

缅甸琥珀“留光”效应和变色效应的谱学特征

帅长春¹, 尹作为^{2*}, 薛秦芳², 完绍龙³, 吴晓兵⁴

1. 安徽工业经济职业技术学院, 安徽 合肥 230051
2. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074
3. 中国科学技术大学物理学院, 安徽 合肥 230026
4. 云南石雅宝石及矿物博物馆, 云南 昆明 650000

摘要 近年有发现缅甸琥珀具有特殊的变色和“留光”效应, 因其品种的稀有和珍贵, 具有极高的商业价值和研究价值, 而关于此类缅甸琥珀的颜色成因研究未见相关报道。笔者对缅甸变色效应琥珀、“留光”效应琥珀以及不变色普通琥珀样品进行了宝石学常规测试包括: X射线荧光光谱仪(XRF)、X射线粉晶衍射仪(XRD)、红外光谱仪、紫外可见分光光度计的测试, 以探索缅甸“留光”效应和变色效应琥珀与普通琥珀的差异性, 为缅甸琥珀“留光”效应和变色效应的颜色成因机理提供依据。研究结果如下: (1)XRF物质成分分析显示: 缅甸“留光”效应琥珀含有较高的硫(S)是普通琥珀的4倍之多, 较高的钙(Ca)元素含量接近普通琥珀含量的6倍; (2)XRD物质结构分析显示: 缅甸变色效应琥珀在 15° 有尖锐的特征峰, 而普通琥珀没有; (3)紫外光谱图中: 缅甸变色效应琥珀在210和447 nm有独特的吸收峰, 其他种类琥珀没有; (4)五颗琥珀样品的红外光谱吸收峰相同, 显示其来自同一个产地缅甸。具有特殊光学效应的琥珀可能与缅甸琥珀形成的地层温压环境和地质年代有关, 由于氧化程度高埋藏时间长, 导致某些缅甸琥珀内部微结构以及微量杂质元素发生变化, 以致出现一系列的特殊光学效应。

关键词 琥珀; 变色效应; “留光”效应; 现代测试

中图分类号: P5; TS93

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1174-05

引言

缅甸琥珀产自于缅甸北部克钦邦胡康河谷。时代为白垩纪中期森诺曼期, 距今约1亿年(99百万年)^[1]。虽然形成年代久远, 但是涉世时间较短。

缅甸板块处于印度板块与亚欧板块之间, 其地质活动较为强烈, 白垩纪时期更是火山的集中地, 火山活动比较频繁, 琥珀在形成过程中所受压力也比较大, 受氧化程度也比较高。缅甸琥珀是迄今为止发现的不同产地琥珀中硬度最高的琥珀, 也是年代最久远的, 唯一享有“硬琥珀”这一称号的有机宝石^[2]。另外缅甸琥珀不仅有其他产地常见的品种如血珀、虫珀、蓝珀等, 还有具特殊光学效应的琥珀。如在自然光照射下在黑白不同背景下产生不同颜色的变色琥珀; 具有“留光”效应的琥珀即光照射到琥珀体内后光线会存留一段时

间。对于缅甸琥珀的这两种特殊光学效应的研究迄今为止未见报道, 关于其形成原因仍是个谜。为此, 通过对上述特殊光学效应的缅甸琥珀采用常规测试和现代大型仪器测试, 得出谱学特征, 为研究缅甸“留光”效应和变色效应琥珀的形成机理提供相应的依据。

1 实验部分

1.1 样品

选取5颗缅甸琥珀样品做研究, 如图3: 样品1透明, 浅褐黄色, 具变色效应琥珀标注mdbs-1。样品2半透明, 深棕黄色普通琥珀标注md-2。样品3透明, 浅棕黄色, 普通琥珀标注md-3。样品4不透明, 深棕黄色普通琥珀标注md-4。样品5不透明, 深褐黄色, 具有“留光”效应琥珀标注mdlg-5。

收稿日期: 2019-02-20, 修订日期: 2019-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41872230), 安徽省自然科学基金研究项目(2018ZK04)资助

作者简介: 帅长春, 1983年生, 安徽工业经济职业技术学院讲师 e-mail: shuaichangchun@126.com

* 通讯联系人 e-mail: yinzuowei1025@163.com; yinzuowei@hotmail.com



图 1 缅甸普通琥珀

Fig. 1 Common amber from Burma



图 2 缅甸变色琥珀

Fig. 2 Color change effect amber Burma



图 3 缅甸“留光”效应琥珀

Fig. 3 “light tarry” effect amber from Burma



图 4 在黑白不同背景下的缅甸变色琥珀

Fig. 4 Color change effect amber in the black and white background

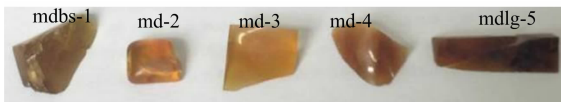


图 5 实验样品

Fig. 5 Experimental samples

1.2 测试

1.2.1 常规测试

缅甸琥珀样品的透明度从不透明到透明,颜色从浅棕褐色到深棕褐色,硬度较其他产地琥珀偏高:2.5~3,折射率1.54~1.55;其中样品1号具有明显的变色效应,即在自然光激发下,在白色背景下显示浅褐绿色,然在黑色背景下则

显示深褐红色。另外3颗普通缅甸琥珀则无此效应。样品5号是从具有明显“留光”效应的大块琥珀中切割的较小样品。“留光”是缅甸琥珀的商业名称也叫吸光,是缅甸琥珀特有的一种光学效应,是指在黑暗的环境用强光手电照射或者贴着琥珀从珀体上划过,在手电离开的位置依然能看到光影的现象。也可以理解为“光能在琥珀珀体上停留几秒钟”。不同的琥珀光影的强弱、留光的时间都不同,但最长也就几秒。

1.2.2 谱学测试

红外光谱仪,紫外-可见分光光度计,X射线荧光光谱(XRF)仪均由中国科学技术大学(安徽合肥)理化实验室大楼提供,其中X射线粉晶衍射仪(XRD)由中科院院士工作室提供。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱测试

采用的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),型号 Nicolet 8700,出产自美国,光谱范围:7 000~50 cm^{-1} ;最高分辨率:0.1 cm^{-1} ;波数精度0.01 cm^{-1} ;扫描速度:0.001 6~8.861 7 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于实验样品均来自缅甸,红外光谱议下的吸收峰基本一致,没有明显差异,mdbs-1, md-2, md-3md-4, mdlg-5,这5颗样品吸收峰如图6(a)和(b)。

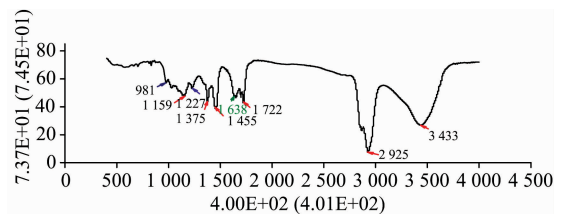


图 6(a) 琥珀样品 mds-1 的 FTIR 光谱

Fig. 6(a) FTIR spectra of mds-1

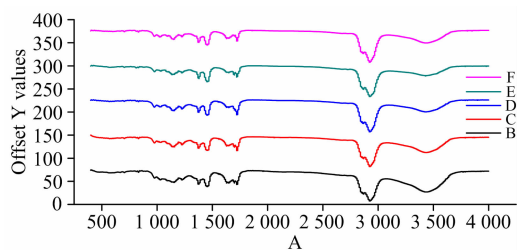


图 6(b) 5 个琥珀样品的 FTIR 光谱

Fig. 6(b) FTIR spectra of five samples

B: mds-1; C: md-2; D: md-3; E: md-4; F: mdlg-5

如图6(a)所示,变色效应 mds-1 样品中,明显可见在2 925, 1 455 和 1 375 cm^{-1} 处有烷烃(C—H)的强吸收,其中2 925 cm^{-1} 处主吸收峰为甲基(CH_3)的不对称伸缩吸收导致,1 455 cm^{-1} 处为 C—H 不对称弯曲振动吸收峰,1 375 cm^{-1} 处为 C—H 对称弯曲振动吸收峰,由此说明缅甸琥珀的基本分子骨架为脂肪族结构,在1 722 cm^{-1} 附近有很多羟基(C=O)伸缩振动吸收峰,在980~1 227 cm^{-1} 之间的一系列红外吸收谱带表明缅甸琥珀内含有醇、酯、醚等含氧结

构。另外缅甸琥珀红外谱中还出现了 $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$ 芳香结构吸收弱峰, 说明缅甸琥珀存在大量的芳族结构, 由琥珀中含有少量煤屑等杂质所致^[3]。

从图 6(b)可以看出, 5 块样品分子基团的吸收谱峰基本一致, 不能看出具有特殊光学效应的琥珀和普通琥珀的明显差异, 但能证明这批琥珀样品都来自缅甸的^[4-5]。

表 1 样品的 XRF 测试结果

Table 1 XRF data of 5 samples

样品	C	S	Si	Al	K	Ca	Cl	P	Fe
mdbs-1	99.3	0.33	0.1	0.03	0.02	0.01	0.04	0.01	/
md-2	99.05	0.32	0.41	0.18	0.02	0.01	/	/	0.01
md-3	99.03	0.83	0.07	0.05	0.02	0.01	/	/	/
md-4	99.14	0.42	0.24	0.09	0.03	0.03	0.04	0.01	0.01
mdl-5	98.24	1.24	0.19	0.1	0.06	0.06	0.08	0.02	0.01

从表 1 可以看出具有特殊光学效应琥珀和普通琥珀的物质成分差异较大, 具有“留光”效应的 mdl-5 标本内居然含有高达 1.24% 的硫(S)是普通琥珀 md-2 和 md-4 内硫含量的 4 倍之多, 其含有 0.06% 的钙(Ca)是普通琥珀 md-2 和 md-3 钙含量的 6 倍。此类琥珀的“留光”效应, 笔者认为就是长余辉现象, 专业术语长余辉, 即关闭激发光源或终止激发光源后物质材料继续发光的现象称为长余辉。材料学界对物质材料的长余辉研究以及相关材料的市场应用也很成熟^[6], 据资料记载一般能够产生“留光”即长余辉效应的典型成因材料就有硫化物类, 如硫化钡和硫化钙等, 结合本文下面的紫外吸

2.2 X 射线荧光光谱仪测试

X 射线荧光光谱分析仪的 X 射线管压: 150 mA(Max), 60 kV(Max); 检测浓度范围: $10^{-6} \sim 100\%$; 检测元素范围: ${}^4\text{Be}-{}_{92}\text{U}$; 最小分辨率: 直径 $250\ \mu\text{m}$ 。对 5 颗缅甸琥珀样品进行 XRF 物质成分分析的结果如表 1 所示。

收图谱, 笔者推测缅甸“留光”即长余辉效应琥珀是由硫类物质如硫化钙等导致的, 当其含量达到一定量后便会产生“留光”效应。关于硫元素以及钙元素在缅甸琥珀里面具体的分子或化合物组成方式还有待进一步研究。

2.3 紫外可见分光光度计的测试

紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)型号: 岛津 3700DUV。紫外-可见-吸收光谱的测试是研究有机物成色机理最有效的方法。5 颗缅甸琥珀样品的紫外吸收图谱如图 7(a)和(b)。

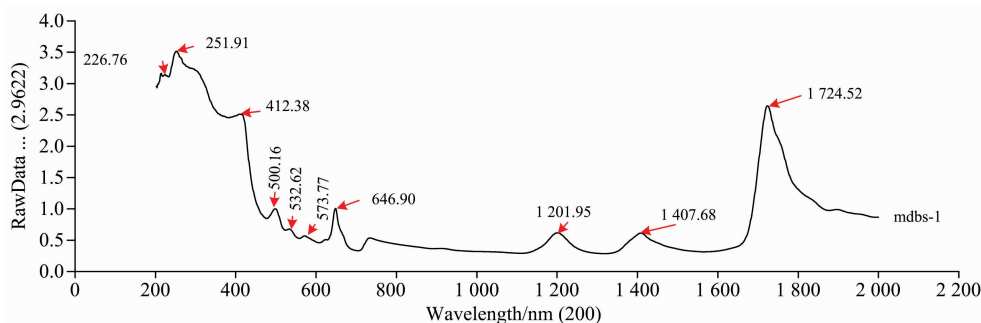


图 7(a) 样品 mdbs-1 的紫外吸收光谱图

Fig. 7(a) UV-Vis spectra of mdbs-1 amber from Burma

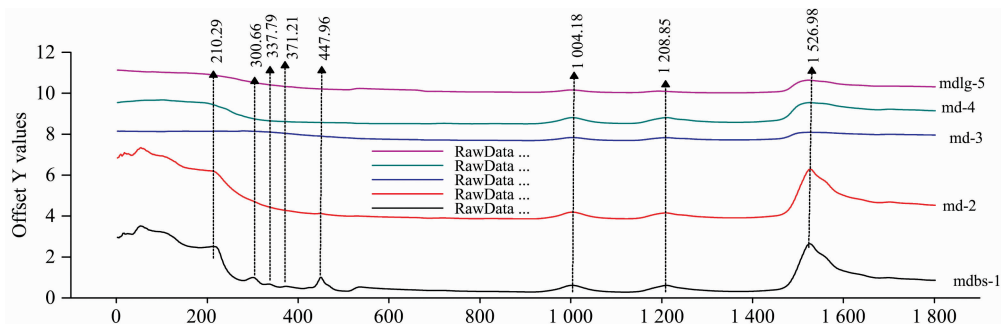


图 7(b) 样品 mdbs-1, md-2, md-3, md-4, mdl-5 的紫外吸收光谱图

Fig. 7(b) UV-Vis spectra of 5 samples mdbs-1, md-2, md-3, md-4, mdl-5

从图 7(a)可以看出变色效应琥珀的紫外吸收谱峰较多, 结合图 7(b)中 5 颗琥珀的紫外吸收对比图可以看出 447, 300 和 337 nm 处的吸收峰为变色效应琥珀和普通琥珀以及“留光”效应琥珀的紫外吸收最大差异之处。据资料记载, 447 nm 附近是助色基团 SR 吸收所致, 而 300 和 337 nm 是助色基团 $\text{O}-\text{C}=\text{O}(\text{OR})$ 体系的吸收造成的, 而 210 nm 附近的是生色基团 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SOCH}_3$ 所致^[7-8], 由此可见缅甸变色效应琥珀的形成原因跟物质成分不同的组合方式有关。

2.4 X 射线粉晶衍射仪的测试

粉末样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱使用 Rigaku Mini-flex-600 型号的 X 射线衍射仪测试, 其测试条件是在 40 kV 电压和 15 mA 电流下运用 $\text{CuK}\alpha$ 线 ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 测试。

选取 mdbs-1 (缅甸变色效应琥珀), md-2 (缅甸普通琥珀), mdlg-5 (缅甸“留光”效应琥珀) 进行了 XRD 的测试, 测试结果见图 8。

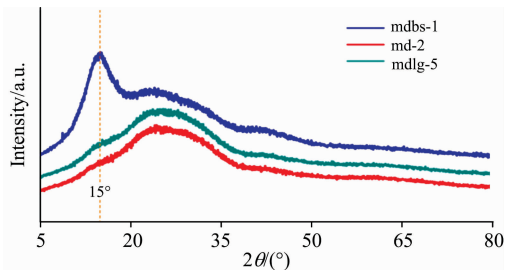


图 8 样品 mdbs-1, md-2, mdlg-5 的 XRD 吸收谱图
Fig. 8 XRD spectra of mdbs-1, md-2 and mdlg-5

从 XRD 的结构分析图谱中可以很清晰的看出缅甸变色效应的琥珀在 15° 有特征峰, 其他两颗缅甸琥珀的结构峰相似, 比较平坦, 无尖锐的特征峰。从图谱中可以看出缅甸变色效应琥珀还跟内部结构有关, 此前有学者推测琥珀的颜色变化如多米尼加蓝珀中的变色效应是由于火山活动与重大森林大火使得埋藏在地表以下的琥珀被融化, 并在熔融状态下内部发生形变, 如同晶体存在结构缺陷一样也可以产生颜色, 内部的形变也可以使琥珀体色发生微妙的变化, 如本文缅甸琥珀的变色效应^[9-10]和“留光效应”^[11], 本工作的 XRD 测试结果也提高了这种推测的可能性。

3 结 论

据常规仪器测试和现代大型仪器测试, 以及相关有机物颜色成因的研究资料可以得出缅甸具有变色效应的琥珀是其内部物质成分和微观结构发生变化共同导致的, 缅甸琥珀“留光”效应是由于内部含有较高的硫元素和钙元素, 这两种元素在一定的温压条件下形成了典型的长余辉材料硫化类物质(如硫化钙等), 当这种材料达到一定量的时候就会使缅甸部分琥珀产生“留光”效应即长余辉效应, 当然关于这两种特殊光学效应缅甸琥珀内部物质成分的具体分子组成形式及微观结构形貌还有待进一步研究。

致谢: 感谢云南石雅宝石及矿物博物馆提供大量标本和测试帮助, 感谢中国科学技术大学(安徽合肥)物理实验大楼提供的大量仪器测试, 特别感谢中科院院士工作室提供的 XRD 测试。在此表示由衷的感谢!

References

- [1] ZHAO Zi-ou(赵子欧). Science and Technology & Innovation(科技与创新), 2016, 1: 23.
- [2] WANG Ya-mei, YANG Ming-xing(王雅玫, 杨明星). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2014, 16: 2.
- [3] XING Ying-ying, QI Li-qian(邢莹莹, 亓利剑). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2015, 17: 2.
- [4] ZONG Pu, XUE Jin-zhuang, TANG Bin(宗 谱, 薛进庄, 唐 宾). Acta Petrologica Et Mineralogica(岩石矿物学杂志), 2014, 33(s2): 111.
- [5] MA Chun-xi, LUO Han-jun(马春曦, 罗汉君). Journal of Daqing Petroleum Institute(大庆石油学院学报), 1995, (1): 47.
- [6] ZHANG Tian-zhi, SU Qiang(张天之, 苏 锵). Journal of Luminescence(发光学报), 1999, 20(2): 170.
- [7] Gordon P F, Gregory P. New York: Marted. Dokker. INC, 1983. 164.
- [8] ZHAO Wen-xian(赵文宪). University Chemistry(大学化学), 1992, 7: 4.
- [9] ZHAO Wen-xian(赵文宪). Huanghuai Journal(黄淮学刊), 1990, (6): 4.
- [10] CHEN Pei-jia, CAO Shu(陈培嘉, 曹 姝). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2004, 1: 6.
- [11] SUN Ji-bing, WANG Hai-rong(孙继兵, 王海容). Rare Metals Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2008, 37(2): 189.

The Spectrum Characteristic Research of Color Change Effect and “Light Tarry Effect” Amber from Burma

SHUAI Chang-chun¹, YIN Zuo-wei^{2*}, XUE Qing-fang², WAN Shao-long³, WU Xiao-bing⁴

1. Anhui Technical College of Industry and Economy, Hefei 230051, China

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

4. Yunnan Shiya Gems and Mineral Museum, Kunming 650000, China

Abstract In recent years, the special color change effect and “light tarry effect” Amber from Burma have been found, and because of precious and rare, those special optical effect Burma Amber have high commercial value and research value. The formation mechanism of color change effect, “light tarry effect” and common Burma amber were studied by using standard gemological methods, modern testing method as: X-ray fluorescence spectrometer (XRF), X-ray powder diffraction (XRD), Fourier infrared absorption spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-Visible spectrometer (UV-VIS) to obtain the gemology and spectra characterization of samples. (1) XRF result showed that “light tarry effect” Burma Amber contain high element S which is over 4 times common Burma Amber’s, and contain high element Ca which is 6 times common Burma Amber’s; (2) The UV-VIS result showed that the color change effect Burma Amber have 210 and 447 nm absorption in the UV area; (3) XRD result showed the color change effect Burma Amber have the 15⁰ sharp absorption peaks; (4) Because the five samples are from the same origin which is the Burma, the infrared absorption spectra are similar from all of the samples that have no obvious difference. Conclusion: The above special optical effect Burma amber maybe relate to the temperature and pressure of the stratum which formed the Burma Amber, also relate to the geological timescale. Because of high degree oxidation and the fact that the Burma Amber were founded deeper in the ground, the internal micro structure and trace substance composition have changed, so that special optical effects of some Burma amber arised.

Keywords Amber; Color change effect; “Light tarry effect”; Modern testing method

(Received Feb. 20, 2019; accepted Jun. 5, 2019)

* Corresponding author