

湖北十堰绿松石中杂质矿物自然硒的谱学研究

库雅伦¹, 杨明星^{1,2*}, 刘佳¹, 徐行¹

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 湖北 武汉 430074

摘要 近期在湖北绿松石市场上出现一种带有肉眼可见的灰黑色异形杂质的绿松石, 于此种绿松石的研究甚少。故选取来自湖北省十堰的一块该种绿松石原石, 蓝色绿松石基底上布满形态各异、大小不一的灰黑色杂质, 放大观察可见灰黑色杂质矿物呈金属光泽。对灰黑色杂质采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪进行原位微区微量元素测试、背散射电子图像物相观察、主量化学成分测试采用能谱仪进行半定量测试和电子探针定量测试以及显微激光拉曼光谱仪测试。灰黑色杂质矿物的 LA-ICP-MS 测试激光剥蚀束斑直径及深度的影响, 测试结果表现为灰黑色杂质矿物和少量绿松石的混合物的化学成分含量, 灰黑色杂质矿物处 Se 含量为 $95\ 927\sim 221\ 394\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 明显高于蓝色基底绿松石中 Se 的含量 ($146\sim 212\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), 灰黑色杂质矿物处的测试结果中 CuO 含量为 $7.47\%\sim 9.28\%$ 、 Al_2O_3 含量为 $28.1\%\sim 35.7\%$ 、 P_2O_5 含量为 $30.1\%\sim 37.8\%$ 为少量绿松石混杂产生; 背散射电子图像表明杂质矿物结晶颗粒细小, 细小的杂质矿物与绿松石混杂在一起, 他形的杂质矿物为多个晶体集合在一起形成的集合体, 能谱测试结果表明杂质矿物主要含有 Al, P, Fe, Cu 和 Se, 电子探针主量化学成分定量测试结果表明杂质矿物主要含有 Se, 含量为 $79.34\%\sim 87.97\%$, 此外, 由于杂质矿物结晶颗粒细小, 杂质矿物集合体中可见杂质矿物与绿松石混杂, 因此化学成分定量测试结果中还呈现有绿松石中的 Al, P, Fe, Cu 和 Al 含量约为 $0.93\%\sim 4.13\%$, Cu 含量约为 $1.30\%\sim 2.04\%$, P 含量约为 $0.66\%\sim 2.40\%$, Fe 含量约为 0.31% ; 杂质矿物的显微激光拉曼光谱峰为位于 144 和 $235\ \text{cm}^{-1}$ 处的尖锐拉曼谱峰, 结合化学成分谱学测试结果可鉴别该杂质矿物主要为自然硒。硒矿物是绿松石中新发现的杂质矿物, 绿松石中杂质矿物自然硒的发现可以为珠宝从业者鉴别绿松石提供有效的鉴定依据。

关键词 谱学特征; 绿松石; 自然硒; 化学成分; 拉曼光谱

中图分类号: P575 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2251-07

引言

绿松石因其“形似松球, 色近松绿”又叫“松石”, 佩戴绿松石是人们自古以来就有的传统。世界上著名的绿松石产地有伊朗、美国及中国, 不同产地的绿松石受消费者喜欢程度不同, 价格也有所不同。中国湖北省十堰市是重要的绿松石产地, 随着人们对湖北绿松石喜爱的增加及有限矿产资源的减少, 绿松石的价格在不断增高, 因此为了保证消费者的合法权益和规范绿松石市场, 准确鉴别绿松石产地, 提高珠宝从业人员绿松石产地鉴别技术显得尤为重要。

绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐矿物, 化学式为 CuAl_6

$[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 目前国内外对绿松石的产地鉴别主要利用绿松石的谱学特征及化学成分特征, 如通过红外光谱或拉曼光谱的差异、微量元素、稀土元素或同位素示踪的方法进行产地鉴别^[1-5], 利用特殊杂质矿物进行产地鉴别及溯源的方法仍有待完善。目前普遍认为绿松石中常见褐铁矿、高岭石、水铝英石、黄钾铁矾、明矾石、石英、方解石、蓝铜矿、孔雀石等杂质矿物与其伴生^[6], 但表生成因的绿松石中杂质矿物种类复杂多样, 目前对于绿松石中杂质矿物的研究仍需补充和完善, 仍有新的、不常见的杂质矿物有待于深入研究。提高准确鉴别绿松石及其产地的技术需要对绿松石的杂质矿物进行有效鉴别。笔者通过对样品进行微量化学成分定量测试, 主量化学成分定量测试以及显微激光拉曼光谱测

收稿日期: 2020-01-15, 修订日期: 2020-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215403)资助

作者简介: 库雅伦, 女, 1994年生, 中国地质大学(武汉)硕士研究生

* 通讯作者 e-mail: yangc@cug.edu.cn

e-mail: 1652352172@qq.com

试, 准确鉴别绿松石中灰黑色杂质矿物的矿物种类, 并通过这些测试为珠宝从业者有效、快速鉴别绿松石中杂质矿物提供鉴定依据, 也为后期绿松石产地鉴别提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 样品特征

样品来自湖北省十堰绿松石市场, 编号为 BX06, 块状

原石, 可见黑色的围岩(如图 1)。样品总体为蓝色, 可见明显的颜色分区, 块状样品边缘为天蓝色, 内部的蓝色偏黑[如图 1(a, b)], 将该偏黑的蓝色区域放大[如图 1(c, d)], 可见黑褐色浸染状、絮状的他形杂质矿物, 大小不一、形态各异。该样品相对密度 2.69。紫外荧光灯下观察, 长波和短波下基本无荧光。显微镜下放大观察, 可见杂质矿物为深黑褐色, 反射光下可见杂质矿物表面的金属光泽[如图 1(e, f)]。

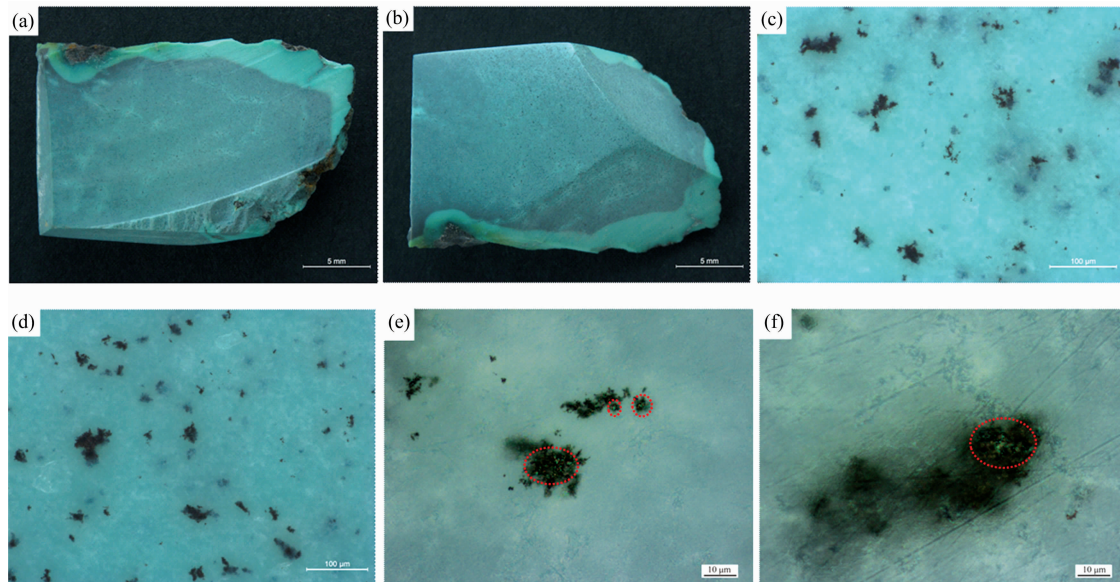


图 1 (a) 样品正面照片; (b) 样品反面照片; (c), (d) 样品局部放大照片; (e), (f) 显微镜下观察, 可见杂质矿物表面的金属光泽

Fig. 1 (a) The front photograph of the sample; (b) The back photograph of the sample; (c), (d) The local enlarged photographs of the sample; (e), (f) Microscopic photographs, showing metallic luster on the surface of impurity minerals

1.2 仪器及参数

采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS, Agilent 7700e, Agilent)进行化学成分定量分析, 测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。测试条件: 激光能量 80 mJ, 能量密度 $5.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 激光剥蚀束斑直径 $32 \mu\text{m}$, 频率 6 Hz, 激光剥蚀的次数 300 paults。测试时使用合成玻璃 NIST 610, 作为外部标准样品。

采用电子探针(EPMA, JEOL JXA-8230, JEOL)进行主量化学成分定量分析, 测试在中国地质大学(武汉)地球科学学院完成, 工作条件为: 加速电压 15 kV, 加速电流 20 nA, 束斑直径 $<1 \mu\text{m}$, 峰位的计数时间为 10 s, 前后背景值的计数时间均为 5 s。X 射线强度使用 ZAF 校正法进行校正。通过背散射照片对其进行物相观察; 配套的能谱仪(EDS, Aztec X-MAX80, OXFORD)进行主量化学成分半定量测试, 所得结果进行归一化处理。

采用拉曼光谱仪(Raman, Senterra R200L, Bruker)进行成分结构测试, 测试在中国地质大学(武汉)珠宝学院完成。测试条件为: 激光源为 532 nm, 10 mW; 扫描时间为 5 s; 累

加次数为 20 次; 分辨率为 $3 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$, 光谱范围为 $45 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, 测试之后的图谱使用 OPUS 软件进行基线校正、平滑等处理, Origin 软件进行画图。

2 结果与讨论

2.1 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪分析

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪原位微量元素测试的实际测试点位如图 2。绿松石化学式为 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 主要含有 CuO , Al_2O_3 , P_2O_5 和 H_2O 。测试结果(如图 3)显示蓝色基底的 CuO 含量为 10.5%, Al_2O_3 含量为 41.7%~42.2%、 P_2O_5 含量为 43.2%~43.6%, CuO , Al_2O_3 和 P_2O_5 含量与绿松石基本一致; 灰黑色杂质处 CuO 含量为 7.47%~9.28%、 Al_2O_3 含量为 28.1%~35.7%、 P_2O_5 含量为 30.1%~37.8% 低于绿松石中 CuO , Al_2O_3 和 P_2O_5 的含量, 但灰黑色杂质中 Se 含量明显偏高, 为 $95927 \sim 221394 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 蓝色基底处 Se 含量为 $146 \sim 212 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

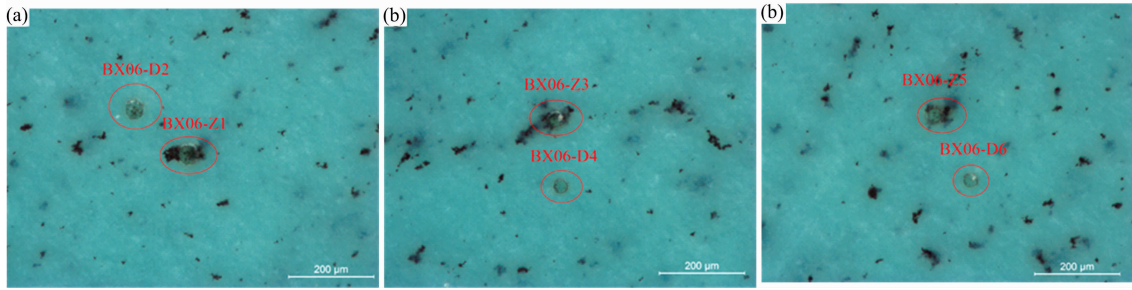


图 2 (a), (b), (c) 均为 ICP 测试实际点位图
Fig. 2 (a), (b), (c) are actual testing points of ICP

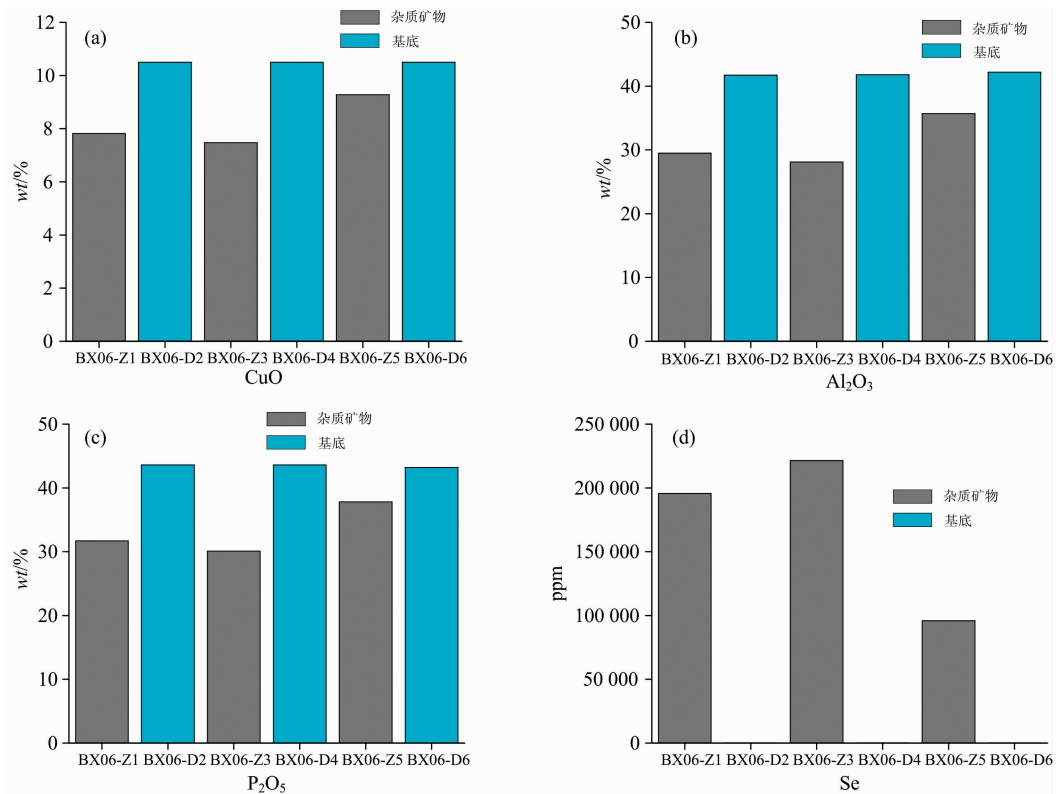


图 3 杂质矿物的成分测试结果
Fig. 3 Composition test results of inclusion minerals

2.2 电子探针分析

电子探针背散射图像显示杂质矿物与绿松石基底呈现不同的衬度[如图 4(a, b)], 绿松石基底的背散射电子图像为暗色, 杂质矿物的背散射电子图像为灰白色, 放大可见杂质矿物形态各异, 为多个小晶体聚集而成的集合体, 在呈灰白色衬度的杂质矿物的集合体中可见暗色衬度的绿松石基底与杂质矿物混杂[如图 4(b, c)].

选取与电子探针配套的能谱仪进行全谱半定量测试, 测试结果如图 4(d)和(e), 能谱测试结果表明杂质矿物主要含有 Se, O, Al, P, Cu, Ba, Fe, Ca, S 和 K, 其中 Se 含量约为 49.55%~63.92%, O 含量约为 29.66%~33.94%, Al 含量

约为 3.51%~7.64%, P 含量约为 0~3.99%, Cu 含量约为 0~1.43%, Ba 含量约为 1.13%~1.23%, Fe 含量约为 0.87%~1.05%、Ca 含量约为 0.30%~0.36%, S 含量约为 0~0.62%, K 含量约为 0.33%~0.45%, 而 Mg 和 Mn 的含量低于检出限。

选取 Al, Se, Co, Fe, K, P, S, Cu 和 Ba 九种元素进行杂质矿物的电子探针主量化学成分定量测试, 测试点位如图 4(c), 测试结果如表 1, 测试结果表明杂质矿物主要含有 Se, 其中 Se 含量为 79.34%~87.97%, 此外, 还含有约 4.01%~10.79%的 O, 0.93%~4.13%的 Al, 1.30%~2.04%的 Cu, 0.66%~2.40%的 P, 0.31%的 Fe, 以及 0.02%~

0.08%的 K, 0.03%~0.06%的 S, 0.11%~0.15%的 Ba, 0.03%~0.04%的 Co。因杂质矿物颗粒细小、测试范围、选择的元素及检出限等因素导致总量未达到百分之百。

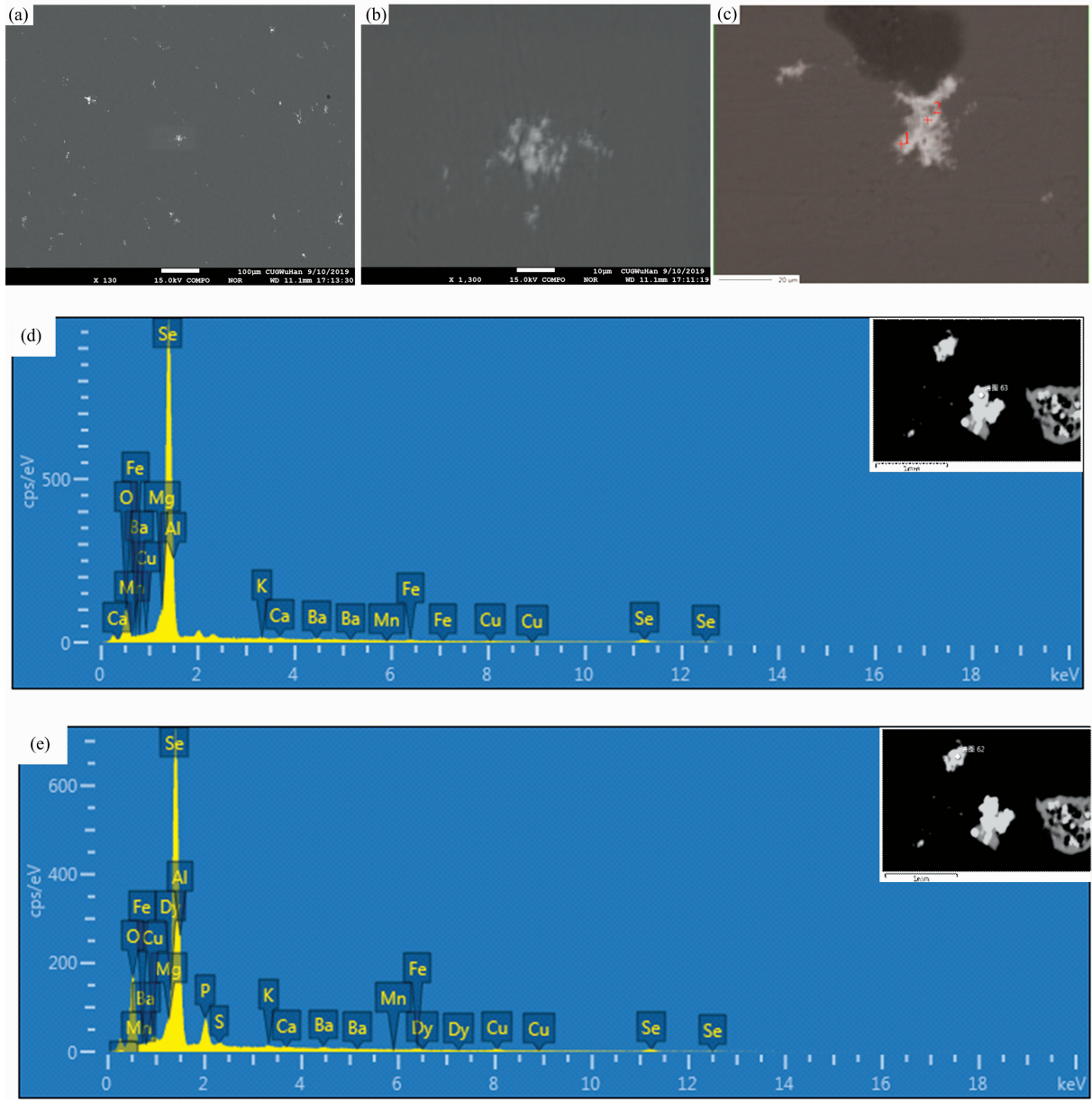


图 4 (a), (b) 为背散射图像; (c) 为 EPMA 测试点位; (d), (e) 为能谱仪测试结果
 Fig. 4 (a), (b) backscattered images; (c) EPMA test point; (e), (f) EDS analyses

表 1 杂质矿物的电子探针成分测试结果
 Table 1 EPMA results of inclusion minerals

	Al	O	Se	Co	Fe	K	P	S	Cu	Ba	Total
Wt%											
BX06-1	4.13	10.79	79.34	0.04	0.31	0.08	2.40	0.06	2.04	0.11	99.30
BX06-2	0.95	4.01	87.97	0.03	0.31	0.02	0.66	0.03	1.30	0.15	95.42

2.3 显微激光拉曼光谱仪分析

灰黑色杂质矿物的显微激光拉曼光谱测试如图 5(BX06-1 和 BX06-2), 谱图 BX06-1 为在灰黑色杂质矿物非金属光泽的表面进行测试的拉曼图谱(测试点位如图 5 中所示), 谱图 BX06-2 为在具有金属光泽的杂质矿物表面进行测试的拉曼图谱(测试点位如图 5 中所示), 在显微激光拉曼光谱仪的显微镜下可见部分灰黑色杂质矿物表面局部有金属光泽(测试点位图片)。测试结果表明两点位的拉曼谱图在 144 和 235 cm^{-1} 处可见尖锐的拉曼谱峰, 与 RRUFF 数据库的 selenium(硒)和 krutaite(方硒铜矿)的拉曼谱峰一致。

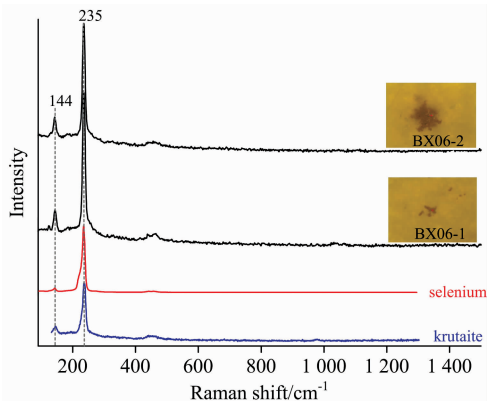


图 5 灰黑色杂质矿物的拉曼谱图(BX06-1 和 BX06-2), 其中 selenium 和 krutaite 引自 RRUFF

Fig. 5 Raman spectra (BX06-1 and BX06-2) of darkgray inclusion minerals with selenium and krutaite cited from RRUFF

2.4 测试结果混合性

LA-ICP-MS 测试结果显示灰黑色杂质矿物中除 Se 含量明显较高之外, 还含有绿松石中的主要元素, 即 CuO , Al_2O_3 , P_2O_5 , 但 CuO 含量为 7.47%~9.28%、 Al_2O_3 含量为 28.1%~35.7%、 P_2O_5 含量为 30.1%~37.8% 均低于绿松石中的含量。灰黑色杂质矿物大小不一, 形态各异, 在测试过程中受杂质矿物大小及测试区域深度的影响, 实际所测试的灰黑色杂质矿物点位是杂质矿物与绿松石基底的混合物, 因此所测试结果为灰黑色杂质矿物和少量绿松石的混合物的元素含量。背散射图像表明杂质矿物为多晶集合体, 结晶颗粒细小, 且与绿松石混杂, 因此在 EDS 及 EPMA 的主量化学成分测试结果除主要元素 Se 外, 还有绿松石中的铝、铜、磷元素。

2.5 杂质元素成分

能谱测试结果表明杂质矿物主要含有 Se, Se 含量约为 49.55%~63.92%, 此外还含有少量的 Al, P, Cu, Ba, Fe 和 Ca 等基底绿松石中的常见元素。依据 EPMA 主量化学成分定量测试结果表明杂质矿物处 Se 含量最高, 约为 79.34%~87.97%, 如果将 EPMA 的 BX06-1 测试点位中 Cu, Al 和 P 的含量配比, 参照绿松石的总量进行折算, 则 CuO 含量为 12.88%, Al_2O_3 含量为 39.39%, P_2O_5 含量为 27.78%, 相比绿松石中 CuO 理论含量为 9.83%, Al_2O_3 理论含量为

37.59%, P_2O_5 理论含量为 34.89%, 扣除由基底绿松石中产生的铝、铜、磷后, 测试结果中 Cu 含量略偏高。

2.6 杂质矿物成分

结合杂质矿物的显微激光拉曼光谱分析, 杂质矿物在 144 和 235 cm^{-1} 处有尖锐的拉曼谱峰, 与 RRUFF 数据库的 selenium(硒)和 krutaite(方硒铜矿)的拉曼谱峰一致。硒元素与硫元素属于同一族, 硒与硫化学性质相似, 前人^[7-8]研究表明方硒铜矿(CuSe_2)属于黄铁矿构型, 即哑铃状的对硒离子的伸长方向在晶胞结构中交错配置形成晶胞骨架, 自然硒(Se)属于链状分子型结构, 晶胞中同样为硒原子与硒原子形成的晶胞骨架, 因此推测自然硒与方硒铜矿的特征拉曼谱峰均与 Se-Se 间的振动有关。但结合化学成分谱学特征表明灰黑色杂质矿物主要为 selenium(硒), 或许含有少量 krutaite(方硒铜矿)。方硒铜矿化学式为 CuSe_2 , Se 含量为 71.23%, Cu 含量为 28.77%, Se : Cu \approx 2.48 : 1, 杂质矿物处 Se 含量约为 79.34%~87.97%, Cu 含量约为 1.30%~2.04%, 计算可知 Se : Cu \approx 50 : 1; 方硒铜矿中原子数 Se : Cu=2 : 1, 而实际 EPMA 测试结果中原子数 Se : Cu \approx (31.37 : 1) - (54.50 : 1), 由此可知杂质矿物处测到的 Cu 不足以和 Se 形成方硒铜矿 CuSe_2 , 且主量成分测试结果显示中扣除由混杂的绿松石产生的铜、铝、磷后, 未测试到其他主量元素可以和硒一起成矿。加之, 方硒铜矿中的 Cu 可以部分被 Fe, Co 和 Ni 替代, S 也可以替代 Se, 但成分测试结果表明, 这些可替代的元素含量非常微小, 因此杂质矿物中主要含有的矿物为自然硒, 而不是方硒铜矿。

2.7 成因及意义

综合杂质矿物所有谱学特征, 该绿松石中杂质矿物主要为自然硒, 可能含有少量方硒铜矿。绿松石属于多晶集合体, 且疏松多孔, 其多孔的结构为自然硒的富集提供了空间条件。自然硒常为硒化物风化的产物, 测试结果中铜含量较绿松石中铜含量稍高, 因此推测测试结果中可能含有少量的方硒铜矿, 自然硒由方硒铜矿风化产生, 方硒铜矿的不完全风化导致杂质中方硒铜矿的剩余。不同产地绿松石中石英类矿物、含铁矿物及黏土矿物等常见杂质矿物组合稍有不同^[9], 但尚未被引入产地鉴别使用。硒元素为分散元素, 在自然界较难富集, 因此自然硒非常罕见。湖北恩施是中国的典型高硒地区之一, 朱建明等在湖北恩施渔塘坝地区发现自然硒系列矿物^[10], 目前自然硒在湖北十堰绿松石中作为杂质矿物发现, 十堰市与高硒地区恩施市毗邻, 绿松石中的自然硒为湖北十堰绿松石矿床的真实反映, 因此湖北十堰绿松石中自然硒的出现可以为绿松石的成因及其产地做出重要贡献。

3 结 论

(1) 绿松石中灰黑色杂质矿物结晶颗粒细小, 聚集呈薄板状、放射状集合体, 呈浸染状分布在绿松石中, 在反射光下可见表面金属光泽。

(2) 绿松石中灰黑色杂质矿物主要为自然硒, 其中 Se 含量为 79.34%~87.97%, 此外还含有少量的少量的 Al, P, Cu, Ba, Fe 和 Ca 等基底绿松石中的常见元素; 显微激光拉

曼光谱表明该杂质矿物的特征拉曼谱峰位于 144 和 235 cm^{-1} 附近, 依据尖锐的特征拉曼谱峰可将其与其他杂质矿物鉴别开来。

(3) 绿松石灰黑色杂质矿物中的自然硒来源于母岩中硒化物-方硒铜矿的风化产生, 由于方硒铜矿的不完全风化导

致杂质矿物中可能残留微量的方硒铜矿。

(4) 在湖北十堰绿松石中发现杂质矿物硒矿物, 为今后绿松石成因研究及产地鉴别提供初步数据支撑, 杂质矿物硒矿物的谱学特征为今后珠宝从业者鉴别绿松石产地提供重要理论依据。

References

- [1] LI Yan-xiang, XIAN Yi-heng(李延祥, 先怡衡). *Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学)*, 2015, 27(2): 102.
- [2] CHEN Ting, DI Jing-ru(陈 婷, 狄敬如). *Comparative Study on the IR and Raman Spectra of Turquoise From Different Origins(不同产地绿松石红外光谱与拉曼光谱的对比研究)*. *Proc of International Gems and Jewelry Academic Conference 2012(2012 国际珠宝学术会议文集)*, 2012. 99.
- [3] SHE Ling-zhu, QIN Ying, LUO Wu-gan, et al(余玲珠, 秦 颖, 罗武干, 等). *Chinese Rare Earths(稀土)*, 2009, 30(5): 59.
- [4] HE Xu, CHEN Lin, LI Qing-hui, et al(何 煦, 陈 林, 李青会, 等). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2011, 30(6): 709.
- [5] XIAN Yi-heng, LI Yan-xiang, TAN Yu-chen, et al(先怡衡, 李延祥, 谭宇辰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10): 3313.
- [6] FU Bao-guo, HOU Qing-ya(付宝国, 侯青亚). *Huabei Land and Resources(华北国土资源)*, 2017, 80(5): 33.
- [7] Bindi L, Cipriani C, Pratesi G, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 459(1-2): 553.
- [8] LI Sheng-rong(李胜荣). *Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学)*. Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2008. 153.
- [9] LI Ya-guang(李亚光). *Identification and Appreciation to Cultural Relics(文物鉴定与鉴赏)*, 2017, (6): 82.
- [10] ZHU Jian-ming, ZHENG Bao-shan, LIU Shi-rong, et al(朱建明, 郑宝山, 刘世荣, 等). *Acta Mineralogica Sinica(矿物学报)*, 2000, 20(4): 15.

Spectral Study on Natural Selenium in Turquoise From Shiyan, Hubei Province

KU Ya-lun¹, YANG Ming-xing^{1, 2*}, LIU Jia¹, XU Xing¹

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Gem Testing Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract Recently, there is a kind of turquoise with gray black impurity in turquoise market of Hubei Province, which has been studied very little. This study selected a turquoise protolith from Shiyan, Hubei Province. Blue basal turquoise is covered with dark gray inclusions of different shapes and sizes. The magnified observation shows that dark gray inclusions minerals have a metallic luster. The dark gray inclusions have been measured by in situ micro-element analysis with LA-ICP-MS, phase observation with back scattering electron image, principal quantitative chemical composition analysis using EDS for semi-quantitative testing and EPMA for quantitative testing, and micro-laser Raman spectrometer testing. The test results show that: The LA-ICP-MS results of dark gray inclusion minerals are influenced by the diameter and depth of the laser ablation spot. The results show that the chemical composition is a mixture of dark gray inclusion minerals and a small amount of turquoise. Se in dark gray inclusion minerals content is $95\ 927\sim 221\ 394\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, which is obviously higher than that in blue basal turquoise ($146\sim 212\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). The content of CuO in dark gray inclusion minerals is $7.47\%\sim 9.28\%$, the content of Al_2O_3 is $28.1\%\sim 35.7\%$, and the content of P_2O_5 is $30.1\%\sim 37.8\%$. In dark gray inclusion minerals CuO content is $7.47\%\sim 9.28\%$, Al_2O_3 content is $28.1\%\sim 35.7\%$, P_2O_5 content is $30.1\%\sim 37.8\%$, which are caused by a small amount of turquoise mixture. Backscatter electron images show that the crystalline particles of inclusion minerals are fine and mix with turquoise, and heteromorphic inclusion minerals are aggregates formed by multiple crystals. The results of EDS show that inclusion minerals mainly contain Al, P, Fe, Cu and Se. Quantitative analysis of principal chemical components by EPMA shows that inclusion minerals mainly contain Se, with a content of $79.34\%\sim 87.97\%$. In addition, due to the fine crystalline particles of inclusion minerals, in the aggregates, inclusion minerals are mixed with turquoise. Therefore, Al, P, Fe and Cu of turquoise can also be found in the quantitative determination of chemical composition. Al content is about $0.93\%\sim 4.13\%$, Cu content is about $1.30\%\sim 2.04\%$, P content is about $0.66\%\sim 2.40\%$, Fe content is about 0.31% . The micro-laser Raman spectra of inclusion minerals are sharp

peaks at 144 and 235 cm^{-1} . The inclusion mineral is mainly natural selenium, according to the results of chemical composition spectroscopy. Selenium minerals is a newly discovered inclusion mineral in turquoise. The discovery of natural selenium, an inclusion mineral in turquoise, can provide an effective basis for the identification of turquoise by jewelry practitioners.

Keywords Spectroscopic characteristics; Turquoise; Natural selenium; Chemical composition; Raman spectroscopy

(Received Jan. 15, 2020; accepted Jun. 10, 2020)

* Corresponding author