

## 墨西哥红蓝料琥珀的宝石学及谱学特征

赵 彤<sup>1</sup>, 王雅玫<sup>1,2</sup>, 刘 玲<sup>1</sup>, 李 妍<sup>1,3\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)珠宝检测中心, 广东 广州 510145

3. 湖北省珠宝工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074

**摘 要** 近年来, 墨西哥蓝珀备受欢迎, 在市场上占有量越来越大。红蓝料琥珀作为蓝珀的品种之一, 因其表层通常具有一层褐红色的氧化皮层, 内层琥珀在紫外光下具有蓝绿色荧光, 被称为“红皮蓝珀”。但墨西哥琥珀中的红蓝料由于形成条件的限制非常稀少。通过宝石学常规测试、显微放大观察、傅里叶红外光谱和光致发光光谱等, 对墨西哥红蓝料琥珀的宝石学特征和谱学特征进行研究, 并与墨西哥的黑皮料琥珀展开对比研究。墨西哥红蓝料琥珀红皮常呈微透明, 内部为半透明—微透明, 红皮厚度不均, 由黑色点状包裹聚集流动组成。长波紫外灯下红皮部分显示弱至无的荧光, 内部显示较强的蓝色荧光。红外光谱中墨西哥红蓝料红皮部分位于  $1\ 723$  和  $1\ 233\sim 1\ 046\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是由含氧基团  $\text{C}=\text{O}$  及  $\text{C}-\text{O}$  所致, 由  $-\text{CH}_3$  所致的吸收峰位于  $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ , 其中含氧基团  $\text{C}=\text{O}$  是使红蓝料琥珀呈现红色的生色团。红蓝料琥珀红皮部分  $\text{C}=\text{O}$  峰与  $-\text{CH}_3$  峰的吸收强度比约为  $4/5$ , 而内部约为  $2/5\sim 1/2$ , 红蓝料琥珀表层红皮部分的氧化程度较内部强, 并且红蓝料琥珀内部氧化程度高于黑皮料内部。光致发光光谱结果表明红蓝料琥珀的红皮部分和内层的发光中心不同, 红皮部分以  $562$  和  $506\ \text{nm}$  为发光中心, 而内层大多以  $467$  和  $472\ \text{nm}$  为发光中心。随着氧化程度的增加, 发光中心逐渐红移, 荧光强度明显降低,  $\text{C}=\text{O}$  对墨西哥红蓝料琥珀的荧光起到了淬灭作用。黑皮料琥珀内部特征谱峰具  $489$  和  $466\ \text{nm}$  两个宽的发光中心, 黑皮料琥珀内部的荧光强度较红蓝料琥珀更高。该研究为墨西哥红蓝料琥珀的鉴别提供了依据, 有助于墨西哥红蓝料琥珀与其他产地、其他品种琥珀的区分, 具有重要的理论意义和市场运用价值。

**关键词** 红蓝料琥珀; 墨西哥; 红外光谱; 光致发光光谱; 荧光

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2618-08

### 引 言

墨西哥琥珀主要产自东南部的恰帕斯州(Chiapas)(图1), 其中西莫尔维尔(Simojovel)(产出约90%的墨西哥琥珀)和托托拉帕(Totolapa)是两个重要的矿区。西莫尔维尔位于恰帕斯州北部, 格里哈尔瓦河(Grijalva)南部(图2); 托托拉帕矿区位于格里哈尔瓦河东部, Tuxtla Gutierrez 东南部  $50\ \text{km}$  处。墨西哥琥珀存在于恰帕斯地层中的渐新世页岩和中新世砂岩中, 通常与褐煤一起产出, 属于矿珀, 形成年代约为  $22.88\pm 0.90$  百万年<sup>[1]</sup>。矿床成因为海陆交互近海岸的泛平原三角洲沉积, 在中新世晚期到渐新世早期高地激



图1 墨西哥恰帕斯州方位图

Fig. 1 Location of Chiapas, Mexico

收稿日期: 2020-08-18, 修订日期: 2020-12-09

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215400), 中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金项目(CIGTXM-02-202001)资助

作者简介: 赵 彤, 女, 1997年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院宝石学硕士研究生 e-mail: zhaotong@cug.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: yanli@cug.edu.cn

增, 海岸线北移, 形成三角洲沉积<sup>[2]</sup>。墨西哥琥珀内部常有裂隙, 体色较为丰富, 包括浅褐色、黄色、深红、暗红等。其中托托拉帕产出的琥珀较西莫尔维尔的琥珀硬度更低, 颜色更偏红色调<sup>[3]</sup>。



图 2 墨西哥琥珀矿区西莫尔维尔方位图(星标为主要矿点<sup>[4]</sup>)

Fig. 2 Location of Amber Mine, Simojovel Mexico (stars indicate main sites<sup>[4]</sup>)

蓝珀是一种透视观察, 体色为黄、棕黄、黄绿和棕红等, 自然光黑色背景下呈现不同蓝色调, 紫外光下蓝色调更加明显的琥珀, 属较为稀少的琥珀品种, 以其深邃的蓝色受到消费者的喜爱, 价格逐渐飙升。世界上蓝珀的主要产地包括多米尼加共和国、墨西哥和缅甸, 其中多米尼加和墨西哥蓝珀产量较缅甸更大。琥珀埋藏在高温环境下, 原石表面被氧化和碳化, 形成了一层粗糙的碳化皮, 在加工时碳化皮被去除抛光后就露出了较为细腻红色氧化层, 即红皮(图 3)。紫外光照射时, 红皮为琥珀提供了天然的深色背景, 减少了光的透射, 可以更好的显示琥珀的蓝色荧光, 而红皮本身荧光较弱, 形成了特殊的红蓝两色共存的现象, 因此被称为“红蓝珀”, 也被称为红皮蓝珀、血蓝珀、朱砂皮蓝珀。工匠在设计时通常会利用残留的红皮进行俏色雕刻, 蓝绿色琥珀与红色皮层相互衬托, 具有别样的美感。红蓝珀主要产出于墨西

哥, 产量少, 作为蓝珀的特殊品种近年来也渐渐受到关注, 但市场缺乏对红蓝珀特征、性质的了解, 容易将红蓝珀与其他品种的蓝珀混淆。国内外关于多米尼加蓝珀的研究较多<sup>[5]</sup>, 然而对另一产地, 墨西哥蓝珀的论述较少, 并且几乎没有对于墨西哥红蓝珀的详细介绍。本文采用基础宝石学方法、红外光谱和光致发光光谱等对墨西哥恰帕斯州产出的红蓝珀的宝石学和谱学特征进行研究, 并与墨西哥一般琥珀(埋藏于围岩中的黑皮料)对比, 为墨西哥红蓝珀的品种鉴别和产地溯源提供参考。

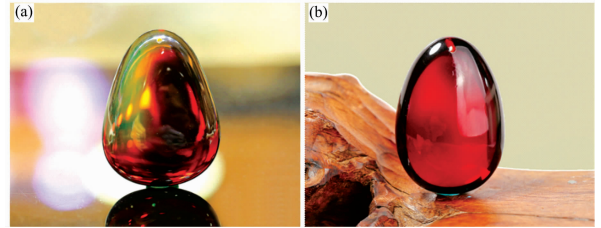


图 3 抛光后的墨西哥红蓝珀琥珀

(a): 保留部分红皮, 一块琥珀上同时出现蓝绿色和褐红色;  
(b): 整块琥珀上都保留红皮

Fig. 3 Polished red blue amber

(a): Part of red skin is remained; blue green and maroon appear on a piece of amber at the same time; (b): Red skin covers the whole amber

### 1 实验部分

所测试的琥珀样品共 12 块, 均产自墨西哥恰帕斯州, 其中样品 MXG-1—8 为红蓝料, 样品 MXG-9—12 为埋藏在围岩中的墨西哥黑皮料, 其中 MXG-9—11 已去掉黑皮, MXG-12 残留部分黑皮(图 4)。对样品进行折射率、相对密度和紫外荧光的测试, 并采用宝石显微镜对样品的内部特征进行观

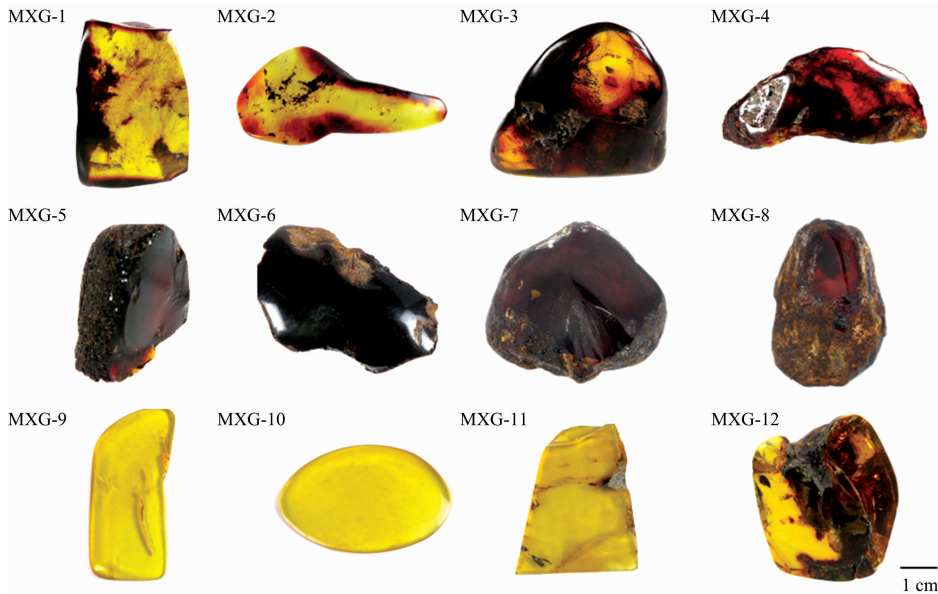


图 4 样品图片

MXG-1—MXG-8 为红蓝料; MXG-9—MXG-12 为黑皮料

Fig. 4 Amber samples

MXG-1—MXG-8 are red blue ambers; MXG-9—MXG-12 are black skin ambers

察,实验均在中国地质大学(武汉)珠宝检测中心广州实验室完成。采用傅里叶红外光谱仪(型号:德国 BruckerTensor-27)对样品进行红外光谱测试,测试方法为透射法,采用溴化钾(KBr)压片法,以 KBr:样品=100:1 比例进行制样。测试范围为  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,测试条件:扫描电压 220 V,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,光栅设置 6 mm,扫描次数 32,扫描速度 10 kHz。采用显微光致发光光谱仪(型号:Qspec 显微 PL-3000)对样品进行测试。测试条件:激发光源波长 405 nm;测试范围 200~1 000 nm;扫描时间 5 s;扫描次数 3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基础宝石学特征

红蓝料琥珀表面的氧化皮均呈褐红色,内部可呈黄色、

金色和褐红色等多种颜色。红蓝料琥珀红皮部分透明度为微透明至不透明,内部呈半透明至微透明。黑皮料表面的皮呈黑褐色,内部为金色或黄色。黑皮为微透明至不透明,内部呈透明。样品均为树脂光泽,其折射率均为 1.54,相对密度为  $1.05\pm 0.01$ 。

长波紫外光(365 nm)下红蓝料样品均可见深浅不一的蓝色荧光,荧光强度可能因红皮而存在差异(图 5)。样品内部几乎均呈较强的蓝色荧光,而红皮部分则显示较弱的褐黄色荧光,大面积红皮的存在使样品整体荧光强度降低。碳化皮无荧光而呈现深褐黄色。黑皮料内部有强至弱的蓝色荧光,黑皮部分无荧光呈褐黄色。

### 2.2 显微特征

红蓝料样品的碳化皮部分不透明,与内部截然不同[图 6(a)]。碳化皮是由于琥珀在高温氧化环境下,最外层受到较

表 1 样品的外观及紫外荧光特征

Table 1 Samples appearances and fluorescence characteristics

品种	样品编号	颜色	光泽	透明度	长波紫外光特征	其他
红蓝料	MXG-1	黄色—褐红色	树脂光泽	半透明—微透明	强荧光,蓝—褐黄色	部分红皮,可见内部黑色包裹体
	MXG-2	黄色—褐红色	树脂光泽	半透明—微透明	强荧光,蓝—褐黄色	部分红皮,可见黑色包裹体
	MXG-3	褐红色—黄色	树脂光泽	半透明—不透明	强荧光,蓝—褐黄色,抛光面为蓝色	部分红皮,可见黑色点状包裹体
	MXG-4	褐红色—褐黄色	树脂光泽	微透明—不透明	强荧光,蓝—褐黄色,碳化皮为深褐黄色	部分红皮,少量碳化皮,可见内部包裹体
	MXG-5	褐红色—褐黄色	树脂光泽	微透明—不透明	弱荧光,褐黄色,碳化皮为深褐黄色	大部分红皮,部分碳化皮
	MXG-6	褐红色—褐黄色	树脂光泽	不透明	弱荧光,淡蓝—褐黄色,碳化皮为深褐黄色	大部分红皮,部分碳化皮
	MXG-7	褐红色—褐黄色	树脂光泽	微透明—不透明	强荧光,蓝—褐黄色,碳化皮为深褐黄色	部分红皮,部分碳化皮
	MXG-8	褐红色—褐黄色	树脂光泽	微透明—不透明	弱荧光,蓝—褐黄色,碳化皮为深褐黄色	部分红皮,含大部分碳化皮
黑皮料	MXG-9	金黄色	树脂光泽	透明	弱荧光,浅蓝色	已去皮,可见内部裂痕
	MXG-10	金黄色	树脂光泽	透明	弱荧光,浅蓝色	已去皮,内部较洁净
	MXG-11	黄色	树脂光泽	半透明	强荧光,蓝色	已去皮,表面已氧化,表面裂隙部分颜色较深
	MXG-12	褐色—黄色	树脂光泽	透明—微透明	强荧光,抛光面为蓝色,黑皮为褐黄色	部分黑皮

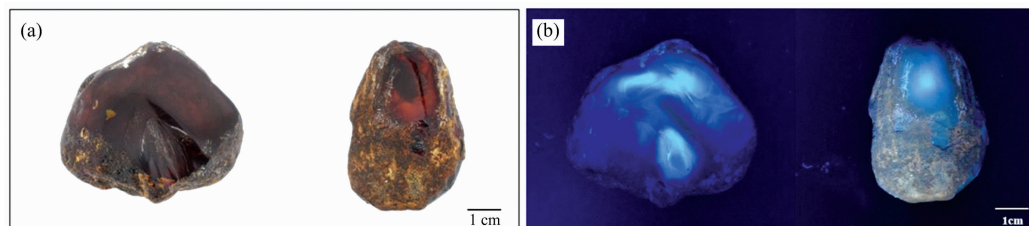


图 5 自然光和长波紫外光(365 nm)下红蓝料的荧光特征

(a): 自然光下的 MXG-7 和 MXG-8; (b): 紫外光下的 MXG-7 和 MXG-8

Fig. 5 Fluorescence characteristic of red blue amber under natural light and long-wave UV (365 nm)

(a): MXG-7 and MXG-8 under natural light; (b): MXG-7 and MXG-8 under ultraviolet light



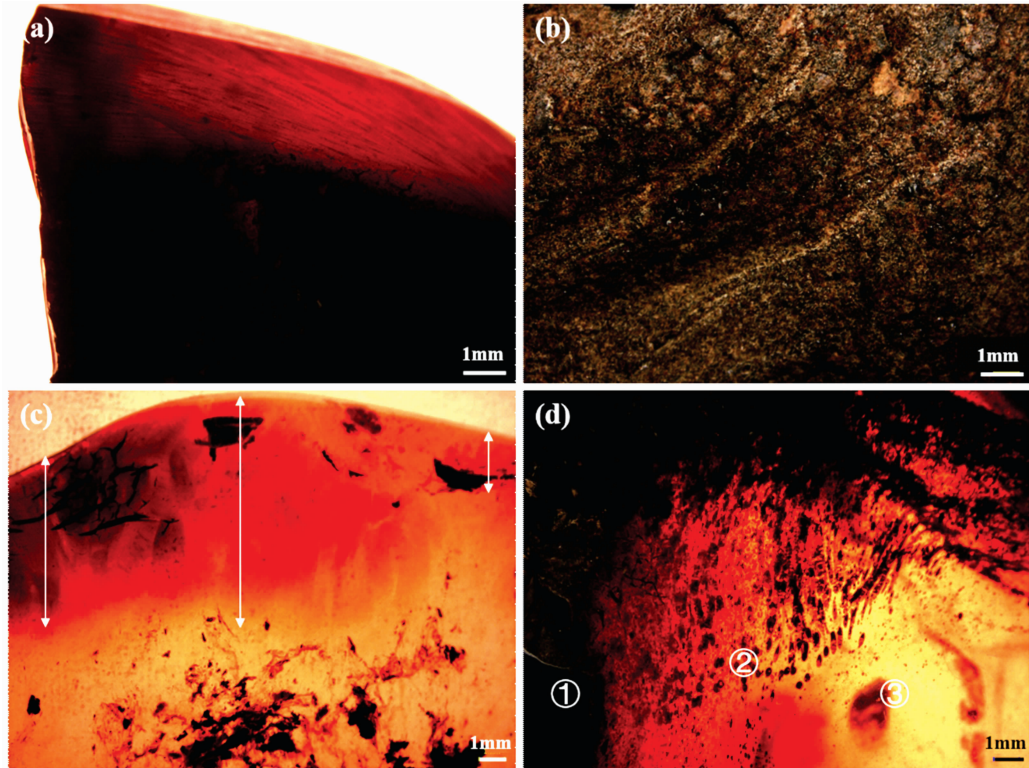


图 6 红蓝珀碳化皮及红皮的显微特征

(a): 红蓝料中血珀和碳化皮; (b): 红蓝料碳化皮表面; (c): 内部可见红皮厚度不均; (d): 黑色圆点状包裹体聚集流动区为红皮区域, 由 1—3 号区域颜色过渡明显, 分别为碳化皮区、血珀区、金珀区

Fig. 6 Microscopic characteristics of carbide skin and red part of red blue amber

(a): Blood amber and carbonized skin; (b): Surface of carbonized skin; (c): Uneven thickness of red part; (d): Black dot-like inclusions gathered to form red part, the color transition is obvious from carbonized skin 1, to blood amber 2 and to gold amber 3

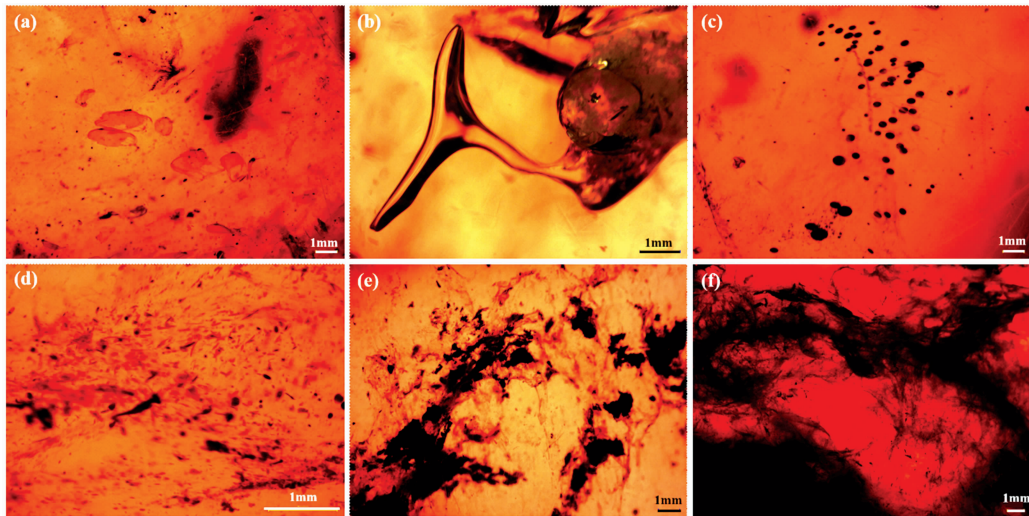


图 7 红蓝料琥珀样品中的包裹体

(a): 盘状包裹体; (b): 气液两相包裹体; (c): 黑色圆点状包裹体; (d): 植物碎屑包裹体; (e): 黑色有机质包裹体; (f): 繁杂絮状暗色有机质包裹体

Fig. 7 Internal inclusions in red blue amber samples

(a): Disc-like inclusions; (b): Gas-liquid two-phase inclusion; (c): Black dot-like inclusions; (d): Plant debris inclusions; (e): Black organic inclusions; (f): Miscellaneous flocculent dark organic inclusions

高温影响逐渐碳化,在表面形成了皮层。红蓝料琥珀碳化皮结构较为疏松,并且可见围岩等与其摩擦产生的凹坑和划痕[图 6(b)]。红蓝料琥珀红皮的厚度(2.3~8.0 mm)不均一,不同位置的红皮厚度有差异,可能会导致红蓝料琥珀在抛光后出现漏金现象,即留出的红皮区域会露琥珀的体色[图 6(c)]。放大观察发现,红蓝料的红皮并不是呈片状覆盖于琥珀表层,而是由黑色圆点状包裹体聚集流动组成。同时,红蓝料琥珀的颜色还存在过渡现象,如图 6(d)所示。其

中,1—3 号区域为碳化皮—血珀—金珀的连续过渡,可能是氧化程度的不同造成了同一块琥珀不同区域颜色的变化。

红蓝料琥珀内部包裹体丰富,包括盘状包裹体、气液两相包裹体、暗色点状包裹体、植物碎屑、暗色有机质包裹体等(图 7)。内部因包含大量繁杂的絮状包裹体而使透明度大大降低[图 7(f)]。黑皮料琥珀内部可见琥珀流纹、杂质包裹体和盘状裂隙等特征(图 8)。

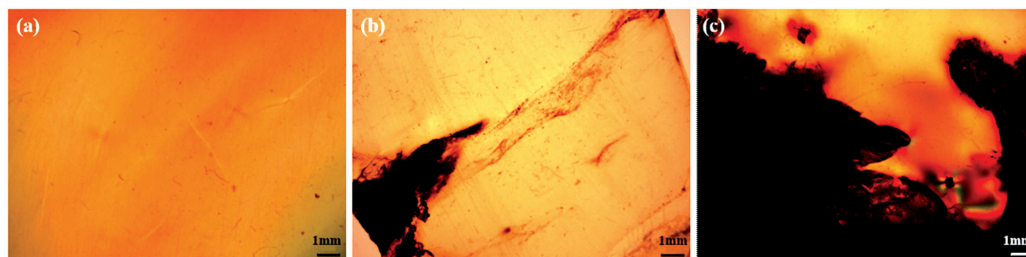


图 8 黑皮料琥珀样品中的包裹体

(a): 流淌纹; (b): 拉长状杂质包裹体; (c): 杂质包裹体及盘状裂隙(正交偏光下)

Fig. 8 Internal inclusions in black leather amber samples

(a): Flow pattern; (b): Elongated impurity inclusion;

(c): Impurity inclusions and disc cracks(under crossed polarized light)

### 2.3 红外光谱特征

红蓝料和黑皮料琥珀的红外光谱主要由脂肪族基团(3 000~2 800 和 1 460~1 380  $\text{cm}^{-1}$ )和氧化基团(1 710~1 730  $\text{cm}^{-1}$ )组成(如图 9 和图 10)。脂肪族基团是构成琥珀的基本骨架<sup>[6]</sup>,其中甲基  $\text{CH}_3$  中的 C—H 不对称伸缩振动  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  引起的吸收峰在 2 930  $\text{cm}^{-1}$  附近,亚甲基 C—H 对称伸缩振动  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  引起的吸收峰在 2 868  $\text{cm}^{-1}$  附近;亚甲基  $\text{CH}_2$  弯曲  $\delta(\text{CH}_2)$ 、甲基  $\text{CH}_3$  不对称弯曲振动  $\delta_{\text{o. o. p.}}(\text{CH}_3)$  出现在 1 460  $\text{cm}^{-1}$  附近,甲基  $\text{CH}_3$  对称弯曲振动  $\delta_{\text{i. p.}}(\text{CH}_3)$  位于 1 380  $\text{cm}^{-1}$  附近。酯类羰基 C=O 伸缩振动  $\nu(\text{C}=\text{O})$  吸收峰是石化树脂的典型吸收峰,位于 1 720  $\text{cm}^{-1}$  附近。含氧官能团 C—O 伸缩振动  $\nu(\text{C}-\text{O})$  引起的吸收峰位于 1 250~1 030  $\text{cm}^{-1}$  之间,其中 1 150  $\text{cm}^{-1}$  附近属于脂类羰基 C—O 吸收峰。属于 C=C 上 C—H 面外弯曲振动  $\gamma_{\text{o. o. p.}}(\text{—HC=CR—})$  引起 888  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰。另

外 C—O 弯曲振动  $\delta(\text{C}-\text{O})$  引起的吸收峰位于 976  $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[7]</sup>。样品的特征吸收峰及归属情况如表 2。

红蓝料琥珀红皮和内部红外吸收光谱峰形类似,说明其所含基团种类基本一致。红蓝料琥珀红皮部分 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 伸缩振动峰的相对强度高于内层。红皮及内部羰基 C=O 伸缩振动峰强度  $I=1 723 \text{ cm}^{-1}$  与甲基  $\text{CH}_3$  不对称伸缩振动吸收峰强度  $I=2 928 \text{ cm}^{-1}$  之比均小于 1,但红皮部分羰基吸收峰强度与甲基吸收峰强度的比值约为 4/5,内层部分约为 2/5~1/2。此外,红皮 1 233~1 046  $\text{cm}^{-1}$  之间的含氧 C—O 官能团(酯类的 C—O 和酯类 C—O—C)伸缩振动峰相对强度高于内层(图 9)。

红蓝料琥珀内部 1 723  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 伸缩振动峰及 1 226~1 039  $\text{cm}^{-1}$  之间的含氧 C—O 官能团伸缩振动峰相对强度及陡峭程度均高于黑皮料琥珀内部(如图 10)。

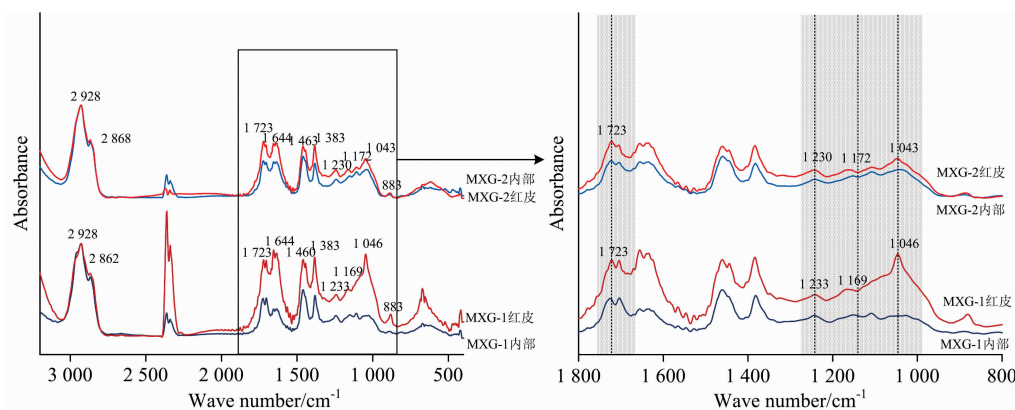


图 9 墨西哥红蓝料琥珀样品红外光谱

Fig. 9 Infrared spectra of Mexican red blue amber samples

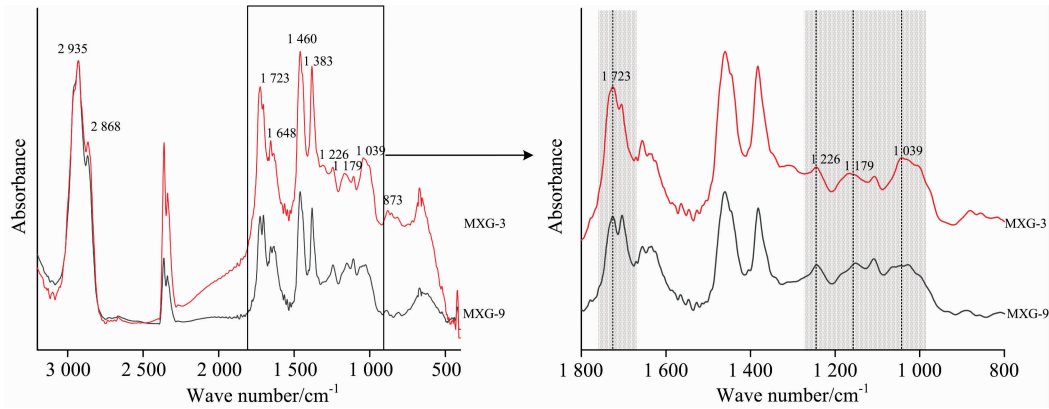


图 10 墨西哥红蓝料和黑皮料琥珀样品内部红外光谱

Fig. 10 Infrared spectra of internal red blue amber and black skin amber samples

表 2 样品的红外吸收光谱位置及官能团归属

Table 2 Positions and assignments of infrared absorption peaks of samples

样品编号	MXG-1	MXG-2	MXG-3	MXG-4	MXG-5	MXG-6	MXG-7	MXG-8	MXG-9	MXG-10	MXG-11	MXG-12
CH <sub>3</sub> 不对称伸缩振动 ν <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )	2 928	2 928	2 935	2 928	2 935	2 935	2 927	2 927	2 942	2 935	2 928	2 928
CH <sub>2</sub> 对称伸缩振动 ν <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2 868	2 862	2 868	2 868	2 962	2 855	2 867	2 860	2 875	2 868	2 868	2 868
酯类 C=O 伸缩振动 ν(C=O)	1 723	1 723	1 723	1 717	1 730	1 723	1 725	1 723	1 720	1 720	1 730	1 730
环外非共轭 C=C 伸缩振动	1 644	1 644	1 648	—	—	—	1 644	—	1 644	—	—	—
CH <sub>2</sub> 弯曲、CH <sub>3</sub> 不对称弯曲振动 δ(CH <sub>2</sub> )、δ <sub>o. o. p.</sub> (CH <sub>3</sub> )	1 463	1 460	1 460	1 453	1 460	1 453	1 453	1 460	1 460	1 460	1 457	1 456
CH <sub>3</sub> 对称弯曲振动 δ <sub>i. p.</sub> (CH <sub>3</sub> )	1 383	1 383	1 383	1 383	1 383	1 386	1 380	1 382	1 380	1 386	1 383	1 383
C—O 伸缩振动 ν(C—O)	1 233	1 230	1 226	1 223	1 236	1 233	1 242	1 233	1 266	1 263	1 270	1 270
	1 169	1 172	1 179	1 153	1 173	1 179	1 168	1 170	1 169	1 172	1 149	1 149
	1 046	1 043	1 046	1 043	1 146	1 049	1 050	1 047	1 106	1 106	1 046	1 046
	—	—	1 039	—	1 033	—	—	—	1 043	1 039	—	—
C—O 弯曲振动 δ(C—O)	—	—	—	—	976	—	—	—	—	—	—	—
C=C 上 C—H 面外弯曲振动 γ <sub>o. o. p.</sub> (HC=CR)	883	883	873	—	809	886	—	—	—	—	—	—

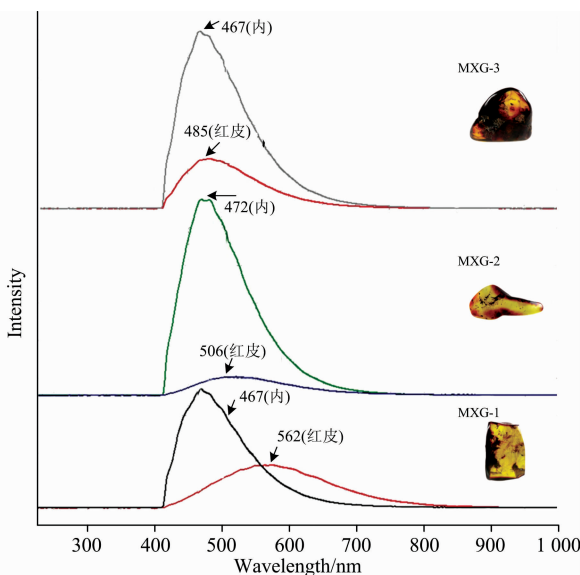


图 11 红蓝料琥珀样品内部及红皮光致发光谱

Fig. 11 Internal and red part photoluminescence spectra of red blue amber samples

2.4 光致发光光谱特征

墨西哥琥珀的光致发光谱图通常为一个多峰叠加而成的平缓的大峰。红蓝料琥珀内部特征谱峰包括 467, 472, 489, 499 和 498 nm, 发光中心主要集中在 467 和 472 nm 处; 红皮特征谱峰包括 562, 506 和 485 nm, 发光中心主要为 562 和 506 nm。红蓝料琥珀内部与红皮发光中心、强度均不相同, 红皮部分的发光强度远远低于内层的发光强度(如图 11)。

黑皮料琥珀特征谱峰包括 489, 488, 462 和 466 nm, 黑皮料与红蓝料琥珀的内部特征谱峰均具 489 nm 的宽发光中心。但黑皮料琥珀的发光强度更高, 且谱峰更加尖锐陡峭(如图 12)。

琥珀在高温有氧环境下, 内部萜类成分(包括酸、酚和琥珀酸酯等)发生氧化, 结构内的不饱和 C=C 被氧化为酸类化合物, 使不饱和和碳碳双键减少, 含氧基团及琥珀的聚合度增加。红蓝料琥珀红皮部分的含氧基团相对浓度高于内部, 是由于琥珀质地细腻, 孔隙率低, 树脂材料对氧的渗透率较低<sup>[8]</sup>, 外界的氧首先于外层发生氧化反应, 导致琥珀在形成过程中红皮的氧化程度比内部强。红皮厚度不均的原因可能是琥珀原石表层不同位置氧渗透率不同, 氧进入内部的



深浅不同,氧化程度不均所致,但导致氧化皮厚薄不均的原因还需进一步考证。对比墨西哥红蓝料琥珀和黑皮料琥珀,红蓝料内部氧化程度高于黑皮料的内部。

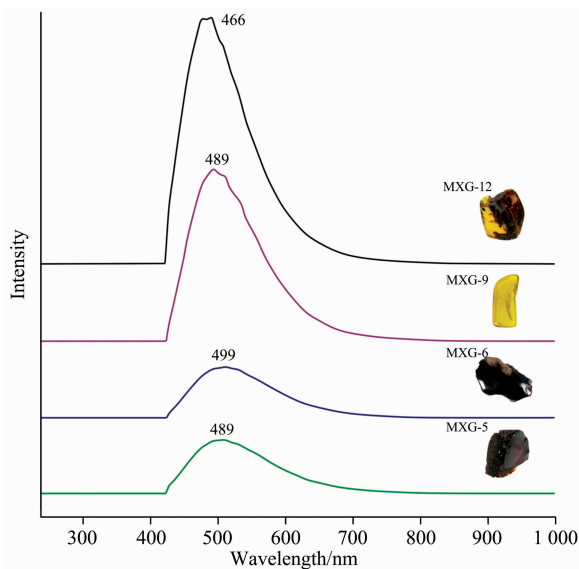


图 12 红蓝料和黑皮料琥珀样品内部光致发光谱图

MXG-5, MXG-6 为红蓝料; MXG-9, MXG-12 为黑皮料

Fig. 12 Internal photoluminescence spectra of red blue amber and black skin amber samples

MXG-5 and MXG-6 are red blue ambers, MXG-9 and MXG-10 are black skin ambers

墨西哥红蓝料琥珀红皮的含氧基团(包括 C=O 官能团)的相对浓度高于内部,红蓝料内部含氧基团的相对浓度也高于黑皮料内部。C=O 属于强致色基团,其浓度的升高可以使琥珀颜色加深<sup>[8]</sup>。同时 C=O 也是一种荧光猝灭剂,可以减弱琥珀的荧光。红蓝料琥珀外层发生氧化反应时,特征荧光谱峰和发光中心会发生偏移,逐渐向波长较长区域(即红光区)发生移动,并且特征谱峰也会相对减弱,最后消失。这是因为 C=O 官能团使红皮部分的荧光发生猝灭,特

征谱线发生频移和强度变化。C=O 与含有未用电子对的原子相连会产生  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁,这种跃迁的摩尔吸光系数很小(约为  $10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),会使琥珀荧光微弱或不发荧光,荧光波长向长波长方向移动<sup>[9]</sup>。随着 C=O 含量的增多,琥珀的紫外荧光会逐渐由强转弱,直至消失,并且琥珀的荧光性质也将脱离内部结构而变得整体均匀。因此墨西哥红蓝料琥珀内部的荧光强度要低于黑皮料琥珀内部。墨西哥红蓝料琥珀的蓝色荧光是由于内部芳香烃在可见光下发生了一系列作用而产生的。目前关于蓝珀荧光物质的推测为蒽、二萘嵌苯、并四苯,大多数学者认为蒽、二萘嵌苯及其衍生物最有可能为蓝珀的发光的原因<sup>[4]</sup>。墨西哥红蓝料琥珀的荧光物质种类还需要进行进一步的分离、提纯和物质成分的检测。

### 3 结 论

(1)墨西哥红蓝料琥珀的常规宝石学特征与黑皮料琥珀基本一致。红蓝料琥珀长波下显示较强的蓝色荧光,红皮部分荧光强度较低,呈弱褐黄色,大面积的红皮会使红蓝料琥珀的整体荧光减弱。

(2)红外光谱显示墨西哥红蓝料红皮部分的含氧基团 C=O 的  $1723 \text{ cm}^{-1}$  及 C—O 的  $1233 \sim 1046 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰强于内层部分,表明红皮含氧基团的相对浓度较高,氧化程度更高。红蓝料琥珀外层呈现深邃的褐红色是由致色基团 C=O 相对浓度较高所致。且红蓝料琥珀内部的氧化程度高于黑皮料的内部。

(3)墨西哥红蓝料琥珀内层部分的发光中心集中在 467 和 472 nm 附近,红皮部分则主要以 562 和 506 nm 为发光中心。随着氧化程度的加深,红蓝料琥珀的特征谱峰和发光中心逐渐向红光区移动,并且红皮部分荧光强度明显低于内层, C=O 对墨西哥红蓝料琥珀红皮部分的荧光起到了猝灭作用。黑皮料琥珀内部特征谱峰具有 489 和 466 nm 两个宽的发光中心,且荧光强度比红蓝料琥珀内部高,是由于红蓝料琥珀中的 C=O 含量较高,使其荧光减弱所致。

### References

- [1] Cunningham A, Gay I D, Oehlschlager A C, et al. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 965.
- [2] López-Morales G, Espinosa-Luna R, Frausto-Reyes C. *Proc SPIE*, 2013, 8873: 887311(doi: 10.1117/12.2024701).
- [3] CHEN Pei-jia, CAO Shu-min(陈培嘉, 曹姝旻). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2004, 6(1): 20.
- [4] Marra L, Serrano S, Thomas A, et al. *Journal of South American Earth Sciences*, 2015, 62: 243.
- [5] Bellani V, Giulotto E, Linati L, et al. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1): 101.
- [6] JIANG Wei-qi, NIE Shu-fang, WANG Ya-mei(江玮琦, 聂淑芳, 王雅玫). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2017, (2): 5.
- [7] Montoro O R, Tortajada J, Lobato Á, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 224: 117.
- [8] WANG Ya-mei, YANG Ming-xing, YANG Yi-ping, et al(王雅玫, 杨明星, 杨一萍, 等). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2010, 12(4): 25.
- [9] BAI Ying, ZHENG Xiao-hua, YIN Zuo-wei(白莹, 郑晓华, 尹作为). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(5): 73.

# Gemological and Spectral Characteristics of Mexican Red Blue Amber

ZHAO Tong<sup>1</sup>, WANG Ya-mei<sup>1,2</sup>, LIU Ling<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1,3\*</sup>

1. Gemmological Institute, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. Gem Testing Center, China University of Geosciences (Wuhan), Guangzhou 510145, China

3. Hubei Engineering Research Center of Jewelry, Wuhan 430074, China

**Abstract** In recent years, Mexican blue amber has become popular and has an increasing market share. Red blue amber is one of the varieties of blue amber, it usually has a maroon oxide surface layer, and the inner amber has blue-green fluorescence under ultraviolet light, so it's also called "red skin blue amber". However, the red blue materials in Mexican amber are very scarce due to the limitation of the formation conditions. In this research, gemological characteristics and spectral characteristics of Mexican red blue amber were studied using gemological routine methods, microscopic observation, infrared spectroscopy and photoluminescence spectroscopy Mexican black skin amber was investigated as a comparison with red blue amber. The red skin of Mexican red and blue amber is often slightly transparent, and its interior is translucent to slightly transparent. The thickness of red skin is uneven, and it is composed of black dots wrapped and flowing. The red part shows weak to no fluorescence under long-wave ultraviolet, and the inside shows strong blue fluorescence. The FTIR absorption peaks at 1 723 and 1 233~1 046  $\text{cm}^{-1}$  in the red part of the red blue amber are respectively caused by oxygen-containing groups  $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{C}-\text{O}$ . The absorption peak caused by  $-\text{CH}_3$  is located at 2 928  $\text{cm}^{-1}$ . The oxygen-containing group  $\text{C}=\text{O}$  is the chromophore that makes red blue amber appears red. The absorption intensity ratio of the  $\text{C}=\text{O}$  peak and  $-\text{CH}_3$  peak of the red blue amber red part is about 4/5, and the inner part is about 2/5~1/2. The oxidation degree of the red part of red blue amber is stronger than the inner part, while the oxidation degree of red blue amber's inside is higher than that of the black skin amber's inside. Photoluminescence spectroscopy results show that the red part of red blue amber has different luminescence centers with the inner part. The luminescence centers of red part are located at 562 and 506 nm, while the inner part mostly emits 467 and 472 nm center. As the degree of oxidation increases, the luminescent center gradually shifts to red spectra region, and the fluorescence intensity is significantly decreases.  $\text{C}=\text{O}$  quenches the fluorescence of Mexican red blue amber. The inner part of the black skin amber has two wide luminescence centers of 489 and 466 nm. The fluorescence intensity of black skin amber inside is higher than that of red blue amber inside. This research provides a basis for the identification of Mexican red blue amber and is beneficial for readers to distinguish Mexican red blue amber from other origins and other varieties. It has important theoretical significance and market application value.

**Keywords** Red blue amber; Mexico; Infrared spectroscopy; Photoluminescence spectroscopy; Fluorescence

(Received Aug. 18, 2020; accepted Dec. 9, 2020)

\* Corresponding author