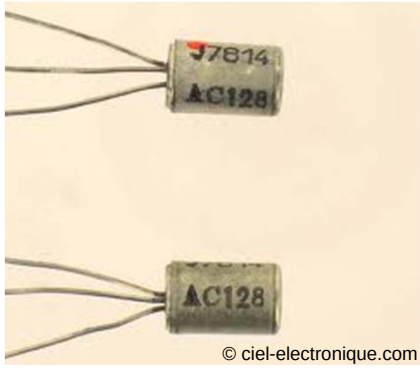
Les matières premières minérales

mineralinfo

Le germanium



© ciel-electronique.com

www.mineralinfo.org

Décembre 2011

Elément rare, à l'origine du développement de l'électronique, ses applications sont maintenant diversifiées à d'autres domaines de haute technologie : optique et photovoltaïque.

> Propriétés

Le germanium (Ge) est le 32° élément du tableau de Mendeleïev. C'est un métalloïde peu dense, gris-blanc, fondant à moins de 1000°C.

Ses propriété physiques sont intéressantes: c'est un semi-conducteur intrinsèque, qui a servi de base à l'électronique à la fin des années 40 (effet transistor). Le germanium est également transparent aux rayons infrarouges.

Le germanium pur et certains de ses composés (dioxyde GeO_2, tétrachlorure $GeCl_4$) apportent des propriétés très performantes en optique (fibres optiques, optique infrarouge, objectifs de microscopes, d'appareils photo).

N° atomique	Masse atomique
32	95,94

Ge

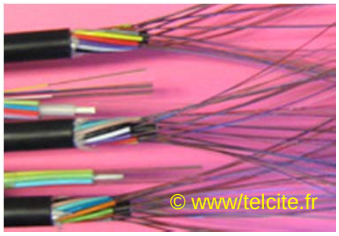
Germanium

Pt de fusion	Pt d'ébullition
938°C	2 833°C
Densité	**Clarke**
5,32	1.5 ppm

© bestchem.com

> Usages

Fibres optiques : le germanium est principalement utilisé dans les fibres optiques, qui ont révolutionné le secteur des télécommunications (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.


© www/telcite.fr

Electronique haute-fréquence : les transistors SiGe combinent les propriétés de hautes vitesses du germanium et le moindre coût de production du silicium. Par ailleurs SiGe nécessite moins d'énergie que Si à fonctions équivalentes. Ce secteur, notamment la téléphonie mobile, présente un fort potentiel d'utilisation de germanium.

Vision nocturne infrarouge : Ge est utilisé en optique infrarouge (transparent à ces rayonnements), dans les secteurs militaire et civil (caméras, lentilles et fenêtres pour détecteurs). Les verres au germanium sont également utilisés dans la vision nocturne, les systèmes satellite…

NB : Les informations et statistiques sur les métaux rares sont souvent fragmentaires et incomplètes et sont donc à prendre avec circonspection

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement

Géosciences pour une Terre durable
brgm

> Usages (suite)

Catalyse PET : le dioxyde de germanium (GeO_2) est un catalyseur de polymérisation des polyesters pour bouteilles plastiques. Ge a par ailleurs de nombreuses autres applications en chimie organique.

Détecteurs de rayons gamma : avec plaques ou monocristaux de Ge.

© cea-saclay

Détecteur de rayons γ Edelweiss

Cellules solaires « multijonctions » développées pour le photovoltaïque satellitaire. En raison des forts rendements obtenus, les applications au sol sont appelées à se développer, pouvant à moyen terme influer sur la consommation de germanium

Elément d'alliages : l'ajout de 0,35 % de Ge double la dureté de l'étain et des alliages Al-Mg.

Dentisterie : pour le soudage des prothèses dentaires en or, on utilise un alliage eutectique germanium-or.

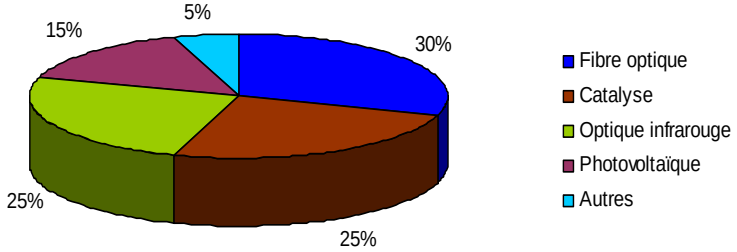
Médecine : certains composés organiques de germanium ont des vertus anti-oxydantes, immunitaires, anti-cancérigènes et permettraient de lutter contre les hépatites et les virus respiratoires.

Substitution : le germanium ayant des propriétés uniques, il est peu substituable, hormis les cas suivants :

- dans les composants électroniques pour haute fréquence, l'arséniure de gallium et l'antimoniure d'indium peuvent être une alternative au silicium-germanium (Si-Ge),
- pour les applications infrarouge Ge peut être substitué par un verre au tellure, et pour la catalyse PET par Sb_2O_3, des aldoxydes de titane ou un catalyseur aluminium.

> Consommation mondiale

La consommation mondiale a été de l'ordre de 110 t en 2009 (USGS*), répartie dans les domaines suivants :



Répartie entre les USA, le Canada, l'Europe et les pays asiatiques, la consommation mondiale devrait augmenter à un rythme annuel moyen de 3%, notamment par la demande forte dans le domaine de la fibre optique.

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

Prévisions 2015-2030 des consommations en germanium

Ces estimations prennent en compte la part croissante du recyclage.

Recyclage : 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 est couverte par du germanium recyclé.

Risques sanitaires et réglementation : Le germanium est un élément relativement peu toxique. Il est associé à l'arsenic et au cadmium dans les concentrés de minerais, éléments au sujet desquels il faut prendre des précautions pendant le traitement et l'usinage.

Lors de l'usinage du germanium (broyage, polissage), son inhalation ne provoque pas d'effets sanitaires connus. De même, lors de la combustion du charbon, les quantités de germanium contenues dans les cendres volantes et les gaz de cheminée n'ont pas d'effets toxiques constatés.

Parmi les composés du germanium, l'hydrure (GeH_4) est toxique, ainsi que le tétrafluorure (GeF_4). Ce dernier s'hydrolyse dans l'air humide et produit de l'acide fluorhydrique (HF) qui est très corrosif. Le dioxyde a une faible toxicité, mais concernant l'être humain, les doses de 750 mg/kg de GeO_2 et de 586 mg/kg de Ge métal sont considérées comme létales.

La toxicité des composés du germanium doit être considérée en fonction des autres éléments du composé, plutôt qu'à partir de la teneur en germanium.

** US Geological Survey*

> Ressources et production

Le germanium présentant une forte affinité avec le zinc et la matière organique est présent dans certains gisements de Zn et certains charbons. La filière « Zn » fournit environ 80 % de l'offre primaire mondiale de Ge :

- **Gisements de Zn (Ge) stratiformes :** les principaux gisements de Zn, recélant du Ge en quantité notable, sont de type Sedex (« sedimentary exhalative »), dont le principal est le gisement géant de Red Dog, en Alaska (140 Mt de minerai à 16,6 % Zn avec une teneur moyenne de 60 g/t Ge dans le concentré Zn),
- **Gisements polymétalliques (Cu-Zn-Ge) :** les gisements de type Kipushi de la Copperbelt (Congo, Zambie), de Tsumeb (Namibie) et d'Apex Mine aux USA sont particulièrement riches en Ge,
- **Gisements de Zn en filons hydrothermaux :** par exemple la mine de St-Salvy, fermée, a produit plus de 410 t de germanium, à partir de 2,8 Mt de minerai.
- **Combustibles solides :** Ge est présent avec la matière organique dans des gisements de charbon et de lignite, avec surconcentrations dans les cendres de combustion (charbons de l'Est de la Russie, près de 900 t de Ge). La Chine est le premier producteur de Ge à partir de charbons (ressources de 1100 t dans le Yunnan, de 1 600 t en Mongolie intérieure).

Les premiers producteurs miniers de zinc du monde sont également les pays où se retrouvent les plus grandes ressources en germanium (voir carte ci-dessous). La Chine, 1° producteur mondial de Zn, assure plus de 70% de la production de germanium (100 t/an).

Il n'y a pas d'estimation précise des ressources en germanium dans la plupart des pays. Seuls les États-Unis font mention de ressources/réserves de l'ordre de 450 t selon l'USGS.

En Europe, les gisements « historiques » de Ge liés au zinc sont épuisés et le potentiel des 17 mines encore en activité (Espagne, Finlande, Grèce, Italie, Pologne et Suède) n'est pas établi, bien que ces minerais soient germanifères. Les indices de Zn en France sont nombreux, les ressources potentielles n'étant pas chiffrées. Le potentiel dans les combustibles solides n'est pas estimé en Europe.

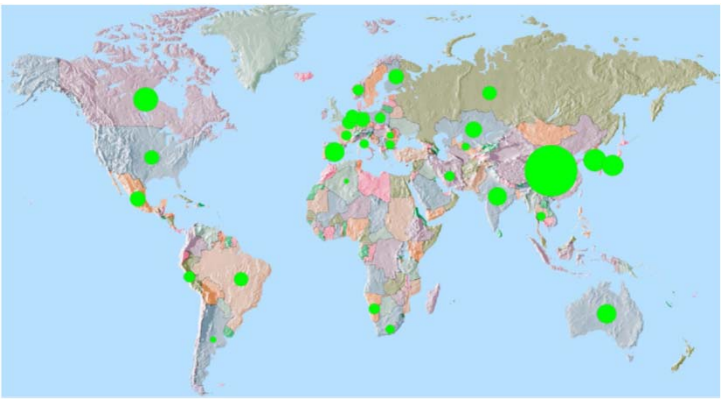
> Traitement des minerais de Zn

Les minerais de Zn à blende germanifère, broyés puis flottés, produisent des concentrés qui sont grillés à 650°C. Le résidu, lavé à l'acide sulfurique et contenant 0,5 % Ge, est traité par différentes méthodes :

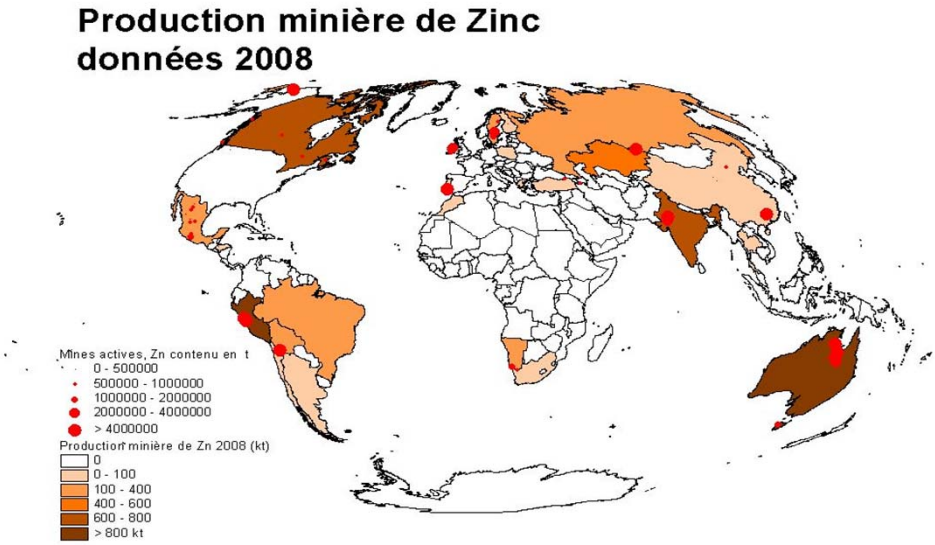
- voie thermique : le zinc résiduel et le germanium sont volatilisés et récupérés dans les cyclones et les séparateurs électrostatiques du four,
- voie hydrométallurgique : les résidus de calcination sont solubilisés par attaque acide. Les éléments de valeur sont séparés et concentrés par extraction 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.

> Métallurgie

Les raffineries de zinc opérationnelles dans le monde en 2009 sont des centres de production potentiels ou réels de germanium. En France la raffinerie d'Auby (société Nyrstar) a produit 118 000 t de zinc raffiné en 2008 et un tonnage non précisé de germanium.



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



> Acteurs industriels

Les principaux producteurs mondiaux sont nombreux avec maintenant une suprématie de la Chine (6 producteurs avec une capacité de plus de 100 t/an). Le recyclage fournit 30% du germanium consommé annuellement dans le monde.

Bien que produisant peu et important des composés de Ge, les États-Unis sont depuis plusieurs années, exportateurs net de germanium (13,9 t en 2009). La production primaire vient des mines de zinc en Alaska et dans l'état de Washington (opérées par le groupe canadien Teck Cominco avec raffineries au Canada), le recyclage étant assuré par deux raffineurs de résidus et de concentrés de Ge (Germanium Corporation of America et Umicore Optical Materials, filiale du belge Umicore).

En France la production de germanium est localisée à Auby (raffinerie de Zn du groupe belge Nyrstar), et le groupe Recylex a plusieurs sites de production de germanium à partir de produits recyclés. Il existe également des distributeurs négociants en germanium comme Fransor Industries (Colombes) et Arnaud Electronics (Azelis France).

La plupart des utilisateurs de germanium en France font cependant appel à des produits importés. Umicore (Belgique, qui possède une usine d'optique infrarouge à Acigné, 35), est un des fournisseurs principaux.

Certaines entreprises s'approvisionnent indirectement par leurs filiales à l'étranger, ce qui complexifie les circuits d'approvisionnement.

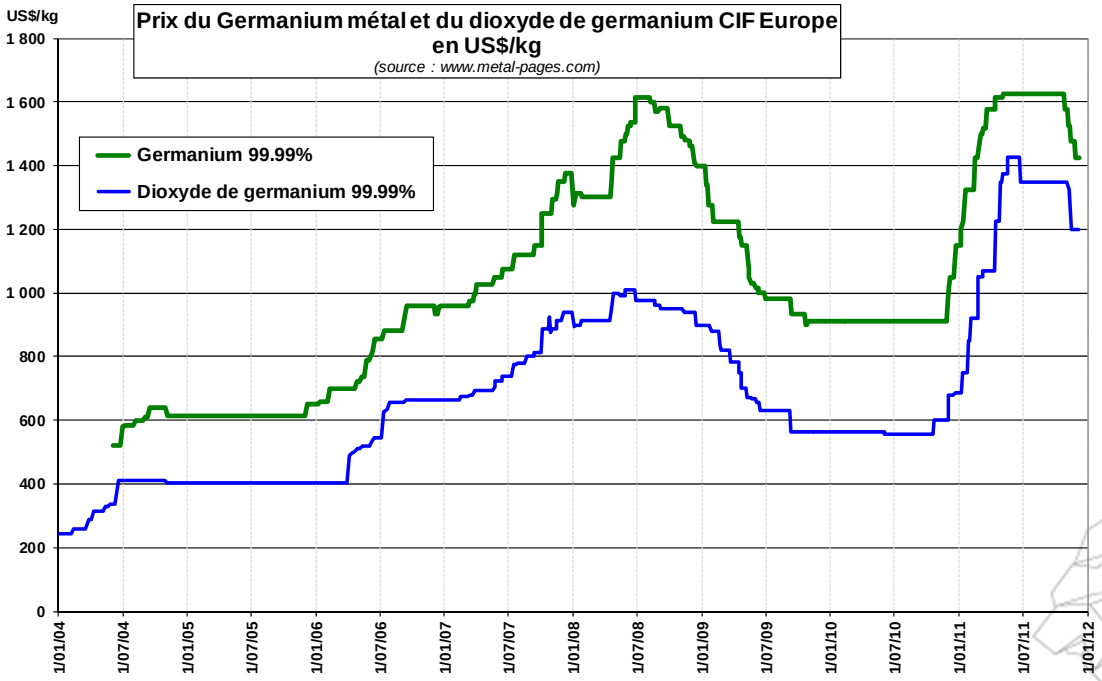
> Prix

Il n'existe pas de cotation publique de prix du germanium, les prix moyens des transactions étant publiés par certains organismes (Metal Bulletin, Mining Journal…).

Le prix de Ge a baissé entre mi-2008 et mi-2009, comme l'ensemble des matières premières minérales, mais les cours sont remonté fin 2011 pour atteindre leur niveau d'avant la crise de 2008 (1400 à 1600 $/kg).

> Criticité

Le germanium n'est pas considéré comme critique du point de vue de l'approvisionnement pour la réalisation de fibres optiques. Il serait utilisé plus de 10 t de Ge par an dans le monde pour la confection de cœurs de fibres, fournis notamment par Umicore (Belgique) et, dans une moindre mesure, par Evonik-Degussa (Allemagne). Les commanditaires n'ont pas de problèmes sur le marché des fournisseurs de fibres.

Cette criticité du germanium pourrait évoluer et s'avérer forte pour les fabricants d'électronique dans les technologies « high tech », de même qu'en ce qui concerne les domaines comme l'optique de pointe, la vision infra-rouge, le photovoltaïque...

Par ailleurs, la position dominante de la Chine en tant que fournisseur de germanium pourrait devenir problématique en fonction de ses besoins, d'autant plus que ce pays fabriquera des produits finis de haute technologie.