

本稿为编辑稿, 请在本稿上进行修改, 请补充鉴定者, 补充课题证明, 完善文章内容, 阅读全文确认无误后, 在投稿系统上传修改稿, 请尽快修改, 如有任何修改请在文章中标红!

张丽倩, 刘养杰. 陕西省凤县铅硃山矿物药礞石矿物学鉴定及分析[J]. 中医药导报, 2018, 24(): *基金项目: 陕西省教育厅 2017 年度专项科学研究计划 (17JK0945); 陕西省雄黄矿物药资源的开发与研究、校级重点科研项目: 雄黄矿物药资源的开发与研究 (SMXY201606)

陕西省凤县铅硃山矿物药礞石矿物学鉴定及分析*

张丽倩¹, 刘养杰^{1,2}

(1. 陕西国际商贸学院, 陕西 咸阳 712046; 2. 西北大学 陕西 西安 710069)

[摘要]目的: 应用不同鉴定技术对剧毒的矿物药礞石(删除雄黄)进行鉴定、测试并确定其矿物学成分。方法: 利用主要化学成分分析、微量元素光谱半定量、红外光谱、X 射线衍射、X 射线粉晶数据等不同测试技术对矿物药礞石进行鉴定。结果: 主要化学分析(重量百分比)为 Fe 36.63%, As 32.01%, S 31.75%, 微量元素主要为 Zn、Pb、Ag、Co、Nb、Cu、Ni 等, 杂质含量微弱, 符合药材要求; 红外光谱分析表明, 礞石成分纯净, 几乎百分百为毒砂; X 射线衍射曲线表明, 主要衍射线均为 2.674、2.433, 主要矿物为毒砂; X 射线粉晶分析结果基本一致, 成分纯净。结论: 结合前人及笔者测试综合发现, 矿物药礞石实则为矿物学中的毒砂。

[关键词] 矿物药礞石; 矿物学鉴定; 分析

The mineralogical identification and analysis of mineral medicine arsenolite in Qiandongshan of Feng county Shaanxi province

(ZHANG Liqian¹, LIU Yangjie^{1,2})

(1. Shaanxi Institute of International trade and commerce of Geosciences, Xianyang Shaanxi 712046, China; 2. Shaanxi Northwestern University Xi'an Shaanxi 710069;)

[Abstract] Sample source: Shaanxi province mineral medicine stone origin Qiandongshan. (删除) Objective: to test different identification technology, identification of poisonous (删除 realgar). Stone mineral medicine to determine the mineralogical composition. Methods: the main chemical composition analysis, trace element spectrum semi quantitative, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray powder diffraction data of different test technology for mineral medicine. Stone was identified. Results: the main chemical analysis (weight percentage) for Fe 36.63%, As 32.01%, S 31.75%, trace elements are mainly Zn, Pb, Ag, Co, Nb, Cu, Ni etc., the impurity content is weak, with medicinal requirements; infrared spectral analysis showed that the composition of pure stone. (删除.), almost 100% of arsenopyrite; X-ray the diffraction curve shows that the main diffraction were 2.674 and 2.433, the main mineral is arsenopyrite; X-ray powder analysis results are basically consistent, pure elements. Conclusion: combined with the previous test and the author find out that the stone is a solid mineral drug, the mineralogy of arsenopyrite.

[Keywords] mineral medicine; Stone mineralogy; identification; analysis

礞石, 又称苍石、白礞石, 为陕西省矿物药资源种类之一。从矿物学归属上, 大多学者将其归属于硫化物类, 但在历代本草记载中^[1-4]尚有歧义, 《证类本草》和《本草纲目》所载经文内容略异^[5], 一种认为礞石即矿物学中的毒砂, 化学成分为 FeAsS, 也有一种说法认为礞石是天然外生地质作用下形成的砷类矿物的沉淀, 主要是由于毒砂形成之后受到地表氧化作用, 产出白色的氧化膜, 化学成分为 As₂O₃, 俗称白礞石, 实际在矿物学中两者成因具有紧密联系。传统说法也存在将礞石作为“五毒之药”组成之一。前人对其药理研究成果颇丰, 我国首先应用砷剂治疗牙齿, 且到目前为止, 口腔科方面用砷剂失活牙

项目: 陕西省教育厅 2017 年度专项科学研究计划 (17JK0945); 陕西省雄黄矿物药资源的开发与研究、校级重点科研项目 (SMXY201606); 雄黄矿物药资源的开发与研究。

作者简介: 张丽倩 (1985-), 女, 汉族, 河北乐亭人, 讲师/院长助理/理学硕士, 主要从事矿物药、宝石学等教学与科学研究工作。

髓，还被以苏联为首的许多国家在应用着；早在汉代就有“匈奴使用毒药”，将“礞石、桂子、附子、干姜各二两，上四味末之，蜜丸如梧子”用于治疗寒症等。但由于其中含有砷，在汉以前主要以其毒鼠，而在中药或中成药的使用过程中也需特别注意。

笔者走访了陕西省西安市几个规模较大的中药市场，经初步调研发现，多数销售者认为在售礞石为由毒砂提炼之后，经炮制形成的砒石。李时珍^[12-13]曾云“砒，性猛如貔，故名。唯出信州，故人称之为信石，而又隐信字为人言”。而信石依据颜色及其它特征可分为两种，一种典型特征为红色晕彩效应，称红信石，又称红砒，形态以块状集合体为主，颜色为白色略带黄色调，不透明-微透明，丝绸光泽，有毒；一种为无色至白色，白信石，又称白砒，形态以块状集合体为主，透明度低，但相对红信石偏高，半透明-微透明-不透明，具较强的玻璃光泽或丝绸光泽，脆性高，毒性相对更高。

目前市场上在售的礞石仍存在一些不确定因素，主要是成分、矿物学鉴定特征及地质学成因等，因此，笔者取样于陕西省礞石矿物药代表产地之一——凤县铅硐山，进行了矿物学肉眼鉴定、主要化学成分及微量元素光谱半定量分析、红外光谱、X射线衍射及X射线粉晶等测试，从矿物学角度确定了礞石的成分。

1 样品来源

陕西省矿物药礞石产地凤县铅硐山，由西北大学刘养杰教授对其进行肉眼鉴定。补鉴定者

2 矿物学肉眼鉴定特征

礞石在 10× 放大镜下肉眼鉴定特征，单晶体多为柱状、短柱状、棒状或针状，延长方向为 c 轴或少量为 b 轴，集合体为粒状集合体或致密块状集合体，粒径多为 0.1~1 mm，晶面可见平行条纹，部分可见十字双晶或星状三连晶。颜色为锡白色、铁灰色，部分因表面氧化而呈浅黄锈色，条痕为灰色-黑色，略带紫色或褐色调，不透明，金属光泽，莫氏硬度 5.5~6，解理{101}中等-不完全，{010}不完全，常见参差状断口，比重 5.9~6.29，性脆，有臭味，灼烧后具有磁性^[14]。（见图 1）

反目镜下鉴定特征为白色-乳黄色的反射色，反射率为 50%左右，双反射清晰，多色性为白色-粉红黄色，内反射无，显示较强的非均质特征，偏光色为深蓝-红棕色。（见图 2）



图 1 10× 放大镜下礞石特征

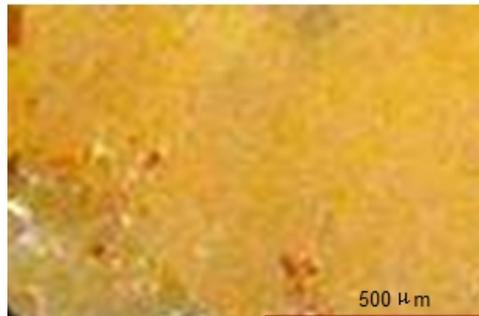


图 2 反目镜下礞石特征

3 光谱半定量分析

光谱半定量分析方法是利用原子发射光谱进行近似定量，具有简单、快捷的特点，因此，上世纪 90 年代末到 20 世纪初（改为 20 世纪末至今）在矿物药的成分测试中得到了较为普遍的应用^[15-17]。

理论上，礞石主要化学成分为 FeAsS，计算可得重量百分比值为 Fe 34.30%，As 46.01%，S19.69%。是否加%（添加）实际前人研究发现，不同产地的礞石化学成分略有差异，主要原因为类质同象或机械混入物^[18]。经测试，陕西省凤县铅硐山礞石主量元素成分（重量百分比）为 Fe 36.63%，As 32.01%，S31.75%，微量元素主要为 Zn、Pb、Ag、Co、Nb、Cu、Ni 等。（见表 1）

表 1 陕西省凤县铅硐山礞石微量元素光谱半定量分析结果（%）

元素	Cu	Zn	Pb	Sn	Ni	Mo	V	Co	Ag	Nb	Yb
数据	0.001,5	3	1.1	0.000,2	0.001	0.000,1	0.001,5	0.005	0.005	0.002	0.000,7

微量元素测试分析结果显示，与礞石主要成分中 Fe 易发生类质同象的元素 Ni、Co 含量相对其它元素明显较高，而易产生机械混入物的 Cu、Zn、Pb、Ag 也含量较高。这与凤县铅硐山特殊的地质条件有关。

铅硐山地区富集铅锌矿床，其中礞石呈浸染状产于中泥盆统古道岭组的白云岩和石英岩中，与黄铁矿、黄铜矿、石英、铁白云石、磁黄铁矿等矿物共生或伴生。因此，在矿物药采集过程中极容易将这些矿物中富集的 Zn、Pb 等混入而造成杂质。

4 其它测试分析

由于矿物药的研究涉及矿物学、中药学、化学等多学科交叉，因此，矿物类中药在中药鉴定研究中仍处于薄弱环节。传统的性状鉴别方法难以满足矿物类中药鉴别的需要，因此，需要用有效的现代技术手段对矿物药进行系统的鉴别研究^[19]。各类分析技术手段在采矿、环保、地球物理等领域获得广泛应用，为矿物药分析提供了可供借鉴的经验^[20]。在矿物学肉眼鉴定之外，笔者采用了红外光谱、X 射线衍射、X 射线粉晶衍射 3 种技术，对陕西省凤县铅硐山地区所产矿物药礞石进行分析测试，以期准确测定矿物成分。

4.1 红外光谱分析

红外光谱分析在中药质量控制中的重要作用^[21]，实验证明不同品种的矿物中药，其红外图谱具有不同特征的吸收峰及谱带，应用红外光谱法可鉴别不同品种的矿物药及矿物药炮制品，还可鉴别矿物药的真伪、优劣，此方法简单快速准确，有很好的应用价值^[22]。

测试仪器为傅立叶变换红外光谱仪，以中红外波段（200~1600 cm^{-1} ）对陕西省凤县铅硐山地区所产矿物药礞石进行分析测试。样品制备过程主要为用玛瑙研钵对礞石矿物药样品进行研磨，研磨至 200 目筛，精密称定 1 mg 溴化钾优级纯，研磨过 200 目筛，干燥，精密称定 100 mg，取精密称定后的礞石 1 mg，与精密称定后的溴化钾 100 mg 研匀，压制成为透明的薄片待用。红外光谱测试发现光谱图较标准，显示礞石矿物成分几乎全部为毒砂，含量接近 100%，微量元素含量几乎可忽略不计。（见图 3）

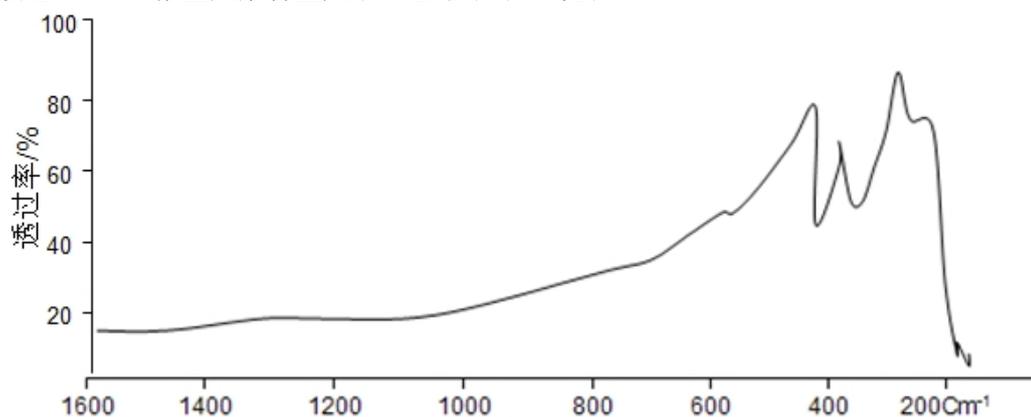


图 3 凤县铅硐山礞石红外光谱图

4.2 X 射线衍射测试

4.2.1 X 射线衍射技术在矿物药中的应用

X 衍射技术是研究物质物相和晶体结构的一种新方法，根据中药化学成分与其 X 射线衍射 Fourier 图谱的一一对应关系，可实现对中药的鉴定^[23]。笔者在阅读前人相关文献过程中发现，X 射线衍射技术不仅可用于各植物类、动物类、矿物类中药的鉴定，还可用于中药和中成药的鉴定^[24]，从而对中药及中成药的质量控制领域有着广泛的应用，由于其准确、简便、可靠而得到相关学者的青睐。

仪器采用 DX-2500X 射线衍射仪；样品制备过程为首先将样品粉碎，过 100 目筛，压制为可供 X 射线衍射实验用的薄片样品。实验条件采用定性扫步进描方式，工作电压：40 kV，工作电流：40 mA，扫描范围（ 2θ ）：5°-60°，扫描速度：8°·min⁻¹，步长：0.02°，预置时间：0.2 s。X 射线衍射曲线横坐标表示扫描范围 2θ ，纵坐标表示衍射强度 I。结果主要衍射线均为 2.674、2.433，次级衍射线为 3.650、1.943、1.813、1.631、1.319，显示与红外光谱测试结果一致，主要矿物为毒砂。（见图 4）

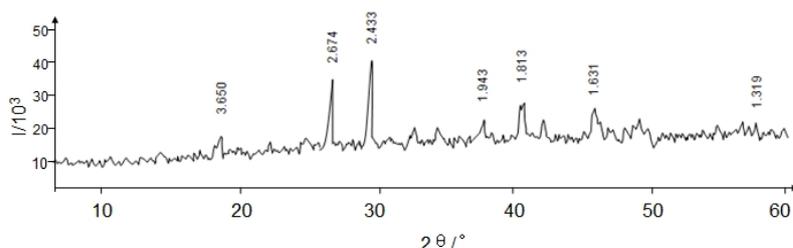


图4 凤县铅砷山礞石 X 射线衍射曲线

4.3 X 射线粉晶衍射分析

X 射线粉晶衍射分析一般与其它测试手段结合进行矿物分析、鉴定^[25]，对研磨成粉末的多晶样品进行 X 射线衍射分析。为了进一步测试礞石矿物学纯净程度，笔者又对样品进行了 X 射线粉晶衍射分析，样品研磨成 200 目以下的粉末 0.2 g，手摸无颗粒感，用玻璃板压实、压平于样品板凹槽，呈 10 mm 的方块，厚度约 5 mm，与样品板平面保持一致。结果显示与前几种测试一致，几乎全部为纯净的毒砂矿物。（见表 2）

表 2 凤县铅砷山礞石 X 射线粉晶数据 用汉字表示

X 射线强度	晶面间距 (Å)	X 射线强度	晶面间距 (Å)	X 射线强度	晶面间距 (Å)
4	3.62	8	1.817	2	1.275
1	3.31	2	1.750	5	1.220
1	3.11	2	1.685	1	1.190
2	2.93	6	1.630	2	1.165
2	2.82	2	1.610	1	1.130
9	2.67	2	1.548	4	1.109
1	2.54	2	1.525	3	1.070
10	2.44	1	1.480	2	1.051
10	2.41	1	1.427	3	1.043
2	2.19	1	1.400	1	1.030
2	2.10	2	1.380	1	1.020
2	2.00	6	1.347	4	1.006
1	1.945	2	1.298		

5 结论

利用主要化学成分分析、微量元素光谱半定量、红外光谱、X 射线衍射、X 射线粉晶数据等不同测试技术对矿物药礞石进行鉴定，主要化学分析（重量百分比）为 Fe 36.63%，As 32.014%，S 31.75%，微量元素主要为 Zn、Pb、Ag、Co、Nb、Cu、Ni 等，杂质含量微弱，符合药材要求；红外光谱分析表明礞石成分纯净，几乎百分百为毒砂；X 射线衍射曲线表明主要衍射线均为 2.674、2.433，主要矿物为毒砂；X 射线粉晶分析结果基本一致，成分纯净。结合前人及笔者测试综合发现，矿物药礞石实则为矿物学中的毒砂。

参考文献

- [1] 王筠默.《神农本草经》中的礞石考释[C]//全国药学史本草学术会议,2007.
- [2] 赵学敏.本草纲目拾遗[M]. 北京:人民卫生出版社,1983.
- [3] 陈贵廷.本草纲目通释[J]. 北京:北京学苑出版社,1992.
- [4] 黄泰康.现代本草纲目[M].北京:中国医药科技出版社,2001.
- [5] 王筠默.《神农本草经》中的礞石考释[C]//全国药学史本草学术会议,2007.
- [6] 张振平.《周礼》中的“祝药副杀之齐”与“祝当为注”[J].山东中医药大学学报,1983,7(4):52-53.
- [7] 周大成.我国首先应用神剂治疗牙齿的历史[J].中医杂志,1955(12):58.
- [8] 吴莎日娜,巴根那,白梅荣,等.蒙药及其复方的基础研究进展[J].北方药学,2010,7(3):24-28.
- [9] 李今庸.读《神农本草经》札记[J].中医药通报,2013,12(6):10-13.
- [10] 李月.中国古代毒鼠药研究[D].南宁:广西民族大学,2014.
- [11] 黄喻情.含砷矿物药的毒性和使用注意[J].养生保健指南,2017(16):267.
- [12] 谢建军,李钟文,盛展能.砒石与石药用变迁之我见[J].中药材,1987(1):50-52.
- [13] 郭欣林.形形色色“砒药”功效各具千秋[J].东方药膳,2013(5):48-48.
- [14] 潘兆棹.结晶学及矿物学[M].北京:地质出版社,1993.
- [15] 周晶,陈刚,张恢联,等.光谱半定量分析在微量物证检验中的应用[J].刑事技术,2001(4):45-45.
- [16] 刘养杰.陕西淳化阎家沟“白石脂”矿物药材研究[J].西北大学学报:自然科学

版,1994,24(3):257-260.

[17] 王雪莹,姚修仁,刘墨庄,等.中药姜石成分的研究[J].中国中药杂志,1983, 8(4):28.

[18] 白学让.陕西省药用矿物[M].西安:陕西人民教育出版社,1992.

[19] 黄必胜,袁明洋,陈科力.X 射线衍射技术在矿物类中药鉴定中的研究进展[J].中国现代中药,2013,15(11):917-921.

[20] 林瑞超.矿物药检测技术与质量控制[M].北京:科学出版社,2013.

[21] 闫蔚,王淑美,梁生旺.矿物药的红外光谱分析研究[C]//中华中医药学会第八次中药分析学术交流会.2015.

[22] 曹先兰,李维贤,李菲等.矿物中药鉴定的新方法—红外光谱法的应用[J].中成药,1990,12(10):11-13.

[23] 裘汉幸.X 衍射技术在中药鉴定中的应用新进展[J].中国药业,2005,14(7):89-91.

[24] 黄燕,娄国菁.X 射线衍射法在中药鉴定中的应用[J].山东中医杂志,2004,23(4):232-234.

[25] 林瑶,路峰,李芬香,等.X 射线粉晶衍射法在岩矿鉴定中的应用[J].科技视界,2016(17):230-231.

(收稿日期: 2017-07-18 编辑: 刘颖)