

锗的地球化学及资源储备展望^{*}

叶霖¹, 韦晨^{1,2}, 胡宇思^{1,2}, 黄智龙¹, 李珍立^{1,2}, 杨玉龙³, 王浩宇^{1,2}

(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, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院大学, 北京 100049;
3 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059)

摘要 锗是众多高新技术领域的重要原材料,随着无人驾驶、5G、太阳能电池和催化剂等产业的飞速发展,锗在中国及全球未来需求量将十分巨大,在国民经济建设中具有重要地位,许多国家将其作为国家重要战略资源进行严格控制、管理和储备,因此,锗资源的地质勘探和战略储备是今后国家持续发展的重要需要。文章总结了锗的地球化学性质、晶体化学及矿物学、地球化学行为控制因素、全球富锗矿床类型等,根据我国锗资源特征,结合“川滇黔铅锌矿集区”内多数矿床中锗超常富集普遍现象,提出该区可作为中国锗资源战略储备基地,具有巨大潜在经济价值。开展“川滇黔铅锌矿集区”锗超常富集机理研究,不仅可以补充和完善锗地球化学行为的科学内容,提供认识该区铅锌成矿作用的重要地球化学信息,更重要的是为地质勘探的深入和综合利用该区锗资源提供科学依据,从而为建立中国锗资源战略储备基地提供实际地质地球化学支撑。虽然中国是全球最大的锗生产国和出口国,但其产品多为初级产品,加强锗产品深加工研发不仅具有广阔的前景,也将是中国锗资源综合利用发展趋势。

关键词 地球化学; 锗; 稀散元素; 战略资源基地; 地球化学性质; 超常富集机理; 川滇黔铅锌矿集区

中图分类号 P618.75

文献标志码 A

Geochemistry of germanium and its resources reserves

YE Lin¹, WEI Chen^{1,2}, HU YuSi^{1,2}, HUANG ZhiLong¹, LI ZhenLi^{1,2}, YANG YuLong³ and WANG HaoYu^{1,2}

(1 State key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract

Germanium is one of the important industrial raw materials in many high-tech fields. With the rapid development of driverless technology, 5G communication technology, solar cell, and catalyzer industry, the demand of germanium both in China and abroad will increase rapidly in the future. As one of the national important strategic resources, germanium has been controlled strictly, managed, and preserved by most of countries, showing that the geological exploration and strategic reserve of germanium resources constitute national strategic needs for national sustainable development. The geochemical properties, crystal chemistry and mineralogy, geochemical behavior and its control of germanium, and the global germanium-rich deposit types are summarized in this paper. The germanium is abundant in most of Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province and exhibits a huge economic value, and the authors hold that this metallogenic province can be listed as a strategic germanium resources base in China. Researches on the mechanism of germanium unconventional concentration in the area will not only be beneficial for understanding the germanium geochemical behavior in Pb-Zn minera-

^{*} 本文得到国家自然科学基金(编号:41673056)、国家重点研发项目(编号:2017YFC0602502)、贵州省科学技术基金重点项目(编号:黔科合基础[2017]1421)、国家重点基金(编号:41430315)和贵州省地矿局科研项目(编号:2017[4];2016[40];2016[09])联合资助

第一作者简介 叶霖,男,1970年生,博士,研究员,从事矿床地球化学研究。Email:yelin@vip.gyig.ac.cn

收稿日期 2019-05-05;改回日期 2019-06-18。张绮玲编辑。

lization and provide important geochemical information for understanding the lead-zinc mineralization in the area, but also provide geological and geochemical evidence for the geological exploration and comprehensive utilization of germanium resources in this area. Although China is the largest producer and exporter of germanium in the world, most of its products belong to primary products. Therefore, the development of germanium deep processing not only has broad prospects, but also will be the development trend of comprehensive utilization of germanium resources in China.

Key words: geochemistry, germanium, dispersed elements, strategic mineral resources base, geochemical property, mechanism of unconventional concentration, Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province

作为一种稀散金属元素,锗是众多高新科技领域的重要原材料,在半导体、航空航天测控、核物理探测、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域都具有广泛且重要的应用,在国民经济建设中具有重要地位,属于国家重要的战略资源,许多国家将其进行严格控制、管理和储备(涂光炽等, 2003; Höll et al., 2007; Cook et al., 2015; Klaus et al., 2017)。锗矿资源在全球分布相对较集中,全球锗矿资源主要分布在美国、中国和俄罗斯,其资源储量分别约为3870吨、3500吨和860吨,占全球储量分别为45%、41%和10%,其总和约占全球总储量的96%,中国供给了世界60%的锗产品,是全球最大的锗生产国和出口国(European Commission, 2010; 2014)。全球锗资源主要来源于铅锌矿山的副产品,锗在这些铅锌矿床中富集的关键控制因素及其机制依然不清,对其超常富集规律的认识与地质勘探的难以深入,严重制约了众多矿山中锗资源的综合利用,本文拟通过研究总结近年国内外锗地球化学及矿床地球化学特征,结合“川滇黔铅锌矿集区”锗超常富集特点,探讨中国锗资源战略储备及地质勘探方向。

1 地球化学性质

锗(Ge)在化学元素周期表中位于第4周期第ⅣA族,其单质为灰白色类金属,属于碳族,化学性质与同族的锡和硅相近,不溶于水、盐酸、稀苛性碱溶液,溶于王水、浓硝酸或硫酸。1885年,德国矿物学家Weisbach发现了一种新的矿石,将其命名为Argyrodite(硫银锗矿, Ag_8GeS_6), 1886年德国化学家Winkler在分析这类矿物中分离出该元素,并以德国的拉丁名Germania命名该元素为锗(Germanium)(Bernstein, 1985; 涂光炽等, 2003; 章明等, 2003; Höll et al., 2007)。

锗原子序数为32,原子量为72.59,原子密度 5.35 g/cm^3 ,熔点 937.4°C ,沸点 2830°C ,电离势 7.88V ,电负性2.0。自然界中,锗含有5种稳定同位素,它们的相对比例分别为 ^{70}Ge (20.55%)、 ^{72}Ge (27.37%)、 ^{73}Ge (7.67%)、 ^{74}Ge (36.74%)和 ^{76}Ge (7.67%)(涂光炽等, 2003),此外还有9个短寿命的人工合成同位素,包括 ^{65}Ge 、 ^{66}Ge 、 ^{67}Ge 、 ^{68}Ge 、 ^{69}Ge 、 ^{71}Ge 、 ^{75}Ge 、 ^{77}Ge 和 ^{78}Ge 。锗的电子构型为 $4s^24p^2$,与锡、铅一样,次外层电子共18个,为典型的铜型离子,它主要以 Ge^{4+} 存在,易于形成稳定的化合物,但在还原环境下,Ge易形成 Ge^{2+} (如 GeO 和 GeS),因此,自然条件下通常处于亚稳定态(刘英俊等, 1984; Bernstein, 1985)。

绝大多数的岩石中锗含量较低,很难精确测定其含量。对地球整体而言,前人估算锗丰度 $w(\text{Ge})$ 分别为 $11\times 10^{-6}\sim 21\times 10^{-6}$ (Richter et al., 2011)和 7×10^{-6} (McDonough, 2003),主要富集于地核,其丰度 $w(\text{Ge})$ 分别为 $31\times 10^{-6}\sim 58\times 10^{-6}$ (Richter et al., 2011)和 18.7×10^{-6} (McDonough, 2003)。原始地幔中锗丰度较低, $w(\text{Ge})$ 约为 1.1×10^{-6} (Dasch, 1996),大洋地壳和大陆地壳中锗丰度大体相当, $w(\text{Ge})$ 分别为 1.4×10^{-6} 和 1.5×10^{-6} (Taylor et al., 1995)。已有的研究表明,不同的地球化学环境中,锗表现出不同的地球化学性质,包括亲石性、亲铁性、亲铜性和亲有机性:

(1) 亲石性:由于锗和硅的原子半径和化学性质相似,它们具有相似的最外层电子结构和相近的原子或离子半径,故自然界中锗(Ge^{4+})易以类质同象替换硅(Si^{4+})进入硅酸盐矿物中。锗在地壳中的地球化学行为最明显的趋势是替代硅酸盐矿物晶格中的硅,表现在整个地壳($w(\text{Ge})$ 约 1.3×10^{-6})相对于原始地幔($w(\text{Ge})$ 1.1×10^{-6} ; Dasch, 1996)更富集锗,而火成岩中 $w(\text{Ge})$ 约为 $0.5\times 10^{-6}\sim 0.6\times 10^{-6}$,且不同岩石类型(镁铁质岩和长英质岩、侵入岩和喷出岩)中锗含量变化相对较小。此外,锗强烈富集在岩浆结晶

晚期富含挥发分的岩石(如伟晶岩、云英岩等)及其矿物,这些岩石风化或岩石中富锗矿物(如云母,特别是白云母)和其他矿物(如黄玉、石榴子石)的分解,可以释放大量锗(Höll et al., 2007)。此外,除火星岩石中斜方辉石($w(\text{Ge})$ 为 1.1×10^{-6})和单斜辉石($w(\text{Ge})$ 为 2.7×10^{-6})相对较高外,月球、灶神星和火星岩石中其他矿物中 $w(\text{Ge})$ 通常低于 10^{-6} 量级。

(2) 亲铁性:通常铁质陨石中极度富集锗,但 $w(\text{Ge})$ 变化范围较大($<0.1 \times 10^{-6} \sim n \times 10^2 \times 10^{-6}$),如Butler meteorite中 $w(\text{Ge})$ 高达 2000×10^{-6} (Wasson, 1966),一般主要富集于铁镍陨石和碲铁矿中($w(\text{Ge})$ 可达 600×10^{-6})。而石铁质陨石金属组分中锗的含量比硅酸盐组分高10~70倍,碳质球粒陨石中也具有相对高的锗含量($w(\text{Ge})$ 为 $17.0 \times 10^{-6} \sim 34.4 \times 10^{-6}$)(Bernstein, 1985)。普通球粒陨石中锗含量则相对较低,顽火辉石球粒陨石中也极度亏损锗($w(\text{Ge})$ 为 $30 \times 10^{-9} \sim 50 \times 10^{-9}$, Luis, 2015)。因此,陨石中的锗含量常作为区分铁质陨石的重要指标之一(Bernstein, 1985)。此外,锗的亲铁性还体现在岩浆作用过程中锗常富集于含铁相中,某些沉积铁矿床中锗含量也较高,如锗在沉积铁矿床和含铁硫化物矿床的氧化带中相对富集,这可能与铁氢氧化物从溶液中沉淀时结合锗的能力有关。已有的研究表明, Ge^{4+} 可以八次配位进入赤铁矿晶格替代 Fe^{3+} ,其替代机制可能为 $\text{Ge}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+}$,形成“锗-铁固溶体”,而不同成因类型的磁铁矿也相对富集锗,可能反映在磁铁矿和锗磁铁矿(Fe_2GeO_4)之间存在固溶体。值得注意的是,铁矿床中锗通常主要富集在针铁矿($w(\text{Ge})$ 可高达 5310×10^{-6})和赤铁矿($w(\text{Ge})$ 可高达 7000×10^{-6})中(Bernstein, 1985)。

(3) 亲硫性:锗在不同成因类型硫化物矿床中的硫化物中富集,有时可形成锗的独立矿物。在相对较高的硫逸度($f(\text{S}_2)$)下,锗能够形成硫代络合物($[\text{GeS}_4]^{4-}$),进而形成硫代锗酸盐矿物(如硫银锗矿、灰锗矿、硫铜锗矿和锗石等)。而在一些低温、中-低硫型浅成低温热液型铅锌矿床中,锗倾向于进入锌的硫化物(如闪锌矿和纤锌矿)。此外,在不受硫逸度影响的情况下,锗常富集于富铜和富银的硫化物中(Bernstein, 1985)。

(4) 亲有机性:自然界中,锗常倾向于在有机物中富集,理论计算发现锗是唯一一个与有机物有极强亲和力的元素(Höll et al., 2007),因而锗与碳质沉积岩中有机物的所有元素均具有极强的亲和力

(Bernstein, 1985)。锗在有机物中富集一般主要是通过化学吸附,形成简单相对稳定的有机化合物(如:Ge与褐煤、腐植酸),而在褐煤化/成煤过程中形成更加稳定的螯合物或高度浓缩的芳香族有机锗的化合物(Höll et al., 2007; Rosenberg, 2008)。

正是由于上述特殊的地球化学性质,锗相对富集于:① Fe-Ni相(陨石和地核);② 富铅锌银和富铜的硫化物中(闪锌矿、富铜硫化物、硫酸盐和锗的硫化物);③ 铁氧化物矿床(褐铁矿、磁铁矿和针铁矿);④ 富锗硫化物的氧化带(氢氧化物、氧化物、羟基硫酸盐和砷酸盐);⑤ 伟晶岩、云英岩和矽卡岩(黄玉、石榴子石和云母);⑥ 煤和褐煤(与有机物成键)(Bernstein, 1985; Pokrovski et al., 1998; Höll et al., 2007)。

2 晶体化学和矿物学

锗的电子构型为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^2$,具有相对强的电负性(2.0),与四面体配位具有极强的亲和力。由于锗的半径(离子半径为39 pm,共价半径121 pm)与硅(离子半径为26 pm,共价半径116 pm)较为相似,因此大多数锗(Ge^{4+})通过类质同象替换硅(Si^{4+})富集于硅酸盐矿物中(可达 $\times 10^{-6}$ 级)。与硅相比,锗更倾向于富集在八面体中,如 GeO_2 晶体结构与金红石($r\text{-GeO}_2$)相似,明显不同于石英结构($q\text{-GeO}_2$),而八面体构型的氧化物(如褐铁矿和针铁矿)中也能检测到一定量的锗(Bernstein et al., 1987)。因此,自然界一般形成稳定的 Ge^{4+} 化合物,易于与氧和硫以共价键结合形成 GeO_2 和 GeS_2 ,而 Ge^{2+} 化合物可在实验室中合成,但难在空气或高于 25°C 的环境下稳定存在(Bernstein, 1985; Rosenberg, 2008)。

自然界中形成的锗独立矿物较为有限,已报道仅26种(表1)。其中最为常见为硫化物(如硫银锗矿($w(\text{Ge})$ 为7%)、灰锗矿($w(\text{Ge})$ 为14%~18%)、锗石($w(\text{Ge})$ 为6~10%)、硫铜锗矿($w(\text{Ge})$ 为4%~8%)等和氢氧化物(如羟锗铁矿 $w(\text{Ge})$ 为32%),其他的锗矿物较少见或仅出现在某些特殊矿床中。这些锗矿物形成于特殊的地质背景条件下,仅在少量几个矿床中发现。其中,硫铜锗矿可形成连续的固溶体系列, $\text{Cu}_{10}(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cu}_x)(\text{Ge}_{2-x}, \text{As}_x)\text{Fe}_4\text{S}_{16}$ ($0 \leq x \leq 1$),通过 $\text{Zn}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{As}^{5+}$ 形成从Zn到As端员的渐变系列(Bernstein, 1986; Bernstein et al., 1989),属于假等轴状闪锌矿构型的衍生物。而灰锗矿($\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})$

表1 锗的独立矿物及分子式

Table 1 Germanium mineral and its molecular formula

种类	矿物中文名	矿物英文名	分子式
硫化物	硫银锗矿	Argyrodite	Ag_8GeS_6 及硫银锡矿(Ag_8SnS_6)类质同象系列
	-	Putzite	$(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})_{\Sigma 8}\text{GeS}_6$
	灰锗矿	Briartite	$\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$
	-	Barquillite	$\text{Cu}_2(\text{Cd}, \text{Fe})\text{GeS}_4$
	硫铜锗矿	Renierite	$(\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_2(\text{GeAs})_2\text{S}_{16}$
	锗硫钒锲铜矿	Germanocolumbite	$\text{Cu}_{13}\text{V}(\text{Ge}, \text{As})_3\text{S}_{16}$
	-	Ovamboite	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Cu})_3\text{WGe}_3\text{S}_{16}$
	-	Catamarcaite	Cu_2GeWS_8
	-	Ge-stannoidite	$\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_{12}$
	硫锗铅矿	Morozeviczite	$(\text{Pb}, \text{Fe})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$
氧化物	硫锗铁矿	Polkovicite	$(\text{Fe}, \text{Pb})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$
	锗石	Argutite	GeO_2
	-	Brunogeierite	$\text{Fe}_3(\text{Ge}, \text{Fe})\text{O}_4$
	-	Eyselite	$\text{FeGe}_3\text{O}_7(\text{OH})$
氢氧化物	羟锗铁矿	Stottite	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$
	羟锗锰矿	Manganostottite	$\text{MnGe}(\text{OH})_6$
	-	Otjumeite	PbGe_4O_9
	铅铁锗矿	Bartelkeite	$\text{PbFeGe}_3\text{O}_8$
	-	Carboirite	$\text{FeAl}_2[(\text{OH})_2\text{OGeO}_4]$
	锗铁黑云母	Germanium-Lepidomelane	$(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})_2\text{Fe}_6[\text{Ge}_5\text{Al}_3\text{O}_{20}](\text{C}_{12}(\text{OH})_2)(?)$
硅酸盐	硅锗铅石	Mathewrogersite	$\text{Pb}_7(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Al}_3\text{Ge}[(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2](\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6]$

注:据 Bernstein, 1985; 涂光炽等, 2003; 章明等, 2003; Höll et al., 2007; “-”表示暂无中文名。

GeS_4)和硫铜锗矿($\text{Cu}_{11}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$)同样具有类闪锌矿结构(Imbert et al., 1973; Tettenhorst et al., 1984)。由于这些富锗矿物只产在特定的地质背景的一些矿床中,除少数矿床具有经济价值外(如德国 Freiberg 矿床, Moskalyk, 2004),多数仅有矿物学意义。

3 锗的载体矿物及替代机制

目前,全球具有经济价值的含锗矿物以闪锌矿为主(Höll et al., 2007),该类矿物多种类型矿床中常见,其晶体结构特殊性使其能够容纳大量的微量元素,最为常见为Fe、Cd、Ga、Ge和In(e.g., Moskalyk, 2004; Alfantazi et al., 2003; Höll et al., 2007; Cook et al., 2009; 2012; Ye et al., 2011),并含有一些其他微量元素(如Ag、Cu、Tl、As和Sb等, Mohund et al., 1978; Cook et al., 2012),这些微量元素不仅蕴含着丰富的地球化学信息,是矿床成因识别的有效手段(Zhang, 1987; Di Benedetto et al., 2005; Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; 叶霖等, 2016; Yuan et al., 2018),更重要

的是它们也常是铅锌矿床中可综合利用的伴生元素,具有较高经济价值,如Ge、In、Ga和Cd等,如目前闪锌矿中所发现 $w(\text{Ge})$ 最高可达 3000×10^{-6} 以上(Bernstein, 1985)。已有的研究表明,矿床的成矿温度(Möller et al., 1987)和矿床成因类型(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011)是影响闪锌矿中Ge和Ga等伴生元素含量的主要因素。一些学者推测 Ge^{4+} 通过共价四面体的 sp^3 与硫形成杂化键存在于富锗硫化物的四面体配位体中(Tettenhorst et al., 1984; Bernstein, 1985; Bernstein et al., 1989),形成假等轴状闪锌矿构型的衍生物,这为锗以微量/痕量元素富集于闪锌矿和与闪锌矿相似构型的硫化物中(如黄铜矿、硫锑铜矿和斑铜矿)提供了一定的解释。少数学者通过LA-ICP-MS进行的尝试性研究,提出Cd、Co等元素通过直接替代 Zn^{2+} 进入闪锌矿晶格, In^{3+} 和 Ge^{4+} 可能以耦合替代的形式进入闪锌矿晶格(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Belissont et al., 2014)。但是闪锌矿中微量元素以何种形式/价态进入闪锌矿未能取得实质性进展,特别是Ge在闪锌矿中赋存价态

以及替代机制尚存在较大争议,包括:① 复杂耦合替代 $2\text{Cu}^{+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ (Johan, 1988); ② 直接替代 Zn^{2+} ($\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$) (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011); ③ Ge^{4+} 和 Ag^{+} 成对替代 Zn ($3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^{+}$) (Belissont et al., 2014); ④ Ge^{4+} 取代 (Zn^{2+} , Fe^{2+}) 结构中的空位来补偿电荷平衡 (Cook et al., 2015); ⑤ 简单耦合替代 $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^{+}$, 形成较强的 Ge-Cu 正相关关系, 或当 Ge 与单价元素不相关时, 通过产生晶格空位, 如 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + \square$ (空位) (Belissont et al., 2016)。笔者在对“川滇黔铅锌成矿域”中天宝山铅锌矿床研究过程中, 发现闪锌矿富 Ge、Cu 贫 Ag, 且 Ge 与 Cu 存在较好的线性关系, 在 LA-ICP-MS 面分布图中, Ge 与 Cu 存在非常好的对应关系, 在此基础上提出 $n\text{Cu} + \text{Ge} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}$ 的模式, 并认为这可能是矿集区内铅锌矿床富集 Ge 的重要原因之一 (叶霖等, 2016)。上述争议主要焦点之一是闪锌矿中 Ge 和其他微量元素的价态, 这直接制约了深入认识 Ge 等微量元素在闪锌矿中的替代机制。此外, 不同成因矿床的闪锌矿中微量元素 Ge、Fe、Mn、Co 含量不同 (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016), 其 Ge 的替代机制是否存在差异仍有待更深入的研究。

闪锌矿构型的富铜硫化物也含有一定量的锗, 可能以 Ge^{4+} 赋存于其四面体中。值得注意的是, 一些含富铜硫化物 (如斑铜矿、黄铜矿) 和含锗矿物 (硫铜锗矿、锗石) 的矿床中, 闪锌矿通常不是主要的载锗矿物 (Höll et al., 2007), 如罗马尼亚 Sasca Montană 矽卡岩 Cu-Au 矿床、Radka 和 Chelopech 高-中硫

型浅成低温热液 Cu-Au 矿床相对富锗 ($w(\text{Ge})$ 均值分别为 31×10^{-6} 、 20×10^{-6} 和 6×10^{-6}), 其他类型矿床的斑铜矿、辉铜矿和蓝辉铜矿中 $w(\text{Ge})$ 通常低于 10^{-6} 量级 (Cook et al., 2011), 而葡萄牙 Barrigão 脉状 Cu 矿中黄铜矿的 $w(\text{Ge})$ 可高达 0.19% (Reiser et al., 2011)。事实上, 锗以何种形式进入黄铜矿 (CuFeS_2) 晶格目前尚不清楚, 一些学者认为锗通过耦合替代四面体位置的 Fe 形成黄锡矿族矿物, 如灰锗矿 ($\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{GeS}_4$), Bernstein (1985) 提出硫锗铜矿中, Ge 和 Zn 通过耦合替代 ($\text{Ge}^{4+} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{As}^{5+} + \text{Cu}^{+}$) 形成硫 (砷) 铜 (铁) 锗矿 ($\text{Cu}_{10}(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)(\text{Ge}_{2-x}\text{As}_x)\text{Fe}_4\text{S}_{16}$)。可见, 锗在富铜硫化物中的赋存形式及替代机制尚待更深入的研究。

除上述矿物外, 已有的研究表明许多硫化物中均含有少量锗, 少数矿床中还出现锗异常富集现象 (图 1a), 如一些斑岩型矿床中的铜蓝 (Arsenijević, 1958)、硫锡矿 (Moh, 1976)、四方硫锗铜矿 (Terziyev, 1966)、辉锑锡铅矿 (Moh, 1976)、硫锡铅矿 (Moh, 1976)、硫锑锡铜矿 (Vlassov, 1964)、黄铜矿 (Vlassov, 1964)、硫钒铜矿 (Vlassov, 1964)、斑铜矿 (Arsenijević, 1958)、砷黝铜矿 (Karamyan, 1958)、黄锡矿 (Moh, 1976) 和脉状 Ag-Pb-Zn(-Cu) 矿床中黝铜矿 (Schroll et al., 1959) 及高硫矿化中硫锗铜矿 (Vlassov, 1964) 等。此外, 一些矿床中氧化物和氢氧化物中也存在锗异常富集的现象 (图 1b), 如热液型矿床氧化带中锰氧化物和氢氧化物 (Voskresenskaya et al., 1975)、BIF 和 Lahn-Dill 型矿床中磁铁矿 (Lange, 1957; Sarykin, 1977)、斑岩型 Sn-Ag 矿床中

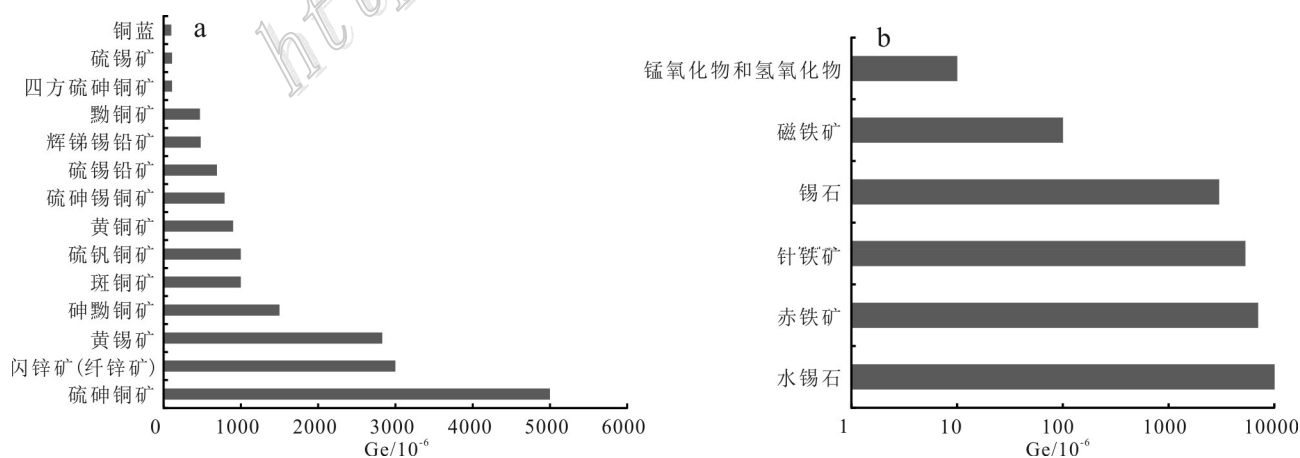


图1 不同硫化物(a)及氧化物与氢氧化物(b)中锗异常富集对比

Fig.1 Exceptional germanium concentrations in different sulfide minerals (a) and oxides and hydroxide minerals (b)

锡石与水锡石(Moh, 1977; Bernstein, 1985)、Apex 矿山氧化带中针铁矿与赤铁矿(Bernstein, 1985)等。需要指出的是,这些异常富集现象仅出现在个别特殊矿床中,因而不具普遍性。

4 锗的地球化学行为控制因素

锗在硫化物和硫酸盐、铁的氧化物和氢氧化物、煤中的存在形式,概况起来包括:①以类质同象的形式进入矿物的晶格;②独立矿物的形式存在;③以吸附作用形式存在于有机质和氢氧化物中(Bernstein, 1985)。已有的研究表明,不同类型矿床中闪锌矿锗含量差异较大(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016),但是何种因素控制锗的赋存状态尚无定论。

少数实验表明,中等硫逸度的环境下,Ge 直接替代闪锌矿中的 Zn 进入其晶格,当硫逸度足够高时,锗一般不进入闪锌矿晶格中而形成锗的独立矿物(如刚果的 Tsumeb 和 Kipushi 矿床),而锗含量较低时,锗可直接替代硫酸盐中的 As 和 Sb 进入其晶格(Malevskiy, 1966);在低硫逸度和低氧逸度的情况下,易于形成锗单质;在较低的氧逸度,相对较高的硫逸度时,则形成锗的硫化物,而氧逸度升高时,则形成锗的氧化物,暗示氧逸度和硫逸度控制了稳定锗化合物的形成(Murray et al., 1984)。此外,吉布斯自由能可以反映锗在富氧熔体和热液流体中的性质,Mills(1974)和 Robie 等(1978)计算发现吉布斯自由能与不同温度下反应: $\text{GeS}_2 + \text{O}_2 = \text{GeO}_2 + \text{S}_2$,呈现明显的负相关,在 298 K、500 K 和 1000 K 下,其自由能分别为-372.9 kJ/mol、-337.5 kJ/mol 和 -257.0 kJ/mol,均指示该反应在富氧的环境下能自发进行,因此,在自然界中,当环境中 O_2 和 SO_2 含量足够多时,锗则离开闪锌矿,进入氧化物或硅酸盐矿物中,甚至形成锗酸盐矿物,如美国犹他州 Apex 矿床的硫化物经大气降水淋滤形成次生富锗氧化物(如锗磁铁矿、Otjisu-meite 和铅铁锗矿)、富锗氢氧化物(羟锗铁矿、羟锗锰矿)、富锗的氢氧硫酸盐矿物(水锗铅矾、费水锗铅矾和水锗钙矾)以及其他一些富锗的次生矿物(Intiomale et al., 1974; Melcher, 2003)。此外,沉积型的铁矿床中氧化带有时也相对富集锗,富铁硫化物氧化形成的铁氢氧化物能够结合一定量的锗(Burton et al., 1959),Pazenkova(1967)研究发现,酸性的水中很少沉淀出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,当 pH 值大于 6 时,溶解在水

中 93% 的锗可沉淀并赋存于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 中。因此, Bernstein(1985)提出 Ge 的赋存状态和地球化学行为与氧逸度和硫逸度存在密切的联系。

5 全球富锗矿床

如前所述,锗相对富集在诸如伟晶岩、低温硫化物、铁的氧化物和氢氧化物等不同矿物组合以及煤中(Bernstein, 1985; Pokrovski et al., 1998)。锗一般不能形成独立具有工业开采价值的矿床,但可富集于不同类型矿床的不同成矿阶段。然而,与锗有关的文献较为匮乏,一些学者推测大陆地壳演化过程中锗含量的变化情况,提出锗的成矿作用可能很大程度与热液贱金属矿床(Zn、Pb 和 Cu)的地质演化吻合(Bernstein, 1985; Höll et al., 2007)。此外,锗的富集与“大气圈的演化”和“光合作用的出现”等具有密切的联系,在 23~24 亿年前,具有产氧功能的蓝藻细菌把海洋中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,形成三价铁的氢氧化物能够吸附一定量的锗,使其赋存于条带状铁建造中。元古代产纤维素真核生物的出现以及纤维素被转化为木质素和腐植酸,能够使碳质岩石(如褐煤、煤和黑色煤页岩)具有吸附锗的能力。太古代时期,生物圈的演化、富锗有机质和白云岩向灰岩转化,使锗的地球化学特征发生变化。细菌还原硫酸盐的需求、有机物促使硫化物的形成和锗的释放使古生代以富有机质的沉积岩为赋矿围岩(如页岩)的低温硫化物矿床中锗轻微富集。尽管煤(煤灰)是锗的重要来源之一,但是 Zn、Cu 贱金属的副产品才是全球锗的主要来源(Moskalyk, 2004; Höll et al., 2007; Cook et al., 2015),故本文以该类矿床为主,介绍全球相关富锗矿床。

事实上,受研究程度的限制,全球富锗矿床的分布并无规律可言(图 2),在北美、欧洲和中国相对较多,富锗的贱金属矿床类型也相当复杂,独立矿床少见,包括以下几种类型。

5.1 脉状 Ag-Pb-Zn 矿床

该类矿床可形成于不同构造背景,赋矿围岩复杂多样,包括沉积岩、岩浆岩和变质岩等,一般为后生成因,为主要为典型的富锗矿床,矿体通常受构造控制,多为开放空间充填形成而非交代成因,一些矿床与岩浆侵入体或变质过程有关(Frenzel et al., 2014)。德国萨克森州 Freiberg Ag-Pb-Zn(-Cu)多金属矿床不仅是首次发现锗独立矿物(Argyrodite)和

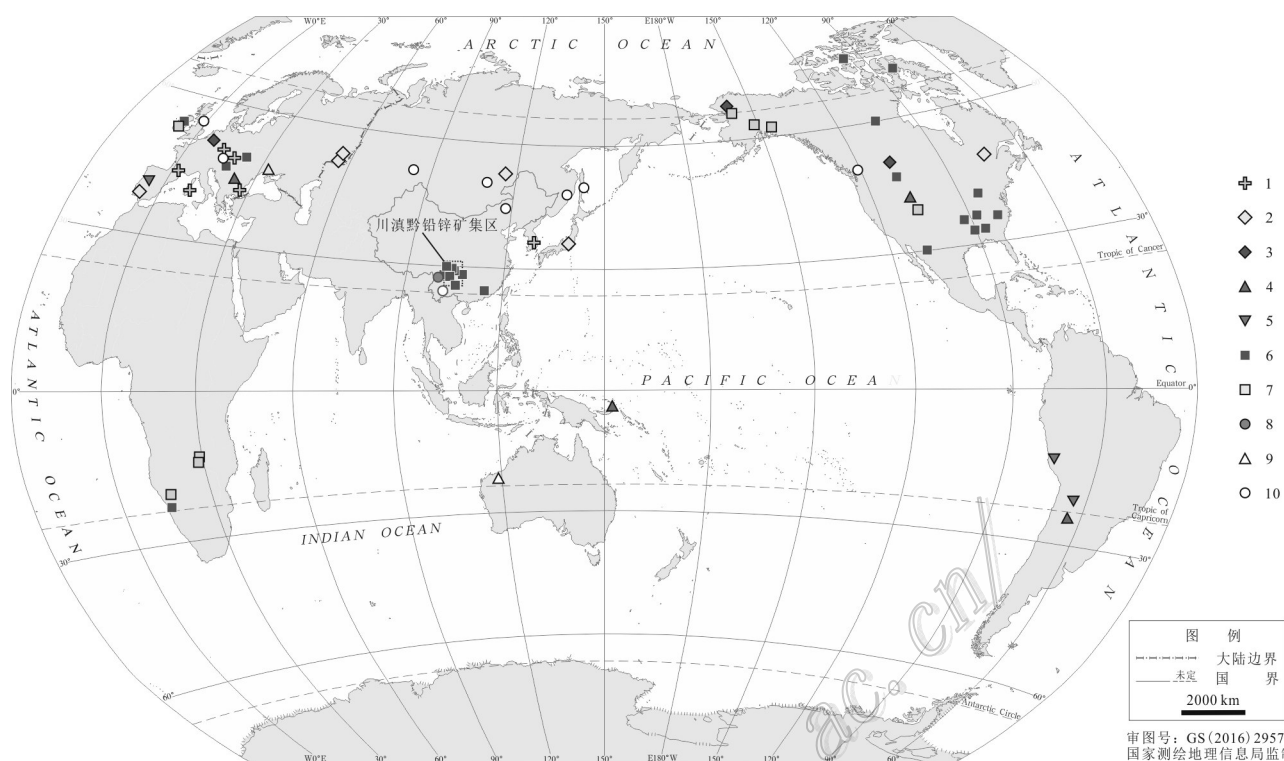


图2 全球富锗矿床的分布图(据Höll et al., 2007修改)

1—脉状Ag-Pb-Zn(-Cu)矿床;2—火山型块状硫化物(VHMS)Cu-Zn-Pb(-Ba)矿床;3—Sedex型Zn-Pb-Cu(-Ba)矿床;4—斑岩-浅成热液型脉状-网脉状Cu-Mo-Au矿床;5—斑岩-浅成热液型脉状-网脉状Sn-Ag矿床;6—赋存于碳酸盐岩中贱金属硫化物矿床(包括爱尔兰型、阿尔卑斯型和密西西比河谷型矿床);7—赋存于碳酸盐岩中的多金属硫化物矿床(基普什型矿床);8—砂岩型铅锌矿床;9—铁氧化物矿床;10—煤和褐煤矿床

Fig. 2 Global germanium-bearing ore deposits (modified after Höll et al., 2007)

1—Vein-type Ag-Pb-Zn(-Cu) deposits; 2—Volcanic-hosted massive sulfide (VHMS) Cu-Zn-Pb(-Ba) deposits; 3—Sediment-hosted massive sulphide (SEDEX) Zn-Pb-Cu(-Ba) deposits; 4—Porphyry and epithermal type vein-stockwork Cu-Mo-Au deposits; 5—Porphyry and epithermal type vein-stockwork Sn-Ag deposits; 6—Carbonate-hosted base metal (Zn-Pb) deposits (including Irish-type, Alpine-type and Mississippi Valley-type deposits); 7—Carbonate-hosted Polymetallic deposits (Kipushi-type); 8—Sandstone-hosted Pb-Zn deposit; 9—Iron oxide deposits; 10—Germanium in coal and lignite

提炼出金属锗单质的矿床(Winkler, 1886),而且是全球罕见的独立锗矿床,矿床中锗高度富集(Baumann, 1994, Baumann et al., 1999; Serfert, 1999),锌矿体中 $w(\text{Ge})$ 约 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$,晚期形成的富银的锌矿体中锗更为富集, $w(\text{Ge})$ 可达 100×10^{-6} ,其中,锗主要以硫银锗矿(Ag_8GeS_6 , $w(\text{Ge})$ 为1.8%~6.9%)形式产出,其次为葡萄状闪锌矿(Moskalyk, 2004)。

值得一提的是,法国Noailhac-Saint Salvy Zn-Ge-Ag-Pb-Cd矿床是欧洲最为重要的锗资源产地,截止到1994年,已从平均 $w(\text{Ge})$ 为 750×10^{-6} 的547 300 t 锌矿石中提取出大约500 t 锗(Cassard et al., 1996),该矿床锌矿体呈脉状赋存于寒武系黑色片岩中,长约10 km,厚25 m,矿床存在多阶段的成矿作用,包括矽卡

岩化到低温热液成矿过程,主成矿期闪锌矿异常富集锗, $w(\text{Ge})$ 可高达 2500×10^{-6} ,并有明显的成分环带(Barbanson et al., 1983)。此外,其他含锗矿床包括德国Harz Mountains和Pribram矿集区(Möller et al., 1993)、意大利撒丁岛Pb-Zn-Ba矿床(Boni et al., 1996)、希腊Kirki Ag-Pb-Zn矿床(Skarpelies, 1995)等,其中闪锌矿的锗含量变化较大,但其仍为主要的载锗矿物。而产于白垩系沉积岩和火山岩地层中的韩国Wolyu多金属脉状矿床,则在成矿晚期出现较多硫银锗矿(Yun et al., 1993)。

5.2 喷硫沉积型块状硫化物矿床

根据容矿岩石类型等,该类型可分为VMS型和SEDEX型2大亚类。其中,VMS型矿床赋存于不同

时代、不同构造背景的海相火山岩中,从太古代火山岩地层到现代海底热液活动系统均有分布,这些矿床为热液流体和下伏火山岩和海相沉积岩相互作用的产物,多为同生或早期成岩成因(Large et al., 2001)。VMS型矿床在全球具有巨大的资源储量,为世界提供主要的Zn、Pb、Cu、Ag和Au资源,但其锗的含量相对较低($w(\text{Ge})$ 均值远低于 100×10^{-6}),如太古代的Abitibi型矿床锗含量较低,并没有大量锗,而部分锗含量相对较高的矿床常将Ge作为主要的副产品回收(Höll et al., 2007),如加拿大魁北克Bousquet 2 Mine铜锌矿体 $w(\text{Ge})$ 高达 85×10^{-6} ,主要以硫铜锗矿和硫锡铁铜矿形式存在(Tourigny et al., 1993);日本的Kuroko型Cu-Zn-Pb-Ba矿床中,闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 可达 370×10^{-6} ,并发现少量的硫铜锗矿和富锗斑铜矿(Shakanai矿床)和硫锡砷铜矿(Ezuri Kuroko型矿床)(Shikazono, 2003);西班牙和葡萄牙伊比利亚半岛的西南部Iberian黄铁矿带及葡萄牙Neves-Corvo多金属矿床中闪锌矿 $w(\text{Ge})$ 为 $10 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$ (Oliveira et al., 1997);俄罗斯乌拉尔山脉Gaiskoye和Bakr Tau VMS Cu-Zn矿床的闪锌矿和富斑铜矿矿体中, $w(\text{Ge})$ 为 25×10^{-6} ;俄罗斯Gorevskoe Pb-Zn矿床和Ozernoe大型Zn-Pb矿床勘探项目中锗作为锌矿的主要副产品(Avdonin et al., 1999)。中国尚未有该类型矿床中富集锗的实例,如云南澜沧老厂铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 多低于 15×10^{-6} (叶霖等, 2012),不具综合利用价值。

以沉积岩为容矿围岩的SEDEX型矿床产于被动大陆边缘或内陆裂谷的盆地沉积岩中(Sangster, 1990; 2001; Goodfellow et al., 1993),自太古代到现代,全球形成了众多SEDEX型Pb-Zn矿床,成矿高峰期以元古代(如澳大利亚Broken Hill和加拿大Sullivan)和古生代(如德国Meggen and Rammelsberg; 澳大利亚Graz)为主。该类型矿床中仅含少量锗, $w(\text{Ge})$ 一般低于 50×10^{-6} (Höll et al., 2007),个别矿床中异常富集锗,如美国阿拉斯加的Red Dog Zn-Pb-Ag矿床是全球锌产量最高的矿区(金属资源量可达140.6 Mt, Zn和Pb平均品位分别为16.6%和4.6%),也是美国最重要的锗生产基地,锗主要赋存于闪锌矿中,已开采的29 Mt锌矿石中, $w(\text{Ge})$ 平均为 60×10^{-6} (Kelley et al., 2004),该矿床的形成经历了多个阶段,包括早期沉淀、热液重结晶、交代和Brookian造山运动,使其遭受后期改造(Leach et al., 2005; Kelley et al., 2004),闪锌矿中锗含量变化较大

($w(\text{Ge})$ 为 $1.5 \times 10^{-6} \sim 426 \times 10^{-6}$, 均值 145×10^{-6}), 锗相对富集于晚阶段形成的闪锌矿中(Höll et al., 2007)。

5.3 斑岩-浅成热液型矿床

并非所有的斑岩型矿床都富集锗,已有的研究表明,一些富锗矿床中锗多分布于斑岩系统边缘带的矿体,包括岩浆热液晚期的浅成低温热液脉、网脉状和角砾状矿体,锗多为锗独立矿物或以类质同象形式产于铜、锡、锌硫化物中(Höll et al., 2007)。如:塞尔维亚闪长质岩浆成矿带的Bor矿床,锗以显微独立矿物的形式存在,包括锗硫钼铜矿、灰锗矿和富锗的等轴硫砷铜矿等(Ciobanu et al., 2002; Cook et al., 2002);保加利亚Chelopech高硫型浅成低温热液Cu-Au矿床中发现灰锗矿、硫锗铜矿、锗硫钼铜矿和富锗的等轴硫砷铜矿(Bonev et al., 2002);巴布亚新几内亚利希尔岛的Landolam矿床热液角砾中的黄铜矿中 $w(\text{Ge})$ 可高达 550×10^{-6} ,晚期的硅酸盐-黄铁矿脉中,黝铜矿的 $w(\text{Ge})$ 为 120×10^{-6} (Müller et al., 2002);阿根廷的Capillitas Diatreme地区斑岩和浅成低温热液矿床,锗主要分布于斑岩成矿系统远源的细脉-低硫型浅成低温热液矿体中,锗主要以硫银锗矿形式产出(Paar et al., 2004; 2005)。此外,对于斑岩型、脉状-网脉状Sn-Ag矿床而言,锗多富集于与A型或S型的石英安山岩-流纹英安岩有关的矿床网脉和细脉中,如:玻利维亚Potosi、Chocoya-Animas、Tatatsi-Portugalete Ag-Sn矿床和该区其他Ag-Zn-Pb-Sn矿床中均发现有硫银锗矿、富银锡矿物,并作为伴生组分得以回收(Moh, 1976; Bernstein, 1985);玻利维亚Porco Ag-Zn-Pb-Sn矿床细脉状矿石中出现大量硫银锗矿等锗矿物,其富集与晚期银成矿作用有关的方铅矿关系密切, $w(\text{Ge})$ 可高达 2000×10^{-6} (Paar et al., 2005);秘鲁Sayapullo富锡多金属矿床中 $w(\text{Ge})$ 高达 310×10^{-6} , $w(\text{Ga})$ 达 855×10^{-6} (Soler, 1987);西班牙Barquilla脉状矿床在富Sn、Ge、Cd、Cu和Fe的硫化物和硫酸盐中发现Barquillite [$\text{Cu}_2(\text{Cd}, \text{Fe})\text{GeS}_4$](Pascua et al., 1997)。

从上述斑岩型矿床富集锗的实例可以看出,锗多富集于该类成矿系统的成矿晚阶段,属于中低温条件下的产物。

5.4 以碳酸岩为容矿围岩的硫化物矿床

该类矿床产于稳定碳酸盐岩台地(白云石或灰岩及少量页岩),在全球分布广泛,是全球大部分重要铅锌矿床的主要类型,其成矿作用与岩浆活动无成因联系,后生成矿特征明显,成矿时代可从古生代

延续到新生代(涂光炽, 2003; Leach et al., 2001a; 2001b; 2005; Höll et al., 2007)。这类矿床的矿石结构多为块状、网脉状或浸染状, 矿体一般为层状、透镜状, 矿物组成相对简单, 矿石矿物以闪锌矿为主, 其次为方铅矿, 脉石矿物含萤石、重晶石、白云石、方解石和少量石英。成矿流体以低温(100~150℃)、高盐度($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为10%~30%)为特征, 来源于蒸发海水或蒸发岩有关的盆地卤水, 成矿多与大规模盆地流体迁移有关, 流体混合是金属成矿元素富集沉淀的主要机制, 成矿作用多发生于造山带前陆盆地、前陆褶皱冲断带或伸展背景下。该类型矿床具体可分为以下4个亚类:

(1) 爱尔兰型矿床(Irish-type deposits), 闪锌矿中通常含有 $n \times 10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 的锗(Wilkinson et al., 2005a), 如Lisheen矿床中, 闪锌矿、方铅矿和黝铜矿中 $w(\text{Ge})$ 分别在 $400 \times 10^{-6} \sim 900 \times 10^{-6}$ 、 $200 \times 10^{-6} \sim 1300 \times 10^{-6}$ 和 $200 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 之间, 锗含量高的样品中Ag和Cu也相对富集(Andrew, 1993; Wilkinson et al., 2005a), 其成矿物质(Cu、As、Ni、和Ge)很可能来源于下覆热液蚀变的Old Red砂岩, 中温(240℃)成矿流体淋滤基底岩石中成矿物质形成富金属的流体, 并与浅部富含 H_2S 高盐度($w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为25%)流体混合, 是该矿床主要金属沉淀机制(Wilkinson et al., 2005b)

(2) 阿尔卑斯型矿床(Alpine-type deposits), 起源于阿尔卑斯山脉4个大型Pb-Zn矿床(奥地利Bleiberg、斯洛文尼亚Mežica以及意大利Cave de Predil和Salafoffa), 其地质特征与爱尔兰型矿床较相似, 绝大多数矿床的硫为细菌还原硫酸盐的产物($\delta^{34}\text{S} < 0\text{‰}$)。该类型矿床与阿尔卑斯造山作用有关, 矿床中矿石矿物组成简单, 以闪锌矿和方铅矿为主。其中, Bleiberg矿床 $w(\text{Ge})$ 在 $160 \times 10^{-6} \sim 550 \times 10^{-6}$ 之间, 晚期葡萄状闪锌矿明显富集锗, 其 $w(\text{Ge})$ 可达 1500×10^{-6} , 而重结晶的闪锌矿明显亏损锗; 斯洛文尼亚Mežica矿床成矿早、晚阶段的细粒闪锌矿锗含量较高($w(\text{Ge})$ 约为 200×10^{-6}); 意大利Cave de Predil矿床中成矿晚阶段的葡萄状闪锌矿明显富集锗($w(\text{Ge})$ 约 500×10^{-6})(Möller et al., 1993)。上述矿床中(Ge+Tl+As)与(Cd+Sb+Ga)呈明显负相关关系, Pb同位素研究表明Ge、As和Tl为上地壳来源(Kuhleemann et al., 2001)。

(3) 基普什型矿床(Kipushi-type deposits), 与盆地卤水和高温(250~450℃)造山流体循环具有密切

的成因联系, 近端为氧化还原边界(如还原碳酸盐岩和氧化碎屑沉积岩), 同时出现能够提供卤水与硫源的蒸发岩地层, 其矿体多呈块状、管道状、板状赋存于大陆裂谷边缘台地和沉积岩序列的白云岩、灰岩或变质混合岩(Trueman, 1998), 矿床中常伴生Ge、Ga、Ag、In、As、Sn、Co、Ni、Sb、Mo、Re、V、W和Au等多种有益元素(Melcher, 2003; Melcher et al., 2003; 2013), 并出现具有高硫逸度的矿物组合, 包括闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、斑铜矿、辉铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿和硫砷铜矿等。虽然该类矿床闪锌矿相对较富集锗($w(\text{Ge})$ 一般低于 100×10^{-6}), 但并非锗的主要载体矿物, 其中锗主要以锗独立矿物形式产出, 如含硫锗酸盐、硫铜锗矿、灰锗矿、锗石、硫银锗矿和germanosulvanite, 且锌黄锡矿、硫砷铜矿、黝铜矿和砷黝铜矿中也含有较高的锗(Melcher, 2003; Kampunzu et al., 2009)。矿床实例包括非洲铜成矿带上的纳米比亚Tsumeb、刚果Kipushi和赞比亚Kabwe多金属硫化物矿床(Kamona et al., 1999; Heijlen et al., 2008)、美国犹他州Apex矿床(Bernstein, 1986)、美国阿拉斯加Kennebecott、Ruby Creek、Omar和芬兰Gortdrum(Trueman, 1998; Kamona et al., 1999; Chetty et al., 2000; Melcher et al., 2003)等矿床。值得重视的是, 该类型矿床表生氧化带常形成锗的次生富集富集, 如纳米比亚Tsumeb矿床在大气降水的作用下, 含硫锗酸盐(如灰锗矿和硫铜锗矿)形成次生富锗氧化物(如锗磁铁矿、Otjissumeite和铅铁锗矿)、富锗氢氧化物(羟锗铁矿、羟锗锰矿)、富锗的氢氧硫酸盐矿物(水锗铅矾、费水锗铅矾和水锗钙矾)以及其他一些富锗的次生矿物(Intiomale et al., 1974; Melcher, 2003), 而Apex矿床在表生带中形成大量针铁矿, 其锗含量 $w(\text{Ge})$ 可高达 5310×10^{-6} , 一些赤铁矿中 $w(\text{Ge})$ 可达 7000×10^{-6} (Bernstein, 1986)。

(4) 密西西比河谷型矿床(MVT型)。该类型矿床是世界上铅锌矿床最重要的矿床类型, 其矿床数量和储量分别占超巨型铅锌矿床数量和储量的24%和23%(戴自希, 2005)。统计结果表明, MVT型矿床主要形成在显生宙石炭纪—早三叠世和白垩纪—第三纪(现为新近纪和古近纪)2个时期, 与地球演化史上全球尺度的板块会聚时间密切相关(Leach et al., 2005), 一般产于碳酸盐岩台地的前陆盆地或前陆冲断带, 矿床中硫多为海相热还原硫酸盐的产物(Sangster, 1990; Leach et al., 2001)。全球绝大多数MVT型矿床相对贫锗, 然而, 由于其Zn矿石储量较

大, 锗的总量也相对较高, 因而成为锗的主要来源 (Höll et al., 2007; Cook et al., 2015; Frenzel et al., 2016)。已有的研究表明, MVT 型矿床中闪锌矿 (包括纤锌矿) 是锗的主要载体矿物, 部分矿床中 Ge 与一些微量元素 (如 Ga、Cu 和 Ag 等) 具有明显的相关性 (Belissont et al., 2014, 2016; Cook et al., 2015)。全球 MVT 型铅锌矿床富锗实例包括: ① 美国典型的 MVT 矿集区 (Höll et al., 2007), 如阿拉斯加北部、Tristate 和密苏里中部矿集区中浅色的闪锌矿相对富集 Ge ($w(\text{Ge})$ 可达 $n \times 10^2 \times 10^{-6}$)、Ga 和 Cu (Viets et al., 1992), 田纳西州 Elmwood-Gordonsville Zn-Pb 矿集区的锌矿石中 $w(\text{Ge})$ 平均为 400×10^{-6} (Misra et al., 1996); 由于美国华盛顿州 Pend Oreille 矿床中含有大量的锌矿石, 因此被认为除 Red Rog 矿集区之外, 美国第二重要的锗资源产地; ② 加拿大 Polaris、Pine Point 和 Nanisivik 矿集区晚期闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 可达 400×10^{-6} (Leach et al., 2001a; 2001b); ③ 波兰上西里西亚矿集区 MVT 铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 通常在 $50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 之间, 且 Ge 与 Pb、Tl 和 As 存在明显的相关性 (Höll et al., 2007)。此外, “川滇黔铅锌矿集区” 是中国重要的 Pb、Zn、Ag 成矿区 (涂光炽等, 2003; Hu et al., 2012; Zhang et al., 2015), 尽管对其矿床成因尚存争议, 但近年来越来越多的研究表明, 该区铅锌矿床属于 MVT 型矿床范畴。值得一提的是, 锗是“川滇黔铅锌矿集区” 重要的伴生元素之一 (详见后文), 因此, 该区也是中国锗资源重要基地之一。

5.5 砂岩型铅锌矿床

以砂岩为赋矿围岩的 Zn-Pb(-Ba-F) 矿床多以锌为主, 矿床中主要矿石矿物以闪锌矿为主, 其次为方铅矿和黄铁矿, 同时含有大量的天青石和重晶石, 该类矿床相对贫锗, $w(\text{Ge})$ 通常为 10×10^{-6} 左右 (Höll et al., 2007)。中国金顶铅锌矿床规模可达到超大型 (Xue et al., 2007; Ye et al., 2011), 但其闪锌矿中锗相对较低, $w(\text{Ge})$ 仅在 $1.88 \times 10^{-6} \sim 78.36 \times 10^{-6}$ 之间, 平均为 11.63×10^{-6} ($n=30$) (Ye et al., 2011), 不具综合利用价值。

5.6 铁氧化物矿床

由于锗地球化学性质的亲氧性, 锗可在铁氧化物中相对富集。已有的研究表明, 一般高温热液交代型矿床 (矽卡岩型矿床) 和鲕状铁矿床 (如法国洛林盆地) 中锗含量通常较低 ($w(\text{Ge}) < 10 \times 10^{-6}$, Vakrushev et al., 1969), 而太古代—古元古代 Algoma 型和古元古代 Superior 型条带状铁建造中则相对富集锗

(Sarykin, 1977), 如澳大利亚哈默斯雷山脉地区的矿床中 $w(\text{Ge})$ 可达 38×10^{-6} (Davy, 1983), 乌克兰 Kremenchuk-Krivoi Rog 矿床中赤铁矿和磁铁矿中 $w(\text{Ge})$ 分别为 27×10^{-6} 和 43×10^{-6} (Sarykin, 1977), 德国 Lahn-Dill 型条带状铁建造中的赤铁矿和磁铁矿 $w(\text{Ge})$ 平均分别为 8×10^{-6} (最高达 20×10^{-6}) 和 40×10^{-6} (最高可达 100×10^{-6}) (Lange et al., 1957; Schrön, 1968; Höll et al., 2007)。

5.7 煤和褐煤矿床

煤及褐煤中通常含少量锗 ($w(\text{Ge})$ 约 1×10^{-6}), 但其燃烧后的灰尘中, 锗可富集约 10 倍 (Bernstein, 1985)。由于锗在有机物中富集方式以化学吸附为主, 并可形成简单相对稳定的有机化合物 (如: Ge 与褐煤、腐植酸), 在褐煤化/成煤过程中可形成更加稳定的螯合物或高度浓缩的芳香族有机锗的化合物 (Höll et al., 2007; Rosenberg, 2008), 因此, 在一些特殊地质条件下形成的煤矿床锗异常富集。如俄罗斯 Novikovskoye 矿床中煤和厚层煤泥岩中 $w(\text{Ge})$ 分别达到 276×10^{-6} 和 348×10^{-6} (Kats et al., 1998), 而俄罗斯 Shkotovskoye 矿床中煤灰尘中的 $w(\text{Ge})$ 则可达 1043×10^{-6} (Tselikova, 2001)。

中国作为世界上最大的锗生产国, 煤和褐煤矿床是锗的重要来源之一, 其中云南临沧锗矿中锗储量为 1112 t, 内蒙古乌兰图嘎锗煤矿中锗储量超过 1600 t (Höll et al., 2007; Qi et al., 2011)。此外, 胡瑞忠等 (1997)、涂光炽等 (2003) 和 Höll 等 (2007) 发现锗在煤中的分布具有以下规律: ① 煤中锗的含量与煤岩成分有密切的关系, 镜煤是锗的最大载体, 锗在不同煤岩组分中含量变化为: 镜煤 > 亮煤 > 暗煤 > 丝煤; ② 锗常富集于煤层顶部和底部, 仅在煤层很薄时, 整个煤层才富集锗; ③ 在同一煤层中, 一般薄煤层比厚煤层含锗量高, 随着煤层厚度的增加, 锗含量减少; ④ 煤中锗的含量与灰分成正比, 而与挥发分成正比。

6 讨论及展望

6.1 锗资源的地质勘探和战略储备是今后国家持续发展的重要需要

锗具有良好的半导体性能, 是现代信息产业最为重要的金属之一, 可广泛应用于制造光纤-光学系统、聚合催化剂以及红外线光学仪器, 美国地质调查局近期数据表明, 全球锗资源的工业利用比例为: 纤

维光纤 30%、红外光纤 25%、聚合催化剂 25%、电子和太阳能器件 15% 和其他(如荧光粉、冶金和化疗)5%,因此,锗已成为众多高科技领域的重要原材料,属于国家重要的战略资源,许多国家对其进行严格控制、管理和储备(涂光炽等, 2003; Höll et al., 2007; Cook et al., 2015; Klaus et al., 2017)。

近年来,虽然国内外锗价格变动相对较大,但随着无人驾驶和 5G 等新兴领域的发展,红外和光纤领域中锗需求快速增长;太阳能电池和催化剂领域用锗也将保持稳定增长;受国内日趋严格的环保政策导致众多中小型冶炼厂关停、洋垃圾限制进口等因素影响,未来国内锗金属产量将增长缓慢,但在中国及全球未来高新产业中锗需求量将十分巨大(中金企信(北京)国际信息咨询有限公司, 2013),锗资源地质勘探和战略储备是今后国家持续发展的重要需要。

6.2 “川滇黔铅锌矿集区”具有成为中国锗资源战略储备基地的潜力

如前所述,锗是地壳中分散元素之一,难于形成独立矿床,除富锗煤矿外,铅锌矿是全球锗主要来源(胡瑞忠等,2000)。从锗的地球化学性质和富锗矿床地质特征来看,锗多在低温成矿阶段出现超常富集,特别是 MVT 型矿床是全球最重要铅锌矿床类型,尽管其中锗含量并非最高,但由于其矿床规模巨大,因而成为全球锗资源最重要的来源之一(Höll et al., 2007; Cook et al., 2015; Frenzel et al., 2016)。中国锗资源较为丰富,目前尚未发现独立锗矿床,除富锗煤矿外,锗在众多铅锌矿床中均富集不同含量锗,如湖南水口山铅锌矿床和广东凡口铅锌矿床等。已有的数据表明,中国目前并未发现脉状 Ag-Pb-Zn、喷硫沉积型块状硫化物、斑岩型和铁氧化物等类型矿床中锗富集实例,而砂岩型铅锌矿床中锗含量也较低(如金顶, Ye et al., 2011),因此,上述矿床类型中形成具有工业已有的伴生锗资源尚待更深入的研究。

“川滇黔铅锌矿集区”不仅是中国西南大面积低温成矿域的重要组成部分,也是中国重要的 Pb、Zn、Ag 及多种分散元素生产基地之一(涂光炽等, 2003; Hu et al., 2012; Zhang et al., 2015; Zhou et al., 2018),在 17 万平方公里范围内分布 400 余个规模不等的铅锌矿床(点),包括 1 处超大型铅锌矿床(会泽)和 10 处大型铅锌矿床(富乐、茂租、毛坪、天宝

山、大梁子、小石房、赤普、乐红、麻栗坪、纳雍枝)(黄智龙等, 2004; 张长青, 2008; 金中国, 2008; 吴越, 2013; Zhang et al., 2015)。尽管该区铅锌矿床成因尚存一定争议(柳贺昌, 1995; 黄智龙等, 2004; Zhang et al., 2015; Zhou et al., 2018),但越来越多的研究表明,该区铅锌矿床属于 MVT 型矿床范畴(e.g. Han et al., 2007; 张长青等, 2005; 张长青, 2008; 金中国, 2008; 吴越, 2013; Zhang et al., 2015; 叶霖等, 2016; Yuan et al., 2018)。锗是该区铅锌矿床中重要的有益伴生资源,经济价值十分巨大,仅云南会泽铅锌矿床(驰宏锌锗公司主要矿山)中锗储量就超过 386 t(薛步高, 2004),铅锌矿石中锗品位一般在 $0.52 \times 10^{-6} \sim 256 \times 10^{-6}$ (平均 62.1×10^{-6}) 之间(韩润生等, 2012),其闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 在 $0.17 \times 10^{-6} \sim 477 \times 10^{-6}$ (平均 71.7×10^{-6}) 之间,已成为中国最大的锗生产基地(杜明, 1995; 刘峰, 2005; 张茂富等, 2016),与云南茂租(136 t)、富乐(129 t)、毛坪(17 t)构成滇东北重要锗资源基地(薛步高, 2004)。

近年来,笔者的初步研究表明,“川滇黔铅锌矿集区”几乎所有铅锌矿床均不同程度富集锗,闪锌矿是其载体矿物,如云南富乐铅锌矿床、云南毛坪铅锌矿床、四川天宝山铅锌矿床、云南麻栗坪铅锌矿床,其闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 分别为 $0.54 \times 10^{-6} \sim 632 \times 10^{-6}$ (平均 191×10^{-6} , 李珍立, 2016)、 $0.18 \times 10^{-6} \sim 652 \times 10^{-6}$ (平均 46.2×10^{-6} , 课题组数据,未发表)和 $0.52 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$ (平均 29.6×10^{-6} , 叶霖等, 2016)、 $0.35 \times 10^{-6} \sim 231 \times 10^{-6}$ (胡宇思等, 2019),而四川大梁子铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 最高可达 1000×10^{-6} (Yuan et al., 2018),乌斯河、茂租、松梁等矿床闪锌矿的 $w(\text{Ge})$ 多介于 $n \times 10^{-6} \sim n \times 10^2 \times 10^{-6}$ 之间(课题组数据,未发表)。此外,黔西北是“川滇黔铅锌矿集区”重要组成部分(黄智龙等, 2004),也是贵州省最重要铅锌资源基地(陈国勇等, 2008; 金中国, 2008),笔者课题组的初步研究表明,该区纳雍枝铅锌矿床闪锌矿中, $w(\text{Ge})$ 为 $73.4 \times 10^{-6} \sim 336 \times 10^{-6}$ (平均 173×10^{-6}),镓也在其中富集($w(\text{Ga})$ 为 $33.9 \times 10^{-6} \sim 75.9 \times 10^{-6}$, 平均 52.5×10^{-6}) (Wei et al., 2019),天桥铅锌矿床闪锌矿也同样富集 Ge 和 Ga, $w(\text{Ge})$ 、 $w(\text{Ga})$ 分别为 $60.3 \times 10^{-6} \sim 201 \times 10^{-6}$ (平均 111×10^{-6}) 和 $16.0 \times 10^{-6} \sim 48.7 \times 10^{-6}$ (平均 28.3×10^{-6}) 之间(李珍立, 2016),亮岩、猫榨厂、五里坪和板板桥铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Ge})$ 均值分别为 104×10^{-6} 、 183×10^{-6} 、 185×10^{-6} 和 106×10^{-6} (叶太平等, 2019)。可见,上述各矿床中锗多已达到伴生工业品位要求(20

$\times 10^{-6}$,《矿产资源综合利用手册》编委会,2000),锗超常富集是“川滇黔铅锌矿集区”内铅锌矿的共有特征,可作为中国锗资源战略储备基地。

6.3 “川滇黔铅锌矿集区”锗超常富集机理研究重要性

“川滇黔铅锌矿集区”内铅锌资源丰富,是中国重要的铅锌资源基地,该区铅锌矿床中均伴生锗,具有巨大潜在的经济价值。但是,关于锗的超常富集成矿作用研究还十分薄弱,多数研究尚停留在简单的赋存形式和分布规律方面。笔者的初步研究结果表明,“川滇黔铅锌矿集区”内铅锌矿床黄铁矿含微量锗(李珍立等,2019),闪锌矿是锗的主要载体矿物,而方铅矿并不含锗,该区锗的富集与闪锌矿中Cu的富集密切相关,这可能是该矿床富集锗的重要原因之一(叶霖等,2016;胡宇思等,2019)。值得一提的是,锗在“川滇黔铅锌矿集区”各矿床中分布极其不均匀,即使同一闪锌矿颗粒也是如此(叶霖等,2016;李珍

立,2016;Yuan et al.,2018;胡宇思等,2019)。可见,锗在这类铅锌矿床中富集的关键控制因素及其机制依然不清楚,其超常富集规律的认识局限及地质勘探的难以深入,严重制约了该区众多矿山中锗资源的综合利用。因此,开展“川滇黔铅锌矿集区”锗超常富集机理研究十分必要,其研究成果不仅可以补充和完善锗地球化学行为的科学内容,提供认识该区铅锌成矿作用的重要地球化学信息,更重要的是为地质勘探的深入和综合利用该区锗资源提供科学依据,从而为建立中国锗资源战略储备基地提供实际地质地球化学支撑。

此外,尽管中国是全球最大的锗生产国和出口国(European Commission,2010;2014),但其产品多为初级产品,缺少深加工高端产品,因而经济价值有限,如会泽矿山(驰宏锌锗股份有限公司)是中国最大的锗生产基地(杜明,1995;刘峰,2005;张茂富等,2016),目前锗产品也仅以锗单晶、区熔锗锭

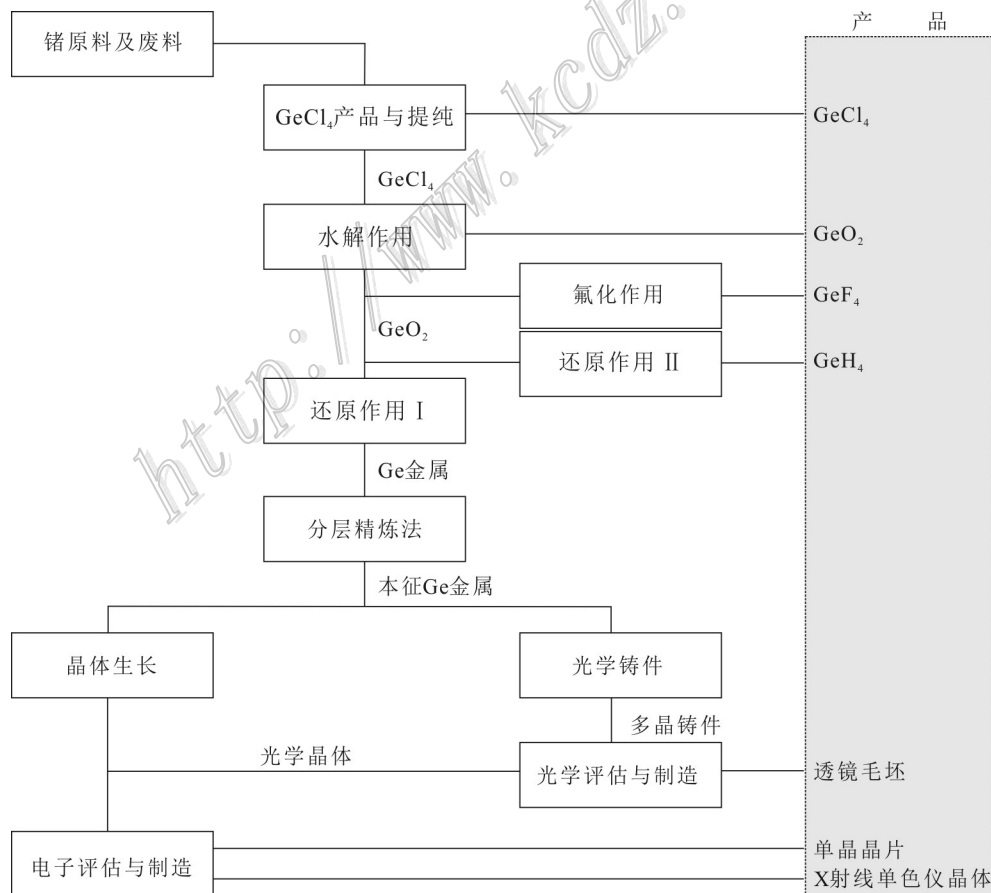


图3 锗深加工流程简化图(据 Rosenberg,2007;2008)

Fig.3 Simplified flow diagram for the production of germanium (after Rosenberg,2007;2008)

和高纯二氧化锗为主。因此, 加强锗产品的深加工(图 3)研究和开发不仅具有广阔的前景, 也将是中国锗资源综合利用的发展趋势。

References

- Alfantazi A M and Moskalyk R R. 2003. Processing of indium: A review[J]. *Minerals Engineering*, 16(8): 687-694.
- Andrew C J. 1993. Mineralizations of the Irish Midlands[A]. In: Patrick R A D, Polya A D, eds. *Mineralizations of the British Isles*[M]. London: Chapman and Hall. 208-269.
- Arsenijević M. 1958. Germanium and its distribution in some Yugoslavian ores[J]. *Vesnik Zavoda za Geoloska i Geofizicka Istrazivanja NR Srbije*, 16: 55-165(in Serbocroat with English Abstract).
- Avdonin V V and Sergeeva N E. 1999. Rare metals in the evolutionary sequences of base-metal massive-sulfide deposits[J]. *Moscow University Geology Bulletin*, 54(4): 43-53.
- Barbanson L and Geldron A. 1983. Distribution du germanium, de l'argent et du cadmium entre les schistes et les minéralisations stratiformes et filoniennes à blende-sidérite de la région de Saint-Salvy (Tarn) [J]. *Chronique de la Recherche Minière*, 470: 33-42(in French).
- Baumann L. 1994. The vein deposit of Freiberg, Saxony[J]. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 31: 147-167.
- Baumann L, Kuschka E and Seifert T. 1999. Lagerstätten des Erzgebirges[M]. Enke, Stuttgart. 1-300(in German).
- Belissant R, Boiron M C, Luais B and Cathelineau M. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518-540.
- Belissant R, Munoz M, Boiron M C, Luais B and Mathon O. 2016. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 298-314.
- Bernstein L R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2409-2422.
- Bernstein L R. 1986. Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium mine, Washington County, Utah[J]. *United States Geological Survey Bulletin*, 1577: 1-9.
- Bernstein L R and Waychunas G A. 1987. Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and in stottite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 623-630.
- Bernstein L R, Reichel D G and Merlino S. 1989. Renierite crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron-diffraction data[J]. *American Mineralogist*, 74: 1177-1181.
- Bonev I K, Kerestedjian T, Atanasova R and Andrew C J. 2002. Morphogenesis and composition of native gold in the Chelopech volcanic-hosted Au-Cu epithermal deposit, Srednogorie zone, Bulgaria[J]. *Mineralium Deposita*, 37(6-7): 614-629.
- Boni M, Balassone G and Iannace A. 1996. Base metal ores in the lower Paleozoic of southwestern Sardinia[J]. *Economic Geology* 75th Anniversary Volume, 18-28.
- Burton J D, Culkin F and Riley J P. 1959. The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 16: 151-180.
- Cassard D, Chabod J C, Marcoux E, Bourguin B, Castaing C, Gros Y, Kosakevich A, Moisy M and Viallefond L. 1996. Mise en place et origine des minéralisations du gisement à Zn, Ge, Ag, (Pb, Cd) de Noailhac-Saint-Salvy (Tarn, France) [J]. *Chronique de la Recherche Minière*, 514: 3-37(in French).
- Chen G Y, Zou J B, Tan H and Fan Y M. 2008. The metallogenic regulation of lead-zinc deposit in northeast Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 25(2): 86-94(in Chinese with English abstract).
- Chetty D and Frimmel H E. 2000. The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralization in the northern platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: Geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration[J]. *Mineralium Deposita*, 35: 364-376.
- Ciobanu C L, Cook N J and Stein H. 2002. Regional setting and geochronology of the Late Cretaceous Banatitic magmatic and metallogenetic belt[J]. *Mineralium Deposita*, 37(6-7): 541-567.
- Cook N J, Ciobanu C L and Bogdanov K. 2002. Trace mineralogy of the Upper Cretaceous Banatitic magmatic and metallogenetic belt, SE Europe[A]. 11th Quadrennial IAGOD Symposium and Gecongress 2002, Windhoek, Namibia[C]. CD Volume of Extended Abstracts. Geological Survey of Namibia.
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Cook N J, Ciobanu C L, Danyushevsky L V and Gilbert S. 2011. Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: A LA-ICP-MS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 6473-6496.
- Cook N J, Ciobanu C L, Brugger J, Etschmann B, Howard D L, De Jonge M D, Ryan C and Paterson D. 2012. Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 97: 476-479.
- Cook N J, Etschmann B, Ciobanu C L, Geraki K, Howard D L, Williams T, Rae N, Pring A, Chen G R, Johannessen B and Brugger J. 2015. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite[J]. *Minerals*, 5(2): 117-132.
- Dai Z X. 2005. The distribution and type of lead-zinc resources of world and prospecting criteria[J]. *World Nonferrous Metals*, (3): 15-23(in Chinese with English abstract).
- Dasch E J. 1996. *Encyclopedia of earth sciences*[M]. Macmillan Refer-

- ence USA, New York.
- Davy H. 1983. Contributions on the chemical composition of Precambrian iron formations[A]. In: Trendall A F, Morris R C, eds. Iron formation, facts and problems[C]. Development in Precambrian Geology, 6. Amsterdam: Elsevier. 325-344.
- Di Benedetto F, Andreozzi G B, Bernardini G P, Borgheresi M, Caneschi A, Cipriani C, Gatteschi D and Romanelli M. 2005. Short-range order of Fe^{2+} in sphalerite by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 32(5-6): 339-348.
- Du M. 1995. Huize lead-zinc deposit become the largest Germanium production base of China[J]. World Nonferrous Metals, (9): 26(in Chinese with English abstract).
- Editorial Board of Comprehensive Utilization of Mineral Resources Handbook. 2000. Comprehensive utilization of mineral resources handbook[M]. Beijing: Science Press. 1-824(in Chinese).
- European Commission. 2010. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials[R]. Technical report, Brussels, Belgium.
- European Commission. 2014. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials[R]. Technical report, Brussels, Belgium.
- Frenzel M, Ketris M P and Gutzmer J. 2014. On the geological availability of germanium[J]. Mineralium Deposita, 49: 471-486.
- Frenzel M, Hirsch T and Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis[J]. Ore Geology Reviews, 76(9): 52-78.
- Goodfellow W D, Lydon J W and Turner R J W. 1993. Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits[A]. In: Kirkham R V, Sinclair W D and Thorpe R I, eds. Mineral deposit modelling[C]. Geological Association of Canada Special Paper. 201-251.
- Han R S, Liu C Q, Huang Z L, Chen J, Ma D Y, Lei L and Ma G S. 2007. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) district, Yunnan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 31(1-4): 360-383.
- Han R S, Hu Y Z, Wang X K, Hou B H, Huang Z L, Chen J, Wang F, Wu P, Li B, Wang H J, Dong Y and Lei L. 2012. Mineralization model of rich Ge-Ag-bearing Zn-Pb polymetallic deposit concentrated district in northeastern Yunnan, China[J]. Acta Geologica Sinica, 86(2): 280-294(in Chinese with English abstract).
- Heijlen W, Banks D A, Muchez P, Stensgard B M and Yardley B. 2008. The nature of mineralizing fluids of the Kipushi Zn-Cu deposit, Katanga, Democratic Republic of Congo: Quantitative fluid inclusion analysis using laser ablation ICP-MS[J]. Econ. Geol., 103: 1459-1482.
- Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—A review[J]. Ore Geology Reviews, 30(3-4): 145-180.
- Hu R Z, Bi X W, Su W C and Ye Z J. 1997. Some considerations on germanium mineralization in coal—As exemplified by Lincang germanium deposit[J]. Acta Mineralogica Sinica, 17(4): 364-368 (in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Su W C, Qi H W and Bi X W. 2000. Geochemistry, occurrence and mineralization of Germanium[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 19(4): 215-217(in Chinese).
- Hu R Z and Zhou M F. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China an introduction to the thematic issue[J]. Mineralium Deposita, 47: 579-588.
- Hu Y S, Ye L, Huang Z L, Li Z L, Wei C and Danyushevsky L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study[J]. Acta Petrologica Sinica, in Press(in Chinese with English abstract).
- Huang Z L, Chen J, Han R S, Li W B, Liu C Q, Zhang Z L, Ma D Y, Gao D R and Yang H L. 2004. Geochemistry and ore-formation of the Huize giant lead-zinc deposit, Yunnan, Province, China: Discussion on the relationship between the Emeishan Flood Basalts and lead-zinc mineralization[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-187(in Chinese).
- Imbert P, Varret F and Wintenberger M. 1973. Etude par effet Mössbauer de labriartite ($\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$)[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34(10): 1675-1682.
- Intiomale M M and Oosterbosch R. 1974. Géologie et géochimie du gisement de Kipushi, Zaire[A]. In: Bartholomé P, ed. Société Géologique de Belgique, Liège[C]. 123-164(in French).
- Jin Z G. 2008. The ore-control factors, ore-forming regularity and ore forecasting of Pb-Zn deposits in NW Guizhou Province[M]. Beijing: Engine Industry Press. 1-76(in Chinese).
- Johan Z. 1988. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper[J]. Mineralogy and Petrology, 39(3-4): 211-229.
- Kamona A F, Leveque J, Friedrich G and Haack U. 1999. Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian fold belt of Central Africa[J]. Mineralium Deposita, 34: 273-283.
- Kampunzu A B, Cailteux J L H, Kamona A F, Intiomale M M and Melcher F. 2009. Sediment-hosted Zn-Pb-Cu deposits in the Central African copper belt[J]. Ore Geology Reviews, 35(3-4): 263-297.
- Karamyan K A. 1958. Germanium-bearing sulphides of Dastakert copper-molybdenum deposit[J]. Doklady Akademii Nauk Armanjanskoy SSR 27: 235-237(in Russian).
- Kats A Y, Kremenetsky A A and Podkopaev O I. 1998. The germanium mineral resource base of the Russian Federation[J]. Mineral'nyye Resursy Rossii; Ekonomika i Upravleniye, (3): 5-9(in Russian with English abstract).
- Kelley K D, Leach D L, Johnson C A, Clark J L, Fayek M, Slack J F, Anderson V M, Ayuso R A and Ridley W I. 2004. Textural, Compositional, and sulfur isotope Variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: Implications

- for ore formation[J]. *Econ. Geol.*, 99: 1509-1532.
- Klaus J Schulz, John H, DeYoung Jr, Robert R Seal II and Dwight C B. 2017. Critical mineral resources of the United States[M]. *Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*.
- Kuhlemann J, Vennemann T, Herlec U, Zeeh S and Bechstadt T. 2001. Variations of sulfur isotopes, trace element compositions, and cathodoluminescence of Mississippi Valley-type Pb-Zn ores from the Drau Range, eastern Alps (Slovenia-Austria): Implications for ore deposit on a regional versus microscale[J]. *Econ. Geol.*, 96: 1931-1941.
- Lange H. 1957. Geochemische Untersuchungen an oxidischen Ferromineralen aus dem Elbingerode Komplex[J]. *Geologie*, 6: 610-639 (in German).
- Large R R, McPhie J and Gemmell J B. 2001. The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration Vectors in submarine volcanic successions: Some examples from Australia[J]. *Econ. Geol.*, 96: 913-938.
- Leach D L, Bradley D C, Lewchuk M, Symons D T A, Brannon J and Marsily G. 2001a. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research[J]. *Mineralium Deposita*, 36: 711-740.
- Leach D L, Premo W R, Lewchuk M T, Henry B, LeGoff M, Rouvier H, Macquar J C and Thibieroz J. 2001b. Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cevennes region, southern France, during Pyrenees Orogeny[M]. *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, 6 Balkema, Rotterdam: 157-160.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J and Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 561-607.
- Li Z L. 2016. Geological geo chemical characteristics and prospecting directions in the Fule lead-zinc deposit, Yunnan Province. (Master dissertation) [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. 1-75(in Chinese with English abstract).
- Li Z L, Ye L, Hu Y S, Wei C, Huang Z L, Nian H L, Cai J J and Danyushevsky L. 2019. Trace element (dispersed element) contents in pyrite of Fule lead-zinc deposit, Yunnan Province: Implication for the ore genesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, received (in Chinese with English abstract).
- Liu F. 2015. Metallogenic mechanism of the Huize lead-zinc ore deposit and the occurrence of Germanium, Yunnan Province, China[D]. (Master dissertation). Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 1-112(in Chinese with English abstract).
- Liu H C. 1995. Emeishan basalt and Pb-Zn metallogenesis[J]. *Geology and Exploration*, 31(4): 1-6.
- Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al., 1984. Element geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-548(in Chinese).
- Luais B. 2015. Du noyau à la croûte: Apport de la géochimie isotopique du germanium[D]. HDR thesis. Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy (in French).
- Malevskiy Y. 1966. Form of germanium in sphalerite[J]. *Academy of Science of the Union of Socialist Soviet Republics. Earth Science Section*. 167: 81-83(in Russian with English Abstract).
- McDonough W F. 2003. Compositional model for the Earth's core[M]. *Treatise on Geochemistry*, 2: 547-568.
- Melcher F. 2003. The Otavi Mountain land in Namibia: Tsumeb, Germanium and snowball Earth[J]. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 148: 413-435(in German).
- Melcher F, Oberthür T, Vetter U, Gross C J, Vollbrecht A, Braun M and Haack U. 2003. Germanium in carbonate-hosted Cu-Pb-Zn mineralization in the Otavi Mountain Land, Namibia[A]. In: Eliopoulos D G, et al. eds. *Mineral exploration and sustainable development*[C]. Rotterdam: Mill Press, 701-704.
- Melcher F. and Buchholz P. 2013. Germanium[A]. In: Gunn G, ed. *Critical metal handbook*[M]. 177-203. Wiley Online Library.
- Mills K C. 1974. Thermodynamic data for inorganic sulfides[M]. *Selenides and Tellurides*. Butterworths, London.
- Misra K C, Gratz J C and Lu C H. 1996. Carbonate-hosted Mississippi Valley-type mineralizations in the Elmwood-Gordonsville deposits, Central Tennessee zinc district, a synthesis[A]. In: Sangster D F, ed. *Carbonate-hosted lead-zinc deposits*[C]. Society of Economic Geologists Special Publication, 4: 58-73.
- Moh G H. 1976. Experimental and descriptive ore mineralogy[J]. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 128: 115-188(in German).
- Mohund G H and Jager A. 1978. Phasengleichgewichte des systems Ge-Pb-Zn-S in relation zu germanium-gehalten alpiner Pb-Zn-Lagerstätten[J]. *Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt*, 437-440(in German with English abstract).
- Möller P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. *Chemical Geology*, 61: 153-159.
- Möller P and Dulski P. 1993. Germanium and gallium distribution in sphalerite[A]. *Formation of hydrothermal vein deposits: A case study of the Pb-Zn, barite and fluorite deposits of the Harz Mountains*[C]. Monograph Series on Mineral Deposits, Bornträger, Berlin. 30: 189-196 (in German).
- Moskalyk R R. 2004. Review of germanium processing worldwide[J]. *Minerals Engineering*, 17 (3): 393-402.
- Müller D, Kaminski K, Uhlig S, Graupner T, Herzig P M and Hunt S. 2002. The transition from porphyry- to epithermal-style gold mineralization at Ladolam, Lihir Island, Papua New Guinea: A reconnaissance study[J]. *Mineralium Deposita*, 37(1): 61-74.
- Murray W T and O'Hare P A G. 1984. Thermochemistry of inorganic sulfur compounds II. Standard enthalpy of formation of germanium disulfide[J]. *Cheminform*, 16(4): 335-341.
- Oliveira J T, Pacheco N, Carvalho P and Ferreira A. 1997. The Neves-Corvo mine and the Paleozoic geology of Southwest Portugal[A]. In: Barriga F J A S and Carvalho P, eds. *Geology and VMS deposits of the Iberian pyrite belt*[C]. Society of Economic Geologists Neves-Corvo Field Conference 1997. SEG Guidebook Series, 27:

- 21-71.
- Paar W H, Roberts A C, Berlepsch P, Armbruster T, Topa D and Zagler G. 2004. Putzite, $(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})_8\text{GeS}_6$, a new mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: description and mineral structure[J]. *The Canadian Mineralogist*, 42: 1757-1769.
- Paar W H and Putz H. 2005. Germanium associated with epithermal mineralization: Examples from Bolivia and Argentina[A]. In: Zhao C S and Guo B J, eds. *Mineral deposit research: Meeting the global challenge*[C]. 48-51. Beijing: China Land Publishing House.
- Pascua M I, Murciego A, Pellitero E, Babkine J and Dusaosoy Y. 1997. Sn-Ge-Cd-Cu-Fe-bearing sulfides and sulfosalts from the Barquilla Deposit, Salamanca, Spain[J]. *The Canadian Mineralogist*, 35: 39-52.
- Pazenkova N I. 1967 Germaniferous limonite-foxing mechanism[A]. *Academy Science of the Union of Socialist Soviet Republics*[C]. *Earth Science Section*, 173: 204-206. (English translation).
- Pokrovski G S and Schott J. 1998. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behaviour of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1631-1642.
- Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, Bi X W and Wen H J. 2011. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China[J]. *Chemical Geology*, 286(3-4): 252-265.
- Reiser F K M, Rosa D R N, Pinto Á M M, Carvalho J R S, Matos J X, Guimarães F M G, Alves L C and de Oliveira D P S. 2011. Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium-bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian pyrite belt, Portugal[J]. *International Geology Review*, 53(10): 1212-1238.
- Righter K, King C, Danielson L, Pando K and Lee C T. 2011. Experimental determination of the metal/silicate partition coefficient of Germanium: Implications for core and mantle differentiation[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(3): 379-388.
- Robie R A, Hemingway B S and Fisher J R. 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures[C]. *United States Geological Survey bulletin*. 1452-1456.
- Rosenberg E. 2007. Environmental speciation of germanium[J]. *Ecological Chemistry and Engineering*, 14: 707-732.
- Rosenberg E. 2008. Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 8(1): 29-57.
- Sangster D F. 1990. Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: A comparative examination[J]. *Transactions, Institution of Mining and Metallurgy. Section B, Applied Earth Science*, 99: 21-42.
- Sangster D F. 2001. The role of dense brines in the formation of vent-distal sedimentary-exhalative (SEDEX) lead-zinc deposits: Field and laboratory evidence[J]. *Mineralium Deposita*, 37(2): 149-157.
- Sarykin F Y. 1977. Deposits of germanium[A]. In: Smirnov V I, ed. *Ore deposits of the U.S.S.R.*, vol. III [C]. Pitman Publishing, New York. 442-451.
- Schroll E and Azer I N. 1959. Beitrag zur Kenntnis ostalpiner Fahlerze[J]. *Tschermaks Mineralogisch-Petrographische Mitteilungen*, 7: 70-105 (in German with English abstract).
- Schrön W. 1968. Ein Beitrag zur geochemie des Germaniums: I. Petrogenetische probleme[J]. *Chemie der Erde*, 27: 193-251 (in German with English abstract).
- Seifert T. 1999. Relationship between Late Variscan lamprophyres and hydrothermal vein mineralization in the Erzgebirge[A]. In: Stanley C J, et al. ed. *Mineral deposits: Processes to processing*[M]. Balkema, Rotterdam. 429-432 (in German with English abstract).
- Shikazono N. 2003. Geochemical and tectonic evolution of arc-backarc hydrothermal systems: implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle[A]. volume 8. *Developments in geochemistry*[C]. Amsterdam: Elsevier. 1-466.
- Skarpelis N. 1995. Minor elements in the base metal part of an epithermal system: The Kirki (St. Phillippe) Mine, Thrace, northern Greece[C]. *Terra—Proceedings of the 8th EUG Meeting*, Strasbourg, 1-293.
- Soler P. 1987. Variations des teneurs en éléments mineurs (Cd, In, Ge, Ga, Ag, Bi, Se, Hg, Sn) des minerais de Pb-Zn de la province polymétallique des Andes du Pérou central[J]. *Mineralium Deposita*, 22: 135-143 (in French).
- Taylor S R and McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 33: 241-265.
- Terziyev G I. 1966. The conditions of germanium accumulation in hydrothermal mineralizations (as illustrated by Bulgarian deposits) [J]. *Geochemistry International*, 3: 341-346.
- Tettenhorst R T and Corbato C E. 1984. Crystal structure of germanite, $\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$ determined by powder X-ray diffraction[J]. *American Mineralogist*, 69(9-10): 943-947.
- Tourigny G, Doucet D and Bourget A. 1993. Geology of the Bousquet 2 Mine: An example of a deformed, gold-bearing, polymetallic sulphide deposit[J]. *Econ. Geol.*, 88: 1578-1597.
- Trueman E A G. 1998. Carbonate-hosted $\text{Cu} \pm \text{Pb} \pm \text{Zn}$ [A]. *Geological Fieldwork 1997*, British Columbia Ministry of Employment and Investment[M]. Paper 1998-1, 24B1-24B4.
- Tselikova Y. 2001. Mining industry in Primorskiy Krai, The Russian Far East[J]. (<http://www.bisnis.doc.gov/bisnis/country/010209mining.htm>), 5.
- Tu G C, Gao Z M, Hu R Z, Zhang Q, Li C Y, Zhao Z H and Zhang B G. 2003. Geochemistry and mineralization mechanism of dispersed elements[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-424 (in Chinese).
- Vakrushev V A and Semenov V N. 1969. Regularities of germanium distribution in magnetite of iron-ore deposits (exemplified by the Altai-Sayan region and the Yenisey Ridge) [J]. *Geokhimiya*, 6: 683-690 (in Russian with English Abstract).
- Viets J G, Hopkins R T and Miller B M. 1992. Variations in minor and

- trace metals in sphalerite from Mississippi Valley-type deposits of the Ozark Region: Genetic implications[J]. *Econ. Geol.*, 87: 1897-1905.
- Vlassov K A. 1964. Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits[M]. Chapter Germanium, Volumes I and III. Academy of Sciences, U.S.S.R., Institute for Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements, Moscow. Israel Program for Scientific Translation, 1966, 525-551(in Russian).
- Voskresenskaya N T, Weimarn A B and Vinogradova N A. 1975. Thallium and germanium in manganese and iron ores of the Dzhezdinsk type (Central Kazakhstan)[J]. *Geokhimiya*, 12: 61-66(in Russian with English Abstract).
- Wasson J T. 1966. Butler, Missouri: An iron meteorite with extremely high germanium content[J]. *Science*, 153(3739): 976-978.
- Wei C, Huang Z L, Yan Z F, Hu Y S and Ye L. 2018. Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb deposit, northwestern Guizhou, China: Insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis[J]. *Minerals*, 8(11): 490. doi:10.3390/min8110490.
- Wilkinson J J, Eyre S L and Boyce A J. 2005a. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: Evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen Mine[J]. *Econ. Geol.*, 100: 63-86.
- Wilkinson J J, Weiss D J, Mason T and Coles B J. 2005b. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field[J]. *Econ. Geol.*, 100: 583-590.
- Winkler C A. 1886. Germanium[J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 19: 210-211(in German).
- Wu Y. 2013. The age and ore-forming process of MVT deposits in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou Provinces, southwest China (Doctoral dissertation) [D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Xue B G. 2004. The approach of the geologic characteristic and the origin of the associated (coexisted) Ge ore in the Northeastward in Yunnan Province[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 26(4): 210-219, 227(in Chinese with English abstract).
- Xue C J, Zeng R, Liu S W, Chi G X, Qing H R, Chen Y C, Yang J M and Wang D H. 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 31: 337-359.
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188-217.
- Ye L, Gao W, Yang Y L, Liu T G and Peng S S. 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1362-1372 (in Chinese with English abstract).
- Ye L, Li Z L, Hu Y S, Huang Z L, Zhou Z J, Fan H F and Danyushevskiy L. 2016. Trace element in sulfide from Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan province, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377-3393(in Chinese with English abstract).
- Ye T P, Yang G B, Zhang J W, Tan J and Y L. 2019. The ore genesis of lead-zinc deposit in Northeast Guizhou Province: Evidence from the distribution of trace element in sulfide[J]. *Chinese Geology*, in Press(in Chinese with English abstract).
- Yuan B, Zhang C Q, Yu H J, Yang Y M, Zhao Y X, Zhu C C, Ding Q F, Zhou Y B, Yang J C and Xu Y. 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 187-201.
- Yun S T, So C S, Choi S H, Shelton K L and Koo J H. 1993. Genetic environment of germanium-bearing gold-silver vein ores from the Wolyu mine, Republic of Korea[J]. *Mineralium Deposita*, 28: 107-121.
- Zhang C Q, Mao J W, Wu S P, Li H M, Liu F, Guo B J and Gao D R. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley type lead-zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area[J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 336-348(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q. 2008. The genetic model of Mississippi Valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China(Doctoral dissertation)[D]. Beijing: China University of Geosciences, 1-167(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Wu Y, Hou L and Mao J W. 2015. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 103: 103-114.
- Zhang M, Gu X X, Fu S H, Si R J and Li F Y. 2003. A review of disperse element germanium[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(1): 82-87(in Chinese with English abstract).
- Zhang M F, Zhou Z G, Xiong S F, Gong Y J, Chen G L and Li H. 2016. A typomorphic study of sphalerite from the Huize lead-zinc deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 111-123(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6: 177-190.
- Zhongjin Qixin International Information Consulting Limited Company (Beijing). 2013. 2013-2018 report on panoramic survey planning and investment opportunities of germanium metal industry in China[R]. (<https://wenku.baidu.com/view/1760ee14ee06eff9aef807cc.html>).
- Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, Feng Y X, Luo K, Huang Z L and Wu T. 2018. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 154: 280-315.

附中文参考文献

- 陈国勇, 邹建波, 谭华, 范玉梅. 2008. 黔西北地区铅锌矿成矿规律探讨[J]. 贵州地质, 25(2): 86-94.
- 戴自希. 2005. 世界铅锌资源的分布、类型和勘查准则[J]. 世界有色金属, (3): 15-23.
- 杜明. 1995. 会泽铅锌矿成为我国最大的锗生产基地[J]. 世界有色金属, (9): 26.
- 韩润生, 胡煜昭, 王学琨, Hou Baohong, 黄智龙, 陈进, 王峰, 吴鹏, 李波, 王洪江, 董英, 雷丽. 2012. 滇东北富锗银铅锌多金属矿集区矿床模型[J]. 地质学报, 86(2): 280-294.
- 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 叶造军. 1997. 对煤中锗矿化若干问题的思考[J]. 矿物学报, 17(4): 364-368.
- 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[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(4): 215-217.
- 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Danyushevsky L. 2019. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报(已录用, 待刊).
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因-兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社. 1-187.
- 金中国. 2008. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1-76.
- 《矿产资源综合利用手册》编委会. 2000. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社. 1-824.
- 李珍立. 2016. 云南富乐铅锌矿床成矿地质地球化学及找矿方向[D]. 中国科学院地球化学研究所硕士论文. 贵阳. 1-75.
- 李珍立, 叶霖, 胡宇思, 韦晨, 黄智龙, 念红良, 蔡金君, Danyushevsky L. 2019. 云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量(稀散)元素组成及成因信息: LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报(已录用, 待刊).
- 刘峰. 2005. 云南会泽大型铅锌矿床成矿机制及锗的赋存状态[D]. 北京: 中国地质科学院. 1-112.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-548.
- 柳贺昌. 1995. 峨眉山玄武岩与铅锌成矿[J]. 地质与勘探, 31(4): 1-6.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社. 1-424.
- 吴越. 2013. 川滇黔地区MVT铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制[D]. 北京: 中国地质大学. 1-167.
- 薛步高. 2004. 滇东北伴(共)生锗矿地质特征及成因探讨[J]. 化工矿产地质, 26(4): 210-219, 227.
- 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 刘铁庚, 彭绍松. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. 岩石学报, 28(5): 1362-1372.
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Leonid Danyushevskiy. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报, 32(11): 3377-3393.
- 叶太平, 杨国彬, 张嘉玮, 谭靖, 叶霖. 2019. 黔西北地区铅锌矿床成因类型——来自硫化物中微量元素证据分布规律[J]. 中国地质, (已录用, 待刊).
- 张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 宫勇军, 陈国林, 李行. 2016. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征及其指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 35(1): 111-123.
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 2005. 川滇黔地区MVT铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 24(3): 336-348.
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模型[D]. 北京: 中国地质大学. 1-167.
- 章明, 顾雪祥, 付绍洪, 司荣军, 李发源. 2003. 锗的地球化学性质与锗矿床[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(1): 82-87.
- 中金企信(北京)国际信息咨询有限公司. 2013. 2013-2018年中国金属锗产业全景调研规划及投资机会剖析报告[R]. (<https://wenku.baidu.com/view/1760ee14ee06eff9aef807cc.html>).