文章编号:1000-4734(2001)04-0689-06

# 临沧锗矿床的稀土元素地球化学研究

# 戚华文 胡瑞忠 苏文超 毕献武 漆 亮 叶造军

(中国科学院 地球化学研究所,贵州 贵阳 550002)

摘要:通过对临沧锗矿床中基底花岗岩、矿化煤以及硅质岩的稀土元素地球化学研究认为盆地基底花岗岩提供了 形成锗矿化的锗和形成硅质岩的硅;本区陆相热水成因硅质岩的 Ce 异常不明显,相对富集 LREE;矿化煤相对富 集 HREE,这可能主要与矿化煤在与含锗热液的相互作用过程中,煤对重稀土的优先富集有关。

关键词:临沧锗矿;稀土元素;硅质岩;富锗煤;富锗热液

中国分类号:P595;P618.75 文献标识码:A

作者简介: 威华文,男,1973年生,博士研究生,矿床地球化学专业.

稀土元素组成及其特征不仅是地球化学作用的指示剂<sup>[1]</sup>,同时也是判断热水沉积物与非热水沉积物的重要标志<sup>[2-13]</sup>。已有研究表明,陆相热水沉积物<sup>[14-16]</sup>与海相热水沉积物存在较大差异,一些海相热水沉积物的经典判别标志并不完全适用于陆相热水沉积物<sup>[15]</sup>。

临沧锗矿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锗矿床<sup>[17]</sup>。

该矿床自发现以来,国内已有部分学者对其矿床地质特征、锗的分布规律和赋存状态等方面进行过研究<sup>[17-23]</sup>,并在该矿床发现了陆相热水沉积物(层状硅质岩)<sup>[17,20]</sup>,但对锗超常富集机理的研究则显得相对薄弱。本文对临沧锗矿床的稀土元素地球化学进行研究,初步探讨了锗的成矿机理。

### 1 地质概况

临沧锗矿床产在滇西临沧县境内以印支期花岗岩为基底的帮买含煤碎屑岩盆地中。盆地基底和周缘岩石均为临沧—勐海巨型花岗岩基的组成部分。在矿区及其附近,花岗岩主要包括沿盆地东部分布的似斑状黑云母花岗岩和呈 NNW 向沿盆地西缘分布的二云母花岗岩两种类型(图 1)。这些花岗岩具有富锗(1.9×10<sup>-6</sup>~5.0×10<sup>-6</sup>)、富硅、铝过饱和等特点[17]。

帮买盆地属阶梯状半地堑式断陷盆地,面积

收稿日期:2001-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:49673191;49633110)

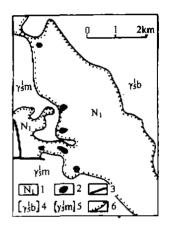


图 1 帮卖盆地地质简图[17]

Fig. 1. Geological sketch map of the Bangmai Basin.

1.上第三系地层 2.富锗煤矿段 3.断层 4.黑云母花岗岩 5.二云母花岗岩 6.不整合面

约 16.4km², 轴向 NNW, 受 NNW 和近 EW 向断裂控制。这两组断裂主要产于盆地西缘的基底中, 具有同沉积断裂性质。地层属于第三纪中新世, 可划分为 8 个岩性段。这 8 个岩性段中共有 3 个岩性段为含煤段, 其中所含煤层均主要由褐煤组成。3 个含煤段中靠近盆地基底的第一含煤段(N³1b), 为煤、碎屑岩与硅质岩(燧石层)和薄层灰岩互层(图 2); 其上部的两个含煤段(N°1b和 N°1b)均为煤与碎屑岩互层, 其中缺少硅质岩和灰岩。从各岩性段的地层产状和厚度变化特征推测, 盆地西缘基底的 NNW 和近 EW 向同沉积断裂活动最强的时期为 N¹1b和 N²1b(帶卖盆地的成盆期), 其后

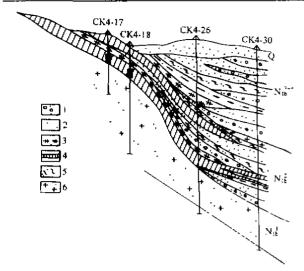


图 2 临沧锗矿床 302-21 号勘探剖面图(据 209 队资料) Fig. 2. Explorative cross-section of the Lincarg germanium deposit.

1.砾岩 2.粉砂岩 3.硅质岩 4.煤层 5.泥岩 6.花岗碎屑岩

#### (超覆期和收缩期)的活动已逐渐减弱[17]。

临沧锗矿床目前的探明储量约800 t。勘探 资料表明,临沧锗矿床中的锗无论在纵向还是在 横向上都是非均匀分布的。这些锗主要产在靠近 盆地西缘基底夹有硅质岩和薄层灰岩的第一含煤 段的煤层中,其上部缺少硅质岩的两个含煤段的 煤层未见锗矿化。在第一含煤段中,锗矿体呈层 状产出,产状与地层一致,煤层一般即是锗矿层。 矿体中锗的品位变化较大,常见品位为 600 x 10-6~800×10-6,最高品位超过1000×10-6。它 们主要以有机化合物(70%~80%)和吸附态(约 20%)存在于矿化煤层中[21-23]。第一含煤段中与 含锗煤互层的硅质岩呈层状产出,灰黑色,具层纹 状构造,主要由隐晶玉髓组成,含少量的微晶石 英。硅质岩含锗 1.73×10-6~99.7×10-6,在硅 质岩类的多种成因判别图解(如 Fe-Mn-Al、SiO2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe-Mn-(Cu + Co + Ni)、U-Th 等)中均落在热 水沉积区,稀土元素组成与典型的陆相热水化学 沉积岩相似,因此本区硅质岩属陆相热水沉积成 因[17,20]。

# 2 临沧锗矿床的稀土元素地球化学

临沧锗矿床基底花岗岩类、矿化煤以及硅质岩的稀土元素分析结果(表 1、表 2)表明:①花岗岩 $\Sigma$ REE>矿化煤 $\Sigma$ REE>硅质岩 $\Sigma$ REE;②花岗岩和矿化煤具明显的负 Eu 异常,硅质岩的 Eu 异常较弱(甚至无异常),并且花岗岩  $\delta$ Eu>矿化煤

ôEu> 硅质岩 ôEu; ③硅质岩相对更富集轻稀土, 轻、重稀土分馏明显, LREE/HREE、(La/Yb)<sub>N</sub>、 (La/Sm)<sub>N</sub>、(Gd/Yb)<sub>N</sub> 均表现为最大值; ④除部分 矿化煤样具有 Ce 的正异常外,大多数样品 Ce 异 常不明显。

从稀土元素总的配分模式来看(图 3、图 4),它们具有类似的稀土配分模式,尤其对于 LREE (Eu 除外)而言,其分配模式一致。基底花岗岩和硅质岩的 HREE 配分模式基本一致,矿化煤的重稀土配分模式差异较大。根据重稀土配分的差异,矿化煤样可以分成两组,一组样品重稀土配分曲线右倾,与花岗岩、硅质岩的 HREE 分配模式基本一致;另一组样品(图 3 中原始数据已乘以 100)重稀土配分曲线星平坦状或明显左倾,富集HREE。

## 3 讨论

#### 3.1 锗的来源及成矿

临沧锗矿床基底花岗岩类、矿化煤和硅质岩 稀土配分模式的一致性,表明了三者稀土元素来 源的继承性。也就是说,矿化煤和硅质岩中稀土 元素主要来源于花岗岩类,这可能也暗示着临沧 锗矿床的锗源是基底的花岗岩。这一论断还可得 到以下地质事实的支持:①临沧盆地基底和周缘 除花岗岩外无其它类型岩石分布[17];②盆地东侧 的黑云母花岗岩含锗 $(1.9 \times 10^{-6} \sim 3.2) \times 10^{-6}$ , 风化后锗的浸出率为 32.0%; 西缘二(白)云母花 岗岩的锗含量为 2.7×10<sup>-6</sup>~5.0×10<sup>-6</sup>,风化后 锗的浸出率为 50.4%;说明花岗岩具备提供 Ge 的能力[17]。花岗岩的单矿物中锗含量很高,黑云 母花岗岩中长石含锗 2.1×10<sup>-6</sup>,黑云母含锗 3.0  $\times 10^{-6}$ ; 二(白)云母花岗岩中长石含锗 3.4  $\times$ 10-6, 云母含锗 3.5 × 10-6; 由于长石在花岗岩中 占的比例最大,估计花岗岩中50%~60%的锗均 赋存于长石中[24]。长石和云母均极易风化或被 热水淋滤而释放出其中的锗,使锗从矿物转入到 水体中,形成富锗热水。临沧锗矿田内温泉水锗 含量为  $3.5 \times 10^{-9} \sim 44.1 \times 10^{-9[24]}$ , 较河水中含 锗量 0.03 × 10<sup>-9</sup> ~ 0.10 × 10<sup>-9[25,26]</sup> 富集约 35 ~ 441 倍。锗的溶解度随温度的增加而升高[27]。因 此,当形成硅质岩的富锗热水进入成煤盆地后,由 于锗具有强烈富集在有机质中的倾向[28]、锗格被 褐煤中的有机质(如腐殖酸)吸附而转入煤层。

表 1 临沧锗矿床基底花岗岩、硅质岩和矿化煤的稀土元素组成(×10<sup>-6</sup>)

Table 1. INCC Composition of Etablic. Suicable and coal of the Lincarg germanium denogify X II)	position of granite, silicalite and coal of the Lincang germanium deposit(	$\times 10^{-6}$
---	--	------------------

样品	样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Cd	ТЬ	Dy	Но	Er	Tm	YЪ	Lu
黑云母	<b>RI-</b> 1	38.7	81	10.1	37.1	10.1	0.393	11.1	2.14	13.6	3.03	8.74	1.15	6.8	0.833
花岗岩	RJ-2	59.9	121	14.5	53.6	10.5	0.932	8.66	1.15	5.9	1.07	3.15	0.438	2.75	0.33
	RIII-2	31.7	71.1	8.49	31.9	8.09	0.496	7.18	1.06	5.95	1.13	3.17	0.526	2,43	0.356
	RII-2	46.3	93.1	10.7	40.8	8.51	1.16	7.22	1.06	6.11	1.18	3.72	0.486	0.275	0.33
二云母	R-3	12.7	29.2	3.43	11.8	3.27	0.15	2.38	0.399	2.32	0.324	1.04	0.174	1.5	0.201
花岗岩	R-4	18	36.2	5.18	19.4	5.40	0.333	3.9	0.558	3.06	0.521	1.47	0.209	1.34	0.239
	R-5	15.6	32.1	4.36	16	4.14	0.314	3.29	0.475	2.47	0.418	1.56	0.188	1.82	0.196
硅质岩	CD-13	1.16	2.36	0.296	0.974	0.166	0.042	0.177	0.024	0.106	0.023	0.07	0.012	0.058	0.01
	CD-14	0.498	1.08	0.133	0.444	0.091	0.028	0.091	0.018	0.065	0.014	0.041	0.026	0.037	0.007
	CD-15	0.543	1.18	0.138	0.459	0.06	0.016	0.057	0.007	0.025	0.006	0.021	0.006	0.015	0.003
	CD-18	0.942	2.03	0.235	0.715	0.088	0.019	0.068	0.012	0.033	0.008	0.023	0.004	0.018	0.003
	CD-19	1.95	4.01	0.505	1.47	0.156	0.035	0.11	0.015	0.041	0.009	0.024	0.004	0.016	0.003
	CD-29	0.545	1.23	0.148	0.55	0.061	0.013	0.063	0.014	0.032	0.007	0.023	0.007	0.023	0.004
	Z-2	0.859	1.89	0.231	0.725	0.112	0.028	0.101	0.032	0.066	0.015	0.045	0.011	0.038	0.007
	Z-5	1.51	3.44	0.406	1.19	0.153	0.036	0.107	0.017	0.064	0.018	0.045	0.023	0.055	0.01
矿化煤	D3	10.77	24.3	3.85	13.65	3.65	0.62	3.27	0.6	2.67	0.555	1.46	0.237	1.13	0.203
	D6	23.2	50.2	8.1	28.7	7.04	0.998	6.22	0.956	4.53	0.836	2.26	0.3	1.73	0.311
	D14	3.29	6.71	0.784	2.68	0.572	0.117	0.561	0.116	0.35	0.071	0.274	0.035	0.186	0.033
	D15	6.17	13.2	1.59	5.45	1.6	0.279	2.25	0.563	4.01	0.963	3.26	0.802	4.32	0.644
	D16	3.39	7.73	1.08	3.54	1.07	0.093	1.05	0.221	1.38	0.3	0.978	0.179	1.29	0.232
	CD-1	5.09	19.36	1.7	5.82	1.47	0.118	1.2	0.176	0.766	0.143	0.371	0.058	0.399	0.053
	CD-16	3.27	10.23	1.17	4.1	1.42	0.113	1.89	0.429	3.44	0.834	2.64	0.438	2.91	0.423
	Z-6	3.96	10	1.21	4.28	1.15	0.139	1.18	0.213	1.18	0.247	0.769	0.132	0.907	0.086

注:花岗岩类数据引自文献<sup>[24]</sup>;其余由课题组在中国科学院地球化学研究所 KP-MS 实验室分析。

表 2 临沧锗矿床基底花岗岩、硅质岩和矿化煤的稀土元素地球化学参数

Table 2. Geochemical parameters of REE of granite, silicalite and coal of the Lincang germanium deposit

样品	样号	LREE	HREE	$\sum$ REE	LREE/HREE	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Cd/Yb) <sub>N</sub>	(La/Yb) <sub>N</sub>	δEal	δCe
黑云母	RI-1	177.393	47.273	224.666	3.753	2.198	1.406	3.749	0.114	0.913
花岗岩	R1-2	260.432	23.448	283.880	11.107	3.272	2.665	14.094	0.301	0.915
	RIII-2	151.776	21.802	173.578	6.962	2.247	2.500	8.441	0.201	0.966
	RII-2	200.570	22.856	223.426	8. <i>77</i> 5	3.120	2.222	10.894	0.456	0.932
二云母	R-3	60.550	8.338	68.888	7.262	2.227	1.343	5.478	0.166	0.986
花岗岩	R-4	84.513	11.297	95.810	7.481	1.912	2.463	8.692	0.224	0.836
	R-5	72.514	10.417	82.931	6.961	2.161	1.530	5.546	0.262	0.868
硅质岩	CD-13	4.998	0.48	5.478	10.412	4.008	2.582	12.941	0.756	0.898
	CD-14	2.274	0.299	2.573	7.605	3.139	2.081	8.709	0.949	0.935
	CD-15	2.396	0.140	2.536	17.114	5.190	3.215	23.424	0.844	0.961
	CD-18	4.029	0.169	4.198	23.840	6.139	3.197	33.863	0.758	0.962
	CD-19	8.126	0.222	8.348	36.604	7.169	5.817	78.860	0.824	0.901
	CD-29	2.547	0.173	2.720	14.723	5.124	2.318	15.332	0.647	0.965
	Z-2	3.845	0.315	4.160	12.206	4.399	2.249	14.627	0.812	0.946
	Z-5	6.735	0.339	7.074	19.867	5.660	1.646	17.765	0.868	0.979
矿化煤	D3	56.84	10.125	66.965	5.614	1.692	2.449	6.167	0.554	0.841
	D6	118.238	17.143	135.381	6.897	1.890	3.042	8.677	0.465	0.816
	D14	14.153	1.626	15.779	8.704	3.299	2.552	11.445	0.637	0.931
	D15	28.289	16.812	45 . 101	1.683	2.212	0.441	0.924	0.454	0.939
	D16	16.903	5.63	22.533	3.002	1.817	0.689	1.700	0.271	0.900
	CD-1	33.558	3.166	36.724	10.599	1.986	2.545	8.254	0.274	1.467
	CD-16	20.303	13.004	33.307	1.561	1.321	0.550	0.727	0.213	1.166
	Z-6	20.739	4.714	25 . 453	4.399	1.975	1.101	2.825	0.368	1.018

2001年

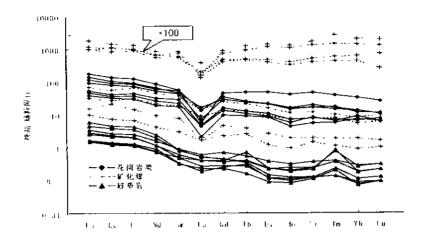


图 3 临沧锗矿床不同样品的稀土元素球粒陨石标准化配分模式

Fig. 3. The chondrite-normalized REE patterns of different samples from the Lincang germanium deposit.

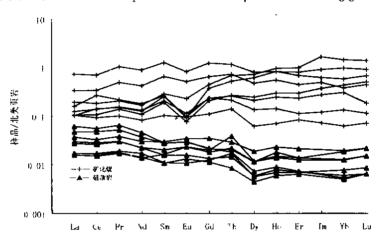


图 4 临沧锗矿床矿含煤和硅质岩的稀土元素北美页岩标准化配分模式

Fig. 4. Northern American Shale-normalized REE patterns of different samples from the Lincang germanium deposit.

#### 3.2 硅质岩的稀土元素组成

 土总量较低,且硅质岩的稀土总量与 SiO<sub>2</sub> 含量呈明显的负相关(图 5)。但与典型的海相热水沉积物北美页岩标准化配分模式(具明显的负 Ce 异常和富集 HREE)<sup>[2-13]</sup>,临沧硅质岩的稀土元素北美页岩标准化模式(图 4) Ce 异常不明显,相对富集LREE。

#### 3.3 矿化煤的稀土元素组成

据张琳等<sup>[24]</sup>的研究,临沧盆地第二含煤段(无锗含煤段)中褐煤的稀土模式、第一含煤段(赋矿层位)中不含锗的褐煤的稀土模式与基底花岗岩的稀土模式基本一致。根据煤中锗含量,第一含煤段中的褐煤可划分为无锗煤、低锗煤、富锗煤和特富锗煤。以无锗矿化的第二含煤段标准化第一含煤段不同品级煤的 REE 后发现,第一含煤段



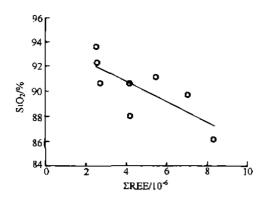


图 5 临沧硅质岩中 SiO<sub>2</sub> 与∑REE 的关系 Fig. 5. SiO<sub>2</sub>-∑REE diagram of silicalites.

中无锗煤(<20×10<sup>-6</sup>)的稀土配分表现为一条大致平行于第二含煤段的"准直线",而不同品级含锗煤的配分则表现出明显的轻稀土亏损和重稀土富集(图 6)<sup>[24]</sup>。这与前述矿化煤中重稀土的分组特征相一致。这些事实可能表明,伴随着锗从溶液中转人煤层,溶液中的 HREE 相对于 LREE 更易被褐煤固定。

# 4 结论

通过对临沧锗矿床中基底花岗岩、矿化煤以 及硅质岩的稀土元紊地球化学研究,得出以下初

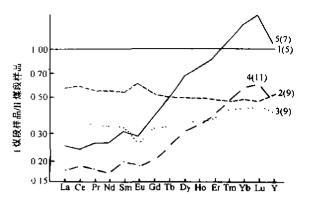


图 6 临沧锗矿含矿煤/无矿煤稀土元素变化图解<sup>[24]</sup> Fig. 6. Comparison of ore-bearing coal with ore barren one.

1. I 煤段煤 < 20 × 10<sup>-6</sup> 2. 无锗煤 < 20 × 10<sup>-6</sup> 3. 中低锗煤 20 × 10<sup>-6</sup> - 1000 × 10<sup>-6</sup> 5. 特富锗煤 > 1000 × 10<sup>-6</sup>

步认识:①第一含煤段之硅质岩中的硅与矿床中的锗同源,均来自基底花岗岩类。②陆相热水成因硅质岩的 Ce 异常不明显,相对富集 LREE。③ 矿化煤中 HREE 的相对富集,可能主要与煤对HREE 的优先富集有关。

致谢:方维董审阅了文章初稿,并提出宝贵的修改意见,谨致谢忱。

#### 参考文献

- [1] 王中刚,于学元,赵振华,等.稀土元素地球化学[M].北京;科学出版社,1989、10~11.
- [2] Marchig V, Gundlach H and Moller P, et al. Some geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal matalliferous sediments[J]. Marine Geology, 1982, 50 (3): 241 ~ 256.
- [3] Adachi M, Yamamoto K and Suigiaka R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks form the northern Pacific; Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sedimentary Geology, 1986, 47 (1/2): 125 ~ 148.
- [4] Bostrom K, Rydell H and Joensuu O. Langbank An exhalative sedimentary deposit[J]. Econ. Geol., 1979, 74; 10002 ~ 10011.
- [5] Murray R W, Buchholtz T and Brink M R, et al. Rare earth, major, and trace element in chert from the Franciscan complex and Montery group. California: Assessing REE source to fine grained manne sediments[J]. Geochem. Cosmochem. Acta, 1991, 55(7): 1875 ~ 1895.
- [6] Rona P A. Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers[J]. Earth-Science Reviews, 1984, 20(1): 1 104.
- [7] 陈先沛,陈多福,广西上泥盆统乳房状燧石的热水沉积地球化学特征[J]. 地球化学,1989、(1)、1~8.
- [B] 宋天锐、丁悌平、硅质岩中硅同位素(830Si)应用于沉积相分析的新尝试[J]. 科学通报,1989,34(18):1408~1411.
- [9] 张乾、张宝贵、潘家勇、等、粤西大降坪黄铁矿热水沉积硅质岩特征及稀土模式[J]、科学通报、1992、37(17): 1588~1592.
- [10] 韩发,沈建忠. 大厂锡矿床硅、氧同位素地球化学[J]. 矿物学报,1994,14(2);171~180.
- [11] 刘家军,郑明华,刘建明,等.西秦岭寨武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境意义[J].岩石学报,1999,15(1):145~154.
- [12] 方维萱,卢维英. 陕西银绢子一大西沟菱铁银多金属矿床热水沉积岩相特征及成因[J]. 沉积学报,2000,18(3):431~438.
- [13] 谢桂青、胡瑞忠、方维萱、等、云南墨江金矿床硅质岩的地质地球化学特征及其意义、矿物学报、2001、21(1)1:95~101、
- [14] 佟伟,章铭陶. 腾冲地热[M],北京;科学出版社,1989,155~156.
- [15] 王江海,颜文,常向阳、等、陆相热水沉积作用一以云南地区为例[M]、北京:地质出版社,1998,25~30.
- [16] 李朝阳, 王京彬, 肖荣阁, 等. 滇西地区陆相热水沉积成矿作用[J]. 铀矿地质, 1993, 9(1): 14~21.

2001年

- [17] 胡瑞忠, 毕献武, 叶造军, 等, 临沧锗矿床成因初探[J], 矿物学报, 1996, 16(2): 97-102.
- [18] 胡瑞忠,毕献武,苏文超、等,对煤中锗矿化若干问题的思考[J]. 矿物学报,1997,17(4):364~368.
- [19] Hu Ruizhong, Bi Xianwu and Su Wenchao, et al. Ge-rich hydrothermal solution and abnormal enirchment of Ge in coal[J]. Chanese Science Bulletin, 1999, 44(supplement2): 257 ~ 258,
- [20] Su Wenchao, Hu Ruizhong and Qi Huawen, et al. Geochemistry of siluceous rocks and germanium mineralization of Lincong superlarge germanium deposit in Yunnan province [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(supplement 2): 156 ~ 157.
- [21] 张淑苓,王淑英,尹金双.云南临沧地区帮卖盆地含愉煤中销矿的研究[1]. 铀矿地质,1987,3(5):267~275.
- [22] 庄汉平,刘金钟,傅家谟,等、临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究[J]. 中国科学(D辑),1998,28(增刊);37-42.
- [23] 庄汉平、锟、铸、金超大型矿床的有机地球化学研究[D],广州:中国科学院广州地球化学研究所,1992.
- [24] 张琳、韩延荣、袁庆邦,云南省临沧县锗矿田锗源及地球化学特征[2]. 1996.
- [25] Amoreson S. Germanium in Icelandic geothermal systems [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48: 2489 ~ 2502.
- [26] Mortlock R A and Froelich P N. Hydrothermal germanium over the Southern East Pacific Rise[J]. Science, 1986, 231; 43 ~ 45.
- [27] Pokrovski G S and Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C; Implications for behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal (huds[J]. Geochem. Cosmochem. Acta, 1998, 62; 1631 ~ 1642.
- [28] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 406~407.

# REE GEOCHEMISTRY OF LINCANG SUPER LARGE GERMANIUM DEPOSIT

Qi Huawen Hu Ruizhong Su Wenchao Bi Xianwu Qi Liang Ye Zaojun (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: REE geochemistry studies of granites, Ge-rich coal and silicates from the Lincang germanium deposit, Yunnan Province indicate that both Ge and silica primarily came from granites in the basement of the sedimentary basin, and REE composition and variation characteristics of silicalites which were formed under continental hydrothermal environment are different from those of typical marine hydrothermal sediments, HREE contents of Ge-rich coal are relatively increased. The main reason is that the HREE are preferentially concentrated in coal.

Key words: REE; granite; silicalite; Ge-rich coal; Lincang germanium deposit