

## 6种不同产地柯巴树脂的谱学特征探究

李佳蓉, 李妍, 武嘉欣

(中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 收集了来自俄罗斯、新西兰、婆罗洲、马达加斯加、哥伦比亚和苏门答腊6个不同产地的柯巴树脂, 采用宝石显微镜、红外光谱、紫外荧光观察和三维荧光光谱等测试方法对柯巴树脂谱学特征进行了对比研究。婆罗洲、苏门答腊柯巴树脂的红外光谱主要特征为存在 $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内4个吸收峰,  $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 肩峰和 $1\ 708\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,  $888\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰。新西兰柯巴树脂红外光谱主要特征为存在 $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内3个吸收峰,  $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 和 $888\text{ cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰。马达加斯加、哥伦比亚和俄罗斯柯巴树脂的红外光谱相似, 主要特征为存在与C=C相关的3处组合特征吸收峰以及 $1\ 270\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ 处的2个吸收峰。在长波紫外荧光下, 婆罗洲和新疆柯巴树脂荧光强度明显强于其他产地样品, 马达加斯加柯巴树脂荧光强度最弱。由三维荧光光谱可知, 婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂中存在445、474、505 nm 3个发射峰, 可被416、447 nm波长有效激发; 新西兰柯巴树脂的最强发射峰位于385 nm, 其最佳激发波长352 nm; 俄罗斯柯巴树脂最强发射峰在399 nm, 可被354 nm波长最佳激发; 哥伦比亚柯巴树脂的最强发射峰为470 nm, 被400 nm波长最佳激发; 马达加斯加柯巴树脂的最强荧光峰在465 nm, 被378 nm波长最佳激发。综合分析认为, 三维荧光光谱特征和红外光谱特征可为柯巴树脂的鉴别和分类提供依据。

**关键词:** 柯巴树脂; 琥珀; 三维荧光光谱; 红外光谱

中图分类号: P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)03-0709-10

### Spectroscopic characteristics of copal resins from six different origins

LI Jia-rong, LI Yan and WU Jia-xin

(Institute of Gemology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** This paper presents a comparative study of the spectral characteristics of copal resins from six different origins: Russia, New Zealand, Borneo, Madagascar, Colombia, and Sumatra. The study uses gemstone microscopy, infrared spectroscopy, ultraviolet fluorescence observation, and three-dimensional fluorescence spectroscopy to identify the characteristics of the resins. The results indicate that the infrared spectra of Borneo and Sumatra copal resins are mainly characterized by four absorption peaks in the range of  $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ , absorption peaks at  $1\ 708\text{ cm}^{-1}$  and a shoulder peak at  $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ , a weak absorption peak at  $888\text{ cm}^{-1}$ . Similarly, the main features of the infrared spectra of New Zealand copal resin are three absorption peaks in the range of  $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$  and weak absorption peaks at  $1\ 642$  and  $888\text{ cm}^{-1}$ . The infrared spectra of copal resins from Madagascar, Colombia, and Russia exhibit similarities, with three combined characteristic absorption peaks associated with C=C, a strong absorption peak at  $1\ 692\text{ cm}^{-1}$ , and two absorption peaks of comparable intensity at  $1\ 270$  and  $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ . Under long-wave UV fluorescence, the fluorescence intensity of Borneo and New Zealand copal is stronger than that of resins from other origins, but the fluorescence intensity of Borneo copal is significantly stronger and the fluorescence

收稿日期: 2024-01-30; 接受日期: 2024-03-28; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 湖北省哲学社会科学计划项目(21G007)

作者简介: 李佳蓉(1999-), 女, 硕士研究生, 宝石学专业, E-mail: 115887843893@163.com; 通讯作者: 李妍(1987-), 女, 教授, 主要从事宝石及材料工艺学研究工作, E-mail: yanli@cug.edu.cn.

intensity of Madagascar copal is the weakest. Borneo and Sumatra copal resins emit three typical peaks at 445, 474 and 505 nm, which can be optimally excited by 416, 447 nm. The strongest emission peak of New Zealand copal is at 385 nm, which can be best excited by 352 nm. The strongest emission peak of Russian copal is at 399 nm, which can be best excited by 354 nm. The strongest emission peak of Colombian copal is centered at 470 nm, which can be best excited by 400 nm; and the relative fluorescence intensity of Madagascar copal is the weakest, the strongest fluorescence peak is at 465 nm, which can be best excited by 378 nm. It was concluded that the fluorescence and infrared spectroscopic characteristics of the copal resin could provide a basis for the identification and classification of the resin.

**Key words:** copal resin; amber; three-dimensional fluorescence spectroscopy; infrared spectroscopy

**Fund support:** Hubei Philosophy and Social Science Program Project (21G007)

柯巴树脂(copal resin)是一种天然形成的半化石树脂,遍布全球,主要集中在非洲、亚洲和南美洲(图1),大部分产于第四纪和新近纪地层中。柯巴树脂由植物分泌,经过长期的物理化学变化形成,属于一种天然高分子聚合物(杨一萍等,2010)。液态树脂在接触空气和光后埋入地下,树脂中的小分子通过聚合作用逐渐形成链状的大分子,从而成为柯巴树脂。随着大量的萜烯类挥发油的挥发,树脂的硬度增加,链状的大分子进一步交联形成三维网状的大分子结构,最终转变为琥珀(Kocsis *et al.*, 2020)。成熟度这一概念用于描述天然树脂向柯巴树脂甚至琥珀转变的演化过程,涵盖了树脂在地下埋藏期间所经历的一系列复杂的物理和化学变化。柯巴树脂位于琥珀形成过程的一个中间阶段,与琥珀在化学成分上有相似之处,但尚未完全石化,故其

成熟度相对较低。与琥珀相比,柯巴树脂中未完全聚合的半日花烷型二萜化合物的质量分数更高,通过测定成熟度的差异,能够区分这两种树脂,深入理解它们的形成和演化过程(Brody *et al.*, 2001)。

现阶段,柯巴树脂研究多涉及谱学特征分析方面,如利用红外光谱、拉曼光谱、 $^{13}\text{C}$ 核磁共振光谱等测试手段研究柯巴树脂的化学成分、物质结构、物理性质等信息(杨一萍等,2010; Coward *et al.*, 2018),荧光光谱法能提供与有关柯巴树脂化学组成的新见解,前人文献较少涉及不同产地柯巴树脂荧光特征间的差异性分析。且柯巴树脂研究多集中在婆罗洲和马达加斯加两个产地,缺乏对俄罗斯、哥伦比亚、新西兰、苏门答腊、婆罗洲和马达加斯加柯巴树脂的光谱特征系统研究和对比分析。本研究收集了来自俄罗斯、新西兰、婆罗洲、哥伦比亚、马达加斯

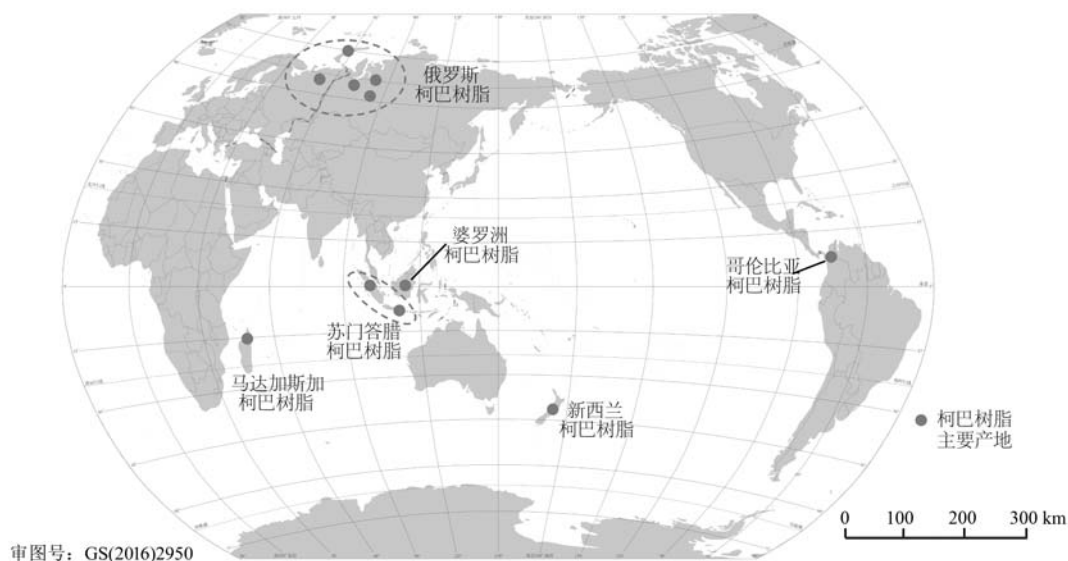


图1 柯巴树脂样品的产地分布图

Fig. 1 Distribution of copal resin samples from different origins

加和苏门答腊6个产地的共计14个柯巴树脂样品,进行了红外光谱和三维荧光光谱测试,为柯巴树脂的光谱特征分析提供了丰富的数据;旨在通过归纳多个柯巴树脂的红外和荧光光谱特征,建立柯巴树脂的光谱指纹图谱,为柯巴树脂的鉴别和分类提供依据。

## 1 样品及特征

共研究收集了14块来自不同产地的柯巴树脂样品(图2),产地包括俄罗斯(R-1、R-2)、哥伦比亚(C-1、C-2)、新西兰(N-1)、婆罗洲(B-1、B-2)、马达

加斯加(M-1、M-2、M-3、M-4、M-5、M-6)和苏门答腊(S-1)。实验样品颜色为浅黄色至棕黄色,以透明至半透明为主,随形,内有裂隙、气泡、昆虫等包体。

## 2 方法及测试

在中国地质大学(武汉)宝石检测中心通过显微照相机和紫外荧光灯对样品的宝石学常规特征进行观察分析,并使用 Bruker Tensor 傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪,对来自6个产地的柯巴树脂进行红外测试,扫描电压220 V,光栅4 mm,扫描速率10 kHz,在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围扫描32次,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

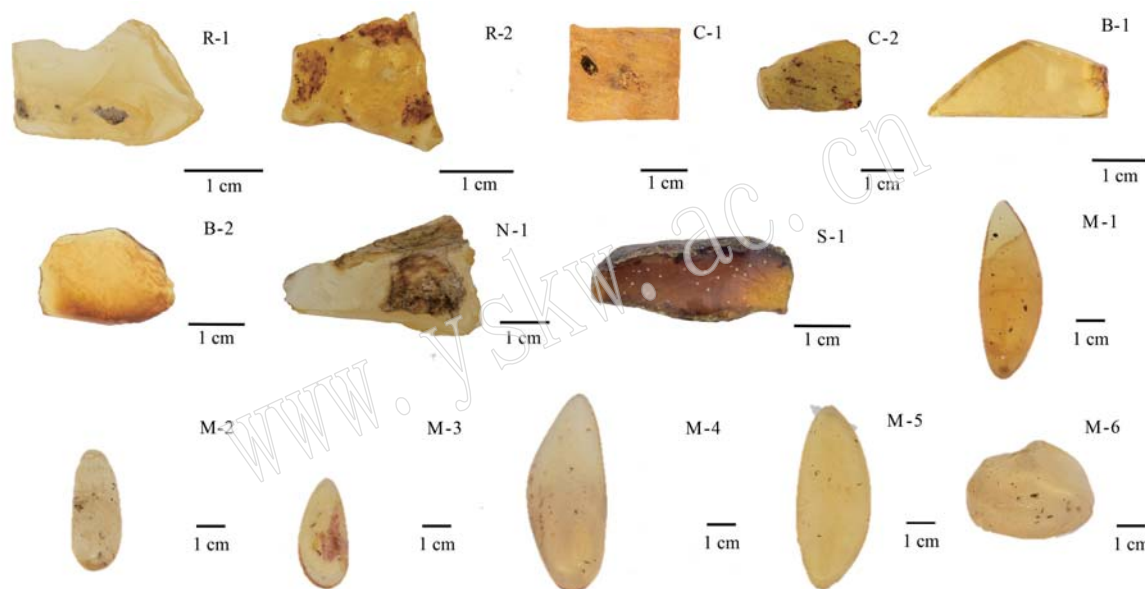


图2 14块来自6种不同产地的柯巴树脂样品

Fig. 2 14 pieces of copal resin sample from six different origins

在中国地质大学大型仪器测试中心(武汉),使用Jasco FP8500荧光光谱仪采集样品的特征三维荧光光谱,并使用EFA-833固体附着物进行检测。样品、光源与探测器之间的夹角为 $45^\circ$ ,测试条件为:激发波长(Ex波长) $220\sim 550\text{ nm}$ ,带宽5 nm,数据间隔2 nm;发射光谱测量范围为 $240\sim 650\text{ nm}$ ,带宽5 nm,数据间隔1 nm,扫描速度为 $1\ 000\text{ nm}/\text{min}$ ,响应时间为50 ms,PMT电压为300 V。

## 3 结果与分析

### 3.1 显微特征

采用Leica M205A/DFC 550体式显微镜对柯巴

树脂进行内部显微形貌观察,柯巴树脂的包裹体特征见图3。苏门答腊柯巴样品S-1内部可见棕色透明的基底上均匀分布的白色不透明的包体,白色包体呈泡沫状或者面包渣状(图3a、3b)。俄罗斯柯巴树脂透明度较好,内部干净,颜色呈浅黄色,在R-2的表面观察到红褐色蚀坑形似结痂以及网状分布龟裂纹,源于与围岩等摩擦产生或为外界环境中的氧元素与琥珀表层分子产生氧化反应所致,其内部可见形态不一的红褐絮状包体,以及形状不规则的黑色包裹体(图3c、3d)。哥伦比亚柯巴树脂样品C-1中分布着气泡及气液包体(图3e),在婆罗洲柯巴样品B-1中可以观察到绿色透明的包裹体以及暗色絮状包裹体(图3f),在新西兰柯巴样品N-1内部可以观

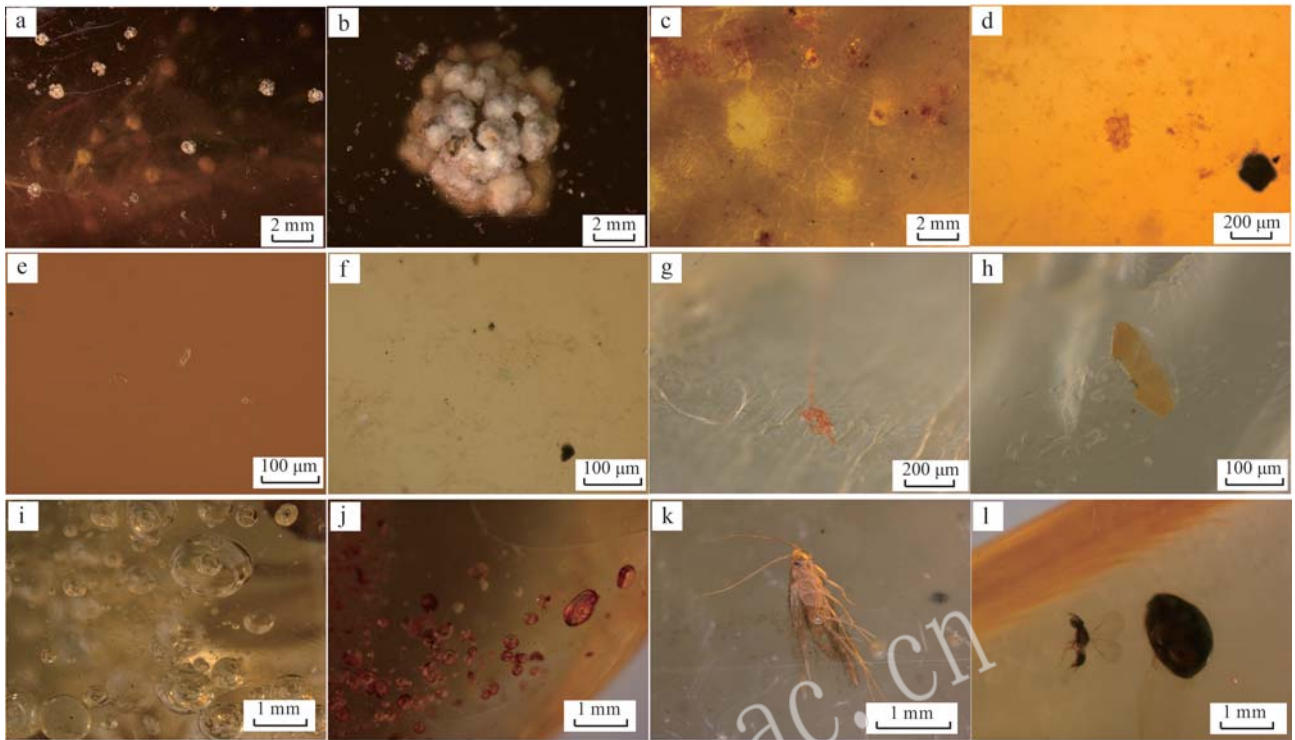


图3 柯巴树脂的显微特征

Fig. 3 Representative inclusions in specimens of copal resins

a, b—苏门答腊柯巴树脂; c, d—俄罗斯柯巴树脂; e—哥伦比亚柯巴树脂; f—婆罗洲柯巴树脂; g, h—新西兰柯巴树脂;  
i~l: 马达加斯加柯巴树脂  
a, b—Sumatra copal resin; c, d—Russia copal resin; e—Colombia copal resin; f—Borneo copal resin; g, h—New Zealand copal resin;  
i~l—Madagascar copal resin

察到红色扇形包裹体以及红色裂隙,可能由氧化所致(图3g,3h)。马达加斯加天然柯巴树脂内可见完整的昆虫标本以及植物碎屑,常见大而圆的气泡,局部气泡密集成群分布。马达加斯加柯巴树脂样品M-2内部观察到大量的气泡及气液包裹体,呈流动状分布(图3i,3j)。在样本M-1和M-6内部清晰可见昆虫内含物及其完整的身体组织:翅膀、腿和一对复眼。M-1样品中的昆虫翅膀较长,体长约为2 mm,头部还具有一对完整的触角。M-6样品中的昆虫体长约为1 mm,身体完整(图3k,3l)。

### 3.2 红外光谱特征

图4为经筛选的代表性样品的红外光谱。红外光谱 $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是由C—H饱和键伸缩振动引起的, $1\ 740\sim 1\ 695\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰是由酸类或酯类中C=O官能团伸缩振动引起的, $1\ 464\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 382\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由C—H<sub>2</sub>和C—H<sub>3</sub>弯曲振动引起的,在 $1\ 275\sim 1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由含氧官能团中C—O伸

缩振动引起的。柯巴树脂的红外光谱吸收特征主要表现为:由环外亚甲基中C—H伸缩振动所致的 $3\ 081\text{ cm}^{-1}$ 吸收弱峰,C=C双键伸缩振动所致的 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 处弱至中等强度的吸收峰,表明结构为顺式烯烃,由环外亚甲基双键上C—H面外弯曲振动引起的吸收峰出现在 $887\text{ cm}^{-1}$ 附近,在柯巴树脂的红外光谱中往往可观察到上述3个弱至强吸收峰同时存在,尤其是 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 和 $887\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰。

不同产地柯巴树脂的红外光谱具有一些共同特征,但受形成过程中地质年代、温压环境、围岩性质的影响,其红外光谱也存在差别。①哥伦比亚、马达加斯加、俄罗斯柯巴树脂明显可见与C=C相关的3处组合特征吸收峰同时存在,新西兰柯巴树脂样品缺失 $3\ 081\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰, $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 和 $887\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度较弱,苏门答腊和婆罗洲柯巴树脂的红外光谱具有特殊性,并未出现 $3\ 048\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 642\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰并且 $887\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰并不尖锐。② $3\ 000\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内,婆罗洲和苏门答腊柯巴树

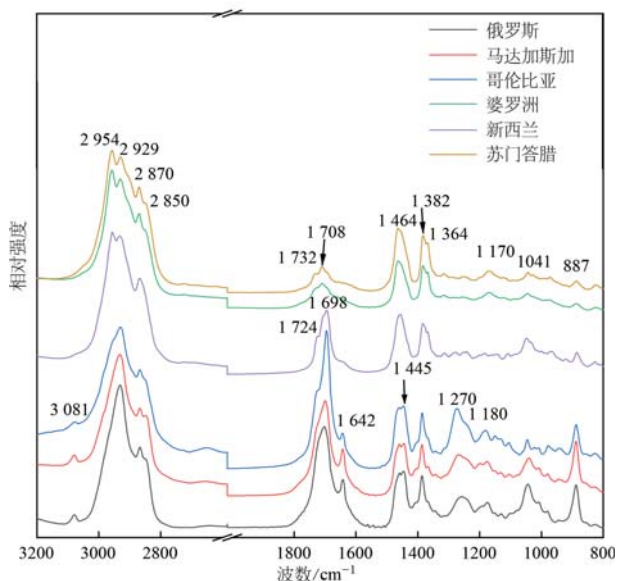


图4 6个不同产地柯巴树脂的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of copal resin from six different origins

脂存在4个吸收峰,新西兰柯巴树脂缺失 $2850\text{ cm}^{-1}$ 处肩峰,马达加斯加、哥伦比亚和俄罗斯的柯巴树脂缺失 $2954\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰。③在 $2000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内,马达加斯加、俄罗斯、新西兰和哥伦比亚柯巴树脂红外吸收峰的位置基本一致,具有 $1698\text{ cm}^{-1}$ 和 $1642\text{ cm}^{-1}$ 2个吸收峰,其中 $1698\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度最大, $1642\text{ cm}^{-1}$ 处为较强吸收峰。但新西兰和哥伦比亚柯巴树脂在 $1724\text{ cm}^{-1}$ 处出现1个肩峰,且在 $1642\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度较弱。在此范围内,婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂在 $1732\text{ cm}^{-1}$ 有1个肩峰, $1708\text{ cm}^{-1}$ 附近有1个吸收峰。④在 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 的范围,马达加斯加、哥伦比亚和俄罗斯的柯巴树脂在 $1270\text{ cm}^{-1}$ 和 $1180\text{ cm}^{-1}$ 处存在2个强吸收峰,婆罗洲、苏门答腊和新西兰柯巴树脂具有 $1170\text{ cm}^{-1}$ 处宽吸收峰,强度较弱, $1270\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度极弱。

### 3.3 紫外荧光特征

图5展示了不同产地柯巴树脂在紫外光照射下的荧光特性,在长波紫外光( $365\text{ nm}$ )下俄罗斯柯巴树脂呈现强蓝色荧光,而在短波紫外光( $254\text{ nm}$ )下则显示弱的蓝色荧光。哥伦比亚柯巴树脂在长波下呈现中等至弱的蓝绿色荧光,短波下呈弱褐黄色荧光。婆罗洲柯巴树脂在长波下表现出强的蓝白、蓝紫色荧光,在短波下呈弱的蓝、蓝紫色荧光;新西兰柯巴树脂在长波呈强蓝白色荧光,在短波紫外线下

显示弱的蓝紫色荧光。马达加斯加柯巴树脂在长波下表现为中等至弱的蓝绿色荧光,而在短波下为弱到无的蓝绿色荧光。

这些观察结果表明,柯巴树脂在长波紫外光下荧光强度大于短波下的荧光强度,并且不同产地、不同体色的柯巴树脂在长波紫外光下荧光现象不同。特别是婆罗洲、俄罗斯和新西兰的柯巴树脂样品,在长波紫外光下展现出的强蓝白色荧光明显强于其他产地,其中婆罗洲柯巴树脂的荧光强度最为显著。相对而言,马达加斯加柯巴树脂的荧光在所有产地中最弱,主要呈现为中等至弱的蓝绿色。

### 3.4 三维荧光光谱特征

三维荧光光谱可同时展现激发光谱与发射光谱,能够清晰地看到发射光谱随着激发波长的改变而变化的过程。俄罗斯柯巴树脂样本在长波紫外光下发射中等至强的蓝色荧光,如图6a所示,俄罗斯三维荧光光谱显示出 $350\sim 560\text{ nm}$ 范围的发射峰。此发射的荧光主峰为位于近紫外区的 $354\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/399\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处,荧光次峰位于 $363\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/378\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处。如图6b所示,新西兰柯巴树脂的三维荧光光谱显示出 $330\sim 500\text{ nm}$ 范围的宽单荧光峰,对应最佳激发波长为 $340\sim 360\text{ nm}$ ,此发射的荧光主峰为位于近紫外区的 $352\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/385\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处。俄罗斯和新西兰柯巴树脂的荧光发射波长在 $330\sim 560\text{ nm}$ 范围内,在可见光区域内呈蓝紫色荧光,但新西兰柯巴树脂荧光明显更强,与紫外荧光测试结果相符。

如图6c、6d所示,哥伦比亚柯巴树脂样品C-1发射的荧光主峰为位于蓝光区的 $400\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/470\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处,斯托克位移为 $70\text{ nm}$ ,相对荧光强度为240;样品C-2发射的荧光主峰为位于蓝光区的 $422\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/479\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处,斯托克位移为 $77\text{ nm}$ ,相对荧光强度为322。其三维荧光光谱的发射峰波长在 $380\sim 580\text{ nm}$ 范围内,在可见光区域内呈蓝绿色荧光,荧光主峰的相对荧光强度明显较低。

如图6e、6f所示,马达加斯加柯巴样品M-2和M-4除了位于蓝光区的 $378\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/465\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处的荧光主峰(相对荧光强度为154)和位于 $374\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/449\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处的荧光次峰外,在紫外光区还可见位于 $220\text{ nm}(\lambda_{\text{Ex}})/273\text{ nm}(\lambda_{\text{Em}})$ 处微弱的荧光发射峰。马达加斯加柯巴树脂的发射峰波长范围为 $430\sim 480\text{ nm}$ ,在可见光区域内呈蓝绿色荧光,但相对荧光强度明显弱于其他产地柯巴树脂,与紫外荧

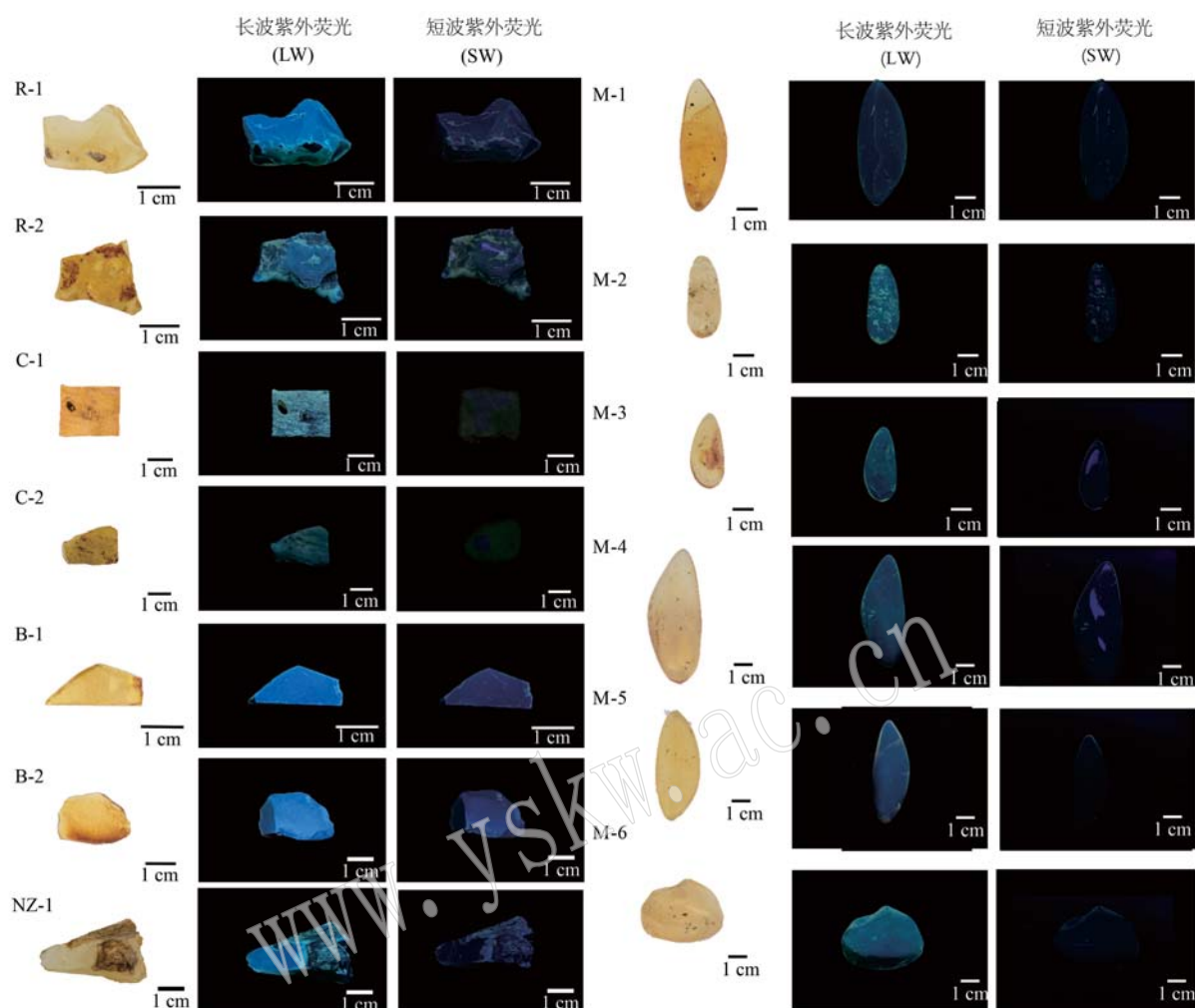


图 5 不同产地柯巴树脂样品在长波(365 nm)、短波(254 nm)紫外灯下的荧光特征

Fig. 5 Fluorescence characteristics of copal resin from different origins under long-wave UV (365 nm) and short-wave UV (254 nm)

光观察到的结果一致。

如图 6g、6h 所示,婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂的三维荧光光谱非常相似,其三维荧光较其他产地柯巴树脂的荧光强度更高,发光峰位更多。婆罗洲柯巴树脂样品 B-1 发射的荧光主峰位于蓝光区的 442 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/474 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 处(相对荧光强度为 900),还包络多个荧光次峰,即 416 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/445 nm ( $\lambda_{Em}$ )、416 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/474 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 和 442 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/505 nm ( $\lambda_{Em}$ ),在紫外区,婆罗洲柯巴树脂样品具有在 292 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/344 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 处的微弱荧光发射峰。苏门答腊柯巴树脂样品 S-1 的荧光主峰位于蓝紫光区 447 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/465 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 处,同时在 424 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/438 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 和 424 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/465 nm ( $\lambda_{Em}$ )、447 nm ( $\lambda_{Ex}$ )/500 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 以及 309 nm

( $\lambda_{Ex}$ )/344 nm ( $\lambda_{Em}$ ) 处有多个荧光次峰。

### 3.5 红外光谱特征差异探讨

红外光谱分析揭示了来自不同产地柯巴树脂在吸收峰位置及其强度上的显著差异,这种差异反映了树脂形成时期、生物来源、化学成分以及大分子结构的复杂交互作用。

来自马达加斯加、哥伦比亚、俄罗斯和新西兰的柯巴树脂红外谱图通常呈现出与环外亚甲基 C=C 相关的 3 个特征峰,即 3 081、1 642 和 887  $\text{cm}^{-1}$ ,这表明这些地区的柯巴树脂由于沉积石化时间不足,仍保留有大量未参与聚合、交联和异构化反应的碳碳双键。特别是 1 642  $\text{cm}^{-1}$  和 887  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰的存在表明柯巴树脂中存在大量具有环外亚甲基的顺式烯烃结构(杨一萍等, 2010; 代荔莉等, 2018)。而新西

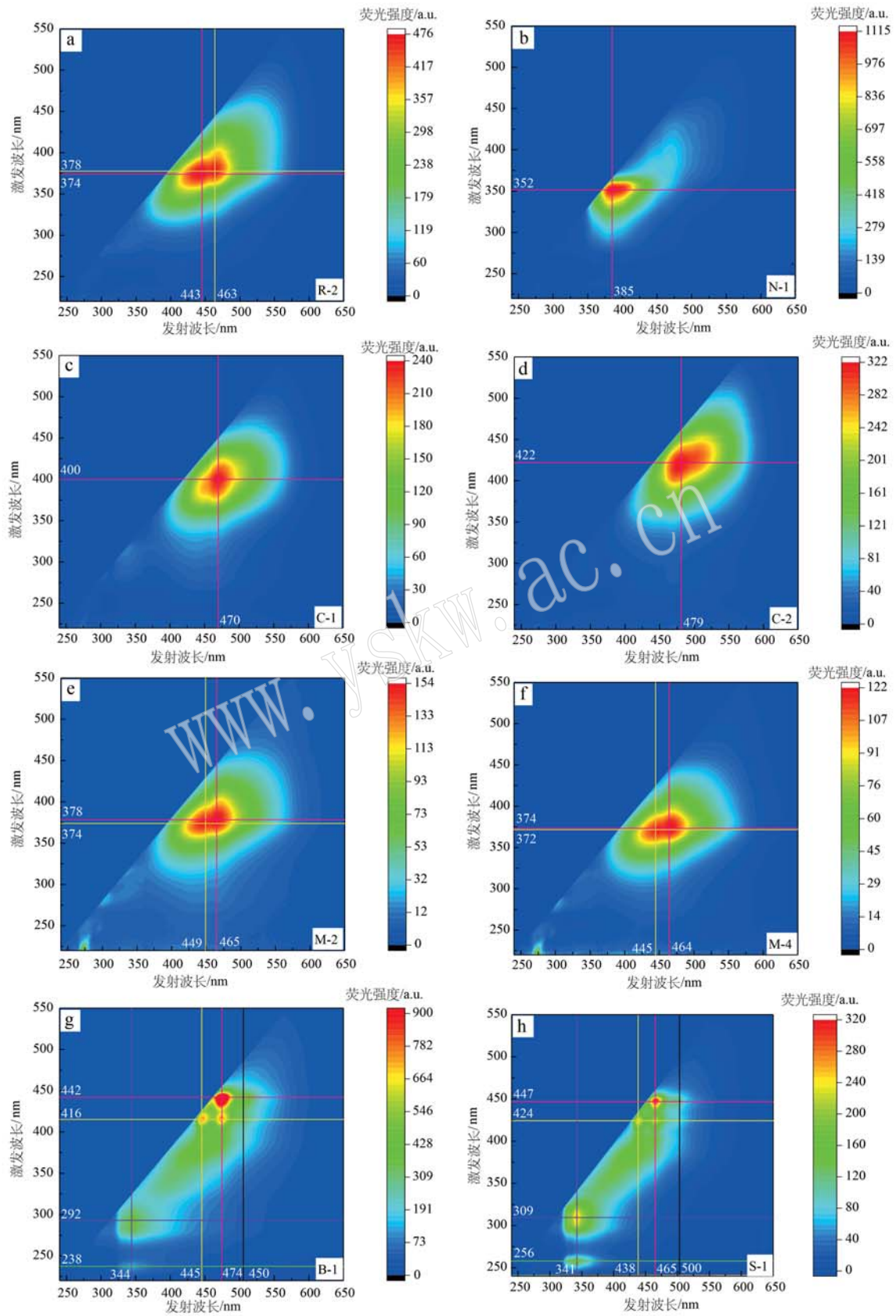


图 6 不同产地柯巴树脂样品的三维荧光光谱等高线图

Fig. 6 3D fluorescent patterns of copal resin sample from different origins

兰柯巴树脂样品中  $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰的缺失及其余两个吸收峰强度的减弱,表明与碳碳双键相关的反应已接近完成,成熟度较高。相比之下,婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂的红外光谱缺失  $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,且  $887\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度极弱,则可作为鉴定这两个地区柯巴树脂的重要特征,这一现象很可能与其独特的化学成分和大分子结构密切相关(代荔莉等, 2018)。

在马达加斯加、哥伦比亚、俄罗斯和新西兰柯巴树脂中,  $1\ 724$  和  $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰作为第 2 强的红外吸收峰出现,这一现象表明酯化反应的发生,且未参与酯化反应的羧基仍然存在,同时表明这些地区的柯巴其主要聚合物含有酯和羧酸基团。相反,婆罗洲样品在  $1\ 800\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$  范围内相关  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的吸收峰及  $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$  处  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动的吸收峰强度极低,其次强的吸收峰位于  $1\ 464\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$  归属于烷烃的脂肪族振动峰,这表明其主要聚合物为可能含有极性取代基的饱和线性脂肪族聚烯烃,并且酯化程度低(Bai *et al.*, 2019)。

根据萜类组成的不同,树脂化石可分为二萜和三萜类。三萜类树脂缺少  $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 644\ \text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰,并在  $887\ \text{cm}^{-1}$  处表现出较低的吸收峰强度,同时在  $1\ 718\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 694\ \text{cm}^{-1}$  的吸收峰强度也相对较弱。这些特征在婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂中尤为明显,表明这些样品属于三萜类树脂(Kocsis *et al.*, 2020)。其大分子结构为与杜松烯相关的烃类倍半萜化合物的聚合物,如聚合杜松烯和其相关异构体,属于 Class II 类树脂化石。而马达加斯加、哥伦比亚、俄罗斯和新西兰的样品,则表现出二萜类树脂的特征,其大分子结构以半日花烷型二萜聚合物为主,包括半日花烷型羧酸、醇和烃等,这些样品归属于 Class I 类树脂化石。

### 3.6 三维荧光光谱特征差异探讨

三维荧光光谱分析表明,能够激发柯巴树脂可见光区荧光的激发波长范围为  $300\sim 500\ \text{nm}$ ,  $254\ \text{nm}$  激发下,除了苏门答腊柯巴样本展示出  $344\ \text{nm}$  处的弱荧光峰外,其他来源的样本均未显示出明显的荧光峰。可以解释在紫外荧光特征观察中,长波紫外荧光总是比短波强,而短波荧光弱至惰性的现象。

荧光光谱的荧光强弱受到光源、光源与样品的距离、探测器与样品之间的角度和距离等诸多因素的影响,因此在相同的测试条件下,荧光光谱强度的相对

大小可以粗略衡量样品间的荧光强弱。通常,具有较强荧光的有机物特征包括:较大的共轭  $\pi$  键体系,刚性平面结构、最低单线电子激发态  $S_1$  为  $\pi\rightarrow\pi^*$  形式以及取代基团为给电子取代基(许金钩等, 2016)。

柯巴树脂是经各类地质作用形成的多组分混合有机物,主要由萜类化合物构成,包括挥发性单萜、倍半萜、二萜或三萜。这些萜类物质在琥珀石化过程中会发生芳构化反应导致六元环向苯环转化,形成琥珀中的主要荧光物质。

对于哥伦比亚、马达加斯加和俄罗斯柯巴树脂样品,它们的荧光主峰的相对强度普遍较低。结合红外光谱进一步分析,推测这些产地样本中存在大量  $\text{C}=\text{CH}_3$  双键或某些稠环官能团易能导致荧光猝灭;同时,这些样本成熟度较低,即芳香族化合物含量过少,缺乏产生荧光所必须的共轭  $\pi$  键结构;而且,它们的  $\text{C}=\text{O}$  的浓度较高,作为得电子取代基,  $\text{C}=\text{O}$  在芳环上的存在通常会减弱荧光产率(许金钩等, 2016)。相较之下,新西兰柯巴树脂样品荧光主峰的相对强度较高,这与其较高的成熟度相符,意味着其芳香族化合物的浓度相对于马达加斯加、哥伦比亚和俄罗斯柯巴树脂要高,拥有更大的共轭体系,因此荧光产率更强。

婆罗洲柯巴树脂的相对荧光强度普遍较高,为具共轭双键结构的官能团发射所致。婆罗洲柯巴树脂与多米尼加蓝珀有相同的  $446$ 、 $474$  和  $508\ \text{nm}$  发射峰,以及  $442$ 、 $416$  和  $395\ \text{nm}$  的最佳激发波长,据此推测本文婆罗洲柯巴树脂含有和多米尼加蓝珀相同的引起蓝色荧光的芳香族化合物(张志清等, 2020; 李盈盈等, 2022)。Bellani 等(2005)推测多米尼加蓝珀发出蓝色荧光的物质是萜,而 Chekryzhov 等(2014)对俄罗斯蓝珀进行研究时,提出是萜产生的蓝色荧光,尽管此结论却尚得到证实。此外, Naglik 等(2018)提出经过漫长时间和适宜温压条件下,树脂中的倍半萜类化合物被逐渐芳构化形成芳香族物质,所以芳构化程度高,芳香类物质含量也高,有利于荧光的产生。

### 3.7 植物来源及地质过程探讨

苏门答腊和婆罗洲的柯巴树脂在红外光谱和三维荧光特性上展示出了高度的相似性,暗示它们可能为植物源相同。在婆罗洲地区,龙脑香科植物占据了主要的树种与树脂来源地位,虽然也有少量来自南洋杉科与紫树科植物的树脂(李盈盈等, 2022)。研究认为,印度-澳大利亚群岛产出的琥珀



与龙脑香科现代树脂的红外光谱均在  $1\ 390\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  存在3个峰,并以  $1\ 384\ \text{cm}^{-1}$  吸收峰的强度最大,认为婆罗洲树脂化石的植物源为龙脑香科(Kocsis *et al.*, 2020)。目前,针对印度及马来群岛产出的 Class II 类树脂的研究进一步证实了其主要为龙脑香科植物所分泌(Anderson *et al.*, 1992)。本文研究的苏门答腊和婆罗洲柯巴树脂在红外谱图和三维荧光特性上与 Kocsis 等(2020)和 Anderson 等(1992)的研究一致,推测苏门答腊和婆罗洲柯巴的植物源同隶属于龙脑香科。印尼化石树脂集中形成在火山活动活跃的中新世(距今约  $23\sim 5.33\ \text{Ma}$ ), Kosmoswska-Ceranowicz 等(2017)提出苏门答腊与婆罗洲树脂中漂浮的不透明白色泡沫状包裹体为火山活动的证据,在本研究中苏门答腊柯巴树脂样品内部也具有泡沫状包裹体,推测可能是火山活动造成的。

同时,马达加斯加和哥伦比亚树脂的红外光谱和三维荧光特征高度相似,说明它们为相近或相同的植物分泌,并可能经历了相似的地质过程。本文马达加斯加样品红外谱图在  $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰强度大于  $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  处,与 Delclòs 等(2020)研究结果一致,表明其植物源为豆科类。哥伦比亚柯巴树脂则源于已灭绝的豆科树种,在更新世期间形成(距今约  $2.3\sim 0.2\ \text{Ma}$ )(Coward *et al.*, 2018)。

俄罗斯和新西兰柯巴树脂纯粹依靠红外光谱与三维荧光测试难以确切判断其植物来源。说明需要采用更多样化的分析手段(如化学成分分析),以明确其植物源和具体成分。

来自俄罗斯、新西兰、婆罗洲、马达加斯加、哥伦比亚和苏门答腊的6个不同产地柯巴树脂的紫外荧光观察和光谱学等特征在表1中进行了归纳和总结。

表1 各产地柯巴树脂样品的谱学特征对比  
Table 1 Comparison of spectroscopic characteristics of copal resin samples from various origins

柯巴树脂产地	内部特征	紫外荧光特征	特征荧光峰 /nm	最佳激发波长 /nm	红外光谱
哥伦比亚	气泡及气液包体。	长波下中等蓝绿色荧光,短波下弱褐黄荧光。	470	400	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰( $3\ 081$ 、 $1\ 642$ 和 $887\ \text{cm}^{-1}$ )同时存在。② $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个强吸收峰。③ $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 处存在2个强吸收峰。
马达加斯加	完整的昆虫标本以及植物碎屑,常见大而圆的气泡,局部气泡密集成群分布。	长波下中等蓝-蓝绿色荧光,短波下弱蓝-蓝绿荧光。	465 449	378 374	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰( $3\ 081$ 、 $1\ 642$ 和 $887\ \text{cm}^{-1}$ )同时存在。② $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个强吸收峰。③ $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 处存在2个强吸收峰。
俄罗斯	形态不一的红褐絮状包体,以及形状不规则的黑色包裹体。	长波下强蓝色荧光,短波下弱蓝色荧光。	399	354	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰( $3\ 081$ 、 $1\ 642$ 和 $887\ \text{cm}^{-1}$ )同时存在。② $1\ 724\ \text{cm}^{-1}$ 有1个肩峰, $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个强吸收峰。③ $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 处存在2个强吸收峰。
新西兰	红色扇形包裹体以及红色裂隙,可能由氧化所致。	长波下强蓝色荧光,短波下弱蓝紫色荧光。	385	352	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰中缺少 $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 和 $887\ \text{cm}^{-1}$ 强度较弱。②存在 $2\ 954$ 、 $2\ 929$ 、 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$ 3个吸收峰。③ $1\ 724\ \text{cm}^{-1}$ 有1个肩峰, $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个强吸收峰。
婆罗洲	绿色透明的包裹体以及,红色点状流淌纹。	长波下强蓝白色荧光,短波下弱蓝-蓝紫色荧光。	445、474、505 344	416或442 292	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰中缺失了 $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰且 $887\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度极低。② $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内存在4个吸收峰,即 $2\ 954$ 、 $2\ 929$ 、 $2\ 870$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处肩峰。③ $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 有1个弱肩峰, $1\ 708\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个弱吸收峰。
苏门答腊	棕色透明的基底上均匀分布的白色不透明的包体,白色包体呈泡沫状或者面包渣状结构。	长波下强蓝白色荧光,短波下弱蓝-蓝紫色荧光。	438、465、500 344	424或447 309	①与 C=C 相关的3处组合特征吸收峰中缺失了 $3\ 081\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 642\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰且 $887\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度极低。② $3\ 000\sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 范围内存在4个吸收峰,即 $2\ 954$ 、 $2\ 929$ 、 $2\ 870$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处肩峰。③ $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 有1个弱肩峰, $1\ 708\ \text{cm}^{-1}$ 附近有1个弱吸收峰。

## 4 结论

(1) 荧光特性能够作为一个有效的无损鉴别方法区分不同产地的柯巴树脂。尤其是婆罗洲柯巴树脂的荧光强度,在所有产地中最为显著,其荧光强度差异顺序为婆罗洲>俄罗斯≈新西兰>哥伦比亚>马达加斯加。

(2) 马达加斯加、哥伦比亚和俄罗斯柯巴树脂主要红外光谱特征为与 C=C 相关的 3 个特征吸收峰强度较高并同时出现,1 698  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰及 1 270  $\text{cm}^{-1}$  和 1 180  $\text{cm}^{-1}$  处存在 2 个强吸收峰。婆罗洲和苏门答腊柯巴树脂主要红外光谱特征为 3 000~2 800  $\text{cm}^{-1}$  范围内存在 4 个吸收峰,1 732  $\text{cm}^{-1}$  弱吸收峰和 1 708  $\text{cm}^{-1}$  肩峰,888  $\text{cm}^{-1}$  处弱吸收峰。

(3) 三维荧光光谱分析显示不同产地柯巴树脂的荧光特性具有明显差异,特别是在荧光强度和发射峰位置。俄罗斯柯巴树脂荧光主峰位于 399 nm,马达加斯加主峰在 465 nm,哥伦比亚在 470 nm,新西兰在 385 nm,而婆罗洲和苏门答腊显示出 446、474 和 508 nm 的特征发射峰,为区分不同产地提供了依据。

## References

Anderson K B, Winans R E and Botto R E. 1992. The nature and fate of natural resins in the geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinites[J]. *Organic Geochemistry*, 18(6): 829~841.

Brody R H, Edwards H G M and Pollard A M. 2001. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(6): 1 325~1 338.

Bai Feng, Liang Huifang and Qu Hongting. 2019. Structural evolution of burmese amber during petrification based on a comparison of the spectral characteristics of amber, copal, and rosin[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2 314~4 939.

Bellani V, Giulotto E, Linati L, *et al.* 2005. Origin of the blue fluorescence in Dominican amber[J]. *Journal of Applied Physics*, 97(1): 016101.

Coward A J, Mays C, Patti A F, *et al.* 2018. Taphonomy and chemotaxonomy of Eocene amber from southeastern Australia[J]. *Organic Geochemistry*, 118: 103~115.

Chekryzhov I Y, Nechaev V P and Kononov V V. 2014. Blue-fluorescing amber from Cenozoic lignite, eastern Sikhote-Alin, Far East Russia:

Preliminary results[J]. *International Journal of Coal Geology*, 132: 6~12.

Dai Lili, Shi Guanghai, Yuan Ye, *et al.* 2018. Infrared spectroscopic characteristics of Borneo and Madagascar copal resins and rapid identification between them and ambers with similar appearances[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 38(7): 2 123~2 131 (in Chinese with English abstract).

Delclòs X, Peñalver E, Ranaivosoa V, *et al.* 2020. Unravelling the mystery of “Madagascar copal”: Age, origin and preservation of a Recent resin[J]. *Plos One*, 15(5).

Kocsis L, Usman A, Jourdan A L, *et al.* 2020. The Bruneian record of “Borneo Amber”: A regional review of fossil tree resins in the Indo-Australian Archipelago[J]. *Earth-Science Reviews*, 201.

Kosmoswska-Ceranowicz B, Sachanbinski M and Lydzba-Kopczynska B. 2017. Analytical characterization of “Indonesian amber” deposits: Evidence of formation from volcanic activity[J]. *Baltica*, 30(1): 55~60.

Li Yingying, Zhang Zhiqing, Wu Xiaohong, *et al.* 2022. Photoluminescence in Indonesian fossil resin[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 42(3): 814~820 (in Chinese with English abstract).

Naglik B, Kosmoswska-Ceranowicz B, Natkaniec-Nowak L, *et al.* 2018. Fossilization history of fossil resin from Jambi Province (Sumatra, Indonesia) based on physico-chemical studies[J]. *Minerals*, 8(3): 95.

Xu Jingou and Wang Zunben. 2016. *Fluorophotometric Analysis* [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

Yang Yiping and Wang Yamei. 2010. Summary on organic components and relevant spectral characteristics of amber and copal[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 12(1): 16~22 (in Chinese with English abstract).

Zhang Zhiqing, Jiang Xinran, Wang Yamei, *et al.* 2020. Fluorescence spectral characteristic of amber from Baltic Sea Region, Dominican Republic, Mexico, Myanmar and Fushun, China[J]. *Journal of Gems & Gemmology*, 22(3): 1~11(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

代荔莉, 施光海, 袁野, 等. 2018. 婆罗洲和马达加斯加柯巴树脂红外光谱特征及其与外观相似琥珀的快速鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 38(7): 2 123~2 131.

李盈盈, 张志清, 吴晓红, 等. 2022. 印度尼西亚化石树脂的光致发光特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 42(3): 814~820.

许金钩, 王尊本. 2016. *荧光分析法* [M]. 北京: 科学出版社.

杨一萍, 王雅玫. 2010. 琥珀与柯巴树脂的有机成分及其谱学特征综述[J]. *宝石和宝石学杂志*, 12(1): 16~22.

张志清, 蒋欣然, 王雅玫, 等. 2020. 不同产地常见琥珀品种的三维荧光光谱特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 22(3): 1~11.