

# 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用

胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

关键词: 锗; 地球化学; 矿物学; 成矿作用; 煤

中图分类号: P618.75

文献标识码: A

文章编号: 1007-2802(2000)04-0215-03

锗具有良好的半导体性能, 是现代信息产业最重要的金属之一。长期以来国内外未见独立锗矿床的报道。以往有关锗的矿床学和矿床地球化学研究, 主要是作为其他矿床的伴生组分进行的, 研究非常薄弱。本文根据目前的研究进展, 就锗的地球化学、赋存状态和成矿作用作一初步总结。

## 1 锗的地球化学

### 1.1 锗的一般性质

锗是典型的分散元素, 从原始地幔 ( $1.1 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ ) 大洋地壳 ( $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ ) 大陆地壳 ( $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6}$ ) (Anderson, 1982; Wank, 1984; Taylor, 1985), 其丰度几乎没有变化。锗具有亲石、亲铁、亲硫和亲有机质等多重地球化学性质。

其亲石性主要表现为两个方面。在碱性介质中 Ge 主要以  $\text{GeO}_4^{4-}$  和  $\text{GeO}_3^{3-}$  等形式存在。 $\text{GeO}_4^{4-}$ 、 $\text{GeO}_3^{3-}$  与  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{SiO}_3^{3-}$  在结晶化学性质上的相似性, 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 (刘英俊等, 1984)。在南太平洋洋中脊热液中, Ge 与  $\text{SiO}_2$  表现出明显的正相关关系 (Mortlock 等, 1993), 也反映出锗具有明显的亲 Si 性质。在酸性介质中锗主要以  $\text{Ge}^{4+}$  离子存在。 $\text{Ge}^{4+}$  易与 O 形成 4 和 6 次配位是锗氧化物结晶化学的最

主要特征, 它的这一性质与  $\text{Al}^{3+}$  除结晶化学性质相似之外, 还表现在: 1) 化学性质上同属两性元素; 2) 与 O 结合有相近的负电性 ( $\text{Ge}^{4+} = 1.5$ ,  $\text{Al}^{3+} = 1.7$ ); 3) 具有相近的离子极化性质。这些性质使得在自然作用过程中,  $\text{Ge}^{4+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  存在类质同象置换关系。

$\text{Ge}^{4+}$  (0.053 nm) 的离子半径与亲铁元素  $\text{Fe}^{3+}$  (0.067 Å)、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.064 nm)、 $\text{Cr}^{3+}$  (0.064 nm)、 $\text{V}^{4+}$  (0.052 nm)、 $\text{Mn}^{4+}$  (0.052 nm) 相近,  $\text{Ge}^{4+}$  可以 6 次配位置换矿物中的这些离子, 因而具有亲铁性。

锗的亲硫性主要表现为在强还原条件下,  $\text{Ge}^{4+}$  易被还原成  $\text{Ge}^{2+}$ , 而  $\text{Ge}^{2+}$  的离子半径 (0.080 nm) 与  $\text{Zn}^{2+}$  (0.083 nm) 十分接近, 使得  $\text{Ge}^{2+}$  易进入闪锌矿晶格而使其富集, 如牛角塘铅-锌-镉矿床中, Ge 有明显富集 ( $10.6 \times 10^{-6} \sim 59.0 \times 10^{-6}$ ), 且 Ge 与 Zn 具有较明显的正相关趋势 (谷团, 1999), 这可能是一些铅锌矿床中往往富集锗的重要原因。

国内外许多煤层中发现有锗的富集, 这是锗亲有机质的显著特性。云南临沧锗矿床富锗煤中的 Ge 含量一般为  $n \times 100 \times 10^{-6}$ , 最高超过  $1\ 000 \times 10^{-6}$  (胡瑞忠等, 1997)。Lewis 等 (1985) 发现河流的入海口或海湾中有甲基锗 (methylgermanium) 和二甲基锗 (di methylgermanium) 存在。Pokrovski 等 (1998) 的实验表明, 在 25 ~ 90 条件下, 锗与邻苯二酚、柠檬酸和草酸等易形成稳定螯合物。

收稿日期: 2000-06-30 收到, 09-21 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (49633110, 49673191) 资助

第一作者简介: 胡瑞忠 (1958—), 男, 研究员, 博士生导师, 矿床地球化学专业。

### 1.2 岩浆-热液体系中锗的地球化学

从超基性岩到酸性岩,锗在所有类型岩浆岩中的丰度几乎没有变化(Burton, 1959; Mickevic, 1962; Arnorsson, 1969; 刘英俊等, 1984), 暗示锗在各种岩浆作用过程中是典型的分散元素, 岩浆作用不能使锗产生明显富集。Bai 等(1999)的实验研究表明, 在花岗岩岩浆-热液体系中, 锗很难进入流体相( $D=0.0003 \sim 0.06$ )。但在一些花岗伟晶岩中, 锗可富集在黄玉、锂辉石、透锂长石、铯榴石、石榴子石等矿物中, 这可能与  $\text{Ge}^{4+}$  替代这些矿物中的  $\text{Al}^{3+}$  有关。

### 1.3 热液体系中锗的地球化学

天然水体(海水、河水等)中锗含量很低, 一般只有  $0.03 \times 10^{-9} \sim 0.10 \times 10^{-9}$  (Wardani, 1957), 而冰岛现代地热流体和南太平洋洋中脊热液中则含有较高的  $\text{Ge}$  ( $2 \times 10^{-9} \sim 30 \times 10^{-9}$ ) (Arnorsson, 1984; Mortlock 等, 1993); 临沧锗矿田的地下热水中, 也含有较高的  $\text{Ge}$  ( $6 \times 10^{-9} \sim 44 \times 10^{-9}$ ) (张琳等, 1996), 显示锗的溶解度与温度的依赖关系。Pskovskii 等(1998)的实验和热力学研究亦表明, 在  $25 \sim 250$  条件下,  $\text{GeO}_2$  的溶解度随温度升高而增大, 且在近中性时达到最大值。因此, 只有热液体系才能大量搬运锗。

### 1.4 表生作用中锗的地球化学

大多数原生含锗矿物在表生条件下都不稳定, 通常以  $\text{Ge}^{4+}$  被淋滤溶解而进入水体。一些富锗的热液硫化物矿床氧化带中, 锗常被大量淋失(刘英俊等, 1984), 从而决定了锗在表生作用过程中具有较高的活动性。转入表生溶液中的锗大部分被迁移较远, 迁移过程中在一定物理化学条件下以不同的方式固定于各种沉积物尤其是富含有机质的沉积物中。

## 2 锗的赋存状态

在岩浆结晶过程中, 锗能替代矿物晶格中的硅和铝, 不均匀地分散在硅酸盐岩石中。因此, 主要造岩矿物中, 锗不产生具有工业价值的聚集。取决于地球化学环境, 锗一般富集于硫化物和硫酸盐、铁氧化物和氢氧化物以及某些煤中。

### 2.1 硫化物和硫酸盐中锗的存在形式

锗的亲硫性使其富集在某些硫化物中。锗以  $\text{Ge}^{2+}$  类质同象进入闪锌矿晶格, 为锗在硫化物中富集的最大特点。锗在硫化物中除以类质同象进入简单硫化物晶格外, 还形成  $\text{GeS}_3^{2-}$  及  $\text{GeS}_4^{4-}$  等形式的硫锗酸根类质同象进入含锗硫盐类矿物。

除类质同象外, 在稀少情况下锗还形成了锗含量超过 1% 的独立矿物。它们主要产在非洲西南的特苏墨布铜-铅-锌矿床和韩国某含锗金-银矿床中。根据其化学成分, Viaene (1968) 和 Yun 等(1993) 提出了下列分子式: 硫锗铜矿(germanite):  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_4$  或  $\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.6}\text{Ge}_{0.6}\text{S}_4$ ; 硫锗铁铜矿(renierite):  $\text{Cu}_{2.4}\text{Fe}_{1.2}\text{Ge}_{0.4}\text{S}_4$  或  $\text{Cu}_{2.5-3}\text{FeGe}_{0.5-0.5}\text{S}_4$ ; 灰锗矿(briartite):  $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ ; 硫银锗矿(argyrodite):  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ 。在特苏墨布铜-铅-锌矿床氧化带还发现了下列矿物: 羟锗铁石(stottite):  $\text{Fe}_{4-5}\text{H}_{5-6}[\text{GeO}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Strunz 等, 1958); 水锗铅矾(fleischerite):  $\text{Pb}_3[\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Frondel 等, 1960); 羟锗铅矾(itoite):  $\text{Pb}_3[\text{GeO}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]$  (Frondel 和 Strunz, 1960); 水锗钙矾(schaurteite):  $\text{Ca}_3[\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Strunz 等, 1967)。

### 2.2 铁的氧化物和氢氧化物中锗的存在形式

锗与铁具有较密切的关系。锗常以 6 次配位形式置换  $\text{Fe}^{3+}$  进入磁铁矿晶格, 置换方式为  $\text{Ge}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+}$ ; 锗以 8 次配位形式置换  $\text{Fe}^{3+}$  进入赤铁矿晶格, 置换方式为  $2\text{Fe}^{3+} = \text{Ge}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ ; 针铁矿中的 OH 失去一个质子, 通过  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ = \text{Ge}^{4+}$  替换, 使锗以 8 次配位方式进入针铁矿晶格。

### 2.3 煤中锗的存在形式

煤是目前工业锗的主要来源之一。一般认为煤中的锗不形成独立矿物, 而包含在煤的大分子组成中。但是, 长期以来煤中锗具体的有机结合形式则一直争论不休, 通常认为有以下形式: 以 O - Ge - O 和 O - Ge - C 形式键合 (Ryabchenko, 1968); 与煤中大分子的不同官能团通过 Ge - C 形式键合, 或与腐植酸螯合 (Shpirt, 1984); 呈单个的有机化合物形式存在 (Saprykin, 1965); 通过表面氧化还原反应和表面吸附形式存在于煤中有机质的表面 (Swaine, 1990)。

### 3 锆的成矿作用

锆为分散元素,一般认为它不能形成具有单独工业开采价值的矿床。目前,人类利用的锆主要来自一些铜、铅、锌、金、银等富含硫化物的矿床和一些煤矿的副产品。临沧锆矿床是我国近年发现的具有独立工业开采价值、且接近超大型矿床规模的锆矿床。这一矿床的发现为锆成矿理论和找矿方法的研究提供了重要素材,是矿床学和矿床地球化学领域的重大突破。现以临沧锆矿床为例,对锆的成矿作用作一探讨。

临沧锆矿床产在滇西临沧县境内以花岗岩为基底的帮卖含煤碎屑岩新第三纪断陷盆地中,盆地面积约 16 km<sup>2</sup>,轴向北北西,受北北西向和近东西向断裂控制。盆地中地层最大厚度 1 140 m,按沉积旋回可划分为四个含煤段:靠近盆地基底的第一含煤段,为煤、碎屑岩与硅质岩(燧石层)和薄层灰岩互层;其上部的 3 个含煤段均为煤与碎屑岩互层,其中缺少硅质岩和灰岩。

该矿床的探明储量约 800 t,接近超大型锆矿床规模。锆主要产在靠近盆地基底夹有硅质岩和薄层灰岩的第一含煤段煤层中,其上部 3 个含煤段的煤层基本未见锆矿化。矿体中锆的品位变化较大,常见品位为  $n \times 100 \times 10^{-6}$ ,最高品位超过  $1\ 000 \times 10^{-6}$ ,它们主要以有机化合物(70%~80%)和吸附状态(约 20%)存在于矿化煤层中。

临沧锆矿床的矿化特征之一是,矿化煤层中锆含量的空间变化具有一定的规律性。虽然锆含量在平面上变化很大(其幅度可达数十倍),但这种变化具有明显的规律。矿化煤层中锆含量的等值线图显示,富锆煤段在平面上表现出沿北北西向和近东西向呈串珠状分布的趋势,这种分布格局与盆地基底北北西和近东西向同生断裂的展布格局相一致;在纵向上锆含量的变化亦有明显规律。通常,接近煤层顶、底板的煤中锆含量较高,有人称其为“接触

富集”规律。

野外可见,第一含煤段中的硅质岩呈层状产出,岩石致密,灰黑色,具层纹状构造。镜下观察表明,硅质岩主要由隐晶质玉髓组成,含少量微晶石英。硅质岩的锆含量很高,平均  $14.6 \times 10^{-6}$ ,接近锆的最低边界品位( $20 \times 10^{-6}$ )。

我们的研究表明:1)盆地基底花岗岩的锆含量高出克拉克值 2~3 倍,且易于浸出,是锆成矿的来源;2)锆在溶液中的溶解度随溶液温度的升高而增加。矿床中与煤层互层的层状硅质岩为热水沉积成因,形成硅质岩的富硅热液携带了成矿所需要的大量锆;3)煤是锆成矿极有利的围岩。其中的腐殖质在其它有利条件的配合下,可将周围溶液中的锆很容易地固定下来。上述三方面条件的有机配合,导致了临沧锆矿床的形成。

根据以上研究成果,我们将临沧锆矿床的成矿过程概括为:在靠近盆地基底的第一含煤段形成时,盆地基底的同生断裂中存在着热水活动。热水在循环过程中主要从盆地基底花岗岩中浸取锆,然后沿盆地中北北西和近东西向同生断裂的交叉部位涌出。涌出当时断陷盆地水体底部之热水溶液中的锆一分为三:1)随硅质岩一起沉淀下来,形成富锆硅质岩;2)被盆地中已沉积的煤(在通道附近或煤的顶板附近)所获取,使锆在通道和煤层顶板附近的煤中发生富集;3)残留在水体中,被下一层煤的底板优先获取。第一含煤段形成时,由于热水活动的脉动性,而形成了富锆煤与热水沉积硅质岩的互层。其余 3 个含煤段形成时,基底同生断裂及热水活动已停止。因此,这 3 个含煤段中缺失热水沉积硅质岩,因而也未发生锆矿化。

云南省西部发育在高锆花岗岩基底之上的第三系含煤断陷盆地广泛分布。这些盆地中有热水沉积硅质岩与煤互层产出的含煤段,这是锆成矿的有利部位。我们认为在这些部位可望找到与帮卖盆地类似的锆矿床。