



＞ 砷 视觉中国 / 供

拨开迷雾 走出误区 ——重新认识砷

□ 文图 / 张 超

作者简介 张超，地质矿产工程师，从事地学研究及地学科普工作。

古装剧中常出现这样一种毒药，所有人都对其避之而不及、谈之而色变，这种毒药就是砷（As）的化合物——砒霜。

砒霜被称为“毒药之王”，名气非常大，在历史传奇中有很多与它相关的奇闻逸事。清德宗光绪帝驾崩时只有 38 岁，研究人员在他的遗骨、衣物、头发中发现砷含量异常，有学者认为他死于砒霜中毒。在 19 世纪的欧洲，1/3 的犯罪案件都与砒霜有关，宫廷政变、毒杀、慢性中毒，等等。数千年来，它一直被用作杀人工具，豌豆大小的剂量就足以导致人极度痛苦地死亡。

人类利用砷制作毒药的历史长达几个世纪。历史上有很多砷

化合物引发的血案，这也许就是它被称为“万毒之王”的原因。而如今在影视剧中的高出场率，更是令人闻风丧胆。

砷本无毒

砷虽然被人们称为“万毒之王”，而纯净的单质砷是没有毒性的，有毒的大多是砷的氧化物。其中正三价砷比正五价砷的毒性要大得多，前者毒性大约为后者的 60 倍。如果按照化合物类型划分为无机砷和有机砷，那么无机砷的毒性要远远大于有机砷。

砷是一种特殊的非金属元素，它有一个特殊的性质就是加热时不会熔化，而是直接变成气

体。天然的单质砷，有多种同素异形体，如灰砷、黑砷和黄砷等类型，其中灰砷是最稳定的一种，它具有一定金属光泽，这也是其又被称为金属砷的原因。

砷元素可以与其他元素结合形成数百种砷矿物。包括颜色鲜艳的神华，雄黄、雌黄以及砷铅矿、砷锌矿、砷铜矿、砷钴矿、砷钙矿等稀有矿物。

毒药之源

神华与白砒石

神华，俗称砒石，是白砒石的同质多象变体，它们的化学成分都是三氧化二砷。其人工制品就是著名的毒药——砒霜，砒

霜可以由众多砷化物制备而成，如毒砂、砒石、雌黄、雄黄，等等。砷华和白砒石均为无色或白色，有些砷华带有淡黄色或淡红色。二者硬度均较低，都具有解理，被火烧灼时会发出蒜臭味。它们都不是原生矿物，是原生砷矿物在地表受到风化作用和氧化作用而形成的次生产物，所以常与其他砷矿物共生，很少单独产出。它们在自然界中不易保存，数量非常少。二者都是剧毒物质，可作药用以及农业杀虫剂，等等。

三氧化二砷引发的中毒很容易被检测出来，在人的毛发、指甲中均有残留。另外一种剧毒物质鹤顶红其实是古人加工的含杂质的砒霜。而鹤顶红和丹顶鹤并没有关系，只是古人借用其色彩而已。

毒 砂

毒砂，从名字可以猜到它也是一种有毒物质，以前人们称之为“砒石”，它也是古代制作砒霜的主要原料之一。毒砂是一种铁的硫砷化物，化学成分比黄铁矿成分多一个砷。毒砂是分布最广的一种含砷硫化物，是提炼砷及其化合物的主要原料。

用锤子击打毒砂矿物时会发出一股刺鼻的蒜臭味，这一点与很多其他含砷矿物类似。当毒砂中混入大量的钴时，还可以作为提取钴的原料。

共生矿物

雄黄与雌黄都是砷化物，不同的是砷的价态。之所以叫作雄黄与雌黄，原因之一是它们经常共生，有人因此称它们为“鸳鸯矿物”。根据《别录》中说：“雌黄，生武都山谷，与雄黄同山，生其阴，采无时”意即雌黄产于山南，雄黄产于山北的说法而得名。这种说法有其片面性，它们常常生长在一起，而非山的阴阳面，这种关系颇似孔雀石和蓝铜矿。

雄黄与雌黄可以称得上是地球上颜色最为靓丽的矿物属种，而肉眼辨别它们的主要依据也正是各自的颜色特点。雄黄晶体一般表现为橘红色，条痕色（即矿物粉末在白瓷板上的颜色）为浅橘红色，加热时会产生橙黄色烟雾；雌黄晶体则多为柠檬黄色，条痕色为鲜黄色，被加热时产生的烟雾较淡，以青色和白色烟雾为主。此外，雄黄晶体通常细小，呈柱状，一般多为致密粒状或土状块体；而雌黄晶体多呈板状或短柱状，集合体呈片状、梳状和土状，等等。

雄 黄

雄黄，因其鲜艳的红色又称“鸡冠石”。化学成分为四硫化四砷，含砷量约 70%，为红色或橘红色矿物，条痕为浅橘红色，经阳光照射后会变为黄色。大的雄黄晶



＞ 砷铅矿



＞ 毒砂 + 钙铁辉石

体很少见，多为细小柱状、针状，通常表现为致密粒状或土状。摩氏硬度较低，只有 1.5~2，指甲划过就会轻松留下划痕。加热时，会释放出具有刺激性的蒜臭味并冒出橙色烟雾。雄黄不溶于水，可溶于硝酸，溶解的液体呈黄色。

雄黄除了常与雌黄共生外，还常常与辰砂、方解石、辉锑矿等共生。雄黄主要产于低温热液矿床，在火山口附近、温泉沉积物中，以及间歇性泉眼周围也能看到它的踪迹。

在江浙地区有民谚说：“五月五，雄黄烧酒过端午。”在山西有：“喝了雄黄酒，百病远远丢”的说法。这是说人们在节日，尤其是端午时节将少许雄黄浸入白酒，称之为“雄黄酒”。端午节前后，由于气温升高，蚊虫毒害变多，使得疫病频发。在古代，人们认为雄黄酒可以驱妖避邪，



＞雄黄 视觉中国 / 供



＞雌黄 视觉中国 / 供

如《白蛇传》中，白娘子喝下雄黄酒后变身白蛇的传说。所以古人不仅喝雄黄酒驱病辟邪，还将雄黄粉撒在蚊虫容易滋生的地方。

雄黄作为一种古老药材，具有一定药用价值。在治疗慢性支气管炎及支气管哮喘、神经镇痉、止痛、体内外杀虫、抗肿瘤方面都有一定作用。现在许多中成药里也有雄黄身影，比如牛黄解毒丸、六神丸，等等。

然而，雄黄本身也有一定毒性，对肝肾功能会造成损伤。而且人们在喝雄黄酒时，常常对其加热，这会使雄黄氧化产生微量的三氧化二砷，也就是剧毒的砒

霜，从而对人造成严重的危害甚至有生命危险。所以最好不要直接饮用雄黄酒，在使用雄黄药品时也要注意谨遵医嘱，规范使用。

雌黄

雌黄，因其独特的黄色又称“石黄”。化学成分为三硫化二砷，含砷约 60%，是一种柠檬黄色矿物，条痕色为鲜黄色，摩氏硬度为 1.5 ~ 2，半透明，油脂光泽。大的雌黄晶体较少见，可见的单晶体形状大多为片状，集合体则呈现钟乳状、片状、土状、花瓣状，等等。含有一组极完全解理。燃烧时会熔融，生成红黑色液体，同时会产生青白色烟雾并释放带强烈刺激性的蒜臭味，冷却后为红黑色固体。

提到雌黄，不得不说不一个我们熟悉的成语——“信口雌黄”，意思是不顾事实，随口乱说或妄作评论。这与雌黄的一个性质有关，雌黄在古代曾被用来修改文字，是一种修正工具，这一点在沈括的《梦溪笔谈》中有记载。雌黄之所以能够作为涂改字的材料，一方面是因为当时人们所用纸张为黄纸，与雌黄颜色相仿，另一方面则是雌黄磨粉制作的矿物颜料具有一定稳定性，能够长期留存。这个成语来源于《晋书·王衍传》。王衍常夸夸其谈，有人指出错误或疑惑，他便自觉“义理有所不安，随即改更。”时人都称他为“口中雌

黄”。而“口中雌黄”也被人们用来形容随口瞎说，随意更改，后来演变为“信口雌黄”。

雌黄作为一种天然亮黄色颜料，除了被用来修改文字，还用于绘画当中。敦煌莫高窟壁画所使用的黄色颜料中就有雌黄；在西方，雌黄也常用作颜料。直到近代，人们发现雌黄具有强烈毒性，再加上其与石墨等颜料会有反应，因此已经不再用作颜料了。

此外，雌黄在我国还是一种药用矿物。《神农本草经》《本草纲目》等古代医药书籍都有关于雌黄的记载，雌黄具有治疥癣、恶疮、蛇虫螫伤、癫痫、寒痰咳嗽、虫积腹痛等功效。但是由于其有毒性，现在已经很少被使用，在最新一版的《中华人民共和国药典》（2020 年版）目录中也没有将其列入。

去除污名——砷的建设性

在现代社会中，砷及其化合物仍然被大量用于毒药，包括农业生产中的农药、除草剂、杀虫剂及老鼠药，等等。砷化物虽然是一种可致癌的剧毒物质，然而，砷在医疗行业中也有其应用价值。现代医学实验已经证明，微量的砷能够促进细胞的生长和繁殖，刺激造血。除了药用价值，砷在合金材料、半导体材料等工业产品中具有重要价值。砷具有半金属属性，作为合金材料应用到铅合

金中，能够用来制造子弹头、军用毒药、烟火等；与铜组成砷铜合金则能够显著降低铜的导热性能和导电性能，提高产品的塑性，这种合金常被用作火车燃烧室的螺旋杆和高温还原环境中的零部件。高纯度的砷常用于高科技领域，用来制造砷化镓、砷化钢等优良半导体材料，这种材料在制造新能源汽车电池、自动控制驾驶技术，以及发光器件和集成电路中都具有重要应用；在商业、通信行业、军事工业中也具有一定的战略意义。砷还常被用于木材防腐剂，铬酸铜砷就是一种常见的木材防腐剂盐，在 20 世纪五六十年代一直是最重要的砷应用领域之一。现今，随着环境保护要求的提高，这种含砷防腐剂已经被其他绿色产品大量替代，在木材处理领域应用量有所下降。砷化合物也可以作为颜料用在玻璃、陶瓷等行业中，例如，醋酸亚砷酸铜又称巴黎绿，就是很重要的绿色颜料，同样因其毒性，现在这种颜料已经被逐步替代。

砷化物一直伴随着“毒王”称号，但现在科学家又发现了它的另一面——治疗癌症。研究发现，含砷制剂能够帮助恢复突变体 TP53 蛋白的结构，这种蛋白是生物体细胞中最为重要的肿瘤抑制因子之一。目前已经发现三氧化二砷在白血病治疗方面表现出优异的疗效，对肝癌、胃癌、食管癌等消化系统肿瘤也有着明显的治疗效果。这些初步的医学研究和试验已经取得了令人瞩目的效果。含砷制剂不同于癌症标准化疗的调节机制，它也许会是未来医学重要的抗癌研究方向，具有良好的临床应用前景；同时砷制剂具有以往靶向药没有的价格优势，对于未来医学和人类健康具有巨大的经济社会价值。相信随着砷制剂的研发和试验，降低毒副作用之后，未来利用砷制剂治疗癌症的梦想或许会成为现实。

另一方面，高纯砷作为砷化镓、砷化钢的重要原料，已经成为目前最重要、最具发展前景的化合物半导体材料，也是目前科学研究最为深入、应用最为广泛的第三代半导体材料。高纯砷具有突出的性能优势，它突破了硅材料的信息容量小、运算速度慢、工作能耗较大，以及亮度与色彩不理想等限制，其制成的砷化镓广泛用于制作二极管、发光二极管、隧道二极管、红外线发射管、激光器以及太阳能电池等，在微电子领域、光电子、半导体照明领域、大规模集成电路、遥感、探测、远红外以及计算机、军事工业、宇航工业等尖端科技领域具有广阔的应用前景。随着科学技术发展，对砷化镓、砷化钢等半导体材料的需求必然会越来越广泛，需求量也会越来越大，质量要求也会越来越高。目前全球高纯砷的供给国主要



＞发光二极管

有中国、日本、德国等，年产量只有 200 多吨，依然是供不应求，高纯砷的前景十分广阔。

人们在开采和利用砷的历程中，经受了诸多惨痛的教训，同时也积累了诸多经验。相信在未来利用砷的过程中，人们能够尽量避免因此而产生的环境污染问题，能够发现更多砷及其制品的新用途，并提高它们的使用价值和利用率，进而服务于社会。

作者单位 / 山西地质博物馆

（本文编辑：张佳楠）



＞砷华矿物晶体 视觉中国 / 供