



西昌学院“质量工程”资助出版系列专著

有色冶金中砷污染 的监测与控制

YOUSEYEJINZHONG SHENWURAN
DE JIANCE YU KONGZHI

蒋中国 著



四川大学出版社

责任编辑:李川娜
责任校对:李思莹
封面设计:墨创文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

有色冶金中砷污染的监测与控制 / 蒋中国著. —成都: 四川大学出版社, 2013. 12
(西昌学院“质量工程”资助出版系列专著)
ISBN 978-7-5614-7449-5

I. ①有… II. ①蒋… III. ①砷—有色金属冶金—冶金过程—污染控制 IV. ①X758

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 308691 号

书名 有色冶金中砷污染的监测与控制

著者	蒋中国
出版	四川大学出版社
地址	成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发行	四川大学出版社
书号	ISBN 978-7-5614-7449-5
印刷	郫县犀浦印刷厂
成品尺寸	170 mm×240 mm
印张	13.25
字数	276 千字
版次	2014 年 7 月第 1 版
印次	2014 年 7 月第 1 次印刷
定价	28.00 元

版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。
电话:(028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码:610065
◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。
◆网址:<http://www.scup.cn>

前 言

砷及其化合物是臭名昭著的工业毒物，被认为是致癌、致畸、致突变的“三致物质”。作为有色冶炼的副产品，砷及其化合物不但污染环境，而且影响有色金属工业的发展。因此，治理砷害是当前有色金属工业中一项十分迫切的任务。

2004年12月15日，世界卫生组织公布，全球至少有5000多万人口正面临着地方性砷中毒的威胁，其中，大多数为亚洲国家，而中国正是受砷中毒危害最为严重的国家之一。有专家分析，市场上的部分食物可能存在严重的砷超标问题。砷污染正向人们步步逼近，严重威胁着人们的健康和生命安全。

环境中的砷可来自自然界含砷矿物[如毒砂(FeAsS)、雄黄(As_2S_2)和雌黄(As_2S_3)等]的风化。人类的生产活动，如化工、矿山开采、冶金、发电、造纸、木材加工和电子等工业“三废”的排放以及含砷的杀虫剂、除草剂和杀菌剂的残留是环境中砷的主要来源。

可溶性的砷对动物有直接的危害，因为它能直接被动物吸收而使动物中毒、致畸、致癌，也可以被植物吸收进入食物链。单质砷或不溶性的砷盐本来毒性很小，但是如果形成粉尘，被动物吸入或被植物吸收，也能转变为可溶性的砷，所以也有很大的危害。在矿冶活动密集的西南地区，矿冶活动特别是有色金属铜、铅、锡、锌的采冶释放的砷已经通过土壤及食物链途径威胁到人体健康。

本书针对有色金属铜、铅、锡、锌的采冶，在减少环境中砷污染压力方面做了以下研究工作：

(1) 对环境中砷的监测方法进行研究，如空气中砷含量的测定，水中砷含量的测定，食品中砷含量的测定，有色金属矿物和有色冶金废弃物中砷含量的测定等，目的在于普及和提升对砷的监控技术。

(2) 在含砷的有色矿物，特别是铜、锡、铅、锌矿的采冶中注意砷的走向和回收，防止作业人员的砷中毒，特别是慢性中毒以及砷对环境的污染。在铅的冶炼中，砷被富集到铅阳极泥中，本书研究了对铅阳极泥用火法处理时，防止砷挥发的纯碱熔炼法。在铜的冶炼中，目前普遍采用“固砷”法将砷处理成难溶的含砷废渣，本书研究了将这些废渣中的砷进一步回收成砷产品的方法。

(3) 对重度砷污染的水用沉淀、吸附等方法进行处理，一方面净化了水，另

一方面富集了砷，最后可以将富集到的砷回收成砷产品。

(4) 对于轻微砷污染的水进行修复。

作者在编写本书的过程中参考了同行大量的相关文献资料，同时也得到了西昌学院轻化工程学院陶明教授、江铜集团四川康西铜业有限责任公司检化中心化验室解正军主任的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于作者的水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者提出宝贵意见。

作 者

2013 年 8 月于西昌

总 序

为深入贯彻落实党中央和国务院关于高等教育要全面坚持科学发展观，切实把重点放在提高质量上的战略部署，经国务院批准，教育部和财政部于 2007 年 1 月正式启动“高等学校本科教学质量与教学改革工程”（简称“质量工程”）。2007 年 2 月，教育部又出台了《关于进一步深化本科教学改革 全面提高教学质量的若干意见》。自此，中国高等教育拉开了“提高质量，办出特色”的序幕，从扩大规模正式向“适当控制招生增长的幅度，切实提高教学质量”的方向转变。这是继“211 工程”和“985 工程”之后，高等教育领域实施的又一重大工程。

在党的十八大精神的指引下，西昌学院在“质量工程”建设过程中，全面落实科学发展观，全面贯彻党的教育方针，全面推进素质教育；坚持“巩固、深化、提高、发展”的方针，遵循高等教育的基本规律，牢固树立人才培养是学校的根本任务，质量是学校的生命线，教学是学校的中心工作的理念；按照分类指导、注重特色的原则，推行“本科学历（学位）+职业技能素养”的人才培养模式，加大教学投入，强化教学管理，深化教学改革，把提高应用型人才培养质量视为学校的永恒主题。学校先后实施了提高人才培养质量的“十四大举措”和“应用型人才培养质量提升计划 20 条”，确保本科人才培养质量。

通过 7 年的努力，学校“质量工程”建设取得了丰硕成果，已建成 1 个国家级特色专业，6 个省级特色专业，2 个省级教学示范中心，2 个卓越工程师人才培养专业，3 个省级高等教育“质量工程”专业综合改革建设项目，16 门省级精品课程，2 门省级精品资源共享课程，2 个省级重点实验室，1 个省级人文社会科学重点研究基地，2 个省级实践教学建设项目，1 个省级大学生校外农科教合作人才培养实践基地，4 个省级优秀教学团队，等等。

为搭建“质量工程”建设项目交流和展示的良好平台，使之在更大范围内发挥作用，取得明显实效，促进青年教师尽快健康成长，建立一支高素质的教学科研队伍，提升学校教学科研整体水平，学校决定借建院十周年之机，利用

2013 年的“质量工程建设资金”资助实施“百书工程”，即出版优秀教材 80 本，优秀专著 40 本。“百书工程”原则上支持和鼓励学校副高级职称的在职教学和科研人员，以及成果极为突出的中级职称和获得博士学位的教师出版具有本土化、特色化、实用性、创新性的专著，结合“本科学历（学位）+职业技能素养人才培养模式”的实践成果，编写实验、实习、实训等实践类的教材。

在“百书工程”实施过程中，教师们积极响应，热情参与，踊跃申报：一大批青年教师更希望借此机会促进和提升自身的教学科研能力；一批教授甘于奉献，淡泊名利，精心指导青年教师；各二级学院、教务处、科技处、院学术委员会等部门的同志在选题、审稿、修改等方面做了大量的工作。北京理工大学出版社和四川大学出版社给予了大力支持。借此机会，向为实施“百书工程”付出艰辛劳动的广大教师、相关职能部门和出版社的同志等表示衷心的感谢！

我们衷心祝愿此次出版的教材和专著能为提升西昌学院整体办学实力增光添彩，更期待今后有更多、更好的代表学校教学科研实力和水平的佳作源源不断地问世，殷切希望同行专家提出宝贵的意见和建议，以利于西昌学院在新的起点上继续前进，为实现第三步发展战略目标而努力！

西昌院校长 夏明忠

2013 年 6 月

目 录

第 1 章 概 述	(1)
1.1 砷及砷的存在形式	(2)
1.2 含砷的矿物	(5)
1.3 砷的化合物	(9)
1.4 砷及砷化物的应用	(19)
1.5 环境中的砷	(22)
1.6 砷的毒性	(24)
1.7 砷中毒的原因、发病机制、症状及处治	(27)
1.8 砷暴露的社会问题	(30)
1.9 砷污染的控制技术	(33)
1.10 含砷废水中砷的回收技术研究	(38)
1.11 含砷固体废物的处理技术研究	(40)
1.12 含砷废水的修复技术研究	(45)
第 2 章 砷的测定方法	(52)
2.1 砷的分析方法概述	(52)
2.2 常见的富集砷的方法	(52)
2.3 砷的定性分析方法	(54)
2.4 砷的定量分析方法	(57)
第 3 章 铜冶炼中砷的控制	(87)
3.1 铜	(88)
3.2 铜矿	(91)
3.3 铜矿石的分析方法	(101)
3.4 铜的冶炼	(107)
3.5 铜精矿中砷及砷的回收	(110)
3.6 冶铜废水中砷的处理和回收	(111)
3.7 冶铜废渣中砷的提取技术研究	(117)



第 4 章	锡冶炼中砷的处理·····	(126)
4.1	锡·····	(126)
4.2	锡的矿物·····	(131)
4.3	锡矿石的分析方法·····	(135)
4.4	锡的冶炼·····	(139)
4.5	锡矿资源的综合利用·····	(143)
4.6	锡矿中的砷及砷的回收·····	(145)
第 5 章	铅冶炼中砷的控制·····	(148)
5.1	铅·····	(149)
5.2	铅的矿物、矿石和精矿·····	(153)
5.3	铅矿石的分析方法·····	(159)
5.4	铅的冶炼方法·····	(164)
5.5	铅阳极泥中银的冶炼、铋的提取和砷的回收技术研究·····	(167)
第 6 章	锌冶炼中砷的处理·····	(176)
6.1	锌·····	(176)
6.2	锌的矿物、矿石和精矿·····	(179)
6.3	锌矿石的分析方法研究·····	(183)
6.4	锌的冶炼·····	(191)
6.5	硫酸锌的生产·····	(194)
6.6	湿法炼锌中砷的回收·····	(194)
6.7	湿法冶锌浸出渣的处理技术研究·····	(201)
参考文献	·····	(203)



第1章 概述

全球砷矿资源探明储量的 70% 集中在中国。砷主要来源于砷和含砷矿石的开采、选矿、冶炼加工等，以及在工农业生产和应用过程中形成的二次砷污染。砷及其化合物是臭名昭著的工业毒物，被认为是致癌、致畸、致突变的“三致物质”。作为有色冶炼的副产品，砷及其化合物不但污染环境，而且影响有色金属工业的发展。

据 2010 年环境统计数据，我国各行业工业废水中砷排放总量达 118 吨。据中国有色金属工业协会对全国主要有色金属企业（包括锡、锑、汞工业企业）统计，2001—2009 年有色金属工业废水排放总量已达到 25.57 万吨，砷污染物达到 841 吨。我国砷污染形势严峻。

自然界中砷大多以硫化物形式夹杂在锡、金、铜、铅、锌、镍、钴矿中。据《〈砷污染防治技术政策〉编制说明》介绍，截至 2003 年年底，我国累计探明砷矿资源储量为 397.7 万吨，保有储量为 279.6 万吨，其中 87.1% 的保有储量以共生、伴生砷矿形式存在。我国砷资源主要伴生在锡、金、铅、锌、铜等矿产资源中。共生、伴生砷的金属矿中砷与主金属含量的比值相对较高，据估算，含砷金矿开采 1 吨金会带出 1732 吨以上的砷，含砷锡矿开采 1 吨锡会带出 1 吨左右的砷。据不完全统计，目前堆存的固体废物已达 200 亿吨，且每年以几亿吨的速度在增加。2000 年，我国尾矿排放量就达 6 亿吨左右，但尾矿综合利用率仅为 7%，大量尾矿只能堆放在尾矿库或一些自然场地中，不可避免地带来了一系列的问题。

我国矿产资源共生、伴生组分丰富。在原矿破碎和输送过程中，会损失一部分矿产进入周围环境中；在金属矿分级过程中，主金属被分级出来，而伴生的砷等常弃于尾矿中。据统计，全国约 70% 的砷采出量废弃于选矿尾砂中，只有 20% 左右进入冶炼厂，而进入冶炼厂的砷只有 70%~75% 进入产品中。一些单独砷矿或伴生砷的有色金属矿区的尾矿中砷含量非常高，是一个潜在的巨大砷污染源。

有色金属冶炼过程中，铜、铅、锌、锡等矿石的冶炼是最重要的砷污染源。一般情况下有色金属精矿中的砷含量见表 1-1。

表 1—1 有色金属精矿中的砷含量

有色金属精矿	Cu	Pb	Zn	Sn
As（％）	0.19～1.88	0.46	0.34～0.625	0.5～1.65

有色金属矿石中砷以含砷废气（烟尘）、废渣、废水形式进入环境，这部分砷量相当大。据不完全统计，每年随精矿进入冶炼厂的砷总量已超过 8 万吨，由于砷产品市场非常有限，致使金属砷价格长期低迷，回收的砷不足进厂总砷量的 10％。有色金属矿提取过程中，除个别厂家以 As₂O₃ 形式回收少量砷外，大量含砷废物以堆存或“三废”形式排放，有不少砷进入废水。火法冶炼中，砷主要以 As₂O₃ 形态挥发进入烟尘。冶炼废气、废水中砷只有少部分被综合利用，最终大部分转化为含砷固体废物，和直接产生的固体废物一起排放或堆积，对周边环境造成严重污染。近年来，我国年产砷渣 50 多万吨，已囤积的砷渣达 200 余万吨，但砷渣的无害化处理和综合利用率低，许多工厂还设置专门仓库堆存含砷物料及砷的副产品，以防止对环境造成污染。

据有色金属工业协会预计，2015 年，我国 Cu、Pb、Zn、Al 等四种基本金属消费量将达到 4380 万吨。根据我国矿产资源需求量预测，到 2015 年，因矿石采选冶炼活动预计将带出 16.84 万吨以上的砷。《有色金属工业“十二五”发展规划》指出，“十二五”期间，精炼铜产量预计将达到 650 万吨、铅 550 万吨、锌 720 万吨、锡 19.1 万吨、锑 11 万吨。预计矿石中砷的采出量和向环境的排放量将进一步增大。在有色金属的开采和冶炼加工过程中，为了可持续发展和保护环境，必须控制和减少砷的排放，而砷污染的控制也变得越来越重要。

1. 1 砷及砷的存在形式

砷（arsenic）是一种以有毒著名的准金属，元素符号 As，原子序数 33，有黄、灰、黑褐三种同素异形体。其中，灰色晶体具有金属性，脆而硬，呈现金属般的光泽，并利于传热导电，易被捣成粉末。单质砷毒性很低，而砷化物均有毒性，且三价砷化物比五价砷化物毒性高。溶解度小的雄黄（As₂S₂）和雌黄（As₂S₃）等砷的硫化物毒性低，而砷的氧化物和盐类绝大部分属高毒类。急性中毒主要为误服三氧化二砷（砒霜）及其他可溶性砷化合物所致；砒霜的中毒量为 0.005～0.05 g，致死量为 0.1～0.2 g。职业中毒少见，某些无机砷化合物可引起人体皮肤癌和肺癌。

砷的密度为 5727 kg/m³，熔点为 817℃（28 atm，即 2.84 MPa），加热到 613℃时可不经液态直接升华成为蒸气，砷蒸气具有一股难闻的大蒜臭味。砷的化合价有+3 价和+5 价，第一电离能为 9.81 eV。

砷在农业、电子、医药、冶金、化工等领域具有特殊用途，主要用于制取杀虫剂、木材防腐剂、玻璃澄清脱色剂等；砷的氧化物——砒霜在制作动植物标本时也常作防腐剂。

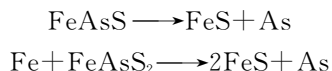
早在20世纪70年代初人们便开始研究砷害问题^[1]，随着贫矿的开采和砷利用的开发，含砷废料的处理从仅为排除砷而形成砷渣即所谓的“固砷”法逐渐被砷的开发利用所代替。就目前而言，“固砷”法不失为一种防止砷污染的简便和有效方法，但由于各种砷渣的利用率低，深埋和堆放不仅浪费资源、增加企业负担，而且最近有关研究表明细菌氧化会促使砷渣溶解于水体，造成环境污染，因此这种方法将逐渐被砷的开发利用所代替。同时，鉴于火法冶炼流程要处理干燥状态的氧化砷，难以确保良好的作业环境，因此开发研究愈来愈重视采用不产生粉尘的湿法冶炼流程作为基本流程。因苏联蕴藏有砷含量较高的各种矿物，故对此研究很多。美国、瑞典及我国等许多国家对此也做了大量的研究工作，得到的产品主要有氧化砷、砷酸铜、砷酸钙或砷酸钠、砷合金等。

游离的砷是相当活泼的。在空气中加热到约200℃时，有荧光出现；加热到400℃时，会有一种带蓝色的火焰燃烧，并形成白色的氧化砷烟。游离砷易与氟和氯化合，在加热情况下与大多数金属和非金属发生反应，不溶于水，溶于硝酸和王水，也能溶解于强碱，生成砷酸盐。砷在地壳中含量并不高，但是它在自然界中到处都有。砷在地壳中有时会以游离状态存在，不过主要还是以硫化物形式存在，如雌黄（As₂S₃）、雄黄（As₂S₂）和砷黄铁矿（FeAsS）；无论何种金属硫化物矿石中都含有一定量砷的硫化物，比如硫化铜矿和硫化铅矿中就含有不少的砷。因此，人们很早就认识到砷及其化合物。

砷是水体的自然成分，能被水生生物所富集。海洋生物所富集的砷比淡水生物所富集的砷要多得多。此外，水生植物所富集的砷也比水生生物食物链中较高级的成员所富集的砷要多得多。土壤中的砷进入陆生生态系统造成污染。与砷在水生生物食物链中富集作用相比，农作物中的积累作用要大得多，因为砷是植物强烈积累的元素。

经过分析，在中国商代时期的一些铜器中就有砷，其含量有的高达4%。铜砷合金中含砷约10%时呈现白色，称为白铜，有锡存在时含砷少一些，也可得银白色的白铜。

砷的生产方式：将砷黄铁矿和硫砷黄铁矿与废铁一起隔绝空气加热（650℃~700℃），砷便升华出来。其反应式为：



可在空气中直接加热贫矿或矿渣，使As₄O₆挥发出来，收集后再用焦炭在700℃~800℃下还原得到砷。因为砷矿常和镍、铜、锡、铅矿共存，所以砷的氧

化物也可从提取上述金属的烟道灰中得到，还可以从铜和铅的阳极泥中提取。

制备杂质在 1 mg/kg 以下的超纯砷时，最难除去的杂质是锑和硫。因此，一般将砷先在 H_2 中提纯，再采用下列方法进一步提纯：

- (1) 从熔融的铅的溶液中升华（大部分硫作为硫化铅留下）。
- (2) 熔融的砷在高压下结晶。
- (3) 将砷转化为胂 (AsH_3)，再经碱洗涤、干燥后，在 $600^\circ C$ 下分解成砷。

在制备胂的过程中所混入的杂质为其他氢化物，如硫化氢 (H_2S)、硒化氢 (H_2Se)、锑化氢 (SbH_3) 等。精制时，可先用液氮冷却进行液化分馏，再用氢氧化钾水溶液洗涤，最后通过 $CaCl_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 P_2O_5 等。所得到的精制胂在加热至 $600^\circ C$ 以上的石英管里热分解，可以得到高纯度砷，纯度在 99.999% 以上。 AsH_3 在 $280^\circ C$ 以上几乎是 100% 热分解，为使其分解完全，最好能在石英管的加热层中填充石英制的拉西环填料。

砷也可以由三氧化二砷跟碳反应制得，即气相还原法：将备有气化段、反应段、析出段三个电炉的装置组装起来，中央反应部分是内径为 20~25 mm 的石英管，在其中装入经真空加热排掉气体的木炭，两端用石英棉堵住，在石英管气化段处放入三氧化二砷，并以 400~500 mL/min 的速度通入经提纯的氮气；将气化段保持在 $400^\circ C$ 、反应段 $650^\circ C$ 、析出段 $350^\circ C \sim 400^\circ C$ ，经反应约 1 h，析出单质砷，再经蒸馏，即制得砷成品。

砷的同位素：砷只有一种稳定的同位素 ^{75}As （目前已经知道 22 种砷的同位素，但稳定的同位素只有这一个），其他都不稳定，半衰期很短。其中， ^{72}As 和 ^{74}As 可作正电子源。 ^{76}As 和 ^{77}As 是 β 射线源，适用于衡量实验和活性分析。

自然界中处处有砷，如火山喷发、含砷的矿石。在工厂中，砷是冶炼铅、金、锌、钴、镍等的副产品，其他有可能的砷暴露如下：

- (1) 自然界：含砷的矿石，地下水。
- (2) 商业产品：木材保存、杀虫剂、除草剂、防真菌剂、棉花干燥剂、油漆及颜料、含铅汽油。
- (3) 食物：酒（如栽培的葡萄喷洒含砷的农药）、烟草、海产品（尤其是贝类）。
- (4) 工厂：燃烧石化燃料、燃烧用砷化铜处理过的木材；电子产业、金属合金生产企业和兽皮制作企业等在生产过程也会出现砷暴露问题。
- (5) 药物：治疗阿米巴痢疾、阴道滴虫病、丝虫病等的卡巴肿 (carbarsone)。

砷有三种存在形式：不带价 (As)，三价砷，五价砷。其化合物对哺乳动物都有毒，毒性大小由价数的不同，有机还是无机，气体、液体还是固体，以及溶解度高低、粒径大小、吸收率、代谢率、纯度等来决定。

一般而言，无机砷比有机砷的毒性大，三价砷比五价砷的毒性大，但是我们对不带价的砷的毒性了解还很少。砷化氢的毒性和其他的砷都不同，可以说它是目前已知的砷化合物中毒性最强的一种。

自从半导体产业大量使用砷化镓（也用于激光、光电产业），砷化氢的使用量也日渐增多。当酸或有还原能力的物质碰到含砷的其他化合物时就会产生砷化氢，即使该物品中含砷量很低。

对一般人而言，砷的摄取多来自食物和饮水。鱼、海产品、藻类中含有砷甜菜碱和砷胆碱，这些化合物对人体毒性低而且容易排出体外。饮用水的污染曾在美国、德国、阿根廷、智利、英国以及我国台湾地区（乌脚病）发生过。

砷会成为臭名昭著的毒素是因为砷容易接触，在过去就有小朋友误食含砷的杀虫剂，或是在经过砷化铜处理的木头家具附近玩耍时因皮肤接触而导致砷中毒。

1.2 含砷的矿物

砷广泛分布于自然界，但在地壳中的含量低。全世界砷储量在 200 万吨左右，在已探明的砷资源中，中国占 70%，居世界首位。主要分布于广西、云南、湖南三省，占全国总储量的 65.7%^[2]。已知含砷矿物有 150 多种，主要为毒砂和砷黄铁矿，还有自然砷、雄黄、雌黄等。毒砂和砷黄铁矿大多见于高温和中温热液矿床，并且常常与黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、辉锑矿、方铅矿、闪锌矿、斑岩型铜矿、锡石等硫化矿物和贵金属金银密切共生。此外，硫砷铜矿和斜方砷铁矿也较常见。据统计，世界上有 15% 的铜矿资源砷铜比为 1:5，有 5% 的金矿资源砷金比达 2000:1。而几乎在所有的情况下，砷都是不希望有的杂质。选矿中砷的存在，不仅影响了精矿产品的质量，不利于销售，同时也影响了后续的冶金处理过程，并带来了严重的环境问题。随着环境立法的日趋完善与严格，冶炼精矿产品中所允许的砷含量也日趋降低。

大量砷的产出是铜、铅熔炼的副产物。按 1 吨铜储量产 6.5 kg 砷，1 吨铅储量产 0.8 kg 砷估算，世界上铜、铅储藏量中含砷量约为 210 万吨。若回收 50%，能产砷 100 多万吨^[3]。这些数据表明，砷是伴随着有色重金属冶炼、贵金属冶炼以及处理黄铁矿精矿生产硫酸时常见的副产物，但在大多数情况下能使砷转变为商品的太少。有色金属生产中排出的总砷量已经超过了砷产品的消耗量，大量的砷以烟灰和残渣的形式保存下来。

1.2.1 自然砷

自然砷是指以自然状态出现的一种矿物，晶体相当罕见，在自然界中多以块

状、肾状、钟乳状的集合体出现，且常呈同心圆构造。新鲜者呈锡白色，若暴露于大气中，颜色会逐渐转为暗灰色。条痕锡白色、密度大 ($5600\sim 5800\text{ kg/m}^3$) 为其重要特征。自然砷除了主要成分砷 (As) 外，常含有少量的锑、银、铋、金和铁等元素，因含有大量的砷，所以是一种剧毒的物质。此种矿物在自然界并不多见，主要产在火成岩组合与构造环境的热液矿脉中，可作为砷的原料，但并非砷的主要来源。

1.2.2 毒砂

在中国，毒砂常产于钨锡矿脉中，与黑钨矿、锡石共生，主要分布于湖南、江西、云南等省。德国的弗赖贝尔格、英国的康沃尔、加拿大的科博尔特等矿床中均有较多毒砂产出。

毒砂的成分为铁砷的硫化物 (FeAsS)，所以又称砷黄铁矿；含砷达 46%，是制取砷和各种砷化物的主要矿物原料。中国从毒砂 (旧称白砷石) 中制取砒霜 (As_2O_3) 的历史悠久。毒砂为单斜或三斜晶系，晶体呈柱状，集合体呈粒状或致密块状，锡白色，金属光泽，莫氏硬度 $5.5\sim 6$ ，密度 6200 kg/m^3 ；敲击时发出蒜臭味；产于高温或中温热液矿床中，是金属矿床中分布最广的原生砷矿物；在地表易风化成臭葱石 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)；常含钴，当含钴高时称钴毒砂。毒砂是分布最广的一种硫砷化物，钴毒砂除可以作为提取砷及制造砷化物的原料外，还可以用来提取钴。

1.2.3 雄黄石

雄黄 (As_2S_2) 在矿物质中时，其质地很软，像泥一样，而一旦接触空气，马上就会变得很硬。它可以是一种观赏石，还可以雕刻成各种工艺品、挂件等，且由其制作的挂件可以预防某些虫子，如寄生虫。据中医典籍记载，雄黄性辛、温，有毒，一般用于治疗痈肿疔疮、哮喘、疟疾等病症，也可以制成膏药用于治疗蛇虫咬伤。雄黄置于阳光下曝晒，会变为黄色的雌黄，所以保存时应避光以免受风化；当其加热到一定温度后在空气中可以被氧化为剧毒的三氧化二砷，即砒霜，所以要置于阴凉处妥善存放。雄黄一般不作为提取砷及制造砷化物的原料。

1.2.4 雌黄石

雌黄 (As_2S_3) 有矿物和药物两种形态。药物形态为硫化物类矿物雌黄的矿石，呈不规则的块状或粒状集合体，深红色或橙红色，条痕淡橘红色，晶面有金刚石样光泽；质脆，易碎，断面具树脂样光泽；微有特异的臭气，味淡。精矿粉为粉末状或粉末集合体，质松、脆，手捏即成粉，呈橙黄色，无光泽。雌黄的晶体属单斜晶系的硫化物矿物，单晶体呈板状或短柱状，集合体呈片状、肾状、土

状等；板状解理极完全；莫氏硬度为 1.5~2，密度为 3490 kg/m³；柠檬黄色，条痕鲜黄色，油脂光泽或金刚光泽；与自然硫相似，但自然硫不具完全解理。雌黄是典型的低温热液矿物。大多数的雌黄和雄黄一起在低温热液矿床和硫质火山喷气孔产生，所以雌黄是雄黄的共生矿物，有“矿物鸳鸯”的说法。

1.2.5 黄铁矿

黄铁矿化学成分为 FeS₂，是提取硫、制造硫酸的主要矿物原料，其晶体属等轴晶系。黄铁矿成分中通常含少量钴、镍和砷，具有 NaCl 型晶体结构；常有完好的晶形，呈立方体、八面体、五角十二面体及其聚形。立方体晶面上有与晶棱平行的条纹，各晶面上的条纹相互垂直；集合体呈致密块状、粒状或结核状。其色泽为浅黄（铜黄）色，条痕为绿黑色，具有强金属光泽，不透明，无解理，参差状断口。莫氏硬度较大，达 6~6.5，小刀刻不动。密度为 4900~5200 kg/m³。在地表条件下易风化为褐铁矿。

有趣的是，由于黄铁矿外观与黄金类似，被称为“愚人金”。如何识别它和黄金呢？只要拿它在不带釉的白瓷板上一划，看划出的条痕（即留在白瓷板上的粉末）就能分辨真假了。金矿的条痕是金黄色的，黄铁矿的条痕是绿黑色的。用手掂一下，手感特别重的是黄金，因为自然金的密度为 19300 kg/m³，而黄铁矿只有 4900~5200 kg/m³。另外，灼烧也可以辨别，即灼烧时黄铁矿会发出刺激性气味（SO₂）。黄铁矿是分布最广泛的硫化物矿物，在各类岩石中都可出现。黄铁矿还是一种非常廉价的古宝石。在英国维多利亚女王时代（1837—1901），人们都喜欢饰用这种具有特殊形态和观赏价值的宝石。它除了用于磨制宝石外，还可以做珠宝玉器和其他工艺品的底座。

1.2.6 磁黄铁矿

磁黄铁矿是红砷镍矿族中一种铁的硫化矿物，它的含硫量高达 40%，因此可以用来制作硫酸。而当其中的镍含量很高时，便可从中提炼镍。磁黄铁矿有金属般的光泽，为暗青铜黄色带红，一般呈块状产于铜镍硫化矿床中。磁黄铁矿如果在地表，则容易风化而变成褐铁矿。

磁黄铁矿具有一个相当特别的性质，即磁黄铁矿的组成特殊，其化学式为 Fe_{1-x}S（x=0~0.17），亦即矿物当中的硫含量变化大约可达 20%，若换算成原子数的话，每 50 个铁原子就有 50~55 个硫原子同时存在。在自然界中，具有铁磁性的矿物除了磁黄铁矿外，还有磁铁矿（Fe₃O₄）、磁赤铁矿（γ-Fe₂O₃）和钛磁矿（FeO-TiO₂-Fe₂O₃）。这些矿石在中国古代泛称为“慈石”，亦即今日的磁石。不过在秦汉以前，中国的典籍里并没有“磁”这个字，那么“慈石”这个名字是什么意思呢？东汉高诱说：“石，铁之母也。以有慈石，故能引其子；

石之不慈也，亦不能引也。”换句话说，中国古人以“慈母爱子”比拟磁石吸铁的现象，所以称磁石为“慈石”。磁黄铁矿的结晶可能出现的对称形态有二：当硫含量较低，化学组成趋近 FeS 时，晶体结构呈六方对称；当硫含量较高时，晶体结构则呈单斜的对称形态。在自然界中，有时我们可以见到这两种结构在同一个磁黄铁矿中出现。不过仔细想想，毕竟这是两种不同的晶体结构，而且也算是不同的化学组成，所以事实上，磁黄铁矿应该可以算是两种矿物的集合体，只是矿物学家仍将它们视为同一个矿物。磁黄铁矿一如其名，是具有磁性的矿物，也是自然界中仅次于磁铁矿的最常见的磁性矿物。利用磁性，我们可以简单地将磁黄铁矿与黄铜矿、黄铁矿、镍黄铁矿以及白铁矿等外形颜色相近的硫化物矿物区分出来；不过事实上，每个磁黄铁矿矿石的磁力大小并没有一致性，有的磁力强，有的磁力弱，磁力的大小取决于矿物内部结构中鉄空缺的多寡，空缺越多，矿石磁力越强。在陨石中，就有不具有磁性的磁黄铁矿变种被发现，别名为“陨硫铁”或“硫铁矿”。磁黄铁矿导电性高，且略具磁性，其磁性除与本身的成分有关外（通常含鉄愈多，磁性愈低），还与结构中鉄的空位分布有关，若空位规则分布，则磁性较强；反之，则磁性较弱。

黄铁矿和磁黄铁矿一样，主要用来制硫酸，而不是炼鉄。制硫酸时，矿物中所含的砷主要将进入焙烧的烟气，进而进入废水，在净化废水时提取和利用砷。

1.2.7 辉锑矿

辉锑矿是锑的硫化物 (Sb_2S_3) 矿物，含锑 71.69%，是锑最重要的矿石矿物。辉锑矿晶体属正交（斜交）晶系，常见形态特征鲜明，单晶具有锥面的长柱状或针状；柱面具有明显的纵纹，一般呈柱状、针状、放射状或块状集合体；板面解理完全；集合体呈块状、粒状或放射状；铅灰色，金属光泽，莫氏硬度为 2，密度为 4600 kg/m^3 ；性脆，易熔，蜡烛加热即可熔化；常与黄铁矿、雌黄、雄黄、辰砂、方解石、石英等共生于中、低温热液矿床，是分布最广的锑矿石。中国是世界上最主要的产锑国，湖南、贵州、广西、广东、云南等省都有辉锑矿床分布，其中湖南新化锡矿山的大型辉锑矿床闻名于世。

1.2.8 金矿

金矿属贵金属矿床之一，其矿床类型很多，且分类方法也不是很统一，主要有以下几种类型：①早前寒武纪含金—铀砾岩型（兰德式）；②含金—石英脉型（玲珑式、穆龙套式）；③糜棱岩带中交代蚀变型（焦家式）；④中生代火山机构中的金—银矿脉型（克里普尔克里克式）；⑤细粒浸染金矿型（卡林式）；⑥鉄—金建造（东风山式或霍姆斯塔克式）；⑦金—砷建造（科奇卡尔式，俄罗斯南乌拉尔）；⑧含金块状硫化物型（马山式或赫姆洛式）；⑨砂金矿等。此外，还有

斑岩金矿（团结沟式或祁雨沟式）、钨—铋—金建造（沃溪式）和金—铜—石英脉（铜井式）等。在其他类型，如块状黄铁矿矿床，斑岩铜矿床，铜—镍硫化物矿床，矽卡岩型铁、铜、多金属矿床等矿床中，金作为副产品也很重要。金的主要矿石矿物以自然金为主，金银矿、碲金矿及针碲金矿等次之。金矿的形成时代虽以前寒武纪最为重要，但在我国多与显生宙构造—热事件有关。与金矿有关的围岩可以多种多样。金矿化与多种岩浆岩有成因联系，但与花岗岩类和煌斑岩关系最为密切。

1.2.9 银矿

银矿也属贵金属矿床。重要的独立银矿床有产于碳酸盐岩石、含有机质页岩、千枚岩及片岩和蚀变的火山岩中的中、低温及低温热液脉状银矿床、金—银矿床、含银的方铅矿矿床和黝铜矿矿床。矿石矿物有自然金、自然银、辉银矿、深红银矿、淡红银矿、脆银矿及含银的方铅矿和黝铜矿等。其他的含银矿床有锡—银矿床、含铜砂页岩矿床、各种铅锌矿床以及五元素建造矿床、重晶石—银—钴矿床等。工业矿物主要有自然银、辉银矿、硫铜银矿、铋银矿以及含银的方铅矿和含银的黝铜矿等。

除上述矿床外，黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、斑岩型铜矿和锡石中也含有大量的砷，在开采和冶炼这些有色金属时，砷可以是副产品，但也是主要的污染物，在后面的章节中将分别介绍这些矿石。

1.3 砷的化合物

单质砷不溶于水、醇或酸类，毒性较弱。自然界中的单质砷很少见，多数以化合物的形式存在。砷化合物有三价和五价两种，无机砷和有机砷都有毒性，其中三价砷的毒性较五价砷强。

1.3.1 含砷的无机化合物

1.3.1.1 砷的氢化物

昔日马氏（Marsh）和古氏（Gutzeit）试砷法都是通过 AsH_3 的反应确定的，今天 AsH_3 也是半导体生产用气体，可以说 AsH_3 在过去和现在都是引人注目的化合物。 AsH_3 是一种无色的、有大蒜气味的剧毒气体，能溶于水和多种有机溶剂，不稳定，加热到 $250^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 就分解为单质砷；可由金属砷化物水解或用强还原剂还原砷的氧化物制得。其反应原理如下：

