

红外光谱技术探究 I 类琥珀形成的化学过程

廖望春¹, 范星宇², 施光海^{3*}, 代荔莉⁴

1. 金陵科技学院, 江苏 南京 211169
2. 江苏省宝石学会, 江苏 南京 210001
3. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
4. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 101407

摘要 琥珀是由远古裸子类和被子类植物分泌的树脂历经数百万年乃至几千万年的沉积石化过程所形成的石化树脂。根据石化树脂的化学组成, 琥珀被分为五种类型: I类、II类、III类、IV类和V类。其中, I类琥珀是含有半日花烷型二萜化合物的萜类树脂所形成的石化树脂; 而形成过程中的半石化树脂被归类为I类柯巴树脂。在漫长的沉积石化过程中, 萜类树脂中的半日花烷型二萜化合物, 因含有碳碳双键、羟基、羧基等活性官能团, 会发生一系列的聚合反应、交联反应、酯化反应和异构化反应等, 并逐渐形成了石化程度不同的半石化树脂和石化树脂; 石化不足时, 形成半石化树脂中的柯巴树脂; 石化充分时, 形成石化树脂中的琥珀; 石化彻底时, 形成石化树脂中的硬琥珀。以上三个石化阶段为研究对象, 借助红外光谱技术, 跟踪碳碳双键、羧基、酯基等吸收峰的变化, 验证半石化树脂和石化树脂的阶段性演化特征, 推演出I类琥珀形成的化学过程。经红外测试结果的分析与对比研究, 主要结论如下: (1) I类柯巴树脂, 因石化不足, 聚合反应、交联反应和异构化反应不足, 酯化反应尚未发生, 并含有大量碳碳双键和羧基, 故其结构特性不稳定; (2) I类琥珀, 因石化充分, 进行了较为充分的聚合反应、交联反应和异构化反应等, 但酯化反应仍在进行, 形成了含有少量碳碳双键和羧基的稳定结构; (3) I类硬琥珀, 因石化彻底, 进行了较为彻底的聚合反应、交联反应、酯化反应和异构化反应, 形成了几乎不含活性官能团的更加稳定的结构形式。

关键词 红外光谱; 谱峰归属; 萜类树脂; I类琥珀; I类柯巴树脂; 石化程度

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3167-07

引言

在自然界, 琥珀是由远古裸子类和被子类植物分泌的树脂, 经历凝固、掩埋、沉积、石化、迁移、再沉积、再石化等一系列漫长的沉积石化过程, 逐渐形成的石化树脂。目前, 根据石化树脂的化学组成, 学术界将琥珀分为五种类型, 即I类、II类、III类、IV类和V类^[1]。其中, I类琥珀是指: 含有半日花烷型(labdanoide)二萜化合物的萜类树脂, 经过充分乃至彻底的沉积石化过程, 所形成的理化特性稳定的石化树脂。而在沉积石化过程中, 因石化不足, 所形成的理化特性不稳定的半石化树脂, 被归类为I类柯巴树脂。鉴于I类琥珀具有明丽的外观、稳定的理化特性和优良的加工性能等, 是具有真正宝石学意义和商品意义的琥珀, 而特性不佳的I

类柯巴树脂又易与I类琥珀混同, 影响着市场的公正性、规范性, 甚至影响到科学研究。因此, 有必要从理论上和科学实践上认知它们在石化程度上存在的差异性, 进而从理论上分析I类琥珀的石化原理。目前, 学术界对I类琥珀和I类柯巴树脂开展的相关研究工作有: (1)对不同地区I类柯巴树脂的红外光谱研究^[2]; (2)对I类柯巴树脂和I类琥珀的化学成分和分子结构的比较研究^[3-5]; (3)对I类琥珀产区特征的比较研究等^[6]。这些研究工作, 为认知琥珀的特征特性与形成规律提供了多角度的思考。而从有机化学角度, 分析半日花烷型二萜化合物的化学反应习性, 借助红外光谱技术, 追踪I类琥珀形成的化学过程, 正是本研究要探索的问题。

为了表述方便, 我们将可以石化形成I类琥珀的萜类树脂称之为“I类成珀树脂”。I类成珀树脂所含的半日花烷型二萜化合物, 在化学结构上包含两种对映异构体类型: 常规

收稿日期: 2019-08-29, 修订日期: 2019-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373055)资助

作者简介: 廖望春, 女, 1978年生, 金陵科技学院副教授 e-mail: ibelegnd@163.com

* 通讯联系人 e-mail: shigh@cugb.edu.cn

序列和对映序列(如图 1)。根据半日花烷型二萜化合物的结构类型和结构中是否含有琥珀酸,学术界又将 I 类琥珀分成了四种亚类: I a 类、I b 类、I c 类和 I d 类(如表 1); I 类柯巴树脂也据此被对应地分成四种亚类。而常见的 I 类柯巴树脂中的亚类是 I c 类柯巴树脂,其他亚类尚在探索之中。

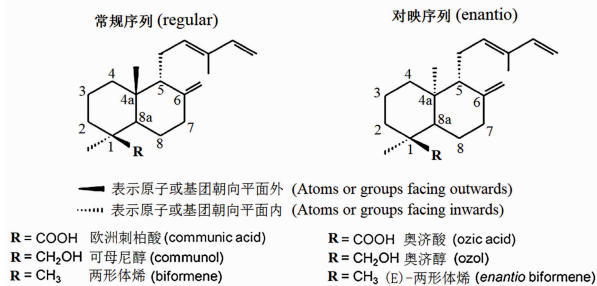


图 1 半日花烷型二萜化合物

(a): 常规序列; (b): 对映序列

Fig. 1 Labdanoid diterpenoids

(a): Conventional sequence; (b): Enantioselective sequence

表 1 I 类琥珀的四种亚类

Table 1 Four subclasses of class I amber

I 类琥珀的亚类	半日花烷型二萜化合物	琥珀酸	主要产区
I a 类琥珀	常规序列	有	波罗的海周边地区
I b 类琥珀	常规序列	无	抚顺、缅甸
I c 类琥珀	对映序列	无	多米尼加、墨西哥
I d 类琥珀	对映序列	有	加拿大 ^[7]

半日花烷型二萜化合物虽包含两种对映异构体类型,但都含有相同的活性官能团,如:碳碳双键、羟基和羧基。这些活性官能团在 I 类成珀树脂石化形成 I 类琥珀的过程中,起到了至关重要的作用。首先,半日花烷型二萜化合物相互间通过在 14 位、15 位的碳碳双键上的加成^[8],可进行聚合反应,形成了链状大分子结构(如图 2)。其次,形成的链状大分子结构,相互间通过其他位的碳碳双键上的加成,进行了交联反应^[9],形成了立体网状大分子结构(如图 3)。再次,形成的立体网状大分子结构,通过羟基和羧基的酯化反应^[10-11],增加了自身的交联程度,提高了立体网状大分子结构的稳定性(如图 4)。同时,随着聚合反应、交联反应和酯化反应的进行,立体网状大分子结构中残留的碳碳双键有寻求稳定的趋势,逐渐异构成更为稳定的结构形式(如图 5)。在漫长的沉积石化过程中, I 类成珀树脂中的半日花烷型二萜化合物,正是经过了这一系列的聚合反应、交联反应、酯化反应和异构化反应等,逐渐形成了石化程度不同的半石化树脂和石化树脂,如:石化不足时,形成了半石化树脂中的柯巴树脂(如:第四纪 I c 类柯巴树脂);石化充分时,形成了石化树脂中的琥珀(如:第三纪 I a 类波罗的海琥珀和 I b 类抚顺琥珀);石化彻底时,形成了石化树脂中的硬琥珀(如:白垩纪 I b 类缅甸琥珀)。

然而,在世界范围内,目前尚未发现某一地区能同时存在三个石化阶段的某一亚类的半石化树脂和石化树脂,如:

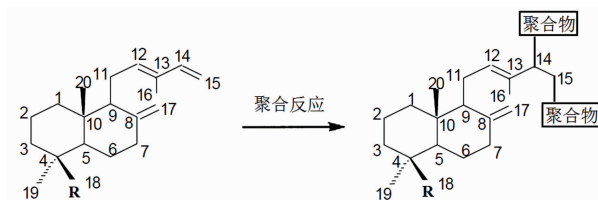


图 2 半日花烷型二萜化合物发生聚合反应生成链状大分子结构

Fig. 2 Labdanoid diterpenoids are polymerized to form chain macromolecular structure

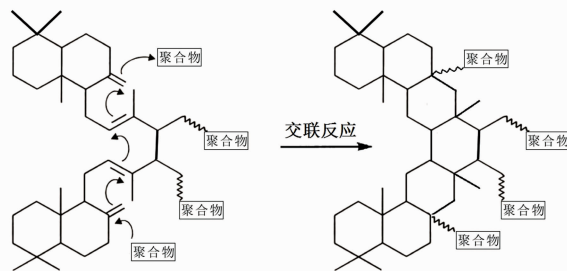


图 3 链状聚合物发生交联反应生成立体网状聚合物

Fig. 3 Chain macromolecular structure forms stereorecticular macromolecular structure through cross-linking

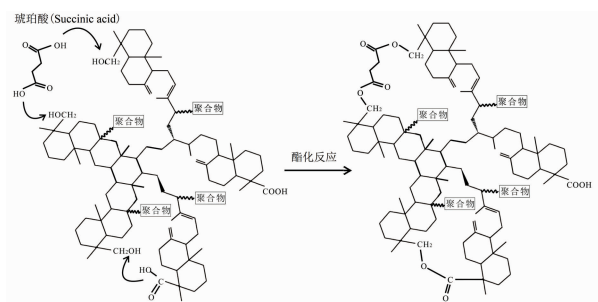


图 4 立体网状大分子结构中的酯化反应

Fig. 4 Esterification among the stereorecticular macromolecular structure

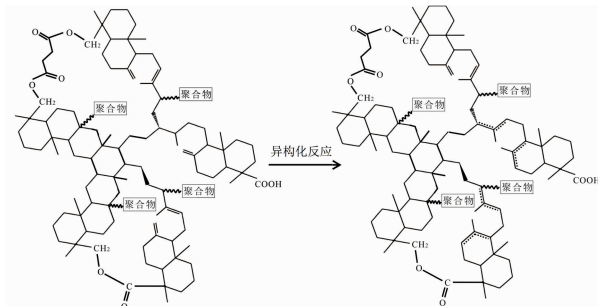


图 5 立体网状大分子结构中的异构化反应

Fig. 5 Isomerization among the stereorecticular macromolecular structure

I a 类柯巴树脂、I a 类琥珀、I a 类硬琥珀。这大概与同一树种不可能连续出现在第四纪、第三纪、白垩纪等不同地史

时期有关。所以,追溯某一亚类琥珀在形成过程中连续发生的化学过程难以实现。但按地史时期顺序,通过红外光谱实验分析和比较研究^[12],我们发现:(1)第四纪 I c 类柯巴树脂与第三纪 I c 类多米尼加琥珀、以及墨西哥琥珀,在红外光谱特征上缺乏相关性,它们之间不具有纵向比较意义。这可能与第三纪 I c 类琥珀原生分泌树种属豆科,是已经灭绝的 *Hymenaea protera* 豆科植物相关,还与分泌树脂的组成差异、石化时间的长短、以及石化环境的变化等有关;(2)第四纪 I c 类柯巴树脂和第三纪 I a 类波罗的海琥珀在红外光谱的特征上,存在一定的相似性和先后的相关性,它们之间具有一定的纵向比较意义;(3)第三纪 I b 类抚顺琥珀与同时期的 I a 类波罗的海琥珀相比,虽不含琥珀酸,但都具有相同的半日花烷型二萜化合物的结构类型,它们之间具有一定的横向比较意义;(4)第三纪 I b 类抚顺琥珀与白垩纪 I b 类缅甸琥珀虽产区不同,但植物来源相近,它们之间存在一定的纵向比较意义。据此开展了如下工作:(1)比较研究第四纪 I c 类柯巴树脂和第三纪 I a 类波罗的海琥珀的红外光谱

特征,比较研究第三纪 I a 类波罗的海琥珀和第三纪 I b 类抚顺琥珀的红外光谱特征,以及比较研究第三纪 I b 类抚顺琥珀和白垩纪 I b 类缅甸琥珀的红外光谱特征;(2)从有机化学的角度,分析 I 类琥珀形成的化学过程、追踪各阶段石化产物的石化进程、逐阶段验证石化产物的典型大分子结构特征,进而分析各石化产物之间的相关性与差异性。

1 实验部分

1.1 样品及样品描述表

共收集了不同地质时期、不同产地来源的样品 18 件,其中:第四纪 I c 类柯巴树脂 2 件,编号 KB-01—KB-02;热压处理的第四纪 I c 类柯巴树脂 1 件,编号 KB-03;第三纪 I a 类波罗的海琥珀 6 件,编号 BH-01—BH-06;第三纪 I b 类抚顺琥珀 3 件,编号 FS-01—FS-03;白垩纪 I b 类缅甸琥珀 6 件,编号 MD-01—MD-06。样品的编号、产地、品种及外观描述见表 2 和图 6。

表 2 样品的编号、产地、品种及外观描述

Table 2 Number, origin, variety and appearance description of samples

类别	编号	产地	品种	外观描述
柯巴树脂	KB-01	哥伦比亚	柯巴树脂	浅黄色,透明,有流淌纹、昆虫残骸、表面发粘
	KB-02	马达加斯加	柯巴树脂	浅黄色,半透明,有流淌纹、昆虫残骸、表面发粘
	KB-03	哥伦比亚	热压处理柯巴树脂	黄绿色,透明,有流淌纹、局部有褐红色氧化斑
琥珀 (波罗的海琥珀、抚顺琥珀)	BH-01	俄罗斯	金珀	黄色,有褐色的原皮,透明,有流淌纹
	BH-02	乌克兰	蜜蜡	浅黄色,有褐黄色的风化坑点,微透明
	BH-03	波兰	金珀	黄色,带褐黄色的原皮,透明
	BH-04	德国	蜜蜡	黄色,有黄褐色的原皮,微透明,有云状纹理
	BH-05	丹麦	蜜蜡	黄色,有黄褐色的原皮,微透明,有流淌纹纹理
	BH-06	立陶宛	金珀	黄色,带褐色原皮,透明
硬琥珀 (缅甸琥珀)	FS-01	抚顺	棕珀	褐色,带黑色的原皮,透明
	FS-02	抚顺	棕珀	褐色,带黑色的原皮,透明
	FS-03	抚顺	金珀	黄色,带黑色的原皮,透明
	MD-01	缅甸	金珀	黄色,透明,有深色点状包裹体
	MD-02	缅甸	蓝珀	黄色,透明,肉眼无瑕疵,有蓝色的可见光荧光色
	MD-03	缅甸	变色龙珀	透射光下为黄色,反射光下为褐红色,半透明,有深色点状包裹体,有蓝绿色的可见光荧光色
	MD-04	缅甸	柳青珀	柳青色,透明,盘状裂隙,有粉紫色的可见光荧光色
	MD-05	缅甸	蜜蜡	褐黄色,不透明,有团状纹理
	MD-06	缅甸	根蜜	褐黄色,不透明,有团状、云状的纹理,局部有深色的矿物斑点

1.2 仪器及参数

红外光谱测试是在金陵科技学院珠宝系实验室内完成。测试仪器型号为 BRUKER TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪,采用常规透射光谱法进行测定。样品制样采用溴化钾(KBr)压片法。分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 64 次,扫描范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,室温,测试结果经过基线校准。

2 结果与讨论

I 类成珀树脂在不同石化阶段的石化产物,有其各自典

型的谱学特征,彼此间又存在着一定的关联和差异(如图 7、图 8、图 9、图 10 和表 3 所示)。这些不同的谱学特征反映的是,在沉积石化过程中,随着聚合反应、交联反应、酯化反应以及异构化反应的进行,半石化树脂和石化树脂中活性官能团数量的变化,及其大分子结构的变化。通过对样品的红外光谱特征的比较研究,可以逐阶段验证 I 类成珀树脂在沉积石化过程中的化学反应进程,定性推导出半石化树脂和石化树脂的阶段大分子结构,从而推演出 I 类琥珀形成的化学过程。

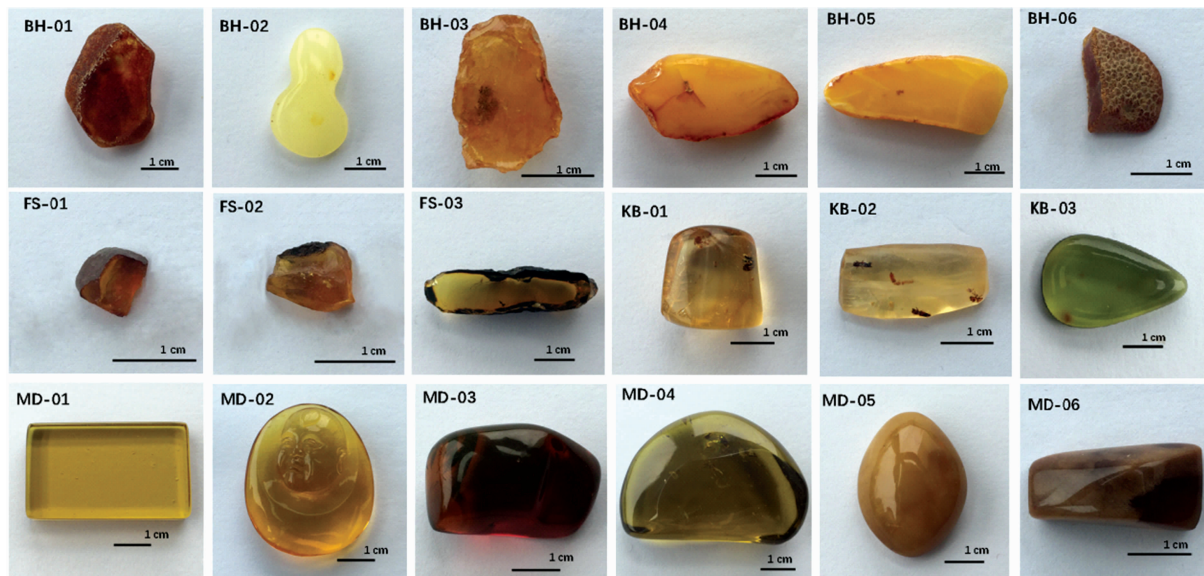


图 6 样品的外观图

Fig. 6 Appearance of sample

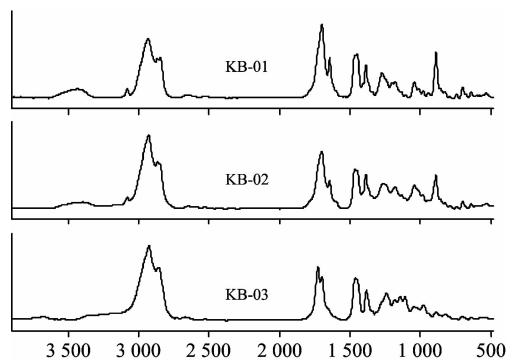


图 7 第四纪 I c 类柯巴树脂的红外光谱

Fig. 7 Infrared spectra of copal

2.1 第四纪 I c 类柯巴树脂

从第四纪 I c 类柯巴树脂的红外光谱可以推导出：(1) 红外光谱出现了与碳碳双键有关的 $3080, 1644$ 和 888 cm^{-1} 附近的弱到中等强度的吸收峰，这说明第四纪 I c 类柯巴树脂，由于沉积石化时间不足，仍含有大量未参与聚合反应、交联反应和异构化反应的碳碳双键结构；(2) 红外光谱出现了与羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 1690 cm^{-1} 附近的吸收峰，但缺失与酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰，这说明第四纪 I c 类柯巴树脂中尚未发生明显的酯化反应，存在大量的未进行酯化反应的羧基。因此，第四纪 I c 类柯巴树脂在分子结构层面上主要表现为：带有大量碳碳双键和羧基的链状大分子结构，且有较多活性基团的存在。这就是第四纪 I c 类柯巴树脂表面常呈现出出胶粘状态，也易溶于有机溶剂的原因。

2.2 第三纪 I a 类波罗的海琥珀

从第三纪 I a 类波罗的海琥珀的红外光谱可以推导出：(1) 红外光谱出现了与碳碳双键有关的 $3080, 1645$ 和 888

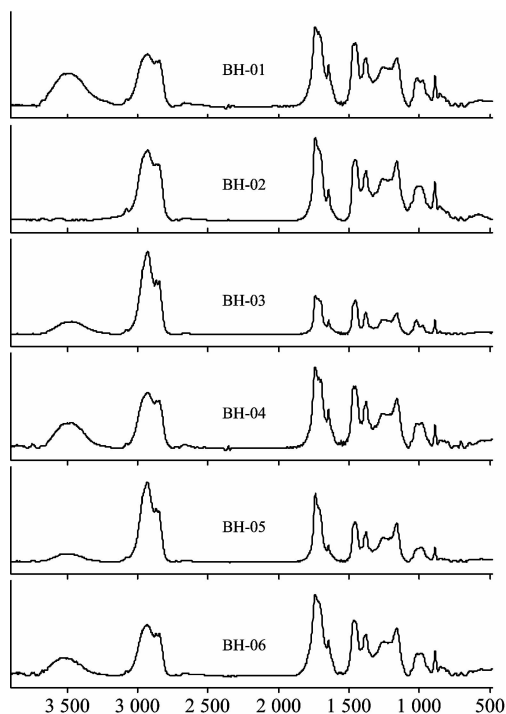


图 8 第三纪 I a 类波罗的海琥珀的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of Baltic amber

cm^{-1} 附近的吸收峰，但这些吸收峰的强度明显减弱至无，这说明与第四纪 I c 类柯巴树脂相比，第三纪 I a 类波罗的海琥珀发生了较为充分的聚合反应、交联反应和异构化反应，且只含有少量未参与反应的碳碳双键结构；(2) 红外光谱出现了与酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰，也出现了与羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 1690 cm^{-1} 附近的吸收峰，这说明与第四纪 I c 类柯巴树脂相比，

第三纪 I a 类波罗的海琥珀发生了显著的酯化反应,但仍含有未参与酯化反应的羧基。因此,第三纪 I a 类波罗的海琥珀是在第四纪 I c 类柯巴树脂大分子结构类型的基础上,进一步石化的产物,并在分子结构层面上表现为:带有少量碳碳双键和羧基等活性官能团的立体网状大分子结构。这也解释了第三纪 I a 类波罗的海琥珀为什么具有相对稳定的物理化学特性,能直接作为宝石材料的原因。但与此同时,其所含的少量碳碳双键结构不稳定,易被氧化成羰基,这就是第三纪 I a 类波罗的海琥珀易老化,颜色加深的原因^[13]。

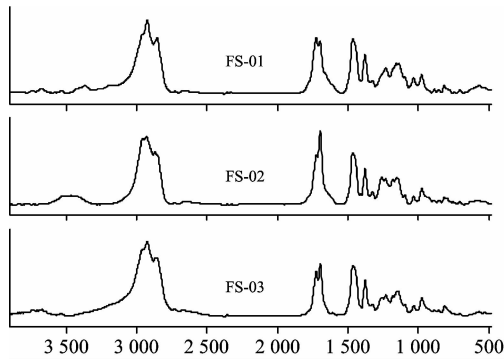


图 9 第三纪 I b 类抚顺琥珀的红外光谱

Fig. 9 Infrared spectra of Fushun amber

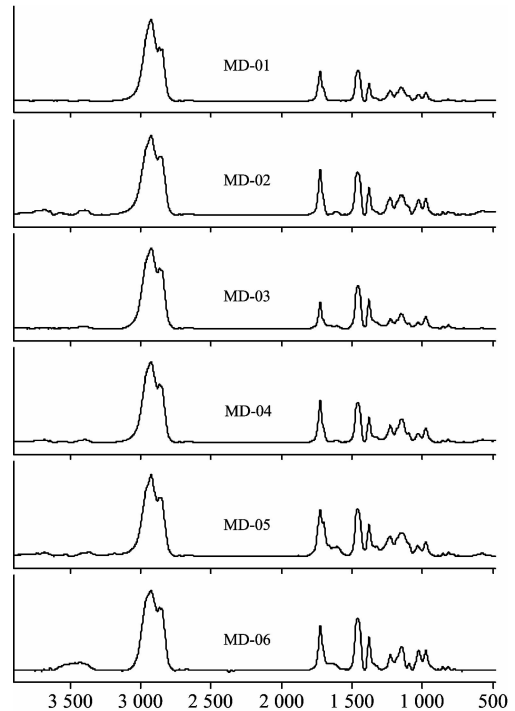


图 10 白垩纪 I b 类缅甸琥珀的红外光谱

Fig. 10 Infrared spectra of Burmese amber

表 3 柯巴树脂、琥珀、硬琥珀的红外光谱特征一览表

Table 3 Infrared spectral characteristics of copal, amber and hard amber

吸收峰强度	吸收峰位置/cm ⁻¹							
	I c 类柯巴树脂		I a 类波罗的海琥珀		I b 类抚顺琥珀		I b 类缅甸琥珀	
环外不饱和双键的 C—H 伸缩振动	3 081~3 080	弱	3 080~3 079	无-弱	缺失	无	缺失	无
脂肪族 C—H 不对称伸缩振动	2 931~2 928	强	2 931~2 926	强	2 930~2 924	强	2 925~2 924	强
脂肪族 C—H 对称伸缩振动	2 865~2 844	强	2 868~2 845	强	2 870~2 855	强	2 866~2 856	强
酯的羰基 C=O 伸缩振动	缺失	无	1 740~1 738	强	1 725~1 724	强	1 725~1 724	强
羧酸的羰基 C=O 伸缩振动	1 699~1 698	强	1 713~1 712	强	1 697~1 695	无	缺失	无
环外不饱和双键的 C=C 伸缩振动	1 644~1 643	中	1 645~1 643	弱	缺失	无	缺失	无
脂肪族 C—H 不对称弯曲振动	1 463~1 446	中	1 467~1 452	中	1 465~1 464	中	1 462~1 457	中
脂肪族 C—H 对称弯曲振动	1 386	中	1 383~1 375	中	1 379~1 377	中	1 379~1 378	中
酯的 C—O 不对称伸缩振动	1 271~1 176	中	1 260~1 157	中	1 260~1 151	中	1 229~1 149	中
酯的 C—O 对称伸缩振动	1 040	中	缺失	无	1 033~1 032	无	缺失	无
醇的 C—O 对称伸缩振动	缺失	无	1 021~1 017	中	1 032~1 025	中	1 032~1 025	中
羧酸的 O—H 面外弯曲振动	缺失	无	990~975	中	977~975	中	975	中
环外不饱和双键 C—H 面外弯曲振动	888~887	中	888~887	弱	缺失	无	缺失	无

2.3 第三纪 I b 类抚顺琥珀

从第三纪 I b 类抚顺琥珀的红外光谱可以推导出:(1)红外光谱缺失与碳碳双键有关的 3 080, 1 645 和 888 cm⁻¹附近的吸收峰,这说明与第三纪 I a 类波罗的海琥珀相比,第三纪 I b 类抚顺琥珀发生了更为充分的聚合反应、交联反应和异构化反应,以致碳碳双键的含量微乎其微。这可能是因为第三纪 I b 类抚顺琥珀的沉积石化环境更为稳定,一直处于石化进程之中,而第三纪 I a 类波罗的海琥珀在沉积石化过程中发生了多次迁移,石化进程曾受到过干扰,发生过中断;(2)红外光谱同时出现了与酯基中的 C=O 伸缩振动有

关的 1 730 cm⁻¹附近的吸收峰,也出现了羧基中的 C=O 伸缩振动有关的 1 690 cm⁻¹附近的吸收峰,这说明第三纪 I b 类抚顺琥珀也已发生了显著的酯化反应,但仍含有未参与酯化反应的羧基。因此,第三纪 I b 类抚顺琥珀在分子结构层面上表现为:带有少量羧基等活性官能团的立体网状大分子结构。由于 I b 类抚顺琥珀几乎不含碳碳双键结构,这说明与碳碳双键有关的聚合反应、交联反应和异构化反应业已完毕;同时, I b 类抚顺琥珀本不含琥珀酸,但其成珀树脂中却含有羧基,这说明与羧基有关的酯化反应仍在进行之中。

2.4 白垩纪 I b 类缅甸琥珀

从白垩纪 I b 类缅甸琥珀的红外光谱可以推导出：(1) 红外光谱缺失与碳碳双键有关的 $3\ 080$, $1\ 645$ 和 $888\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，这说明白垩纪 I b 类缅甸琥珀也发生了充分的聚合反应、交联反应和异构化反应，致使碳碳双键的含量微乎其微；(2) 红外光谱只出现了与酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，缺失羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，这说明与第三纪 I b 类抚顺琥珀相比，白垩纪 I b 类缅甸琥珀发生了更为彻底的酯化反应，不再含有羧基。因此，白垩纪 I b 类缅甸琥珀，是在第三纪 I b 类抚顺琥珀的立体网状大分子结构类型的基础上，进一步石化的产物，并在分子结构层面上表现为不带活性官能团的立体网状大分子结构。这也解释了白垩纪 I b 类缅甸琥珀的化学热稳定性要高于第三纪 I b 类抚顺琥珀的原因。

2.5 热压处理的第四纪 I c 类柯巴树脂

第四纪 I c 类柯巴树脂因其不具有稳定的物理化学特性，不能直接作为有机宝石材料。但在实验室条件下，热压处理技术^[14]可以使其所含有的大量活性官能团，相互之间发生化学反应，以提高其物理及化学的稳定性。热压处理后的谱学特征具体表现为：(1) 红外光谱中，与碳碳双键有关的 $3\ 080$, $1\ 644$ 和 $888\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰减弱至消失，这说明热压处理技术可以促使第四纪 I c 类柯巴树脂中的碳碳双键，发生了较为充分的聚合反应、交联反应和异构化反应；(2) 红外光谱中，新出现了与酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关

的 $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，同时还存在与羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动有关的 $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰，这说明热压处理技术也促进了第四纪 I c 类柯巴树脂中的羧基，发生了一定程度的酯化反应，进一步提高了大分子结构的稳定性。因此，热压处理的第四纪 I c 类柯巴树脂，其红外光谱所揭示出的大分子结构的稳定性与 I 类琥珀相仿，在物理化学特性方面与 I 类琥珀相似，肉眼难以区辨。

3 结 论

在现代宝石学领域，运用红外光谱分析技术，探究 I 类琥珀形成的化学过程。通过解析半日花烷型二萜化合物的化学反应习性，比对半石化树脂和石化树脂的红外光谱差异、变化，以及阶段性的特征，进而推演出 I 类琥珀树脂进入沉积石化后，所发生的一系列化学反应过程，包括聚合反应、交联反应、酯化反应和异构化反应，并表现出不同的阶段性特征：(1) 当石化不足时，聚合反应、交联反应、异构化反应尚在进行之中，酯化反应尚未发生，形成了含有大量碳碳双键和羧基的 I 类柯巴树脂；(2) 当石化充分时，聚合反应、交联反应和异构化反应几乎进行完毕，但酯化反应仍在继续，形成了带有少量碳碳双键和羧基的 I 类琥珀；(3) 当石化彻底时，聚合反应、交联反应、酯化反应和异构化反应业已完毕，形成了不带活性官能团的 I 类硬琥珀；(4) 热压处理后的 I 类柯巴树脂的谱学特征及其分析，也证实了上述系列化学反应过程的可能性。

References

- [1] Anderson K B, John C Crelling. Amber, Resinite, Fossil Resins. ACS Symposium Series 617. Washington, DC: American Chemical Society, 1995.
- [2] DAI Li-li, SHI Guang-hai, YUAN Ye, et al(代荔莉, 施光海, 袁 野, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(7): 2123.
- [3] Lambert J B, Tsai Y H, Shah M C, et al. Archaeometry, 2012, 54(2): 332.
- [4] Anderson K B, Winans R E, Bott R E. Organic Geochemistry, 1992, 18(6): 829.
- [5] Lambert J B, Santiagoblay J A, Anderson K B. Angewandte Chemie, 2008, 47(50): 9608.
- [6] Shi Guanghai, Graimaldi D A, Harlow G E, et al. Cretaceous Research, 2012, 37(37): 155.
- [7] Poulin Jennifer, Helwig Kate. Organic Geochemistry, 2012, 44(3): 37.
- [8] Robles J, Martnez-Richa A, Villanueva M. Computational and Theoretical Polymer Science, 2000, 10(6): 473.
- [9] Clifford D J, Hatcher P G. Organic Geochemistry, 1995, 23(5): 407.
- [10] Poulin J, Helwig K. Organic Geochemistry, 2015, 86(9): 94.
- [11] Poulin Jennifer, Helwig Kate. Analytical Chemistry, 2014, 86(15): 7428.
- [12] LIAO Wang-chun, FAN Xing-yu(廖望春, 范星宇). Gemology of Amber(琥珀宝石学). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2019. 148.
- [13] Gianluca Pastorelli, Jane Richtera, Yvonne Shashouab. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(11): 1996.
- [14] QI Li-jian, ZHOU Zheng-yu, LIAO Guan-lin, et al(齐利剑, 周征宇, 廖冠琳, 等). Journal of Gems & Gemology(宝石和宝石学杂志), 2010, 12(3): 9.

Study on Chemical Process of Amber Formation by Infrared Spectroscopy

LIAO Wang-chun¹, FAN Xing-yu², SHI Guang-hai^{3*}, DAI Li-li⁴

1. Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China

2. Gemological Academy of Jiangsu Province, Nanjing 210001, China

3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

4. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China

Abstract Amber is a kind of fossil resins, which formed through sedimentation and fossilization of resins secreted by ancient gymnosperm and angiosperm, for millions or even tens of millions of years. According to the chemical composition of fossil resins, amber is classified into five classes: Class I, Class II, Class III, Class IV and Class V. Among them, class I amber is a kind of fossil terpenoid resins containing labdanoid diterpenoids, and the semi-fossil resins in the formation process are classified as class I Copal. Due to the active functional groups such as carbon-carbon double bonds, hydroxyl groups and carboxyl groups containing in labdanoid diterpenoids, during the long process of sedimentation and fossilization, labdanoid diterpenoids in the terpenoid resins were proceeding a series of chemical reactions such as polymerization reaction, cross-linking reaction, esterification reaction and isomerization reaction, and gradually formed into semi-fossil and fossil resins with different degree of polymerization and cross-linking, for instance Copal as semi-fossil resins with inadequate fossilization, amber as fossil resins with adequate fossilization, hard amber as fossil resins with thorough fossilization. In this study, the semi-fossil resin and fossil resin of the three fossilization stages mentioned above were taken as research objects. By means of infrared spectroscopy analysis technology, the changes of absorption peaks of the organic functional groups were tracked, such as carbon-carbon double bonds, ester groups and carboxyl groups, and the stage characteristics of semi-fossil resin and fossil resin were verified, and the chemical process of class I amber formation was deduced. Through the analysis and comparison of infrared test results, the main research conclusions are as follows: (1) Due to inadequate fossilization, class I copal is dominated by the unstable structure with a large number of carbon-carbon double bonds and carboxyl groups, because of the insufficient polymerization reaction, cross-linking reaction, isomerization reaction and deficient esterification reaction; (2) Due to adequate fossilization, class I amber is dominated by the stable structure with a few carbon-carbon double bonds and carboxyl groups, because of sufficient polymerization reaction, cross-linking reaction, and isomerization reaction, but the esterification reaction was in the process; (3) Due to thorough fossilization, class I hard amber is dominated by a more stable structure without active functional groups, because of the thorough polymerization reaction, cross-linking reaction, esterification reaction and isomerization reaction.

Keywords Infrared spectroscopy; Spectral peak assignment; Terpenoid resin; Class I Copal; Class I Amber; Degree of fossilization

(Received Aug. 29, 2019; accepted Dec. 27, 2019)

* Corresponding author