

常见宝玉石材料的放射性研究

欧阳慧萍¹, 巫翔², 唐宾^{1,3}, 张诗⁴

(1. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 2. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074; 3. 北大宝石鉴定中心, 北京 100871; 4. 国家珠宝玉石质量监督检验中心, 辽宁沈阳 110000)

摘要: 选取了市场交易量较大的代表性珠宝玉石品种, 如金刚石、刚玉、碧玺、祖母绿、翡翠、珍珠、珊瑚等, 利用低本底多道高纯锗伽马能谱仪对其进行核素分析, 测试天然放射性核²²⁶Ra、²³²Th 和⁴⁰K 的比活度值, 获得样品的放射性水平。测试结果表明所有样品的放射性比活度处于很低的水平, 低于检测值 37 Bq/g, 处于安全限以下; 内照指数 I_{Ra} 和外照指数 I_{γ} 均远远低于国家对建筑材料中放射性核素的限量; 人工辐照过的宝石样品放射性活度高于大多数未经过辐照处理的宝玉石样品。

关键词: 宝玉石; 放射性; γ 能谱仪; 放射性防护标准

中图分类号: R144; P619.28⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)S1-0169-06

A study of the radioactivity of jewelry

OUYANG Hui-ping¹, WU Xiang², TANG Bin^{1,3} and ZHANG Shi⁴

(1. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. State Key Laboratory of Geology and Mineral Resource, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Gem Appraisal Center of Peking University, Beijing 100871, China; 4. National Gemstone Testing Center, Shenyang 110000, China)

Abstract: In this study, the authors investigated the radioactivity of 43 kinds of jewelry jades, such as diamond, corundum, tourmaline, emeralds, pearl and coral by means of multi-channel low background high-purity germanium gamma spectrometer so as to obtain natural radioactive nuclide activity values of ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K in these samples. The measurement data clearly show that all samples have very low levels of radioactive specific activity. I_{Ra} and I_{γ} of all the samples are far below the national limit of radioactivity in building materials. Artificial irradiated gemstones present a higher activity than almost all gemstones without irradiation.

Key words: gems and jades; radioactivity; gamma spectrometer; radioactivity protection standards

随着市场经济的发展, 珠宝玉石在大众消费中日益普遍, 市场上对于珠宝玉石是否存在放射性、佩戴宝石是否对人体有害的疑虑和议论也日益增多(梁伟伯, 1993; 窦云龙, 1996; 施祥云, 2003)。尤其是辐照处理宝石在市场上的出现, 更让消费者诚惶诚恐, 担心若不慎佩戴经辐照处理的宝石, 会对身体造成永久的伤害。近年来, 虽然有一些专业人士著文分析了宝玉石和放射性的关系(丘志力, 1995; 廖

宗廷等, 1997; 沈才卿, 2003), 力图证明宝玉石的安全性, 但是尚未有客观的、较全面的实验数据, 去证实宝玉石在放射性方面的安全性。经查阅大量文献资料, 发现前人仅对锆石、萤石、翡翠及少量辐照处理过的宝石的放射性等有研究(刘晋华等, 2012; 邹灏等, 2014; 欧阳慧萍等, 2014; 丁竞等, 2014), 而对目前我国市场上大量流通的珠宝玉石的放射性水平的系统研究尚未见报道。

收稿日期: 2016-10-22; 修订日期: 2016-11-07

作者简介: 欧阳慧萍(1982-), 女, 汉族, 硕士, 从事珠宝鉴定工作多年, E-mail: 931185599@qq.com。

每一种天然存在的放射性核素,每时每刻都在释放出一个或多个能量值的 γ 射线。这些射线会激发 γ 能谱仪的探测器产生电脉冲,再通过从探测器到数字谱仪之间一系列电子/数字转换,最后在能谱图的不同位置(代表不同的能量值)形成特征峰,这些特征峰的面积大小与相关核素的浓度(即比活度)呈正相关关系(侯胜利等,2006)。所以,通过测量样品中各种放射性核素的比活度值,就能确定样品的放射性水平。本文利用低本底多道高纯锗伽马能谱仪,选取市场交易量较大的代表性珠宝玉石品种,对其进行核素分析,测试天然放射性核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 的比活度值,从而准确地获得所选样品的放射性水平数据。

1 实验

本次测量工作在深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心和深圳大学核技术应用联合研究所完成,采用美国 ORTEC 生产的多道低本底 γ 能谱仪,高纯锗探测器(HPGe)的型号为 GEM30PH。该仪器

可以对样品中微弱含量的放射性核素进行精确的定性与定量。相关使用条件:环境温度 $0^{\circ}\text{C} \sim \pm 40^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $\leq 90\%$,可测能量范围 $30 \text{ keV} \sim 2 \text{ MeV}$,能量分辨率 $\leq 7.5\%$,512/1024/2048/4096道,每道计数容量 224-1,本底 $\leq 180 \text{ cpm}$,样品中 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 放射性比活度之和大于 37 Bq/Kg 时,测量扩展总不确定度 $\leq 10\%$,测量时间 $0 \sim 200\,000 \text{ s}$,多道分析器4 096道,分析核素种类 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 。该测量方法的探测下限如表 1。

测量时探测器(HPGe)和样品均置于复合屏蔽铅室内,屏蔽壳由外层(110 mm 厚)的铅和内层(3 mm 厚)的铜所组成。样品杯是从中国计量科学研究院采购,由本身不含放射性元素的聚乙烯材料制成,装载样品和标准物质的样品杯几何形态完全一致(直径 75 mm、高 70 mm 的圆柱形),装样的体积与标准物质的体积相同。测量所用的标准物质为国家建筑材料测试中心生产的石材产品,放射性标准样品(编号为 GSB08-1953-2005)的标准值见表 2。

本文选取市场交易量较大的代表性珠宝玉石品

表 1 测量方法的探测下限

Table 1 The minimum detectable limit of the measurement

核素	能量/keV	核素分支比/%	探测效率	空盒本底净计数	基线本底计数	探测下限/ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
^{226}Ra	351.2	37.1	0.015 2	451	1 479	2
^{232}Th	911.1	27.0	0.010	91	342	1
^{40}K	1 460.8	10.7	0.006 8	341	499	7

每份样品的质量为 0.300 kg,测量时间为 48 h。

表 2 标准物质的标准值

Table 2 The standard values of the reference material

核素	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
比活度标准值(Bq/g)	98.7	106.8	1 276.4
总不确定度(2σ)(%)	8.2	9.4	4.4

种,如金刚石、刚玉、水晶、锆石、碧玺、祖母绿、海蓝宝石、长石、苏纪石、托帕石、石榴石、橄榄石、透辉石、绿松石、磷灰石、方解石、孔雀石、玛瑙、青金石、硅化木、翡翠、和田玉、岫岩玉、珍珠、琥珀、珊瑚、辐照托帕石、辐照茶晶、辐照珍珠、合成刚玉、合成立方氧化锆等,共 43 份样品,每份样品质量为 300 g。研究样品部分是从珠宝玉石批发市场直接采购,部分是由宝玉石加工从业人士友情赞助。由于实验要求的单份样品数量较多,并且需将材料研磨成粉末进行检

测,所以采用的大多数样品是宝石原材料加工后的边角料。图 1 和图 2 展示了部分代表性样品的实物图。

2 结果和讨论

世界大多国家及地区的辐照宝石放射性免检限采用 148 Bq/g ,美国采用 74 Bq/g 。我国执行的放射性防护标准是 GB 16353-1996 标准(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2010)(表 3)。该限量规定(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,2010),放射性水平最低的 A 类建筑材料(其使用不受限制)的内照指数(I_{Ra})和外照指数(I_{γ})必须同时满足以下条件:

$$I_{\text{Ra}} = C_{\text{Ra}}/200 \leq 1.0$$



图 1 样品照片
Fig. 1 Photos of samples



图2 样品照片
Fig. 2 Photos of samples

表 3 放射性防护标准

Table 3 The standard values of the radiation protection

类别	受辐射部位	A(n Ci/g)	B(n Ci/g)	C(n Ci/g)
1	全身、性腺、红骨髓、眼晶体	5	0.5	0.05
2	皮肤、骨、甲状腺	30	3.0	1.00
3	手、前臂、足	75	7.5	2.50
4	其他器官	15	1.5	0.50

$$I_{\gamma} = C_{Ra}/370 + C_{Th}/260 + C_K/4200 \leq 1.3$$

式中, C_{Ra} 、 C_{Th} 和 C_K 分别为核素 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 的比活度值。

然而,由于首饰与人体近距离长时间接触的特

性(徐晓明,1994),应该选取更严格的标准,因此在参考各国放射性安全规定后,选取了我国放射性标准C类标准(皮肤吸收放射性安全标准),即放射性比活度安全参考值 37 Bq/g。

表4列出了所有样品的测试结果。检测结果表明所有样品的放射性活度值均低于安全值,即所测试的宝玉石样品放射性安全,可用于日常贴身佩戴。锆石、磷灰石、石榴石样品的放射性比活度稍高于其它未经辐照处理的宝玉石样品,证实了前人对于放射性元素富集规律的预测(王福泉,1985;陈尚迪,1985),即铀、钍相对富集的矿床是岩浆岩中酸性侵

表 4 宝玉石材料的放射性核素比活度测定结果

Table 4 The specific radioactivity of jewelry

样品编号	样品名称	核素比活度(Bq/g)			内照射指数(I_{Ra})	外照射指数(I_{γ})
		^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K		
1-1	金刚石	0.050	0.0559	0.2545	0.250	0.410
2-1	刚玉	0.0097	0.0379	0.0028	0.0487	0.1730
2-2	刚玉	0.0067	0.0191	0.0058	0.0337	0.0934
2-3	刚玉	0.0207	0.5236	0.0178	0.1036	2.0744
2-4	合成刚玉	0.0112	0.0489	0.2614	0.0500	0.280
3-1	紫水晶	0.0061	0.0100	0.0017	0.0310	0.0568
3-2	无色水晶	0.0016	0.0053	0.0071	0.0084	0.0270
3-3	粉水晶	0.0002	0.0035	0.0047	0.0013	0.0141
3-4	黄水晶	0.0012	0.0101	0.0110	0.0062	0.0451
3-5	辐照茶晶	0.0038	0.0338	0.1796	0.0200	0.1800
4-1	锆石	1.8989	0.5933	0.0185	9.4946	7.4190
4-2	合成立方氧化锆	0.0165	0.0439	0.2453	0.0800	0.2700
5-1	碧玺	0.0083	0.0140	0.0162	0.0416	0.0804
5-2	碧玺	0.0056	0.0370	0.0070	0.0281	0.1593
6-1	祖母绿	0.0444	0.0220	0.2696	0.2223	0.2692
6-2	海蓝宝石	0.0011	0.0046	0.0081	0.0060	0.0232
7-1	长石	0.0020	0.0038	0.0023	0.0105	0.0211
8-1	苏纪石	0.0036	0.0136	0.3613	0.0183	0.1486
9-1	托帕石	0.0008	0.0052	0.0028	0.0041	0.0231
9-2	辐照托帕石	0.0040	0.0086	0.0023	0.0204	0.0447
10-1	石榴石	0.0984	0.1388	0.0445	0.4924	0.8107
11-1	橄榄石	0.0013	0.0050	0.0018	0.0065	0.0233
12-1	透辉石	0.0020	0.0088	0.0042	0.0103	0.0387
13-1	绿松石	0.0051	0.0051	0.0044	0.0257	0.0348
13-2	绿松石	0.0003	0.0012	0.0011	0.0015	0.0019
14-1	磷灰石	0.4539	5.1455	0.2916	2.2700	21.0900
15-1	方解石	0.1103	0.0047	0.0058	0.5520	0.3180
16-1	孔雀石	0.1603	0.0459	0.2177	0.8000	0.6600
16-2	孔雀石	0.4862	0.0391	0.1852	2.4300	1.5100
17-1	染色珊瑚	0.0012	0.0021	0.0075	0.0065	0.0030
18-1	珍珠	0.0055	0.0110	0.0036	0.0277	0.0585
18-2	辐照珍珠	0.0512	0.0580	0.2583	0.2600	0.4200
19-1	琥珀	0.0049	0.0076	0.0290	0.0248	0.0499
20-1	玛瑙	0.0491	0.0049	0.0091	0.2458	0.1541
21-1	青金石	0.0022	0.0089	0.0034	0.0113	0.0396
21-2	青金石	0.0010	0.0015	0.0044	0.0050	0.0021
22-1	碧玉	0.0098	0.0326	0.2035	0.0500	0.2000
22-2	和田玉	0.0233	0.0391	0.2324	0.1200	0.2700
23-1	硅化木	0.0091	0.0132	0.0032	0.0459	0.0764
24-1	岫岩玉	0.0138	0.0102	0.1011	0.0700	0.1000
25-1	黄沙皮翡翠	0.0017	0.0018	0.0025	0.0100	0.0100
25-2	白沙皮翡翠	0.0013	0.0014	0.0059	0.0100	0.0100
25-3	黑沙皮翡翠	0.0016	0.0003	0.0052	0.0100	0.0100

注:表中 25-1 黄沙皮翡翠、25-2 白沙皮翡翠、25-3 黑沙皮翡翠等 3 个样品数据据欧阳慧萍等(2014)测试数据。

入岩与碱性侵入岩、花岗伟晶岩、花岗岩及外接触带等,产出于此的宝石可能含有更高的放射性。水晶样品中,紫水晶的放射性比活度稍高于其他颜色的水晶,推测应与紫水晶中的铁离子经过辐照产生空穴色心致色的机理有关。人工辐照过的宝石样品的放射性比活度高于大多数未经辐照的宝玉石样品,但仍然低于安全值,其中辐照珍珠样品的放射性活度值最高: ^{226}Ra 的放射性活度值为 0.0512 Bq/g , ^{232}Th 的放射性活度值为 0.0580 Bq/g , ^{40}K 的放射性活度值为 0.2583 Bq/g 。

3 结论

本文采集了 7 大类共 43 件宝玉石材料样品,逐个对其进行核素测试分析,准确地获得了该批样品的放射性比活度值,并对结果进行系统分析和总结,得出所有样品的内照指数 I_{Ra} 和外照指数 I_{γ} 均远远低于国家对建筑材料中放射性核素的限量;锆石、磷灰石、辐照珍珠样品的放射性比活度稍高,但仍然低于安全值;人工辐照过的宝石样品,虽经过放置,放射性比活度达到了安全限以下,但仍然高于大多数未经辐照的宝玉石样品。目前现有的数据填补了宝玉石研究中的一项空白,同时通过对比、分析国内外的放射性安全标准,提出宝玉石放射性比活度安全参考值 37 Bq/g 的建议。

References

Chen Shangdi. 1985. Geological Basis[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).

Ding Jing, Li Ziyue and Li Shuiping. 2014. Testing and analysis of radioactivity in irradiates gemstones[J]. Metrology and Measurement Technique, 1: 1~2 (in Chinese).

Dou Yunlong. 1996. The precious gemstones to harmful for human health[J]. Medical Education on AV, 1: 20(in Chinese).

General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. 2010. Limits of Radionuclides in Building Materials[M]. Beijing: China Standard Publishing House, 1~2(in Chinese).

Hou Shengli and Fan Weihua. 2006. The application of multichannel spectrometer with low background for to measuring radioactivity on building materials[J]. Chinese Journal of Radiologic Medicine and Protection, 26(1): 87~88(in Chinese).

Liang Weibo. 1993. The precious gemstones are harmful to human health[J]. Youth Science, 8: 230(in Chinese).

Liao Zongting, Xu Yaoming and Chen Gang. 1997. Introduction to

Gemmary[M]. Shanghai: Tongji University Press(in Chinese).

Liu Jinhua, Bai Feng, Luo Shuqiong. 2012. Heat-treatment experiments and color mechanism of zircon from Changle[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 31(3): 454~458(in Chinese).

Ouyang Huiping and Zhang Zhufu. 2014. A study of the radioactive level of rough jadeites[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(S2): 74~76(in Chinese).

Qiu Zhili. 1995. Inclusions in Gem—The key of Identification Stone [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press(in Chinese).

Shen Caiqing. 2003. The relationship of gemstones and radioactivity[J]. Uranium Geology, 19(1): 62~63(in Chinese).

Shi Xiangyun. 2003. Why the gemstones, the more valuable, the greater the damage to human bodies[J]. Grand Garden of Science, 3: 28~29(in Chinese).

Wang Fuquan. 1985. Gemology[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).

Xu Xiaoming. 1994. The principle of changing gems colour, and its remainder radiativity[J]. Resource Development & Market, 10(1): 20~22(in Chinese).

Zou Hao, Zhang Shouting, Fang Yi, et al. 2014. The radioactive elements content of natural fluorite and its influence[J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 38(3): 478~484(in Chinese).

附中文参考文献

陈尚迪. 1985. 岩矿地质基础[M]. 北京: 地质出版社.

丁 竞, 李子玥, 李水平, 等. 2014. 辐照处理宝石放射性水平检测及分析[J]. 计量与测试技术, 1: 1~2.

窦云龙. 1996. 对人体健康有害的名贵宝石[J]. 医学视听教育, 1: 20.

侯胜利, 樊卫花. 2006. 低本底多道能谱仪建材放射性测量中的应用[J]. 中华放射医学与防护杂志, 26(1): 87~88.

梁伟伯. 1993. 名贵宝石对人体有害[J]. 青年科学, 8: 230.

廖宗廷, 许耀明, 陈 刚. 1997. 宝石学概论[M]. 上海: 同济大学出版社.

刘晋华, 白 峰, 罗书琼, 等. 2012. 山东昌乐锆石的热处理实验及呈色机理研究[J]. 岩石矿物学杂志, 31(3): 454~458.

欧阳慧萍, 张殊福. 2014. 翡翠原石的放射性水平研究[J]. 岩石矿物学杂志, 33(S2): 74~76.

丘志力. 1995. 宝石中的包裹体——宝石鉴定的关键[M]. 北京: 冶金工业出版社.

沈才卿. 2003. 宝石与放射性的关系[J]. 铀矿地质, 19(1): 62~63.

施祥云. 2003. 为什么宝石越名贵对人体危害越大[J]. 科学大观园, 3: 28~29.

王福泉. 1985. 宝石通论[M]. 北京: 科学出版社.

徐晓明. 1994. 宝玉石改色原理与辐照改色宝石的残余放射性[J]. 资源开发与市场杂志, 10(1): 20~22.

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 2010. GB6566-2010 建筑材料放射性核素限量[M]. 北京: 中国标准出版社, 1~2.

邹 灏, 张寿庭, 方 乙, 等. 2014. 天然萤石的放射性元素含量及其影响[J]. 物探与化探, (6): 478~484.