



# 不同颜色木变石的致色机理研究

罗书琼, 李凯, 刘迎新

(中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

**摘要:** 木变石因其颜色、纹理与树木相似而得名。不同颜色木变石的宝石学特征不同。本文利用偏光显微镜、红外光谱仪、X 射线粉晶衍射仪以及 X 射线荧光光谱仪等手段对 4 种颜色的木变石进行显微结构、化学组成、矿物成分以及化学元素组成等方面的分析, 试图找出其各种性质之间的联系, 如结构与相对密度、颜色与矿物成分、化学成分以及结构与特殊光学效应的联系等。研究结果显示, 实验采集的样品以石英为主, 而木变石的颜色是由石棉中析出的铁质沉淀在石英颗粒孔隙中造成的, 其颜色变化与蓝石棉的硅交代程度有关, 其中绿色木变石标本是酸洗后染色的。

**关键词:** 木变石; 矿物组合; 致色机理; 铁质沉淀

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)S0-0076-07

## Coloring mechanism of tiger's eyes with different colors

LUO Shu-qiong, LI Kai and LIU Ying-xin

(School of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Tiger's eye is also known as silicified crocidolite whose raw mineral is blue asbestos formed by later replacement of SiO<sub>2</sub>. It is named for its similarity to trees in color and texture. The previous researchers have already preliminarily studied color genesis of tiger's eye. As tiger's eyes with different colors have various gemological characteristics, the authors made investigations to find the relationship between these characteristics, such as the relationship between the structure and the relative density, that between the color and the mineral components as well as chemical composition, and that between the structure and the special optical effect. In combination with previous achievements of color genesis of tiger's eye in specific producing areas both in China and abroad, the authors hope to draw a further conclusion. Such means as polarizing microscope, infrared spectrometer, X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectrometry were used to analyze the microstructures, chemical compositions, mineral components and chemical elements compositions of the samples of tiger's eyes. The results show that the four samples have fiber structures. The analysis of infrared spectrometer and X-ray diffraction (XRD) suggests that the samples consist of quartz, whose colors have nothing to do with quartz. Based on X-ray fluorescence spectrometry, the authors inferred the coloring mechanism. Specifically, the samples' colors are caused by iron precipitates among grains of quartz with fiber structure, and their color variations are related to various degrees of silicification of crocidolite. Among these samples, the blue sample has the silicification at the minimum level with a lot residual blue asbestos; the yellow one has the moderate silicification, in which aluminum is supposedly the secondary coloring element; the red one has the highest degree of silicification, which presents reddish brown color with a lot of iron precipitates. The green sample is dyed over a short

收稿日期: 2013-07-27; 修订日期: 2013-12-23

基金项目: 中央高校基本科研业务费预研项目(2652013302); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类课题(20120022120015)

作者简介: 罗书琼(1990-), 女, 汉族, 硕士研究生在读, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: lshuqiong@126.com; 通讯作者: 刘迎新(1978-), 女, 讲师, E-mail: liuyingxin@cugb.edu.cn

period of time after acid pickling, in which the attachment of the dye is the same as that of the nonferrous mineral in other natural samples.

**Key words:** tiger's eye; mineral component; coloring mechanism; iron precipitate

木变石亦称硅化石棉,其原矿物为蓝色钠闪石,后期被  $\text{SiO}_2$  所交代形成。因其活光四射,色如动物眼睛而得名。关于木变石的颜色成因已有初步研究,分别从矿物成分和化学分析角度解释了其致色机理(雷威, 2001; 刘国范等, 2005)。由于不同颜色木变石的宝石学特征不同,本文通过研究不同颜色木变石的宝石学特征的变化,试图找出其各种性质之间的联系,如结构与相对密度,颜色与矿物成分、化学成分以及结构与特殊光学效应的联系等,对比国内外特定产地的木变石的致色机理研究结果,以期得出进一步的结论。

## 1 样品描述

样品来自市场,本文选择了4块有代表性的样品。样品颜色均较深且猫眼眼线均较粗、发散,除了绿色样品呈弱玻璃光泽,其余样品皆为丝绸光泽。红色(图1a)和黄色(图1b)样品颜色分布不均,带深浅不一的黑色色调;绿色样品(图1c)颜色发暗,颜色死板,深浅过渡不自然,且颜色浓集于表面凹坑处;蓝色样品(图1d)呈蓝黑色,但猫眼眼线颜色较浅呈浅蓝色。

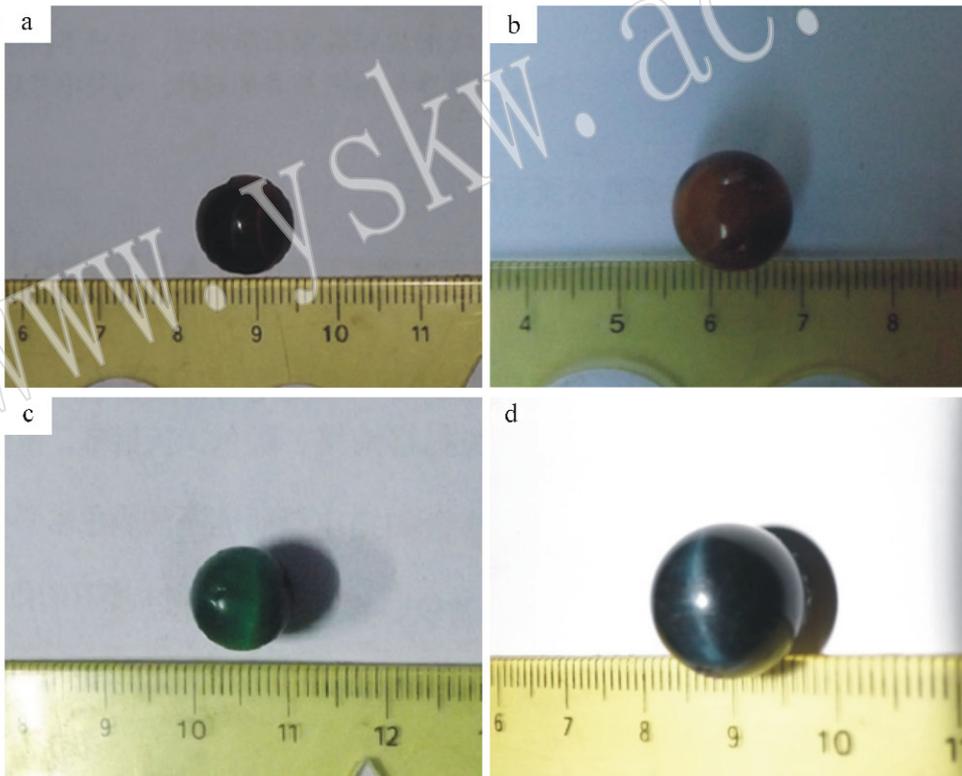


图1 不同颜色的木变石样品

Fig.1 Four tiger's eye samples in different colors

## 2 木变石样品的显微特征

4个样品于单偏光显微镜下均可见纤维结构。黄色样品(图2a)中部的纤维较长、排列较整齐,其余

部分的较短、排列较为杂乱;这是黄色样品猫眼效应不好、眼线较宽的主要原因。图2b为中部纤维的局部特写,可见黄色的密集纤维、少量的石英集合体及深色不透明矿物。黄色样品(图2c)于正交偏光下出现大量不正常干涉色,除了一级灰白的石英,还呈现

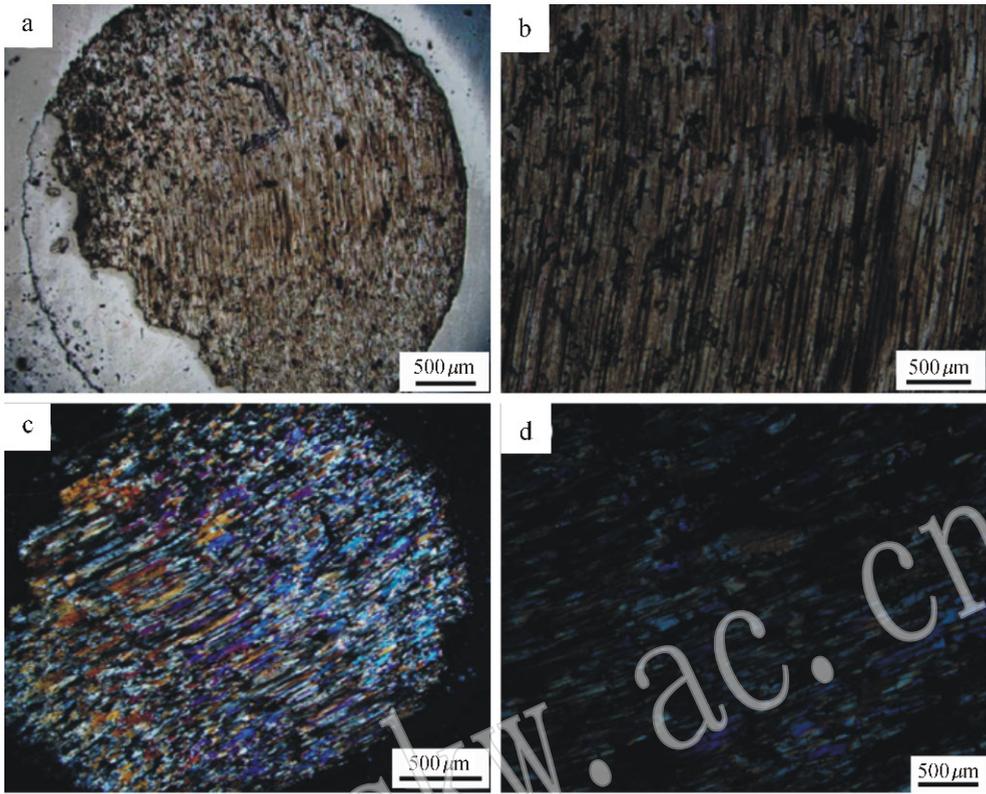


图2 黄色木变石样品的单偏光(a,b)和正交偏光(c,d)显微镜照片

Fig.2 The single (a,b) and the polarizing (c,d) microscope pictures of the yellow color sample

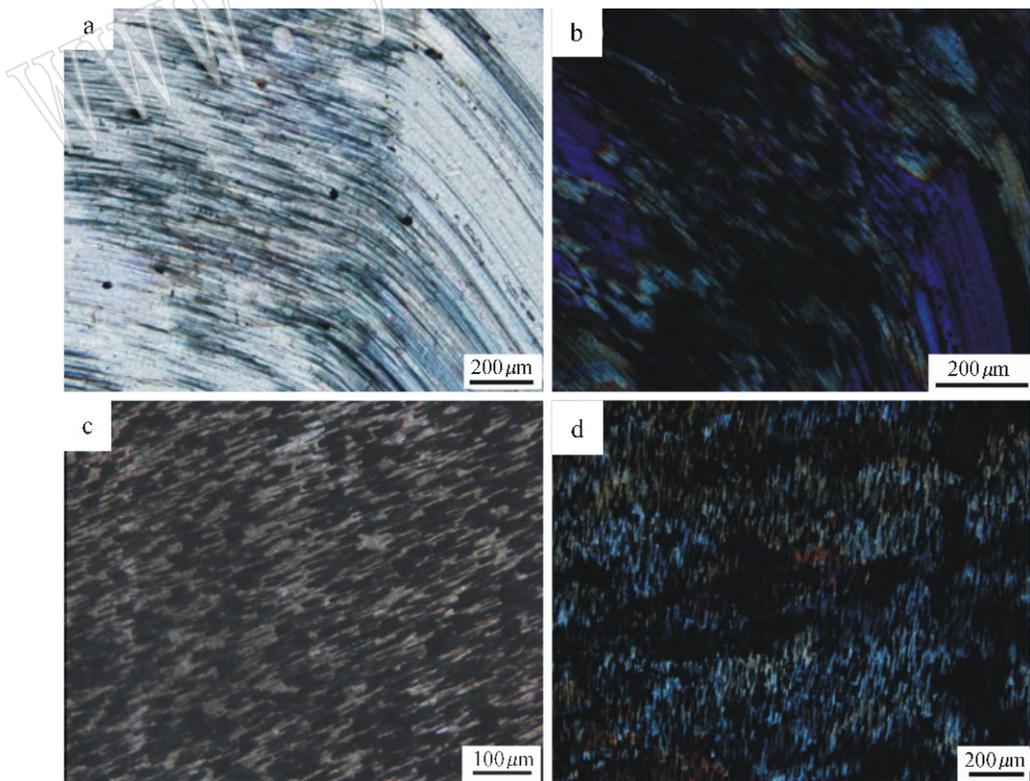


图3 蓝色(a,c)和红色(b,d)木变石样品的单偏光(a,b)、正交偏光(c,d)显微镜照片

Fig. 3 The single (a,b) and the polarizing (c,d) microscope pictures of the blue (a,c) and red color (b,d) samples

大量由于薄片磨制不均匀造成的二级蓝干涉色。图 2d 中黄色矿物沿石英边缘分布,因此推断铁质矿物只是薄薄地附着在石英集合体上,即蓝石棉析出的含铁物质沉淀后附着在纤维状石英颗粒孔隙中(吴清杰, 2011)。

单偏光显微镜下,蓝色样品(图 3a)局部纤维较短,杂乱、密集排列,可见黑色矿物。蓝色样品于正交偏光下也呈现大量二级干涉色且黄色矿物分布与黄色样品相似(图 3b)。

红色样品(图 3c)于单偏光显微镜下呈现大量黑色矿物,并有密集纤维,较蓝色样品显得更短更粗,可能是薄片磨制方向刚好垂直于纤维的延长方向造成。其纤维粗短,延伸方向一致。红色样品(图 3d)于正交偏光下干涉色级别明显比前两者低,未见二级干涉色。

### 3 木变石样品的矿物学特征

#### 3.1 红外光谱

样品的红外测试在中国地质大学(北京)宝石检测实验采用鲁克斯 VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪进行。测试条件:电压为 220 V,测试范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $16 \text{ cm}^{-1}$ ,实验温度为室温。结果如图 4。

虽然 4 个样品颜色各异,但是红外光谱特征基本相同。石英的红外光谱中,  $1120, 1110, 1090 \text{ cm}^{-1}$

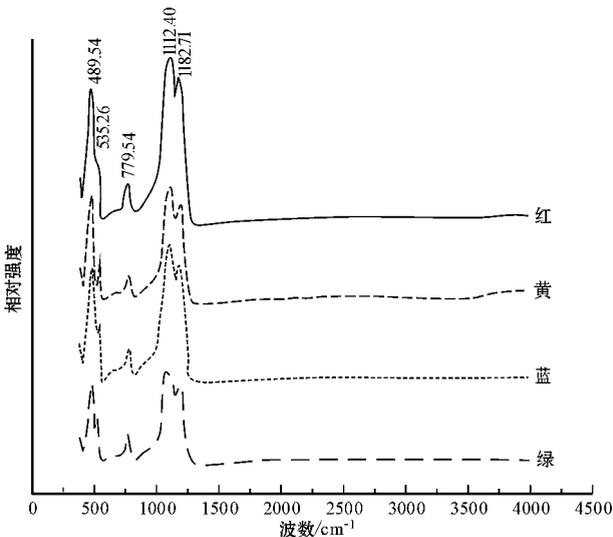


图 4 样品的红外反射谱对比图

Fig. 4 Samples' comparison diagram of infrared reflection spectrums

强而宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰,  $780, 685, 532, 489 \text{ cm}^{-1}$  处的峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰。而样品在  $1180, 1100, 780, 686, 532$  和  $489 \text{ cm}^{-1}$  处与石英的光谱几乎一致,说明其主要由石英组成。

#### 3.2 电子探针

矿物化学成分测试在中国地质大学(北京)地学实验中心完成,采用 EPMA-1600 型电子探针仪,采用定量分析方法通则 GB/T 15074-2008,加速电压 15 kV,工作电流 10 nA,束斑直径  $1 \mu\text{m}$ 。

对单偏光显微镜下观察到的红色样品中黑色矿物和黄色样品中的深色矿物进行了分析,其矿物化学成分测试结果(表 1)显示它们分别是菱锰矿和磁铁矿。推断这两种矿物为石英交代蓝石棉时,Na、Mg、Fe、Mn 等组分被置换后沉淀而成。

表 1 样品的电子探针成分数据

$w_B/\%$

Table 1 The chemical compositions of dark minerals of tiger's eye

样品	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Total
红色样品	2.77	-	0.96	54.39	2.66	60.77
黄色样品	-	2.13	-	-	90.87	93

#### 3.3 X 射线粉晶衍射分析

为了进一步探讨附着于样品石英上的有色物质,采用 X 射线粉末衍射仪对红色、黄色和绿色样品进行定性分析。据显微图片分析,木变石样品的颜色直接取决于附着在石英上的有色物质,分析其矿物种属,可判断是否为铁质沉淀,帮助分析样品的致色机理。

X 射线粉晶衍射实验在北京北大燕园微构分析测试中心完成,测试条件为: Cu K $\alpha$  辐射 ( $0.15418 \text{ nm}$ ),管电压 40 kV,管电流 100 mA,石墨弯晶单色器,扫描方式  $\theta/2\theta$  扫描,扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ ,采数步宽  $0.02^\circ$ ,环境温度  $21.0^\circ\text{C}$ ,湿度  $13.0\%$ 。图 5 为 3 个样品指标化后的 X 射线粉晶衍射对比谱图。

实验结果显示 3 个样品的衍射峰位置都相同,指标化后判断其矿物成分主要为石英,未见其它矿物的衍射峰。用石英的 PDF 卡片 46-1045 对每个衍射峰进行指标化。从低角度到高角度,较强的峰分别石英的  $(100)$   $(011)$   $(110)$   $(102)$   $(11\bar{1})$   $(200)$   $(201)$   $(11\bar{2})$   $(022)$   $(013)$  和  $(21\bar{1})$  面网。

由 X 射线粉晶衍射分析可知木变石的不同颜色与石英无关。电子探针的微区分析表明样品中存在含有铁、锰、镁等元素的矿物,但没有在 X 射线粉晶

衍射分析中检测到,推测该有色物质含量极少,只是薄薄地附着在石英颗粒的空隙里。

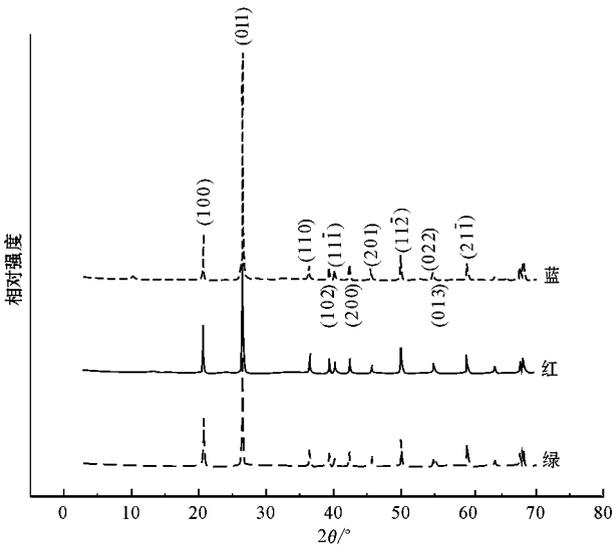


图 5 样品的 X 射线粉晶衍射对比图谱  
Fig. 5 The XRD spectrums of different samples

## 4 致色机理

### 4.1 X 射线荧光光谱分析

由于样品的 X 射线衍射测试结果没有提供木变石致色的线索,因此用化学成分分析法进一步研究,分析其致色元素。

X 射线荧光光谱仪实验于北京北大燕园微构分析测试中心完成,仪器型号:Thermo electron corporation(美)ARL ADVANT XP<sup>+</sup>,测试条件为:Rh 靶,激发电压为 50 kV,激发电流为 50 mA。将 3 种样品中占有一定含量的且反复出现有进行对比研究意义的化合物及元素进行了统计,结果见表 2 和表 3。

表 2 化学成分对比  $w_B/\%$

Table 2 Chemical compositions of samples

化合物	黄色样品	红色样品	蓝色样品
SiO <sub>2</sub>	97.59(8)	98.88(5)	95.51(10)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.754(38)	0.536(27)	1.74(7)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.363(18)	0.082(41)	0.152(8)
CaO	0.0725(36)	0.047(24)	0.471(23)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0268(14)	-	-
MgO	0.019(31)	0.0327(30)	0.376(19)
SO <sub>3</sub>	0.0114(13)	-	-
MnO	0.0025(4)	0.0027(3)	0.0078(4)
K <sub>2</sub> O	0.0034(12)	-	0.0087(11)
S	-	0.0068(6)	0.0087(6)
P	-	0.0061(5)	0.0078(6)
Na <sub>2</sub> O	-	-	0.337(17)

括号中数据为误差。

表 3 化学元素对比  $w_B/\%$

Table 3 Chemical elements compositions of samples

元素	黄色样品	红色样品	蓝色样品
Si	45.62(4)	46.23(2)	44.63(5)
Fe	0.527(26)	0.373(19)	1.22(5)
Al	0.192(10)	0.0434(22)	0.0804(40)
Ca	0.0518(26)	0.034(17)	0.337(17)
P	0.0117(6)	0.0061(5)	0.0078(6)
Mg	0.0118(18)	0.0197(18)	0.227(11)
S	0.004(5)	0.0068(6)	0.0087(6)
Mn	0.0019(3)	0.0021(3)	0.006(3)
Na	-	-	0.402(20)
K	0.0028(10)	-	0.0072(9)

括号中数据为误差。

由表 2 和表 3 可知,3 种样品的主要成分为 SiO<sub>2</sub>,这与之前的粉末 X 射线衍射分析和傅立叶变换红外光谱的结果吻合,其中红色样品 SiO<sub>2</sub> 含量最多,其次为黄色样品,含量最少的是蓝色样品。另外,3 种样品皆含较多 Fe,且不同颜色样品含量不同,蓝色样品最多,黄色样品次之,红色样品最少。由此可确认,木变石的颜色变化的确与 Fe 有很大关系。这也与不同颜色样品的相对密度、折射率及荧光测试差异一一对应起来:由于木变石的 SiO<sub>2</sub> 含量与 Fe 含量成反比,使得不同颜色木变石样品的相对密度也发生了相应的变化(表 4)。

表 4 不同颜色木变石的差异总结

Table 4 Summary of differences between the different colors of tiger's eye

成分差异	宝石学特征差异
SiO <sub>2</sub> 含量由高到低:蓝色 < 黄色 < 红色	折射率无变化
Fe 含量由高到低:蓝色 > 黄色 > 红色	SG(蓝色) >> SG(黄色) >> SG(红色)
	无荧光(Fe 可淬灭荧光)

测试用 3 种样品为粉末状,且色调与研磨前颜色一致,仍为黄色、红色和蓝色,因此判断木变石为白色矿物。木变石的原矿物为蓝石棉,测试样品的化学成分及比例(表 3)与镁钠闪石石棉(朱永延,1985)十分接近,除了 Si 和 Fe 之外,Na、Ca 和 Mg 的含量在一个数量级,仅次于 Fe,三者质量分数之和与 Fe 相近,Al 和 K 也有一定含量,但较少。推测蓝色样品颜色应该是残留蓝石棉的颜色。而黄色样品的 Fe 和 Al 在同一个数量级,红色样品所含 Fe 含量低于黄色样品。

因此,判断木变石的致色机理为:颜色由石棉中析出的铁质沉淀在纤维状石英颗粒孔隙中间造成,其

颜色变化与蓝石棉的硅化交代程度有关。蓝色样品交代程度最低,有较多的残余蓝石棉;黄色样品交代程度居中,Al 含量低于 Fe,为次要致色元素;红色样品交代程度最高,Al、Ca、Mg 和 Na 等化学活动性较强的元素从蓝石棉中析出后几乎没有形成沉淀,Fe 的最初含量较低,但氧化后形成的赤铁矿沉淀后铁含量较高,从而呈现红棕色。

## 4.2 染色木变石

市场上处理木变石较少见,贵州罗甸天然绿色调木变石价格较高且罕见(李晓彪等, 2001)。本文将在宝石常规学特征和微观结构上对绿色样品的染色机理进行探讨。

### 4.2.1 常规宝石学特征分析

绿色样品外观特征已做描述,其相对密度与天然木变石无异。确定其经过染色处理是因为两种现象:将样品加热到 50℃ 后润湿,用手擦拭样品掉色;

在适量的水中浸泡一段时间,水变成绿色。初步猜测是酸洗去内部的铁质沉淀后染色,所以会出现颜色死板不自然、相对密度低、光泽弱的现象。将样品珠子垂直珠孔方向切开,发现颜色浓集于珠孔,推断样品于穿孔后染色,染料从表面和珠孔扩散。

### 4.2.2 染色样品结构特征分析

样品于单偏光镜下不均匀分布着深浅不同的绿色(图 6a、6b),推测是由于染色时间较短、染料来不及分布均匀,导致该样品底色较浅且染料浓集于石英集合体缝隙间。另外该样品黑色矿物很少,结合低光泽和低相对密度可推断样品在染色之前经过酸洗。

样品于正交偏光下可见较高干涉色(图 6c),且几乎不见石英的正常干涉色。不同突起区域干涉色不同,染料出现在高级干涉色区域中(图 6d),进一步说明了染料附着方式与其他 3 个天然样品的有色矿物附着方式相同。

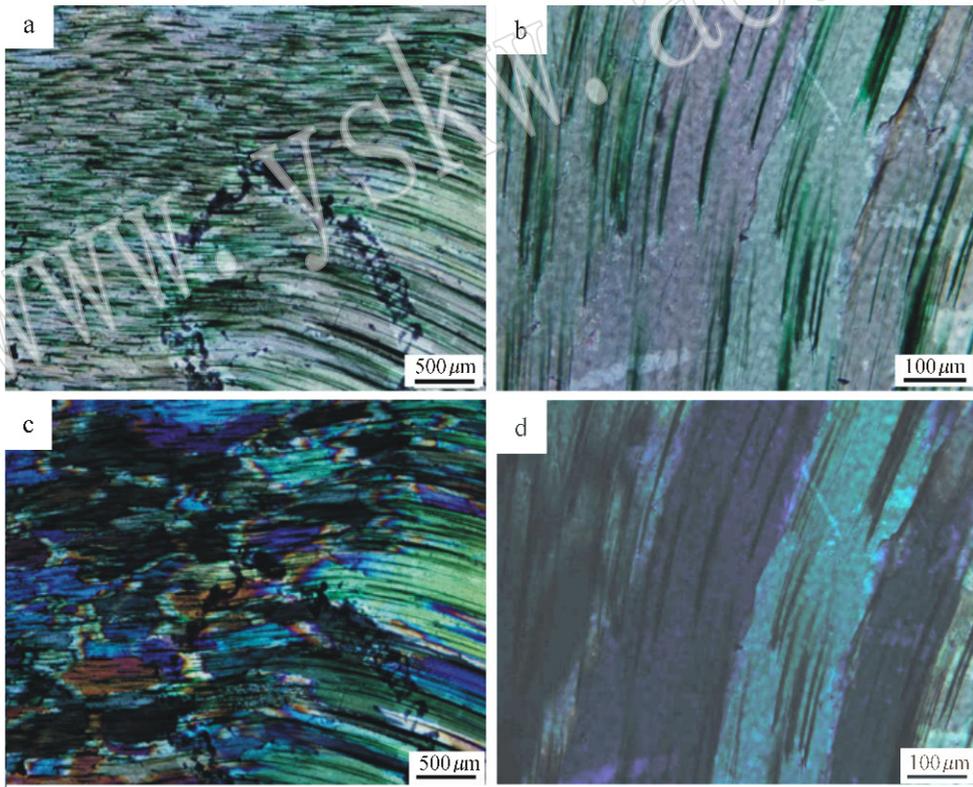


图 6 绿色样品的单偏光(a、b)和正交偏光(c、d)显微镜照片

Fig. 6 The single (a, b) and the polarizing (c, d) microscope pictures of green color sample

## 5 结论

(1) 4 个样品具纤维结构,红外光谱测试和 X 射

线粉晶衍射测试分析结果表明样品的矿物成分以石英为主,木变石的不同颜色与石英无关。

(2) 通过 X 射线荧光光谱分析,推测木变石的致色机理为:木变石颜色是由石棉中析出的铁质沉淀在

纤维状石英颗粒孔隙中间造成的,其颜色变化与蓝石棉的硅化交代程度有关。蓝色样品交代程度最低,有较多的残余蓝石棉,黄色样品交代程度居中,Al可能为其次要致色元素,红色样品交代程度最高,铁氧化形成铁质沉淀后含量较高,从而呈现红棕色。

(3)染色样品(绿色)是经过酸洗后较短时间染色形成,并认为染料附着方式与其他天然样品的有色矿物附着方式相同。

## References

- Lei Wei. 2001. The characteristics and application of tiger 's-eye stone , Guizhou[ J ]. Journal of Guilin Institute of Technology , 21( 2 ): 120 ~ 122( in Chinese with English abstract ).
- Li Xiaobiao and Luo Taiyi. 2001. The gemmological characteristics and naming of tiger 's-eye stone in Luodian area , Guizhou Provincel J ]. Jewellery Science and Technology , 4 : 308 ~ 311( in Chinese with English abstract ).
- Liu Guofan , Yang Zhenjun , Li Ming , *et al.* 2005. Development and utilization tiger-eye deposits in Neixiang-Xichuan area , Henan Provincel J ]. Geology and Mineral Resources of South China , 1 : 68 ~ 71( in Chinese with English abstract ).
- Wu Qingjie. 2011. Mineral Characters of the China Xichuan Tigereye and Its Perspective of Development Utilization[ J ]. Geological Survey and Research , 34( 4 ): 299 ~ 304( in Chinese with English abstract ).
- Zhu Yongyan. 1985. The species and characteristics of blue asbestos in one area[ J ]. Geology of Henan , 3( 4 ): 1 ~ 11( in Chinese with English abstract ).
- 雷 威. 2001. 贵州某地虎睛石的宝石学特征及加工研究[ J ]. 桂林工学院学报, 21( 2 ): 120 ~ 122.
- 李晓彪, 罗泰义. 2001. 贵州罗甸木变石猫眼的宝石学研究及命名探讨[ J ]. 珠宝科技, 4 : 308 ~ 311.
- 刘国范, 杨振军, 李 铭, 等. 2005. 河南内乡-浙川一带的虎睛石矿床及开发利用[ J ]. 华南地质与矿产, 1 : 68 ~ 71.
- 吴清杰. 2011. 中国浙川虎睛石矿物特征及开发利用前景[ J ]. 地质调查与研究, 3( 4 ): 299 ~ 304.
- 朱永延. 1985. 某地蓝石棉矿物种属及其特性[ J ]. 河南地质, 3( 4 ): 1 ~ 11.

## 附中文参考文献