

利用无损分析对甘肃齐家坪遗址和磨沟遗址出土绿松石进行产源探索

赵绚¹, 李延祥^{1*}, 陈国科², 王子乾³

1. 北京科技大学, 北京 100083

2. 甘肃省文物考古研究所, 兰州 730050

3. 北京航空航天大学, 北京 100083

摘要: 绿松石在新石器时代晚期的西北地区, 作为一种装饰品被大量使用, 其产地来源一直是备受关注、悬而未决的问题。本文通过使用红外光谱和拉曼光谱的无损分析检测甘肃磨沟遗址和齐家坪遗址出土的绿松石, 并与湖北、安徽、新疆产出的绿松石进行对比。结果证明, 红外和拉曼光谱分析对绿松石的主要官能团和晶体骨架结构有高灵敏度, 但是无法对不同产地及成因类型的绿松石进行有效的区分。

关键词: 绿松石; 齐家坪遗址; 磨沟遗址; 无损分析; 产源

中图分类号: K871.13

文献标识码: A

文章编号: 1002-1442(2021)01-0026-09

Preliminary Study on the Provenance of Turquoise Unearthed from Qijiaping Site and Mogou site in Gansu by Non-Destructive Analysis

ZHAO Xuan¹, LI Yanxiang^{1*}, CHEN Guoke², WANG Ziqian³

1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2. Gansu Institute of Archaeology & Cultural Relic, Lanzhou 730050

3. Beihang University, Beijing 100083

ABSTRACT: Turquoises were widely used as ornaments in the northwestern region of China in the late Neolithic period, and its provenance has been a matter of great concern and has not been resolved. In this paper, non-destructive analytic methods (infrared and Raman spectroscopy) are used to distinguish the turquoises unearthed from the Qijiaping site and the Mogou site from the turquoises from Hubei, Anhui, and Xinjiang. The results show that infrared and Raman spectroscopy analyses have high sensitivity to the main functional groups and crystal structure of turquoise, but are not effective to distinguish turquoises from different provenances and genetic types.

KEY WORDS: turquoise; the Qijiaping site; the Mogou site; non-destructive analytical; provenance

收稿日期: 2020-11-01, 接受日期: 2020-12-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51374030) 资助

作者简介: 赵绚 (1994-), 女, 硕士研究生, 科学技术史, Email: 1795107448@qq.com。

通讯作者: 李延祥 (1962-), 男, 教授, 冶金考古, Email: lyxustb@163.com。

前言

绿松石是一种含水的铜铝磷酸盐矿物，绿松石族矿物的通用化学式为 $A_{0-1}B_6(PO_4)^3X(PO_3OH)X(OH)_8 \cdot 4H_2O$ ，X 的范围为 0~2。A 位一般为 Cu^{2+} 或 Fe^{2+} ，B 位为 Al^{3+} 或 Fe^{3+} (图 1)。在绿松石晶体结构中，X 理论上为 0，故化学式为 $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ ，理论成分 P_2O_5 含量为 34.12%、 Al_2O_3 为 36.84%、

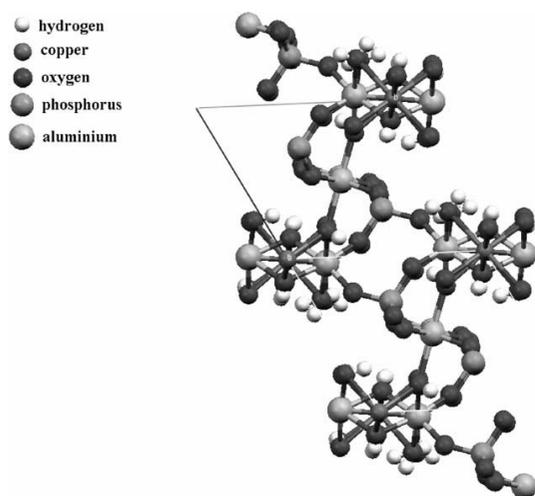


图 1 绿松石的结构^[2]
Fig.1 The structure of turquoise

作为我国“四大古玉”之一，绿松石在距今九千多年前就已经被当作装饰品开始使用。根据目前的考古资料显示，我国迄今发现最早的绿松石器出土地属于裴李岗文化。黄河上游的西北地区出土最早的绿松石约为公元前 3980~前 2880 年，也是目前出土绿松石最多的地区^[4]。庞小霞^[4]将新石器时代出土绿松石的遗址主要分布地归纳为七个地区：中原地区、海岱文化区、黄河上游的甘青宁地区、北方地区、长江中上游地区、长江下游地区以及华南地区。其分布范围几乎覆盖中国主要新石器文化区，但是该地区具开采价值的绿松石矿数量较少，因此关于绿松石的来源问题也受到考古界的关注。先怡衡^[5]、李延

CuO 为 9.57%、 H_2O 为 19.47%^[1]。绿松石在自然界中常以矿物集合体的形式出现，很难观察到绿松石单晶 (图 2)。常见颜色从浅蓝至中等蓝色、绿蓝色至绿色，伴有白色细纹、斑点、褐黑色网脉或暗色矿物杂质，常与埃洛石、高岭石、石英、云母、褐铁矿、磷铝石等共生。我国的绿松石主要分布在秦岭东部地区，集中在湖北、陕西、河南三省交界处，以湖北省竹山县和郧县出产的绿松石最为著名。



图 2 绿松石晶体^[3]
Fig.2 Turquoise crystal

祥^[6]等利用同位素比值分析模型将出土绿松石和已有矿源进行比较，对考古发现的绿松石产品和矿源的联系进行了有益的探索。由于绿松石文物的珍贵性，本文希望通过无损检测的方法对齐家坪遗址和磨沟遗址出土的部分绿松石制品进行分析检测，与已知湖北竹山、新疆黑山岭、安徽马鞍山矿源数据进行比对，试图寻找同属于齐家文化的两处遗址的绿松石产源。

1 实验样品和分析方法

1.1 实验样品

(1) 甘肃齐家坪遗址和磨沟遗址出土绿松石

绿松石样品共计 21 件，其中 9 件出自齐家坪遗

址, 均出土于 M42: 9 号墓中, 分布状态不详, 编号为 QJP-1 至 QJP-9 (图 3); 另 12 件来自磨沟遗址, 分别出自不同的墓葬 (图 4), 编号为 MG-1 至 MG-12, 样品的出土概况见表 1。

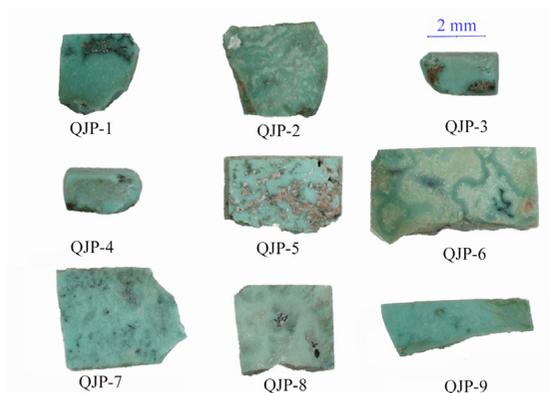


图 3 齐家坪遗址出土绿松石
Fig.3 Turquoises from the Qijiaping Site

绿松石样品多为长方形、三角形和不规则形状, 均为经过简单切割及打磨的、厚度为 1 毫米的薄片, 颜色为蓝—绿色。据发掘人员介绍, 这些绿松石片均为装饰品。

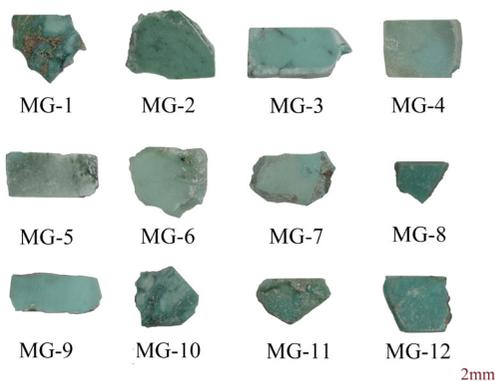


图 4 磨沟遗址出土绿松石
Fig.4 Turquoises from the Mougou Site

表 1 甘肃磨沟遗址出土绿松石样品概况

Table 1 Survey of unearthed turquoise samples from Mogou site, Gansu Province

实验编号	分期分段	出土样品描述
MG-1	一期一段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨颈部右侧, 分布较散乱。
MG-2	一期一段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨颈部右侧, 分布较散乱。
MG-3	一期一段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨耳部左右两侧, 包含绿松石片和珠, 可能为耳饰。
MG-4	一期一段	竖穴土坑墓, 墓底 2 具人骨, 成年和小孩各 1 具, 绿松石与滑石珠同出, 位于成年人颈部, 分布较为散乱。
MG-5	一期一段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨颈部右侧, 分布较散乱。
MG-6	一期一段	位于偏室内 1 号、2 号人骨胸部下, 分布状态不详。
MG-7	一期一段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨左耳旁, 可能为耳饰。
MG-8	一期二段	位于偏室内侧 4 号人骨的头骨下, 平铺排列, 呈不规则方形。
MG-9	一期二段	位于偏室内侧 4 号人骨胸部, 分布状态不详。
MG-10	一期二段	竖穴土坑墓, 位于墓底 1 号人骨颈部左侧, 分布较散乱。
MG-11	一期二段	位于偏室内两具人骨头骨之间, 两具人骨的头骨均被扰动过, 分布较散乱。
MG-12	二期	位于偏室内 1 号人骨腹部, 附贴于黑色有机质上面, 有机质仅少量块状残存, 呈圆角长方形。

(2) 新疆哈密绿松石

本次研究所用的新疆哈密绿松石样品分别采自黑山岭和天湖东古矿洞, 均为实地采取, 取样现场可看到大量采矿石器、陶片等古代遗存。李延祥等^[7]对此地的木炭、兽骨进行碳十四测定, 认为其距今约3300~2400年。两处矿洞是目前西北地区发现的极为重要的古代绿松石原料产地, 也为探究史前时期西北地区的绿松石交流、贸易等提供了重要资料。本次实验所取样品共9件(图5), 分别编号为HSL-1、HSL-2、HSL-3、HSL-4、HSL-6、HSL-8、HSL-10、HSL-11、HSL-14。



图5 新疆绿松石样品
Fig.5 Turquoises from Xin Jiang

(3) 安徽马鞍山绿松石

马鞍山地区位于长江中下游南岸, 蕴藏着非常丰富的矿产资源。此次所取的样品均为现代矿脉产出, 分别来自凹山、小南山、大黄山、龙虎山和四十七米坑绿松石矿区, 总计5件, 编号分别为AS-1、XNS-1、LHS-1、DHS-1、SSQMK-1(图6)。

1.2 测试条件

傅立叶变换红外光谱分析实验在北京科技大学科技史与文化遗产研究院完成, 所使用的仪器为美国赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Science)公司的IS5型傅立叶变换红外光谱分析仪, 采用溴化钾压片法, 使用iD1透射附件, 扫描范围为 $4000\sim 100\text{cm}^{-1}$, 扫描次数设定为16次, 光谱分辨率为 4cm^{-1} , 采集时间约为23秒。

拉曼光谱仪型号为RM; LABRAM-HR型显微共焦激光拉曼光谱仪, 为法国HORIBA生产, 在北京科技大学科技史与文化遗产研究院完成。工作条件: 光源为固体发生器, 激光波长选用532nm, 激光强度为50%, 扫描时间设定为30秒, 循环次数3次, 波长在 $100\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内。样品测试后的数据经过基线校正。

2 实验结果分析与讨论

2.1 傅立叶变换红外光谱分析

表2为本次实验所测得的绿松石红外光谱数据与前人所测结果(归属于同一振动的峰位, 将相近者进行平均, 列在表中, 下同)。

绿松石为含水的铜铝磷酸盐矿物, 且结晶度高, 所以每个晶胞内的原子排列非常规则, 当红外光谱的光线进入晶体时会引起磷酸盐基仅在几个界线明确的频率内振动, 可以表现出明显的红外光谱吸收特征, 绿松石的红外吸收峰则主要由 PO_4^{3-} 、 H_2O 和 OH^- 基团的振动频率和模式决定。绿松石中的水主要以三种形式存在, 即层间吸附水、氢键较强的羟基(Al-OH)及氢键较弱的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 或 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子。



图6 马鞍山绿松石样品
Fig.6 Turquoises from Ma Anshan

表 2 绿松石样品的红外光谱峰值
Table 2 Infrared spectral peaks of turquoise samples

振动类型		OH ⁻ 伸缩振动 (cm ⁻¹)	OH ⁻ 弯曲振动 (cm ⁻¹)	H ₂ O 伸缩振动 (cm ⁻¹)	H ₂ O 弯曲振动 (cm ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ 对称伸缩 振动 (cm ⁻¹)	PO ₄ ³⁻ 对称弯曲 振动 (cm ⁻¹)
新疆	黑山岭 (本次)	3512	839	3273	1646	1056	481
		3465	/	3093	/	1106	547
		/	/	/	/	/	648
	天湖 ^[8]	3513	837	3281	1631	1007	467
		3458	/	3073	/	1048	551
		/	/	/	/	/	651
甘肃	齐家坪遗址 (本次)	3511	838	3294	1644	1056	483
		3465	/	3084	/	1107	548
		/	/	/	/	/	646
	磨沟遗址 (本次)	3510	838	3288	1645	1057	482
		3465	/	3080	/	1107	547
		/	/	/	/	/	647
安徽	马鞍山 (本次)	3509	837	3295	1638	1059	482
		3466	/	3083	/	1109	547
		/	/	/	/	/	647
	马鞍山 ^[8]	3509	839	3287	1644	1116	649
		3465	786	3078	/	1062	575
		/	/	/	/	1014	550
		/	/	/	/	/	487
	殿鞍山 ^[9]	3510	837	3294	/	1191	650
		3464	788	3080	1637	1108	570
/		/	/	/	1056	484	
					1014	/	
湖北	竹山 ^[10]	3488	834	3190	1630	1156	648
		3433	787	3056	/	1108	571
		/	/	/	/	1058	540
		/	/	/	/	1009	478
	郟县 ^[11]	3508	835	3289	1633	1182	648
		3465	788	3088	/	1157	615

新疆哈密黑山岭绿松石位于 3512cm^{-1} 、 3465cm^{-1} 附近处的尖锐谱带是由 Al^{3+} -OH 形成的结构水的伸缩振动所致,其弯曲振动主要位于 839cm^{-1} 峰位附近;结晶水所致的伸缩振动谱峰主要位于 3273cm^{-1} 、 3093cm^{-1} 处附近,此谱带强度较为平缓, H_2O 的弯曲振动则主要集中在 1646cm^{-1} 附近;由 PO_4^{3-} 基团引起的对称伸缩振动集中在 1056cm^{-1} 、 1106cm^{-1} 附近,为两个非常明显的尖锐谱带,其非对称弯曲振动分别集中在 428cm^{-1} 、 547cm^{-1} 和 648cm^{-1} 附近。

马鞍山矿区绿松石表现在 3509cm^{-1} 、 3466cm^{-1} 处为 OH⁻ 基团的伸缩振动谱带,为两个尖锐的谱峰,其弯曲振动谱峰位于 837cm^{-1} 附近; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 或 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子构成的结晶水所致的伸缩振动主要位于 3295cm^{-1} 、 3083cm^{-1} 附近,谱带较宽且走势平缓; PO_4^{3-} 基团引起的对称伸缩振动集中在 1056cm^{-1} 、 1106cm^{-1} 附近,表现为两个明显的尖锐谱带,其非对称弯曲振动集中在 482cm^{-1} 、 547cm^{-1} 和 647cm^{-1} 附近。

新疆哈密黑山岭的样品中, HSL-11 号样品为铁绿松石,颜色呈黄绿色,主要表现在红外光谱中 1104cm^{-1} 和 1048cm^{-1} 峰的相对高度具有明显差异(图7),此处为 PO_4^{3-} 基团的弯曲振动峰;随着 Fe 含量的增加,OH⁻ 的伸缩振动谱峰会变宽,位于 3510cm^{-1} 处的次级谱峰会逐渐消失。

对比以上各个矿区的绿松石红外光谱特征,可以确定齐家坪遗址 9 件样品均为绿松石。由 Al^{3+} -OH 形成的结构水的伸缩振动所致的伸缩振动位于 3510cm^{-1} 、 3465cm^{-1} 处,弯曲振动主要位于 838cm^{-1} 峰位附近; $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 或 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 水合离子形成的结晶水所致的伸缩振动主要位于 3294cm^{-1} 、 3084cm^{-1} 处,弯曲振动则主要集中在 1644cm^{-1} 附近,表现为强度较小且平缓的谱峰;由 PO_4^{3-} 基团引起的对称伸缩振动集中在 1056cm^{-1} 、 1107cm^{-1} 附近,为两个非常明显的尖锐谱带,

非对称弯曲振动谱峰在 483cm^{-1} 、 548cm^{-1} 和 646cm^{-1} 附近。

磨沟遗址绿松石样品中,结构水 OH⁻ 基团所致的伸缩振动谱主要位于 3510cm^{-1} 、 3465cm^{-1} 附近,弯曲振动位于 838cm^{-1} 附近;结晶水形成的伸缩振动谱峰主要位于 3288cm^{-1} 、 3080cm^{-1} 处,弯曲振动峰位集中在 1645cm^{-1} 附近; PO_4^{3-} 基团所致的对称伸缩振动集中在 1057cm^{-1} 、 1107cm^{-1} 附近,其非对称弯曲谱峰分别在 482cm^{-1} 、 547cm^{-1} 、 674cm^{-1} 处。样品 MG-6 为磷铝石,较为尖锐的 3583cm^{-1} 处附近的吸收峰为结构水的伸缩振动所致;羟基一般与金属阳离子结合,其弯曲振动所致谱峰则位于 905cm^{-1} 附近; 3354cm^{-1} 、 3214cm^{-1} 处较宽且平缓的谱峰为结晶水的伸缩振动,其弯曲振动峰谱主要在 839cm^{-1} 处;处于 1051cm^{-1} 处的明显尖锐谱峰,是由 PO_4^{3-} 基团伸缩振动引起,弯曲振动则主要位于 593cm^{-1} 附近(图8)。

红外光谱为分子振动光谱中的吸收光谱,主要针对极性基团的非对称振动形式,每种基团都有其特定的红外光谱特征,引起固定的振动频率,从而可以准确地定性^[12]。从以上测得的结果来看,各个产地和不同成因形成的绿松石在峰位和吸收峰强度方面,并无明显差别。前人所提出 OH⁻ 的弯曲振动峰位于 783cm^{-1} 和 837cm^{-1} 的比值 I_{783}/I_{837} ^[13](如表3),在样品数量较大时会存在重合现象,并不能进行有效区分。

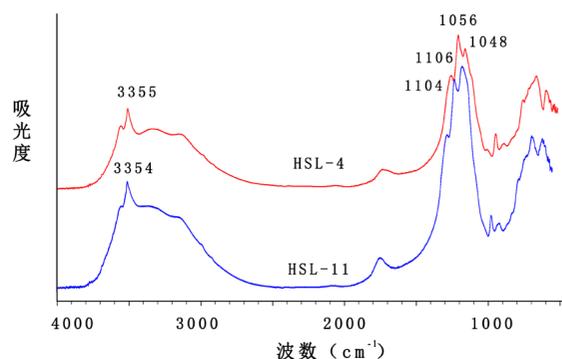


图7 绿松石与铁绿松石红外光谱对比图
Fig.7 Comparison of infrared spectra between turquoise and chalcosiderite

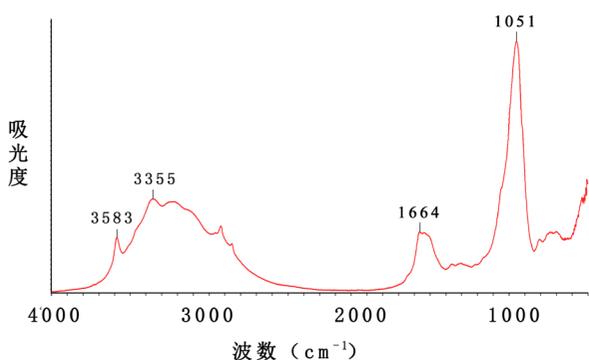


图8 MG-6号磷铝石样品红外光谱
Fig.8 Infrared spectra of variscite sample

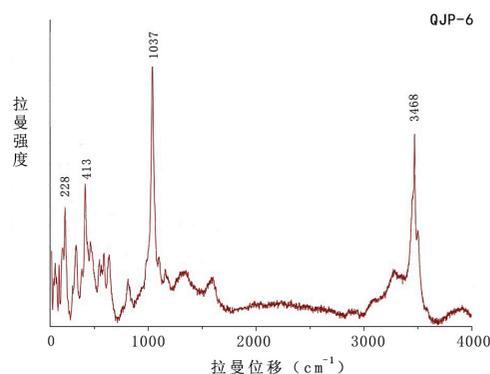


图9 齐家坪遗址绿松石拉曼光谱
Fig.9 Raman spectra of turquoise of Qijiaping site

表3 各地绿松石的 I_{783}/I_{837} 比值

Table 3 The ratio of I_{783}/I_{837} of various turquoise sample

样品产地	样品编号	783cm^{-1}	837cm^{-1}	$R=I_{783}/I_{837}$	R 范围
新疆哈密	HSL-3	0.056	0.043	1.302	0.829 ~ 1.302
	HSL-14	0.189	0.228	0.829	
安徽马鞍山	LHS-2	0.298	0.439	0.679	0.679 ~ 1.107
	QL-1	0.062	0.056	1.107	
磨沟遗址	M60:3	0.244	0.305	0.871	0.688 ~ 0.871
	M1439:6	0.328	0.477	0.688	
齐家坪遗址	M24:9-4	0.115	0.147	0.782	0.782 ~ 0.874
	M24:9-5	0.34	0.389	0.874	
文峰 ^[14]	WF-1	0.236	0.257	0.918	0.819 ~ 0.92
	WF-2	0.216	0.264	0.818	
秦古 ^[15]	QG-3	0.193	0.222	0.869	0.87 ~ 1.01
	QG-4	0.146	0.144	1.014	
云盖寺 ^[15]	YGS-1	0.416	0.516	0.806	0.806 ~ 0.86
	YGS-5	0.287	0.333	0.862	

2.2 激光拉曼光谱分析

表4为本文样品与其他产地绿松石的激光拉曼光谱数据汇总(表中数值取所测平均值)。拉曼光谱定性分析主要依据介质的拉曼频移,即拉曼散射光与入射光之差。不同的样品存在不同的转动—振动能级,故而产生不同的拉曼频移,以此作为物质分子定性和骨架结构的

判断依据,即OH、H₂O和PO₄³⁻基团所致的伸缩振动和弯曲振动的位置与强度。湖北竹山、郧县、新疆哈密地区及安徽马鞍山的绿松石矿床虽为不同成因,但其OH的伸缩振动均位于3470~3489cm⁻¹和3498~3503cm⁻¹之间,H₂O的伸缩振动在3272~3284cm⁻¹范围内。新疆和安徽绿松石所测得的拉曼谱图中PO₄³⁻基团的对称弯

曲振动集中在 473cm^{-1} 和 418cm^{-1} 附近, 其非对称弯曲振动处于 $594\sim 642\text{cm}^{-1}$ 、 $587\sim 596\text{cm}^{-1}$ 和 $543\sim 548\text{cm}^{-1}$ 的区间内。从拉曼数据和图谱上看, 所有谱峰的峰位与峰型均无明显的产地特征差异。

表 4 绿松石样品的拉曼光谱峰值
Table 4 Raman spectral peak of turquoise samples

振动类型		OH ⁻ 伸缩振动	H ₂ O 伸缩振动	PO ₄ ³⁻ 伸缩振动	PO ₄ ³⁻ 对称弯曲振动	PO ₄ ³⁻ 非对称弯曲振动
甘肃	齐家坪遗址	3470	3276	1036	471	636
		3471	/	1103	413	587
		3502	/	/	/	543
	磨沟遗址	3473	3280	1039	477	637
		3471	/	1102	416	587
		3503	/	/	/	546
新疆	哈密	3505	3274	1160	472	640
		3472	3080	1101	424	596
		3450	/	1039	/	545
安徽	马鞍山	3502	3288	1107	481	638
		3466	/	1035	418	587
		/	/	/	/	544
	马鞍山 ^[15]	3498	3282	1158	/	642
		3471	3284	1105	/	594
		3449	3078	1039	/	548
湖北	秦古 ^[15]	3448	3080	/	/	/
		3501	3272	1161	/	639
		3498	3279	1104	/	646
	郟县 ^[15]	3471	3080	1105	/	594
		3472	3084	1041	/	598
		3451	/	/	/	543
郟县 ^[15]	3449	/	/	/	545	
	3500	3281	1158	/	642	
	3470	3078	1105	/	592	
		3448	/	1039	/	548

对比齐家坪(图 9)和磨沟(图 10)遗址出土的绿松石的拉曼光谱图: 图 9 中所显示的两个强度最高、最为尖锐的集中在 1037cm^{-1} 和 3468cm^{-1} 附近的谱峰, 主

要是 PO_4^{3-} 基团的对称伸缩振动和羟基的伸缩振动所致, 并且 PO_4^{3-} 基团的对称伸缩振动伴随着 1102cm^{-1} 的弱谱峰, OH^- 的伸缩振动附近有一个 3501cm^{-1} 左右的次级谱

峰。图 10 中可见 1020 cm^{-1} 处出现的尖锐谱峰为 P-O 键所致的对称伸缩振动, 并在 1056 cm^{-1} 处伴随着较弱的肩峰, 位于 545 cm^{-1} 和 601 cm^{-1} 出的小峰位是其弯曲振动所致, 再次验证 MG-6 号样品为磷铝石。

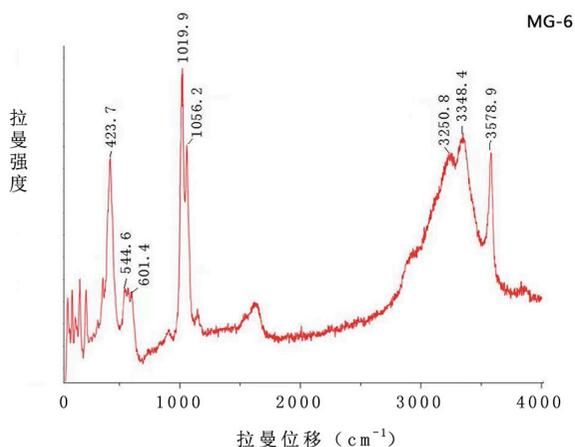


图 10 磨沟遗址磷铝石拉曼光谱
Fig.10 Raman spectra of variscite of Mougou site

3 结论

(1) 红外光谱对物质中的各个基团判断具有极高的灵敏度, 绿松石的红外吸收峰主要由 PO_4^{3-} 、 H_2O 和 OH 基团的振动频率和模式决定, 可以准确区分出绿松石族中的绿松石和铁绿松石。在样品量较多时, 羟基的弯曲振动谱峰 I_{783}/I_{837} 比值对于产地区分具有高度重合性。

(2) 拉曼光谱对绿松石及其伴生矿磷铝石可进行准确的定性分析。

(3) 根据本文研究结果, 利用绿松石的主要官能团和晶体骨架结构, 无法对不同地区、不同成因类型的绿松石进行有效的区分。笔者认为对于绿松石产地的探索, 应通过对其微量元素、稀土元素和同位素等地球化学特征的研究来探讨其形成的地质环境特征。

(4) 磷铝石是一种含水的铝磷酸盐矿物, 常作为绿松石的伴生矿出现。从磷铝石与绿松石同时被作为装饰品一起使用的行为来看, 古人可能无法对两者进行有效区分, 只是崇尚这些矿物自身特有的蓝绿色。

参考文献 / REFERENCE

- [1] Foord E E, Taggart J E. A reexamination of the turquoise group: the mineral aheylite, planerite (redefined), turquoise and coeruleolactite[J]. Mineralogical Magazine, 1998, 62(1):93-111.
- [2] Frost R L, Xi Y, Scholz R, et al. The molecular structure of the phosphate mineral turquoise—a Raman spectroscopic study[J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 788(1): 224-231.
- [3] RRUFF. [2020-12-20]. <http://rruff.info/turquoise/display=default/R050554>.
- [4] 庞小霞. 中国出土新石器时代绿松石器研究 [J]. 考古学报, 2014, (02): 139-168.
- [5] 先怡衡. 陕西洛南辣子崖采矿遗址及周边绿松石产源特征研究 [D]. 北京科技大学, 2016.
- [6] 李延祥, 张登毅, 何弩. 山西三处先秦遗址出土绿松石制品产源特征探索 [J]. 文物, 2018, (02): 86-91.
- [7] 李延祥, 谭宇辰, 贾淇. 新疆哈密两处古绿松石矿遗址初步考察 [J]. 考古与文物, 2019, (06): 22-27.
- [8] 刘喜锋, 林晨露, 李丹丹. 新疆哈密绿松石的矿物学和光谱学特征研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(04): 1231-1239.
- [9] 陈全莉, 亓利剑. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义 [J]. 矿物岩石, 2007, (01): 30-35.
- [10] 周彦, 亓利剑, 戴慧. 安徽殷庵山绿松石的宝石学特征研究 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2013, 15(04): 37-45.
- [11] 张胜男. 绿松石的红外光谱特征研究 [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. 2011 中国珠宝首饰学术交流会论文集. 2011: 8.
- [12] 杨金梅, 张海明, 王旭. 红外光谱和拉曼光谱的联系和区别 [J]. 物理与工程, 2014, 24(04): 26-29+32.
- [13] 陈文君, 施光海, 王妍. 湖北与安徽产高品质绿松石的红外与拉曼光谱特征及意义 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(04): 1059-1065.
- [14] 任佳, 叶晓红, 王妍. 二里头遗址绿松石的红外光谱产地识别 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10): 2767-2772.
- [15] 陈全莉, 亓利剑. 马鞍山绿松石中水的振动光谱表征及其意义 [J]. 矿物岩石, 2007, (01): 30-35.