

· 宝玉石矿物学 ·

湖北天然绿松石与优化处理绿松石的宝石学 鉴别特征

徐娅芬, 狄敬如

(中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 本文主要以湖北天然绿松石、浸胶绿松石和注有色胶绿松石为研究对象, 结合优化处理工艺过程及所用的胶水混合液, 通过宝石学常规测试以及扫描电子显微镜、红外光谱仪、激光拉曼光谱仪和紫外可见光谱仪等宝石学现代仪器的测试分析, 研究有效鉴别湖北天然绿松石和浸胶绿松石、注有色胶绿松石的测试方法。结果表明, 注有色胶绿松石的颜色较呆板, 浸胶和注有色胶绿松石相对密度较低且在长波紫外荧光灯下显示强至弱的蓝色荧光; 扫描电镜下可见浸胶和注有色胶绿松石微晶之间的空隙被不同程度的胶质物充填, 但该方法为有损法, 不推荐使用; 红外光谱中 $2\ 930$ 、 $2\ 860$ 、 $1\ 730$ 、 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 附近由有机物基团振动所致的红外吸收谱带可有效区分三者, 是最为快速、无损、准确的方法; 拉曼光谱中 $2\ 942$ 、 $2\ 873$ 、 $1\ 452$ 、 $1\ 620$ 、 $830\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可作为鉴别湖北天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石的重要依据; 紫外可见光谱中较弱的 $429\ \text{nm}$ 吸收峰和宽缓的 $677\ \text{nm}$ 吸收带可作为区分天然绿松石和注有色胶绿松石的鉴别依据, 但无法区分天然绿松石和浸胶绿松石。

关键词: 湖北绿松石; 扫描电镜; 红外光谱; 拉曼光谱; 紫外可见光谱; 优化处理

中图分类号: P619.28⁺3; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)04-0646-09

Gemological identification of natural turquoise and treatment turquoise in Hubei

XU Ya-fen and DI Jing-ru

(Gemological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Using conventional gemological methods, SEM, FTIR spectrum, Raman spectrum and UV-VIS spectrum analysis, combined with the processes of treatment and the mixture of glue, the authors found out the best way to distinguish the dipped turquoise, injected turquoise and the natural ones. The color of injected turquoise is stiff, while the color of dipped turquoise and injected turquoise under the long-wave UV fluorescent lamp is pale to strong blue. The authors found glue in dipped turquoise and injected turquoise under SEM, which could help differentiate three kinds of turquoise; however, this method is ruinous. The result shows that FTIR spectrum can differentiate Hubei turquoise from dipped turquoise and pigmented turquoise with $2\ 930$, $2\ 860$, $1\ 730$, $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ absorption bands caused by the vibration of organic groups; this is the fastest, accurate and non-destructive testing method; meanwhile, $2\ 942$, $2\ 873$, $1\ 452$, $1\ 620$, $830\ \text{cm}^{-1}$ absorption peaks in Raman spectra are beneficial to distinguish the dipped turquoise and pigmented turquoise with the natural ones; UV-VIS spectra of the weaker $429\ \text{nm}$ absorp-

收稿日期: 2017-11-08; 接受日期: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41530319); 国家标准技术委员会研制项目(20140710-T-334); 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心资助项目(CIGTWZ-2018015)

作者简介: 徐娅芬(1994-), 女, 宝石学硕士研究生, E-mail: 519229959@qq.com; 通讯作者: 狄敬如(1964-), 女, 副教授, 主要从事宝石鉴定与研究工作, E-mail: 1016106644@qq.com。

tion peak and the 677 nm absorption band can be used as the identification basis to distinguish the natural turquoise and pigmented turquoise, but they are unable to distinguish between natural turquoise and dipped turquoise.

Key words: turquoise in Hubei; SEM; FTIR spectrum; Raman spectrum; UV-VIS spectrum; treatment

Fund support: National Natural Science Foundation of China(41530319); Research on National Standard Technical Committee of China(20140710-T-334); Center for Innovative Gem Testing Technology, China University of Geosciences(Wuhan) (CIGTWZ-2018015)

绿松石为一种含水的铜铝磷酸盐,化学式为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,属三斜晶系,通常呈致密块状、块状、皮壳状等隐晶质集合体,因其“形似松球、色近松绿”而得名(姜泽春等,1983;张蓓莉,2006;陈卓,2013;Andrea *et al.*,2016),有着几千年的灿烂历史,其独有的外观深受人们的喜爱。

宝石级绿松石大多来源于湖北省西北部(涂怀奎,1996,1997),但随着需求量不断增大而开采量日益减少,优质的绿松石也越来越少,商家为了保证销量,常将一些颜色较差、孔隙度较大的湖北绿松石经过优化处理后投入珠宝市场,如将颜色较差或质地较疏松的湖北天然绿松石经过清洗、烘干、浸胶(常温常压)、再次烘干等步骤后可得浸胶绿松石,而注有色胶绿松石是将品质非常差的白泡料作为原料经过清洗、捆绑、烘干、注有色胶(加压)、再次烘干等步骤后得到,浸胶绿松石、注有色胶绿松石的出现给天然绿松石的销售和鉴定带来了一定的困扰。

因此,笔者前往湖北省十堰市竹山县进行考察,结合湖北绿松石优化处理的过程及所用胶水混合液,采用宝石学常规测试、扫描电子显微镜、红外光谱、拉曼光谱和紫外可见光光谱等现代测试手段对湖北绿松石和优化处理绿松石、胶水混合液的宝石学特征进行了测试和分析,以期探索出有效鉴别湖北天然绿松石和浸胶绿松石、注有色胶绿松石的测试方法。

1 样品及测试

样品主要来自于湖北省十堰市竹山县的工厂,包括天然绿松石24颗、浸胶绿松石45颗、注有色胶绿松石54颗(部分样品如图1)以及胶水、固化剂或颜料的混合液(简称胶水混合液),所有绿松石样品均经过8000目的砂纸单面打磨。

扫描电镜型号为HITACHI-SU8010,加速电压为0.1~30 kV,分辨率为1.0 nm,观测倍率为20~800000。测试胶水混合液的红外光谱仪型号为

Nicolet 6700,测试方法为透射法,样品扫描次数32次,背景扫描次数32次,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$,温度约为 23°C 。测试各类绿松石样品的红外光谱仪为BRUKER VERTEX 80,测试方法为透射法,样品扫描次数为32次,背景扫描次数为32次,分辨率为 4 cm^{-1} ,光阑设置为8 mm,扫描范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱仪型号为Burker Senterra R200L,测试条件:激光源532 nm,孔径 $50\times1000\text{ }\mu\text{m}$,扫描范围 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$,曝光时间10 s,重复5次,温度约为 23°C 。

紫外可见光分光光度计型号为Lambda 650 S。测试条件:表面反射法,激发光源为钨灯源(A光源,色温2850 K),室温约为 22°C ,测试波长范围为 $380\sim780\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 常规宝石学特征

肉眼及放大观察可见,浸胶绿松石(图1d、1e、1f)表面的颜色不均一,胶质物在裂隙中集中或表面有胶的残余,有时也可在浸胶绿松石表面较为明显的白色“松花”;注有色胶绿松石(图1g、1h、1i)颜色较为呆板且不自然,有时可见明显的内外部颜色不同的现象,表现为外深内浅,染料聚集在裂隙处使得裂隙处的颜色较其他地方深,并可见表面胶的残余或在裂隙中见胶质物集中的现象。

测试其相对密度发现,湖北天然绿松石的相对密度在 $2.04\sim2.80\text{ g/cm}^3$ 之间,平均值为 2.48 g/cm^3 ;浸胶绿松石的相对密度在 $1.97\sim2.79\text{ g/cm}^3$ 之间,平均值为 2.39 g/cm^3 ;注有色胶绿松石的相对密度在 $1.87\sim2.57\text{ g/cm}^3$ 之间,平均值为 2.28 g/cm^3 ;由此可见,浸胶绿松石和注有色胶绿松石的相对密度较小,可作为鉴别其与天然绿松石的辅助依据。

在长波紫外荧光灯下观察发现,浸胶和注有色胶绿松石呈弱至强的蓝色荧光,而湖北天然绿松石一般呈惰性,这一特征可作为鉴别三者的重要依据。

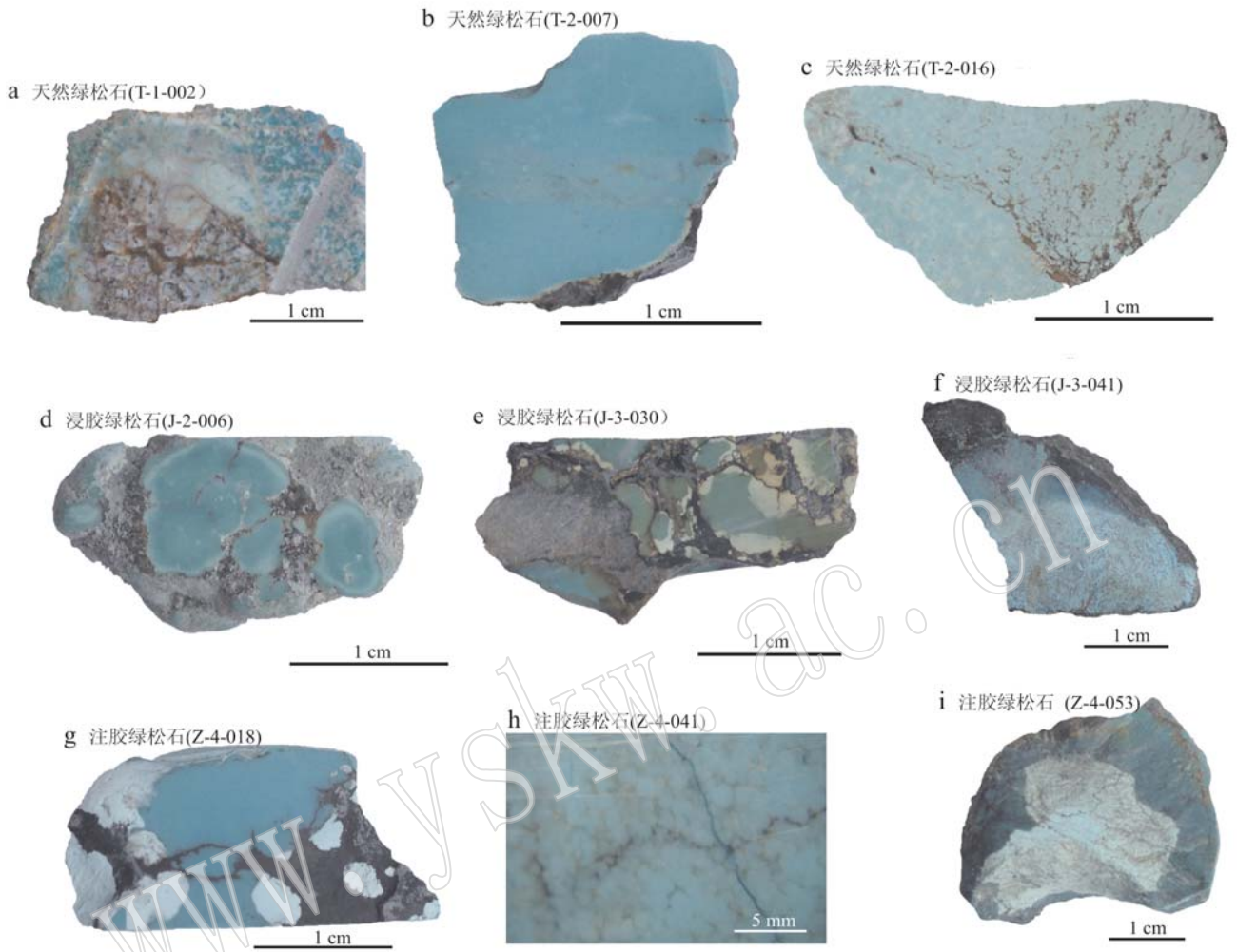


图1 部分绿松石样品图

Fig. 1 Samples of turquoise

2.2 扫描电镜

选取5块质地不同的湖北天然绿松石和浸胶绿松石进行扫描电镜实验并进行对比,如图2所示,在12 000倍放大倍数下,可见经浸胶或注有色胶处理微晶多数为团块状,少量为长条板状且微晶形态与

的天然绿松石微晶之间的空隙有不同程度的胶质物充填;湖北天然绿松石微晶多数为长条板状,微晶之间排列紧密且界限清晰,孔隙度小,棱角较为尖锐;浸胶绿松石的原料一般为结晶度较差的绿松石,故其湖北天然绿松石基本无差别,仅有部分胶质物粘

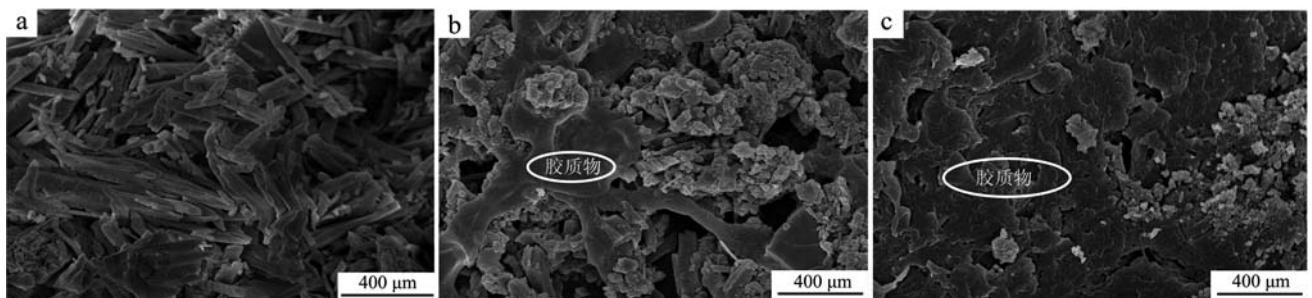


图2 湖北天然绿松石(a)、浸胶绿松石(b)、注有色胶绿松石(c)扫描电镜下的表面形貌

Fig. 2 The surface appearance of Hubei natural turquoises (a), dipped turquoises (b) and injected turquoises (c) under SEM

在微晶及其空隙中;而注有色胶绿松石的原料为质地疏松、结晶度非常差的绿松石,其在扫描电镜下微晶的形态表现为棱角稍有圆化,微晶与微晶的边界变得模糊,其空隙较大且存在大量的胶质物。

扫描电镜对鉴别湖北绿松石和优化处理绿松石具有重要意义,可通过绿松石微晶形态及胶质物的分布情况来鉴别湖北绿松石,但是该方法为有损鉴定方法,需慎重考虑。

2.3 红外光谱

湖北天然绿松石的红外吸收光谱图如图3,水的振动光谱丰富: $3\ 503\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 附近两处吸收峰相对尖锐,这是由氢键较强的羟基($\text{Al}-\text{OH}$)伸缩振动导致,而 $-\text{OH}$ 面外弯曲振动位于 $840\ \text{cm}^{-1}$ 和 $785\ \text{cm}^{-1}$ 附近; $3\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 065\ \text{cm}^{-1}$ 附近两处吸收峰相对平缓,这是由于氢键较弱的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 伸缩振动导致,而 H_2O 引起的弯曲振动 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 附近,吸收峰强度较弱(陈全莉等,2007)。这也验证了湖北绿松石的水含有吸附水、结晶水和结构水3种存在形式,与张胜男(2012)观点相同。同时发现由 $[\text{PO}_4]$ 基团的振动所致的吸收峰主要位于指纹区, ν_1 对称伸缩振动的吸收带较弱,位于 $900\ \text{cm}^{-1}$ 附近,

有时不可见; ν_2 弯曲(面内)振动的吸收带也较弱,但相对较宽,位于 $430\ \text{cm}^{-1}$ 附近(Kyaw *et al.*, 2005; 张胜男等, 2011)。 ν_3 非对称伸缩振动和 ν_4 弯曲(面外)振动的吸收带较强, ν_3 的吸收带分裂为 $1\ 112\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$,旁边常出现一些吸收较弱的峰如 $1\ 198\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 014\ \text{cm}^{-1}$, ν_4 的吸收带分裂为 646 、 605 、 578 、 $485\ \text{cm}^{-1}$ 附近(赵玉婷,2010)。

对胶水混合液进行红外光谱测试和分析结果如图4所示,G-1是固化剂,J-1是无色胶水,JG-1是无色胶水和固化剂的混合液(用于浸胶之后的残余液),JGY-1是无色胶水、固化剂和有色颜料的混合液(用于注胶之后的残余液),J-1、JG-1、JGY-1的红外光谱图基本一致,而G-1的红外光谱图与前三者不同,通过该谱图的比较可推测:经过浸胶或注胶之后,固化剂可能蒸发或被绿松石吸收。分析胶水混合液的红外光谱图可知, $2\ 954$ 、 $2\ 928$ 、 $2\ 864\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 CH_2-CH_3 伸缩振动导致的(Beata *et al.*, 2015); $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动导致的(Beata *et al.*, 2015); $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 $\nu_{\text{as}}\ \text{COO}-$ 伸缩不对称振动导致的; $1\ 454$ 、 $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ 附近的一组或两组吸收峰是由 $(\text{CH}_2)_n$

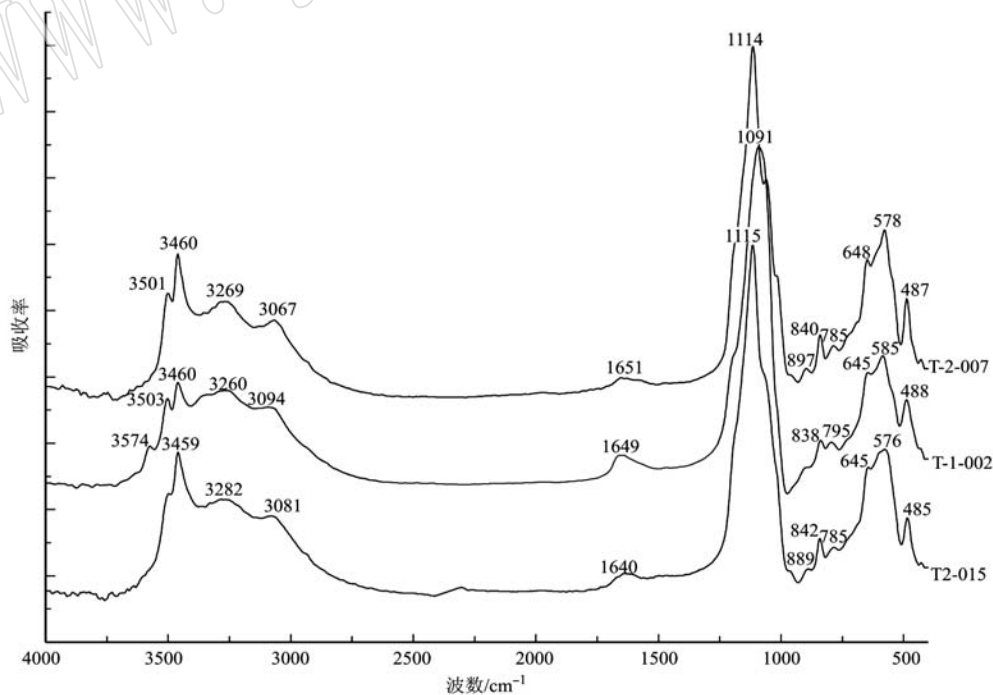


图3 部分湖北绿松石样品的红外吸收光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of turquoises in Hubei Province

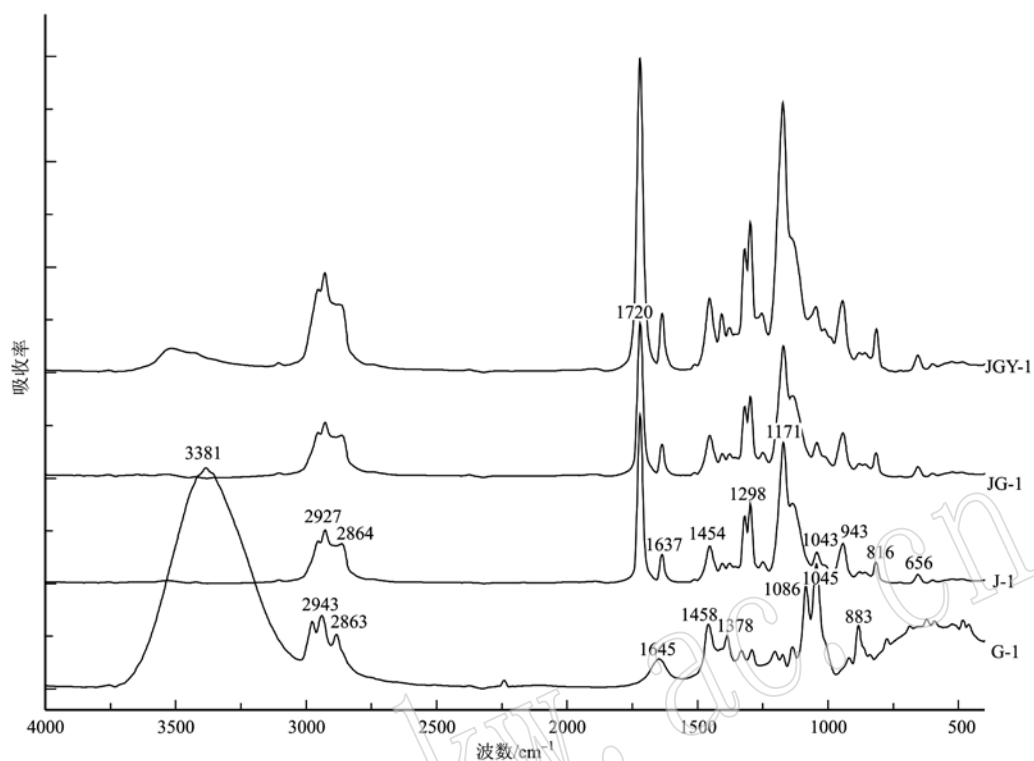


图4 各类胶水混合液的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the mixtures of glues

G-1—固化剂; J-1—无色胶水; JG-1—无色胶水和固化剂的混合液; JGY-1—无色胶水(用于浸胶之后的残余液)、固化剂和有色颜料的混合液(用于注胶之后的残余液)

G-1—hardener; J-1—glue; JG-1—the mixes of glue and hardener (after being dipped); JGY-1—the mixes of glue, hardener and dye (after injected)

弯曲对称振动导致的; $1\ 407\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 $(\text{CH}_2)_n$ 伸缩对称振动导致的(Beata *et al.*, 2015); $1\ 319, 944\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 CH_2 振动导致的; $1\ 254\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 C—O—H 弯曲振动导致的(陈全莉等, 2006); $1\ 171, 816\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 C—O—Si 伸缩振动导致的(张慧芬等, 1982); $656\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 C—Cl 伸缩振动导致的(张慧芬等, 1982)。

而浸胶绿松石和注有色胶绿松石的红外光谱如图5所示, 经过分析后发现, —OH 、 H_2O 及 $[\text{PO}_4]$ 基团所致吸收峰与湖北天然绿松石基本一致, 同时显示出 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 860\ \text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$ 伸缩振动谱, Tan 等(1995)研究结果表明, 这两处的吸收峰为高聚化合物的特征峰; 除此之外, 还有 C=O 伸缩振动产生的 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收谱带以及 $\text{CH}_2\text{—CH}_3$ 弯曲振动产生的 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 附近的弱吸收谱带; 这4处的吸收谱带在 J-1、JG-1、JGY-1 的红外光谱中也有出现, 说明 $2\ 930, 2\ 860, 1\ 730, 1\ 460$

cm^{-1} 附近的红外吸收谱带可以作为鉴别湖北天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石的重要依据。

2.4 拉曼光谱

湖北天然绿松石样品的拉曼光谱如图6所示, 将所得拉曼光谱峰值数据与陈全莉等(2009)和 Ray 等(2006)给出的湖北郧县绿松石的拉曼峰值做对比可以看出, 分析样品均为绿松石, 经分析发现, —OH 伸缩振动产生 $3\ 501, 3\ 475\ \text{cm}^{-1}$ 附近的强拉曼特征谱峰, $3\ 269, 3\ 076\ \text{cm}^{-1}$ 附近的谱峰是由 H_2O 伸缩振动导致, 谱峰较为宽缓; 由 $[\text{PO}_4]$ 非对称伸缩振动产生的3到4个拉曼谱峰在 $1\ 289 \sim 1\ 042\ \text{cm}^{-1}$ 之间(如 $1\ 163, 1\ 144, 1\ 106, 1\ 043\ \text{cm}^{-1}$); $649 \sim 550\ \text{cm}^{-1}$ 附近的2到3个拉曼谱峰由 $[\text{PO}_4]$ 非对称弯曲振动导致(如 $644, 593, 550\ \text{cm}^{-1}$); $[\text{PO}_4]$ 对称弯曲振动产生3个的拉曼谱峰在 $474 \sim 390\ \text{cm}^{-1}$ 之间(如 $474, 422, 390\ \text{cm}^{-1}$); $[\text{CuO}]$ 伸缩振动产生的拉曼谱峰在 $335, 235\ \text{cm}^{-1}$ 附近。

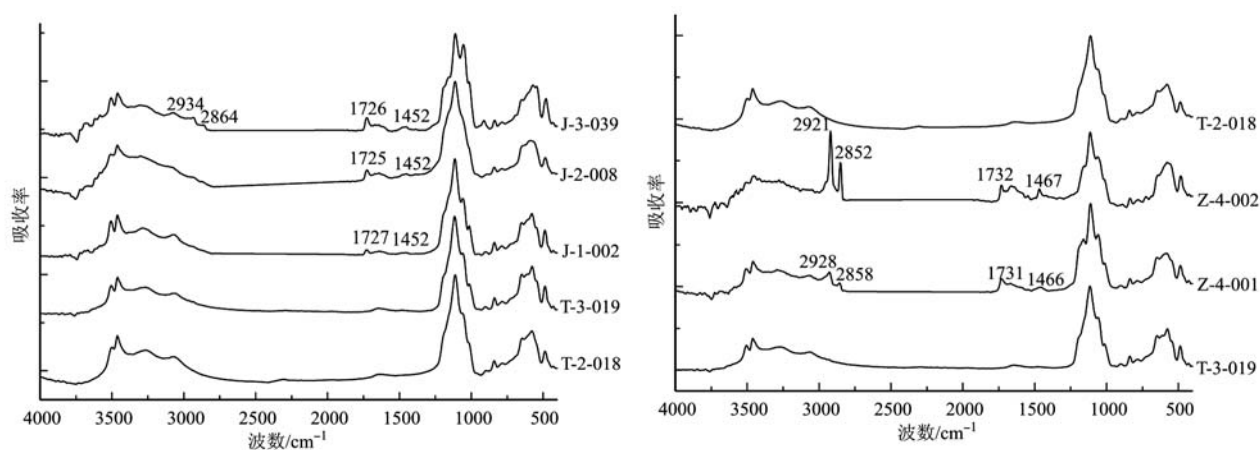


图5 湖北天然绿松石(T)、浸胶绿松石(J)和注有色胶绿松石(Z)的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectra of natural turquoise (T), dipped turquoise (J) and injected turquoise (Z)

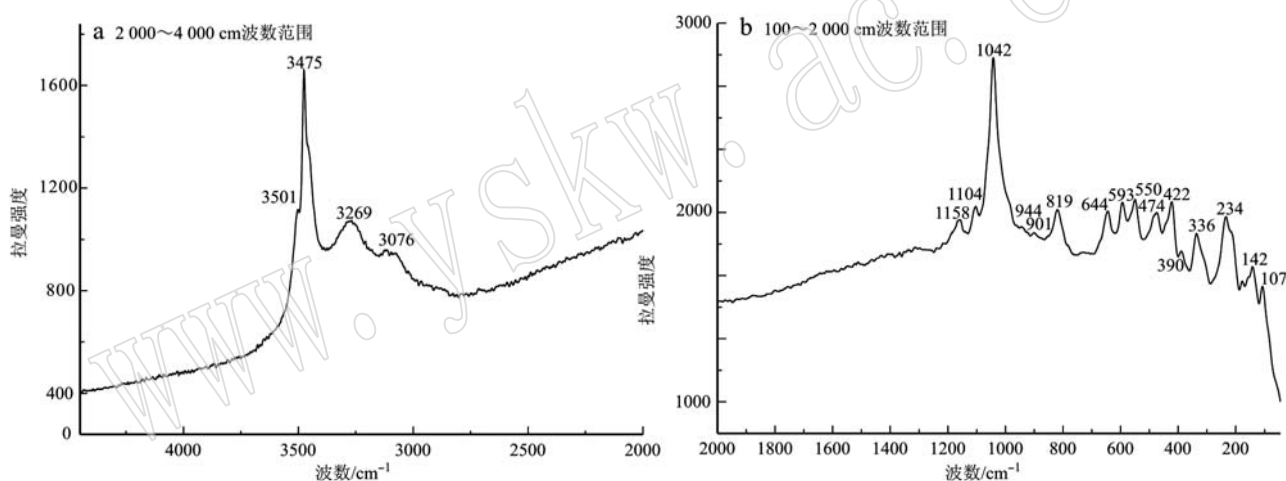


图6 湖北天然绿松石(T-2-007)的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of natural turquoise(T-2-007)

浸胶绿松石和注有色胶绿松石进行拉曼光谱测试和分析如图7所示,荧光背景较强,2 873、2 942 cm^{-1} 附近的吸收峰是 CH_2-CH_3 伸缩振动导致的,1 452 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 CH_2-CH_3 弯曲振动导致,1 620 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 $\nu_{\text{as}} \text{COO}$ —伸缩不对称振动导致的,830 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动导致的。这与上文所测的胶质物的红外吸收峰相同,且浸胶绿松石和注有色胶绿松石的拉曼光谱荧光背景非常强,注有色胶绿松石的荧光背景大于浸胶绿松石的荧光背景,这与优化处理过程中进入绿松石内部的胶量呈正相关。因此,拉曼光谱可作为区别天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石的依据。

2.5 紫外可见光谱

湖北天然绿松石样品的紫外可见光谱如图8所示,蓝色系列的湖北天然绿松石在429 nm附近均有较强的吸收峰,这是由于与Al发生类质同像替代的 Fe^{3+} 引起的,使得绿松石呈现绿色和黄色;620~780 nm附近的宽缓吸收带归因于 Cu^{2+} 的d-d电子跃迁,吸收红光和橙光,使得绿松石呈现蓝色。绿松石最终的颜色是由 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 所致的两个吸收带共同作用的结果(范陆薇等, 2005; 高洁, 2008; 戴慧等, 2013; Andrea *et al.*, 2016)。

浸胶绿松石和注有色胶绿松石的紫外可见光谱如图9所示,浸胶绿松石的紫外可见光谱与天然绿松石基本相同(如图10),这说明二者的致色机理一

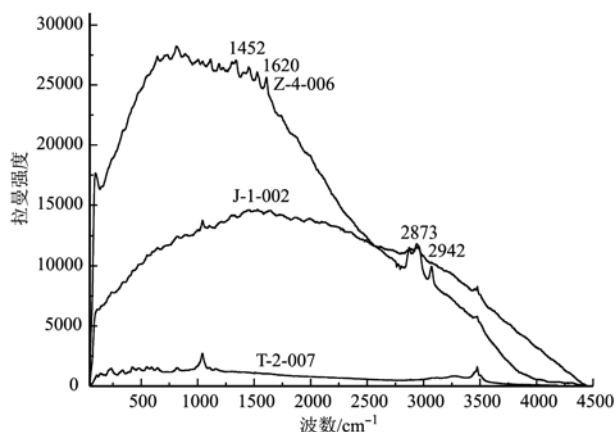


图7 湖北绿松石(T-2-007)、浸胶绿松石(J-1-002)和注有色胶绿松石(Z-4-006)的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of natural turquoises (T-2-007), dipped turquoises (J-1-002) and pigmented turquoises (Z-4-006)

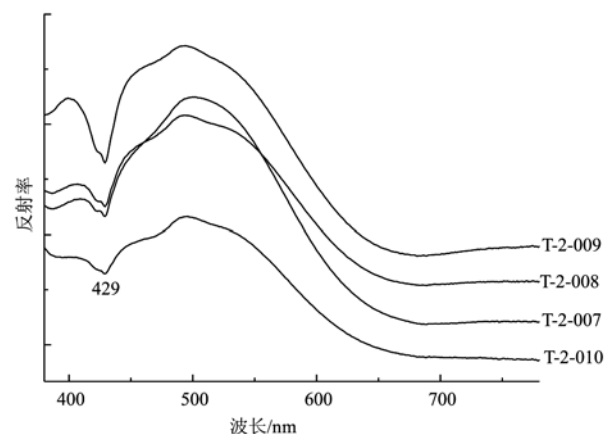


图8 蓝色系列湖北绿松石的紫外可见光谱图
Fig. 8 UV-VIS spectrum of blue turquoises

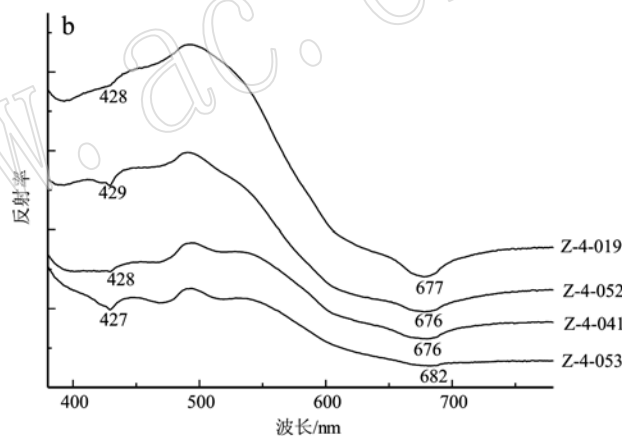
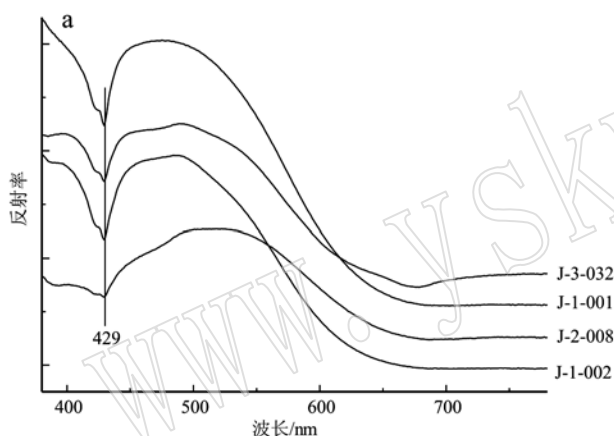


图9 浸胶绿松石(a)和注有色胶绿松石(b)的紫外可见光谱图

Fig. 9 UV-VIS spectra of natural turquoises, dipped turquoises and pigmented turquoises

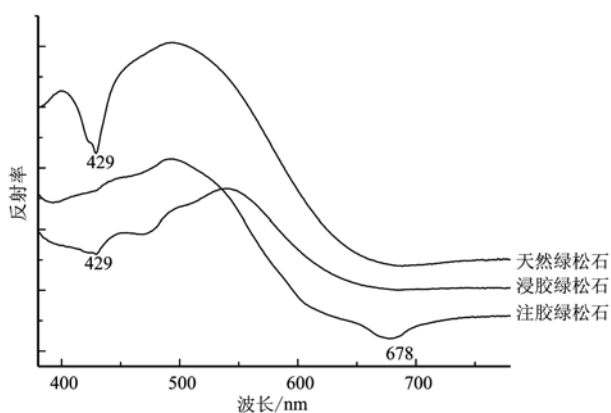


图10 湖北绿松石、浸胶绿松石和注有色胶绿松石的紫外可见光谱图对比

Fig. 10 UV-VIS spectrum of natural turquoises, dipped turquoises and pigmented turquoises

致;而注有色胶绿松石样品中由 Fe^{3+} 的 d-d 电子跃迁产生的 429 nm 附近的吸收峰非常弱或未见,且在 677 nm 附近有一较为宽缓的吸收带,该吸收带与有机染料有关,说明湖北注有色胶绿松石在注胶过程中加入了染料进行染色处理。677 nm 的紫外可见吸收带可作为区分天然绿松石和注有色胶绿松石的鉴别依据。

3 结论

(1) 浸胶绿松石和注有色胶绿松石的相对密度比湖北天然绿松石的小,可作为鉴别三者的辅助依据;浸胶绿松石和注有色胶绿松石在长波紫外荧光灯下呈弱至强的蓝色荧光,而湖北天然绿松石在紫

外荧光灯下呈惰性,可作为快速鉴别三者的依据。

(2) 红外光谱可以无损、快速且准确地鉴别湖北天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石,2 930、2 860、1 730、1 460 cm^{-1} 附近由有机物基团振动所致的红外吸收谱带是鉴别三者的重要依据。

(3) 拉曼光谱可以无损、快速且准确地鉴定湖北天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石:注有色胶绿松石的拉曼光谱的荧光背景最强,浸胶绿松石次之,湖北天然绿松石第三;2 942、2 873、1 452、1 620、830 cm^{-1} 附近的拉曼谱峰可作为鉴别湖北天然绿松石和浸胶或注有色胶绿松石的重要依据。

(4) 紫外可见光谱中较弱的 429 nm 吸收峰和宽缓的 677 nm 吸收带可作为区分湖北天然绿松石和注有色胶绿松石的鉴别依据,但由于浸胶过程中未加入有机染料且用于浸胶处理的绿松石样品本就有颜色而不能区别于湖北天然绿松石。

References

- Andrea G, Gianpiero A, Paolo C, *et al.* 2016. ATR-FTIR characterization of old pressure sensitive adhesive tapes in historic papers[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 21: 775 ~ 785.
- Beata G, Maciej S, Ewa O, *et al.* 2015. FT-IR and FT-Raman studies of cross-linking processes with Ca^{2+} ions, glutaraldehyde and microwave radiation for polymer composition of poly(acrylic acid)/sodium salt of carboxymethyl starch-In moulding sands, Part II[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151: 27 ~ 33.
- Chen Quanli and Qi Lijian. 2007. Study on the vibrational spectra characters of water in turquoise from Ma'anshan[J]. *J. Mineral Petrol.*, 1: 30 ~ 35(in Chinese with English abstract).
- Chen Quanli, Qi Lijian and Chen Jingzhong. 2009. Raman spectrum study on turquoise[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2: 406 ~ 409(in Chinese with English abstract).
- Chen Quanli, Qi Lijian and Zhang Yan. 2006. IR absorption spectrum representation of turquoise, treated turquoise and imitation[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 1: 9 ~ 12(in Chinese with English abstract).
- Chen Zhuo. 2013. Study on Gemmology of Turquoise from Zhushan and Unearthed in the Erlitou Site[D]. China University of Geoscience (Beijing)(in Chinese with English abstract).
- Dai Hui, Qi Lijian, Jiang Xiaoping, *et al.* 2013. The Spectroscopic Characteristics of Turquoises Filled by Epoxy Resin Adhesives and Dying Treated Turquoises[A]. China Jewelry Academic Exchange Seminar[C]. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center (NGTC), Gems & Jewelry Trade Association of China(in Chinese with English abstract).
- Fan Luwei, Yang Mingxing and Zhou Yong. 2005. Quantitative grading and evaluating system of turquoise[J]. *Northwestern Geology*, 4: 19 ~ 24(in Chinese with English abstract).
- Gao Jie. 2008. Experiment and demonstration of turquoise coloration mechanism[J]. *Superhard Material Engineering*, 1: 58 ~ 61(in Chinese with English abstract).
- Jiang Zechun, Chen Damei, Wang Fuya, *et al.* 1983. Thermal properties of turquoise and its intergrowing minerals in a certain district of China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2: 198 ~ 206(in Chinese with English abstract).
- Kyaw S M, Paul J and Carol P. 2005. Identification of turquoise with diffuse reflectance infrared spectroscopy[J]. *Gems & Gemology*, 41 (4): 348 ~ 349.
- Ray L, Frost B, Jagannadha R, *et al.* 2006. The molecular structure of the phosphate mineral turquoise—A Raman spectroscopic study[J]. *Journal of Molecular Structure*, 788: 224 ~ 331.
- Tan T L, Tay T S and Loh F C, *et al.* 1995. Identification of bleached wax- and polymer-impregnated jadeite by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *The Journal of Gemmology*, 24(7): 475 ~ 483.
- Tu Huaikui. 1996. Geological characteristics of turquoise ore in the areas adjacent to Shanxi and Hubei Provinces[J]. *Geology of Shanxi*, 2: 59 ~ 64(in Chinese with English abstract).
- Tu Huaikui. 1997. The ore-forming area geological characteristics of turquoise in the East Qinling[J]. *Nonmetallic Geology*, 3: 24 ~ 25(in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2006. System Gemology(second edition)[M]. Beijing: Gemology Publishing House(in Chinese).
- Zhang Huifen, Lin Chuanyi, Ma Zhongwei, *et al.* 1982. Magnetic properties, characteristic spectra and Colour of turquoise[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 4: 254 ~ 261(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shengnan. 2012. Contrast Study of Mineralogy on the Natural Turquoise and Treated Turquoise from Zhushan, Hubei Province[D]. China University of Geoscience(Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shengnan and Yu Xiaoyan. 2011. The features of infrared spectrum

and identification of turquoise [A]. China Jewelry Academic Exchange Seminar [C]. National Gems & Jewelry Technology Administrative Center (NGTC), Gems & Jewelry Trade Association of China (in Chinese with English abstract).

Zhao Yuting. 2010. The Filling Glue Effect on Turquoise Color [D]. China University of Geoscience (Beijing) (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈全莉, 亓利剑. 2007. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义 [J]. 矿物岩石, 1: 30 ~ 35.
- 陈全莉, 亓利剑, 陈敬中. 2009. 绿松石的激光拉曼光谱研究 [J]. 光谱学与光谱析, 2: 406 ~ 409.
- 陈全莉, 亓利剑, 张 琰. 2006. 绿松石及其处理品与仿制品的红外吸收光谱表征 [J]. 宝石和宝石学杂志, 1: 9 ~ 12.
- 陈 卓. 2013. 湖北竹山绿松石与河南偃师二里头出土绿松石宝石学对比研究 [D]. 中国地质大学(北京).
- 戴 慧, 亓利剑, 蒋小平, 等. 2013. 含环氧树脂的胶黏剂充填处理及染色处理绿松石的谱学特征 [A]. 2013 中国珠宝首饰学术交流会论文集 [C]. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心(NGTC)、中国珠宝玉石首饰行业协会.
- 范陆薇, 杨明星, 周 泳. 2005. 绿松石的品质分级及定量评估 [J]. 西北地质, 4: 19 ~ 24.
- 高 洁. 2008. 绿松石呈色机理实验与论证 [J]. 超硬材料工程, 1: 58 ~ 61.
- 姜泽春, 陈大梅, 王辅亚, 等. 1983. 湖北、陕西一带绿松石的热性能及其共生矿物 [J]. 矿物学报, 2: 198 ~ 206.
- 涂怀奎. 1996. 陕鄂相邻地区绿松石矿地质特征 [J]. 陕西地质, 2: 59 ~ 64.
- 涂怀奎. 1997. 秦岭东段绿松石成矿特征 [J]. 建材地质, 3: 24 ~ 25.
- 张蓓莉. 2006. 系统宝石学(第二版) [M]. 北京: 地质出版社.
- 张慧芬, 林传易, 马中玮, 等. 1982. 绿松石的某些磁性、光谱特性和颜色的研究 [J]. 矿物学报, 4: 254 ~ 261.
- 张胜男. 2012. 湖北竹山天然绿松石与优化处理绿松石的对比研究 [D]. 中国地质大学(北京).
- 张胜男, 余晓艳. 2011. 绿松石的红外光谱特征研究 [A]. 2011 中国珠宝首饰学术交流会论文集 [C]. 国土资源部珠宝玉石首饰管理中心(NGTC)、中国珠宝玉石首饰行业协会.
- 赵玉婷. 2010. 绿松石胶充填处理对其颜色的影响 [D]. 中国地质大学(北京).