

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 3–9

Electrochemical Energetics, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 3–9

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: НХИТХИ

Научная статья

УДК 544.6:621.355

ПРОГНОЗ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин✉

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Аннотация. Германий является привлекательным элементом для анодов литий-ионных аккумуляторов. В настоящей статье рассматривается вопрос о его сырьевой доступности для аккумуляторной отрасли, в частности, применительно к России.

Ключевые слова: германий, литий-ионные аккумуляторы, распространённость германия, сырьевая доступность

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по теме «Физикохимия и технология материалов электрохимической и биоэнергетики (FFZS-2022-0016)», регистрационный номер: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Прогноз применения германия в литий-ионных аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 1. С. 3–9. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: НХИТХИ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Forecast for usage of germanium in lithium-ion batteries

T. L. Kulova, A. M. Skundin✉

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Tatiana L. Kulova, tkulova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>

Alexander M. Skundin, askundin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>

Abstract. Germanium is an attractive element for the anodes in lithium-ion battery. The current article discusses the issue of the availability of raw material for the battery industry, particularly in relation to Russia.

Keywords: germanium, lithium-ion batteries, germanium occurrence, availability of raw materials

Acknowledgments. The work is supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation on the topic “Physical chemistry and technology of materials for electrochemical and bioenergy (FFZS-2022-0016)”, registration number: 1021062110793-3-1.4.5;1.4.3.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. Forecast for usage of germanium in lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 1, pp. 3–9 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-1-3-9>, EDN: НХИТХИ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие сложилась до некоторой степени парадоксальная ситуация с прогностическим видением развития аккумуляторной области в «пост-литиевую эпоху». Подавляющее большинство экспертов считают, что бурный количественный рост производства литий-ионных аккумуляторов, связанный, в частности, с развитием электротранспорта, вскоре столкнётся с проблемой сырья [1, 2]. Чаще всего рассматривают проблемы с мировыми запасами кобальта и лития. Если использование кобальта в литий-ионных аккумуляторах в принципе не обязательно (кобальт используется в традиционных активных материалах положительных электродов и полностью отсутствует, например, в феррофосфате лития), то без использования лития в том или ином виде изготовить литий-ионный аккумулятор нельзя. Именно поэтому огромное внимание уделяется разработке и промышленному освоению натрий-ионных аккумуляторов как наиболее близких по времени представителей «пост-литиевой эпохи».

В то же время последнее десятилетие ознаменовалось повышенным интересом к применению германия в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов взамен традиционного углерода. Преимущества германия по сравнению с графитом заключаются в более высокой теоретической емкости германия при взаимодействии с литием, которая составляет 1560 мА·ч/г (для графита эта величина составляет 372 мА·ч/г), относительно низком разрядном потенциале (около 0.5 В отн. Li/Li⁺), а также способности германия работать при повышенных плотностях тока (до 20°C) и при отрицательных температурах (до -50°C) [3–10]. Среди многих положительных качеств германия как активного материала часто указывается его сырьевая доступность (например, в [4] прямо сказано: Ge is abundant in the Earth's crust [Ge в изобилии содержится в земной коре]). Однако по многим данным содержание герма-

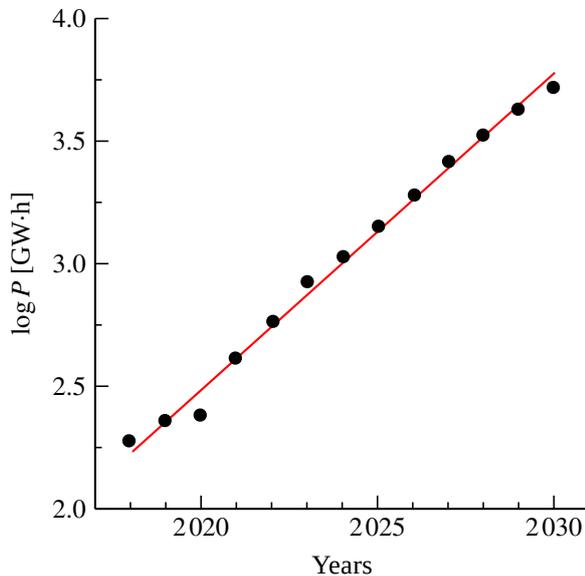
ния в земной коре более чем на порядок уступает содержанию лития, и с учётом сырьевых проблем с литием остаётся неясным утверждение об изобилии германия.

ПРОБЛЕМЫ ГЕРМАНИЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Количественные данные о содержании германия в земной коре (кларки) разноречивы. Российская энциклопедия указывает на значение $1.5 \cdot 10^{-4}\%$ (т. е. 1.5 ppm) [11]. Минимальное значение кларка германия (1.4 ppm) приводится в [12]. Значение кларка 1.5 ppm приводится также в [13–16]. В [17] указано, что кларк германия равен 1.6 ppm. В [18–21] кларк германия оценен в 7 ppm. Наконец, в энциклопедии [22] указано, что содержание германия в земной коре составляет 37 ppm (!). Конечно, кларки – важный, но не единственный и, тем более, не определяющий критерий сырьевой обеспеченности. Считая, что масса земной коры составляет $2.8 \cdot 10^{19}$ тонн и принимая содержания германия в земной коре 1.5 ppm, получаем, что мировые запасы германия по современным оценкам составляют $4 \cdot 10^{13}$ тонн. Для дальнейших оценок можно принять, что реальная ёмкость германия по обратимому внедрению лития составляет 1 А·ч/г [3], а среднее разрядное напряжение литий-ионного аккумулятора с германиевым анодом составляет 3.3 В. Таким образом, можно принять, что применение германия в литий-ионных аккумуляторах может обеспечить удельную энергию (в расчёте на расход германия) 3.3 Вт·ч/г, или 3.3 МВт·ч/т. Иными словами, мировых запасов германия хватило бы на производство литий-ионных аккумуляторов с общим энергозапасом $3.3 \cdot 4 \cdot 10^{13}$ МВт·ч, или $1.3 \cdot 10^{11}$ ГВт·ч.

Мировое производство литий-ионных аккумуляторов в 2023 г. оценивается в 800–850 ГВт·ч. В [1] приведены данные о фактическом производстве таких аккумуляторов в 2018–2022 гг. и прогноз до 2030 г. Эти

данные в полупологарифмическом масштабе приведены на рисунке.



Фактический (до 2022 г.) и прогнозируемый рост объёма мирового производства (P) (в ГВт·ч) литий-ионных аккумуляторов (по данным [1])

The actual (up to 2022) and forecasted growth of the world production of lithium-ion batteries (P in GW·h). Replotted according to data of [1]

Как видно, предполагается экспоненциальный рост объёма производства с увеличением этого объёма в 16 раз за каждые 10 лет. Экстраполяция этой зависимости позволяет предположить, что в 2050 г. будут произведены литий-ионные аккумуляторы общим энергозапасом $1.5 \cdot 10^6$ ГВт·ч, а в 2070 г. – с энергозапасом $4.6 \cdot 10^8$ ГВт·ч. Даже с учётом малой надёжности такой экстраполяции видно, что мировых запасов германия хватит ещё на 2-3 поколения при полной замене углерода на германий.

Германий относится к категории рассеянных элементов. Не существует собственно германиевых руд, а германий содержится в рудах других металлов (мышьяка, галлия, олова, меди, цинка) в виде сопутствующего элемента. Германий в этих рудах находится в виде сульфидов, оксидов, гидроксидов, сульфатов, германатов и силикатов. Наибольшее значение имеют различные цинковые руды, в которых содержание германия может достигать до 100 ppm. Кро-

ме того, германий присутствует в золе некоторых видов бурых углей. Малое содержание германия в источниках приводит к тому, что суммарное количество рентабельно извлекаемого германия существенно меньше, чем его общее количество. Так, по данным [23], в настоящее время количество рентабельно извлекаемого германия оценивается в 119 тыс. т, в том числе 7 тыс. т из цинковых руд и 112 тыс. т из золы бурых углей. Важно отметить, что для производства германия из руд (например, на цинкоплавильных предприятиях) необходима дополнительная стадия обогащения руды, что повышает себестоимость цинка. Именно поэтому на таких предприятиях извлекается только около 3% германия, содержащегося в исходных рудах [24].

Германийсодержащие бурые угли встречаются только в некоторых месторождениях, наиболее важные из которых находятся в России и Китае. В некоторых пластах Павловского месторождения (недалеко от Владивостока) и месторождения Лин-кань содержание германия достигает до 450 и 850 ppm соответственно [25], тогда как среднее содержание германия в обычных углях составляет всего 2 ppm. Зола после сжигания таких углей может содержать до 5% германия. Однако специальная технология сжигания бурого угля с целью получения золы, обогащённой германием, экологически более вредна, чем обычная технология сжигания угля ради нагрева. Поэтому и из бурого угля в целом извлекается не более 3% содержащегося в нём германия.

Объём общемирового годового производства германия составлял около 80 т в 1991 г. и около 160 т в 2014 г., то есть не достигал $10^{-9}\%$ от мировых запасов и составлял около 0.1% от оцененного количества рентабельно извлекаемого германия (отметим, что около 80% производства германия приходится на долю Китая, около 10% на долю Финляндии, около 5% – на долю России и около 3% – на долю США) [16, 24].

В настоящее время германий широко используется в производстве волоконной оптики, оптики инфракрасного диапазона, солнечных элементов, особо ярких светодиодов, жидкокристаллических дисплеев, детекторов гамма- и рентгеновского излучения, различных полупроводниковых устройств, а также катализаторов, в частности катализаторов полимеризации в производстве полиэтилентерефталата. В общем потребности в источниках германия для обеспечения перечисленных производств заметно превышают возможности производства первичного германия, поэтому широко развиты процессы рециклинга (регенерации, вторичной переработки). Примерно 30% германия получают именно таким способом [15]. В основном регенерации подвергаются отходы производства волоконной и инфракрасной оптики.

Как извлечение первичного германия из рудных концентратов или золы, так и его регенерация чаще всего проводится гидрометаллургическим способом, включающим стадии выщелачивания, концентрирования щелоков, выделения германия и его очистки. Очень широко распространено выщелачивание водой и водными растворами, причём эффективность выщелачивания сильно зависит от природы выщелачивающего агента. Например, при выщелачивании золы бурого угля, содержащей 356 ppm германия, водными растворами NaOH, HCl, H₂SO₄, катехола (C₆H₆O₂) и щавелевой кислоты (C₂H₂O₄) извлекалось 23.3, 36, 54.5, 65 и 79.2% германия соответственно [26]. Для выделения германия из щелоков или обрабатывают щелока концентрированной соляной кислотой и отгоняют летучий GeCl₄, или осаждают сероводородом или дубильной кислотой, или используют технологию ионного обмена.

Положение России по обеспечению германием (по крайней мере, для литий-ионных аккумуляторов) довольно оптимистично. По данным на 2011 г., запасы германия в освоенных месторождениях России составляют около половины соответствующи-

щих мировых запасов [23]. В то же время современный объём производства литий-ионных аккумуляторов в России составляет сотые доли процента от мирового производства, и предполагается, что этот показатель возрастет к 2030 г. до 0.2% [1]. Основным источником германия в России являются бурые угли, на долю сульфидных руд приходится около 27% всей добычи [27]. Германийносные угли в России добываются в Приморском и Забайкальском краях, Сахалинской и Кемеровской областях. Наибольшее значение имеет разрез «Спецугли» Павловского месторождения [28], рентабельно извлекаемые запасы германия в котором оцениваются в 875 т (38% разведанных запасов всей России), т. е. более чем на два порядка превышают годовой объём российского производства германия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германий остаётся весьма перспективным материалом для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Вопрос о сырьевом обеспечении производства германия для литий-ионных аккумуляторов имеет в значительной степени дискуссионный, если не спекулятивный характер. Запасов германия в земной коре может хватить на всё производство литий-ионных аккумуляторов на протяжении нескольких поколений. Но германий – рассеянный элемент, и годовой объём его современного производства не достигает 10⁻⁹% от его общего содержания в земной коре. Ничтожность объёмов производства по сравнению с потенциальными запасами определяется прежде всего технологической сложностью его извлечения. Несомненно, что технологический прогресс приведёт к кардинальному удешевлению добычи и производства германия и соответствующему росту его производства. Мощным стимулом такого технологического прогресса будет возрастающая потребность в германии, в частности для производства литий-ионных аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и в России // *Электрохимическая энергетика*. 2023. Т. 23, № 3. С. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>
2. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision // *Nat. Commun.* 2020. Vol. 11. P. 6279–6282. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>
3. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Применение германия в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, № 12. С. 709–742. <https://doi.org/10.31857/S0424857021110050>
4. Liu Y., Zhang S., Zhu T. Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *ChemElectroChem*. 2014. Vol. 1, iss. 4. P. 706–713. <https://doi.org/10.1002/celc.201300195>
5. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries // *J. Materiomics*. 2015. Vol. 1, iss. 3. P. 153–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.06.002>
6. Wu S., Han C., Iocozzia J., Lu M., Ge R., Xu R., Lin Z. Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, iss. 28. P. 7898–7923. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>
7. Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G. High performance germanium-based anode materials // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 326. P. 34–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>
8. Hao J., Wang Y., Guo Q., Zhao J., Li Y. Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2019. Vol. 36, iss. 9. Article number 1900248. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900248>
9. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms // *Energy Storage Mater.* 2020. Vol. 30. P. 146–169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.010>
10. Loaiza L. C., Monconduit L., Seznec V. Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism // *Small*. 2020. Vol. 16, iss. 5. Article number 1905260. <https://doi.org/10.1002/sml.201905260>
11. Большая Российская энциклопедия : в 30 т. М. : БРЭ, 2006. Т. 6. С. 684–685.
12. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. Т. 7. С. 555–571.
13. Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1964. Vol. 28, iss. 8. P. 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
14. Adams J. H. Germanium and Germanium Compounds // *ASM Handbook* : in 10 vols. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Detroit, Michigan, USA : ASM International, 1990. P. 733–738. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001090>
15. Arroyo F., Fernández-Pereira C. Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash. Solvent Extraction Method // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47, iss. 9. P. 3186–3191. <https://doi.org/10.1021/ie7016948>
16. Tao J., Tao Z., Zhihong L. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction // *J. Cleaner Prod.* 2021. Vol. 294. Article number 126217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>
17. Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review // *Ore Geol. Rev.* 2007. Vol. 30, iss. 3–4. P. 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>
18. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten // *Skrifter Norske Videnskaps-akademi i Oslo, I. Matematisk-naturvidenskapelig Klasse*. 1937. Bd. C1, H. 4. Utg. for Fridtjof Nansens fond 1938. 148 S.
19. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 1956. Вып. 1. С. 6–52.
20. Moskalyk R. R. Review of germanium processing worldwide // *Miner. Eng.* 2004. Vol. 17, iss. 3. P. 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.014>
21. Nguyen T. H., Lee M. S. A Review on Germanium Resources and its Extraction by Hydrometallurgical Method // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2021. Vol. 42, iss. 6. P. 406–426. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1756795>
22. *Encyclopedia of Earth Sciences* : in 2 vols. / ed. E. J. Dasch. New York : Macmillan Reference USA, 1996. Vol. 1. 563 p.
23. Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium // *Miner. Depos.* 2014. Vol. 49, iss. 4. P. 471–486. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0506-z>
24. Patel M., Karamalidis A. K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 275. Article number 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>
25. Dai S., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future

prospects // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 186. P. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>

26. Arroyo F., Font O., Chimenos J. M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application // *Fuel Process Technol.* 2014. Vol. 124. P. 222–227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>

27. Вялов В. И., Олейникова Г. А., Наставкин А. В. Особенности распределения германия в уг-

лях Павловского месторождения // *Химия твёрдого топлива.* 2020. № 3. С. 42–49. <https://doi.org/10.31857/S0023117720030111>

28. Arbuzov S. I., Chekryzhov I. Yu., Spears D. A., Ilenok S. S., Soktoev B. R., Popov N. Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East // *Ore Geol. Rev.* 2021. Vol. 139. Article number 104537. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537>

REFERENCES

1. Kulova T. L., Skundin A. M. The Problems of Li-ion Batteries Development in Russia and Overworld. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 3, pp. 111–120 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>

2. Grey C. P., Hall D. S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 6279–6282. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>

3. Kulova T. L., Skundin A. M. Germanium in Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries (A Review). *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, iss. 12, pp. 1105–1137. <https://doi.org/10.1134/S1023193521110057>

4. Liu Y., Zhang S., Zhu T. Germanium-Based Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chem-ElectroChem*, 2014, vol. 1, iss. 4, pp. 706–713. <https://doi.org/10.1002/celc.201300195>

5. Tian H., Xin F., Wang X., He W., Han W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for Lithium-ion Batteries. *J. Materiomics*, 2015, vol. 1, iss. 3, pp. 153–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.06.002>

6. Wu S., Han C., Iocozzia J., Lu M., Ge R., Xu R., Lin Z. Germanium-Based Nanomaterials for Rechargeable Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, iss. 28, pp. 7898–7923. <https://doi.org/10.1002/anie.201509651>

7. Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G. High performance germanium-based anode materials. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 326, pp. 34–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>

8. Hao J., Wang Y., Guo Q., Zhao J., Li Y. Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2019, vol. 36, iss. 9, article no. 1900248. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900248>

9. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X. Recent progress on germanium-based anodes for lithium ion batteries: Efficient lithiation strategies and mechanisms. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 30, pp. 146–169. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.010>

10. Loaiza L. C., Monconduit L., Seznec V. Si and Ge-Based Anode Materials for Li-, Na-, and K-Ion

Batteries: A Perspective from Structure to Electrochemical Mechanism. *Small*, 2020, vol. 16, iss. 5, article no. 1905260. <https://doi.org/10.1002/smll.201905260>

11. *Great Russian Encyclopedia: in 30 vols.* Moscow, BRE, 2006, vol. 6. pp. 684–685 (in Russian).

12. Vinogradov A. P. Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust. *Geokhimiya [Geochemistry]*, 1962, vol. 7, pp. 555–571 (in Russian).

13. Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, vol. 28, iss. 8, pp. 1273–1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)

14. Adams J. H. Germanium and Germanium Compounds. In: *ASM Handbook: in 10 vols. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.* Detroit, Michigan, USA, ASM International, 1990, pp. 733–738. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v02.a0001090>

15. Arroyo F., Fernández-Pereira C. Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash. Solvent Extraction Method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, iss. 9, pp. 3186–3191. <https://doi.org/10.1021/ie7016948>

16. Tao J., Tao Z., Zhihong L. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction. *J. Cleaner Prod.*, 2021, vol. 294, article no. 126217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126217>

17. Höll R., Kling M., Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geol. Rev.*, 2007, vol. 30, iss. 3-4, pp. 145–180. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.034>

18. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Element. IX Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. *Skrifter Norske Videnskaps-akademi i Oslo, I. Matematisk-naturvidenskapelig Klasse*, 1937, Bd. C1, H. 4. Utg. for Fridtjof Nansens fond 1938. 148 S.

19. Vinogradov A. P. Patterns of chemical elements distribution in the earth's crust. *Geokhimiya [Geochemistry]*, 1956, iss. 1, pp. 6–52 (in Russian).

20. Moskalyk R. R. Review of germanium processing worldwide. *Miner. Eng.*, 2004, vol. 17, iss. 3, pp. 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.014>
21. Nguyen T. H., Lee M. S. A Review on Germanium Resources and its Extraction by Hydrometallurgical Method. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2021, vol. 42, iss. 6, pp. 406–426. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1756795>
22. Dasch E. J., ed. *Encyclopedia of Earth Sciences: in 2 vols.* New York, Macmillan Reference USA, 1996. Vol. 1. 563 p.
23. Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Miner. Depos.*, 2014, vol. 49, iss. 4, pp. 471–486. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0506-z>
24. Patel M., Karamalidis A. K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies. *Sep. Purif. Technol.*, 2021, vol. 275, article no. 118981. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118981>
25. Dai S., Finkelman R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *Int. J. Coal Geol.*, 2018, vol. 186, pp. 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
26. Arroyo F., Font O., Chimenos J. M., Fernández-Pereira C., Querol X., Coca P. IGCC fly ash valorisation. Optimisation of Ge and Ga recovery for an industrial application. *Fuel Process Technol.*, 2014, vol. 124, pp. 222–227. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.004>
27. Vyalov V. I., Oleinikova G. A., Nastavkin A. V. Distribution of Germanium in Coals of the Pavlovsk Deposit. *Solid Fuel Chem.*, 2020, vol. 54, pp. 163–169. <https://doi.org/10.3103/S0361521920030118>
28. Arbuzov S. I., Chekryzhov I. Yu., Spears D. A., Ilenok S. S., Soktoev B. R., Popov N. Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East. *Ore Geol. Rev.*, 2021, vol. 139, article no. 104537. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537>

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 01.07.2024; принята к публикации 20.01.2025; опубликована 28.02.2025
The article was submitted 21.06.2024; approved after reviewing 01.07.2024; accepted for publication 20.01.2025; published 28.02.2025