

4种含铁矿物药矿物学鉴定及谱学特征对比研究

张丽倩^{1,2}, 刘养杰^{2,3}

1. 长安大学地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054
2. 陕西国际商贸学院, 陕西 西安 712046
3. 西北大学, 陕西 西安 710069

摘要 自然铜、蛇含石、代赭石与磁石均为含铁矿物药, 市场上多见伪品或混用现象, 这与矿物学鉴定不准确有直接关系。通过性状观察及反光镜鉴定, 利用扫描电子显微镜、X射线衍射、微量元素光谱半定量、红外光谱等测试对4种含铁矿物药进行矿物学及谱学鉴定。结果如下: (1)性状鉴定显示矿物药自然铜、蛇含石矿物学均归属为黄铁矿, 代赭石为赤铁矿混有少量褐铁矿, 磁石为磁铁矿。(2)反光镜测得自然铜反射率约53%, 蛇含石反射率约50%, 代赭石反射率约47%, 磁石反射率约20%, 均无内反射, 为均质体。(3)扫描电镜观察发现, 自然铜为立方体, 蛇含石为结核状集合体, 代赭石为粒状, 磁石为块状。(4)X射线衍射结果显示, 自然铜样品中主要衍射线为2.704(10), 1.631(9)和2.513(8), 黄铁矿含量约95%, 褐铁矿5%。蛇含石样品中主要衍射线为2.705(10)和1.631(10), 黄铁矿含量约99%。代赭石样品中主要衍射线为2.702(10)和2.519(9), 赤铁矿含量约95%, 另可见3.351(10), 4.250(8)和1.800(8), 石英含量约5%。磁石样品中主要衍射线为7.030(10), 2.957(9), 2.525(8), 2.094(7)和1.460(6), 磁铁矿含量约98%。(5)微量元素光谱半定量分析显示4种矿物药中均含有Cu, Mo, Co和Mn, 微量元素种类与含量差异在于自然铜中含有Yb和B, 蛇含石中含有Pb, Sn, Ni和Yb, 代赭石中含有Zn, Pb, Ga, V, Ge和In, 磁石中含有Zn, Pb, Ni, Be和Sr。(6)红外光谱曲线显示自然铜特征谱线417和343 cm⁻¹; 蛇含石特征谱线413和345 cm⁻¹; 磁石中特征谱线569 cm⁻¹; 代赭石特征谱线1 083, 531, 452和320 cm⁻¹, 石英含量5%, 特征谱线1 083, 799, 698和398 cm⁻¹, 软锰矿少量。综上, 单纯使用性状鉴定不易有效区别4种含铁矿物药, 而辅以红外光谱、X射线衍射测试则能有效鉴别。

关键词 含铁矿物药; 自然铜; 蛇含石; 代赭石; 磁石; 鉴定; 红外光谱

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2884-06

引言

自然铜、蛇含石、代赭石、磁石均为含铁矿物药^[1-3], 临床应用广泛^[4-7]。随着测试技术手段的进步, 近年来关于含铁矿物药的现代测试研究成果颇丰^[8-11], 包括偏光显微镜、扫描电镜、红外光谱、X射线衍射、差热分析、电子探针、电感耦合等离子质谱等测试方法被应用于矿物药的鉴定特征、成分分析、炮制技术改进、安全性评价、质量控制等^[12]。笔者走访陕西省中药材市场发现仍存在含铁矿物药伪品或混用情况, 这与药品采集时鉴定特征不明确有直接关系。笔者从中药材市场购买了4种含铁矿物药样品, 利用扫描电子显微镜、X射线衍射、微量元素光谱半定量、红外光谱等测试方

法进行矿物学测试分析, 总结矿物药鉴定特征及谱学, 并进行横向对比, 为药品的采集、鉴定提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品和仪器

实验样品采购于陕西省中药材市场。

反光镜观察在陕西省地质调查实验中心完成, 使用实验仪器为LEICA DM750P。红外光谱测试在陕西国际商贸学院完成, 使用实验仪器为布鲁克公司研发生产的TENROR27型傅里叶变换红外光谱仪, 温度参数18~25℃, 环境湿度为70%, 电压85~265 V, 分辨率为4 cm⁻¹, 光阑设置为6 mm, 扫描范围4 000~200 cm⁻¹, 扫描共计32次。扫描电子

收稿日期: 2021-07-30, 修订日期: 2021-11-05

基金项目: 陕西省教育厅专项科学研究计划项目(21JK0516), 国家自然科学基金项目(41802081), 校级专项科研项目(SMZXX202145)资助

作者简介: 张丽倩, 女, 1985年生, 长安大学地球科学与资源学院博士研究生 e-mail: zql2128@163.com

显微镜观察在陕西师范大学化学实验室完成，使用仪器为荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 型号，配套设备为美国 Edax Genesis 2000 的 X 射线能谱仪 EDS。X 射线衍射分析测试在西安地质调查中心实验测试中心完成，采用日本理学 D/MAX-2500 18 kW 高功率旋转阳极 X 射线衍射仪，靶材 Cu 靶，最大功率 18 kW，最大电压 60 kV，最大电流 300 mA，石墨单色器探测器为闪烁计数器，扫描方式：q/2q 连动、连续扫描，处理软件 Jade7.0。

1.2 性状及反光率

矿物药的性状观察主要内容包括形状、颜色、光泽、质地、气、味等外表宏观特征，而金属矿物反光镜观察颜色、反射率及与是否含杂质矿物。

自然铜[图 1(a)]为黄铁矿，多呈规则的立方体形态，直径大多约 1~2 cm，表面具平行条纹，浅铜黄色，局部棕褐色，条痕黑绿色，强金属光泽，无解理，参差状断口，摩氏硬度约 6~6.5，质地硬但性脆。蛇含石[图 1(b)]为黄铁矿，结核状，表面粗糙，凹凸不平，表面黄白色，断面铜黄色，条痕绿黑色，金属光泽，无解理，断面可见放射状或同心层，摩氏硬度略大于 2.5，质地坚硬不易碎。代赭石[图 1(c)]为块状，颜色棕红色至暗棕红色，条痕为樱桃红色，半金属-土状光泽，无解理，摩氏硬度 5~6。磁石[图 1(d)]为不规则块状，具参差状断口，表面铁黑色或者棕褐色，条痕黑色，具弱

金属光泽，表面参差不齐，多带有杂质，无解理，摩氏硬度 5.5~6，脆性较大，磁性较强，具吸铁能力。

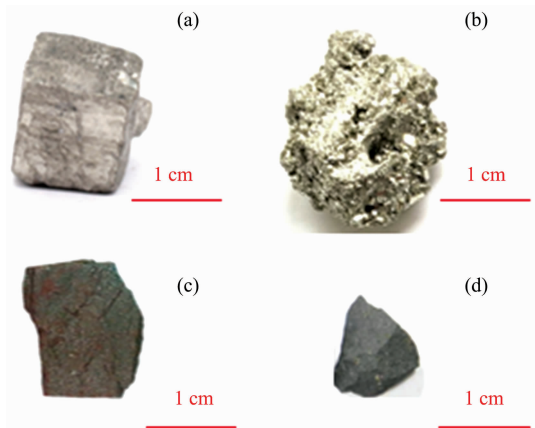


图 1 样品外观性状特征

(a): 自然铜; (b): 蛇含石; (c): 代赭石; (d): 磁石

Fig. 1 Appearance traits of samples

(a): Pyrite; (b): Limonite; (c): Red ochre; (d): Magnet

同时，对 4 种矿物药进行反光镜观察，测得反射率及性状鉴定特征对比见表 1。

表 1 性状鉴定特征及反射率对比

Table 1 Character identification characteristics and reflectivity comparison

药材特征	形态	表面特征	颜色	条痕	光泽	解理	断口	硬度	反射率	备注
自然铜	立方体	表面具平行条纹	浅铜黄色，局部棕褐色	黑绿色	强金属光泽	无	参差状	6~6.5	53	
蛇含石	结核状	表面粗糙，凹凸不平	表面黄白色，断面铜黄色	绿黑色	金属光泽	无	放射状或同心层	大于 2.5	50	
代赭石	块状		棕红色至暗棕红色	樱桃红色	半金属-土状光泽	无		5~6	47	
磁石	不规则块状		表面铁黑色	黑色	弱金属光泽	无	参差状	5.5~6	20	磁性较强

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜观察及 X 射线衍射分析

2.1.1 扫描电镜观察

由扫描电子显微镜获得的电子图像(图 2)可知，自然铜为自形的立方体，蛇含石为结核状集合体，结核间可见分界线为弧形，代赭石为它形粒状，颗粒间边缘清晰而平直，可见磁石为致密块状集合体，粒径细小且排列紧密。由能谱图(图 3)可知样品中的主要元素组成，侧面证明其中杂质矿物主要为石英及铁的氧化物。

2.1.2 X 射线衍射分析

由 X 射线衍射曲线(图 4)，可见自然铜样品中主要衍射线为 2.704(10)，1.631(9)，1.912(8)，2.704(10)，4.156(8)和 2.513(8)，说明主要矿物成分为黄铁矿，含少量褐铁矿。蛇含石样品中主要衍射线为 2.705(10)，1.631(10)和

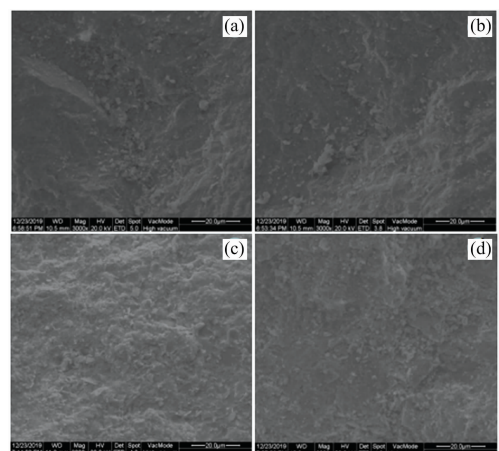


图 2 样品扫描电镜图像

(a): 自然铜; (b): 蛇含石; (c): 代赭石; (d): 磁石

Fig. 2 SEM images of samples

(a): Pyrite; (b): Limonite; (c): Red ochre; (d): Magnet

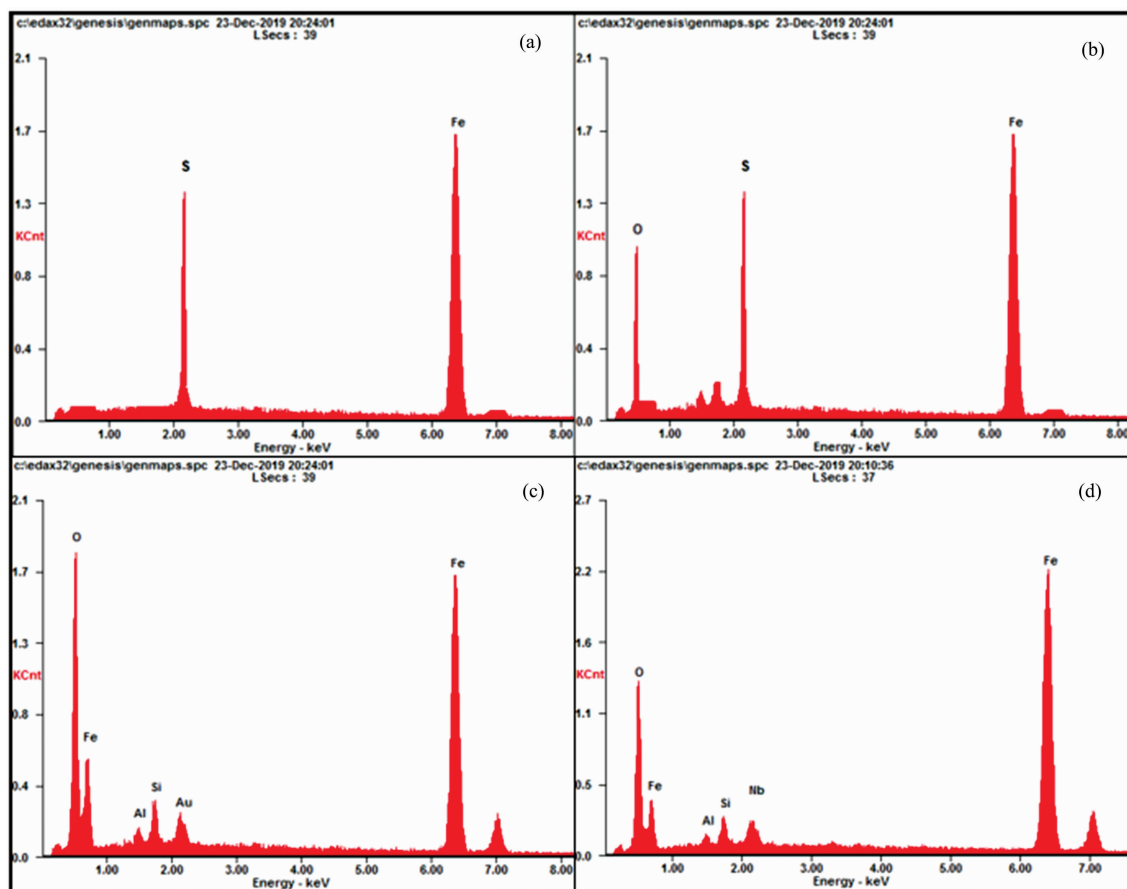


图 3 样品能谱图

(a): 自然铜; (b): 蛇含石; (c): 代赭石; (d): 磁石

Fig. 3 EDS of samples

(a): Pyrite; (b): Limonite; (c): Red ochre; (d): Magnet

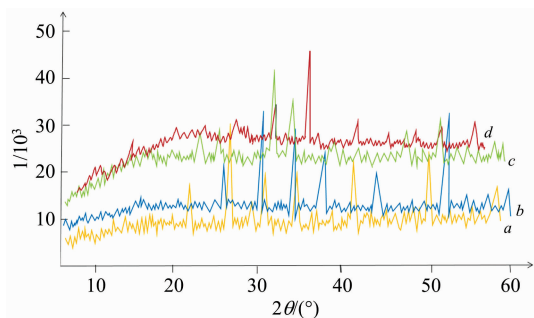


图 4 X 射线衍射曲线

a: 自然铜; b: 蛇含石; c: 代赭石; d: 磁石

Fig. 4 XRD of samples

a: Pyrite; b: Limonite; c: Red ochre; d: Magnet

2.420(8), 说明样品较为纯净, 几乎全部为黄铁矿。代赭石样品中主要衍射线为 2.702(10), 2.519(9) 和 1.694(9), 为赤铁矿特征衍射线, 另可见 3.351(10), 4.250(8) 和 1.800(8), 说明含少量石英。磁石样品中主要衍射线为 7.030(10), 3.588(9), 2.957(9), 2.525(8), 2.094(7), 1.742(7), 1.612(6) 和 1.460(6), 主要成分为磁铁矿。

微量元素光谱半定量分析结果显示, 样品中均含有微量元素 Cu, Mo, Co 和 Mn, 但其他种类及其含量均存在明显差异(表 2), 其中自然铜中含有 Yb 和 B, 蛇含石中含有 Pb, Sn, Ni 和 Yb, 代赭石中含有 Zn, Pb, Ga, V, Ge 和 In, 磁石中含有 Zn, Pb, Ni, Be 和 Sr。

2.2 红外光谱分析

图 5(a) 显示自然铜样品红外光谱图中黄铁矿含量约 95%, 特征峰 418.09 和 343.18 cm^{-1} , 赤铁矿含量约 5%, 特征峰 535.56 和 464.72 cm^{-1} 。图 5(b) 显示蛇含石样品中黄铁矿含量 97% 以上, 特征峰 413.86 和 345.62 cm^{-1} 。代赭石样品中赤铁矿含量约 90%, 红外光谱图显示吸收峰在 694.16, 778.58 和 796.90 cm^{-1} 达到最强可判断出存在含氧官能团^[13], 是由金属阳离子 Fe^{3+} 与 O^{2-} 在红外中晶格振动有关, 推断出代赭石结构中 O^{2-} 成六方层最紧密堆积, Fe^{3+} 在两组 O^{2-} 层之间充填 2/3 的八面体空隙, 由于两个较为靠近的 Fe^{3+} 产生相互斥力, 因而两组 O^{2-} 之间的 Fe^{3+} 不在同一水平面内。磁石红外光谱图中可见特征峰 1 079.08 和 796.59 cm^{-1} , 515.38 cm^{-1} 处的弱小吸收为磁石主要成分 Fe_3O_4 的吸收峰, 462 和 868.6 cm^{-1} 的两吸收峰为 SiO_2 的特

表 2 样品微量元素光谱半定量分析结果 (mg · kg⁻¹)

Table 2 Results of semi-quantitative analysis of natural copper trace elements (mg · kg⁻¹)

样品	Cu	Zn	Pb	Ga	Sn	Ni	Mo	V	Co	Yb	Mn	Ti	Ge	In	B	Be	Sr
自然铜	<5						15		10	15	<200				<50		
蛇含石	<5		50		50	200	5		30	1	<200						
代赭石	20	100	20	3			10	<10	<5		200		5	5	300		
磁石	<2	100	5			7	8		20		1 000	<200				<50	<100

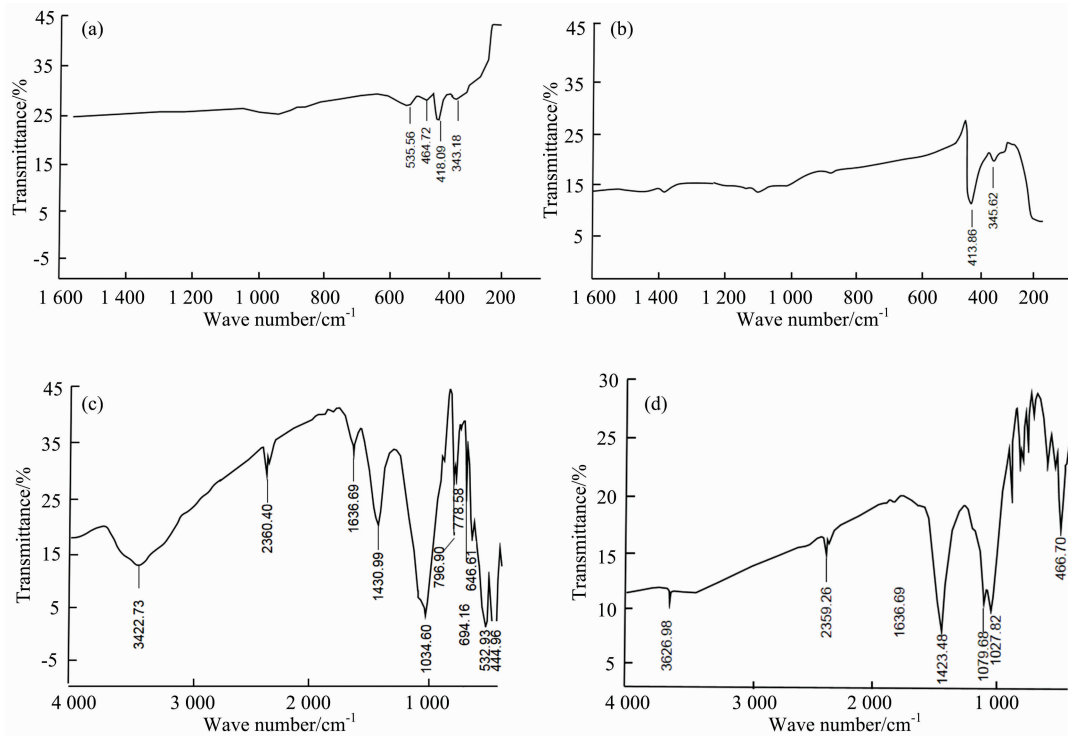


图 5 红外光谱图

(a): 自然铜; (b): 蛇含石; (c): 代赭石; (d): 磁石

Fig. 5 Infrared spectrograph

(a): Pyrite; (b): Limonite; (c): Red ochre; (d): Magnet

征吸收峰,说明蛇含石、代赭石、磁石中包含极少量共生矿物石英、褐铁矿。

3 结 论

(1)从矿物学性状鉴定 4 种含铁矿物药,矿物成分部分相似,但归属不同。自然铜为单晶立方黄铁矿,蛇含石为结核状黄铁矿集合体,代赭石主要为赤铁矿,混有少量褐铁矿,磁石为磁铁矿,且后三者均不同程度可见混有共生矿物现象,这对于药品质量会产生一定影响。

(2)从性状观察对比,受铁氧化作用影响,样品容易带褐色调或锈色,条痕为新鲜粉末颜色,可有效鉴别 4 种含铁矿物药,且磁石反射率低,光泽弱且具磁性,可作为鉴别

依据。

(3)扫描电镜下矿物形貌特征结合样品形态,可判断后三种矿物药质地紧密,侧面证明不易碎。能谱图中部分 Si, Al 和 O 元素的出现,也证实共生矿物杂质的存在。

(4)微量元素光谱半定量分析显示,矿物药的微量元素种类相近,均含有 Cu, Mo, Co 和 Mn,但仍有较大微量元素种类与含量差异。详见表 2,自然铜中含有 Yb 和 B,蛇含石中含有 Pb, Sn, Ni 和 Yb,代赭石中含有 Zn, Pb, Ga, V, Ge 和 In,磁石中含有 Zn, Pb, Ni, Be 和 Sr。

(5)红外光谱曲线与 X 射线颜色曲线结果可知,矿物成分基本与外观性状、扫描电镜结构一致,其中主要杂质矿物包括石英、褐铁矿。

References

- [1] ZHANG Li-qian, LIU Yang-jie(张丽倩, 刘养杰). West China Journal of Pharmaceutical Sciences(华西药学杂志), 2020, 35(2): 183.
- [2] FU Xing-sheng(傅兴圣). Study on Quality Control Technology of Magnetitum(磁石质量控制技术研究). Nanjing University of Traditional Chinese Medicine(南京中医药大学), 2012.
- [3] WANG Xin, WANG Ze-ying(王馨, 王泽颖). Global Traditional Chinese Medicine(环球中医药), 2021, 14(1): 82.
- [4] ZHU Mei-xiang, WU Xiao-ming(朱美香, 吴小明). Zhejiang Journal of Traditional Chinese Medicine(浙江中医杂志), 2019, 54(1): 63.
- [5] JIANG Yan-ping, GAN Yan-xiong, YAN Xin, et al(蒋燕萍, 甘彦雄, 严鑫, 等). Pharmacy and Clinics of Chinese Materia Medica(中药与临床), 2016, 7(4): 54.
- [6] SUN Yi-guo, SHAO Jia-dong, FAN Qian(孙羿帼, 邵家东, 范倩). Shanxi Journal of Traditional Chinese Medicine(山西中医), 2020, 36(8): 38.
- [7] LIAO Dun, WEN Shu-hua, LI Xuan(廖敦, 温淑华, 李轩). Chinese Medicine Modern Distance Education of China(中国中医药现代远程教育), 2021, 19(3): 53.
- [8] LU Li-feng, LI Gui-rong, ZHANG Li-qing, et al(路立峰, 李桂荣, 张立庆, 等). Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine(中国中医药信息杂志), 2013, 20(2): 60.
- [9] ZHAO Yu-wen, LU Li-feng, LI Gui-rong, et al(赵玉文, 路立峰, 李桂荣, 等). Food and Drug(食品与药品), 2017, 19(6): 394.
- [10] ZHANG Meng-qun, CHEN Yi-jun, WU Yu, et al(张孟群, 陈逸君, 吴育, 等). Journal of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine(南京中医药大学学报), 2016, 32(6): 577.
- [11] ZHANG Xiao-dong, CHEN Long, HUANG Bi-sheng, et al(张晓冬, 陈龙, 黄必胜, 等). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2018, 40(2): 404.
- [12] LIU Sheng-jin, WANG Rui, WU De-kang, et al(刘圣金, 王瑞, 吴德康, 等). Modern Chinese Medicine(中国现代中药), 2015, 17(9): 869.
- [13] LI Jun-song, LI Chun-lai, CAI Bao-chang(李俊松, 李春来, 蔡宝昌). Chinese Society of Traditional Chinese Medicine, Conference Proceeding(中华中医药学会中药炮制分会 2009 年学术研讨会), 2009: 518.

Comparative Study on Mineralogical Identification and Spectral Characteristics of Four Iron-Containing Mineral Medicines

ZHANG Li-qian^{1, 2}, LIU Yang-jie^{2, 3}

1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

2. Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xi'an 712046, China

3. Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Pyrite, limonite, red ochre, and magnet are iron-containing mineral medicines. There are many fake or mixed-use phenomena in the market. This is directly related to the inaccuracy of mineralogical identification. This article aims to conduct mineralogical and spectroscopic identification of four iron-containing mineral medicines through character observation and mirror identification using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and semi-quantitative trace elements spectroscopy, and infrared spectroscopy (IR). The results are as follows: (1) The character identification shows that pyrite and limonite belong to pyrite, the red ochre is hematite mixed with a small amount of limonite, and the magnet is magnetite. (2) The reflectance of pyrite measured by the reflector is about 53%, the reflectance of limonite is about 50%, the reflectance of red ochre is about 47%, and the reflectance of the magnet is about 20%. There is no internal reflection, and it is a homogeneous body. (3) SEM observation revealed that the pyrite is cubic, the limonite is a nodular aggregate, the red ochre is granular, and the magnet is massive. (4) XRD results show that the main diffraction lines in pyrite are 2.704 (10), 1.631 (9), 1.912 (8), 2.704 (10), 2.513 (8). The content of pyrite and limonite is about 95%, 5%. The main diffraction lines in limonite are 2.705 (10), 1.631 (10), and the content of pyrite is about 99%. The main diffraction lines in the red ochre sample are 2.702 (10), 2.519 (9), and the content of hematite is about 95%, and 3.351 (10), 4.250 (8), 1.800 (8), quartz is about 97%. The main diffraction lines in the magnet sample are 7.030 (10), 2.957 (9), 2.525 (8), 2.094 (7), 1.460 (6). The content of the magnet is about 98%. (5) Semi-quantitative analysis of trace element spectroscopy shows that the types of trace elements are Cu, Mo, Co, and Mn, but pyrite contains Yb, B, limonite contains Pb, Sn, Ni, Yb, red ochre contains Zn, Pb, Ga, V, Ge, In, and

magnet contains Zn, Pb, Ni, Be, Sr. (6) The IR shows that the characteristic spectrum lines of pyrite are 417, 343 cm^{-1} ; the limonite is 413, 345 cm^{-1} ; the red ochre is 569 cm^{-1} , and the magnet is 1 083, 531, 452, 320 cm^{-1} . It is not easy to effectively distinguish the four iron-containing mineral medicines by simply using the character identification, while supplemented by infrared spectroscopy and X-ray diffraction tests can effectively identify them.

Keywords Iron-containing mineral medicines; Pyrite; Limonite; Red ochre; Magnet; Identification; Infrared spectrum

(Received Jul. 30, 2021; accepted Nov. 5, 2021)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者,本刊要求作者重写,这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文,要求言简意明、确切地论述文章的主要内容,突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息,包括四个要素,即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素,例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下,英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围,以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据,如检测限、相对标准偏差等;结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单,尽量采用被动式,建议经专业英语翻译机构润色,与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容,换言之,摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论,不得简单重复题名中已有的信息;不用非公知公用的符号和术语;不用引文,除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号,除相邻专业的读者也能清楚地理解外,在首次出现时必须加以说明,例如用括号写出全称。