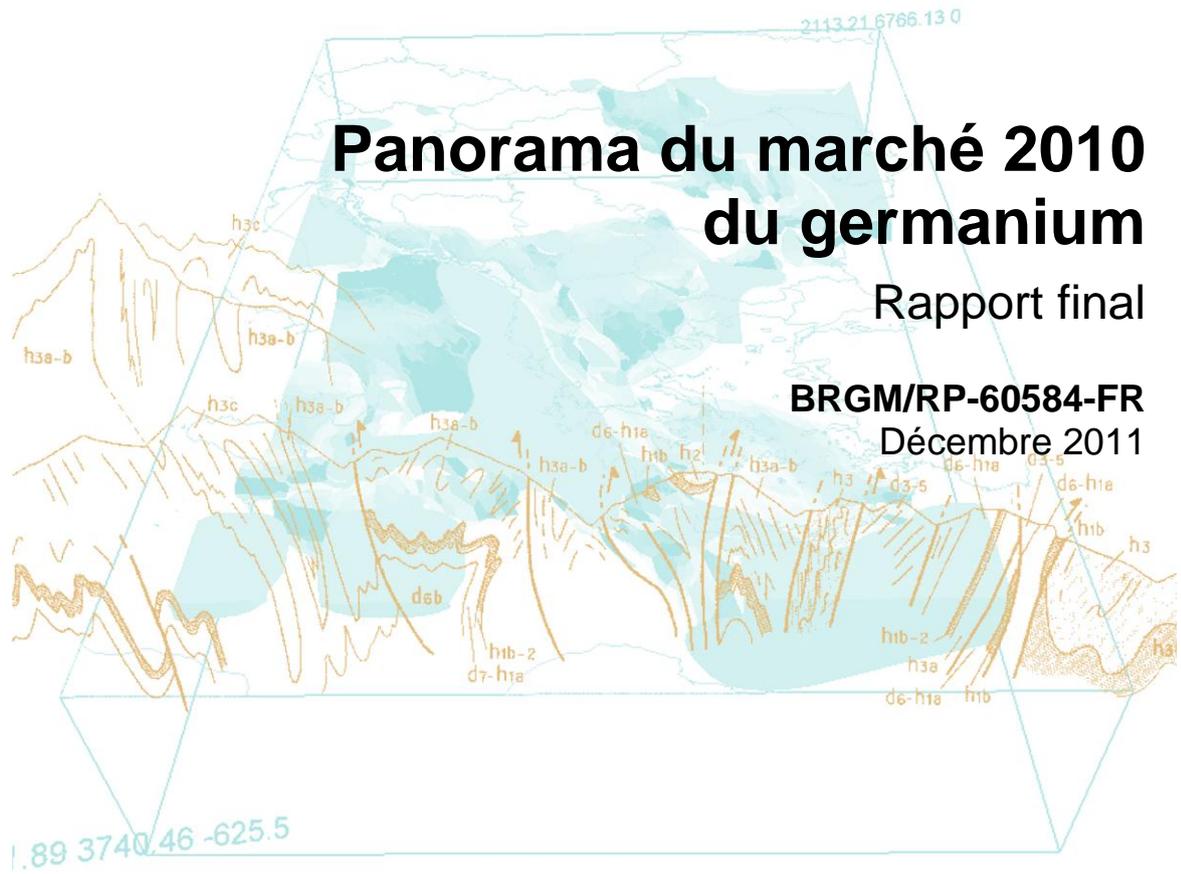


Document public



# Panorama du marché 2010 du germanium

Rapport final

BRGM/RP-60584-FR

Décembre 2011



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Panorama du marché 2011 du germanium

Rapport final

**BRGM/RP-60584-FR**  
décembre 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets  
de Service public du BRGM 2010 RESA01

**Christmann P., Angel JM., Bailly L., Barthélémy F., Benhamou G., Billa M.,  
Gentilhomme P., Hocquard C., Maldan F., Martel-Jantin B., Monthel J.  
et la Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CEIS)**

**Vérificateur :**

Nom : J.-F. Labbé

Date : 5 décembre 2011

Signature :

**Approbateur :**

Nom : C. Braux

Date : 5 décembre 2011

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

**Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.**

**Mots-clés** : Germanium, Stratégie économique, Stratégie des matières premières, Économie, Matières premières minérales, Industrie, Politiques publiques

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Christmann P., Angel J.-M., Bailly L., Barthélémy F., Benhamou G., Billa M., Gentilhomme P., Hocquard C., Maldan F., Martel-Jantin B., Monthel J., Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CEIS) (2010) - Panorama mondial 2010 du germanium. BRGM/RP-60584-FR, 54 p., 14 fig., 6 tabl.**

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

- **Le germanium, un composant essentiel en optique et photovoltaïque**

Le germanium est utilisé dans le domaine des fibres optiques, qui absorbe 30 à 50 % de la production mondiale, mais aussi pour la fabrication des détecteurs infrarouges, des optiques de vision de nuit, des cellules photovoltaïques, etc.

- **Une production faible mais excédentaire**

En 2009, la production de germanium a été de 140 tonnes, pour une demande de l'ordre de 110 tonnes.

Il n'existe pas de gisement spécifique de germanium, présent en quantité parfois notable dans les gisements de zinc et les charbons.

- **Un quasi-monopole chinois**

La Chine est de loin le premier producteur mondial de germanium, avec 100 tonnes/an, en relation avec sa position de premier producteur de zinc raffiné. La Russie occupe le deuxième rang avec 5 tonnes/an, devant les États-Unis, 4,6 tonnes/an en 2009 (chiffres 2009). Le reste de la production (30 t) est répartie sur divers pays parmi lesquels, il faut citer la Belgique, le Canada, et l'Allemagne.

- **Un recyclage important**

Pour l'USGS, 30 % du germanium consommé en 2008 dans le monde proviendrait du recyclage. Dans le secteur de l'optique, le taux de recyclage du germanium des scrapes de fabrication peut atteindre 60 %. Cette ressource secondaire permet de limiter la dépendance à l'égard des producteurs chinois.

- **Une visibilité réduite des industriels français sur la filière**

En 2009, la consommation française était de l'ordre de 11 t. Mais l'insuffisance de statistiques import-export du germanium et/ou de ses composés interdit toute analyse prévisionnelle du déséquilibre entre l'offre et la demande. D'autant que le découplage entre fournisseurs, industriels et équipementiers rend la vision des tendances liées à ce métal relativement floue. Il est cependant clair que les besoins devraient croître, en particulier dans le domaine photovoltaïque. Les industriels français considèrent le germanium comme moyennement stratégique et estiment que les risques sur les approvisionnements sont faibles.

- **Une ancienne production française**

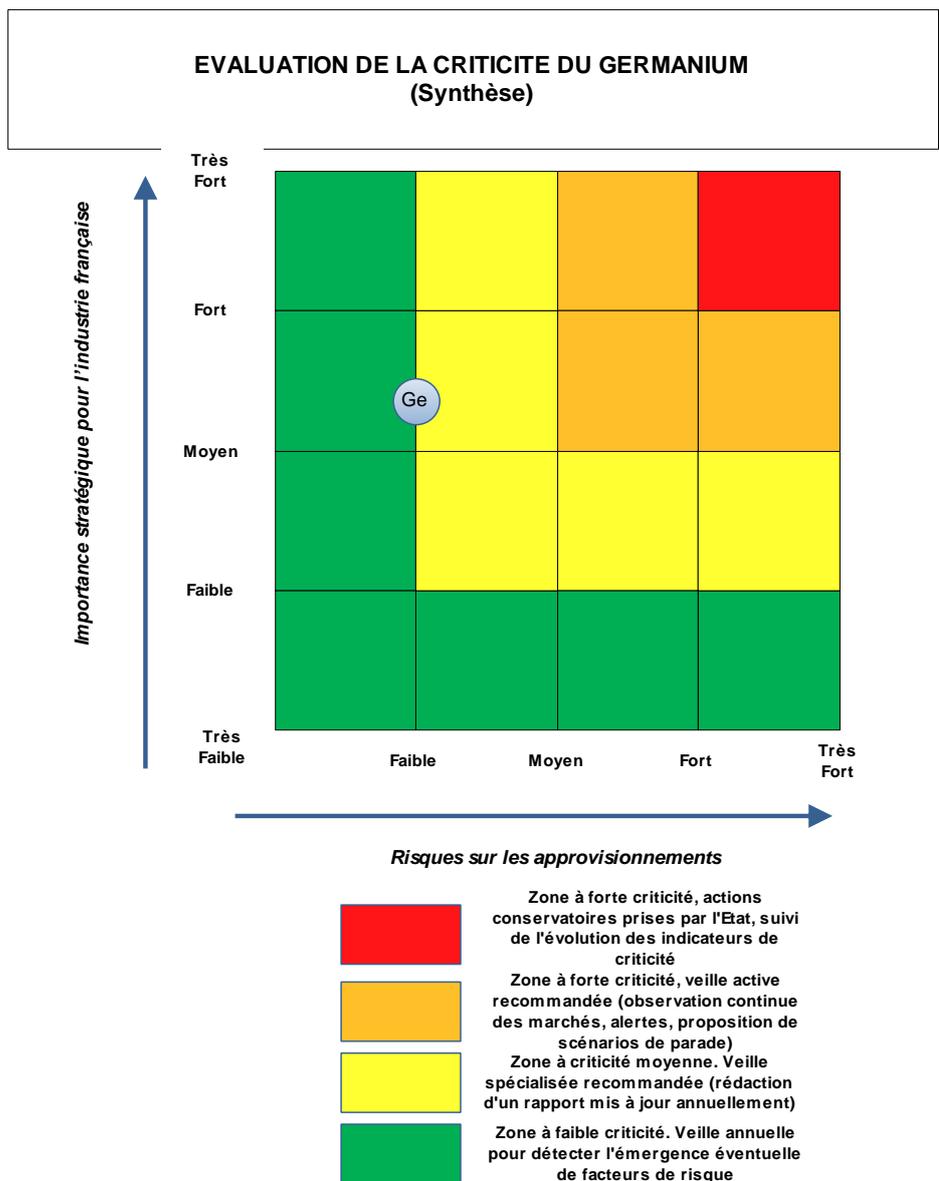
En France, le filon de Saint-Salvy exploité entre 1973 et 1992 a produit plus de 410 tonnes de germanium. Son exploitation a longtemps placé la France comme un gros

producteur de ce métal. Mais le potentiel « germanium » du sous-sol français n'a pas fait l'objet d'évaluation générale.

• **Propositions**

- Développer une capacité statistique sur les besoins actuels et à venir de l'industrie française.
- Faire une évaluation du potentiel germanium sur le territoire français.

La synthèse des criticités est résumée par la figure ci-dessous.



## Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>9</b>
1.1. TERMINOLOGIE UTILISÉE .....	9
<b>2. Le germanium.....</b>	<b>11</b>
2.1. LE GERMANIUM - GÉNÉRALITÉS.....	11
<b>3. Usages .....</b>	<b>13</b>
3.1. USAGES PRINCIPAUX ACTUELS .....	13
3.1.1. Fibre optique .....	15
3.1.2. Catalyse PET (bouteilles plastiques) .....	16
3.1.3. Autres applications .....	17
3.2. PRINCIPAUX USAGES ANTICIPÉS DANS DES TECHNOLOGIES ÉMERGENTES .....	17
3.2.1. Photovoltaïque multicouches (satellites).....	17
3.2.2. Infrarouge/imagerie thermique (militaire, automobile) .....	18
3.2.3. Électronique : transistors Silicium-Germanium (Si-Ge).....	19
3.2.4. Réfrigération magnétique .....	19
<b>4. La filière industrielle .....</b>	<b>21</b>
4.1. LA RESSOURCE .....	21
4.1.1. Propriétés physiques.....	21
4.1.2. Abondance du germanium dans l'écorce terrestre.....	22
4.1.3. Minéraux et minerais de germanium .....	22
4.2. PRODUCTION .....	22
4.2.1. Évolutions de la consommation .....	25
4.2.2. Conséquences prévisionnelles pour le marché .....	27
4.3. RÉSERVES ET RESSOURCES .....	27
4.4. GISEMENTS ET POTENTIEL .....	27
4.4.1. Gisements de Zn (Ge) stratiformes .....	28
4.4.2. Gisements polymétalliques (Cu-Zn-Ge) de type Kipushi .....	28
4.4.3. Germanium et combustibles solides .....	28
4.4.4. Gisements et potentiel en France.....	30

4.4.5. Gisements et potentiels en Europe.....	31
4.4.6. Gisements et potentiels dans le reste du monde .....	31
4.4.7. Production secondaire.....	35
4.5. DU MINÉRAI AUX PRODUITS INTERMÉDIAIRES : LES ÉTAPES DE LA TRANSFORMATION.....	35
4.6. ÉTAPES DE TRANSFORMATION JUSQU'À L'ASSIMILATION DANS UN PRODUIT FINAL .....	39
4.6.1. Les acteurs français .....	41
• Perception de la criticité par les industriels français.....	41
4.6.2. Les principaux acteurs dans le reste du monde.....	42
<b>5. Analyse de la vulnérabilité des filières françaises et européennes.....</b>	<b>43</b>
5.1. ACCÈS À LA RESSOURCE .....	43
5.2. ÉVALUATION DE LA CRITICITÉ DU GERMANIUM POUR LES INDUSTRIES FRANÇAISES .....	43
5.2.1. Importance stratégique du germanium .....	43
5.2.2. Risques sur les approvisionnements .....	43
<b>6. Stratégies des autres pays .....</b>	<b>45</b>
6.1. EXEMPLES MONDIAUX.....	45
6.1.1. Les États-Unis.....	45
6.1.2. Japon .....	45
6.1.3. Chine.....	45
<b>7. Conclusions : préconisations et leviers pour l'action .....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>51</b>

## Liste des illustrations

Figure 1 : Structure générale de la filière germanium. ....	13
Figure 2 : Parts de la consommation de germanium par secteur d'application, en %. ....	14
Figure 3 : Évolution du prix du germanium depuis 1945, illustrant la crise du germanium en 1997 liée à la forte demande en PET. ....	16
Figure 4 : Place de l'élément germanium dans la table de Mendeleïev.....	21
Figure 5 : Évolution du prix en \$/kg du germanium métal de de l'oxyde de germanium. Source : www.metal-pages.com [4] (mis à jour novembre 2011).....	22

Figure 6 : Répartition en pourcentage de la production mondiale de germanium (140 t en 2009). .....	23
Figure 7 : Origine des importations américaines de germanium (55 t en 2009).....	24
Figure 8 : Histogramme d'évolution de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) en fonction des zones géographiques 2011-2015 (source : Global Industry Analysts).....	25
Figure 9 : Courbes d'évolutions de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) par secteurs en Europe 2011-2015 (source : Global Industry Analysts Inc.) .....	26
Figure 10 : Courbes d'évolutions de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) par secteurs en France 2011-2015 (source : Global Industry Analysts Inc.).....	26
Figure 11 : Carte mondiale des principaux pays producteurs et gisements de minerais de zinc (germanium en sous-produit). .....	29
Figure 12 : Carte des indices de zinc en France (d'après les données de l'Inventaire minier). .....	30
Figure 13 : Carte mondiale des raffineries de zinc (Situation 2009 – RMD). .....	32
Figure 14 : Carte mondiale de la production de zinc raffiné : 11,35 Mt en 2009 (RMD). .....	33

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Composés du germanium utilisés selon les applications (les pourcentages indiquent le degré de pureté du germanium). .....	15
Tableau 2 : Principaux producteurs de germanium chinois. Source : CEIS 2010. ....	24
Tableau 3 : Prévisions 2015-2030 des consommations en germanium. ....	27
Tableau 4 : Principales mines de zinc en activité en Europe (Source RMD). ....	31
Tableau 5 : Liste des principaux producteurs de germanium mondiaux. ....	42
Tableau 6 : Synthèse des criticités affectant la filière du germanium. ....	49



# 1. Introduction

Cette étude a été réalisée suite à la commande adressée au BRGM par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer, datée du 4 janvier 2010.

## 1.1. TERMINOLOGIE UTILISÉE

- **Gisement** : concentration naturelle de minéraux économiquement exploitable.
- **Indice ou prospect** : il s'agit d'une minéralisation dont l'existence est connue grâce à des observations de terrain, éventuellement étayées par quelques sondages et petits travaux miniers (tranchées, galeries de reconnaissance...) et/ou par des observations indirectes (géochimie, géophysique) ; mais dont l'intérêt économique n'est pas encore démontré.
- **Minéral/minéraux** : désigne une substance inorganique, d'origine naturelle, caractérisée par sa formule chimique et par l'arrangement de ses atomes selon une structure géométrique particulière.
- **Minerai** : désigne une roche contenant une concentration d'un ou plusieurs minéraux en quantité suffisante pour être économiquement exploitable.
- **Minéralisation** : désigne une concentration naturelle élevée de minéraux dont l'exploitation pourrait présenter un intérêt économique. Il s'agit d'un concept plus large que le terme minerai qui, dans les gisements, désigne la partie exploitable de la minéralisation.
- **Potentiel géologique** : il s'agit d'une première estimation, basée sur des critères et des raisonnements géologiques, de l'existence de gisements dans une région ou un pays.
- **Réserves** : il s'agit de la partie de la ressource dont l'exploitabilité technologique et économique a été démontrée lors d'une étude de faisabilité.
- **Ressource** : il s'agit d'une minéralisation dont l'enveloppe et le volume ont fait objet d'une première estimation, encore imprécise, à l'aide de sondages, de petits travaux miniers, de prospection en surface et/ou d'observations indirectes (géochimie, géophysique).



## 2. Le germanium

### 2.1. LE GERMANIUM - GÉNÉRALITÉS

Ce rapport a été produit à partir de l'importante documentation technique dont dispose le BRGM, incluant notamment :

- les bases de données et rapports publics de l'United States Geological Survey (USGS) ;
- les bases de données commerciales produites par le Raw Materials Group (RMG) ;
- le Metals Economics Group (MEG) ;
- l'étude spécialisée sur le germanium réalisée par Global Industry Analysts, Inc. en 2008.

La filière française du germanium a été étudiée par la Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique, dans le cadre d'un contrat de sous-traitance.

Le germanium fut découvert en 1886 par le chimiste allemand Clemens Winkler. C'est un **métal semi-conducteur** du groupe IVa (C-Si-Ge-Sn-Pb) de la classification périodique des éléments. Comme les autres éléments de ce groupe, le germanium va se trouver dans les silicates ou des sulfures, et ce selon le contexte et la température de cristallisation. Sa position lui confère beaucoup de similitudes avec le silicium. Dans ces composés, il est toujours tétravalent (Ge<sup>4+</sup>).

Symbole :	Ge
N° atomique :	32
Masse atomique :	72,60
Densité :	5,3
Température de fusion :	959 °C



### 3. Usages

L'entrée du germanium dans l'industrie est récente et liée au développement du transistor. Le germanium est un semi-conducteur intrinsèque dont les propriétés découvertes en 1948 (effet transistor) ont constitué la base de l'électronique. Le germanium a été par la suite supplanté par le silicium, offrant le même comportement avec de meilleures caractéristiques physiques (meilleure résistance à la température).

De nos jours, la filière germanium se ramifie en trois branches principales (figure 1) qui par l'utilisation de composés spécifiques (germanium métal, oxydes de germanium, chlorure de germanium) répondent aux besoins de trois champs d'applications distincts dans lesquelles on trouve : les applications infrarouges, le photovoltaïque, l'électronique, la catalyse PET et la fibre optique (figure 2).

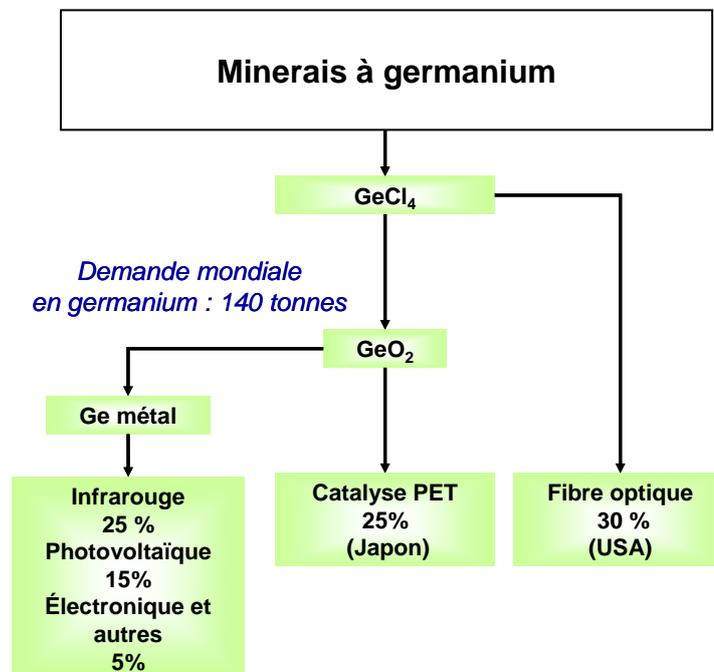


Figure 1 : Structure générale de la filière germanium.

#### 3.1. USAGES PRINCIPAUX ACTUELS

Les secteurs industriels représentant les principales utilisations du germanium sont (figure 2) :

- **Fibres optiques** : le germanium est principalement utilisé aujourd'hui dans les fibres optiques, application qui a révolutionné le secteur des télécommunications, comme dopant (l'ajout de Ge au verre augmente son indice de réfraction et confine la lumière dans la fibre). **Cette application représente 30 à 50 % de la demande mondiale.**

- **Vision nocturne infrarouge** : Le germanium est transparent aux rayonnements infrarouges. Cette propriété est mise à profit en optique infra rouge, autre important domaine d'application du métal dans les secteurs militaire et civil (lentilles et fenêtres pour détecteurs, caméras, etc.). Les verres au germanium sont aussi utilisés dans un large champ d'applications incluant la surveillance civile, la vision nocturne, les systèmes satellite, etc.
- **Catalyse PET<sup>1</sup>** (bouteilles plastiques) : le dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ) est un catalyseur de polymérisation des polyesters; le germanium possède une chimie organique très riche en possibilités. Cette application compte pour environ 25 % de la demande en germanium.
- **Cellule solaires de type « multijonctions »** : il s'agit des cellules solaires développées pour le photovoltaïque satellitaire. Toutefois, en raison des forts rendements obtenus, les applications au sol sont appelées à se développer, ce qui pourrait à moyen terme influencer significativement la consommation de germanium.

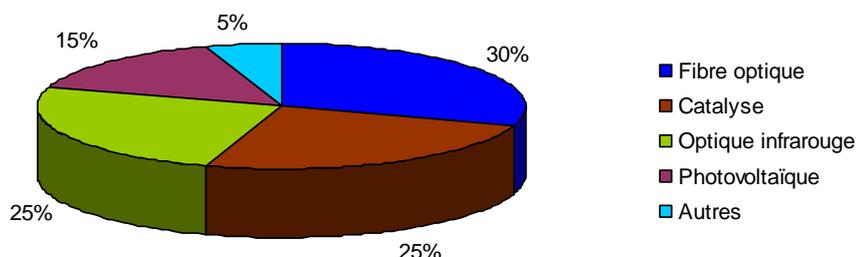


Figure 2 : Parts de la consommation de germanium par secteur d'application, en %.

Les autres secteurs d'application faisant appel à des utilisations mineures du germanium sont :

- **Electronique** : les transistors SiGe (siggy) combinent les propriétés de hautes vitesses du germanium et les coûts de production bas des techniques du silicium; SiGe nécessite moins d'énergie que Si à fonctions équivalentes présente ainsi un fort potentiel d'utilisation pour la troisième génération de téléphones mobiles avec applications « wireless » par ondes radio (microprocesseurs plus petites, plus rapides et meilleur marché).
- **Elément d'alliages** : ajouter 0,35 % de Ge à l'étain double sa dureté, idem pour les alliages Al-Mg.
- **Dentisterie** : lors de la réalisation et de la fabrication de prothèses en or, on utilise lors du soudage un alliage eutectique de germanium-or.

Toutefois, il faut prendre en compte les substitutions ou réductions d'usage annoncées tant pour les applications infrarouge (par un verre au tellure) et pour le PET (par un catalyseur aluminium) ; ainsi que les utilisations différentes selon les pays considérés :

<sup>1</sup> PET : abréviation de polyéthylène téréphtalate.

aux États-Unis, la demande principale en *germanium* concerne la fibre optique tandis que pour le Japon c'est la *catalyse*.

Utilisations	Tétrachlorure de germanium GeCl <sub>4</sub>	Dioxyde de germanium GeO <sub>2</sub> /GeO <sub>3</sub>	Germanium Métal Ge (3-8N)
- <b>Fibres optiques</b>	X		
- <b>Catalyseur (PET : polyéthylène téréphtalate) - Catalyseur (Polyester) - Luminescence</b> (luminophores rouge) - Cristaux de germanate de bismuth - Objectifs grand angle - Objectifs pour microscopes - Céramique avec Na <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> ou K <sub>2</sub> O/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) - Détecteurs de rayons gamma Bi <sub>2</sub> (GeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - Peinture fluorescente MgGeO <sub>3</sub>		99,999 % 99,5 % 99,999 % X	
- <b>Électronique, Circuits intégrés (Si-Ge)</b> - <b>Vision infrarouge</b> - Dentisterie : soudage de l'or (12 % Ge / 88 % Au) - Supraconducteur (Nb <sub>3</sub> Ge) - Thermocouples et thermogénérateurs - Augmentation de la dureté de l'étain (0,35 % Ge)			X (pureté électronique 99,999 %)

Tableau 1 : Composés du germanium utilisés selon les applications (les pourcentages indiquent le degré de pureté du germanium).

### 3.1.1. Fibre optique

Ce secteur compte pour environ 50 % de la demande mondiale en germanium.

Les fibres optiques sont composées de 96 % de SiO<sub>2</sub> et d'environ 4 % de composé de germanium. Le cœur de la fibre est un verre « dopé » avec du germanium pour lui donner un indice de réfraction différent du revêtement, de sorte que la lumière se propage sans s'échapper du cœur de la fibre.

L'envolée de la demande liée à la construction dès 1996 des grands réseaux sous-marins en fibre optique (les artères des autoroutes de l'information ou « backbones ») a été suivie d'une chute brutale à partir de l'éclatement de la bulle des NTIC en 2001.

Pour la période 2010-2013, un fort potentiel de croissance concerne l'Internet « très haut débit » (> 100 Mbits/s), qui passe par les tronçons dits du « dernier kilomètre », reliant les immeubles et les particuliers : fibre optique en mode FTTH (« fiber to the home ») ou FTTB (« to the building »). La Chine est également très concernée. France Telecom va investir deux milliards d'euros d'ici à 2015 et Iliad (Free) un milliard d'ici à 2012 pour couvrir les grandes villes françaises (à mi-2009, la France comptait 230 000 abonnés au très haut débit).

Les principaux équipementiers de télécommunications/filtre optique sont : Corning, Sumitomo, Pirelli-Marconi, Furukawa Electric, Fujitsu, NEC, JDS Uniphase, Nortel Networks (hollandaise), Prysmian (Italie), Acome (France). Corning est le leader mondial

de la fabrication de fibres optiques. Après la vente d'Alcatel de sa division fibre optique, celles-ci sont produites à Douvrain, près de Lens, et dans le nord des États-Unis, par Draka Comtek.

La recherche a progressé, amenant de nouvelles fibres : fibres creuses photoniques<sup>2</sup> (Corning), fibres à couches de tellure, fibres OM2 capables de transporter 1 Gbit/s sur 1 km et 10 Gbit/s sur 300 m, fibre dopée avec de l'*erbium* qui permet l'amplification du signal optique.

### 3.1.2. Catalyse PET (bouteilles plastiques)

Au Japon, la presque totalité de la consommation de Ge passe par le dioxyde pour la catalyse du PET (téréphtalate de polyéthylène), dont la demande est d'ailleurs très cyclique, avec des achats en mai-juin avant la saison d'été. Le Japon est le pays qui a le plus de distributeurs automatiques de boîtes de boissons, et les bouteilles en PET progressent très vite pour les contenus de 50 cl, en substitution des emballages en aluminium ou acier. La croissance de la demande de bouteille de grand format en PET est forte. En France, Coca Cola dispose d'une chaîne d'embouteillage PET de 30 000 bouteilles/heure à Dunkerque, la matière première (résine de PET) étant fournie par une filiale de l'allemand Schmalbach-Lubeca.

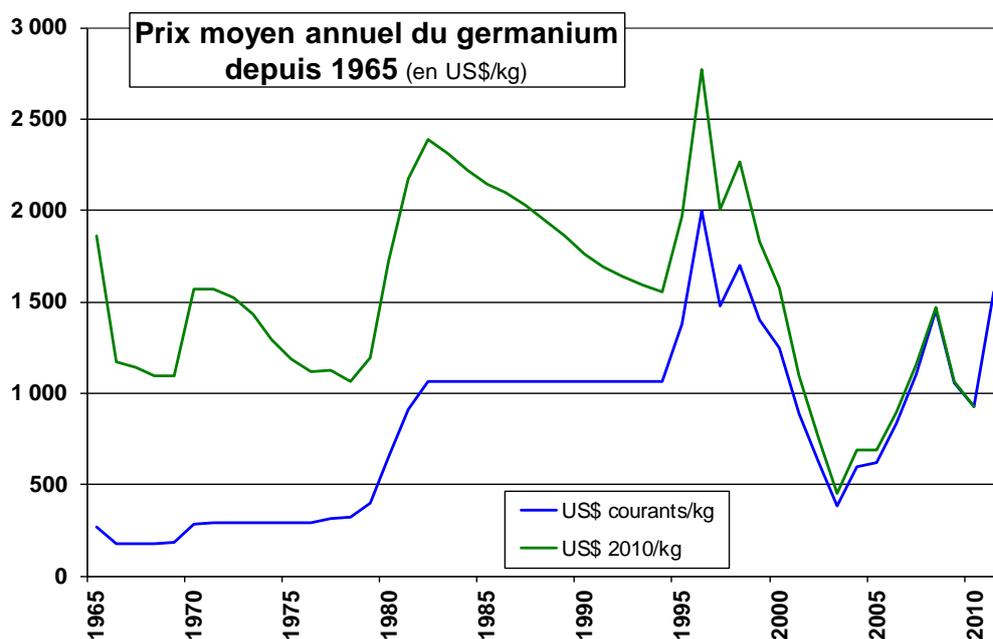


Figure 3 : Évolution du prix du germanium depuis 1945, illustrant la crise du germanium en 1997 liée à la forte demande en PET.

<sup>2</sup> Sans perte d'énergie, et donc sans amplificateurs, nombreux (tous les 70 km), coûteux et difficile à réparer au fond de l'océan.

Cette forte et nouvelle demande avait provoqué une crise du prix du germanium passé à l'époque à 1 400 \$/kg, renchérissant le prix du PET (passé de 0,7 à 1,2 euros le kilo et renchérissant à son tour le prix de revient par bouteille de 1,5 centime, soit 40 % du prix de revient des bouteilles d'eau). Pour faire face au renchérissement (figure 3) de nombreux conditionneurs ont réduit le grammage des bouteilles de 31 à 26 grammes.

D'autres catalyseurs servent également à la polymérisation de la résine en PET : le trioxyde d'antimoine (90 % du PET est maintenant produit avec ce catalyseur, mais il est sur la « liste grise » des métaux lourds, et très probablement sujet à de prochaines restrictions d'utilisation). La substitution est envisagée également avec le **titane** (mais qui a le défaut de jaunir le PET), ou un catalyseur à base d'aluminium (mis au point par Toyobo).

### 3.1.3. Autres applications

- **Détecteurs de rayonnement gamma** : comptage de photons avec des monocristaux de Ge.

Un empilement de plusieurs kilos de ce matériau permet de maximiser la détection. La pureté du cristal est ici essentielle de manière à éliminer toute radioactivité naturelle et donc tout bruit de fond (la désintégration du thorium-uranium engendre des émissions parasite de particules pouvant être confondues avec celles de la matière noire).

- **Médecine**

Le dioxyde de germanium pourrait s'opposer au développement de certains cancers, et sous forme de spirogermanium (une forme de germanium organique), détruire certaines cellules cancéreuses. Quant au propagermanium (3-oxygermylpropionic acid polymer), qui est un germanium organique, il améliorerait les hépatites toxiques). Enfin, le germanium a aussi une activité anti-virus respiratoire.

Ces produits (Germanium Sesquioxide, Colloidal Germanium, Organic Germanium Ge-132) sont vendus librement aux États-Unis en raison de leurs vertus anti-oxydantes propres à renforcer le système immunitaire.

- **Nouvelles catalyses**

La zéolite synthétique à base de germanium (IM-12-Ge) est utilisée dans le raffinage pétrolier pour obtenir un meilleur indice d'octane.

## 3.2. PRINCIPAUX USAGES ANTICIPÉS DANS DES TECHNOLOGIES ÉMERGENTES

### 3.2.1. Photovoltaïque multicouches (satellites)

Après Immarsat et Iridium, les prochains grands programmes satellites sont les programmes GPS (programmes Galileo européen, américain et chinois). Les cellules

solaires dites « multifonctions » des satellites sont à base d'alliages de divers semi-conducteurs en croissance épitaxiale sur un substrat (un wafer cristal de 100 mm) de germanium. Elles ont un rendement de 26 % contre 12,3 % pour les cellules silicium (Spectrolab Incorporated, filiale Hughes Electronics Corporation). Umicore, dans son usine d'Olen, est le premier fabricant de substrats en germanium pour le photovoltaïque des satellites. En Chine, Nanjing Germanium Co. produira 50 000 substrats germanium en 2010.

En 2000, Sandia Corporation (Lockheed Martin) a annoncé la mise au point de cellules solaires à quatre couches avec un rendement énergétique théorique de 40 %. Chacune des couches (figure 8) absorbe différentes longueurs d'ondes du spectre solaire :

- l'alliage indium gallium phosphide absorbe les lumières jaune et verte ;
- l'arséniure de gallium absorbe entre le vert et le rouge foncé ;
- 2 % de N avec de l'indium dans l'arséniure de gallium absorbe entre le rouge foncé et infrarouge ;
- ***le germanium absorbe les infrarouges.***

Cette technologie « spatiale » à substrat de Ge à haut rendement pourrait redescendre pour des applications terrestres.

### **3.2.2. Infrarouge/imagerie thermique (militaire, automobile)**

Le germanium et l'oxyde de germanium sont perméables à la lumière infrarouge. Dans les caméras infrarouges, l'objectif et l'élément de détection dans lequel le rayonnement est converti en signal électrique utilisent du germanium.

La production d'optiques pour caméras infrarouge permettant de voir la nuit (lentilles à base de germanium) est en croissance soutenue, avec les applications aujourd'hui encore majoritairement militaires, mais de plus en plus civiles également (caméras de sécurité, appareils photographiques, jumelles, etc.), malgré le prix élevé de ces verres au Ge (2 000 €/kg).

La consommation actuelle de cette filière, pourrait encore croître en cas d'application massive dans l'automobile avec des verres au germanium pour « vision haute » (projection directe d'images sur le pare-brise). Il est même envisagé que dans les prochaines années la demande mondiale augmente de 14 % par an (dont 20 % par an en Chine).

La société belge Umicore<sup>3</sup> est leader des lentilles à germanium pour vision infrarouge.

---

<sup>3</sup> Umicore (Grace au rachat en 1996 du brevet de la société Vertex créée par J. Lucas et X. Zhang de l'Université de Rennes) a développé un verre incluant une substitution potentielle du Ge à base d'halogénure de sélénium/tellure, ce qui a permis de baisser le prix de ces optiques infrarouges de manière importante.

Le 7<sup>e</sup> programme cadre de recherches de l'UE inclut le développement de système de détection nocturne afin de protéger les piétons (DVE ou « driver vision enhancement ») pour le secteur automobile.

### **3.2.3. Électronique : transistors Silicium-Germanium (Si-Ge)**

Le silicium-germanium concurrence l'arséniure de gallium (GaAs) plus coûteux. L'utilisation de composants électroniques Si-Ge hyperfréquences (mis au point par IBM) permet des communications sans fil (« wireless ») à très haut débit utilisables dans les équipements mobiles (PDA, téléphones portables 3G, ordinateurs portables, systèmes de navigation embarqués dans l'automobile, GPS, etc.). BMW, Continental AG, Daimler, Infineon and Bosch ont mis au point un radar de fréquence 76-81 GHz à la fois pour longue (> 250 m) et courte distance (5 cm-20 m) développé sur la base d'une puce SiGe.

### **3.2.4. Réfrigération magnétique**

Le gadolinium (une terre rare) accompagné de germanium, sous forme de l'alliage  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  possède un effet magnétocalorique géant (« giant magnetocaloric effect ») à température ambiante permettant à la réfrigération magnétique de devenir réalité, compétitive avec la réfrigération conventionnelle par compression de gaz (réfrigérateurs, congélateurs, et aussi air conditionné pour résidentiel, commercial et automobile).



## 4. La filière industrielle

### 4.1. LA RESSOURCE

Le germanium (Ge) est un métalloïde, dur, cassant et de couleur gris-clair [1]. Sa situation dans le tableau de Mendeleïev est présentée dans la figure 4, on le trouve à proximité d'autres éléments traces.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lan- thanides 57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Acti- nides 89-103															
Lan- thanides :	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Acti- nides :	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure 4 : Place de l'élément germanium dans la table de Mendeleïev.

#### 4.1.1. Propriétés physiques

Le germanium réagit facilement avec les éléments halogènes avec lesquels il forme des tétrahalides.

À l'état de métal pur, le germanium montre de fortes variations de conductivité électrique en fonction du potentiel électrique. Cette propriété semi-conductrice lui a valu d'être le constituant principal du premier transistor en 1948.

Densité apparente	5,32
Point de fusion (°C)	937,4
Point d'ébullition (°C)	2 830

#### 4.1.2. Abondance du germanium dans l'écorce terrestre

Le germanium est abondant dans la croûte terrestre : 1,5 ppm en moyenne. Il est donc plus abondant que le tungstène, le molybdène, l'antimoine, le bismuth, ou l'indium [6].

#### 4.1.3. Minéraux et minerais de germanium

Le nombre de minéraux de Ge est très limité ; de plus ils sont rares et spécifiques à quelques gisements. Les plus communs sont :

Série Argyrodite - Canfieldite	$Ag_8(Ge,Sn)Si_6$
Briartite	$Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$ (équivalent de la stannite)
Renierite	$(Cu,Zn)_{11}Fe_2(GeAs)_2S_{16}$
Germanite	$Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$
Stottite	$FeGe(OH)_6$

### 4.2. PRODUCTION

La production mondiale de germanium est imprécise. L'USGS [3] indique pour 2009 une production mondiale de 140 t, tandis que la demande n'aurait pas dépassé 110 t.

L'offre globale apparaît donc excédentaire en 2009, ce qu'a reflété l'évolution récente des prix du germanium métal et de l'oxyde de germanium (figure 5).

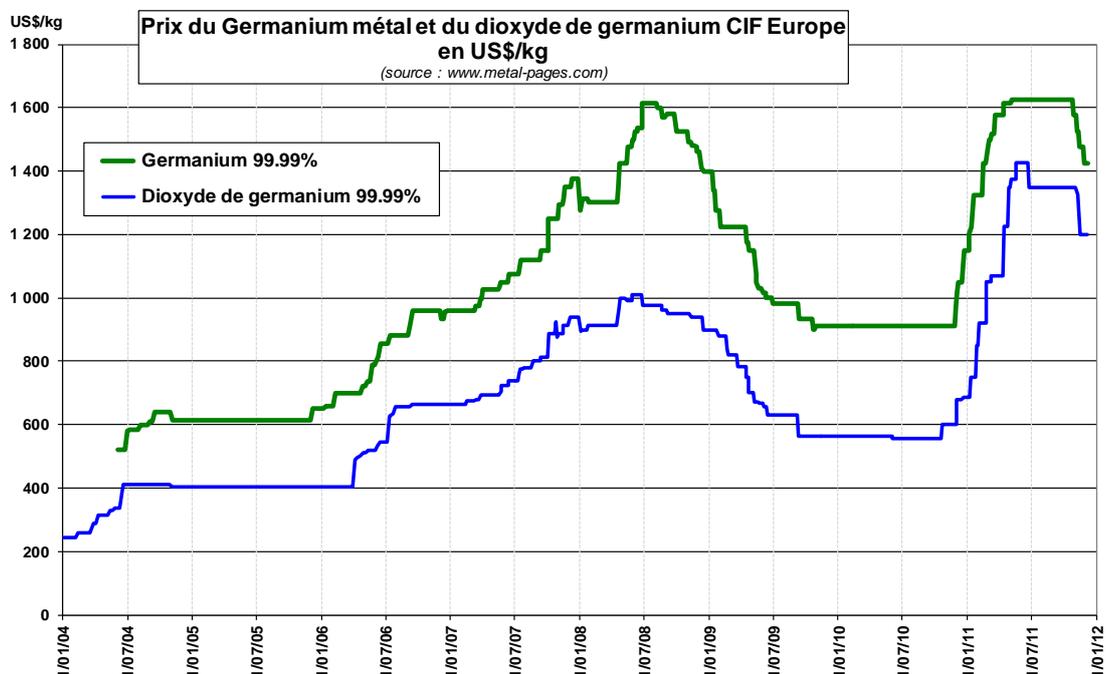


Figure 5 : Évolution du prix en \$/kg du germanium métal et de l'oxyde de germanium.

Source : [www.metal-pages.com](http://www.metal-pages.com) [4] (mis à jour novembre 2011)

La Chine domine largement la production mondiale (figure 6) de germanium avec une production de 100 t/an raffiné, pratiquement équivalente à la consommation mondiale (en relation avec sa position de premier producteur mondial de zinc), mais aussi à partir de charbons et lignites de la région de Lincang (Province du Yunnan).

Vient en seconde position la Russie avec 5 t en 2009. Puis en troisième position, les États-Unis, avec une production de 4,6 t en 2009. Le reste de la production (30 t) est répartie indistinctement sur un ensemble de pays dont la Belgique, le Canada et l'Allemagne qui sont des pays exportateurs de germanium.

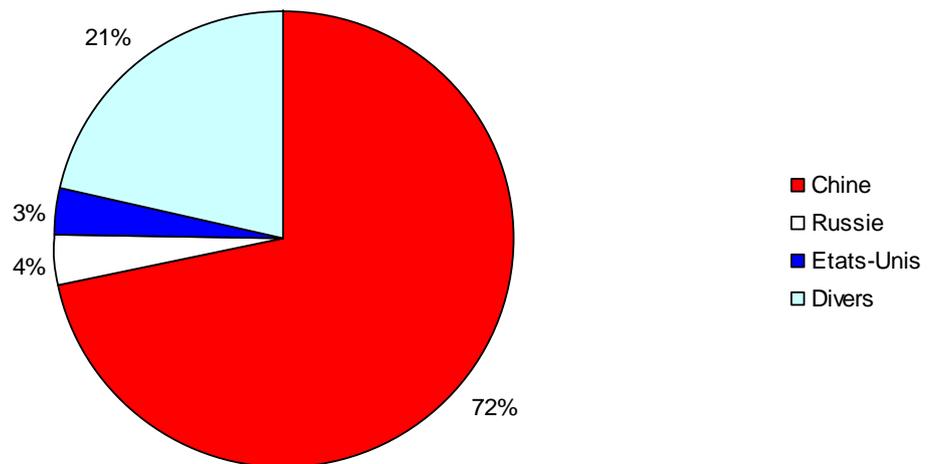


Figure 6 : Répartition en pourcentage de la production mondiale de germanium (140 t en 2009).

Sur la période 2003 et 2007, la production de germanium métal américain est restée relativement stable (5 t/an), tandis que celle de la Chine passait de 30 t à une centaine de tonnes (Source *British Geological Survey* - BGS).

Pour l'USGS, 30 % du germanium consommé en 2008 dans le monde proviendrait du recyclage.

**Selon le premier producteur chinois Nanjing Germanium Co, l'un des points clef est que les producteurs chinois augmentent leurs capacités de production sans aucune discipline d'ensemble et sans tenir aucun compte de l'évolution du marché.**

Actuellement, la réduction des productions qui atteint 50 % ne suffit pas à éviter une surproduction et conduit à une baisse des prix (de 1 000 à 600 \$/kg, soit une baisse de 40 % depuis octobre 2009). À 600 \$/kg, les producteurs font encore de la marge. Ainsi, 306 Huajun Coal Co. Ltd. (51% Sparton Resources Inc.) perçoit 513 \$/kg de germanium contenu pour le concentré.

Selon une étude d'*Asian Metals*, en 2007, les principaux producteurs de germanium en Chine étaient au nombre 6 (tableau 5) :

Société	Source	Produit	Capacités (en tonnes par an)
<u>Yunnan Lincang Xinyuan Germanium Industrial Co. Ltd.</u>	Charbon	GeO2 et Métal	30
<b>Shaoguan Smelter</b>	Zinc	GeO2 et Métal	10
<u>Yunnan Chihong Zn &amp; Ge Co. Ltd.</u>	Zinc	GeO2 et Métal	10
<u>Nanjing Germanium Factory Co. Ltd.</u>	Concentré de germanium et fumées de charbon	GeO2, Métal, Monocristallin et Substrat (wafer)	30
<b>Xilinguol Tongli Ge Refinery Co. Ltd.</b>	Charbon	GeO2 brut	15
<b>Shanghai Longtai Copper Co. Ltd.</b>	Concentré de germanium	GeO2 et Métal	10

Tableau 2 : Principaux producteurs de germanium chinois. Source : CEIS 2010.

Concernant les États-Unis, les principaux acteurs de la production sont :

- deux raffineurs, qui travaillent à partir de *scrapes* et de concentrés de germanium : **Germanium Corporation of America** (dont le propriétaire est **Indium Corporation of America**) et **Umicore Optical Materials USA**, une filiale du belge **Umicore** ;
- un exploitant minier de taille mondiale, **Teck Cominco**, qui possède des mines de zinc en Alaska et dans l'état de Washington (côte ouest), et qui fait raffiner ses concentrés au Canada ;
- une société, **Strategic Resources Acquisition Corporation**, qui possédait des mines de zinc et une raffinerie dans le Tennessee (avec production de germanium et de gallium), récemment rachetée par le belge Nyrstar.

Selon l'USGS, bien que les États-Unis importent des composés de germanium (figure 7), ils sont au final, et depuis plusieurs années, exportateurs net de germanium (13,9 t en 2009).

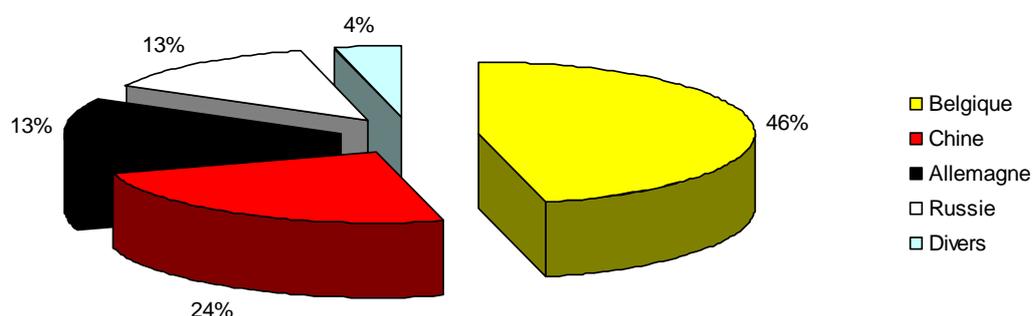


Figure 7 : Origine des importations américaines de germanium (55 t en 2009).

La part du recyclage du germanium est importante. À l'échelle globale, il est estimé à 30 % de la consommation mondiale. Il s'agit principalement de déchets neufs de

fabrication. Dans le secteur de l'optique, le taux de recyclage du germanium des scrapes de fabrication peut atteindre 60 %. Une autre source de germanium recyclé provient du démantèlement des hublots des matériels militaires (vision nocturne) en fin de vie.

#### 4.2.1. Évolutions de la consommation

Plusieurs études dont celles conduites par Global Industry Analysts Inc. ([www.StrategyR.com](http://www.StrategyR.com)) [10] ou par l'Institut Fraunhofer [11] se sont livrées à des exercices de prévisions prospectifs sur le marché du germanium.

En ce qui concerne l'augmentation de la demande globale en germanium pour les prochaines années, elle devrait croître à un rythme moyen de 3 %/an au moins jusqu'en 2015 (figure 8). Les États-Unis connaîtraient le plus fort taux annuel de croissance de la demande avec 3,3 %.

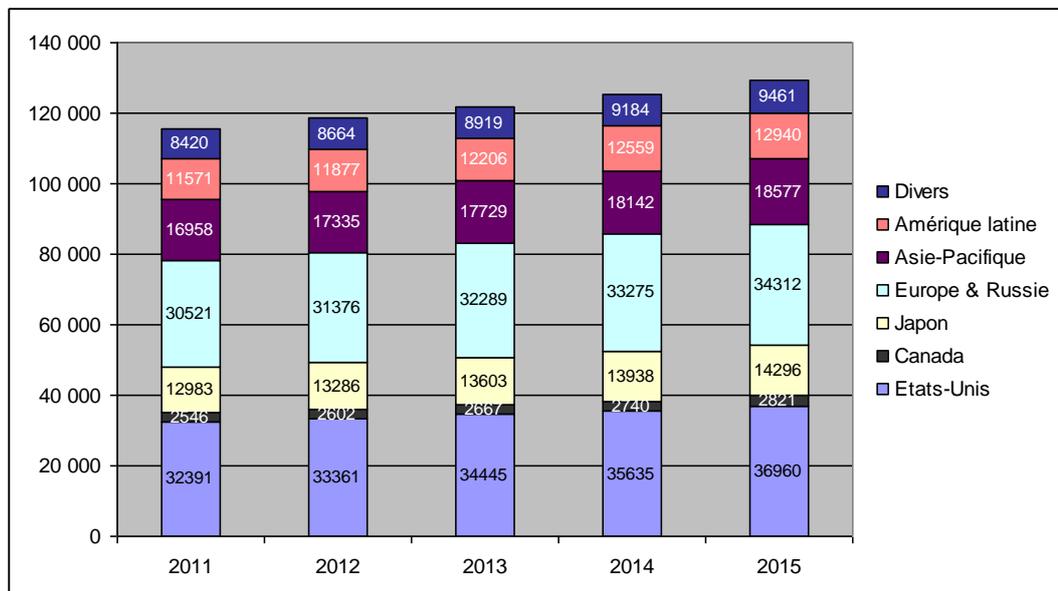


Figure 8 : Histogramme d'évolution de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) en fonction des zones géographiques 2011-2015 (source : Global Industry Analysts).

D'ici à 2015, selon Global Industry Analysts, c'est le secteur de la fibre optique en Europe qui posséderait le plus fort taux de croissance (4,2 % annuel), en rattrapage progressif sur le leader mondial américain.

Pour le secteur de la catalyse pour la polymérisation du PET, les taux de croissance par région géographique resteront en généralement inférieures à 1 %. Pour le secteur de l'optique infra-rouge, le taux de croissance annuel moyen serait de 4,2 % (dont 5,1 % pour les États-Unis et 3,3 % pour l'Europe. Enfin, pour le secteur de l'industrie électronique et des applications photovoltaïques, le taux de croissance annuel en Europe sera supérieur à la moyenne (2,9 %). Les États-Unis feront juste un peu moins, mais avec un niveau de consommation deux fois supérieur.

Ces estimations prennent en compte la part croissante du recyclage dans l'approvisionnement.

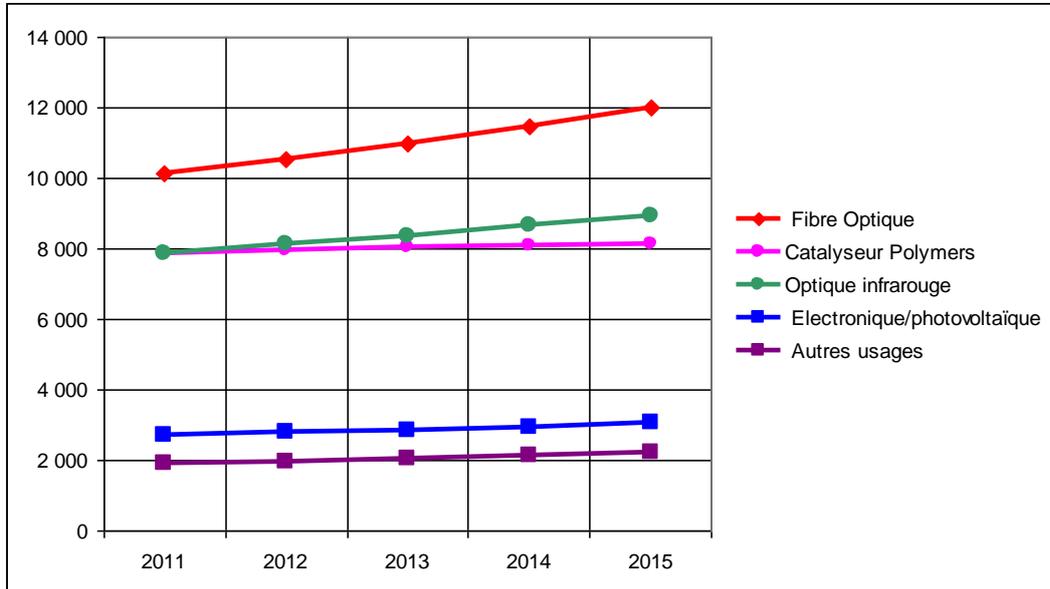


Figure 9 : Courbes d'évolutions de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) par secteurs en Europe 2011-2015 (source : Global Industry Analysts Inc.).

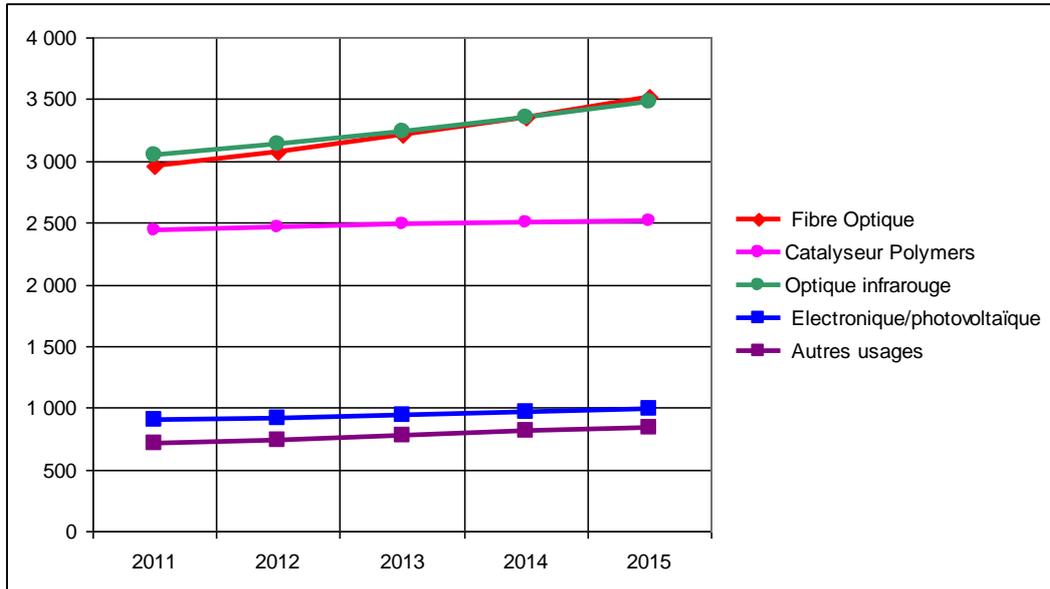


Figure 10 : Courbes d'évolutions de la consommation prévisionnelle de germanium(en kg) par secteurs en France 2011-2015 (source : Global Industry Analysts Inc.).

La consommation de germanium en Europe et en France dans le secteur de la fibre optique devrait connaître un taux de croissance annuel nettement plus élevé (4,2 à 4,4 %/an) que les autres secteurs d'application (figures 9 et 10). En France, le secteur

de l'optique infrarouge, probablement largement porté par l'industrie automobile sera à équivalence avec le secteur de la fibre optique. Les taux annuels de croissance y sont prévus entre 3,4 et 4,4 %/an

#### 4.2.2. Conséquences prévisionnelles pour le marché

En Europe, les secteurs de la fibre optique et de l'optique infrarouge devraient être les deux secteurs à plus forte croissance de la consommation de germanium. Un exercice prévisionnel aux horizons 2015 et 2030 calé sur les tendances actuelles conduit à établir le tableau prévisionnel suivant (tableau 3) des consommations en germanium.

	Croissance prévisionnelle de la consommation	Consommation 2010 (kg)	Prévisions consommations 2015 (kg)	Facteur multiplicatif 2015/2010	Prévisions consommations 2030 (kg)	Facteur multiplicatif 2030/2010
<b>Monde</b>	2,90%	112 500	129 400	<b>X 1,15</b>	199 150	<b>X 1,77</b>
<b>Europe</b>	2,97%	29 700	34 500	<b>X 1,16</b>	53 460	<b>X 1,80</b>
<b>France</b>	3,05%	9 800	11 370	<b>X 1,16</b>	11 368	<b>X 1,82</b>

Tableau 3 : Prévisions 2015-2030 des consommations en germanium.

Ces estimations essaient de prendre en compte le recyclage du germanium par l'ensemble des secteurs industriels. En revanche, l'étude du Fraunhofer [11], qui ne prend pas en compte le recyclage, indique un facteur multiplicatif de 7,8 entre 2010 et 2030 pour la demande du seul secteur de la fibre optique.

#### 4.3. RÉSERVES ET RESSOURCES

Selon l'USGS, les ressources/réserves en germanium des États-Unis sont de l'ordre de 450 t, ce qui représente l'équivalent d'une centaine d'année de la consommation actuelle du pays. Par contre, ce type d'information n'existe pas pour la plupart des autres pays.

#### 4.4. GISEMENTS ET POTENTIEL

Le germanium présente une très forte affinité avec le Zn et la matière organique, et il est donc présent en quantité parfois notable dans certains gisements spécifiques de Zn et dans certains charbons (s.l.) [8]. L'association Zn-Ge est d'autant plus forte que la sphalérite (principal sulfure de Zn) est pauvre en Fe [6]. La filière « Zn » fournit environ 80 % de l'offre primaire mondiale de Ge.

En Europe, les gisements « historiques » de Ge liés au zinc sont épuisés (Saint-Salvy, Bor, Bleiberg, Freiberg, ceux de Sardaigne).

#### 4.4.1. Gisements de Zn (Ge) stratiformes

Les principaux gisements de Zn, recelant du Ge en quantité notable, sont de type Sedex (« sedimentary exhalative ») [8] [7]. Il s'agit de minéralisations stratiformes associées à des schistes noirs riches en matière organique. La paragenèse des minerais est simple : pyrite, pyrrhotite, sphalérite et galène. Les volumes minéralisés sont de grandes dimensions, avec des tonnages métal élevés : quelques millions à plusieurs dizaines de millions de tonnes. Le principal Sedex à germanium est le gisement géant de Red Dog, en Alaska (140 Mt de minerai à 16,6 % Zn et 4,6 % Pb). On rapporte une teneur moyenne de 60 g/t Ge dans le concentré Zn de Red Dog, faisant du canadien TeckCominco un principal producteur de Ge.

#### 4.4.2. Gisements polymétalliques (Cu-Zn-Ge) de type Kipushi

Les gisements de type Kipushi (Kipushi dans la Copperbelt de RDC, Tsumeb en Namibie et Apex Mine aux USA) sont particulièrement riches en Ge. Ils sont encaissés par des carbonates et leur morphologie est particulière. Il s'agit de cheminées bréchiques, elliptiques (« pipes ») qui recoupent l'encaissant dolomitique sur plusieurs centaines de mètres de hauteur (1 700 m à Tsumeb). La paragenèse est composée de galène, sphalérite, pyrite, chalcopryrite et sulfosels de Cu (énargite et cuivres gris).

La sphalérite est porteuse de Ge, mais ce dernier est aussi sous forme de germanite et renierite. Entre 1905 et 1996, la mine Tsumeb a produit plus de 30 Mt de minerai à 10 % Pb, 4,3 % Cu et 3,5 % Zn. Le germanium n'a pas été systématiquement récupéré, et il resterait près de 3 Mt de **scories riches en Ge** (183 g/t), Ga (200 g/t) et In (170 g/t). À Kipushi également, il reste d'importantes réserves primaire en cours de développement minier (16,9 Mt à 16,7 % Zn et 2,2 % Cu), mais également des tailings dont on récupère le Ge (OMG, qui exploite les tailings de « big hill » à cobalt de Lubumbashi, récupère aussi *pro parte* du germanium pour le raffiner en Europe). Bien qu'ils soient peu fréquents, les gisements primaires de type « Kipushi » ainsi que les importants tas de scories résultant de leurs exploitations, représentent d'important potentiels.

#### 4.4.3. Germanium et combustibles solides

Le germanium présente une très forte affinité avec la matière organique. Il existe des teneurs élevées dans certains gisements de charbon et lignite, donnant des surconcentrations dans les cendres volantes (« fly ash ») issues de leur combustion. En Russie, les charbons de l'Est de la Russie sont réputés germanifères (gisements de Novikovskoye avec jusqu'à 300 g/t en Ge), et il existe d'importantes quantité de cendres (gisement potentiel de près de 900 t de Ge près de Vladivostok).

La Chine est toutefois le premier producteur de Ge à partir de ses charbons de la région du Lincang dans la Province du Yunnan. Les ressources de la Province du Yunnan sont estimées à plus de 1 100 t de Ge. Celles du gisement de Xilinhaote, en Mongolie de l'Est, à 1 600 t de Ge.

# Production minière de Zinc données 2008

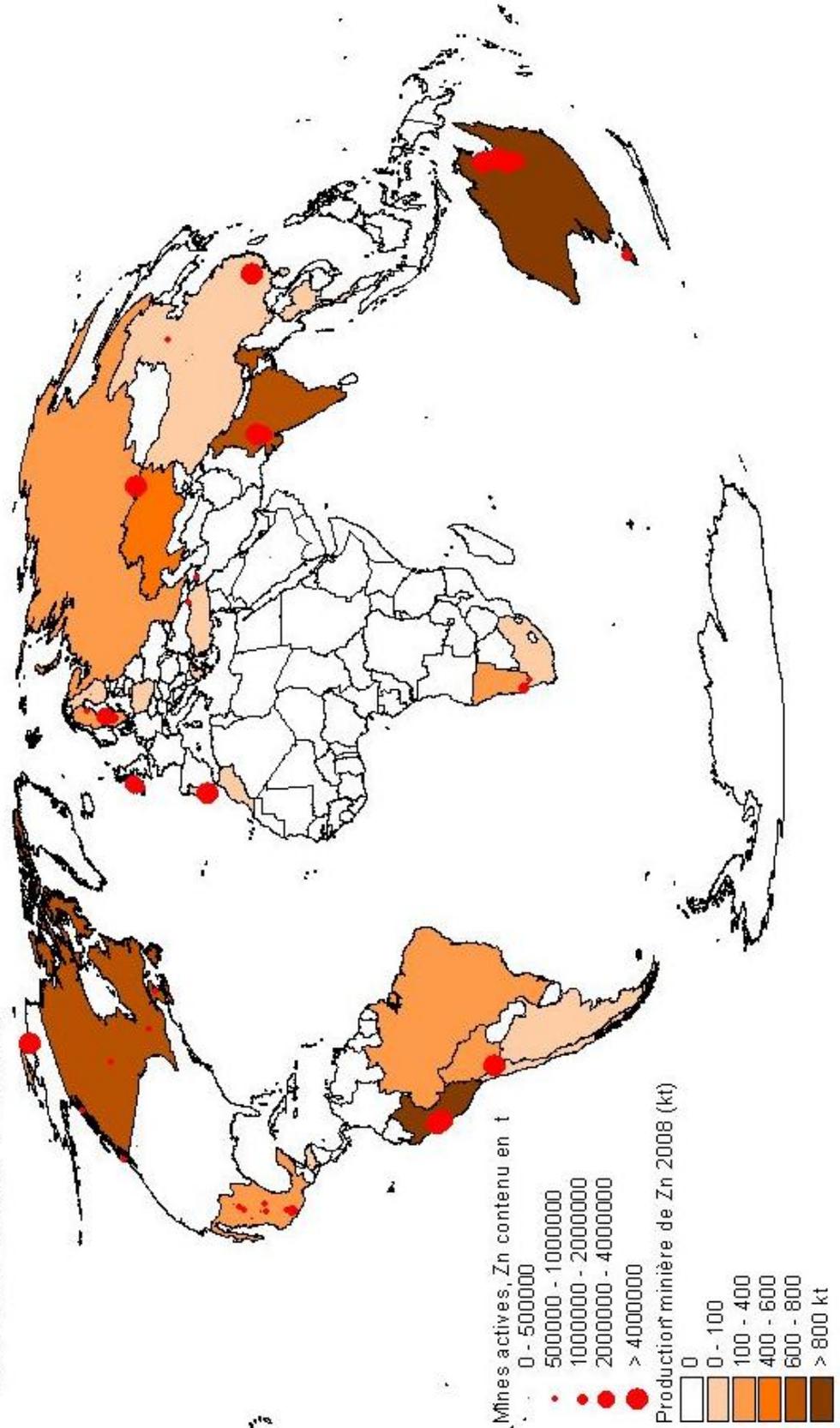


Figure 11 - Carte mondiale des principaux pays producteurs et gisements de minerais de zinc (germanium en sous-produit).

Les cendres issues de la combustion de ces charbons à teneur élevée en Ge constituent donc d'importantes ressources potentielles.

#### 4.4.4. Gisements et potentiel en France

En France, il existe un grand nombre d'indices de zinc de surface, parfois de belle taille (figure 12) qui ont fait l'objet de travaux pendant l'Inventaire minier. Mais ils ont fourni peu de mines de zinc, comme Saint-Salvy et Les Malines en bordure sud du Massif central). Pour l'essentiel, le potentiel en germanium associé à ces indices n'a pas été évalué.

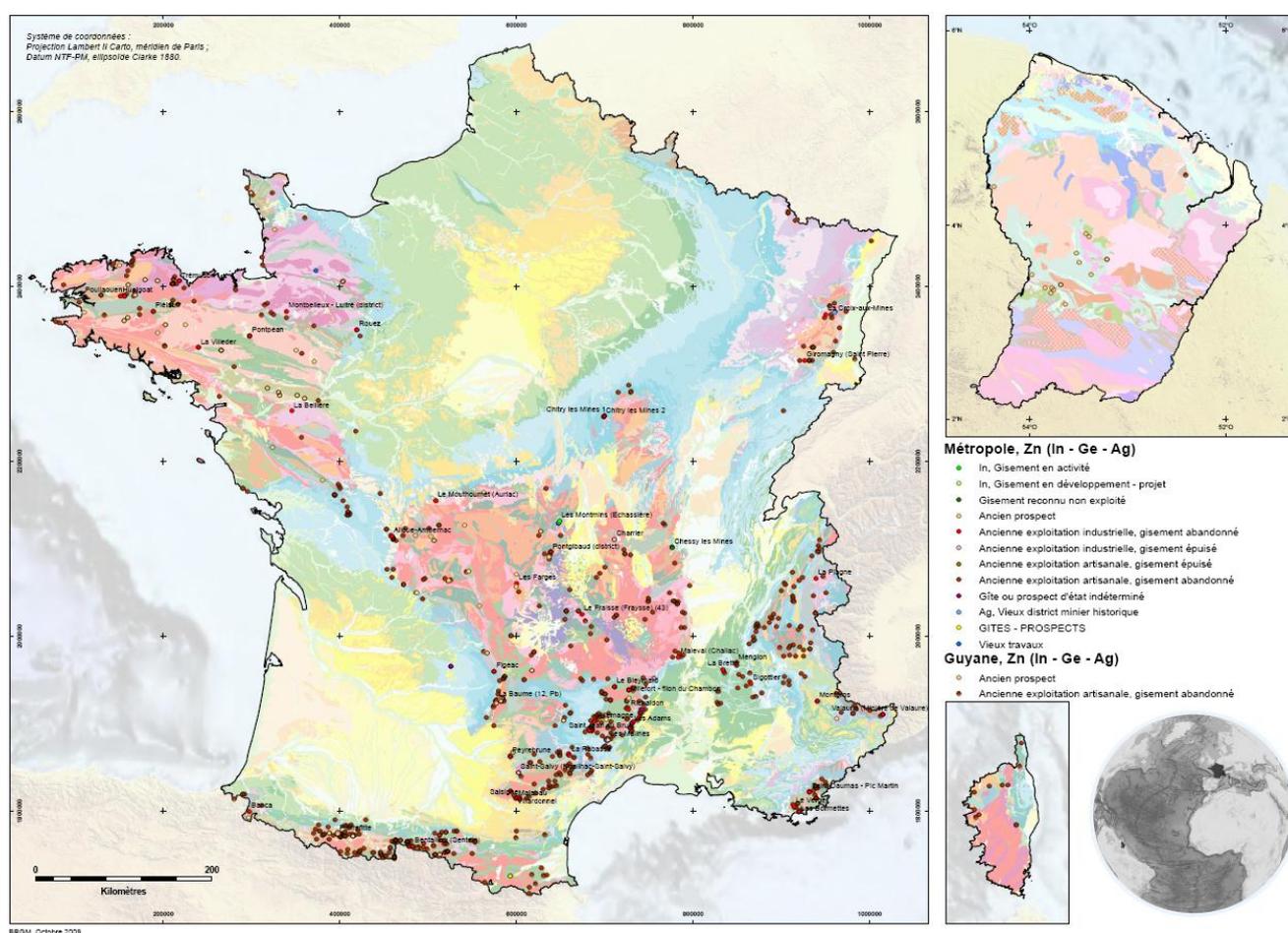


Figure 12 : Carte des indices de zinc en France (d'après les données de l'Inventaire minier).

Le filon de St Salvy a produit de 1973 à 1992 plus de 410 t de germanium, à partir de 2,8 Mt de minerai à 11,7 % Zn et environ 150 g/t Ge. Son exploitation a longtemps placé la France comme un producteur significatif de germanium en Europe [7].

#### 4.4.5. Gisements et potentiels en Europe

On dénombre actuellement 17 mines de zinc en activité en Europe (tableau 4) dont plusieurs possèdent des minerais germanifères [9]. Les principales ressources sont situées en Suède, Pologne, Irlande, Espagne, Finlande et Grèce.

On ne dispose cependant d'aucunes données quantifiées pour établir une évaluation pertinente des ressources en germanium rattachées à ces minerais de zinc.

Nom	Pays	Société	Ressources en minerais (Mt)	Réserves en minerais (Mt)	Situation 2010
Aguas Tenidas Base Metals Mine	Espagne	Iberian Minerals	27,5	19,2	Exploitation
Pyhäsalmi Zinc Mine	Finlande	Inmet	27,1	14,7	
Stratonion (Madem Lakkos) Lead/Zinc Mine	Grèce	Euro. Goldfields	2,9	2,3	
Lisheen Zinc/Lead Mine	Irlande	Anglo American	9,7	8,2	
Tara Zinc Mines		Boliden AB	29,8	16,7	
Galmoy Zinc/Lead Mine		Lundin Mining	2,0	1,2	
Olkusz Lead/Zinc Mines	Pologne	Boleslaw	9,0	9,0	
Pomorzany Lead/Zinc Mine		Boleslaw	23,8	23,8	
Trzebieńka Lead/Zinc Mine		Trzebieńka	16,5	16,5	
Blaiken Polymetallic Mine	Suède	Lappland Goldmin	12,3	11,9	
Boliden/Kristineberg Polymetallic Mines		Boliden AB	18,9	7,4	
Garpenberg Lead/Zinc Mines		Boliden AB	51,0	26,0	
Kristineberg Zinc Mines		Boliden AB	8,5	3,6	
Lovisa Lead/Zinc Mine		Lovisagravan	0,4		
Maurliden Zinc Mine		Boliden AB	2,8	1,4	
Renström Polymetallic Mine		Boliden AB	3,7	1,1	
Zinkgruvan Zinc/Lead Mine		Lundin Mining	23,2	13,7	

Tableau 4 : Principales mines de zinc en activité en Europe (Source RMD).

#### 4.4.6. Gisements et potentiels dans le reste du monde

La Chine, le Canada et l'Australie sont les trois plus grands producteurs miniers de zinc du monde sont également les pays où se retrouvent les plus grands potentiels de ressources en germanium.

La figure 14 situe l'ensemble des raffineries de zinc qui étaient opérationnelles dans le monde en 2009. Ce sont autant de centres de production potentiels ou réels de germanium. La France est présente avec son unique raffinerie d'Auby (société Nyrstar) et qui a produit 118 kt de zinc raffiné en 2008.

La figure 15 est une représentation de la production cumulée à l'échelle nationale de l'ensemble de ces raffineries. **Elle démontre l'absence de concentration de la production potentielle ou réelle de germanium, ce qui en réduit la criticité de l'approvisionnement pour tous les utilisateurs.**

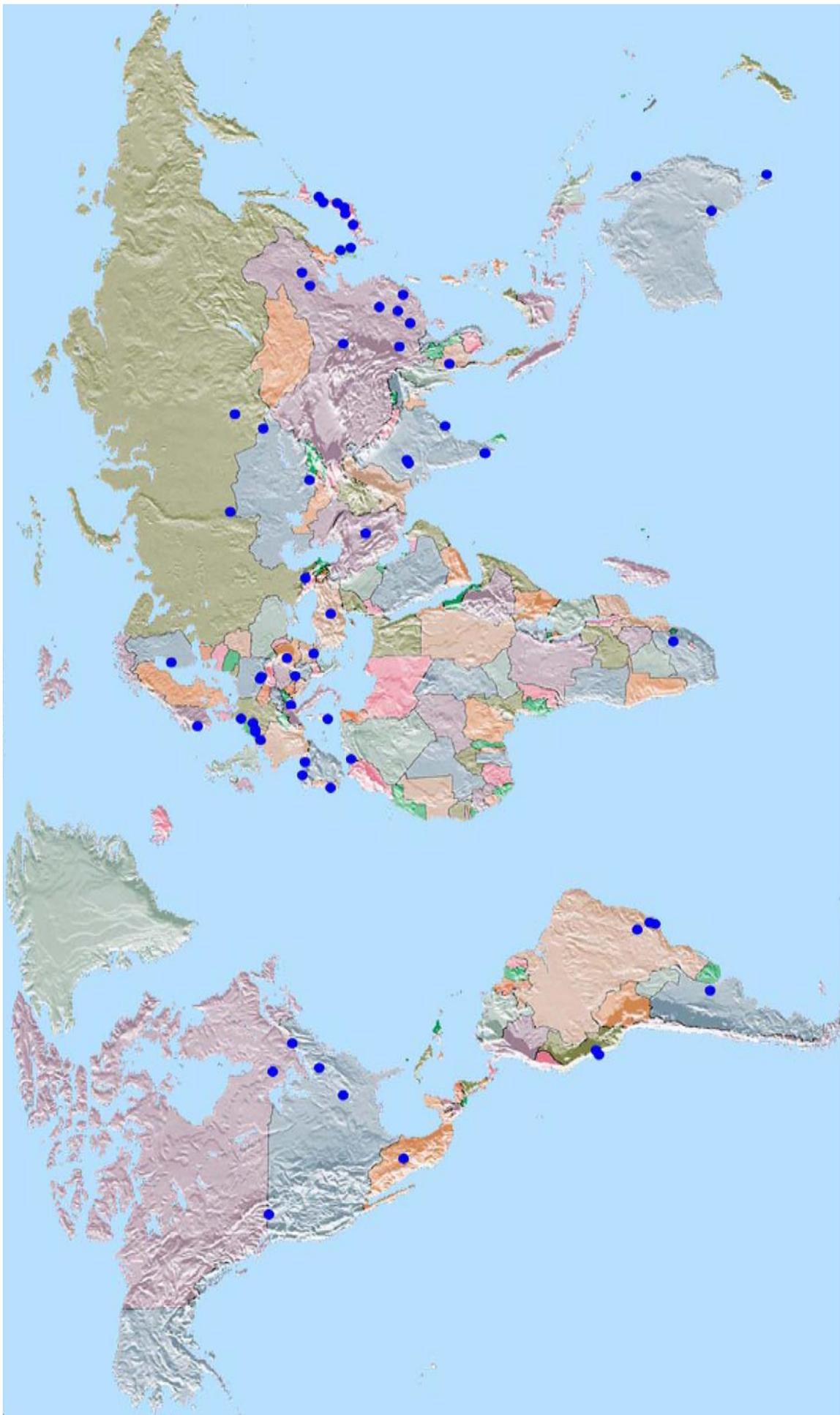


Figure 13 - Carte mondiale des raffineries de zinc (Situation 2009 – RMD).

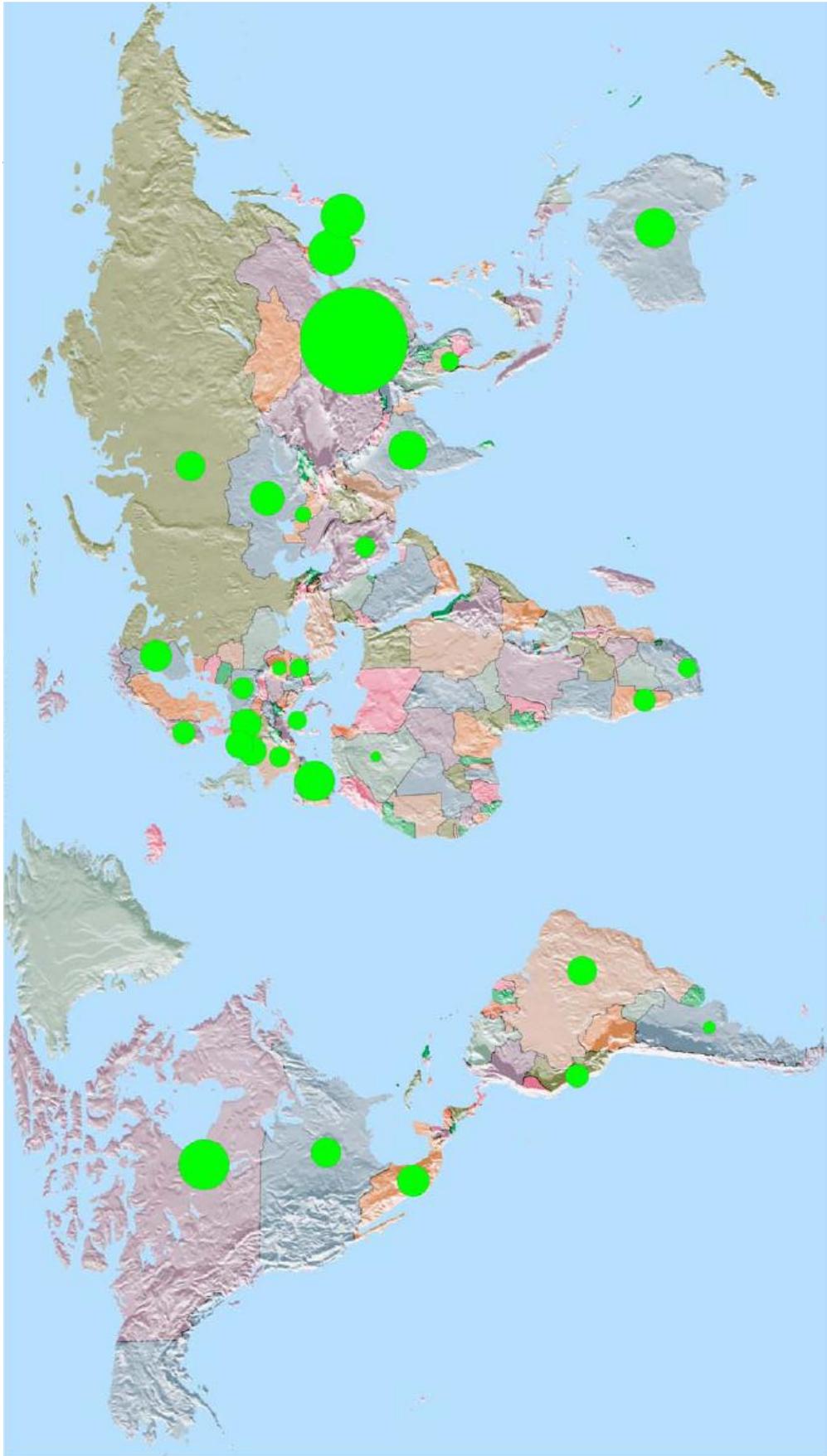


Figure 14 - Carte mondiale de la production de zinc raffiné : 11,35 Mt en 2009 (RMD).



#### 4.4.7. Production secondaire

Plus de 50 % du germanium métal utilisé pour la manufacture des équipements électroniques et optiques sont recyclés en boucle courte (résidus de procédés).

En moyenne, 30 % de la demande mondiale de germanium est couverte par du matériel recyclé.

- **Le recyclage des bouteilles en PET**

La Suisse est très avancée, avec un réseau de récupération des bouteilles en PET (75% du flux des bouteilles d'eau minérale) et qui permet de récupérer 82 % des bouteilles vendues. Ce taux remarquable est atteint grâce à une CAR (contribution au recyclage) de 4 centimes par bouteille pour couvrir les frais de transport et manutention

Le recyclage du PET est encore majoritairement en cercle ouvert (« open loop »), car le PET recyclé est destiné à faire des paillettes de qualité pour la fabrication de fibres textiles et de moquettes. Mais il progresse ; et on fabrique depuis peu les premières bouteilles en polyéthylène téréphtalate recyclé à 100 % (R-PET) selon une réglementation européenne qui harmonise au niveau communautaire les codes d'utilisation du R-PET pour le contact alimentaire.

Toutefois, on approche le « closed loop » avec d'abord des bouteilles multicouches (une couche de PET recyclé entre deux couches de PET vierge). Coca Cola incorpore 10% de PET recyclé dans ses bouteilles. En 2000, l'américain URCC (United Resource Recovery) a mis au point un procédé de purification de PET recyclé permettant une réutilisation directe du polymère pour des emballages alimentaires et bouteilles de boissons.

- **Le recyclage des fibres optiques**

Le recyclage des déchets de fabrication atteint 80 %. Umicore est le principal recycleur mondial des résidus de l'industrie de la fibre optique.

#### 4.5. DU MINERAI AUX PRODUITS INTERMÉDIAIRES : LES ÉTAPES DE LA TRANSFORMATION

En dehors des sources anthropiques de germanium qui sont issues du traitement de cendres de charbons (Russie et Chine), la production primaire de germanium provient principalement du traitement des rejets de la métallurgie du zinc sulfuré [5].

- **Production de germanium à partir de minerais sulfurés de zinc**

Le minerai de départ contient de la blende (ou sphalérite) germanifère, le germanium étant dispersé à faible teneur dans le réseau cristallin (0,02 % à 0,04 %). Ces minerais

sont traités classiquement par broyage puis flottation pour produire des concentrés de sphalérites commercialisables.

Les concentrés sont grillés à 650 °C dans des fours à lit fluidisé avec production d'acide sulfurique. Le résidu du grillage, la calcine, est composé de grains d'oxyde de Zn et de ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ).

La calcine zincifère est alors lavée à l'acide sulfurique, conduisant à une liqueur zincifère et à un résidu titrant 0,5 % Ge. On élabore alors le zinc métal par l'électrolyse de la liqueur.

Le résidu solide de cette électrolyse peut être traité par deux voies différentes (fig. 15) :

- Une voie thermique, préférentiellement dans les ateliers de pyrométallurgie comme chez Bleiberg Berwerks Union (BBU) en Autriche : Les résidus sont alors chauffés à 1 200 °C en présence de charbon dans un four Waelz. Le zinc résiduel et le germanium sont volatilisés et récupérés dans les cyclones et les séparateurs électrostatiques du four sous forme de particules de monoxydes. Les poussières recueillies sont alors solubilisées en milieu sulfurique. Le germanium est précipité en présence d'acide tannique et le zinc toujours en solution est recyclé à l'atelier d'électrolyse. Le concentré est filtré et séché. Il titre en moyenne 6-8 % Ge.
- Une voie hydrométallurgique, la plus courante, mise en œuvre en particulier par Métallurgie-Overpelt (MHO) dans son usine d'Olgen en Belgique. Les résidus de calcination sont solubilisés par attaque acide. Les éléments de valeur sont séparés et concentrés par extraction liquide-liquide en utilisant des extractants organiques spécifiques. L'élution de la phase organique se fait par une liqueur de soude et l'hydroxyde de germanium est précipité par hydrolyse. Le précipité titre jusqu'à 50 % Ge.
- Production de germanium à partir de minerais oxydé

L'exploitation du minerai de cuivre oxydé du gisement d'Apex (Utah) a permis entre 1984 et 1989 d'extraire 18 t/an de germanium et 10 t/an de gallium. Dans une brèche silicifiée et dolomitée, le minerai présente un assemblage complexe à malachite, azurite, chrysocolle, de la goethite (riche en germanium : 800-5 300 g/t) encaissée dans de la limonite et de la plombo-jarosite riche en gallium (1 100-3 500 g/t).

Le procédé de traitement (figure 16) fait appel une première étape de lixiviation en réacteur agité par une solution d'acide sulfurique. La solution riche en gallium est clarifiée puis envoyée à la cémentation du cuivre sur granules de fer.

Le gallium et le germanium sont précipités sous forme de sulfures par injection d'hydrogène sulfuré. Les concentrés de sulfures contiennent entre 3 et 5 % de Ge et Ga.

Une purification du concentré est alors faite par une série d'extraction acide et de précipitation ammoniacales. Le sulfure de germanium est alors dissous une dernière fois par oxydation au chlorate de sodium en présence de NaCl et d'acide sulfurique, puis distillé sous forme de  $GeCl_4$  et hydrolysé pour l'obtention d'un oxyde (98 %  $GeO$ ).

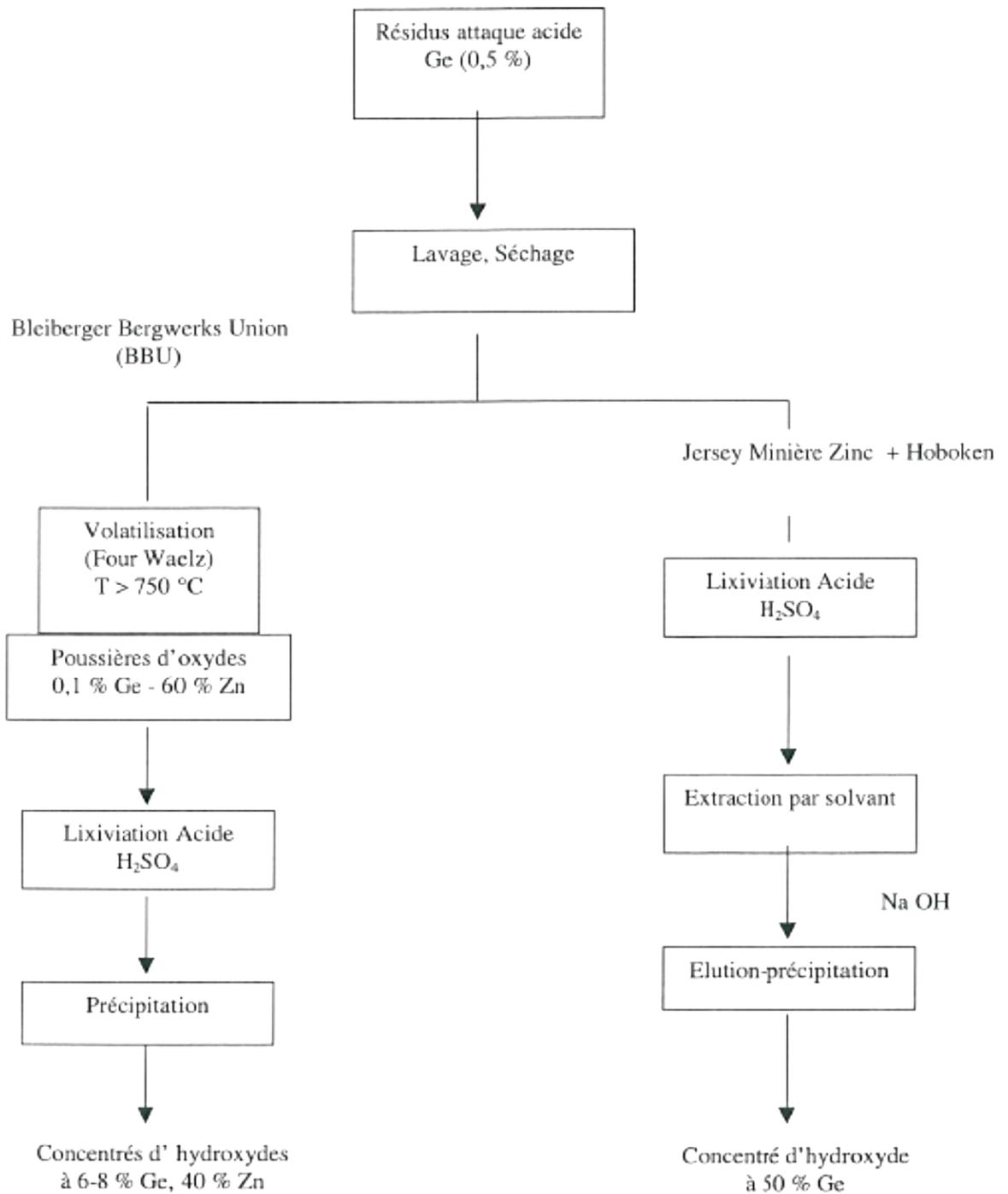


Figure 15 : Schéma des voies de valorisation thermiques et hydrométallurgiques des résidus à germanium issus du traitement des minerais.

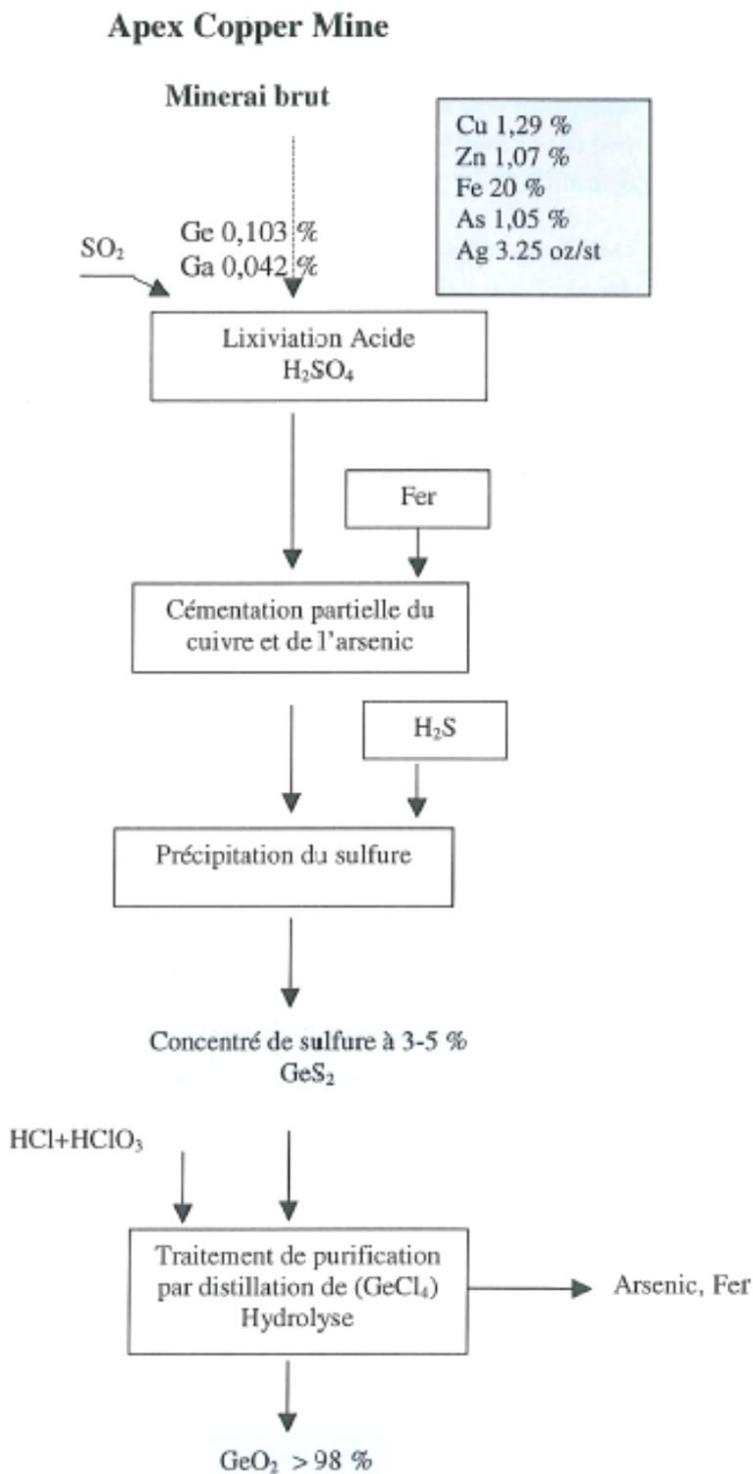


Figure 16 : Filière minerai oxydé. Schéma de traitement pour l'extraction du germanium (Apex copper mine).

Après une reprise de l'opération par Hecla Mining en 1990, le repreneur a introduit l'extraction par solvant pour remplacer la précipitation des sulfures par l'hydrogène sulfuré.

- **Filière thermique du zinc (Imperial Smelting) process**

Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle le zinc métal est produit par grillage réducteur en présence de coke dans un four.

Le métal renferme toujours du plomb, du fer, du cadmium et d'autres impuretés comme l'arsenic. Le zinc, le germanium, l'indium, l'étain, sont volatilisés à des températures supérieures à 900 °C et condensées à la sortie du four dans un bain de zinc liquide à 500-550 °C. Le métal est alors coulé en lingot sous atmosphère non oxydante.

Un deuxième traitement thermique est alors opéré par distillation du métal à une température supérieure à 906 °C. Le zinc est ainsi raffiné deux fois dans des colonnes de distillation en céramique. Le résidu de la seconde distillation est un concentré riche en germanium (7-35 % Ge) qui est alors retraité par hydrométallurgie en milieu chlorhydrique.

- **Filières cendres de charbon**

La production d'oxydes de germanium à partir des cendres et poussières des électriques à charbon a été l'essentielle source industrielle du germanium au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, en Angleterre en particulier, mais a été abandonnée après la généralisation ou presque de l'emploi du fuel comme combustible.

La Chine et la Russie ont choisi de développer cette filière de production.

#### **4.6. ÉTAPES DE TRANSFORMATION JUSQU'À L'ASSIMILATION DANS UN PRODUIT FINAL**

La purification des concentrés de germanium s'opère par hydrométallurgie. Le germanium réagit avec le chlore et l'acide chlorhydrique gazeux pour donner des composés gazeux à points de distillation différents qui autorisent leur purification par distillation fractionnée.

##### ***a) Dissolution/distillation***

Après dissolution des concentrés ou du métal recyclé dans une solution d'acide chlorhydrique 6N à ébullition, la purification du germanium s'opère par distillation fractionnée du chlorure de germanium (GeCl<sub>4</sub>) qui commence à 82-83 °C à pression normale. À cette température le cuivre, l'antimoine, le mercure, l'aluminium ne distillent pas et restent en solution. La principale impureté à cette étape est l'arsenic qui distille également à cette température ; on l'élimine par précipitation en ajoutant du chlore gazeux dans l'atmosphère. L'opération est répétée en boucle afin d'augmenter les performances de la purification.

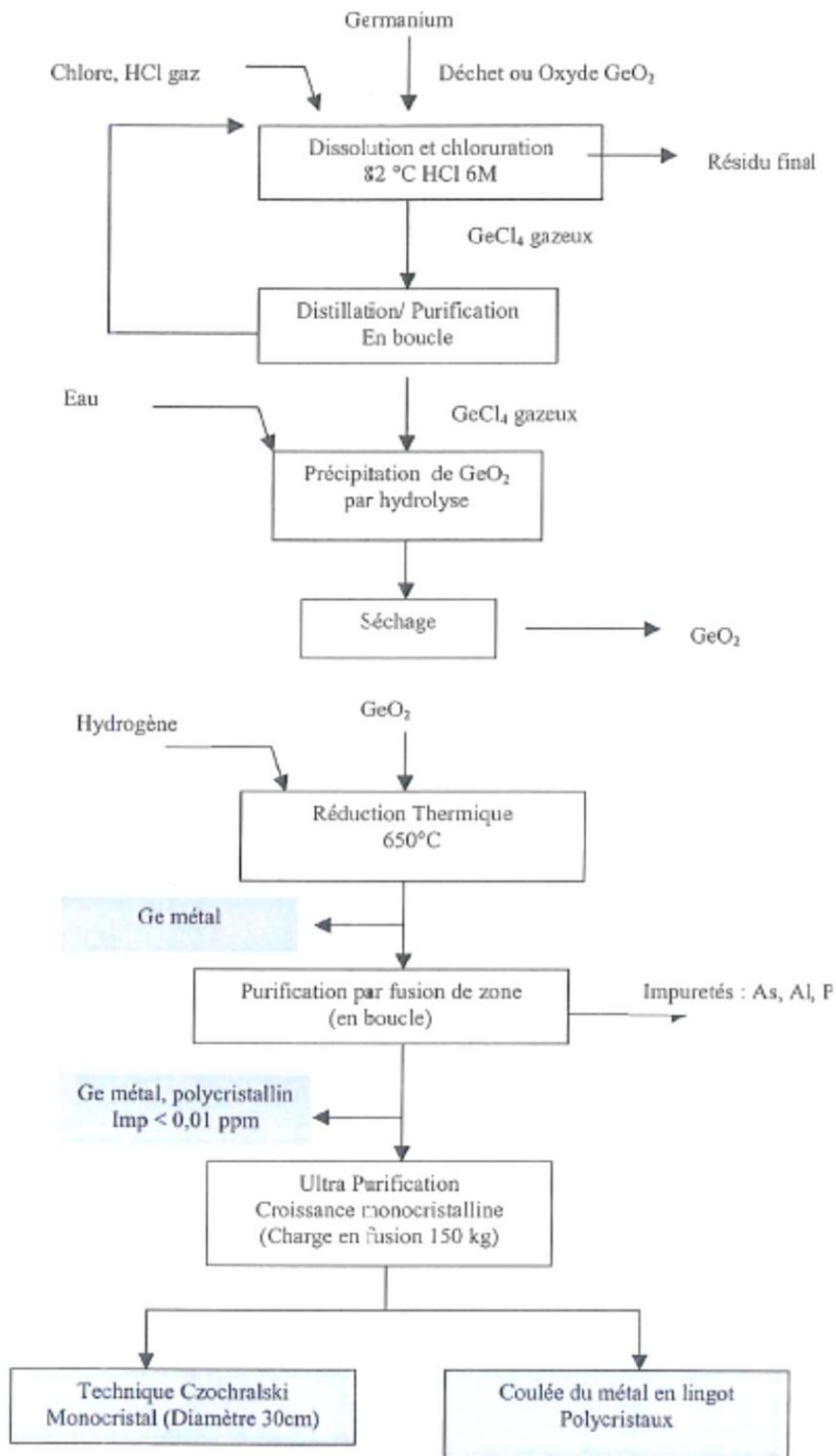


Figure 17 : Schéma de la chaîne de purification et d'ultrapurification du germanium.

#### 4.6.1. Les acteurs français

Actuellement, la production de germanium est associée à la raffinerie appartenant au groupe belge Nyrstar localisée à Auby.

Le groupe européen Recylex a plusieurs sites répartis en France et en Allemagne et possède une capacité non chiffrée de production de germanium à partir de produits recyclés.

Le centre de recherche d'Eramet à Trappes a autrefois produit du germanium monocristallin de haute pureté, utilisé dans les détecteurs des synchrotrons. Cette activité a été partiellement démantelée.

Il existe des distributeurs négociants en germanium sur le territoire métropolitain comme Fransor Industries (Colombes) et Arnaud Electronics (Azelis France) dont l'origine des produits est inconnue.

La plupart des utilisateurs de germanium en France font ainsi appel à des produits importés. Umicore (Belgique) apparaît en être le fournisseur principal. Umicore possède une usine d'optique infrarouge à Acigné (Ille-et-Vilaine).

Certaines entreprises se servent parfois de leurs filiales à l'étranger pour acheter des composants dans les pays-hôtes, ce qui complexifie les sources d'approvisionnement. Ainsi Thales Microélectronique peut s'approvisionner auprès de :

- UMS et Thales Systmes Aéroportés : JAZZ Semi-conducteurs (États-Unis) ;
- Thales Angenieux : Germanium & Application (Russie) ;
- Thales Optronique : Qioptic (Royaume-Uni).

#### ● Perception de la criticité par les industriels français

Le germanium n'est pas considéré comme critique du point de vue de l'approvisionnement pour la réalisation de fibres optiques, elles sont achetées sur le marché des fournisseurs sans autre préoccupations.

Il serait utilisé plus de 10 t de germanium par an pour la confection de cœurs de fibres optiques. **Umicore** et, dans une moindre mesure, d'**Evonik-Degussa** (Allemagne) sont fournisseurs de Ge. Les commanditaires ne semblent ressentir une quelconque inquiétude pour leurs approvisionnements. De plus, un procédé alternatif existe, qui limiterait encore les besoins.

Cette criticité croît depuis les éléments pour fibre optique ou la criticité est considérée comme faible, à plus forte, voire être très forte pour les fabricants d'électronique « high tech », en raison de ses nouveaux usages, positionnés sur des technologies d'avenir, de même qu'en optique de pointe.

#### 4.6.2. Les principaux acteurs dans le reste du monde

Le tableau 8 suivant résume la liste des principaux producteurs de germanium mondiaux en 2004 :

Pays	Compagnie	Capacités (t)	Origine
France	Metaleurop	(arrêt en 2003)	minerai Zn
Belgique	Umicore	50	minerai Zn
Finlande	OMG	20	scories (Big Hill, RDC)
Canada	Cominco	15	minerai Zn (Red Dog, EU)
Etats-Unis	Pasminco	(arrêt en 2004)	arrêt de la mine de Gordonsville
Namibie	ZincOx	en projet	scories (Tsumeb)
Ukraine	ZTMK	faible	minerais Zn
Russie	Krasnoyarsk	15	cendres charbon (Russie)
Chine	Yunnan Huize	10	minerai Zn
	Yunnan Chilhong Zn/Ge	20	minerai Zn
	Yunnan Lincang Xinyuan Ge Industry Co	5	minerai Zn
	Nanjing Germanium Plant	20	minerai Zn
	Shanghai Longtai Copper Industry	10	minerai Zn
	Shaoguan Huali Ent Co	5	minerai Zn
	Tongli Germanium	10	cendres charbon

Tableau 5 : Liste des principaux producteurs de germanium mondiaux.

## 5. Analyse de la vulnérabilité des filières françaises et européennes

### 5.1. ACCÈS À LA RESSOURCE

**Pour la France, autant que pour ses voisins européens, les accès à la ressource en germanium ne posent pas de problèmes à court et moyen terme.**

Seul Nyrstar (Belgique) dispose de capacités de raffinage de germanium. Et il y a plusieurs autres capacités de raffinages en Europe. Il existe en Europe des ressources importantes en minerai de zinc (Espagne, Suède, Irlande, Pologne).

### 5.2. ÉVALUATION DE LA CRITICITÉ DU GERMANIUM POUR LES INDUSTRIES FRANÇAISES

On constate qu'avec un prix du germanium en décroissance, une visibilité réduite des industriels européens et français sur la filière (vision « parcellaire »), ainsi qu'un découplage entre fournisseurs, industriels de milieu de procédé, et équipementiers la vision des tendances liées à ce métal demeure relativement floue.

#### 5.2.1. Importance stratégique du germanium

Les utilisations majeures sont l'optique infrarouge, la fibre optique et la catalyse (PET), mais seulement quelques centaines de kg pour l'électronique et l'optoélectronique qui exigent peu de matière, malgré les croissances dans les applications de « niches » à forte composante technologique, comme le photovoltaïque « spatial », les puces Si-Ge, ou les systèmes de détection radar pour auto afin de protéger les piétons.

Il existe par ailleurs des technologies de substitution pour certaines applications (fibre optique). L'industrie photovoltaïque est potentiellement concernée comme un secteur à forte demande future.

L'importance stratégique du germanium pour les industries françaises est donc évaluée à **moyenne** : 3 sur 5 sur une échelle de criticité croissante allant de 1 à 5.

#### 5.2.2. Risques sur les approvisionnements

Les principaux fournisseurs de composants utilisant du germanium pour les industries françaises sont américains ou européens.

La disponibilité du germanium est estimée comme étant importante par la plupart des industriels utilisant du germanium.

Une quantité importante du germanium est recyclée (30 %).

Les approvisionnements en germanium pour fibre optique ne sont pas menacés et tant l'utilisateur que le fournisseur ne nourrissent « aucune inquiétude » sur la disponibilité de la substance. Pour les autres industriels consultés, ces risques vont de faibles à très forts suivant l'activité, la valeur la plus critique étant associée à l'optique de pointe.

Les risques d'approvisionnements en germanium pour les industries françaises sont évalués à **faible** : 2 sur 5 sur une échelle de criticité croissante allant de 1 à 5.

## **6. Stratégies des autres pays**

### **6.1. EXEMPLES MONDIAUX**

Par rapport à d'autres sous-produits des minerais de zinc comme l'indium qui fait l'objet de stockages stratégiques, le germanium ne fait pas l'objet de mesures de précaution visant à garantir son approvisionnement.

#### **6.1.1. Les États-Unis**

Les États-Unis possédaient dans le passé un important stock stratégique de germanium dont la gestion durant la dernière décennie se traduisait par des ventes annuelles de l'ordre de 6,5 t. Ce déstockage progressif a été volontairement interrompu en 2007, ce qui permet au États-Unis de conserver un stock ultime de 17,9 t de germanium, selon un rapport qui a été remis au Congrès américain en avril 2009 et qui faisait état d'une reconfiguration des stocks de la NDS (National Defense Stockpiles).

#### **6.1.2. Japon**

Le Jogmec, qui gère des stocks stratégiques de métaux, ne fait aucune mention à l'existence d'éventuels stocks de germanium au Japon.

#### **6.1.3. Chine**

En 2009, la baisse de la demande a conduit à une situation excédentaire qui a fait baisser les prix, conduisant le Gouvernement chinois à exiger davantage de discipline de la part de ses producteurs domestiques dont les capacités de productions installées sont en expansions aveugles, sans prendre en compte la demande.



## 7. Conclusions : préconisations et leviers pour l'action

### **Coté demande**

Les principaux pays consommateurs sont le Japon et les États-Unis. La demande américaine est liée à la fibre optique, tandis que celle du Japon est étroitement associée dioxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  en tant que catalyseur pour la polymérisation du PET. La demande générale est restée stable ces dernières années, grâce à la diversité des applications, mais sans croître de manière décisive.

Ainsi, le prix du germanium avait baissé de 40 % entre octobre 2008 et octobre 2010.

Après les booms de la **fibre optique**, de la **catalyse PET**, c'est aujourd'hui la croissance de la demande pour le secteur des optiques destinées la **vision infrarouge** qui tire la consommation globale de germanium. Mais dès 2011, et pour plusieurs années, c'est le **retour à la fibre optique pour l'internet urbain à très haut débit** qui est attendu (en France, et aussi avec le nouveau projet Google). Par ailleurs, si les **grands programmes GPS** démarrent (constellation Galileo en Europe, mais aussi en Chine et aux États-Unis), la demande pour les panneaux photovoltaïques multi-jonction à substrat de germanium sera soutenue.

En d'autres termes, la demande en germanium pourrait être soutenue, voire connaître un essor rapide à moyen terme.

### **Coté offre**

La production mondiale de germanium a été de 140 tonnes en 2008 (dont 100 t pour la Chine soit 70 %), donnant à la Chine une forte emprise sur cette substance.

La Chine monte en puissance dans la production de germanium tant sur la filière cendres de charbon que du raffinage du zinc. Selon le premier producteur chinois Nanjing Germanium Co, les producteurs chinois augmentent leurs capacités de production sans aucune discipline d'ensemble, et sans tenir aucun compte de l'évolution du marché. Pour d'autres métaux mineurs (tungstène, terres rares, etc.), cette politique a conduit à des surproductions ayant fait chuter les prix à des niveaux qui ont conduit à fermer les productions occidentales. Pour le germanium, la Chine obtiendrait à terme une position encore plus monopolistique qu'actuelle (avec 70 % de l'offre mondiale).

Le pire des scénarios industriels serait que le problème ne se résume plus qu'à un enjeu chinois-chinois autant en termes de production de germanium que de capacité de développement d'une industrie manufacturière compétitive utilisant les composés du germanium pour offrir une palette de produits manufacturés, incluant les produits de haute technologie.

Le recyclage, même s'il contribue pour un % important de l'offre totale de germanium (30 %), ne réduit pas suffisamment les risques liés aux approvisionnements extérieurs dans la mesure où il incorpore de manière importante le recyclage en cycle court de déchets neufs générés lors de l'élaboration des produits.

Enfin plusieurs aspects semblent mal appréciés par les industriels et le marché :

- Le risque germanium est abordé par les industriels de manière très amont (production et raffinage suffisants), mais insuffisamment en termes de risque au niveau des semis produits alors que le plus souvent, seule une poignée de transformateurs maîtrisent la totalité de la production d'un semi-produit.
- Le risque est transféré également au niveau des traders, des fournisseurs de composants, ou des sous-traitants.
- La criticité est souvent perçue sous le seul angle de l'approvisionnement en termes de quantité consommée, et non en termes d'impact sur les filières high-tech en cas d'interruption de la production en cas de pénurie (risque non considéré en raison même des faibles quantités consommées).

Un point final important de cette étude sera de signaler l'insuffisance flagrante de statistiques import-export du germanium et/ou de ses composés, sans laquelle toute analyse prévisionnelle du déséquilibre entre l'offre et la demande ne peut se développer avec la précision requise.

Il est donc recommandé de développer en priorité cette capacité de traçage statistique avec la collaboration des douanes. Pour cela, préférer de petits moyens efficaces à une grande commission de plusieurs dizaines de membres : 2 experts des minerais et métaux, maîtrisant le SH (Système Harmonisé), 2 experts du SH et des Douanes, un haut fonctionnaire des Douanes (DGDDI), présidant les travaux et rapporteur auprès de son DG. Cela suffit.

En quelques réunions bien préparées, le problème statistique sera analysé, les propositions écrites, le texte d'un arrêté ou d'un décret rédigé et soumis aux ministères concernés.

À l'aval du fonctionnement courant d'un suivi statistique, un travail de veille spécialisée sur les acteurs clefs à l'échelle mondiale, européen et national (producteurs miniers, raffineurs, transformateurs des produits, association de traders) devrait être capable d'améliorer la visibilité du marché pour l'aval de la filière française (fabricants sous-traitants).

Enfin, comment éviter que nos industries européennes ou françaises du germanium ne soient asphyxiées par un dumping chinois de matière première (zinc et germanium) à bas prix, ou par des produits manufacturés chinois artificiellement compétitifs grâce aux cours très bas du yuan par rapport à l'Euro, aux bas standards environnementaux et sociaux de la Chine ? Cette question touche à la durabilité économique et sociale du tissu industriel européen et nous ne savons y répondre.

RISQUES PESANT SUR LES APPROVISIONNEMENTS					IMPACTS ECONOMIQUES EN CAS DE TENSIONS SUR LES APPRO.
Quantités et concentration géographique des ressources et réserves	Concentration des exploitations minières et des raffineries	Restrictions au libre commerce de la matière première	Existence de problèmes environnementaux spécifiques à la filière	Concentration de la métallurgie	Criticité économique de la filière
<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
Les gisements contenant du germanium sont très nombreux et géographiquement bien répartis. Ils sont trop souvent mal identifiés	La production mondiale est répartie sur tous les continents. La pérennité des filières zinc paraît assurée à court et moyen terme	Une politique de restriction et de quotas n'aurait pas beaucoup d'effet car les sources d'importations sont nombreuses. Scénario improbable	Pas de problème particuliers, autres que ceux relatifs aux raffineries de zinc (GES, aérosols polluants ...)	La métallurgie du zinc est développée en Europe (Belgique, Suède, Espagne, Pologne...)	Le germanium est partiellement substituable pour la fibre optique. La catalyse PET est en déclin. Un fort taux de recyclage peut soutenir les applications optiques, électroniques et photovoltaïques.

Tableau 6 : Synthèse des criticités affectant la filière du germanium.



## Bibliographie

- [2] **Dill H.** (2009) - The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium, *Earth Science Reviews* (2009), doi: 10.1016/j.earscirev.2009.10.011"
- [3] **USGS** (2010) - Minerals Yearbook – Germanium - Mineral Commodity Summaries 2009 - United States Geological Survey - Reston., Virginia – USA – disponible en ligne : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/germanium/mcs-2010-germa.pdf>
- [4] USGS, Mineral Industry Surveys, Germanium Annual Review, Metal-Pages
- [5] **Deschamps. Y, Bailly L., Bouchot V., Gentilhomme Ph., Hocquard. Ch., Lerouge C., Milesi J.P., Nicol N., Ollivier P., Pelon R., Salpeteur I., Save M., et Thomassin. J.F.** (2002) - Métaux rares à forte demande industrielle. Tantale, germanium, indium et gallium. État de l'art en économie, traitement des minerais, géologie. Rapport BRGM/RP-51558-FR, 284 p.
- [6] **Holl R., Kling M., Schroll E.** (2006) - Metallogenesis of germanium. A review. *Elsevier. Ore geology reviews* 30, 2007, p. 145-180.
- [7] **Jébrak M. et Marcoux E.** (2008) - Géologie des ressources minérales. 667 p. Société de l'Industrie Minérale.
- [8] **Routhier P.** (1963) - Les gisements métallifères. Géologie et principes de recherches. Masson et Cie. 1282 p.
- [9] RMD – Raw Material Data - <http://www.rmq.se>
- [10] [www.StrategyR.com](http://www.StrategyR.com) – Germanium – A Global Strategic Business Report
- [11] **Angerer G, Erdmann L., Marscheider-Weidemann F., Scharp M., Lüllmann A., Handke V., Marwede M.** (2009) - Rohstoffe für Zukunftstechnologien - Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage - Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart (Germany)



**Centre scientifique et technique**  
**Service Ressources Minérales**  
3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34