

矿物药炉甘石煅制前后锌、铅元素的赋存形态及分布特征研究

宋广峰, 张志杰*, 李烧烧, 宋晨

中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

摘要 采用 X 射线衍射(XRD)技术和电子探针微区分析(EPMA)技术针对中药炉甘石煅制前后锌、铅元素的赋存形态及分布特征进行了研究, 探明了煅制对炉甘石中锌、铅元素赋存状态及分布的改变, 为后续水飞减除铅元素的机理研究提供了理论依据。测试结果显示: 21 批次炉甘石(生品)中的锌元素以主矿物水锌矿 $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ 和杂质矿物异极矿 $[Zn_4(OH)_2(H_2O)(Si_2O_7)]$ 为主要赋存形态, 偶见菱锌矿 $(ZnCO_3)$; 炉甘石(生品)的背散射电子图谱及元素分布数据显示: Zn 和 Pb 元素同时分布的区域为水锌矿, Zn 和 Si 元素同时分布的区域为异极矿, Ca 和 Mg 元素同时分布的区域为白云石, Ca 元素单独分布区域为方解石。在炉甘石(生品)中, Pb 主要分布于水锌矿中且分布相对均匀, Pb 元素的分布与水锌矿中的 Zn 元素密切相关。大量水锌矿的微区点位的电子探针定量分析结果显示: 各不同点位中的 ZnO/PbO 含量的比值趋于定值, Pb 在水锌矿中呈统计式均匀分布, 说明 Pb 在水锌矿中主要以类质同象混入物的形式存在。但是炉甘石(生品)中的异极矿、方解石及白云石等杂质矿物中铅元素含量极低甚至检测不到。炉甘石煅烧后水锌矿晶格中的 Zn 和 Pb 分别生成了 ZnO 和 PbO。Zn 元素在炉甘石煅制品中主要以氧化锌(ZnO)形式存在, 少部分以杂质矿物硅酸锌 (Zn_2SiO_4) 形式存在, 呈较连续状态分布。Pb 元素在炉甘石煅制品中主要以氧化铅(PbO)的形式存在, 呈星点状分布, 与 Zn 元素的分布未呈现相关性, 说明 Pb 在炉甘石煅制品中是以独立矿物形式存在的。煅烧破坏了水锌矿的晶格结构, 在改变锌、铅化合物形态的同时, 更改变了锌、铅的分布特征, 打破了炉甘石中锌、铅的共生状态, 使水飞减除铅元素成为可能。

关键词 炉甘石; 煅制; X 射线衍射; 电子探针; 铅; 锌; 赋存状态; 分布特征

中图分类号: P575.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2278-05

引言

炉甘石(Calamine)是传统矿物中药, 是中医眼科、皮肤科、外科的常用药。中医临床要求炉甘石以炮制品入药, 《中华人民共和国药典》一部(2015 年版)规定炉甘石的炮制包括煅制和水飞两个步骤^[1]。本工作探索了炉甘石煅制前后锌、铅等元素的赋存形态和分布特征。

炉甘石主要来源于硫化铅锌矿床的次生氧化富集层(带)^[2], 与铅先天共生的原因, 造成中药炉甘石中铅含量整体较高^[3]。铅在硫化铅锌矿的次生氧化富集层(带)中存在形式可能为方铅矿(PbS)、铅矾(PbSO₄)、白铅矿(PbCO₃)等一种或多种矿物形式。除了以独立矿物的形式存在外, 铅元素还可以类质同象混入物的形态存在于不同矿物晶体中。铅和锌的性质类似, 铅可以取代锌进入含锌的矿物晶体中, 因此

铅还可能以类质同象混入物的形态存在于含锌矿物晶体中^[4]。由于铅元素的多种可能存在形态, 只有明确煅制前后炉甘石中铅的赋存形态及分布特征, 才能为后续水飞炮制减除炉甘石煅制品铅元素含量的机理研究提供理论依据。为确定锌、铅元素在炉甘石(生品)、炉甘石煅制品中的赋存形态和分布特征, 采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术和电子探针 X 射线显微分析(electron probe X-ray microanalysis, EPMA)技术对炉甘石(生品)和炉甘石煅制品分别进行了分析。

1 实验部分

1.1 仪器

德国布鲁克公司多晶 X-射线衍射仪, 型号 D8 Advance, 入射光源为 Cu K α 辐射, Ni 片滤波, 工作电压 40 kV, 工作

收稿日期: 2019-01-22, 修订日期: 2019-04-29

基金项目: 2015 年中医药行业科研专项(201507004-2-1)资助

作者简介: 宋广峰, 1989 年生, 中国中医科学院中药研究所硕士研究生 e-mail: 958693270@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: zjctcm@126.com

电流 40 mA, 连续式步进扫描, 扫描范围: $10^{\circ}\sim 70^{\circ}$, 扫描速度 8°min^{-1} , 步长 0.02° 。日本岛津公司电子探针 X 射线微区分析仪, 型号 EPMA-1720H, 分析条件: 加速电压 15 kV, 束流 1×10^{-8} A, 束斑 $5\ \mu\text{m}$ 。箱式电阻炉, 型号 R-12, 上海羽通仪器仪表厂, 最高温度 $1\ 200\ ^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 样品制备

1.2.1 样品收集情况

用于本实验研究的炉甘石(生品)为 21 批药用炉甘石, 样品经 X 射线衍射物相分析结合《中华人民共和国药典》(2015 年版)炉甘石品种碳酸盐、锌盐鉴别试验进行了鉴定, 其中 18 批为水锌矿基源, 3 批为水锌矿和菱锌矿的共生体; 用于本实验的炉甘石煅制品均为本课题组采用 21 批药用炉甘石自行煅烧所得。炉甘石(生品)的信息见表 1。

表 1 炉甘石(生品)信息

Table 1 Information of the raw Calamine

编号	样品名称	产地	批号或采集时间	来源
S1	炉甘石(生品)	四川	2018 年 1 月	河北安国药材市场
S2	炉甘石(生品)	云南	2018 年 1 月	河北安国药材市场
S3	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S4	炉甘石(生品)	陕西	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S5	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S6	炉甘石(生品)	湖南	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S7	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S8	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西玉林药材市场
S9	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S10	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S11	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S12	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S13	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S14	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S15	炉甘石(生品)	广西	2018 年 2 月	广西柳州药材市场
S16	炉甘石(生品)	贵州	2018 年 2 月	安徽亳州药材市场
S17	炉甘石(生品)	广西	20130101	马应龙药业集团提供
S18	炉甘石(生品)	广西	20130102	马应龙药业集团提供
S19	炉甘石(生品)	广西	20130202	马应龙药业集团提供
S20	炉甘石(生品)	广西	20130401	马应龙药业集团提供
S21	炉甘石(生品)	广西	20130502	马应龙药业集团提供

1.2.2 炉甘石煅制备方法

研究中采用的煅烧条件为 $800\ ^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $1\ \text{h}^{[5]}$, 与 2015 版中国药典炉甘石煅制要求符合。煅制得到的炉甘石煅制品经 XRD 分析, 主体成分为氧化锌, 均未检测到水锌矿或菱锌矿, 表明炉甘石均已煅透。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射数据的采集及物相检索分析

2.1.1 XRD 衍射数据的采集及处理

将 21 批炉甘石(生品)及炉甘石煅制品分别粉碎, 过 200 目筛, 放入 X-射线衍射仪的样品槽, 按 1.1 的参数进行扫描, 并对炉甘石(生品)及炉甘石煅制品分别进行 XRD 衍射

数据的采集, 用 Jade6.5 软件对采集得到数据分别进行处理, 得到 21 批次炉甘石(生品)和炉甘石煅制品 X 射线粉末衍射图谱, 结果见图 1。

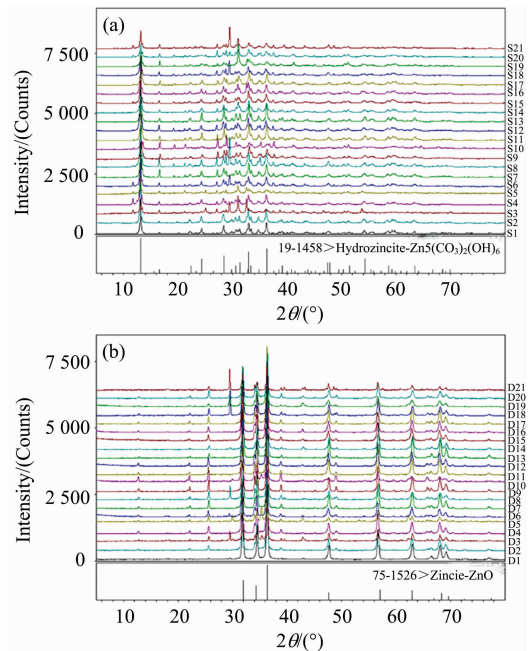


图 1 炉甘石(生品)(a)、炉甘石煅制品(b)的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the raw Calamine (a) and the calcined Calamine(b)

将采集的炉甘石(生品)及炉甘石煅制品的粉末 X 射线衍射数据导入仪器自带的物相检索软件 EVA 中进行全谱拟合, 并与国际标准 PDF 卡片比对, 确定各样品矿物种类组成。炉甘石(生品)及炉甘石煅制品的粉末 X 射线衍射图谱的物相检索结果显示: 21 批次炉甘石(生品)的主要矿物均为水锌矿, 仅 S3, S15 和 S16 检出菱锌矿, 杂质矿物主要包括异极矿、方解石、白云石、石英、锌铝碱式碳酸水合物等。炉甘石煅制品主要成分为氧化锌, 杂质成分为硅酸锌和碳酸钙, 偶见铁酸锌。炉甘石(生品)和炉甘石煅制品的 XRD 图谱中均未检索到含铅的独立矿物。

2.2 电子探针分析

2.2.1 炉甘石(生品)和炉甘石煅制品的探针薄片制备

选取块状炉甘石(生品)经煮胶、磨片、抛光后分别制备成探针薄片, 选取粉末状炉甘石(生品)、粉末状炉甘石煅制品分别制备成粉末探针薄片。为增强矿物导电性, 进行电子探针分析前均对探针薄片进行喷碳处理。

2.2.2 标准品

采用国家电子探针标准样品为主, 标准样品由中国地质科学院矿产资源研究所提供, 炉甘石(生品)采用菱锌矿(K64-C7)、异极矿(K64-C14)、方解石(K28)、白云石(K51-C6)、白铅矿(GSB A70016)等标准样品。炉甘石煅制品采用氧化锌(GSB A70097-95)、二氧化硅(GSB A70068-92)、方解石(K28)、白云石(K51-C6)、白铅矿(GSB A70016)等标准样品。

2.2.3 分析方法

参照 GB/T 4930—93 电子探针分析标准样品通用技术条件, GB/T 15074 电子探针定量分析方法通则, GB/T 15075 电子探针分析仪的检测方法等国家标准进行分析。

电子探针(EPMA)分析: 首先进行元素面扫描分析, 确定 Zn, Pb, Si, Ca 和 Mg 等元素的分布特征; 然后对样品的不同矿物相选取典型位点进行电子探针定点定量分析, 测定其微区成分及元素的质量分数, 根据系统矿物学指标确定矿种; 每个样品分析 20 个以上 $5\ \mu\text{m}$ 的微区位点, 确定每个位点化合物组成比例, 从而判别矿物种类。

2.2.4 电子探针元素面扫描分析和定点定量分析结果

炉甘石(生品)和炉甘石煅制品均选取大量样品进行电子

探针元素面扫描分析和微区定点定量分析, 并对全部检测结果进行了分析, 并形成了本文的结论。但因数据、图表过多, 仅选取部分典型样品的电子探针元素面扫描分析结果和微区定点定量分析结果呈现。

2.2.4.1 炉甘石(生品)电子探针分析结果

炉甘石(生品)的背散射电子图谱和元素分布图[图 2(a—f)及图 3]显示: Zn 和 Pb 元素同时分布的区域为水锌矿, Zn 和 Si 元素同时分布的区域为异极矿, Ca 和 Mg 元素同时分布的区域为白云石, Ca 元素单独分布且含量较高区域为方解石。Pb 元素主要分布在水锌矿中且分布相对均匀, Pb 元素的分布与水锌矿中的锌元素密切相关, 异极矿、方解石及白云石等杂质矿物中铅含量极少甚至检测不到。

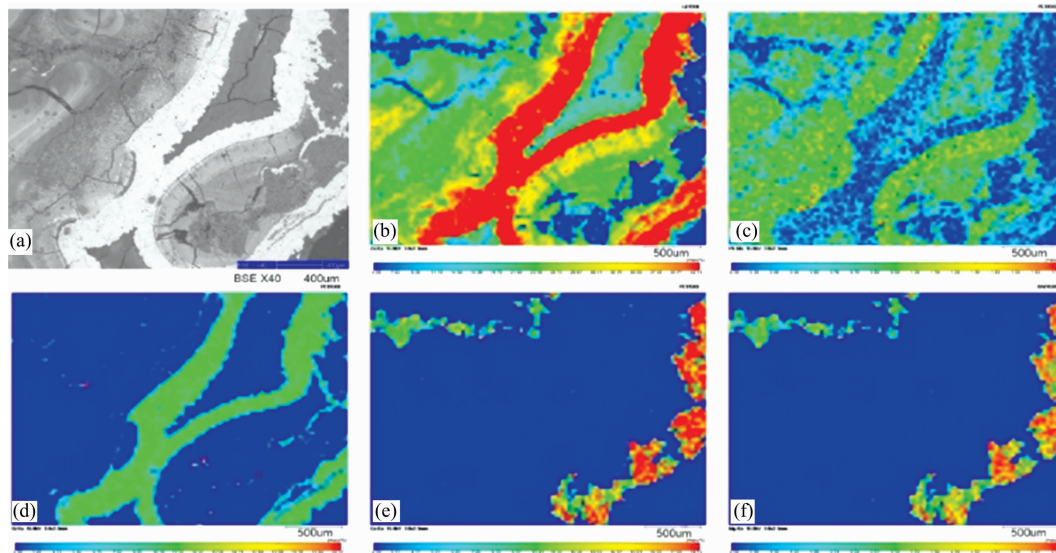


图 2 样品 S14 的背散射电子图谱和元素分布图

(a): 背散射电子图谱; (b): Zn 元素分布图; (c): Pb 元素分布图;
(d): Si 元素分布图; (e): Ca 元素分布图; (f): Mg 元素分布图

Fig. 2 Backscatter electron pattern and element distribution map of sample S14

(a): Backscatter electron pattern; (b): Zn distribution diagram of element; (c): Pb distribution diagram of element;
(d): Si distribution diagram of element; (e): Ca distribution diagram of element; (f): Mg distribution diagram of element

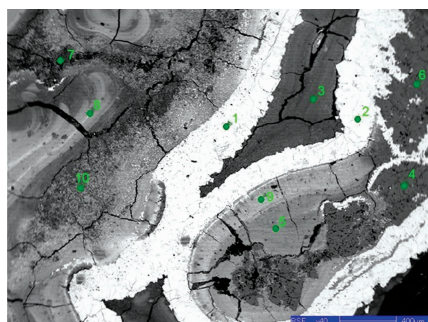


图 3 样品 S14 的背散射电子图谱

1: 异极矿; 2: 异极矿; 3: 水锌矿; 4: 白云石; 5: 水锌矿;
6: 白云石; 7: 白云石; 8: 水锌矿; 9: 水锌矿; 10: 水锌矿

Fig. 3 Backscatter electron pattern of sample S14

1: Hemimorphite; 2: Hemimorphite; 3: Hydrozincite; 4: Dolomite;
5: Hydrozincite; 6: Dolomite; 7: Dolomite; 8: Hydrozincite; 9: Hydrozincite; 10: Hydrozincite

呈类质同象状态的元素, 在载体矿物晶格中均应呈统计式均匀分布; 呈独立矿物存在时, 其分布则是随机的, 非均匀的, 载与被载元素的含量比值不具有统计式等量关系^[6]。

对 21 批次炉甘石(生品)样品进行了电子探针分析, 每个样品选取水锌矿中 14~20 个点位进行电子探针定量分析, 经计算其 ZnO/PbO 含量的比值趋于定值, 因数据过多, 仅选择部分代表性结果呈现, 见图 4(a—c)。结果说明 Pb 在水锌矿中呈统计式均匀分布, 即 Pb 元素取代水锌矿晶体中的 Zn 元素进入水锌矿晶体中, Pb 主要以类质同象混入物的形式存在于水锌矿中。

2.2.4.2 炉甘石煅制品电子探针分析结果

炉甘石煅制品背散射电子图谱和元素分布图显示[见图 5(a—f)]: 炉甘石煅制品中锌元素呈相对连续分布, 而炉甘石煅制品中铅元素呈星点状散在分布; Pb 元素与 Zn 元素的分布形态不同, 两者未呈现出明显的相关性。对全部 21 批炉

甘石煅制品中 Pb 元素与 Zn 元素分布形态进行观察, 两者均无明显相关性。

由水锌矿的晶体结构^[7]可知, 炉甘石煅烧过程中水锌矿晶体中 C—O 键和—OH 键断裂并通过 H₂O 和 CO₂ 气体的

形式释放, 剩下的 Zn 原子和氧原子重组生成 ZnO^[8], 以类质同象混入物形式取代锌存在于水锌矿晶体中的铅元素, 最终生成 PbO, 因此铅元素在炉甘石的煅制品中主要以氧化铅的形式存在。

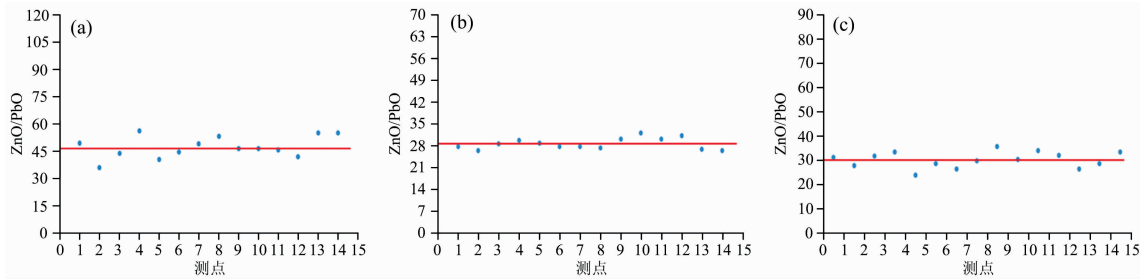


图 4 样品 S4(a), S7(b), S14(c) 水锌矿中不同点位的 ZnO/PbO 的比值

Fig. 4 Ratio of ZnO/PbO at different points in hydrozincite of sample S4 (a), S7 (b), S14 (c)

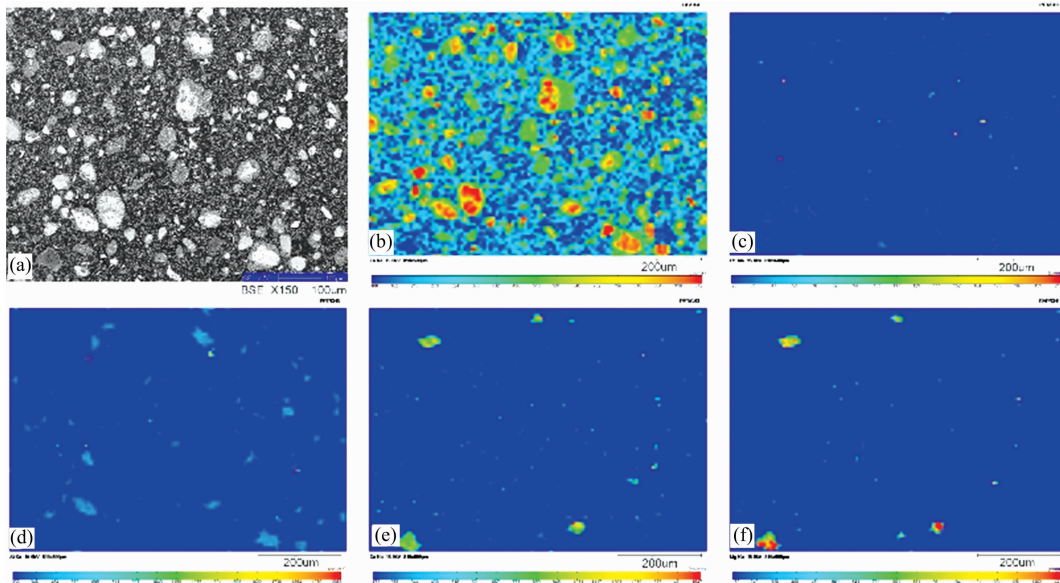


图 5 样品 DZ14 的背散射电子图谱和元素分布图

(a): 背散射电子图谱; (b): Zn 元素分布图; (c): Pb 元素分布图; (d): Si 元素分布图; (e): Ca 元素分布图; (f): Mg 元素分布图

Fig. 5 Backscatter electron pattern and element distribution map of sample DZ14

(a): Backscatter electron pattern; (b): Zn distribution diagram of element; (c): Pb distribution diagram of element; (d): Si distribution diagram of element; (e): Ca distribution diagram of element; (f): Mg distribution diagram of element

3 结 论

采用 X 射线粉末衍射技术、电子探针元素面扫描分析和显微成分分析技术对炉甘石煅制前后分别进行了分析, 研究发现: 炉甘石煅制前后均未检出含铅的独立矿物; 炉甘石(生品)中铅元素的分布与水锌矿中的锌元素的分布密切相关, 且水锌矿中不同点位的 ZnO/PbO 的比值趋于定值, Pb 在水锌矿中呈统计式均匀分布, 说明炉甘石(生品)中铅元素主要以类质同象混入物的形式存在于水锌矿中; 炉甘石煅制品中铅元素的分布和锌元素的分布未呈现出相关性; 炉甘石煅制品中铅元素主要以氧化铅的形式存在。

炉甘石(生品)中的铅元素存在于水锌矿晶体内部, 这种晶体内结合很牢固^[9], 无法采用物理方法减除 Pb 元素。炉甘石煅烧后锌元素主要以氧化锌形式存在, 铅元素主要以氧化铅的形式存在, 氧化铅不溶于水且具有较强的亲水性, 采用水飞炮制法可以将氧化铅与氧化锌分离, 从而减除炉甘石煅制品中的铅元素。传统的水飞炮制不仅能够使矿物药颗粒变得更加细腻, 而且能够除去矿物药中的有害元素。水飞法减除炉甘石煅制品中铅元素的研究结果将于后续报告。

致谢: 感谢清华大学尉京志老师在 X 射线衍射测试方面所给予的帮助; 感谢北京科技大学左晓剑老师在电子探针分析方面给予的帮助。

References

- [1] Editorial Committee of China Pharmacopoeia(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science and Technology Press(北京: 中国医药科技出版社), 2015. 227.
- [2] YANG Yong-qiang, LI Li(杨永强, 李 丽). Global Geology(世界地质), 2010, 29(1): 56.
- [3] YANG Lian-ju, ZHANG Zhi-jie, LI Rao-rao, et al(杨连菊, 张志杰, 李娆娆, 等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 2012, 37(3): 331.
- [4] LI Sheng-rong(李胜荣). Crystallography and Mineralogy(结晶学与矿物学). Beijing: Geological Publishing House(北京: 地质出版社), 2008: 108.
- [5] LIN Rui-chao(林瑞超). Mineral Medicine Detection Technology and Quality Control(矿物药检测技术与质量控制). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2013. 233.
- [6] SUI Yan-hui, LIANG Yi-hong, QI Chang-mou(隋延辉, 梁一鸿, 戚长谋). Global Geology(世界地质), 2004, 23(4): 326.
- [7] Ghose S. Acta Cryst., 1964, 17(8): 1051.
- [8] Li H, Zhao K, Tian S, et al. Materials Letters, 2017, 202(1): 142.
- [9] Lattanzi P, Meneghini C, Giudici G D, et al. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 1138.

Study on the Occurrence Forms and Distribution Characteristics of Zinc and Lead Before and After Calcination of Mineral Medicine Calamine

SONG Guang-feng, ZHANG Zhi-jie*, LI Rao-rao, SONG Chen

Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract Zinc element and lead element were gauged to reveal their occurrence forms and distribution characteristics in raw Calamine and calcined Calamine in order to get ready for the deducting of lead. X-ray diffraction (XRD) method was used to analyze the occurrence form, main carrier mineral of zinc and lead. Electron probe microanalysis (EPMA) method was used to perform region-wide scanning of elements, qualitative and quantitative analysis of micro-area components of the raw and calcined Calamine. Stood on the XRD data of 21 batches samples, hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) was proved to be the main mineral species in raw Calamine, while smithsonite ($ZnCO_3$) was occasionally. As impurity minerals, hemimorphite ($Zn_4(OH)_2(H_2O)(Si_2O_7)$), calcite ($CaCO_3$), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), quartz (SiO_2) were detected. For comparison with the raw Calamine, the main mineral of calcined Calamine was zinc oxide (ZnO). The impurity minerals were zinc silicate (Zn_2SiO_4) and calcium Calcite ($CaCO_3$), while zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) was occasionally. Zinc is the subject element of Calamine. According to 21 batches of raw Calamine, Zn existed generally as the main mineral species as hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), and the impurity mineral species as hemimorphite ($Zn_4(OH)_2(H_2O)(Si_2O_7)$), occasionally as smithsonite ($ZnCO_3$). The backscatter electron images and element distribution data from EPMA of raw Calamine samples illustrated that: Zn and Pb were simultaneously existent in hydrozincite area; Zn and Si were simultaneously existent in the hemimorphite area; Ca and Mg were simultaneously existent in the dolomite area; Ca was individually existent in the calcite area. In raw Calamine samples, Pb was mainly existent in hydrozincite area, closely associated with Zn element. Quantitative inspection of electron probes in a large number of hydrozincite sites showed that, the ratio of ZnO/PbO content in hydrozincite tended to be fixed, and Pb was statistically evenly distributed in hydrozincite, verifying that Pb occurs mainly in the lattice of hydrozincite in isomorphism. But Pb content was much lower in the area of hemimorphite, calcite or dolomite of raw Calamine, even can't be detected. Zn and Pb in the lattice of hydrozincite were respectively transformed into ZnO and PbO after calcination. Zinc distributed continuously in calcined Calamine, mainly existing in the form of zinc oxide and less of zinc silicate (Zn_2SiO_4). Lead distributed in isolation in calcined Calamine, mainly existing in the form of lead oxide, which no longer has correlation with zinc element. Calcination destroyed the lattice structure of hydrozincite, broke the symbiotic state of zinc and lead in Calamine, changed the distribution characteristics of the elements and enhanced the feasibility of deducting lead.

Keywords Calamine; Calcination; X-ray diffraction (XRD); Electron probe X-ray microanalysis (EPMA); The lead element; The zinc element; occurrence form; Distribution characteristics

* Corresponding author

(Received Jan. 22, 2019; accepted Apr. 29, 2019)