

## 湖北竹山天然绿松石及其仿制品的振动光谱研究

曾璇<sup>1</sup>, 杨志军<sup>1, 2\*</sup>, 李晓潇<sup>1</sup>, 雷雪英<sup>1</sup>, 黄珊珊<sup>1</sup>, 陈耀明<sup>1</sup>

1. 中山大学地球科学与工程学院, 广东 广州 510275

2. 广东省地质过程与矿产资源探查重点实验室, 广东 广州 510275

**摘要** 中国绿松石矿产资源丰富, 是世界上主要的绿松石产出国家之一。绿松石作为一种名玉, 以其独特的绿色及结构, 深受人们的喜爱, 也导致市场上出现了大量的优化处理品及仿制品。在旅游珠宝进一步发展的同时, 打着“原产地”噱头的绿松石价格起伏非常大, 对比同一地点的天然及仿制品玉石, 在前人研究的基础上仍需要进一步积累数据。论文以中国湖北竹山秦古镇小巴寨 750 矿洞采集的天然绿松石与购买于湖北竹山县城珠宝市场的绿松石仿制品为研究对象, 采用光学照片、场发射扫描电镜及能谱、红外和拉曼光谱等, 从颜色、微形貌、微成分微结构的角度开展对比研究。研究结果表明, 天然绿松石样品的颜色多样, 呈“月白色—浅蓝色—蓝绿色—黄绿色—绿色—蓝色”的蓝绿色系列变化, 晶体颗粒十分细小, 呈微米级-纳米级, 可见短柱状、层片状晶粒; 绿松石仿制品颜色单一, 常为较为呆板的绿色, 多为散漫分布的颗粒状集合体, 且颗粒多呈三方晶系、方解石型结构; 天然绿松石主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  32.12%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  30.51%,  $\text{CuO}$  10.75%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.57% 等, 为铜铝磷酸盐矿物。绿松石仿制品中主要元素组成为  $\text{MgO}$  42.62%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.66%,  $\text{SiO}_2$  2.66% 等, 其成分是以碳酸镁为主的菱镁矿; 在红外光谱的对比研究中, 天然绿松石样品的红外光谱图的  $3\ 083\sim 3\ 509\ \text{cm}^{-1}$  区域, 含有大量对应于  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  的红外吸收峰。绿松石仿制品在  $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$  处有对应于  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  的红外吸收谱峰, 该峰与其被染色有关。这些红外吸收峰也是区分天然绿松石与仿制品的有效指纹峰; 在拉曼光谱图的对比研究中, 天然绿松石样品的拉曼光谱图中往往具有分别对应于  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\nu(\text{PO}_4)$  的散射峰  $\sim 3\ 470$ ,  $\sim 3\ 270$  和  $\sim 1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ , 而绿松石仿制品不存在此类拉曼散射峰, 他们是区分天然绿松石及其仿制品的有效拉曼指纹峰。基于颜色、微成分、微结构及振动光谱可以有效区分同一地区天然绿松石与其仿制品。此类方法对于其他类型旅游珠宝与其仿制品的鉴定亦有重要的参考价值。

**关键词** 绿松石; 红外光谱; 拉曼光谱; 仿制品

**中图分类号:** K928.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0834-06

### 引言

绿松石是一种含铜、铝和水的磷酸盐多晶集合体, 呈显微晶质-隐晶质状, 分子式为  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 三斜晶系。自古以来, 绿松石就是一种名玉, 由于其独特的蔚蓝色<sup>[1]</sup>, 直至今日, 人们对其喜爱程度亦有增无减。中国绿松石矿产资源丰富, 是世界绿松石产地的主要国家之一, 其中湖北的西北部、陕西、河南、安徽等地是我国绿松石的主要产地<sup>[2]</sup>。由于其价格的不断上涨, 市场上出现了大量的绿松石优化处理品, 常见的处理技术包括注胶、染色、粉末

压制再造等<sup>[3-4]</sup>。更有甚者, 基于绿松石的结构、构造的特殊性, 市场上也出现了大量与其结构、构造类似的仿制品, 人们光凭肉眼及放大镜技术, 很难做出准确的区分, 这在相当程度上扰乱了绿松石的市场行为。相对于绿松石及其优化处理品的鉴别而言, 前人已有一定程度的研究, 但对于市场上打着“原产地”噱头的“绿松石”到底是否真实, 如何去区分鉴别, 仍需要进一步积累数据。

基于此, 本文拟基于同一“原产地”的出发点, 以湖北竹山天然绿松石及购买于湖北珠宝市场的绿松石仿制品为研究对象, 采用扫描电镜、红外和拉曼光谱技术, 从其成分、结构的角度的对比分析绿松石及其仿制品之间的区别, 旨在为

收稿日期: 2018-03-13, 修订日期: 2018-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373025)资助

作者简介: 曾璇, 1993年生, 中山大学地球科学与工程学院硕士研究生 e-mail: 1843852437@qq.com

\* 通讯联系人 e-mail: yangzhj@mail.sysu.edu.cn

其有效鉴定及成因、来源等的深入研究提供合理的技术途径。

## 1 实验部分

天然绿松石样品由湖北竹山“宝源矿业”珠宝店提供，来自于湖北竹山秦古镇小巴寨矿区 750 矿洞，绿松石仿制品来自于湖北竹山当地其他的珠宝商店(表 1)。从图 1 天然绿松石及其仿制品的照片来看，湖北竹山天然绿松石呈现出从白色—浅蓝色—蓝绿色—黄绿色—绿色—蓝色的蓝绿色系列的变化。其中，天然样品 PGKW-HL1 呈黄绿色，较为斑驳颜色不均匀，蜡状光泽；天然样品 PGKW-FL2 呈浅绿色，质地疏松，土状光泽；天然样品 PGKW-LL3 呈蓝绿色调，质地较为细腻，蜡状光泽；天然样品 PGKW-L4 呈天蓝色，质地细腻致密，蜡状光泽，硬度大；天然样品 PGKH-QL1 呈浅绿色，并带有白色和黑色伴生矿物存在；天然样品 PGKH-HL2 呈浅黄色，边缘存在黑色矿物；仿制品 CM1 呈蓝绿色并带有明显铁线，油脂光泽，有轻微的抛光蜡存在，断面颜色层状分布，中心呈黄绿色，硬度大。

样品的扫描电镜测试在型号为 SIGMATM 的场发射扫描电镜(FESEM-EDS)上进行，电镜附带的能谱仪型号为 X-MAX020，测试时的加速电压为 15 kV。因抛光薄片观测时导电性不好影响观测结果，因此对样品经研磨处理成粉末状

态，因围岩含有 C 元素，因此喷镀层为 Au。

红外光谱测试在型号为 NICOLET 6700 的傅里叶变换红外光谱仪上进行，采用 KBr 压片法，仪器分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ，扫描范围为  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，并利用 Omnic 软件对光谱进行平滑、基线校正、纵坐标归一化以及 K-K 转换的处理。拉曼光谱测试在中山大学测试中心拉曼光谱实验室，采用显微共焦拉曼光谱仪和傅里叶变换拉曼光谱仪完成，输出功率为 20 mW，最高分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ ，光谱范围为  $50\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 。

表 1 竹山的绿松石样品

Table 1 Turquoise samples from Zhushan

样品名称	颜色	性状	样品来源
FMKW-SL1	深绿色	粉末	天然
BPKW-SL2	深绿色	薄片	天然
FMKW-QL1	浅绿色	粉末	天然
PGKW-HL1	黄绿色	抛光片状	天然
PGKW-FL2	灰白色	抛光片状	天然
PGKW-LL3	蓝绿色	抛光片状	天然
PGKW-L4	蓝色	抛光片状	天然
PGKH-QL1	浅绿色	抛光片状	天然
PGKH-HL2	黄绿色	抛光片状	天然
CM1	深绿色	粉末/片状	市场

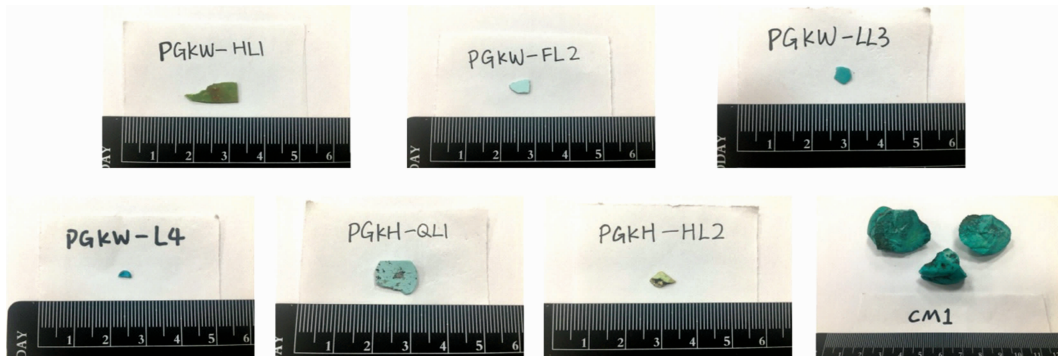
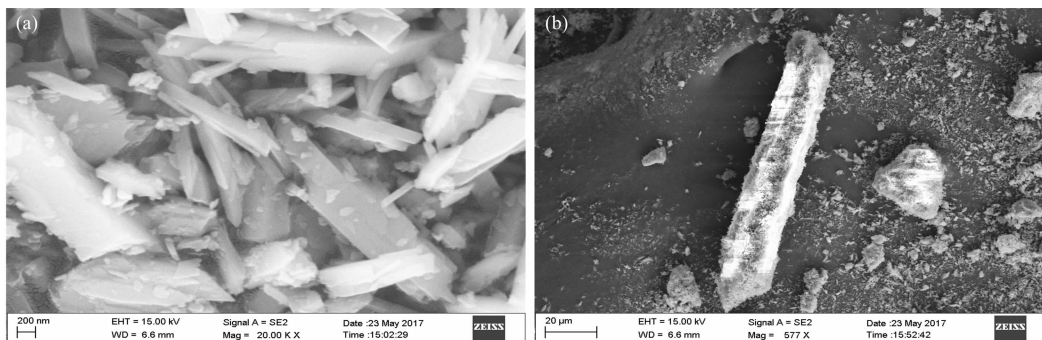


图 1 天然绿松石及其绿松石仿制品

Fig. 1 Natural turquoise and turquoise imitation

## 2 结果与讨论

### 2.1 FESEM-EDS



从图 2 所示的天然绿松石及其仿制品的 FESEM 图像(图 2)可以看出，天然绿松石样品的晶体颗粒十分细小，呈微米级—纳米级，可见短柱状、层片状晶粒[图 2(a, b)]，微晶棱角分明、晶粒间界限清晰，排列杂乱无章。绿松石仿制

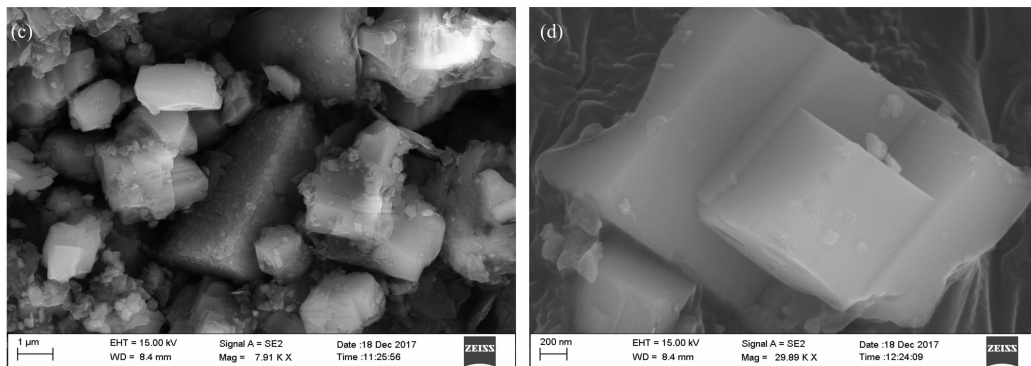


图 2 天然绿松石(a, b)及其仿制品(c, d)的扫描电镜图像

Fig. 2 Scanning electron microscope images of natural turquoise (a, b) and turquoise imitation (c, d)

品(CM1), 多为散漫分布的颗粒状集合体[图 2(c)], 且颗粒多为三方晶系、方解石型结构[图 2(d)].

天然绿松石及其仿制品的能谱测试结果(图 3)表明, 天然绿松石样品主要含有 Cu, Al, P, O 等元素[图 3(a)], 偶见由 Cu, Al, P, O, Fe 等元素组成[图 3(b)], 也有少部分矿物颗粒含极少量的 Zn 元素。由此证实了天然绿松石为铜铝磷酸盐矿物。绿松石仿制品 CM1 中绝大部分颗粒的元素组成为 C, O, Mg[图 3(c)], 其四周分布的少量颗粒为 C, O, Mg 和 Ca 等元素组成。由此推测, 绿松石仿制品 CM1 主要是成分为碳酸镁的菱镁矿, 并含有伴生矿物白云石。

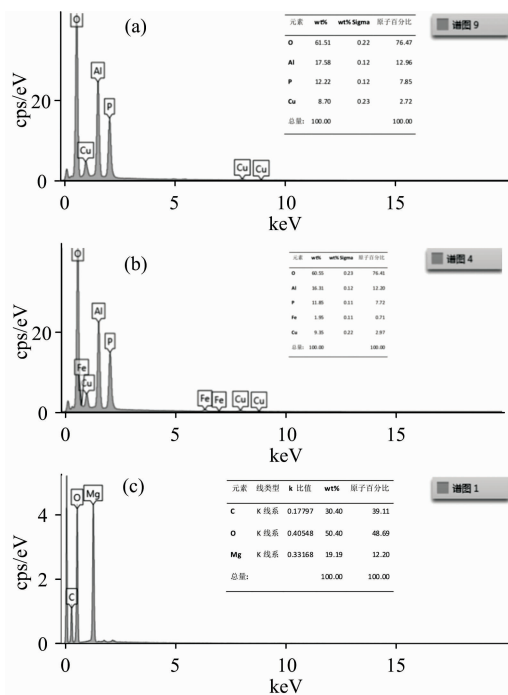


图 3 天然绿松石(a, b)及其仿制品(c)的能谱测试结果

Fig. 3 EDS test results of natural turquoise (a, b) and turquoise imitation (c)

2.2 XRF

样品的 X 射线荧光光谱测试在广东省地质过程与矿产

资源探查重点实验室完成。测试使用的 X 射线荧光光谱仪为日本 Rigaku 公司生产的 ZSX primus 型仪器上完成。对代表性浅绿色天然绿松石样品 FMKH-QL1 通过 X 射线荧光光谱对其主要元素进行测试, 其主要元素测试结果为:  $Al_2O_3$  32.12%,  $P_2O_5$  30.51%,  $CuO$  10.75%,  $Fe_2O_3$  5.57%,  $Na_2O$  0.62%,  $CaO$  0.17%,  $MgO$  0.12%,  $K_2O$  0.05%,  $MnO < 0.01%$ ,  $TiO_2$  0.004%,  $LOI$  18.15%。其理论成分  $Al_2O_3$  36.84%,  $P_2O_5$  34.12%,  $CuO$  9.57%,  $H_2O$  19.47%, 两者类似并稍有区别<sup>[5]</sup>。

对深绿色绿松石仿制品样品(CM1)进行 X 射线荧光光谱主要元素测试, 测试结果为:  $MgO$  42.62%,  $Al_2O_3$  2.66%,  $SiO_2$  2.66%,  $CaO$  0.31%,  $Na_2O$  0.18%,  $P_2O_5$

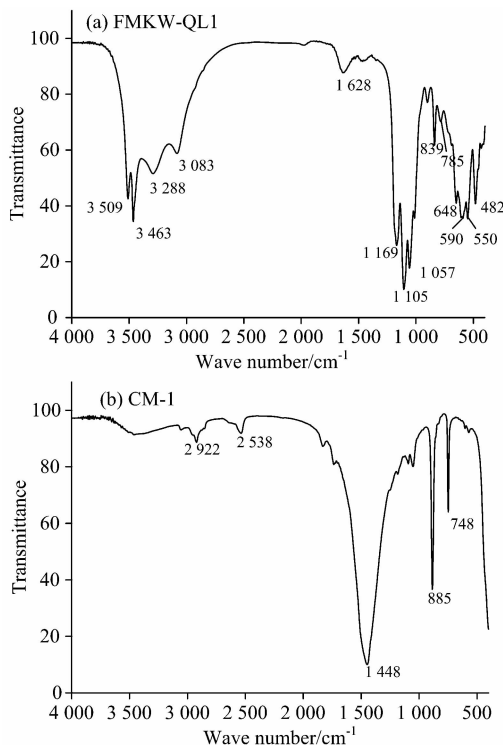


图 4 天然绿松石(a)及其仿制品(b)的典型红外光谱图  
Fig. 4 Typical IR spectra of natural turquoise (a) and turquoise imitation (b)

0.08%,  $K_2O < 0.03\%$ ,  $MnO 0.01\%$ ,  $Fe_2O_3 < 0.01\%$ ,  $TiO_2 < 0.001\%$ , LOI 54.55%。因含有大量的镁元素,且对于天然绿松石的主要组成元素 Cu, Al, P 等元素含量十分少,推测主要成分为碳酸镁(菱镁矿)。

### 2.3 FTIR

从天然绿松石[图 4(a)]及其仿制品[图 4(b)]的典型红外光谱图可以看出,两者的红外光谱图明显不同。其中,在  $3\ 083\sim 3\ 509\text{ cm}^{-1}$  区域,天然绿松石含有大量与  $\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$  伸缩振动相关的吸收峰<sup>[6-8]</sup>,分别包括  $3\ 509, 3\ 463, 3\ 288$  和  $3\ 083\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰。同时,在  $1\ 628\text{ cm}^{-1}$  处还有与  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  弯曲振动相关的吸收峰。这是因为基于群论的观点,绿松石结构中有两个处于非等效位置的磷酸根基团,两个非等效位置的水基团和四个非等效位置的 OH 基团<sup>[5]</sup>。然而,仿制品中并不存在与  $\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}), \delta(\text{H}_2\text{O})$  相关的吸收峰。值得进一步指出的是,在仿制品的红外光谱图中,在  $2\ 922\text{ cm}^{-1}$  处有对应于  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  不对称伸缩振动的弱吸收谱

带。由此看来,仿制品呈现与天然绿松石类似的绿色是染色处理的结果。因此,在  $3\ 083\sim 3\ 509$  和  $2\ 922\text{ cm}^{-1}$  处的红外吸收峰是区分天然绿松石与其仿制品的指纹区。

### 2.4 Raman

从图 5 所示的天然绿松石[图 5(a-e)]及其仿制品[图 5(f)]的典型拉曼光谱图可以看出,天然绿松石样品的拉曼光谱图基本相似,拉曼散射峰位基本一致,峰值接近,个别峰强弱稍有差异。以样品 PGKW-LL3 的拉曼光谱图[图 5(c)]为例,在  $4\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$  范围内,出现有  $3\ 502, 3\ 472, 3\ 280$  和  $3\ 083\text{ cm}^{-1}$  散射特征峰。在  $2\ 000\sim 200\text{ cm}^{-1}$  内,尖锐的谱峰出现在  $1\ 038\text{ cm}^{-1}$  处,计数强度高, $1\ 163\sim 1\ 103$  和  $820\sim 200\text{ cm}^{-1}$  处分别分布有一系列计数强度低且较小的谱峰。而在绿松石仿制品的拉曼光谱图[图 5(f)]中,拉曼散射峰位与[图 5(a-e)]有着明显区别,除在  $330$  和  $1\ 090\text{ cm}^{-1}$  处出现尖锐的散射峰外,在  $1\ 616$  和  $2\ 946\text{ cm}^{-1}$  处为较为平缓的宽峰。

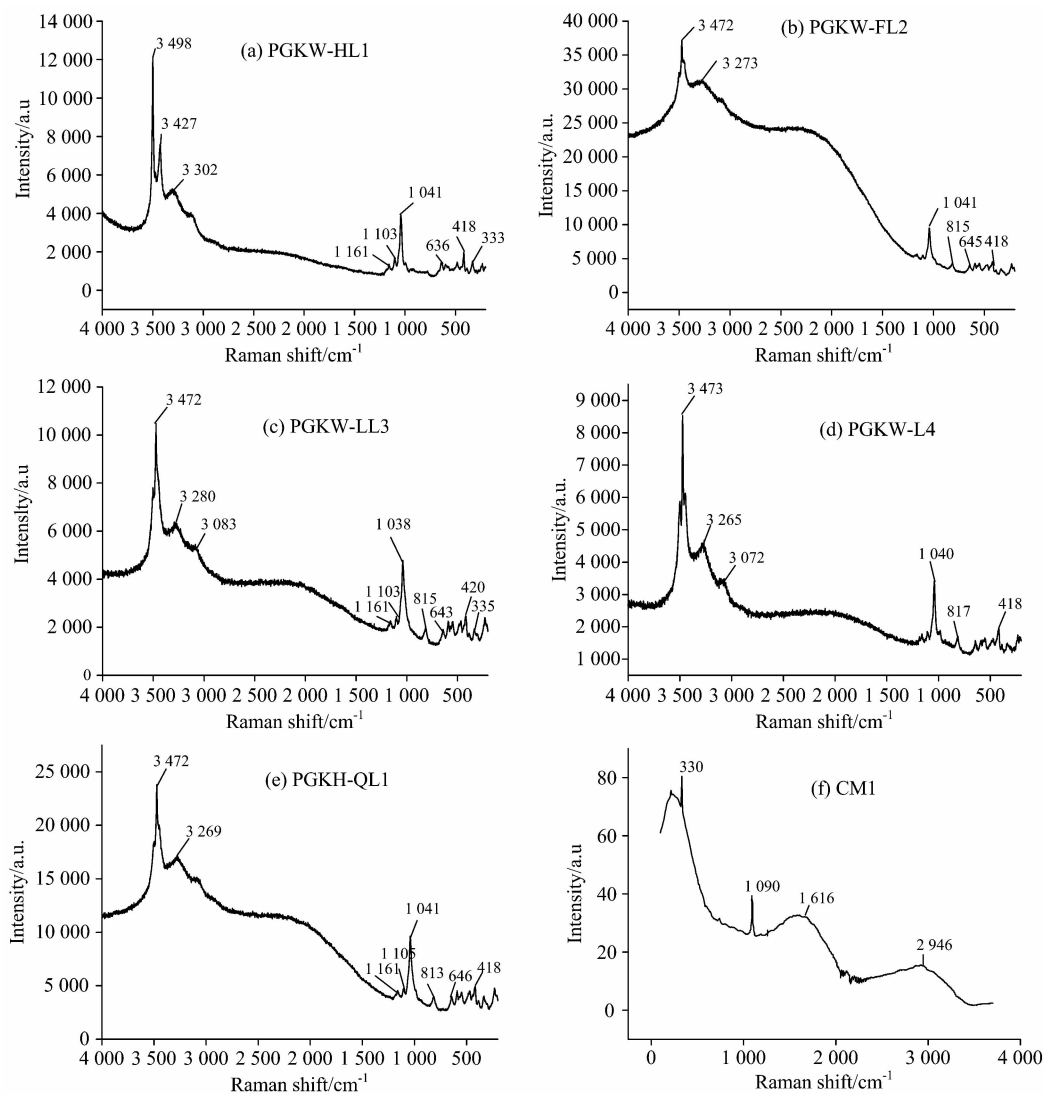


图 5 天然绿松石(a—e)及其仿制品(f)的典型拉曼光谱图

Fig. 5 Typical Raman spectra of natural turquoise (a—e) and turquoise imitation (f)

前人的研究表明,绿松石的拉曼谱峰  $\nu(\text{OH})$  伸缩振动在  $3\ 510\sim 3\ 440\ \text{cm}^{-1}$  附近,其中  $\nu(\text{OH})$  振动导致的强拉曼特征谱峰在  $3\ 470\ \text{cm}^{-1}$  附近,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  伸缩振动致拉曼谱峰位于  $3\ 290\sim 3\ 070\ \text{cm}^{-1}$  附近的较为宽缓的弱谱峰处;由  $\nu_3(\text{PO}_4)$  伸缩振动致强拉曼特征谱峰在  $1\ 200\sim 1\ 030\ \text{cm}^{-1}$  之间,其中  $\nu_3(\text{PO}_4)$  振动导致的强拉曼特征谱峰在  $1\ 039\ \text{cm}^{-1}$  附近,  $\nu_4(\text{PO}_4)$  弯曲振动位于  $650\sim 540\ \text{cm}^{-1}$  范围,  $\nu_2(\text{PO}_4)$  的弯曲振动谱峰位于  $500\sim 410\ \text{cm}^{-1}$  处<sup>[9-12]</sup>。由此看来,与  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\nu(\text{PO}_4)$  有关的拉曼散射峰是区分天然绿松石及其仿制品的有效指纹峰,尤其是分别与  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  和  $\nu(\text{PO}_4)$  有关的散射峰  $\sim 3\ 470$ ,  $\sim 3\ 270$  和  $\sim 1\ 039\ \text{cm}^{-1}$ 。

事实上,从结构上来看,绿松石属三斜晶系,空间群为  $C_1^1\text{-P1}$ ,其结构为  $\text{P}-\text{O}$  四面体和  $\text{Al}-\text{O}$  八面体通过共用的羟基顶点相连而成的骨架,  $\text{Cu}^{2+}$  充填在骨架空隙中,被 4 个  $\text{OH}$  和 2 个  $\text{H}_2\text{O}$  所包围,总对称  $C_i$ ,铜离子处于反演中心,铜离子八面体沿三个轴向皆有畸变<sup>[13]</sup>。这也就是说,在绿松石的振动光谱图中,会出现大量与  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{PO}_4$  相关的振动峰,这些峰位组合也是区分天然绿松石与其仿制品的指纹峰。同时,由于仿制品要具备天然绿松石独特的绿色,往往会有一个染色处理的过程。因此,基于成分、微结构及振动光谱完全可以有效区分天然绿松石与其仿制品。

## References

- [1] LUAN Li-jun, HAN Zhao-xin, WANG Chao-you, et al(栾丽君,韩照信,王朝友,等). *Northwestern Geology(西北地质)*, 2004, (3): 77.
- [2] ZHANG Bei-li(张蓓莉). *Systematic Gemmology(系统宝石学)*. Beijing: Geology Publishing House(北京:地质出版社), 2006. 389.
- [3] LIU Li-jun, SHI Guang-hai(刘丽君,施光海). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2005, 7(3): 36.
- [4] Kolitsch U, Giester G. *Mineralogical Magazine*, 2000, 64(5): 905.
- [5] CHEN Quan-li, QI Li-jian, ZHANG Yan(陈全莉,齐利剑,张琰). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2006, 8(1): 9.
- [6] Farmer V C. *Infrared Spectroscopy of Mineral(矿物的红外光谱)*. Translated by YING Yu-pu, WANG Shou-song, LI Chun-geng(应育浦,汪寿松,李春庚,译). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 304.
- [7] XIONG Yan, CHEN Quan-li, QI Li-jian(熊燕,陈全莉,齐利剑,等). *Infrared Technology(红外技术)*, 2011, 33(10): 610.
- [8] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui(彭文士,刘高魁). *Infrared Spectrum Atlas of Mineral(矿物红外光谱图集)*. Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1982. 359.
- [9] Frost R L, Reddy B J, Martens W N, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 788: 224.
- [10] King R J. *Geology Today*, 2002, 18(3): 110.
- [11] Gagan Choundhary. *Gems & Gemology*, 2010, 46(2): 106.
- [12] Emmanuel Fritsch, Shane F McClure, Mikhail Ostrooumov, et al. *Gems & Gemology*, 1999, 35(1): 4.
- [13] CHEN Quan-li, QI Li-jian(陈全莉,齐利剑). *Journal of Mineralogy and Petrology(矿物岩石)*, 2007, 27(1): 30.

## 3 结 论

(1)湖北竹山天然绿松石样品的颜色丰富,晶体颗粒十分细小,呈微米级-纳米级,可见短柱状、层片状晶粒,微晶棱角分明、晶粒间界限清晰,排列杂乱无章,为铜铝磷酸盐矿物。绿松石仿制品颜色单一,为较呆板的绿色,多为散漫分布的颗粒状集合体,且颗粒多呈三方晶系、方解石型结构,是主要成分为碳酸镁的菱镁矿。

(2)天然绿松石在  $3\ 083\sim 3\ 509\ \text{cm}^{-1}$  区域,含有大量与  $\nu(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$  相关的红外吸收峰,仿制品在  $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$  处有对应于  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  的弱红外吸收谱带。它们是区分天然绿松石与仿制品的有效指纹峰。

(3)分别与  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\nu(\text{PO}_4)$  有关的散射峰  $\sim 3\ 470$ ,  $\sim 3\ 270$  和  $\sim 1\ 039\ \text{cm}^{-1}$  是区分天然绿松石及其仿制品的有效拉曼指纹峰。

(4)同一旅游地区的旅游商品绿松石仍然具有“真假”之分,原产地购买的理念并不能保证旅游玉石的品质,消费者在购买绿松石的过程中除使用简单肉眼观测或热针、擦拭等方法外还可依赖于光谱学数据进行有效区分。

# Study on the Vibration Spectra of Turquoise Imitation and Natural Turquoise from Zhushan County, Hubei Province

ZENG Xuan<sup>1</sup>, YANG Zhi-jun<sup>1, 2\*</sup>, LI Xiao-xiao<sup>1</sup>, LEI Xue-ying<sup>1</sup>, HUANG Shan-shan<sup>1</sup>, CHEN Yao-ming<sup>1</sup>

1. School of Earth Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Resource Exploration & Geological Processes, Guangzhou 510275, China

**Abstract** China is rich in turquoise mineral resources, and is one of the major producing countries in the world. As a kind of famous jade, turquoise is deeply loved by people with its unique colour of green and structure, which also leads to a large number of optimally treated products and imitations in the market. Compared to the study of turquoise and its imitations, the current researches on turquoise and its imitations need further data accumulation. In this paper, natural turquoise and its typical imitations from Zhu County in Hubei province were studied. Using optical photograph, field emission scanning electron microscope and energy spectrum, infrared and Raman spectra, a comparative study was conducted from the perspective of color, microstructure and microstructure. Research results showed that natural turquoise's color varies with, the "white-light blue-light green-yellow-green-blue" series of change; the crystal particles are very small, and they are micro-sized to nano-scale, and short columnar and lamellar grains can be seen. The colors of turquoise's imitations are single, often for the green, and it's mostly scattered granular aggregate, and its size and appearance are not uniform. Natural turquoise mainly contains Cu, Al, P, O and other elements, and occasionally contains a small amount of Zn, Fe and other elements, therefore, it is mainly copper and aluminum phosphate minerals. Most particles of the turquoise imitations mainly contain of C, O, Mg and occasionally contain a small amount of Ca element, therefore, it's mainly composed of magnesium carbonate magnesite. In the comparative study of infrared spectrum, the infrared spectrum of natural turquoise 3 083~3 509  $\text{cm}^{-1}$  area contains a large number of infrared absorption peaks corresponding to the  $\nu(\text{OH})$  and  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ . There were infrared absorption spectrum peak corresponding to  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , which is related to dyeing. These infrared absorption spectrum peaks are also the effective Raman fingerprint peaks of natural turquoise and turquoise imitation. In the study of contrasting Raman spectrograms, there were usually scattering peaks of  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\nu(\text{PO}_4)$  at  $\sim 3\,470$ ,  $\sim 3\,270$ ,  $\sim 1\,039$   $\text{cm}^{-1}$  related to natural turquoise when the turquoise imitation was not. So, they are all effective Raman fingerprint peaks between natural turquoise and turquoise imitation. Based on color, microstructure, microstructure and vibration spectrum, natural turquoise and its imitations can be distinguished. At the same time, this kind of method also contributes to distinguishing the other kinds of jade and the treatment ones.

**Keywords** Turquoise; Infrared spectrum; Raman spectrum; imitation

(Received Mar. 13, 2018; accepted Jul. 16, 2018)

\* Corresponding author