

## 4种市售朱砂矿物学鉴定与元素组成研究

张丽倩<sup>1,2</sup>, 王成<sup>2</sup>, 吴慧芸<sup>1,3</sup>, 刘亚倩<sup>1</sup>, 王修杭<sup>1</sup>, 刘养杰<sup>1,4</sup>

(1. 陕西国际商贸学院, 陕西 咸阳 712046; 2. 长安大学, 陕西 西安 710054; 3. 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830017; 4. 西北大学, 陕西 西安 710069)

**摘要:**目的 对4种市售朱砂进行矿物学鉴定,并研究其元素组成。方法 结合外观性状及偏光显微镜鉴定,采用红外光谱、扫描电镜对湖南、吉林、贵州、广西朱砂进行结构分析,再测定其成分含量。结果 朱砂实际矿物为辰砂,属三方晶系,一般呈片状、板状、颗粒状或粉末形态,颜色以朱红色调为主,条痕为红褐色,不透明至半透明,莫氏硬度2.0~2.5;表面可见龟裂纹,粒度0.03~3.30 mm,呈淡蓝白色、蛋黄白色,弱多色性,解理发育,朱红色内反射,集合体呈团块状、细脉状、沿裂隙充填;特征吸收峰不一致,伴生矿物为重晶石、硅质矿物、碳酸盐矿物;主要元素为Hg,含量为70%~90%,并且S占比差异较大。结论 不同市售朱砂的矿物学鉴定特征相似,但成分存在差异。

**关键词:**朱砂;矿物学鉴定;元素组成

**中图分类号:**R282.5

**文献标志码:**B

**文章编号:**1001-1528(2022)05-1703-04

**doi:**10.3969/j.issn.1001-1528.2022.05.062

朱砂别名辰砂、巴砂,为硫化物类矿物辰砂族辰砂,另有人工制造的朱砂,称为灵砂或银朱,由水银与硫磺为原料经加热凝华制成,俗称“平口砂”“马牙砂”<sup>[1-3]</sup>。随着中药学研究方法的不断进步,朱砂的研究进展成果颇丰<sup>[4-5]</sup>,包括质量评价<sup>[6-7]</sup>,药理、毒理研究<sup>[8-11]</sup>及加工、炮制研究<sup>[12-13]</sup>。由于矿物药朱砂涉及矿物学、中药学交叉学科,本研究在市场调研发现,不同市售朱砂存在伴生矿物及成分差异,这对于药理与毒理研究、质量评价与资源开发都存在一定制约。

本研究选取了4种市售矿物药朱砂,对其进行矿物学性状及偏光显微镜鉴定,对比测试红外光谱,探究特征光谱及对应矿物结构特征,并进行了扫描电镜测试,分析表面形态及化学组成,以期对市售朱砂的鉴定、质量评价及资源开发提供理论依据。

### 1 材料

朱砂购于中药材市场,产地湖南、吉林、贵州、广西,

经过西北大学刘养杰教授鉴定为正品。DM2700P型正置偏光显微镜,购自德国徕卡公司; Nicolet-iS10傅里叶变换红外光谱仪,购自美国Thermo Fisher公司; Quanta200型扫描电子显微镜,购自荷兰FEI公司; Edax Genesis-2000 X射线能谱仪,购自美国Edax公司。

### 2 方法与结果

2.1 分析条件 温度24~26℃;相对湿度45%~50%;粉末累积扫描次数32次;扫描范围4 000~400 cm<sup>-1</sup>;分辨率4 cm<sup>-1</sup>。

2.2 矿物学外观鉴定 朱砂主要矿物成分为天然辰砂,因研磨作用呈细小颗粒状,而自然界理想晶体多为菱面体晶形或柱状<sup>[14-18]</sup>,集合体为不规则粒状、致密块状、粉末状或皮壳状;颜色大多为朱红色、暗红色或鲜红色,主色调均为红色;条痕为朱红色,具金刚光泽,半透明或微透明,莫氏硬度2~3,具体见表1。

表1 朱砂外观性状鉴定特征

来源	形态	颜色	条痕	光泽	透明度	解理	莫氏硬度	伴生矿物
湖南	粉末	鲜红色	朱红色	金刚光泽	微透明	可见2组	2~3	可见
吉林	粉末	朱红色	朱红色	金刚光泽	半透明	可见2组	2~3	可见
贵州	粉末	朱红色	朱红色	金刚光泽	半透明	可见2组	2~3	可见
广西	细小颗粒	肉红色	朱红色	金刚光泽	半透明	不可见	2~3	可见

2.3 偏光显微观察 大多具有红色调,部分为蓝白色、蛋黄白色,方向不同颜色略有差异,即具有多色性, No 为暗红色, Ne 为橙红色,多色性较弱;呈他形粒状,一轴晶正

光性, No、Ne 折光率分别为2.913、3.272;反光镜下反射色为蓝灰色,反射率为27%;除广西产地外均呈柱状解理发育,具有朱红色内反射,集合体呈团块状、细脉状、沿

收稿日期:2020-07-10

基金项目:陕西省教育厅2021年度专项科学研究计划项目(21JK0516);陕西国际商贸学院校级专项科研项目(SMZK202145)

作者简介:张丽倩(1985—),女,博士生,副教授,从事矿物药等教学与科学研究。Tel:(029)33694428, E-mail:zql1218@163.com

裂隙充填, 见图1。

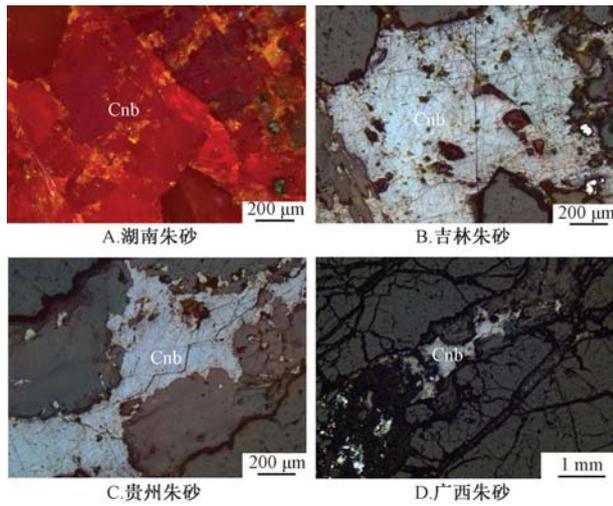


图1 朱砂偏光显微特征图(×200)

4种市售朱砂在偏光显微镜下的形态均为他形粒状, 颜色以红色调为主, 其中湖南产地相对颜色较深, 为鲜红色, 其他产地均为浅红色, 均具有弱多色性; 除广西产地外可见2组解理, 反射色为朱红色或肉红色, 整体以细脉

状分布特征为主, 并且湖南为团块状, 具体见表2。

表2 朱砂偏光显微镜鉴定特征

来源	形态	颜色	多色性	解理	反射色	分布特征
湖南	他形粒状	鲜红色	较强	可见2组	朱红色	团块状
吉林	他形粒状	浅红色	较弱	可见2组	肉红色	细脉状
贵州	他形粒状	浅红色	较弱	可见2组	肉红色	细脉状
广西	他形粒状	浅红色	较弱	不可见	肉红色	细脉状

2.4 红外光谱分析 由图2A可知, 湖南朱砂  $668.37\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰为碳酸盐矿物特征峰,  $2\ 342.49$ 、 $2\ 360.40\text{ cm}^{-1}$  处为二氧化碳吸收峰。由图2B可知, 吉林产地朱砂  $411.95\text{ cm}^{-1}$  处为石英质矿物吸收峰,  $648.00$ 、 $668.72\text{ cm}^{-1}$  处为碳酸盐矿物的特征吸收峰,  $2\ 341.84$ 、 $2\ 359.80\text{ cm}^{-1}$  处为二氧化碳的吸收峰。由图2C可知, 贵州产地朱砂  $418.58\text{ cm}^{-1}$  处为石英质矿物吸收峰,  $728.86$ 、 $881.04$ 、 $1\ 456.39$ 、 $1\ 472.39\text{ cm}^{-1}$  处为碳酸盐矿物特征吸收峰,  $1\ 041.61\text{ cm}^{-1}$  处为重晶石吸收峰,  $2\ 342.47$ 、 $2\ 359.74\text{ cm}^{-1}$  处为二氧化碳吸收峰。由图2D可知, 广西产地朱砂  $617.25\text{ cm}^{-1}$  处为重晶石特征峰,  $419.38$ 、 $458.21\text{ cm}^{-1}$  处为石英质吸收峰,  $668.66$ 、 $1\ 419.16\sim 1\ 497.76\text{ cm}^{-1}$  处吸收带为碳酸盐矿物,  $2\ 341.90\text{ cm}^{-1}$  处为二氧化碳吸收峰。

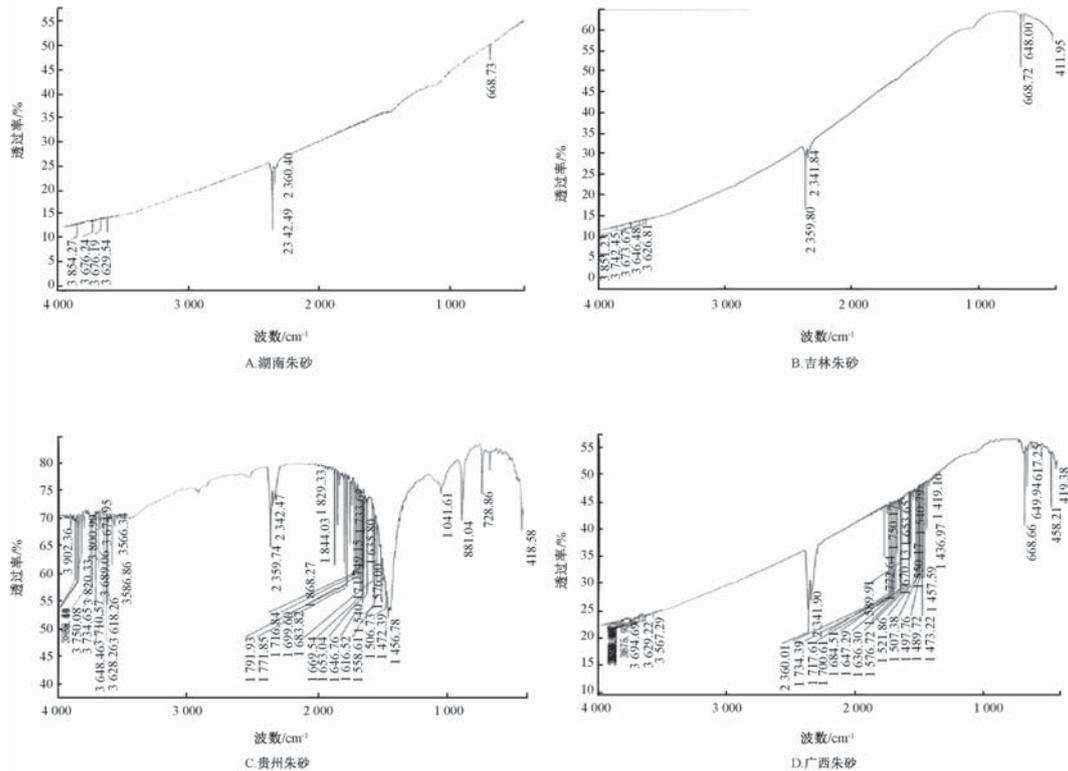


图2 朱砂红外光谱图

综上所述, 朱砂均有  $\text{H}_2\text{O}$  中羟基的吸收峰或吸收带, 区间分布在  $3\ 567.29\sim 3\ 854.27\text{ cm}^{-1}$  范围内; 伴生矿物主要为重晶石、硅质矿物、碳酸盐矿物, 产地不同, 伴生成分也有所差异; 湖南朱砂几乎没有石英质矿物特征吸收峰, 而吉林朱砂几乎无重晶石吸收峰。

2.5 扫描电镜测试 市售朱砂以粉末状为主, 扫描电

镜<sup>[19-20]</sup> 不仅可准确观察其形貌特征, 还能通过表面形态分析内部结构, 进而得到能谱及元素组成。因此, 本研究采用扫描电镜分析朱砂表面形貌、成分、结构, 考察其主要元素差异及表面形貌鉴定特征。

由图3可知, 湖南朱砂形貌特征模糊, 可见板状、柱状或不规则粒状, 主要元素组成为  $\text{Hg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{S}$ , 还有少量

Rb、Mg、C。由图4可知，吉林朱砂形态特征不明显，呈柱状或他形粒状，主要元素组成为Hg、S，还有少量O、Br。由图5可知，贵州朱砂主要形貌特征为粉末状或极细

小的他形粒状，主要元素组成为O、Ca、Mg、Si，还有少量S。由图6可知，广西朱砂主要形貌特征为柱状，主要元素组成为Hg、S，还有少量Si、Mg、Na、O。

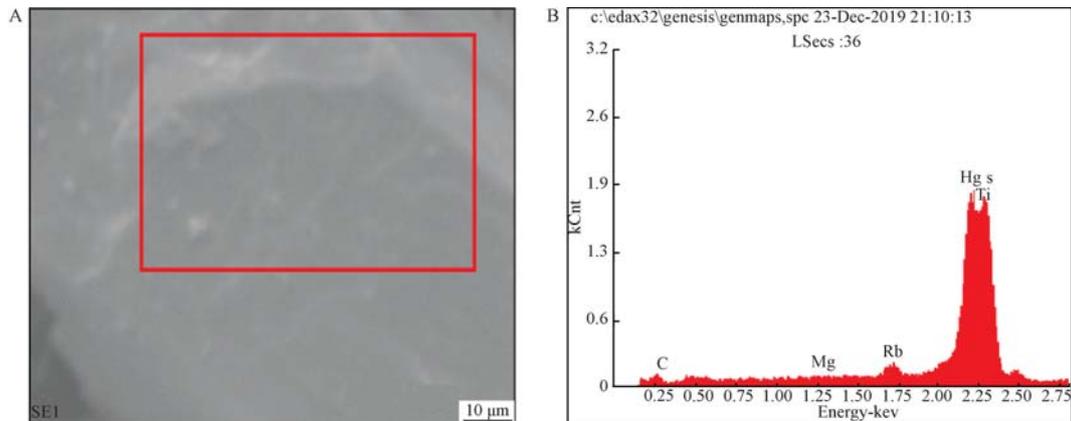


图3 湖南朱砂环境扫描电子显微镜测试图(A)与表面局部扫描图(B)

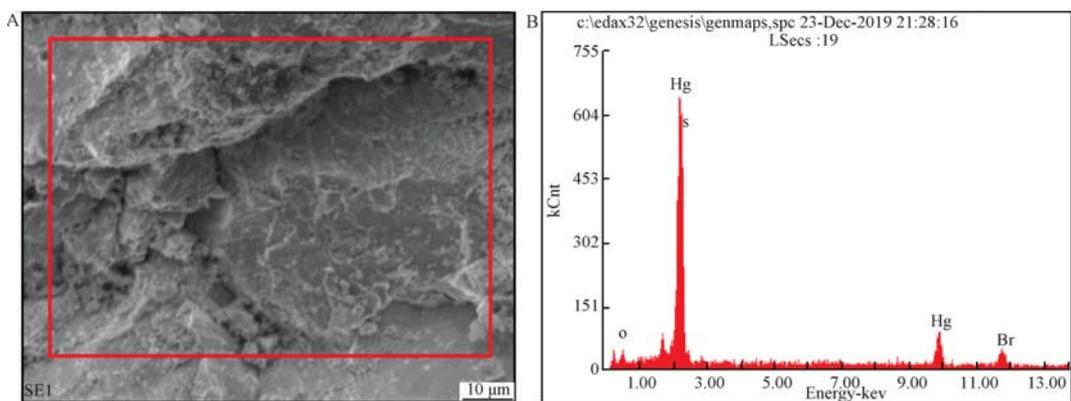


图4 吉林朱砂环境扫描电子显微镜测试图(A)与表面局部扫描图(B)

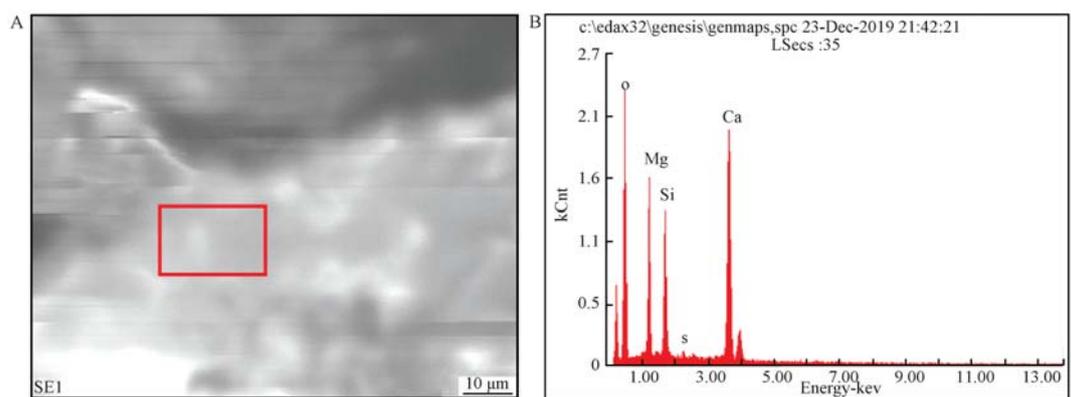


图5 贵州朱砂环境扫描电子显微镜测试图(A)与表面局部扫描图(B)

由表3可知，湖南朱砂主要元素为Hg，其含量为70%~90%；吉林朱砂中Hg含量最高，达89.27%，但S含量较低；广西朱砂中Hg含量为81.75%，S含量最高，达10.10%；贵州朱砂中O、Ca含量较高，但S含量最低，仅为0.46%，可能与掺杂伴生矿物有关。

### 3 讨论

矿物药朱砂的矿物学组成较简单，以天然辰砂为主，不同产地的市售朱砂中混有少量伴生矿物，以重晶石、硅

质矿物、碳酸盐矿物为特征，因此肉眼鉴定及偏光显微镜下鉴定特征存在相似性，可利用形态、物理性质加以鉴定。红外光谱及扫描电镜测试显示主要成分为HgS，其中微量元素的出现与伴生矿物有关，这也与矿物学及偏光显微镜下鉴定特征一致，主要为重晶石、石英及方解石等。由于产地不同，伴生矿物差异较大，因此在挑选朱砂原料药时要格外注意产地的区分，避免混合制药。

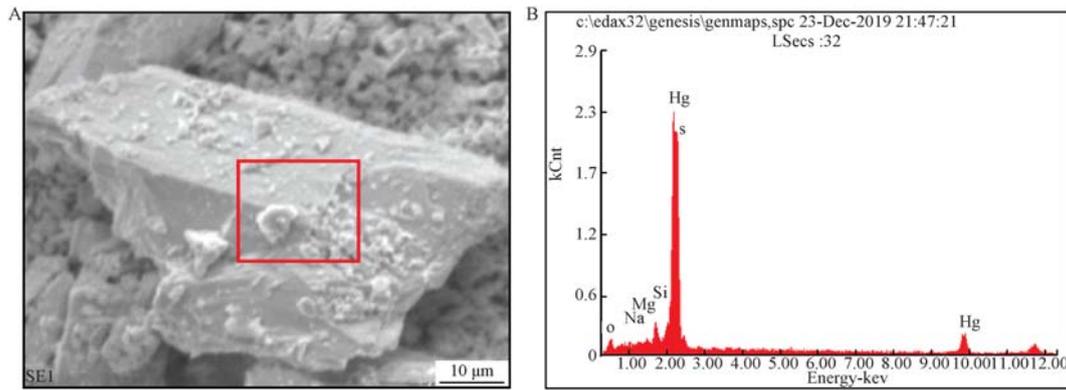


图6 广西朱砂环境扫描电子显微镜测试图(A)与表面局部扫描图(B)

表3 各元素含量测定结果(%)

元素	湖南		吉林		贵州		广西	
	含量	丰度	含量	丰度	含量	丰度	含量	丰度
CK	8.45	50.75	—	—	—	—	—	—
OK	—	—	3.82	26.55	55.16	70.64	5.27	28.35
NaK	—	—	—	—	—	—	0.54	2.01
MgK	0.54	1.60	—	—	13.33	11.24	0.73	2.57
RbL	1.77	1.49	—	—	—	—	—	—
TiM	8.66	3.06	—	—	—	—	—	—
SiK	—	—	—	—	8.92	6.51	1.61	4.93
SK	7.46	16.80	6.91	23.95	0.46	0.29	10.10	27.10
HgL	73.13	26.31	89.27	49.49	—	—	81.75	35.04
CaK	—	—	—	—	22.13	11.31	—	—
CK	8.45	50.75	—	—	—	—	—	—

注:—表示未检测出。

参考文献:

[1] 黄泰康,丁志遵,郭守训,等.现代本草纲目[M].北京:中国医药科技出版社,2001.  
 [2] 李时珍.本草纲目[M].北京:人民卫生出版社,2005.  
 [3] 李时珍.本草纲目[M].许聪,编著.北京:致公出版社,2007.  
 [4] 石雨.浅论药物朱砂[J].中医文献杂志,2017,35(3):9-12.  
 [5] 张月,佟海英,李婧,等.朱砂的中蒙医药对比研究[J].环球中医药,2016,9(6):702-704.  
 [6] 邢潇,刘治民,谷姐,等.吉林省市场中朱砂药材及饮片质量评价研究[J].农业与技术,2015,35(21):12-13;50.  
 [7] 曾丽,蒋秋桃,丁野,等.中药朱砂热稳定性等物理参数与其质量的相关性研究[J].中中药学,2015,13

(1):68-70.  
 [8] 刘瑞娟.朱砂微生物浸出液的生物效应研究及其古方成药的二次开发[D].兰州:兰州大学,2012.  
 [9] 王晓焯,林瑞超,董世芬,等.含汞矿物药的毒性研究进展[J].中国中药杂志,2017,42(7):1258-1264.  
 [10] 刘好,骆骄阳,单利楠,等.含朱砂和雄黄小儿类中成药的药效与安全性研究进展[J].中成药,2018,40(10):2261-2266.  
 [11] 宋丹丹,李超英.中成药雄黄朱砂配伍规律及其毒性研究[J].吉林中医药,2017,37(2):214-216.  
 [12] 蒋秋桃,曾丽,马杰,等.矿物药朱砂加工过程中可溶性重金属含量的仿生提取-ICP-OES测定方法[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(11):3658-3663.  
 [13] 靳庆霞.朱砂水飞法炮制前后可溶性硫和汞的含量分析[J].中国合理用药探索,2017,14(3):12-14.  
 [14] 朱红伟,程佑法,山广祺.朱砂及其仿制品鉴别[J].超硬材料工程,2017,29(1):59-63.  
 [15] 刘养杰.结晶矿物学[M].西安:西北大学出版社,2009.  
 [16] 李胜荣.结晶学与矿物学[M].北京:地质出版社,2008.  
 [17] 赵建刚.结晶学与矿物学基础[M].北京:中国地质大学出版社,2009.  
 [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] 余凌竹,鲁建,吴永豪,等.离子溅射喷金对陶瓷类样品扫描电镜形貌观察的影响[J].实验科学与技术,2020,18(2):21-25.  
 [20] 杨丹,刘圣金,燕珂,等.朱砂药材及饮片X射线衍射Fourier指纹图谱研究[J].中药材,2018,41(12):2767-2773.