

# 印度尼西亚化石树脂的光致发光特征研究

李盈盈<sup>1</sup>, 张志清<sup>1\*</sup>, 吴晓红<sup>2</sup>, 沈锡田<sup>1\*</sup>

1. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

2. 上海海关工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135

**摘要** 紫外灯下, 化石树脂常见荧光现象, 但其磷光现象仍有待表征与研究。将印度尼西亚产出的类似多米尼加蓝珀的化石树脂分为白色包体(Part I)、暗色包体(Part II)和基底(Part III)三个部分, 使用红外光谱确定其植物来源, 借助三维荧光光谱仪表征化石树脂的光致发光现象(包括荧光和磷光), 并探讨印尼化石树脂发光现象随地质过程变化的规律。红外光谱中 1 384, 1 377 和 1 367  $\text{cm}^{-1}$  的振动峰表征所研究的化石树脂来源于龙脑香科植物。印尼化石树脂的 Part I~III 中均存在 3 种特征荧光峰: 紫外区 330~380 nm、近紫外区 388 nm 和蓝绿光区 446, 474 和 508 nm, 分别可被 235, 330 和 440 nm 光有效激发; 进一步推测可见光区荧光来源于两种不同的发光物质, 两者在白色包体、暗色包体和基底中相对含量不同。同时, 暗色包体和基底的磷光最强峰在 537 nm 附近和磷光寿命长达 100 ms, 比白色包体的 430 nm 磷光峰更强且衰减时间更长, 贡献了印尼化石树脂的黄绿色磷光。结合前人火山活动刺激树脂的产生和还原环境促进芳构化作用的观点, 推测印尼化石树脂中白色包体、暗色包体和基底的三维荧光光谱和磷光光谱可有效说明基底部分芳构化程度高于暗色包体, 白色包体芳构化最低。

**关键词** 印度尼西亚化石树脂(柯巴树脂); 傅里叶变换红外光谱; 荧光光谱; 磷光光谱

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)03-0814-07

## 引言

化石树脂由数百万年前植物分泌的树脂埋藏于地下经过漫长的地质作用形成, 广泛分布于世界各地, 主要组成元素是 C, H 和 O。根据成熟度的不同, 化石树脂分为琥珀和柯巴树脂, 后者成熟度较低。新鲜树脂的产量与植物种属、地理环境、火山活动和气候类型有关, 树脂化学成分与植物种属、沉积环境有关<sup>[1-2]</sup>。沉积环境中的氧化/还原气氛和温压条件会影响新鲜树脂成熟为化石树脂的速率。

目前, 印度-澳大利亚群岛发现了大量柯巴树脂, 学者对它们的研究主要借助光谱学仪器和分析来揭秘该地区柯巴树脂的化学成分、物质结构、物理性质等信息。Kocsis 等使用傅里叶红外光谱分析出产自婆罗洲文莱地区不同地层的化石树脂的植物源主要为龙脑香科植物<sup>[3]</sup>。Simoneit 等使用气相色谱-质谱联用仪, 分析了中新世婆罗洲化石树脂的萜烯类组分以及化石树脂的植物来源<sup>[2]</sup>。Kosmoswska-Ceranowicz

等学者使用红外、拉曼和 X 射线衍射等仪器分析了苏门答腊岛与婆罗洲化石树脂中的包裹体, 推测了树脂形成年代的古地理环境<sup>[4]</sup>。

Naglik 等对苏门答腊岛产出的由三种不同外观树脂交织而成的化石树脂进行了红外和拉曼光谱测试, 并对三种物质可能经历的形成过程进行了推测<sup>[5]</sup>。

光致发光是化石树脂发光特性之一, 对于印度尼西亚(下简称印尼)的化石树脂, 前人鲜少借助荧光光谱剖析化石树脂物质成分与发光特征的关系。经前期观察, 印尼化石树脂表现出不同部分荧光与磷光的差异, 化石树脂能在长波紫外灯下产生荧光与磷光, 印尼化石树脂在长波紫外光的照射下, 呈现出了强烈的蓝色荧光。工作中收集了来自印度尼西亚苏拉维西岛的六块化石树脂样品, 进行了红外光谱、三维荧光光谱测试, 旨在通过分析印尼化石树脂的荧光与磷光光谱特征, 结合内含物、红外光谱特征来探究印尼树脂的光致发光性质与分子结构之间的关系, 阐述印尼化石树脂可能的发光机理, 为解释树脂的石化过程提供新的视角。

收稿日期: 2021-02-08, 修订日期: 2021-04-17

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项目(CIGTWZ-2021011)资助

作者简介: 李盈盈, 女, 1998 年生, 中国地质大学(武汉)珠宝学院硕士研究生 e-mail: yinyi@cug.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: shenxt@cug.edu.cn; zhangzhiqing@cug.edu.cn

# 1 实验部分

## 1.1 样品

6 块印尼化石树脂样品编号为 IN-1—IN-6，体色均为棕色，可见树脂光泽和典型的贝壳状断口。当强白光照射样品表面时，产生与多米尼加蓝珀相似的蓝色外观，如图 1。宏观肉眼观察可见内部呈流纹状分布的板状、球状的白色和深褐色包体。参考 Beata Naglik 等描述，根据外观差异把同一块样品分成三个部分：白色包体(Part I)、暗色包体(Part

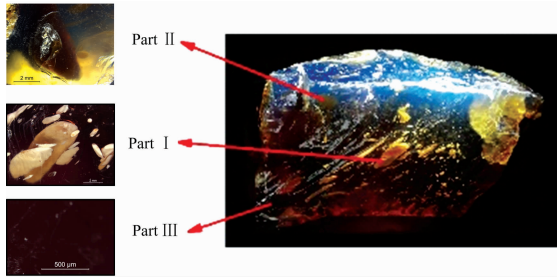


图 1 强白光照射引起 IN-5 的蓝色外观，清晰可见样品中白色包体(Part I)、暗色包体(Part II)和基底(Part III)  
 Fig. 1 The blue appearance of IN-5 when under a strong white light. It was divided into three parts: white inclusions (Part I), dark inclusions (Part II) and basal body (Part III)

II)、棕色基底(Part III)进行研究<sup>[5]</sup>，见图 1。样品 IN-1 中有大量密集的针尖状白色包体与棕色基底混合，因此不做区分。IN-2 和 IN-4 有白色包体但无暗色包体。IN-3、IN-5 和 IN-6 中同时有暗色包体和白色包体。

## 1.2 仪器及参数

样品在中国地质大学(武汉)珠宝学院测试与分析中心完成所有测试。包括显微包裹体特征观察、中红外光谱采集和氙灯光致发光(荧光和磷光)光谱测试。

采用 Bruker Vertex 80 红外光谱仪，样品粉末：KBr 粉末以约 1：100 的比例制成 KBr 压片，透射模式测试白色包体和基底的红外谱图特征。

使用尖锐工具分别刮取每块样品中三个部分的粉末，置于 JASCO FP8500 荧光光谱仪固体测样附件上收集三维荧光光谱、磷光光谱和磷光衰减光谱。三维荧光光谱设置测试条件为激发带宽 5 nm，发射带宽 1 nm，扫描速度 2 000 nm·min<sup>-1</sup>，响应时间 10 ms，激发波长测试范围为 220~550 nm，发射波长测试范围是 240~750 nm。

磷光光谱测试设置条件为激发波长 365 nm，带宽 5 nm，扫描范围为 375~750 nm。测试最强磷光峰的衰减曲线：激发波长和带宽保持不变，斩波器最大周期 400 ms，延迟时间 108 ms，检测 108~290 ms 内样品磷光强度的变化，累积测试 100 次。磷光寿命是指移除激发光源后，物质的发光强度降至激发时的最大发光强度的 1/e 所需要的时间，对磷光衰减光谱采用指数函数拟合计算磷光寿命<sup>[6]</sup>。

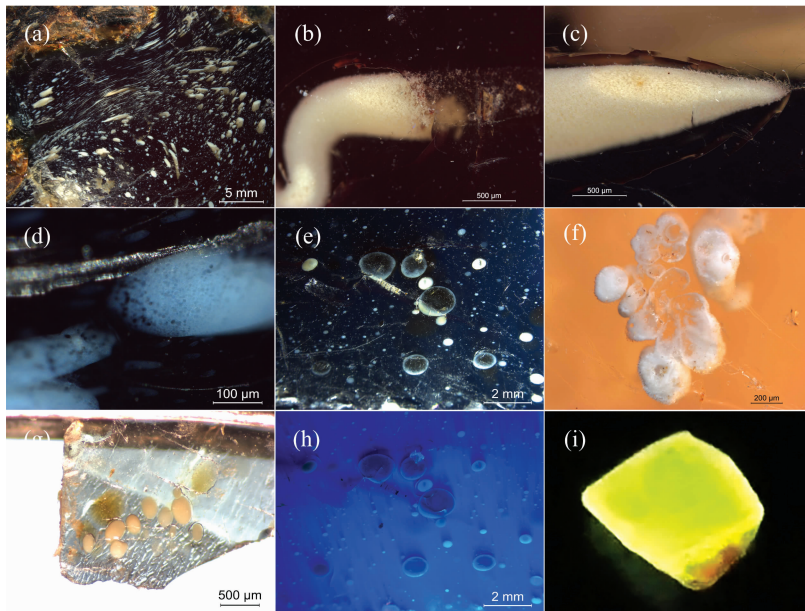


图 2 显微包裹体特征细节

(a)：流动状分布的白色包裹体；(b)，(c)：面包渣状的白色包体；(d)：泡沫状的白色包体；(e)：暗色包体被白色物质包围；(f)：花瓣状的白色包体；(g)：独立的白色和暗色包体被基底直接包裹；(h)：样品 IN-3 各部分在长波紫外灯(365 nm)下的荧光现象；(i)：样品 IN-4 在长波紫外灯激发下发射的黄绿色磷光

Fig. 2 Images of the inclusion details

(a): The fluid-like white inclusions; (b), (c): The crumb-like white inclusions; (d): The flat-shaped inclusions with spongiform structures; (e): The fried-egg-like dark inclusions with white rims; (f): Cavity-like white inclusion with flower-like structure; (g): The isolated dark and white inclusions in the basal body; (h): Fluorescence of Part I—III in IN-3 under a 365 nm ultraviolet light; (i): Bright greenish-yellow phosphorescence from IN-4 fragment excited by a 365 nm ultraviolet light

## 2 结果与讨论

### 2.1 包裹体与发光性质

显微观察包裹体特征: Part I 呈整体流动状分布的白色不透明的圆形或细长的椭圆状[图 2(a)], 可见内部面包渣状[图 2(b, c)]或泡沫状结构[图 2(d)]。Part I 内部被基底或暗色部分液滴充填[图 2(e)]。IN-6 中白色包体还呈花瓣状[图 2(f)]。半透明暗色部分(Part II)有时直接被基底包裹[图 2(g)]。棕色透明的基底会包裹上述白色和暗色包体。

光致发光特征: 在长波紫外光(365nm)下, 印尼化石树脂整体显现明亮的蓝色荧光, 短波紫外灯下样品荧光较弱。同一样品中, 三个部分的荧光有所差异[图 2(h)], 基底部分的荧光明显强于白色包体和暗色包体部分, 暗色包体的荧光颜色可能受到其本身深色体色的影响而呈现暗棕色。在 365 nm 光源激发下, 样品可发射达数秒、明亮的黄绿色磷光[图 2(i)], 且在一定范围内, 磷光强度和持续时间随照射时长而增加。

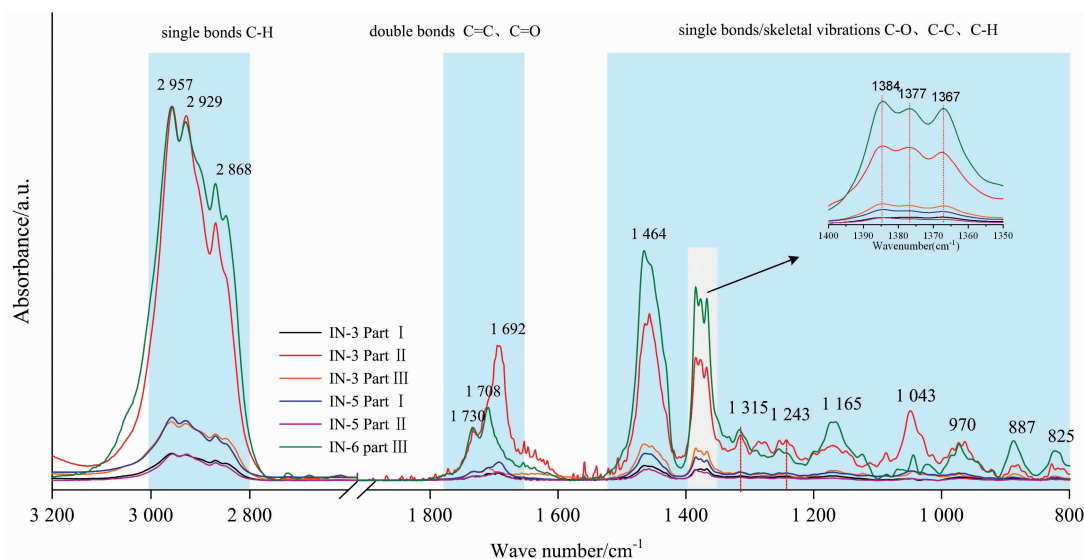


图 3 印尼化石树脂的红外吸收光谱<sup>[3, 5]</sup>

Fig. 3 FTIR spectra of IN-3, IN-5, and IN-6

### 2.3 荧光特征

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。印尼化石树脂样本在长波紫外光激发下发射强烈的蓝色荧光, 三维荧光光谱中出现了 3 种主要的特征荧光峰, 分别位于可见光(380~750)和紫外光(240~380)区。样品中白色包体(Part I)、暗色包体(Part II)和基底(Part III)的三维荧光光谱如图 4(a-c)所示。

紫外区间, 样品在 235 nm 激发下有 334 和 344 nm 的微弱荧光发射, 该发射峰同样出现在缅甸琥珀中<sup>[7-8]</sup>。可见光区内, 所有样品在 446, 474 和 508 nm 处有三个特征的发射峰, 可被 440, 415 和 395 nm 的激发光有效激发。蓝区 446 nm 的强度最大, 474 nm 次之, 508 nm 最弱。该组三个特征

### 2.2 红外光谱

白色包体、暗色包体和基底的红外光谱和峰位归属如图 3 所示, 最强吸收峰在 3 000~2 900  $\text{cm}^{-1}$  之间, 有一对双峰 2 957 和 2 929  $\text{cm}^{-1}$ , 其次是位于 2 868  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 三者由脂肪族 C—H<sub>2</sub> 基团中的 C—H 伸缩振动与 C—H<sub>3</sub> 中的 C—H 伸缩振动引起的。

指纹区: 1 400~1 200  $\text{cm}^{-1}$  区是 C—O 和 C—C 单键和骨架振动区域。1 384  $\text{cm}^{-1}$  附近存在三个峰, 分别是 1 384, 1 377 和 1 367  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 1 384  $\text{cm}^{-1}$  吸收最强, 见图 3 中右上角插图。在 1 800~1 600  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 1 730  $\text{cm}^{-1}$  与酯类羰基 C=O 振动有关, 1 708 和 1 692  $\text{cm}^{-1}$  与羧酸类的羰基 C=O 振动有关。1 464 与 1 384  $\text{cm}^{-1}$  分别由脂肪族中 C—H 的反对称弯曲与对称弯曲振动引起; 1 243  $\text{cm}^{-1}$  处的 C—O 单键伸缩振动峰则与酯类有关; 1 165 和 1 043  $\text{cm}^{-1}$  可归属于 C—O 单键的伸缩振动; 970  $\text{cm}^{-1}$  处是 C—O 弯曲振动的吸收峰; 887  $\text{cm}^{-1}$  是柯巴树脂的典型吸收峰, 由 C=C 双键连接的 C—H 面外弯曲振动引起。825  $\text{cm}^{-1}$  推测可能是芳环上 C—H 振动引起的吸收峰<sup>[5]</sup>。

峰也出现在墨西哥、缅甸和多米尼加蓝珀中<sup>[8-9]</sup>。此外, 在 330 nm 激发光下, 白色包体、暗色包体和基底在近紫外区 388 nm 附近有一宽的发射峰。

根据发射光谱与激发光谱的镜像对称关系<sup>[6, 10]</sup>, 446, 474 和 508 nm 的三个特征峰源自于同一荧光物质基态的不同振动能级。因此, 把 440 nm 激发下的 446 nm 发射峰与 330 nm 激发下的 388 nm 发射峰的发光强度做比值, 记作  $\text{Int.}_{(446 \text{ nm}/388 \text{ nm})}$ 。对比同一化石树脂的三个部分的  $\text{Int.}_{(446 \text{ nm}/388 \text{ nm})}$  值[图 4(d)]可发现, 446 nm 特征发射峰的相对强度依 Part I, Part II 和 Part III 的顺序不断增强, 388 nm 反序增强。说明在强白光照射下, 样品的蓝色外观特征主要由基底的蓝色荧光贡献。

2.4 磷光特征

365 nm 紫外光照射时间延长会增强样品整体的磷光强

度, 见图 5(a)。当所有样品用 365 nm 紫外光源照射 10 s 后, 它们的磷光光谱如图 5(b-f)所示。在同一样品中, 白色包体

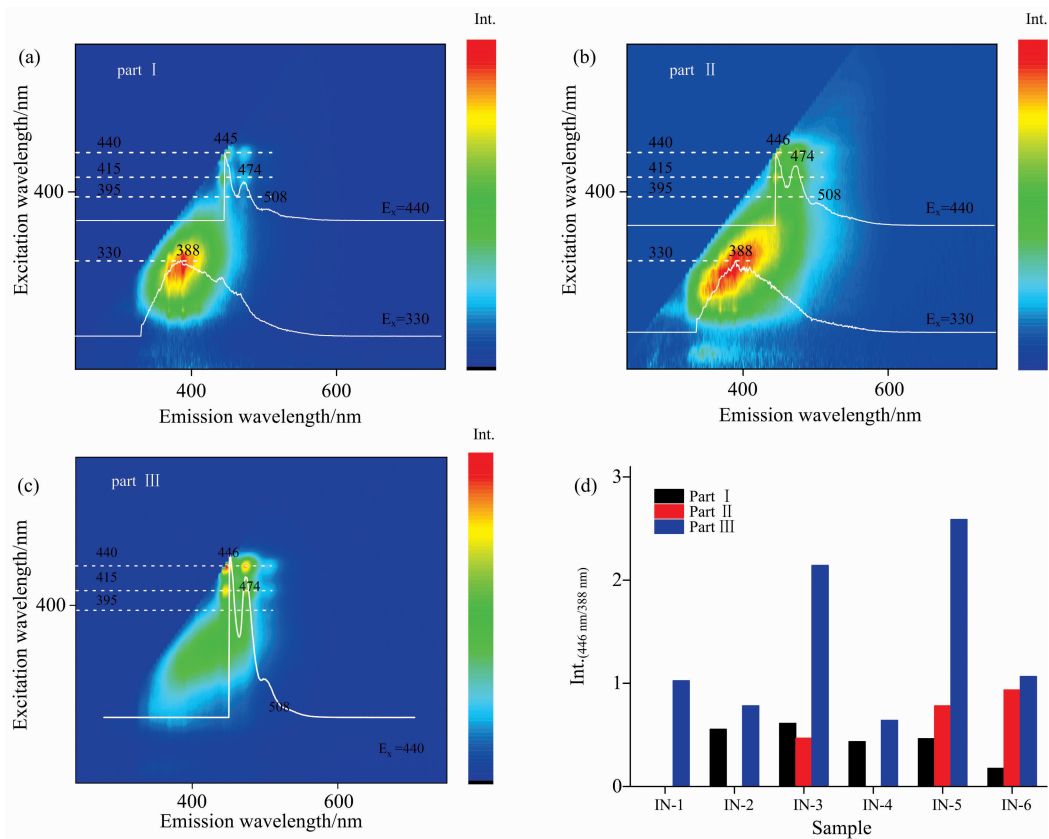


图 4 IN-5 号样品三部分的三维荧光等高线图 [(a): Part I ; (b): Part II ; (c): Part III] ; 466 和 388 nm 荧光峰的强度比值柱状图 (d)

Fig. 4 3D fluorescent patterns of three parts from IN-5 sample [(a): Part I ; (b): Part II ; (c): Part III] and bar graph of the ratio of the emission intensity at 446 and 388 nm (d)

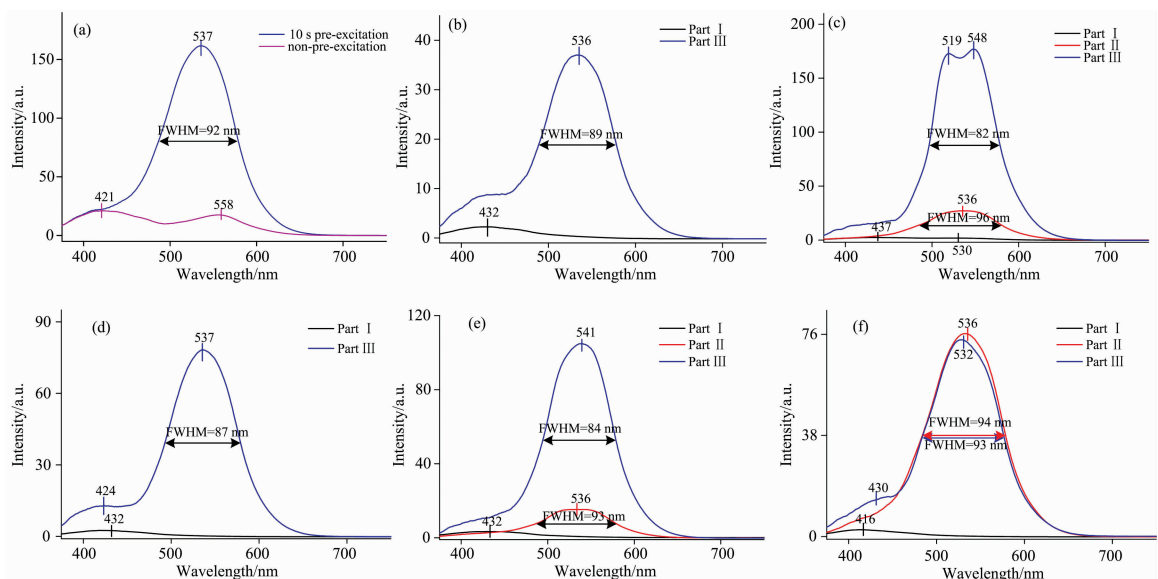


图 5 (a) 光源照射时间对样品 IN-1 磷光光谱的影响; (b) — (f) IN-2—IN-6 中三部分的磷光光谱

Fig. 5 Phosphorescence curves and the full width at half maximum (FWHM) in three parts. (a) IN-1 emits stronger phosphorescence by the duration of 365 nm excitation increasing; (b) — (f) Phosphorescence curves and the FWHM of three parts in IN-2—IN-6, respectively

(Part I) 的磷光最弱, 暗色包体(Part II) 次之, 基底(Part III) 磷光最强。基底(蓝线)的磷光范围为 460~650 nm, 最强峰在黄绿区 537 nm 附近, 半峰宽(FWHM)可达 92 nm, 同时在 430 nm 附近有一弱磷光峰。深色包体(红线)的最强磷光峰也以 536 nm 为中心, 半峰宽更宽, 达 96 nm。所有白色包体(黑线)的磷光整体较弱, 且最强峰在蓝紫区 430 nm 附近, 但 IN-3 还有 530 nm 的磷光峰。

基于时间分辨磷光光谱, 在拟合收敛的前提下, 使拟合优度  $R^2$  趋近于 1, 分别计算每个样品三个部分的磷光衰减时间(即磷光寿命)。选用双指数函数的拟合效果较好, 拟合结果如表 1 所示, 每个磷光峰有两个寿命, 记作  $\tau_1$  和  $\tau_2$ 。白色部分和基底在 430 nm 附近的磷光峰, 寿命  $\tau_1$  在 4.45~5.43 ms, 寿命  $\tau_2$  在 44.82~63.41 ms。由于测试仪器的限制, 深色包体 536 nm 磷光峰的实际寿命比  $\tau_1$ : 10.53~15.65 ms 和  $\tau_2$ : 96.74~109.31 ms 长。基底在 537 nm 附近磷光峰的实际寿命也比  $\tau_1$ : 10.73~21.18 ms 和  $\tau_2$ : 110.48~155.80 ms 要更长。IN-3 白色包体的 530 nm 磷光峰寿命  $\tau_1$  和  $\tau_2$ , 分别为 9.97 和 85.37 ms。总体来看, 白色部分磷光明显弱且寿命短于深色部分和基底部分, 因此样品的黄绿色磷光主要来源于深色部分和基底, 其中  $\tau_2$  贡献了长磷光现象。

表 1 双指数函数拟合计算各样品的 Part I, II 和 III 的磷光峰寿命和拟合优度  $R^2$

Table 1 List of the calculated phosphorescence lifetimes of Parts I to III, and each  $R$ -squared ( $R^2$ )

	波长/nm	$\tau_1$	$\tau_2$	$R^2$
IN-1 Part III 基底	421	4.45	63.41	0.993
	537	18.13	129.78	0.998
IN-2 Part I 白色包体	432	5.15	57.60	0.979
IN-2 Part III 基底	541	12.53	110.48	0.991
IN-3 Part I 白色包体	437	4.85	45.26	0.984
	530	9.97	85.37	0.934
IN-3 Part II 暗色包体	536	15.65	105.59	0.993
IN-3 Part III 基底	519	10.73	131.46	0.996
	548	21.18	155.80	0.997
IN-4 Part I 白色包体	432	5.05	49.57	0.986
IN-4 Part III 基底	424	4.47	51.85	0.991
	548	19.53	132.83	0.996
IN-5 Part I 白色包体	432	4.62	44.82	0.990
IN-5 Part II 暗色包体	536	10.53	96.74	0.988
IN-5 Part III 基底	541	13.03	122.68	0.996
IN-6 Part I 白色包体	416	4.87	50.56	0.982
IN-6 Part II 暗色包体	536	13.32	109.31	0.996
IN-6 Part III 基底	430	5.43	61.01	0.988
	532	15.8	151.88	0.994

印尼化石树脂的磷光现象虽然与帅长春、Jiang 等报道的缅甸琥珀“留光”现象类似<sup>[11-12]</sup>, 但磷光最强峰波长和磷光寿命有所差异。

## 2.5 植物来源的确定

据相关研究, 印度-澳大利亚群岛地区(包括印度尼西亚)的化石树脂主要由新第三纪(距今约 65—2.6 百万年)的

龙脑香科(Dipterocarpaceae)树木分泌<sup>[3]</sup>。龙脑香科植物仍是婆罗洲地区主要的树种与树脂来源, 少部分是南洋杉科(Araucariaceae)的 *Agathis borneensis* 与紫树科(Nyssaceae)植物<sup>[3]</sup>。本文样品红外光谱在 1 390~1 360  $\text{cm}^{-1}$  有三个峰, 1 384  $\text{cm}^{-1}$  吸收最强, 与 Kocsis 与 Simoneit 的结论一致<sup>[2-3]</sup>, 指示出印尼化石树脂样本的 Dipterocarpaceae 植物源, 属于骨架结构为 cadinene 的 Class II。

## 2.6 发光现象产生的原因

化石树脂化学成分的复杂性导致其具体的荧光物质至今没有统一论。Bellani 等根据荧光光谱和寿命推测多米尼加蓝珀发出蓝色荧光的物质是芳香烃——茛<sup>[13]</sup>, 但 Chekryzhov 等对俄罗斯库叶岛的蓝珀进行研究时, 推翻了茛的观点, 认为可能是萹产生的蓝色荧光, 此结论却未得到证实<sup>[14]</sup>。

本文红外光谱图 3 中存在可能由芳环上 C—H 振动引起的 825  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰, 该峰说明本研究样品中含有芳香族物质, 其中的芳环结构提供了样品在紫外光激发下发射荧光的共轭双键结构基础<sup>[10]</sup>。结合三维荧光光谱测试结果, 样品与多米尼加蓝珀有相同的 446, 474 和 508 nm 发射峰和对应的最佳激发波长 440, 415 和 395 nm, 据此推测本样本中有和与多米尼加蓝珀相同的引起蓝色荧光的芳香族化合物。

图 4(d)展示的 Int. (<sub>446 nm/388 nm</sub>) 值在同一化石树脂中不同部分的变化规律说明, 印尼化石树脂中还有引起 388 nm 宽荧光峰的其他发光物质。产生 446, 474 和 508 nm 三组发射峰的发光物质和产生 388 nm 发射峰的其他荧光物质, 在同一样本三个部分中相对含量有差异。前者在白色包体中含量最低, 在基底中含量最高。而后者在白色包体中相对含量最高, 基底中最低。不过, 确定印尼化石树脂中荧光物质的化学成分, 仍需进一步的化学实验分析。

虽然帅长春等提出缅甸琥珀的“留光”现象与其内部含有较高的硫元素与钙元素形成的长余辉硫化类似物有关, 但并未确定内部物质成分的化学组成和结构特征<sup>[11]</sup>。因此, 印尼化石树脂的磷光现象机理也待进一步研究。

## 2.7 发光现象变化反映地质过程

印尼化石树脂的产生集中在火山活动活跃的中新世(距今约 23—5.33 百万年), 古大气成分的变化影响了光照的渗透性与空气的导热性, 火山沉积物干扰树木的生理活动, 触发树木防御机制, 增加了树脂的产量。Kosmoswska-Cer-anowicz 等通过苏门答腊岛与婆罗洲岛化石树脂内的方解石、黄铁矿、火山玻璃等典型火山爆发产物, 进一步论证了火山活动造就中新世大量树脂产生这一观点<sup>[4]</sup>。Simoneit 和 Kocsis 等学者也同样提出印尼树脂的形成与中新世的火山活动有关<sup>[2-3]</sup>。本研究中样本内部也具有泡沫状包裹体, 推测可能是火山活动造成。流动状分布的白色椭圆形包裹体聚集于树脂基底, 表明白色部分形成于缓慢流动的低粘度树脂中。白色包体与基底界限分明可能由树脂在分泌过程中大量包裹的气体包体引起。以上宏观特征说明古气体包体出现在初期树脂中, 后期沉积过程中树脂基底与内部气体包体的微环境发生反应, 消耗了某些物质形成了白色部分, 致使气体包体内部压强减弱, 同时外部压力随沉积作用而逐渐增大, 初期

包裹的气体包体最终被压扁，在周围形成了应力圈和应力裂纹[图 2(c)]。中间的暗色包体[图 2(e)]可能是由于后期气体包体成分的改变所造成。

Naglik 等提出经过漫长时间和适宜温压条件下，树脂中 cadinene 被逐渐芳构化形成芳香族物质<sup>[5]</sup>。由于还原环境有利于芳构化，沉积在沼泽体系中的树脂基底处于还原条件的时间长，所以芳构化程度高，芳香类物质含量也高<sup>[5]</sup>，而气体包体中的古大气因含有氧气而营造了一个氧化的微环境使得气泡周围树脂发生初期反应，从而影响了后期气泡内部漫长沉积过程中的芳构化作用。从图 4(d)中可以看出产生 446 nm 发射峰和 388 nm 发射峰的发光物质，在白色包体、暗色包体和基底中的相对含量有不同，说明还原环境(基底和暗色包体)更有利于前者发光物质的形成。同时，白色包体、暗色包体和基底的磷光谱图也显示了三者 430 nm 磷光峰和 537 nm 磷光峰的差异，揭示了还原环境更有利于 537 nm 磷光物质的产生。因此，化石树脂沉积在宏观的还原环境中使其更容易发生芳构化，从而促进了强荧光和长磷光现象的产生。

## References

- [1] Seyfullah L J, Beimforde C, Dal Corso J, et al. *Biological Reviews*, 2018, 93(3): 1684.
- [2] Simoneit B R, Oros D R, Karwowski A, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 221: 103430.
- [3] Kocsis L, Usman A, Jourdan A, et al. *Earth-Science Reviews*, 2020, 201: 103005.
- [4] Kosmoswska-Ceranowicz B, Sachanbiński M, Lydzba-Kopczyńska B. *Baltica*, 2017, 30(1): 55.
- [5] Naglik B, Kosmowska-Ceranowicz B, Natkaniec-Nowak L, et al. *Minerals*, 2018, 8(3): 95.
- [6] Lakowicz J R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3<sup>rd</sup> ed, New York: Springer Science & Business Media, LLC, 2006.
- [7] JIANG Xin-ran, ZHANG Zhi-qing, WANG Ya-mei, et al(蒋欣然, 张志清, 王雅玫, 等). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2019, 21(5): 1.
- [8] ZHANG Zhi-qing, JIANG Xin-ran, WANG Ya-mei, et al(张志清, 蒋欣然, 王雅玫, 等). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2020, 22(3): 1.
- [9] WANG Ya-mei, JIANG Xin-ran, ZHANG Zhi-qing(王雅玫, 蒋欣然, 张志清). *Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志)*, 2019, 21(6): 1.
- [10] XU Jin-gou, WANG Zun-ben(许金钩, 王尊本). *Fluorophotometric Analysis(荧光分析法)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2016.
- [11] SHUAI Chang-chun, YIN Zuo-wei, XUE Qin-fang, et al(帅长春, 尹作为, 薛秦芳, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(4): 1174.
- [12] Jiang Xinran, Zhang Zhiqing, Wang Yamei, Y W. *The Journal of Gemology*, 2020, 37(2): 144.
- [13] Bellani V, Giulotto E, Linati L, et al. *Journal of Applied Physics*, 2005, 016101. doi: 10.1063/1.1829395.
- [14] Bechtel A, Chekryzhov I Y, Nechaev V P, et al. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 167: 176.

## 3 结 论

(1)红外光谱中测得 1 384, 1 377 和 1 367  $\text{cm}^{-1}$  的振动峰, 证明六块印尼化石树脂样本来源于龙脑香科植物。

(2)印尼化石树脂中有 3 种主要的特征荧光峰: ① 235 nm 激发的紫外 330~380 nm 内发射; ② 440, 415 和 395 nm 有效激发的 446, 474 和 508 nm 荧光峰; ③ 330 nm 激发 388 nm 附近的宽发射峰。同一样品中 Part I—III 荧光差异指示出可见光区的荧光来源于两种不同的发光物质; 在 Part I—III 中两者相对含量不同说明各部分芳构化程度有基底 > 暗色部分 > 白色包体的规律。

(3)印尼化石树脂的常温黄绿色磷光在一定程度上随激发时间的增长而增强。磷光波长在 460~650 nm 范围内以 536 nm 为中心, 主要来自暗色包体和基底, 白色包体几乎没有贡献。暗色包体与基底的最强磷光峰寿命相似, 可长达 100 ms, 显著区别于白色包体的寿命约 50 ms 的 430 nm 附近的弱发射峰。磷光谱也可指示同一化石树脂中三部分具有芳构化程度上的区别。

## Photoluminescence in Indonesian Fossil Resins

LI Ying-ying<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-qing<sup>1\*</sup>, WU Xiao-hong<sup>2</sup>, Andy Hsitiesh Shen<sup>1\*</sup>

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

2. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing Shanghai Customs, Shanghai 200135, China

**Abstract** Generally, fossil resins emit distinct fluorescence under ultraviolet illumination. However, their phosphorescence remains to be characterized. In this paper, six Indonesian fossil resins similar to the Dominican blue amber, are further divided into three parts: white inclusions (Part I), dark inclusions (Part II), and basal body (Part III). By the infrared spectrometer, three vibration peaks at 1 384, 1 377, and 1 367  $\text{cm}^{-1}$  indicate that these Indonesian fossil resins were derived from the Dipterocarpaceae plant. Firstly, we investigated three-dimensional fluorescence contours from three parts in Indonesian fossil resins. The results show the emission wavelengths covering the 330~380 nm ultraviolet area (excited by 235 nm), the 388 nm (excited by 330 nm), and the 446, 474 and 508 nm in the blue-green area (all excited by 440, 415 and 395 nm). It suggested at least two fluorophores contributing to the visible-range fluorescence. The relative concentration of these two fluorophores varies from Part I to Part III. Additionally, Indonesian fossil resin (copal) radiated a bright greenish-yellow phosphorescence when irradiated with a 365 nm ultraviolet light. Part II & III have a strong phosphorescence covering 460~650 nm with an emission center at 537 nm, while Part I is close to 430 nm. The lifetime of 537 nm emission lasts more than 100 ms, while that of 430 nm emission is about 50 ms. These luminescence differences indicate that Part II & III underwent more aromatization than Part I in the fossilization process.

**Keywords** Indonesian fossil resin (copal resin); Fourier transform infrared spectra; Fluorescence spectra; Phosphorescence spectra

(Received Feb. 8, 2021; accepted Apr. 17, 2021)

\* Corresponding authors