Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара

Роман Николаевич ЗУБОВ^{1*} Александр Юрьевич КИСИН^{2,3**}

¹АО «Региональный фонд», Уфа, Республика Башкортостан, Россия ²Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия ³Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

Аннотация

Актуальность работы обусловлена тем, что описание и оценка цветовых характеристик ювелирных камней до сих пор основываются на различных колориметрических моделях, которые не отражают оптические явления, зависящие от конкретных физических свойств и химического состава камней.

Цель работы. Данная статья является попыткой решить проблему связи цвета и оптических свойств ювелирного камня и оценить с этих позиций эффект Усамбара, впервые обнаруженный в Cr-содержащих турмалинах.

Методология исследования – проведение химического анализа образцов Cr-содержащих турмалинов на электронно-зондовом микроанализаторе в ЦКП «Геоаналитик», определение коэффициентов поглощения для разных диапазонов длин волн на основе обработки данных спектров пропускания Cr-содержащих турмалинов; составление уравнений относительного светового потока $F(\lambda)$ с аппроксимацией части функций полиномами второго порядка отдельно для зеленого и красного диапазонов спектра; численное исследование уравнений относительного светового потока в зеленом и красном диапазонах спектра для различных толщин образцов.

Результаты. Образцы с высоким содержанием хрома, обладающие выраженным эффектом Усамбара, имеют высокие показатели поглощения в зоне хромоформа α_{Cr} . Исследование уравнения относительного светового потока $F(\lambda)$ с учетом характеристик источника света, спектра пропускания видимого света камня и спектральной чувствительности человеческого глаза позволило точно предсказать «цветовое поведение» Cr-содержащих турмалинов для различных размеров ювелирных камней.

Заключение. Показано значительное влияние разности коэффициентов поглощения света в середине полосы поглощения хромофора и в зеленом и красном диапазоне спектра на проявление эффекта Усамбара. Авторы надеются, что развитие предложенного метода даст более аргументированное объяснение различным оптическим явлениям в ювелирных камнях.

Ключевые слова: эффект Усамбара, Сг-содержащий турмалин, спектр пропускания, спектр поглощения, коэффициент поглощения света, геометрическая длина светового пути.

Введение

Многие ювелирные камни привлекают нас различными уникальными оптическими эффектами: эффекты авантюризации, астеризма и кошачьего глаза, иризации, опалесценции, александритовый эффект и др. Эффект изменения цвета в зависимости от толщины прозрачного цветного камня, т. е. геометрической длины пути световых лучей (так называемый эффект Усамбара), впервые обнаруженный для Сгсодержащего турмалина [1], еще до конца не изучен. Например, отмечено усиление красных оттенков (и ослабление зеленых оттенков соответственно) у образцов синтетического александрита с увеличением размера [2]. Эффект Усамбара был описан и для крупных, меняющих цвет гранатов [3, 4].

Цвет ювелирного камня, воспринимаемый человеком, представляет собой сложную комбинацию физических явлений, основными из которых являются: I. Спектральный состав источника света, которым может быть дневной свет, лампы накаливания различных типов, люминесцентные лампы, а также большое количество светодиодных источников света;

II. Кристаллическая структура ювелирных камней с присутствием в ней хромофорных элементов, определяющих цвет камней;

III. Спектральная чувствительность человеческого глаза, который воспринимает желто-зеленый (555 нм) на 100 % в узкой видимой части спектра (380–780 нм), тогда как свет с длиной волны 470 нм воспринимается всего на 9 %, а 650 нм – на 11 % от реальной интенсивности [5].

Большинство исследователей, изучавших эффект Усамбара спектральными методами, указывали перечисленные факторы как наиболее важные, но для характе-

[⊠]zrmine@mail.ru

^{**} kissin@igg.uran.ru

 ⁸⁴ Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ.
 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96

ристики цвета использовали либо колориметрическую таблицу СІЕ 1931 [6], либо колориметрическую круговую таблицу CIELAB 1976 [7]. В последние годы спектральные характеристики ювелирных камней в сочетании с законами поглощения света Бугера-Бера-Ламберта все чаще используются для описания цветов ювелирных камней [8] как для объяснения эффекта «сложения цветов» [9], так и для создания различных оттенков цвета с помощью элементов-хромофоров [10]. Поэтому попробуем объединить и проанализировать в одном математическом уравнении все основные факторы (I-III), перечисленные ранее, которые описывают определенную часть (зеленую или красную) спектра. Как было показано, спектры поглощения и пропускания ювелирных камней позволяют численно оценить характеристики светлоты [11] и насыщенности цвета камня [12], не прибегая к колориметрическим моделям.

Изучая спектр поглощения [11], мы видим, что цвет камня в целом соответствует диапазону длин волн с минимальным поглощением λ_{\min} . Основной элемент-хромо-

фор формирует зону поглощения остальных цветовых длин волн с максимумом при λ_{max} . Чем больше максимум поглощения, тем темнее кажется камень человеческому глазу. Важно изучить относительную высоту максимума поглощения:

$$A_{\max} - A_{\min} = -\log T_{\lambda\max} + \log T_{\lambda\min} = \log \left(\exp\left(-\alpha_{(\lambda\min)}t\right)\right) - \log \left(\exp\left(-\alpha_{(\lambda\max)}t\right)\right) = \alpha_{\lambda\max}t \log e - \alpha_{\lambda\min}t \log e = \\ = \left(\alpha_{\lambda\max} - \alpha_{\lambda\min}\right)t \log e = \Delta \alpha t \log e,$$
(1)

где величина

$$\Delta \alpha = \alpha_{\lambda max} - \alpha_{\lambda min}$$
(2)
позволяет оценить степень светлоты камня.

Для понимания насыщенности цвета удобнее изучать спектры пропускания [12]. Рассмотрим спектр пропускания (рис. 1) двух образцов турмалинов разной насыщенности (рис. 2).

Фрагменты спектра пропускания удобно аппроксимировать кривыми 2-го порядка. Тогда уравнения будут иметь вид $T(\lambda) = a\lambda^2 + b\lambda + c$, где (рис. 1):



Рисунок 1. Спектры пропускания турмалинов 16,6 (черный) и 6,3 (красный) карат Figure 1. Transmission spectra of 16,6 (black) and 6,3 (red) carat tourmalines



Рисунок 2. Насыщенность цвета турмалинов 16,6 и 6,3 карат Figure 2. Color saturation of 16,6 and 6,3 carat tourmalines



Рисунок 3. Траектория светового луча на пути *t* с отражениями от двух поверхностей Figure 3. Trajectory of a light beam on the path t with reflections from two surfaces



Рисунок 4. Определение химического состава образцов на электронно-зондовом микроанализаторе Figure 4. Determination of chemical composition of samples on electron-probe microanalyzer

$$a = -(T_i - T_{Cr})/(\lambda_{Cr} - \lambda_i)^2; b = 2\lambda_i(T_i - T_{Cr})/(\lambda_{Cr} - \lambda_i)^2; c = T_i - \lambda_i^2(T_i - T_{Cr})/(\lambda_{Cr} - \lambda_i)^2;$$
(3)

$$H_{i} = -a_{i} = (T_{i} - T_{\rm Cr})/(\lambda_{\rm Cr} - \lambda_{i})^{2}.$$
 (4)

Здесь T_{i} , $T_{\rm Cr}$ – относительные величины светопропускания (от 0 до 1) в *i*-й части спектра и зоне хромофора; $\lambda_{i}\lambda_{\rm Cr}$ – длина волны в *i*-й части спектра и зоне хромофора, нм.

Чем больше числитель (светопропускание) и чем меньше знаменатель (диапазон длин волн) выражения (4), тем ярче и чище будет видимый цветовой тон, тем более узкой и высокой будет кривая спектра пропускания. Таким образом, значение H_i можно рассматривать как критерий насыщенности цвета.

Материалы и методы исследования

Как правило, геммологические исследования проводятся для ограненных камней со случайным положением оптической оси. Поэтому цветовые характеристики камней (светлота и насыщенность), спектры поглощения и пропускания имеют определенный разброс значений изза случайного положения оптической оси и различных видов огранки. Измерения также показали влияние трещин и включений, которые уменьшают светопропускание и увеличивают показатель поглощения света. Результаты, приведенные в табл. 3, 4, являются средним значением четырех измерений при повороте каждого образца на 0–90–180–270 градусов на площадке спектрометра GlGem Канадского геммологического института в направлении, перпендикулярном к площадке ювелирного камня (рис. 3). Линейные и угловые характеристики определялись микрометром МК 0–25 мм и универсальным гониометром МКМВ с верньером 0°05′. Для определения геометрической длины светового пути *t*, мм, в образце использовалась приближенная формула, полученная для параллельных световых пучков (рис. 3):

$$t = [h(c^{2}(c-1) + (n^{2}(1-c^{2})+2c^{3}(c-1))^{1/2})]/[n-c^{3}(2-c)/n],$$
(5)

где h – высота камня от калеты или шипа до площадки, мм; c – косинус половины угла между главными гранями павильона, $c = \cos(\beta/2)$; n – показатель преломления ювелирного камня.

Для расчета показателя поглощения с использовалась модифицированная формула для случаев малого и большого поглощения света образцом [13], учитывающая коэффициент отражения света *R* в трех физических средах: воздух–камень–воздух:

$$T = I/I_0 = [(1 - R)^2 \exp(-\alpha t)]/[(1 - R^2 \exp(-2\alpha t)], \quad (6)$$

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2, \tag{7}$$

где I – интенсивность света, прошедшего камень; $I_{\rm 0}$ – интенсивность света на входе в камень.

Откуда

$$\alpha = (1/t) \ln[(2TR^2)/(((1-R)^4 + 4T^2R^2)^{1/2} - (1-R)^2)].$$
(8)

86 Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96

Таблица 1. Стандартные геммологические свойства образцов Table 1. Standard gemological properties of samples

Номер образца	Вес, карат	Цвет	Размеры, мм	Плотность, г/см ³	Показатель пре- ломления	Двупрелом- ление	Дихроизм	Флюоресцен- ция при 254 нм
1-1	3,23	Желто-зеле- ный	12,4 × 7,0 × 4,0	3,08	1,640–1,620	0,020	Зеленый– коричневый	Слабая оран- жевая
1-2	3,03	Зеленовато- коричневый	11,4 × 6,8 × 4,5	3,07	1,640–1,620	0,020	Темно-свет- ло-коричневый	Слабая оран- жевая
1-3	1,31	Зеленовато- коричневый	7,6 × 5,5 × 3,6	3,11	1,640–1,620	0,020	Желто-зеле- ный–коричне- вый	Слабая оран- жевая
2-1	2,55	Хромово- зеленый	10,1 × 7,7 × 5,1	3,15	1,650–1,630	0,020	Желто-зеле- ный–зеленый	Слабая оран- жевая
2-2	1,34	Хромово- зеленый	9,3 × 6,0 × 3,5	3,22	1,632–1,613	0,019	Желто-зеле- ный–зеленый	Инертен
2-3	0,45	Желто- зеленый	4,8 × 3,7 × 3,1	3,10	1,639–1,618	0,021	Желто-зеле- ный–зеленый	Слабая оран- жевая

Таблица 2. Средний состав образцов, мас. %

Table 2. Average composition of samples, wt. %

Номер образца	Na	Mg	F	К	Са	V	Cr
1-1	1,24	6,35	0,15	0,10	1,63	0,09	0,14
1-2	1,25	6,44	0,18	0,08	1,59	0,05	0,09
1-3	1,19	6,70	0,15	0,09	1,79	0,07	0,06
2-1	0,93	6,80	0,30	0,09	2,14	0,01	0,30
2-2	0,94	8,30	1,47	0,05	2,41	0,29	0,10
2-3	1,27	6,68	0,24	0,11	1,58	0,05	0,13
Номер образца	Ti	Fe	В	AI	Si	0	Общее
1-1	0,52	0,06	2,51	17,69	17,21	46,70	94,40
1-2	0,45	0,07	2,87	17,55	17,09	47,18	94,90
1-3	0,51	0,04	2,95	17,67	17,28	47,93	96,43
2-1	0,80	0,01	3,06	16,81	16,72	47,17	95,14
2-2	0,46	0,01	2,85	14,73	17,17	46,24	95,01
2-3	0,49	0,04	2,34	17,29	17,18	46,07	93,46

Как было показано ранее [11], величина а*t* является характеристикой светлоты камня и косвенно учитывает концентрацию хромофора (Cr_2O_3 в рубине, изумруде, жадеите и т. д.), которая изменяется пропорционально светлоте и величине показателя преломления, однако отмечаются исключения [14].

Кроме того, мы определили стандартные геммологические свойства образцов (табл. 1), а также провели электронно-зондовый микроанализ для определения концентрации хромофора в образцах и его влияния на эффект Усамбара. Все образцы были инертны к ультрафиолетовому излучению 365 нм. Определение химического состава образцов выполнено на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (рис. 4). Анализ проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА с использованием кристалл-анализаторов ТАР, LPC0, PC2, LPET, PET, LLIF, LIF. Время накопления импульсов в максимуме пика составило 10 с. При проведении ЭЗМА в качестве стандартов использовались: апатит (P), хлорапатит (Cl), фтор-флогопит (F), датолит (B), жадеит (Na), диопсид (Mg, Ca, Si), ортоклаз (K), родонит (Mn), Al_2O_3 (Al), TiO_2 (Ti), Fe_2O_3 (Fe), Cr_2O_3 (Cr), V_2O_5 (V), ZnS (Zn). Пределы обнаружения составили, мас. %: Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Al, Si – 0,02–0,03, Fe, Ti, V, Cr, Mn – 0,07–0,08, F, Zn – 0,1–0,12, B – 1,4.

Содержание таких примесных элементов, как P, Cl, Mn, Zn, – ниже предела обнаружения анализа. Все образцы, кроме одного, имеют промежуточный химический состав типа дравита и увита. Образец 2-2 относится к фторсодержащему виду данных типов классификации турмалина. При расчете коэффициентов содержания были нормированы на кремний. Усредненный состав образцов приведен в табл. 2.

Поскольку эффект Усамбара впервые был обнаружен на образцах Сг-содержащего турмалина, мы исследуем

Таблица 3. Результаты обработки спектров пропускания (рис. 6, 7; рис. 12, 13) Сг-содержащих турмалинов Table 3. Results of processing of transmission spectra (Fig. 6, 7; Fig. 12, 13) of Cr-containing tourmalines

Номер образца	Вес, карат	Высота, мм	Уголβ/2, град	Длина свето- вого пути <i>t</i> , ММ	λ _g , ΗΜ	T _g	α _g , MM ⁻¹	I _{сr} , НМ	T _{Cr}	α _{cr} , MM ⁻¹	λ _, , ΗΜ	T _r	α _, , MM ⁻¹	Эффект Усамбара
				Хромовые	е турм	алины од	ного мес	торожд	ения, Моз	замбик				
1-1	3,23	4,08	52	3,16	543	0,099	0,697	602	0,050	0,920	843	0,877	0,005	Есть
1-2	3,03	4,45	44	3,20	563	0,216	0,443	601	0,199	0,468	840	0,976	0,000	Нет
1-3	1,31	3,63	43	3,05	548	0,303	0,353	600	0,273	0,387	872	0,564	0,150	Нет
Хромовые турмалины других месторождений (Мозамбик, Восточная Африка, Урал)														
2-1	2,55	5,12	45	3,46	526	0,198	0,434	600	0,033	0,962	855	0,977	0,000	Есть
2-2	1,34	3,45	49	2,59	523	0,122	0,768	610	0,021	0,479	860	0,290	0,432	Нет
2-3	0,45	3,15	39	1,93	526	0,324	0,523	604	0,176	0,840	845	0,578	0,223	Нет

его образцы с получением оптических характеристик, которые приведены в табл. З. В ней приведены показатели поглощения света а в зеленом диапазоне – $\alpha_{g'}$ красном диапазоне – α_{r} и зоне хромофора – α_{Cr} рассчитанные по формуле (8), а также относительная величина светопропускания $T_{g'}$ T_{r} , T_{cr} в соответствующих диапазонах длин волн λ .

Основные расчетные уравнения

Для того чтобы перейти от спектральных данных к изображению, воспринимаемому человеческим глазом, необходимо учитывать спектральную характеристику источника света (в данном случае галогенной лампы) и спектральную чувствительность человеческого глаза. Таким образом, мы предполагаем, что относительная величина светового потока, прошедшего камень в видимой части спектра, может быть выражена общей формулой:

$$F(\lambda) = \int_{380}^{780} D(\lambda)T(\lambda)V(\lambda)d\lambda, \qquad (9)$$

где $F(\lambda)$ — относительная величина светового потока; $D(\lambda)$ — относительное спектральное распределение световой энергии источника света; $T(\lambda)$ — спектр пропускания камня, определяемый спектрометром и выраженный в виде функции; $V(\lambda)$ — спектральная чувствительность человеческого глаза в виде функции от λ .

Очень трудно получить явное математическое решение для функции (9), если вообще возможно, поэтому мы разобьем спектр на несколько диапазонов. Нас интересует передаваемый световой поток в зеленой и красной частях спектра. Мы можем аппроксимировать функции $D(\lambda), T(\lambda), V(\lambda)$ многочленами первой и второй степени и получить искомое решение.

Рассмотрим каждую из этих функций отдельно. Спектральное распределение световой энергии галогенной лампы характеризуется преобладанием красных световых лучей. Для лампы спектрометра мощностью 10 Вт точные характеристики даются выражениями для световой энергии $D(\lambda) = 1,01\lambda - 0,429$ для зеленой и $D(\lambda) = 0,93\lambda - 0,381$ для красных спектральных полос. Эти выражения почти полностью совпадают с общей характеристикой для галогенных ламп в виде

$$D(\lambda) = 2,5\lambda - 1. \tag{10}$$



Рисунок 5. Образцы 1-1,1-2,1-3 слева направо при солнечном освещении Figure 5. Samples 1-1, 1-2, 1-3 from left to right in sunlight

Функция $T(\lambda)$, как было показано ранее [12], может быть аппроксимирована параболой вида $a\lambda^2 + b\lambda + c$, а в соответствии с выражениями (3) и (4) имеем:

$$T(\lambda) = -H_i \lambda^2 + 2\lambda_i H_i \lambda + (T_i - H_i \lambda_i^2), \qquad (11)$$

где H_i – критерий насыщенности цвета *i*-й части спектра; T_i – максимальное значение пропускания в *i*-й части спектра; λ_i – длина волны, соответствующая максимальному значению пропускания *i*-й части спектра.

Для спектральной чувствительности человеческого глаза существуют аппроксимации в виде колоколообразной функции, функции cos² или функции Гаусса:

$$V(\lambda) = \exp[-((\lambda - 0.559)/0.06)^2].$$
(12)

Но удобнее для функции $V(\lambda)$ использовать фрагменты квадратной параболы в зеленой и красной частях спектра, построенных по точкам в соответствии с приложением ДБ ГОСТ Р ICO 24502-2012 [15] в виде:

– для зеленого диапазона 510–560 nm:

$$V_{g}(\lambda) = -264,1072 \lambda^{2} + 292,3290 \lambda - 79,8884,$$
 (13)

– для красного диапазона 620–700 nm:

$$V_r(\lambda) = 81,9935\lambda^2 - 112,6798\lambda + 38,7143.$$
 (14)

88 Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96

EARTH SCIENCES



Рисунок 6. Спектр пропускания Сг-содержащего турмалина, образец 1-1

Figure 6. Transmission spectrum of Cr-containing tourmaline, sample 1-1



Рисунок 8. Эффект Усамбара в образце 1-1 Figure 8. Usambara effect in sample 1-1

Подставляя в выражение (9) выбранные функции (10), (11) и (13), (14), численные значения пределов интегрирования λ (380 и 780 нм) и среднее $\lambda_{\rm Cr} = 601$ нм, после упрощений получаем для соответствующих диапазонов:

– для зеленого цвета: $F_g = 0.034123T_{Cr} - 0.019390T_g$, (15)

– для красного цвета: $F_r = 0,004506T_{Cr} + 0,000536T_r$, (16)

где значения светопропускания в зеленой T_g , красной T_r частях спектра, зоне хромофора $T_{\rm Cr}$ связаны с толщиной образца (длиной оптического пути) t и коэффициентом поглощения α_i по закону Бугера–Бера–Ламберта:

$$T_i = \exp(-\alpha_i t). \tag{17}$$

Преобразуя выражение (15), используя (17), получим условие исчезновения (F = 0) зеленой окраски для образцов 1-1,1-2, 1-3 Сг-содержащих турмалинов при длине оптического пути t ($\alpha_{cr} \neq \alpha_{g}$):

$$t = 0.5652/(\alpha_{\rm Cr} - \alpha_g).$$
 (18)



Рисунок 7. Спектр пропускания Сг-содержащего турмалина, образец 1-2 Figure 7. Transmission spectrum of Cr-containing tourmaline,

sample 1-2

Выражение (18) показывает основную роль разности между коэффициентом поглощения света в зоне хромофора $\alpha_{\rm Cr}$ и коэффициентом поглощения света в зеленой зоне $\alpha_{\rm g}$ для более раннего проявления эффекта Усамбара. Чем больше эта разница, тем меньше толщина, при которой проявляется эффект.

Основные результаты исследования и их обсуждение

I. Первая группа образцов 1-1, 1-2, 1-3 включает Сгсодержащие турмалины из Мозамбика, имеющие ненасыщенный зеленый цвет и сильный дихроизм (рис. 5). На рис. 6, 7 представлены спектры пропускания образцов 1-1 и 1-2 соответственно, имеющие близкие размеры, но сильно отличающиеся по величине α_{Cr} и разности ($\alpha_{Cr} - \alpha_g$). Рис. 8 демонстрирует эффект Усамбара в образце 1-1 с наибольшей разностью ($\alpha_{Cr} - \alpha_g$), в то время как на рис. 9, 10 для образцов 1-2 и 1-3 мы не видим красного цвета, только оранжево-желтое окрашивание.

Мы можем численно исследовать, как изменяется относительная величина светового потока зеленого и красного цветов в соответствии с выражениями (15) и (16) при увеличении толщины образца (геометрической длины пути t). В данном расчете мы использовали коэффициенты поглощения α_i , которые взяты из табл. 3, полученные данные сведены в табл. 4.

II. Вторая группа Cr-содержащих турмалинов 2-1, 2-2, 2-3 представлена образцами из различных месторождений, некоторые из которых (2-2) имеют насыщенный («хромовый») зеленый цвет (рис. 11). Как видно из табл. 3, коэффициенты поглощения света $\alpha_{\rm Cr}$ этих образцов выше, но эффект Усамбара отчетливо проявляется только в образце 2-1. На рис. 12, 13 приведены спектры пропускания образцов 2-1 и 2-2, коэффициенты поглощения света $\alpha_{\rm Cr}$ которых существенно отличаются (табл. 3).

В табл. 5 приведены относительные величины световых потоков $F(\lambda)$ для образцов Cr-содержащего турмалина 2-1, 2-2, 2-3 других месторождений, формулы для которых будут аналогичны выражениям (15) и (16):

– для зеленого цвета: $F_g = 0,010623T_{Cr} + 0,004110T_g$, (19)

Таблица 4. Численное исследование уравнений относительной величины светового потока для образцов № 1-1, 1-2, 1-3 Table 4. Numerical study of the equations of relative luminous flux magnitude for samples № 1-1, 1-2, 1-3

F(λ)	Геометрическая длина светового пути <i>t</i> , мм										
Образец № 1-1, h = 4,08 мм											
F _g Fr	0,394 0,233	0,061 0,124	0 0,081	0 0,064	0 0,057	0 0,054	0 0,052	0 0,052	0 0,051	0 0,051	
	 Образец № 1-2, h = 4,45 мм										
F _g Fr	0,891 0,336	0,539 0,230	0,325 0,164	0,195 0,123	0,117 0,097	0,070 0,081	0,042 0,071	0,025 <mark>0,064</mark>	0,015 <mark>0,060</mark>	0,009 0,058	
_				Образ	ец№ 1-3, п	= 3,63 MM					
F _g F _r	0,955 0,352	0,598 0,247	0,376 0,175	0,234 0,125	0,144 0,090	0,087 0,066	0,052 0,049	0,030 0,036	0,016 0,028	0,008 0,021	

Примечание: ячейки табл. 4 окрашены в желтый цвет, когда красный цвет (*F*_r) начинает преобладать над зеленым (*F*_a).



Рисунок 9. Оранжево-желтое окрашивание в образце 1-2 Figure 9. Orange-yellow staining in sample 1-2

– для красного цвета: $F_r = 0,004652T_{Cr} + 0,000390T_r$. (20) Полученные выражения несколько отличаются от выражений (15) и (16). Численное исследование уравнений (19) и (20) показывает, что их первое слагаемое в 10 и более раз меньше второго слагаемого при длине геометрического пути *t* более 5 мм и $\alpha_{Cr} = 0,9-1,0$. Тогда, пренебрегая первыми слагаемыми, можно получить выражение длины геометрического пути *t*, при которой световые потоки зеленого и красного лучей уравниваются ($F_o = F_r$):

$$t = 2,355 / (\alpha_{a} - \alpha_{r}).$$
 (21)

Полученное выражение (21) является частным случаем численного исследования, примененного к конкретным образцам 2-1, 2-2, 2-3, и одной из иллюстраций эффекта Усамбара ввиду сложности полного исследования выражения (9). Выражение (21) согласуется с (18) в части важной роли разности между коэффициентами поглощения (в данном случае – в зеленом и красном диапазоне) для эффекта Усамбара.

Образец 2-1 демонстрирует сильный эффект Усамбара (рис. 14). В образце 2-2 (рис. 15) никаких изменений цвета не происходит, в образце 2-3 происходит слабое желтое окрашивание (рис. 16).



Рисунок 10. Оранжево-желтое окрашивание в образце 1-3 Figure 10. Orange-yellow staining in sample 1-3



Рисунок 11. Образцы 2-1,2-2,2-3 слева направо при солнечном освещении Figure 11. Samples 2-1,2-2,2-3 from left to right in sunlight

Способность изоморфного замещения атомов алюминия на атомы хрома в кристаллической структуре при образовании минералов [16] обуславливает особое положение хрома среди других хромофоров. Существует

90 Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96



Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 91 2024. Вып. 1(73). С. 84–96. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96



92 Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96

множество зеленых драгоценных камней (изумруд, демантоид, цаворит, жадеит, сфен, хромдиопсид и др.), для которых эффект Усамбара еще подробно не изучен, хотя появление желто-оранжевой окраски в демантоиде, сфе-



Рисунок 14. Сильный эффект Усамбара в образце 2-1 Figure 14. Strong Usambara effect in sample 2-1

не (к УФ-лучам в цаворите) неоднократно наблюдалось. Есть упоминание об эффекте Усамбара в хромсодержащих корнерупине и эпидоте [1]. Внимание исследователей этого эффекта привлекают также александрит [17, 18] и меняющий цвет гранат [3, 4]. Очевидно, что проявление эффекта Усамбара зависит от наличия в спектре минерала полосы поглощения между зеленым и красным диапазонами. А степень проявления эффекта будет зависеть как от геометрии (толщины) образца, так и соотношения между коэффициентами поглощения в этих спектральных диапазонах.

В нашем исследовании мы использовали «усредненные» характеристики спектров для ограненных ювелирных камней без учета положения оптической оси кристаллов турмалина. Кроме того, коэффициенты поглощения α_i зависят от показателя преломления. Поэтому более точные исследования могут выявить эффект Усамбара и в других минералах при максимальных значениях разности ($\alpha_{Cr} - \alpha_g$) и минимальных коэффициентах поглощения света в красной области спектра α_r .

Выводы

1. Показана возможность количественной оценки цветовых эффектов ювелирных камней (в том числе эффекта Усамбара в Cr-содержащих турмалинах) на основе

Таблица 5. Численное исследование уравнений относительной величины светового потока для образцов № 2-1, 2-2, 2-3 Table 5. Numerical study of the equations of relative luminous flux magnitude for samples № 2-1, 2-2, 2-3

<i>F</i> (λ)	Геометрическая длина светового пути <i>t</i> , мм										
Образец № 2-1, h = 5,12 мм											
Fq	0,672	0,328	0,172	0,095	0,055	0,034	0,021	0,013	0,008	0,005	
Fr	0,217	0,107	0,065	0,049	0,043	0,040	0,040	0,039	0,039	0,039	
	Образец № 2-2, h = 3,45 мм										
Fa	0,849	0,496	0,294	0,175	0,106	0,064	0,039	0,024	0,015	0,009	
Fr	0,313	0,195	0,121	0,075	0,047	0,029	0,018	0,011	0,007	0,004	
Образец № 2-3, h = 3,15 мм											
Fa	0,702	0,342	0,171	0,088	0,046	0,025	0,013	0,007	0,004	0,002	
Fr	0,232	0,112	0,057	0,032	0,020	0,013	0,010	0,007	0,005	0,004	

Примечание: ячейки табл. 5 окрашены в желтый цвет, когда красный цвет (F,) начинает преобладать над зеленым (F,).



Рисунок 16. Слабое желтое окрашивание в образце 2-3 Figure 16. Faint yellow staining in sample 2-3



Рисунок 15. Отсутствие окрашивания в образце 2-2 Figure 15. Absence of staining in sample 2-2

предложенных функций, учитывающих характеристики источника света, спектра пропускания камня и спектральной чувствительности человеческого глаза.

2. Исчезновение зеленого цвета при изменении толщины камня происходит более интенсивно, если существует большая разница между коэффициентом поглощения света а_с, в середине полосы поглощения хромофора и коэффициентом поглощения света а в зеленой области спектра.

3. Для более сильного проявления эффекта Усамбара (появления красного цвета) камень должен иметь высокий коэффициент поглощения света а в зеленой области спектра и минимальный коэффициент поглощения света а в красной области спектра.

Благодарности

Авторы хотели бы поблагодарить доктора Фридриха Менгеса (Dr. Friedrich Menges) – разработчика Spekwin32 & SpectraGryph, создателя Spectroscopy Ninja – за предоставление лицензии на стандартную версию Spectragryph для GlGem спектрометра Канадского геммологического института.

ЛИТЕРАТУРА

1. Halvorsen A. The Usambara effect and its interaction with other colour change phenomena // The Journal of Gemmology. 2006. Vol. 30. No. 1/2. P. 1–21. https://doi.org/10.15506/JOG.2006.30.1.1

2. Stone-Sundberg J. Challenges in orienting alexandrite: the Usambara and other optical effects in synthetic HOC-grown Russian alexandrite // Gems & Gemology. 2014. Vol. 50. No. 1. URL: https://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2014-synthetic-alexandrite-stone-sundberg

3. Krzemnicki M. S., Hänni H. A., Reusser E. Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data // Journal of Gemmology. 2001. Vol. 27. No. 7. P. 395–408.

4. Krzemnicki M. S., Zhou W., Maizlan J. Colour-change effects in gemstones: causes and perception // 33^{id} IGC. Hanoi, Vietnam. 2013. P. 110-113.

5. Ложкин Л. Д. Цвет, его измерение и восприятие // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2012. Т. 15. № 3. С. 110–122.

6. Taran M. N., Naumenko I. V. Usambara effect in tourmaline: optical spectroscopy and colourimetric studies // Mineralogical Magazine. 2016. Vol. 80. Issue 5. P. 705–717. https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.016

7. Sun Z., Palke A. C., Renfro N. Vanadium- and chromium-bearing pink pyrope garnet: characterization and quantitative colorimetric analysis // Gems & Gemology. 2015. Vol. 51. No. 4. P. 348–369. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.51.4.348

8. Lu R. Color origin of lavender jadeite: An alternative approach // Gems & Gemology. 2012. Vol. 48. No. 4. P. 273–283. http://dx.doi.org/10.5741/ GEMS.48.4.273

9. Shen C., Lu R. The Color Origin of Gem Diaspore: Correlation to Corundum // Gems & Gemology. 2018. Vol. 54. No. 4. P. 394–403. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.54.2.394

10. Dubinsky E. V., Stone-Sundberg J., Emmett J. L. A Quantitative description of the causes of color in corundum // Gems & Gemology. 2020. Vol. 56. No. 1. P. 2–28. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.56.1.2

11. Зубов Р. Н. Количественная оценка цвета камней с аллохроматической окраской // Известия УГГУ. 2018. Вып. 4(52). С. 50–56. https:// doi.org/10.21440/2307-2091-2018-4-50-56

12. Зубов Р. Н. Разработка критериев для определения насыщенности цвета ювелирных камней // Известия УГГУ. 2020. Вып. 1(57). С. 86–95. https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-86-95

13. Леликов Ю. С., Бочкарева Н. И., Горбунов Р. И., Мартынов И. А., Ребане Ю. Т., Тархин Д. В., Шретер Ю. Г. Измерение коэффициента поглощения света, распространяющегося латерально в светодиодных структурах с квантовыми ямами In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. Вып. 11. С. 1371–1374.

14. Kissin A. J. Ruby and Sapphire from the Southern Ural Mountains, Russia // Gems & Gemology. 1994. Vol. 30. No. 4. P. 243–252.

15. ГОСТ Р ИСО 24502-2012. Эргономическое проектирование. Требования к яркости и контрастности цветных источников света для людей различных возрастных категорий. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.

16. Кисин А. Ю., Мурзин В. В., Томилина А. В., Смирнов В. Н., Притчин М. Е. Рубиновая минерализация в Мурзинско-Адуйском метаморфическом комплексе (Средний Урал) // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 4. С. 369–388. https://doi.org/10.31857/ S0016777020040048

17. Schmetzer K. Pleochroism and Color Change in Faceted Alexandrite: Influence of Cut and Sample Orientation // Gems & Gemology. 2019. Vol. 55. No. 1. P. 61–71. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.55.1.61

18. Xie F., Cao Y., Ranchon C., Hart A., Hansen R., Post J. E., Whitney C. W., Dawson-Tarr E., Drew A. J., Dunstan D. J. Explanation of the Colour Change in Alexandrites // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. Article number 6130. https://doi.org/10.1038/s41598-020-62707-3

Статья поступила в редакцию 18 января 2024 года

UDC 535.651:535.243

Application of spectroscopic methods to study and interpretation of Usambara effect

Roman Nikolaevich ZUBOV^{1*} Aleksandr Yur'evich KISIN^{2, 3**}

¹JSC "Regional fund", Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia ²The Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia ³Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia

Abstract

The urgency of the problem is due to the fact that description and evaluation of color characteristics in jewelry stones are still based on various colorimetric models. This approach did not reflect optical phenomena that depend on specific physical properties and chemical composition of stones.

The purpose of the work. Proposed paper is an attempt to make a correlation between color and optical properties in jewelry stones and to evaluate the Usambara effect, first discovered in Cr-containing tourmalines.

Methodology of the research – chemical analysis of Cr-containing tourmalines samples on an electron-probe microanalyzer in CUC "Geoanalyst", determination of absorption coefficients for different wavelength ranges on the basis data processing of transmission spectra in Cr-containing tourmalines; compilation of equations of relative light flux $F(\lambda)$ with approximation of a part of functions by second-order polynomials separately for green and red spectral ranges; numerical study of the relative light flux equations in green and red spectral ranges for different thicknesses of samples.

Results. Samples with high chromium content, with a pronounced Usambar effect, have high absorption values in the α_{Cr} chromoform zone. The study of the relative light flux equation $F(\lambda)$ taking into account the characteristics of the light source, the visible light transmission spectrum of the stone and the spectral sensitivity of the human eye allowed us to accurately predict the "color behavior" of Cr-containing tourmalines for various sizes of jewelry stones.

Summary. This article shows the significant influence of the difference of light absorption coefficients in the middle of the chromophore absorption band, the green and red spectral range to the Usambara effect demonstration. The authors hope that the development of the proposed method will provide a more reasoned explanation of various optical phenomena in jewelry stones.

Keywords: Usambara effect, Cr-containing tourmaline, transmission spectrum, absorption spectrum, light absorption coefficient, geometric light path length.

REFERENCES

1. Halvorsen A. 2006, The Usambara effect and its interaction with other colour change phenomena. *The Journal of Gemmology*, vol. 30, no. 1/2, pp. 1–21. https://doi.org/10.15506/JOG.2006.30.1.1

2. Stone-Sundberg J. 2014, Challenges in orienting alexandrite: the Usambara and other optical effects in synthetic HOC-grown Russian alexandrite. *Gems & Gemology*, vol. 50, no. 1. URL: https://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2014-synthetic-alexandrite-stone-sundberg

3. Krzemnicki M. S., Hänni H. A., Reusser E. 2001, Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data. *Journal of Gemmology*, vol. 27, no. 7, pp. 395–408.

4. Krzemnicki M. S., Zhou W., Maizlan J. 2013, Colour-change effects in gemstones: causes and perception. 33^{id} IGC. Hanoi, Vietnam, pp. 110–113.

5. Lozhkin L. D. 2012, Color measurement and perception. *Phizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy* [Physics of wave processes and radio systems], vol.15, no. 3, pp. 110–122. (*In Russ.*)

6. Taran M. N., Naumenko I. V. 2016, Usambara effect in tourmaline: optical spectroscopy and colourimetric studies. *Mineralogical Magazine*, vol., issue 5, pp. 705–717. https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.016

7. Sun Z., Palke A. C., Renfro N. 2015, Vanadium- and chromium-bearing pink pyrope garnet: characterization and quantitative colorimetric anal-

ysis. *Gems & Gemology*, vol. 51, no. 4, pp. 348–369. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.51.4.348 8. Lu R. 2012, Color origin of lavender jadeite: An alternative approach. *Gems & Gemology*, vol. 48, no. 4, pp. 273–283. http://dx.doi.org/10.5741/ GEMS.48.4.273

9. Shen C., Lu R. 2018, The Color Origin of Gem Diaspore: Correlation to Corundum. *Gems & Gemology*, vol. 54, no. 4, pp. 394–403. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.54.2.394

10. Dubinsky E. V., Stone-Sundberg J., Emmett J. L. 2020, A Quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems & Gemology*, vol. 56, no. 1, pp. 2–28. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.56.1.2

11. Zubov R. N. 2018, Quantitative evaluation of the color of gem stones with allochromatic color. *Izvestiya Urai'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta* [The News of the Ural State Mining University], issue 4(52), pp. 50–56. (*In Russ.*) https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-4-50-56 12. Zubov R. N. 2020, Development of criteria for determining the color saturation of gemstones. *Izvestiya Urai'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta* [The News of the Ural State Mining University], issue1(57), pp. 86–95. https://doi.org/10.21440/2307-2091-2020-1-86-95

[⊠]zrmine@mail.ru

^{**} kissin@igg.uran.ru

13. Lelikov Yu. S., Bochkareva N. I., Gorbunov R. I., Martynov I. A., Rebane Y. T., Tarkhin D. V., Shreter Y. G. 2008, Absorption coefficient measurement of light spreading laterally through LED structures with In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN quantum wells. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductors], vol. 42, issue 11, pp. 1371–1374. (*In Russ.*)

14. Kissin A. J. 1994, Ruby and Sapphire from the Southern Ural Mountains, Russia. *Gems & Gemology*, vol. 30, no. 4, pp. 243–252. 15. GOST R ISO 24502-2012. 2014, Ergonomic design. Requirements for brightness and contrast of colored light sources for people of different age categories. Moscow, 14 p.

16. Kissin A. Yu., Murzin V. V., Tomilina A. V., Smirnov V. N., Pritchin M. E. 2020, Ruby Mineralization in Murzinka–Adui Metamorphic Complex, Central Urals. *Geologiya rudnykh mestoroxhdeniy* [Geology of Ore Deposits], vol. 62, no. 4, pp. 369–388. (*In Russ.*) https://doi.org/10.31857/S0016777020040048

17. Schmetzer K. 2019, Pleochroism and Color Change in Faceted Alexandrite: Influence of Cut and Sample Orientation. Gems & Gemology, vol. 55, no. 1, pp. 61–71. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.55.1.61

18. Xie F., Cao Y., Ranchon C., Hart A., Hansen R., Post J. E., Whitney C. W., Dawson-Tarr E., Drew A. J., Dunstan D. J. 2020, Explanation of the Colour Change in Alexandrites. *Scientific Reports*, vol. 10. Article number 6130. https://doi.org/10.1038/s41598-020-62707-3

The article was received on January 18, 2024

96 Р. Н. Зубов и др. Применение спектроскопических методов для изучения и объяснения эффекта Усамбара//Известия УГГУ. 2024. Вып. 1(73). С. 84–86. DOI 10.21440/2307-2091-2024-1-84-96