

埃塞俄比亚染色欧泊的研究

于方¹, 范桂珍¹, 翁诗甫², 刘岩¹, 孙淼¹, 徐玉杰¹

(1. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871; 2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 目前, 埃塞俄比亚染色欧泊在我国市场上屡见不鲜。本文采用常规宝石学测试手段、光谱分析、吸水实验、浸泡褪色实验和浸泡染色实验等方法对市场上常见的3种颜色的埃塞俄比亚染色欧泊进行了研究。结果表明, 这些埃塞俄比亚染色欧泊主要通过浸泡于不同颜色的化学颜料溶液中上色, 浸泡过程中往往添加含有羧酸根离子的表面活性剂或颜料超分散剂(如邻苯二甲酸酯), 以使颜料颗粒分布更加均匀, 这主要是由于埃塞俄比亚欧泊的孔隙度相对较大, 对染料的吸附性相对较强。这些埃塞俄比亚染色欧泊的主要特征如下: ① 亚透明至微透明, 染橙色和染蓝色样品具有弱至强的变彩, 染黑色样品体色以灰蓝色或黄灰色为主, 具有强烈的红色、黄色、绿色和蓝色变彩; 透射光下照射, 染黑色欧泊具有强至弱的红色调以及明显的染剂不均匀富集现象。② 埃塞俄比亚染色欧泊和天然欧泊一样吸水性强, 吸水后密度、质量均有所增加, 透明度增强, 变彩可能会有所增强, 也可能会有所减弱, 染色欧泊密度范围为 $1.63 \sim 1.86 \text{ g/cm}^3$, 折射率在 1.40 (点测)左右, 与天然欧泊一致, 均低于澳大利亚和墨西哥的欧泊。③ 在高倍显微镜下观察, 染色样品颜色分布不均, 内部常见色点、色斑、色块或色团分布, 在表面部位染剂富集现象更为明显, 常见染剂沿着边缘、刮痕或凹坑处富集。④ 染色欧泊浸泡在不同的溶剂中会使溶剂变色。⑤ 拉曼光谱表明, 染色欧泊出现了很强的荧光背景及弱的热效应峰 3362 cm^{-1} , 拉曼散射峰很弱。⑥ 紫外可见分光光谱表明, 埃塞俄比亚染色欧泊与天然欧泊的吸收光谱不同。

关键词: 埃塞俄比亚; 染色欧泊; 红外光谱; 孔隙度; 吸水性; 吸附性

中图分类号: P619.28⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0123-17

A study of dyed opals from Ethiopia

YU Fang¹, FAN Gui-zhen¹, WENG Shi-fu², LIU Yan¹, SUN Miao¹ and XU Yu-jie¹

(1. Gems Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Recently, dyed opals from Ethiopia are often seen in the market. The Ethiopian dyed opals with three kinds of common colors were studied in this paper using ordinary gemological testing methods, spectrum analysis and other methods such as absorbent experiment, soaking fading experiments and soaking dye experiments. The results show that these Ethiopian dyed opals are mainly dyed by soaking the opals in chemical pigments solutions of different colors in consideration of their relatively bigger porosity and stronger dye absorption. The surfactant containing carboxylate ions or hyperdispersant (e.g. phthalate) is often used to disperse pigments granules more evenly. The identification characteristics of Ethiopian dyed opals are as follows: ① Semitransparent to semi-translucent, dyed orange and blue samples have strong to weak play of color, whereas dyed black samples are mostly grayish blue or yellowish gray in color with strong red, yellow, green, and blue play of color, as well as strong to weak red tone and uneven dye concentration phenomenon under transmitted light. ② The absorbent of dyed opals from Ethiopia is as strong as that of the natural ones; once they absorb water, the density and weight

收稿日期: 2014-08-20; 修订日期: 2014-09-23

作者简介: 于方(1950-), 理学硕士, 副教授, 主要从事珠宝鉴定、教学和研究工作, E-mail: yufang@pku.edu.cn。

both increase obviously, the transparence becomes stronger, and the play of color may be enhanced or weakened; the densities of dyed opals from Ethiopia vary in the range of $1.63 \sim 1.86 \text{ g/cm}^3$, and the refractive index is 1.40, which are consistent with the data of natural ones from Ethiopia but are lower than corresponding data of opals from Australia and Mexico. ③ Observation under high-power microscope shows that the colors of the dyed opal samples are unevenly distributed: there are dye dots, dye spots, dye lumps in the inner part, more obvious dye concentration along edges, scratches and pits at the surface. ④ The solvents will change color when dyed opals are soaked in them. ⑤ Roman spectrum shows that dyed opals exhibit strong fluorescent background, weak 3362 cm^{-1} peak caused by heat effect, and weak Raman scattering peak. ⑥ UV-Vis absorption spectrum indicates that dyed opals are different from natural ones.

Key words: Ethiopia; dyed opal; infrared spectrum; porosity; absorbent; absorption

埃塞俄比亚欧泊,自被发现以来便以其丰富的品种及清晰闪烁的变彩而深受大家的喜爱。埃塞俄比亚欧泊的主要品种有白欧泊、浅黄色欧泊、火欧泊及巧克力色欧泊等(胡洋等,2013),部分欧泊色斑边界分明,具有状如“蜥蜴皮”似的结构变彩(图1)。

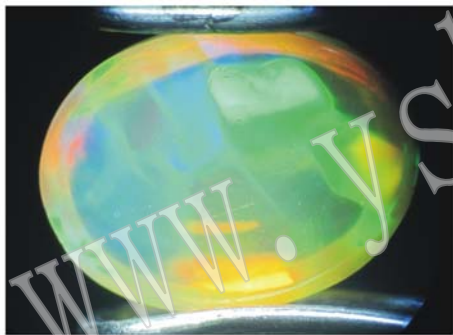


图1 埃塞俄比亚欧泊的“蜥蜴皮”结构变彩
Fig. 1 Play of color like “lizard skin” structure of Ethiopian opals

目前,随着埃塞俄比亚欧泊的大量涌入市场,一些处理过的欧泊也在市场上屡见不鲜,比如糖酸处理、烟处理、染色剂染色处理(图2)的欧泊。Benjamin Rondeau 等和 Williams 等分别对埃塞俄比亚 WOLLO 欧泊进行了糖酸处理和烟处理,将白色欧泊处理成了黑色欧泊,使其变彩在黑色背景上更加明显(胡洋等,2013);Nathan Renfro 等对埃塞俄比亚染紫色的欧泊进行了研究,并预言“如果染成诸如墨西哥火欧泊之类的橙色,将会使鉴定工作产生新的挑战,在不久的将来,将会出现更多处理埃塞俄比亚欧泊的方式”(Nathan Renfro *et al.*, 2011)。Larry Tai-An Lai(2013)报道检测到两粒染橙色的埃塞俄比亚欧泊,通过使水变橙色而证明其经过了染色处理。目前,对染色剂染蓝色和染黑色的埃塞俄比亚欧泊几乎未见相关报道,然而在市场上却可见到。为此,作者搜集了一些埃塞俄比亚染色欧泊样品对其进行了研究,以期发现其鉴别的方法。



图2 市场上常见的埃塞俄比亚染色欧泊
Fig. 2 Dyed opals from Ethiopia in the market

1 样品

本文选用的样品照片如图 3 所示。其中埃塞俄比亚染色欧泊样品共 14 粒,其中包括染橙色欧泊样

品 4 粒、染蓝色样品 2 粒、染黑色样品 8 粒,选用的
 比对样品有埃塞俄比亚欧泊 3 粒、墨西哥欧泊 2 粒、
 澳大利亚欧泊 2 粒。欧泊染色实验选用埃塞俄比亚
 白欧泊 7 粒和澳大利亚白欧泊 1 粒。选用样品特征
 及所做测试实验如表 1 所示。

表 1 选用样品特征及主要测试方法汇总

Table 1 Summary table of features and chief testing methods for selected samples

[illegible]

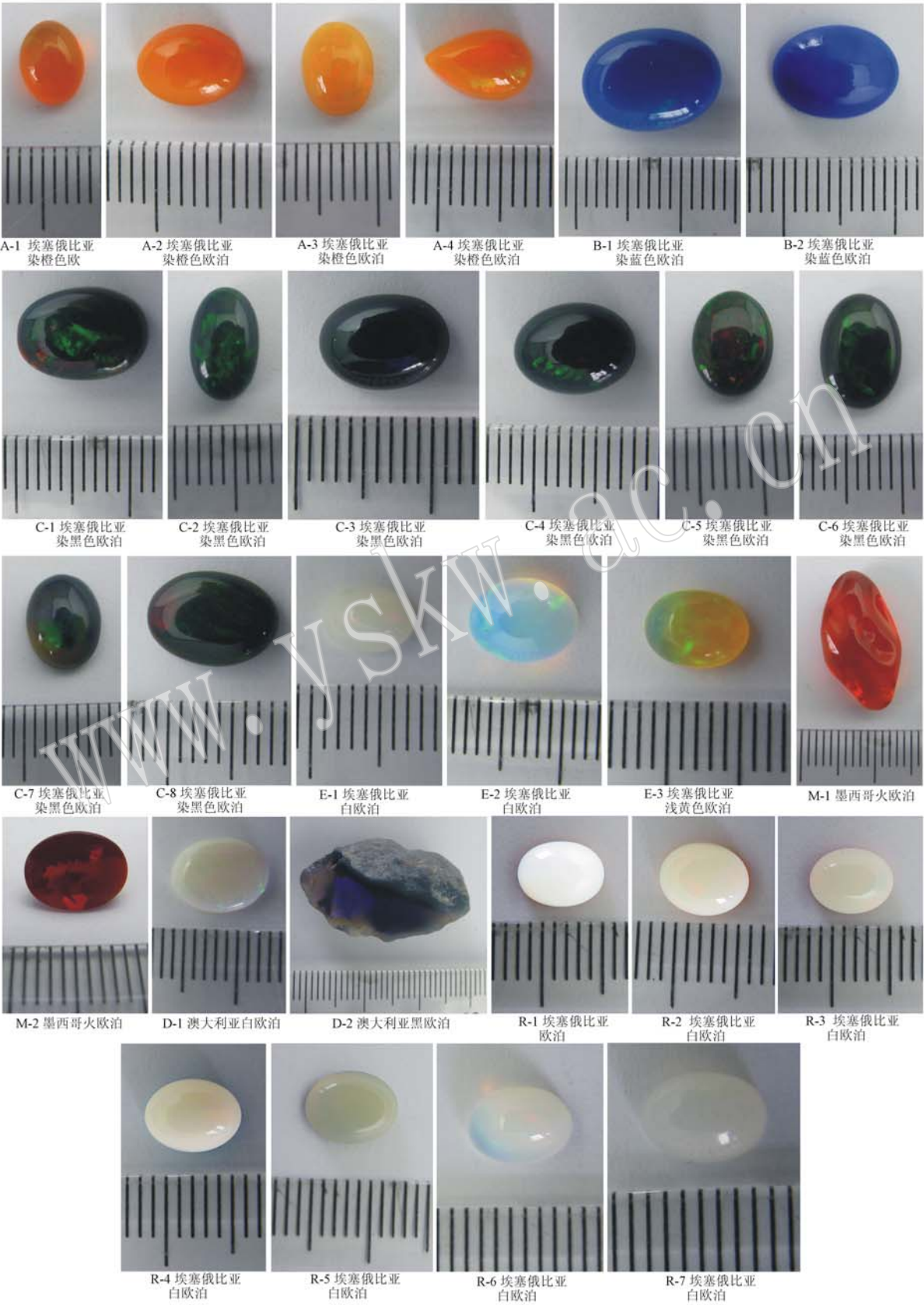


图 3 天然欧泊及染色欧泊样品
Fig. 3 Samples of natural and dyed opals

2 测试方法

采用显微镜、折射仪、密度仪、紫外荧光灯等常规仪器对样品的宝石学特征进行了测试与观察,其中显微镜采用的是基恩士 VHX-5000 超景深三维显微镜,而透明度、变彩、重量及密度的变化则采用了吸水实验进行观察。

红外反射光谱测试采用德国布鲁克 Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪漫反射附件,分辨率 6 cm^{-1} ,扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

显微红外光谱测试采用美国 Thermo Scientific NICOLET iN10 MX 显微红外光谱仪。测试条件:测试范围为 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,检测器为 MCT/A,分束器为 KBr/Ge,扫描次数为 16 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

拉曼光谱测试采用傅里叶变换拉曼光谱仪,测试条件:Nicolet 6700 红外主机,NXR 傅里叶变换拉曼模块,激光波长为 $1\,064\text{ nm}$,激光功率为 2 W ,分辨率为 16 cm^{-1} ,扫描次数为 516 次。

紫外可见光吸收光谱测试采用紫外可见分光光度计 GEM-3000 珠宝检测仪,测试条件:波段范围为 $200\sim 1\,000\text{ nm}$,积分时间为 40 ms ,平均次数为 30,平滑宽度为 2。

染色欧泊浸泡溶剂褪色实验在常温常压下进行,用无色溶剂(等离子水、酒精和丙酮)浸泡染色欧泊样品,然后将其挥发残留物进行显微红外光谱分析。

欧泊染色实验在常温常压下进行,采用浸泡染色剂的方法,将埃塞俄比亚及澳大利亚白欧泊样品,分别浸泡在配制好的不同颜色的染剂溶液中。

3 测试结果与分析

3.1 宝石学特征

3.1.1 外观特征

市场上常见的埃塞俄比亚染色欧泊主要是用埃塞俄比亚白欧泊染成橙色、蓝色、黑色的欧泊,用来仿火欧泊及黑欧泊。染色样品为弧面型,亚透明至微透明,染橙色和染蓝色样品具有弱至强的变彩,染黑色样品体色以灰蓝色或黄灰色为主,具有强烈的红色、黄色、绿色和蓝色变彩(表 1)。透射光下照射,染黑色欧泊具有强至弱的红色调及明显的染剂不均

匀富集现象。

3.1.2 吸水性

将染色样品放入水中,在样品周围会产生微小气泡,说明样品具有吸水现象。欧泊中含水量不定,一般为 $4\%\sim 9\%$,最高可达 20% 以上(潘兆鲁,1993)。埃塞俄比亚欧泊为火山热液型欧泊,其含水量较大,又被称为“水欧泊”,意为其吸水性强,在吸水过程中会有冒泡现象,即有微小的气泡从欧泊表面溢出(Nathan Renfro *et al.*, 2011)。欧泊的吸水性与 SiO_2 球体结构的微孔隙和比表面积有关,微孔隙越多,比表面积越大,则吸附性越强(秦善等,2005;宋小燕,2013)。

3.1.3 透明度和变彩

埃塞俄比亚欧泊吸水后,其透明度会大幅提高。不透明至半透明的埃塞俄比亚欧泊样品经水浸泡不足一小时即变得透明(图 4)。这主要是由于埃塞俄比亚欧泊中的 SiO_2 小球孔隙度较大,浸泡时会有大量水分子弥合孔隙,漫反射作用减弱而使得透明度大幅提高。有变彩的欧泊吸水后变彩可能会有所增强(图 4 中 E-2 样品),也可能会有所减弱。而墨西哥、澳大利亚欧泊经水浸泡后透明度、变彩变化则不明显。对于埃塞俄比亚欧泊而言,无论是透明度还是变彩的变化过程,基本是可逆的,即从水中取出一小时至几小时后,透明度会降低,变彩强度增强或减弱,变化过程的快慢取决于周边环境的湿度与欧泊的厚度(Benjamin Rondeau *et al.*, 2010)。

3.1.4 放大观察

在高倍显微镜下观察,染色样品颜色分布不均,内部常见色点、色斑、色块或色团分布,在表面部位色素富集现象更为明显,常见染剂沿着边缘、刮痕或凹坑处富集,以点状、线状或团状浮于表面(图 5)。个别样品中的内部包体也被染上颜色(图 5h,样品 B-2)。

3.1.5 密度

由于埃塞俄比亚欧泊吸水性强,所以其浸入水中后质量和密度均有所增大。静水称重法测得埃塞俄比亚白欧泊和浅黄色的密度范围在 $1.80\sim 1.88\text{ g/cm}^3$ 之间,浸泡 1 h 的密度范围在 $1.91\sim 1.94\text{ g/cm}^3$ 之间,其质量和密度增加了 $2\%\sim 7\%$ 。染橙色样品的密度范围在 $1.63\sim 1.73\text{ g/cm}^3$ 之间(表 2),染蓝色样品的密度范围在 $1.83\sim 1.85\text{ g/cm}^3$ 之间,染黑色样品的密度范围在 $1.63\sim 1.86\text{ g/cm}^3$ 之间,当

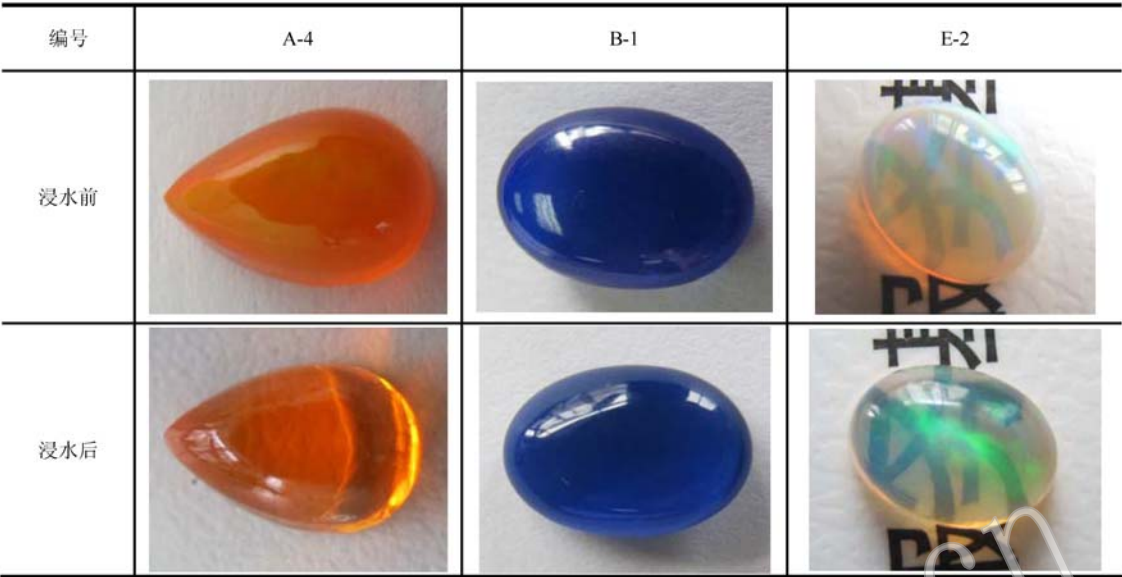


图 4 埃塞俄比亚欧泊样品浸水前后的透明度及变彩的变化

Fig. 4 Changes of transparence and play of color of opals from Ethiopia before and after soaking in water

表 2 天然及染色欧泊浸水后的质量及密度变化

Table 2 Changes of mass and density of natural and dyed opals after soaking in water

编号	产地	名称	浸泡前 质量/g	浸泡后 质量/g	浸泡前密 度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	浸泡后密 度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	质量增加 百分比/%	密度增加 百分比/%
A-1	埃塞俄比亚	染橙色欧泊	0.162 6	0.180 8	1.736 6	1.924 8	11.19	10.83
A-2	埃塞俄比亚	染橙色欧泊	0.174 0	0.194 6	1.717 1	1.897 9	11.84	10.53
A-3	埃塞俄比亚	染橙色欧泊	0.182 3	0.209 3	1.734 0	1.874 9	14.81	8.12
A-4	埃塞俄比亚	染橙色欧泊	0.183 9	0.209 3	1.640 0	1.917 2	13.81	16.90
B-1	埃塞俄比亚	染蓝色欧泊	0.376 6	0.388 3	1.862 8	1.922 6	3.10	3.21
B-2	埃塞俄比亚	染蓝色欧泊	0.631 0	0.671 5	1.852 0	1.965 7	6.42	6.14
C-1	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.313 1	0.352 8	1.851 5	1.894 1	12.68	12.56
C-2	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.211 3	0.238 1	1.779 5	1.883 1	12.68	5.82
C-3	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.208 3	0.225 2	1.820 2	1.959 4	8.11	7.65
C-4	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.285 2	0.311 6	1.768 7	1.915 7	9.25	8.31
C-5	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.185 4	0.204 7	1.745 2	1.921 4	10.41	10.09
C-6	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.206 7	0.237 0	1.629 6	1.843 1	14.66	13.10
C-7	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.286 9	0.295 5	1.850 4	1.908 3	3.00	3.13
C-8	埃塞俄比亚	染黑色欧泊	0.237 5	0.260 1	1.783 8	1.943 3	9.51	8.94
E-1	埃塞俄比亚	白欧泊	0.112 9	0.119 2	1.856 3	1.940 7	5.58	4.55
E-2	埃塞俄比亚	白欧泊	0.251 5	0.271 1	1.804 9	1.944 1	7.79	77.1
E-3	埃塞俄比亚	浅黄色欧泊	0.118 8	0.121 2	1.887 6	1.918 5	2.02	2.28
M-1	墨西哥	火欧泊	1.359 7	无变化	1.993 3	无变化		
M-2	墨西哥	火欧泊	0.238 5	无变化	1.968 8	无变化		
D-1	澳大利亚	白欧泊	0.082 6	无变化	2.111 5	无变化		
D-2	澳大利亚	黑欧泊	5.333 9	无变化	2.110 3	无变化		

浸泡在水中 1 h 后,染橙色样品的质量增加 11%~14%,密度增加 8%~16%,染蓝色样品质量、密度均增加了 3%~6%,染黑色样品质量增加 3%~14%,密度增加 3%~13%。

将浸水欧泊放置在空气中 1 h 后,质量略有减少,这进一步说明了埃塞俄比亚欧泊中 SiO_2 球体孔隙度相对较大,相对澳洲、墨西哥欧泊容易吸水,脱水过程相对缓慢。欧泊的吸水、失水的难易程度与

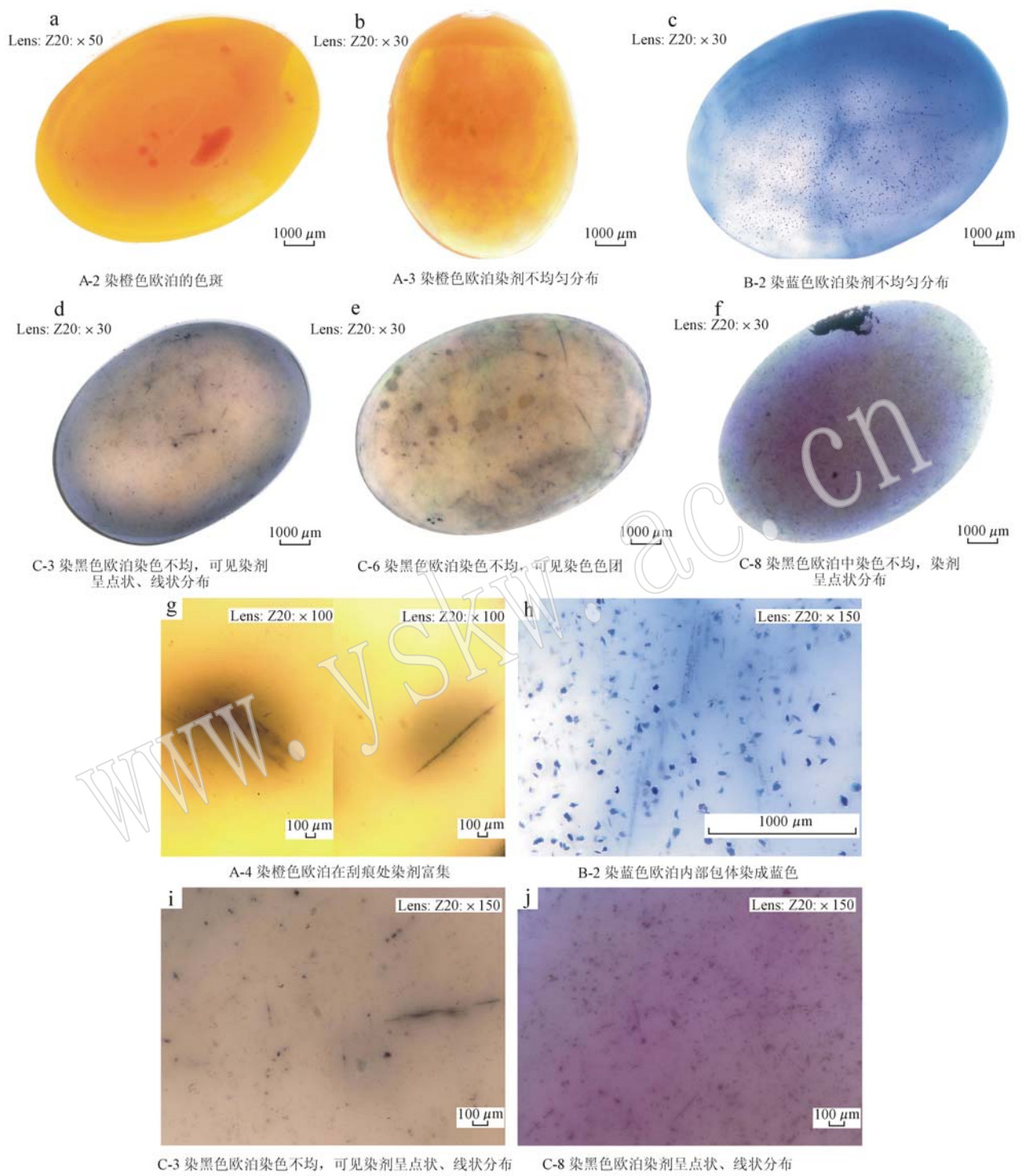


图 5 埃塞俄比亚染色欧泊的放大观察特征

Fig. 5 Enlarged features of dyed opals from Ethiopia

SiO₂ 球粒的孔隙度有关。

此外, 澳大利亚欧泊的密度为 2.11 g/cm³ 左右, 墨西哥欧泊密度在 1.96~1.99 g/cm³ 之间, 埃塞俄比亚欧泊的密度低于澳大利亚和墨西哥欧泊的密度。欧泊的密度取决于水的含量, 含水量越多, 密度越小(王濮等, 1987), 说明埃塞俄比亚欧泊的含水量最高。

3.1.6 折射率

利用点测法测定不同颜色的染色样品的折射率在 1.40 左右,而墨西哥火欧泊的折射率在 1.41 左右,澳大利亚黑欧泊的折射率在 1.44 左右。埃塞俄比亚欧泊的折射率最低。折射率的大小取决于水的含量(王濮等,1987),这也进一步说明了埃塞俄比亚欧泊含水量最高。

3.1.7 荧光

在长波紫外荧光灯下,染橙色欧泊呈微弱的浅橙色欧泊,而墨西哥火欧泊没有荧光;染蓝色欧泊呈现弱的蓝白色荧光;染黑色欧泊具有弱至无的蓝白色荧光,而澳大利亚黑欧泊呈现强的蓝白色荧光。

3.2 红外光谱特征

3.2.1 红外反射光谱

将样品进行红外光谱分析。埃塞俄比亚染色欧

泊与其天然欧泊的红外吸收光谱一致,未见染剂吸收峰(图 6a),其中 $1\,099\text{ cm}^{-1}$ 归属于 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ 振动, 779 cm^{-1} 归属于 $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O})$ 振动, 474 cm^{-1} 归属于 $\delta(\text{Si-O})$ 振动(钟倩等,2013)。埃塞俄比亚欧泊与其它产地欧泊的红外光谱略有差异,墨西哥火欧泊与澳大利亚黑欧泊的 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ 振动位于 $1\,111\text{ cm}^{-1}$ 处(图 6b、6c),澳大利亚黑欧泊在 $1\,245\text{ cm}^{-1}$ 出现一个较突出的吸收肩,而埃塞俄比亚与墨西哥欧泊则不明显。

3.2.2 浸泡后挥发残留物的显微红外光谱分析

将不同颜色的染色欧泊分别放入盛有 3 种无色溶剂(等离子水、酒精、丙酮)的试管中浸泡,试管材料为聚丙烯,不溶于水、酒精和丙酮。溶剂用量为 2~3 mL 之间,浸泡时间视溶剂变色浓度而定,从 3 d 至

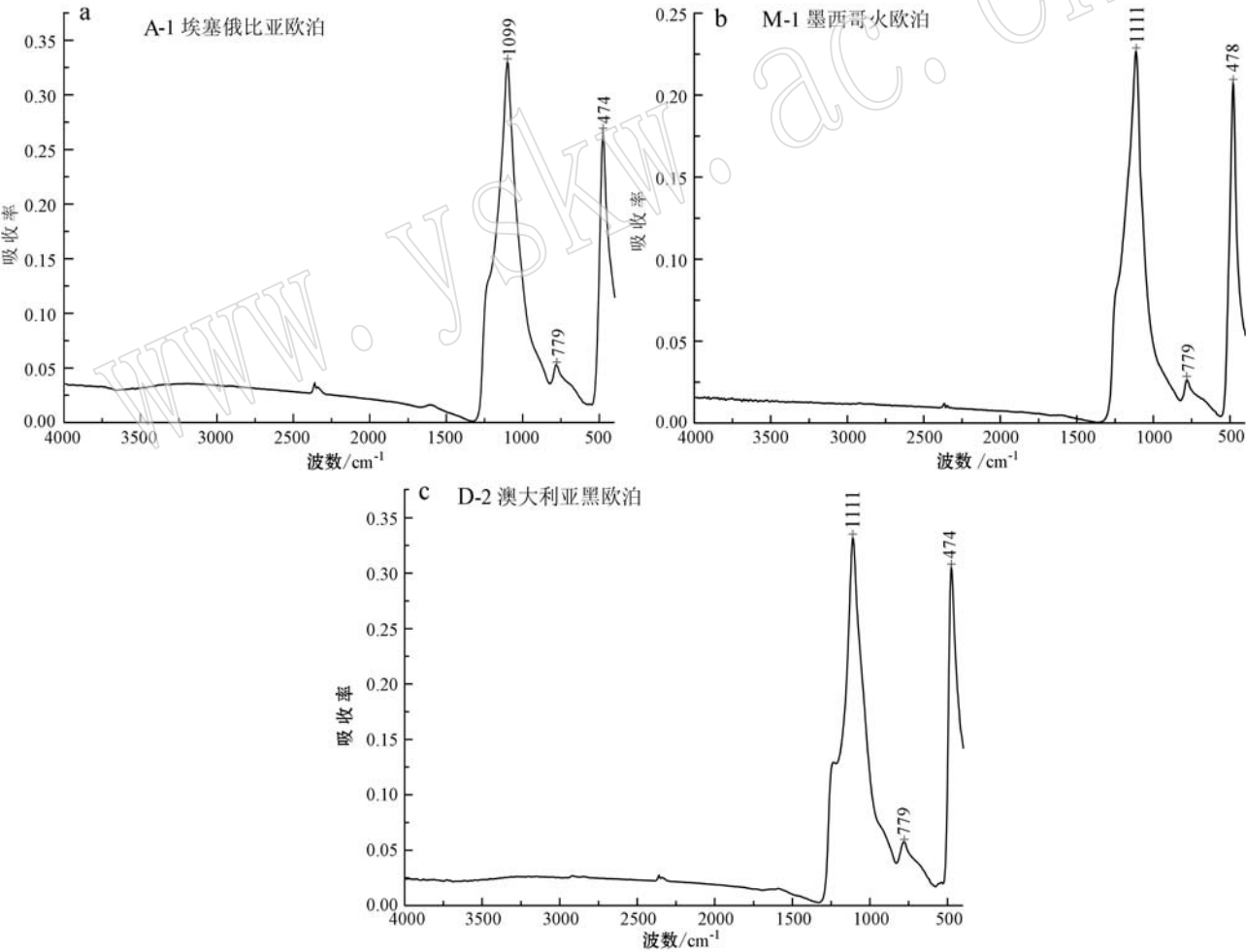


图 6 不同产地欧泊的红外反射光谱

Fig. 6 Infrared spectra of opals from different locations

9 d 不等。将浸泡后变色的溶液倒入小烧杯中,除等离子水溶液放入烘箱中在 30℃ 下挥发外,其它溶液

均在常温下挥发,将挥发残留物进行显微红外光谱分析。与此同时,分别取同等剂量的溶剂在同样条

件下进行挥发做并行实验,溶剂挥发完毕后没有残留物,以排除变色溶液残留物来自于溶剂的可能。

(1) 染橙色欧泊浸泡褪色实验

将染橙色样品分别放入水中、酒精、丙酮中浸

泡,随着时间的变化,液体慢慢变橙,说明该种染料均溶于这 3 种试剂,同等时间下,丙酮溶液橙色的浓度要强于水与酒精(图 7、8),说明染橙色样品在丙酮中更容易褪色。

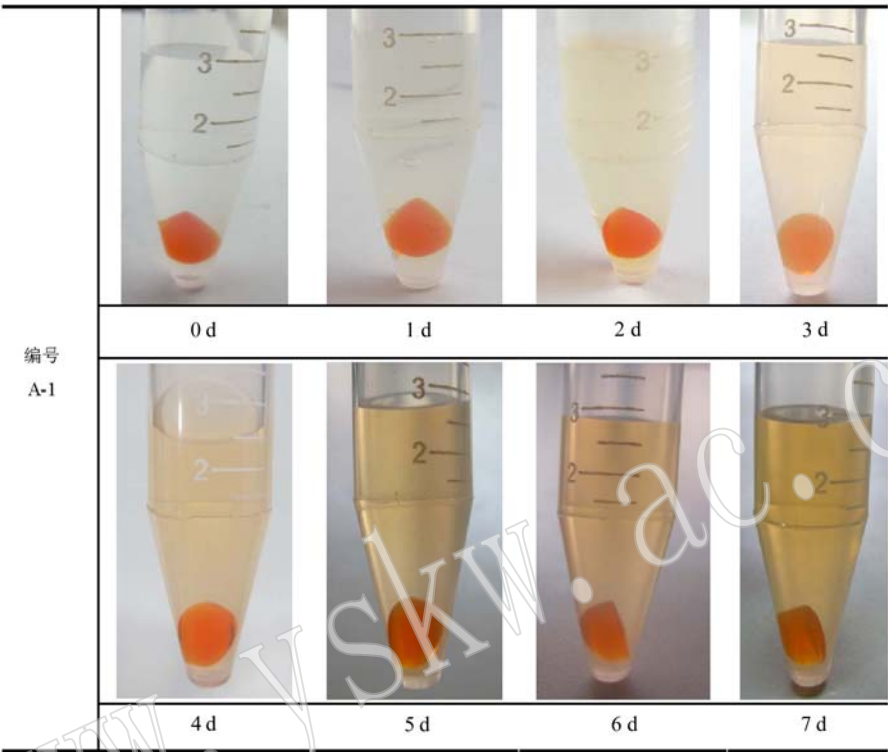


图 7 染橙色欧泊样品 A-1 浸泡于等离子水中溶剂的颜色变化
Fig. 7 Color changes of solvent caused by dyed orange opal sample A-1 soaked in ionized water

将染橙色样品放入等离子水中浸泡一周后的溶液倒入小烧杯中,放入烘箱中,在 30℃ 下挥发干净,取橙色挥发残留物(图 9a、9b)微量进行显微红外光谱分析。

等离子水浸泡挥发残留物的显微红外光谱图如图 10a 所示,其中 1 565、1 419 cm^{-1} 强峰与羧酸根离子有关,15 65 cm^{-1} 归属于 (COO^-) 的反对称伸缩振动,1 419 cm^{-1} 归属于 (COO^-) 的对称伸缩振动,1 122 cm^{-1} 峰归属于酯的 C—O—C 伸缩振动,2 927、2 854 cm^{-1} 归属于 CH_2 的伸缩振动,1 732 cm^{-1} 吸收峰归属于酯羰基 C=O 伸缩振动。

将染橙色样品放入酒精中浸泡 3 d 后的溶液倒入小烧杯中,在常温下挥发,其橙色挥发残留物(图 9c)的红外光谱如图 10b 所示,其中 2 923 cm^{-1} 、2 854 cm^{-1} 归属于 CH_2 的伸缩振动,1 732 cm^{-1} 吸收峰归属于酯羰基 C=O 伸缩振动,1 577 cm^{-1} 强峰归属于羧酸根离子 (COO^-) 的反对称伸缩振动,1 118

cm^{-1} 峰归属于酯的 C—O—C 伸缩振动。
丙酮浸泡染橙色样品 3 d 后的溶液挥发残留物为亦为橙色(图 9d),其显微红外光谱如图 10c 所示,其与谱库中的一种硬脂酸钙 (calcium soap stearic acid) 和表面活性剂的混合物相近,其中 2 923、2 854 cm^{-1} 归属于 CH_2 的伸缩振动,1 732 cm^{-1} 吸收峰归属于酯羰基 C=O 伸缩振动,1 577 强峰归属于羧酸根离子 (COO^-) 的反对称伸缩振动,1 539 cm^{-1} 归属于芳环的骨架振动,1 419 cm^{-1} 弱吸收峰归属于 (COO^-) 的对称伸缩振动。

(2) 染蓝色欧泊浸泡褪色实验

将染蓝色样品放入水中、丙酮中浸泡数天,液体颜色没有改变,而放入酒精中浸泡 1 d 后,可见液体开始变蓝(图 11)。将浸泡一周后的酒精溶液倒入小烧杯中,常温下,挥发干净,取蓝色蒸发残留物(图 12)微量进行显微红外光谱分析。红外光谱如图 13 所示,其中 2 923、2 854 cm^{-1} 归属于 CH_2 的伸缩振

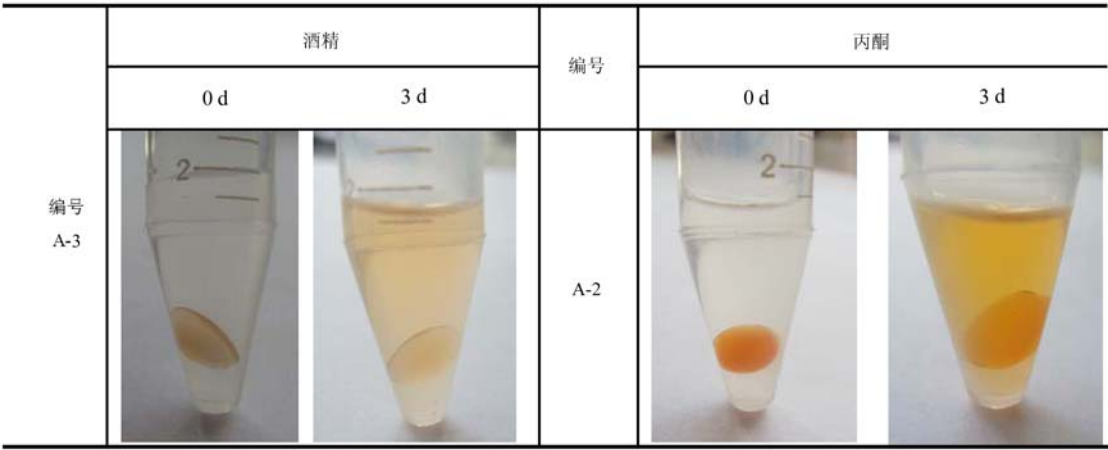


图 8 染橙色欧泊浸泡于酒精及丙酮中溶剂的颜色变化

Fig. 8 Color changes of solvents caused by dyed orange opals soaked in alcohol and acetone

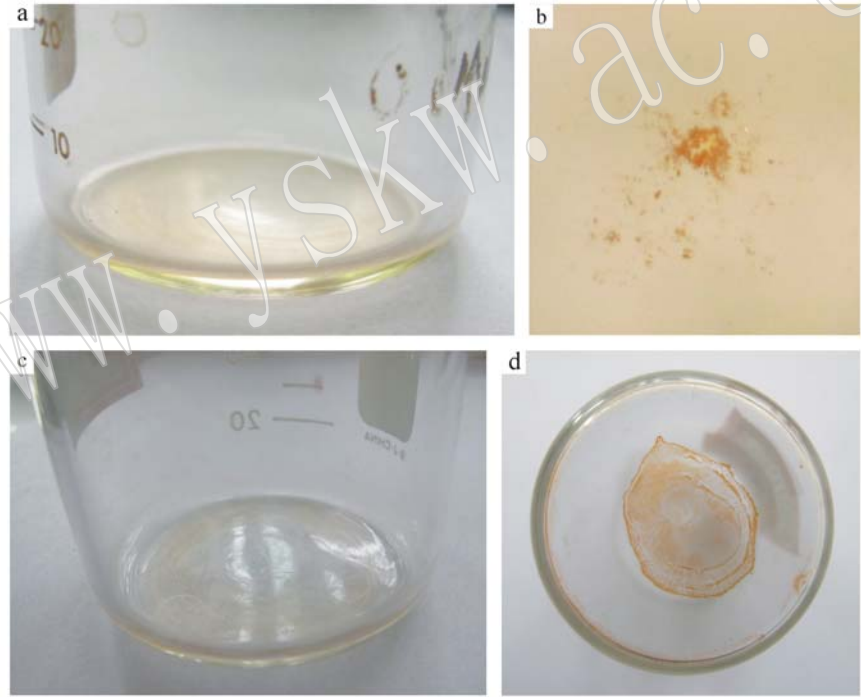


图 9 染橙色欧泊样品浸泡于不同溶剂后的挥发残留物

Fig. 9 Solutions volatile residue of dyed orange opals samples soaked in different solvents

a—样品 A-1 浸泡于等离子水后的挥发残余物；b—样品 A-1 浸泡于等离子水后的挥发残余物(放大倍数 45×)；c—样品 A-3 浸泡于酒精后的挥发残余物；d—样品 A-2 浸泡于丙酮后的挥发残余物

a—solution volatile residue of sample No. A-1 soaked in ionized water; b—solution volatile residue of sample No. A-1 soaked in ionized water (45×); c—solution volatile residue of sample No. A-3 soaked in alcohol; d—solution volatile residue of sample No. A-2 soaked in acetone

动, $1\,585\text{ cm}^{-1}$ 归属于羧酸盐 COO^- 离子的反对称伸缩振动, $1\,122\text{ cm}^{-1}$ 峰归属于 C—O—C 的碳氧伸缩振动。

(3) 染黑色欧泊浸泡褪色实验

将染黑色样品分别放入等离子水、酒精、丙酮中浸泡数天。随着时间的推移, 等离子水溶液 9 d 后的溶液分别倒入小烧杯中, 逐渐变成浅褐粉色, 酒精溶液逐渐变成蓝灰色, 而丙酮溶液则变成黄灰色(图

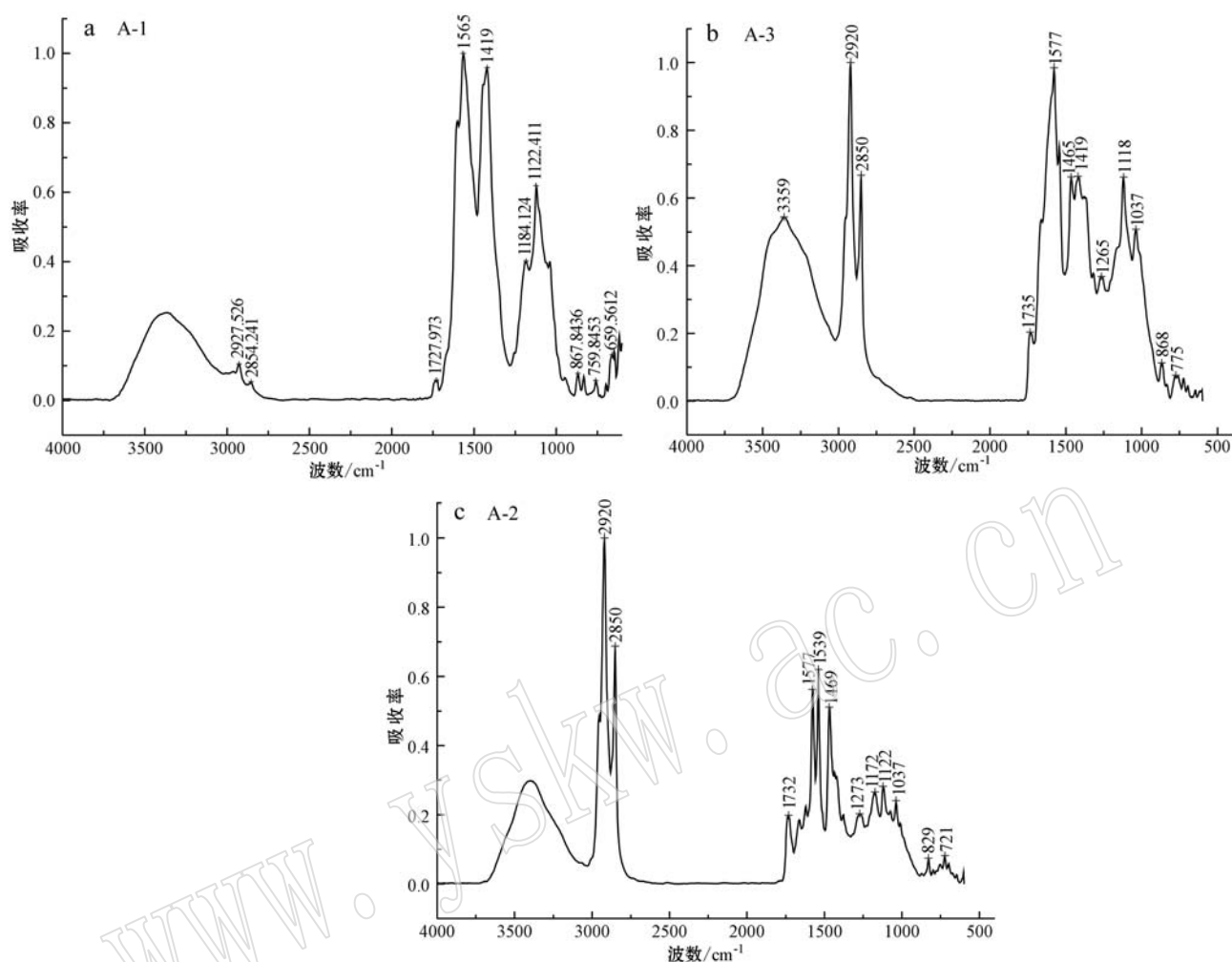


图 10 染橙色欧泊样品浸泡于不同溶剂后挥发残留物的显微红外光谱

Fig. 10 Micro-infrared spectrum of volatile residue of dyed orange opals samples soaked in different solvents

a—样品 A-1 浸泡于离子水后的挥发残留物; b—样品 A-3 浸泡于酒精后的挥发残留物; c—样品 A-2 浸泡于丙酮后的挥发残留物

a—solution volatile residue of sample No. A-1 soaked in ionized water; b—solution volatile residue of sample No. A-3 soaked in alcohol;

c—solution volatile residue of sample No. A-2 soaked in acetone

14)。将浸泡 9 d 后的溶液分别倒入小烧杯中, 常温下挥发干净, 取挥发残留物微量进行显微红外光谱分析, 红外光谱图如图 17 所示。

等离子水浸泡挥发后残留物为褐粉色(图 15a), 其显微红外光谱(图 16a)中, 1596 、 1415 cm^{-1} 吸收峰与羧酸根离子有关, 1084 cm^{-1} 强峰与硫酸根离子有关。

酒精浸泡挥发后残留物为蓝灰色(图 15b、15c), 其显微红外光谱(图 16b、16c)与谱库中的邻苯二甲酸酯的谱图相近, 其中 3071 cm^{-1} 归属于苯环上的 $=\text{CH}$ 伸缩振动, 2923 、 2854 cm^{-1} 归属于 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动, 2923 、 2854 cm^{-1} 峰很强, 说明酯的烷基链很长, 1728 cm^{-1} 吸收峰归属于酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1581 cm^{-1} 与羧酸根离子或芳环的骨架振动有

关, 1462 cm^{-1} 归属于 CH_3 不对称弯曲振动与 CH_2 对称弯曲振动的叠加, 1274 cm^{-1} 归属于 $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 的不对称伸缩振动, 1122 cm^{-1} 归属于 $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 的对称伸缩振动, 743 cm^{-1} 归属于 $=\text{CH}$ 的面外弯曲振动(翁诗甫, 2005)。

丙酮浸泡蒸发后残留物亦为蓝灰色(图 15d), 其显微红外光谱(图 16d)与谱库中的一种硬脂酸钙(calcium soap stearic acid)和表面活性剂的混合物相近, 其中 2923 、 2854 cm^{-1} 归属于 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动, 1577 cm^{-1} 强峰归属于羧酸根离子 (COO^-) 的反对称伸缩振动, 1539 cm^{-1} 归属于芳环的骨架振动, 1419 cm^{-1} 弱吸收峰归属于 (COO^-) 的对称伸缩振动(翁诗甫, 2005)。

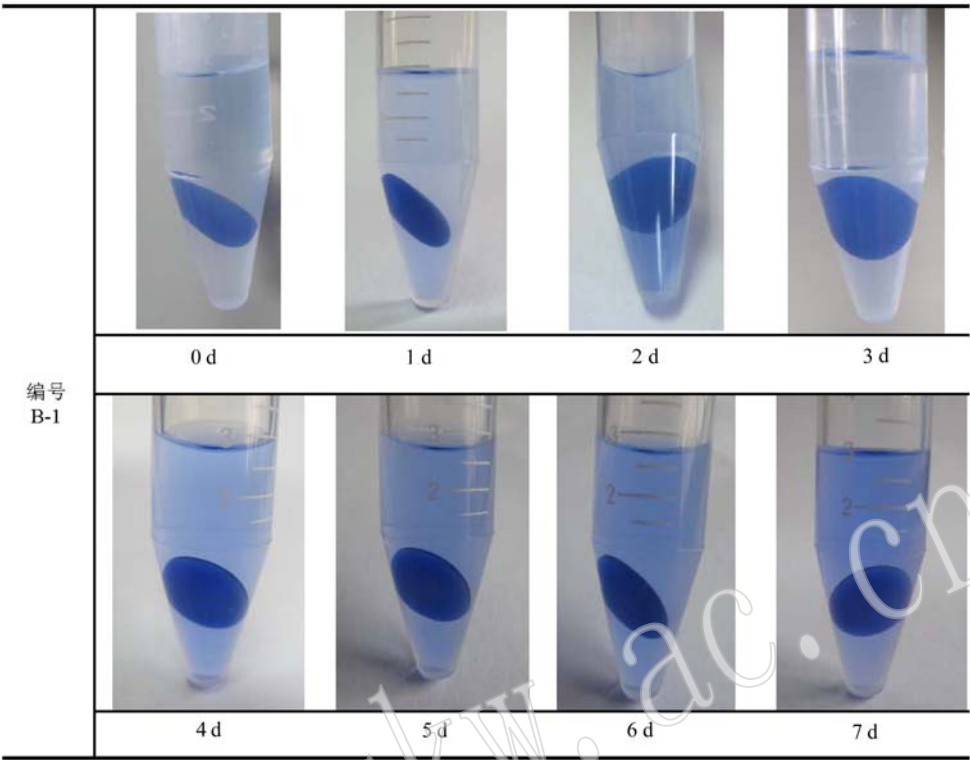


图 11 染蓝色欧泊样品 B-1 浸泡于酒精中溶剂的颜色变化

Fig. 11 Color changes of solvent caused by dyed blue opal sample No. B-1 soaked in alcohol

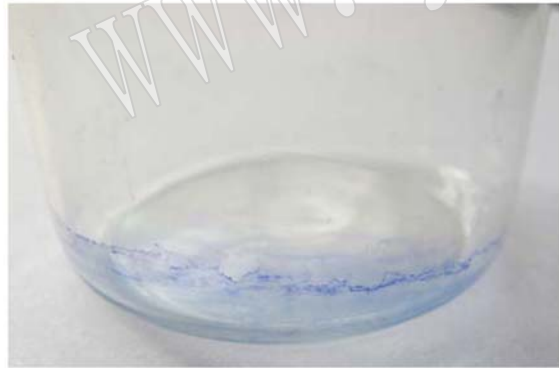


图 12 染蓝色欧泊样品 B-1 浸泡于酒精后的挥发残留物

Fig. 12 Solution volatile residue of dyed blue opal sample No. B-1 soaked in alcohol

通过浸泡不同颜色的染色欧泊褪色实验及对挥发残留物的分析,可以得出,该种埃塞俄比亚染色欧泊主要是通过浸泡于不同颜色的化学颜料上色,浸泡过程中往往添加含有羧酸根离子的表面活性剂或颜料超分散剂(如邻苯二甲酸酯),以使颜料颗粒充分润湿、分散,进而使其染色更加均匀,着色更加稳定(陈荣圻,2007)。

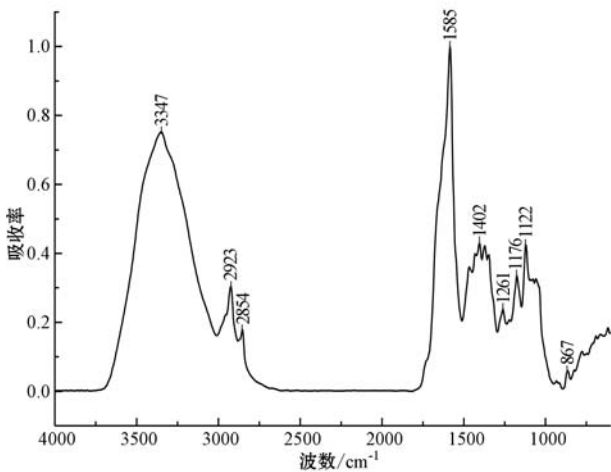


图 13 用酒精浸泡染蓝色欧泊样品 B-1 后的挥发残留物的显微红外光谱

Fig. 13 Micro-infrared spectrum of solution volatile residue of dyed blue opal sample No. B-1 soaked in alcohol

3.3 拉曼光谱特征

拉曼图谱如图 17 所示。埃塞俄比亚白欧泊在 $3\,369$ 、 $1\,070$ 、 939 、 785 、 330 、 175 cm^{-1} 出现拉曼峰(图 17a),其中 $3\,369\text{ cm}^{-1}$ 为热效应峰, 330 cm^{-1} 与 Si—O

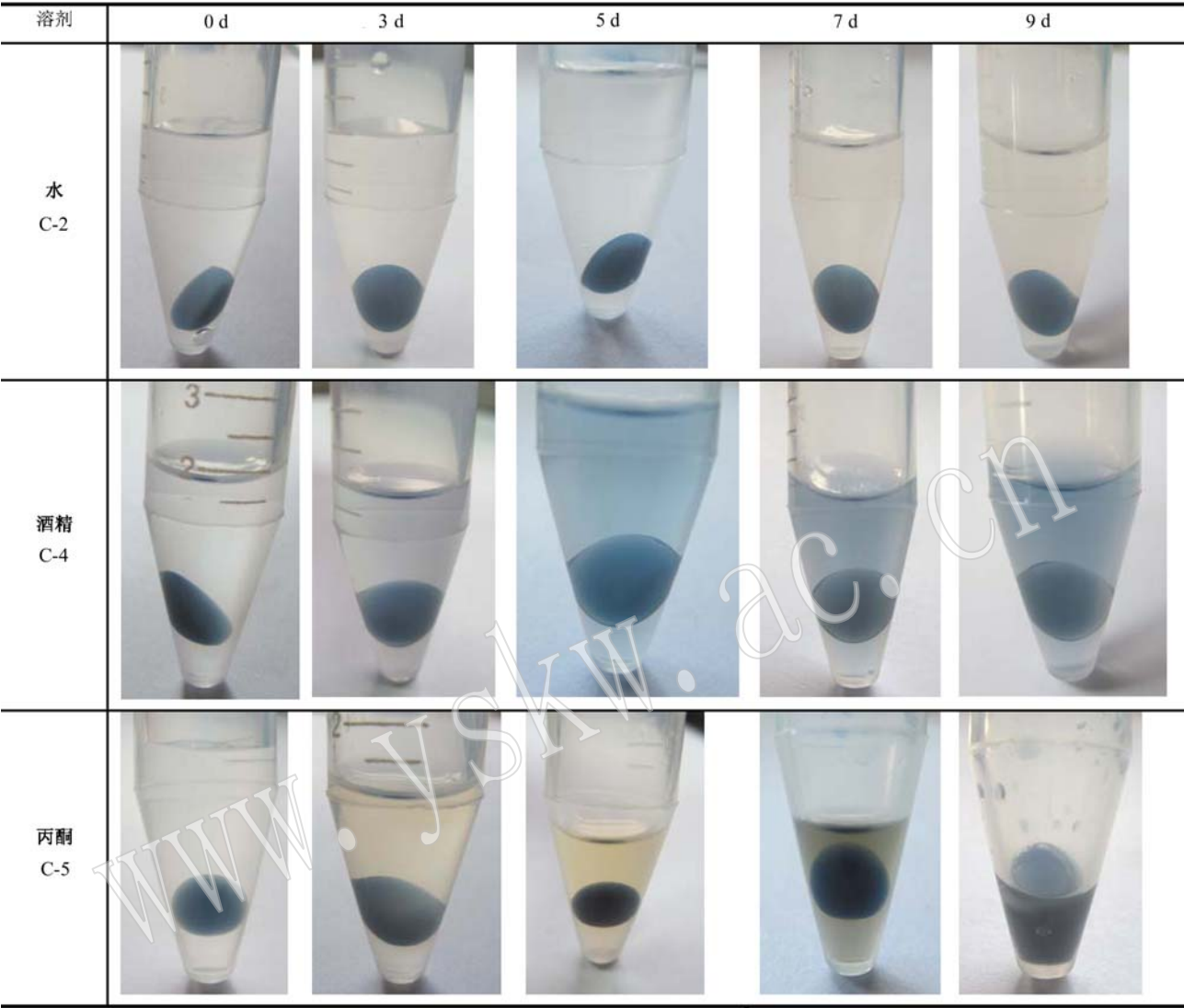


图 14 染黑色欧泊浸泡于水、酒精、丙酮中溶剂的颜色变化

Fig. 14 Color changes of solvents caused by dyed black opals soaked in water, alcohol and acetone

振动有关。染色欧泊则出现了很强的荧光背景及弱的热效应峰 $3\,362\text{ cm}^{-1}$ ，拉曼散射峰很弱(图 17b)。墨西哥火欧泊由于其体色很深，也产生了很强的荧光背景，但其热效应峰 $3\,362\text{ cm}^{-1}$ 很强。

3.4 紫外可见光光谱特征

紫外可见光吸收光谱如图 18 所示，可见埃塞俄比亚染色欧泊与天然欧泊的吸收光谱不同。染橙色欧泊在 500、708 nm 附近存在吸收带，染蓝色欧泊在 580 nm 附近有宽的吸收带，染黑色欧泊在 490、630 nm 存在较宽的吸收，而天然火欧泊不存在明显的吸收带，天然黑欧泊在 290 nm 处存在吸收带。

3.5 染色实验

埃塞俄比亚欧泊中的孔隙度相对较大，吸附性更强，故而相对澳大利亚欧泊容易吸水脱水，浸泡染色剂容易上色。为此，我们特地进行埃塞俄比亚及澳大利亚欧泊的染色实验(表 3)。将埃塞俄比亚白色欧泊样品，浸泡在不同颜色的染色剂中，发现在橙色及橘红色染料中染色效果最好，染色比较均匀，在其溶液中浸泡不足 1 d 便将白色样品染成橙色或橘红色，而在蓝色及棕黑色溶液中较难染色，浸泡 5 d，仅在样品的边缘、磨痕处有线状或团状染料的富集，染色不均匀。在蓝色、黑色墨水中浸泡数天，则很难染

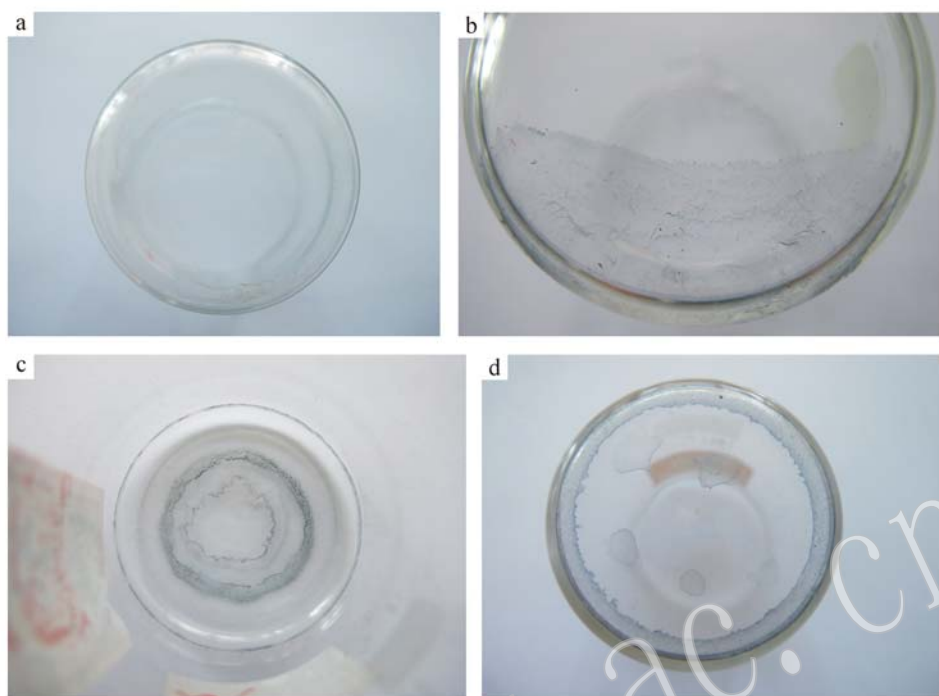


图 15 染黑色欧泊浸泡等离子水、酒精、丙酮后的挥发残留物

Fig. 15 Volatile residues of dyed black opals soaked in water, alcohol and acetone

- a—样品 C-2 浸泡于等离子水后的挥发残留物；b—样品 C-4 浸泡于酒精后的挥发残留物；c—样品 C-1 浸泡于酒精后的挥发残留物；d—样品 C-5 浸泡于丙酮后的残留物
- a—solution volatile residue of sample No. C-2 soaked in ionized water; b—solution volatile residue of sample No. C-4 soaked in alcohol; c—solution volatile residue of sample No. C-1 soaked in alcohol; d—solution volatile residue of sample No. C-5 soaked in acetone

上颜色。之所以有些染料能使埃塞俄比亚欧泊上色,而有些不能,可能是由于染料溶液中存在大量大分子团,或染料本身为大分子(如孔雀石绿染料),或染料溶液为胶体溶液(如墨水、木质素磺酸钠),而使得染料难以进入欧泊孔隙。

而将澳大利亚白欧泊浸泡在任意一种染料中都很难染上颜色。这也说明埃塞俄比亚欧泊中孔隙度相对较大,吸水性及对染料的吸附性相对较强,使得某些体积小于其孔隙的染料分子能够进去。欧泊染色的难易程度与 SiO_2 球粒的孔隙度有关。

4 结论

综上所述,该种埃塞俄比亚染色欧泊主要是通过浸泡于不同颜色的溶液中上色。该种埃塞俄比亚染色欧泊的主要特征如下:

(1) 埃塞俄比亚染色欧泊呈亚透明至微透明,染橙色和蓝色样品具有弱至强的变彩,染黑色样品

体色以灰蓝色或黄灰色为主,具有强烈的红色、黄色、绿色和蓝色变彩。透射光下照射,染黑色欧泊具有强至弱的红色调及明显的染剂不均匀富集现象。

(2) 埃塞俄比亚染色欧泊和其未染色欧泊一样吸水性,吸水后密度、质量均有所增加,透明度增强,变彩可能会有所增强,也可能会有所减弱。埃塞俄比亚染色欧泊密度和折射率与其天然欧泊相吻合,密度范围为 $1.63 \sim 1.86 \text{ g/cm}^3$,折射率在 1.40 (点测)左右,均低于澳大利亚与墨西哥的欧泊。

(3) 在高倍显微镜下观察,染色样品颜色分布不均,内部常见色点、色斑、色块或色团分布,在表面部位色素富集现象更为明显,常见染剂沿着边缘、刮痕或凹坑处富集。

(4) 染色欧泊浸泡在不同的溶剂中会使溶剂变色;对不同溶液挥发残留物的显微红外光谱分析表明,染色浸泡过程中往往添加含有羧酸根离子的表面活性剂或颜料超分散剂(如邻苯二甲酸酯),以使颜料颗粒分散更加均匀。

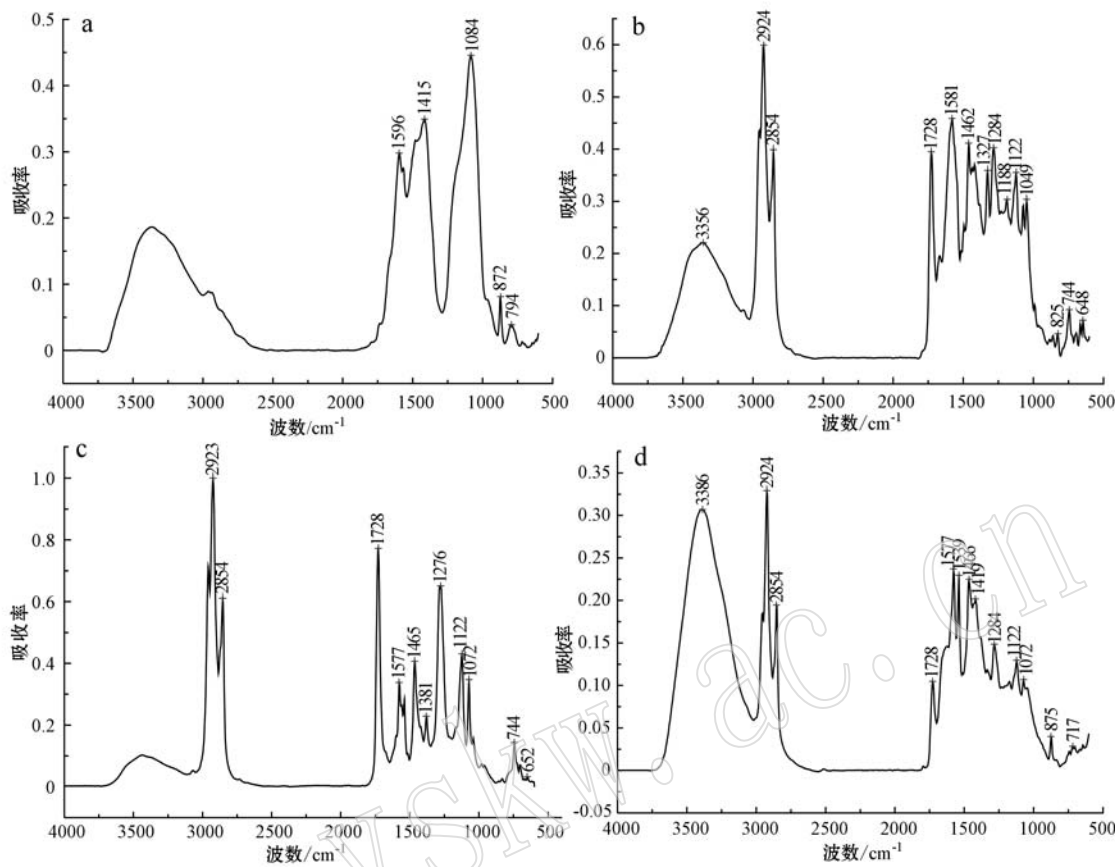


图 16 染黑色欧泊浸泡不同溶剂挥发残留物的显微红外光谱

Fig. 16 Micro-infrared spectrum of solutions volatile residue of dyed black opals soaked in different solvents

a—样品 C-2 浸泡于等离子水后的挥发残留物；b—样品 C-4 浸泡于酒精后的挥发残留物；c—样品 C-1 浸泡于酒精后的挥发残留物；
d—样品 C-5 浸泡于丙酮后的残留物

a—solution volatile residue of sample No. C-2 soaked in ionized water; b—solution volatile residue of sample No. C-4 soaked in alcohol;
c—solution volatile residue of sample No. C-1 soaked in alcohol; d—solution volatile residue of sample No. C-5 soaked in acetone

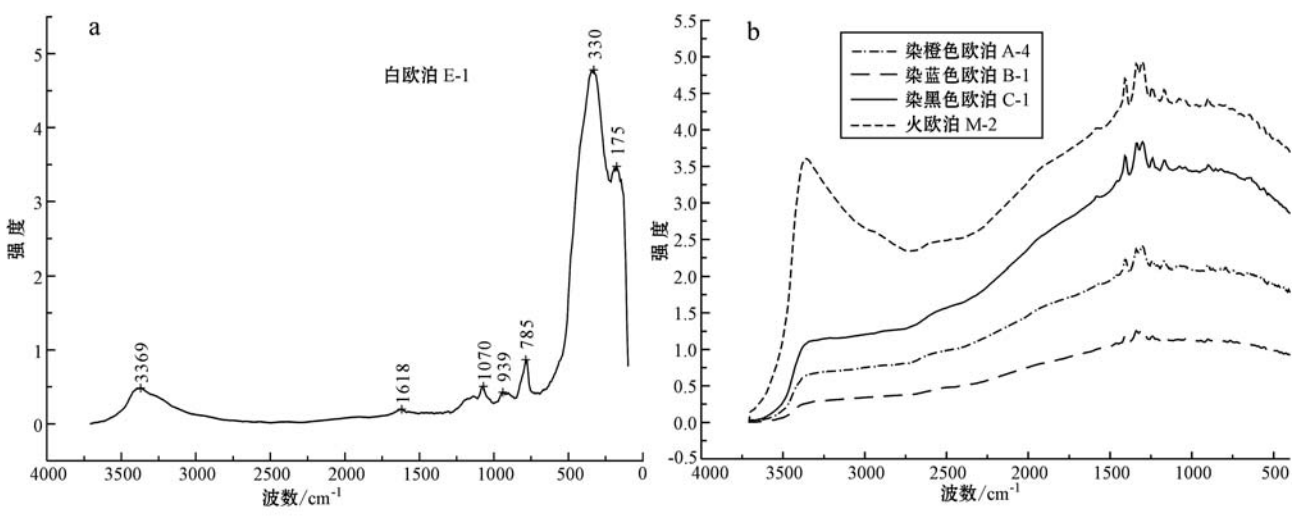


图 17 欧泊及染色欧泊样品的拉曼光谱

Fig. 17 Raman spectra of opals and dyed opals samples

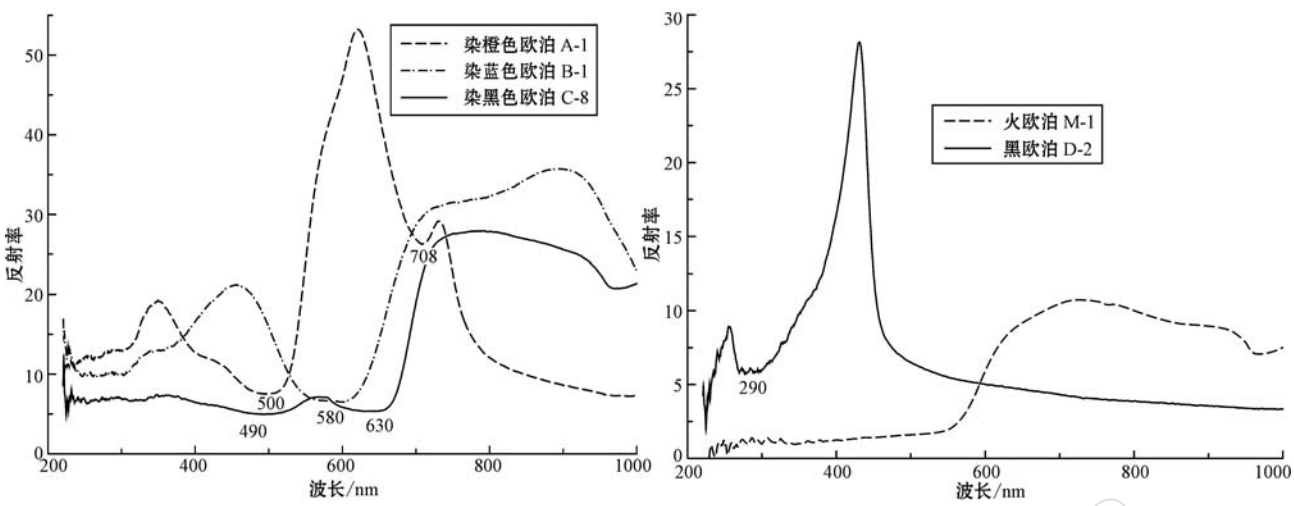


图 18 欧泊与染色欧泊样品的紫外可见光吸收光谱
Fig. 18 UV-Vis absorption spectrum of opals and dyed opals samples

表 3 埃塞俄比亚及澳大利亚欧泊的染色实验
Table 3 Dye experiment of opals from Ethiopia and Australia

编号	名称	浸泡前	染料名称	溶液颜色	染色难易程度	浸泡后
R-1	埃塞俄比亚欧泊		重铬酸钾	橙色	易染	
R-2	埃塞俄比亚欧泊		橙黄 II	橙色	易染	
R-3	埃塞俄比亚欧泊		配制染料（橙黄 II+孔雀石绿+硫酸钠+改性木质素磺酸钠）	橘红色	易染	
R-4	埃塞俄比亚欧泊		孔雀石绿+硫酸钠	蓝色	较难染	
R-5	埃塞俄比亚欧泊		改性木质素磺酸钠	棕黑色	较难染	
D-1	澳大利亚欧泊		重铬酸钾溶液	橙色	难染	

(5) 拉曼光谱表明, 染色欧泊出现了很强的荧光背景及弱的热效应峰 $3\,362\text{ cm}^{-1}$, 拉曼散射峰很弱, 与天然欧泊拉曼光谱不同; 紫外可见光分光光谱表明, 埃塞俄比亚染色欧泊与天然欧泊的吸收光谱不同。

对埃塞俄比亚欧泊的吸水实验和染色实验表明, 埃塞俄比亚欧泊孔隙度相对较大, 吸水性和对染料的吸附性相对较强, 浸泡于某些染料溶液中容易上色。

References

- Benjamin Rondeau, Emmanuel Fritsch, Francesco Mazzerro, *et al.*. 2010. Play of color opals from Wegeltena, Wollo province, Ethiopia [J]. *Gems & Gemology*, 46(2): 90~105.
- Chen Rongqi. 2001. Surface-modifying treatment of organic pigments with ultra-dispersion agents[J]. *Textile Auxiliaries*, 24(4): 1~9 (in Chinese).
- Hu Yang, Fan Luwei and Xue Qinfang. 2013. Study on filling treatment and identification characteristics of opals from Ethiopia[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 15(2): 32~37(in Chinese).
- Larry Tai-An Lai. 2013. Water immersion reveals dye in fire opals[J]. *Gems & Gemology*, 49(3).
- Nathan Renfro, Shane F and McClure. 2011. Dyed purple hydrophane opals[J]. *Gems & Gemology*, 47(4): 260~270.
- Pan Zhaolu. 1993. *Crystallography and Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Qin Shan and Wang Changqiu. 2005. *Mineralogy Basis*[M]. Peking University Press(in Chinese).
- Song Xiaoyan. 2013. Research on Adsorption Performance of Dye onto Opal and Heavy Metals onto Opal-Dye Sludge[D]. Dalian University of Technology(in Chinese).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1987. *Systematic Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Weng Shifu. 2005. *FTIR* [M]. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese).
- Zhong Qian, Qi Lijian, Shao Huijuan, *et al.*. 2013. Gemological characteristics of green opals from Brazil[J]. *Gems & Gemology*, 15(4): 29~36(in Chinese).
- ## 附中文参考文献
- 陈荣圻. 2007. 有机染料超分散剂表面改性[J]. *印染助剂*, 24(4): 1~9.
- 胡 洋, 范陆薇, 薛秦芳. 2013. 埃塞俄比亚欧泊充填处理及鉴定特征研究[J]. *宝石和宝石学杂志*, 15(2): 32~37.
- 潘兆镛. 1993. *结晶学与矿物学*[M]. 北京: 地质出版社.
- 秦 善, 王长秋. 2006. *矿物学基础*[M]. 北京大学出版社.
- 宋小燕. 2013. 修饰蛋白石次序吸附染料及重金属特性研究[D]. 大连理工大学.
- 王 濮, 潘兆镛, 翁玲宝. 1987. *系统矿物学*[M]. 北京: 地质出版社.
- 翁诗甫. 2005. *傅里叶变换红外光谱仪*[M]. 化学工业出版社.
- 钟 倩, 元利剑, 邵慧娟, 等. 2013. 巴西绿欧泊的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 15(4): 29~36.