

· 宝玉石矿物学 ·

Doi: 10.20086/j.cnki.yskw.2023.0309

河北宽城蛇纹石玉的宝石矿物学特征研究

徐子维¹, 孙佳乐², 郝森¹, 刘云贵^{3,4}, 王礼胜^{3,4}, 宋彦军^{3,4}

(1. 河北地质大学 地球科学学院, 河北 石家庄 050031; 2. 河南省自然资源综合保障中心, 河南 郑州 450016;
3. 河北地质大学 宝石与材料学院, 河北 石家庄 050031; 4. 河北地质大学 珠宝检测中心, 河北 石家庄 050031)

摘要: 河北宽城蛇纹石玉结构细腻, 颜色可呈肉红色、绿色, 当地市场称之为“热河玉”。本文通过常规宝石学测试结合激光拉曼光谱、电子探针、X射线粉晶衍射、激光剥蚀等离子质谱以及可见光吸收光谱等手段对其进行了系统分析, 并采用伽玛能谱仪对其放射安全性进行了检测。结果表明, 肉红色样品折射率及相对密度值均较低, 折射率为1.54~1.55, 相对密度为2.33~2.43, 主要组成矿物为斜纤蛇纹石, 主要具纤维交织结构、纤维柱粒交织结构, 局部可见变余生物骨架结构, 次要矿物有方解石和透辉石, Fe和Mn元素含量相对较高, Fe元素含量范围在 184.9×10^{-6} ~ 951.7×10^{-6} , Mn元素含量为 106.4×10^{-6} ~ 287.3×10^{-6} ; 绿色样品折射率为1.55~1.56, 相对密度为2.58~2.62, 主要组成矿物为叶蛇纹石, 具更加细腻的纤维交织结构, 次要矿物为滑石及四方硫铁矿, Fe元素含量极高, 可达 5979×10^{-6} ~ 6359×10^{-6} 。结合可见光吸收光谱分析结果认为 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以及 Mn^{3+} 的综合作用是导致样品呈现肉红色的主要原因, 而 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 则是导致绿色的主要原因。放射性检测结果显示样品的内、外照射指数及放射性比活度值均低于标准要求, 对人体无放射性危害。

关键词: 蛇纹石玉; 宝石学; 矿物学; 颜色成因; 放射性

中图分类号: P578.964; P574.2; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)03-0442-09

Gemological and mineralogical characteristics of serpentine jade from Kuancheng County, Hebei Province

XU Zi-wei¹, SUN Jia-le², HAO Sen¹, LIU Yun-gui^{3,4}, WANG Li-sheng^{3,4} and SONG Yan-jun^{3,4}

(1. School of Earth Sciences, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China; 2. Comprehensive Security Center of Henan Provincial Department of Natural Resources, Zhengzhou 450016, China; 3. School of Gemological and Material, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China; 4. Gemstone Testing Center of Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The serpentine jade in Kuancheng County, Hebei Province has a delicate structure and can appear in flesh red or green colors. It is called “Rehe Jade” in the local market. This article systematically analyzed it through conventional gemological testing combined with laser Raman spectroscopy, electron probe, X-ray powder diffraction, laser ablation plasma mass spectrometry, and visible light absorption spectroscopy. Its radiation safety was tested by gamma spectrometer. The results show that the refractive index and relative density of the flesh red samples are both low, with 1.54~1.55 and 2.33~2.43. The flesh red samples contain main mineral of clinochrysotile and auxiliary minerals of calcite and diopside with fiber interwoven texture, and column-grain interwoven texture, and residual biological skeleton texture can be seen locally. The content of Fe and Mn in flesh red samples are relatively high, ranging from 184.9×10^{-6} ~ 951.7×10^{-6} and 106.4×10^{-6} ~ 287.3×10^{-6} , respectively. The green

收稿日期: 2022-10-01; 接受日期: 2023-04-06; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金(Z20210005); 河北省岩石矿物材料绿色开发重点实验室(筹)项目

作者简介: 徐子维(1998-), 女, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: 1002956395@qq.com; 通讯作者: 宋彦军(1988-), 男, 博士, 副教授, 从事宝石及矿物材料研究, E-mail: 728225185@qq.com。

sample has the refractive index of 1.55~1.56 and the relative density of 2.58~2.62. The green samples contain main mineral of antigorite and auxiliary minerals of talc and mackinawite, with more delicate fiber interwoven texture. The content of Fe in green samples is extremely high, ranging from 5.979×10^{-6} ~ 6.359×10^{-6} . Combined with visible light absorption spectrum test, it is considered that the comprehensive effect of Fe^{3+} , Fe^{2+} , and Mn^{3+} is the main reason for the appearance of flesh red in samples, while the effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} is the main reason for the green color. The radioactivity test result shows that the internal and external radiation indexes, and specific activity values of Kuancheng serpentine jade are lower than the standard requirements, and the sample has no radioactive hazard to the human body.

Key words: serpentine jade; gemology; mineralogy; color genesis; radioactivity

Fund support: National Natural Science Foundation of China (Z20210005); Project of the Key Laboratory for Green Development of Rock and Mineral Materials of Hebei Province (under preparation)

蛇纹石玉是人类最早认识和利用的玉石品种,也是我国“四大名玉”之一,在我国传统文化中占有重要地位。目前蛇纹石玉在我国有诸多产地,如辽宁岫岩、甘肃酒泉、青海祁连、山东泰安、广东信宜等地均有产出(邹天人等, 1996; 黄宣镇, 2005; 吕林素等, 2005; 宋丽英等, 2013)。其中大部分产地的蛇纹石玉前人已在矿区背景(王永亚等, 2012; 王长秋等, 2014; 秦宏宇等, 2016; 杨炯等, 2021)、宝石矿物学特征(王永亚等, 2011; 马永强, 2017; 刘苏君等, 2018)、主微量元素特征(杨眉等, 2021)及颜色成因(张良钜, 2002; 宋彦军等, 2014; 杜广鹏等, 2018)方面做了大量系统研究。河北宽城蛇纹石玉作为一种新近发现并开发利用的玉石品种,结构细腻,颜色丰富多样,并存在其他产地蛇纹石玉中罕见的红色调品种,市场反响良好,当地市场称之为“热河玉”,具有较高的开发利用价值,但目前有关宽城蛇纹石玉的研究资料相对较少,张勇(2019)曾对“热河玉”样品进行测试,认为其主要矿物组成为斜纤蛇纹石,另含有少量透辉石、方解石,能谱测试结果显示红色和黄色主要由 Fe 元素和一定量 Mn 元素所致,但并未对致色元素具体含量及该产地的绿色蛇纹石玉进行对比分析。

本文运用常规宝石学仪器配合激光拉曼光谱、X射线粉晶衍射(XRD)、电子探针(EPMA)、激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)、可见光吸收光谱等手段对河北宽城肉红色及绿色蛇纹石玉进行系统测试,研究其宝石矿物学特征以及颜色成因。此外,考虑到大众消费者对珠宝玉石是否对人体有放射性危害的疑虑日渐增多,采用伽玛能谱仪对宽城蛇纹石玉的放射安全性进行了检测,以期完善人们对宽城蛇纹石玉的科学认识及评价,促进其开发利用。

1 测试样品及方法

1.1 实验样品

本研究共选取 7 块承德宽城蛇纹石玉原石样品,均采自矿区,肉眼观察下根据颜色特征样品可分为肉红色和绿色两类(图 1a),其中肉红色样品共 4 块,编号为 H-1 至 H-4,局部可见肉红色、淡黄色不均匀相间分布;绿色样品共 3 块,编号为 L-1 至 L-3,主要呈现绿色-灰绿色,部分样品中可见黑色次要矿物存在,形成特色的“水墨点”外观(图 1b)。所有样品以块状构造为主,未经打磨抛光时为蜡状光泽,抛光后可呈温润的弱玻璃光泽。

1.2 测试方法

常规宝石学测试主要包括折射率、相对密度以及莫氏硬度测试;薄片观察使用德国徕卡 DM2700 型偏光显微镜;激光拉曼光谱测试采用英国雷尼绍 InVia 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪,激光波长 532 nm/785 nm 选择性切换,测试范围 $50 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$,曝光时间 10 s,叠加 3 次;X 射线粉晶衍射采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型衍射仪,Cu 靶,工作电压 40 kV,电流 30 mA,测试范围 $10^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° ;电子探针测试采用日本电子 JXA-8230 型电子探针,加速电压 15 kV,束流 20 μA ,最小束斑直径 1 μm ;激光剥蚀电感耦合等离子体质谱测试采用美国赛默飞世尔 ICAP RQ 型等离子体质谱仪完成,激光束斑直径 29 μm ,激光能量密度 3 J/cm^2 ,剥蚀频率 8 Hz;可见光吸收光谱测试采用国产标旗 GEM-3000 珠宝检测仪完成,测试波段为 400~800 nm,积分时间 130 ms;放射性测试采用国产 ARL 型多道伽玛能谱仪完成,测试内容包含内照射指数、外照射指数以及放射性

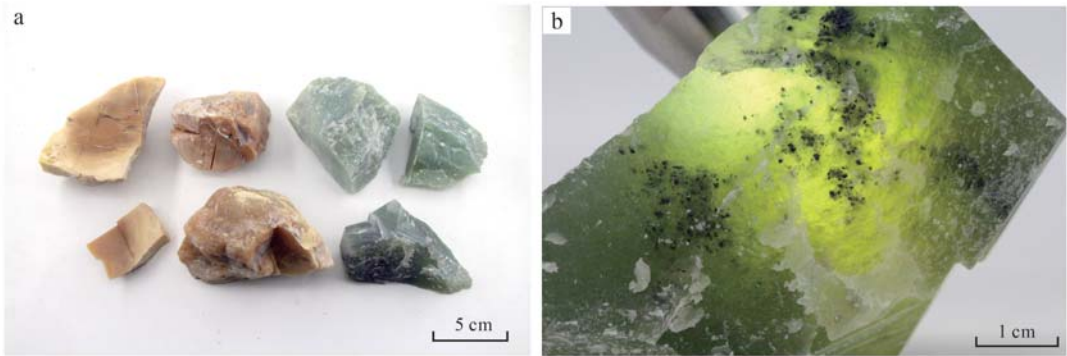


图 1 河北宽城蛇纹石玉样品
Fig. 1 Serpentine jade samples from Kuancheng County, Hebei Province

比活度。

2 结果及讨论

2.1 常规宝石学特征

测试前对原石样品进行简单切割并选取代表性的位置进行切片、打磨、抛光以便进行相关测试,常规宝石学测试结果显示肉红色样品折射率相对较低,在 1.54~1.55 范围内,透明度均为微透明,绿色样品折射率值则稍大,在 1.55~1.56 范围内,透明度也略高,可达半透明;相对密度方面,肉红色样品约 2.33~2.43;绿色样品略大,约为 2.58~2.62;所有样品的莫氏硬度值均在 3~4 之间,具体测试结果如表 1 所示。

表 1 河北宽城蛇纹石玉的常规宝石学特征
Table 1 Gemological characteristics of serpentine jade from Kuancheng County, Hebei Province

编号	颜色	透明度	折射率 (点测)	相对 密度	莫氏 硬度
H-1	肉红色	微透明	1.54	2.35	3~4
H-2	肉红色	微透明	1.55	2.43	3~4
H-3	肉红色,局部淡黄色	微透明	1.55	2.33	3~4
H-4	肉红色,局部淡黄色	微透明	1.55	2.42	3~4
L-1	绿色	半透明	1.55	2.58	3~4
L-2	灰绿色	半透明	1.56	2.59	3~4
L-3	绿色,局部黑色斑点	半透明	1.56	2.62	3~4

2.2 薄片特征

偏光显微镜下观察两种颜色样品主要矿物成分均为蛇纹石,单偏光下呈近无色或淡黄色,正交偏光下干涉色为一级灰至一级灰白,局部可因蛇纹石颗

粒粗大而产生异常干涉色。在此基础上两种颜色样品的结构特征略有不同:肉红色样品主要呈纤维交织结构(图 2a)、纤维柱粒交织结构(图 2b),局部可见变质残余的生物骨架结构(图 2c),表明其蛇纹石化过程可能发生于生物成因碳酸盐岩的原岩基础上;相比之下,绿色样品结构更加细腻均匀,主要呈纤维交织结构(图 2d),这也与手标本特征基本吻合,即绿色样品结构更加细腻,透明度也更高。

次要矿物方面,肉红色样品中可见一定量方解石存在(图 2e),含量可达 5%~20%,单偏光下近无色,正交偏光下呈高级白干涉色,主要呈半自形-他形粒状或交代残余的片状分布,粒度变化范围较大,约为 0.05~1 mm,方解石聚片双晶发育并可见双晶纹平行于方解石菱形解理的长对角线方向;肉红色样品中还可可见少量透辉石(图 2f),单偏光显微镜下近无色,正交偏光下干涉色为二级橙黄,呈半自形粒状,粒度范围约为 0.05~0.5 mm。相比之下,绿色样品中局部可见一定量滑石存在(图 2g),主要呈细小鳞片状集合体与蛇纹石相间分布,正交偏光下呈二至三级干涉色;绿色样品中还可可见少量不规则分布的黑色不透明金属矿物(图 2h),即手标本中的“水墨点”,反射光下具有金属光泽,粒度范围约 0.1~1.5 mm,具体矿物种属将在下文通过拉曼光谱及电子探针加以确认。

2.3 矿物成分特征

2.3.1 拉曼光谱及电子探针测试

由于蛇纹石族中包含叶蛇纹石、纤蛇纹石、利蛇纹石等多种构型,其中利蛇纹石在拉曼光谱中会出现 506、515 cm^{-1} 附近特征拉曼峰,纤蛇纹石主要出现

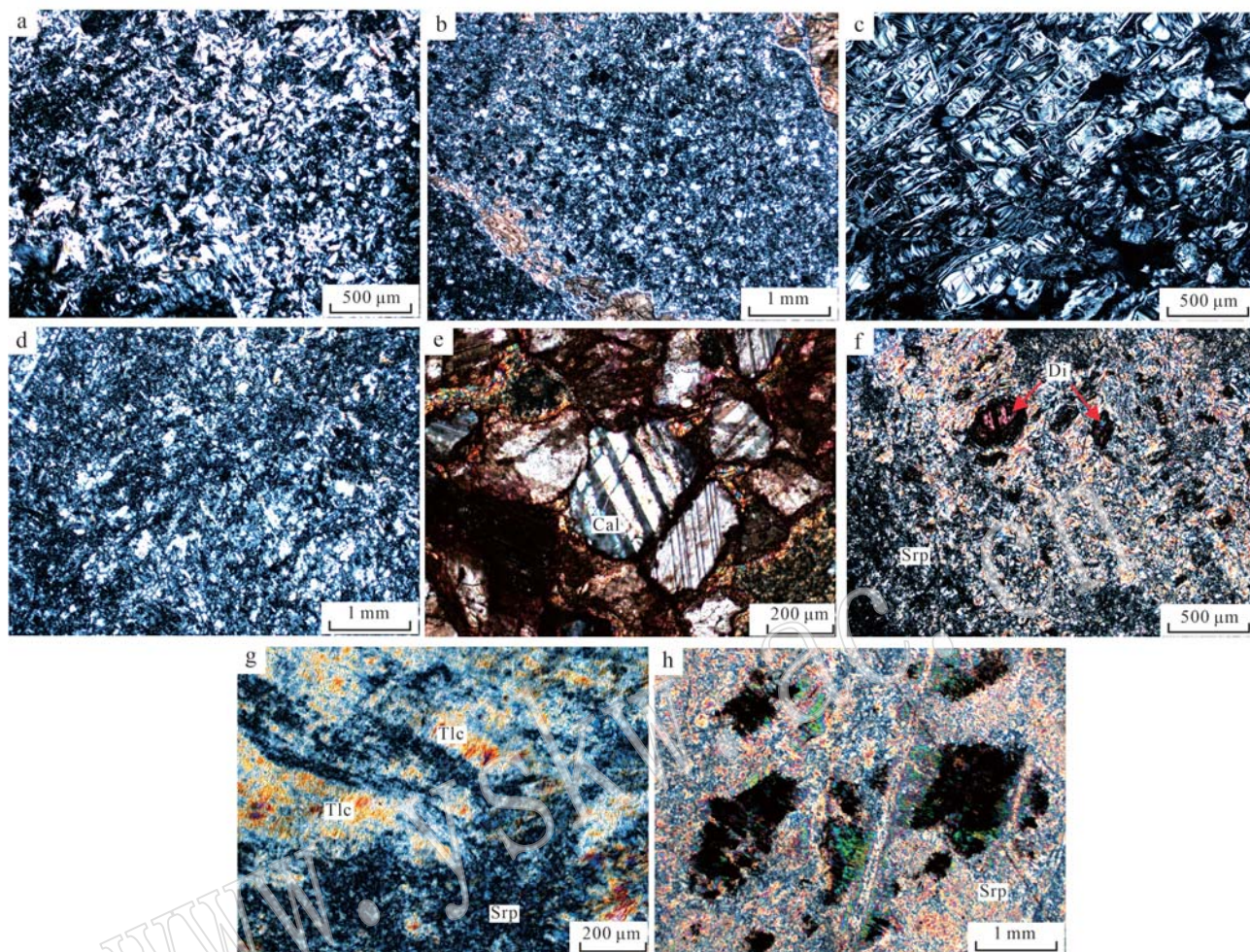


图2 蛇纹石玉样品的正交偏光镜下特征

Fig. 2 Microphotographs of serpentine jade samples under crossed nicols

Srp—蛇纹石; Cal—方解石; Di—透辉石; Tlc—滑石

Srp—serpentine; Cal—calcite; Di—diopside; Tlc—talc

692 和 $1\,105\text{ cm}^{-1}$ 附近特征峰,叶蛇纹石则主要出现 683 和 $1\,044\text{ cm}^{-1}$ 附近特征峰(Rinaudo *et al.*, 2003; 王永亚等, 2012; Matthew *et al.*, 2018)。首先对所有样品的主体蛇纹石部分进行拉曼光谱测试,测试结果显示肉红色样品的拉曼图谱与纤蛇纹石相一致,以样品 H-1 为例,主要峰位位于 232、386、690、 $1\,112$ 、 $3\,687$ 及 $3\,698\text{ cm}^{-1}$ 处,而绿色样品则与叶蛇纹石相一致,以 L-3 为例,主要显示 226、379、690、 $1\,047$ 、 $3\,674$ 以及 $3\,700\text{ cm}^{-1}$ 特征峰,拉曼图谱如图 3 所示。

其后对样品中的次要矿物进行测试,通过与 RRUFF 数据库进行比对,确认肉红色样品中的次要矿物为方解石和透辉石,其中方解石主要显示 153、280、713、 $1\,085\text{ cm}^{-1}$ 特征拉曼峰,透辉石主要显示

324 、 359 、 389 、 665 、 853 、 $1\,013$ 以及 $1\,048\text{ cm}^{-1}$ 特征峰;绿色样品中的透明次要矿物主要为滑石,其主要显示 194 、 231 、 361 、 375 、 677 及 $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 特征峰,黑色不透明金属矿物则显示 222、289、407、610 及 664 cm^{-1} 特征峰,该特征峰与四方硫铁矿特征峰基本一致,为进一步确认,对其进行电子探针测试,测试点位及结果如图 4 所示,结果显示主要矿物成分为 Fe 和 S,其中 Fe 元素平均含量为 60.749%,S 元素平均含量为 38.440%,此外含有少量 Ni、Co、As(表 2),结合前人研究结果可以确认该黑色不透明金属矿物为四方硫铁矿 (Fe_{1+x}S , $x = 0 \sim 0.11$) (Anneli *et al.*, 2010; Kwon *et al.*, 2015; Schrder *et al.*, 2020)。方解石、透辉石以及滑石为蛇纹石的常见共生矿物,主要与钙镁质碳酸盐或超基性岩的热液蚀变有关

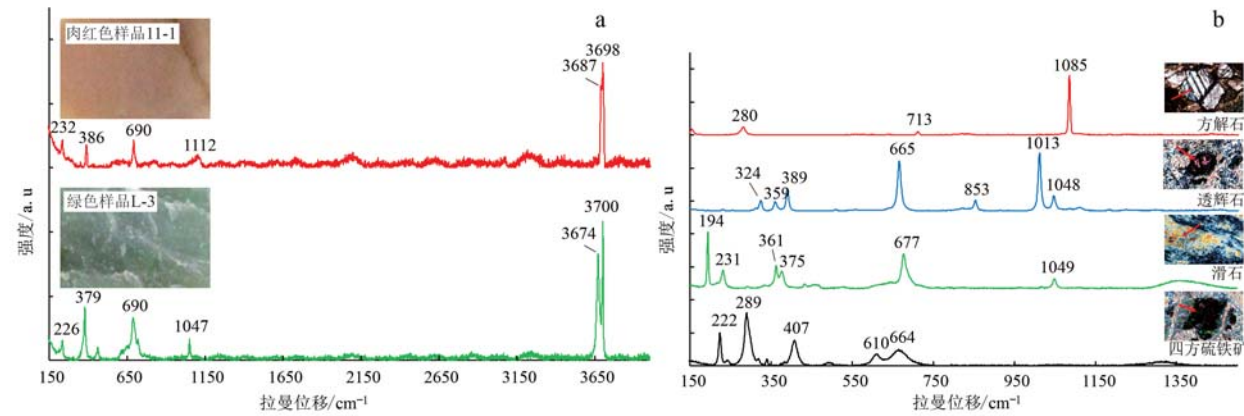


图 3 样品中蛇纹石(a)及次要矿物(b)的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of serpentine (a) and auxiliary minerals (b) in samples

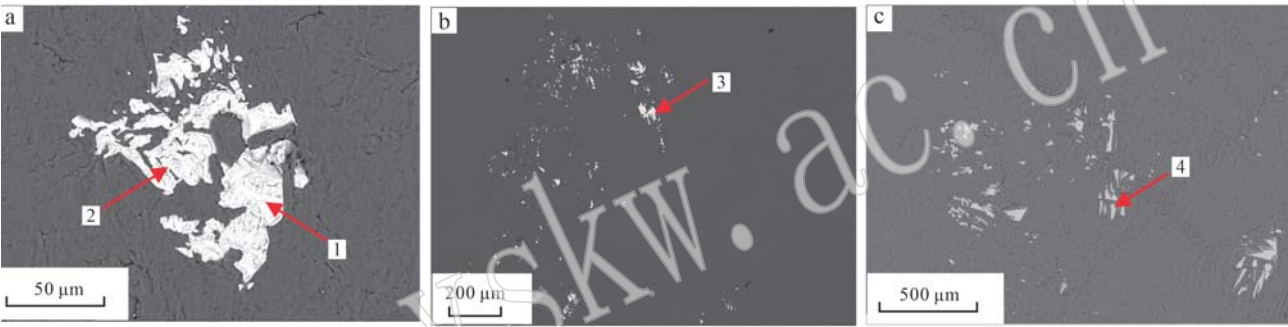


图 4 黑色金属矿物的背散射电子图像及测试点位

Fig. 4 Backscattered electron images of the black metallic mineral tested by EPMA and tested point

表 2 黑色金属矿物的电子探针测试数据 $w_B/\%$
Table 2 Electron microprobe analysis of black metallic mineral

点位	Fe	Co	As	S	Ni	Total
1	60.629	0.047	0.028	40.613	0.039	101.356
2	61.605	0.078	0.031	37.117	0.098	98.929
3	61.635	0.033	0.004	38.091	0.196	99.959
4	59.125	0.053	0.004	37.938	0.085	97.205

(王濮等, 1982),但以往其他产地蛇纹石玉中黑色不透明金属矿物以磁铁矿为主,金属硫化物则主要为黄铁矿或磁黄铁矿(王时麒等, 2007; Wang *et al.*, 2013),尚未见有关四方硫铁矿的报道。

2.3.2 X 射线粉晶衍射分析

对 7 块样品刮粉进行了 X 射线粉晶衍射分析,结果如图 5 所示,肉红色与绿色样品均显示出蛇纹石的衍射峰,其中包括 d 值为 $7.324\ 2\sim7.341\ 0\ \text{\AA}$ 和 $3.656\ 1\sim3.661\ 4\ \text{\AA}$ 的强峰以及 d 值为 $4.557\ 7\sim4.582\ 3$ 、 $1.531\ 2\sim1.535\ 2$ 和 $1.308\ 1\sim1.316\ 1\ \text{\AA}$ 的弱峰(Arijit *et al.*, 2010)。在此基础上,肉红色样品

显示出斜纤蛇纹石独特的 d 值为 $2.450\ 4\sim2.453\ 4\ \text{\AA}$ 的强峰,说明肉红色样品的主要矿物为斜纤蛇纹石。此外,除样品 H-2 以外,其余样品均显示出强度不等的方解石特征峰,表明红色样品中可含有一定量的方解石。相比之下,绿色样品则主要显示 d 值为 $2.525\ 4\sim2.525\ 9\ \text{\AA}$ 的强峰以及 d 值为 $2.421\ 1\sim2.423\ 5$ 、 $2.171\ 5\sim2.171\ 8$ 、 $1.817\ 0\sim1.819\ 5$ 和 $1.560\ 5\sim1.562\ 5\ \text{\AA}$ 的弱峰,以上均为叶蛇纹石的特征衍射峰,表明绿色样品的主要组成矿物为叶蛇纹石。此外灰绿色样品 L-2 中检测到少量滑石,以上结果与镜下及拉曼光谱测试结果基本吻合。由于样品中透辉石、四方硫铁矿含量较少,粉晶衍射测试中未见该两种矿物的特征衍射峰存在。

2.4 颜色成因分析

2.4.1 LA-ICP-MS 分析

采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪对肉红色样品 H-2 中深浅不同的部位以及绿色样品 L-2 进行致色元素测试(罗红宇等, 2004),测试结果如表 3 所示。从测试结果可以看出,肉红色样品中 Fe、

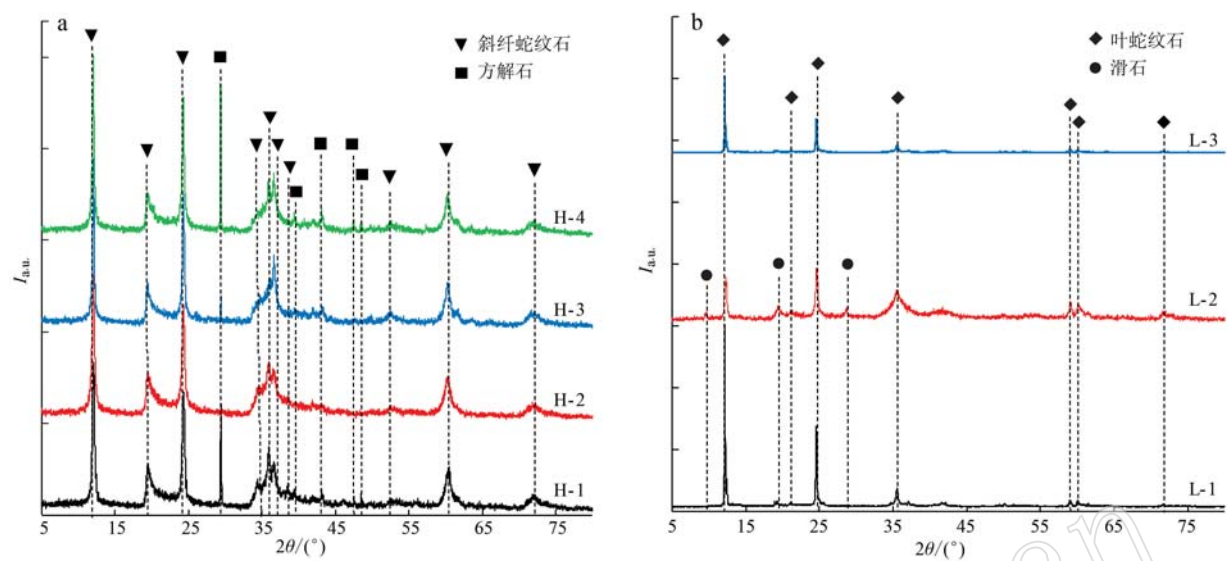


图 5 肉红色(a)及绿色(b)样品的 X 射线粉晶衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of flesh red (a) and green (b) serpentine jade samples

Mn 两种元素的含量相对较高,且随着颜色加深,Fe、Mn 元素含量也随之升高,其中浅肉红色部位 Fe 元素含量在 $215.0\times10^{-6}\sim346.7\times10^{-6}$ 之间,平均值 280.0×10^{-6} ,Mn 元素含量在 $106.4\times10^{-6}\sim125.7\times10^{-6}$ 之间,平均值 119.1×10^{-6} ; 颜色较深的部位 Fe 元素含量在 $184.9\times10^{-6}\sim951.7\times10^{-6}$ 之间,平均值 454.2×10^{-6} ,Mn 元素含量在 $121.6\times10^{-6}\sim287.3\times10^{-6}$ 之间,平均值 210.4×10^{-6} 。相比之下,绿色样品呈现明显的高 Fe 特征,其 Fe 元素含量范围可达 $5\,979\times10^{-6}\sim6\,359\times10^{-6}$,平均含量高达 $6\,117\times10^{-6}$,而 Mn 元素含量范围仅为 $149.1\times10^{-6}\sim162.0\times10^{-6}$,平均含量为 154.7×10^{-6} 。因此推测样品的肉红色可能与 Fe 和 Mn 元素有关,而绿色与 Fe 元素有关。

表 3 样品的 LA-ICP-MS 测试结果

Table 3 LA-ICP-MS analyses of samples

编号 颜色	H-2				H-2				L-2		
	浅肉红色				肉红色				绿色		
Ti	13.4	18.1	24.8	32.1	1.4	1.8	4.4	21.6	4.8	5.0	4.9
V	2.4	2.0	7.9	8.4	1.1	1.3	1.38	7.8	1.3	1.4	1.8
Cr	0.2	1.6	4.4	3.0	0.0	0.1	0.1	4.9	2.3	2.1	2.5
Mn	106.4	125.7	118.6	125.5	204.7	227.9	287.3	121.6	162.0	149.1	152.9
Fe	289.1	346.7	215.0	253.0	184.9	218.1	951.7	462.0	6 359.0	5 979.0	6 013.0
Co	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Ni	0.3	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.5	0.6	0.6	0.6	0.4
Cu	0.6	0.9	3.0	2.9	0.6	0.5	0.5	3.5	0.0	0.0	0.0
Zn	11.0	11.9	9.2	9.2	7.9	9.2	16.1	13.9	20.1	20.7	21.7
As	2.9	2.3	3.8	3.9	2.8	2.0	2.6	4.32	6.8	10.5	10.4
Sr	0.7	0.8	1.1	1.1	0.6	0.6	0.5	2.6	0.4	0.4	0.5
Ba	0.3	0.3	0.6	0.4	0.3	0.2	0.3	1.1	0.2	0.2	0.2
Pb	0.3	0.3	1.5	1.3	0.4	0.3	0.4	3.1	0.2	0.1	0.1

2.4.2 可见光吸收光谱分析

H-2 及绿色样品 L-2 进行了可见光吸收光谱测试,结果如图 6 所示。肉红色与绿色样品的反射率最高值

(即颜色主波长)分别出现在 650 nm 与 550 nm 附近,对应可见光的红区与绿区,这与样品的外观颜色特征相符。肉红色与绿色样品均显示出 437、456 以及 729 nm 附近吸收,其中 437 nm 附近吸收由 Fe^{3+} 在四面体位置上的自旋禁戒跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 引起,456 nm 吸收是由 Fe^{3+} 自旋禁戒跃迁 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}_1 + {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$ 引起,而 729 nm 吸收则主要由 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷转移引起(黄俊杰,1992;侯旭,2012;苏雨峙等,2015;郑金字等,2021),相比之下,肉红色样品比绿色样品多出了 565 nm 附近吸收。前人研究表明,Mn 元素可以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 两种价态参与矿物致色,其中 Mn^{2+} 在可见光波段主要出现 410、440 以及 550 ~ 580 nm 附近吸收, Mn^{3+} 则主要产生 560 ~ 580 nm 附近吸收而无 410、440 nm 吸收,因此本文肉红色样品中 565 nm 吸收应为 Mn^{3+} 所致,为 ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ 与 ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$ 电子跃迁叠加形成(蔡元峰等,2008;郎小波等,2014;柳牡丹,2019;韩文等,2020)。结合 LA-ICP-MS 测试结果中肉红色样品具有较高的 Fe、Mn 含量,绿色样品具有极高的 Fe 含量特征,认为宽城蛇纹石玉的肉红色主要由 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以及 Mn^{3+} 共同作用所致,其中 Mn^{3+} 的存在是其有别于绿、黄等常见颜色蛇纹石玉的主要原因。相比之下,绿色的产生与其他产地绿色蛇纹石玉品种相似,主要为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 致色。

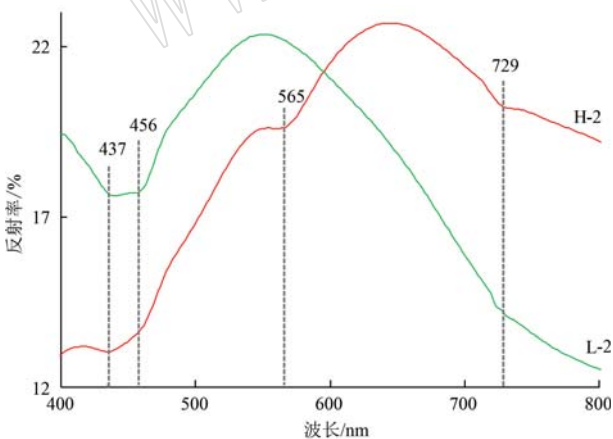


图 6 肉红色及绿色样品的可见光吸收光谱
Fig. 6 Visible absorption spectra of flesh red and green color samples

2.5 放射性测试

选取肉红色样品 H-4 和绿色样品 L-1 进行了放射性检测。由于目前对珠宝玉石的放射安全性测试尚无标准可依,因此本实验参照较为接近以及玉石检测行业内较多采用的《建筑材料放射性核素限量》

进行(周维卫等,2011),测试结果从内照射指数(I_{Ra})、外照射指数(I_{r})以及放射性比活度 3 个方面进行判断,其中放射性比活度指物质中的某种核素放射性活度与该物质的质量之比; I_{Ra} 是指建筑材料中天然放射性核素 ${}^{226}\text{Ra}$ 的放射性比活度与标准中规定的限量值之比; I_{r} 指建筑材料中天然放射性核素 ${}^{226}\text{Ra}$ 、 ${}^{232}\text{Th}$ 和 ${}^{40}\text{K}$ 的放射性比活度分别与其单独存在时标准规定的限量值之比之和。测试结果如表 4 所示。

表 4 样品的放射性核素分析
Table 4 Radionuclide analysis of samples

样号	核素	核素所占 计数/c	放射性比活度 /(Bq · kg ⁻¹)	内照射指 数(I_{Ra})	外照射指 数(I_{r})
H-4	${}^{40}\text{K}$	10 171	416.04	<0.033	<0.080
	${}^{232}\text{Th}$	-1 567	6.66		
	${}^{226}\text{Ra}$	-2 580	4.99		
L-1	${}^{40}\text{K}$	3 725	220.89	<0.045	<0.038
	${}^{232}\text{Th}$	234	6.77		
	${}^{226}\text{Ra}$	-2862	8.92		

从测试结果可知,肉红色样品 H-4 的 $I_{\text{Ra}} < 0.033$, $I_{\text{r}} < 0.080$,绿色样品 L-1 的 $I_{\text{Ra}} < 0.045$, $I_{\text{r}} < 0.038$,以上值远低于国家对建筑材料要求的标准值 1.0,肉红色和绿色样品的放射性比活度分别为 427.69 Bq/kg 和 236.58 Bq/kg,远低于人体最脆弱的部位即性腺、红骨髓、眼晶体的检测值 1 850 Bq/kg,处于安全限以下。因此,承德宽城蛇纹石玉对人体无放射性危害。

3 结论

(1) 河北宽城蛇纹石质玉颜色丰富,以肉红色和绿色为主,其中肉红色品种的折射率、相对密度值相对偏低,折射率为 1.54 ~ 1.55,相对密度约 2.33 ~ 2.43,绿色品种折射率为 1.55 ~ 1.56,相对密度约 2.58 ~ 2.62;二者莫氏硬度均在 3 ~ 4 之间。

(2) 河北宽城蛇纹石质玉中肉红色样品的主要组成矿物为斜纤蛇纹石,主要呈纤维交织结构、纤维柱粒交织结构,局部可见变余的生物骨架结构,次要矿物有方解石和透辉石;绿色样品的主要矿物为叶蛇纹石,结构为更加细腻的显微交织结构,次要矿物为滑石和四方硫铁矿,其中四方硫铁矿的存在使承德宽城蛇纹石玉形成一种独特的“水墨点”风韵,可依据其分布状态设计雕琢加以利用。

(3) LA-ICP-MS 测试结果显示肉红色品种中 Fe 和 Mn 元素含量较高,绿色品种中 Fe 含量较高,结合可见光吸收光谱特征,推测宽城蛇纹石玉的肉红色主要由 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以及 Mn^{3+} 共同作用所致,而绿色主要为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 致色。

(4) 放射性测试结果显示河北宽城蛇纹石质玉对人体无害,河北宽城蛇纹石质玉具有一定的市场价值和开发利用前景。

References

- Anneli O, Dunja S, Pal P, *et al.* 2010. Water adsorption on ZnO (0001): Transition from triangular surface structures to a disordered hydroxyl terminated phase[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (25): 11 157~11 161.
- Arijit S, Kadam R M, Rajeswari B, *et al.* 2010. Characterization of Indian serpentine by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy[J]. *Applied Clay Science*, 50(3): 305~310.
- Cai Yuanfeng, Li Xiang, Pan Yuguan, *et al.* 2008. The Color-causing mechanism of Mn^{2+} and Fe^{3+} : Evidence from the Italian cretaceous pelagic red limestones[J]. *Acta Geologica Sinica*, 82(1): 133~138(in Chinese).
- Du Guangpeng, Lu Baoqi, Peng Jing, *et al.* 2018. Correlation of Raman spectroscopy and coloration of serpentine cat's eye from Sichuan Province[J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 44(1): 70~74(in Chinese).
- Han Wen, Liu Yang, Zhang Jun, *et al.* 2020. Color origins of two types of natural lavender jadeite jades [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 40 (5): 549~555(in Chinese).
- Hou Xu. 2012. Study on Gem Mineralogy and Geochemical Characteristics of Taishan Jade[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese).
- Huang Junjie. 1992. Spectral characteristics and coloring mechanism of Serpentine jade[J]. *Volcanology and Mineral Resource*, 13(4): 71~78(in Chinese).
- Huang Xuanchen. 2005. Serpentine jade deposit in China[J]. *China Non-Metallic Minerals Industry*, (3): 55~57(in Chinese).
- Kwon K D, Refson K and Sposito G. 2015. Transition metal incorporation into mackinawite (tetragonal FeS)[J]. *American Mineralogist*, 100 (7): 1 509~1 517.
- Lang Xiaobo, Mao Jian, Liu Xueliang, *et al.* 2014. Study of spectroscopic characteristics and coloring factor of lavender jadeite [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 51 (6): 193~197(in Chinese).
- Liu Mudan. 2019. Gemological Characteristics of Gem-quality Rhodochrosite from Guangxi, China and Katamaka, Argentina[D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese).
- Liu Sujun and Wang Rong. 2018. Kunlun Jinyu gemological research and quality evaluation[J]. *China Gems and Jades*, (1): 138~141(in Chinese).
- Luo Hongyu, Wang Chunsheng and Liao Shangyi. 2004. Theoretical explanation of gem color caused by transitional ions [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(2): 177~180(in Chinese with English abstract).
- Lü Linsu, Zhu Huzeng and Li Hongbo. 2005. A jade treasure-serpentine jade[J]. *Earth*, (4): 14(in Chinese).
- Matthew S, Jeremy S, Cecilia V, *et al.* 2018. Distinguishing the Raman spectrum of polygonal serpentine[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(12): 1 978~1 984.
- Ma Yongqiang. 2017. Study on the identification characteristics of Xinyi serpentine and similar jade [J]. *Modern Economic Information*, (15): 349~350(in Chinese).
- Qin Hongyu and Liu Rui. 2016. Mineral composition and genetic analysis of Ji'an serpentine jade, Tonghua, Jilin Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(2): 344~348(in Chinese with English abstract).
- Rinaudo C, Gastaldi D and Belluso E. 2003. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy[J]. *The Canadian Mineralogist*, 41(4): 883~890.
- Schröder C, Wan M, Butler I B, *et al.* 2020. Identification of mackinawite and constraints on its electronic configuration using Mössbauer spectroscopy[J]. *Minerals*, 10(12): 1 090~1 102.
- Song Liying, Hu Qingfu, Liu Baoshu, *et al.* 2013. Development and comprehensive utilization of serpentine [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 45(7): 5~8(in Chinese).
- Song Yanjun, Wang Lisheng and Liu Siming. 2014. Mineralogical characteristics and coloration mechanism research of reddish brown "Taishan" jade[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 33(1): 74~78(in Chinese).
- Su Yuzhi, Yang Chun and Luo Yuan. 2015. Gemmological characteristic and cause of colour of serpentine from South Africa [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 17(6): 25~30(in Chinese).
- Wang Changqiu and Ye Lijin. 2014. A genetic analysis of the Yingkou serpentine jade in Liaoning Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(2): 397~406(in Chinese with English abstract).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1982. *Systematic Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 388~398(in Chinese).
- Wang Shiqi, Zhao Chaohong, Yu Guang, *et al.* 2007. *Serpentine Jade, China*[M]. Beijing: Science Press, 4~21(in Chinese).
- Wang Yongya and Gan Fuxi. 2012. Mineral structure and mineralization mechanism of serpentine jade from Luchuan, Guangxi Province[J].

- Rock and Mineral Analysis, 31(5): 788~793(in Chinese with English abstract).
- Wang Y Y, Gan F X and Zhao H X. 2013. Inclusions of black-green serpentine jade determined by Raman spectroscopy [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 66: 19~23.
- Wang Yongya, Gu Donghong and Gan Fuxi. 2011. An analysis of mineral structure and chemical composition of China's Lantian Jade[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 325~332(in Chinese).
- Yang Jiong, Zhang Yuefeng, Qiu Zhili, *et al.* 2021. Geochemical characteristics and genetic indication of serpentine jade from Mount Tai of greenstone belt type [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(5): 1 044~1 059(in Chinese).
- Yang Mei, He Mingyue, Wang Feng, *et al.* 2021. Mineralogical and spectral studies on the serpentine jade in Hanzhong, Shaanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 54(4): 142~155(in Chinese).
- Zhang Liangju. 2002. Study on the composition and properties of Serpentine jade in Liaoning [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2): 139~141(in Chinese).
- Zhang Yong. 2019. Gemmological characteristic of serpentine jade ("Re-he Jade") from Chengde, Hebei Province[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 21(2): 3~7(in Chinese).
- Zheng Jinyu, Liu Yungui, Chen Tao, *et al.* 2021. Spectral characteristics of blue serpentine jade[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 41(2): 643~647(in Chinese).
- Zhou Weiwei, Chuan Xiuyun and Wang Shiqi. 2011. Infrared emission function of serpentine jade in Yingkou and its influencing factors[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(4): 750~756(in Chinese).
- Zou Tianren, Guo Lihe and Yu Xiaojin. 1996. Major jade types and producing areas in China[J]. *Mineral Deposits*, 15(S1): 79~92(in Chinese).
- 郎小波, 毛 荐, 刘学良, 等. 2014. 紫色翡翠的谱学特征及颜色成因探讨[J]. *激光与光电子学进展*, 51(6): 193~197.
- 刘苏君, 王 蓉. 2018. 昆仑金玉的宝石学研究及品质评价[J]. *中国宝玉石*, (1): 138~141.
- 柳牡丹. 2019. 中国广西产和阿根廷卡塔马卡产菱锰矿的宝石学性质对比研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 罗红宇, 王春生, 廖尚宜. 2004. 宝石中常见过渡金属离子致色的理论解释[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(2): 177~180.
- 吕林素, 笪沪增, 李宏博. 2005. 玉石瑰宝——蛇纹石玉[J]. *地球*, (4): 14.
- 马永强. 2017. 信宜蛇纹石及其相似玉石鉴定特征的研究[J]. *现代经济信息*, (15): 349~350.
- 秦宏宇, 刘 瑞. 2016. 吉林通化集安蛇纹石质玉的矿物成分与成因分析[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 344~348.
- 宋丽英, 胡庆福, 刘宝树, 等. 2013. 蛇纹岩开发与综合利用[J]. *无机盐工业*, 45(7): 5~8.
- 宋彦军, 王礼胜, 刘斯明. 2014. 泰山产红褐色玉石的矿物学特征及其致色机理研究[J]. *硅酸盐通报*, 33(1): 74~78.
- 苏雨峙, 杨 春, 罗 源. 2015. 一种南非蛇纹石玉的宝石学特征及其颜色成因[J]. *宝石和宝石学杂志*, 17(6): 25~30.
- 王长秋, 叶立金. 2014. 辽宁营口蛇纹石玉成因分析[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(2): 397~406.
- 王 濮, 潘兆楹, 翁玲宝. 1982. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社, 388~398.
- 王时麒, 赵朝洪, 于 洸, 等. 2007. 中国岫岩玉[M]. 北京:科学出版社, 4~21.
- 王永亚, 干福熹. 2012. 广西陆川蛇纹石玉的岩相结构及成矿机理[J]. *岩矿测试*, 31(5): 788~793.
- 王永亚, 顾冬红, 干福熹. 2011. 中国蓝田玉的成分、物相及结构分析[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(2): 325~332.
- 杨 炯, 张跃峰, 丘志力, 等. 2021. 绿岩带型泰山蛇纹石质玉石地球化学特征及其成因指示[J]. *大地构造与成矿学*, 45(5): 1 044~1 059.
- 杨 眉, 何明跃, 王 峰, 等. 2021. 陕西汉中蛇纹石玉的矿物学及光谱学特征研究[J]. *西北地质*, 54(4): 142~155.
- 张良钅. 2002. 辽宁岫岩玉的组成和性质的研究[J]. *矿物学报*, 21(2): 137~142.
- 张 勇. 2019. 河北承德“热河玉”的宝石学特征[J]. *宝石和宝石学杂志*, 21(2): 3~7.
- 郑金宇, 刘云贵, 陈 涛, 等. 2021. 蓝色蛇纹石玉的谱学特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 41(2): 643~647.
- 周维卫, 传秀云, 王时麒. 2011. 营口蛇纹石玉红外发射功能及其影响因素[J]. *矿物学报*, 31(4): 750~756.
- 邹天人, 郭立鹤, 於晓晋. 1996. 中国主要玉石类型及产地[J]. *矿床地质*, 15(S1): 79~92.
- 蔡元峰, 李 响, 潘宇观, 等. 2008. Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 的致色作用:来自意大利白垩纪远洋红色灰岩的启示[J]. *地质学报*, (1): 133~138.
- 杜广鹏, 卢保奇, 彭 景, 等. 2018. 四川蛇纹石猫眼的拉曼光谱及其颜色相关性[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 44(1): 70~74.
- 韩 文, 刘 洋, 张 钧, 等. 2020. 两种类型天然紫色翡翠的致色机理[J]. *矿物学报*, 40(5): 549~555.
- 侯 旭. 2012. 泰山玉的宝石矿物与地球化学特征研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 黄俊杰. 1992. 安绿玉的谱学特征与呈色机理[J]. *火山地质与矿产*, 13(4): 71~78.
- 黄宣镇. 2005. 中国蛇纹石玉矿床[J]. *中国非金属矿工业导刊*, (3): 55~57.