

Количественная оценка цвета ювелирных камней с аллохроматической окраской

Роман Николаевич ЗУБОВ*

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Россия, Республика Башкортостан, Уфа

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки цифровых технологий определения цветовых характеристик ювелирных камней для повышения точности их оценки.

Цель работы: разработка метода, который позволит определять количественные показатели некоторых цветовых характеристик ювелирных камней.

Методология исследования: изучение спектров поглощения ювелирных камней, выявление закономерностей и разработка математического аппарата для количественной оценки показателя светлоты.

Результаты. Установлена зависимость светлоты ювелирного камня от относительной величины поглощения света в зоне полосы поглощения, обусловленной главным элементом-хромофором. Математически определена характеристика, пропорциональная оптической плотности ювелирного камня, которая может использоваться для количественной оценки его светлоты. Показана нелинейность шкалы данной характеристики в сравнении с принятыми в России и США группами цвета или показателями светлоты. Приведены примеры, раскрывающие подходы к количественной оценке цвета различных ювелирных камней с аллохроматической окраской.

Заключение. Измерение спектральных характеристик ювелирных камней позволяет проводить количественную оценку показателей их светлоты. Для практического применения данной методики необходимо определение эталонов цвета и последующая градуировка шкалы. Точность проводимых измерений зависит от нескольких факторов, главным из которых является размер образца. Для повышения точности определения светлоты крупных ювелирных камней необходимо увеличивать количество измерений.

Ключевые слова: геммология, ювелирные камни, спектрометр, спектр поглощения, абсорбция света, цветовой тон, светлота, хромофор.

Введение
Всесторонняя характеристика многообразия цветных камней и их связь с присутствием элементов-хромофоров приведена в энциклопедии В. В. Буканова [1], а также работах зарубежных авторов [2, 3]. Связь спектров поглощения с цветовыми характеристиками и элементами-хромофорами также изучалась достаточно детально [4]. Показано, что области с наименьшим поглощением длин волн соответствующих цветов и определяют видимый цвет камня. Достаточно много работ посвящено анализу влияния различных хромофоров на цвета турмалинов, в том числе ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} [5, 6], а также Cu^{2+} и Fe^{2+} [7].

Для определения цвета камня на протяжении XX в. предлагались различные подходы и модели, которые в итоге трансформировались в международный стандарт CIELAB, отличающийся сложным математическим аппаратом и тем не менее использующийся для практических целей [8], а также трехмерная модель и плоский цветной круг системы GIA (*Colored stones. Issue 8. Gemological Institute of America. Reprinted 2004. 48 p. URL: https://www4.gia.edu/tryelearning/220-08/media/resources/cs08_printable.pdf*) с 31 цветным элементом. Система GIA также предполагает разделение камней по одиннадцати (0–10) группам светлоты и шести (1–6) группам насыщенности (*The Gemology Project. URL: www.gemologyproject.com/wiki/index.php?title=Color_grading*). В России приняты по 5 групп цвета для изумрудов, рубинов, сапфиров и отсутствуют нормативные документы для других цветных камней. Хотя аналогичные предложения, например, по оценке цвета турмалинов вырабатываются ([9]).

Несмотря на существование большого числа систем оценки цвета камня, при практической оценке приходится решать не только задачу соответствия камня какой-либо группе цвета, но и определять степень «близости» этого цвета к границам той или иной группы. Для камней большой стоимости это имеет существенное значение и часто вызывает споры среди специалистов, так как оценка цвета во многом субъективна и зависит от опыта и индивидуального цветового восприятия оценщика.

Пока геммологи всех стран признают три основных прибора – микроскоп, рефрактометр и спектроскоп в совокупности с множеством дополняющих их приспособлений. Поэтому логично использовать один из них, а именно спектрометр (правда, цифровой) для количественной оценки цвета. Анализируя спектры поглощения с целью идентификации самых разных камней, удалось установить, что перепад между минимумом и максимумом в зоне, характерной для атома хромофора, пропорционален светлоте окраски камня.

Методы исследования

Спектрометр GL Gem Spectrometer Канадского института геммологии (<https://www.cigem.ca>) позволяет получать спектры пропускания и спектры поглощения света, прошедшего сквозь камень. Источником света служит галогенная лампа. Дальше мы увидим, что именно спектры поглощения удобны для цифровой обработки цвета, хотя камни во всех системах оценки оцениваются по пропусканию цвета. Например, такая оценка предлагается Е. А. Васильевым для бриллиантов [10]. В Голландии аналогичные работы также ведутся для бриллиантов, высокая стоимость которых делает «машинные» методы особенно востребованными [11]. Попытки анализа спектров поглощения, в том числе турмалинов, с целью оценки цвета были выполнены коллективом авторов, они очень сложны [12].

Атомы элемента-хромофора, встроенные в ту или иную кристаллическую решетку при образовании кристалла или при воздействии на него [13] обеспечивают поглощение света определенных длин волн, оставшиеся (непоглощенные)

* ✉ zrmine@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2746-6041>

длины волн и обеспечивают видимую глазом окраску камня той или иной интенсивности. Упрощенно можно сказать, что атомы хрома в решетке корунда обеспечивают красную окраску рубина, в решетке берилла – зеленую окраску изумруда, в решетке крокоита – оранжевую окраску и т. д. Очевидно, что чем больше будет поглощаться света, тем темнее будет выглядеть оставшийся цвет (об этом свидетельствует пик-максимум полосы поглощения хромофора на спектре поглощения). Логично определить его относительную величину по сравнению с зоной максимального пропускания света (минимум на спектре поглощения в зоне длин волн, определяющих окраску камня или его цветовой тон (tone)). Как правило, эта зона располагается справа или слева от пика-максимума поглощения.

Расчетные уравнения

Используем известный в оптике закон Бугера:

$$I = I_0 \exp(-\alpha t),$$

где I – интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной t ; I_0 – интенсивность света при входе в вещество; α – показатель поглощения.

Светопропускание (light transmittance)

$$T = I/I_0 = \exp(-\alpha t).$$

Абсорбция света (light absorption)

$$A = -\log T = \alpha t \log e$$

согласно описанию спектрометра.

Цветовой тон камня соответствует диапазону длин волн с минимальным поглощением λ_{\min} (hue). Главный хромофор формирует зону поглощения длин волн других цветов с максимумом при λ_{\max} . Чем больше максимум, тем темнее кажется камень для человеческого глаза. Поскольку количественно поглощение света различных длин волн зависит от многих факторов, надо изучать относительную высоту максимума:

$$\begin{aligned} A_{\max} - A_{\min} &= -\log T_{\lambda_{\max}} + \log T_{\lambda_{\min}} = \log \exp(-\alpha_{\lambda_{\min}} t) - \log \exp(-\alpha_{\lambda_{\max}} t) = \\ &= \alpha_{\lambda_{\max}} t \log e - \alpha_{\lambda_{\min}} t \log e = (\alpha_{\lambda_{\max}} - \alpha_{\lambda_{\min}}) t \log e = \Delta\alpha t \log e, \end{aligned}$$

где $\Delta\alpha = \alpha_{\lambda_{\max}} - \alpha_{\lambda_{\min}}$.

Величина $\Delta\alpha t$ позволяет оценить степень светлоты (tone) камня. Человеческий глаз не может «разделить» $\Delta\alpha t$ на оптическую плотность и толщину точно так же, как мы не можем видеть плотность камня, а видим только его объем. Теперь перейдем к шкале оценки тона камня, например, от 5 до 1, которая обычно представляется в виде:

$\alpha_{\lambda_{\min}} = \alpha_{\lambda_{\max}}$	5555555	4444444	3333333	2222222	1111111	$\alpha_{\lambda_{\min}} = \alpha_{\lambda_{\max}}$
$T =$	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0

На самом деле тон цвета изменяется непрерывно, без скачков на границах, но протяженность участков тона не является линейной функцией, покажем это:

$$T_{i+1} = I_{i+1}/I_0 = \exp(-\alpha(i+1)t); T_i = I_i/I_0 = \exp(-\alpha(i)t);$$

$$\text{тогда отношение } T_{i+1}/T_i = \exp(-\alpha(i+1)t + \alpha(i)t) = \exp k,$$

где k – некоторая постоянная для конкретного камня.

Результаты исследований и их обсуждение

Так, по итогам экспериментов возможно использование $k = 0,8$ и $\exp 0,8 \approx 2,22$ для оценки тона зеленого берилла и следующей шкалы:

	5	4	3	2	1	
	0,175	0,275	0,50	1,00	2,10	4,56

Замеры $\Delta\alpha t$ для различных камней показали, что при повороте камня на столике прибора наблюдается разброс показаний, иногда значительный. Разброс наблюдался у изотропных и анизотропных камней, очень чистых и с включениями, окрашенных одним и двумя хромофорами, так что связать его со свойствами камня пока не удалось. Но для разных камней (турмалинов, гранатов, шпинелей и т. д.) разброс показаний $\Delta\alpha t$ всегда возрастал с размером камня. Поэтому для камней размером до 1 карата достаточно снять одно показание, а для больших – от 3 до 6 показаний, чтобы повысить точность измерений.

Для иллюстрации изложенного принципа измерения светлоты рассмотрим линию из семи турмалинов массой от 6 до 16 карат розового и красного цвета, окраска которых обусловлена в основном наличием Mn^{2+} , расположив их от



Рисунок 1. Фото турмалинов со стороны граней короны.
Figure 1. Photos of tourmalines from the sides of a crown.



Рисунок 2. Фото турмалинов со стороны граней павильона.
Figure 2. Photos of tourmalines from the sides of the pavilion.

темного к светлому – фото со стороны граней короны (рис. 1) и фото со стороны граней павильона (рис. 2). Показатель насыщенности цвета здесь не принимается в расчет, хотя отчетливо видно, как турмалины отличаются и по этому показателю.

Измерения с помощью спектрометра GL Gem Spectrometer дают следующие средние показатели светлоты для этих семи камней:

2,19 – 1,99 – 1,53 – 1,20 – 1,06 – 0,58 – 0,36.

Для того чтобы проиллюстрировать разброс показаний спектрометра при вращении камня, приведены спектры поглощения для красного медьсодержащего турмалина из Мозамбика массой 12,3 карат (№ 1 из линейки) и розового турмалина из Мозамбика массой 11,3 карат (№ 5 из линейки). Произведены статистическая обработка результатов измерений и определение среднего значения A , среднего квадратического отклонения $S = \sqrt{\sum(A_i - A)^2/n}$ и коэффициента вариации $V = S/A$. Для указанных образцов эти значения составили:

– турмалин № 1 – $A = 2,19$; $S = 0,222$; $V = 10\%$ (рис. 3);

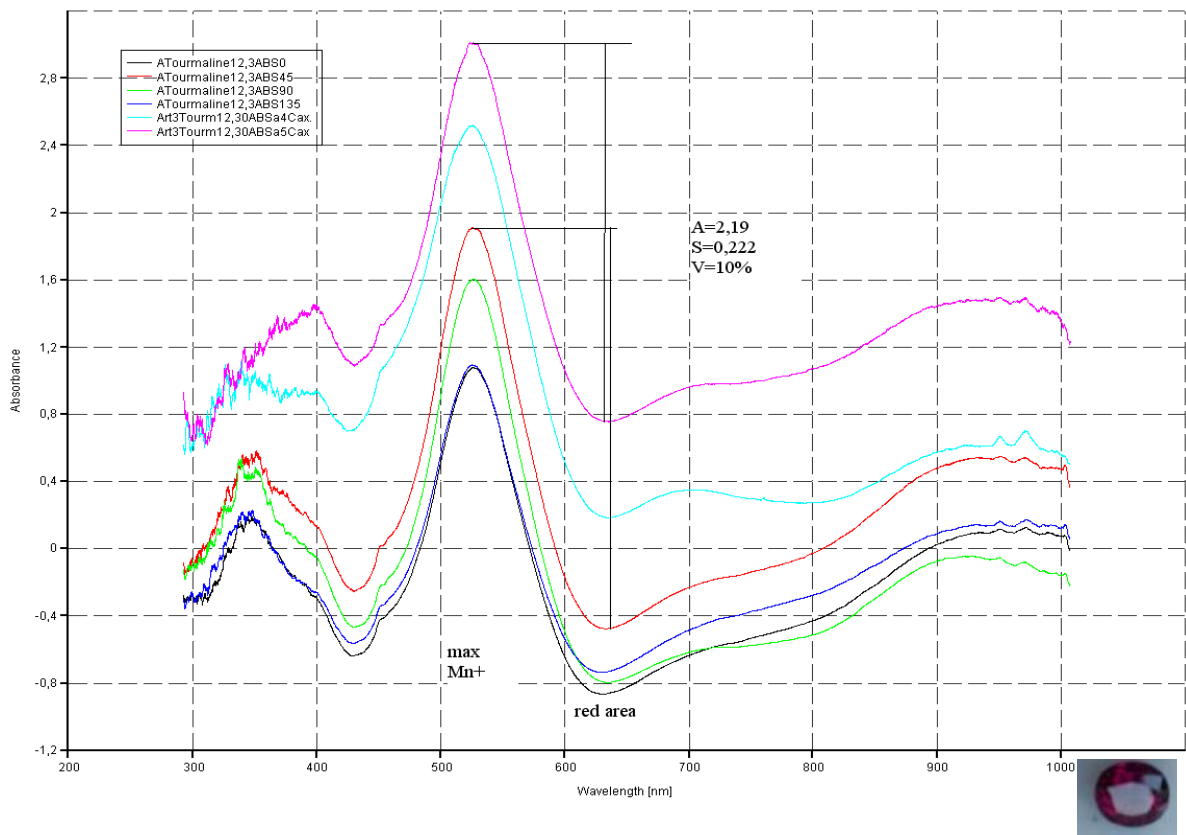


Рисунок 3. Спектры поглощения турмалина № 1 при вращении камня на столике прибора.
 Figure 3. The absorption spectra of tourmaline No. 1 while the rotation of a stone on the platen.

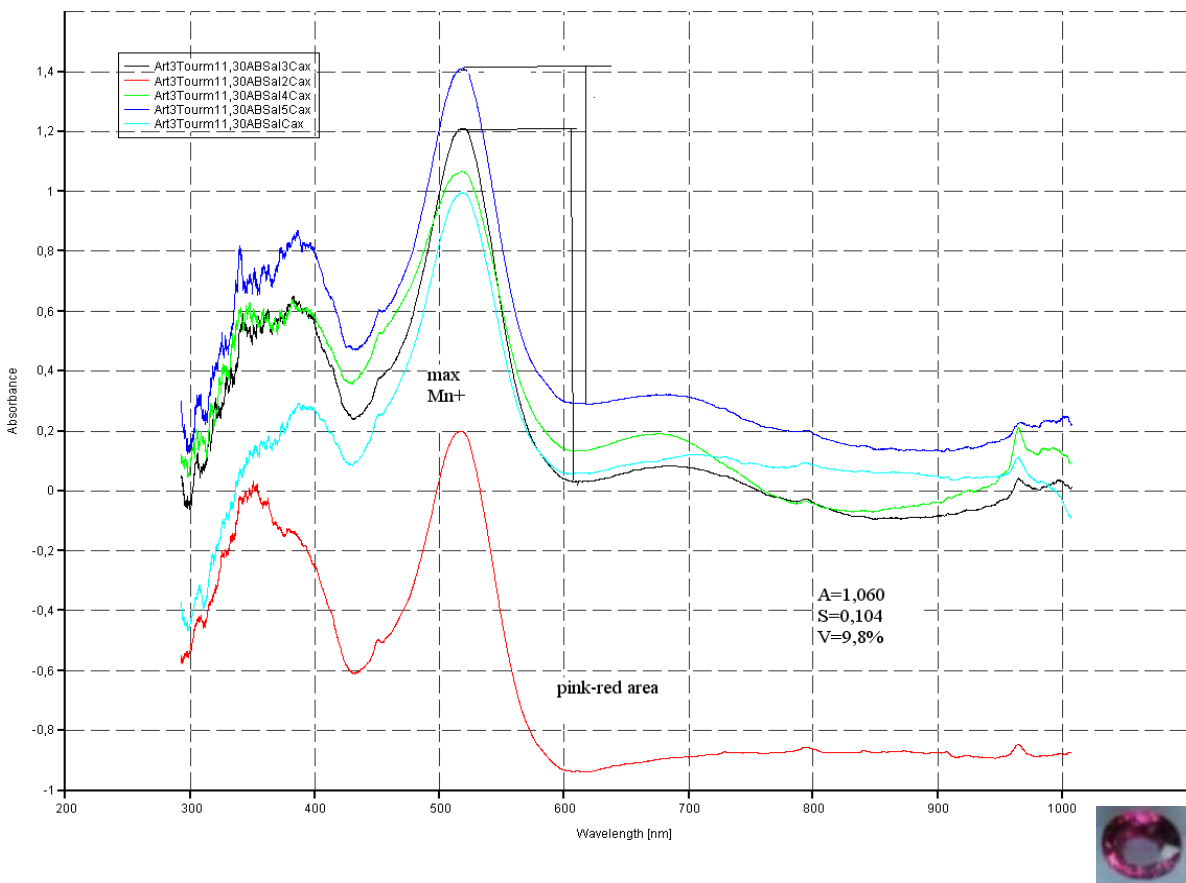


Рисунок 4. Спектры поглощения турмалина № 5 при вращении камня на столике прибора.
 Figure 4. The absorption spectra of tourmaline No. 5 while the rotation of a stone on the platen.

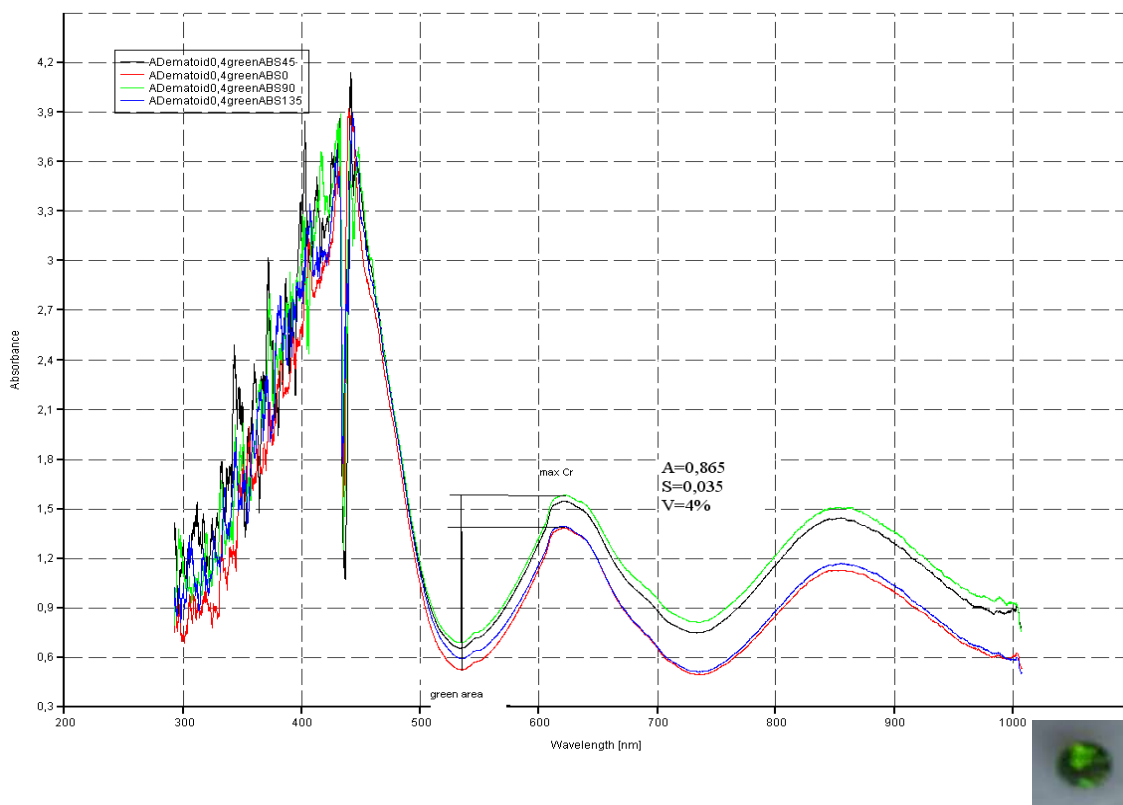


Рисунок 5. Спектры поглощения уральского демантоида при вращении камня на столике прибора.
 Figure 5. The absorption spectra of the Ural demantoid while the rotation of a stone on the platen.

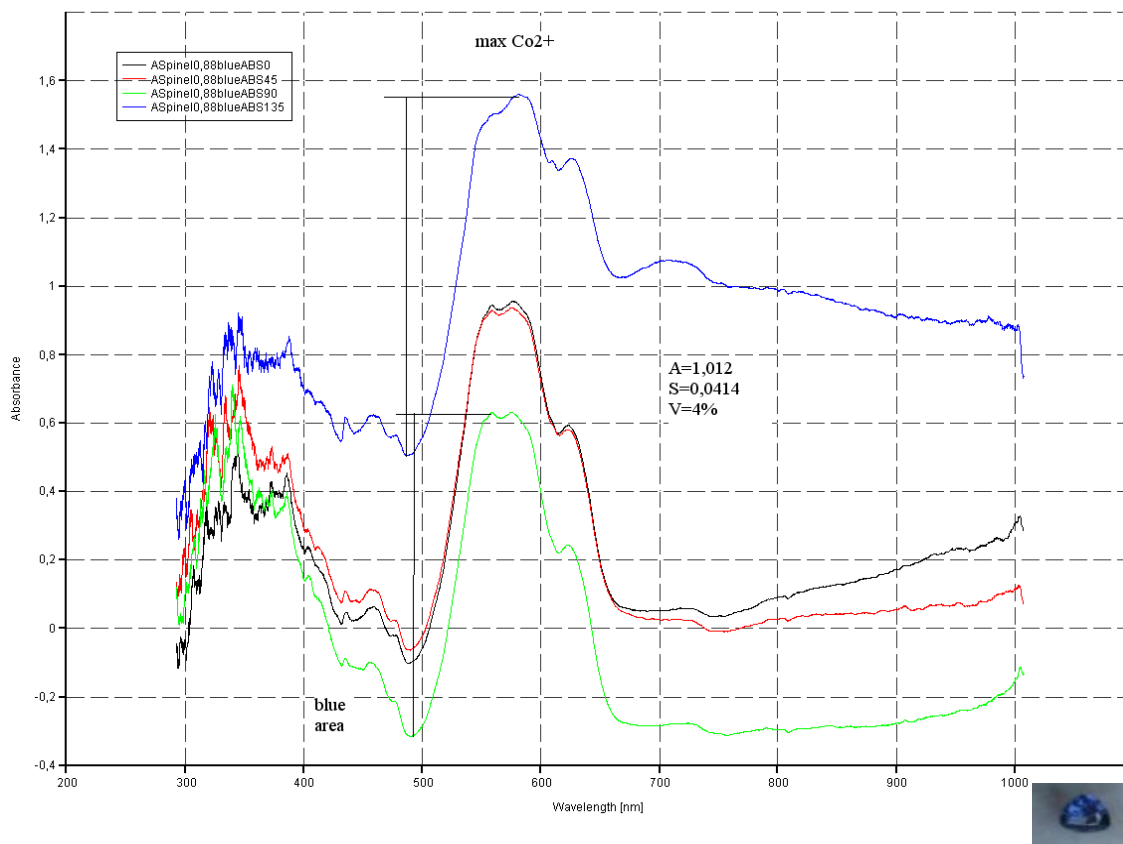


Рисунок 6. Спектры поглощения кобальтовой шпинели при вращении камня на столике прибора.
 Figure 6. The absorption spectra of cobalt spinel while the rotation of a stone on the platen.

– турмалин № 5 – $A = 1,06$; $S = 0,104$; $V = 9,8$ % (рис. 4).

Для сравнения далее приведены спектры поглощения уральского зеленого демантоида (2 цвет) массой 0,4 карата, окрашенного хромом Cr^{3+} [14] (рис. 5) и голубой кобальтовой шпинели из Шри-Ланки массой 0,88 карат, окрашенной кобальтом Co^{2+} [15] (рис. 6), в качестве примеров изотропных камней с соответствующей статистической обработкой:

– демантоид – $A = 0,865$; $S = 0,035$; $V = 4$ % (рис. 5);

– шпинель – $A = 1,012$; $S = 0,041$; $V = 4$ % (рис. 6).

Коэффициент вариации заметно возрастает с увеличением размера камня и, возможно, с увеличением количества хромофоров, которые, обогащая окраску камня, повышают изменчивость показателя светлоты при поворотах на столике прибора.

Выводы

Таким образом, измерение спектральных характеристик цветных камней позволяет проводить количественную оценку показателей их светлоты. Для практического применения данной методики необходимы определение эталонов цвета ювелирного камня [16], физических характеристик освещения и последующая градуировка шкалы. Точность проводимых измерений зависит от нескольких факторов, главным из которых является размер образца, поэтому для повышения точности определения светлоты крупных камней необходимо увеличить количество измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буканов В. В. Цветные камни. Энциклопедия. СПб.: Otava book Printing Ltd, 2008. 416 с. <http://gems.minsoc.ru>
2. Nassau K. Color for science, Art and Technology. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 1997. 490 p. <https://www.elsevier.com/books/color-for-science-art-and-technology/nassau/978-0-444-89846-3>
3. Darby Dyar M. Color in minerals. USA: West Chester University, 348 p. URL: http://www.minsocam.org/msa/monographs/Mngrph_03/MG003_323-348.pdf
4. Tani S., Fukunaga Y., Shimizu S., Fukunishi M., Ishil K., Tamiya K. Color standardization method and system for whole slide imaging based on spectral sensing // Analytical Cellular Pathology. 2012. Vol. 35, issue 2. P. 107–115. <http://dx.doi.org/10.3233/ACP-2011-0037>
5. Bacik P., Fridrichova J., Stubna J., Antal P. Application of spectroscopic methods in mineralogical and gemmological research of gem tourmalines // Acta Geologica Slovaca. 2015. Vol. 7(1). P. 1–9. URL: http://geopaleo.fns.uniba.sk/ageos/archive/2015_01/bacik_et_al_2015.pdf
6. Reddy J., Frost R., Martens W., Wain D., Kloprogge T. Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines // Vibrational Spectroscopy. 2007. Vol. 44. P. 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.07.010>
7. Merkel P., Breeding C. Spectral differentiation between copper and iron colorants in gem tourmalines // Gems and gemology. 2009. Summer. Vol. 45. P. 112–119. URL: <https://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/G-and-G-Article.pdf>
8. Xueyang L., Ying G. Color grading of emerald green based CIE 1976 L*a*b / 2nd International Conference on Economics, Social Science, Arts, Education and Management Engineering (ESSAEME 2016). Beijing: China University of Geosciences, 2016. P. 818–826. URL: <https://download.atlantispress.com/article/25860334.pdf>
9. Коновалова А. Н. Анализ цвета турмалинов для дизайна ювелирных изделий: дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2011. 155 с.
10. Васильев Е. А. Регистрация спектров поглощения ограненных драгоценных камней // Записки Горного института. 2013. Т. 200. С. 163–166. URL: <http://pmi.spmi.ru/index.php/pmi/article/download/732/760>
11. Royen J., Loots I. Automatic color grading. WTOCD, Lier, Belgium. URL: http://www.wtoed.be/nl/Projects/lumisense_auto_color.html
12. Ertl A., Kolitsch U., Dyar M., Hughes J., Rossman G., Pieczka A., Henry D., Pezzotta F., Prowatke S., Lengauer C., Korner W., Brandstatter F., Francis C., Prem M., Tillmanns E. Limitations of Fe^{2+} and Mn^{2+} site occupancy in tourmaline: Evidence from Fe^{2+} and Mn^{2+} -rich tourmaline // American Mineralogist. 2012. Vol. 97 (8–9). P. 1402–1416. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4028>
13. Лопатин О. Н., Николаев А. Г., Хайбуллин Р. Н. Кристаллохимические аспекты ионной имплантации минералов и их синтетических аналогов // Записки РМО. 2012. Т. 141. № 1. С. 61–70. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17674662>
14. Кропанцев С. Ю. Хромовый андрадит из Ново-Каркодинского месторождения демантоида // Изв. УГГУ. 2000. Вып. 10. С. 72–78. <http://iuggu.ru/download/10zip.pdf>
15. Kleismantas A., Dauksyte A. The influence of Vietnam and Sri-Lanka spinel mineral chemical elements on colour // Chemija. 2016. Vol. 27. № 1. P. 45–51. URL: <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2016/1/45%E2%80%9351.pdf>
16. Киселев Р. К. Необходимость обновления системы оценки цвета ограненного камня // Научный вестник Московского государственного горного университета. 2012. № 9. С. 30–37. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17964606>

Статья поступила в редакцию 31 августа 2018 г.

Quantitative evaluation of the colour of gem stones with allochromatic colour

Roman Nikolaevich ZUBOV

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

The relevance of the work: is due to the need to develop digital technologies for determining the colour characteristics of gem stones to improve the accuracy of their evaluation.

The purpose of the work: development of a method that will allow us to determine the quantitative indicators of some colour characteristics of gem stones.

Methodology of the research: the study of the absorption spectra of gem stones, the identification of patterns and the development of mathematical tools for quantitative estimate the lightness parameter.

Results. The dependence of the lightness of a gemstone is established by the relative magnitude of light absorption in the zone of the absorption band caused by the main element-chromophore. Mathematically, the characteristic proportional to the optical density of the gemstone is determined, which can be used to quantify its lightness. The nonlinearity of the scale of this characteristic is shown in comparison with the colour groups or lightness indicators accepted in Russia and the USA. Examples are given that reveal the approaches to quantifying the colour of various gem stones with allochromatic colour.

Conclusion. Measurement of the spectral characteristics of gem stones allows us to quantify the indicators of their lightness. For the practical application of this technique, it is necessary to determine the colour standards and the subsequent graduation of the scale. The accuracy of measurements depends on several factors; the main being the sample size. To improve the accuracy of determining the lightness of large gem stones, it is necessary to increase the number of measurements.

Keywords: gemology, gem stones, spectrometer, absorption spectrum, light absorption, colour hue, lightness, chromophore.

REFERENCES

1. Bukanov V. V. 2008, Gemstones. Encyclopedia. Saint-Petersburg, 416 p. <http://gems.minsoc.ru>
2. Nassau K. 1997, Color for science, Art and Technology. Vol. 1. Amsterdam: Elsevier, 490 p. <https://www.elsevier.com/books/color-for-science-art-and-technology/nassau/978-0-444-89846-3>
3. Darby Dyar M. Color in minerals. USA: West Chester University, 348 p. URL: http://www.minsocam.org/msa/monographs/Mngrph_03/MG003_323-348.pdf
4. Tani S., Fukunaga Y., Shimizu S., Fukunishi M., Ishil K., Tamiya K. 2012, Color standardization method and system for whole slide imaging based on spectral sensing. *Analytical Cellular Pathology*, vol. 35, issue 2, pp. 107–115. <http://dx.doi.org/10.3233/ACP-2011-0037>
5. Bacik P., Fridrichova J., Stubna J., Antal P. 2015, Application of spectroscopic methods in mineralogical and gemmological research of gem tourmalines. *Acta Geologica Slovaca*, vol. 7(1), pp. 1–9. URL: http://geopaleo.fns.uniba.sk/ageos/archive/2015_01/bacik_et_al_2015.pdf
6. Reddy J., Frost R., Martens W., Wain D., Klopogge T. 2007, Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 44, pp. 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.07.010>
7. Merkel P., Breeding C. 2009, Spectral differentiation between copper and iron colorants in gem tourmalines. *Gems and gemology*, vol. 45, Summer, pp. 112–119. URL: <https://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/G-and-G-Article.pdf>
8. Xueyang L., Ying G. 2016, Color grading of emerald green based CIE 1976 L*a*b. *2nd International Conference on Economics, Social Science, Arts, Education and Management Engineering (ESSAEME 2016)*. Beijing: China University of Geosciences, pp. 818–826. URL: <https://download.atlantispress.com/article/25860334.pdf>
9. Konovalova A. N. 2011, *Analiz tsveta turmalinov dlya dizayna yuvelirnykh izdeliy* [Color analysis of tourmaline for jewelry design]. PhD thesis. Irkutsk, 155 p.
10. Vasilyev E. A. 2013, Registration of the faceted gems absorption spectra. *Journal of Mining Institute*, vol. 200, pp. 163–166. URL: <http://pmi.spmi.ru/index.php/pmi/article/download/732/760>
11. Royen J., Loots I. Automatic color grading. WTOCD, Lier, Belgium. URL: http://www.wtoed.be/nl/Projects/lumisense_auto_color.html
12. Ertl A., Kollitsch U., Dyar M., Hughes J., Rossman G., Pieczka A., Henry D., Pezzotta F., Prowatke S., Lengauer C., Korner W., Brandstatter F., Francis C., Prem M., Tillmanns E. 2012, Limitations of Fe²⁺ and Mn²⁺ site occupancy in tourmaline: Evidence from Fe²⁺ and Mn²⁺- rich tourmaline. *American Mineralogist*, vol. 97 (8–9), pp. 1402–1416. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4028>
13. Lopatin O. N., Nikolaev A. G., Khaibullin R. I. 2012, Crystal-chemical aspects of the ionic implantation of minerals and their synthetic analogs. *Zapiski RMO* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], Part 141, issue 1, pp. 61–70. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17674662>
14. Kropantsev S. Yu. 2000, Chromium andradite from the Novo-Karkodinskoe deposit of demantoid garnets. *Izvestiya UGGU* [News of the Ural State Mining University], issue 10, pp. 72–77. (In Russ.) <https://iuggu.ru/download/10zip.pdf>
15. Kleimantas A., Dauksyte A. 2016, The influence of Vietnam and Sri-Lanka spinel mineral chemical elements on colour. *Chemija*, vol. 27, no. 1, pp. 45–51. URL: <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2016/1/45%E2%80%9351.pdf>
16. Kiselev R. K. 2012, The need to update the evaluation system color cut stone. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta / Gornye nauki i tehnologii* [Mining Science and Technology], no. 9, pp. 30–37. (In Russ.) URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17964606>

The article was received on August 31, 2018

* ✉ zrmine@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2746-6041>