

An illustration at the top of the book cover depicts an industrial landscape with various structures including chimneys, a bridge, and buildings, rendered in a stylized, woodcut-like manner.

工業礦物原料叢書

砷

查依采夫 西迪科夫
茹爾洛夫 合著

149
R

地質出版社

工業礦物原料叢書

砷

查依采夫
西迪科夫 合著
茹爾洛夫

地質出版社

1955·北京

本書係根據蘇聯地質部礦物原料研究所主編的“對礦物原料之質量方面的工業要求叢書”(Требования промышленности к качеству минерального сырья)(爲簡便起見,我們簡稱“工業礦物原料叢書”)第44冊“砷”(выпуск 44, Мышьак)而譯出的,蘇聯查依采夫(Л.С. Зайцев)、西迪科夫(С. Ш. Ситдыков)、茹爾洛夫(Н. Л. Журлов)著,蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат)1947年出版。

本書由黃德華同志翻譯,經地質部編譯出版室周復同志校訂。

工業礦物原料叢書 第十五號

書號0121

砷

25千字

著者 查依采夫 西迪科夫 茹爾洛夫
譯者 黃 德 華
出版者 地 質 出 版 社

北京安定門外六鋪炕

北京市書刊出版業營業許可證出字第零伍零號

發行者 新 華 書 店
印刷者 北 京 市 印 刷 一 廠

北京西便門南大道一號

印數(京)1—4000 一九五五年一月北京第一版
定價 2500 元 一九五五年一月第一次印刷
開本31''×43'' $\frac{1}{2}$ 1 $\frac{1}{4}$ 印張

目 錄

原 序

一、總述	5
二、砷的各種礦物	6
三、砷礦床的工業類型	14
四、砷礦石及精礦的加工	25
五、砷礦石的選礦	28
六、對砷礦石的質量要求	30
七、礦石質量的試驗	32
八、最重要的技術經濟資料	34
參考文獻	

原 序

這套叢書的任務，是爲了幫助地質工作者對於礦物原料質量進行評價；針對着這個任務，本叢書主要是敘述各個工業部門對各種礦物原料及其加工產品所提出的技術要求。

書中所列敘的技術定額均附有說明及技術根據，這就大大的便於了解各種指標的作用及意義。

本書對於地質學、礦物學、技術樣品的取樣、加工、選礦、經濟學以及野外試驗及實驗等問題，也都約略談到。

這樣，野外地質工作者就有可能於一本小冊子中來找到他們在勘探某種礦產時，有關工業評價上的許多極重要的實際問題的答案。

本叢書擬分冊出版，共分六十冊。其中有五十冊敘述最重要的礦產，其餘十冊是對於根據工業上不同的用途而分類的各種礦物原料的綜合性的敘述。例如磨料、填料、陶瓷原料、光學礦物等。

這樣的小冊子還是初次編印出版，無論是在國內或國外的文獻中，都沒有類似的出版物，書中可能有遺漏、錯誤、含混及其疏忽的地方。編輯部要求所有的讀者對於每一冊書都提出自己的批評和希望。我們將非常感謝，並在再版時很好地考慮這些意見。

本手冊是由蘇聯地質部委託全蘇礦物原料研究所編寫而成。

一、總 述

砷(As)屬於門德雷耶夫週期系中第五族；原子量 74.96，原子序數 33。砷常呈游離狀態或存在於許多化合物中。在化合物中砷是三價或五價；與磷、銻、鉍的化學性質相似。

砷具有兩性元素的性質，但其非金屬性質更強。在化合物中差不多總呈陰離子狀態。

游離狀態的砷，或為非晶質（黑色、褐色和灰色），或為結晶體（金屬色和黃色）。最穩定的結晶形態即所謂金屬砷。砷性脆，鋼灰色，帶有貝狀斷口，在空氣中變黑。比重 5.73，硬度 3.5。沸點（昇華） 616° ，壓力在 35.8 大氣壓時熔點約 818° ，因此砷不熔融而直接昇華。熱容量 0.083 卡/克。

砷的蒸氣無色，驟冷則獲得黃砷，比重 1.97，呈蠟狀，具有不明顯的等軸晶系的晶體，易在空氣中氧化，發光。

金屬砷在空氣中灼熱時，易於氧化，同時散佈蒜臭，生成白砷(As_2O_3)。粉狀金屬砷，或與氧化物混合的金屬砷，燃燒時現藍色火焰，生成白煙狀的 As_2O_3 。不純的白砷，因它含有雜質，稱為灰砷。金屬砷遇硝酸和王水立即氧化生成砷酸(H_3AsO_4)，而與苛性碱熔融時則生成亞砷酸(H_3AsO_3)鹽類。三氧化二砷(As_2O_3)為亞砷酸酐，而五氧化二砷(As_2O_5)為砷酸酐。許多金屬與砷化合生成所謂砷化物，如 AsMe_3 及 AsMe_5 類型的化合物。鹽酸對砷的作用緩慢，僅在空氣中才能發生作用。砷與氫化合生成氣體的 AsH_3 。砷在常溫時能與鹵族元素化合，其化合物為 AsX_3 及 AsX_5 類型。砷在高溫時能與硫化合。此外，砷能與有機根結合，生成一系列複雜的衍生物。砷

與金屬成各種合金，其脆性和硬度增高，而導電性減低。

所有砷化物均有毒，特別是揮發化合物 AsH_3 。

砷及其化合物的用途：

1. 在農業方面，用於防止害蟲，作為種子及其他部分的殺蟲劑。
2. 在矽酸鹽工業方面，用於使玻璃脫色。
3. 在冶金方面，冶煉各種合金（打獵用的槍彈、青銅等）。
4. 在軍用化學工業方面，製取軍用毒藥，而在烟火製造業方面，可製各種顏色（黃、紅、綠）的花火。
5. 在罐頭工業方面，可用於消滅微生物，作防腐劑及其他。
6. 在顏料工業方面，可製鮮艷的黃色、紅色、綠色三種塗料。
7. 在化學藥品工業方面，可製醫治瘧疾的藥品和藥劑。

砷在其無機化合物中可用銻的化合物代替，有時可用磷的化合物代替。

在農業上，用以防止害蟲的砷化物，可用下列諸物代替：尼古丁、阿那培新·硫酸鹽、氯化鋇、мериттоль、矽氟化鈉、甲醛水、硫化二苯胺等。

二、砷的各種礦物

自然界中，砷常以下列形態出現：(1)自然砷；(2)硫化物及氧化物；(3)砷酸鹽；(4)硫代砷酸鹽；(5)砷呈非金屬出現的化合物（有時代替硫）。

1. 自然砷極為少見，並沒有工業價值。
2. 在一般的硫化物及氧化物中，砷常作為陽離子而存在，例如雄黃(AsS)。
3. 在砷酸鹽中，砷為三價陰離子(AsO_4''')的組成部分，但有時部分地被磷(P)代替。與Fe, Pb, Zn, Bi, Co, Cu, U, Ca, Mg化合時，生成約60種礦物，如毒石($2\text{HCaAsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、玫瑰砷鈣石 $[(\text{Ca}, \text{Co}, \text{Mg})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、砷鐵礦 $[\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 、臭葱石 $[\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 等。
4. 在硫代砷酸鹽中，砷為三價或五價陰離子(As_mS_n)的組成部分，有時局部被Sb及Bi代替。生成約35種化合物，如脆硫砷鉛礦($\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$)、淡紅銀礦($3\text{AgS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$)、砷黝銅礦($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{AsS}_3$)、硫銻銅銀礦及硫砷銅礦等。
5. 在砷化物中，砷以各種價的非金屬出現，有時局部被硫代替，如斜方砷鐵礦(FeAs_2)、毒砂(FeAsS)及砷鉑礦(PtAs_3)等。

砷礦物的生成，決定於溫度、壓力及其所遇離子的結合等條件。在深成礦物中，主要是最穩定的三價化合物（硫代鹽及硫化物）。在淺成情況下，五價砷以 As_2O_5 形態出現，但此化合物較不穩定。

必須着重指出：砷化物的顏色十分優美，特別是三價化合物。

含砷礦物的一般數量超過120種。含砷礦物的簡單描述見表1（工業砷礦石）及表2（綜合礦石）。

費爾斯曼(A. E. Ферсман)指出了砷礦物的溫度分度如下（表3）。

溫度在400—100°之間，距岩漿源地（多半是酸性岩漿）

工業砷礦石

礦物名稱	化學式及化學組成	硬 度	比 重
雄 黃	AsS As—70.1% S—29.9%	1.5—2.0	3.5—3.6
雌 黃	As ₂ S ₃ As—60.98% S—39.02%	1.5—2.0	3.4—3.5
毒 砂	FeAsS Fe—34.4% As—46.01% S—19.65%	5.5—6	6.0—6.2
斜方砷鐵礦	FeAs ₂ Fe—27.24% As—72.84%	5.0—5.5	7.1—7.4
臭 葱 石	FeAsO ₄ ·2H ₂ O As ₂ O ₅ —49.8% Fe ₂ O ₃ —34.6%	3.5—4.0	3.1—3.2
毒 石	3HCaAsO ₄ ·5H ₂ O CaO—24.88% As ₂ O ₅ —51.12%	2.0—2.5	2.73
土 砷 鐵 礬	n(FeAsO ₄)·m(FeSO ₄) +9H ₂ O 有Ag,Pb,Sb,P雜質	約2.0	約2.8
毒 鐵 礦	3Fe ₂ (AsO ₄) ₂ · 2Fe(OH) ₆ ·12H ₂ O	2.5	2.9—3.0
斜方砷鐵礦	(Ca ₃ Fe ₂)(AsO ₄) ₂ · 2Fe(OH) ₆	1.0—2.0	3.8—3.9
砷 華	As ₂ O ₃ As—75.78% O—24.22%	1.5	3.69—3.72

中的砷礦物

表 1

晶 系	顏 色	光 澤	其 他 性 質
單 斜	血 紅	脂 肪	性脆，貝狀斷口，檸檬黃條痕。 不均勻的透明度
單 斜	檸檬黃 金 黃	脂 肪 珍 珠	柔軟，檸檬黃色條痕，透明。 加熱至60°以上變紅
斜 方	銀 白	金 屬	性脆，有不平坦斷口，呈緻密 粒狀體及浸染體
斜 方	白	金 屬	易昇華，性脆，呈緻密粒狀整 塊體及浸染體
等 軸	蔥綠色至黑 色或褐色	玻 璃， 半 透 明	呈緻密泉華狀，有時是多孔體， 有毒
單 斜	無 色 或 白 色	半 透 明	
—	淡 綠	—	
—	污 綠 色	脂 肪	
—	黃 褐	—	
等 軸	白	暗 淡	在原生礦物上呈粉塊狀，有毒

礦物名稱	化學式及化學組成	硬 度	比 重
砷 鎳 礦	NiAs_2 As—71.88%	5.5	6.4—6.8
紅 砷 鎳 礦	NiAs As—56.1%	5.5	7.4—7.7
輝 砷 鎳 礦	NiAsS As—45.54%	5.5	5.95—6.6
砷 鈷 礦	CoAs As—71.8%	5.5	6.37—7.3
輝 砷 鈷 礦	CoAsS As—45.26%	5.5	6.0—6.1
鐵 硫 砷 鈷 礦	$(\text{CoFe})\text{AsS}$ As—43%	5.0	5.9—6.0
砷 鉑 礦	PtAs_2	6.0—7.0	10.6
淡 紅 銀 礦	$3\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ As—15.1%	2.0—2.5	5.5—5.6
砷 黝 銅 礦	$3\text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ 含以下雜質: Ag, Fe, Hg, Pb, Bi, Zn, Co, Ni, Sn等	3.0—4.0	4.4—4.9
硫 銻 銅 銀 礦	$9(\text{Ag}_2\text{Cu}_2)\text{S} + (\text{SbAs})_2\text{S}_3$		
硫 砷 銅 礦	$3\text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5$	3.0	4.36—4.47
砷 鉛 礦	$\text{Pb}_5\text{ClAs}_3\text{O}_{12}$	3.5—4.0	7.19—7.25
砷 鐵 礦	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		
鈷 華	$\text{Co}(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		
鎳 華	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		
鎂 鎳 華	$(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co})_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$		
水 砷 鋅 礦	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$		
橄 欖 銅 礦	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$		
毛 銅 礦	$\text{HCuOAs}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$		

中的含砷礦物

表 2

晶 系	顏 色	光 澤	其 他 性 質
六 方	錫 白 具 氧 化 色	金 屬	細粒狀，結構緻密
六 方	光 亮 銅 紅 色	金 屬	褐黑色條痕
—	銀 白	金 屬	緻密塊狀結構
等 軸	錫 白	氧 化 色	有時帶玫瑰色彩
等 軸	銀 白	金 屬 氧 化 色	有時帶淡紅色彩
斜 方	錫 白	金 屬	帶灰色或淡紅色彩
	錫 白	金 屬	化學性質很穩定
六 方	暗 紅	金 剛	半透明，邊緣半透明
等 軸	銅 灰	金 屬	褐色或櫻桃紅色條痕
	鐵 黑		性軟，易折斷，黑色條痕
斜 方	鐵 黑	金 屬	易熔解
六 方	無色至黃色		性脆，帶有貝狀斷口
	靛 藍 色		
	深 紅		
	綠		
	淡 綠		
	蜜 黃		
	污 綠 色		
	淡綠寶石色		

稍遠處，生成的毒砂、硫砷銅礦及砷黝銅礦礦床均具有工業意義。此外，溫度在 $100-60^{\circ}$ 之間生成的雄黃及雌黃礦床意義有限。

其他類型的砷礦床實際意義不大，僅能作為該礦區內有砷存在的標誌。

砷從岩漿熔融體中分泌時，易與鐵及硫化物完全化合；同時在侵入岩中生成硫化物的浸染體，有時穿入圍岩（多半是變質圍岩）中。

極大多數砷礦床與酸性岩漿相連。只有少數礦床生成於基性岩漿中（英屬哥倫比亞的尼克爾-普勒特 [Никель-Плэт] 及加拿大的蕭德貝里 [Сёдбери] 往往有砷鉍礦）。

在斑岩、長英岩及鈉長石岩類型的脈狀岩漿岩中，常發現有顯然是高溫生成的毒砂浸染體。

砷礦物按照相的分佈（據費爾斯曼）

表 3

地 質 相	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
溫 度		900°		600°				350°				100°
礦脈中的 伴生礦物	砷化物				毒砂							
					砷的硫代鹽 (Ag, Co, Ni)							
					雄黃							
					砷酸鹽							
					自然砷							
	石英				石英				(Ca, Mg, Fe) 碳酸鹽			
									重晶石		方解石	

在偉晶岩中，砷礦物極少。從氯化溶液及熱水溶液中析出的砷礦物生成具工業儲量的礦床，成礦溫度在接觸礦床至低溫熱液礦床之間。

接觸礦床常含砷礦物。它們大概是在矽鹼矽酸鹽、磁鐵礦、磁黃鐵礦和黃銅礦形成之後沉澱而成的。砷在高溫時期的代表礦物有毒砂 (FeAsS) 及斜方砷鐵礦 (FeAs_2)，有時是輝砷鈷礦 (CoAs) 及紅砷鎳礦 (NiAs)。

接觸礦床與深成熱液礦床相近似，在後種礦床中也發現有同樣的砷礦物。隨着溫度的降低和轉向中溫熱液時期，砷的性能開始變化。如前一樣，生成鐵、鈷及鎳的砷化物，但是與其伴生的還有黝銅礦類型的硫代鹽（硫砷銅礦等）。越靠近低溫熱液地帶，砷化物的數量逐漸減少，鈷及鎳完全消失，出現雄黃 (As_2S_2)、雌黃 (As_2S_3)，有時出現脆硫砷鉛礦 [$\text{Pb}(\text{AsS})_2$] 及紅砷礦 (FeAsS_2)。

在淺成帶範圍內，砷的原生化合物易被破壞，生成砷酸鹽類型的化合物——臭葱石、土砷鐵礬等。

因此，當砷礦物生成時，具有主要實際意義的乃是 400—300—200° 間的溫度。溫度較高時，在含有毒砂的礦石中，出現金、錫、鎢及微量的鋅和鉛。在 200—100° 間，生成銅和銀等的複雜硫代鹽類。伴生礦物為重晶石、方解石及其他碳酸鹽。

較低溫類型的雄黃及雌黃礦床在工業上意義較小。這些礦床的生成與熱液相連，如在外高加索，那裏砷化物的伴生礦物是碳酸鹽，在堪察加，那裏溫泉中含砷達 400 毫克/升。

鐵帽及硫化物礦床的上層中砷酸鹽數量雖然也很多，但均無實際意義。

三、砷礦床的工業類型

在劃分砷礦石及砷礦床的工業類型時，正如對其他金屬礦物^①一樣，必須注意它們在礦業開採、技術操作和地質學三方面的特徵。

就礦業開採方面看，最重要的特徵是：形狀、產狀、礦體大小、礦化類型、組份、礦石質量及圍岩的性質。

砷礦床常見的有脈狀、袋狀、瘤狀、不規則礦體及浸染體。橫斷面不大，深度頗大，因而開採工作只能及於有限的範圍。圍岩通常是堅固而穩定。礦石存在於相當軟和不穩定的岩石內的情況不多。

就技術操作方面看，主要的特徵是，砷的含量及複雜性。當選擇決定於設備繼之於企業性質的礦石加工方式時，礦石中砷的含量具有決定意義。

實際上，砷礦石分為貧、中、富三種。貧礦石含砷量在2—6%以下，以選礦裝置選出。中等礦石含砷量為8—15%，經手選後直接送爐加工。富礦石即所謂在礦床中佔體積不大的“塊狀礦石”，也是直接送爐。

根據上述礦業開採、技術操作及地質學方面的特徵，砷礦石本身的工業類型實際上可分為四種（參看表4）。

① 參看“銅”和“多金屬礦石”兩書。

蘇聯的砷礦石及砷礦床的概述

(按照工業類型)

1. 雄黃-雌黃礦石

總述 雄黃及雌黃礦石主要是礦化了的沉積砂岩和片岩，有時是變質岩，很少為噴出岩及火成岩。因為礦化程度的不同，有由緻密礦石至浸染體及粉膜的過渡現象出現。

緻密雄黃礦石呈下列形狀：脈狀或不規則體、扁平體、層狀礦巢、細脈、網狀脈及礦株。

金屬礦物——雄黃及雌黃——存在於各種變體中，有時與輝銻礦及辰砂伴生。

雄黃礦床常有發現，但具有工業含量者不多。雄黃礦石易於在工作面上手選，其一般含量達 10%。

雌黃礦石的一般含量低於 5%，在工作面上難用手選，因此必須在選礦廠中選出。

結構特徵 雄黃-雌黃礦石可分為兩種類型：1. 在層狀礦脈中，礦石的特點為雄黃、石英及碳酸鹽填充空洞和裂縫，具標準條帶狀結構，有時帶有雌黃的粉膜及其他附生礦物的晶體。2. 在岩石的裂縫脈及扭曲帶中，礦石係圍岩部分被金屬礦物不平衡替換的結果。在所謂乾凍膠中，砷的含量分配得極不平均——從微量至 30—35%。

技術加工 具有一般含量高於 6—7% 的雄黃-雌黃礦石，可直接送焙燒爐。含量少於 5—6% 的礦石需要選礦。由於礦石的顏色顯明，在工作面上極易選出。雜質及在雄黃-雌黃礦床中遇到的其他組份是不加利用的，但它們的存在並不妨礙提取砷的冶煉過程。雄黃-雌黃的貧礦石需要選礦，如有黏土存

蘇聯砷礦石及砷礦床的工業類型

表 4

砷礦床的工業名稱	基 本 特 徵			地 質 特 徵	
	礦 業 開 採 特 徵		技 術 特 徵	金 屬 組 合	岩 圈
	形 狀	產 狀			
雄黃及雌黃礦床	扁平體及礦株	充填裂縫	自貧至富	As, Se, Sb (Hg 很少)	片岩及砂岩 很少噴出岩 低溫熱液
毒砂礦床	礦脈, 層狀 礦體及礦巢	充填裂縫及 火成岩與石 灰岩接觸	自貧至富	As, Bi (Au 及 Ag 很少)	各種沉積岩 及火成岩 交代中溫熱液接觸
金一砷礦床	礦脈及浸染 體	充填裂縫	富	Au, As, Ag	主要為火成 岩 熱液
多金屬一砷礦床	礦脈及層狀 礦體	充填裂縫及 接觸	貧	Cu, As, Zn, Pb	火成岩及沉 積岩 熱液