

# 不同矿物成因禹余粮质量评价及优质矿产资源筛选

刘圣金, 吴超颖, 马瑜璐, 房方, 王宇华, 杨文国, 吴德康\*

(南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心, 国家中医药管理局中药资源循环利用重点实验室, 江苏省中药功效物质重点实验室, 南京 210023)

**[摘要]** **目的:**对不同矿物成因禹余粮进行矿物成分及含量分析,评价不同矿物成因禹余粮质量,并筛选禹余粮优质矿产资源。**方法:**通过偏光显微镜及X射线衍射技术分析不同样品矿物成分组成及其含量,以针铁矿含量作为评价指标。应用SPSS 16.0统计软件对不同样品矿物成分进行分层聚类分析。**结果:**淋滤浸染型禹余粮主要由褐铁矿、石英、伊利石、云母高岭石组成,沉积型禹余粮主要由褐铁矿、石英、钠长石组成,蚀变残留型禹余粮主要由褐铁矿、石英、透辉石、阳起石组成。江西产沉积型禹余粮针铁矿含量最高(46.4%),其次为江苏产淋滤浸染型(17.9%),山东产淋滤浸染型含量最低(0.5%)。沉积型针铁矿含量均高于12.0%,淋滤浸染型在0.5%~18.0%,含量差异较大,蚀变残留型在3.0%以下。对不同样品所含矿物成分进行聚类分析,淋滤浸染型6个样品聚为一类,沉积型3个样品聚为一类,蚀变残留型2个样品聚为一类。**结论:**江西产沉积型禹余粮质量最好。总体而言,沉积型质量整体较好,优于淋滤浸染型,淋滤浸染型优于蚀变残留型。

**[关键词]** 矿物药;禹余粮;矿物成因;矿产资源;质量评价

**[中图分类号]** R284.1;R22;R2-03;R289 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)05-0014-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20190412

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181101.1612.016.html>

**[网络出版时间]** 2018-11-06 09:59

## Quality Evaluation and Selection of High Quality Mineral Resources of Limonite from Different Mineral Genesis

LIU Sheng-jin, WU Chao-ying, MA Yu-lu, FANG Fang, WANG Yu-hua, YANG Wen-guo, WU De-kang\*  
(*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, State Administration of Traditional Chinese Medicine Key Laboratory of Chinese Medicine Resource Recycling Utilization, Jiangsu Key Laboratory for Functional Substance of Chinese Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China*)

**[Abstract]** **Objective:** To evaluate the quality of Limonite from different mineral genesis and select its high quality mineral resources by analyzing its mineral compositions and content. **Method:** The mineral compositions and content of different samples were analyzed by polarizing microscope and X-ray diffraction, and goethite content was taken as the evaluation index. SPSS 16.0 statistical software was used for hierarchical cluster analysis of the mineral compositions in different samples. **Result:** Limonite, quartz, illite and mica kaolinite

**[收稿日期]** 20180902(011)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81573556,81673566);2017年中医药公共卫生服务补助专项“全国中药资源普查项目”(财社〔2017〕66号);2015年度中医药行业科研专项(2015468004-2-1);江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015A070);江苏高校“青蓝工程”项目;江苏省高校优势学科建设工程项目

**[第一作者]** 刘圣金,博士,副教授,从事中药鉴定、质量标准及矿物药研究,Tel:025-85811511,E-mail:13770653305@139.com

**[通信作者]** \*吴德康,教授,从事中药鉴定、质量标准及矿物药研究,Tel:025-85811511,E-mail:wudekang2008@126.com

were the main components of Limonitum from leaching disseminated type. Sedimentary type limonite was mainly composed of limonite, quartz and albite. Residual-alteration type limonite was mainly composed of limonite, quartz, diopside and carnallite. The content of goethite in limonite was highest (46.4%) in sedimentary type limonite from Jiangxi province, followed by that in leaching-disseminated type from Jiangsu province (17.9%) and leaching-disseminated type from Shandong province (0.5%). The content of sedimentary goethite was higher than 12.0% and the content of leaching-disseminated type goethite was between 0.5% and 18.0%, with significant difference; and the content of residual-alteration type was below 3.0%. Cluster analysis of mineral components in different samples showed that 6 samples of leaching-dissemination type were clustered into one group, 3 samples of sedimentation type were clustered into one group, and 2 samples of residual-alteration type were clustered into one group. **Conclusion:** The quality of sedimentary type Limonitum in Jiangxi is the best. Generally, the quality of sedimentary type is better than that of leaching-disseminated type, and the quality of leaching disseminated type is better than that of residual-alteration type.

[ **Key words** ] mineral Chinese medicine; Limonitum; mineral genesis; mineral resources; quality evaluation

禹余粮 (Limonitum) 是我国应用最早的矿物药之一, 又称余粮石, 为临床常用矿物药, 《中华本草》将其归类于铁类矿物药。始载于《神农本草经》, 被列为上品, 为氢氧化物类矿物褐铁矿, 主含碱式氧化铁 [FeO(OH)], 具有涩肠止泻、收敛止血的功效<sup>[1-2]</sup>。主产于山东、江苏、河北、河南、山西等省。《神农本草经》描述的禹余粮、太一禹余粮、石中黄子, 均为结核状褐铁矿, 后来禹余粮的采用范围扩大到皮壳状褐铁矿、块状褐铁矿、蜂窝状褐铁矿、土状褐铁矿。褐铁矿成分不纯, 形状多样, 硬度随形状而异, 自然成因类型也不相同<sup>[3]</sup>。

褐铁矿有多种矿物成因类型, 主要矿物成因与表生作用相关。一种成因是淋滤浸染型, 即原发型结核禹余粮, 特征为常保留有原来岩石或矿物的层理构造、砂粒结构及裂隙条带。一种成因是沉积(胶态)型, 淋滤迁移的凝胶若进行交代沉积, 在富水介质中, 被溶解的物质形成有不同电荷的胶粒, 不同电荷的胶粒聚集形成具有同心环状构造的卵形结核体, 即为常见的禹余粮形态。另外, 禹余粮尚有原生的含铁硫化物经风化蚀变后而变为次生的含铁褐铁矿, 保留有原生矿物的残留面和原矿物处形成次生的含铁褐铁矿, 常常具气孔蜂窝状构造及原生的花岗变晶和砂状结构的蚀变残留型<sup>[4]</sup>。

禹余粮为氢氧化物类矿物褐铁矿, 其中的铁主要以针铁矿、水针铁矿、纤铁矿、水铁矿的形式存在, 但以针铁矿为主, 此外还含有锰的氧化物、硅的氧化物(如石英等硅质矿物)以及黏土矿物(如高岭石等)等成分<sup>[5]</sup>。本文通过对淋滤浸染型、沉积型、蚀变残留型 3 种不同矿物成因的禹余粮进行矿物成分

分析, 从针铁矿含量角度, 筛选不同矿物成因禹余粮优质矿产资源, 为禹余粮矿物资源的进一步开发利用提供基参考。

## 1 材料

**1.1 仪器** Axio Scope. A1 型偏光显微镜(德国蔡司公司); D/Max-Ra 型 X 射线衍射仪(日本理学公司); RCM250 型多刀旋转切片机(广州卓的宝玉石机械有限公司); DPM-250 型单盘磨片机(永安兴业山水探矿机械有限公司); Ly-1 型高精度自动磨片机(南京山特仪器有限公司)。

**1.2 实验样品** 通过实地采集和相关单位提供, 共收集 11 份不同矿物无成因禹余粮样品。均经南京中医药大学吴德康教授鉴定均为矿物药禹余粮 Limonitum, 由南京大学地球科学与工程学院胡文瑄教授鉴定为氢氧化物类矿物褐铁矿, 留样保存于南京中医药大学中药鉴定学教研室。样品的详细信息和不同矿物成因性状特征见表 1, 图 1。

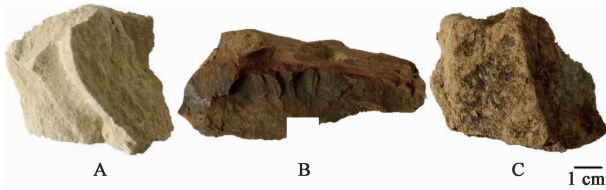
## 2 方法

**2.1 偏光显微镜分析** 矿物磨片的制备: ①选样, 分别选取沉积型与淋滤浸染型禹余粮样品具有代表性的材料部位。②切割, 使用切片机, 分别将沉积型与淋滤浸染型禹余粮样品切成约 20 mm × 20 mm × 5 mm。③磨片, 取平整一面作底面, 用研磨机磨平至 1~2 mm。④粘胶, 用树胶将样品粘在载玻片上。⑤磨薄, 将粘在载玻片上的样品用研磨机磨至 0.3 mm。⑥盖片, 用刮刀刮去载玻片四周多余树胶, 将少许树胶滴在盖玻片上, 微热融化后盖在样品上。⑦烫胶, 将盖玻片四周树胶熨烫至颜色略黄以固定盖片, 并洗去四周多余树胶, 贴上标记。将磨片置

表 1 实验样品的信息

Table 1 Information of samples for experiment

编号	样品来源	产地	批号或时间	矿物成因
S1	河南禹州市银泉药材站	河南	20160510	淋滤浸染型
S2	河南禹州市银泉药材站	河南	20160507	沉积型
S3	浙江绍兴市嵊州市	浙江	2013 年	淋滤浸染型
S4	四川重庆市中药厂	-	-	淋滤浸染型
S5	江西吉安药检所	江西	1988 年	沉积型
S6	江苏建湖药检所	江苏	1988 年	淋滤浸染型
S7	宁夏药材公司	宁夏	-	沉积型
S8	安国药材市场	河南	2013 年	淋滤浸染型
S9	安国药材市场	山东	2013 年	淋滤浸染型
S10	南京药材公司	-	1988 年	蚀变残留型
S11	徐州中医院	-	-	蚀变残留型



A. 淋滤浸染型; B. 沉积型; C. 蚀变残留型

图 1 禹余粮性状

Fig. 1 Characteristics of Limonitum

偏光显微镜下观察。

## 2.2 X 射线衍射分析

**2.2.1 样品制备** 将岩样破碎后,置玛瑙研钵中研细,过 200 目筛,制得 XRD 分析供试品。

**2.2.2 测定条件** 测试条件为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,步进扫描,步长 0.02°,预置时间 0.2 s/步,扫描速度 1.2°/min,扫描范围 3°~40°(2θ)。利用 Jade 6.0 软件识别并计算各矿物衍射峰高度和面积。矿物组成的鉴定以及相对含量计算按照 Cook 等的方法进行<sup>[6]</sup>。

## 3 结果分析

**3.1 偏光显微镜矿物成分分析** 不同矿物成因禹余粮样品矿物组成成分主要有石英、褐铁矿、伊利石、绢云母、钠长石、高岭石、透辉石、阳起石等组成。各样品均含褐铁矿和石英(伴生矿),沉积型禹余粮主要由褐铁矿、石英、钠长石组成,淋滤浸染型主要由褐铁矿、石英、伊利石、云母高岭石组成,蚀变残留型主要由褐铁矿、石英、透辉石、阳起石组成。偏光显微镜矿物成分分析详见表 2,各样品偏光显微分析见图 2~12。

表 2 不同样品偏光显微镜观察矿物成分分析

Table 2 Analysis of mineral compositions by polarizing microscope of different samples

编号	矿物成因	矿物成分分析
S1	淋滤浸染型	泥岩,由石英、伊利石极少量绢云母和褐铁矿组成
S2	沉积型	褐色泥岩,由石英、褐铁矿和少量钠长石组成
S3	淋滤浸染型	褐色粉砂岩,由石英、钠长石和褐铁矿组成
S4	淋滤浸染型	褐色粉砂质泥岩,由石英、褐铁矿和绢云母组成,含少量伊利石
S5	沉积型	暗褐色泥岩,由褐铁矿、石英和少量钠长石组成
S6	淋滤浸染型	泥质粉砂岩,由石英、褐铁矿、少量绢云母、伊蒙混层组成
S7	沉积型	褐铁矿和石英
S8	淋滤浸染型	褐色泥岩,由石英和高岭石,少量褐铁矿组成
S9	淋滤浸染型	褐色泥岩,石英、高岭石和少量褐铁矿
S10	蚀变残留型	褐色粉砂岩,由透辉石、阳起石、褐铁矿、石英和赤铁矿组成
S11	蚀变残留型	蚀变褐铁矿,由透辉石、阳起石、石英和钠长石、褐铁矿组成,含赤铁矿

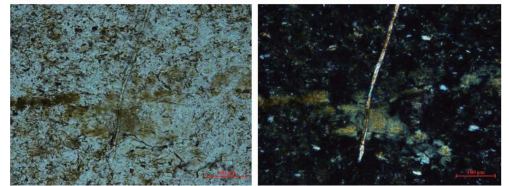


图 2 S1 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征

Fig. 2 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S1

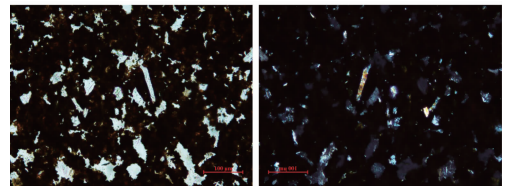


图 3 S2 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征

Fig. 3 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S2

**3.2 X 射线衍射物相分析** 针铁矿含量高低依次为 S5 > S6 > S7 > S2 > S4 > S8 > S3 > S1 > S11 > S10 > S9,其中 S9 针铁矿含量最低。从针铁矿含量高低角度看,S5 样品即江西吉安药检所提供的江西产沉积型禹余粮矿产资源针铁矿含量最高

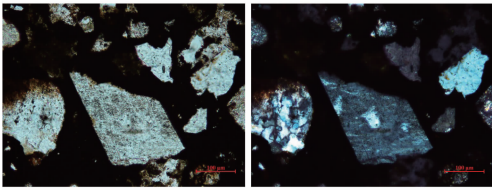


图 4 S3 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 4 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S3

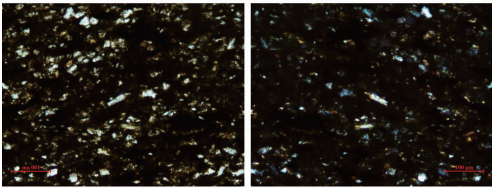


图 5 S4 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 5 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S4

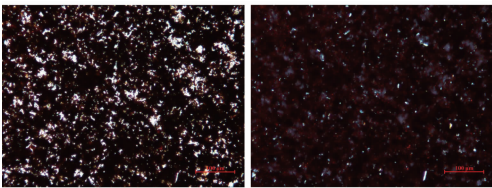


图 6 S5 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 6 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S5

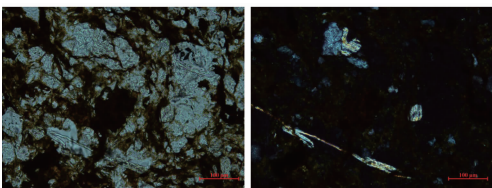


图 7 S6 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 7 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S6

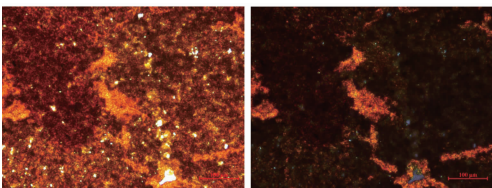


图 8 S7 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 8 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S7

(46.4%),含杂质较少,质量最好。S6 样品即江苏建湖药检所提供的江苏产淋滤浸染型禹余粮针铁矿

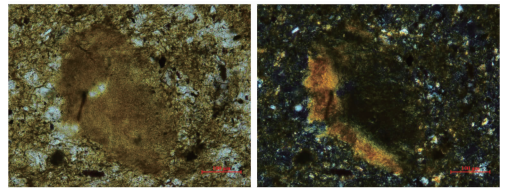


图 9 S8 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 9 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S8

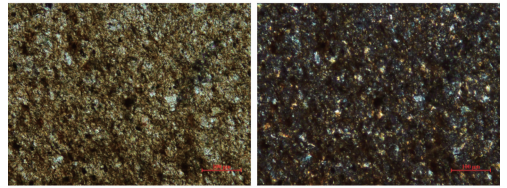


图 10 S9 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 10 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S9

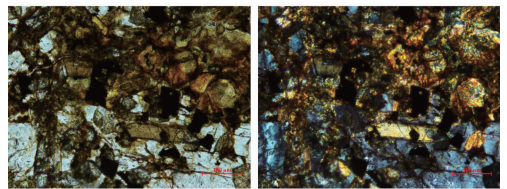


图 11 S10 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 11 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S10

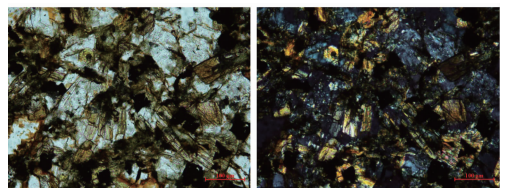


图 12 S11 样品单偏光(左),正交偏光(右)显微特征  
Fig. 12 Single polarized microscopic (left) and orthogonal polarization microscopic(right) of sample S11

含量次之(17.9%),质量次之。山东产淋滤浸染型含量最低(0.5%),质量最差。沉积型针铁矿含量均高于 12.0%,淋滤浸染型在 0.5%~18.0%,含量差异较大,蚀变残留型在 3.0%以下。总体而言,沉积型质量整体较好,优于淋滤浸染型,淋滤浸染型优于蚀变残留型。不同矿物成因禹余粮样品 XRD 矿物成分含量分析结果见表 3,物相分析见图 13~23。

3.3 聚类分析 根据表 3 不同矿物成因的禹余粮的 X 射线衍射矿物成分结果,采用 SPSS 16.0 统计软件对矿物成分进行分层聚类分析,以 Z score 法对数据进行标准化处理,聚类方法采用组间平均链锁

表 3 不同矿物成因禹余粮 X 射线衍射矿物成分含量分析

Table 3 Mineral components analysis of Limonitum from different mineral genesis by X-ray diffraction (XRD)

编号	矿物成因	针铁矿	赤铁矿	石英	高岭石	伊利石	方解石	钠长石	阳起石	白云母	辉石	%
S1	淋滤浸染型	3.16	-	81.86	12.59	-	-	-	-	2.39	-	
S2	沉积型	12.51	-	46.87	6.29	20.62	-	13.71	-	-	-	
S3	淋滤浸染型	4.24	-	50.89	-	-	-	33.30	-	-	11.58	
S4	淋滤浸染型	10.51	-	62.77	-	23.58	-	-	-	3.41	-	
S5	沉积型	46.35	-	41.19	-	-	4.30	8.16	-	-	-	
S6	淋滤浸染型	17.93	-	59.22	17.97	-	2.03	-	-	2.85	-	
S7	沉积型	13.17	-	36.31	-	-	8.18	17.83	24.51	-	-	
S8	淋滤浸染型	5.52	-	56.58	37.90	-	-	-	-	-	-	
S9	淋滤浸染型	0.50	-	81.26	12.49	5.76	-	-	-	-	-	
S10	蚀变残留型	0.95	5.19	1.59	-	19.09	-	38.08	17.42	-	17.12	
S11	蚀变残留型	2.42	-	2.23	-	36.40	-	13.72	20.20	-	18.74	

注：“-”为未检出。

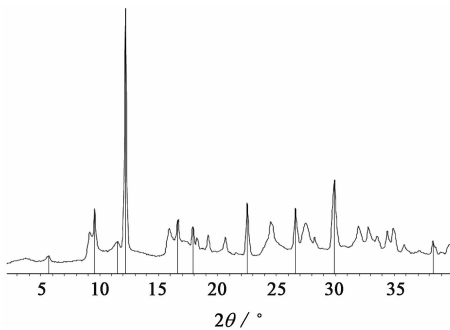


图 13 S1 样品 X 射线衍射物相分析

Fig. 13 XRD phase analysis of sample S1

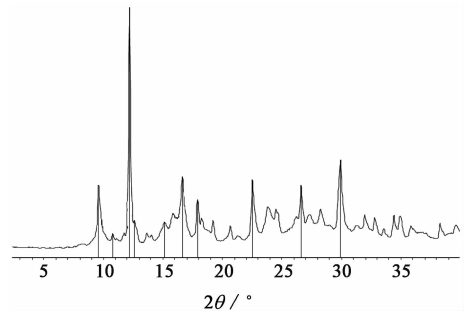


图 15 S3 样品 X 射线衍射物相分析

Fig. 15 XRD phase analysis of sample S3

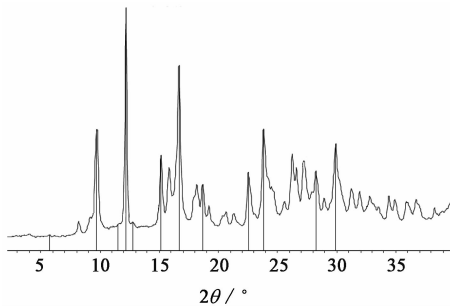


图 14 S2 样品 X 射线衍射物相分析

Fig. 14 XRD phase analysis of sample S2

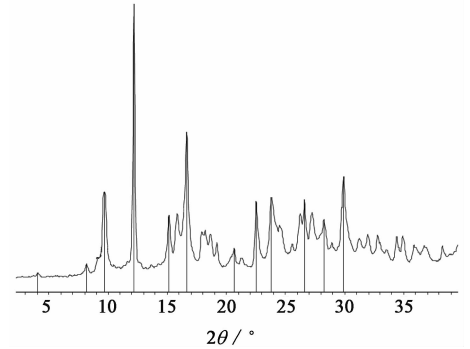


图 16 S4 样品 X 射线衍射物相分析

Fig. 16 XRD phase analysis of sample S4

法,测度选用欧氏距离平方。见图 24,由聚类结果可明显看出,样品 S1, S9, S6, S8, S3, S4 聚为一类(淋滤浸染型),样品 S2, S7, S5 聚为一类(沉积型),样品 S10, S11 聚为一类(蚀变残留型)。

#### 4 讨论

偏光显微镜和 X 射线衍射是矿物药研究中常用手段<sup>[7-11]</sup>。偏光显微镜分析常用于观察分析矿物

薄片的光学性质<sup>[5]</sup>,按照矿物样品透明度不同可选择透射偏光显微镜与反射偏光显微镜,根据观察到的结果用来鉴定矿物中不同成分,如矿物药中常见的石英、云母、石膏等,都有直观的体现。常用单偏光镜观察磨片颜色形状等物理性质,正交偏光镜观察磨片消光等物理现象。X 射线衍射分析是分析

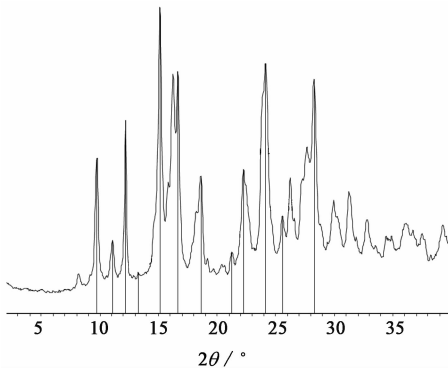


图 17 S5 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 17 XRD phase analysis of sample S5

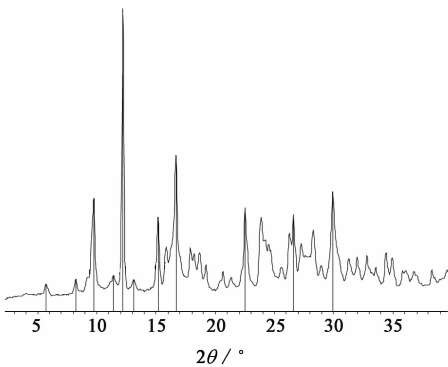


图 18 S6 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 18 XRD phase analysis of sample S6

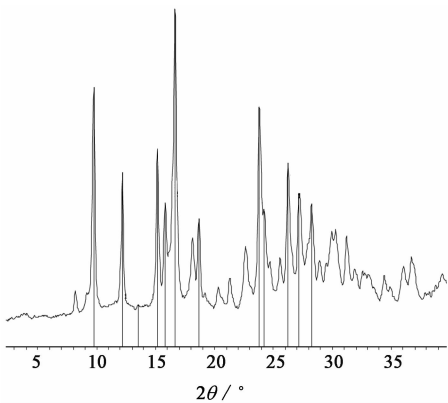


图 19 S7 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 19 XRD phase analysis of sample S7

物质物相与晶体结构的常用方法<sup>[12]</sup>。物质在被 X 射线照射后产生衍射,经检测器接受产生衍射图谱,由衍射图谱可定性定量分析物质成分。

本实验利用偏光显微镜及 X 射线衍射分析不同成因的禹余粮中矿物成分及含量,实验结果表明 X 衍射分析结果与偏光显微镜观察结果基本相一致。聚类分析的结果与偏光显微镜观察分类结果基本一致,且将 3 种不同矿物成因的禹余粮分为 3 类。

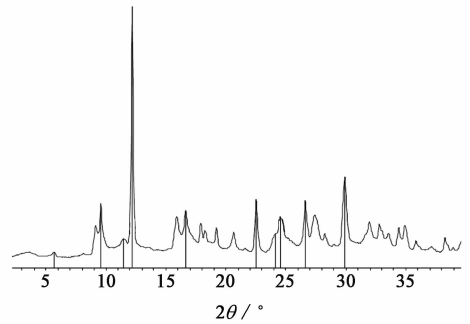


图 20 S8 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 20 XRD phase analysis of sample S8

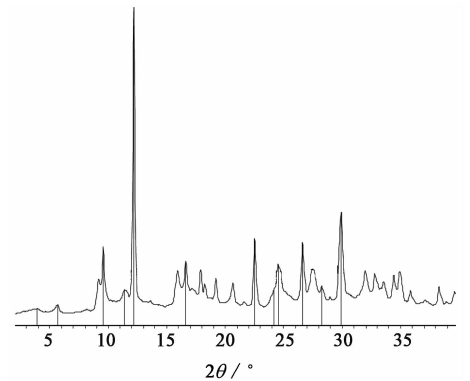


图 21 S9 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 21 XRD phase analysis of sample S9

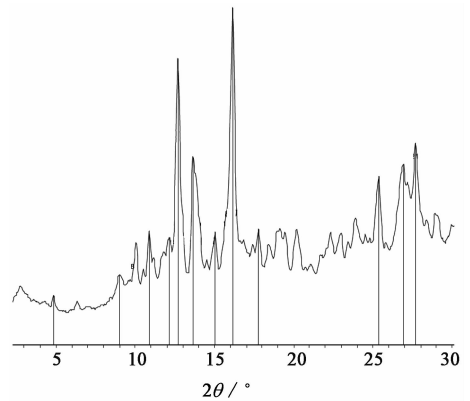


图 22 S10 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 22 XRD phase analysis of sample S10

所有样品均含有针铁矿和石英,从分析结果也可看出淋滤浸染型与沉积型石英含量均占有较大比重,而蚀变残留型石英含量较少,同时沉积型针铁矿含量普遍相比淋滤浸染型高。

通过几种不同成因样品的分析数据,可以得出,沉积型禹余粮样品品质相对其他成因的禹余粮品质总体要高,这与古代医书上的记载相一致,记载中的卵圆形内核只有在沉积型禹余粮中才可见得。沉积型禹余粮表面多为红棕色,与现行 2015 年版《中国

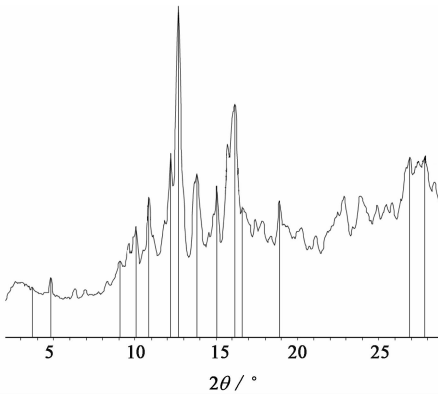


图 23 S11 样品 X 射线衍射物相分析  
Fig. 23 XRD phase analysis of sample S11

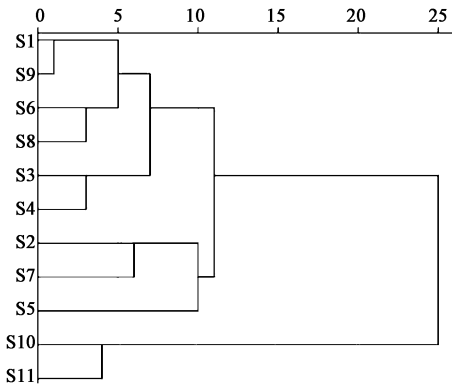


图 24 11 种不同矿物成因禹余粮样品矿物成分聚类分析  
Fig. 24 Cluster analysis of mineral composition of 11 different mineral genesis samples of Limonitum

药典》收录的禹余粮性状描述更加符合,含铁量也相对较高<sup>[13]</sup>。从其成因分析,沉积型与淋滤浸染型禹余粮在形成过程中以溶液的形式进行过搬运,溶解度相对较大,有害成分大大减少,蚀变残留型有害元素成分则相对较高<sup>[4]</sup>。在 3 种矿物成因中,沉积型禹余粮品质较高,最适合入药,蚀变残留型不宜入药。矿产资源以江西产沉积型禹余粮样品质量最好。

[参考文献]

[ 1 ] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[ M ]. 北京:中国医药科技出版社,2015;261.

[ 2 ] 吴超颖,刘圣金,房方,等. 不同矿物成因禹余粮矿物成分分析及止血作用研究[ J ]. 中国中药杂志,2017, 42(15):2989-2994.

[ 3 ] 胡魁. 禹余粮的医药地质学研究[ J ]. 中国矿业, 2004,12;5-9.

[ 4 ] 曹成. 禹粮石的矿物学研究[ J ]. 矿物学报,1983(2): 132-135.

[ 5 ] 胡浩彬,雷霖远. 偏光显微镜在中药鉴定中的应用[ J ]. 南京中医药大学学报,2007,23(4):268-269.

[ 6 ] Peltonen C, Marcussen Ø, Bjørlykke K, et al. Clay mineral diagenesis and quartz cementation in mudstones: The effects of smectite to illite reaction on rock properties[ J ]. Mar Petrol Geol,2009,26(6):887-898.

[ 7 ] 陈龙,雷咪,黄必胜,等. 紫石英的 X 射线衍射与拉曼光谱鉴别[ J ]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(19): 42-47.

[ 8 ] 刘圣金,吴德康,林瑞超,等. 矿物类中药青礞石的 XRD Fourier 指纹图谱研究[ J ]. 中国中药杂志, 2011,36(18):2498-2502.

[ 9 ] 傅兴圣,刘训红,林瑞超,等. 磁石的 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[ J ]. 中成药, 2011, 33(10): 1652-1657.

[ 10 ] 杨欢,刘圣金,吴德康,等. 矿物药禹余粮 X 射线衍射 Fourier 指纹图谱研究[ J ]. 药物分析杂志,2014,34(12):2171-2180.

[ 11 ] 王维恩. 藏药“佐太”的粉末 X 射线衍射指纹图谱分析[ J ]. 中国中药杂志,2014,39(7):1179-1184.

[ 12 ] 刘圣金. 矿物药青礞石质量控制技术研究[ D ]. 南京: 南京中医药大学,2012.

[ 13 ] 倪云霞. 从含铁量探讨禹粮石的质量[ J ]. 中药材, 1990,13(12):24-26.

[责任编辑 顾雪竹]