

## 波罗的海蜜蜡内部特征初探

朱静然, 高先珂, 王妍, 施光海

(中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

**摘要:** 采用扫描电子显微镜、宝石显微镜、红外光谱等测试方法对不同颜色和透明度的波罗的海琥珀的内部特征进行分析。蜜蜡与透明琥珀具有基本相似的红外光谱特征, 表明化学组成和结构不是影响其外观特征的主要因素。通过扫描电子显微镜观察, 发现蜜蜡表面存在大量的、密集分布的微气泡群体。气泡状内含物直径大都小于  $20\ \mu\text{m}$ , 绝大多数直径在  $5\ \mu\text{m}$  左右。结合光学线路图, 推断波罗的海蜜蜡的外观特征与气泡状内含物有直接关系, 并且有如下规律, 即琥珀透明度越低, 色级也越偏向白色, 其中气泡状内含物尺寸越小, 分布越密集。

**关键词:** 波罗的海; 蜜蜡; 琥珀; 外观特征; 气泡状内含物

中图分类号: Q914.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0085-06

## A tentative discussion on inner characteristics of beeswax-colored amber from Baltic Sea

ZHU Jing-ran, GAO Xian-ke, WANG Yan and SHI Guang-hai

(School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Amber usually varies from transparent to translucent. When a translucent amber looks white to yellow in color, it can be called the beeswax. Amber and beeswax almost have the same spectra, however, their appearance varies greatly. In this study, scanning electron microscopy (SEM), gem microscope and infrared spectroscopy were employed to investigate amber from Baltic Sea. Beeswaxed-amber and transparent amber show similar infrared spectra characteristics, suggesting that chemical composition is not the factor influencing their appearance. SEM images show that there are numerous bubbles on the surface of beeswaxed-amber. The diameters of the bubbles are generally less than  $20\ \mu\text{m}$ , with the majority around  $5\ \mu\text{m}$ . Combined with the microscopic observations, it is inferred that the appearance of the Baltic beeswax is related to the bubbles inside, and the beeswaxes with lower transparency and whiter color grade commonly contain much smaller and denser bubble inclusions.

**Key words:** Baltic Sea; beeswax; amber; appearance; bubble inclusions

琥珀是中生代白垩纪至新生代第三纪松柏科等植物产生的树脂经多种地质作用而形成的有机混合物(张蓓莉, 2012)。琥珀产地众多, 主要有波罗的海沿岸国家、多米尼加、缅甸、墨西哥和中国抚顺等。其中, 波罗的海沿岸国家是最知名的商业开采区之

一, 且科学研究也非常广泛。蜜蜡是琥珀透明度达到半透明-不透明级别时的品种, 可呈白色至黄色。由于其特殊的外观特征和几乎仅产于波罗的海沿岸国家, 近年来深受有悠久爱玉历史的中华民族所喜爱, 成为近年来商业升值最高的琥珀品种之一。

收稿日期: 2016-09-10; 修订日期: 2016-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(41373055); 2015年大学生创新创业训练计划项目(A类)(201511415044)

作者简介: 朱静然(1995-), 女, 汉族, 宝石及材料工艺学专业, 本科生, 宝石包裹体研究方向, E-mail: 2717427673@qq.com; 通讯作者: 施光海, 教授, E-mail: shiguanghai@263.net.cn

近年来我国在琥珀研究方面主要包括其内部包裹体(卢碧玥等, 2014)、琥珀的产地鉴别(王妍等, 2015; 邢莹莹等, 2015)、天然琥珀及仿制品区分(朱莉等, 2008; 刘晓亮等, 2015; 欧阳妙星等, 2016)、琥珀及柯巴树脂的成分(杨一萍等, 2010)及琥珀的优化处理(亓利剑等, 2003; 王雅玫等, 2010)等。然而, 作为最重要的琥珀品种之一, 将蜜蜡作为研究对象的科学研究相对较少, 尤其是蜜蜡呈现不同透明度的原因, 仍缺少观察结果(Wang *et al.*, 2014)。本文通过肉眼观察、宝石显微镜观察、扫描电子显微镜观察、红外光谱测试等手段, 对蜜蜡内部特征等方面进行了研究和分

析, 并对蜜蜡的内部特征进行了解释。

1 样品及测试方法

测试样品源于波罗的海沿岸产地, 其外观特征如图 1 和表 1。样品相对透明度由好至差依次划分为透明、亚透明、微透明-半透明、不透明-微透明及不透明 5 个级别。蜜蜡样品在外观上呈现由于颜色和透明度的差异而显现出的分区结构而具有云雾状、流纹状或团块状等不同形态。

在中国地质大学(北京)珠宝学院宝石研究实验

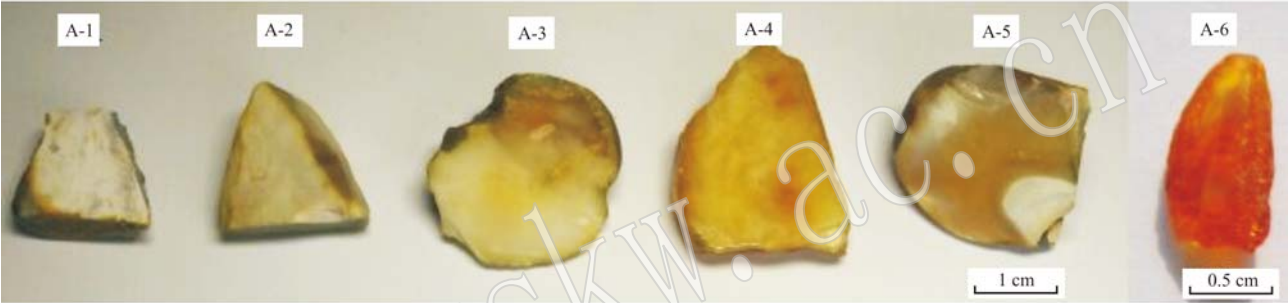


图 1 样品的外观特征  
Fig. 1 Appearance characteristics of samples

表 1 研究样品的特征描述  
Table 1 Gemological characteristic of samples

| 编号  | 质量/g    | 颜色   | 相对透明度                                              |
|-----|---------|------|----------------------------------------------------|
| A-1 | 1.005 6 | 瓷白色  | 不透明: 强点光源透射下, 没有光透过                                |
| A-2 | 1.353 0 | 乳白色  | 不透明-微透明: 自然光下没有光透过, 强点光源下, 有少量光透过                  |
| A-3 | 2.506 0 | 浅黄白色 | 微透明-半透明: 自然光下边缘有少量光透过, 强点光源下, 有部分光可以透过, 但无法看到背后的物体 |
| A-4 | 2.605 2 | 蜜黄色  | 微透明-半透明: 自然光下边缘有少量光透过, 强点光源下, 有部分光透过, 但无法看到背后的物体   |
| A-5 | 2.471 3 | 蜜黄色  | 亚透明: 透过宝石观察其后面的物体, 可以看清轮廓, 但看不清细节                  |
| A-6 | 0.113 4 | 棕色   | 透明                                                 |

室用 BRUKER TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪分析研究样品。采用常规透射法对样品进行红外光谱测试。制样采用溴化钾压片法, 将 1 mg 样品、160 mg 溴化钾混合研磨至 200 目, 压片成型后迅速进行测试。设置参数为: 扫描 16 次, 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 室温。

在中国地质大学(北京)科学研究院扫描电镜实验室用 Hitachi S-3400N II 型扫描电子显微镜对样品表面进行分析, 工作电压 20 kV。将琥珀样品表面抛光, 并进行镀金处理, 镀金层厚度小于 10 nm。

2 结果和讨论

2.1 红外光谱

溴化钾压片法红外光谱测试结果(图 2)显示, 6 个样品具有近乎相同的琥珀的红外光谱特征: 酯中—C=O 官能团伸缩振动引起的 1 735  $\text{cm}^{-1}$  处强吸收峰, 是化石树脂的典型峰(杨一萍等, 2010); 1 702  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰与羧酸中羰基振动有关(杨一萍等, 2010); 3 400  $\text{cm}^{-1}$  附近出现由醇或羧酸—OH 伸缩

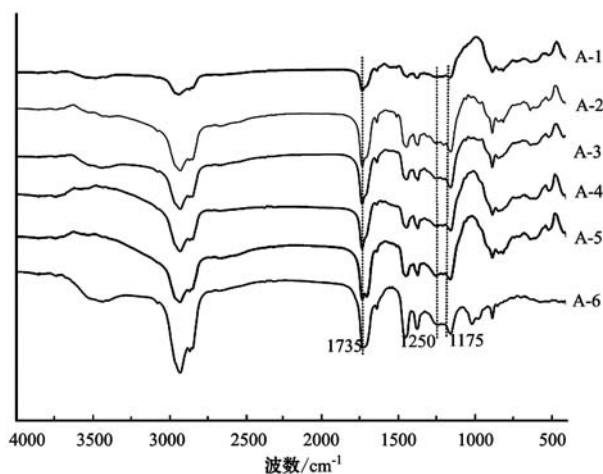


图 2 样品的红外吸收光谱(溴化钾压片法)

Fig. 2 Infrared absorption spectra of samples by KBr pellet method

振动引起的宽吸收带(杨一萍等, 2010);  $2927$  和  $2858\text{ cm}^{-1}$  附近可见由烷烃反对称及对称  $\text{—CH}_2$  伸缩振动引起红外吸收谱带(王妍等, 2015);  $\text{—CH}_2$  弯曲、 $\text{—CH}_3$  不对称弯曲振动及  $\text{—CH}_3$  对称弯曲振动红外吸收中强谱带出现在  $1450$  和  $1375\text{ cm}^{-1}$  附近, 表明琥珀的基本骨架为脂肪族结构(王妍等, 2015);  $1250\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  内的吸收峰由含氧官能团中  $\text{—C—O}$  单键振动引起, 其中  $1163\text{ cm}^{-1}$  吸收峰归于脂类  $\text{—C—O}$  伸缩振动(王妍等, 2015)。此外, 样品的红外光谱还显示明显的波罗的海产地特征: 在  $1250\sim 1175\text{ cm}^{-1}$  范围内具有波罗的海琥珀的宽吸收肩峰, 也被称为“Baltic shoulder”, 即“波罗的海肩”(王妍等, 2015)。

具有不同外观的透明琥珀和蜜蜡, 显示基本相似的波罗的海琥珀红外光谱特征, 说明化学组成不是影响其外观特征的主要因素。

## 2.2 扫描电镜

### 2.2.1 表面特征

(1) 样品 A-1: 瓷白色的白蜡, 透射光下白色部分不透明。扫描电子显微镜下, 放大  $4000$  倍时可见样品内部气泡状内含物在表面留下的气孔, 呈点状分布, 密度大, 可观察到的气孔直径约为  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  (图 3)。  $10000$  倍时可见较大且单独的气孔。

(2) 样品 A-2: 乳白色, 不透明-微透明, 白蜡。扫描电子显微镜下,  $470$  倍时, 气孔排列较密集, 可观察到的气孔平均直径约  $5\text{ }\mu\text{m}$  (图 4)。在透射光下, 样品可见由透明度不同所呈现出的分区结构, 为不

规则团块状, 气孔分布如图 5a 所示, 边界处状态如图 5b 所示。

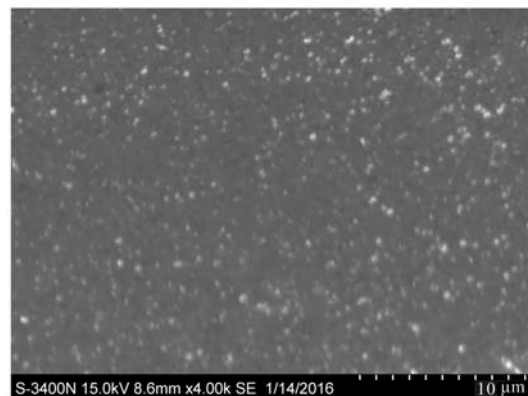


图 3 样品 A-1 表面气孔

Fig. 3 The bubble inclusions of sample A-1

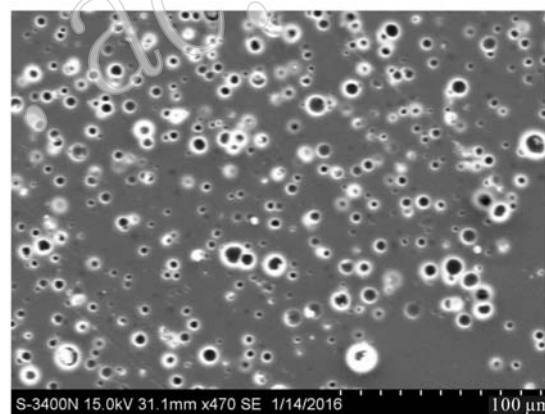


图 4 样品 A-2 表面气孔

Fig. 4 The bubble inclusions of sample A-2

(3) 样品 A-3: 浅黄白色的白蜡, 微透明-半透明。扫描电子显微镜下,  $70$  倍时可见大量点状气孔, 其分布呈分区状态(图 6a), 可见明显界限。  $470$  倍时可见单个气孔, 排列稀疏, 可观察到的平均直径约  $5\text{ }\mu\text{m}$  (图 6b)。

(4) 样品 A-4: 蜜黄色的蜜蜡, 微透明-半透明。扫描电子显微镜下,  $40$  倍时点状气孔不均匀分布, 界限不明显(图 7a)。  $470$  倍可见单个气孔, 排列较稀疏, 可观察到的平均直径约  $5\text{ }\mu\text{m}$  (图 7b)。

(5) 样品 A-5: 蜜黄色, 亚透明。扫描电镜图像上可见单个较大的气孔和少数分布稀疏的小气孔(图 8), 大气孔直径可达  $20\text{ }\mu\text{m}$ , 小气孔直径可低至  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

(6) 样品 A-6: 透明琥珀在扫描电镜下未见气孔结构。

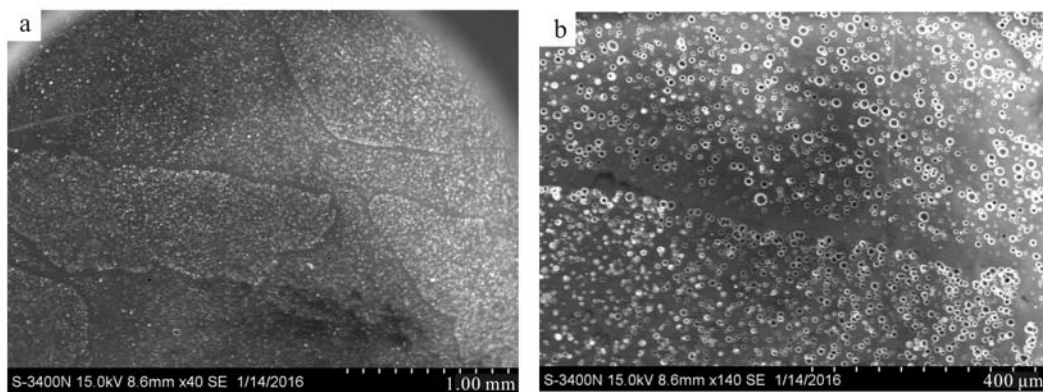


图 5 样品 A-2 的分区结构扫描电子显微镜图片

Fig. 5 Scanning electron microscope images of zoning structure of sample A-2

a—团块状分区结构; b—团块状分区结构边界

a—Mass zoning structure of sample; b—Boundary of the mass zoning structure

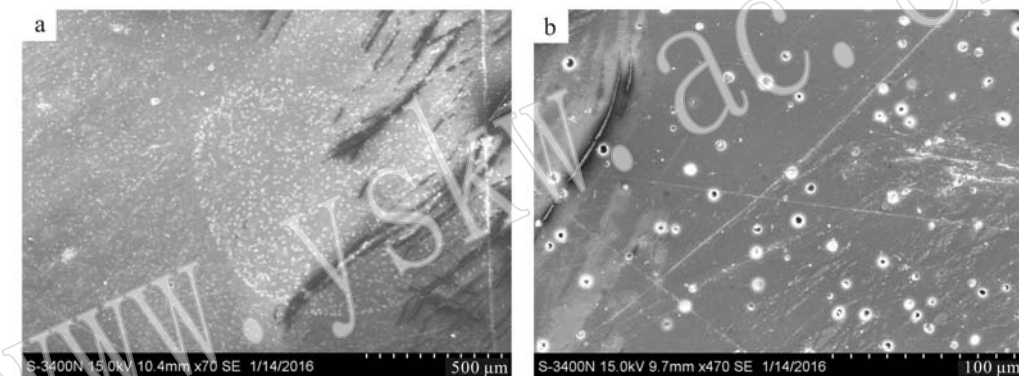


图 6 样品 A-3 抛光面的扫描电子显微镜图片

Fig. 6 scanning electron microscope images of polished side of sample A-3

a—团块状分区结构; b—表面气孔

a—Mass zoning structure of sample; b—The bubble inclusions of sample

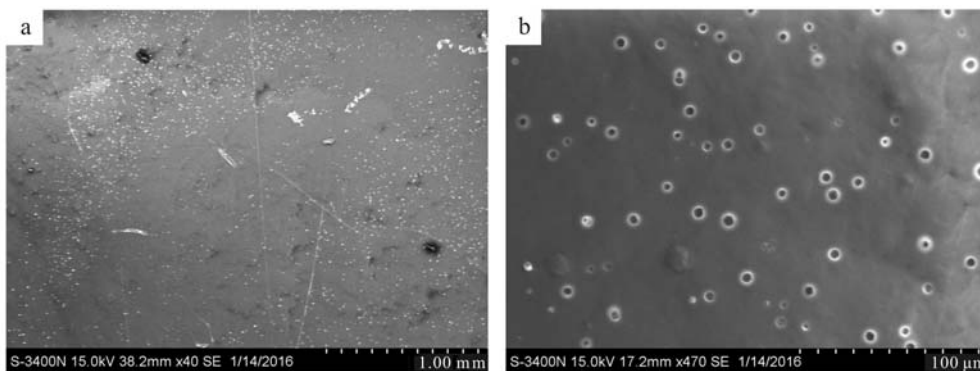


图 7 样品 A-4 抛光面的扫描电子显微镜图片

Fig. 7 scanning electron microscope images of polished side of sample A-4

a—不均匀分布的表面气孔; b—稀疏排列的表面气孔

a—The uneven distribution of bubble inclusions; b—Bubble inclusions characterized by low density

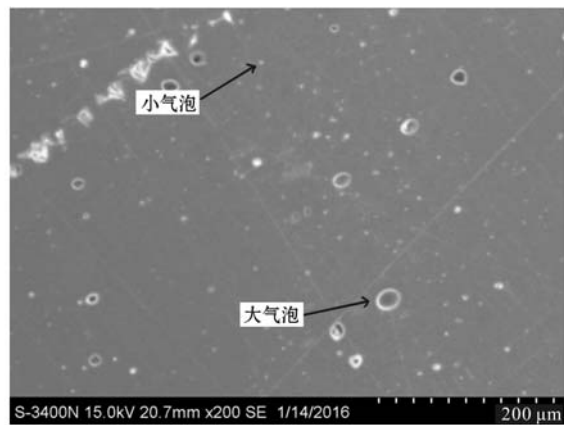


图 8 样品 A-5 表面气孔  
Fig. 8 The bubble inclusions of sample A-5

表 2 研究样品的扫描电镜特征  
Table 2 Characteristic of samples under the SEM

| 编号  | 样品名称 | 颜色  | 透明度     | 气泡直径/ $\mu\text{m}$ | 气泡相对密集程度 |
|-----|------|-----|---------|---------------------|----------|
| A-1 | 白蜡   | 瓷白  | 不透明     | 0.25                | 大        |
| A-2 | 白蜡   | 乳白  | 不透明-微透明 | 5                   | 较大       |
| A-3 | 白蜡   | 浅黄白 | 微透明-半透明 | 5                   | 中等       |
| A-4 | 蜜蜡   | 蜜黄  | 微透明-半透明 | 5                   | 较小       |
| A-5 | 琥珀   | 蜜黄  | 亚透明     | 2.5~20              | 小        |
| A-6 | 琥珀   | 棕色  | 透明      | 无气孔                 | —        |

透明度最低,气泡状内含物尺寸最小且分布最密集;透明度高于 A-1 的样品 A-2 与 A-3,气泡状内含物较大。推断琥珀中气泡状内含物越小,透明度越低。气泡状内含物大小相近的样品 A-2 和 A-3,其透明度随气泡状内含物密集程度的降低而增加。

由样品 A-4 至 A-1 的颜色与透明度的关系可以得出,蜜蜡的透明度越低,色级也越偏向于白色。将瓷白色不透明样品 A-1 中的气泡状内含物特征与其它带黄色调且透明度较高蜜蜡样品中的气泡状内含物特征进行比较,A-1 中的气泡状内含物尺寸远小于其它样品,且分布也最密集。由此推测气泡状内含物可能通过影响蜜蜡的透明度从而对颜色产生一定的影响。初步得出一个规律,即蜜蜡颜色偏白者,气泡状内含物尺寸小,分布密集。

同一块蜜蜡中,出现由于颜色和透明度不同表现出的分区结构,与其对应的内部的气泡状内含物也表现出排列分区的情况。不同区域气泡状内含物的大小基本相同,透明度低的地方比透明度高的地方气泡状内含物密度大,且区域分界线清晰可见(图 9)。

2.3 气泡状内含物的研究意义探讨

蜜蜡由于存在大量且分布密集的气泡状内含物

2.2.2 气泡内含物对琥珀外观特征的影响

通过扫描电子显微镜观察发现,具有不同透明度的琥珀和蜜蜡样品,其抛光表面显示不同大小及密集程度的气孔(表 2),表明样品内部含有不同直径及分布状态的气泡状内含物,切磨抛光后在抛光平面上以气孔的形式出现。透明琥珀样品 A-6 在扫描电镜下没有观察到大量且密集分布的气孔,表明其内部无气泡状内含物或气泡状内含物极少,因此推断,琥珀的气泡状内含物是影响琥珀透明度的主要因素,密集分布的微气泡群体的存在使琥珀透明度降低,成为透明度级别为半透明至不透明的蜜蜡。

气泡状内含物对透明度的影响包括大小及密集程度两个方面。由表 2 可知,不透明白蜡样品 A-1

而呈现的外观明显区别于透明的琥珀,这一颜色和透明度上明显的不同,使蜜蜡的外观更具厚重感和年代感,深受消费者喜爱。

蜜蜡中气泡状内含物的分布常具有一定的规律,有时在外观上会整体呈现云雾状或流纹状等图案,变化多样的图案使蜜蜡被赋予了不同的魅力。由于这些美丽图案来之不易且数量稀少,它们对蜜蜡的附加价值做出了较大贡献。

近年来,由于蜜蜡价格上涨,商业上有将透明的琥珀处理成为蜜蜡的做法。了解蜜蜡中的气泡状内含物的特征,进而探究其形成机理,可为琥珀的优化处理及品种的改善提供科学的依据和方法。

3 结论

(1) 琥珀中的气泡状内含物导致其透明度降低,半透明-不透明的蜜蜡中含有大量且密集分布的气泡状内含物。

(2) 蜜蜡气泡状内含物的大小及分布密度对其外观有很大影响,其中有一个规律,即气泡状内含物尺寸越小,分布越密集,其透明度越低,色级越偏向

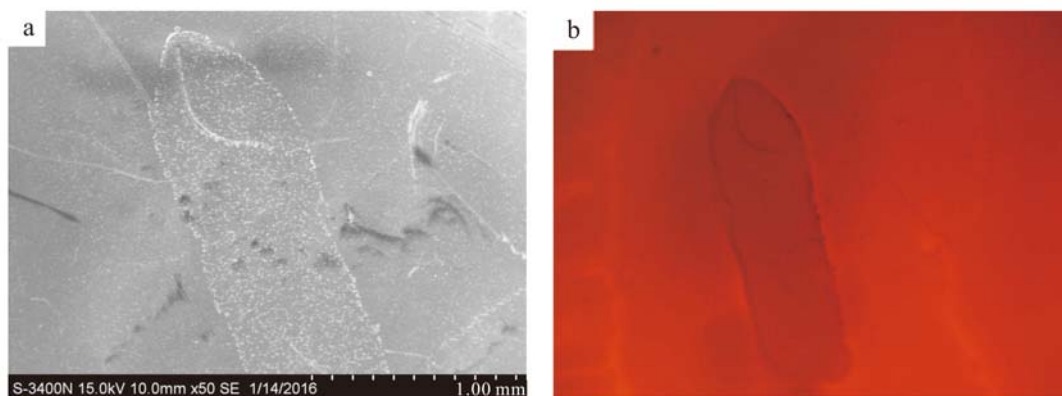


图9 样品A-2分区结构图像对比分析

Fig. 9 Comparative analysis of partition structural images of sample A-2

a—扫描电子显微镜图像; b—宝石显微镜图像

a—Image of scanning electron microscope; b—Image of gemological microscope

于白色,反之也成立。典型例子为瓷白蜡,该品种白色不透明,较其它微透明一半透明的蜜蜡,它的气泡最密集,可观察到的最小直径约为  $0.25\ \mu\text{m}$ 。

(3) 蜜蜡中的分区结构由颜色和透明度不同而呈现,其实质是由于其气泡状内含物的密集程度及排列方式的不同。在颜色和透明度具有明显分界的地方,两边的气泡状内含物排列或密集程度存在明显差异。

## References

- Liu Xiaoliang and Chen Xihao. 2015. Identification of amber and its imitation[J]. Popular Standardization, 1: 74 ~ 77(in Chinese with English abstract).
- Lu Biyue, Yang Dongxiu, Fang Hui, *et al.* 2014. A preliminary study of inclusions in the burmite(Myanmar amber) and their significance [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(S2): 117~122(in Chinese with English abstract).
- Ouyang Miaoxing, Yue Suwei and Gao Kong. 2016. Identification of amber and its imitation[J]. Journal of Gems and Gemmology, 18(7): 24~34(in Chinese with English abstract).
- Qi Lijian, Yuan Xinqiang, Chen Ming, *et al.* 2003. ESR behavior and  $^{13}\text{C}$  NMR representation of treated amber and resin[J]. Journal of Gems and Gemmology, 5(2): 1~6(in Chinese with English abstract).
- Wang Yamei, Yang Mingxing and Yang Yiping. 2014. Experimental studies on the heat treatment of baltic amber[J]. Gem & Gemology, 50(2): 141~150(in Chinese).
- Wang Yamei, Yang Mingxing, Yang Yiping, *et al.* 2010. Critical evidences for identification of heated ambers[J]. Journal of Gems and Gemmology, 12(4): 25~30(in Chinese with English abstract).
- Wang Yan, Shi Guanghai, Shi Wei, *et al.* 2015. Infrared spectral characteristics of ambers from three main sources (Baltic, Dominica and Myanmar)[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 35(8): 2 164~2 169(in Chinese with English abstract).
- Xing Yingying, Qi Lijian, Mai Yicheng, *et al.* 2015. FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMD spectrum characterization and significance of amber from different origins[J]. Gem & Gemology, 2: 8~16(in Chinese).
- Yang Yiping and Wang Yamei. 2010. Summary on organic components and relevant spectral characteristics of amber and copal[J]. Journal of Gems and Gemmology, 12(1): 16~22(in Chinese with English abstract).
- Zhang Beili. 2012. Systematic Gemology[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Zhu Li and Xing Yingying. 2008. Infrared absorption spectrum representation of amber and its imitation[J]. Journal of Gems and Gemmology, 10(1): 33~39(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 刘晓亮, 陈熙皓. 2015. 琥珀及其仿制品的宝石学鉴定特征[J]. 大众标准化, 1: 74 ~ 77.
- 卢碧玥, 杨东秀, 方慧, 等. 2014. 缅甸琥珀内含物的初步研究及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 33(S2): 117~122.
- 欧阳妙星, 岳素伟, 高孔. 2016. 琥珀及其仿制品的鉴定[J]. 宝石和宝石学杂志, 18(7): 24 ~ 34.
- 元利剑, 袁心强, 陈铭, 等. 2003. 处理琥珀和树脂的 ESR 行为及  $^{13}\text{C}$  NMR 表征[J]. 宝石和宝石学杂志, 5(2): 1~6.
- 王妍, 施光海, 师伟, 等. 2015. 三大产地(波罗的海、多米尼加和缅甸)琥珀红外光谱鉴别特征[J]. 光谱学与光谱分析, 35(8): 2 164~2 169.
- 王雅玫, 杨明星, 杨一萍, 等. 2010. 鉴定热处理琥珀的关键证据[J]. 宝石和宝石学杂志, 12(4): 25~30.
- 邢莹莹, 元利剑, 麦义城, 等. 2015. 不同产地琥珀 FTIR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱学表征及意义[J]. 宝石和宝石学杂志, 2: 8~16.
- 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.
- 张蓓莉. 2012. 系统宝石学[M]. 北京: 地质出版社.
- 朱莉, 邢莹莹. 2008. 琥珀及其常见仿制品的红外吸收光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 10(1): 33 ~ 39.