

编者按：国家自然科学基金委员会于2019年启动了“战略性关键金属超常富集成矿动力学”重大研究计划。该计划以国家重大需求为核心牵引，瞄准关键性矿产资源所拥有的战略价值和科学价值，提炼和把握关键金属成矿的重大科学问题，实现矿床学研究的新突破，推动地球科学发展。为充分体现科学家的社会责任，为全民科学素质的提升做贡献，该计划专门设立“科普宣传与公共服务”项目，并将“服务社会与公众，构建相对完备的科普产品体系，打造有一定社会影响力的科普知识传播和重大研究计划宣传的平台”作为项目的主要任务。这是我国重大科学研究计划中首次以项目的形式来支持科普工作。传播科学知识和方法，树立科学思想，提高全民科学素质，也是科学共同体的责任和主要任务。为此，中国矿物岩石地球化学学会与项目组联合，将通过学会微信公众号转载相关科普文章，并择优在学会会刊《矿物岩石地球化学通报》上刊载，以飨读者。

本期刊发中国科学院地球化学研究所孟郁苗研究团队撰写的关键金属“锗”的文章，敬请关注。

“锗”里有奥秘，观“锗”寻真谛

刘萧晗^{1,2}, 孟郁苗^{1*}

1. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 成都理工大学 地球科学学院, 成都 610000

锗(Ge)是一种性质介于金属和非金属之间的准金属。Ge自身拥有许多的优良特性,在半导体、红外光学、光纤通信、太阳能、催化剂以及医学等众多领域有着广泛的应用。可以预见,随着基础理论的完善和科技的发展,锗资源在未来的应用潜力巨大。锗已成为国家之间抢占科技制高点的一种不可替代的战略资源。

中国锗资源储量位居世界第二,原生锗资源优势突出,但在锗资源开发利用等方面还存在着资源保护意识不足、资源浪费以及环境破坏等问题,从而严重抑制了资源优势的发挥。因此,充分了解锗的用途、资源分布及供需格局对于我们合理开发利用锗资源有着至关重要的指导作用,进而增强我国锗资源在国际贸易上的话语权。

1 锗的发现及性质

锗的发现

现代化学之父——门捷列夫根据自

己在1867年提出的元素周期律尝试将当时已知的63种元素进行排列时,发现这63种元素无法完全填补元素周期表的空位,于是大胆预测至少还有11种新元素尚未被人们发现,并把它命名为“类硼”“类硅”“亚砷”和“亚碲”等,他还预测了这些元素的颜色、原子量、密度等性质。门捷列夫的预测为新元素的发现指明了方向。

1885年,德国弗莱堡地区发现了一座品位非常高的银矿,其成因引起了大批科学家的兴趣。化学家克雷门斯·温克勒(Clemens Alexander Winkler)在对银矿石进行成分分析时,发现这些银矿石中存在一种未知的新元素。在历经几个月的探索后,温克勒于1886年2月成功提取出了这种新元素的单质并将其命名为“germanium”。“germanium”一词源自德国国名“Germany”,温克勒想以此来纪念自己的祖国。中国近代科学家采用“音译命名法”,用“金”做偏旁,用与“germanium”发音近似的汉字做部首创

造出了“锗”。因此,“germanium”翻译成中文就是“锗”。其实,大多数化学元素都是这样翻译过来的。

随后,温克勒又测出了锗的原子量、比重、熔点、颜色、氧化物形态等性质。结果让他万分震惊,他测定的锗的性质与门捷列夫预言的“类硅”的性质几乎完全相同,锗应该是门捷列夫预言的那11种元素当中的“类硅”元素。锗的发现有力地证实了门捷列夫预言的准确性。至20世纪40年代,门捷列夫预言的11种元素均被科学家们全部证实。

锗的物理化学性质

锗的原子序数是32,相对原子质量为72.63(图1)。在元素周期表中位于第4周期、第IVA族,靠近金属与非金属的分界线,其性质介于金属和非金属之间。从原子结构上看,属于IVA族的Ge的最外层电子排布与C、Si等一样,也是4个价电子。4个电子都以共价键的形式与临近的电子牢牢地结合在一起,组成一个相对稳定的晶体结构,电子不易得、失,所

收稿编号:2023-250,2023-11-24 收到,2023-12-22 改回

基金项目:贵州省基础研究计划重点项目(黔科合基础-ZK[2023]重点050);国家自然科学基金资助项目(42073043);国家重点研发计划项目课题(2021YFC2900300);中国科学院“西部之光”人才培养引进计划;矿床地球化学国家重点实验室开放基金(202301)。

第一作者简介:刘萧晗(1999—),男,硕士研究生,研究方向:矿床地球化学。E-mail:m15650323920@163.com。

*通信作者简介:孟郁苗(1987—),女,博士,副研究员,研究方向:低温热液铅锌矿床和关键金属元素成矿作用。E-mail:mengyumiao@vip.gyig.ac.cn。

引用此文:

刘萧晗,孟郁苗. 2024. “锗”里有奥秘,观“锗”寻真谛. 矿物岩石地球化学通报,43(2): 467-473. doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240041



图1 锗的基本性质

以IVA族元素被称为稳定的碳族元素。

在物理性质方面,锗单质呈灰白色(粉末呈暗黑色),金属光泽。其质地较为坚硬,硬度为6~6.5,延展性不好,容易“骨折”破碎形成贝壳状断口。Ge具有很高的电子迁移率、空穴迁移率、较大的波尔激子半径和较小的禁带宽度等特性,是优良的半导体材料。Ge对红外光波有较高的透射率和折射率以及较低的色散率,因此也是优良的光学材料。在地球化学性质方面,Ge常见+4和+2两种价态,离子半径分别为53 pm和73 pm (1 pm=1×10⁻¹²m)。+4价是Ge最稳定和最主要的存在形式。+2价的Ge可作为强还原剂,但在自然环境中不稳定。在地球化学演化过程中Ge的地球化学行为较为复杂,在不同的地质环境中可表现出亲石、亲硫、亲铁和亲有机性等。

锗在不同地质体中的分布

Ge在不同地质体中的含量是不同的(表1),在地核中为37×10⁻⁶,原始地幔中为1.13×10⁻⁶~1.31×10⁻⁶,大洋地壳中为1.4×10⁻⁶~1.5×10⁻⁶,大陆地壳中为1.4×10⁻⁶~1.6×10⁻⁶,由地幔至地壳的Ge丰度(即含量)呈现轻微的增加趋势。

Ge是典型的分散元素,在地壳中主要是分散在硅酸盐矿物中。科学家们研究发现,只有热液流体才能大量搬运Ge,最后富集在热液流体形成的硫化物或含氟相中。在低等或者中等硫逸度的流体中,Ge主要富集在闪锌矿中;在较高硫逸度的流体中,Ge则能形成独立矿物。Ge有很强的亲有机性,在煤以及与煤相关的有机物中Ge含量较高。另外,Ge在煤层内的分布是不均匀的,只有在特殊地质条件下形成的,达到工业品位的Ge才具有经济价值。富锗煤矿盆地边缘多分布有Ge含量较高的花岗岩,当有热液流经花岗岩时其中的Ge被萃取出来而形成富锗流体,然后在泥炭沼泽、沼泽湖滨等处被有机质吸附而富集成矿。Ge

也倾向和Fe(OH)₃一起从水中析出,所以在一些沉积型铁矿床中Ge也有一定的富集。从超基性岩到酸性岩,Ge的丰度都十分接近,但在黄玉、锂辉石、透锂长石等一些花岗伟晶岩矿物中Ge却有一定的富集。在沉积岩中,硅质沉积岩和变质沉积岩的Ge含量与火成岩非常相近。页岩中Ge的含量略高,尤其是那些含有有机质的页岩。Ge在碳酸盐岩中的含量一般较低。在深海沉积物中,Ge在硅质黏土和锰结核中略有富集。

风化过程中,Ge易脱离原生矿物,进入土壤和水体,然后通过食物链富集于生物体内。全球地表土壤Ge含量为1×10⁻⁶~4×10⁻⁶,平均为2×10⁻⁶。我国土壤Ge含量为0.5×10⁻⁶~7.6×10⁻⁶;海水和河水中Ge含量很低,在0.03×10⁻⁹~0.10×10⁻⁹之间。水体沉积物、土壤中Ge含量与其区域的成土母质、气候类型以及人类生产活动等因素有关。植物不同器官之间Ge的含量也有差异,如禾本植物中Ge含量由高到低为芽→茎→根,双子叶植物中Ge含量由高到低为根→

茎→叶。土壤中Ge的生物有效性是决定植物中Ge含量的重要因素。

锗矿物

早先的研究者普遍认为锗矿物极其稀少,仅有矿物学意义。但随着研究的深入,人们逐渐意识到锗矿物远比想象中要多(表2)。2007年有学者统计出全球已发现的锗的独立矿物共有26种,而此后又有一些锗矿物被发现,如孟郁苗和谷湘平(2022)发现并命名的新锗矿物——瑞忠锗矿。到目前为止全球已经发现了约37种锗的“分身”。随着分析技术和基础理论不断发展,相信具有“七十二般变化”的Ge的其他“分身”也会逐渐被人们所发现。目前已发现的锗矿物大体可分为硫化物、氧化物、氢氧化物和硫酸盐四个大类。就当前而言,锗石和硫锗铁铜矿是最具实际经济价值的锗矿物。

锗的同位素

自然界中Ge有5种稳定同位素: ⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁵Ge(图2)和13种半衰期在20毫秒至287天的放射性同位素。Ge的同位素组成(图3)在地球科

表1 岩石、土壤和水体的锗含量 (Shanks Iii et al., 2017)

名称	位置	Ge浓度	说明
岩石	上地壳	1.6×10 ⁻⁶	
	大陆地壳	1.6×10 ⁻⁶	
	下地壳	1.6×10 ⁻⁶	
土壤	美国西部	1.2×10 ⁻⁶	平均深度为20 cm
	美国东部	1.1×10 ⁻⁶	平均深度为20 cm
	瑞典表层土	< 1.0×10 ⁻⁶ ~95×10 ⁻⁶	中位数为7×10 ⁻⁶
	瑞典底土	< 1.0×10 ⁻⁶ ~173×10 ⁻⁶	中位数为21×10 ⁻⁶
	北大西洋	< 0.4×10 ⁻¹² ~2.9×10 ⁻¹²	过滤
水体	太平洋	< 0.07×10 ⁻¹² ~2.5×10 ⁻¹²	溶解胶体(< 0.45 μm)
	非洲的河流	6.5×10 ⁻¹² ~80×10 ⁻¹²	溶解负载(< 0.2 μm)
	太平洋(西北)	0.4×10 ⁻¹² ~8.7×10 ⁻¹²	过滤

表2 代表性锗矿物

锗矿物	化学式	锗含量/%
锗石	Cu ₃ (Fe,Ge,Ga,Zn)(S,As) ₄	10
硫锗铁铜矿	(Cu,Fe) ₃ (Fe,Ge,Ga,Zn)(S,As) ₄	7.7
硫银锗矿	Ag ₈ GeS ₆	6.9
卡拉莱石	Ca ₃ Ge(OH) ₆ (SO ₄)(CO ₃)·12H ₂ O	10.83
雷尼尔石	(Cu,Zn) ₁₁ (Ge,As) ₂ Fe ₄ S ₁₆	6.58
莫罗泽维奇石	(Pb,Fe) ₃ Ge1-xS ₄	9.78
布莱亚石	Cu ₂ (Zn,Fe)GeS ₄	18.57

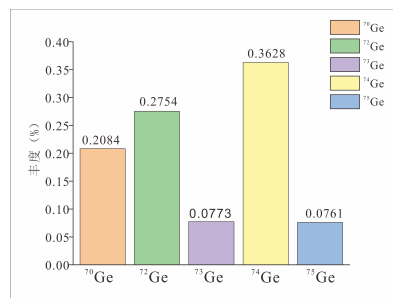


图2 Ge同位素的丰度(Greenwood et al., 1997)

学等领域有着广阔应用前景,例如在研究行星的早期演化、地球深部不同固体储库(地核、地幔和地壳)的形成、现代海洋演化以及含Ge矿床成因等方面发挥着重要作用。Ge复杂的地球化学行为和Ge与Si的解耦使得Ge同位素和Ge/Si比值成为有效的、重要的生物地球化学指标,其对海洋沉积物的风化输入的变化、热液过程、生物生产力和成岩过程具有敏感的指示作用。

2 锗的用途

由于Ge在地壳中的丰度低、发现的锗矿床少和开采提炼技术落后,在Ge被发现之后的二三十年内都未能被利用和重视,仅有少数学者开展过性质方面的研究工作。1916年,有研究者从闪锌矿中提取出Ge,之后又有研究者发现了Ge含量达6%的锗石和发现菱锌矿中也富含Ge。1953年,有人发现煤层中Ge含量很高,特别是在煤灰和煤渣中Ge更加富

集。这些富Ge地质体和矿物在不断被发现的同时,Ge的纯化技术和各种优良性能也在各种需求中被人们逐步了解。

半导体领域

1947年12月16日,世界上第一个“晶体管”在贝尔实验室被成功制造。它看起来只是一个上方有弯曲弹簧,下方有锗块、塑料和金箔的笨重组合,但它能将电信号放大100倍。这一现象的发现,标志着现代半导体产业的诞生。自此,Ge在半导体元器件制造业中迅速占据了主要地位,以锗晶体为核心生产的设备元器件几乎覆盖整个半导体市场。Ge的半导体元器件拥有散热性能好、电流损耗小、器件工作效率高、化学稳定性好和机械强度高优点,能够在各种环境条件下稳定地工作。比如利用Ge的高电子迁移率制成的高电子迁移率晶体管(HEMT)可在卫星电视接收器和雷达等设备上被当作数字开关,能大大提高设备的工作频率。

到1960年前后Si的提纯技术已经非常成熟,虽然Si在某些方面的性能不如Ge,但Si资源量充足、易开采、常温下更稳定,因此Si开始取代Ge在半导体行业的主导地位。不过Ge的高电子迁移率、高空穴迁移率和较高的热导率和较低的电阻率等优点,是Si自身无法弥补的短板,所以在某些高速开关和需要密集散热的元件上Ge的地位还是无法被撼动。

红外光学领域

在红外光学领域Ge也有广泛的应

用。比如利用Ge对红外光波段(特别在8~14 μm波段)的高透射率,制作红外光学装置的透镜、整流罩及滤光片等,用来改变光线的传播方向和聚焦光束;利用Ge对红外光波的高吸收率特性来制造红外探测器和红外传感器,接收和转换红外辐射。Ge在红外光学系统中的重要性不可替代,是现代国防化高科技装备中的重要组成部分。同时随着红外热成像行业在新领域的应用,Ge的红外产品市场有可能呈现出爆发式增长。

光纤领域

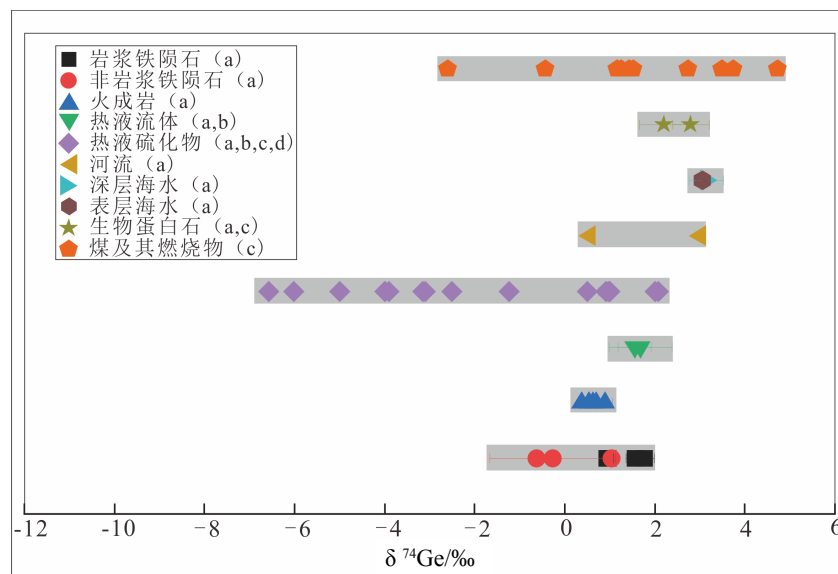
锗在光纤领域也有着巨大的应用空间。研究证实光纤材料的瑞利散射损耗和光的波长的四次方成反比,而红光的波长最长,因此光纤通信的工作波长应控制在红外光区域,尤以红光的长波范围最好。而Ge具有很好的红外光学特性,在光纤坯棒制备过程中通过向四氯化硅中掺入一定量的四氯化锗,在高温下分别氧化或水解成SiO₂和GeO₂的混合物(掺Ge石英光纤)在红光长波通信中表现出了优良的性能。理论上在光谱中仅1.55 μm的波段上的信息量就能达到2 T bit/s。而石英纤维掺加Ge既利于石英光纤内部结构的完整又可使石英光纤零色散点移至1.55 μm附近。因此掺Ge石英光纤具有低损耗、大容量、长距离传输、抗干扰等优点,是目前唯一可以工程化应用的光纤,在光通讯领域中占有主导地位。

太阳能电池领域

锗具有较宽的带隙,可吸收很宽范围的太阳光谱,这意味着能利用更多的太阳能并转化为电能。Ge具有良好的热稳定性,这使得Ge衬底化合物半导体电池在高温条件下也能正常工作。此外,Ge不像Cd、As等元素一样有毒性,在使用过程中一般不会造成环境污染和健康风险问题。总的来说,Ge衬底化合物半导体电池具有光电转换效率高、电压高、寿命长、耐高温、光吸收系数大和绿色环保等优点。太阳能电池在工业和航空航天业中的广泛使用,展示了太阳能电池的广阔应用前景。

聚合催化剂领域

聚合催化剂领域对Ge的应用潜力巨大。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚芳酯等聚酯材料是一类性能优异、用途广



①a据Rouxel等(2017);②b据Luais等(2014);③c据孟郁苗(2014);④d据Liu等(2020)

图3 地质储库中Ge同位素组成(均以NIST SRM 3120 a Ge同位素标准进行换算)

泛的塑料。催化剂能够提高聚酯的反应效率,所以聚酯的生产离不开催化剂。许多企业都投入大量人力物力来致力于聚酯催化剂的研究。金属(钛系、锗系、锡系等)催化剂和酶催化剂是常见的聚酯催化剂。其中,GeO₂和Ge的有机金属配合物如四丁氧基锗(C₁₆H₃₆GeO₄)等是锗系催化剂中最常用的催化剂。如GeO₂粉末具有良好的稳定性,聚酯催化反应条件温和、副反应少,催化剂不会与其他物质反应,产物纯净,且透明度较高。但由于Ge资源稀少、价格昂贵且反应过程中易挥发,所以应用成本高,适用于制备高档的聚酯产品。

医学领域

自然界还存在着另外一种形式的Ge——有机锗。一些草药或食物中就富含有机锗,比如人参、灵芝、蘑菇等,人参中Ge的含量为250×10⁻⁶~320×10⁻⁶,灵芝中Ge的含量是人参的4~6倍,且通过人工方式可将无机锗转化为有机锗。Ge是人体生命必需的有益元素之一,能够提供人体细胞的供养能力,对人体具有广泛的防病治病等功效。科学研究发现,有机锗可以使缺氧和受损伤的细胞重新恢复对生物体平衡的控制;螺锗——一种有机锗化合物已被证明可以抑制和杀死癌细胞。有机锗还能减少皮肤中不溶性胶原含量,具有抗衰老和美容的作用,有机锗的益处对动物也是一样的。据国外相关的报道,在鸡饲料中加入一定量有机锗能提高鸡的生产率和使产蛋期提前。然而,有机锗也具有一定的毒性,服用不当会对人体产生不良后果。医学实验证明,长期服用有机锗会引起恶心、呕吐、腹泻;大剂量服用会导致肾小管上皮

细胞变性和肿胀,周围神经纤维变性,心肌细胞变性和坏死等。

3 锗矿床的分布及供需格局

锗矿床的分类

绝大多数岩石中的Ge含量都很低,仅能形成种类有限的独立矿物,难以形成独立矿床。过去,地学工作者一直认为分散元素不能形成独立矿床,仅以伴生元素方式存在于其它元素之中,如Ge常见于富Cu、Zn的多金属硫化物矿床和煤矿中,作为共生伴生矿种产出。美国科学家Bernstein(1985)根据Ge的地球化学行为确定了Ge富集的六种地质环境:铁陨石和陆生铁镍;硫化物矿床;氧化铁沉积物;含Ge硫化物矿床氧化带;伟晶岩、辉长岩、砂卡岩;煤和木质化木材。后来,我国西南地区陆续发现了一些分散元素的独立矿床,如牛角塘独立锗矿床、滥木厂和南华独立铊矿床、大水沟独立碲矿床等。这些新发现打破了之前的传统认识,是矿床学上的重大突破。可见锗矿床是有独立锗矿床和伴生锗矿床两大类的。独立锗矿床指锗的富集程度很高,锗以独立矿物或类质同象、吸附等形式承载Ge的物质大量出现,Ge作为主要矿产品开采的矿床。独立锗矿床的形成条件非常苛刻,往往需要经历多次成矿作用才能形成。典型的独立锗矿床有中国临沧锗矿床和内蒙古乌兰图嘎锗矿床以及俄罗斯Spetzgli锗矿床等。

伴生锗矿床则很普遍,是锗的主要来源。伴生锗矿床是指在主要开采其他矿产品的同时将Ge作为副产品产出的矿床。Ge主要伴生于低温铅锌矿和成熟度低的煤矿中。国外学者将含Ge的伴生矿

床分为火山成因块状硫化物(VMS)矿床、喷流沉积型(SEDEX)矿床、密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床(包括爱尔兰型铅锌矿床)和碳酸盐岩中的Kipushi型铅锌铜置换矿床(表3)。Ge在Kipushi型矿床中最为富集,但世界范围内Ge的主要来源还是硫化物铅锌矿床(VMS,MVT)和富Ge煤系矿床,这是锗矿床中最重要的两种类型。

锗矿床的分布与储量

全球已探明的锗资源主要分布在亚洲、欧洲和北美,主要产锗国有美国、中国和俄罗斯等(图4)。美国锗储量占全球储量的45%,居于首位;中国次之,占全球储量的41%;俄罗斯占全球储量的10%。美国锗资源主要分布于阿拉斯加(Alaska)和田纳西州(Tennessee),代表性矿床有Red Dog铅锌矿床、Gordonsville矿床;非洲和欧洲也有锗矿床产出,主要为Kipushi型矿床和类MVT型(或SEDEX型)银铅矿床,代表性矿床有刚果的Kipushi矿床、赞比亚的Kabwe矿床等。

全球锗储量及分布情况一直缺乏可靠的估计。德国联邦地球科学和自然资源研究所(BGR)对全球锗资源进行了估计,认为全球锗资源在27000吨以上,但评估所用数据没有详细来源,缺乏可信性。从表4可以看出,仅限于表中列出的世界上几个知名Ge矿床对Ge储量的合理约束值便多余24000吨。另外,德国科学家Frenzel等人(2014)对全球铅锌矿床和煤矿中所含的可采锗资源的最低量进行了估计,结果表明全球至少存在着112 000吨可采锗资源。但由于数据搜集不完整,这个估计值应该是远小于真实值。

表3 锗矿床分类 (Shanks Iii et al., 2017)

矿床类型	英语全称	特征	赋存金属
火山成因块状硫化物矿床 (VMS)	Volcanic-associated massive sulfide deposits	海底镁铁质至长英质火山地体中的层状Cu-Pb-Zn硫化物矿床,通过岩浆热和挥发物驱动的热液排出而在海底形成	Cu-Zn-Pb-Au-Ag以及Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, Te, PGE
喷流-沉积矿床 (SEDEX)	Sedimentary Exhalative Deposit	碳质和黄铁矿页岩和粉砂岩中的层状Zn-Pb-Ag硫化物矿床,通常是精细层压的,通过海底热液的喷出而形成,没有任何直接的火成岩组合	Zn-Pb-Ag以及As, Bi, Cd,Co,Cu,Ga, Ge, Hg, In,Mn,Ni,Sb,Se,Sn, Tl
密西西比河谷型铅锌矿床 (MVT)	The Mississippi Valley-type	沿断层和渗透带的地层束缚的表观遗传Zn-Pb硫化物置换矿床,以及白云岩和石灰岩中溶解坍塌角砾岩的空地填充。与火成活动无关	Zn-Pb以及Cu, Ni, Co
碳酸盐岩交代矿床 (CRD)	Carbonate Replacement Deposits	与坍塌角砾岩和断层有关的不规则管状矿体中的层结后生Zn-Pb-Cu硫化物矿床,以及与层理亚平行的透镜体。与火成活动的关系尚不清楚	Zn-Pb-Cu 以及 Ag, As, Bi, Cd,Co, Ga, Ge, Mo, Re, Sb, Sn, W

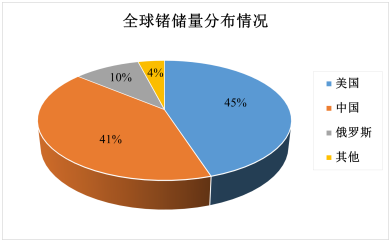


图4 全球锗储量分布情况图
(数据来源:中商产业研究院整理)

我国锗资源储量丰富,分布广泛(图5),主要为“铅锌型”和“煤型”,其中内

蒙古占全国储量的65.34%,云南占全国储量的9.64%(图6)。“煤型”锗主要分布在云南和内蒙古,如云南临沧锗矿、内蒙古乌兰图嘎和伊敏煤田;“铅锌型”锗主要分布在川滇黔区域和广东等地,如云南会泽铅锌矿床、广东凡口铅锌矿床等(表5)。

锗的供需格局及存在问题

中国是全球重要的锗矿产供给国。从2019至2022年,世界锗年产量平均在175吨左右,而中国锗年产量平均在122吨左右(图7)。其中,云南是我国最主要

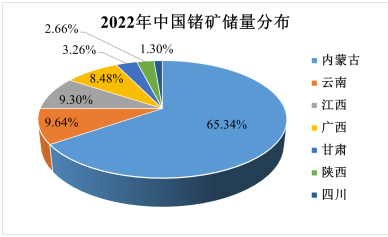


图6 中国锗矿储量分布图
(数据来源:中商产业研究院整理)

的锗产品生产基地,年产量占我国年产量的34%,全球年产量的24%。近十年来中国累计供应全球近70%的锗。美国、德国、日本是中国主要的出口对象,每年对这三国的出口量超过总出口量的50%。欧美等国家,具有极强的资源保护意识,像美国虽拥有世界最大的锗资源储量,但自1984年以来,美国就一直将锗作为国防储备资源进行保护;2010年,欧洲联盟也将锗列入成员国极为关注原材料清单。然而,中国对资源的战略保护意识却显得有些后知后觉。2011年在《有色金属工业“十二五”规划》中,中国才对钨、钼、锡、锑、镓、稀土等战略小金属的发展做出专项规划;2023年7月3日,中国商务部、海关总署发布的《关于对镓、锗相关物项实施出口管制的公告》才对镓、锗相关物项实施了出口管制。

中国褐煤矿中的Ge资源占比很大。煤矿开采便利,导致在开采上存在无规划无节制,存在走私现象严重、资源浪费和环境破坏等问题;此外,中国的锗深加工产业较薄弱,锗资源多以初级产品出口,而以高价进口锗深加工产品;并且随着锗的回收技术和替代品的发展,中国原生锗资源优势将不再突出,当前回收锗可以贡献全球30%的锗产量。如美国拥有从废弃坦克等军用设备中回收锗的能力,中国拥有从锌矿渣和含Ge煤烟气中回收Ge的能力。

从全球消费领域占比来看(图8),全球锗需求主要集中在光纤、红外、催化剂等领域。从下游消费结构来看(图9),光纤和红外是锗的主要应用领域,合计占比已经超过了70%。亚太光纤光缆产业协会和中国有色金属协会等机构对2020—2035年全球锗金属主要应用领域需求量进行了预测(图10)。认为至2025年、2030年、2035年全球在光纤和红外领域

表 4 世界知名锗矿床中对Ge储量的合理约束值 (Frenzel et al., 2014)

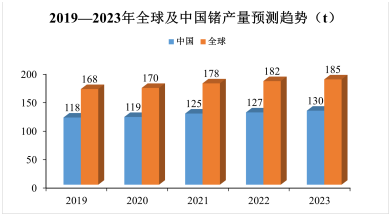
名称	地区	类型	储量(t)	参考资料
Various	俄罗斯远东地区	褐煤	6000	Seredin et al.,2008
Kas-Symsk	俄罗斯西西伯利亚	褐煤	6000	Yevdokimov AI,2002
Red Dog	美国阿拉斯加	SHMS	>4000	Kelley et al.,2004
五牧场	中国内蒙古	褐煤	4000	Seredin et al.,2008
乌兰图嘎	中国内蒙古	褐煤	1700	代世峰等,2020
临沧	中国云南	褐煤	>1870	代世峰等,2020
Tsumeb	纳米比亚奥塔维山	渣堆(MVT)	500	Höll et al.,2007
American Mvt	美国中西部	MVT	450	Guberman,2013
Apex Mine	美国犹他州	铜-锌-铅硫化物矿床	>140	BERNSTEIN,1986
Meat Cove	加拿大新斯科舍省	矽卡岩	115	Chatterjee,1979
Austrian Pb-Zn	奥地利	主要是MVT	75	CERNY ET AL.,1995
Tres Marias	墨西哥奇瓦瓦州	MVT	>20	Saini-Eidukat et al.,2009
Khusib Springs	纳米比亚奥塔维山	MVT	>4	MELCHER,2003
Wolyu Mine	韩国	脉型金银矿	1.8	Yun et al.,1993
世界总计			>24 000	



图5 中国锗资源分布图(刘建楠等,2023)

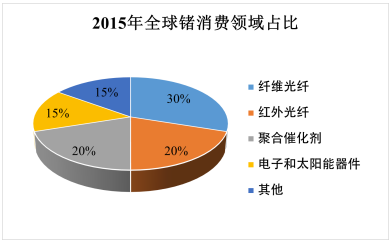
表 5 中国主要富Ge矿床及资源量统计

名称	位置	类型	资源量(t)	来源
伊敏(五牧场)	内蒙古	长焰煤型	4000	Seredin et al.,2008
胜利(乌兰图嘎)	内蒙古	褐煤型	1700	代世峰等,2020
临沧	云南	褐煤型	>1870	Hu et al.,2009
凡口	广东	SEDEX	1948	
猪拱塘	贵州	MVT	330	Song et al.,2023
会泽	云南	MVT	525	刘欢等,2022
纳雍枝	贵州	MVT	150	温汉捷等,2020
大梁子	四川	MVT	160	温汉捷等,2020



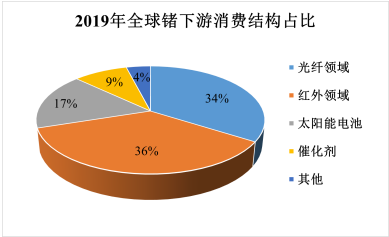
数据来源:中商产业研究院整理

图7 全球锗产量分布情况图



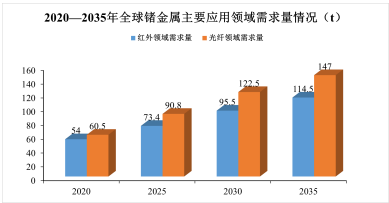
数据来源:USGS

图8 2015年全球锗消费领域占比图



数据来源:中商产业研究院

图9 2019年全球锗下游消费结构占比图



资料来源:华经产业研究院整理

图10 2020—2035年全球锗金属主要应用领域需求量情况

对锗的总需求分别可达到164.2吨、218吨和261.5吨。可见,未来随着国防军工和新兴产业的快速发展,各国对锗的需求量都是巨大的。

锗的环境问题

锗矿床在富集Ge元素的同时,通常也会高度富集As、Hg等有害重金属元素。另外,半导体、太阳能电池等行业在生产以及设备换代过程中产生的含Ge废料都会被回收至电子废物处理厂,这些电子设备也含有大量有害重金属元素。在锗的开采和回收利用过程中,当受到技术限制、监管不到位等因素,As、Hg等有害重金属很容易被释放到环境中,从而对环境和人体健康造成危害。

另外,如土壤环境背景值调查等项目还从未将Ge列入必测项目,可见Ge的环境问题尚未引起人们的关注。但研究和实例都已证明,Ge具有一定毒性。在正常浓度下Ge对生物是无害的甚至是有利的,但当浓度超过一定水平时则会对生物造成危害。如部分人群因过分相信有机锗的功效而超量摄入,从而导致肾脏损伤和多器官功能障碍的事件;又如气态锗(GeH_4)具有剧毒,浓度超过150 ppm时则可致人死亡;土耳其科学家Akarsu等(2023)首次计算了Ge的毒性系数和潜在生态风险因子,结果表明Ge具有较高的生态风险。因此,除了关注As、Hg等有害重金属外,了解环境中Ge的含量、分布特征及其影响因素对于区域农产品及人体健康也具有重要意义。

4 锗的研究热点及展望

锗的研究热点

Ge作为一种稀散元素,全球锗资源量相对有限。锗在新兴科学技术方面的

应用潜力巨大,加强锗的应用研究是发展高科技产业重要的一环,对推动科技强国意义非凡。另外,关键金属作为高科技产业必不可少的战略性资源,全球锗的总需求量十分巨大,其成矿作用及找矿勘查是目前矿床学领域关注的热点。研究Ge在地壳中的分布规律和成矿作用,对指导新一轮的关键金属矿产资源找矿勘查具有重要意义。

为了减少对自然资源的依赖,研究者尝试通过优化锗的提取工艺和改进锗废料回收技术,来提高锗的回收率和增加锗的产量。目前主流的锗提取方法是湿法冶金或干法冶金,但在回收率等方面还不太理想。已经有研究者提出一些更高效、更环保的锗提取工艺,如微生物浸出法和溶剂萃取法等。目前主要的锗回收技术包括物理分离法、化学浸出法和生物浸出法等。另外,还有一些新兴的锗回收技术正日趋成熟,如离子液体浸出法和超声波浸出法等。

锗在被广泛应用的同时,其环境问题也逐步被人们所关注。通过研究锗的环境地球化学行为及生物地球化学行为,有助于人们了解Ge在环境中的迁移转化规律,以及在生物体内的富集与归趋,从而有效评估Ge对环境与生态系统的影响,同时为锗的开采和加工提供指导,减少对环境的影响。

战略价值与展望

中国虽在锗资源储量上优势明显,但对锗等关键金属的管控制度相比欧美国家来说还不完善。另外中国在锗资源开发上还存在资源浪费、环境破坏、锗深加工产业薄弱、锗产品低卖高买等问题,说明我国在Ge等关键金属产业上还与其他发达国家之间存在差距,这是面对新兴科技领域发展当中最大的挑战。

锗资源在战略信息产业和国防军工行业中具有不可替代的价值,作为中国优势矿产,应当发挥自身的战略价值:一是鼓励扶持研发锗深加工制造核心技术,将资源优势转化为市场优势;二是以可持续发展观为指导,大力发展锗回收产业,确保锗资源的循环利用;三是国家应加强对关键金属的管控力,完善采矿制度,保障资源安全。随着电子信息产业和国防军工行业的蓬勃发展,锗等关键金属上升到了战略性地位。能提升巩

固和利用好我国在Ge等关键金属储量上的优势和话语权,对于国家来说是富国强军的机会;锗的应用和发展前途无量,把握机遇顺势而为对于企业来说,是实现实业报国理想的机会。

致谢: 本文撰写过程中得到中国科学院广州地球化学研究所赵太平研究员、赵振华研究员、中国矿业大学(北京)代世峰教授和中国科学院地球化学研究所阎康博士后的建议,在此诚表谢意。

主要参考文献:

- Akarsu C, Sönmez V Z, Sivri N. 2023. Potential ecological risk assessment of critical raw materials: gallium, gadolinium, and germanium. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(3): 368–376
- Bernstein L. 1986. Geology and mineralogy of the Apex germanium gallium mine, Washington County, Utah. *U.S. Geological Survey Bulletin* 1577, 9, 1986
- Bernstein L R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2409–2422
- Cerny I, Schroll E. 1995. Heimische Vorräte an Spezialmetallen (Ga, In, Tl, Ge, Se, Te und Cd) in Blei-Zink-und anderen Erzen. *Archiv für Lagerstättenforschung Geologische Bundesanstalt*, 18: 5–33
- Chatterjee A K. 1979. Geology of the Meat Cove Zinc Deposit, Cape Breton Island, Nova Scotia. Province of Nova Scotia, Department of Mines & Energy
- Elsner H, Melcher F, Schwarz-Schampera U, Buchholz P. 2010. Elektronikmetalle - zukünftig steigender Bedarf bei unzureichender Versorgungslage? *Commodity Top News*, 33: 1–13
- Frenzel M, Ketris M P, Gutzmer J. 2014. On the geological availability of germanium. *Mineralium Deposita*, 49(4): 471–486
- Greenwood N N, Earnshaw A. 1997. Preface to the First Edition/N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW. *Chemistry of the Elements (Second Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann: xxi-xxii
- Guberman D E. 2013. Mineral commodity summaries 2013. Reston, VA: 201
- Höll R, Kling M, Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3): 145–180
- Hu R-Z, Qi H-W, Zhou M-F, Su W-C, Bi X-W, Peng J-T, Zhong H. 2009. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review. *Ore Geology Reviews*, 36(1–3): 221–234
- Kelley K D, Jennings S. 2004. A special issue devoted to barite and Zn-Pb-Ag deposits in the Red Dog district, Western Brooks Range, northern Alaska. *Economic Geology*, 99(7): 1267–1280
- Kulkarni M. 2012. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth Edition. Alina Kabata-Pendias CRC Press. Taylor and Francis Group. South African Journal of Botany, 80: 548
- Liu T, Zhu C, Yang G, Zhang G, Fan H, Zhang Y, Wen H. 2020. Primary study of germanium isotope composition in sphalerite from the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan province. *Ore Geology Reviews*, 120: 103466
- Luais B. 2007. Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: Significance for nebular condensation, core formation and impact processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(1): 21–36
- Luais B, Ali F J, Wasson J T. Low Germanium Isotopic Composition of IIG Iron Meteorites: Relationship with IIAB Irons and Influence of Sulfur and Phosphorus. 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society. 2014, 77(1800): 5417
- Melcher F. 2003. The Otavi mountain land in Namibia: Tsumeb, germanium and snowball earth. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148: 413–435
- Pokrovski G S, Schott J. 1998. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(9): 1631–1642
- Qi H-W, Hu R-Z, Jiang K, Zhou T, Liu Y-F, Xiong Y-W. 2019. Germanium isotopes and Ge/Si fractionation under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 253: 249–266
- Rouxel O J, Luais B. 2017. Germanium Isotope Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 601–656
- Rouxel O J, Galy A, Elderfield H. 2006. Chemical and germanium isotopic compositions of sediments and sedimentary rocks from ODP Sites 129–801 and 185–1149
- Saini-Eidukat B, Melcher F, Lodziak J. 2009. Zinc-germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico. *Mineralium Deposita*, 44(3): 363–370
- Seredin V V, Finkelman R B. 2008. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76(4): 253–289
- Shanks Iii W C P, Kimball B E, Tolcin A C, Guberman D E. 2017. Germanium and indium. Reston, VA: 39
- Song W, Gao L, Wei C, Wu Y, Wen H, Huang Z, Zhang J, Chen X, Zhang Y, Zhu C. 2023. Cd isotope constraints on metal sources of the Zhugongtang Zn-Pb deposit, NW Guizhou, China. *Ore Geology Reviews*, 157: 105426
- Yevdokimov AI Y A, Kuzmin VI, Ozyorskiy AYU. 2002. New data on the germanium content of Mesozoic lignites in the basin of the river Kas. *International Journal of Coal Geology*, 56(3): 203–222 (in Russian)
- Yun S-T, So C-S, Choi S-H, Shelton K L, Koo J-H. 1993. Genetic environment of germanium-bearing gold-silver vein ores from the Wolyu mine, Republic of Korea. *Mineralium Deposita*, 28: 107–121
- 代世峰, 赵蕾, 魏强, 宋晓林, 王文峰, 刘晶晶, 段飘飘. 2020. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布. *科学通报*, 65(33): 3715–3729
- 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 2000. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用. *矿物岩石地球化学通报*, 215–217
- 贾慧. 2017. 锗烯和锗量子点的能隙调控密度泛函研究(硕士论文). 浙江大学
- 刘欢, 张长青, 吉晓佳, 郭忠林, 姜德波, 吴越, 张云付, 李杨林. 2022. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿中稀散元素锗的差异化富集规律研究. *矿床地质*, 41(5): 1057–1072
- 刘建楠, 丁建华, 陈炳翰, 阴江宁. 2023. 中国锗矿成矿规律概要. *矿床地质*, 42(2): 267–286
- 孟郁苗. 2014. 锗同位素在矿床学中的应用研究——以内蒙古乌兰图嘎锗矿床和云南会泽等铅锌矿床为例. 中国科学院大学: 北京
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵等著. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社
- 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 范裕, 罗重光. 2020. 中国镓锗铋资源. *科学通报*, 65(33): 3688–369