

藏药矾石化学成分与结构分析

李 岑¹, 楞本才让², 桑 老², 贡布东智², 杜玉枝¹, 魏立新^{1*}

1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008
2. 甘肃省藏医药研究院, 甘肃 合作 747000

摘 要 采用 X 射线荧光(XRF)、等离子体发射光谱(ICP-OES)和 X 射线衍射(XRD)等方法对不同来源藏药矾石的化学成分和结构组成进行分析。XRF 和 ICP-OES 分析表明, 藏药矾石主要元素为 Ca, O 和 C, 还含有少量 Mg, Al, Na, Si, K, Ag, Ba, Fe, Mn, S, Sr, Zn 等元素。XRD 结构分析表明, 其体系中主要存在三方晶系($Mg_xCa_{1-x}CO_3$ (空间群为 R-3c)或三方晶系 $CaCO_3$ (空间群为 R-3c), 此外还含有少量的斜方晶系 $CaCO_3$ (空间群为 Pmcn)和六方晶系 SiO_2 (空间群为 P3221)等物相。通过 X 射线荧光、等离子体发射光谱和 X 射线衍射等分析, 获得了藏药矾石元素成分和结构组成数据, 为其物质基础的揭示和质量标准的制定提供了科学依据。

关键词 矾石; 曲吉日道; 佐太; 晶系; X 射线荧光; 等离子体发射光谱; X 射线衍射

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0248-04

引 言

藏医药是我国传统民族医药中重要组成部分, 以其独特的用药理念和神奇疗效而备受世人关注。藏药矾石是一种矿物类药材, 安多藏语称之为“曲吉日道”, 康巴藏语称之为“曲久尔多”, 意思为“酸石”, 采于温泉边, 味微酸。其用途独特, 藏医主要用来炼制珍宝药物“佐太”, 同时也是配制七味珍珠丸、仁青常觉等名贵藏成药的重要原料。

目前, 关于矾石的文献报道主要为中药矾石^[1-4], 而藏药矾石的研究尚无报道。藏药矾石是否为中药所指矾石, 还不清楚。若非中药矾石, 那么藏药矾石为何物? 其物质基础又是什么? 又为何将其称之为矾石? 因此, 对藏药矾石进行研究, 为科学指导其用药具有重要意义。

本研究采用 X 射线荧光(XRF)、等离子体发射光谱(ICP-OES)和 X 射线衍射(XRD)等方法对藏药矾石的元素组成和物质结构进行分析, 以期获得精确基础数据, 为探明其物质基础和制定其质量标准提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Axios PW4400 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司), iCAP 6500 DUO 等离子体发射光谱仪(美国热电公司), PANalytical X 射线衍射仪, AG135 精密天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)。

藏药矾石共 6 批, 由甘肃省藏医药研究院提供, 分别收集自青海省藏医院(1[#])、青海金诃藏药集团(2[#])、西藏藏医学院藏药厂(3[#])、青海河南县藏医院(4[#])、青海黄南州藏医院(5[#])、青海塔尔寺藏医院(6[#]), 经藏医药专家旦科老师鉴定为藏药矾石。HCl(GR, 36.5%, 华北特种化学试剂有限公司), HNO₃(GR, 65%, 华北特种化学试剂有限公司), HClO₄(GR, 70%, 天津市鑫源化工有限公司)。

1.2 仪器工作条件

XRF: Rh 靶, 最大功率 4 kW(60 kV, 125 mA), IQ+无标样分析软件, 全程扫描。

ICP-OES: IF 功率: 1 150 W, 雾化器流量: 0.55 L·min⁻¹, 辅助器流量: 0.5 L·min⁻¹, 分析泵: 50 r·min⁻¹。

XRD: Cu 靶, 波长: 0.154 06 nm, K(α₁): 40 kV, 30 mA, 扫描方式: 连续。

1.3 样品处理

取不同来源样品适量, 研细, 过 200 目筛, 经真空干燥后, 分别进行 XRF 和 XRD 分析。

称取不同来源矾石 0.5 g, 放入聚四氟乙烯坩埚内, 盐

收稿日期: 2011-03-30, 修订日期: 2011-07-15

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BA148B02)资助

作者简介: 李 岑, 1985 年生, 中国科学院西北高原生物研究所硕士研究生 e-mail: licen_601@126.com

* 通讯联系人 e-mail: lxwei@nwiph.ac.cn

酸-硝酸-高氯酸体系消解, 定容至 250 mL, 进行 ICP-OES 分析。

2 实验结果

2.1 XRF 分析结果

XRF 分析表明, 各来源藏药矾石主要元素为钙(Ca)和氧(O), 此外还含有少量的钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、硫(S)、铁(Fe)、锶(Sr)等元素, 结果见表 1。

Table 1 Determination results of elements in Tibetan medicine Fanshi by XRF/%

Element	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
O	44.231	44.135	47.360	43.247	43.424	45.045
Na	0.465	0.561	0.049	—	0.036	0.055
Mg	0.407	0.295	0.164	0.425	0.178	0.645
Al	0.070	0.028	0.278	0.015	0.186	0.421
Si	0.146	0.067	0.757	0.039	0.577	1.045
P	—	—	—	—	0.004	—
S	0.339	0.505	0.036	0.101	0.026	0.033
Cl	0.228	—	0.013	0.009	0.007	0.012
K	—	0.025	0.059	—	0.042	0.066
Ca	40.936	42.018	40.707	42.073	43.125	40.608
Ti	—	—	0.021	—	0.015	0.027
Fe	0.879	0.421	0.116	0.017	0.102	0.974
Sr	0.078	0.087	0.016	0.021	0.087	0.029
As	0.023	—	—	—	—	—
Ba	—	0.031	0.029	0.043	—	0.051
Mn	0.036	0.065	—	0.012	—	—
Ni	0.012	—	—	—	—	—
Zn	—	—	0.006	—	—	—

Note: “—” means the content below the limit of detection

2.2 ICP-OES 分析结果

ICP-OES 检测结果表明, 藏药矾石主要元素为钙(Ca), 此外还有少量的镁(Mg)、铝(Al)、钠(Na)、硅(Si)、钾(K)、银(Ag)、钡(Ba)、铁(Fe)、锰(Mn)、硫(S)、锶(Sr)、锌(Zn)等元素, 结果见表 2。

2.3 XRD 分析结果

XRD 结构分析表明, 不同来源矾石样品中主要存在三方晶系($Mg_{0.03}Ca_{0.97}$)CO₃ (Space group 为 R-3c, d-spacing 分别为: 3.845, 3.025, 2.831, 2.489, 2.279, 2.089, 1.922, 1.905, 1.869, 1.622, 1.600, 1.581, 1.521, 1.513, 1.504, 1.469, 1.437, 1.416, 1.353, 1.334, 1.293, 1.281, 1.245, 1.231, 1.215)、三方晶系($Mg_{0.064}Ca_{0.936}$)CO₃ (Space group 为 R-3c, d-spacing 分别为: 3.837, 3.020, 2.827, 2.484, 2.274, 2.085, 1.918, 1.902, 1.866, 1.619, 1.597, 1.578, 1.518, 1.510, 1.501, 1.466, 1.434, 1.414, 1.350, 1.332, 1.290, 1.279, 1.242, 1.229)、三方晶系 CaCO₃ (Space group 为 R-3c, d-spacing 分别为: 3.854, 3.035, 2.844, 2.494, 2.284, 2.094, 1.927, 1.913, 1.875, 1.625, 1.604, 1.525, 1.518, 1.509, 1.473, 1.440, 1.422, 1.356, 1.339, 1.296, 1.247, 1.235)。此外, 还含有少量的斜方晶系 Ca-

CO₃ (Space group 为 Pmcn, d-spacing 分别为: 3.396, 3.273, 2.870, 2.732, 2.700, 2.484, 2.410, 2.372, 2.341, 2.329, 2.189, 2.106, 1.977, 1.889, 1.882, 1.877, 1.814, 1.742, 1.729, 1.725, 1.619, 1.558, 1.553, 1.499, 1.476, 1.467, 1.412, 1.410, 1.404, 1.261, 1.240, 1.236, 1.206)和六方晶系的 SiO₂ (Space group 为 P3221, d-spacing 分别为: 4.252, 3.341, 2.455, 2.279, 2.235, 2.126, 1.978, 1.816, 1.800, 1.670, 1.658, 1.607, 1.540, 1.452, 1.417, 1.381, 1.374, 1.371, 1.287, 1.255, 1.228, 1.199), 结果见图 1 和表 3。

Table 2 Determination results of elements in Tibetan medicine Fanshi by ICP-OES/%

Element	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
Al	0.033	0.014	0.036	0.006 1	0.040	0.058
Ba	0.001 1	0.004 0	0.001 6	0.013	0.003 3	0.019
Ca	37.91	37.81	36.82	38.45	38.23	35.65
As	0.019	0.012	—	—	—	—
Ag	0.027	0.002 6	0.028	0.027	0.026	0.027
Cr	—	—	0.000 72	—	—	—
Cu	—	—	—	—	—	—
Fe	0.63	0.33	0.071	0.026	0.063	0.50
K	0.094	0.035	0.018	0.0068	0.015	0.026
Mg	0.37	0.22	0.13	0.37	0.14	0.15
Mn	0.024	0.040	0.001 6	0.007 0	0.001 8	0.008 5
Sb	0.014	0.005 6	—	—	—	0.010
Na	0.26	0.28	0.0057	—	0.011	0.042
S	0.34	0.51	0.036	0.100	0.026	0.033
Sr	0.057	0.069	0.011	0.013	0.062	0.021
Zn	0.008 1	0.006 7	0.005 6	0.003 7	0.002 3	0.001 3
Ni	0.002 8	0.005 2	—	0.002 1	0.003 5	0.001 9
TiO ₂	0.000 74	—	0.000 59	—	0.000 86	0.002 8
Si	0.15	0.067	0.76	0.039	0.58	1.045

Note: “—” means the content below the limit of detection

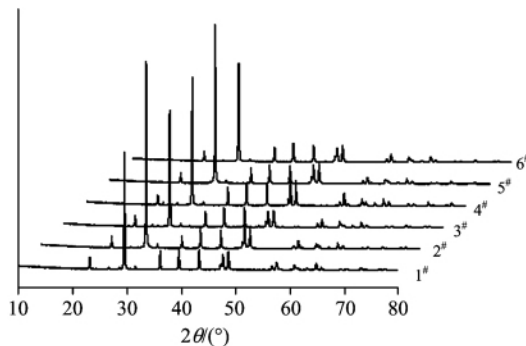


Fig 1 XRD spectra of Fanshi samples form different Tibetan regions

2.4 碳酸盐类鉴别反应

称取不同来源样品适量, 分别放入 6 个盛有稀盐酸的具塞三角烧瓶中, 并将产生的气体通入澄清的石灰水中, 结果见表 4。

Table 3 Determination results of component forms in Tibetan medicine Fanshi by XRD

Sample	Component name	Chem Formula	Score	SemiQuant/%
1#	Calcite, magnesian	(Mg _{0.064} Ca _{0.936})CO ₃	68	100
2#	Calcite	CaCO ₃	84	89
	Calcite, magnesian	(Mg _{0.064} Ca _{0.936})CO ₃	30	11
3#	Calcite	CaCO ₃	88	98
	Quartz	SiO ₂	35	2
4#	Calcite	CaCO ₃	74	—
	Aragonite	CaCO ₃	54	—
5#	Calcite	CaCO ₃	73	93
	Calcite, magnesium, syn	(Mg _{0.03} Ca _{0.97})CO ₃	28	7
6#	Calcite, magnesium, syn	(Mg _{0.03} Ca _{0.97})CO ₃	70	70
	Calcite	CaCO ₃	54	28
	Quartz	SiO ₂	27	2

Note: XRD can't detect the amounts of both forms of CaCO₃ in 4# sample

Table 4 Results of the identity reaction of carbonate

Item	1#	2#	3#	4#	5#	6#	Calcium carbonate
Air bubble	+	+	+	+	+	+	+
White precipitate	+	+	+	+	+	+	+

Note: "+" means reaction

3 讨论

X 射线荧光 (XRF) 检测结果, 各来源藏药矾石中的钙 (Ca) 和氧 (O) 含量分别在 40% 和 43% 以上, 而其他各元素含量一般都低于 1%, 这与中药矾石^[1-6], 如: 明矾 [KAl₃(SO₄)₂(OH)₆]、胆矾 (CuSO₄ · 5H₂O)、黑矾 (FeSO₄ · 7H₂O)、黄矾 (Fe₂O₃ · 2SO₃ · 10H₂O) 等的元素组成皆不符合。

为排除 XRF 半定量检测误差, 又采用了 ICP-OES 进行定量分析。其检测结果, 不同来源矾石样品钙 (Ca) 含量均大于 35%, 而铝 (Al)、钾 (K)、铁 (Fe)、硫 (S) 等元素含量一般都小于 0.1%。由于 ICP-OES 检测元素种类限制, 没给出氧 (O) 的含量。但可确定藏药矾石含有大量钙 (Ca) 元素。

物相检测结果表明, 钙 (Ca) 在藏药矾石中主要是以碳酸

盐形态存在, 其中 (Mg_xCa_{1-x})CO₃ 为 CaCO₃ 晶格中的少量 Ca²⁺ 被 Mg²⁺ 所取代, 空间群不变, 晶面距离有一定变化。除碳酸盐外, 还含有少量的石英 (SiO₂) 等。XRD 还间接给出了 C 元素的含量, 约为 10%。另外, 6 批矾石样品均与稀盐酸反应, 并有大量气泡生成, 所生成的气体均可使澄清石灰水变浑浊, 可确定为碳酸盐类矿物。

本研究测定的 6 批矾石样品, 经藏医药专家旦科老师鉴定, 均为炼制佐太所用矾石。甘肃省藏医药研究院楞本才让老师认为, 藏药矾石在安多藏语称为“曲吉日道”, “曲吉日”为“酸的”, “道”为“石”, 合起来为“酸石”之意, 也称为“矿泉水”, 采自于温泉边, 具微酸味, 一般不单独用药, 主要用来炼制佐太, 以及配制七十味珍珠丸、仁青常觉等珍类药物, 入药时均需炮制。青海玉树州藏医院扎西院长认为, 炼制佐太所用“能持八矿”之矾石, 在康巴藏语中称为“曲久尔多”, 与黑、黄矾 (那扯、色扯) 皆不同, 而是一类褐、白、灰、土黄等色, 酥松或多孔或带砂状颗粒或板状的矿物, 产于温泉边, 青海、甘肃、四川和西藏等地藏医院所用矾石均为此种矿物。

藏药矾石在藏语中, 除“曲吉日道”外, 又称“多曲”, 《晶珠本草》和《新修晶珠本草》记载^[7, 8], “多曲”为“石胆石”, 具有“接骨、解银毒”作用, “为温泉深处的热气熔岩, 滴入水中, 随水流出, 水汽蒸发, 从水中析出, 结于其他石面。状如水锈, 半土半石, 酥松, 灰白色或淡黄色。”“系何物? 待考”, “《时轮·智慧章偈颂第二章》记载‘石胆石为土化’”, “《玛拉雅释难》说‘石胆石形如温泉’”。《甘露本草明镜》记载^[9], “曲吉日道”为“矿泉水”, 其记载内容与《晶珠本草》和《新修晶珠本草》一致。以上描述与所测 6 批样品相符。

综上所述, 根据现代理化分析、藏医药专家鉴别和文献考证, 可以确定藏药矾石主要元素为钙 (Ca)、氧 (O) 和碳 (C), 其基原乃是一类含钙碳酸盐类矿物, 与中药矾石 (明矾、胆矾、黑矾、黄矾等) 不同。目前, 还需要从其他藏区收集矾石样品, 并借助其他理化分析手段, 从不同角度进行分析研究, 为全面认识藏药矾石的物质基础和制定其质量标准提供重要科学依据。

致谢: 感谢玉树州藏医院扎西院长、西藏藏医学院多吉老师和占堆老师及中国科学院青海盐湖所杨波老师等给予本研究的热心帮助。

References

- [1] LI Gang, PAN Jun-wei, WANG Ke-yu, et al (李 钢, 潘俊伟, 王克宇, 等). Jiangsu Traditional Chinese Medicine (江苏中医药), 2008, 40(4): 61.
- [2] LIU Yan-li, KONG Zeng-ke (刘艳丽, 孔增科). Chin. J. Pharm. Anal. (药物分析杂志), 27(4): 595.
- [3] LI Gang, ZHOU Xiao-feng, CHENG Yong-ke, et al (李 钢, 周小峰, 程永科, 等). Chin. J. Pharm. Anal. (药物分析杂志), 2008, 28(12): 2103.
- [4] WANG Jin-yu (王进玉). Shanghai Journal of Traditional Chinese Medicine (上海中医药杂志), 1998, 12: 30.
- [5] WANG Jia-kui (王家葵). Journal of Chinese Medicine Materials (中药材), 1990, 23(3): 39.
- [6] Chinese Pharmacopoeia, 2010, I (中国药典 2010 年版, 一部), 2010. 99, 166.
- [7] De'u dMar dge bShes bstan 'dzin Phun tshogs (帝玛尔·丹增彭措). Crystal Materia (晶珠本草). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press (上海: 上海科学技术出版社), 1986. 40.
- [8] LUO Da-shang (罗达尚). New Repair Crystal Materia (新修晶珠本草). Sichuan: Sichuan Science and Technology Press (成都: 四川科学

技术出版社), 2004. 83.

[9] Ga-maqunpei(葛玛群培). Herbal Manna Mirror(甘露本草明镜). Tibet: Tibetan People Press(西藏: 西藏人民出版社), 1993. 569.

The Chemical and Structural Analysis of Tibetan Medicine *Fanshi*

LI Cen¹, Lengbencairang², Sanglao², Gongbudongzhi², DU Yu-zhi¹, WEI Li-xin^{1*}

1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2. Gansu Province Academy of Tibetan Medicine, Hezuo 747000, China

Abstract The element and microstructure of Tibetan medicine *Fanshi* were investigated, in order to explore the material basis of *Fanshi*. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) and X-ray diffraction (XRD) were used to assay the *Fanshi* samples from different Tibetan regions. XRF and ICP-OES analysis show that the main elements in *Fanshi* are Ca, O and C, but also contain some kinds of minor elements, such as Mg, Al, Na, Si, K, Ag, Ba, Fe, Mn, S, Sr, Zn and so on. XRD analysis shows that the main material structures in *Fanshi* are $(Mg_xCa_{1-x})CO_3$ (rhombohedral, R-3c) and $CaCO_3$ (rhombohedral, R-3c), but also exists a small quantity of $CaCO_3$ (orthorhombic, Pmcn), SiO_2 (hexagonal, P3221), etc. The data of element and structure in Tibetan medicine *Fanshi* have been acquired by XRD, ICP-OES and XRF, and that is beneficial to exploring the material basis of *Fanshi*.

Keywords *Fanshi*; Qujiridao; gTSo thal; Crystal system; XRF; ICP-OES; XRD

(Received Mar. 30, 2011; accepted Jul. 15, 2011)

* Corresponding author