

埃塞俄比亚 Wollo 地区 Hydrophane 欧泊吸水性的初步探讨

孙雪莹, 郜玉杰, 赵慧欣

摘要

近年来, 埃塞俄比亚欧泊迅速涌入珠宝市场, 引起了广泛的研究兴趣。本文运用傅里叶红外光谱、拉曼光谱及紫外-可见光分光光度计对埃塞俄比亚 Wollo 地区的 Hydrophane 欧泊进行了谱学分析, 并与黑欧泊、白欧泊与水欧泊进行了对比。此外, 通过浸水实验证明了其吸水性。结果显示, 1098 cm^{-1} 附近的红外吸收峰和较强的 970 nm 附近吸收峰是判定 Hydrophane 欧泊的有效依据。拉曼光谱指示该批 Hydrophane 欧泊为 Opal-CT 型。浸水实验表明 Hydrophane 欧泊的孔隙度较高, 具有较强的吸水性, 经浸水后, 由于水分子充填孔隙, 漫反射作用降低, 导致重量增加, 变彩消失, 透明度增加。

引言

欧泊是一种非晶质或结晶程度较差的材料, 由结构高度无序的含水二氧化硅 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 微球组成 (Jones and Segnit, 1971; Webster, 1975; Leechman, 1984)。据报道, 埃塞俄比亚欧泊最早于 1994 年在北部谢瓦省的 Menz Gishe 地区被发现, 并于 1994 年 2 月在 ICA 公报中被首次报道 (Barot, 1994; Koivula et al., 1994)。该欧泊矿区位于 Mezezo 北部。大多数欧泊呈瘤状 (nodules), 属于火山成因, 其外附有一层流纹岩风化层 (Johnson et al., 1996; Downing, 2017)。然而, 这种欧泊绝大部分都易于开裂且不稳定。因此, 市场对该矿区欧泊的关注度并不高。

2008 年, 在埃塞俄比亚 Wollo 省 Wegel Tena 小镇附近发现了一个新的欧泊矿床, 该矿区的欧泊同样属于火山成因, 种类繁多 (Fritsch and Rondeau, 2009; Rondeau et al., 2009)。Wegel Tena 周围的整个区域由厚火山沉积层 (>3,000 米) 组成, 玄武岩和流纹岩熔结凝灰岩呈交替层状出现 (Rondeau et al., 2010)。与之前在 Mezezo 附近发现的欧泊不同, 这个新发现的材料具有浅色体色且不常见变色现象, 更加类似于在澳大利亚和巴西产出的沉积成因的欧泊 (Rondeau et al., 2010)。在 2011 年图森展上, 来自 Wollo 的欧泊大量涌现。由于其特殊的光学现象和可接受的价格,

Wollo 欧泊, 也被称为 Wello 欧泊, 被市场广泛接受, 并被应用于珠宝首饰中。

诸多研究人员对该材料进行了研究。“指状变彩”(互相穿插的变彩色斑图案)是 Wollo 欧泊的典型特征。Rondeau (Rondeau et al., 2013) 首次推演了该变彩形成的过程, 涉及沉积、优先改变、沉淀、干燥和凝固等过程。Wollo 欧泊中二氧化硅微球的直径 ($d = 80\text{--}500\text{ nm}$) 和微球团聚物 ($d = 200\text{--}580\text{ nm}$) 满足了对可见光衍射的条件, 且硅球的层厚度 ($h = 120\text{--}200\text{ nm}$) 满足薄膜干涉的条件 (Zhao, et al., 2020)。由于孔隙率相对较大, 对染料的吸附能力强, 埃塞俄比亚欧泊是染色处理的最佳选择, 它可以浸泡在不同颜色的化学溶液中染色 (Yu et al., 2014)。

然而, 埃塞俄比亚 Hydrophane 欧泊与其他类型材料的吸水性差异对比研究仍较为缺乏。本次研究旨在全面呈现 Hydrophane 欧泊的吸水性特征, 以避免混淆, 完善认知。我们进行了综合光谱研究和吸水性实验。此外, 本次研究可以为无损鉴别 Hydrophane 欧泊提供新思路。

注: 本文翻译自 Sun X.Y., Gao Y.J., Zhao H.X. (2021) Preliminary Study on Hygroscopicity of Hydrophane Opal from Wollo Province, Ethiopia. Gemology Frontier, Vol. 2, No. 3, pp. 137-146.

若本文与原文内容存在差异, 以原文内容为主。

样品及测试方法

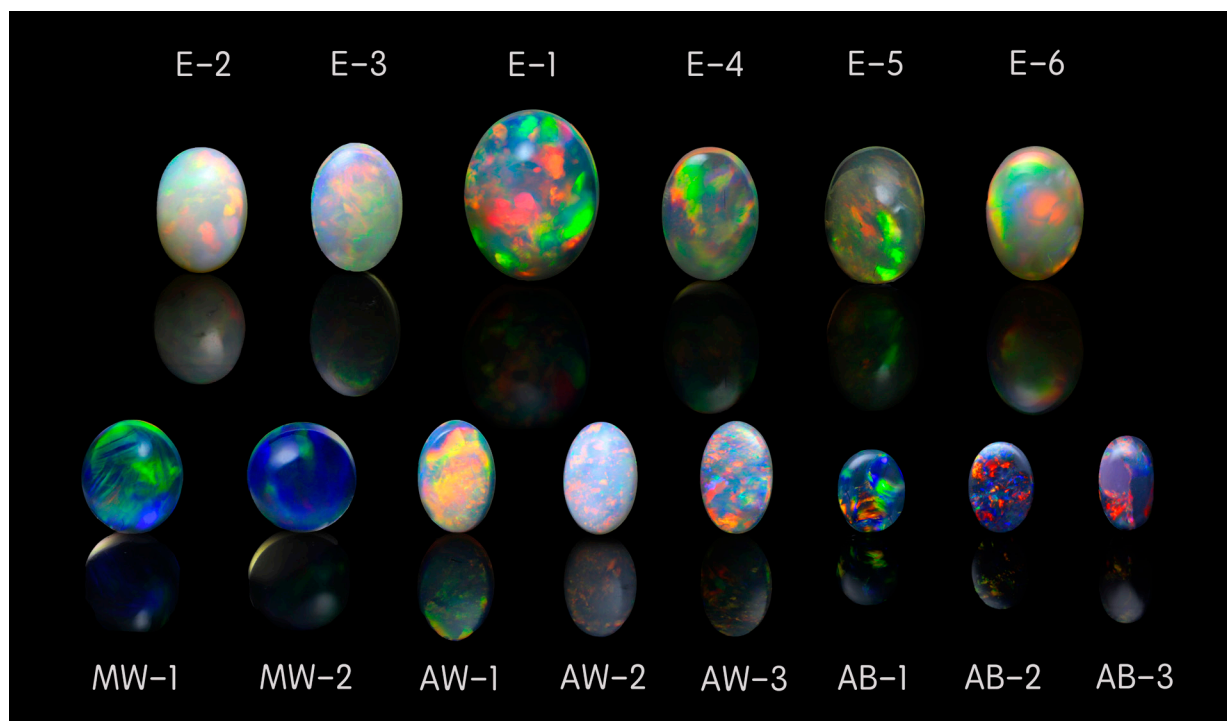


图1 欧泊样品。拍摄：赵慧欣。



图2该欧泊矿床位于埃塞俄比亚中北部，靠近Wegel Tena小镇（修改自Rondeau et al., 2010）。绘制：赵慧欣。

本次研究样品（图1）为6颗埃塞俄比亚Wollo地区（图2）的Hydrophane欧泊（E-1~E-6，重量范围0.43-2.19ct）及3颗澳大利亚黑欧泊（AB-1~AB-3）、3颗澳大利亚白欧泊（AW-1~AW-3）、2颗墨西哥水欧泊（MW-1~MW-2），为椭圆形素面，均可见变彩现象，如图1所示，购买于Cody Opal公司。

本次研究使用配备双目显微镜的照相机对样品进行拍照，放大倍数最高可达100倍。

傅里叶变换红外光谱（FTIR）是在 TENSOR II 红外光谱仪上进行的。实验条件为：光谱范围 $400-2000\text{cm}^{-1}$ ，信噪比 4000:1，光谱分辨率 4cm^{-1} ，以 7.5KHz 的扫描速度扫描 32 次。

本实验使用的仪器是 XplorRA Horiba 共聚焦拉曼显微镜。激发波长为 785nm ，光谱仪分辨率为 4.5cm^{-1} ，测试范围 $100-1500\text{cm}^{-1}$ 。在测试前，该仪器使用硅片（ 520.7cm^{-1} ）进行了校准。

采用 Gem-3000 型紫外 - 可见分光光度计对样品进行分析，测试条件：积分时间 120ms，平均次数 12，平滑宽度 3nm，波长采集范围 $220\text{nm}-1000\text{nm}$ 。

测试结果与讨论

基本宝石学特征

本次研究用欧泊均呈椭圆形弧面，体色为无色、近白色或浅黄色，透明 - 不透明，这些研究样品均购于 Cody Opal 公司。其中 6 个 hydrophane 欧泊的点测折射率范围为 1.45-1.47。所有样品在长波紫外线照射下均呈现中等至强的蓝荧光。表 1 细致呈现了每颗研究样品的宝石学基本性质。






样品 E-1、E-2 可见独特的“digit pattern”（指状变彩），因形似手指而得名，是埃塞俄比亚欧泊的典型特征 (Rondeau et al., 2010)。这些变彩由近乎平行的柱状结构组成，透明度、变彩颜色各异，其间由均匀连续的基质隔开 (图 3A-C)。通过更为细致的观察，平行柱状结构显示出相似的衍射颜色，这可能是由方向稍有偏差的硅球所致 (图 3C)。此外，从红色（底部）到黄色再到绿色（顶部）的衍射颜色的转变表明球体在重力的控制下有规律地按照大小排列 (Rondeau et al., 2013)。正如 Rondeau 等提出的“指状变彩”形成的模型，二氧化硅的水合球体结合成棱形的垂直柱体并逐渐分裂成相邻的多个柱体，横截面呈多边形。水或其他流体的侵入逐渐改变柱状结构的边界，从并列的规则多边形变成圆化多边形 (Rondeau et al., 2013)。其他样品还显示了其他图案，包括片状、带状和火焰状 (图 3D-F)。

红外吸收光谱特征

测试结果表明，欧泊样品在 400-2000 cm^{-1} 范围内的吸收峰主要与 Si-O-Si 的振动相关 (Farmer, 1974; Adamo et al., 2010)，其谱峰归属如下表 2。具体而言，1115 cm^{-1} 和 780 cm^{-1} 峰位归属于 Si-O-Si 的反对称和对称伸缩振动，而 475 cm^{-1} 峰位与 O-Si-O 的弯曲振动相关 (Farmer, 1974; Smallwood et al., 1997)。不同种类欧泊的红外反射谱图基本相似，但 Si-O-Si 反对称伸缩振动会发生明显偏移，Hydrophane 欧泊主要在 1098 cm^{-1} 附近，而非 Hydrophane 欧泊主要在 1110-1115 cm^{-1} ，相差约 17 cm^{-1} (图 4)。该峰位的出现为判定 Hydrophane 欧泊的有效依据，而不需要进行浸水实验来区分。

表 1 欧泊样品的基本宝石学性质

编号	照片	品种	产地	重量 /ct	体色	透明度	折射率
E-1		Hydrophane 欧泊	埃塞俄比亚	2.190	无色	透明	1.45
E-2		Hydrophane 欧泊		0.685	浅黄色	半透明	1.47
E-3		Hydrophane 欧泊		0.573	无色	透明	1.44
E-4		Hydrophane 欧泊		0.488	无色	半透明	1.47
E-5		Hydrophane 欧泊		0.426	白色	微透明	1.46
E-6		Hydrophane 欧泊		0.472	浅黄色	透明	1.45
AB-1		黑欧泊	澳大利亚	0.189	黑色	不透明	-
AB-2		黑欧泊		0.220	黑色	不透明	-
AB-3		黑欧泊		0.218	黑色	不透明	-

AW-1		白欧泊		0.255	白色	不透明	-
AW-2		白欧泊	澳大利亚	0.232	白色	不透明	-
AW-3		白欧泊		0.305	白色	不透明	-
MW-1		水欧泊		0.770	无色	透明	-
			墨西哥				
MW-2		水欧泊		0.780	无色	透明	-

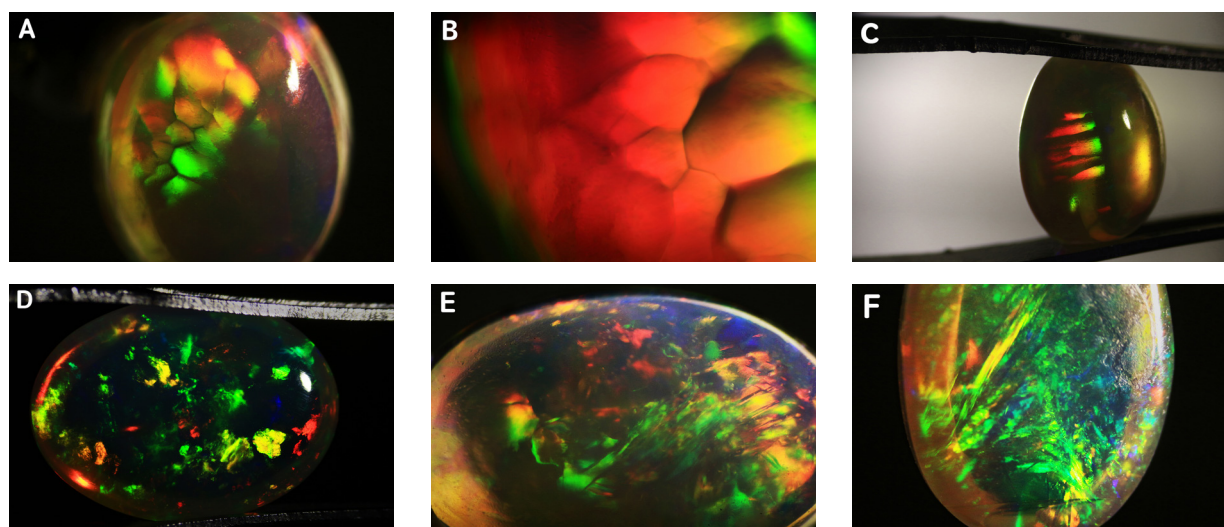


图3 Hydrophane欧泊中的多色变形。A: 从样品E-2的一侧观察, 多边形或边缘圆化的色斑呈马赛克状; 视域: 10.61 mm; B: 在更大的放大倍数下观察多边形结构, 类似马赛克结构或蜂窝状; 视域: 4.10 mm; C: 样品E-2中的指状变形; 视域: 11.09 mm; D: 样品E-1中的鳞片状变形; 视域: 10.37 mm; E: 样品E-1中的带状变形; 视域: 9.65 mm; F: 样品E-6中的火焰状变形; 视域: 6.61 mm; 拍摄: 赵慧欣。光纤照明。

表 2 欧泊特征峰的峰位归属 (Farmer, 1974)

峰位 / cm^{-1}	峰位归属
1098-1115	Vas (Si-O-Si)
777-785	Vs (Si-O-Si)
475	δ (O-Si-O)

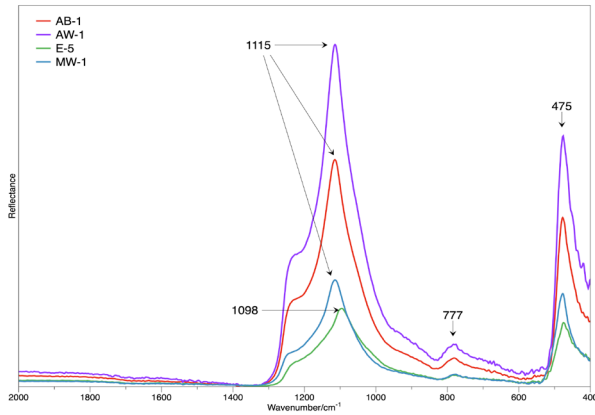


图4 澳大利亚黑欧泊和白欧泊、埃塞俄比亚Hydrophane 欧泊与墨西哥水欧泊的红外反射光谱对比。为了更好的观察，所有光谱被叠加放置。

拉曼光谱

根据 X 射线衍射 (XRD) 的结晶形态, 欧泊可分为 opal-A、-CT 和 -C 三种类型 (Jones and Segnit, 1971)。此外, 拉曼光谱 (Smallwood et al., 1997; Sodo, 2016)、红外光谱 (Day, 2008; Bobon, 2011; Chauviré, 2017)、核磁共振波谱 (Paris, 2007) 也可以帮助进行此种类型的分类。opal-A 主要为非晶态, opal-CT 为由 α -方石英(C)和 α -磷石英(T)组成的半晶质状态; opal-C 具有由 α -方石英组成的有序结构 (Jones et al., 1972; Elzea et al.; 1994)。

本研究采用拉曼光谱对研究样品进行初步分类。欧泊的拉曼光谱主要在 1100 cm^{-1} 以内的区域。所有 hydrophane 欧泊具有 307 cm^{-1} 的吸收峰。此外, 104 cm^{-1} 、 230 cm^{-1} 、 346 cm^{-1} 、 411 cm^{-1} 、 483 cm^{-1} 、 781 cm^{-1} 和 978 cm^{-1} 处也具有吸收峰 (图 5)。根据前人研究 (Sodo, 2016; Curtis et al., 2019), 本次研究的 hydrophane 欧泊属于 opal-CT 类型。

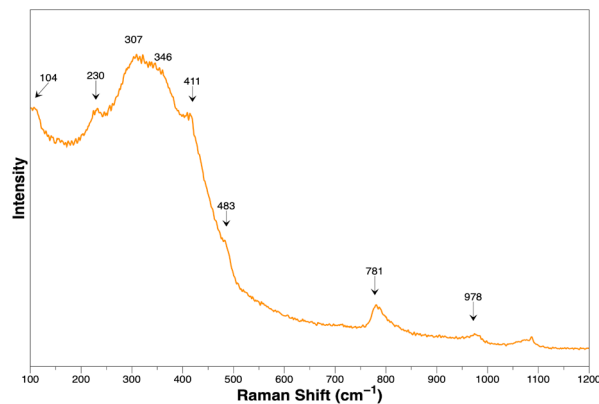


图5 埃塞俄比亚Hydrophane欧泊的拉曼光谱指示其为opal-CT类型。

紫外 - 可见 - 近红外吸收光谱

测试结果表明, 由于受到变彩色斑的影响, 具有变彩效应的欧泊的紫外图谱随测试位置而变化, 但 Hydrophane 欧泊在 970 nm 出现明显的吸收峰, 而其他种类欧泊在此处的吸收峰均较弱 (图 6)。

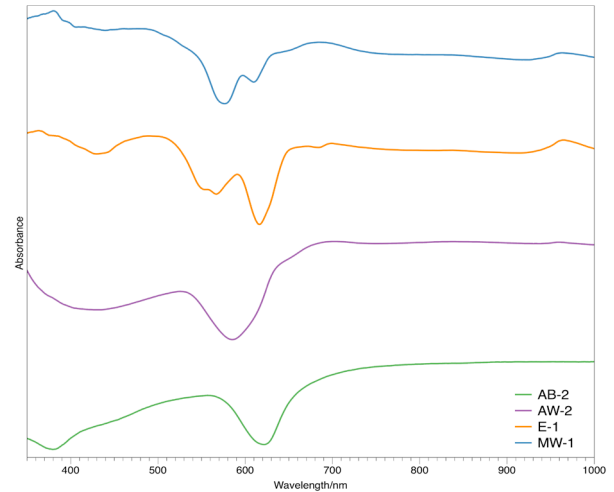


图6 澳大利亚黑欧泊和白欧泊、埃塞俄比亚Hydrophane欧泊与墨西哥水欧泊的紫外光谱对比。

吸水性

本次浸水实验共分为两组。

对照组 1: 选择黑欧泊 AB-1、白欧泊 AW-1、Hydrophane 欧泊 E-3、水欧泊 MW-1, 将 4 颗样品同时浸于培养皿中, 每 30 分钟取出样品进行重量测试, 对比不同种类欧泊的吸水性。测试数据见表 3。

对照组 2: 选择 E-2、E-4、E-5 三颗 Hydrophane 欧泊进行吸水度对比实验, 将 3 颗样品同时浸于培养皿中, 每 5 分钟取出样品进行重量测试, 若重量变化减缓, 则适当延长重量测量间隔, 直至重量不再改变为止。测试数据见表 4。

欧泊的吸水性与其结构孔隙相关, 因此, 为了更好地理解欧泊的吸水性与其结构的关系, 本文进行了欧泊的孔隙度计算。欧泊的孔隙度是指所有孔隙空间体积之和 (V_p) 与欧泊的体积 (V) 之比, 用百分比表示。在理想状态下, 欧泊长期静置于空气中, 其孔隙中的水完全消失, 该欧泊浸水后所有开放孔隙被水填满, 这时可认为孔隙中水的体积 (V_w) 与开放孔隙的体积 V_p 相等。假设浸水前欧泊的质量为 W_1 , 密度为 ρ_1 , 浸水后欧泊的质量为 W_2 , 水的密度 ρ_w 为 1 g/cm^3 。由此可推导出孔隙度的计算公式为:

$$\begin{aligned}
 P &= V_p / V \times 100\% \\
 &= ((W_2 - W_1) / \rho_w) / (W_1 / \rho_1) \times 100\% \\
 &= (W_2 - W_1) \times \rho_1 / W_1 \times 100\%
 \end{aligned}$$

注：在本次实验中， ρ_1 用 hydrophane 欧泊的密度 1.82 (均值) 进行计算。



图7 黑欧泊、白欧泊、Hydrophane欧泊与水欧泊浸水前(上)后(下)外观对比。非Hydrophane欧泊在浸水前后的外观并未发生改变，而Hydrophane欧泊明显透明度提高，变彩消失。拍摄：孙雪莹。

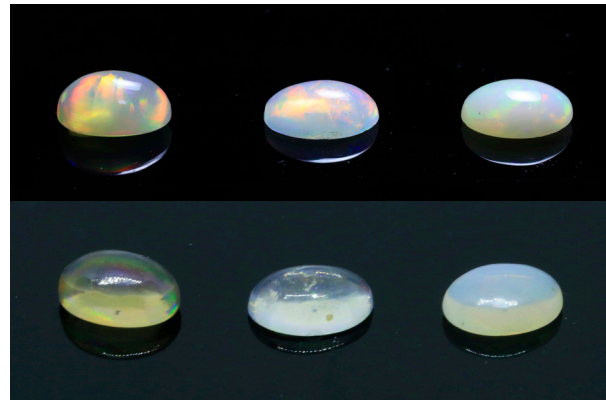


图8 Hydrophane欧泊浸水前(上)后(下)外观对比，透明度提高，变彩消失(样品从左到右依次为：E-2, E-4, E-5)。拍摄：孙雪莹。

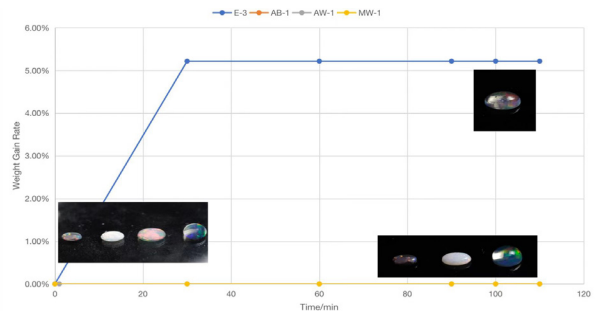


图9 不同种类欧泊重量增加随浸水时长的变化。

表 3 不同种类欧泊重量随浸水时长的变化

浸水时间	编号	AB-1	AW-1	E-3	MW-1
	重量 /ct				
0 min		0.217	0.307	0.575	0.774
30 min		0.217	0.307	0.605	0.774
1 h		0.217	0.307	0.605	0.774
1 h 30 min		0.217	0.307	0.605	0.774
1h 40 min		0.217	0.307	0.605	0.774
1 h 50 min		0.217	0.307	0.605	0.774
重量增长率		0.000%	0.000%	5.217%	0.000%

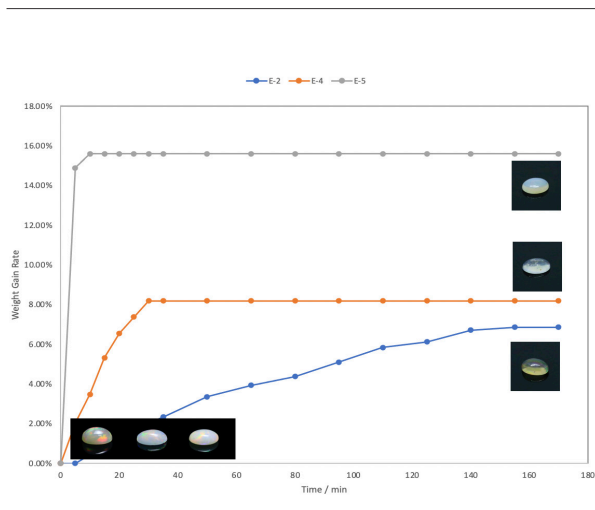


图10 埃塞俄比亚Hydrophane欧泊重量增加随浸水时长的变化。

对照组 1 的实验共持续 1 小时 50 分钟, 在浸泡过程不可见气泡, 非 Hydrophane 欧泊 (黑欧泊、白欧泊与水欧泊) 浸水前后重量与外观 (包括变彩和透明度等) 均未发生变化 (图 7,9)。对照组 2 的实验共持续 2 小时 50 分钟, 在浸泡过程中欧泊表面明显可见大量的气泡, 经浸水后, 重量增加 6.861%-15.603% 不等, 变彩消失, 透明度增加 (图 8, 10); 且 Hydrophane 欧泊的初始状态重量越小, 吸水越快, 吸水后重量增加率越高, 孔隙度越大, 吸水后达到稳定状态所需要的时间越短。例如, E-5 (0.423ct) 样品重量最小, 仅 10 分钟就达到吸水饱和状态, 孔隙度高达 28.87%; 而 E-2 (0.685ct) 样品浸水约 2.5 小时后才吸水饱和, 孔隙度为 12.69%。欧泊的吸水性与 SiO₂ 球体结构的微孔隙和比表面积有关 (Qin et al., 2006), 质量越小的样品微孔隙越多, 比表面积越大, 则吸水性就越强。

表 4 埃塞俄比亚 Hydrophane 欧泊重量随浸水时长的变化及孔隙度 P 计算

浸水时间	重量 / ct	E-2		E-4		E-5	
		W/ct	P	W/ct	P	W/ct	P
0 min		0.685		0.488		0.423	
5 min		0.685	0.00%	0.498	3.79%	0.486	27.55%
10 min		0.688	0.81%	0.505	6.44%	0.489	28.87%
15 min		0.692	1.89%	0.514	9.86%	0.489	28.87%
20 min		0.695	2.70%	0.520	12.13%	0.489	28.87%
25 min		0.698	3.51%	0.524	13.65%	0.489	28.87%
30 min		0.699	3.78%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
35 min		0.701	4.32%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
50 min		0.708	6.21%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
1 h 5 min		0.712	7.29%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
1 h 20 min		0.715	8.10%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
1 h 35 min		0.720	9.45%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
1 h 50 min		0.725	10.80%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
2 h 5 min		0.727	11.34%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
2 h 20 min		0.731	12.42%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
2 h 35 min		0.732	12.69%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
2 h 50 min		0.732	12.69%	0.528	15.16%	0.489	28.87%
重量增长率		6.861%		8.197%		15.603%	

浸水实验后, 将所有 Hydrophane 样品放置于干燥的培养皿中, 约 2 周后, 样品外观和重量均恢复到浸水前的状态 (图 11)。虽然吸水过程可逆, 但 Hydrophane 欧泊的脱水过程相对缓慢。

埃塞俄比亚 Hydrophane 欧泊吸水后, 由于大量水分子充满孔隙, 漫反射作用减弱, 其透明度提高。该过程基本上是可逆的, 即将浸水的 Hydrophane 欧泊在干燥的环境中放置一段时间, 其透明度降低, 变彩恢复。这一过程恢复的时间主要取决于周围环境的湿度和样品的厚度 (Rondeau et al., 2010)。



图 11 浸水实验后, Hydrophane 欧泊经干燥环境静置 2 周后, 变彩恢复, 透明度降低 (样品从左到右依次为: E-2, E-4, E-5)。拍摄: 赵慧欣。

吸水性的应用

吸水性这一性质非常有趣, 与此同时, 它也给我们以启示: 任何容易吸收液体的宝石材料会成为染色处理的最佳原料选择 (Renfro, 2011)。目前, 市场上常见的染色欧泊多为 Hydrophane 欧泊 (图 12), 由于孔隙度较大, 对染料的吸附性强, 将其浸泡于不同颜色的化学颜料溶液中, 可染成橙色、蓝色、黑色以仿火欧泊和黑欧泊。

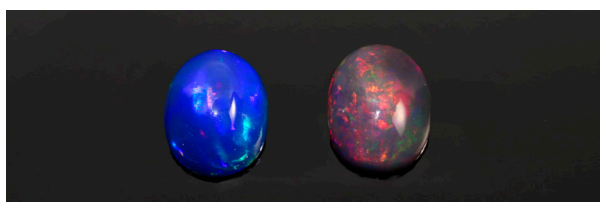


图 12 染蓝色与黑色的埃塞俄比亚 Hydrophane 欧泊。拍摄: 邓恺茵。

Hydrophane 欧泊与水欧泊

因 Hydrophane 具有“浸入水中变透明”之意, 在中国市场上通常将 Hydrophane 欧泊称为“水欧泊”。然而, 产自墨西哥的一种体色为无色、透明、具有变彩的欧泊 (如 MW-1、MW-2) 的英文名称为“water opal”, 在市场上也通常被称为“水欧泊”, 但如上述浸水试验与红外光谱测试结果所示, 该种欧泊是一种非 Hydrophane 欧泊, 不具有吸水性, 变彩更为稳定。二者外观相似, 相同的中文名称会造成欧泊品种的混淆。因此, 笔者建议将 Hydrophane 欧泊译成“透欧泊”, 与“水欧泊”相区分。

结论

吸水性实验证实埃塞俄比亚 Hydrophane 欧泊具有较高的吸水性。这种材料在浸泡后, 重量增加, 外观发生了改变, 变彩消失, 透明度增加。该性质与二氧化硅球的微孔隙率和比表面积有关。该过程基本可逆。综合性的光谱研究为我们提供了一种非破坏性的方法来识别 Hydrophane 欧泊。在 1098 cm^{-1} 处的红外吸收峰和紫外-可见-近红外光谱中明显的 970 nm 吸收是鉴别 Hydrophane 欧泊的有力依据。

作者介绍

孙雪莹是 Guild 宝石实验室 (深圳) 高级宝石学家。
郜玉杰是 Guild 宝石实验室 (深圳) 副总裁。赵慧欣是 Guild 宝石实验室 (深圳) 的宝石学家。

致谢

感谢邓恺茵提供图片拍摄帮助。

参考文献

- Jones J.B., Segnit E.R. (1971) The Nature of Opal: Nomenclature and Constituent Phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, Vol. 18, No. 1, pp. 57-68.
- Webster R. (1975) *Gems: Their Sources, Description and Identification*, Archon Books, Hamden, CT.
- Leechman F. (1984) *The Opal Book*, Lansdowne Press, Sydney.
- Barot N. (1994) "New precious opal deposit found in Ethiopia". *ICA Gazette*.
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E. (1994) Gem News: Opal from Ethiopia. *Gems & Gemology*, Vol. 30, No. 1, pp. 52-53.
- Johnson M.L., Kammerling R.C., DeGhionno D.G., Koivula J.I. (1996) Opal from Shewa Province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, Vol. 32, No. 2., pp. 112-120.
- Downing P.B. (2017) *Opal Identification & Value*, 1st ed.; The

-
- United States of America: Walsworth Publishing Co., America, pp. 156-157.
- Fritsch E., Rondeau B. (2009) Gem News International: Rare Optical Phenomenon in Play-of-color Opal. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 2, pp. 147-148.
- Rondeau B., Mazzero F., Bekele E., Gauthier J.-P., Fritsch E. (2009) Gem News International: New play-of-color opal from Welo, Ethiopia. *Gems & Gemology*. Vol. 45, No. 1, pp. 59-60.
- Rondeau B., Fritsch E., Gauthier J.P., Mazzero F., Cenki-Tok B., Bekele E., Gaillou E. (2010) Play-of-color Opal from Wegel Tena, Wollo Province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, 2010, Vol. 46, No. 2, pp. 90-105.
- Rondeau B., Gauthier J.-P., Mazzero F., Fritsch E., Bodeur Y., Boris C. (2013) On the Origin of Dight Patterns in Gem Opal. *Gems & Gemology*, Vol. 49, No. 3, pp. 138-146.
- Zhao K.H., Bai F. (2020) Crystallinity and Play-of-Colour in Gem Opal with Digit Patterns from Wegel Tena. *Minerals*, Vol. 10, pp. 625-641.
- Yu F., Fan G.Z., Weng S.P., Liu Y., Sun S., Xu Y.J. (2014) A Study of Dyed Opals from Ethiopia. *Acta Petrologica et Mineralogica*, Vol. 33, No. Supp 2, pp. 123-139.
- Farmer, V.C. (1974) *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society, London, UK, pp. 539.
- Adamo I., Ghisoli C., Caucia F. (2010) A Contribution to the Study of FTIR Spectra of Opals. *N. Jb. Miner. Abh.* Vol. 187, No. 1, pp. 63-68.
- Smallwood A., Thomas P., Ray A. (1997) Characterisation of Sedimentary Opals by Fourier Transform Raman Spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 2341-2345.
- Day R., Jones B. (2008) Variations in Water Content in Opal-A and Opal-CT from Geyser Discharge Aprons. *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 78, No. 4, pp. 301-315.
- Bobon M., Christy A.A., Klivanec D., Illasova L. (2011) State of Water Molecules and Silanol Groups in Opal Minerals: A Near Infrared Spectroscopic Study of Opals from Slovakia. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 38, No. 10, pp. 809-818.
- Chauvire B., Rondeau B., Mangold N. (2017) Near Infrared Signature of Opal and Chalcedony as a Proxy for their Structure and Formation Conditions. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 29, No. 3, pp. 409-421.
- Paris M., Fritsch E., Aguilar-Reyes B. (2007) ¹H, ²⁹Si and ²⁷Al NMR study of the destabilization process of a paracrystalline opal from Mexico. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, No. 6, pp. 1650-1656.
- Jones J.B., Segnit E.R. (1972) Genesis of Cristobalite and Tridymite at Low Temperature. *Journal of the Geological Society of Australia*, Vol. 18, No. 4, pp. 419-422.
- Elzea E.L., Odom I.E., Miles W.J. (1994) Distinguishing Well Ordered Opal-CT and Opal-C from High Temperature Cristobalite by X-ray Diffraction. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 286, No. 1, pp. 106-116.
- Sodo A., Muncicchia A.C., Barucca S., Bellatreccia F., Ventura G.D., Butinib F., Riccia M.A. (2016) Raman, FT-IR and XRD Investigation of Natural Opals. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- Curtis N.J., Gascooke J.R., Johnston M.R., Pring A. (2019) A Review of the Classification of Opal with Reference to Recent New Localities. *Minerals*. Vol. 9, pp. 299-318.
- Qin S., Wang C.Q. (2006) *Foundation of Mineralogy*. Peking University Press, Beijing.
- Renfro N., McClure S.F. (2011) Dyed Purple Hydrophane Opal. *Gems & Gemology*, Vol. 47, No. 4, pp. 260-270.