

泗滨砭石的岩石矿物研究Ⅰ: 岩石化学和岩石结构特征与红外发射功能的关系

谢先德¹, 王辅亚¹, 谢楠柱², 王 英¹, 劳沛良³, 江洁慈³

11 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广州医学院, 广州 510182, 3. 天沛诊疗中心, 香港

摘 要: 泗滨砭石是中医用以制造砭具的一种石材, 加热后的砭具对人体有加快血液流动和疏通经络等明显的理疗效果。本文用近代岩石学分析测试技术, 研究和测定了砭石的微结构、化学组成、放射性和法向发射率。结果表明, 泗滨砭石是一种致密的微晶粒状结构石灰岩, CaCO_3 的含量高达 96%, 不含有毒元素, 放射性核素含量极低。镜下能观察到的其他矿物有黄铁矿、锐钛矿和石墨, 粒径 1~3 μm , 分散产于方解石的晶界间; 砭石中未见生物残骸, 有机碳含量仅为 0.09%。在 8~14 μm 光谱区测定的法向发射率高达 0.923, 说明砭石具有很好的红外发射性能, 而方解石高达 86.73 J/K $\cdot$ mol 的热容和微晶致密结构特征, 是砭石具有良好热辐射性质和加热后对人体有明显理疗效果的岩石学基础条件。

关 键 词: 泗滨砭石; 微晶灰岩; 岩石成分; 红外发射; 理疗功能

中图分类号: P584 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2008)01-0000-05

Petrological and Mineralogical Study of the Sibin Bianstone I: Relations between Its Petrochemical and Petrotextural Features and Its IR Emission Ability

XIE Xiande¹, WANG Fuyua¹, XIE Nanzhu², WANG Ying¹, LAO Peiliang³, JIANG Jieci³

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Medical College, Guangzhou 510180, China; 3. Tianpei Medical Center, Hong Kong, China

Abstract: The Sibin Bianstone is one of the materials used to make acupuncture tools for stimulating the circulation of the blood in network vessels of human beings. In this paper, the microstructure, chemical composition, radioactivity, and normal emission power of the Sibin Bianstone have been investigated and measured by using the modern petrological analytical techniques. It is found that this stone is a structurally compact micromeritic limestone with 96% (wt) of CaCO_3 and without toxic and radioactive elements. 1~3 μm sized pyrite, anatase and graphite, distributed in the interstices of calcite grains, are observed under microscope. No organic debris has been observed. The content of organic carbon is extremely low (only 0.09%, wt). Its normal emission power reaches 0.923 in the 8~14 μm spectrum zone, indicating that the Sibin Bianstone possesses very good infrared emission ability. We argue that the high thermal capacity of calcite (86.73 J/K $\cdot$ mol) and the compact microcrystalline structure are main basic petrographic conditions for the Sibin Bianstone being of good physiotherapical functions when it is heated because of its good infrared emission feature.

Key words: Sibin Bianstone; microcrystalline limestone; infrared emission; physiotherapical function

砭石疗法是我国具有悠久历史的医疗方法, 5 黄帝内经中将砭与针、灸、药、按跷等并列为中医五大医术。砭石疗法自东汉后失传, 直到 20 世纪 90 年代, 杨浚滋先生在山东古泗水流域重新发现了能制造砭具的岩石, 并称之为泗滨浮石, 砭石疗法遂获得

了新生^[1]。砭石加热后对人体的主要功效是疏通经络、加快血液流动, 达到活血化瘀、条理气血的目的^[1,2]。目前我国已有 55 家医疗机构开设了砭石疗法, 中国针灸学会砭石与刮痧专业委员会也于 2007 年 1 月在北京成立^[2]。北京耿乃光物性检测技术研

究中心曾组织有关科研单位对产于泗水流域山东段的泗滨浮石进行了矿物组成和微构造鉴定、常量和微量元素组成、放射性核素、基本力学参数和超声波参数,以及红外辐射波谱等多方面的检测,取得了丰富的数据,于2006年7月出版了《新浮石疗法6(修订本)》。该书第二章的主要内容包括:1)泗滨浮石是一种无毒无害、无放射性的微晶石灰岩,主要矿物是方解石,次要矿物为黄铁矿;2)根据该中心为砭石和砭具制定的 GWJ00122005 企业标准规定的 A 级砭石指标,泗滨浮石属高质量的 3A 级;3)泗滨浮石有较强的辐射波长,在 7~20 Lm 范围内对人体有益的远红外线能力^[3]。

我们对一块由杨浚滋先生采集的泗滨浮石板片样品进行了岩石学和矿物学的基础性研究,取得了一些新的研究结果。应该说明的是,岩石学中通常把由火山喷发形成的多孔熔岩称为浮石,我们认为用“浮石0”来称呼像砭石这种沉积成因的致密岩石是欠妥的,故在本文中我们把所谓的“泗滨浮石0”称之为“泗滨砭石0”。现将研究结果分成两篇论文予以阐述,本文是对样品进行岩石学特征与远红外辐射性能关系研究结果的初步报道。

1 样品制备和研究方法

研究样品为一块已切磨加工的泗滨砭石梯形板片(编号 BS20),长 12.5 cm,底宽 9.0 cm,顶宽 7.2 cm,厚 1.65 cm,重量为 477.8 g(图 1)。板片经清洗和干燥后先检测放射性,然后垂直板片切下一块石片,磨制成单面抛光的光片(BS21)和双面抛光的光薄片(BS22)各一块,全岩粉末样品(BS23)用作化学成分分析。测试设备有:德国 Leica 公司的 DM2 RX 型偏反两用岩石显微镜,日本 Hitachi S23500N 型扫描电镜(BSE2背散射电子模式)、日本 Rigaku D/max 21200 型 X 射线衍射仪(Cu 靶),德国 Bruker 公司的 VECTOR233 型红外光谱仪、英国 Renishaw22000 型显微激光喇曼光谱仪(Ar^+ 离子激光,514 nm 光束),美国 PE 公司 Elan26000 型电感耦合等离子质谱仪(ICPMS)和法国 ROCK EVAL26 标准型热解仪等。

2 岩石结构和矿物组成特征

抛光的岩石表面呈灰黑色,断面呈深灰色。岩石硬度不大,密度为 2.82 g/cm^3 。石质细腻,表面平坦光滑,肉眼可见岩石由微晶矿物组成,滴稀盐酸后起泡,说明由碳酸盐物质组成。黄铁矿呈星点状分布,粒径约 0.2~0.5 mm(图 1)。虽可见两组近

乎平行的条纹,但岩石结构总体上为致密状。图 2 为部分小型理疗用砭石照片。



铅笔作比例尺用

The pencil is used as a scale

图 1 泗滨砭石板片(BS-0)彩色照片

Fig. 1 Photograph of a Sibin Bian-stone plate (BS-0 sample)

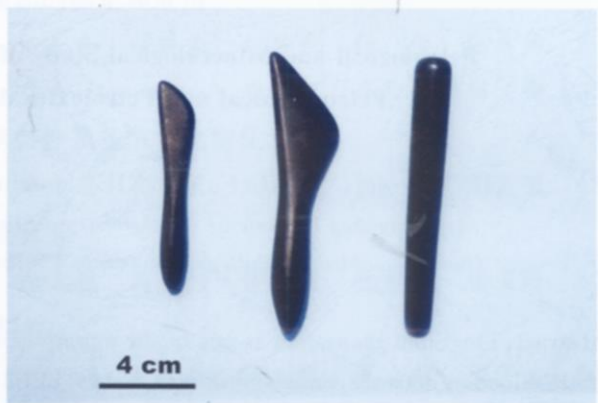
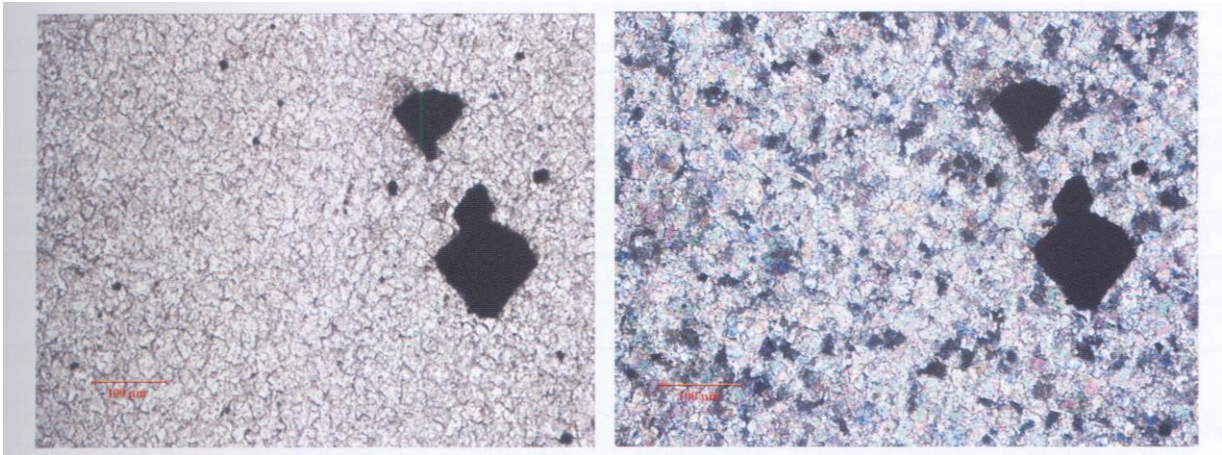


图 2 部分理疗用小型砭具照片

Fig. 2 Photograph of some small Bian-tools made of Sibin Bian-stone

砭石由微粒状方解石组成,体积含量约占 95% 以上,方解石无色透明,不规则粒状,粒度为 15~30 Lm,以 20 Lm 者居多(图 3)。方解石晶体排列很紧密,少见机械双晶的方解石,颗粒内裂隙和解理均缺失。BS23 样品的 X 射线粉晶衍射分析:最强的衍射峰为 3.0105(相对强度为 100),依次有 2.2712(17)、1.8683(16)、2.0833(15)、2.4794(12)和 11.9013(14)等,均为方解石的特征衍射峰。各衍射峰的峰形都很尖锐,说明方解石颗粒十分细小,结晶程度很高。BS23 样品的红外谱图上小于 1700 cm^{-1} 的区域内出现有 1427 cm^{-1} 、 875 cm^{-1} 和 7123 cm^{-1} 位置上方解石的 3 个强红外吸收峰。粉晶衍射和红外谱图上均无其他矿物的谱线,说明杂质矿物含量很低。



示微晶等粒结构的方解石集合体与不透明的粗粒(右中部)和细粒黄铁矿颗粒, 左下角的比例线长 100Lm
Showing the microcrystalline calcite aggregates and the coarse2grained
(middl2right) and fin2grained opaque pyrites; The scale length is 100 Lm

图 3 泗滨砭石(BS22)的透射单偏光(左)和正交偏光(右)显微照片

Fig. 3 Photomicrograph of the Sibin limestone (BS22) under transmitted plane polarized light (left) and cross polarized light (right)

镜下可见的其他矿物主要是黄铁矿, 其产状有两种。粗粒黄铁矿粒径为 10~ 20 Lm, 个别则达 100 Lm 以上, 特征的立方体形态较好, 但分布不均匀(图 1 的右侧); 细粒黄铁矿多为似球形颗粒, 粒度多为 0.5~ 2 Lm, 分布较均匀。两种黄铁矿的喇曼光谱图上均显现出很锐的 386 和 349 cm⁻¹两个强谱峰, 说明其结晶度都很好。估计黄铁矿所占的体积含量约为 2%~ 3%。此外, 砭石中有少量石墨(图 4)和锐钛矿等微米级细小颗粒, 大多为不规则形, 粒径 1~ 3 Lm。极少量石英和粘土矿物呈微粒产出。

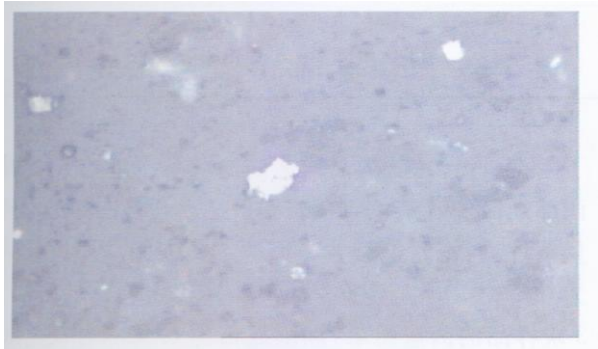


图 4 反射光下泗滨石灰岩中的一个高亮度的石墨颗粒

Fig. 4 A graphite grain with high reflectance in the
Sibin Biar2stone

BS21 光片和 BS22 光薄片的镜下观察未发现任何生物的残骸或生物质碎屑, 可以排除灰岩的生物成因。砭石十分特征的等粒状微晶结构说明为典型的化学沉积成因, 岩石形成后未经受明显的区域变质作用。

3 岩石化学

3.1 岩石全分析和微量元素分析

BS23 样品的湿法化学全分析结果 CaO 含量达 52. 26%, MgO 和 SrO 的含量则很低(表 1)。表中 43. 91% 的烧失量应为 CO₂, 可知岩石的 CaCO₃ 含量为 96. 17 %, 说明样品是一种少见的高纯石灰岩。

从 BS23 粉末样品的 35 项微量元素 ICP2MS 分析结果(表 2)可知, 绝大多数元素的含量都低于 10⁻³~ 10⁻⁵%。其中有害物质铅、铬的含量分别为 0. 094Lg 和 24. 73 Lg/g, 即均远低于 GB 18584 2001 国家标准(Pb ≤ 90Lg, Cr ≤ 60 Lg/ g)的要求, 因此, 从化学组成上看, 泗滨砭石石灰岩确是一种安全的无毒无害岩石。

表 1 泗滨砭石的化学全分析结果
Table 1 Bulk chemical compositions of the Sibin Biar2stone

											% (wt)
氧化物	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SrO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	总 计
含量	0. 78	0. 40	0. 02	0. 37	52. 26	0. 60	0. 33	0. 04	0. 84	43. 91	99. 95

表 2 砭石的微量元素含量检测结果												
Table 2 Contents of trace elements in the Sibin Bianstone											L/g	
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y
含量	0.523	49.74	0.56	24.73	21.92	1.294	10.732	46.7	17.62	1.722	2810.8	2.241
元素	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
含量	1.862	0.17	0.104	38.54	3.684	4.007	0.595	2.139	0.384	0.071	0.341	0.058
元素	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	
含量	0.321	0.06	0.147	0.028	0.15	0.024	0.041	0.003	0.094	0.283	0.044	

3.2 有机和无机碳分析

样品外观灰黑色,推测为含碳之故,但热解仪对BS23粉末样品的有机碳和无机矿物碳含量分析结果(表3)表明,样品中有机碳含量非常低,仅为万分之九,在峰温为419℃时,可热解碳为0(%wt),即

表 3 泗滨砭石的有机和无机碳含量分析结果				
Table 3 Contents of organic and inorganic carbon in the Sibin Bianstone				%(wt)
样品序号	热解峰温 T _{max} /℃	可热解碳 (PC)	总有机碳 (TOC)	总矿物碳 (MINC)
1	419	0	0.09	10.76
2	419	0	0.09	10.47
平均	419	0	0.09	10.62

没有测出可热解的碳组分,说明岩石的灰黑色并非含有机碳所致。由表3砭石中总矿物碳的含量(平均值10.6%)换算成CaCO₃的含量应在90%以上,与根据化学全分析结果推定的方解石含量结果接近。

3.3 放射性强度和核素检测

样品的伽玛放射性强度和放射性核素的检测结果(表4、表5)显示,平均伽玛放射性强度(164 nGy/h)比本底的平均值(170 nGy/h)低,²³²Th、²²⁶Ra和⁴⁰K的比活度、内照射指数和外照射指数非常低。将其置于密闭容器中在490 min的检测时间内,连续测量了12次,所有氢气的检测结果都为0(Bq/m³),说明泗滨砭石是一种放射性核素含量极低的优质石灰岩。

表 4 泗滨浮石的伽玛放射性强度检测结果													
Table 4 Gamma ray intensity of the Sibin Bianstone												nGy/h	
测号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	平均
砭石	164	169	162	169	159	166	166	162	163	162	163	165	164
本底	180	181	171	172	169	165	169	167	165	163	164	171	170

表 5 泗滨砭石的伽玛放射性活度检测结果				
Table 5 Gamma ray activity of the Sibin Bianstone				
核素	核素所占 计数	比活度 /Bq#kg ⁻¹	内照射指数 /I _{Ra}	外照射指数 /I _r
²³² Th	1140 c	4.20	0.017	0.034
²²⁶ Ra	700 c	3.30		
⁴⁰ K	642 c	36.97		

4 发射率测量

发射率是砭石作为固体材料热物理性能的基本参数之一。我们用IR22形双波段发射率测量仪(中国科学院上海技术物理研究所研制)在常温下测定

了5@5 cm²片状样品的法向发射率,同时测定我国西部地区的青灰色石灰岩和白色大理岩作对比。测量条件为:测量波段为8~14 Lm,发射率测量范围为0.1~0.99,测定时间为3 s,示值误差为±0.01。3块样品的测量结果:泗滨砭石为0.923,青灰色灰岩为0.901,白色大理岩为0.900。据测定者介绍,最好的黑体材料的发射率也达不到1.0的理想数值,仅为0.96~0.97,人工合成的黑体纳米材料的发射率最高可达0.934,而中医刮痧用的陶瓷刮板的发射率仅为0.862,即使是纳米陶瓷刮板的发射率也不过0.914。由此可见泗滨砭石的发射率是相当高的,在8~14 Lm的远红外波段具有非常好的热发射性能。

5 讨论和结论

研究表明,泗滨砭石在远红外对人体有益的波段具良好的热发射功能。从砭石良好的热发射功能的形成机理看,在影响热学性质的各种参数中,孔隙度最为重要^[4]。用作泗滨石灰岩由微晶方解石组成,结构致密,方解石颗粒大小基本一致,堆积和排列十分紧密,未见具有晶粒间的孔隙和裂隙、裂缝;地质历史上曾有过的两组平行裂纹已完全愈合;分散在方解石隙间的黄铁矿、锐钛矿和石墨等矿物,使砭石结构更加致密。这种致密微晶结构特征是加热时提高岩石吸热和储热性能和冷却时缓慢散热的重要因素之一。

其次,方解石、黄铁矿、锐钛矿和石墨在温度为400 K 时的热容以方解石最大(表6),即在没有化学反应和相变的条件下,物质的温度升高1 K 所吸收的热以方解石最多。泗滨砭石的石灰岩中96%左右的矿物为方解石,加热时所吸收的热量和储藏的热量应该是相当多的。其余三种矿物的热容虽小一些,但导热性很好,无疑能明显增强砭石的吸热和储热性能。

表6 4种矿物在400 K 时的热力学参数^[5]
Table 6 Thermodynamic parameters of 4 kinds of minerals at 400 K ^[5]

参 数	热容/J# K ²¹ # mol ²¹	热焓/J# K ²¹ # moP ¹	熵/J# K ²¹ # mol ²¹	自由能 /kJ
方解石	86.73	- 1204.57	95.99	- 1232.90
黄铁矿	69.03	- 164.82	72.28	- 193.73
锐钛矿	64.02	- 926.90	67.56	- 953.92
石 墨	11.98	- 1.05	8.75	- 2.45

第三,方解石被加热后一般能产生弹性变形和热发光^[6]。弹性变形表现在平行于晶体c 轴方向的延展和垂直于c 轴方向的收缩,热延展系数分别为24@10⁻⁶和- 5@10⁻⁶。实验表明,方解石晶体加热到180~ 220 e 和280~ 360 e 时,分别出现两个热发光峰^[6]。方解石热发光的激发因素是在地质历史时期中受到放射性的影响、晶体内有微量杂质元素的存在和晶体受地应力的作用产生的形变。我们认为,方解石在加热后的热发光性能也应是泗滨砭石具有良好热辐射性质的一个次要因素。

综上所述,泗滨砭石是一种等粒状致密微晶结

构石灰岩,微米级的黄铁矿、锐钛矿和石墨均匀分散在方解石颗粒的隙间,CaCO₃ 含量高,不含有毒元素,放射性核素含量极低;具有很好的红外发射性能。石灰岩的结构特征和高CaCO₃ 含量,是加热后砭石具有良好吸热和储热性能的一个重要原因。

方解石的大热容量是使泗滨砭石具良好储热和热辐射性能的又一重要因素;方解石加热后的热发光性能也是泗滨砭石具良好热辐射性质的一个次要因素。

致 谢:白韵兰、涂湘林、张惠之和张柏友分别协助完成化学全分析、微量元素分析、有机碳测定和放射性核素检测,宋国胜完成红外线光谱分析,徐玲协助完成了砭石的发射率测量,在此一并致谢。

参考文献 (References):

[1] 秦秋.泗滨浮石的发现使古老的砭石新生[J]. 中国中医研究院报,2002,18: 4.
Qin Qiu. Discovery of the Sibir Bian2stone makes the rebirth of the ancient Bian2stone[J]. J. China Academy of Chinese Med2cine, 2002,18: 4. (in Chinese)

[2] 潘锋,秦秋. 砭石刮痧疗法助推针灸事业发展[N]. 科学时报,2006,1月16日, A3.
Pan Feng, Qin Qiu. Bian2stone scraping assists the develop2ment of acupuncture cause [N]. Science News, January 16, 2006, A3l (in Chinese)

[3] 耿乃光. 新砭石疗法(修订本)[M]. 北京:学苑出版社,2006: 13 - 33.
Geng Naiguang. New Bian2stone therapy (Revised Edition) [M]. Beijing: Xueyuan Press,2006: 13- 33. (in Chinese)

[4] 托鲁基安# Y S, 久德# W R, 阮依# R F. 岩石矿物的物理性质[M]. 北京:石油工业出版社,1990: 299.
Toulukian Y S, Judd W R, Roy R F. Physical properties of rocks and minerals [M]. Beijing: Oil Industry Press, 1990: 299. (in Chinese)

[5] 梁英教,车蔭昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社,1994: 95,151,380,83.
Liang Yingjiao, Che Yinchang. Handbook of thermodynamic data of inorganic materials [M]. Shenyang: Northeast Univers2ty Press, 1994: 95, 151, 380, 83. (in Chinese)

[6] 王濮,潘兆樵,翁玲宝. 系统矿物学[M]1 北京:地质出版社,1987,上册:191,192,342- 345,516- 518; 下册:354- 360.
Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao. Systematic mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987(1): 191, 192, 342- 345, 516- 518;1987(2): 354- 360. (in Chinese)