

锗的地球化学性质与锗矿床

章 明^{1,2}, 顾雪祥², 付绍洪^{1,2}, 司荣军², 李发源^{1,2}

1. 成都理工大学, 成都 610059;

2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002

摘 要: 锗具有亲石、亲铁、亲硫和亲有机质等多重地球化学性质, 岩浆作用不能使锗发生明显富集, 但锗可富集在一些花岗伟晶岩矿物中, 只有热液体系才能大量搬运锗, 在表生溶液中具有较高的活动性, 属于过渡类的分散元素。世界上已发现 26 个锗矿物。锗矿床可分为伴生锗矿床和独立锗矿床两大类。锗与其它分散元素具有普遍的共生关系, 与镓的共生尤为密切; 锗对环境的危害物主要为 Ge 金属、 GeH_4 、 GeO_2 和 GeCl_4 ; 并综述了锗的主要工业来源及市场应用现状。

关 键 词: 分散元素; 锗; 锗矿物; 地球化学; 矿床类型; 共生; 环境效应; 工业来源; 市场应用

中图分类号: P618.75 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2003)01-0082-06

1864 年, 英国科学家欧德林(W. Odling) 在研究元素分类时曾经指出, 硅和锡应属于一个三元组, 中间还应该存在一个未知元素, 性质介于两者之间。1871 年, 俄国化学家门捷列夫发现元素周期律时也明确预言了一种“类硅”(符号为 Es) 元素的存在, 并根据周期律推论出了它的许多性质^[1,2]。1885 年, 德国威斯巴赫(A. Weisbach) 发现了一种新的矿石, 称为 argyrodite(即硫银锗矿)。经温克勒(C. A. Winkler) 分析, 于 1886 年发现了这一“类硅”元素, 并将其命名为锗^[1~3]。

锗与镉、镓、铟、硒、碲、铊和铼等均属分散元素。它洋壳中丰度为 1.5×10^{-6} , 陆壳中为 1.6×10^{-6} ^[4], 在自然界中主要呈分散状态分布于其它元素组成的矿物中, 通常被视为多金属矿床的伴生组分, 形成独立矿物的几率很低。锗主要作为副产品来自两类矿床: 某些富含硫化物的 Pb、Zn、Cu、Ag、Au 矿床与某些煤矿; 都是作为伴生组分而存在^[5]。

然而, 越来越多的证据表明, 锗的地球化学性状远比传统认识的要活跃的多, 它不仅能富集且能超常富集, 在一定条件下同样可以形成独立的矿床或

工业矿体^[6,7], 如内蒙古乌兰图嘎超大型锗矿床(Ge 金属储量 1600 t)^[8], 云南临沧超大型锗矿床(Ge 金属储量 800 t, 最大品位可达 1470×10^{-6})^[9]。此外, 还有西南非特素木布锗矿床(Ge 含量为 8.7%)、刚果卡丹加锗矿床、玻利维亚中南部锗矿床与英国伊尔科什盆地锗矿床等等^[10]。

关于锗的性状, 还开展了与其它分散元素关系、有机质、环境效应等方面的研究。

1 锗的物理化学性质及锗矿物

锗的氧化态有 Ge^{2+} 和 Ge^{4+} , 但以后者趋向性更大, Ge^{2+} 的化合物(GeO 和 GeS) 一般不稳定。锗是一种准金属。有五种稳定同位素: ^{70}Ge 、 ^{72}Ge 、 ^{73}Ge 、 ^{74}Ge 和 ^{76}Ge , 以及九种放射性同位素^[1,11]。

在自然界中基本无单质锗的产出, 迄今发现的锗矿物有 26 种(表 1)。

2 锗的地球化学性质

锗具有亲石、亲铁、亲硫和亲有机质等多重地球化学性质^[11,22,23]。

收稿日期: 2002-11-21 收到, 12-19 改回

基金项目: 国家自然科学基金(49872038) 和中国科学院“百人计划”项目资助

第一作者简介: 章明(1979—), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。

表1 锗矿物一览表

Table 1 List of germanium minerals

编号	名称	分子式	备注
1	锗石(Argutite)	GeO ₂	A. M. 69. 3- 4
2	硫银锗矿(Argyrodite)	Ag ₈ GeS ₆	斜方, 假等轴, 与硫银锡矿成系列
3	未命名(Barquillite)	Cu ₂ (Cd, Fe)GeS ₄	A. M. 84: 1464
4	灰锗矿(Briantite)	Cu ₂ (Fe, Zn)GeS ₄	四方
5	锗磁铁矿(Brunogeierite)	(Ge ²⁺ , Fe ²⁺)Fe ₂ ³⁺ O ₄	等轴
6	羟锗铁铝石(Carboirite)	Fe ²⁺ Al ₂ GeO ₅ (OH) ₂	A. M. 69. 3- 4
7	费水锗铅矾(Fleischerite)	Pb ₃ Ge(SO ₄) ₂ (OH) ₆ •3H ₂ O	六方
8	硫锗铜矿(Germanite)	Cu ₃ (Ge, Fe)(S, As) ₄	等轴
9	锗硫钒铜矿(Germanocolusite)	Cu ₂₆ V ₂ (Ge, As) ₆ S ₃₂	等轴, 硫钒锡铜矿的类质同象体
10	羟锗铅矾(Itoite)	Pb ₃ Ge(SO ₄) ₂ O ₂ (OH) ₂	斜方
11	硅锗铅石(Mathewgersite)	Pb ₇ (Fe, Cu)GeAl ₃ Si ₁₂ O ₃₆ (OH, H ₂ O, □) ₆	Njb. Mh. 5, 1986
12	硫锗铅矿(Morozevichite)	(Pb, Fe) ₃ (Ge, Fe)S ₄	等轴, 与硫锗铁矿成系列
13	未命名(Otjumeite)	PbGe ₄ O ₉	三斜, A. M. 72: 1026
14	硫锗铁矿(Polkovitchite)	(Fe, Pb) ₃ (Ge, Fe)S ₄	等轴, 与硫锗铅矿成系列
15	硫锗铁铜矿(Renierite)	Cu ₃ (Fe, Ge, Zn)(S, As) ₄	四方, 假等轴
16	水锗钙矾(Schaurteite)	Ca ₃ Ge ⁴⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ •3H ₂ O	六方
17	羟锗铁石(Stottite)	Fe ²⁺ Ge(OH) ₆	四方
18	未命名(92-38 修正)	Cu ₂₀ (Fe, Zn, Cu) ₆ MO ₂ Ge ₆ S ₃₂	A. M. 80: 632
19	未命名(92-39 修正)	Cu ₂₀ (Fe, Cu, Zn) ₆ W ₂ Ge ₆ S ₃₂	A. M. 80: 632
20	未命名(98-002)	Ca ₃ Ge(OH) ₆ (SO ₄)(CO ₃)•12H ₂ O	六方, 属钙铝矾(ettringite)族
21	弗莱石	Pb ₂ Ge ²⁺ (OH) ₄ (SO ₄)•4H ₂ O	杨敏之, 2000
22	未命名	Cu ₁₁ Fe ₄ GeAsS ₁₆	A. M. 73: 444
23	未命名	Ca ₃ Ga ₂ (GeO ₄) ₃	A. M. 73: 933
24	未命名	Ca ₃ Al ₂ [(Ge, Si)O ₄] ₃	A. M. 73: 933
25	未命名	Fe ₄ (Ga, Sn, Fe) ₄ (Ga, Ge) ₆ O ₂₀	A. M. 73: 933
26	未命名	SnGeS ₃	A. M. 87: 357

注: 本表主要参考文献[10, 12~ 21], 资料截止日期为 2002 年 1 月

其亲石性表现在两个方面: 在碱性介质中主要以 GeO₄⁴⁻ 和 GeO₃²⁻ 等形式存在。它们与 SiO₄⁴⁻、SiO₃²⁻ 在结晶化学性质上十分相似。Ge⁴⁺ 和 Si⁴⁺ 具有相近的离子半径(Ge 为 0.053 nm; Si 为 0.042 nm) 和共价半径(Ge 为 0.122 nm; Si 为 0.126 nm), Ge 常呈八面体配位化合物出现, 且与 SiO₂ 一样, 也可出现在八面体配位化合物中。这决定了在自然作用过程中锗与硅存在广泛的类质同象置换关系; 在酸性介质中主要以 Ge⁴⁺ 存在, Ge⁴⁺ 与 Al³⁺ 在结晶化学、负电性、离子极化性质等方面极为相似, 造就了 Ge⁴⁺ 与 Al³⁺ 的类质同象置换关系^[11, 22]。

Ge⁴⁺ 的离子半径与 Fe³⁺ (0.067 nm)、Ti⁴⁺ (0.064 nm)、Cr³⁺ (0.064 nm)、V⁴⁺ (0.052 nm)、Mn⁴⁺ (0.052 nm) 相近, 可以 6 次配位置换矿物中的这些离子, 因此具有亲铁性^[22]。

亲硫性表现为强还原条件下, Ge⁴⁺ 易被还原成 Ge²⁺, 而 Ge²⁺ 的离子半径 (0.080 nm) 与 Zn²⁺

(0.083 nm) 很接近, 使 Ge²⁺ 易进入闪锌矿晶格而富集^[22]。

国内外许多煤层中都发现了锗的富集。庄汉平等^[23]指出, 褐煤中的锗主要赋存于有机相中, 占总锗的 89.73% ~ 98.28%; Pokrovski 等 (1998) 的实验表明, 25~ 90℃ 时锗与邻苯二酚、柠檬酸和草酸等易形成稳定螯合物, 表现出亲有机质特性^[22, 23]。

胡瑞忠等^[22]指出, 锗在岩浆作用过程是典型的分散元素, 岩浆作用不能使之明显富集, 但在一些花岗伟晶岩中, 可富集于黄玉、锂辉石、透锂长石、铯榴石、石榴子石中, 这可能与 Ge⁴⁺ 替代这些矿物中的 Al³⁺ 有关。在 25~ 250℃ 时 GeO₂ 的溶解度随温度升高而增大, 且在近中性时达到最大值; 现代地热流体与洋中脊热液表明, 只有热液体系才能大量搬运锗。锗在表生溶液中具有较高的活动性, 大多原生含锗矿物在表生条件下都不稳定, 易以 Ge⁴⁺ 形式被淋滤进入水体, 大部分被迁移较远, 迁移过程中在一定物

理化学条件下固定于沉积物尤其是富含有机质的沉积物中。

刘玉平^[24]将分散元素分为三类: 易富集类、易分散类和过渡类, 锗属于过渡类。

3 锗矿床类型

锗矿床可分为伴生锗矿床和独立锗矿床两大类。

矿床中经常有锗独立矿物或富含锗的载体矿物(类质同象矿物或吸附体等)的出现可作为独立锗矿床的特征; 矿床规模较大, 锗不再是副产品或综合回收的元素, 而占有重要地位(暂定为等于或大于20%)。可分为: ①铜-铅-锌-锗矿床, 如玻利维亚中

南部锗矿床; ④砷-铜-锗矿床, 如西南非特素木布矿床(Ge 8.7%); ④锗-煤矿床, 如内蒙古乌兰图嘎超大型锗矿床(Ge 金属储量 1600t)^[8]。伴生锗矿床有: ①含锗的铅锌硫化物矿床, 如云南会泽铅锌矿床主要矿体中锗含量达 $(25\sim 48)\times 10^{-6}$ ^[25]及广东凡口铅锌矿床; ④含锗的沉积铁矿床和铝土矿床, 如湖南宁乡铁矿; ④含锗有机岩(煤、油页岩、黑色页岩)矿床, 如内蒙古五牧场区次火山热变质锗-煤矿床(锗最高可达 450×10^{-6} , 煤灰中可达1%)^[26]和俄罗斯东部滨海地区的锗-煤矿床(如金锗煤矿床、巴甫洛夫锗-煤矿床、什科托夫锗-煤矿床等, 为热液-沉积成因)^[27]。

锗矿床类型与成矿特征见表 2。

表 2 锗矿床类型与成矿特征

Table 2 Germanium deposit types and mineralization feature

大 类	矿床类型	产出围岩	矿物组合	实 例
伴生锗矿床	锗-铅-锌(铜)矿床	上古生代碎屑岩 碳酸盐岩石	含锗闪锌矿、方铅矿、黄铁矿	会泽、罗平、凡口铅锌矿床
	含锗沉积铁矿床或铝土矿床	上古生代 碎屑岩 或铝土质 沉积岩	赤铁矿、绿泥石、含锗赤铁矿	湖南宁乡锗铁矿床
	含锗有机岩(煤、油页岩、黑色页岩)矿床	中生代褐煤、瘦煤 第三纪煤、碎屑岩、泥质岩	含锗复合腐殖酸盐及锗有机化合物	内蒙古五牧场区锗-煤矿床、俄罗斯东部滨海地区锗-煤矿床
独立锗矿床	铜-铅-锌-锗矿床	斑岩、凝灰岩、流纹岩、泥质页岩	硫银锗矿、白铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿	玻利维亚中南部
	砷-铜-锗矿床	元古代白云岩、晶质灰岩	锗石、硫锗铁铜矿、斑铜矿、黄铜矿、砷黝铜矿、硫砷铜矿	西南非特素木布矿床, 刚果卡丹加
	锗-煤矿床	早白垩世、新第三纪煤、碎屑岩、硅质岩、泥灰岩	含锗凝胶化煤、亮煤	内蒙古乌兰图嘎超大型锗矿床, 云南临沧超大型锗矿床, 英国伊尔科什盆地

注: 本表主要参考文献[8, 10, 26, 27, 28]

4 锗与其它分散元素的共生

在很多情况下, 分散元素如稀土元素与铂族元素一样具有一定的共生关系, 在含有多个分散元素的矿床中, 这种现象甚为普遍, 但往往是少数而不是全部的分散元素都有很高的富集程度^[6]。

谷团等^[6]指出, Ge、Cd、Ga、In、Tl 所具的较强亲硫性和类似的地球化学性质, 导致它们具有类似的地球化学亲合性而密切共生, 并主要以类质同象形式伴生于有关的主金属矿床或煤中(表 3)。

表 3 锗与其它分散元素的共生实例

Table 3 Examples for coexisting of germanium and the other disperse elements

矿床名称	主金属元素或矿石	与 Ge 共生的分散元素
凡口铅锌矿床	Pb、Zn	Cd、Ga、In、Tl
个旧锡多金属矿床	Sn、Pb、Zn、Cu	In、Ga、Cd
大厂锡多金属矿床	Sn、Zn、Pb、Sb	In、Cd、Ga
七宝山铁铜多金属矿床	Fe、Cu、Pb、Zn	Ga、In、Te、Cd
公馆汞锑矿床	Hg、Sb	Tl、In、Se、Te、Cd、Ga
箭猪坡锑多金属矿床	Sb、Sn、Zn	Cd、Tl、In、Ga、Se、Te
临沧锗煤矿床	褐 煤	Se、Ga
滕县煤田	煤	Ga
五牧场区褐煤矿床	褐 煤	Ga

注: 主要参考文献[6, 26, 29, 30]

值得指出的是,从表3及相关文献资料可发现,Ge似乎与Ga有着更密切的关系。其原因可能是:1)热液矿床中Ga主要赋存于闪锌矿,且低温和碳酸盐岩围岩有利于Ga的富集;这和Ge极为相似^[31];2)Ge⁴⁺在一定的条件下可与Al³⁺类质同相置换,而岩石圈中的Ga绝大部分赋存于含铝造岩矿物,这也使某些矿床中Ga和Ge的相伴产出;3)有机岩(如煤)中的腐殖酸对Ge和Ga的吸附作用,或Ga为有机岩中的粘土物质和游离二氧化硅所吸附^[30,32]。

5 锗的环境效应

锗的环境效应主要体现在无机锗(分子中含有Ge—C键的化合物称为有机锗,其它锗的化合物统称为无机锗^[3])上。

所有原生含锗矿物在地表条件下都是不稳定的,以各种速度发生氧化分解,大多数情况下以Ge⁴⁺进入水溶液中。如25℃时,GeO₂在水中的溶解度为0.447%^[31]。锗的这种表生性质及采冶方式决定了其危害物主要为以下4种:摄入Ge金属时引起肺部病变;GeH₄具有溶血作用,超过0.01%就能危害动物的安全,人体吸入时会损害肾脏;摄入过量GeO₂会引起体内水分和电解质的不平衡及肺部病变。当食物中含量达0.1%时,就会导致动物生长发育停滞,并将有50%的死亡,其最小致死量为500mg/kg;GeCl₄摄入过量会毒害肝、肾和其它器官^[1,33]。

人摄入锗的途径主要是水、空气和食物,但考虑到食物中的含锗量直接或间接地由土壤中的锗所决定,故锗的环境效应应考虑土壤、水和空气。

土壤及水中的锗主要取决于矿岩中锗的含量、溶解度、释放性的大小,以及冶炼后的废渣含锗量。由于我国对矿床中锗的综合利用率极低,大多数的锗被直接释放到尾矿中,冶炼中的锗也未能很好地回收,如无合理的防治措施,势必将破坏生态环境。

空气中的锗主要来源于含锗煤的燃烧,也亟待研制合理的过滤及回收处理流程,以保护环境。

6 锗的主要工业来源及市场应用现状

金属锗主要来自Zn和Pb—Zn—Cu硫化物矿石的中间产物或废渣、火力发电的灰分和烟尘中锗的氧化物(锗含量可达到2%),以及废弃的电子和光学

仪器中回收的金属锗。到2002年,世界锗的消费量已有25%来自金属锗的回收^[1,34,35]。

美国是世界耗锗最多的国家,主要用于光纤和红外设备;日本次之,主要用作PET树脂催化剂和医疗保健^[36]。

2001年世界锗的市场分配^[35]及锗的应用:光纤—光学系统(耗锗50%):光纤通信是信息时代的基础,掺锗的光纤可提高折射率,减低色散^[36]。聚合(化工)催化剂(耗锗20%):GeO₂作为催化剂生产PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)树脂用以制备饮料和液用食物容器。这种树脂安全无毒、耐热耐压,透明度高且有光泽、气密性好^[36]。红外线光学仪器(耗锗15%):锗在1.8~20μm红外区折射率基本不变,且色散特别低,这一性能使之适用红外光学元件材料^[37],广泛用于制作红外窗口、导流罩、广角透镜和显微镜等。电子/太阳能仪器(耗锗10%):虽然随着硅材料的发展,已替代了大部分锗半导体产品,但锗在半导体工业上仍占有一席之地^[38]。太阳能仪器主要是指卫星上的太阳能锗电池。其它(磷光体,冶金,化学疗法等耗锗5%):GeO₂可作为荧光灯磷光体或彩色调节剂^[37];冶金工业中,锗系合金新材料具有巨大的潜力;锗的化学疗法主要是用有机锗。日本在有机锗的研制、治疗、美容、保健等方面走在世界的前列。

参考文献(Reference):

- [1] 陈青川,杨惠芬.锗与人类[J].化学教育,1994,(12):1-6.
Chen Qinchuan, Yang Hui fen. People and Germanium[J]. Journal of Chemical Education, 1994, (12): 1-6. (in Chinese)
- [2] 天津人民广播电台科技组.元素世界[M].天津:南开大学出版社,1984.103-107.
Science and Technology Team of Tianjin People's Radio. World of Elements[M]. Tianjin: Nankai University Press, 1984. 103-107.
- [3] 李亚男.加强锗的应用与开发[J].铀矿地质,1997,(5):303.
Li Ya'nan. Strengthen the Apply and exploitation of Germanium[J]. Uranium Geology, 1997, (5): 303. (in Chinese)
- [4] 中国科学院地球化学研究所.高等地球化学[M].北京:科学出版社,1998.38.
Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Advanced Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1998. 38. (in Chinese)
- [5] 胡瑞忠,毕献武,苏文超,叶造军.对煤中锗矿化若干问题的思考[J].矿物学报,1997,17(4):364-368.
Hu Ruizhong, Bi Xianwu, Su Wenchao, Ye Zaojun. Some consider

- ations on germanium mineralization in coal — as exemplified by Lincang germanium deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1997, 17(4): 364–368. (in Chinese with English abstract)
- [6] 谷团, 刘玉平, 李朝阳. 分散元素的超常富集与共生[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(1): 60–63.
- Gu Tuan, Liu Yuping, Li Chaoyang. Super-enriching and coexistence of disperse elements[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(1): 60–63. (in Chinese with English abstract)
- [7] 钱汉东, 陈武, 谢家东, 黄瑾. 碲矿物综述[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 178–187.
- Qian Handong, Chen Wu, Xie Jiadong, Huang Jing. A review of tellurium minerals[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2000, 6(2): 178–187. (in Chinese with English abstract)
- [8] 王兰明. 内蒙古锡林郭勒盟乌兰图嘎锗矿地质特征及勘查工作简介[J]. 内蒙古地质, 1999, (3): 16–20.
- Wang Lanming. Introduction of the geological feature and exploring of Wulantuga germanium deposit in Xilinguole League, Inn. Mongolia [J]. *Geology of Inner Mangolia*, 1999, (3): 16–20. (in Chinese)
- [9] 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 卢家烂. 临沧超大型锗矿床有机质与锗矿化的地球化学特征[J]. 地球化学, 1997, (4): 44–52.
- Zhuang Hanping, Liu Jinzhong, Fu Jiamo, Lu Jialan. Some characteristics of organic matter and mineralization of lincang super-large germanium deposit in Yunnan Province, China[J]. *Geochimica*, 1997, (4): 44–52. (in Chinese with English abstract)
- [10] 杨敏之. 分散元素矿床类型、成矿规律及成矿预测[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 381–383.
- Yang Minzhi. Deposit types, metallogenetic regularities and predictions of disperse elements deposits[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(4): 381–383. (in Chinese with English abstract)
- [11] 陈永亨, 王道德. 陨石中 Ge 的宇宙地球化学[J]. 地质地球化学, 1993, (3): 57–61.
- Chen Yongheng, Wang Daode. Cosmochemistry and geochemistry of Ge in aerolite[J]. *Geol.-Geochem.* 1993, (3): 57–61. (in Chinese)
- [12] 中国新矿物及矿物命名委员会. 英汉矿物种名称[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- Committee of New Minerals and Mineral Naming, China. English-Chinese names of minerals[M]. Beijing: Science Press, 1984. (in Chinese)
- [13] 中国新矿物及矿物命名委员会. 经国际矿物协会(IMA) 新矿物与矿物命名委员会批准 1983 年发表的新矿物[J]. 岩石矿物与测试, 1985, 4(4): 319–321.
- Committee of New Minerals and Mineral Naming, China. The new minerals authorized by IMA in 1983[J]. *Rock, Mineral and Testing*, 1985, 4(4): 319–321. (in Chinese)
- [14] 中国新矿物及矿物命名委员会. 经国际矿物协会(IMA) 新矿物与矿物命名委员会批准 1985–1986 年发表的新矿物[J]. 岩石矿物与测试, 1986, 5(4): 344–345.
- Committee of New Minerals and Mineral Naming, China. The new minerals authorized by IMA from 1985–1986[J]. *Rock, Mineral and Testing*, 1986, 5(4): 344–345. (in Chinese)
- [15] Hawthorne F C, Jambor J, Bladh K W, Burke E A J, Grice J D, Phillips D, Roberts A C, S Robert A, Shigley J E. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1987, (72): 1023–1028.
- [16] Jambor J L, Grew E S, Puziewicz J, Vanko David A. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1988, (73): 439–445.
- [17] Jambor J L, Bladh K W, Ercit T S, Grice J D, Grew E S J. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1988, (3): 927–935.
- [18] Jambor J L, Vladimir A K, Andrew C R. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1995, (80): 630–635.
- [19] Jambor J L, Roberts A C. New mineral names[J]. *American Mineralogist*, 1999, (84): 1464–1468.
- [20] 中国新矿物及矿物命名委员会. 国际矿物学协会及矿物命名委员会(CNMN, IMA) 1998 年批准的新矿物[J]. 岩石矿物学杂志, 1999, 18(2): 141–149.
- Committee of New Minerals and Mineral Naming, China. The new minerals authorized by IMA in 1998[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1999, 18(2): 141–149. (in Chinese)
- [21] 中国新矿物及矿物命名委员会. 新矿物(1992. 7–1992. 12) [J]. 岩石矿物学杂志, 1998, 17(1): 48–67.
- Committee of New Minerals and Mineral Naming, China. New Minerals(1992. 7–1992. 12) [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1998, 17(1): 48–67. (in Chinese)
- [22] 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, (4): 215–217.
- Hu Ruizhong, Su Wendao, Qi Huawen, Bi Xianwu. Geochemistry, occurrence state and mineralization of germanium[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(4): 215–217. (in Chinese with English abstract)
- [23] 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 刘金钟, 任炽刚, 邹德刚. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究[J]. 中国科学(D 辑), 1998, (28): 37–42.
- Zhuang Hanping, Lu Jialan, Fu Jiamo, Liu Jinzhong, Ren Chigang, Zou Degang. Germanium's occurrence state of Lincang super-large germanium deposit[J]. *Science in China (Series D)*, 1998, (28): 37–42. (in Chinese)
- [24] 刘玉平, 谷团. 分散元素独立矿床刍议[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 362–364.
- Liu Yuping, Gu Tuan. The meager opinion of disperse elements' s in

- die deposits[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2000, 19(4): 362–364. (in Chinese with English abstract)
- [25] 廖文. 矿山厂-麒麟厂铅锌矿床成因探讨[R]. 2002
- Liao Wen. Discuss of Kuangshanchang-Qilinchang Pb-Zn deposit's genesis[R]. 2002. (in Chinese)
- [26] 刘金钟, 许云秋. 次火山热变质煤中 Ge、Ga、As、S 的分布特征[J]. 煤田地质与勘探, 1992, 20(5): 27–32
- Liu Jinzhong, Xu Yunqiu. The dispersed characters of Ge, Ga, As and S in sub-volcanic metamorphosed coal[J]. Coal Geology & Exploration, 1992, 20(5): 27–32. (in Chinese)
- [27] . B B, 华为. 滨海地区的锗——煤矿床[J]. 国外煤田地质, 1995, (4): 19–23.
- . B B, Hua Wei. Germanium coal deposits of seashore area[J]. Foreign Coal Geology, 1995, (4): 19–23. (in Chinese)
- [28] 地质矿产部《地质辞典》办公室. 地质辞典(四) 矿床地质应用地质分册[M]. 北京: 地质出版社, 1986.
- Geology Dictionary Office, the Ministry of Geology and Mine. Geology dictionary (4) deposit geology and application geology[M]. Beijing: Geology Press, 1986. (in Chinese)
- [29] 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 刘金钟. 临沧超大型锗矿床元素地球化学及金属元素有机/无机结合状态[J]. 自然科学进展, 1998, 8(3): 319–325.
- Zhuang Hanping, Lu Jialan, Fu Jiamo, Liu Jinzhong. Element geochemistry and metal elements' organic/inorganic combine state of Lincang super-large germanium deposit[J]. Development of Natural Science, 1998, 8(3): 319–325. (in Chinese)
- [30] 李春阳. 滕县煤田石炭二叠纪煤系锗矿床分布特征[J]. 中国煤田地质, 1991, 3(1): 30–36.
- Li Chunyang. Ge and Ga's dispersed characters in carboniferous and permian coal series of Tanxian coalfield[J]. Coal Geology of China, 1991, 3(1): 30–36. (in Chinese)
- [31] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- Liu Yinjun, Cao Liming, Li Zhaolin. Elements geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984. (in Chinese)
- [32] 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究[J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 15–20.
- Tang Yanjie, Jia Jianye, Liu Jianzhao. Study on distribution laws of gallium in bauxite deposits in the western area of Henan Province [J]. J. Miner. and Petro., 2002, 22(1): 15–20. (in Chinese with English abstract)
- [33] 王虹峥. 锗的开发应用与人体健康[J]. 湖南中医药导报, 1998, 4(11): 13–14.
- Wang Hongzhen. Germanium's exploitation and healthy[J]. Hunan Guiding Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacology, 1998, 4(11): 13–14. (in Chinese)
- [34] 金灵芬. 锗的研究开发和利用[J]. 兰州教育学院学报, 1999, (3): 59–60.
- Jin Lingfen. Development and utilization of germanium [J]. J. Lanzhou Education Academy, 1999, (3): 59–60. (in Chinese)
- [35] Brown R D Jr. Germanium[A]. U. S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries[C], 2002. 70–71.
- [36] 郑能瑞. 锗的应用与市场分析[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(2): 12–18.
- Zhen Nengui. Market analysis and utilization of germanium[J]. Trace Elements Science, 1998, 5(2): 12–18. (in Chinese)
- [37] 吴荣楠. 锗与锗市场[J]. 江苏地质科技情报, 1993, (6): 15–16.
- Wu Rongnan. Germanium market and germanium[J]. Jiangsu Geological Science and Technology Information, 1993, (6): 15–16. (in Chinese)
- [38] Brown R D Jr. Germanium[M]. U. S. Geological Survey Mineral Yearbook, 2000, 33 1–3.

A Review of Disperse Element Germanium

ZHANG Ming^{1,2}, GU Xue-xiang², Fu Shao-hong^{1,2}, SI Rong-jun², LI Fa-yuan^{1,2}

1. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: This paper simply generalizes germanium's physical and chemical characters, and lists 26 germanium minerals which have been reported in literatures. Ge is a lithophile, siderophile, sulphophile element and also easy to combine with organic matter, can not be concentrated in magma process, but can be enriched in some granite-pegmatite minerals. Ge belongs to one of disperse transitional elements, is fairly active in solution and can be transferred greatly only in hydrothermal fluid system. The paper discusses the Ge deposit types and gives a simplified definition for independent Ge deposit. Ge coexists with many other disperse elements, especially with Ga. The harmful occurrence modes of Ge are Ge metal, GeH_4 , GeO_2 and GeCl_4 . Finally the paper discusses the main industrial source and present market consumption of Ge.

Key words: disperse elements; germanium; germanium minerals; geochemistry; metallogenic type; coexistence; environmental effects; industrial source; market consumption.