

绿松石显微拉曼光谱及产地意义初步分析

余玲珠¹, 秦颖^{1*}, 冯敏², 毛振伟¹, 许存义³, 黄凤春⁴

1 中国科学技术大学科技史与科技考古系, 安徽 合肥 230026

2 中国科学技术大学地球化学系, 安徽 合肥 230026

3 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 安徽 合肥 230026

4 湖北省文物考古研究所, 湖北 武汉 430077

摘要 运用显微拉曼光谱技术(RM)分析了实地采集的我国湖北、安徽两地的4件现代绿松石样品,发现处于同一绿松石成矿带内、成矿背景和成因类型相同的3件湖北绿松石样品,尽管颜色上有差异,但其拉曼图谱保持基本一致,而与成矿背景和含矿岩系明显不同的安徽马鞍山绿松石拉曼图谱在900~100 cm⁻¹区域差别很大,且荧光背景强度和光谱特征也有明显区别;同时选取了2件古代绿松石样品用激光拉曼光谱进行原位无损分析,通过与已知产地绿松石样品(所有样品均为实地采集)拉曼图谱的对比,探讨利用已知产地绿松石样品的拉曼图谱作为“指纹”示踪古代绿松石产地的可行性。

关键词 显微拉曼光谱; 绿松石; 产地; 考古

中图分类号: K876.8 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2107-04

引言

绿松石简称“松石”,又名“土耳其玉”,是一种含水的基性磷酸盐。系含Cu和P的矿物在近地表风化、氧化淋滤作用形成的次生矿物^[1]。绿松石化学式为: CuAl₆[PO₄]₄[OH]₈·4H₂O,由于离子置换等原因,不同产地绿松石成分之间有一定差异。绿松石属三斜晶系,单晶体短柱状,但极少见,通常为隐晶质的致密块状、肾状、钟乳状、皮壳状集合体^[2]。

大量考古发掘资料表明,早在母系氏族公社时期,妇女就开始佩戴绿松石制作的首饰。青海、甘肃等地也都发现了新石器时代绿松石工艺品,河南二里头商城遗址中还发现专门的绿松石作坊,有关绿松石矿料的来源一直是考古界关注而又未解决的问题^[3,4]。我国湖北、陕西、云南、新疆、安徽等省均出产绿松石,尤以湖北陨县云盖寺、竹山喇叭洞一带所产绿松石最为著名(即所谓的“襄阳甸子”^[5,6])。

由于一般认为绿松石结晶颗粒细小,可能还有荧光效应,故有关绿松石拉曼光谱研究方面的报道很少,也未见标准图谱。本文对湖北、安徽两地具代表性的不同成因类型的绿松石进行了拉曼光谱分析,一方面想了解不同成因绿松石

拉曼光谱的特点,希望为今后绿松石拉曼光谱鉴定提供参比标准谱,同时选取两件古代绿松石样品用激光拉曼光谱进行原位无损分析,希望利用拉曼光谱对样品的结构和成分极为敏感的特点,通过与已知产地绿松石样品(所有样品均为实地采集)拉曼图谱的对比,探讨利用拉曼光谱判别古代绿松石来源的可行性。

1 实验部分

1.1 样品

到湖北陨县、竹山、秦古及安徽马鞍山等地矿山实地采样,选择未风化或风化较弱、体视显微镜下无明显夹杂物的样品(包括古代样品),分析前现代样品进行了表面磨平抛光,古代样品表面较平,保留原态。进行激光拉曼光谱分析前,对样品还进行了XRD物相分析,均为绿松石。样品情况如表1。

1.2 仪器及测试条件^[7]

RM: LABRAM-HR型显微共焦激光拉曼光谱仪(法国JY公司生产)。工作条件:光源为氩离子激光器,激发光波长为514.5 nm。波数在150~4000 cm⁻¹范围内。

收稿日期: 2007-06-19, 修订日期: 2007-10-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KJCX3-SYW-N12)资助

作者简介: 余玲珠, 1982年生, 中国科学技术大学科技史与科技考古系硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: yingqin@ustc.edu.cn

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1 Sample description

分析样品	采样地	矿床成因	产状	颜色
现代样品				
ygs 04	湖北, 云盖寺	碳硅质板岩、片岩、页岩沉积淋滤型	皮壳状	蓝
qg 02	湖北, 秦古	同上	块状	绿
lmd 2	湖北, 喇嘛洞	同上	皮壳状	绿
mas 1	安徽, 马鞍山	火山岩风化淋滤型	块状	绿
古代样品				
yx13a 2(春秋)	湖北		片状	蓝
djl 2(战国)	湖北		片状	绿

2 测试结果与讨论

对 ygs 04, qg 02, lmd 2, mas 1, yx13a 2, djl 2 这六个样品进行微区拉曼分析, 拉曼图谱见图 1~ 图 4。

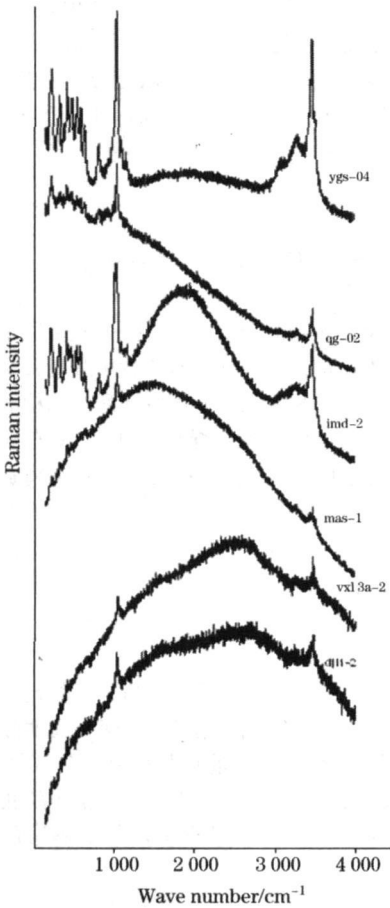


Fig 1 Raman spectroscopy of 1500~ 4000 cm⁻¹

将拉曼图谱与 Frost^[8] 给出的绿松石拉曼峰值作对比可以看出, 分析样品皆为绿松石。湖北云盖寺、喇嘛洞、秦古等是处于同一绿松石成矿带内的不同矿点, 它们具有相同的成矿背景和成因类型, 尽管颜色上有差异, 但其拉曼图谱保持基本一致。而与成因类型和含矿岩系明显不同的安徽马鞍山绿松石拉曼图谱在 900~ 100 cm⁻¹ 区域内差别很大。任何产地的绿松石都在当地特定的地质环境中形成的, 其结晶程度、离子置换、包裹体或微细夹杂物、风化程度等方方面面都会有所差异, 可以说拉曼图谱正是这些因素的综合反映。

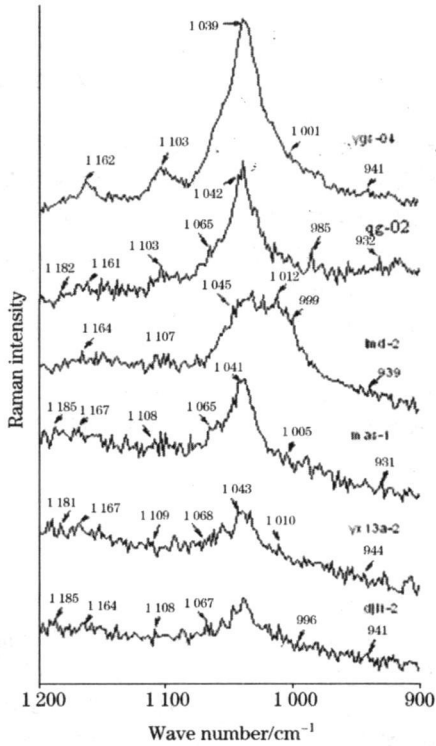


Fig 2 Raman spectroscopy of 1200~ 900 cm⁻¹

荧光背景对拉曼光谱分析来说是一个很大的干扰因素, 但对于像绿松石这样的集合体矿物, 结晶颗粒细小, 甚至荧光效应这些所谓的不利因素, 都可能是利用拉曼光谱研究绿松石及其产地信息的优势。测试条件相同时拉曼图谱中荧光背景的强度和光谱特征都可能被看作区分不同产地绿松石的特征信息。不同产地的同一种矿物可能会表现出不同的发光性, 这也是自然界矿物的一个特性。

两件来自不同地区的古代绿松石样品的拉曼图谱几乎没有差别, 可能来自于同一成因的矿床, 从拉曼图谱上看与火山岩风化淋滤型成因的马鞍山绿松石样品最为接近。

3 结 论

不同产地和成因类型的绿松石的拉曼光谱特征, 甚至荧光背景都有一定差异, 显微拉曼技术用于绿松石文物的无损鉴定是可行的, 由于受样品所限(样品最好到矿山实地采集), 本文只能提出思路和初步看法, 希望起到抛砖引玉的作用, 绿松石拉曼图谱特征作为“指纹”示踪古代绿松石产

地的可行性问题及其相关结论可能尚待进一步论证。

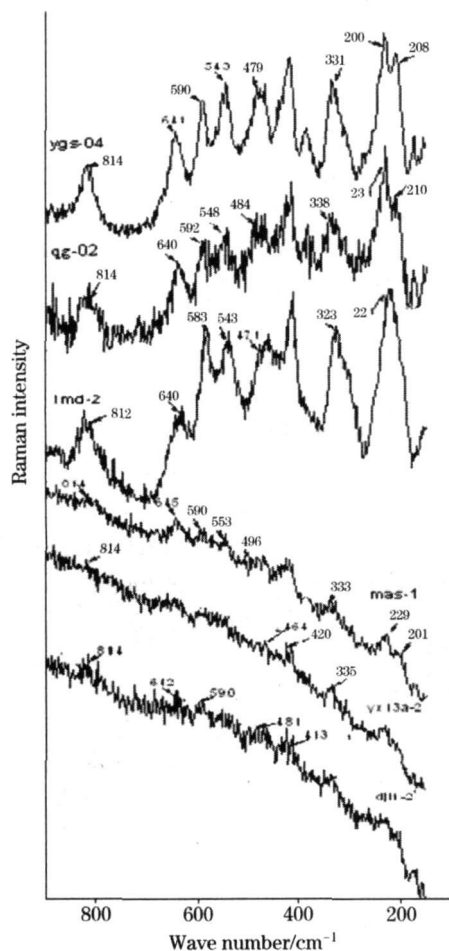


Fig 3 Raman spectroscopy of 900~ 100 cm^{-1}

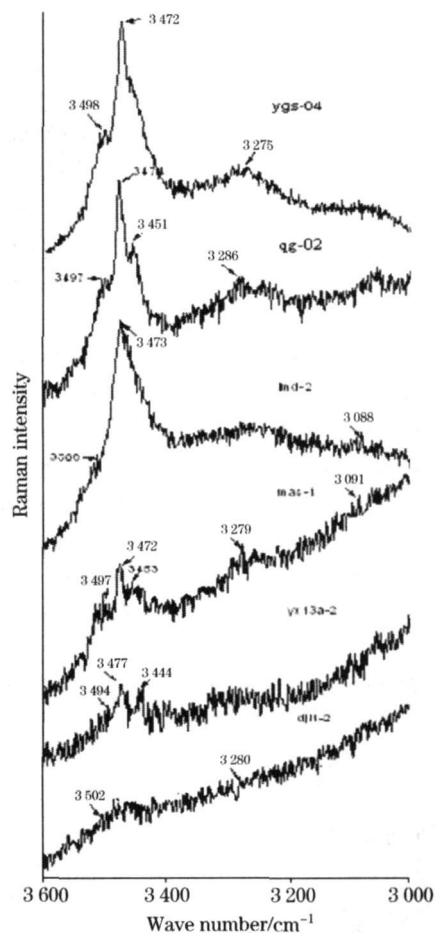


Fig 4 Raman spectroscopy of 3 600~ 3 000 cm^{-1}

参 考 文 献

- [1] CHEN Tian hu, CHEN Shuang-xi, YANG Xue ming(陈天虎, 陈双喜, 杨学明编著). A Guidebook to the Appreciation of Precious Stones and Jades(宝玉石鉴赏入门). Hefei: The Press of University of Science and Technology of China(合肥: 中国科学技术大学出版社), 1998. 132.
- [2] HUANG Xuanchen(黄宣镇). China Non-metallic Mining Industry Herald(中国非金属矿工业导刊), 2003, 3(6): 50.
- [3] HE Song(何松). Jewelry Science and Technology(珠宝科技), 2004, 16(6): 51.
- [4] TU Huankui(涂怀奎). Geology of Shaanxi(陕西地质), 1996, 14(2): 59.
- [5] WANG Rong, WANG Changsui, FENG Min, et al(王荣, 王昌燧, 冯敏, 等). Cultural Relics of Central China(中原文物), 2007, (2): 101.
- [6] FENG Min, MAO Zhenwei, PAN Weibin, et al(冯敏, 毛振伟, 潘伟斌, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2003, 15(3): 9.
- [7] WANG Jiyu, WANG Min, LIU Ling, et al(王吉有, 王闵, 刘玲, 等). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2006, 18(2): 130.
- [8] Frost Ray L, Reddy B Jagannadha, Martens Wayde N, et al. Journal of Molecular Structure, 2006, 788(1-3): 224.

A Primary Raman Microscopic Study of the Turquoise and Its Role in Provenance Tracking

SHE Ling zhu¹, QIN Ying^{1*}, FENG Min², MAO Zhen wei¹, XU Cui yi³, HUANG Feng chun⁴

1. Department of Scientific History and Archaeometry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

2. Department of Geochemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. The Study of Structure Open Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

4. The Institute of Cultural Relic and Archeology in Hubei Province, Wuhan 430077, China

Abstract The authors analyzed four modern turquoises from Hubei province and Anhui province by using the Raman microscopic with the samples are gathered on the spot. According to the study the authors discovered that the Raman spectra of the Hubei turquoises with different color but with the same backgrounds of mineral resource and the formation cause of mineral resource and in the same formation line of turquoise mineral resource have little difference. On the contrary, there is a strong difference in the $900\sim 100\text{ cm}^{-1}$ region of the Raman spectra between the turquoises from Hubei province and the turquoise from Anhui province which has remarkable different backgrounds of mineral resource and the formation cause of mineral resource. At the same time the authors studied two ancient turquoises to discuss the feasibility of using the Raman spectra of turquoises, the provenance of which is known, as the fingerprint directions to track the provenance of ancient turquoises.

Keywords Microscopical Raman spectroscopy; Turquoise; Provenance; Archeology

(Received Jun. 19, 2007; accepted Oct. 6, 2007)

* Corresponding author