

41-46

止血石的矿物学特征研究

邱兆明 穆 玫

(长春地质学院)

吴松吉

(延边药检所)

p578-61

止血石是我国朝鲜族的民间止血药,经较系统的矿物学研究,现已查明,系一种纯净度高的方解石,其内部包含有大量的富Ca气液包裹体。

关键词 止血石 方解石 矿物药 矿物学特征

在长期的防病治病实践中,延边朝鲜族人民发现了一种适用于治疗各种外伤性出血的止血良药——止血石(矿物药)。止血石产于吉林省延边朝鲜族自治州图们市市郊。药源丰富,制备简单,成本低廉。由于止血效果良好,现已成为当地的一种民间常用药。

迄今为止,在中外医药学文献中,对止血石这一药物尚无资料记载。为了验证止血石的止血效果,吴松吉^①曾经对它进行了多种动物止血试验及数例临床观察。试验方法是将止血石碾成细粉直接撒在伤口处。试验结果表明,止血作用显著,并优于著名的云南白药。数例临床观察(包括受刀伤、机器绞伤等),同样证实止血效果良好,并有一定的消炎止痛作用。

止血石属于哪一矿物种属,其矿物学特征如何?均是未知数。为此,作者对止血石进行了较为深入系统的矿物学研究,以期获得有关矿物学特征方面的数据资料,旨在准确地查明其矿物种属,确认其在医学方面的用途,为进一步寻找及扩大药源提供必要的科学依据。

1 产出特征

止血石呈脉状产于侏罗纪中性碎屑火山岩中。产区药脉长约数m至近百m,脉宽约

0.1~0.5m,局部宽达1m。主脉走向340~360°,西倾,倾角77~90°。由于脉体较围岩耐风化,故地表常呈一条条突出陡峭的白色脉状体,远处也清晰可见。

止血石脉体为显晶质矿物脉,两侧对称(或呈不对称状)。其中心部分为粗晶矿物,呈晶簇状及梳状构造,并以后者为主。脉的边缘部分(即脉壁),由灰黄色细粒他形颗粒组成。脉壁与围岩的接触界线清楚,易剥离。

脉系沿围岩裂隙活动的热液沉淀作用所形成。

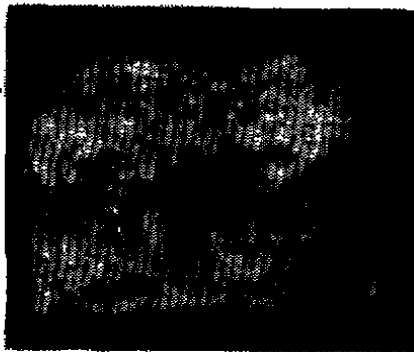
2 外表特征及形态学研究

止血石脉中的晶体以粗晶集合体为主(是入药的主要部分),细粒部分所占比例很小。

产于梳状构造中的粗晶止血石单体呈长柱状(照片1),柱长20~40mm,柱径2~5mm。柱与柱之间平行紧密排列,经常可见相互影响而形成的感应面。柱的顶端晶形完好。晶面上附着有粉状薄膜。晶体的新鲜面无色(当晶体的裂隙中含杂质时,呈酒黄色),透明,玻璃光泽。摩氏硬度3,显微硬度为84.1kg/mm²。菱面体解理完全。加冷稀HCl(5N)于晶体表面时,则剧烈起泡。

本文1994年1月收到,范若芬编辑。

① 吴松吉,邱兆明等,朝药“止血石”的基础实验研究,全国第一届矿物药学术会议论文集,1989。



照片 1 具梳状构造的粗晶止血石晶体
(似实际大小)

位于脉体边缘部位的细粒矿物,经鉴定,其主要特征均与粗晶矿物相同,因此,二者属同种矿物。后者因与围岩直接接触,结晶冷却速度较快,故粒度较细,并有少量杂质混入。由此可见,止血石脉实际上是由同种矿物组成的单矿物脉。

作者选择了 5 个止血石单矿物颗粒,其中两个采自脉中的晶洞内,另外 3 个为梳状构造中的晶体。用双圆反射测角仪对它们进行了形态学研究。前者晶面平坦而光滑,测角信号的清晰度及亮度均好;后者由于表面附有粉状薄膜,信号的清晰度及亮度较差。5 个颗粒的晶体测量结果列于表 1。晶洞中晶体的主要单形为菱面体 $r\{02\bar{2}1\}$,还可见到复三方偏三角面体 $(21\bar{3}1)$ 和菱面体 $u\{08\bar{8}1\}$ 。梳状构造中晶体的主要单形为菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$,而其他菱面体 $e\{01\bar{1}2\}$ 与 $\varphi\{50\bar{5}4\}$ 以及六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 等单形只出现个别晶面,且晶面非常小。上述两类晶体在同种主要单形的形号上存在一些差别,例如,前者的菱面体以 $\{02\bar{2}1\}$ 为主,后者则以 $\{10\bar{1}1\}$ 为主。这反映了两者在形成时间上的差别。结合野外观察判断,晶洞中的晶体形成较晚。

表 1 止血石的晶体测量结果

样号	ρ	φ	单形名称及其符号	注
晶洞中的晶体	1	$44^{\circ}34' \sim 44^{\circ}36'$	$30^{\circ}, 150^{\circ}, 270^{\circ}$	主要单形
			$90^{\circ}, 210^{\circ}, 330^{\circ}$	
	$63^{\circ}02' \sim 63^{\circ}04'$	$90^{\circ}, 120^{\circ}, 330^{\circ}$	菱面体 $r\{02\bar{2}1\}$	
		$30^{\circ}, 150^{\circ}, 270^{\circ}$		
梳状构造中的晶体		$69^{\circ}12'$	$10^{\circ}53'$	主要单形
		$82^{\circ}42'$	330°	
	2	$44^{\circ}34'$	30°	
		$63^{\circ}04'$	$90^{\circ}, 210^{\circ}, 330^{\circ}$	
			复三方偏三角面体 $v\{21\bar{3}1\}$	
			菱面体 $u\{08\bar{8}1\}$	
			菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$	
	3	$26^{\circ}13'$	90°	主要单形
		$44^{\circ}33'$	$30^{\circ}, 150^{\circ}, 270^{\circ}$	
		90°	30°	
	4	$44^{\circ}31' \sim 44^{\circ}35'$	$30^{\circ}, 150^{\circ}, 270^{\circ}$	
			菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$	
	5	$44^{\circ}32' \sim 44^{\circ}35'$	$30^{\circ}, 150^{\circ}, 270^{\circ}$	主要单形
		$51^{\circ}02'$	30°	
			菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$	
			菱面体 $\varphi\{50\bar{5}4\}$	

晶体测量获得的数据:面角 $V \wedge v = 74^{\circ}49' \pm 3'$,解理面夹角为 $74^{\circ}50' \pm 2'$,与方解石

的标准值十分接近。因此,从上述外表特征及晶体测量结果来看,止血石应归属于碳酸盐

类矿物中的方解石 $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (三方晶系), 空间群为 $D_{3d}^2-R\bar{3}C$ 。

3 偏光显微镜下特征

镜下为无色, 有清晰的菱形解理纹, 可见 $\{01\bar{1}2\}$ 聚片双晶, 闪突起明显, 干涉色为高级白, 一轴晶负光性。部分颗粒的裂隙中有铁锈色杂质, 显然是 Mn、Fe 物质风化淋滤造成的。

4 X 光衍射结果

X 光衍射分析查明, 粗晶样品在 $20\sim 50^\circ$ 内获得了 13 条衍射线, 细粒样品在 $10\sim 30^\circ$ 内获得 8 条衍射线 (见图 1 及表 2)。其中最强线分别为 $3.026, 3.028 (100); 1.907, 1.909 (35); 1.870 (13); 2.091 (12)$ 等, 样品均系方解石。粗晶样品的晶胞参数为 $a_0 = 4.986 \text{ \AA}$, $c_0 = 17.040 \text{ \AA}$ 。

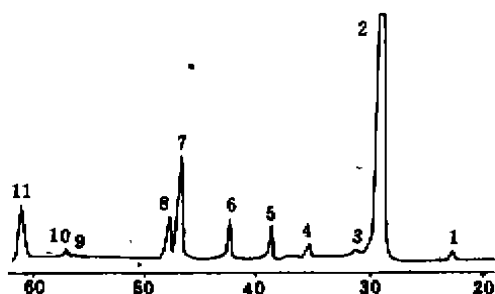


图 1 止血石的 X 射线衍射图

表 2 止血石的 X 光衍射数据

№	L/P°	粗晶	细粒
1	2		6.057
2	4	3.837	3.844
3	100	3.026	3.028
4	2	2.840	2.840
5	5	2.493	2.496
6	10	2.270	2.275
7	12	2.091	2.089
8	35	1.907	1.909
9	13	1.870	
10	10	1.623	
11	13	1.601	
12	11	1.517	
13	12	1.436	
14	13	1.420	

长春地质学院 X 光室测定。

5 热分析

对粗晶和细晶止血石进行过热分析。它们的热分析曲线都只有一个吸收峰 (图 2)。其峰值分别为 942.5°C 和 960.5°C , 与方解石 (在 940°C) 发生分解时出现的吸收峰完全一致。止血石失重大约从 700°C 开始, 至 950°C (970°C) 左右结束。粗晶部分失重为 43.4mg , 细粒部分为 42.8mg 。按纯 CaCO_3 标准量重量换算出样品的 CaCO_3 含量分别为 98.72% (粗晶) 和 97.34% (细粒)。灼烧后的残渣, 前者呈略带浅褐的白色; 后者为浅褐色, 这是样品中含有少量 Fe、Mn 杂质造成的。

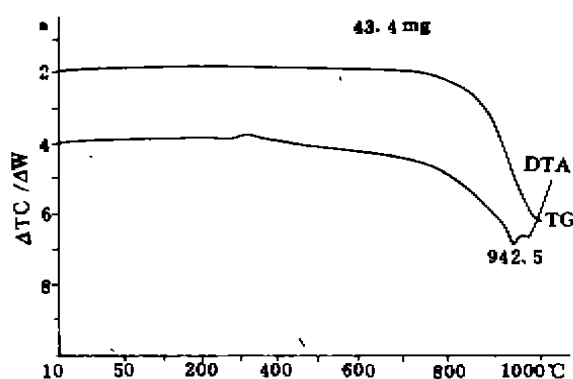


图 2 止血石的热分析曲线

6 化学成分研究

样品光谱分析 (共检测 43 种元素) 结果表明, 除表 3 中所列元素外, 其他均低于检测灵敏度。其中大于 10×10^{-6} 的元素有 Mn、Ti、Sr、Po 等。总的看来, 重金属元素含量很低, 稀土元素几乎没有。细粒样品因受围岩影响, 其中微量元素普遍略高于粗晶部分。

另经砷盐测定 (按中国药典 85 砷盐检查项) 显示, 样品中的砷盐含量小于千万分之五, 符合药品要求。

本文只选择粗晶样品进行了化学全分析。结果表明, 止血石是一种化学成分纯度很高的方解石。即使在一般方解石中最常见的类质同像杂质元素 Fe、Mn、Mg 等, 其含量也

很低(表4),其中单项最多者仅1%左右。采自两条止血石脉的样品,其成分也非常接近,说明热液的成分十分稳定。鉴于 H_2O^+ (正水)的含量较高,为了解止血石 H_2O^+ 的存在形式,作者又以样品1做了 H_2O^+ 分析(采用色谱分析仪),即将样品1中大于2目及小于400目的颗粒进行了对照分析。结果表明:前者含 H_2O^+ 0.68,后者仅含0.02。显然后者的

H_2O^+ 含量少,是因为样品在粉碎至粒度<400目时,大量包裹体被破坏后其中水分逃逸所致。这正好说明了止血石所含的 H_2O^+ 是一种不参与晶体结构(方解石)的非结构形式水。经计算,样品1的晶体化学式为:
 $(\text{Ca}_{1.010}, \text{Mg}_{0.003}, \text{Fe}_{0.001}, \text{Mn}_{0.002}, \text{Ti}_{0.001})_{1.017}$
 $[(\text{C}_{0.995}, \text{P}_{0.001})_{0.996} \text{O}_3]$ 。

表3 止血石的光谱分析($\times 10^{-6}$)

元素	Pb	Cu	Ni	Cr	V	Mo	Ge	Ti	Mn	Ag	Ba	Sr	Fe*	Mg*	Al*
粗晶	10	3	—	<5	5	≤0.5	—	20	1000	—	—	10	0.1	0.1	0.01
细粒	15	10	3	5	7	0.8	<1	30	3000	≤0.03	100	20	0.5	0.3	0.03

长春地质学院分析室分析。*参考值。

表4 止血石的化学成分(%)表

组分	样品1	样品2
SiO_2	0.00	0.08
Al_2O_3	0.00	0.00
Fe_2O_3	0.00	0.01
FeO	0.08	0.07
TiO_2	0.10	0.06
P_2O_5	0.05	0.04
MnO	0.13	0.10
MgO	0.13	0.12
CaO	55.57	55.60
K_2O	0.05	0.04
Na_2O	0.10	0.07
H_2O^+	0.59	0.88(0.74)
CO_2	42.91	42.76(42.72)
H_2O^-	0.79	0.70(0.70)
灼减	43.50	43.44(43.40)
总计	99.61	99.73

长春地质学院分析室分析。括号内为复检值。

7 红外光谱

止血石的红外光谱^①(图3)主要有3条强线,分别为 1430cm^{-1} , 880cm^{-1} , 717cm^{-1} , 两条弱线分别为 1738cm^{-1} 和 852cm^{-1} 。前3条线属于 $[\text{CO}_3]$ 内部振动的典型谱线。所有谱线均与方解石的典型谱线相符。根据 ν_4 (717cm^{-1})振动的波数与阳离子种类的关系,也可知止血石中所含Fe、Mn等类质同像杂质很少。

系,也可知止血石中所含Fe、Mn等类质同像杂质很少。

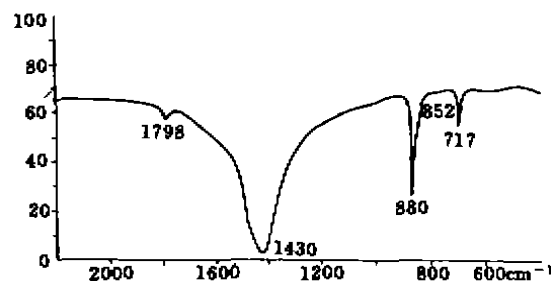
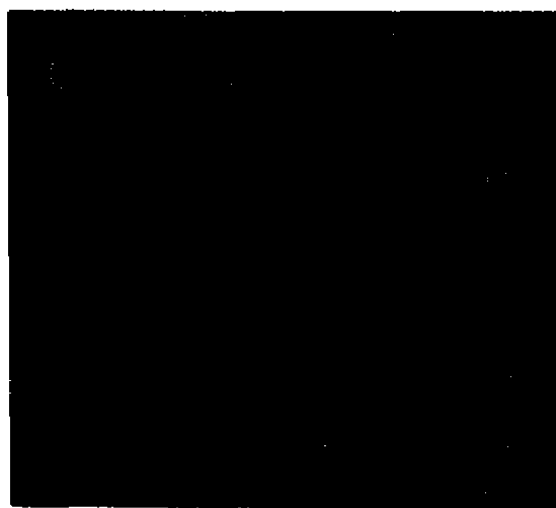


图3 止血石的红外光谱



照片2 电镜下的气液包裹体

① 长春地质学院红外光谱室测定。

8 包裹体及其成分特征

在电子显微镜下观察,止血石晶体内部含有大量气液包裹体(见照片 2),以液相为主(白色部分),并兼有少量气相(黑色部分)。包裹体略呈圆型,直径约 2.5~15 μm 。

鉴于包裹体的化学成分可能对止血作用有较大影响,故对其进行了色谱分析(表 5)和电镜下的能谱分析。

色谱分析查明,止血石包裹体中的 Na、K、Mg、Cl 及 F 等含量仅为一般方解石的 1/10 左右,阴离子有 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 及 Cl 等。

表 5 包裹体的气液相成分

组分	Na ⁺	K ⁺	Mg	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO
$\mu\text{g/g}$	0.643	0.077	1.071	0.086	1.901	2.606	0.00	0.00	0.00	9.85	87.78	0.05	0.16	—	0.46	0.97

地矿部矿床所包体分析室分析。

包裹体能谱分析表明,包裹体大体上有两类:一类(I)除含微量 Si、Cl、K 外,其余 94%左右是 Ca(表 6);另一类(II)出现较少,

其中 Si、Al 及 Fe 的含量较高,3 种元素占 21%,Ca 占有 77%。

表 6 包裹体的能谱分析(%)

组分	I				II	
	原子		重量		原子	重量
	1	2	1	2		
Si	1.75	2.05	1.24	2.10	14.23	10.54
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	7.26	5.54
K	2.00	1.85	1.97	1.82	1.74	1.80
Ca	93.21	93.19	94.11	94.07	72.88	77.11
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	3.39	5.02
Cl	3.04	2.93	2.69	2.61	—	—
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

长春地质学院电镜室分析。

9 酸溶与水溶特性

酸溶试验的目的,是了解止血石中有哪些不溶物。取样 1g(50 目),加入 5% HCl 50ml 放置 30min 后,加蒸馏水 400ml 稀释,用定量滤纸过滤,最后得到不溶残渣。共试验 4 个样品,3 个为粗晶样品,1 个为细粒样品,它们的不溶残渣分别为原样重量的 1.06%,0.94%,1.04%和 1.29%。粗晶样品的平均不溶值为 1.01%。残渣呈略带灰色的白色。X 光衍射结果显示其成分为 SiO_2 (石英)。

由于用止血石进行血液试验有一定困难,故本文采用水溶试验替代血液试验(某些种程度的),以了解止血石在水中的溶解特性及其水溶液的成分。共试验 2 个样品。样品 1 是磨细并过 200 目筛的颗粒(干磨样品,重

2g),加入 50ml 蒸馏水(水的 pH 值调整至 7.2,相当于血液的 pH 值),加热至 38℃,搅拌 10min,然后过滤,分别得到溶液和残渣。样品 2 是挑选 3~5mm 大小的颗粒(重 2g),置于玛瑙乳钵中,加入 50ml 水,在水中磨细(水磨样品),其他操作同样品 1。经测定,两个样品的重量分别减为 2.89mg/g 与 5.02mg/g。后者比前者减量略多。溶液的 pH 值(室温为 17℃,用 pH S-2 型酸度计测定)为 9.0,9.2,9.4,9.2,平均值为 9.2。

水溶液的化学成分用等离子光谱测定(长春地质学院等离子光谱室)。为测定方便,先将水溶液和对比样(蒸馏水)浓缩为 1/3。测定结果显示:①止血石水溶液中明显增加的元素是 Ca。对比样 Ca 的含量为 3.405 $\mu\text{g/ml}$,而止血石水溶液中的 Ca 分别增至

32.68 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (水磨样品)和 27.88 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (干磨样品),增加了近 10 倍。显然,这是止血石在水溶过程中析出大量的 Ca^{2+} 离子之故。这些 Ca^{2+} 主要来自止血石的气液包裹体(即非结构形式的 Ca),其次是止血石本身(尽管方解石的水溶解度很小,但也不排除在水溶过程中析出少量 Ca^{2+} 离子,即方解石结构中的 Ca^{2+});②止血石水溶液中略有增加的元素有 Mg(由 0.867 增至 2.360 与 2.216 $\mu\text{g}/\text{ml}$),Be(由 0.00 增至 0.3695 与 0.2214 $\mu\text{g}/\text{ml}$)及 Sr(由 0.0121 增至 0.1214 与 0.1430 $\mu\text{g}/\text{ml}$)等;③其余 20 种元素的含量(水磨样品的含量),基本上与对比样为同一数量级。这些元素是:Pb(0.001),Zn(0.0148),Mn(0.00),Al(0.1536),B(0.045),Ba(0.0226),Cd(0.018),Co(0.011),Cu(0.0464),Cr(0.0049),In(0.00),La(0.00),Mo(0.00),Ni(0.00),P(0.3461),V(0.00),Ti(0.00),Y(0.00),Zr(0.02),Fe(0.0002)。从总体上看,干磨样品与水磨样品的水溶液成分差异不大,仅干磨样品中的包裹体水在干磨时逃逸,而包裹体中的其他元素仍然残留。经水溶试验得到的止血石水溶液,实际上是一种其他杂质含量极少的富 Ca 水溶液,它显然与止血作用密切相关。

10 结语

止血石矿物药脉基本上是由方解石组成的单矿物脉;止血石本身是一种化学纯净度高的方解石,其中 Ca^{2+} 离子的含量很高,其他 Fe、Mg 等类质同像杂质极少。止血石内部又含有大量富 Ca 气液包裹体,包裹体中其他杂质含量也极少。具有这种成分特征的方

解石,自然界并不多见。据有关医学方面的资料, Ca^{2+} 是止血的主要因素。而止血石在水溶过程中又能析出较多的 Ca^{2+} 离子,故可以初步认定,内部含有超量 Ca^{2+} 离子、类质同像及其他杂质含量极少(包括有害元素含量低,符合药品安全要求)的方解石,才可能成为止血石,并不是所有天然方解石都可入药。

鉴于野外产出的止血石矿物药脉,其中矿物成分简单,其他杂质矿物含量很少,以及由数条药脉中采集的止血石样品的化学分析结果也十分接近等,说明止血石是在地质环境稳定,且温度较低的情况下,由含 Ca 量高、成分简单的热水溶液,沿中性碎屑火山岩裂隙沉淀而成。这可作为进一步寻找止血石矿物药及扩大药源的地质学依据。

在有关资料记载的方解石的传统用途中,并未提及其在止血方面的作用,故本文为确认方解石的新用途(作为止血石),提供了可靠的实际资料。

最后值得一提的是,止血石具有良好的应用前景,对于止血石的进一步开发利用,特别是能为突发性自然灾害造成的外伤,以及战时伤员的止血自救等,提供方便及赢得抢救时间。

参考文献

- 1 王濮等.系统矿物学(下册).北京:地质出版社,1987.
- 2 李鸿超统编.中国矿物药.北京:地质出版社,1988.
- 3 李时珍(明,1578).本草纲目.北京:人民卫生出版社,1982.
- 4 卫生部药典委员会.中华人民共和国药典.北京:人民卫生出版社,1985.
- 5 江苏新医学院.中药大辞典.上海科学技术出版社,1985、1986.

Mineralogical Features of Zhixueshi (Stop Bleeding Stone)

Qiu Zhaoming, Rang Mei, Wu Songji

Zhixueshi(Stop Bleeding Stone) is a folk haemostic in the Chaoxian (Korean) nationality of our country. Through the systematic research of mineralogy, it has been established that Zhixueshi is one kind of pure calcite, in which there are a lot of high-calcium gas-liquid inclusions.