

不同地区恐龙化石的显微激光拉曼光谱研究

杨 群, 王怡林

楚雄师范学院物理与电子科学系, 云南 楚雄 675000

摘 要 研究了7个恐龙化石样品在较高波数段的显微激光拉曼光谱, 化石样品来自不同地区并且属于不同的骨骼部位。显微激光拉曼光谱表明, 这7个恐龙化石的拉曼特征峰的峰位十分相似, 但峰形有差别。进一步的比较分析还发现, 不同源地相同骨骼部位的拉曼峰峰形比较相似, 例如不同地区的脊椎头化石图谱比较相似, 肢骨头化石的拉曼峰峰形也比较相似。实验结果表明, 在1 000~1 800 cm⁻¹波数段内的拉曼特征峰, 主要与原骨骼所属的部位有关, 与化石的源地关系不太大。785 nm的拉曼光谱不能区分恐龙化石的源地, 但可以在较小的地质区域内区分化石骨骼的部位。

关键词 拉曼光谱; 恐龙化石; 骨骼部位
中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)12-2468-04

引 言

我们曾经运用514 nm波长的显微激光拉曼光谱研究了恐龙化石, 在100~1 100 cm⁻¹的低波数段发现了化石表面和内部有强的方解石的拉曼峰, 以及较弱的SiO₂和氟磷酸钙的拉曼峰, 而在大于1 100 cm⁻¹范围内没有发现其他的拉曼峰^[1-5]。国外Rachel和Schmüll等用785 nm波长的激光拉曼光谱对树脂化石进行研究, 发现在300~18 000 cm⁻¹区域内, 有拉曼峰^[6,7]。本文运用785 nm的显微激光拉曼光谱对云南不同地区的7件恐龙化石样品进行了测试研究, 在大于1 100 cm⁻¹的较高波数范围内获得了新的拉曼峰特征峰。

生物死亡后, 若迅速被埋葬, 在适宜的环境中, 经过不同程度的石化和变质作用形成化石。其中石化作用包括: (1) 交代作用, 原来生物的硬体组成物质被硅化、方解石化、云质石化、黄铁矿化等交待过程; (2) 升馏作用, 生物遗体中不稳定成分经分解或挥发而消失, 最后只剩下一些碳质薄膜被保存下来而成为化石^[8]。

按最新的观点认为有机物可分为三种: (1) 含有机酸的盐类; (2) 含碳氧的化合物; (3) 含氮的化合物^[9]。在化石内形成的含碳氢的物质属非晶态的, 对于研究非晶态的复杂有机物质, 一般情况下若不经事先的萃取, 很少有其他方法适宜于研究确立复杂物后的成分和结构特征, 红外光谱、拉曼光谱被证实在这个研究范围内是很有用的。

1 实验仪器和样品

本实验共研究了5个地区的7个恐龙化石样品, 其中有6个恐龙化石的部位不同。它们分别是元谋县姜驿的恐龙脊椎头化石、禄丰县阿纳的肢骨头和恐龙山的脊椎头化石、武定县田心的颈椎化石和九厂的尾椎化石、双柏县清香树的恐龙坐骨化石, 见表1。

Table 1 Overview of samples of fossil dinosaurs investigated

序号	源地	骨头部位
1	禄丰恐龙山	脊椎头
2	武定田心	颈椎
3	元谋姜驿	脊椎头
4	禄丰阿纳	肢骨头
5	牟定安乐	肢骨头
6	武定九厂	尾椎
7	双柏清香树	坐骨

上述样品由楚雄州博物馆提供。

2 实验结果和讨论

我们在每个恐龙化石截面上取多点获取拉曼峰, 所获拉曼峰有强、弱两种, 对这两类峰的解释我们已在另一文章中

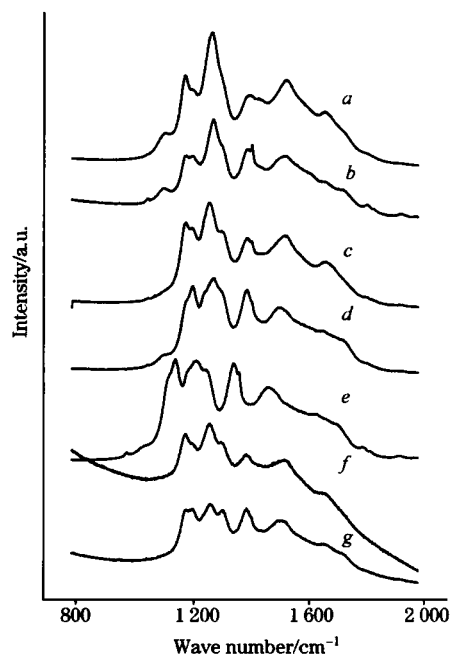


Fig. 1 Raman spectra of fossil dinosaurs from different regions
a: Backbone head of Dinosaur hill; *b*: Neck backbone of Tianxin; *c*: Backbone head of Yuanmou; *d*: Limb bone of Ana; *e*: Limb bone of Anle; *f*: Tail backbone of Jiuchang; *g*: Bucklebone of Shuangbei

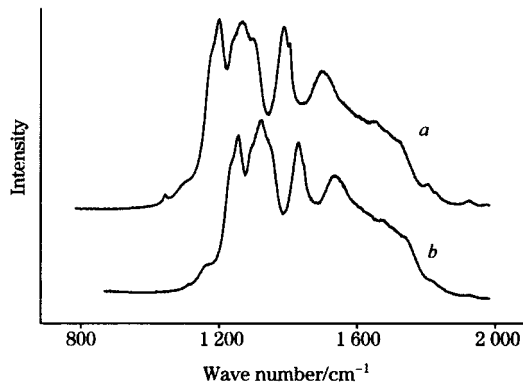


Fig. 3 Raman spectra of fossil dinosaur limbs
a: Mouding Anle; *b*: Lufeng Ana

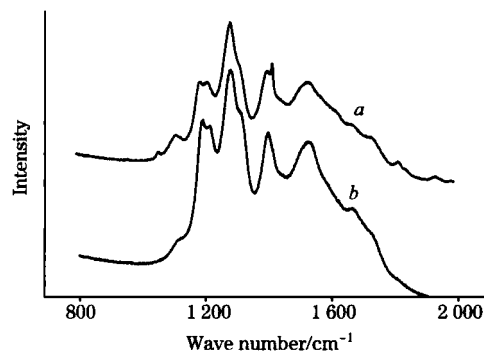


Fig. 4 Raman spectra of fossil dinosaur neck backbones
a: Wuding tianxin; *b*: Wuding jiuchang

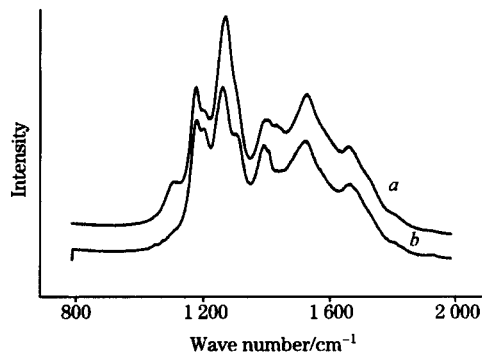


Fig. 2 Raman spectra of fossil dinosaur backbones head
a: Lufeng dinosaurhill; *b*: Yuanmou Jiangyi

Table 2 Wave numbers (cm⁻¹) of bands in the Raman spectra of fossil dinosaurs investigated and their assignments

1	2	3	4	5	6	7	Assignments
恐龙山 脊椎头	田心 颈椎	元谋 脊椎头	阿纳 肢骨头	安乐 肢骨头	九厂 尾椎	双柏 坐骨	
1 116 w	1 116 w			1 158 w			$\delta(\text{C-H})$
1 190 s	1 192 m	1 192 m	1 179 w		1 190 s	1 192 m	$\delta(\text{CCH})$, $\delta(\text{C-O-H})$
1 217 msh	1 219 msh	1 222 msh	1 220 s	1 217 s		1 219 msh	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
1 287 s	1 287 s	1 277 s	1 289 s	1 285 s	1 280 s	1 285 s	$\nu(\text{C-O})$
		1 319 msh			1 317 msh	1 322 msh	
1 417 m	1 404 msh	1 406 m	1 408 s	1 406 m	1 406 m	1 409 s	$\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$
	1 425 m			1 424 msh			
1 547 m	1 541 m	1 538 m	1 520 m	1 518 m	1 539 m	1 531 m	$\delta(\text{N-H})$, $\delta(\text{C-N})$
1 679 w		1 686 w	1 669 w	1 669 w	1 670 w	1 670 w	$\nu(\text{C=C})$

注: s 强; sh 肩峰; m 中等; w 弱

缩振动所致^[11], 另外二处强峰为 $1\,406\text{ cm}^{-1}$ 附近和 $1\,541\text{ cm}^{-1}$ 特征峰, 前者则由 $\delta(\text{CH}_2)$ 弯曲转动引起^[12], 后者归属于 $\delta(\text{N-H})$ 和 $\nu(\text{C-N})$ 产生^[13]。

比较图 1 中(a) 恐龙山脊椎头(b) 田心颈椎(c) 元谋脊椎头(f) 九厂尾椎的特征谱, 它们中的 $1\,287\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰相对要强一些, $I_{1\,287}/I_{1\,193} > 1$, 而在(d), (e), (g) 三曲线中此峰又显弱些, 它们的 $I_{1\,287}$ 与 $I_{1\,193}$ 差别要小得多。这 3 个曲线分别为恐龙股骨头和坐骨部位化石的拉曼峰。说明恐龙化石脊椎部位化石的此二峰强之比与股骨头及坐骨化石的此二峰强之比有显著不同。

此外, 实验图谱 1 还表明, 虽属不同源地但为同一个部位化石的特征峰峰形比较相似, 见图 2、图 3 和图 4 所示。图 2 给出的是禄丰恐龙山的脊椎头和元谋姜驿的脊椎头特征峰, 它们不仅峰位基本相同, 且外形比较相近, 特别突出的是它们同在 $1\,190\text{ cm}^{-1}$ 处出现右肩峰 $1\,217\text{ cm}^{-1}$, 在 $1\,679\text{ cm}^{-1}$ 处峰较强。图 3 给出的是牟定安乐和禄丰阿纳的肢骨头的特征峰, 它们的最大特点是 $1\,217\text{ cm}^{-1}$ 处峰特别强, $1\,197\text{ cm}^{-1}$ 处峰则消失。图 4 所示的是九厂的恐龙颈椎化石和武定田心颈椎化石的拉曼谱(九厂恐龙颈椎化石的拉曼谱我们已经在另一篇文章中作了分析), 它们的 $1\,190\text{ cm}^{-1}$ 处峰变弱, 与 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 处峰形成双峰。

据文献[4], 化石在形成过程中, 经升馏作用后, 原生物遗体内的不稳定成分经受分解, 或挥发性的物质由于挥发而消失, 最后只剩下碳质薄膜保存下来。我们在另一文章中已分析过^[14], 强峰图谱正是由于这些作用后所保存下来的碳

氢化合物所产生。由于在恐龙脊椎和肢骨等不同部位中的各种有机成分含量不同, 在化石的变质转化过程中所保存下来的各类碳氢成分含量也就不同, 所以不同部位恐龙化石的高波数段特征峰与化石的源地关系不大, 而与骨骼所属部位的关系则较大。

拉曼光谱的研究, 揭示了隐藏在恐龙化石形成过程中碳氢物质成分转化的过程和特点, 实验表明碳氢物质成分的形成与化石地区, 地质条件联系不大, 而与化石骨骼的部位有关。本文认为在恐龙化石的形成过程中, 当时的地质条件一定对化石的形成有着重要影响, 但这种影响究竟体现在化石的哪些性质上, 这是有待进一步研究解决的问题。

3 结 论

(1) 不同地区的恐龙化石的拉曼光谱在 $1\,000\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 的高波数段出现了 4 个主要特征峰, 其峰位基本相同, 表明恐龙化石中的碳氢物质种类相似, 其中脊椎系统化石的 $I_{1\,287}/I_{1\,193} > 1$, 其余骨头化石的 $I_{1\,287}$ 与 $I_{1\,193}$ 相差不多。

(2) 不同地区相同骨骼部位的恐龙化石内部的拉曼峰比较相似, 表明恐龙化石中各类碳氢物质的相对比例主要与原骨骼的部位有关, 相同部位的各类物质含量相似, 不同部位的相应含量则不相同。

致谢: 感谢云南大学实验中心拉曼室俞帆老师帮我们所作的拉曼光谱测试工作。

参 考 文 献

- [1] YANG Qun, WANG Yi-lin, ZHANG Peng-xiang, et al(杨 群, 王怡林, 张鹏翔, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 20(5): 793.
- [2] YANG Qun, WANG Yi-lin, LI Chao-zhen, et al(杨 群, 王怡林, 李朝真, 等). Journal of Optoelectronics Laser(光电子·激光), 2002, 13(5): 523.
- [3] YANG Qun, WANG Yi-lin, ZHANG Peng-xiang, et al(杨 群, 王怡林, 张鹏翔, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 880.
- [4] YANG Qun, WANG Yi-lin, YUAN Bo, et al(杨 群, 王怡林, 袁 波, 等). Journal of Optoelectronics Laser(光电子·激光), 2004, 15(11): 1365.
- [5] YANG Qun, WANG Yi-lin, LI Chao-zhen, et al(杨 群, 王怡林, 李朝真, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 299.
- [6] Rachel H Brody, Howell G M Edwards, Pollard A Mark. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57: 1325.
- [7] Schmill J, Flemming H C. Int. Biodeterioration & Biodegradation, 1998, 41(1): 1.
- [8] HE Xi-lin(何锡麟). Ordinary Paleontology(普通古生物学). Beijing: China University of Mining and Technology Press(北京: 中国矿业大学出版社), 1989. 3.
- [9] Jehlicka J, Villar S E Jorge, Edwards H G M. J. Raman Spectrosc., 2004, 35: 765.
- [10] Vandenaabeele Peter, Grimaldi Dulce Maria, Edwards Howell G M, et al. Spectrochimica Acta, Part A, 2003, 59: 2221.
- [11] FAN Kang-nian(范康年). Introduction to Spectroscopy(谱学导论). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2001. 70.
- [12] Brody Rachel H, Edwards Howell G M. Pollard Mark A. Spectrochimica Acta, Part A, 2001, 57: 1325.
- [13] XU Yi-ming(许以明). Raman Spectroscopy in Application of Structure Biology(拉曼光谱及其在结构生物学中的应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 12.
- [14] WANG Yi-lin, YANG Qun(王怡林, 杨 群). The Journal of Light Scattering(光散射学报), 2007, 19(2): 128.

Raman Spectra of Fossil Dinosaurs from Different Regions

YANG Qun, WANG Y+lin

Department of Physics and Electronic Science, Chuxiong Normal University, Chuxiong 675000, China

Abstract Raman microscopic spectra in the higher wave number region were obtained from 7 fossil dinosaurs specimens from different regions. The specimens of fossil dinosaurs are different parts of bone. The Raman spectra of fossil dinosaurs indicate the high similarity among peak positions of different fossil dinosaurs; but important differences exist in the spectral peak figures. In the wave number region of $1\,000\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$ the Raman spectra of the same bone part fossils from different regions are very similar, example similarities between spectra of Lufeng backbone head and Yunnan backbone head; Lufeng limb bone and Wuding limb bone. There are relations between the same bone part spectra of different fossil dinosaurs. The characteristic does not relate to regions. Raman spectra of fossil dinosaurs cannot be used to distinguish fossil source, although the part of bone can be used as an indicator to narrow the range of possible geographical origins.

Keywords Raman spectra; Fossil dinosaurs; Part of bone

(Received Sep. 1, 2006; accepted Jan. 16, 2007)

悼念方肇伦院士

《光谱学与光谱分析》主编 黄本立

惊悉我刊副主编方肇伦院士于 2007 年 11 月 12 日晚因病不治逝世, 不胜悲痛。

方肇伦院士 1934 年 8 月出生于天津市, 1957 年毕业于北京大学化学系。历任中国科学院沈阳应用生态研究所实习研究员、助理研究员、副研究员、副所长、研究员, 东北大学教授、东北分析科学研究中心主任、学术委员会主任, 浙江大学(双聘)教授、浙江大学微分析系统研究所所长、浙江大学分析仪器研究中心主任, 中科院化学部常委, 英国皇家化学会高级会员。

方肇伦教授是中国共产党的优秀党员, 中国科学院院士, 国际知名的分析化学家。生前致力于分析科学, 特别是流动注射和微流控技术方面的研究、应用、推广与教育, 建树良多, 不少成果居国际领先地位。他在繁忙的科教工作之余, 还帮助一些分析仪器厂家提高他们的产品质量和性能, 并把自己的研究成果推广给他们。他不但在我国分析化学的发展上做出了卓越的贡献, 在国际分析界也享有很高的声望, 是多种国际、国内刊物的编委或顾问, 还长期与国际著名公司合作, 共同开发新产品。他的去世, 是我国乃至国际分析科学界一个不可弥补的损失。

方院士不但在科学研究上精益求精, 勇于创新, 他的助人为乐、诚恳待人、和蔼可亲、淡泊名利、坚持真理、刚直不阿的精神和品德, 更是值得我们敬佩和学习。今年 9 月第 35 届国际光谱会议在厦门召开, 我请他当会议的共同主席。开会时他因病不能来, 但还是抱病用英语写了一封贺信发过来, 使我们及与会者非常感动。他还发起了今年 10 月召开的首届沈阳国际微流控学术论坛, 真可以说是鞠躬尽瘁!

方院士的去世, 不但是我国乃至国际分析科学界一个不可弥补的损失, 对我而言, 却是失去了一位情同手足的知心挚友。悲痛之情, 难以言传...

然生老病死, 乃自然规律, 孰能抗拒! 还望方院士府上宝眷节哀顺变, 多多保重!

肇伦老弟, 安息吧!



黄本立(左)和方肇伦(右)在一起