

不同产地琥珀有机元素组成及光谱学特征

房笑淳¹, 陈迎斌²

(1. 北京大学 地球与空间科学学院 100871; 2. 石油工业出版社有限公司, 北京 100011)

摘要: 利用 Elementar vario PYRO cube 型元素分析仪器对不同产地琥珀中的元素质量分数完成了高精度测试, 分析不同产地琥珀的构成变化规律, 并利用 IRAffinity-1 型傅立叶变换红外光谱仪采用透射法对不同产地琥珀的吸收光谱进行了比较和分析, 结果表明石化时琥珀中氢元素和周围环境氢元素并未发生比较明显的交换反应, 红外吸收光谱可作为鉴别不同产地琥珀的重要依据。

关键词: 琥珀; 有机元素; 光谱; 变化规律

中图分类号: P619.28⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S2-0107-04

Organic elements and spectroscopic characteristics of ambers from different producing areas

FANG Xiao-chun¹ and CHEN Ying-bin²

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Petroleum Industry Press Co., Ltd., Beijing 100011, China)

Abstract: Using the Elementar vario PYRO cube elemental analyzer, the authors accomplished high precision test on mass fraction of ambers from different producing areas, and then analyzed the differences between their compositions. After that, by using IRAffinity-1 Fourier transform infrared spectrometer, the authors adopted the transmission method to obtain the absorption spectra. Based on the comparison and analysis of the spectra, the authors found that during the petrification of the amber there existed no obvious exchange reaction between the hydrogen in the amber and that surrounding the amber. The infrared absorption spectrum can be used as the important basis to identify the ambers from different producing areas.

Key words: amber; organic elements; spectrum; variation regularity

琥珀是晚古生代石炭纪至新生代第三纪松柏科植物的树脂经地质作用而形成的石化有机混合物。琥珀的形成一般有 3 个阶段: 第 1 阶段是树脂从松柏树上分泌出来; 第 2 阶段是树脂被深埋并发生石化作用, 树脂的成分、结构和特征都发生了明显的变化; 第 3 阶段是石化树脂被冲刷、搬运、沉积和发生成岩作用从而形成琥珀(王瑛等, 2010)。琥珀在世界上的分布很广泛, 除去南极洲, 各大洲都出产过琥

珀, 其中主要以波罗的海与加勒比海区域产量相对较大。不同产地和不同地质年代的琥珀的物理性质、化学性质存在着明显差异。现阶段, 对琥珀的鉴别与研究主要利用红外光谱与拉曼光谱进行分析, 然而对琥珀有机元素的构成与质量分数及成因、分子结构之间的关系等多方面的研究并不多。笔者主要对不同产地的琥珀样品做有机元素的分析并配合红外光谱分析, 希望为琥珀的产地鉴别提供有关参考依据。

收稿日期: 2014-09-02; 修订日期: 2014-09-18

作者简介: 房笑淳(1988-), 女, 学士, 矿物学岩石学矿床学(珠宝方向)在职研究生, E-mail: infilafxc@sina.com。

1 琥珀基本性质

琥珀的化学成分是 $C_{10}H_{16}O$, 含有少量硫化氢的有机化合物。构成成分主要是树脂, 包括琥珀松香高酸和琥珀银松酸及琥珀脂醇等, 各个产地和不同时期的琥珀组成成分存在一定差异。琥珀是非晶质体, 具备多种不一样的外形, 比如结核状、瘤状和水滴状等(王徽枢, 1990)。另外还有如树木年轮的纹理或是表面具备放射纹理, 产自砾石层的琥珀通常为圆形、椭圆形或有一定磨圆的不规则形, 具有一层薄的不透明的皮膜。琥珀的透明度一般是透明、微透明和半透明。没有加工的原料具备滑腻感, 在抛光之后呈现树脂光泽至近玻璃光泽。琥珀为电绝缘体, 和绒布摩擦之后可以产生静电, 可以把相对较小的碎纸片吸起来。琥珀的导热性比较差, 具备温感, 加热到 150 摄氏度时会变软, 然后开始分解, 在 250 摄氏度时会熔融, 在冒黑烟过后会有焦松香气, 而熄灭时会冒白烟。

2 样品与实验方式

2.1 实验样品

用于实验的样品总共有 27 块, 主要包含: 缅甸的金珀、棕红珀及血珀等 6 个品种, 总共有 9 块, 将其分别编号为缅甸 1~缅甸 9; 波罗的海的蜜蜡和金绞蜜等 4 个品种, 总共有 6 块, 将其分别编号为波罗的海 1~波罗的海 6; 多米尼加的琥珀有蓝珀和金珀等 4 块, 将其分别编号为多米尼加 1~多米尼加 4; 墨西哥的琥珀总共有 3 块, 将其分别编号为墨西哥 1~墨西哥 3; 辽宁抚顺的琥珀总共有 2 块, 将其分别编号为抚顺 1 和抚顺 2; 柯巴树脂总共有 3 块, 包含印度尼西亚及新西兰的柯巴树脂, 编号分别是柯巴树脂 1~柯巴树脂 3, 其中柯巴树脂 3 包裹着 2 个长 2 mm 左右的带翅膀的昆虫。

2.2 实验方式

利用 Elementar vario PYRO cube 型的元素分析仪器(EA)对样品的碳、氧、氢元素的质量分数完成分批次的测试。EA 含有高温裂解和燃烧机还原功能, 同时配有自动进样装备, 和 IRMS 联机, 能够同时在线测定固体的样品中碳、氮、硫、氢、氧元素的质量分数以及碳、氮、硫、氢、氧同位素的组成。

此仪器的测量精度相对较高, 而且样品的用量

相对比较少。利用锡舟包裹 0.3~0.5 mg 样品依据编号依次投入到 EA 的自动进样仪器中, 而仪器球形阀会自动打开, 样品会进入到氦气中, 在去除大气的污染过后, 球形阀会把样品送入到燃烧区域(李滨阳等, 2000)。在完成碳元素和氮元素的相关数据测试过程中, 燃烧区域可以是临时充满氧气的区域, 而在 920℃ 环境下燃烧, 把样品中的碳元素与氮元素变化成二氧化碳和氮系氧化物。燃烧产物要送入到还原区域, 把氮系氧化物转变成氮。而水在氮与二氧化碳经过 TPD 前已完成分离并且移出, EA 在线测试样品里的碳、氮、硫、氢、氧的质量分数。

此外还采用了岛津 IRAffinity-1 型傅立叶变换红外光谱仪测试样品。光源发出的光被分束器为两束, 一束经透射到达动镜, 另一束经反射到达定镜。两束光分别经定镜和动镜反射再回到分束器, 动镜以一恒定速度作直线运动, 因而经分束器分束后的两束光形成光程差, 产生干涉。干涉光在分束器会合后通过样品池, 通过样品后含有样品信息的干涉光到达检测器, 然后通过傅里叶变换对信号进行处理, 最终得到透过率或吸光度随波数或波长变化的红外吸收光谱图。光谱范围取用 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的中红外, 最高分辨率可达 0.5 cm^{-1} 。对得到样品的红外光谱图(图 1)加以分析, 以期得到不同产地琥珀在该方面的差异。

3 实验结果

3.1 有机元素的特征和变化规律

此次实验选取了 27 块样品用于碳、氢和氧元素的质量分数测定。因为测试样品中氮元素的质量分数相对较低, 而且测试的数据也不准确, 为了谨慎起见, 笔者未做有关讨论。由表 1 中的数据可以看出:

缅甸琥珀中碳元素的质量分数为 77.13%~82.37%, 平均 79.82%; 氢元素的质量分数是 9.63%~10.67%, 平均 10.37%; 氧元素质量分数是 3.86%~5.58%, 平均 4.66%。柯巴树脂中碳元素的质量分数为 74.85%~78.34%, 平均 76.27%; 氢元素的质量分数是 9.58%~9.89%, 平均 9.76%; 氧元素质量分数是 13.89%~14.94%, 平均 14.36%。

显然柯巴树脂中氧元素的质量分数要高于琥珀, 但不同产地的琥珀与柯巴树脂氢元素质量分数的差异比较小, 这表明在石化时琥珀中的氢元素和

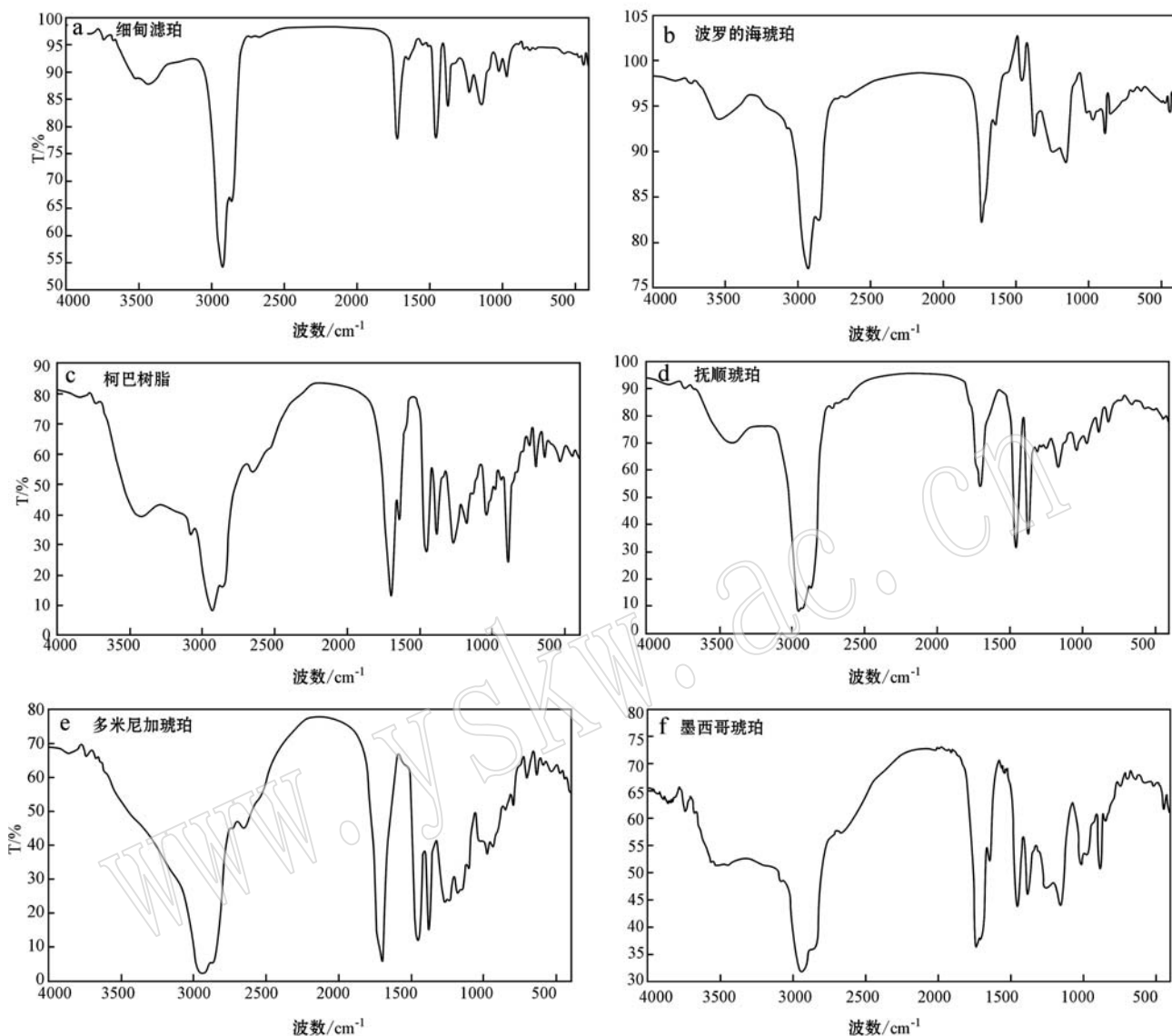


图 1 琥珀样品的红外光谱图
Fig. 1 IR spectra of amber samples

表 1 不同产地琥珀和柯巴树脂中碳、氢与氧元素的质量分数

$w_B/\%$

Table 1 Mass fractions of carbon, hydrogen and oxygen in ambers and copal from different producing areas

名称	C	H	O	名称	C	H	O	名称	C	H	O
缅甸 1	82.37	10.67	5.58	波罗的海 1	76.92	9.62	5.58	多米尼加 1	76.85	9.77	7.26
缅甸 2	77.13	9.63	3.86	波罗的海 2	78.23	10.26	8.23	多米尼加 2	81.45	10.36	8.39
缅甸 3	79.45	10.52	4.37	波罗的海 3	79.15	10.48	8.45	多米尼加 3	77.93	9.86	7.28
缅甸 4	80.67	10.56	4.63	波罗的海 4	76.98	9.65	6.36	多米尼加 4	80.80	10.15	7.86
缅甸 5	77.83	10.39	4.48	波罗的海 5	77.47	9.86	7.47	墨西哥 1	81.57	10.27	5.35
缅甸 6	78.34	9.85	4.19	波罗的海 6	78.04	10.13	7.96	墨西哥 2	79.82	10.19	5.28
缅甸 7	81.09	10.58	4.93	柯巴树脂 1	74.85	9.58	13.89	墨西哥 3	78.94	10.12	5.26
缅甸 8	82.29	10.64	5.28	柯巴树脂 2	75.63	9.82	14.26	抚顺 1	81.64	10.64	4.42
缅甸 9	79.23	10.48	4.63	柯巴树脂 3	78.34	9.89	14.94	抚顺 2	82.38	10.75	4.77

周围环境中的氢元素并未产生明显的交换反应(何巧琳等,2011),因而石化作用对琥珀中氢元素质量分数的影响比较小。通过对其他文献的研究,实验前笔者曾预期推测柯巴树脂中碳元素的质量分数要低于琥珀,本次实验所给出数据大部分都符合这个推测,但是其中柯巴树脂3的碳元素的质量分数为78.34%,明显高于其他两个柯巴树脂的74.85%和75.63%,同时也比其他一些地区的琥珀的碳元素的质量分数高。这一结果不符合预期推测,笔者认为这可能是由于在研磨制片时取用了昆虫部分从而造成的误差所致。但由于此次研究的样品量较少,故暂未能得出柯巴树脂中碳元素的质量分数要低于琥珀这一结论,此部分内容在今后的研究工作中有待进一步研究和大量实验验证。

3.2 红外光谱分析

此次我们只选取了6个具有代表性的样品进行了红外光谱分析,结果如图1所示。

经多产地样品光谱比较可知,不同产地琥珀样品的光谱有相似的地方,也有不同的地方,总的来说,各样品均在约2 950、1 750、1 450及1 400 cm^{-1} 处有吸收峰。因此可将此4个吸收峰视为琥珀及其类似物质鉴别用特征吸收峰,用以指导以后的琥珀鉴别工作。除此之外,不同产地的样品在低于1 250 cm^{-1} 范围内的吸收光谱略有差异。笔者认为导致不同产地琥珀样品的红外吸收光谱存在差异的原因可能是其形成的地质年代不同以及环境和树种源的不同,因此,可将此范围内的光谱作为不同产地琥珀鉴别的指纹区域。但由于此次研究的样品量较少,故暂未能建立较清晰的各产地琥珀红外指纹图谱库,此部分内容在今后的研究工作中有待进一步研究和完善。

4 结论

不同产地的琥珀和柯巴树脂中碳、氢、氧元素的质量分数分布在一个相对稳定的范围中,这一点可以在琥珀产地判别过程中发挥重要作用。不同产地中琥珀与柯巴树脂的氢元素质量分数相差较小,表

明石化时琥珀中氢元素和周围环境氢元素并未发生比较明显的交换反应。柯巴树脂中氧元素的质量分数要高于琥珀,为鉴别琥珀与柯巴树脂提供了有效参考依据。各样品在约2 950、1 750、1 450及1 400 cm^{-1} 处的吸收峰可视为琥珀及其类似物质鉴别用特征吸收峰;在此基础上,在低于1 250 cm^{-1} 范围内的吸收光谱,可作为不同产地琥珀鉴别的指纹区域。以上研究成果,希望可以为以后的琥珀研究工作提供些许帮助。

References

- He Qiaolin and Zhang Liwen. 2011. The research on the new standard analytical of the amber optimization method and its typical characteristics for identification[J]. *Guangdong Science & Technology*, 9(18): 59~60(in Chinese).
- Li Binyang, Zhou Yaoqi, Zhong Jianhua, et al. 2000. Method research for deducing palaeo-atmosphere composition from components of amber gaseous inclusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 19(3): 161~167(in Chinese).
- Wang Huishu. 1990. Mineralogical features of amber in Fushun coal-field, Liaoning[J]. *Foreign Non-metallic Minerals and Gemstones*, (5): 47~50(in Chinese).
- Wang Ying, Jiang Weizhong, Chen Xiaoying, et al. 2010. Gemological characteristic and infrared absorption spectra of amber and its imitation[J]. *Shanghai Geology*, (2): 58~62(in Chinese).

附中文参考文献

- 何巧琳,张丽文. 2011. 琥珀优化处理方法新标准解析及其典型鉴定特征的研究[J]. *广东科技*, 9(18): 59~60.
- 李滨阳,周瑶琪,钟建华,等. 2000. 利用琥珀气体包裹体判断古大气成分方法研究[J]. *岩矿测试*, 19(3): 161~167.
- 王徽枢. 1990. 辽宁抚顺煤田琥珀的矿物学特征[J]. *国外非金属矿与宝石*, (5): 47~50.
- 王瑛,蒋伟忠,陈小英,等. 2010. 琥珀及其仿制品的宝石学和红外光谱特征[J]. *上海地质*, (2): 58~62.