# 藍珀的致色成因初探 Preliminary Study in Colouration of Blue Amber

## 黃嬋媛 趙毅 張紅清 施光海 王妍

中國地質大學(北京)珠寶學院,北京 100083

Abstract: In recent years, blue amber, recognized as a special variety of amber, has been well received in the market, where its perfect colour, particular attributes, inclusions and so on are much admired. Blue amber not only has a yellow body colour, but also shows a rich blue surface phosphorescence on dark backgrounds and under normal light. In seeking the causes of this special phenomenon, we tested some amber with conventional gem-instruments, FTIR, ultraviolet visible-spectrophotometer and SAXS, and were able to make some in-depth analysis of the results. Comparing the blue and non-blue amber spectra, we found some peak differences. Testing with the gemmological crossed polariscope and SAXS showed that the structure of amber is not the main cause of its colouration. Rather, our tests and analysis, as well as our previous research, all indicated that its colour was related to the special nature of its compositions and structure.

關鍵詞:藍珀;成因;成分;多米尼加

# 一、概述

市場上的藍珀多來自於多米尼加和墨西哥。 研究認為 (Iturralde-Vinent and MacPhee, 1996) 藍珀形成於第三紀 (16~65Ma),其年 齡小於緬甸琥珀(~98.79±0.62Ma) (Shi et al., 2012),Lagenheim (1964) 用紅外光譜儀分析發現,墨西哥與多米尼加的琥珀是由一種葉子與榕樹頗似的豆科古植物Hymenaea protera sp.n所分泌的樹脂經過石化所形成(施加辛等,2008)。多米尼加琥珀屬於晚第三紀的漸新世—中新世,主要礦區位於多米尼加北部山區的Cordillera和Cotui以及東部的Sabana(彭國禎等,2006)。

將藍珀放置於深色背景中,可在自然光及紫外光下觀察到其表面的藍綠一藍色色調;如果入射光線為不含紫外區波長的光,則只可觀察到藍珀金—金棕色體色。Liu et al.(2014)對多種尼加藍珀的顏色推行研究認為,藍珀的這種的顏色特徵為一種被紫外光線所激發的說明象,且該現象僅發生於表面。這一研究成果否定了之前藍珀藍綠色調為暈彩色的說法(Nassau, 1983)。國內學者對於藍珀所具有的這種罕見顏色特徵的成因存在兩種不同的看法。

本次研究中對藍珀的光譜特徵進行分析,並與 不具有藍色色調的琥珀進行對比,從結構和成 分等因素對藍珀顏色成因進行探討,對藍珀的 致色成因提供新的認識。

## 二、實驗樣品

本文共選用16塊琥珀樣品,來自三個產地:多米尼加,編號DM-1~DM-22;緬甸,編號MA-1~MA-13;墨西哥,編號MEA-02-4~MEA-03-1。其中,DM-1,M-3,M-11,DM-12,MEA-03-1為藍珀,其餘樣品不具有藍色色調,為方便起見,在本文中被稱為"非藍珀"。樣品的實石學特徵如表1。依據實驗目的、狀況的不同,選擇具有代表性的琥珀樣品進行實驗測定。

# 三、實驗過程及分析

#### (一) 紅外光譜測定

紅外光譜測試採用選用樣品DM-11(藍珀)、DM-21、MA-11、MEA-03(非藍珀)。試驗採用儀器為BRUKER TENSOR 27型傅里葉變換紅外光譜儀。試驗使用溴化鉀壓片法:樣品1mg,溴化鉀粉末用量150mg,混合研磨至200目,壓片成型後迅速進行測試。樣品測試前,取150mg溴化鉀純粉末研磨壓片,測定其光譜以去除測試樣品光譜中水的吸收峰。測試

				CHH 12 25 H 1 11		
編號	產地	體色	透明度	表色	描述(斷口等)	
DM-1	多米尼加	黄色	透明	強藍色		
DM-2	多米尼加	黃色	透明	無		
DM-3	多米尼加	黃色	透明	中等藍色		
DM-11	多米尼加	黃色	透明	強藍色	內部多黑色包體	
DM-12	多米尼加	黃色	透明	強藍色	帶有皮	
DM-21	多米尼加	黃色	透明	無	內部有裂隙,且裂隙處可見干涉色	
DM-22	多米尼加	黃色	透明	無	內部有裂隙,且裂隙處可見干涉色	
MA-1	緬甸	深棕色	微透明	微弱		
MA-2	緬甸	棕色	透明	微弱	內部可見固體包體及氣液包體	
MA-3	緬甸	棕色	透明	微弱	表面磨損,內部有一處大裂隙	
MA-4	緬甸	黃色	透明	微弱		
MA-11	緬甸	黃色	透明	無	塊度很小的不規則碎塊	
MA-12	緬甸	黃色	透明	無	塊度很小的不規則碎塊	
MA-13	緬甸	黃色	透明	無	塊度很小的不規則碎塊	
<b>MEA-02-4</b>	墨西哥	黃色	透明	無		
MEA-03-1	墨西哥	黃色	透明	無	内部有一大的裂隙,有大量棕色固体包体	

表1 琥珀樣品的寶石學特徵

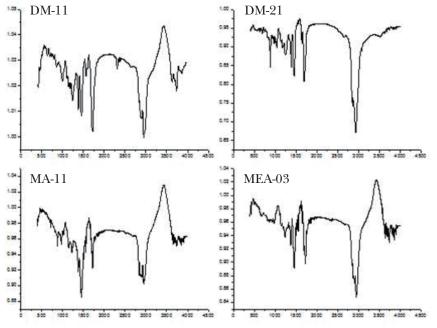


圖1 藍珀與非藍珀的紅外光譜(溴化鉀壓片法)

條件:掃描16次,分辨率為4cm<sup>1</sup>,掃描範圍為4000~400cm<sup>1</sup>,室溫。利用KBr壓片法測得的 光譜為透射率光譜。

圖1數據對比顯示,在3000~4000cm<sup>-1</sup>波段, 藍珀在3733cm<sup>-1</sup>和3624cm<sup>-1</sup>處有兩個O-H伸縮振動峰。在2800~3000cm<sup>-1</sup>波段,非藍珀有一組位於2945cm<sup>-1</sup>、2901cm<sup>-1</sup>、2866cm<sup>-1</sup>、2843cm<sup>-1</sup>的三至四個峰:其中多米尼加琥珀缺失2901cm<sup>-1</sup>峰,緬甸琥珀缺失2866cm<sup>-1</sup>峰,藍珀僅在2947cm<sup>-1</sup>處有一個吸收峰。

### (二) 紫外—可見吸收光譜測定

選用樣品DM-1(藍珀)、DM-2、DM-3(非藍珀)。採用UV-3600系列型紫外-可見分光光度計,通過反射法測試樣品。光束模式:雙光束;時間常數:0.1秒;狹縫寬:(20);光源轉換波長:310.00nm;檢測單元:外置(雙檢測器);檢測器轉換波長:830.00nm;光柵轉換波長:720.00nm;S/R轉換:標準;掃描範圍為280~900nm。

圖2數據對比顯示,在可見光範圍內,藍珀有686nm和577nm的吸收峰,非藍珀無吸收峰。藍珀在449nm處有明顯的強吸收峰,非藍珀在439nm處有弱吸收。其中藍珀在449nm處的吸收峰和稠環芳香煙Perylene在443nm的吸收峰吻合。

#### (三) 正交偏光鏡實驗

選用了共11塊琥珀樣品,其中包含珠子和隨形 拋光塊。將其放在實石偏光鏡下觀察並記錄。 實驗觀察描述見表2。

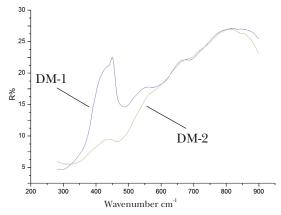
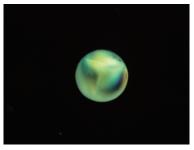


圖2 藍珀與非藍珀的紫外-可見吸收光譜(反射法)

表2 琥珀在正交偏光鏡下的樣式描述

樣品	正交偏光鏡下樣式				
DM-1	在樣品一側可見橢形的干涉色圈,另一側可見明顯、較為清晰的一條帶狀異常消光圖像				
DM-2	具模糊的干涉色圈和條帶狀異常消光圖像	非藍珀			
DM-3	可見大面積紗霧狀異常消光圖像,伴有少量模糊干涉色圈	藍珀			
DM-11	可見大面積藍色	藍珀			
DM-12	可見大面積藍色,伴隨較模糊干涉色圈	藍珀			
DM-21	可見乾涉色呈面狀延展,邊界較模糊	非藍珀			
DM-22	樣品邊緣處可見邊界清晰的干涉色帶	非藍珀			
MA-1	由於樣品較不透明,僅在邊緣處觀察到干涉色帶	非藍珀			
MA-2	樣品一面可見大面積以紅、綠色為主的干涉色,邊界模糊;一面可見邊界清晰的干涉色圈	非藍珀			
MA-3	可見大面積綠色干涉色,無明顯干涉色圈	非藍珀			
MA-4	具清晰有邊界的干涉色圈,且色圈中心横穿一條帶狀異常消光帶	非藍珀			





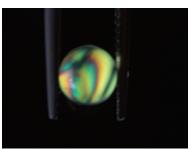
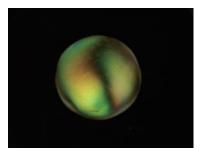
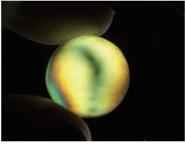


圖3 DM-1 (藍珀) 在正交偏光鏡下的不同方向上所展示的異常消光樣式的一組照片





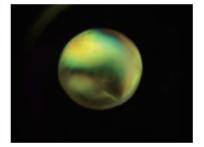
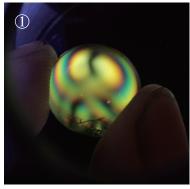
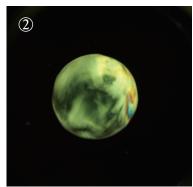
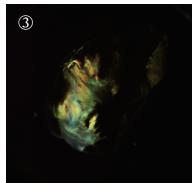
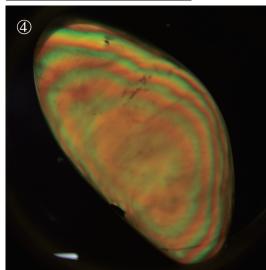


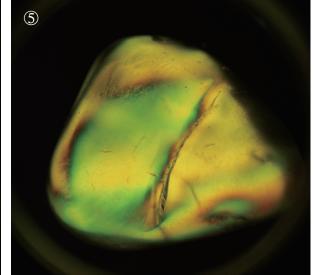
圖4 DM-2在正交偏光鏡下的不同方向上所展示的異常消光樣式的一組照片











**圖5** 典型樣品的異常消光圖,自左起為①MA-4、②DM-3、③DM-12、④MA-2、⑤MA-3

#### (四) X射線小角散射

15mm;樣品與探測器距離:30cm至250cm; 小角分率:垂直方向1500A;聚焦光斑大小: 水平方向3.2mm,垂直方向1.5mm;波長分辨率: $\sim 10^3$ ;光子流強(樣品處): $2 \times 10^{10}$ n/s。[13]

本次實驗共選取了7塊樣品,DA-11、MA-12 為藍珀與非藍珀的代表,其餘樣品與致色分析 無關,暫不做討論。使用了高能物理所編程人 員編寫的專業軟件FIT2d對數據進行了處理得 到了兩張圖譜:譜線峰的位置幾乎一樣,且隨 Q=0的地方呈兩側對稱,但強度不同。因結構 與峰位有關,順位代表其在某一徑向上的強度 差異最高點,而峰位又無明顯差別,故認為藍 珀的顏色與結構無明顯相關性。

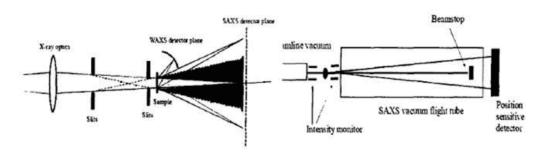


圖6 SAXS裝置光路圖及結構圖

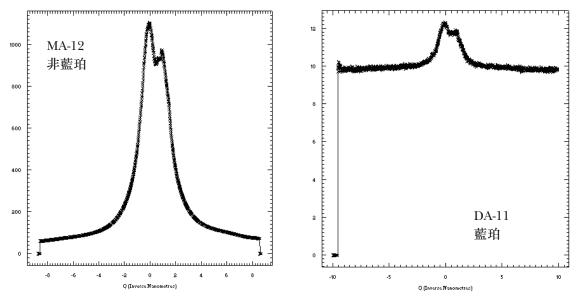


圖7 藍珀與非藍珀的SAXS圖譜



圖8 浸泡實驗過程圖

## (五) 浸泡實驗

浸泡試驗選取6塊樣品:緬甸非藍珀兩塊(未拋光)、墨西哥非藍珀兩隨形拋光塊、多米尼加非藍珀原料兩塊(未拋光)。將在緬甸、墨西哥、多米尼加中各取一塊,浸沒於溶有Perylene的溶液中;剩下三塊浸沒於溶有萘的酒精溶液中,並觀察期間的變化。溶有Perylene的溶液體色呈現淺黃色,其表明顯色變光。這種藍色熒光在黑背景下更為明顯為相似。

浸泡2天後,將浸泡於Perylene的酒精溶液的琥珀樣品放置在自然光下,樣品表面可見微弱藍色熒光。而浸泡與萘的酒精溶液的琥珀樣品表面無明顯變化。

浸泡7天後,將浸泡後的琥珀樣品取出在紫外燈下觀察發現:未經浸泡的非藍珀與藍珀在紫外燈下的熒光有明顯的強弱差別。浸泡後光東藍珀產生了與未浸泡的藍珀類似的熒光效果,即加強了藍色熒光。可見Perylene極有可能多造成某些琥珀呈現藍色的原因。且在裂隙出患多的琥珀樣品表面,熒光也在其裂隙出濃集,的熒光(圖8)。這可能是由於Perylene粉末在裂隙處濃集的原因。

# 四、結論

通過對藍珀和非藍珀的基本譜學的對比,發現 兩者之間存在一定的差別。關於藍珀顏色成因 有如下可能:一是結構成因;二是成分成因 在結構方向上,猜想藍珀的致色成因可能出 其結構缺陷,從而對某些波段的光產生了能 性吸收,最終產生藍色。從目前的實驗結 看,在結構方面,藍珀和非藍珀並無太開 門。關於成分,猜想與某種有機化合物的存在或含量 由於該特殊化合物的存在或含量的此進行 致對光波的吸收產生藍色熒光,對此進行 沒 泡實驗。綜合,形成如下的初步認識與看法:

- 1. 正交偏光實驗和X射線小角衍射實驗的結果都顯示,藍珀和非藍珀在結構方面無明顯差別。故結構不是藍珀致色的主要因素。
- 對於之前有相關學者對藍珀致色成因提出 的猜想—蔥、萘,從實驗及對物質本身性 質的理解來看,蔥、萘也不是藍珀致色的 主要因素。
- 3. 對Perylene的實驗,從其本身特徵性質及 浸泡實驗結果來看,該種物質極有可能是 藍珀致色的主要因素。

#### 致謝

本研究受國家自然科學基金(41373055) 和中國地質大學大學生創新性實驗計劃項目 (201411415035)支持。