

# 陕西省蒲城县伏头地区自然铜矿物药的矿物学鉴定及成分对比研究

张丽倩<sup>1</sup>, 刘养杰<sup>1,2</sup>

(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:** 陕西省蒲城县伏头地区盛产矿物药自然铜。结合肉眼及反光镜鉴定, 利用主要化学成分分析、微量元素光谱半定量、红外光谱、X 射线衍射等不同技术对其进行矿物学测试分析。肉眼鉴定显示矿物药自然铜实际矿物为黄铁矿, 反光镜显示反射率 53%, 无内反射, 为均质体; 主要化学成分结果为 Fe46.6%, S53.4%, 光谱半定量分析显示其中主要微量元素为 Cu 小于 5ppm, Mo 15 ppm, Co 10 ppm, Yb 15ppm, Mn 小于 200 ppm, K 大于 10 ppm, 与其它不同来源的样品微量元素的种类及含量均有差异; X 射线衍射显示蒲城县样品中黄铁矿含量为 100%, 特征峰 2.702 (10)、1.630 (9)、2.417 (7), 与陕西省药材公司样品对比显示黄铁矿含量为 95%, 特征峰 2.704 (10)、1.631 (9)、1.912 (8), 褐铁矿 5%, 特征峰 2.704 (10)、4.156 (8)、2.513 (8); 此外, 红外光谱曲线显示蒲城县样品中黄铁矿含量 95%以上, 特征谱线 417、343 $\text{cm}^{-1}$ , 陕西省药材公司样品中黄铁矿含量 95%, 特征谱线 418、343 $\text{cm}^{-1}$ , 赤铁矿含量 5%, 1091、535、464  $\text{cm}^{-1}$ 。

**关键词:** 陕西省蒲城县伏头地区; 自然铜; 矿物药; 矿物学; 鉴定; 成分对比

## 1 引言

矿物药自然铜, 别名石髓铅、接骨丹、铜矿石<sup>[1-2]</sup>, 矿物学归属问题前人研究仍存在较大争议, 部分学者认为矿物药自然铜实际矿物成分应为单矿物, 如自然铜<sup>[3]</sup>, 黄铜矿<sup>[4-5]</sup>, 黄铁矿<sup>[6-7]</sup>, 也有部分学者认为可能为矿物集合体, 如自然铜与黄铁矿混合物<sup>[8]</sup>, 自然铜、黄铜矿、赤铜矿、斑铜矿、黑铜矿等含铜矿物的混合物<sup>[9]</sup>。

随着矿物学测试技术手段的不断更新, 近年来关于矿物药自然铜的研究成果颇丰<sup>[10]</sup>; 部分学者进行了自然铜辨析、成分测试及矿物学归属研究<sup>[11-14]</sup>、中药炮制研究<sup>[15-18]</sup>、药理分析<sup>[19-21]</sup>、毒性分析<sup>[22]</sup>。但笔者发现, 对于不同产地、不同来源的矿物药自然铜的鉴定及

---

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), 讲师, 院长助理, 理学硕士, 从事矿物药等教学与科学研究工作。Tel: (029) 33694428; Email: [zliq1218@163.com](mailto:zliq1218@163.com)。

成分对比研究仍接近空白。

前期调研发现，陕西省内自然铜矿物药产地包括白河县、华阴县等，明确其矿物学归属、比较其中化学成分异同对于自然铜矿物药的质量评价具有一定的意义。笔者分别采集了省内 5 个不同产地的自然铜样品，同时购买了陕西省药材公司在售品，首先进行了通过简项化学成分分析、微量元素光谱半定量分析，再根据矿产开采条件、初步药材质量评价选择蒲城县伏头地区样品进行详细的分析测试，以期对陕西省内自然铜矿物药资源的合理开发与利用提供基础资料。

## 2 陕西省内 6 种不同来源自然铜矿物药化学成分对比分析

### 2.1 主要化学成分测试

为了分析不同产地、不同来源的矿物药自然铜的矿物学归属，笔者分别对陕西省药材公司在售品、蒲城县伏头地区、白河县里端沟、华阴县全堆城、略阳县煎茶岭及西乡县余家山 6 种不同来源的自然铜样品进行了主要简项化学成分测试，数据显示，所有样品主要化学成分均为 Fe、S，除华阴县全堆城地区样品外，其它杂质组分含量均小于 5%，即矿物学中应归属为黄铁矿，而非其它矿物。

表 1 不同来源矿物药自然铜主要化学成分分析（重量%）

| 产地      | Fe    | S     |
|---------|-------|-------|
| 陕西省药材公司 | 45.40 | 52.30 |
| 蒲城县伏头地区 | 46.60 | 53.40 |
| 白河县里端沟  | 45.50 | 51.30 |
| 华阴县全堆城  | 44.30 | 50.10 |
| 略阳县煎茶岭  | 45.20 | 53.50 |
| 西乡县余家山  | 44.80 | 52.70 |

### 2.2 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 世纪初在矿物药的成分测试中得到了较为普遍的应用<sup>[23-25]</sup>。笔者分别对 6 种不同来源的矿物药自然铜进行了微量元素光谱半定量分析，测试显示，不同产地、不同来源的矿物药种类及含量均存在较大差异，其中蒲城县伏头地区的自然铜相对于陕西省药材公司的自然铜微量元素种类接近，均含有 Cu、Mo、Co、Mn、K，含量略有差异。在白河县里端沟、华阴县全堆城、略阳县煎茶岭及西乡县余家山测试数据显示与陕

西省药材公司中的微量元素存在较大的差异，其中白河县里端沟样品中微量元素种类少，华阴县全堆城中微量元素种类多，而略阳县煎茶岭及西乡县余家山样品中只有 2-3 种微量元素。

表 2 不同来源自然铜微量元素光谱半定量分析结果 (ppm)

| 样品来源    | Cu   | Zn  | Pb | Sn  | Cr | Ni   | Mo | V    | Co   | Ag | Yb | Y  |
|---------|------|-----|----|-----|----|------|----|------|------|----|----|----|
| 陕西省药材公司 | 35   | 500 | 60 |     |    |      | 15 |      | 150  | 7  |    | 5  |
| 蒲城县伏头地区 | <5   |     |    |     |    |      | 15 |      | 10   |    | 15 |    |
| 白河县里端沟  | 120  | 800 | 15 | <10 |    | 120  | 5  | <10  | 50   | 5  | 2  | 15 |
| 华阴县全堆城  | 10   | 100 | 20 |     |    |      | 1  | 10   |      |    | 3  | 15 |
| 略阳县煎茶岭  |      |     |    |     |    | 1600 |    | 6400 |      |    |    |    |
| 西乡县余家山  | 1810 |     |    |     |    | 1284 |    |      | 1080 |    |    |    |

续表

| 样品来源    | Zr | As   | Mn  | Ti  | Na   | K   | Bi | B   | Nb | Ca  | Mg  | Al | Si  | Te  | Se  |
|---------|----|------|-----|-----|------|-----|----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| 陕西省药材公司 | 2  | 1500 | 200 | 500 | 500  | >10 | 20 |     |    |     |     |    |     |     |     |
| 蒲城县伏头地区 |    |      | <   |     |      | >10 |    | <50 |    |     |     |    |     |     |     |
| 白河县里端沟  | 2  |      |     | 100 |      |     |    |     |    |     |     |    |     |     |     |
| 华阴县全堆城  |    | 300  | 200 | 200 | 8000 |     | 5  | 120 | 10 | 500 | <   | 1% | 10% | 4.8 | 3.5 |
| 略阳县煎茶岭  |    |      |     |     |      |     |    |     |    |     | 100 |    |     |     |     |
| 西乡县余家山  |    |      |     |     |      |     |    |     |    |     |     |    |     |     |     |

### 3 矿物学肉眼鉴定及特征分析

调研发现，蒲城县伏头地区存在煤矿，故具有良好的交通及矿产开采等有利条件，因此，笔者认为蒲城县伏头地区的自然铜具有较大的资源开采前景。为了进一步明确其中的矿物组成，与陕西省药材公司在售品矿物组成的异同，笔者依次进行了矿物学肉眼鉴定及特

征分析、X 射线衍射及红外光谱测试。

矿物学中自然铜成分应为 Cu，含有少量或微量的 Fe、Ag、Au、Hg 等，完好晶体少见，主要为不规则树枝状、片状或纤维状集合体，物理性质为铜红色，表面常见黑色被膜，条痕铜红色，锯齿状断口<sup>[26-29]</sup>。

而陕西省药材公司在售样品特征表现为规则立方体，表面平坦，青黄或表面棕褐色，断面亮黄白色；经西北大学刘养杰教授肉眼鉴定，陕西省蒲城县伏头地区样品特征应为黄铁矿（详见图 1），具体表现为晶体以立方体为主，少量五角十二面体、八面体，集合体常呈粒状、致密块状、结核状，晶面可见平行条纹，且条纹方向与邻面垂直，浅铜黄色；反光镜下为亮黄白色，反射率 53%，无内反射，详见图 2。

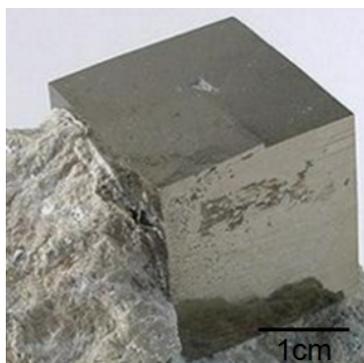


图 1 陕西省蒲城县自然铜肉眼鉴定特征

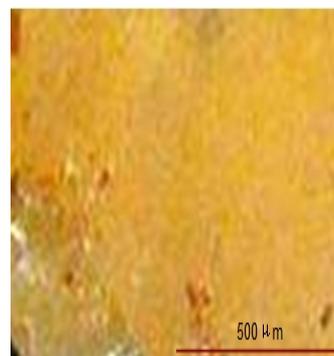


图 2 陕西省蒲城县自然铜反目镜下特征

## 4 测试分析

### 4.1 X 射线衍射测试

X 衍射技术是研究物质物相和晶体结构的新方法之一，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<sup>[30]</sup>。前人研究发现 X 射线衍射技术用于中药和中成药的鉴定具有较好的效果<sup>[31]</sup>，因此笔者选用该技术对陕西省药材公司在售品与陕西省蒲城县伏头地区自然铜进行了该测试。

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。实验过程中采用定性扫步进描方式，工作电压为 40KV，工作电流为 40mA，扫描范围（ $2\theta$ ） $5^\circ$  - $60^\circ$ ，扫描速度为  $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，步长为  $0.02^\circ$ ，预置时间为 0.2s。

X 射线衍射曲线横坐标表示扫描范围  $2\theta$ ，纵坐标表示衍射强度 I。结果显示陕西省药材公司在售的自然铜中黄铁矿含量为 95%，主要衍射线为 2.704（10）、1.631（9）、1.912（8），褐铁矿 5%，2.704（10）、4.156（8）、2.513（8）；陕西省蒲城县伏头地区所产自然铜中黄铁矿含量为 100%，主要衍射线为 2.702（10）、1.630（9）、2.417（7）。

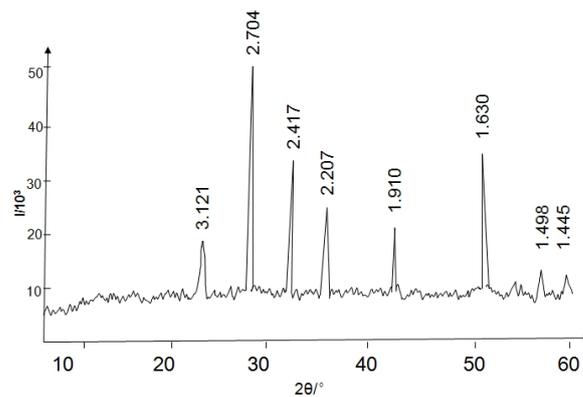
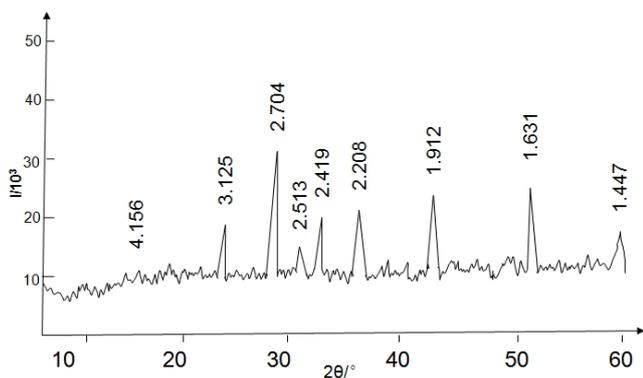


图 3 A: 陕西省药材公司所售自然铜 X 射线衍射曲线

B: 蒲城县伏头地区所产自然铜 X 射线衍射曲线

#### 4.2 红外光谱测试

红外光谱分析在中药质量控制中具有重要作用，实验矿物中药的红外图谱吸收峰谱带特征各异，因此，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的真伪、优劣。

测试仪器为傅立叶变换红外光谱仪，以中红外波段（ $200-1600\text{cm}^{-1}$ ）对陕西省药材公司及陕西省蒲城县某矿区自然铜进行分析测试。样品制备过程主要为用玛瑙研钵对自然铜矿物药样品进行研磨，研磨至 200 目筛，精密称定 1mg 溴化钾优级纯，研磨过 200 目筛，干燥，精密称定 100mg，取精密称定后的自然铜 1mg，与精密称定后的溴化钾 100mg 研匀，压制成透明的薄片待用。

红外光谱测试发现光谱图较标准，图 4（A）显示陕西省药材公司在售的自然铜中黄铁矿含量为 95%， $418、343\text{cm}^{-1}$ ，赤铁矿 5%， $1091、535、464\text{cm}^{-1}$ ；图 4（B）显示陕西省蒲城县某矿区所产自然铜中黄铁矿含量为 95%以上， $417、343\text{cm}^{-1}$ 。

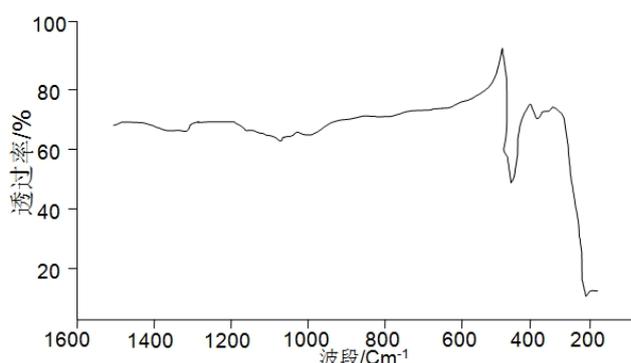
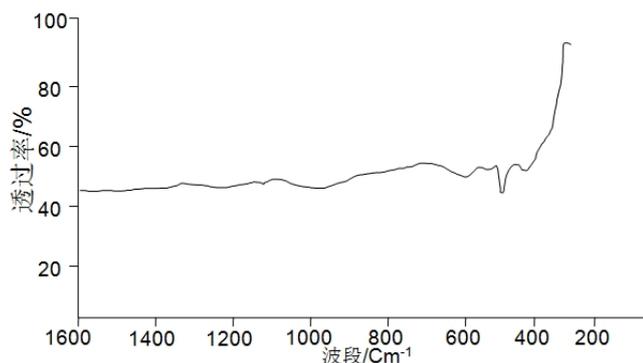


图 4 A: 陕西省药材公司所售自然铜红外光谱图

B: 蒲城县伏头地区所产自然铜红外光谱图

### 5 结论

陕西省蒲城县伏头地区盛产矿物药自然铜，通过与陕西省药材公司及省内白河县里端沟、华阴县全堆城、略阳县煎茶岭及西乡县余家山几种不同来源、不同产地的自然铜矿物

药进行矿物学对比分析，结合肉眼及反光镜鉴定，利用主要化学成分分析、微量元素光谱半定量、红外光谱、X 射线衍射等不同技术对其进行矿物学测试分析。肉眼鉴定显示陕西省蒲城县伏头地区的矿物药自然铜实际矿物为黄铁矿，反光镜显示反射率 53%，无内反射，为均质体；主要化学成分结果为 Fe46.6%，S53.4%，光谱半定量分析显示其中主要微量元素为 Cu 小于 5ppm，Mo 15 ppm，Co 10 ppm，Yb 15ppm，Mn 小于 200 ppm，K 大于 10 ppm，与其它不同来源的样品微量元素的种类及含量均有差异；X 射线衍射显示蒲城县样品中黄铁矿含量为 100%，特征峰 2.702（10）、1.630（9）、2.417（7），与陕西省药材公司样品对比显示黄铁矿含量为 95%，特征峰 2.704（10）、1.631（9）、1.912（8），褐铁矿 5%，特征峰 2.704（10）、4.156（8）、2.513（8）；此外，红外光谱曲线显示蒲城县样品中黄铁矿含量 95%以上，特征谱线 417、343cm<sup>-1</sup>，陕西省药材公司样品中黄铁矿含量 95%，特征谱线 418、343cm<sup>-1</sup>，赤铁矿含量 5%，1091、535、464 cm<sup>-1</sup>。综合矿区开采条件，参照参照《2010 版中国药典质量标准》中对于矿物药中重金属与其它有害组分的规定，确定蒲城县伏头地区矿物药自然铜符合药材资源标准。综上所述，蒲城县伏头地区具有较好的自然铜矿物药开采前景。

#### 参考文献

- [1]黄泰康.现代本草纲目[M].北京:中国医药科技出版社,2001.
- [2]崔述生,张浩.本草纲目[M].北京:中国古籍出版社,2006.
- [3]陈榆.岩石化学系列和元素演化周期性[J].地球化学,1983(2):186-195.
- [4]王嘉荫.本草纲目的矿物史料[M].北京:科学出版社,1957.
- [5]刘友梁.矿物药与丹药[M].上海:科学技术出版社,1962.
- [6]李焕.矿物药浅说[M].山东:科学技术出版社,1981.
- [7]孙静均,李舜贤.矿物药“自然铜”[J].有色金属工程,1990(2):78-80.
- [8]高晓山,陈馥馨.自然铜考辩[J].中药材科技,1982,(04):31-32.
- [9]张世臣.自然铜辨析[J].中药材科技,1983,(02):29-31+36.
- [10]蒋燕萍,甘彦雄,严鑫,等.自然铜的研究进展[J].中药与临床,2016,7(4):62-64.
- [11]孙静均,李舜贤.矿物药“自然铜”[J].有色金属工程,1990(2):78-80.
- [12]戴民赐.贵州矿物药自然铜特征及化学元素成份的研究[J].贵州医药,1991(1):22-24.
- [13]李钢,秦涛,黄长高等.矿物中药自然铜的组成与热稳定性研究[J].化学学报,2009, 67(6):466-470.

- [14]李建芬,徐方铭.自然铜及其混淆品的鉴别[J].时珍国医国药,2005,16(4):286-286.
- [15]张亚敏,何淑华,牟树田,等.自然铜炮制品溶出成分与矿物组分探讨[J].中药材,1993(10):26-28.
- [16]王静,孟祥才,陈玉义.矿物中药自然铜炮制工艺研究[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2013,31(3):399-401.
- [17]叶定江,丁安伟,蔡宝昌.中药自然铜的炮制[J].中成药,1980(1):13-15.
- [18]张志杰,蔡宝昌,李伟东等.自然铜不同炮制品矿相及化学成分的研究[J].中草药,2005,36(6):834-836.
- [19]毛碧峰.中药自然铜低频超声透入给药促进骨折愈合的实验研究[D].沈阳:辽宁中医药大学,2009.
- [20]范思敏,刘凤权.中药自然铜功效本草考证[J].黑龙江中医药,2000(4):54-55.
- [21]沈海葆.铜类矿物药的应用概况[J].江西中医药,1987(4):58-59.
- [22]孙波.不同产地自然铜的元素分析及其毒性研究[D].南京:南京师范大学,2013.
- [23]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.
- [24]白学让.陕西省药用矿物[M].西安:陕西人民教育出版社.1992.
- [25]刘墨庄,赵霖,许贵新,杨岳清,姚修仁,傅桂华.中药姜石矿物成分的研究[J].中国药学杂志,1984,(02):54.
- [26]潘兆橹.结晶学及矿物学[M].北京:地质出版社.1993.
- [27]赵珊萁,边秋娟,王勤燕.结晶学及矿物学[M].北京:高等教育出版社,2011.
- [28]李胜荣.结晶学与矿物学[M].北京:地质出版社,2008.
- [29]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.
- [30]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.
- [31]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.