

合成朱砂与天然朱砂的鉴别特征研究

魏梦佳¹, 辛雪颖¹, 段雯雯¹, 李尧尧¹, 王翹楚², 顾雪竹¹, 骆璐^{1*} (1. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700; 2. 美国乔治城大学医学中心生物化学及分子生物学系, 美国 华盛顿 20007)

摘要:目的 研究合成朱砂和天然朱砂的晶体构型和物相组成, 对比合成朱砂和天然朱砂光谱学特征, 分析其显微特征及微量元素差异。方法 采用粉晶 X 射线衍射、拉曼光谱、傅里叶红外光谱、电子探针微区分析、电感耦合等离子体质谱等方法, 探索合成朱砂和天然朱砂的鉴别方法。结果 研究表明合成朱砂和天然朱砂的晶型相同; 天然朱砂中常见的杂质为石英、黄铁矿、方解石、辉锑矿等; 合成朱砂中含有极少量的方解石杂质, 质量较为均一; 通过使用电子探针微区分析技术或粉晶 X 射线衍射技术结合偏光显微法, 可有效对合成朱砂和天然朱砂中的杂质进行分析。结论 合成朱砂和天然朱砂的中红外光谱和拉曼光谱特征相似, 其特征微量元素一致, 通过等离子体电感耦合质谱法, 可将铁、镁、锌 3 种元素作为二者鉴别的参考。

关键词:合成朱砂; 天然朱砂; 鉴别; 质量控制

doi:10.11669/cpj.2025.04.004 中图分类号:R282 文献标志码:A 文章编号:1001-2494(2025)04-0334-15

Research on the Identification Characteristics of Synthetic and Natural Cinnabar Based on Multispectral Analyses

Wei Mengjia¹, XIN Xueying¹, DUAN Wenwen¹, LI Raorao¹, WANG Qiaochu², GU Xuezhu¹, LUO Lu^{1*} (1. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 2. Department of Biochemistry and Molecular & Cellular Biology, Georgetown University Medical Center, Washington, D. C. 20007, United States)

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate crystal structure and composition of synthetic and natural cinnabar, compare their spectroscopic characteristics and analyze their microscopic characteristics and trace element differences. **METHODS** This investigation endeavors to clarify the crystal configuration and phase composition of synthetic and natural cinnabar on the market and analyze the differences in trace elements between them. Meanwhile, we used powder X-ray diffraction, Raman spectroscopy, attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, electron probe micro-analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry, with traditional microscopic identification (characteristics; optical polarized light microscopy), to explore the identification methods of synthetic and natural cinnabar. **RESULTS** The results suggest that, both present to share the same characteristics in the crystal forms of synthetic and natural cinnabar. Common impurities in natural cinnabar are quartz, pyrite, calcite, stibnite, etc., while the differences among different batches of samples are distinguishable. Synthetic cinnabar contains a small number of calcite impurities, and the quality is relatively uniform. By using electron probe micro-analysis technology, and powder crystal X-ray diffraction technology combined with polarized light microscopy, the impurities in synthetic cinnabar and natural cinnabar can be effectively analyzed and identified; the mid-infrared spectrum and Raman spectrum characteristics of synthetic and natural cinnabar are similar; the characteristic trace elements between synthetic and natural cinnabar are consistent. **CONCLUSION** Three elements including Fe, Mg and Zn can be quantified to identify these two as reference.

KEY WORDS: synthetic cinnabar; natural cinnabar; identification; quality control

朱砂(cinnabaris),又名丹粟、朱丹、赤丹、丹砂、真朱、汞沙、光明砂、辰砂,为硫化物类矿物辰砂族辰砂,主含硫化汞(HgS)^[1],具有清心镇惊,安神,明目,解毒的功效^[2],主要用于治疗心悸易惊,失眠多梦,癫痫发狂,小儿惊风,视物昏花,口疮,喉痹,疮疡肿毒等症。朱砂在中医临床上应用广泛,许多中成药中都含有朱砂,如朱砂安神丸、柏子养心丸、天王补心丹等。但天然朱砂属于不可再生资源,价格昂

贵,且近年来其矿产规模日趋减小,市场上出现了用合成朱砂代替天然朱砂销售和使用的现象, Ma等^[3]从全国范围抽取 68 批次的朱砂药材,发现其中 16 批为合成朱砂。在我国,合成朱砂主要指灵砂和银朱,两者制备工艺不同,《天工开物》^[4]记载:“凡将水银再升朱用,故名曰银朱。其法用磬口泥罐,或用上下釜。每水银一斤,入石亭脂(即硫黄制造者)二斤”。《本草纲目》^[5]载:“升灵砂法:用新锅安道

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目资助(82204610);中国中医科学院科技创新工程项目资助(C12021A04013)

作者简介:魏梦佳,女,硕士研究生 研究方向:中药质量控制 * 通讯作者:骆璐,女,博士,助理研究员 研究方向:中药质量控制

遥炉上,蜜揩锅底,文火下烧,入硫黄二两熔化,投水银半斤”。现代工艺制备银朱多为水银、升华硫和氢氧化钾加热合成^[6]。虽然合成朱砂制备工艺发展较为成熟,但其性味功效与天然朱砂存在较大的差异,朱砂味甘性寒,灵砂为甘温,银朱为辛温。宋代《重修政和经史证类备用本草》中^[7]记载灵砂“味甘,性温,无毒”,明代《景岳全书》^[8]载灵砂“味甘,性温。主上盛下虚,痰涎壅盛,头旋吐逆,霍乱反胃,心腹冷痛。升降阴阳,既济水火,久服通神明,杀精魅恶鬼,小儿惊吐”,李时珍^[5]与张璐^[9]均言银朱“辛,温,有毒。破积滞,劫痰涎,散结胸,疗疥癣恶疮,杀虫及虱,粉霜”。在历代古籍记载中,合成朱砂的性味功效与天然朱砂差异,在中医临床上,其代替天然朱砂使用的安全性和有效性尚不明确。目前对于朱砂的研究多集中于炮制方法、药理毒性等方面^[10-11],对于合成朱砂和天然朱砂的对比性研究内容较少,且研究方向较为分散。另外,天然朱砂属于不可再生资源,价格昂贵,且近年来其矿产规模日趋减小,市场上存在合成朱砂代替天然朱砂销售和使

用的现象。加之二者不易区分,给矿物药朱砂的质量控制带来了严峻的挑战。

本研究采用粉晶 X 射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、电子探针、电感耦合等离子体质谱等方法,结合传统显微鉴别技术,即性状和偏光显微观察,对从市场上收集的天然朱砂和合成朱砂共计 44 批样品进行系统性检验测定。对比分析了合成朱砂和天然朱砂的晶体构型、显微光学、微量元素含量、光谱学特征等方面的差异,为综合评价天然朱砂与合成朱砂提供有力的数据支撑。

1 材料

1.1 样品与试剂

朱砂样品共有 44 批,包括合成朱砂样品共 25 批和天然朱砂样品共 19 批,其中,来自同一产地不同批次的朱砂有 1~3 批次不等,见表 1。元素标准液(广东华晰检测技术中心)。盐酸、硝酸、氢氟酸(优级纯,北京化工厂)。无水乙醇(分析纯,批号:20211026)。

表 1 合成和天然朱砂样品信息

Tab. 1 Information of synthetic and natural cinnabar samples

No.	Batch No.	Sample Name	Origin (in Chinese)	No.	Batch No.	Sample Name	Origin (in Chinese)
S1	2022052701	Synthetic cinnabar	Anguo, Hebei province (河北安国)	S23	2022061323	Synthetic cinnabar	Baozhou, Anhui province (安徽亳州)
S2	2022060102	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)	S24	2022061324	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S3	2022060203	Synthetic cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)	S25	2022061325	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S4	2022060204	Synthetic cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)	N1	2022061501	Natural cinnabar	Beijing (北京)
S5	2022060305	Synthetic cinnabar	Xiangxi, Hunan province (湖南湘西)	N2	2022061502	Natural cinnabar	Hunan province (湖南)
S6	2022060406	Synthetic cinnabar	Bozhou City, Anhui province (安徽亳州)	N3	2022061503	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S7	2022060607	Synthetic cinnabar	Bozhou City, Anhui province (安徽亳州)	N4	2022061504	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S8	2022060608	Synthetic cinnabar	Tongren, Guizhou province (贵州铜仁)	N5	2022061505	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S9	2022061109	Synthetic cinnabar	Xiangxi, Hunan province (湖南湘西)	N6	2022061506	Natural cinnabar	Anguo, Hebei province (河北安国)
S10	2022061110	Synthetic cinnabar	Jinhua, Zhejiang province (浙江金华)	N7	2022052707	Natural cinnabar	Anguo, Hebei province (河北安国)
S11	2022061111	Synthetic cinnabar	Jinhua, Zhejiang province (浙江金华)	N8	2022050808	Natural cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)
S12	2022061112	Synthetic cinnabar	Lianyungang, Jiangsu province (江苏连云港)	N9	2022052809	Natural cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)
S13	2022061113	Synthetic cinnabar	Zhengzhou, Henan province (河南郑州)	N10	2022052810	Natural cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)
S14	2022061114	Synthetic cinnabar	Lianyungang, Jiangsu province (江苏连云港)	N11	2022060111	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S15	2022061215	Synthetic cinnabar	Shangqiu, Henan province (江苏宿迁)	N12	2022060612	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S16	2022061216	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)	N13	2022060713	Natural cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)
S17	2022061217	Synthetic cinnabar	Suqian, Jiangsu province (江苏宿迁)	N14	2022060814	Natural cinnabar	Suqian, Jiangsu province (江苏宿迁)
S18	2022061218	Synthetic cinnabar	Jining, Shandong province (山东济宁)	N15	2022060915	Natural cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)
S19	2022061219	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)	N16	2022061116	Natural cinnabar	Lianyungang, Jiangsu province (江苏连云港)
S20	2022061320	Synthetic cinnabar	Bozhou, Anhui province (安徽亳州)	N17	2022061117	Natural cinnabar	Chengdu, Sichuan province (四川成都)
S21	2022052821	Synthetic cinnabar	Lotus pond, Sichuan province (四川荷花池)	N18	2022061218	Natural cinnabar	Tongren, Guizhou province (贵州铜仁)
S22	2022061122	Synthetic cinnabar	Xuchang, Henan province (河南许昌)	N19	2022061309	Natural cinnabar	Shenzhen, Guangdong province (广东深圳)

1.2 仪器与试剂

蔡司 AxioScope. A1 型显微镜(德国 ZEISS 公司,型号:AxioScope. A1),傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司,型号:ATR-Frontier),激光显微拉曼光谱仪(美国 Thermo Scientific,型号:DXR 2xi),多晶 X-射线衍射(德国布鲁克公司,型号:D8

Advance),电子探针 X 射线微区分析仪(日本岛津公司,型号:EPMA-1720H),电感耦合等离子体质谱(美国 Agilent 7700 型)。

无水乙醇(分析纯,批号:20211026),购自国药集团化学试剂有限公司。Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Dy、Er、Eu、Fe、Ga、Gd、Ge、

Hf、Ho、In、Ir、K、La、Li、Lu、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Nd、Ni、Os、P、Pb、Pd、Pr、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、Sb、Sc、Se、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Tb、Te、Th、Ti、Tl、Tm、U、V、W、Y、Yb、Zn、Zr 元素标准液由广东华晰检测技术中心提供。盐酸、硝酸、氢氟酸(优级纯,北京化工厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 偏光显微分析 工作参数:反射光源,单偏光系统;反射光源,正交偏光系统;透射光源,单偏光系统;透射光源,正交偏光系统。将 44 批朱砂样品分别置于玛瑙研钵中研细,200 目过筛,得细粉,各取细粉少许置于试管中,滴加无水乙醇少许,用胶头滴管吸取少量混悬液在载玻片上均匀涂布,置于通风橱中,待无水乙醇挥发后,即得样品粉末标片。将块状样品经煮胶、磨片、抛光后分别制备成永久薄片,即可得到 44 批朱砂样品薄片标片,采用德国蔡司 AxioScope. A1 型显微镜对 44 批样品粉末及薄片显微特征进行观察和记录。

1.3.2 红外光谱分析 波数范围:4 000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率:4 cm^{-1} ,扫描次数 3 次,每个样品重复扫描 3 次,取平均光谱作为该样品的分析光谱。将金刚石衰减全反射(ATR)附件放置于红外光谱仪中,取样品细粉少许,置于金刚石晶体与校正压力装置之间的凹槽内,测定样品的傅立叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR)数据;测定前对背景进行扫描,得到的红外光谱采用自动校正方法进行基线校正;光谱扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,仪器分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 3 次,每个样品重复扫描 3 次,取平均光谱作为该样品的分析光谱。

1.3.3 拉曼光谱分析 拉曼光谱仪激发光源 785 nm,光谱测量范围 2 700 ~ 50 cm^{-1} ,激光功率 300 mW,采用激光强度 30%,扫描时间 100 ~ 1 000 ms,每批样品采集 2 次光谱并求平均,得各样品的分析光谱。

1.3.4 多晶 X-射线衍射分析 工作参数:入射光源为 Cu $K\alpha$ 辐射,Ni 片滤波,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,连续式步进扫描,扫描范围:10 ~ 70°,扫描速度 8°·min⁻¹,步长 0.02°。采用布鲁克公司 EVA 软件对样品的 X-射线衍射原始数据进行标准化处理,并将所得衍射数据与国际标准 X 射线衍射数据卡片进行匹配。将采集的粉末 X 射线衍射数据导入物相检索软件 MDI Jade 6 中进行背景扣除、平滑、拟合、寻峰等处理,得到其衍射图谱。通过 MID Jade 6 软件对人工和天然朱砂 X 射线衍射图进行物相分析,将所得衍射数据与国际粉末衍射数据中心(JCPDS)标准卡片匹配,获得物相分析结果。

1.3.5 电子探针微区(EMPA)分析 加速电压 15.0 kV,束流 50.0 nA,束斑直径 5 μm 。参照 GB/T 4930-93 电子探针分析标准样品通用技术条件,GB/T 15074 电子探针定量分析方法通则,GB/T 15075 电子探针分析仪的检测方法等国家标准进行分析。结合样品的显微特征,选取具有典型显微特征的样品片子进行电子探针分析。选取块状合成朱砂样品 6 批(S1、S4、S5、S7、S15、S18)及天然朱砂样品 4 批(N1、N3、N5、N9)经注胶成块、切片注胶、磨片清洗、黏片、磨片抛光后分别制备 0.03 mm 厚永久薄片。用记号笔圈定样品薄片的分析位置,在制备的显微薄片表面镀碳粉,增强其导电性,然后对每个选定位置选取 5 ~ 10 个典型位点测定微区成分及 11 个元素(Hg、S、As、Pb、Zn、Fe、Ca、Al、Mg、Na 和 Si)的质量分数,并根据系统矿物学指标确定矿种,并通过计算确定每个点位的主要矿物的元素组成比例,最后计算出其主要矿物相。

1.3.6 微量元素测定 采用美国 Agilent 7700 型电感耦合等离子体质谱对合成朱砂和天然朱砂样品进行分析。各取细粉 50 mg,按照中华人民共和国国家标准 GB/T14506.30—2010 进行样品制备。精密称取样品,置于 50 mL 特氟龙消解容器中,分别加入王水 6 mL、氢氟酸 2 mL、双氧水 1 mL,混匀,放入石墨加热板(120 ~ 200 °C)并不断加入上述酸至样品完全消解,赶酸,冷却后定容,摇匀,用于测试。

2 结果与讨论

2.1 合成和天然朱砂的外观性状鉴别

合成朱砂和天然朱砂的颜色均为鲜红色至暗红色,条痕红色,有光泽,体质量,质脆。与天然朱砂相比,合成朱砂稍显质软。合成朱砂呈块状或较大颗粒状时,可见柱状平直纵条纹;呈较小颗粒状时,部分可见条状纹理;呈细小颗粒状或粉末状时,肉眼观察无明显纹理(图 1A)。合成朱砂和天然朱砂样品呈粉末状态时颜色相似,均为暗红色,有光泽,外观性状无显著区别(图 1B)。

2.2 偏光显微观察分析

2.2.1 合成和天然朱砂的粉末显微特征 在反射正交偏光下,合成朱砂与天然朱砂的晶体颜色均为樱红色至红色,不透明或半透明。合成朱砂晶体常黏结成团块状,少见白色方解石杂质,可见白色透明圆球状杂质;天然朱砂中多见白色方解石杂质,且方解石常散在或嵌合于成团块状朱砂晶体内部,少见白色透明圆球状杂质。

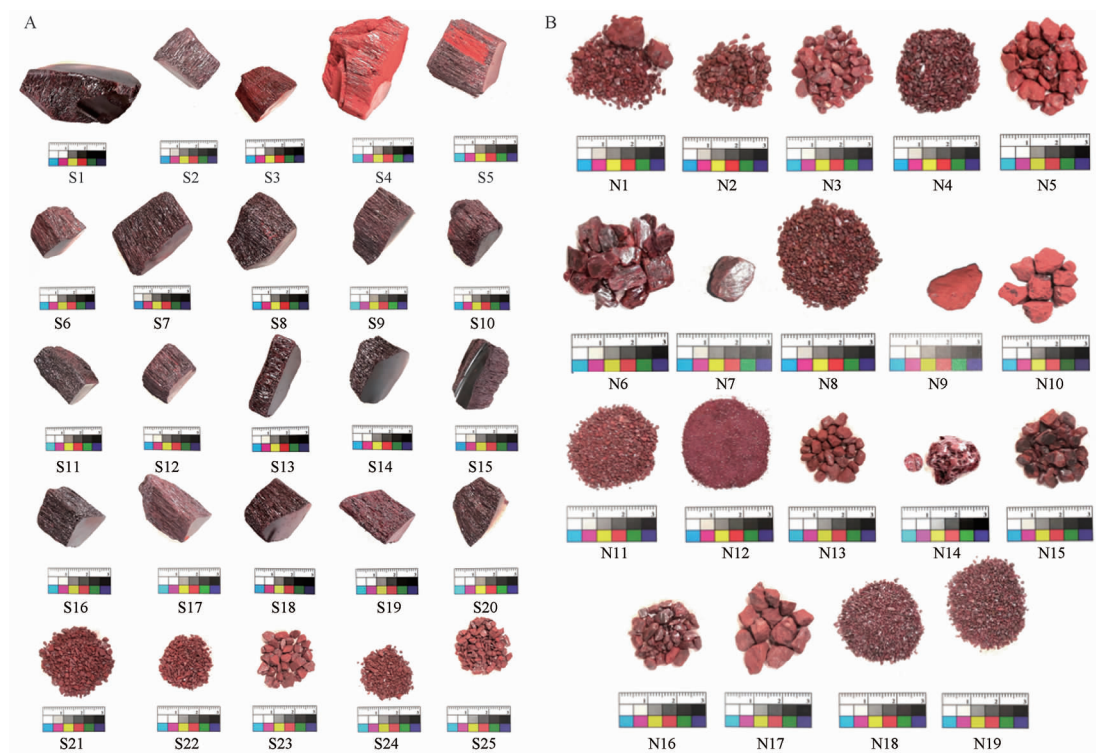


图1 合成朱砂样品图(A)和天然朱砂样品图(B)

Fig. 1 Samples of synthetic cinnabar(A) and natural cinnabar(B)

在反射正交偏光下,可观察到合成朱砂的晶体呈樱红色至红色,半透明或不透明,形态多为团块状;少见白色方解石杂质,多散在;可见白色透明圆球状杂质,多独立或凝集成葡萄状。合成朱砂样品粉末的偏光显微特征图,见图2。

在反射正交偏光下,天然朱砂的晶体呈樱红色至红色,半透明或不透明,多散在或呈团块状;可见白色方解石杂质,多嵌合于成团块状朱砂晶体内;少见白色透明圆球状杂质。在样品 N7、N8、N9、N10、N13、N16、N17、N18 和 N19 的粉末标片中,未观察到白色透明圆球状杂质。天然朱砂样品粉末的偏光显微特征图,见图3。

2.2.2 合成和天然朱砂的薄片显微特征 在反射正交偏光下,合成与天然朱砂薄片呈樱红色或橘红色,在透射正交偏光下呈红色至暗红色。合成朱砂薄片在反射正交偏光下可见亮白色杂质,未观察到明显伴生矿物;天然朱砂薄片在透射光下多见石英、方解石等伴生矿物。

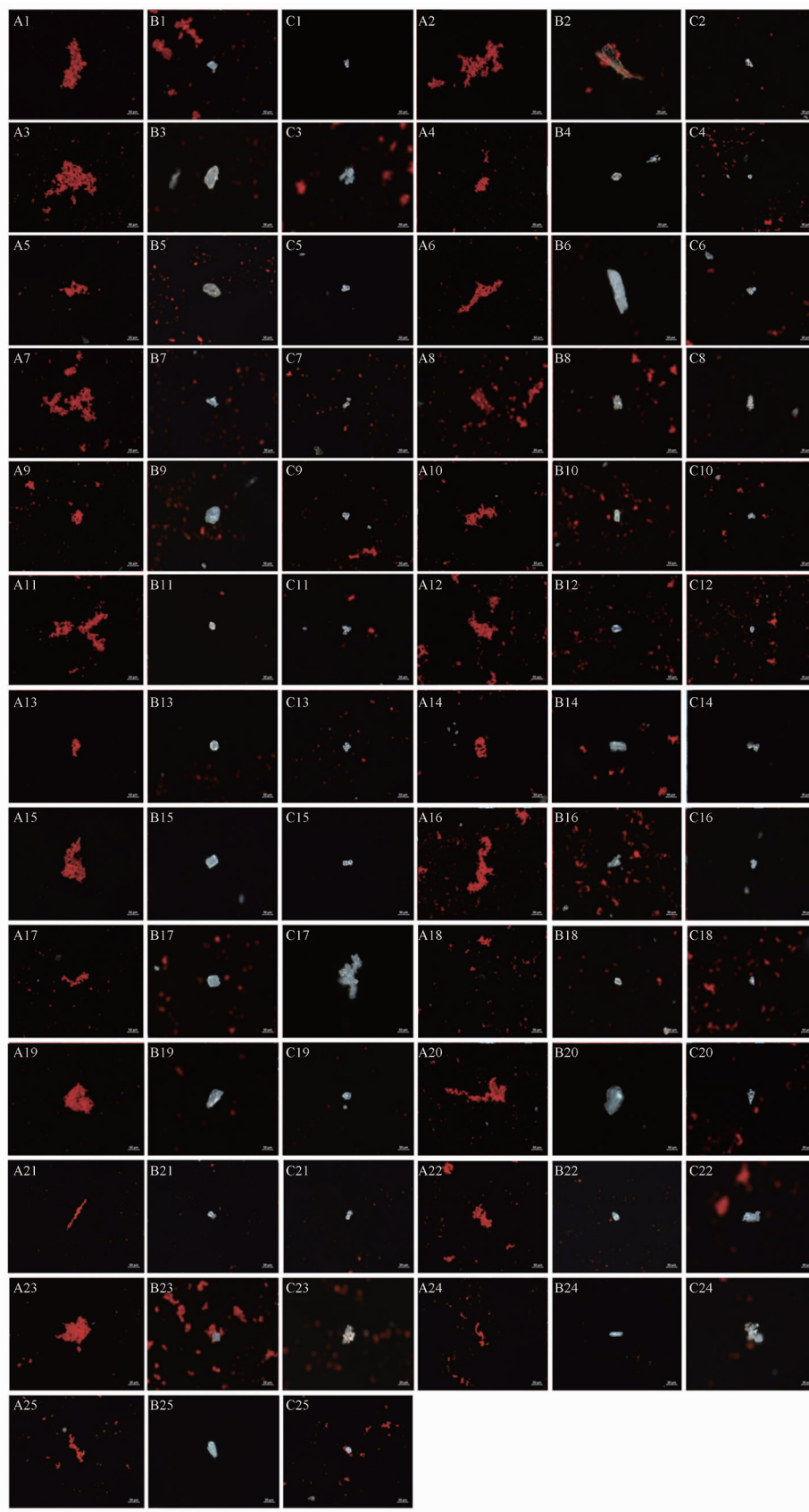
在反射正交偏光下,合成朱砂薄片呈樱红色或橘红色,可见亮白色杂质;多数薄片标片有纵纹或细直条纹裂隙。在透射正交偏光下,合成朱砂薄片呈红色至暗红色,可见纵纹或细直条纹裂隙。合成朱砂样品薄片的反射、透射正交偏光偏光显微特征图,

见图4。

在反射正交偏光下,天然朱砂薄片呈樱红色或橘红色;多数薄片标片有伴生矿物。在透射正交偏光下,天然朱砂薄片呈红色至暗红色,可见多种伴生矿物。天然朱砂样品薄片的反射、透射正交偏光偏光显微特征图,见图5。

2.3 合成和天然朱砂的光谱特征分析

2.3.1 合成和天然朱砂的红外光谱特征分析 红外光谱在矿物药的研究中有着广泛的应用,属于分子吸收光谱,具有高度的专属性^[9]。中红外光谱测试结果显示^[10-13],合成朱砂和天然朱砂在 $2\ 001$ 、 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 附近有共有峰, $2\ 001\ \text{cm}^{-1}$ 处为二氧化碳吸收峰, $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处为二氧化硅吸收峰。合成与天然朱砂样品在 $2\ 600 \sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处有二氧化碳特征吸收带,在 $1\ 500 \sim 1\ 416$ 和 $667\ \text{cm}^{-1}$ 附近有碳酸盐特征吸收,在 $484 \sim 407\ \text{cm}^{-1}$ 处有石英特征吸收带(图6A)。天然朱砂部分样品在 $1\ 424$ 、 877 、 728 和 $1\ 416$ 、 $875\ \text{cm}^{-1}$ 处有方解石吸收峰,在 $1\ 442 \sim 1\ 469\ \text{cm}^{-1}$ 处有白云石特征吸收(图6B)。在中红外波段 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 下,合成朱砂与天然朱砂主矿物相硫化汞的光谱特征不明显,其他物质如二氧化硅、石英和方解石等在该波段下的吸收较强。

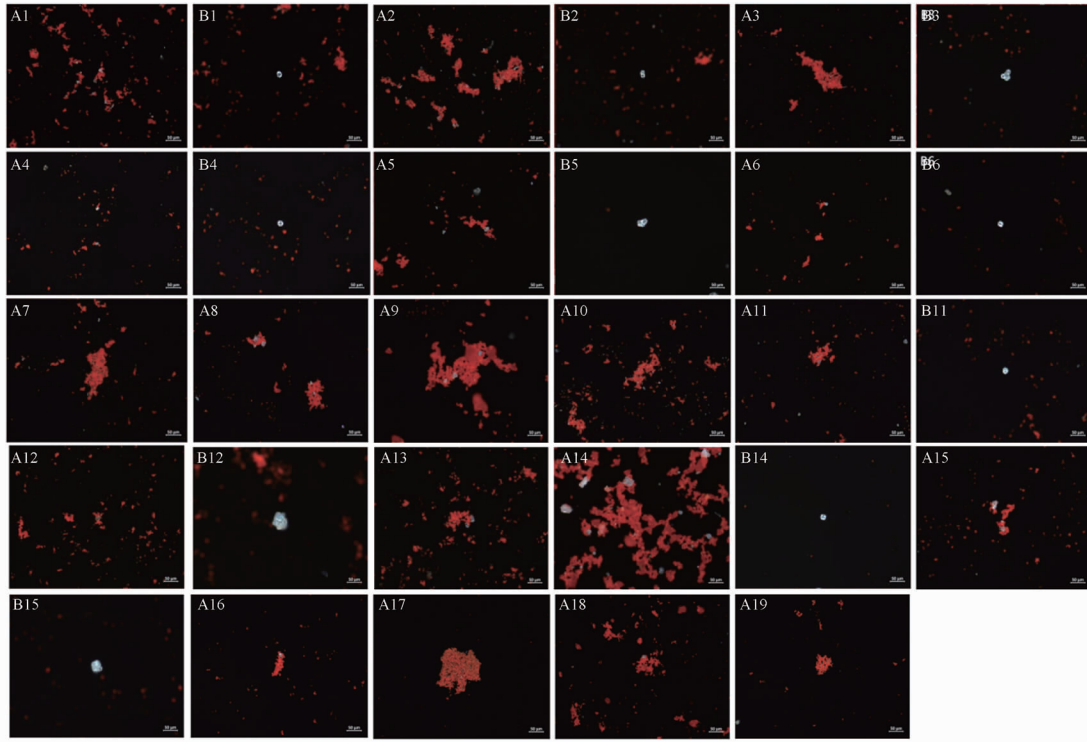


A - 朱砂晶体(A1 ~ A25); B - 方解石(B1 ~ B25); C - 白色透明杂质(C1 ~ C25)。

A - cinnabar(A1 - A25); B - Calcite(B1 - B25); C - white and transparent impurity(C1 - C25).

图2 合成朱砂粉末正交偏光显微特征(标尺 = 50 μm)

Fig. 2 Orthogonal polarization microscopic characteristics of synthetic cinnabar powder(scale = 50 μm)



A - 朱砂晶体和方解石(A1 ~ A19); B - 白色透明杂质(B1 ~ B15)。

A - cinnabar and calcite(A1 - A19); B - white and transparent impurity(B1 - B15)。

图3 天然朱砂粉末正交偏光显微特征(标尺 = 50 μm)

Fig. 3 Orthogonal polarization microscopic characteristics of natural cinnabar powder(scale = 50 μm)

2.3.2 合成和天然朱砂的拉曼光谱特征分析 25批合成朱砂拉曼光谱图(图6C),在 86 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为496,在 104 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为658,在 143 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为204,在 254 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为7 098,在 285 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为935,在 343 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为1 972。样品S4在 $343, 285, 254, 143, 104, 86\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移处的强度均为最低,样品S25在上述拉曼位移处的强度均为最高,极差值分别为2 981、1 470、9 878、322、1 073、857。25批合成朱砂样品在 254 cm^{-1} 处的极差值最大,在 143 cm^{-1} 处的极差值最小。

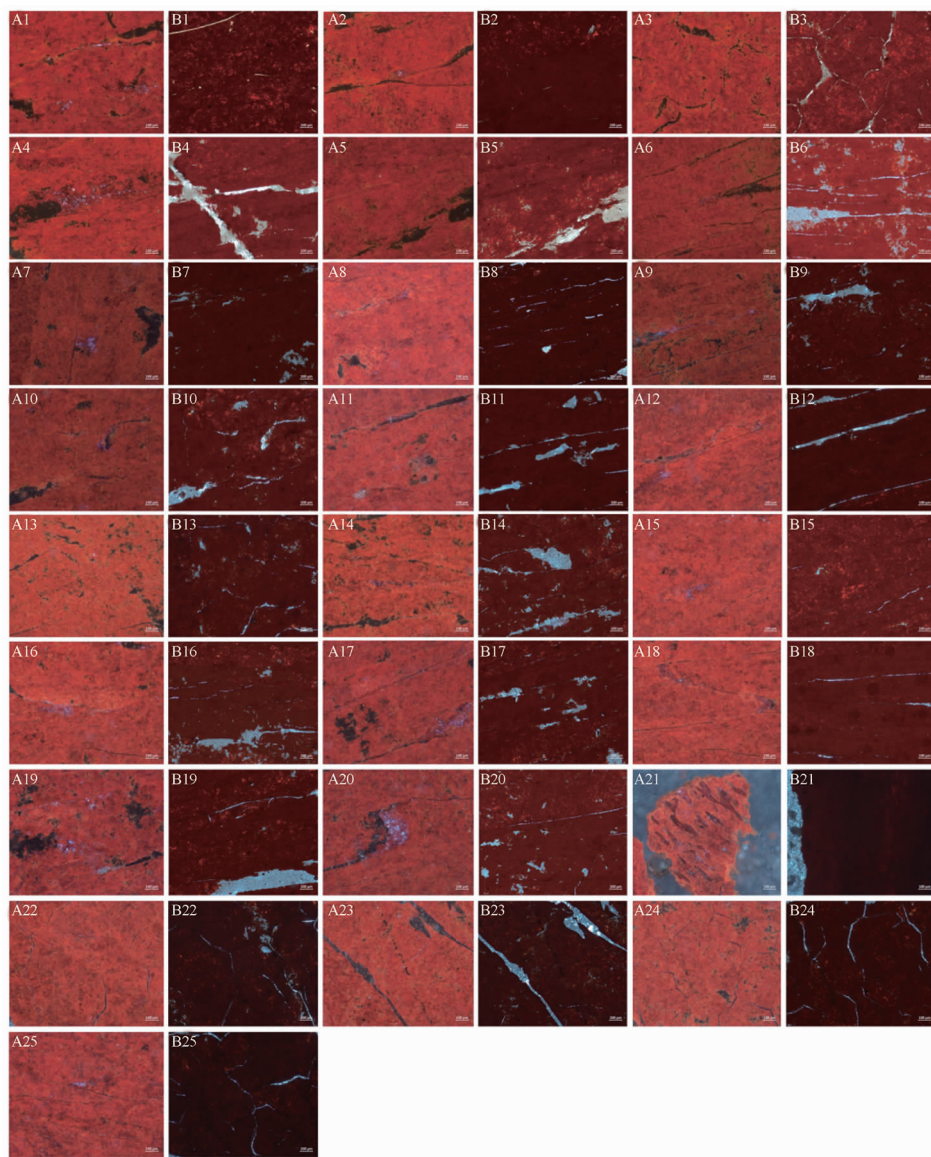
19批天然朱砂拉曼光谱图(图6D),在 86 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为917,在 104 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为1 208,在 143 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为411,在 254 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为12 047,在 285 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为1 689,在 343 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度为3 478。样品N12在 $343, 285, 254, 143, 104, 86\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移处的强度均为最低。样品N10在 $343, 254, 104\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移处的强度均为最高,极差值分别为

$3\ 593, 11\ 718, 1\ 266$;样品N19在 $143, 86\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移处的强度均为最高,极差值分别为579、869;样品N9在 285 cm^{-1} 拉曼位移处的强度均为最高,极差值分别为1 586。19批天然朱砂样品在 254 cm^{-1} 处的极差值最大,在 143 cm^{-1} 处的极差值最小。

采用了两种方法检验两组之间的差异。第一种方法计算每个拉曼位移的平均强度,并在样品平均值之间进行Wilcoxon符号秩检验。第二种方法将每个拉曼位移投影到第一主成分上,并在来自每个组的第一主成分得分之间执行双样本Wilcoxon秩和检验。对于第一种方法,计算每个组的每个拉曼位移的样本之间的平均强度(图7)。

由图7A、C可见大多数样本彼此高度相关。每个拉曼位移的平均强度差异的Shapiro-Wilk正态性检验产生的 $P < 0.0001$,导致拒绝配对差异遵循正态分布的零假设。因此,本研究选择Wilcoxon符号秩检验。还发现所得 $P < 0.0001$,这提供了强有力的证据,表明N组的强度测量值显著大于S组。下面的箱形图显示了每个拉曼位移的平均强度,说明组N通常具有较大的测量值。

首先将每个拉曼位移投影到第一主成分上。



A - 反射(A1 ~ A25); B - 透射(B1 ~ B25)。

A - reflection(A1 - A25); B - transmission(B1 - B25)。

图4 合成朱砂薄片正交偏光显微特征(标尺 = 100 μm)

Fig. 4 Orthogonal polarization microscopic characteristics of the thin-selection of synthetic cinnabar(scale = 100 μm)

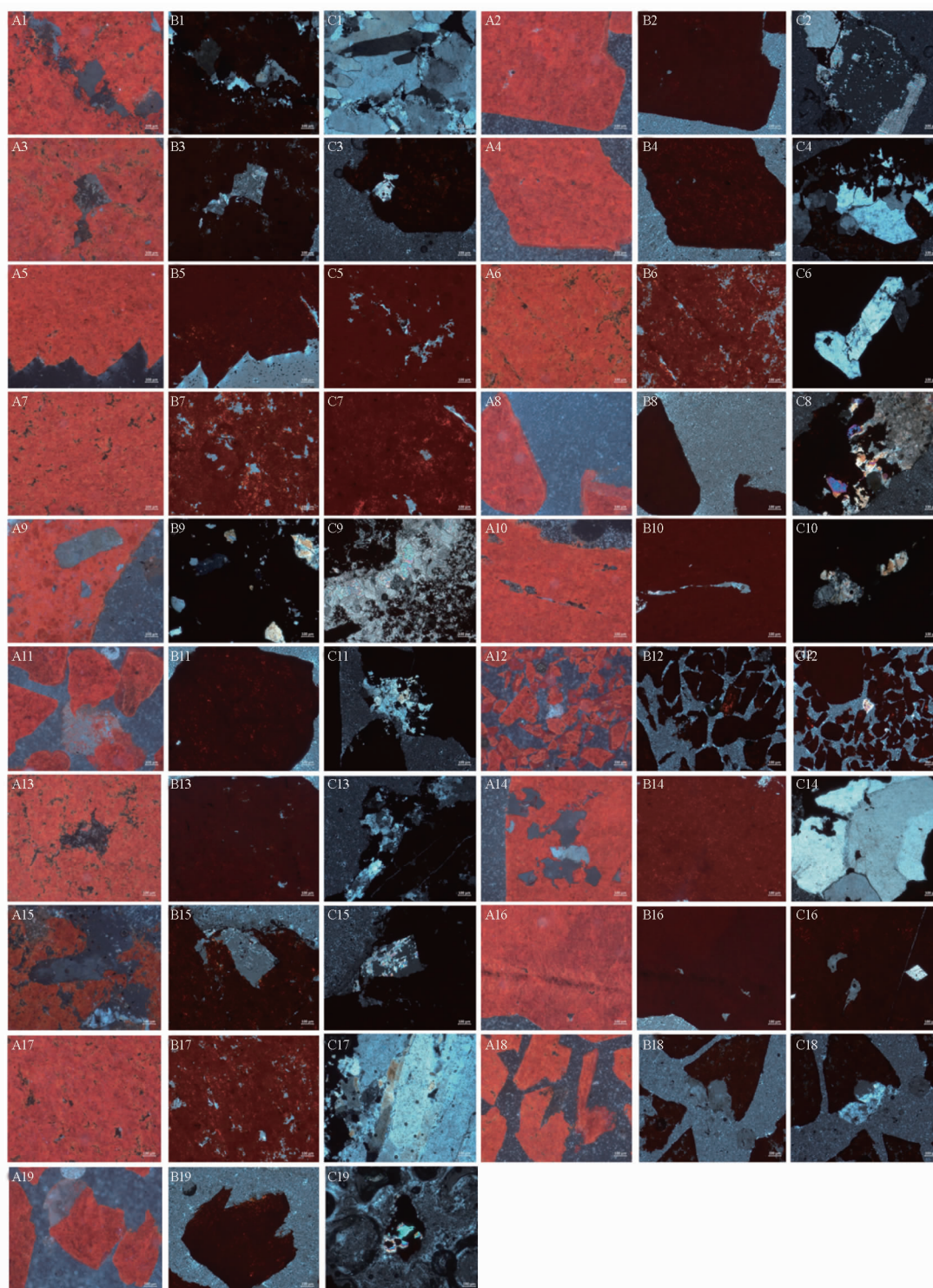
如图7B、D所示,第一主成分解释了数据中69.8%的变异。然后,对每组的主成分评分进行了Shapiro-Wilk正态性检验,每种情况下的 P 值均小于0.01。因此,拒绝了数据来自正态分布的零假设。由于不符合双样本 t 检验的假设,进行了双侧Wilcoxon秩和检验,检验两组之间的差异。所得 $P < 0.0001$,为每组强度测量值之间的差异提供了有力证据。进一步分析发现:合成朱砂和天然朱砂的拉曼光谱特征峰主要为343、285、254、143、104、86 cm^{-1} 。天然朱砂在343、285、254、143、104、86 cm^{-1} 拉曼位移处的平均强度均高于合成朱砂。

2.4 合成和天然朱砂的物相组成分析

2.4.1 粉晶X射线衍射物相检索结果及分析 将

采集的粉末X射线衍射数据导入物相检索软件MDI Jade 6中进行背景扣除、平滑、拟合、寻峰等处理,得到其衍射图谱(图8)。

通过MDI Jade 6软件对人工和天然朱砂X射线衍射图进行物相分析,将所得衍射数据与国际粉末衍射数据中心JCPDS标准卡片匹配,获得物相分析结果。通过对各样品的物相分析、检索匹配可知,人工和天然朱砂样品的主要物相均为 α -型硫化汞(HgS)。合成朱砂和天然朱砂的粉末X射线衍射图谱的物相检索结果显示:25批合成朱砂与19批天然朱砂的晶体均为硫化汞,属于六方晶系(hexagonal),均为 α -型硫化汞。



A - 反射(A1 ~ A19); B ~ C - 透射(B1 ~ B19, C1 ~ C19)。

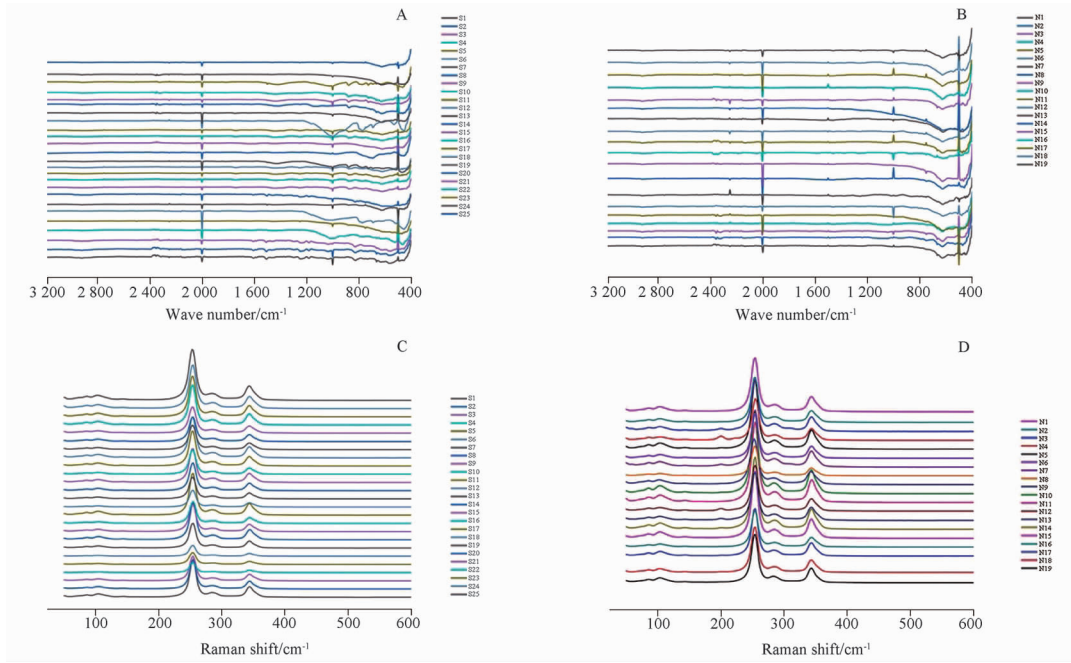
A - reflection(A1 - A19); B - C - transmission(B1 - B19, C1 - C19).

图5 天然朱砂薄片正交偏光显微特征(标尺 = 100 μm)

Fig. 5 Orthogonal polarization microscopic characteristics of the thin-selection of natural cinnabar(scale = 100 μm)

在合成朱砂样品中,仅 S14 和 S13 的空间群为 P3221(154), PDF#标准卡片为 80-2192(晶格常数: $a = 4.145, b = 4.145, c = 9.496, \alpha = 90.0, \beta = 90.0, \gamma = 120.0$), 其他 23 批样品的空间群均为 P3121

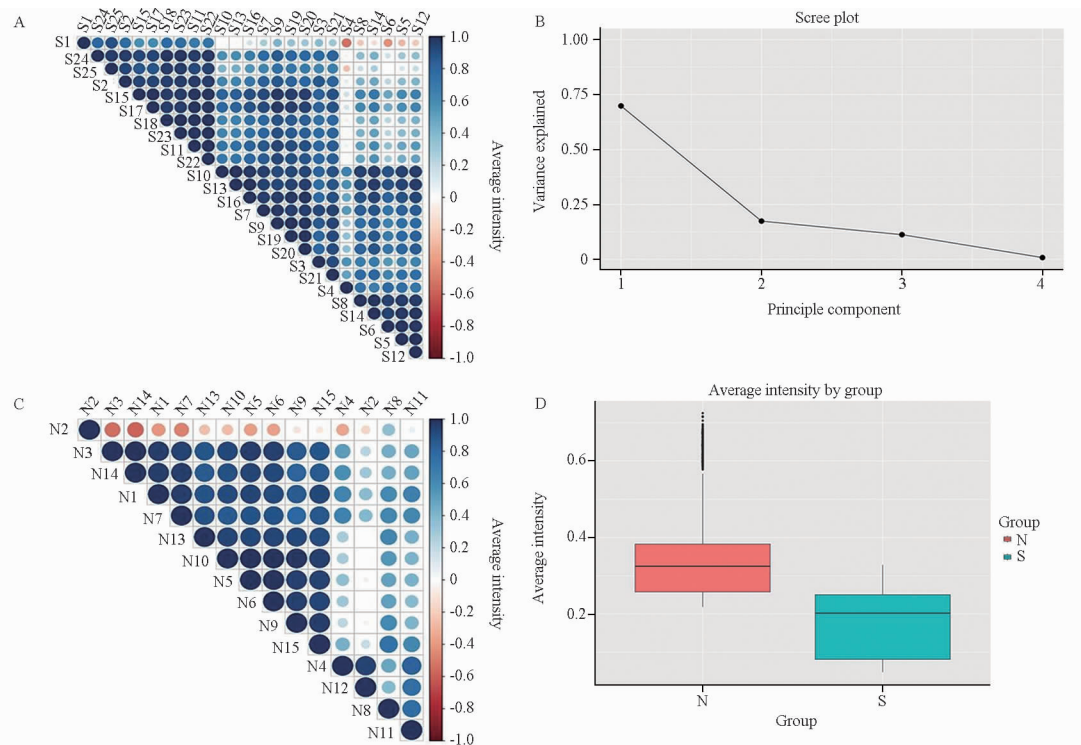
(152), PDF#标准卡片为 99-0031(晶格常数: $a = 4.149, b = 4.149, c = 9.495, \alpha = 90.0, \beta = 90.0, \gamma = 120.0$); 在天然朱砂样品中,所有样品的空间群均为 P3121(152), 除 N14 的 PDF#标准卡片为



A - 合成朱砂红外光谱(S1 ~ S25); B - 天然朱砂的红外光谱(N1 ~ N19); C - 合成朱砂拉曼光谱(S1 ~ S25); D - 天然朱砂拉曼光谱(N1 ~ N19)。
A - infrared spectrum of synthetic cinnabar(S1 - S25); B - infrared spectrum of natural cinnabar(N1 - N19); C - Raman spectral characteristics of synthetic cinnabar(S1 - S25); D - Raman spectral characteristics of natural cinnabar(N1 - N19).

图6 天然与合成朱砂的红外及拉曼光谱

Fig. 6 Fourier transform infrared spectrum and Raman spectral characteristics of natural and synthetic cinnabar

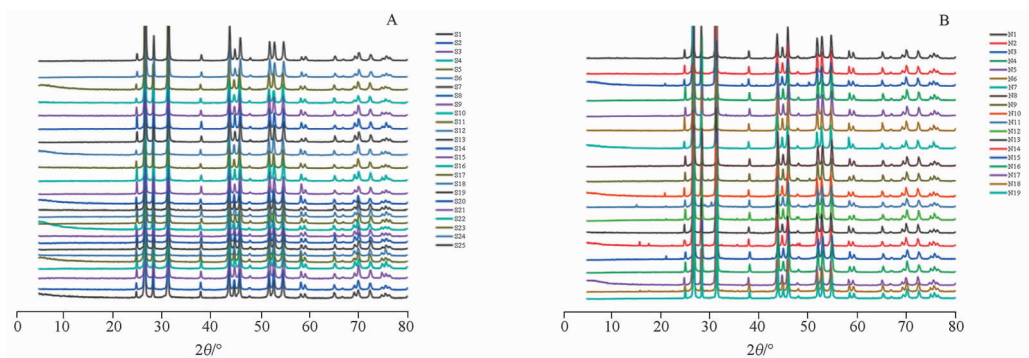


A - 合成朱砂每个拉曼光谱样本之间的平均强度; B - 合成朱砂和天然朱砂的平均强度相关图; C - 天然朱砂每个拉曼光谱样本之间的平均强度; D - 合成朱砂和天然朱砂的平均强度柱状图。

A - average intensity between each Raman spectrum sample of synthetic cinnabar; B - average intensity correlation diagram of synthetic and natural cinnabar; C - average intensity between each Raman spectrum sample of natural cinnabar; D - average intensity bar graph of synthetic and natural cinnabar.

图7 合成朱砂和天然朱砂每个拉曼光谱样本之间的平均强度

Fig. 7 Average intensity between each Raman spectrum sample of synthetic and natural cinnabar



A - 合成朱砂 X 射线衍射图谱(S1 ~ S25); B - 天然朱砂 X 射线衍射图谱(N1 ~ N19)。
A - X-ray of synthetic cinnabar(S1 - S25); B - X-ray of natural cinnabar(N1 - N19)。

图 8 合成和天然朱砂 X 射线衍射图谱

Fig. 8 Comparison of X-ray patterns between synthetic and natural cinnabar

89-0438 (晶格常数: $a = 4.1317$, $b = 4.1317$, $c = 9.4451$, $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 120.0$) 外,其他 13 批样品的 PDF# 标准卡片均为 99-0031 (晶格常数: $a = 4.149$, $b = 4.149$, $c = 9.495$, $\alpha = 90.0$, $\beta = 90.0$, $\gamma = 120.0$)。

合成朱砂和天然朱砂的物相一致,晶体构型相同。与天然朱砂相比,25 批合成朱砂的晶粒尺寸数值较为均一,平均值为 1457 \AA ,最大值为 S2 样品的 2470 \AA ,最小值为 S12 样品的 679 \AA ,极差值为 1791 \AA ;而 19 批天然朱砂晶粒尺寸的平均值为 1187 \AA ,最大值为 N1 样品的 3751 \AA ,最小值为 N15 样品的 583 \AA ,极差值为 3168 \AA 。合成朱砂和天然朱砂在微观应力值方面的数据特征与晶粒尺寸相似,合成朱砂微观应力均值为 0.119% ,最大值为 S2 的 0.155% ,最小值为 S12 的 0.068% ,极差值为 0.087% ;天然朱砂微观应力均值为 0.077% ,最大值为 N1 的 0.131% ,最小值为 N15 的 0.014% ,极差值为 0.117% 。见表 2。

2.4.2 EMPA 分析 选取合成朱砂和天然朱砂典型样品进行 EMPA 定性和定量测定,并对检测结果进行分析。对上述样品的主要矿物相硫化汞进行定量分析,结果表明,合成朱砂与天然朱砂硫化汞相的主量元素均为 Hg 和 S,且汞硫元素比接近 1:1。

合成朱砂的矿物相为硫化汞,较为纯净。在 EMPA 定量检测中,6 批样品 S1、S4、S5、S7、S15、S18 矿物相硫化汞的 Hg 和 S 元素含量比均值为 49:50。在 9 种微量元素中,样品均未检测到 Si 元素,S4、S5、S7、S15 样品中均未检测到 Na 元素。As、Fe、Na、Al 这 4 种元素的平均含量较低(分别为 0.003% 、 0.007% 、 0.003% 、 0.007%),Zn、Mg、Pb、Ca 这 4 种

元素的平均含量较高(分别为 0.044% 、 0.062% 、 0.064% 、 0.017%)(图 9)。

天然朱砂的主要矿物相为硫化汞,此外,还含有其他伴生矿物。在 EMPA 定性分析中,4 批样品 N1、N3、N5、N9 含有石英、黄铁矿、方解石、辉锑矿、白云石等伴生矿物。通过 EMPA 分析法对 4 批天然朱砂样品的主要矿物相硫化汞微区进行定量检测,结果表明,Hg 元素和 S 元素含量比均值为 49:50。在 9 种微量元素中,样品 N5、N9 未检测到 Si 元素,样品 N3、N5 未检测到 Na 元素,样品 N3 未检测到 Al 元素。As、Si、Fe、Na、Ca 这 5 种元素的平均含量较低(分别为 0.003% 、 0.018% 、 0.005% 、 0.001% 、 0.013%),Zn、Al、Mg、Pb 这 4 种元素的平均含量较高(分别为 0.046% 、 0.031% 、 0.070% 、 0.063%)(图 10)。

2.5 合成和天然朱砂的微量元素分析

合成朱砂和天然朱砂的等离子体电感耦合质谱分析结果见表 3。在天然朱砂中,Sb 元素的平均含量最高,Be 元素的平均含量最低。在合成朱砂中,Ca 元素的平均含量最高,Be 元素的平均含量最低。合成朱砂 B、Cu、Pd、Tl、Zr 元素的平均含量高于天然朱砂,其他微量元素平均含量均低于天然朱砂。其中,天然朱砂有 10 种微量元素的平均含量是合成朱砂的一百倍及以上,即元素 As、Cd、Fe、Mg、Mn、Pb、Sb、Se、Sn、Zn,分别为合成朱砂的 105.93、451.23、382.22、331.68、350.26、169.99、1156.58、498.66、393.01、323.09 倍;天然朱砂有 6 种微量元素的平均含量是合成朱砂的十倍及以上,即元素 Rh、Ca、Ba、La、Cr、Sr,分别为合成朱砂的 91.09、40.71、34.76、32.42、19.07、11.63 倍;天然朱砂其他 47 种微量元素的平均含量是合成朱砂的 1.06 ~ 8.05 倍

表2 合成和天然朱砂物相检索结果、晶粒尺寸及微观应力数据

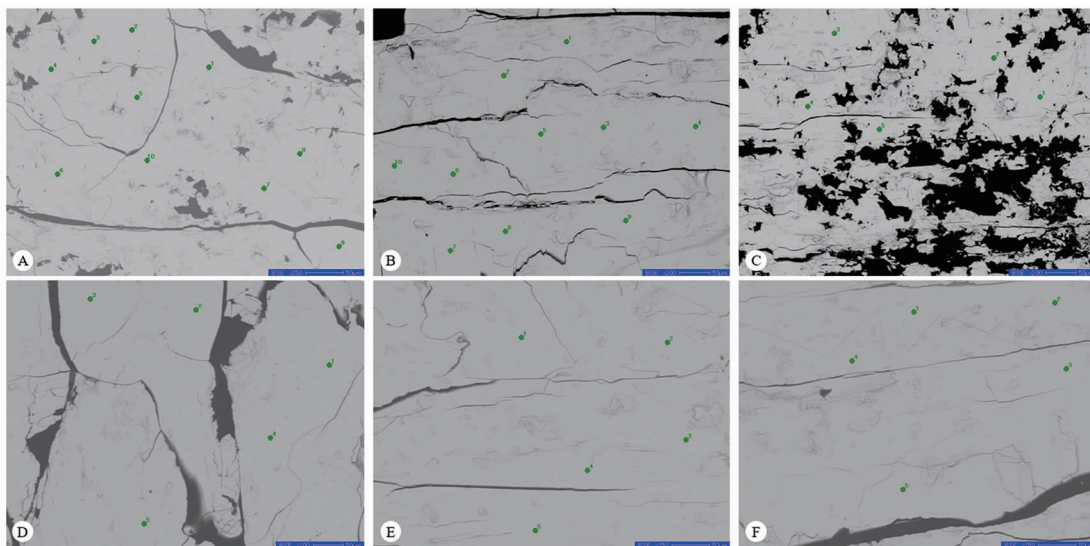
Tab. 2 Search and match results, grain size and microscopic stress of synthetic and natural cinnabar

No.	Sample name	PDF standard card				XS (Å)	Strain /%
		Phase	Chemical formula	PDF-#	Space group		
S1	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 475	0.115
S2	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	2 470	0.155
S3	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	956	0.082
S4	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 491	0.130
S5	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 402	0.124
S6	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 495	0.111
S7	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 403	0.128
S8	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	2 112	0.141
S9	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 336	0.107
S10	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 037	0.094
S11	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 632	0.149
S12	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	679	0.068
S13	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 815	0.120
S14	Synthetic cinnabar	Cinnabar, syn	HgS	80-2192	P3221 (154)	1 144	0.095
S15	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 447	0.113
S16	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 651	0.117
S17	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 480	0.120
S18	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 736	0.121
S19	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 887	0.145
S20	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 440	0.110
S21	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 313	0.130
S22	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	961	0.105
S23	Synthetic cinnabar	Cinnabar, syn	HgS	80-2192	P3221 (154)	1 460	0.143
S24	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 109	0.115
S25	Synthetic cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 487	0.140
N1	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	3 751	0.131
N2	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	636	0.015
N3	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 057	0.071
N4	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 218	0.089
N5	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 158	0.066
N6	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 089	0.068
N7	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	996	0.085
N8	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	962	0.070
N9	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 444	0.093
N10	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	830	0.109
N11	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	632	0.058
N12	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 839	0.114
N13	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	988	0.053
N14	Natural cinnabar	Mercury sulfide, HP	HgS	89-0438	P3121 (152)	887	0.095
N15	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	583	0.014
N16	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 004	0.066
N17	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 098	0.100
N18	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 315	0.087
N19	Natural cinnabar	Cinnabar	HgS	99-0031	P3121 (152)	1 059	0.073

(图 11A)。对各种元素进行对比分析发现,合成和天然朱砂的 As、Cd、Fe、Mg、Mn、Pb、Sb、Se、Sn、Zn 的元素含量存在较大差异,可将上述 10 种元素作为区分合成朱砂和天然朱砂的参考。

运用 SPSS Statistics 17.0 软件对 25 批合成朱砂

和 19 批天然朱砂样品的 68 种微量元素含量数据进行主成分分析,以确定其特征元素。68 种微量元素即 68 个成分,为方便运算,均使用阿拉伯数字 1~68 代指(即 1Ag、2Al、3As、4Au、5B、6Ba、7Be、8Bi、9Ca、10Cd、11Ce、12Co、13Cr、14Cs、15Cu、16Dy、17Er、

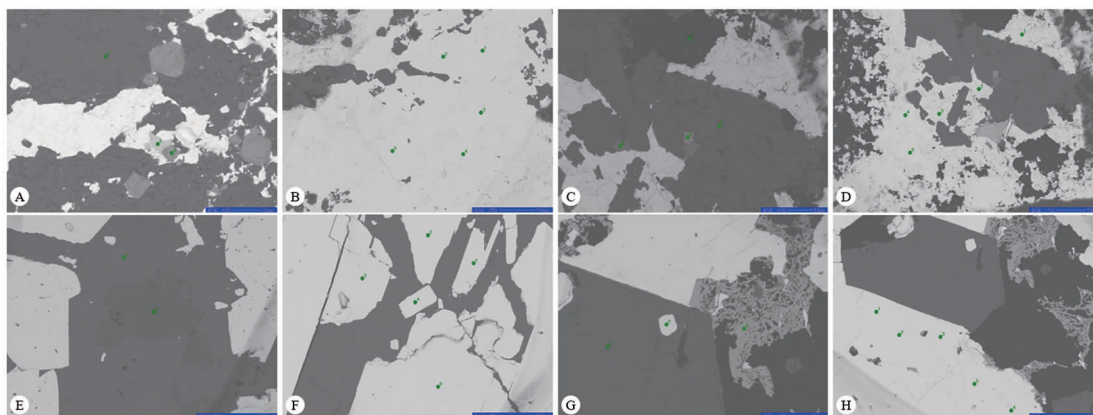


A - 合成朱砂 S1 背散射电子图; B - 合成朱砂 S4 背散射电子图; C - 合成朱砂 S5 背散射电子图; D - 合成朱砂 S7 背散射电子图; E - 合成朱砂 S15 背散射电子图; F - 合成朱砂 S18 背散射电子图。

A - backscattered electron image of synthetic cinnabar S1; B - backscattered electron image of synthetic cinnabar S4; C - backscattered electron image of synthetic cinnabar S5; D - backscattered electron image of synthetic cinnabar S7; E - backscattered electron image of synthetic cinnabar S15; F - backscattered electron image of synthetic cinnabar S18.

图9 合成朱砂背散射电子图

Fig. 9 Backscattered electron image of synthetic cinnabar



A ~ B - 天然朱砂 N1 背散射电子图; C ~ D - 天然朱砂 N3 背散射电子图; E ~ F - 天然朱砂 N5 背散射电子图; G ~ H - 天然朱砂 N9 背散射电子图。

A - B - backscattered electron images of natural cinnabar N1; C - D - backscattered electron images of natural cinnabar N3; E - F - backscattered electron images of natural cinnabar N5; G - H - backscattered electron images of natural cinnabar N9.

图10 天然朱砂背散射电子图

Fig. 10 Backscattered electron image of natural cinnabar

18Eu、19Fe、20Ga、21Gd、22Ge、23Hf、24Ho、25In、26Ir、27K、28La、29Li、30Lu、31Mg、32Mn、33Mo、34Na、35Nb、36Nd、37Ni、38Os、39P、40Pb、41Pd、42Pr、43Pt、44Rb、45Re、46Rh、47Ru、48Sb、49Sc、50Se、51Si、52Sm、53Sn、54Sr、55Ta、56Tb、57Te、58Th、59Ti、60Tl、61Tm、62U、63V、64W、65Y、66Yb、67Zn、68Zr)。由表3可知,前15个成分的累积方差贡献率为90.357% > 90%,即1个15成分因子的模型解释了90.357%的实验数据。由于因子过多,可

剔除主成分第一列合计特征值小于1的因子,第1至14个因子在此列的特征值均大于1,因此,可剔除因子15,保留因子1~14。由图11B碎石图可观察到,在成分14处特征值出现明显的转折,且已包含大量信息,因此,结合表2相关信息,选择14因子模型。由表4旋转成分矩阵数据可知,第1主因子与元素Cd、Fe、Pt、Rh、Sn、Tm高度相关,第2主因子与元素Ce、In、La、Nd、Y高度相关,第3主因子与元素Co、Cs、Ni高度相关,第4主因子与元素Al高度

表3 合成和天然朱砂微量元素平均含量。μg · g⁻¹

Tab.3 The average content of trace elements in synthetic and natural cinnabar. μg · g⁻¹

Trace element	The average content of synthetic cinnabar/%	The average content of natural cinnabar/%	Trace element	The average content of synthetic cinnabar/%	The average content of natural cinnabar/%
Ag	0.36	5.04	Nb	0.18	0.22
Al	4.19	22.61	Nd	0.34	1.18
As	0.97	102.74	Ni	0.37	2.14
Au	18.87	22.77	Os	0.15	0.19
B	0.53	0.47	P	1.62	5.18
Ba	0.58	20.06	Pb	0.57	96.34
Be	0.01	0.02	Pd	0.96	0.69
Bi	0.91	1.19	Pr	0.21	0.94
Ca	50.85	2 070.07	Pt	1.55	9.84
Cd	0.11	49.51	Rb	1.95	3.19
Ce	0.38	3.13	Re	0.50	0.53
Co	0.16	1.23	Rh	0.53	48.39
Cr	0.51	9.79	Ru	0.54	0.98
Cs	0.16	1.23	Sb	3.33	3 851.57
Cu	29.55	28.13	Sc	0.22	1.85
Dy	0.08	0.15	Se	1.35	670.91
Er	0.06	0.10	Si	28.33	77.31
Eu	0.02	0.04	Sm	0.21	0.36
Fe	6.06	2 314.16	Sn	1.84	724.20
Ga	1.02	2.18	Sr	0.18	2.04
Gd	0.10	0.15	Ta	0.45	0.68
Ge	2.22	1.91	Tb	0.15	0.19
Hf	0.23	0.97	Te	2.76	22.23
Ho	0.10	0.56	Th	1.02	3.76
In	0.43	2.48	Ti	0.09	0.66
Ir	0.60	0.87	Tl	1.58	1.15
K	3.65	16.24	Tm	0.07	0.37
La	0.04	1.33	U	0.56	0.91
Li	0.08	0.11	V	0.08	0.17
Lu	0.05	0.11	W	0.62	0.78
Mg	2.43	805.04	Y	0.05	0.20
Mn	0.24	85.29	Yb	0.02	0.03
Mo	1.15	3.07	Zn	1.53	492.88
Na	10.07	23.91	Zr	0.22	0.13

相关,因为前4个主因子的累积方差贡献率已超过50%,所以可以认为Cd、Fe、Pt、Rh、Sn、Tm、Ce、In、La、Nd、Y、Co、Cs、Ni、Al是合成和天然朱砂的特征微量元素(图11B)。

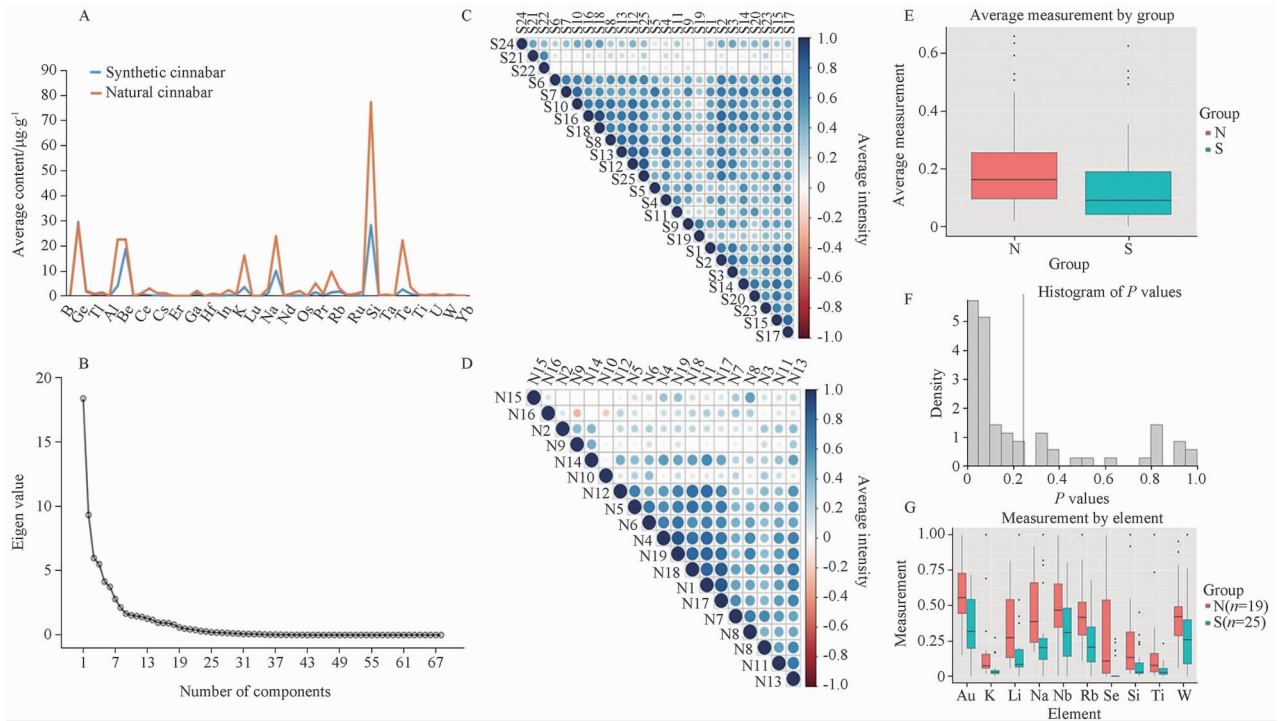
采用了两种方法检验两组之间的差异(图11C~D)。第一种方法涉及计算每个元素的样本平均测量值,并在样本平均值之间进行配对t检验和Wilcoxon符号秩检验。第二种方法涉及基于排列的方法,以确定从单个测试获得的P值是否足够小,以至于随机发生。第一种方法,计算每组样本每个元素的平均含量。下面的相关图证明,表明大多数样本彼此高度相关。每个元素平均含量差异的Sha-

piro-Wilk正态性检验得出的 $P=0.201$,导致配对差异遵循正态分布的零假设被拒绝。因此,符合配对t检验的假设。发现所得 $P<0.0001$,表明N组的强度测量值显著大于S组。箱形图显示了每个元素的平均含量,说明组N通常具有较大的测量值。Wilcoxon符号秩检验也导致 $P<0.0001$ (图11E)。

同时进行了70个单独的单侧t检验,以比较每个元素的样本测量值。这些检验的平均P值为0.246,如P值直方图所示(图11F)。为了评估该平均P值的统计显著性,本研究使用基于排列的方法。对于每个元素,本研究随机排列40个测量值,将前25个分配给S组,剩余的19个分配给N组。然后本研

究计算 70 次测试的平均 P 值。最后,本研究将 P 值确定为模拟平均 P 值小于 0.246 的次数(1 000 次重复)的比例。所得 P 值为 0,表明 N 组的测量值显著大于 S 组的强有力证据。为了确定哪些元素在 N 组中的测量值显著大于 S 组,本研究进行了 70 次单独

的 t 检验,并使用 Bonferroni 校正调整了 P 值,以考虑多重比较。通过 70 次检验,调整后的显著性水平约为 $0.05/70 \times 0.000 71$ 。只有元素 Au 的 P 值低于该调整阈值,表明 N 组的测量值显著大于 S 组。图 11G 显示了具有 10 个最小 P 值的每组元素的测量值。



A - 合成和天然朱砂微量元素平均含量比较折线图; B - 合成和天然朱砂微量元素平均含量比较点线图; C - 合成朱砂微量元素平均强度; D - 天然朱砂微量元素平均强度; E - 微量元素平均含量; F - 微量元素 t 检测 P 值; G - 10 个最小 P 值的每组元素的测量值。

A - line chart comparing the average content of trace elements in synthetic and natural cinnabar; B - dot-line chart comparing the average content of trace elements in synthetic and natural cinnabar; C - average intensity of trace elements in synthetic cinnabar; D - average intensity of trace elements in natural cinnabar; E - average content of trace elements; F - P value of trace element t test; G - measured values of each group of elements with 10 minimum P values.

图 11 合成和天然朱砂微量元素平均含量比较分析

Fig. 11 Comparative analysis of the average content of trace elements in synthetic and natural cinnabar

3 讨论

采用偏光显微特征进行对比分析发现,在反射正交偏光下,合成朱砂中方解石少见且多散在,可见白色透明圆球状杂质;天然朱砂中方解石常嵌合于成团块状朱砂晶体内部,少见白色透明圆球状杂质。薄片偏光显微特征表明,合成朱砂中常见纵纹或细直条纹裂隙。在反射正交偏光下,合成朱砂和天然朱砂薄片呈樱红色或橘红色,合成朱砂薄片可见亮白色杂质;在透射正交偏光下,合成朱砂和天然朱砂薄片呈红色至暗红色,天然朱砂中多见石英、方解石等伴生矿物。可见偏光显微特征,特别是薄片的显微特征,可初步鉴别合成朱砂和天然朱砂。

采用粉晶 X 射线衍射技术对比分析,发现合成朱砂和天然朱砂的晶体构型相同,均属于 α -型硫化

汞,不同批次合成朱砂的晶粒尺寸值和微观应力值更加均一,而不同批次的天然朱砂的晶粒尺寸值和微观应力值的差异较大,可进一步鉴别合成朱砂和天然朱砂。

采用电子探针微区定性和定量技术对比分析,发现合成朱砂和天然朱砂的主要矿物相均为硫化汞,其中,合成朱砂较为纯净,而天然朱砂中含有石英、黄铁矿、方解石、辉锑矿、白云石等伴生矿物。在硫化汞相中二者的主量元素均为 Hg 和 S,合成朱砂样品均未检测到 Si 元素,其他微量元素的含量差异不大。可见,EMPA 分析不适用于合成朱砂和高纯度天然朱砂的鉴别。

采用傅里叶变换红外光谱法和激光拉曼光谱法对合成朱砂和天然朱砂的光谱特对比分析,发现合

成和天然朱砂主矿物相硫化汞在中红外区的光谱特征不明显,其他物质如二氧化硅、石英和方解石等在该波段下的吸收较强。合成朱砂和天然朱砂的拉曼光谱特征峰主要为 343、285、254、143、104、86 cm^{-1} ,且天然朱砂在上述拉曼位移处的平均强度值和极差值均高于合成朱砂,合成朱砂和天然朱砂的中红外和拉曼光谱相似。可见,通过光谱特征对合成和天然朱砂进行鉴别较为困难。

采用等离子体电感耦合质谱法分析,发现合成朱砂和天然朱砂的特征微量元素是 Cd、Fe、Pt、Rh、Sn、Tm、Ce、In、La、Nd、Y、Co、Cs、Ni、Al。合成朱砂 B、Cu、Pd、Tl、Zr 元素的平均含量高于天然朱砂,其他微量元素平均含量均低于天然朱砂,二者的 As、Cd、Fe、Mg、Mn、Pb、Sb、Se、Sn、Zn 的元素含量存在较大差异。结合 Ma 等^[3]的研究发现,可将 Fe、Mg、Zn 3 种元素作为合成和天然朱砂鉴别的参考。

4 结论

本研究主要讨论合成和天然朱砂的鉴别特征。采用 X 射线衍射等方法,结合传统显微鉴别技术,为合成朱砂和天然朱砂的鉴别和矿物药朱砂的质量控制提供参考。本研究提供了合成朱砂和天然朱砂新检验流程:第一步:通过外观性状作为初步鉴别合成朱砂和天然朱砂的依据。第二步:偏光显微结合 XRD 技术确定朱砂样品的晶型后,可对合成和天然朱砂进行进一步且较为准确的鉴别。第三步:通过等离子体电感耦合质谱法进行铁、镁、锌 3 种元素的测量来鉴别合成和天然朱砂。通过 EMPA 技术分析矿物相组成,可对合成和天然朱砂进行区分。通过以上检测步骤的综合运用,可对合成朱砂和天然朱砂形成更为准确的检测和区分。本研究同时还发现以下几种检测方式不适于鉴别合成和天然朱砂。①EMPA 可能不适用于鉴别合成朱砂和高纯度的天

然朱砂;②傅里叶变换红外光谱法和激光拉曼光谱法无法准确对合成和天然朱砂进行鉴别;当前对朱砂的研究多集中于炮制方法、药理毒性等,而缺少合成朱砂和天然朱砂鉴别的方法,本研究采用多种鉴别方法,创新性地提出了合成朱砂和天然朱砂的新检验流程,弥补了缺少对朱砂质量标准,从而进一步探索合成朱砂和天然朱砂在临床使用中的有效性和安全性研究奠定了基础。

REFERENCES

- [1] XIA J, CAO S, WU Z Y, *et al.* The botanical origins and sources of cinnabar[J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2012, 23(5):1269-1272.
- [2] *Ch. P* (2020) Vol I (中国药典 2020 年版. 一部) [S]. 2020:143.
- [3] MA J, XI Y, TONG K, *et al.* The current situation and analysis of the quality of cinnabar medicinal materials and decoction pieces[J]. *J Chin Med Mater*(中药材), 2016, 39(10):2417-2421.
- [4] SONG Y X. *Tien-Kung Kai-Wu: Chinese Technology in the Seventeenth Century* (天工开物) [M]. Beijing: Chung Hwa Book Company, 2021:439.
- [5] LI S Z. *The Compendium of Materia Medica* (本草纲目) [M]. Beijing: Huaxia Publishing House, 1998:367-378.
- [6] ZENG J C, HE Y Q. *Cinnabar and its synthesis* [J]. *J Chengdu Univ Tradit Chin Med* (成都中医药大学学报), 1982, 1:59.
- [7] TANG S W. *Reconstruct The Political And Historical Evidence Class Spare Materia Medica* (重修政和经史证类备用本草) [M]. Beijing: Huaxia Publishing House, 1993:103.
- [8] ZHANG J B. *Jing Yue Quanshu* (景岳全书) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991:1222.
- [9] ZHANG L. *This Scripture is the Original* (本经逢原) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1959:11-12.
- [10] ZHUO Y Z, LIU X X, WANG X S, *et al.* Study on the microstructure and differences of major and trace element contents of cinnabar and its different processed products[J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2023, 58(21):1922-1930.
- [11] YANG H G, LI L, WANG Y H, *et al.* Historical understanding and evaluation of cinnabar poison in traditional Chinese medicine [J]. *Pharm Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 2018, 34(5):165-167.

(收稿日期:2024-07-24)