alla comparsa di cariche di segno opposto sulle due facce dello strato stesso di selenio (positivo sul lato superiore, negativo nella parte che aderisce alla lastra di alluminio). Quando la radiazione colpisce lo strato di selenio, si verifica una migrazione degli elettroni verso la superficie con carica positiva, neutralizzando le cariche positive qui esistenti, mentre i "vuoti" si spostano verso la superficie opposta, neutralizzando le cariche negative presenti. Dopo l'esposizione alla sorgente di radiazione, la superficie del selenio presenta, se lungo il fascio di radiazioni viene interposto un materiale con densità e spessore disomogenei, un numero di cariche residue la cui distribuzione dà luogo ad una **immagine elettrostatica latente** che viene evidenziata da un idoneo sviluppo a secco. Nella fase di sviluppo sulle regioni della lastra più esposte alle radiazioni andranno a depositarsi delle particelle di toner blu cariche positivamente, producendo un'immagine più chiara e definita rispetto alla lastra al bromuro d'argento tradizionale (effetto di bordo).



Fig. 2 - Xeroradiografia di una coppia di perle barocche coltivate con nucleo. In questa immagine i nuclei sono perfettamente distinguibili.

Entrambe le tecniche permettono, nella maggior parte dei casi, di individuare e discernere tra perle coltivate con nucleo e perle senza nucleo, cosa che fino a qualche anno fa avrebbe indotto l'analista a concludere che si trovava davanti ad una **perla naturale** d'acqua salata (Figure 4, 5). Ciò non è più così scontato, visto che dobbiamo fare un piccolo passo indietro e considerare attentamente cosa accade agli impianti rigettati cui si è accennato prima.

Alcuni molluschi rigetteranno sia il nucleo che l'epitelio, in altri individui, questi due elementi semplicemente si allontaneranno fra loro.

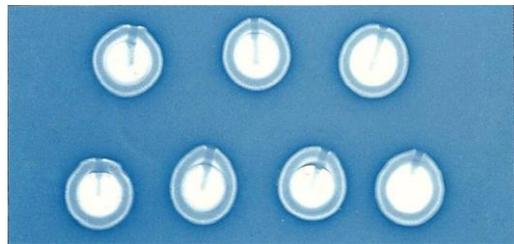


Fig. 3 - Xeroradiografia di un lotto di sette perle coltivate con nucleo. Il test è conclusivo per la diagnosi di tutte e sette le gemme.



Figura 4 - Spilla con cammeo di Antonio Odelli, manifattura Castellani XIX sec. con xeroradiografia della grande perla naturale a pera. (foto da "I Castellani e l'oreficeria italiana archeologica"; L'Erma di Bretschneider; p. 94; 2005)



Figura 5 - Xeroradiografia: la freccia indica una specie di sottile vuoto ricurvo in una perla naturale d'acqua salata. Questo tipo di struttura è tutt'altro che insolito nelle NSWP e può assumere vari aspetti, molti dei quali confondibili con dei *moustache*; questo ad esempio può facilmente portare ad una errata interpretazione dell'esame.

Tale distacco fa sì che l'epitelio cominci a secernere conchiolina e carbonato di calcio su sé stesso (Figura 6). In questo caso avremo la formazione di perle d'acqua salata senza nucleo come prodotto casuale o accidentale (by-product appunto) del processo di coltivazione. Sul mercato queste perle hanno preso il nome di **Keshi pearls** e sono comuni a tutti i molluschi che subiscono procedimenti di coltura con nucleo; come anche la *Pinctada Maxima* e la *Pinctada Margaritifera*, avremo quindi delle Keshi Akoya, delle Keshi South Sea e delle Keshi Tahiti di **prima generazione**, che hanno solitamente forma da sub-sferica a semi-barocca.

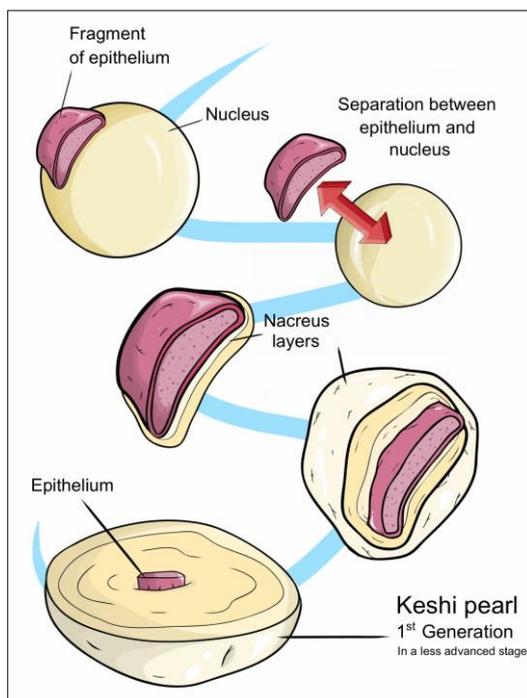


Fig. 6 - In questa illustrazione, un'anomalia nel processo di formazione di una perla coltivata con nucleo. L'epitelio si distacca dal nucleo ed inizia a secernere conchiolina, calcite ed infine strati di aragonite attorno a sé stesso formando una perla Keshi.

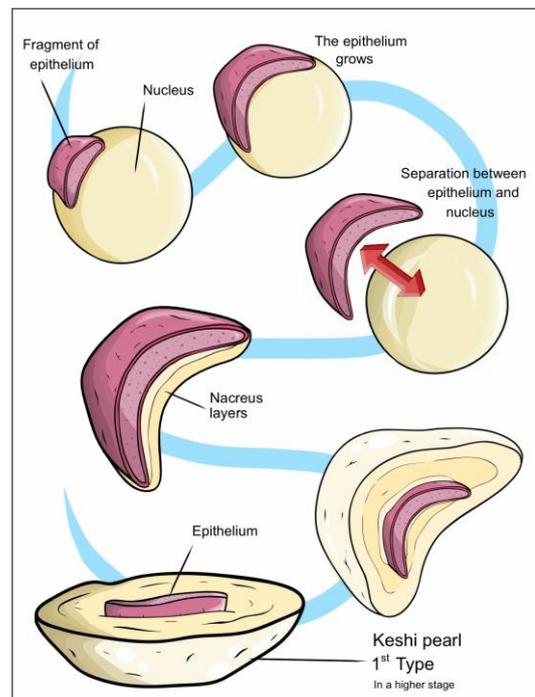


Fig. 7 - Come in Figura 6, ma in questo caso l'epitelio si distacca in una fase più avanzata, questo darà origine ad una perla Keshi le cui forma e dimensione rispecchieranno quelle dell'epitelio; questo spiega la grande varietà di forme e dimensioni in cui è possibile reperire le perle Keshi ed anche il *moustache* in radiografia.

Esiste poi una seconda varietà di prodotti collaterali. Nelle gonadi dei molluschi in cui sia presente una sacca periferica ben formata e in buone condizioni, i coltivatori possono optare fra due soluzioni: riposizionare l'animale in una cesta da coltura ed attendersi una perla senza nucleo oppure impiantare un nuovo nucleo nella sacca già esistente ed attendersi una perla sferica nucleata. Capita però che anche in questo stadio il nucleo fuoriesca dalla sacca e sviluppi una perla senza nucleo (Figura 8). Nel primo e nel terzo caso avremo quindi la produzione di perle Keshi di **seconda generazione**. Queste, provenendo da una sacca periferica collassata, avranno molto probabilmente una tipica forma barocca a palloncino sgonfio, solitamente facile da distinguere.

Separare le perle coltivate d'acqua salata senza nucleo (**USWCP** – Unbeaded Salt Water Cultured Pearls) dalle perle naturali d'acqua salata (**NSWP** – Natural Salt Water Pearls) è per i laboratori gemmologici una vera sfida e non raramente si hanno problemi a pervenire ad un'identificazione sicura della

gemma; chi è addentro al mercato delle perle naturali si sarà sicuramente imbattuto (e non una sola volta) in perle accompagnate da report di laboratori, anche di fama internazionale, totalmente in disaccordo tra loro, l'uno con un'identificazione di USWCP l'altro di NSWP.

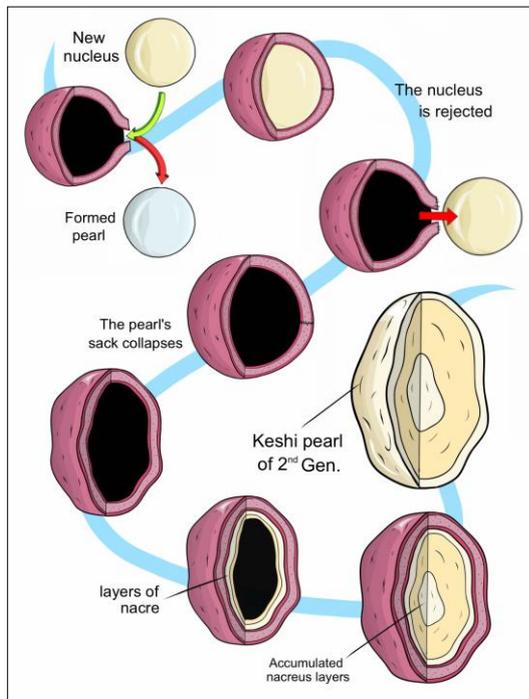


Fig. 8 - In questa illustrazione, un'anomalia nel processo di formazione di una perla coltivata con nucleo. Il nucleo questa volta fuoriesce da una sacca perlifera già formata durante la produzione di una perla coltivata con nucleo di una generazione precedente. La sacca in questo caso collasserà e depositerà le sue secrezioni in un "palloncino sgonfio" generando una Keshi di seconda generazione dalla forma tipica.

Il motivo di tali controversie risiede nel fondamento stesso della ricerca dell'identificazione di una NSWP e cioè l'**interpretazione** dei chiari/scuri impressi sulla lastra radiografica o sul plate al fosforo nel caso della radiografia digitale (Figure 9-12).

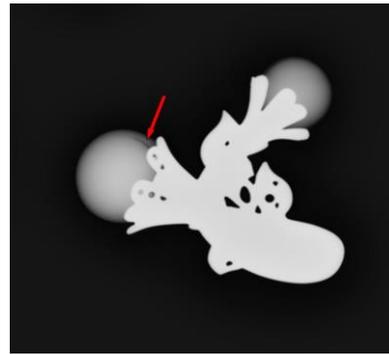


Fig. 9 - Radiografia digitale di un anello contrarié con due perle coltivate. Questa immagine mostra i limiti della radiografia, nella perla indicata con la freccia è ben visibile il nucleo, l'identificazione dell'altra perla necessita di approfondimenti.

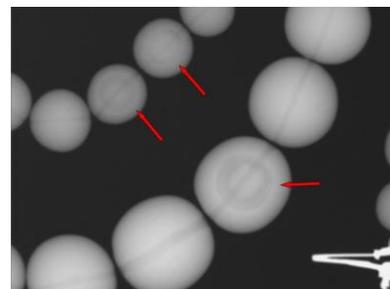


Figura 10 - Radiografia digitale di un filo di perle naturali. Nelle tre perle evidenziate è ben riconoscibile la struttura tipica delle perle naturali con al centro zone più scure di conchiolina e strati colonnari di calcite. Per tutte le altre l'esame non è conclusivo.

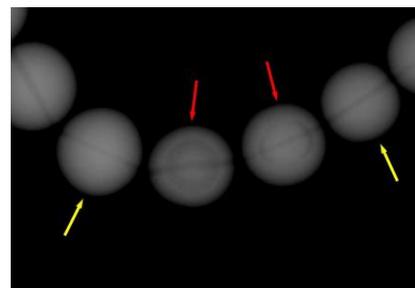


Figura 11 - Radiografia digitale di un filo di perle naturali. Nelle perle evidenziate dalle frecce rosse è ben riconoscibile la struttura tipica delle perle naturali con al centro zone più scure di conchiolina e strati colonnari di calcite. Per quelle evidenziate dalle frecce gialle invece l'esame non è conclusivo.

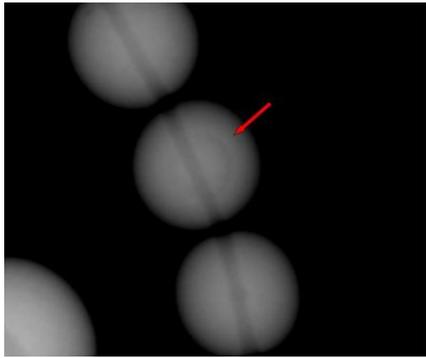


Fig. 12 - Radiografia digitale di un filo di perle naturali. La perla naturale evidenziata dalla freccia rossa potrebbe facilmente essere scambiata per una perla coltivata con nucleo.

L'attuale tecnica di **radiografia digitale CR** (Computed Radiography) si basa sull'utilizzo di un'apparecchiatura che consente di ottenere immagini digitali da raggi X utilizzando appositi fosfori *a memoria*, i quali vengono cancellati e riutilizzati per un grande numero di volte (un po' come le lavagnette a cera dei bambini). All'assorbimento di un fotone x, il fosforo si porta a uno stato eccitato a lunga vita media nel quale rimane, mantenendo così memoria del fotone e della sua localizzazione. Tale informazione viene letta illuminando il fosforo con un raggio laser rosso/vicino infrarosso (630-680 nm), il che lo porta a uno stato instabile, dal quale decade istantaneamente allo stato fondamentale emettendo luce attorno a 400 nm. Un fotomoltiplicatore raccoglie tale luce collegandola alla posizione spaziale da cui è uscita; un normale computer raccoglie le informazioni di posizione e intensità e mostra sul monitor un'immagine dei raggi X che hanno generato il segnale.

Questa metodologia permette una rapida archiviazione, un'ampia gamma di strumenti per l'elaborazione dell'immagine ed un contrasto superiore; per contro è doveroso ricordare che, a confronto con la radiografia convenzionale, la tecnica digitale perde in risoluzione spaziale poiché il punto (l'elemento più piccolo) analogico ha diametro di 2  $\mu\text{m}$  (il bromuro d'argento utilizzato nella pellicola radiografica appunto), mentre il punto digitale è il pixel, un quadrato di spazio enormemente più grande, che può andare da 30  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .

Questi chiaro/scuri ci offrono delle immagini che sono confrontabili solo con l'esperienza e i database personali dell'analista, non esiste

uno strumento che possa interpretare per noi i risultati. Le due tipologie di perle (USWCP e NSWCP) presentano molti caratteri in comune: assenza di nucleo, strati concentrici dal centro verso l'esterno, irregolarità e spazi vuoti.

Caratteristica tipica (ma non esclusiva) delle **NSWP** è ad esempio una **struttura centrale** circolare più scura (quindi meno densa) dovuta a strati colonnari di **calcite** (il polimorfo trigonale del carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$ ) seguita da vari strati concentrici tabulari (nacreous o madreperlacei) di **aragonite** (il polimorfo ortorombico del carbonato di calcio  $\text{CaCO}_3$ ). Piccoli spazi vuoti sono anche caratteristici (ma non esclusivi) delle NSWCP.

Tipico (e, quando ben evidente e delineato, anche diagnostico) delle USWCP è una sorta di piccolo "baffo" scuro, chiamato spesso in letteratura **moustache**, dovuto al differente assorbimento delle radiazioni X da parte del carbonato di calcio rispetto al piccolo pezzetto di materiale organico che ha dato il via allo sviluppo della perla, l'epitelio (Figure 13-15).

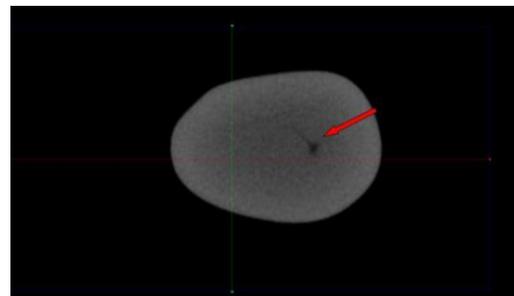


Figura 13 -  $\mu\text{CT}$ : *Moustache* in una perla coltivata d'acqua salata senza nucleo (USWCP) Keshi.

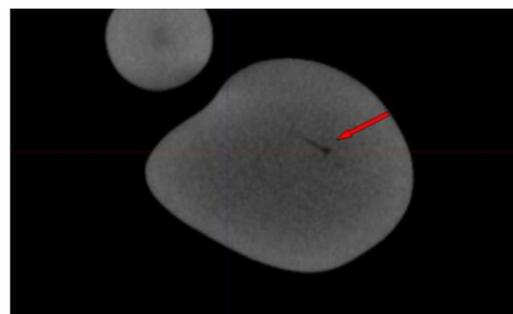


Figura 14 -  $\mu\text{CT}$ : *Moustache* in una perla coltivata d'acqua salata senza nucleo (USWCP) Keshi.

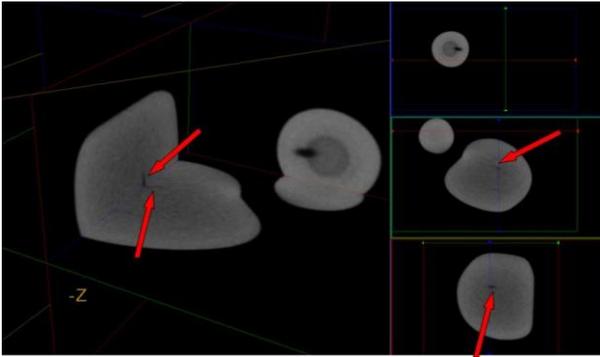


Figura 15 -  $\mu$ CT: *Moustache* in una perla coltivata d'acqua salata senza nucleo (USWCP) Keshi. Le frecce a destra indicano il *moustache* in visione sagittale e coronale.

Questo, infatti, rimanendo intrappolato dalle sue stesse secrezioni, lascia tali tipiche figure all'interno della perla, ad imperitura testimonianza del lavoro svolto, lasciando segni più o meno lunghi dai motivi più o meno complessi in base allo stadio in cui si trovava quando avvenne il distacco dal nucleo. Stadi iniziali danno origine solitamente a perle più sferiche, dal momento che l'epitelio possedeva ancora una forma pressoché quadrata, stadi avanzati, e quindi epiteli più lunghi, daranno origine a perle più allungate ma spesso anche più grandi (Figura 7).

Avendo dunque ben compreso come siano minime le differenze strutturali tra NSWP e USWCP, ci sarà facile immaginare che l'utilizzo di uno strumento ancora più efficace della radiografia tradizionale, della xeroradiografia e della radiografia digitale sia di auspicabile utilizzo, laddove queste tecniche dovessero lasciar spazio a troppi dubbi. Questo strumento è rappresentato dalla  $\mu$ CT (Micro Computed Tomography).

La Tomografia Computerizzata (CT) è una metodica diagnostica che permette di ottenere, in maniera non invasiva, informazioni sulla struttura interna di un corpo. L'analisi CT sfrutta l'attenuazione di un fascio di raggi X che attraversa i tessuti del corpo oggetto di studio. L'attenuazione è proporzionale, a parità di volume, alla densità del tessuto attraversato dal fascio di raggi X. Il corpo analizzato viene virtualmente suddiviso in tante unità di volume (voxel) che sono rappresentate da una scala di grigi: un voxel ad alta densità è rappresentato da una gradazione di grigio più chiara (osso=bianco) mentre un voxel a densità bassa è rappresentato da gradazioni scure

(aria=nero). L'unità di misura della densità elettronica è l'unità di Hounsfield (HU), che rappresenta la scala standard utilizzata nell'imaging CT (l'acqua ha HU=0 mentre l'aria ha HU=-1000).

Le analisi  $\mu$ CT riportate in questo articolo sono state eseguite utilizzando un Explore Locus della General Electric Healthcare. Questo sistema consente di lavorare a risoluzioni di 27  $\mu$ m, 45  $\mu$ m e 90  $\mu$ m (1  $\mu$ m =  $10^{-3}$ mm). La sorgente di raggi X può operare ad energia da 35 a 80 kV e corrente da 100 a 500  $\mu$ A. Il sistema di rilevazione del fascio di raggi X è costituito dallo scintillatore (schermo in ioduro di cesio) e da una camera CCD (Charge Coupled Device), la quale registra ed elabora l'immagine in un formato digitale.

La creazione di un **modello 3D** del campione analizzato, assieme all'alto potenziale risolutivo delle scansioni, ci permette di avere ricostruzioni molto dettagliate dell'interno della nostra perla. Scorrendo l'immagine lungo i tre piani spaziali x, y, z (sagittale, coronale e assiale, rispettivamente) è possibile individuare e identificare correttamente alcune immagini altrimenti non interpretabili (Figura 16).

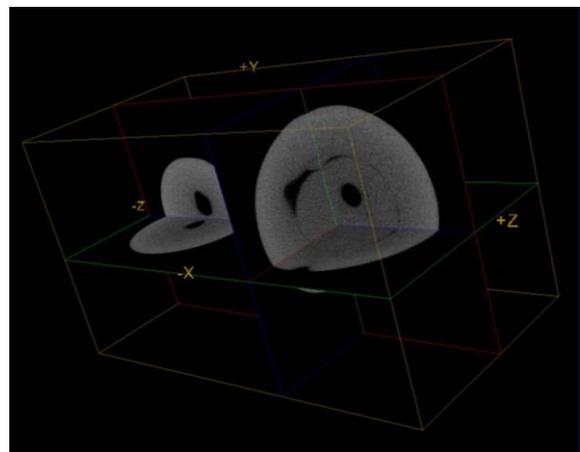


Fig. 16 -  $\mu$ CT: a confronto una perla naturale (z-) e una perla coltivata con nucleo (z+).

## CONCLUSIONI

La radiografia, sia quella tradizionale sia quella digitale, rimane un ottimo strumento per lo screening nucleo/non nucleo, mostra però alcuni limiti di applicabilità ed è spesso non-conclusiva per le perle d'acqua salata senza nucleo e nello screening naturale/coltivata Keshi. Per questo la  $\mu$ CT sta diventando sempre più uno strumento su cui fare esperienza ed elaborare database; bisogna tuttavia tenere bene a mente che la natura lascia la sua impronta in infiniti modi che, come visibile nelle figure 5 e 17, spesso ci possono portare a scambiare delle perle naturali per Keshi. È quindi buona abitudine non cedere alla paranoia di incontrare gemme contraffatte o non naturali e sarebbe auspicabile che i laboratori lasciassero più spazio ai dubbi (giustificati e comprensibili), riportando tali riserve sui report (o non emettendoli affatto) e che gli utenti tenessero bene a mente che al momento non esistono tecniche o laboratori infallibili e che i gemmologi esprimono, nei loro report, una **opinione** in merito alle evidenze constatabili dagli esami e dalle osservazioni che hanno eseguito.

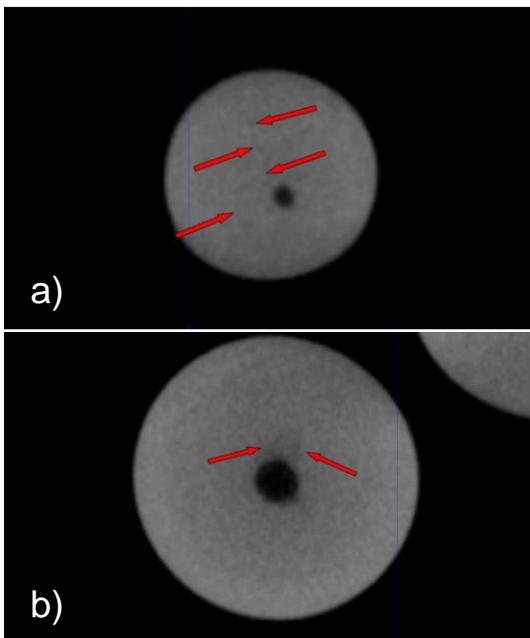
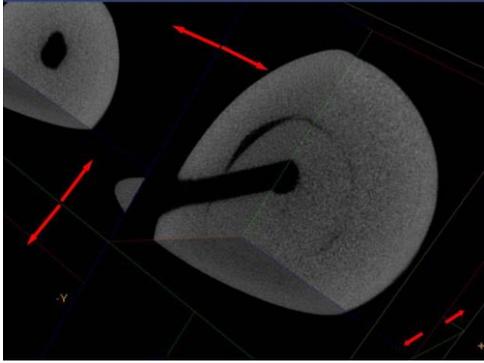


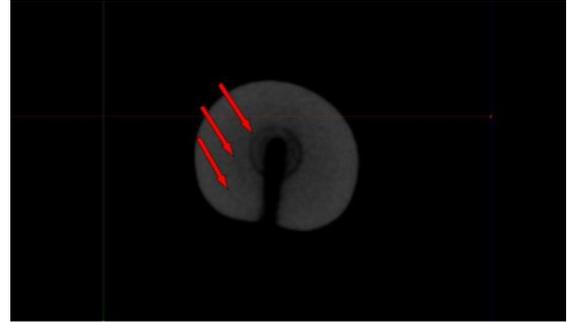
Fig. 17 -  $\mu$ CT: le frecce indicano a. il percorso di una sorta di sottile frattura in una perla naturale d'acqua salata; b. una specie di sottile frattura ricurva in una perla naturale d'acqua salata. Questo tipo di strutture sono tutt'altro che insolite nelle NSWP e possono assumere vari aspetti, molti dei quali confondibili con dei *moustache*; questo può facilmente portare ad una errata interpretazione dell'esame.

## BIBLIOGRAFIA

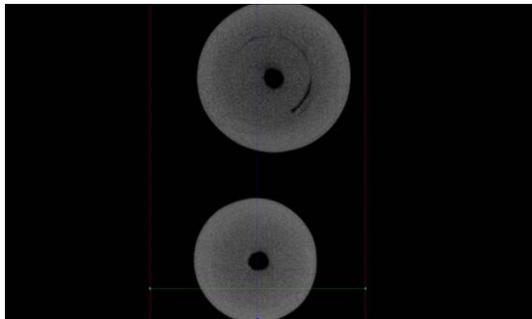
- Branchetti M.G., Davis J.A., Donati M., Magagnini A., Ogden J., Aluffi Pentini S., Rudoe J., Scarisbrick D., Moretti Sgubini A.M., Simpson E., Sinisi D., Soros S.W., Pirzio Biroli Stefanelli L., Walker S. (2005). *I Castellani e l'oreficeria archeologica italiana*. Ed. L'Erma di Bretschneider, p.94;
- Butini E. (1987). *Impiego della xeroradiografia nell'indagine gemmologica qualitativa delle perle*. La gemmologia, anno XII n.1-4, pp. 6-22;
- Butini E. (2000). *Le "perle" di Pinna*. Arro, anno IX n.4, p. 18;
- Karampelas S., Michel J., Zheng Cui M., Schwarz J.O., Enzmann F., Fritsch E., Leu L., Krzemnicki M.S. (2010); *X-Ray computed microtomography applied to pearls: methodology, advantages and limitations*. Gems & Gemology, vol. 46(2), pp. 122-127;
- Krzemnicki M.S., Friess S., Chalus P., Hajdas I., Hänni H.A. (2009). *X-Ray microtomography and radiocarbon age dating*. Journal of Gemmological Association of Hong Kong, vol. 30, pp. 43-45;
- Krzemnicki M.S., Friess S., Chalus P., Hänni H.A., Karampelas S. (2010). *X-Ray computed microtomography: distinguishing natural pearls from beaded and non-beaded cultured pearls*. Gems & Gemology, vol. 46(2), pp. 128-134;
- Soros S.W., Walker S. . *Castellani and italian archaeological jewelry*. Soros S.W. e Walker S. Eds., p. 114.



$\mu$ CT: a confronto una perla naturale e una perla coltivata con nucleo, in quella coltivata è perfettamente individuabile uno spazio vuoto (nero) tra il nucleo e gli strati madreperlacei. Le frecce indicano le direzioni di movimento dei tre piani.



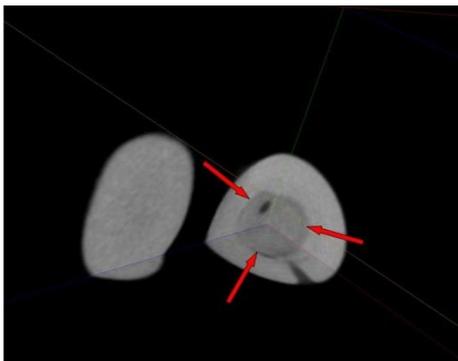
$\mu$ CT: strati concentrici in una perla naturale.



$\mu$ CT: a confronto una perla naturale (in basso) e una perla coltivata con nucleo (in alto), in quella coltivata è perfettamente individuabile uno spazio vuoto (nero) tra il nucleo e gli strati madreperlacei [visione coronale].



$\mu$ CT: spazio vuoto centrale in una perla naturale. La freccia a destra indica il vuoto in visione assiale.



$\mu$ CT: una perla naturale al cui centro è ben visibile una zona centrale più scura (meno densa) sui tre piani. Il foro è individuabile sul piano sagittale e sul piano coronale.