

基于晶体形态及微量元素含量的矿物类中药白石英产地差异性分析

卓鱼周¹, 李锦伟^{2*}, 刘晓琴¹(1.贵州中医药大学药用矿物与资源开发研究中心, 贵阳 550025; 2.景德镇陶瓷大学古陶瓷研究中心, 江西 景德镇 333403)

摘要:目的 对3个不同产地的矿物类中药白石英进行外观性状、晶体形态和微量元素含量研究, 为白石英的加工炮制及药用提供实验依据。方法 通过对贵州省晴隆县大厂镇、贵州省册亨县丫他镇、广西壮族自治区田林县八渡乡境内3个不同产地的23个白石英样品应用显微镜、电感耦合等离子体质谱技术进行晶体结构及微量元素含量研究, 并对微量元素含量应用OriginPro 2018版软件进行聚类分析和多变量主成分分析。结果 八渡地区的白石英以乳白色团块状和粗脉状为主, 显微镜下以粒状为主且颗粒表面呈暗灰色; 大厂地区白石英常和辉锑矿共生, 部分白石英呈浅绿色, 显微镜下白石英以脉状和细粒状为主且呈现出波状消光; 丫他地区的白石英呈透明-半透明状且白石英颗粒自形程度高, 白石英表面可见油脂光泽。白石英中较常见的微量元素有锂(Li)、铝(Al)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、锑(Sb)、钡(Ba)、铅(Pb)等。3个产地白石英的微量元素含量差异性较大, 含量从低于仪器检测限到7 772.36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 不等, 含量最高的为Al元素。大厂地区的白石英中Al、Sb元素含量明显高于其余两地, 其中Al元素含量可达1 846.94~7 772.36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结论 不同地区所产白石英的外观性状、晶体形态、微量元素含量具有明显差异, 同一地区的白石英在微量元素含量方面具有一定的内在联系, 大厂地区的白石英因含有较高的神经毒性元素Al及重金属元素Sb, 所以在使用该地区的白石英作为中药材来源时应慎重考虑。

关键词: 白石英; 矿物药; 中药材; 微量元素; 晶体形态; 电感耦合等离子体质谱; 聚类分析; 主成分分析

中图分类号: R282.76

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2023)14-1943-07

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20222118

引用本文: 卓鱼周, 李锦伟, 刘晓琴. 基于晶体形态及微量元素含量的矿物类中药白石英产地差异性分析[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(14): 1943-1949.

Origin Difference Analysis of Chinese Traditional Mineral Quartz Based on Crystal Morphology and Trace Element Content

ZHUO Yuzhou¹, LI Jinwei^{2*}, LIU Xiaoqin¹(1. Medical Mineral and Resource Development Research Center, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China; 2. Research Center of Ancient Ceramic, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the appearance characters, crystal morphology and trace element content of quartz from three different producing areas, in order to provide experimental basis for the processing and medicinal use of quartz. **METHODS** The crystal morphology and trace element contents of 23 quartz samples from Dachang Town, Qinglong County, Guizhou Province, Yata Town, Ceheng County, Guizhou Province and Badu Town, Tianlin County, Guangxi Zhuangzu Autonomous Region were studied by microscope and inductively coupled plasma mass spectrometry. OriginPro 2018 software was used for cluster analysis and multivariate principal component analysis of trace elements. **RESULTS** The white quartz in Badu area was mainly opalescent and lumpy coarse veined. Under the microscope, the white quartz was mainly granular and its surface was dark gray. In Dachang area, white quartz was often symbiosis with stibnite, and part of white quartz was light green. Under the microscope, white quartz was mainly veined and granular, and presents wavy extinction. The white quartz in Yata area was transparent and translucent, and the white quartz particles had a high degree of self-shape, and the white quartz surface could be seen grease luster. The common trace elements in white quartz included lithium(Li), aluminum(Al), titanium(Ti), vanadium(V), chromium(Cr), nickel(Ni), copper(Cu), zinc(Zn), gallium(Ga), arsenic(As), rubidium(Rb), strontium(Sr), yttrium(Y), antimony(Sb), barium(Ba), lead(Pb) and so on. The contents of trace elements in quartz from the three producing areas vary greatly, with the content ranging from lower than the instrument detection limit to 7 772.36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The highest content was Al element. The contents of Al and Sb in white quartz from Dachang area were obviously higher than those in other areas, and the content of Al could reach 1 846.94~7 772.36 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. **CONCLUSION** White quartz from the different regions of the morphology, microstructure, trace elements have obvious difference, in the same area of white quartz in trace elements has certain inner link, white quartz of Dachang area because contain higher content of neurotoxic element Al and heavy metal

基金项目: 江西省教育厅科技研究项目(GJJ201346); 2019年博士启动基金(贵中医博士启动[2019]99号)

作者简介: 卓鱼周, 男, 博士, 讲师

E-mail: zhuoyuzhou163@163.com

*通信作者: 李锦伟, 男, 博士, 助理研究员

E-mail:

lijwgeo@foxmail.com

element Sb, so in the use of white quartz in the region should be considered as a source of medicinal materials.

KEYWORDS: quartz; mineral medicine; traditional Chinese medicinal materials; trace element; crystal morphology; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS); clustering analysis; principal component analysis

白石英(Quartz Album)始载于《神农本草经》,其味甘、辛,性微温,归肺、肾、心经,无毒,具有温肺肾、安心神、利小便之功,临床上主要用于治疗虚寒咳喘、阳痿、消渴、心神不安、惊悸善忘、小便不利、水肿等证^[1-3]。白石英为氧化物类石英族矿物石英,三方晶系,主要成分为二氧化硅(SiO_2),常为无色,乳白色,含有杂质时颜色有变化^[3-6]。白石英晶体通常为玻璃光泽,断口可见油脂光泽。白石英因其特殊的晶体结构及在形成过程中受到不同化学成分流体的影响而常常含有锂(Li)、铝(Al)、铜(Cu)、铁(Fe)、钛(Ti)、镍(Ni)、铬(Cr)、锌(Zn)、锑(Sb)、钡(Ba)等微量元素^[7-8]。已有研究表明,不同产地的矿物类中药在化学成分方面具有较大的差异^[9-10],但不同产地矿物药白石英在外观性状、显微镜下晶体形态以及化学成分差异性的系统研究未见公开报道,这对鉴别与准确使用该类药物带来巨大干扰。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)可实现不同元素、不同形态的测定,且灵敏度高,检测限低,动态线性范围宽,干扰少,分析速度快,因此,逐渐发展成为矿物药质量及安全性评价的关键技术^[9-10]。

针对以上问题,本次研究对广西壮族自治区田林县八渡乡、贵州省晴隆县大厂镇以及贵州省册亨县丫他镇的 23 个白石英样品应用显微镜及 ICP-MS 技术研究其显微镜下晶体形态及白石英所含微量元素种类及含量,并用 OriginPro 2018 版软件对其所含微量元素进行聚类分析和多变量主成分分析(principal component analysis, PCA),以期揭示不同产地白石英化学成分之间的相关性与差异性,为准确使用矿物类中药白石英提供基础研究资料。

1 材料

1.1 白石英

本次实验分析的 23 个白石英样品分别来自于广西壮族自治区田林县八渡乡(7 个样品,编号:BD-1~BD-7)、贵州省晴隆县大厂镇(7 个样品,编号:QL-1~QL-7)以及贵州省册亨县丫他镇(9 个样品,编号:YT-1~YT-9),样品经中国科学院地球化学研究所肖加飞研究员鉴定为氧化物类石英族矿物石英。测试剩余样品存留于贵州中医药大学药

院基础化学教研室。

1.2 仪器与试剂

SZX12 型双目体视镜(舜宇公司);LEICA DM2500P 型显微镜(德国徕卡显微系统);PlasmaQuant-MS Elite 型等离子体质谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司)。氢溴酸(HBr)、氢氟酸(HF)、硝酸(HNO_3)、铑(Rh)内标溶液,去离子水。

2 方法

2.1 白石英样品前处理

将采集来的白石英原生矿石样品经过切割机切割及磨片机抛光后,制作成可供显微镜观察的玻璃光薄片,利用徕卡显微镜观察其显微结构。将部分白石英洗去泥沙等杂质晾干,用铁锤敲击为蚕豆大小粒状,在双目体视镜下挑选出无杂质的白石英样品,将挑选出的样品用玛瑙研钵研磨至 200 目备用。

2.2 白石英显微结构照片获取

透射光照片获取方法为光源从载玻片底部透过样品薄片,再进入镜头,从而获取其图像。拍照工作电压 220 V,电流 1.6 A(Fuse 保护电流)。光源为卤素灯,工作电压 12 V,功率 100 W。显微镜摄像头型号为 LEICA DFC425,拍照图像分辨率 2 560×1 920。使用的滤光片为 N16 减光片(光线透过率 50%)和 DLF 日光平衡片 2 种。

2.3 白石英微量元素含量测试

用 ICP-MS 法测试 23 个白石英样品中的 16 种微量元素含量。ICP-MS 以氩气为载气,通过高频震荡产生近 7 000 °C 的等离子体,用铑(Rh)元素作为内标元素监控测试漂移。实验时每测试 5 个样品加测一组标样监控仪器漂移,实验所用标样为板岩(OU-6),安山岩(AMH-1),石榴石黑云母斜长片麻岩(GBPG-1),标样详细信息见文献[11]。

样品测试液的配制方法如下:准确称取 100 mg 白石英样品于聚四氟乙烯坩埚中(以下简称“坩埚”),加入 HF 1 mL、 HNO_3 1 mL。将坩埚放入钢套中密封,置于烘箱于 185 °C 加热 24 h 以上消解样品。冷却后取出坩埚,置于低温电热板上蒸干,加入 HNO_3 1 mL 继续蒸干完全。于坩埚中准确加入 200 ng 的 Rh 内标溶液, HNO_3 2 mL、去离子水 3 mL,重新置于钢套中,于 140 °C 加热

5 h。冷却后取出坩埚, 摇匀, 取 0.4 mL 该溶液至离心管中, 定容至 8 mL, 供 ICP-MS 测定。

2.4 数据处理

运用 OriginPro 2018 版软件对所测试的 23 个白石英样品中的 16 种微量元素含量做箱形图, 计算其特征值, 并对白石英微量元素含量进行聚类分析和 PCA, 绘制聚类分析谱系图和 PCA 双标图。样品聚类方法为组平均法, 距离类型为 Buclidean。PCA 分析采用方差百分比累积法对 16 种微量元素含量进行降维处理, 提取主成分。

3 结果

3.1 白石英原生矿石手标本特征

不同产地白石英产出形态、颜色、矿物共生组合不尽相同。部分样品手标本照片见图 1。大厂地区的白石英主要为团块状(图 1A)且部分白石英与辉锑矿共生(图 1B), 或者呈现暗绿色(图 1C)。丫他地区的白石英以透明-半透明粗粒状结构为主(图 1D、E、F), 说明白石英矿物自形程度较好, 部分白石英矿物与雄黄等矿物共生(图 1E), 另外可见白石英矿物具明显的油脂光泽(图 1D)。八渡地区白石英以团块状(图 1G、H)和脉状为主(图 1I), 部分白石英样品具明显的油脂光泽(图 1H)。

3.2 白石英矿物晶体特征

将白石英经过切割抛光后制作成光薄片, 通过显微镜观察白石英光薄片后发现, 不同产地白石英晶体结构区别较大, 白石英整体以脉状(图 2A、B、O、P)和粒状(图 2I、J、K、L)为主。显微镜下发现白石英矿物颗粒中无其他杂质矿物参与, 说明白石英较为纯净。大厂地区白石英以脉状(图 2A、B)和颗粒状(图 2C、D、E、F)为主, 且粒状白石英矿物粒度细小, 大厂地区的白石英颗粒均可见明显的波状消光(图 2B、D、F)。丫他地区白石英以粗粒状为主, 白石英颗粒表面较干净(图 2G、I), 镜下可见白石英颗粒凸起较高, 晶体自形程度较高(图 2I、J), 且具有波状消光现象(图 2H)。八渡地区白石英以粒状和粗脉状为主, 白石英表面不干净(图 2M、O), 可能有杂质参与矿物的形成。

3.3 白石英微量元素含量特征

白石英的微量元素含量测试结果见表 1, 由测试结果可知不同产地的白石英所含的微量元素含量具有较大差异, 且同一地区的白石英所含的同种微量元素含量较为接近(图 3)。白石英中含量最高的元素为 Al 元素, 其含量最高可达 $7\,772.36\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,

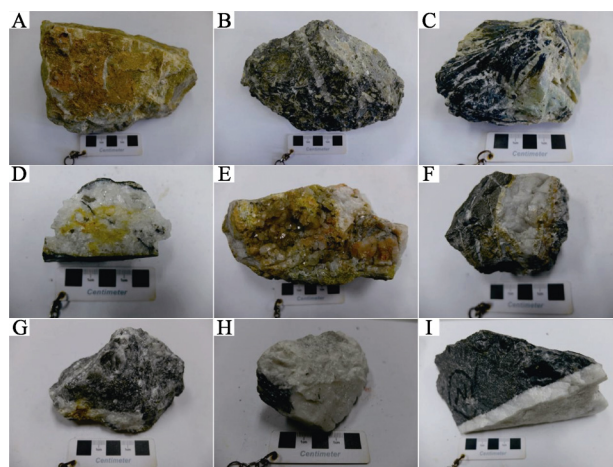


图 1 不同产地白石英手标本照片

A—大厂地区白石英; B—大厂地区与黑色辉锑矿共生的白石英; C—大厂地区与黑色辉锑矿共生的暗绿色白石英; D—丫他地区粒状油脂光泽白石英; E—丫他地区粒状白石英; F—丫他地区具油脂光泽粒状白石英; G—八渡地区团块状白石英; H—八渡地区具油脂光泽的团块状白石英; I—八渡地区脉状白石英。

Fig. 1 Photos of hand specimen of quartz from different producing areas

A—quartz of Dachang area; B—quartz associated with black stibnite in Dachang area; C—dark green quartz associated with black stibnite in Dachang area; D—granular oil light color quartz in Yata area; E—granular quartz in Yata area; F—granular oil light color quartz in Yata area; G—masses of quartz in Badu area; H—lumpy quartz with grease luster in Badu area; I—quartz veins in Badu area.

且大厂地区白石英中的 Al 元素含量明显高于其余两地, 含量 $1\,846.94\sim7\,772.36\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 不等。这是因为 Al 元素和硅(Si)元素具有相近的原子半径, Al 元素会以类质同像的方式替换白石英晶体中 Si 元素的位置。白石英中 Ba 元素含量为 $1.00\sim602\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而且八渡地区白石英中的 Ba 元素含量高于大厂和丫他地区。另外白石英中含有一定量的原子半径较小的 Li、Ti 元素, 这 2 种元素存在于白石英矿物的晶格缺陷中。白石英中的 Li 元素含量为 $0.29\sim19.80\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 且大厂和丫他地区的白石英 Li 元素含量明显高于八渡地区。白石英中 Ti 元素含量为 $0.71\sim109.26\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 变化较大。大厂地区白石英中的 Sb 元素含量为 $52.80\sim166.00\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于丫他和八渡地区, 这是由于大厂地区所产白石英的地层当中赋存有一定含量的辉锑矿, 导致白石英在形成过程中成矿流体中的 Sb 元素带入白石英晶格中^[8]。白石英中的钒(V)、Cr、Ni、Cu、Zn、镓(Ga)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钇(Y)、铅(Pb)元素含量基本都 $<10\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

白石英微量元素含量系统聚类分析谱系图见图 4。结果发现不同产地白石英样品之间具有一定的差异性, 八渡地区的 BD-1、BD-3、BD-4、BD-5、

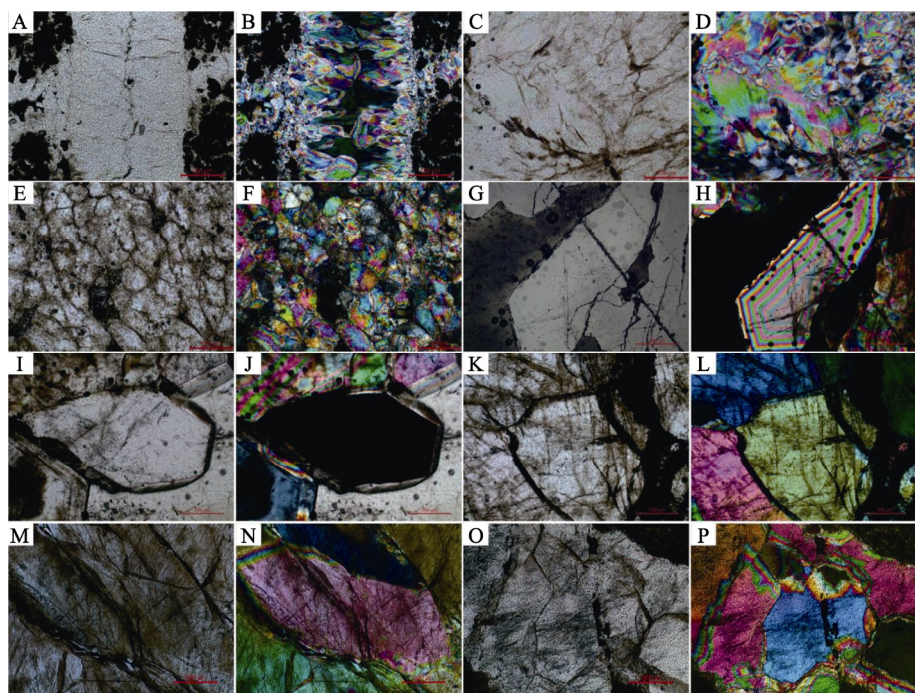


图2 不同产地白石英单偏光与正交偏光显微结构照片

A-大厂地区脉状白石英单偏光照片; B-大厂地区脉状白石英正交偏光照片(白石英见波状消光); C-大厂地区粒状白石英单偏光照片; D-大厂地区粒状白石英正交偏光照片(白石英见波状消光); E-大厂地区细粒状白石英单偏光照片; F-大厂地区粒状白石英正交偏光照片(白石英见波状消光); G-丫他地区粒状白石英单偏光照片; H-丫他地区粒状白石英正交偏光照片(白石英见波状消光); I-丫他地区白石英颗粒单偏光照片; J-丫他地区白石英颗粒正交偏光照片; K-丫他地区粒状白石英单偏光照片; L-丫他地区粒状白石英正交偏光照片; M-八渡地区白石英颗粒单偏光照片; N-八渡地区白石英颗粒正交偏光照片; O-八渡地区脉状白石英单偏光照片; P-八渡地区脉状白石英正交偏光照片。

Fig. 2 Microstructures of single and orthogonal polarized quartz from different producing areas

A-single polarized light photograph of veined quartz in Dachang area; B-orthogonal polarizing photographs of veined white quartz in Dachang area (quartz with wavy extinction); C-single polarized light photograph of granular quartz in Dachang area; D-orthogonal polarizing photographs of veined white quartz in Dachang area (quartz with wavy extinction); E-single polarized light photograph of granular quartz in Dachang area; F-orthogonal polarizing photographs of granular quartz in Dachang area (quartz with wavy extinction); G-single polarized light photograph of granular quartz in Yata area; H-orthogonal polarizing photographs of granular quartz in Yata area (wavy extinction of quartz); I-single polarized light photograph of quartz particles in Yata area; J-orthogonal polarized light photographs of quartz particles in Yata area; K-single polarized light photograph of granular white quartz in Yata region; L-orthogonal polarized light photograph of granular white quartz in Yata region; M-single polarized light photograph of quartz particles in Badu area; N-orthogonal polarized light photographs of quartz particles in Badu area; O-single polarized light photograph of veined quartz in Badu area; P-orthogonal polarizing photographs of veined white quartz in Badu area.

表1 白石英主要微量元素含量测试结果

Tab. 1 Results of main trace elements in quartz

元素	八渡(n=7)					大厂(n=7)					丫他(n=9)				
	平均值	总和	最小值	中位数	最大值	平均值	总和	最小值	中位数	最大值	平均值	总和	最小值	中位数	最大值
Li	1.80	12.58	0.29	1.29	5.58	14.02	98.15	8.80	12.20	19.80	11.97	107.73	6.68	12.70	15.60
Al	245.42	1717.92	57.17	197.63	680.90	4181.80	29272.60	1846.94	4283.72	7772.36	876.09	7884.83	571.08	875.28	1106.65
Ti	8.29	58.05	1.77	7.96	21.51	25.11	175.80	1.71	14.39	109.26	4.50	40.52	0.71	4.27	10.31
V	0.42	2.97	0.25	0.32	1.01	4.64	32.49	0.21	2.80	14.40	0.33	2.95	0.05	0.35	0.50
Cr	1.60	11.21	0.39	1.07	3.68	3.41	23.86	0.61	3.88	7.53	1.21	10.86	0.22	0.69	3.40
Ni	1.36	9.49	0.58	0.93	2.75	3.19	22.31	0.53	1.49	12.50	1.47	13.27	0.29	0.78	4.43
Cu	2.23	15.58	0.95	1.81	3.60	0.48	3.39	0.20	0.46	1.14	0.84	7.54	0.13	0.49	3.33
Zn	4.00	28.03	0.83	2.21	10.40	2.20	15.39	1.22	1.82	3.75	2.32	20.87	0.44	1.86	7.40
Ga	0.05	0.32	0.01	0.02	0.12	1.17	8.22	0.16	0.65	4.03	0.03	0.31	0.01	0.03	0.07
As	3.23	22.62	0.62	1.43	12.40	5.50	38.50	0.72	3.88	19.10	3.33	29.99	0.34	2.53	9.90
Rb	0.24	1.68	0.05	0.17	0.60	1.17	8.18	0.59	1.08	2.28	0.40	3.60	0.15	0.30	0.82
Sr	4.59	32.16	0.26	0.71	21.60	15.37	107.60	10.00	17.50	19.60	1.67	15.04	0.77	1.57	3.75
Y	0.52	3.67	0.04	0.16	2.75	2.14	14.98	0.02	0.53	10.80	0.09	0.85	0.01	0.07	0.23
Sb	0.95	6.66	0.37	0.60	2.60	86.20	603.40	52.80	79.30	166.00	5.26	47.33	0.44	1.94	24.60
Ba	158.74	1111.20	2.00	6.03	602.00	12.98	90.88	5.58	12.80	20.10	18.22	163.95	1.00	1.99	116.00
Pb	2.60	18.21	0.82	1.89	5.90	8.68	60.79	0.53	1.13	46.30	4.82	43.40	0.31	1.94	15.30

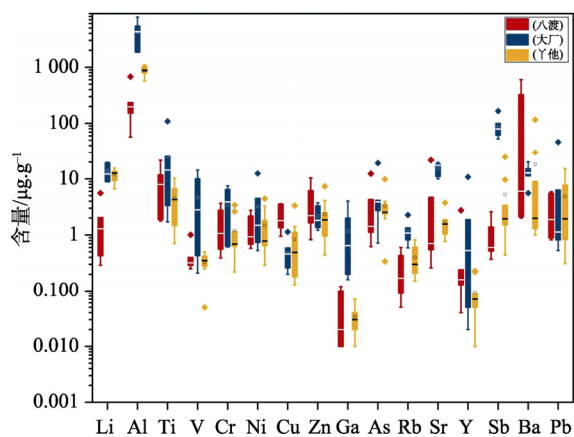


图3 不同产地白石英主要微量元素含量箱形图
Fig. 3 Box diagram of trace element content of quartz in different producing areas

BD-6、BD-7 等 6 个白石英样品之间的距离较小，BD-2 这个白石英样品较上述 6 个样品距离较远。丫他地区的 9 个样品距离较近，可归为一类。大厂地区的 7 个白石英样品可归为两类，QL-3、QL-5、QL-7 这 3 个样品距离较近可归为一类，QL-1、QL-2、QL-4、QL-6 这 4 个样品距离较近，可归为另外一类。另外可以发现 QL-3、QL-5、QL-7 这 3 个样品距离八渡和丫他地区的样品距离更近，具有更类似的样品属性。总体而言，3 个不同产地的白石英样品具有较好的相关性，但大厂地区 3 个白石英样品属性和另外两地更加接近，所以本研究对 3 个地区的 23 个白石英样品做 16 种微量元素含量 PCA 以进一步揭示其样品的内在联系。

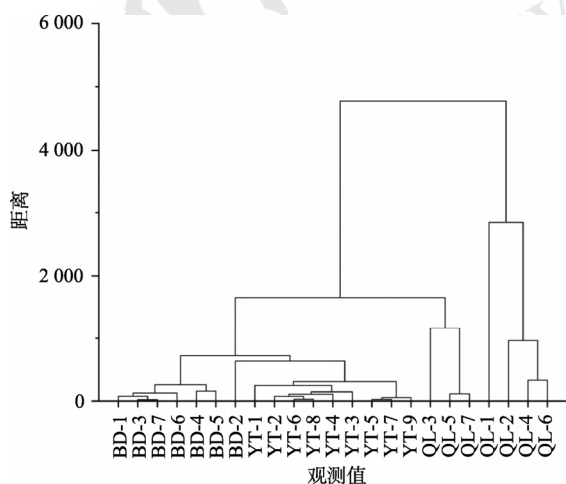


图4 白石英微量元素含量的系统聚类分析谱系
Fig. 4 Systematic cluster analysis pedigree of trace elements in quartz

白石英的微量元素含量 PCA 分析结果见表 2，前 2 个主成分占原变量总方差的 53.40%，前 5 个

主成分占原变量总方差的 80.70%。通过分析 16 种微量元素的 PC 系数 1 和 PC 系数 2 提取特征向量做 PCA 载荷图，将载荷图和累积方差百分比主成分图结合在一起得到 PCA 双标图(图 5)，通过对双标图分析后发现，丫他地区的白石英样品大部分集中于图 5 左下角主成分 1 和主成分 2 的负半轴部分，大厂地区的 7 个白石英样品则全部集中于主成分 1 的正半轴部分，而八渡地区的白石英样品绝大部分集中于主成分 2 的正半轴部分。双标图从白石英微量元素含量角度很好地区分了白石英的产地，相同产地白石英微量元素含量相关性较好，不同产地白石英的微量元素含量相关性较差。白石英微量元素含量聚类分析谱系图和 PCA 双标图很好地区分了不同产地的白石英，也说明了不同产地的白石英具有不同的微量元素含量特征。

表2 白石英 16 种微量元素主成分分析相关矩阵的特征值及提取的特征向量

Tab. 2 Eigenvalues and extracted eigenvectors of principal component analysis correlation matrix of 16 trace elements of quartz

序号	特征值	方差 百分比/%	累积/ %	元素	PC 系数 1	PC 系数 2
1	5.748 56	35.93	35.93	Li	0.230 72	-0.319 39
2	2.795 86	17.47	53.40	Al	0.363 45	-0.144 20
3	1.831 54	11.45	64.85	Ti	0.302 85	0.273 12
4	1.463 46	9.15	74.00	V	0.361 71	0.098 21
5	1.072 30	6.70	80.70	Cr	0.308 47	0.258 70
6	0.868 43	5.43	86.13	Ni	0.116 16	-0.141 09
7	0.583 16	3.64	89.77	Cu	-0.117 37	0.453 74
8	0.500 68	3.13	92.90	Zn	-0.007 15	0.491 96
9	0.406 54	2.54	95.44	Ga	0.347 42	0.049 70
10	0.266 16	1.66	97.10	As	0.208 40	0.184 45
11	0.179 18	1.12	98.22	Rb	0.374 10	0.063 08
12	0.117 70	0.74	98.96	Sr	0.258 44	0.030 24
13	0.084 85	0.53	99.49	Y	0.058 43	-0.181 77
14	0.052 00	0.33	99.82	Sb	0.300 63	-0.157 67
15	0.028 98	0.18	100.00	Ba	-0.070 52	0.395 31
16	6.05×10 ⁻⁴	0.00	100.00	Pb	6.31×10 ⁻⁵	-0.051 63

4 讨论

4.1 不同产地白石英的晶体形态及微量元素含量差异性特征

本次研究表明，不同产地的白石英在外观形态、晶体形态及所含微量元素含量方面均具有较大差异，这与白石英所处的地层及该地区的地质背景密切相关。如大厂地区部分白石英样品以团块状为主且带有浅绿色，已有研究表明这种浅绿

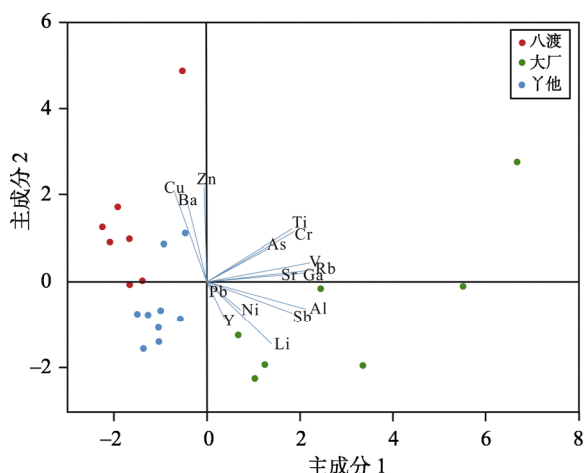


图5 白石英微量元素含量主成分分析双标

Fig. 5 Double plot of principal component analysis of trace elements in quartz

色是由于白石英中含有一定量的 Cr^{3+} 造成^[12], 本次研究也证明浅绿色的石英较乳白色或半透明石英的 Cr 含量高(表 1)。丫他地区的白石英以透明-半透明粗粒状为主且白石英表面可见明显的油脂光泽, 且石英颗粒自形程度较高。而八渡地区的白石英则以乳白色团块状或脉状为主。丫他地区白石英主要赋存于三叠系中统边阳组砂岩地层中^[13], 大厂地区的白石英主要赋存于上二叠统大厂层茅口灰岩中^[8], 八渡地区白石英主要赋存于印支期辉绿岩中^[14]。这种不同的地层及岩石矿物组合必然会导致其所含的白石英外观及化学成分存在一定差异, 如大厂地区大厂层中因含有大量辉锑矿, 说明该地层中含有大量的 Sb 元素, 所以该地层中形成的白石英也必然会有较高含量的 Sb 元素。由此可见不同产地的矿物类中药白石英的外观性状及化学成分在很大程度上与其所处的自然环境有关, 这也说明了古人在使用矿物类中药材讲究道地性具有一定的科学道理。

4.2 不同产地白石英对药材质量的影响

不同产地白石英所含微量元素含量差异较大, 如大厂地区所产白石英中 Al 元素较高, 但 Al 元素通常被认为是有害元素且具有一定的神经毒性^[15], 所以该产地的白石英在作为药材来源时应慎重。八渡和丫他地区的白石英因以团块状和粗脉状为主, 且无过高杂质元素, 在加工炮制方便可操作性强, 可考虑作为矿物类中药来使用。由此可见药用白石英的选择应以矿物组合单一, 便于加工炮制为首要原则。另外, 不同产地的白石英的外观性状及所含微量元素含量方面具有较

大差异, 这种化学成分的差异在药效上是否会有差异未见公开报道, 但可以确定的是矿物类中药在治疗方面必然有其特定组分的物质基础, 这种物质基础与药材的道地性的内在联系还需进一步做深入研究。

5 结论

本研究通过对广西壮族自治区田林县八渡乡、贵州省晴隆县大厂镇以及贵州省册亨县丫他镇的 23 个白石英样品经过外观形态、晶体形体及微量元素含量研究表明, 不同产地的白石英在外观性状及晶体形态上差异较大, 八渡地区的白石英以乳白色团块状和粗脉状为主, 显微镜下以粒状为主且颗粒表面呈暗灰色; 大厂地区白石英常和辉锑矿共生, 且部分白石英呈浅绿色, 显微镜下白石英以脉状和细粒状为主且出现波状消光; 丫他地区的白石英呈透明-半透明状态且白石英颗粒自形程度较高, 白石英表面可见油脂光泽。

3 个产地白石英的微量元素含量差异性较大, 大厂地区的白石英中 Al、Sb 元素含量明显高于其余两地, 其中 Al 元素含量最高可达 $7\,772.36\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 因 Al 元素的神经毒性, 该地区的白石英在作为中药材使用时应慎重考虑。

白石英微量元素含量系统聚类谱系与 PCA 双标表明不同产地的白石英在微量元素含量方面具有较大差异性, 同一地区的白石英在微量元素含量方面具有一定的内在联系。

REFERENCES

- [1] XU C Y, ZHAO Q, LIU S J, et al. Screening of quality mineral resources and X-ray diffraction Fourier fingerprint of mineral Chinese medicine quartz album[J]. Mod Chin Med(中国现代中药), 2022, 24(6): 1033-1041.
- [2] 孙雅婷, 刘伟芳, 黄晓瑾, 等. 硅酸盐类矿物中药的临床研究进展[J]. 江苏中医药, 2013, 45(3): 75-77.
- [3] 俄见, 祁生福. 藏医白石英热灸治疗隆偏盛型痛症的临床应用[J]. 中国民族民间医药, 2013, 22(15): 11.
- [4] 李胜荣, 许虹, 申俊峰, 等. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- [5] NING X W, ZHANG S, FENG G L. Differentiation of white quartz, purple quartz and calcite[J]. Mod Tradit Chin Med(现代中医药), 2008, 28(5): 83-84.
- [6] ZHANG F, CHEN L, HUANG B S, et al. Identification of quartz album by XRD and Raman spectrometry[J]. Chin J Hosp Pharm(中国医院药学杂志), 2017, 37(24): 2443-2447.
- [7] LIU Z K, WANG Q, WANG X S, et al. Study on the effects of different processing techniques on the fingerprint and chemical composition of white quartz[J]. Guangdong Chem Ind(广东化

- 工), 2022, 49(5): 18-20.
- [8] LI J W, HU R Z, XIAO J F, et al. Genesis of gold and antimony deposits in the Youjiang metallogenic Province, SW China: Evidence from *in situ* oxygen isotopic and trace element compositions of quartz[J]. Ore Geol Rev, 2020(116): 103257.
- [9] ZHUO Y Z, LIU X Q, LI J W, et al. Determination of trace elements in mineral medicine realgar in Guizhou Province by MC-ICP-MS[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2021(11): 2000-2006.
- [10] ZHUO Y Z, LIU X Q, ZHANG W H, et al. Origin difference analysis of cinnabaris based on trace element-sulfur isotope tracing technique[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2022, 28(23):182-188.
- [11] LIANG Q, JING H, GREGOIRE D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51(3): 507-513.
- [12] DAI Y S. Study on gemmological and mineralogical characteristics and color-causing mechanism of Guizhou jade from Dachang, Guizhou Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2020.
- [13] WU S Y, LIU S S, HOU L, et al. Elements' migration during ore-forming process, Yata gold deposit, Southwestern Guizhou, China[J]. Sediment Geol Teth Geol, 2021, 41(4): 585-598.
- [14] ZHUO Y Z. Study on the metallogenic mechanism of Carlin-type gold ore-mercury deposit in Youjiang Basin[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2019.
- [15] PANG Y H, DENG X R, ZHANG Q F, et al. Alzheimer's disease: The interaction of aluminum with amyloid- β peptide[J]. Chemistry(化学通报), 2012, 75(11): 969-974.
- 收稿日期: 2022-06-13
(本文责编: 沈倩)