藍色、綠色系列玉髓顏色成因分析 **Analysis of the Causes of Colours** in Blue and Green Chalcedony

郭杰 GUO Jie 廖任慶 LIAO Renging 王玲 WANG Ling 深圳技師學院珠寶首飾檢測中心,廣東省深圳市,518116 Shenzhen Institute of Technology, Jewellery Testing Centre (SITJTC) Shen Zhen, Guangdong 518116, PRC

網址:https://www.ssti.net.cn 電郵:249921227@gg.com

Abstract: This paper presents research carried out on 10 samples of blue and green chalcedony to analyse and further discuss the cause of their colour. The gemmological characteristics of the samples are analysed using standard gemmological testing, energy dispersive spectroscopy (EDS) testing, infrared spectroscopy testing, Raman spectroscopy and ultravioletvisible spectroscopy testing.

The results are as follows: The colour of the samples is mainly blue and green, with obvious shades accompanied by auxiliary tones such as vellow and grey; the spot measurement refractive index is 1.53-1.54; density is 2.59-2.63g/cm³; fluorescence is inert; under crossed polarisers, the samples all show bright and extinction; under magnification, the structure is observed to be fine, with floccule-like inclusions, dark inclusions and watermark-like inclusions (Ed. Similar to left 3rd set of photos in p.83 of 2022 GAHK Journal, http://www.gahk.org/journal/2022/a16.pdf).

The Infrared spectrum shows the vibration peaks of typical quartzite; in addition to the quartz vibration peak, the Raman spectrum also shows the characteristic peak of 500±cm⁻¹ clinosilicate, and the dark blue-green sample also has a weak characteristic peak of chrysocolla; X-ray energy spectrometer (EDS) and ultraviolet-visible spectrum analysis further confirmed that the cause of colour in the light green sample was Ni; in the light blue, light gray-green, light yellowgreen and dark blue-green samples it was Cu with the dark bluish-green colour also caused by silicon impurities of chryscolla; the yellowishgreen and dark green samples were all artificially dyed by Cr salt.

https://zz1.co/ccO11 & http://www.gahk.org/tc/journal.asp

Key words: blue and green series chalcedony: infrared spectrum, Raman spectrum, clinotite, chrysocolla

摘要:本文以藍色、綠色系列玉髓為研究 對象,通過常規寶石學測試、能量色散譜 儀 (EDS) 測試、紅外光譜測試、拉曼光 譜以及紫外-可見光譜測試,對樣品的寶石 學特徵進行分析、並進一步對其顏色成因 進行探討。

結果表明:樣品顏色以藍色調、綠色調為 主,色調有明顯濃淡之分,伴有黃色、灰 色等輔色調;點測折射率為1.53-1.54; 密 度值為2.59-2.63g/cm³;紫外熒光均呈惰 性;正交偏光鏡下滿足測試條件樣品均呈 全亮消光;放大觀察,結構細膩,絮狀包 體、深色包體及浸染狀包體(編者按:類似 2022香港寶石學會年刊第83頁左第3組圖 http://www.gahk.org/journal/2022/a16.pdf) •

紅外光譜顯示典型石英質玉石的振動峯; 拉曼光譜除顯示石英振動峯外,還都出現 500±cm⁻¹斜硅石特徵峯,其中深藍綠色樣 品還出現弱的硅孔雀石特徵峯;X射線能 量色散光譜儀(EDS)與紫外-可見光譜分 析進一步確認淺綠色樣品為Ni元素導致, 淺藍色、淺灰綠色、淺黃綠色及深藍綠色 樣品為Cu元素致色,其中深藍綠色為雜質 礦物硅孔雀石致色,黃綠色和深綠色樣品 為Cr鹽人工染色所致。

關鍵詞:藍色、綠色系列玉髓;紅外光 譜、拉曼光譜、斜硅石、硅孔雀石



WANG Lina





郭杰 GUO Jie

前言

筆者近日從市場搜集到一批藍色、綠色系 列玉髓,結合近幾年來行業內對玉髓礦物 組分、寶石學特徵及顏色成因研究與討 論,對該批樣品進行測試、分析,進而探 討其顏色成因,為檢測同仁們提供檢測依 據,也為消費者購買提供參考指南。

1 樣品與測試方法

樣品呈現淺綠色、深綠色、淺藍色、深藍 綠色、淺黃綠色、灰綠色等色調,透明~微 透明,玻璃~油脂光澤,單粒整體透明度 基本一致,表面光澤、亮度分佈均匀,為 了後期便於測試分析便於描述,樣品編號 分別為:AG01、TG01、TG02、TG03、 DG01、DG02、LG01、LG02、FG01、 FG02。 紅外光譜測試採用德國BRUKER公司 TENSOR27型傅里葉變換紅外光譜儀,測 試條件:漫反射掃描範圍400~4,000cm⁻¹, 掃描時間為32s,掃描次數32次,分辨率 4cm⁻¹;透射掃描範圍2,000~8,000cm⁻¹, 掃描時間為32s,掃描次數32次,分辨率 4cm⁻¹在深圳技師學院珠寶首飾檢測中心完 成測試。

拉曼光譜測試採用美國Enwave Optronics 公司ProTT-EZ Raman-A型便攜式激光拉曼 光譜儀。測試條件:激光器波長785 nm, 積分時間5s,平均次數3次,測定範圍 200~2,500cm⁻¹。在深圳技師學院珠寶首飾 檢測中心測試。

能譜儀測試採用北京中科科KYKY-EM3200 掃描電鏡加裝的德國BRUKER公司



XFlash[®]系列5030型X射線能量色散光譜 儀(EDS),硅漂移探測器(SDD),電 製冷,在深圳技師學院珠寶首飾檢測中心 完成。測試條件:樣品表面噴金,對光滑 表面多點測試,室溫,放大倍率50X,計 數率範圍51.14~64.21kcps,測試電壓為 30KV。

紫外-可見光吸收光譜測試採用廣州標旗 GEM-3000珠寶檢測儀,測試條件為:室 溫,積分時間129ms,平均次數10次,平 滑寬度為3,波段為250~1,000nm,間隔 1s,在深圳技師學院珠寶首飾檢測中心測 試。

光致發光光譜測試採用廣州標旗PL-Image-II型圖像光致發光光譜儀,測試條件為: 激光器波長405nm,室溫,積分時間 3ms,平均次數20次,平滑寬度為2,波段

表1 樣品常規寶石學測試結果表

The results of standard gemmological testing of samples

為250~1000 nm,在深圳技師學院珠寶首 飾檢測中心完成測試。

2 測試結果與討論

2.1 寶石實驗室常規寶石學測試

樣品在長波和短波紫外熒光燈下觀察,均 呈現惰性;除FG01、FG02因透明度低不 適合寶石正交偏光鏡測試外,其他樣品在 寶石正交偏光鏡下均呈現全亮消光現象, 其他實驗室常規測試數據如表1和圖5~圖 12所示。

放大觀察,樣品AG01、TG01、TG02、 TG03、DG01、DG02、LG01、LG02結構 細膩,淺色雲絮狀包裹體,FG01、FG02 結構細膩,可見深色包裹體,灰綠色次生 浸染狀包裹體,深色包裹體。

様品編號	寶石折射儀測試結果	靜水稱重法 測試結果	查爾斯濾色鏡 觀察結果	放大觀察結果
AG01	1.54(點)	$2.60 \mathrm{g/cm^3}$	不變紅	隱晶質粒狀結構 局部可見雲狀物
TG01	1.53 (點)	2.60 g/cm^{3}	不變紅	隱晶質粒狀結構
TG02	1.53 (點)	2.59 g/cm^{3}	不變紅	隱晶質粒狀結構
TG03	1.54 (點)	2.61 g/cm^3	不變紅	隱晶質粒狀結構
DG01	1.53 (點)	2.59 g/cm^{3}	變紅	隱晶質粒狀結構
DG02	1.54 (點)	2.63 g/cm^{3}	變紅	隱晶質粒狀結構
LG01	1.53 (點)	2.61 g/cm^3	變紅	隱晶質粒狀結構
LG02	1.54 (點)	2.61 g/cm^{3}	變紅	隱晶質粒狀結構
FG01	1.54 (點)	2.62 g/cm^{3}	不變紅	隱晶質粒狀結構
FG02	1.53 (點)	2.61 g/cm^{3}	不變紅	隱晶質粒狀結構





圖6 AG01可見色帶及深色點狀包裹體 Colour bands and dark dot-like inclusions in AG01



圖7 DG01中可見絮狀包裹體 Floccule-like inclusions in DG01



圖8 FG01可見裂隙及部分深色包裹體 Cracks and some dark inclusions in FG01



圖9 FG01可見綠色 Visible green in FG01



圖10 FG01可見深色包裹體、裂隙及裂隙次生充填物 Dark inclusions, fissures and secondary fissure fillings in FG01



圖11 FG02可見顏色呈網脈狀分佈 Colours are distributed in network veins in FG02



圖12 FG02可見深色點狀包裹體 Dark pinpoint-like inclusions in FG02

2.2 X射線能譜(EDS)分析測試結果 及分析

對樣品的光滑表面進行EDS能譜多點測試 分析,每個樣品選取不少於5個測試點,利 用Esprite軟件進行金剝離化學成分分析, 測試分析結果表2。

由於EDS能譜多點測試採用導電碳帶固定 測試樣品,存在一定C元素污染,因此主 量元素分析中將忽略C元素,結合EDS測 試結果可知的8個樣品,主量元素為Si和 O,FG01中可見較高含量的Cu,未見其他 主量元素。

微量元素主要為Ti、Cr、Fe、Ni、Zn、 Cu、W、Sn、Ca、Mg、Na、K、Cl,不 同樣品微量元素含量略有差異。

DG01、DG02、LG01、LG02與Cr鹽染 色處理玉髓微量元素種類和含量較為接 近^[1];

AG01中Cr和Fe含量較低,Cu未檢出,Ni 含量較高與天然澳洲玉髓微量元素種類和 含量較為接近^[2];

FG01、FG02與台灣藍玉髓微量元素種類 和含量較為接近^[3]; TG01、TG02、TG03與台灣綠玉髓微量元 素種類和含量較為接近^[3]。

2.3 傅里葉變換紅外光譜儀測試結果及 分析

完整尺寸的圖片和圖表可在本刋的在線版本查看, 網址:

Full size images and charts can be found in our online version: http://www.gahk.org/tc/journal.asp 或/or

http://www.gahk.org/tc/journal.asp 與/ o https://zz1.co/ccO1I 。

2.3.1 指紋區紅外光譜測試結果

樣品指紋區譜峯基本一致,特徵峯在 469~486、532~540、689~690、777~779、 795~799、1,107~1,111、1,177~1,186cm⁻¹ 附近(圖13、表3),具體分析如下:

- 1. 1,200~1,100 cm⁻¹處為 α-石英最強紅 外吸收區,分別表現為1,180±cm⁻¹和 1,110±cm⁻¹兩處半波寬較大的振動 峯,屬於Si-O非對稱伸縮振動,由一強 一弱帶組成。
- 800~600cm⁻¹範圍內有三個振動 峯,屬於Si-O-Si對稱伸縮振動, 其中780±cm⁻¹、800±cm⁻¹分裂程

表2 樣品EDS能量色散光譜儀測試結果歸一化質量分數[wt.%] Normalised mass fraction [wt.%] of sample tested by EDS energy dispersive spectrometer

Element 元素	AG01	TG01 5點 平均值	TG02 5點 平均值	TG03 5點 平均值	DG01	DG02	LG01	LG02	FG01 6點 平均值	FG02 6點 平均值
Si	47.97	50.63	50.69	57.48	33.98	36.61	48.61	45.97	41.45	41.96
С	41.63	12.88	10.99	10.35	56.71	42.34	37.35	24.67	12.86	21.22
0	8.93	34.67	36.23	30.36	6.83	20.52	12.77	28.41	9.44	24.98
Ni	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	0.89	1.01	0.64	0.46	2.31	0.45	1.25	0.91	2.90	1.51
Sn	-	0.92	1.34	1.04	-	-	-	-	-	0.49
Cu	-	0.08	0.13	0.44	-	-	-	-	32.66	8.86
Cr	-	-	-	-	0.13	0.08	0.02	0.03	-	-
Fe	-	-	-	0.40	0.05	-	-	-	0.01	0.03
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	0.52	0.34
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16	0.08
Na	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	0.25
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12
Total	100.01	100.28	100.02	100.53	100.01	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99

度很低,低頻峯比高頻峯略強。石英 族紅外圖譜位於800cm⁻¹附近都有一個 中等強度吸收帶,該吸收峯的分裂程 度與石英族礦物的結晶狀態有關,譜 峯分裂程度高,晶體結晶程度也高。

- 600~300cm⁻¹範圍內普遍存在兩個吸收 峯,即535±cm⁻¹和480±cm⁻¹附近的振 動峯屬於Si-O彎曲振動。
- 4. 其他特殊峯位:
 - (1) 様品FG01、FG02在1,177~ 1,186cm⁻¹附近波數最低,為 1,177cm⁻¹,推測與様品較高含量 Cu元素有關。

(2) 樣品AG01在532~540cm⁻¹附近吸 收峯基本不可見,推測與樣品較 高含量Ni元素有關。

表3 樣品指紋區吸收峯位

Absorption peak positions at fingerprint areas

譜峯歸屬	AG01	TG01 ~ TG03	DG01 ~ DG02	LG01 ~ LG02	FG01 ~ FG02
Si-O	469	473	478	474	486
彎曲振動		532	532	530	540
	689	690	690		690
Si-O-Si 對稱伸縮振動	777	777	777	779	779
~ 113 T1 MH 300 - 24	795	797	795	797	799
Si-O	1,107	1,107	1,111	1,109	1,111
- 非對稱伸縮 振動	1,186	1,188	1,184	1,186	1,177



圖13 樣品的漫反射紅外光譜圖 Diffused reflectance infrared spectra of samples

2.3.2 官能團區紅外光譜分析

樣品官能團區譜峯基本一致,特徵峯在 4,413~4,448 \cdot 5,204~5,239 \cdot 7.025~7.079 cm⁻¹ 附近(圖14),推測與樣品中的羥基有 關,具體成因有待進一步分析。

2.4 拉曼光譜測試結果與分析

樣品的拉曼光譜測試譜峯基本一致 (圖15、表4),結果表明,樣品均以石 英為主要礦物成分,峯位與α-石英的標準 拉曼組峯一致;此外樣品中均具有斜硅石 特徵峯,具體如下:

- 1.200~1.000cm⁻¹屬於Si-O非對稱伸縮振 1. 動,主要是一較弱帶1.160cm^{-1[4]};
- 800~600cm⁻¹由2-3個強度較弱的窄帶, 2. 屬於Si-O-Si對稱伸縮振動,石英族在 800±cm⁻¹處都有一個中等強度吸收

D G 0 1

D G 0 2 LG01

LG02

T G 0 1 T G 0 2

TG03

FG0

FG02

LG01

LG02

4000

4448

4000

T G 0 1 T G 0 2

T G 0 3

5000

5000

 σ / cm^{-1}

 σ / cm

6000

5204

6000

7000

7036

8000

8000

7000

7025

8000

3000

3000

0.4

0.3

0.2

0.1

0.25

0.05

0.00

0.4

0.3-

0.0

Transmittance/%

帶,不同結晶狀態的石英族礦物在此 處峯的強度和分裂程度略有不同,本 文研究的玉髓此處沒有分裂峯;

- 3. 600~300cm⁻¹屬於Si-O彎曲振動,由 3-4個帶組成,400cm⁻¹沒有明顯分裂 峯;所有樣品在500±cm⁻¹附近都有肩 峯,該峯是斜硅石 (Moganite) 特徵 峯,該峯與α-石英460±cm⁻¹峯的峯高 比值,與石英質玉石的結晶度呈負相 關^[5];
- 其他譜帶:1,500~1,400cm⁻¹波段的光 4. 譜主要表現為結晶水的振動譜峯, 260±cm⁻¹為O-Cu-O彎曲振動;
- 樣品FG01和FG02有微弱的691、807、 5. 1.607cm⁻¹吸收,與硅孔雀石拉曼峯部 分匹配[6]。





Transmission infrared spectra of samples

表4 樣品的拉曼光譜吸收峯位

Raman spectra	absorption	peak	positions	of samples
---------------	------------	------	-----------	------------

譜峯歸屬	AG01	TG01~TG03	DG01~DG02	LG01~LG02	FG01	FG02
O-Cu-O彎曲振動					261	261
Si-O彎曲振動	346	349	350	349	352	352
	388	391	389	391	394	394
	457	457	458	459	461	461
斜矽石Si-O 對稱彎曲振動	496	496	494	497	508	508
Si-O-Si對稱	672				636	
伸縮振動	690	689	688	689		691
	787	791	791	791	807	807
	962					
Si-O非對稱	1057	1059	1062		1082	
伸縮振動	1076	1074	1076		1112	
	1159	1157	1156	1157	1158	1158
					1185	
					1225	1225
	1889					
				1961		
結晶水振動					1463	
					1607	
				2108		









圖15 樣品的拉曼光譜圖(785nm激光源) Raman spectra of the samples (785nm laser source)

 σ / cm^{-1}

1500

2000

1000

500

2.5 紫外-可見光光譜分析

樣 品 的 紫 外 可 見 吸 收 光 譜 不 盡 相 同 (圖16、表5)。

AG01的紫外區普遍吸收,在可見光區的 387nm、648nm吸收帶以及733nm吸收 肩,為八面體場中Ni²⁺離子d-d躍遷3A2g (F)→3T1g(P)、3A2g(F)→3T1g(F)以及 3A2g(F)→3T2g(F)的特徵譜帶,AG01在 近紅外區自867nm附近起,具有一強而寬的 吸收帶,其譜帶峯值位置超出測試範圍, 與天然澳洲綠玉髓光譜特徵較為吻合^[7]。

DG01、DG02、LG01、LG02的紫外可 見吸收譜圖較為接近,在紫外區可見以 370nm為中心的寬吸收帶,在520nm處有 較高透過率。八面體場中Cr³⁺離子d-d躍遷 致443nm、623~639nm吸收帶,與Cr₂O₃ 的光譜特徵較為吻合^[1]。推測樣品為經過 Cr鹽染色處理的綠玉髓^[8]。

TG01、TG02、TG03的紫外區亦普遍被吸收,在可見光區600~800nm處具有寬吸收帶是綠玉髓中Cu²⁺發生d-d電子躍遷所致,



UV-Vis absorption spectra of samples

主要為2Eg→2T2g自旋躍遷導致,與該樣 品中含Cu元素吻合。

FG01、FG02均在200~800nm之間均出現 寬大吸收帶,以335nm附近和700~725nm 為中心區域的強吸收。而Cu²⁺的紫外—可 見光光譜是210~350nm吸收、635~900nm 吸收,即紫區、紅區、黃區大量吸收,藍 綠區不吸收,因此樣品呈現藍綠色與Cu²⁺ 有關^[6],而Cu²⁺致色綠玉髓含Cu量較低, 該樣品中Cu含量較高,推測與該類玉髓中 含有雜質礦物硅孔雀石有關。

表5 樣品的紫外可見吸收譜峯 UV-VIS absorption peaks of samples

樣品編號		紫	外可	見吸	收譜	峯		
AG01	237			387			648	
TG01		337						691
TG02	260	337						689
TG03	255			381			655	
DG01		333			431		639	
DG02		333			431		639	
LG01			365			626		
LG02		338				623		
FG01		334						
FG02		334						



3 結論

本文對該批綠色系列玉髓樣品的進行測試 分析,得到以下結論:

- 綠色系列玉髓樣品主要礦物成分為石 英,通過紅外光譜、拉曼光譜確認為 α-石英;
- 綠色系列玉髓樣品中都含有次要礦物:斜砂石,其中深藍綠色(DG02、 DG01)樣品中含有少量砂孔雀石;
- 3. 通過X射線能量光譜儀(EDS)元素分析與紫外-可見光譜指示:淺綠色樣品 (AG01)顏色為含有微量的Ni元素導 致;淺藍色(TG01)、淺灰綠色(TG02) 和淺黃綠色(TG03)樣品為含有微量Cu 元素所致;黃綠色(LG02、LG01)和深 綠色(DG02、DG01)樣品顏色為Cr元 素致色,與人工鉻鹽染色有關;深藍 綠色(FG01、FG02)樣品顏色與雜質礦 物矽孔雀石有關。

参考文獻

- [1] 張健、陳華、陸太進等•人工處理綠玉髓的寶 石學特徵[C]•2013中國珠寶首飾學術交流會
- [2] 周舟、李立平●台灣綠玉髓的顏色成因[J]●寶石和寶石學雜誌,2017,019(002):3440
- [3] 葉敏•硅孔雀石玉髓的寶石學和礦物學特 徵研究及其在產地溯源中的應用[D]•中 國地質大學,2021.DOI:10.27492/d.cnki. gzdzu.2021.000141
- [4] 彭明生•寶石優化處理與現代測試技術[M]• 科學出版社,1995
- [5] 周丹怡、陳華、陸太進、柯捷、何明躍•基於 拉曼光譜-紅外光譜-X射線衍射技術研究斜硅石 的相對含量與石英質玉石結晶度的關系[J]•岩 礦測試,2015,34(06):652-658. DOI: 10.15898/ j.cnki.11-2131/td.2015.06.008
- [6] 吳欣茹、何雪梅、陳康琳等•台灣藍玉髓寶石 礦物學特徵及顏色成因分析[J]•中國寶玉石, 2020(005):000
- [7] 沈湄、林晟、王清海等●LA-ICP-MS探討台灣 藍玉髓微量元素誘發的顏色變化[C]●中國國 際珠寶首飾學術交流會(2017).0
- [8] 招博文、戴廷、湯紅雲等•天然與染色處理玉 髓的鑒定研究[C]•中國國際珠寶首飾學術交 流會(2017).0

- [9] 高述言•綠玉髓著色條件的研究[J]•齊齊哈爾 輕工學院學報,1989(01):41-49
- [10] 陳全莉、袁心強、賈璐 台灣藍玉髓的 振動光譜表徵[J] • 光譜學與光譜分析, 2011,31(6):1549-1549
- [11] 徐培蒼等•地學中的拉曼光譜•西安:陝西科 學技術出版社,1996.176~178
- [12] 招博文、戴廷、湯紅雲 等•天然與染色處理玉 髓的鑒定研究[C]•中國國際珠寶首飾學術交 流會(2017)
- [13] 楊麗君 氧化鉻綠性狀特徵分析及量子化學研究[D] 重慶: 重慶大學, 2003
- [14] 楊琴、田永紅 剛玉類寶石的光致發光光譜研究[]] 長江大學學報:自科版,2009
- [15] 孫麗華、於方●澳洲石英質玉的寶石學研究 [C]●玉石學國際學術研討會●中國珠寶玉石 首飾行業協會;北京大學,2011
- [16] 蔣元聖、閆穎 澳大利亞綠玉髓顯色背景研究 及顏色評價[]] • 中國寶玉石, 2020(3):30-37
- [17] 張志琦、趙彤、劉玲、李妍・馬達加斯加瑪瑙 的光譜學特徵研究[J] •光譜學與光譜分析, 2021,41(10):3227-3232
- [18] Anthony J W, Bideaux R A, Bladh K W, and Nichols M C • Handbook of Mineralogy • Mineral Data Publishing, (1990) Tucson Arizona, USA, by permission of the Mineralogical Society of America
- [19] Agricola G Chrysocolla, in De Re Metallica •
 (1556) translated by Hoover H C and Hoover L H 1950 Dover New York 560-560
- [20] Chukhrov F V, Zvyagin B B, Gorshkov A I, Ermilova L P, Rudnitskaya E S • About chrysocolla • Doklady Akademii Nauk SSSR Earth Science Sections, (1968) 6, 29-44
- [21] Fleischer M New mineral names American Mineralogist, (1969) 54, 990-994
- [22] Oosterwyck-Gastuche M C La structure de la chrysocolle • Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, (1970) 271, 1837-1840
- [23] International Mineralogical Association International Mineralogical Association: Commission on new minerals and mineral names • Mineralogical Magazine, (1980) 43, 1053-1055
- [24] Stebbins F J Toward the wider application of 29Si NMR spectroscopy to paramagnetic transition metal silicate minerals: copper (II) silicates • American Mineralogist, (2017) 102, 2406-2414
- [25] Theophrastus (315 BC) Chrysokolla, in Theophrastus On Stones • translated by Caley E R and Richards J F C • 1956 Ohio State University Columbus, Ohio 25-27