

应用稳定同位素示踪琥珀的产地

王雅玫¹, 牛盼¹, 谢璐华²

(1. 中国地质大学珠宝学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 利用稳定同位素比值质谱仪 (IRMS) 对波罗的海琥珀、多米尼加琥珀、墨西哥琥珀、缅甸琥珀及不同产地的柯巴树脂的 ^{13}C , D , ^{18}O 稳定同位素进行了高精度测定。研究结果表明: (1) 不同产地琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在一个较为稳定的范围内, 缅甸琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -19.38\% \sim -22.90\%$, 平均值为 -21.15% ; 波罗的海琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -22.76\% \sim -25.76\%$, 平均值为 -24.35% ; 多米尼加琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -23.57\% \sim -26.63\%$, 平均值为 -24.99% , 且均值无交叉; (2) 不同产地琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与琥珀形成的地质时代存在较好的线性关系。具体表征为随着天然树脂石化地质年代(琥珀化程度)的增加, ^{13}C 值有规律地增大, 据此可推断不同产地琥珀成熟度由高到低的相对顺序为缅甸 > 波罗的海 > 多米尼加 > 墨西哥; (3) 柯巴树脂的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-26.82\% \sim -29.94\%$, 平均为 -28.55% , 比琥珀的明显贫 $\delta^{13}\text{C}$, 依据实验测试统计数据, 推荐参考临界值为 -27.00% ($+0.18, -3.00$), 这为界定琥珀与柯巴树脂提供了稳定同位素依据; (4) 缅甸琥珀 $\delta\text{D} = -195.90\% \sim -244.40\%$, 平均为 -226.00% ; 波罗的海琥珀 $\delta\text{D} = -235.90\% \sim -270.10\%$, 平均为 -256.80% ; 多米尼加琥珀 $\delta\text{D} = -202.80\% \sim -239.40\%$, 平均为 -219.90% ; 墨西哥琥珀 $\delta\text{D} = -218.90\%$ 。不同产地琥珀中 δD 的同位素变异反映了环境水(大气降水)与古纬度之间的变化规律, 即随着琥珀产地古纬度的增加, δD 逐渐减小; (5) 不同产地琥珀在 $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$, $\text{D}-^{18}\text{O}$ 同位素之间及 ^{13}C , D , ^{18}O 同位素在二维图解、三维空间中具有很好的分区性, 表明碳、氢、氧稳定同位素综合分析可以示踪琥珀的产地信息。

关键词: 琥珀; 柯巴; 产地; 稳定同位素; 示踪

中图分类号: TS93

文献标识码: A

文章编号: 1008-214X(2013)03-0009-09

Stable Isotopes Tracing of Origin of Ambers

WANG Ya-mei¹, NIU Pan¹, XIE Lu-hua²

(1. Gemmological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper analyzed C, H and O isotopes of amber from Baltic, Dominica, Mexico, Burma, and copals with Stable Isotope Ratio Mass Spectrography (CRMS). Firstly, $\delta^{13}\text{C}$ of ambers ranges between -19.38% and -25.76% . $\delta^{13}\text{C}$ of Burman ambers ranges between -19.38% and -22.90% with an average of -21.15% . $\delta^{13}\text{C}$ of Baltic ambers ranges between -22.76% and -25.76% with an average of -24.35% , and $\delta^{13}\text{C}$ of Dominican ambers ranges between -23.57% and -26.63% with an average of -24.99% . Average C isotopes of ambers from those areas are different. Secondly, there is a good linear relation between $\delta^{13}\text{C}$ of ambers and their formation ages. With the increase in geological ages of natural ambers, ^{13}C of ambers increases regularly. It is thus suggested that maturity degree of ambers (from high to low) is

收稿日期: 2013-01-04

作者简介: 王雅玫(1962-), 女, 副教授, 地质学专业, 主要从事珠宝教育、珠宝检测及科研工作。

the Burman amber, Baltic amber, Dominican and Mexican amber. Thirdly, $\delta^{13}\text{C}$ of copals ranges between -26.82‰ and -29.94‰ with an average of -28.55‰ . Based on data of experimental analyses, it is suggested that boundary value between amber and copal is -27.00‰ ($+0.18, -3.00$), which may provide an isotopic evidence to distinguish between amber and copal. Fourthly, δD of Burman ambers ranges between -195.90‰ and -244.40‰ with an average of -222.59‰ . δD of Baltic ambers ranges between -235.90‰ and -268.60‰ with an average of -253.46‰ . δD of Dominican ambers ranges between -203.30‰ and -228.50‰ with an average of -219.05‰ , and that of Mexican ambers is -218.90‰ . Change in δD of ambers is closely related with latitude of amber formation. That is, with the increase of latitude, δD gradually decreases. Fifthly, two-dimensional space of $^{13}\text{C}-^{18}\text{O}$ isotopes and $\text{D}-^{18}\text{O}$ isotopes, and three-dimensional space ^{13}C , D , ^{18}O isotopes of ambers vary from different producing areas. It is thus suggested that combinations of C, H and O isotopes of ambers can trace producing areas.

Key words: amber; copal; producing area; stable isotope; tracing

琥珀是古代植物树脂经石化作用的产物,由于不同产地琥珀形成的环境因子、植物类群及石化过程不同,导致它们在外观特征、品种类型、物化性质及产出状态等方面存在一定差异。这种差异决定了不同产地的琥珀具有不同的商业价值,如金黄色、透明、内部干净的波罗的海金珀,具有蓝色荧光效应的多米尼加金珀,具有蓝色荧光效应的缅甸金珀,它们的外观极为相似,但价格却相差十几倍乃至几十倍。如何辨析不同产地的琥珀,为商家及消费者提供产地指纹信息是检测机构的当务之急,同时也是一个新的研究课题。植物树脂是植物组织正常代谢分泌的一类由萜类、木脂素等多种化学成分组成的物质。一般认为,树木叶子中的叶绿体在日光照射下吸收光能,在叶绿素和酶的作用下,把从周围环境中获得的二氧化碳和水合成为有机化合物(蛋白质和糖等),再经复杂的生物化学反应和一系列中间产物进一步形成萜烯和树脂酸。实际上可以把树脂视为植物光合作用的产物^[1]。植物稳定同位素技术是近30年来得到迅速发展和应用的一种新技术手段,旨在通过分析植物体(树木年轮宽度、密度、植物纤维素)稳定同位素组成来揭示地理环境要素的时空变化特征^[2]。目前,稳定同位素的研究已渗透到地球科学的各个领域,包括水圈、气候学、冰川学、古海洋、古环境、考古学、天体化学^[3],而琥珀稳定同位素特征的研究仅有国外少数学者对个别地区、个别品种(波罗的海琥珀、菲律宾柯巴)做过探索性研究^[4,5],重点是追踪琥珀的古植物源。而对不同产地、不同时代形成的琥珀稳定同位素组成进行全面、系统的研究,国内外尚属空白。

本文采用目前最先进的稳定同位素比值质谱仪(IRMS),对波罗的海琥珀、多米尼加琥珀、墨西哥琥珀、缅甸琥珀及不同产地柯巴树脂的 ^{13}C , D , ^{18}O 稳定同位素进行了高精度、在线分析测试,旨在探索琥珀的产地指纹信息及其所携带的古环境信号。

1 植物的稳定同位素分馏机制

植物光合作用过程中的C主要来源于空气中的 CO_2 ,H主要来源于环境水,氧气的来源较为复杂,包括空气中的 O_2 , CO_2 , H_2O ^[6]。因此,植物体中C,H,O稳定同位素组成反映了植物生长时大气圈和水圈的同位素组成特点。此外,C,H,O稳定同位素进入植物体后发生的分馏主要受到植物本身生理作用(光合作用、蒸腾作用等)和环境气候因子两方面的影响。植物自身的同位素分馏具有确定的方向和强度,遵循特定的模式。环境因子造成的稳定同位素分馏的方向和强度携带了不同的环境气候信号^[7]。柯巴和琥珀是古代植物树脂在不同的地质条件和阶段下的产物,其形成过程中C,H,O同位素的分馏可以借鉴树木同位素的分馏原理。它们的同位素组成同样可以解译出其形成时的古环境信息。

1.1 碳同位素分馏

碳($z=6$)有二个稳定同位素($^{12}\text{C}=98.89\%$, $^{13}\text{C}=1.11\%$)和一个放射性同位素(^{14}C),一般采用富集度 $\delta^{13}\text{C}$ 值表示碳同位素组成, $\delta(\text{‰})=(R_{\text{Sa}}/R_{\text{St}}-1)\times 1000\text{‰}$,其中 R_{Sa} 代表待测样品 S_a 的同位素比值; R_{St} 代表标准物质 S_t 的同位素

比值。即 $\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sa}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{St}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$ 。碳广泛存在于岩石圈、水圈和大气圈中,是地球上生命赖以生存的基础,是生物圈最重要的元素之一。自然界碳主要有两个储库:有机碳和碳酸盐,两者的碳同位素组成差别较大。

植物的光合作用使大气中 CO_2 进入植物体形成有机分子,反应式如下: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$ 。影响自然界中有机碳分馏的原因主要有:(1)光合作用和热裂解作用中的碳同位素动力分馏;(2)生物或细菌氧化-还原作用过程中的碳同位素分馏;(3)油-气-水系统中的碳同位素动力分馏;(4)扩散作用引起的碳同位素分馏。对于地球上的植物来说, $\delta^{13}\text{C}$ 值的大小取决于光合作用的模式。

1.2 氢、氧同位素分馏

氢和氧是自然界中最重要和分布最广的元素之一,氢有两个稳定同位素:氕(^1H)和氘(D)。 ^1H 和 D 彼此间有着最大的相对质量分数差(100%),因而同位素分馏特别明显。氧有三个稳定同位素: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , 它们的相对丰度值分别为 99.762%, 0.038%, 0.200%。自然界中 δD 值的变化要比 $\delta^{18}\text{O}$ 的大得多,10‰的相对富集度变

化对于氢的影响不明显,但对于氧已是相当可观了^[3]。植物有机物氢,氧同位素组成更大程度受控于植物生长的环境水的同位素组成^[8]。影响大气降水同位素组成的因素有温度效应、纬度效应、季节性效应和高度效应。

自然界中氢、氧同位素分馏主要是蒸发-凝结过程同位素分馏,蒸发时,较轻的同位素组分(^1H 和 ^{16}O)总是优先富集在汽相中,较重的氢、氧同位素凝聚在液相中,导致在汽、液相发生氢、氧同位素的物理分馏。Steinberg 等^[9]认为,生化反应过程发生的氧同位素分馏是 CO_2 和 H_2O 之间的氧同位素交换平衡的结果。植物的光合作用、呼吸作用等也能引起较小的氢、氧同位素分馏^[10]。

2 实验样品及实验设备

2.1 实验样品

论文收集了不同产地琥珀和柯巴树脂样品共计 77 块(部分样品见图 1,图 2)。其中,缅甸琥珀包括金珀、棕黄珀、棕红珀、血珀、翳珀和根珀 6 个品种,共计 31 块,分别归类编号为 MD-1~MD-17;波罗的海琥珀包括金珀,血珀,蜜蜡,泡沫琥珀



图 1 部分实验样品

Fig. 1 Ambers and copals from different producing areas

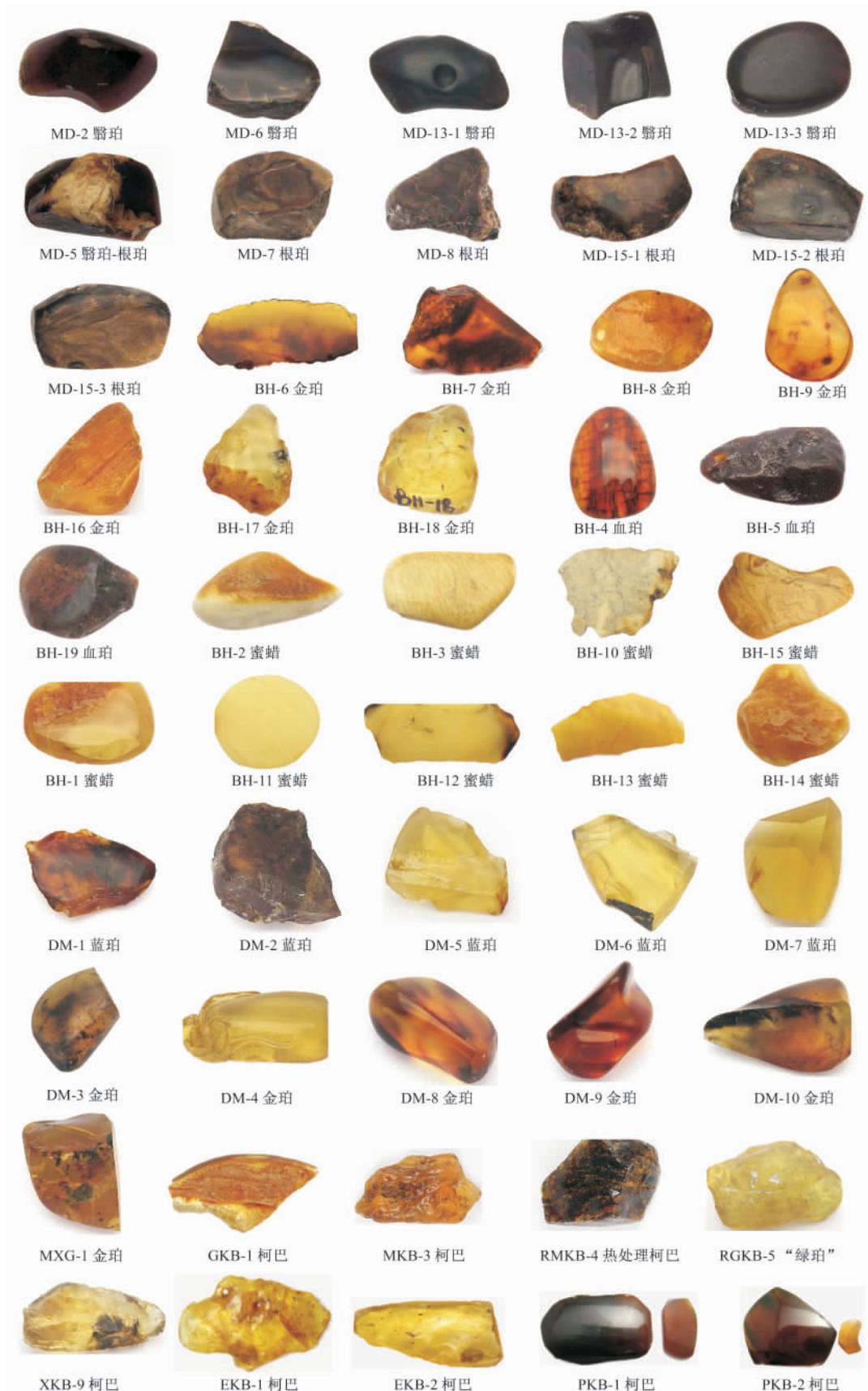


图2 部分实验样品

Fig. 2 Ambers and copals from different producing areas

4 个品种, 共计 19 块, 分别归类编号为 BH-1~BH-19; 多米尼加琥珀包括蓝珀和金珀, 共计 10 块, 编号为 DM-1~DM-10; 墨西哥琥珀包括蓝珀和金珀, 共计 5 块, 编号为 MXG-1~MXG-5 以及哥伦比亚柯巴(编号为 GKB-1~GKB-2)、马达加斯加柯巴(编号为 MKB-1~MKB-3)、热处理马达加斯加柯巴(编号为 RMKB-4)、热处理哥伦比亚柯巴——“绿珀”(编号为 RGKB-5)、新西兰柯巴(编号为 XKB-9)、俄罗斯柯巴(编号 EKB-1~EKB-2)、婆罗洲柯巴(编号 PKB-1~PKB-2), 柯巴树脂共计 12 块。部分样品的基本特征见表 1。

2. 2 样品制备及分析测试

测试采用德国 Elementar 公司之 IsoPrime 公司生产的 IsoPrime 100 型稳定同位素比值质谱仪(简称 IRMS)对琥珀样品的 D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 特征进行分组测试。首先, 清洁样品, 并研磨至 200 目的均匀粉末状, 采用锡舟包裹 0.3, 0.5 mg 左右的样品粉末分别测试其 $\delta^{13}\text{C}$ 值, δD

值, $\delta^{18}\text{O}$ 值。包裹好的样品按照编号分别放入自动进样器, 随后仪器球形阀自动开启, 样品从荷载位置进入 He 气中, 待排除大气污染后, 球形阀将样品送入燃烧区, 分别以 H_2 和 CO 状态进入质谱仪进行分析。每个样品的测试时间大约为 10 min, 电脑自动处理生成数据。为确保数据的精度, 每隔一定数目的测试样品放置一个标样进行自检。所测实验数据均需采用国际通用的同位素标准进行校正。世界通用的同位素标准为: 氢同位素以标准平均大洋水(SMOW)为标准样; 碳同位素以美国南卡罗来纳州白垩纪皮迪组的美洲拟箭石(PDB)为标准样; 氧同位素以 SMOW 或 PDB 为标准样, 但在实际研究工作中常采用 IAEA(国际原子能委员会)和 NBS(美国国家标准局)颁发的同位素标准。文中琥珀样品的氢同位素经 NBS-22 校准, 氧同位素经 IAEA-601 校准, 碳同位素经 NBS-19 校准。样品测量的标准偏差为 $\delta^{13}\text{C}: 0.3\text{‰}$, $\delta\text{D}: 5.0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}: 0.3\text{‰}$ 。

表 1 不同产地琥珀、柯巴树脂样品的宝石学特征

Table 1 Gemmological characteristics of ambers and copals from different producing areas

	缅甸琥珀	波罗的海琥珀	多米尼加、墨西哥琥珀	柯巴树脂
颜色	主要为棕黄色、深棕红色, 另有黄色、红色、黑色及黑色、白色斑驳交织等。颜色越浅, 透明度越高	黄白色、金黄色、红色、棕色等。总体透明度差, 蜜蜡居多	深浅不同的黄色、褐色、黄绿色、棕红色, 总体透明度好	大多数柯巴为浅黄色、黄绿色; 婆罗洲可见深棕黄色、深棕红色
品种	金珀, 棕黄珀, 棕红珀, 血珀, 翳珀, 根珀	蜜蜡, 金珀, 血珀、泡沫琥珀	金珀、蓝珀	
紫外荧光(LW)	亮蓝色、蓝紫色荧光	强黄白色荧光, 个别为弱土黄色荧光	强蓝白色荧光	哥伦比亚、新西兰、俄罗斯多为强黄白色、黄绿色荧光; 婆罗洲为蓝紫色荧光
表皮特征	部分样品具有较厚的氧化皮及白色方解石细脉, 表面呈麻坑状, 性脆易碎	表面常具砂糖状、树皮状、龟裂状橘红色氧化皮	部分样品表面可见灰黑色、红褐色的皮壳	
内部特征	内部可见特征的由小红点状物组成的似流畅玛瑙纹状的特征流纹, 这种流纹可能是由于树脂在流动过程中包裹了尘土等杂质氧化而成	云雾状气泡及圆滑状卷动流纹	多见红色丝状、不规则黑红色絮状包裹体	可见大气泡、昆虫包裹体, 近平行流纹发育
红外光谱	显示 $\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 等官能团引起的伸缩振动和弯曲振动谱峰	具特征的“波罗的海肩”	显示 $\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 等官能团引起的伸缩振动和弯曲振动谱峰	哥伦比亚、新西兰、俄罗斯柯巴均显示明显的与 $\text{C}=\text{C}$ 不饱和键相关的 $3070, 1645, 889\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰(热处理“绿珀”除外); 婆罗洲与琥珀的红外光谱相似
酒精揉搓	无变化	无变化	无变化	大多数粘手, 只有哥伦比亚、婆罗洲柯巴不粘手, 但光泽会变暗淡

3 稳定同位素测试结果与讨论

本次实验是从 77 块样品中挑选了 66 块用于碳同位素测试,在获得碳同位素数据的基础上,又选择 32 块有代表性的样品进行了氢、氧同位素测试。

3.1 碳同位素组成

不同产地、同一产地不同品种琥珀及柯巴树脂的碳同位素组成见表 2。

从表 2 显示,不同产地琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布在一个较为稳定的范围内,其中缅甸琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -19.38\text{‰} \sim -22.90\text{‰}$,平均值为 -21.15‰ ;波罗的海琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -22.76\text{‰} \sim -25.76\text{‰}$,平均值为 -24.35‰ ;多米尼加琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -23.57\text{‰} \sim -26.63\text{‰}$,平均值为 -24.99‰ ,且各产地 $\delta^{13}\text{C}$ 的均值无交叉。柯巴树脂 $\delta^{13}\text{C} = -26.82\text{‰} \sim -29.94\text{‰}$,平均值为 -28.55‰ ,比琥珀的明显贫 $\delta^{13}\text{C}$,参考临界值为 $-27.00\text{‰} (+0.18, -3.00)$,

表 2 不同产地琥珀及柯巴树脂的 ^{13}C 同位素组成

Table 2 ^{13}C of ambers and copals from different producing areas

样品 编号	质量 / mg	$\delta^{13}\text{C}$ / ‰												
MD-1	0.30	-22.18	MD-11-2	0.30	-20.50	BH-1	0.26	-23.78	DM-1	0.29	-25.13	GKB-1	0.21	-26.82
MD-2	0.37	-22.08	MD-11-3	0.29	-19.45	BH-2	0.26	-23.13	DM-10	0.29	-25.03	MKB-3	0.40	-29.20
MD-3	0.23	-22.52	MD-12-1	0.33	-21.52	BH-3	0.26	-24.18	DM-2	0.35	-23.57	RMKB-4	0.24	-29.94
MD-4	0.34	-21.36	MD-12-2	0.32	-20.66	BH-4	0.31	-24.96	DM-3	0.29	-24.97	RGKB-5	0.25	-28.83
MD-5	0.40	-20.24	MD-12-3	0.27	-21.19	BH-5	0.23	-24.56	DM-4	0.30	-25.18	XKB-9	0.25	-28.23
MD-5P	0.32	-20.64	MD-13-1	0.32	-19.84	BH-6	0.30	-22.76	DM-6	0.32	-24.81	EKB-1	0.26	-29.06
MD-6	0.25	-21.31	MD-13-2	0.31	-22.00	BH-7	0.23	-24.62	DM-7	0.31	-26.63	EKB-2	0.28	-29.79
MD-7	0.29	-20.10	MD-13-3	0.29	-21.45	BH-8	0.28	-23.33	DM-8	0.25	-26.05	PKB-1	0.25	-26.96
MD-8	0.23	-21.28	MD-14-1	0.28	-20.68	BH-9	0.29	-25.11	DM-9	0.27	-23.58	PKB-2	0.27	-28.12
MD-9-1	0.29	-21.42	MD-14-2	0.23	-19.38	BH-10	0.24	-24.36	MXG-1	0.26	-26.31			
MD-9-2	0.32	-20.49	MD-14-3	0.31	-20.47	BH-11	0.24	-23.49						
MD-9-3	0.19	-21.02	MD-15-1	0.26	-20.31	BH-12	0.29	-24.60						
MD-10-1	0.21	-21.13	MD-15-2	0.32	-21.46	BH-13	0.30	-25.73						
MD-10-2	0.33	-22.25	MD-15-3	0.30	-21.71	BH-14	0.25	-24.84						
MD-10-3	0.23	-22.90	MD-16	0.26	-21.14	BH-15	0.28	-25.76						
MD-11-1	0.28	-21.79	MD-17	0.29	-22.32									

这为界定琥珀与柯巴树脂提供了稳定同位素依据,并且不同产地琥珀、柯巴的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与琥珀形成的地质时代存在较好的线性关系,即随着天然树脂石化年代(琥珀化程度)的增加, ^{13}C 值有规律地增大(图 3)。

热裂解的动力效应可以较好地解释上述现象,因为碳氢化合物中 $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 要比 $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 键更易断裂, ^{12}C 优先富集于裂解最先形成的轻化合物中^[3]。对于未成熟的柯巴树脂来说,其成分中富含轻的萜烯类等挥发物,所以柯巴树脂更富集 ^{12}C , 亏损 ^{13}C 。随着琥珀石化时间的延续,琥珀化程度不断提高,琥珀的热裂解分馏进一步加强, $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 键不断断裂,琥珀中 ^{13}C 逐渐富集,时间越长, ^{13}C 的富集程度越高。因此,可以推断琥珀的成熟度由大到小的顺序为缅甸琥珀

>波罗的海琥珀>多米尼加琥珀、墨西哥琥珀>柯巴树脂。多米尼加和波罗的海琥珀虽然具有不同的埋藏环境,但两者形成的地质年代相近,成熟度也较为相近,这也解释了为何两地琥珀 ^{13}C 稳定同位素存在交叉、重叠的现象。

3.2 氢、氧同位素组成

表 3 列出了不同产地、不同品种琥珀及柯巴树脂的氢、氧同位素组成。

表 3 显示不同产地琥珀的 δD 值分布在一个较宽的范围:缅甸琥珀的 $\delta\text{D} = -195.90\text{‰} \sim -244.40\text{‰}$,平均为 -226.00‰ ;波罗的海琥珀 $\delta\text{D} = -235.90\text{‰} \sim -270.10\text{‰}$,平均为 -256.80‰ ;多米尼加琥珀 $\delta\text{D} = -202.80\text{‰} \sim -239.40\text{‰}$,平均为 -219.90‰ ;墨西哥琥珀 $\delta\text{D} = -218.90\text{‰}$ 。对比不同产地琥珀的 δD 值发现,琥珀的 δD 值随

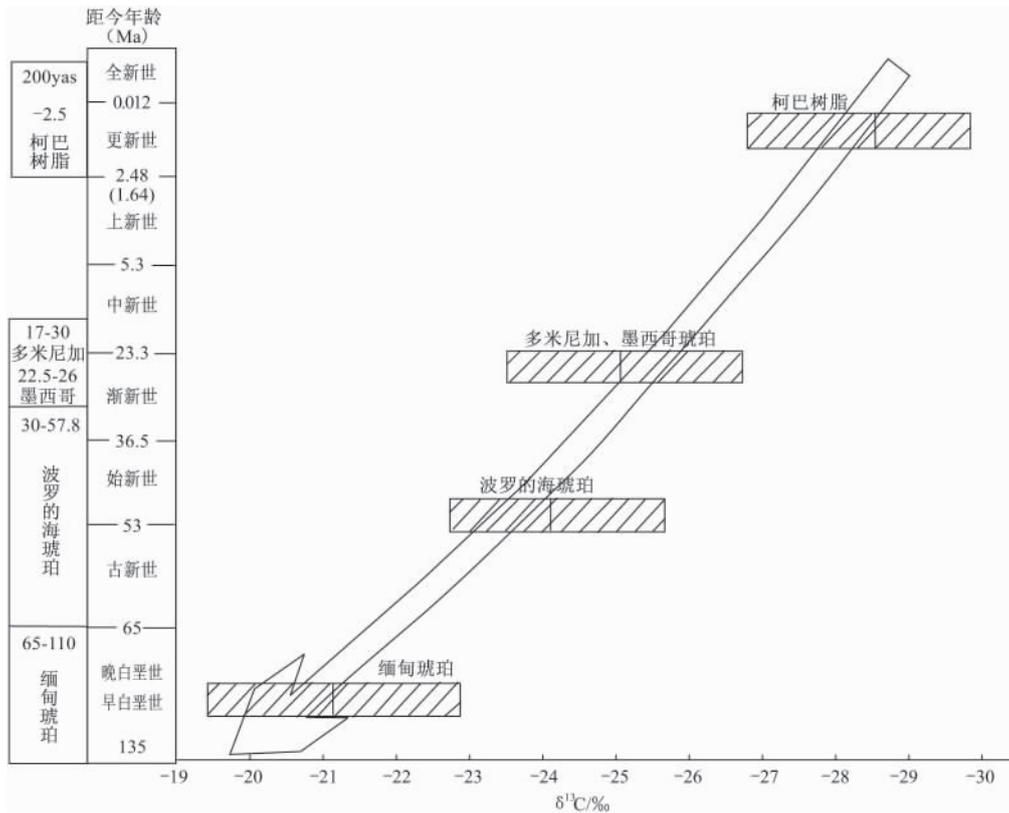


图 3 不同产地琥珀及柯巴的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成

Fig. 3 $\delta^{13}\text{C}$ of ambers and copals from different producing areas

表 3 不同产地琥珀及柯巴树脂的 D、 ^{18}O 同位素组成

Table 3 D and ^{18}O isotopes of ambers and copals from different producing areas

编号	质量/mg	$\delta\text{D}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$	编号	质量/mg	$\delta\text{D}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
BH-12	0.89	-265.40	28.50	MD-11-1	0.789	-214.40	18.60
BH-14	0.91	-240.60	28.70	MD-11-2	1.024	-240.00	25.40
BH-17	0.81	-255.80	28.80	MD-12-3	0.752	-235.41	17.70
BH-18	0.85	-268.60	25.70	MD-13-2	0.641	-221.70	19.20
BH-4	0.93	-235.90	22.70	MD-13-3	0.931	-219.00	19.90
BH-5	0.79	-251.80	24.60	MD-15-2	0.805	-223.80	16.40
BH-8	0.76	-266.00	26.40	MD-2	0.723	-244.40	25.00
BH-9	0.78	-270.10	24.80	MD-4	0.799	-195.90	21.80
DM-1	0.77	-239.40	29.40	MD-6	0.793	-219.80	24.80
DM-10	0.82	-228.50	30.80	MD-7	0.765	-216.20	22.70
DM-1P	0.89	-219.90	26.50	MD9-3	1.033	-239.80	21.80
DM-2	0.77	-202.80	30.60	MXG-1	0.671	-218.90	23.00
DM-7	0.80	-203.30	29.50	RMKB-4	0.80	-263.40	19.10
DM-9	0.68	-225.30	25.80	RGKB-5	0.70	-245.40	17.20
MD-1	0.741	-233.20	19.00				
MD-10-1	0.732	-233.50	26.60				

着古纬度的增加而降低,这与大气降水的氢稳定同位素组成随着纬度增加而降低的关系非常吻合。克雷格(Craig)统计了不同纬度大量的大气

降水样品的氢氧同位素成分后得出了大气降水沿直线演化,该直线成为 Craig 线(大气降水线),由 SMOW(标准平均大洋水)到极地雪表示出沿纬

度由低向高的变化。Epstein 等统计了北美、欧洲广大地理区域内众多现代树木纤维素 δD 与环境要素的关系,认为植物纤维素 δD 与环境水 δD 也呈线性相关^[11]。

琥珀是植物分泌的产物, H_2O 是琥珀中 H 的主要来源。通过测试琥珀、柯巴树脂的化学成分(另文论述)中氢的质量分数发现氢基本保持不变,说明树脂在石化过程中没有与周围环境中的氢发生明显的交换反应。因此,氢同位素的变化主要受大气降水的影响。由此可以推断,琥珀中的氢稳定同位素可以很好地保留环境水的氢同位素组成信息,其组成的变异反映了源水同位素组成等环境气候信号。笔者利用 Craig 线与 δD 之间存在的线性关系,示意了不同产地琥珀 δD 的平均值与古纬度之间的变化规律(图 4)。

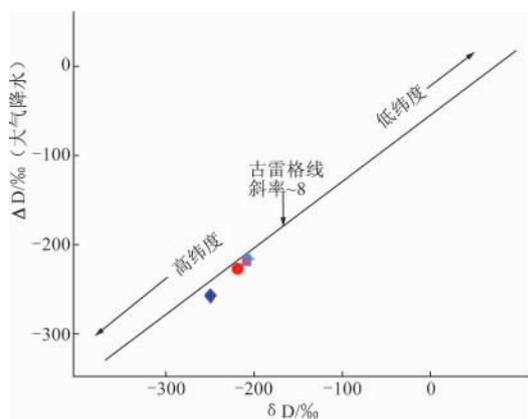


图 4 大气降水 D 同位素组成与不同产地琥珀 D 的平均值关系示意图

Fig. 4 Linear relation between D isotope and latitude of ambers from different producing areas

◆: 波罗的海琥珀 ●: 缅甸琥珀 ■: 多米尼加琥珀 ▲: 墨西哥琥珀

3.3 碳、氢、氧同位素联合示踪

一般情况下,树轮的氧同位素能记录树轮形成的温度,碳同位素反映了形成时大气二氧化碳的碳同位素特点。树轮的氢、氧同位素组成取决于植物利用的环境水,其组成的变异反映了源水同位素组成、相对湿度和降水量的变化^[6]。综合分析琥珀的碳、氢、氧稳定同位素组成,发现不同产地琥珀的 $^{13}C-D$, $D-^{18}O$ 同位素之间具有较好的分区性,其中缅甸琥珀及柯巴树脂的 $^{13}C-D$ 同位素组成反应灵敏(图 5),说明柯巴树脂与缅甸琥珀两个端元石化时期所经历的地质作用存在明显差异,致使 $^{13}C-D$ 同位素组成分区明显。而波

罗的海琥珀及多米尼加琥珀的 $^{13}C-D$ 同位素存在局部叠加,反应二者的石化过程相近。但在 $D-^{18}O$ 同位素组成中波罗的海琥珀和多米尼加琥珀却分区明显,基本无数据重叠,说明二者的源水同位素组成、相对湿度或降水量存在明显差异(图 6)。 ^{13}C 、 D 、 ^{18}O 稳定同位素联合示踪技术在三维空间的分布具有更好的分区性,见图 7(注:某一角度的三维图转换的二维图),这表明不同产地琥珀及柯巴树脂碳、氢、氧同位素组成对环境因子及石化过程响应更加灵敏,稳定同位素综合示踪技术是判断琥珀产地信息重要的量化手段。相信琥珀稳定同位素同植物纤维素一样记录的环境信息十分丰富,具有综合生物地球化学过程和联系不同系统成分的特点,探讨琥珀同位素同各种环境因素之间的相互制约及影响,这尚是一个全新的研究领域。

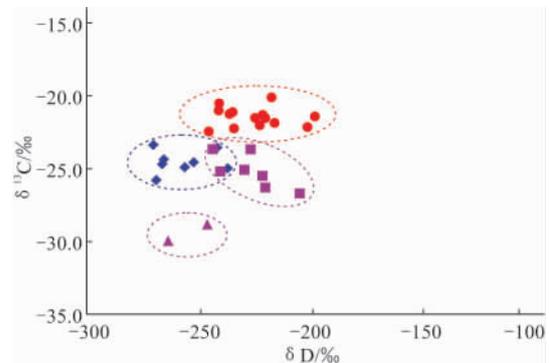


图 5 不同产地琥珀及柯巴的 $^{13}C-^{18}O$ 同位素组成
Fig. 5 $^{13}C-^{18}O$ isotopes of ambers and copals from different producing areas

◆: 波罗的海琥珀 ■: 多米尼加、墨西哥琥珀 ●: 缅甸琥珀 ▲: 柯巴

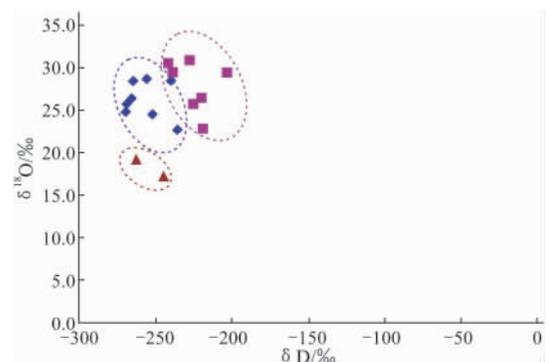


图 6 不同产地琥珀及柯巴的 $D-^{18}O$ 同位素组成
Fig. 6 $D-^{18}O$ isotopes of ambers and copals from different producing areas

◆: 波罗的海琥珀; ■: 多米尼加琥珀; ▲: 柯巴

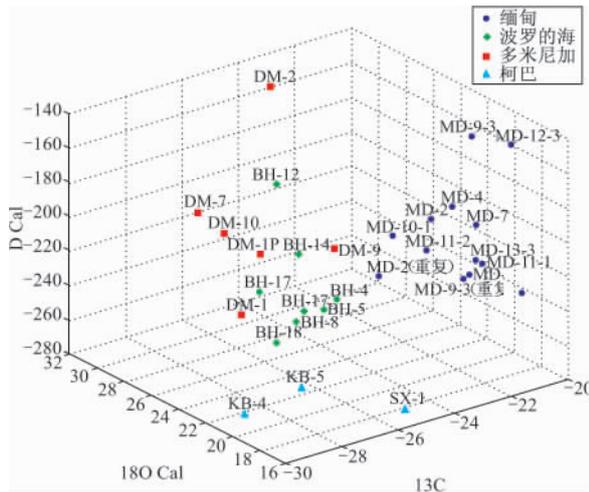


图 7 琥珀、柯巴树脂 ^{13}C , D , ^{18}O 三维空间分布特征

Fig. 7 Three-dimensional space of ^{13}C , D , ^{18}O of ambers from different producing areas

4 结论

本文在对琥珀及柯巴树脂样品进行详细的宝石学研究的基础上,选出 66 块不同产地琥珀及柯巴树脂样品进行了高精度的碳同位素测定,并在此基础上有针对性地选择了 32 块样品进行了氢、氧同位素测定,实现了利用 IRMS 在线测量琥珀同位素组成的实验方法。该方法操作简便,用量少($<1\text{ mg}$),所需时间短(十几分钟),精度高($<1\%$),为示踪琥珀的产地信息提供了技术支撑。本文揭示了不同产地琥珀和柯巴的同位素组成,界定了琥珀与柯巴树脂的同位素范围,探讨不同产地琥珀所携带的古纬度信息,得出如下结论。

(1) 琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 能够为其产地提供有价值信息,缅甸琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -19.38\%$ ~ -22.90% ,平均值为 -21.15% ;波罗的海琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -22.76\%$ ~ -25.76% ,平均值为 -24.35% ;多米尼加琥珀 $\delta^{13}\text{C} = -23.57\%$ ~ -26.63% ,平均值为 -24.99% ,且均值无交叉。

(2) 柯巴树脂 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -26.82% ~ -29.94% ,平均为 -28.55% ,比琥珀明显贫 $\delta^{13}\text{C}$,依据实验测试统计数据,推荐参考临界值为 -27.00% ($+0.18$, -3.00),这为界定琥珀与柯巴树脂提供了稳定同位素量化依据。

(3) 不同产地琥珀的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与琥珀形成的地质时代存在较好的线性关系。具体表征为随着天然树脂石化地质年代(琥珀化程度)的增加, ^{13}C

值有规律地增大,据此可推断不同产地琥珀成熟度由高到低的相对顺序为缅甸琥珀 $>$ 波罗的海琥珀 $>$ 多米尼加琥珀、墨西哥琥珀 $>$ 柯巴树脂;

(4) 不同产地琥珀的 δD 值分布在一个较宽的范围。缅甸琥珀 $\delta\text{D} = -195.90\%$ ~ -244.40% ,平均为 -226.00% ;波罗的海琥珀 $\delta\text{D} = -235.90\%$ ~ -270.10% ,平均为 -256.80% ;多米尼加琥珀 $\delta\text{D} = -202.80\%$ ~ -239.40% ,平均为 -219.90% ;墨西哥琥珀 $\delta\text{D} = -218.90\%$ 。不同产地琥珀的 δD 值随着古纬度的增加而降低,与大气降水的氢氧同位素组成随着纬度增加而降低的关系非常吻合。不同产地琥珀的 δD 变异反映了源水同位素组成等环境气候信号。

(5) 不同产地琥珀在 ^{13}C - ^{18}O 、 D - ^{18}O 之间及 ^{13}C 、 D 、 ^{18}O 三维空间中具有很好分区性,这表明碳、氢、氧稳定同位素综合分析可以示踪琥珀的产地信息。

致谢:本文在编写中得到了广州地球化学研究所韦刚健研究员的悉心指导及谢璐华博士在繁忙工作中抽出时间进行测试,在此一并表示深深的感谢。

参考文献:

- [1] 南京林产工业学院.天然树脂生产工艺学[M].北京:中国林业出版社,1983.
- [2] 吴绍洪,潘韬,戴尔阜.植物稳定同位素研究进展与展望[J].地理科学进展,2006,25(3):1-2.
- [3] 韩吟文,马振东.地球化学[M].北京:地质出版社,2003.246.
- [4] Andrew P. Murray DEJM. Carbon isotope biogeochemistry of plant resins and derived hydrocarbons [J]. Geochim, 1998,29(5-7):1199-1214.
- [5] Arie Nissenbaum DY. Stable Isotope Composition of Amber [J]. American Chemical Society, 1995.
- [6] 孙艳荣,穆治国,崔海亭.埋藏古木树轮碳、氢、氧同位素研究与古气候重建[J].北京大学学报(自然科学版),2002,38(2):295.
- [7] 刘广深,米家榕,戚长谋,等.树轮稳定碳同位素研究的应用现状与发展趋势[J].世界地质,1996,15(4):42-48.
- [8] 刘卫国,杨洪,黄永松,等.陆地植物有机分子化合物氢同位素组成及其古环境意义[J].地球学报,2005,26(sup):233.
- [9] Steinberg L D S L, DeNiro M J. Biogeochemical implication of the isotopic equilibrium fractionation factor between oxygen atoms of acetone and water [J]. Geochim Cosmochim Acta,1983,47(12):2 271-2 274.
- [10] Ehleringer J R, Dawson T E. Water uptake by plants: Perspectives from stable isotope composition [J]. Plant Cell Environ,1992,15(9):1 073-1 082.
- [11] 冀春雷,徐庆,靳翔,等.树木年轮碳氢氧稳定同位素在全球气候变化研究中的应用[J].林业科学,2010,46(7):132-133.