



HAL
open science

Sur les traces de la métallurgie de l'antimoine du district de Brioude-Massiac (Haute-Loire -Cantal)

Vincent Thiéry, Migueli Chedrewih, Pierre-Christian Guiollard

► To cite this version:

Vincent Thiéry, Migueli Chedrewih, Pierre-Christian Guiollard. Sur les traces de la métallurgie de l'antimoine du district de Brioude-Massiac (Haute-Loire -Cantal). Mines et carrières (Paris), 2024, 322, pp.8-16. hal-04602766

HAL Id: hal-04602766

<https://hal.science/hal-04602766v1>

Submitted on 5 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

Sur les traces de la métallurgie de l'antimoine du district de Brioude-Massiac (Haute-Loire – Cantal)

Vincent THIÉRY^{a,b,*}, Migueli CHEDREWIH^{a,b}, Pierre-Christian GUIOLLARD^c

^a IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Centre Matériaux et procédés, F-59000 Lille, France (ex. école des Mines de Douai).

^b Univ. Lille, Institut Mines-Télécom, LGCgE – Laboratoire de Génie Civil et géoEnvironnement, F-59000 Lille, France

^c CRESAT (Centre de recherche sur les économies, les sociétés, les arts et les techniques) - Université de Haute-Alsace, Mulhouse, Chercheur associé.

* vincent.thiery@imt-nord-europe.fr

Résumé

Les vestiges des exploitations de l'antimoine (XVIII^e siècle-années 1970) dans la région de Brioude-Massiac (Haute-Loire–Cantal) sont encore bien visibles. En revanche, les traces de la métallurgie dans cette même région sont beaucoup plus rares : les usines ont été démolies. À l'heure d'un regain d'intérêt pour les « métaux stratégiques », il est intéressant de se pencher sur les différents résidus de cette industrie. Ils peuvent en effet receler des teneurs importantes en antimoine ; leur connaissance pourrait ainsi inspirer d'éventuels travaux de valorisation pour la récupération de cet élément. Enfin, ces objets industriels sont des ressources pédagogiques intéressantes pour l'étude de la minéralogie de haute température et les microstructures associées.

1 Introduction

Bien que l'antimoine soit un toxique avéré (Picot & Narbonne, 2011) au sujet duquel de nombreuses études environnementales ont été publiées (Filella et al., 2002a, 2002b, 2007; Sh et al., 2012), les sous-produits de sa métallurgie sont curieusement peu décrits dans la littérature (Courtin-Nomade et al., 2012; Salihoglu, 2014). Pourtant, les sites anciens sur lesquels ce métal a été produit sont susceptibles d'être riches en résidus solides contenant encore des quantités significatives d'antimoine dans la mesure où les procédés métallurgiques historiques ne permettaient pas forcément une récupération optimale du métal. Ainsi, sur le site de l'ancienne mine d'Ouche près de Massiac (15), Courtin-Nomade et al. (2012) ont mis en évidence des teneurs en antimoine de l'ordre de 1700 mg/kg (soit 1700 ppm) dans les laitiers issus de l'usine de traitement des minerais.

L'étude des scories anciennes revêt donc plusieurs aspects intéressants pour l'industrie minérale :

- Leur caractérisation s.s. afin de connaître leur contenu minéralogique et chimique, dont découle un éventuel impact environnemental voire un intérêt économique de valorisation si elles sont encore suffisamment riches en éléments métalliques,
- L'estimation des conditions de scorification dans le four (température, fondant...), toujours sur la base de la minéralogie et de la microstructure, permet de retracer le fonctionnement des usines de traitement. Ce point est directement lié au domaine de l'archéométaballurgie (Hauptmann, 2020).

2 Aspects sommaires de la métallurgie de l'antimoine

S'il est un élément chimique qui a depuis toujours fasciné alchimistes, chimistes et métallurgistes, c'est bien l'antimoine (Figure 1).

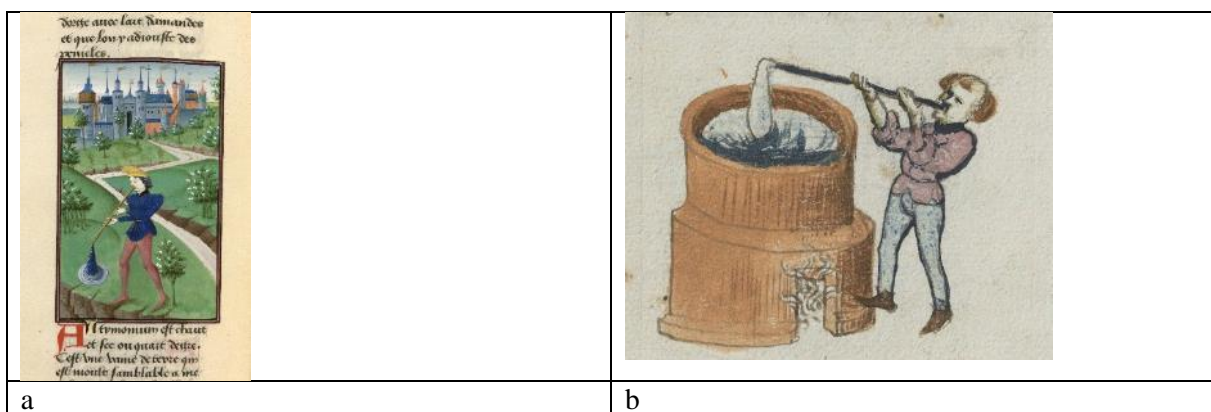


Figure 1. Enluminures extraites du « livre des simples médecines ». a : extraction de l'antimoine (© Paris, BnF, Français 9137 f.43v), 15^{ème} siècle. b : homme faisant brûler de l'antimoine (©Paris, BnF, NAF 6593 f.31v), date : 1452.

La métallurgie de cet élément est somme toutes assez simple (Blazy & Hermant, 2015; Thiéry, 1947; Anderson, 2012), tout du moins lorsqu'on considère des minerais à stibine (Sb_2S_3) dominante. Celle-ci consiste en trois étapes principales :

- La concentration de Sb_2S_3 par fusion, qui permet de le séparer de sa gangue,
- L'oxydation du sulfure,
- L'obtention de l'antimoine pur par réduction.

À l'époque considérée dans cet article, on peut distinguer deux traitements principaux :

- Les minerais riches (teneur en Sb supérieure à 50-60 %) peuvent faire l'objet d'une première étape de chauffage à environ $650^{\circ}C$ qui met à profit la faible température de fusion de la stibine : c'est la **liquation** (Figure 2). Le concentré de stibine fondue recristallisée forme ce que l'on nomme le **crude** qui servira de base à un raffinage en fonction de la finalité du traitement,

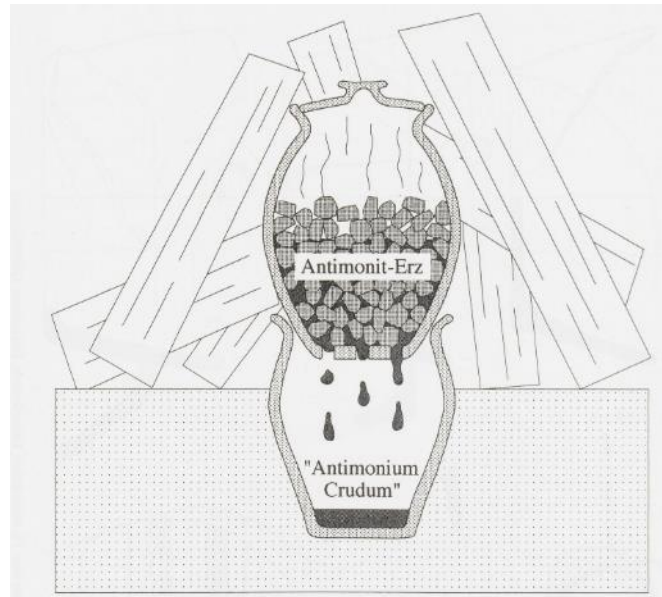


Figure 2. Schéma conceptuel de la liquation : un pot rempli de blocs de minerai, percé à sa base, ceinturé de bûches auxquelles on met le feu, laisse tomber des gouttes de stibine fondue qui sont récoltées dans un pot non percé. En refroidissant et donc en cristallisant cela va former le « crude ». Figure d'après Goldenberg, Otto & Steuer (eds), 1996: *Archäometallurgische Untersuchungen zum Metallhüttenwesen im Schwarzwald* © Université d'Heidelberg (CC BY-SA 4.0, p. 312)

- Les minerais pauvres (15-50 % Sb) ont commencé à pouvoir être traités à partir de la découverte par E. Chatillon à la fin du XIX^e siècle du grillage volatilisant. De manière générale, le grillage de minerais à stibine s'effectue selon les réactions suivantes (Hauptmann, 2020):
 - $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 9 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6 \text{SO}_2$
 - $2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Sb}_2\text{O}_4$

À l'usine du Babory, à Blesle (43), les fours de l'usine d'Emmanuel Chatillon avaient pour caractéristiques techniques (Figure 3) d'être de section rectangulaire et de présenter une superposition de cubilots. Les cubilots secondaires recevaient les scories issues des cubilots primaires et servaient à achever le grillage du minerai. La capacité d'un four était de sept tonnes de minerai par 24 heures.

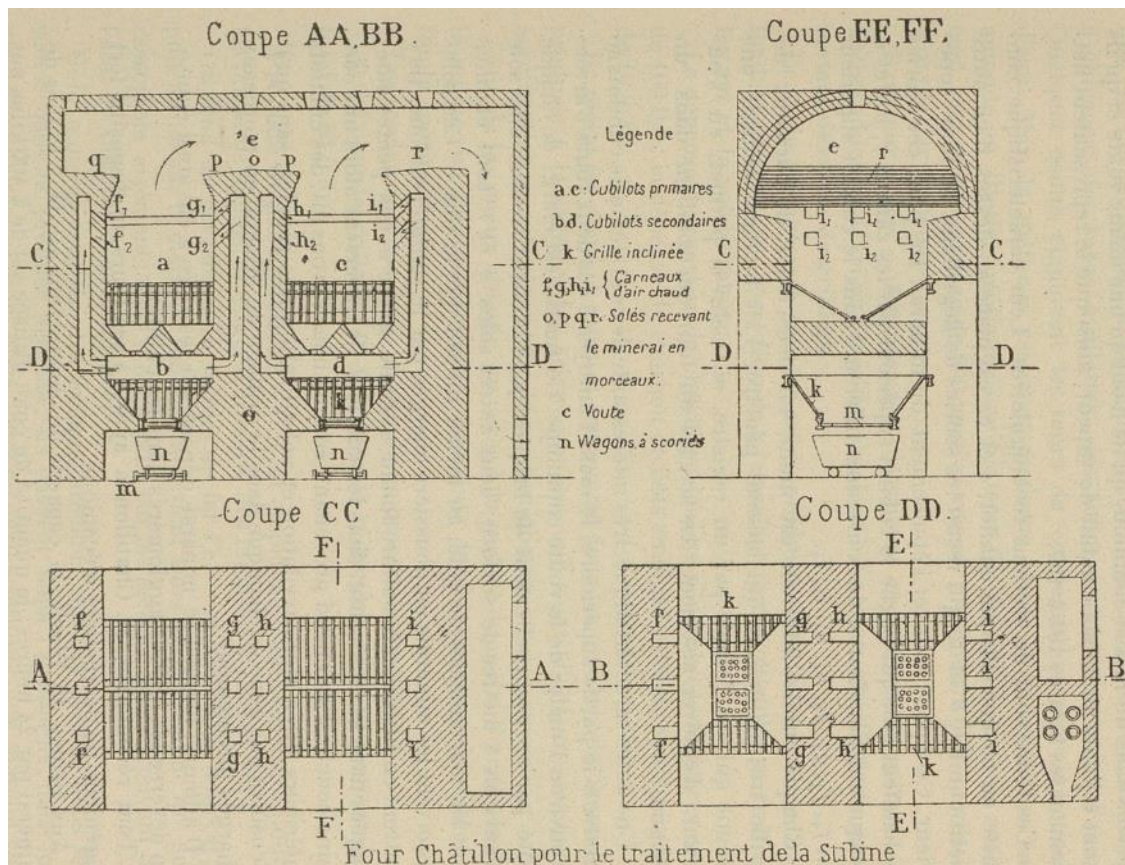
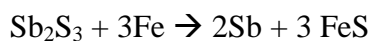


Figure 3. Schéma des fours de l'usine Châtillon de Blesle (Babory), in « Les industries métallurgiques à l'avant-guerre – leur avenir » par Léon Guillet, ed. Dunod & Pinat, 1917, p. 461. © Gallica.

Différentes techniques pouvaient être utilisées afin de condenser l'oxyde volatilisé : chambres à chicanes, tubes à refroidissement d'eau... À Babory, la méthode utilisée était celle des filtres en amiante, permettant de récupérer 6 à 7 tonnes d'oxyde par 24 heures.

La réduction en antimoine métal s'effectuait en four à réverbère à l'aide de charbon de bois ($\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{CO}_2$), on ajoutait un flux pour fixer les impuretés, typiquement du carbonate de potassium.

Une autre méthode de traitement du minerai, moins documentée ici mais vraisemblablement utilisée à la fonderie du Pradal (Vialaron, 1993), consiste en l'ajout de fer natif pour fixer le soufre issu de la désulfuration de la stibine :



3 Sites de la métallurgie de l'antimoine altiligérien et cantalien

Le territoire dont il est question dans le présent article est une contrée rude du point de vue climatique et resta pendant longtemps difficile d'accès. Une description historique (Louis Guillaume Le Monnier, « Observations d'histoire naturelle faites dans les provinces méridionales de France, pendant l'année 1739 », Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris, année 1740) nous le décrit ainsi : « Ces mines sont situées dans le plus affreux

pays de la haute Auvergne [...] le chemin qui conduit à Mercoyre (aujourd'hui Mercœur, NDLR), est si rude et si difficile, qu'il n'y a que les mulets du pays qui puissent y passer, encore faut il plus de dix heures pour y arriver. On sent de loin l'odeur de soufre qui s'exhale des fours où on fait fondre la mine d'antimoine, et les feuilles des broussailles qui sont aux environs en paraissent endommagées ».

Toutefois, sa richesse en antimoine en fit un secteur minier d'importance depuis au moins le 17^e siècle, dont les richesses minéralogiques furent remarquées par les naturalistes : comme le note Pierre Jean-Baptiste Legrand d'Aussy dans son ouvrage « Voyage fait en 1787 et 1788 dans la ci-devant haute et basse Auvergne » : « *Ce Dahu est connu de tous les naturalistes qui ont un cabinet. C'est de là que sont sorties ces magnifiques cristallisations, à longues et larges lames brillantes, à grands rayons divergents, les plus belles qu'on eût vues jusqu'alors* ».

Le développement industriel fut facilité au cours du troisième quart du 19^e siècle par l'invention par Emmanuel Chatillon (1843-1919) du grillage volatilisant. Notaire, sans connaissances particulières de la métallurgie, il ne s'encombra pas de considérations théoriques pour développer son procédé qu'il fit breveter. Propriétaire de mines et de plusieurs fonderies, il faut également maire de Mercœur. On le surnomma « le roi de l'antimoine ».

On ne peut pas circonscrire parfaitement le district de Brioude-Massiac, nommé ainsi par les deux villes les plus importantes du secteur, qui furent également des centres de traitement du minerai. Situé à cheval sur les départements du Cantal et de la Haute-Loire (Figure 4), il couvre une superficie d'environ 250 km² si l'on considère un carré dont les sommets sont situés à Blesle, Brioude, Brassac et Saint-Mary-le-Plain (Figure 5). Notons que suivant les auteurs, certaines mines situées en limite de ce district y sont parfois rattachées, parfois non.

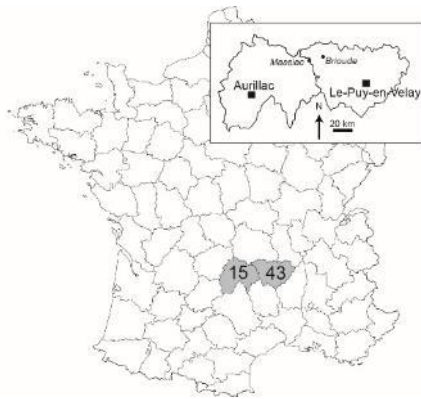


Figure 4. Carte de localisation du secteur d'étude. © V. Thiéry

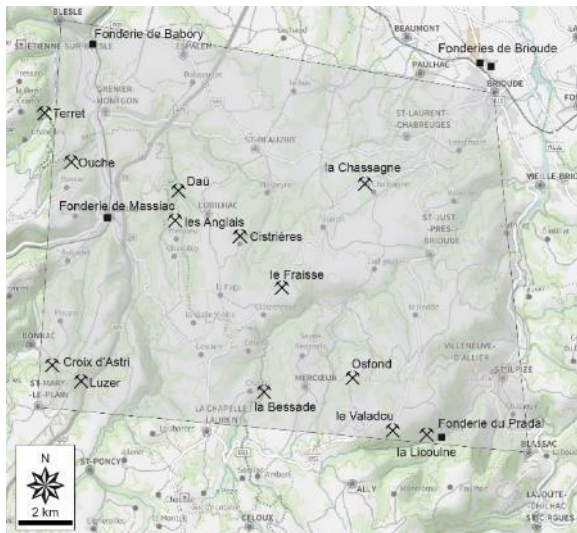


Figure 5. Localisation des principales mines et fonderies du district de Brioude-Massiac (limites traditionnelles approximatives en pointillés). Quelques mines situées plus au nord ne sont pas représentées ici (Marmaissat...) ainsi que la mine de Conche, plus à l'ouest. Fond topographique © IGN France Raster®.

3.1 Les minerais du district de Brioude-Massiac

Compte-tenu de l'importance des travaux miniers réalisés dans ce district, les paragenèses ont été bien étudiées (Bril, 1983; Périchaud, 1970; Roger, 1969). On peut en distinguer trois types :

- La paragenèse à stibine-berthiériste à gangue quartzeuse, la plus répandue (Daü, Ouche, la Bessade...), au sein de laquelle la quantité de berthiériste peut égaler celle de stibine,
- La paragenèse à stibine et sulfoantimoniures, à gangue quartzeuse, plus complexe et plus rare (Le Fraisse, Chazelle),
- La paragenèse à sulfoantimoniures et gangue barytique telle qu'observée à Ally et au filon des Anglais près de Daü.

Suivant les filons, la morphologie des minéralisations est plus ou moins variée : stibine massive à la Croix d'Astri, fines aiguilles à Luzer (Figure 6)... Les cristallisations des différentes espèces antimonifères sont bien connues depuis fort longtemps.

La métallogénie de ces gisements a été décrite par Bril (1982, 1985) qui décrit une première phase de minéralisations entre 300°C et 440°C, suivie d'une seconde phase de température moindre entre 100°C et 180°C. Les minéralisations ont été datées à 250 ± 10 Ma sur phyllosilicates (Bril et al., 1991).

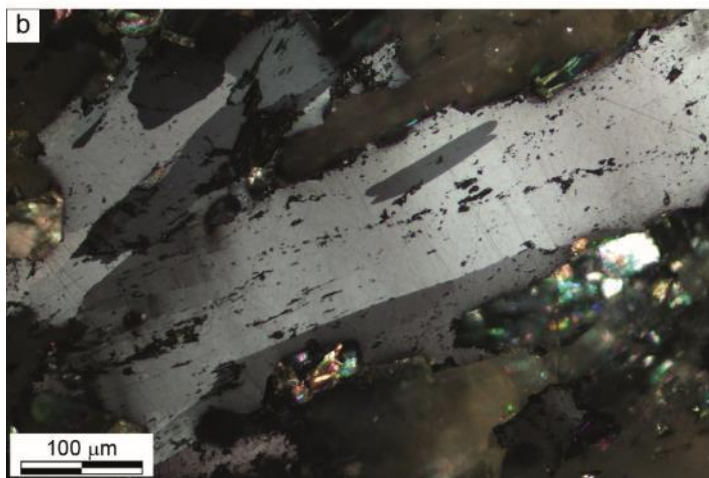
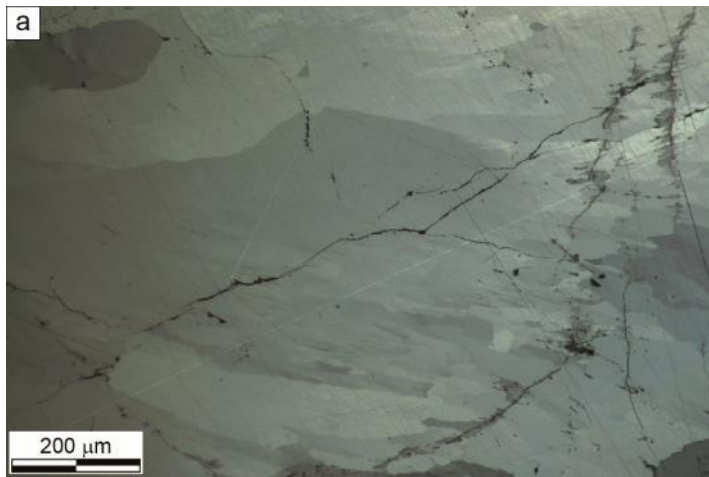


Figure 6. Microstructure de deux minerais du district de Brioude-Massiac vus en microscopie optique, lumière réfléchie, polariseurs croisés. a : la Croix-d'Astri, b : Luzer. © V. Thiéry, mars 2021.

3.2 Sites de traitement de minerai du district de Brioude-Massiac

Bien connu des géologues et des minéralogistes pour ses gisements d'antimoine, dont il fut au début du XX^e siècle le second producteur national après la Vendée, celui-ci fut également centre de traitement des minerais.

Bien que certains sites aient été réhabilités (mine et usines d'Ouche), partiellement voire totalement détruits (Babory, Brioude, Massiac) ou abandonnés (Terret), il est toujours possible d'effectuer des observations intéressantes. Des cartes postales anciennes permettent également de se représenter ce qu'étaient les usines (Figure 7).



Figure 7. Cartes postales anciennes illustrant les principales fonderies à Babory (haut gauche 1906, haut droit non daté), Brioude (non daté) et Massiac (1930). On notera l'erreur sur la carte de Brioude mentionnant « Chatellan » en lieu et place de « Chatillon ». © V. Thiéry.

La liste suivante, alphabétique, n'est certainement pas exhaustive dans la mesure où de petites usines de liquation ou de grillage n'ont pu laisser que peu de traces écrites :

- **La fonderie de Babory à Bleisle (43)**, Figure 7. Encore orthographié Baborey, Baborie ou Bas-Bory suivant les documents, ce site, situé à environ 6 km au nord de Massiac (15), est localisé en Haute-Loire le long de l'Allagnon. Il s'agit de l'usine emblématique d'Emmanuel Chatillon. Il s'installa sur les terres de son concurrent Emmanuel Basse-Vitalis, qui y possédait déjà une fonderie (Forestier et al., 1992; Guiollard, 2009). De nos jours les cheminées ont disparu ainsi que la majorité des installations industrielles (Figure 7). Fort heureusement, de rares clichés pris à l'intérieur de l'usine permettent de se donner une idée des conditions de travail qui y régnaient (Figure 8). On peut toutefois noter qu'il subsiste des murs dont les granulats sont des scories (Figure 9) : un exemple historique d'économie circulaire (Thiery et al., 2023) ! Un petit terribon de scories est également visible face aux anciennes usines, au bord de l'Allagnon.



La coulée du métal.



Coulée en lingotières.

La coulée du métal.
Par action du charbon sur l'oxyde d'antimoine condensé se forme l'antimoine métallique qui se rassemble sur la sole du four. Lorsque la quantité est suffisante, on perce le trou de coulée, situé au point le plus bas de la sole et on reçoit le métal liquide dans une poche.

Coulée en lingotières.
Le métal coulé dans la poche à la sortie du four de réduction est déversé dans les lingotières métalliques où, particularité curieuse, il est recouvert de sels fondus de façon à ménager un refroidissement lent. Ceci a pour but de faire apparaître en surface des arbo-



Les fours de réduction.

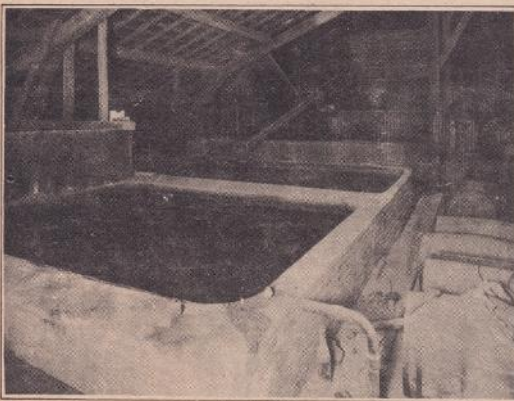


Grattage des lingots.

rescences qui n'ont, d'ailleurs, aucun rapport avec la pureté du métal.

Les fours de réduction.
Le sulfure d'antimoine qui constitue le minerai étant grillé, l'oxyde produit s'étant volatilisé et condensé, on reprend cet oxyde et on le soumet à l'action réductrice du carbone dans un four réverbère. Ainsi prend naissance l'antimoine.

Grattage des lingots.
Les lingots coulés sont vérifiés et grattés avant expédition. On enlève ainsi la couche de sel fondu qui a permis la cristallisation superficielle.
Vues prises à Blesles (Haute-Loire).



Bacs de refroidissement.

Bacs de refroidissement. — Les chambres de condensation de l'oxyde d'antimoine provenant du grillage du sulfure sont surmontées de bacs d'eau qui forment leurs toits. La température est ainsi abaissée. ~ La récolte d'oxyde d'antimoine. — L'oxyde con-



La récolte d'oxyde d'antimoine.



L'oxyde.

densé se rassemble au bas des appareils, en des points déterminés, au moyen de vis sans fin. L'ouvrier enlève l'oxyde pour le transport au four de réduction. ~ L'oxyde. — L'oxyde provenant des appareils de condensation, notamment des filtres, est ras-

Figure 8. Extrait d'un journal (non daté) présentant le traitement du minerai à la fonderie de Babory. © V. Thiéry.



Figure 9. Scories utilisées dans un mur de l'ancienne fonderie de Babory. © V. Thiéry, avril 2022.

- **Les fonderies de Brioude (43)**, Figure 7. Ces usines importantes ont complètement disparu de nos jours et peu d'iconographie nous est parvenue. De plus, la maigre bibliographie disponible à leur sujet est parfois contradictoire en ce qui concerne les années de fonctionnement. Enfin, la mention de leur localisation dans les documents historiques (« proche de la gare ») ne simplifie pas la reconnaissance de leur localisation exacte. En revanche, on peut noter qu'il subsiste des murs dont les granulats sont des scories (Figure 10), comme à Babory. La fonderie d'E. Chatillon au Reclus, vendue à la société Franco-Italienne, a fermé peu avant 1920 (Forestier et al., 1992; Grenier, 1936). Une autre usine, Giraud, fut édifée peu après dans le même secteur, elle fonctionna jusqu'en 1934.





Figure 10. Mur historique dans le quartier des fonderies de Brioude, réalisé en scories, et détail des éléments qu'il contient.
© V. Thiéry, avril 2022.

- **Les vestiges de Daü (15/43).** Bien connue des amateurs de minéraux de par la taille des cristaux de stibine qui y ont été décrits (Vialaron, 1999), la mine de Daü entre Massiac et Lubilhac a également été le lieu de traitement du minerai. De manière plus générale, cette mine a fait l'objet de descriptions historiques très intéressantes tant du point de vue de sa minéralogie que de sa métallurgie. On peut noter qu'au niveau du village historique de Daü, ruiné et remblayé, se trouvait une fonderie dont on peut encore, à l'heure actuelle, récolter des fragments de pots de liquation ainsi que leur contenu et diverses scories.
- **Les fours et l'aire de liquation du Valadou (43),** en contrebas de Ladignat-de-Mercœur. Notons que ceux-ci se situent également au sein de la concession de la Licoulne. Signalés par C. Vialaron (2021), ils sont difficiles d'accès. De nombreux fragments de pots de liquation, mêlés à des morceaux de charbon, sont visibles le long d'un petit ruisseau en contrebas des travaux miniers (Figure 11).

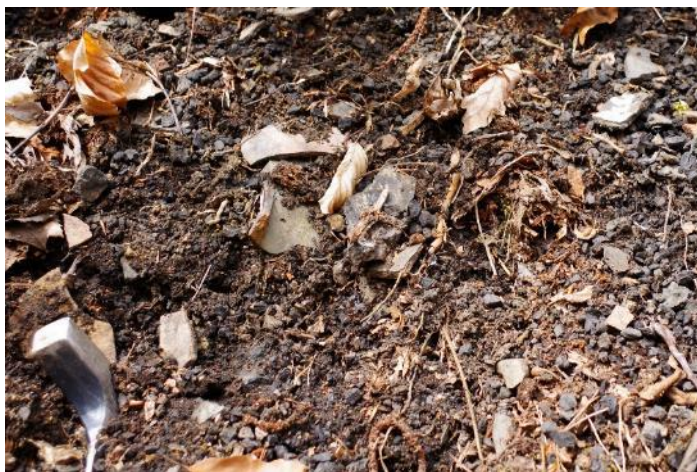


Figure 11. Abondance des fragments de pots de liquation, mêlés à des résidus de charbon, dans un déblai en contrebas de la mine de la Licoulne. © V. Thiéry, avril 2022.

- **La fonderie de la Licoulne (le Pradal, 43)** est également située en contrebas de Ladignat (Mercœur), au fond d'une petite vallée accessible depuis Saint-Ilpize. Cette fonderie relativement importante est mentionnée dans divers comptes-rendus des travaux des ingénieurs des mines (1844, p. 110). Le minerai y était liquaté dans des

pots dits à boulets, ce terme désignant les pots inférieurs sphériques dans lesquels le crude prenait ainsi la forme d'un boulet (Barreswil & Girard, 1863, Dictionnaire de chimie industrielle, tome troisième, p. 120). En 1875, Emmanuel Chatillon (voir encadré) y installe une fonderie consistant en trois fours à réverbère (Forestier et al., 1992) où il pratique la métallurgie de l'antimoine grâce à l'ajout de fer pour fixer les émanations sulfureuses (voir § 2) . Il ne reste que des ruines (Figure 12).



Figure 12. Vestiges de la fonderie de la Licoulne au Pradal (43). © V. Thiéry, janvier 2023.

- **Les fonderies de Massiac** (Figure 7) ont été créées à l'aube du XIX^e siècle. De nos jours, le site industriel est occupé par l'usine Air Products mais certains bâtiments semblent issus des anciennes fonderies. On peut échantillonner des scories dans les berges de l'Allagnon.
- **Terret (15/43) : mine et fonderie** (Figure 13). Ce petit site présente l'avantage de regrouper des vestiges miniers (on devine les entrées de galeries et la base d'un chevalement) et métallurgiques (four à réverbère parfaitement conservé, ainsi que sa cheminée). Tout comme à Babory et à Brioude, on peut noter l'emploi de scories comme granulat dans un bâtiment adossé.



Figure 13 a : le four de Terret. © V. Thiéry, avril 2022. b : intérieur du four de Terret. © V. Thiéry, avril 2022.

4 Caractérisation des scories et résidus métallurgiques

Compte tenu de la réintroduction dans le four de scories issues des cycles précédents (Thiéry, 1947; Forestier et al., 1992), il est difficile d'assigner les scories prélevées sur les sites

mentionnés ci-dessus à une étape précise de la métallurgie. Ce sont des matériaux hétérogènes et complexes. Les fragments issus de pots de liquation sont en revanche typiques car ils n'ont subi qu'une étape de chauffage pour faire fondre la stibine.

4.1 Matériaux et méthodes

Les résultats présentés ici sont le résultat d'une approche tant bibliographique, de terrain, qu'expérimentale. Quatre campagnes de terrain ont été menées (mars 2021, avril 2021, avril 2022, janvier 2023). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre (Bruker D2 avec détecteur Lynxeye, anticathode au Cu), par fluorescence des rayons X sur poudre compressée (Bruker S8), en lames minces par microscopie optique (Leica DMR XP et Zeiss Axiozoom) et au MEB sur lames minces/sections polies (MEB S-4300SE/N, Hitachi High-Technologies corporation, Tokyo, Japan) équipé d'un détecteur EDS Ultradry (Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA).

4.2 Les résidus issus de la métallurgie par liquation

4.2.1 Minéralogie et microstructure du contenu des pots de liquation de Daü

L'aspect macroscopique est très hétérogène (Figure 14). On distingue visuellement des blocs de minerai ayant été chauffés, cimentés par une matrice jaunâtre très friable.



Figure 14. Contenu entier d'un pot de liquation, Daü. Avril 2022.

L'analyse DRX met en évidence que le quartz est majoritaire. La stibine est également largement présente dans l'échantillon du pot complet. On note également la présence de deux pics vers 23° et 26° qui sont proches de ceux d'une autre structure de Sb_2S_3 différente de celle de la stibine (Arun & Vedeshwar, 1996). Pour celui-ci, outre la lépidocrocite, on peut noter la présence d'oxydes d'antimoine. Ceci est cohérent avec l'évolution en température de Sb_2S_3 dans un pot de liquation. En effet, l'oxydation de ce minéral est complexe (Živković et al., 2002). La sénarmontite Sb_2O_3 apparaît à des températures de l'ordre de 450°C .

4.2.2 Les reliques de liquation du Valadou

Les résidus de minerai associés aux fragments de pots de liquation en contrebas de Ladignat permettent d'observer le comportement de la stibine lors du chauffage.

Celle-ci présente des bords aux contours irréguliers (Figure 15a) et on peut observer, pris dans la gangue, des fantômes d'aiguilles de stibine sous forme de prismes évidés dans le quartz (Figure 15b).

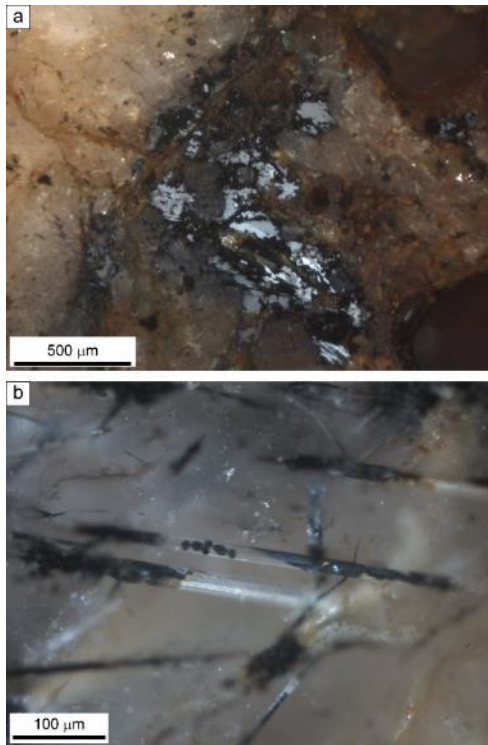


Figure 15. Le Valadou : reliques de minerai chauffé dans des pots de liquation. a : cristaux corrodés de stibine dans leur matrice quartzreuse. b: cavités laissées par la fusion de la stibine, on devine des gouttelettes dans la partie tubulaire évidée. Section polie, lumière réfléchi, polariseurs croisés.

4.3 Scories issues des procédés pyrométallurgiques

4.3.1 Géochimie

Quelques échantillons de Terret et de Babory ont fait l'objet d'analyses chimiques par fluorescence des rayons X sur poudres compactées. Ils ont une teneur très importante en SiO_2 , qui s'explique par la présence abondante de reliques de quartz issues du minerai brut. Il est ainsi difficile de donner une signification à la géochimie sur échantillon totaux compte-tenu de la complexité de leur microstructure, d'où l'étude spécifique sur la partie vitreuse menée ci-dessous. En revanche, un échantillon de Terret a une teneur très élevée en Sb_2O_3 , qui atteignent jusqu'à 7,57 % (75 700 ppm !). Toutefois, ces analyses chimiques n'indiquent en rien la nature des phases porteuses de l'antimoine, qui exigerait une étude minéralogique et pétrographique approfondie.

4.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines présentes dans les scories par DRX met en évidence un certain nombre de composés de haute température. Sur la base des polymorphes de la silice (SiO_2) on peut séparer les scories ainsi :

- La trydimite est présente à Massiac, indiquant une température de formation supérieure à 870°C ,

- La cristobalite est présente au Pradal et à Babory, ce qui indique une température de formation supérieure à 1470°C.

L'échantillon de la Licoulne – le Pradal présente une minéralogie simple coexistant avec une phase amorphe qui se manifeste sous la forme d'un halo de base bien visible sur le diffractogramme. Ceci est cohérent avec l'aspect visuel de l'échantillon. On y observe du quartz et une phase de haute température, KAlSiO_4 , décrite expérimentalement par ailleurs (Cook et al., 1977). Notons qu'il contient encore suffisamment d'antimoine natif pour que celui-ci soit détectable en DRX ; cette observation est confirmée au MEB (Figure 18c).

4.4 Pétrographie

4.4.1 Aspect macroscopique

Qu'il s'agisse de Babory, Brioude, Massiac ou Terret, les scories ont un aspect très similaire à celui d'une roche volcanique scoriacée, bulleuse (Figure 16). Elles peuvent être très sombres ou au contraire présenter des teintes dans le rouge. Parfois, elles sont recouvertes d'une pellicule brillante. Ce sont des matériaux très friables. On peut noter la préservation de reliques de minerai ayant été transformé par l'action de la température au sein de la partie scoriacée ; celles-ci sont blanchâtres, de quelques centimètres à la taille du poing (Figure 16a). Au Pradal en revanche les échantillons sont d'aspect très différent : la fraction fondue qui lie les reliques de minerai est noire, très brillante (Figure 16d).

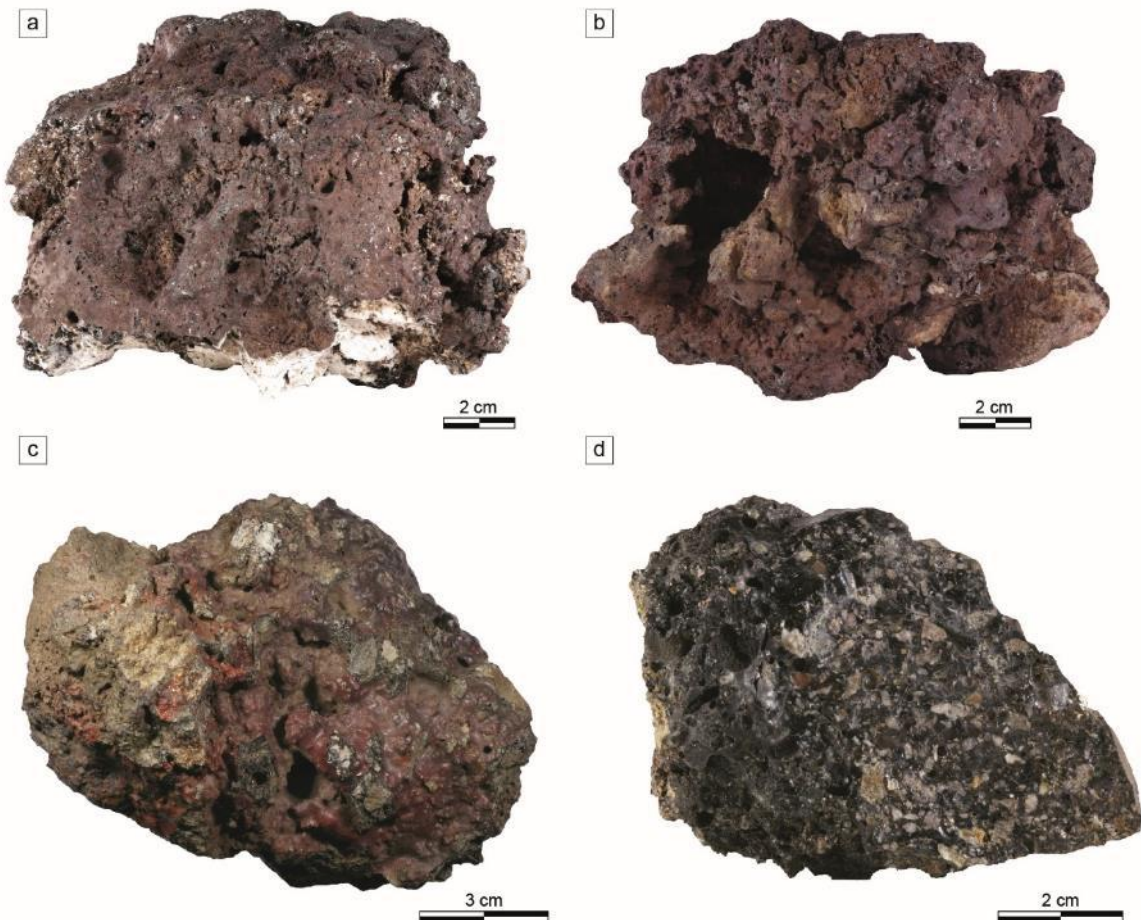


Figure 16. a et b : scories de Babory, c : scorie de Massiac, d : scorie du Pradal. Avril 2021.

4.4.2 Microstructures

Le point commun à tous les échantillons est la présence de reliques de minerai transformé par la température, cimentées par une matrice plus ou moins amorphe, dans laquelle des phases de haute température sont présentes. Les lames minces révèlent cette hétérogénéité.

La croûte brillante que l'on peut observer sur certains échantillons (Figure 9) forme un fin liseré bien visible en lame mince, dont la microstructure est différente de la trame générale de la scorie.

Les microstructures sont particulièrement spectaculaires (Figure 17). On pourra observer, comme par exemple à Massiac (Figure 17a & b), la croissance de cristaux de tridymite dans la fraction fondue des scories. Au cœur des reliques de minerai, la transformation du quartz en cristobalite génère une microstructure en tuiles caractéristique. La fraction fondue contient fréquemment du spinelle qui peut prendre un aspect spectaculaire comme à Terret (Figure 17 c & d) où il souligne les mouvements de la fraction fondue. Dans cette localité, le spinelle forme des octaèdres parfaits (Figure 17 d) alors qu'à Babory par exemple il forme des cristaux en trémie à aspect dendritique (Figure 17 e). À Pradal, la scorie, très riche en verre, consiste essentiellement en des reliques de quartz arrondis dans une trame amorphe à texture de flux (Figure 17 f).

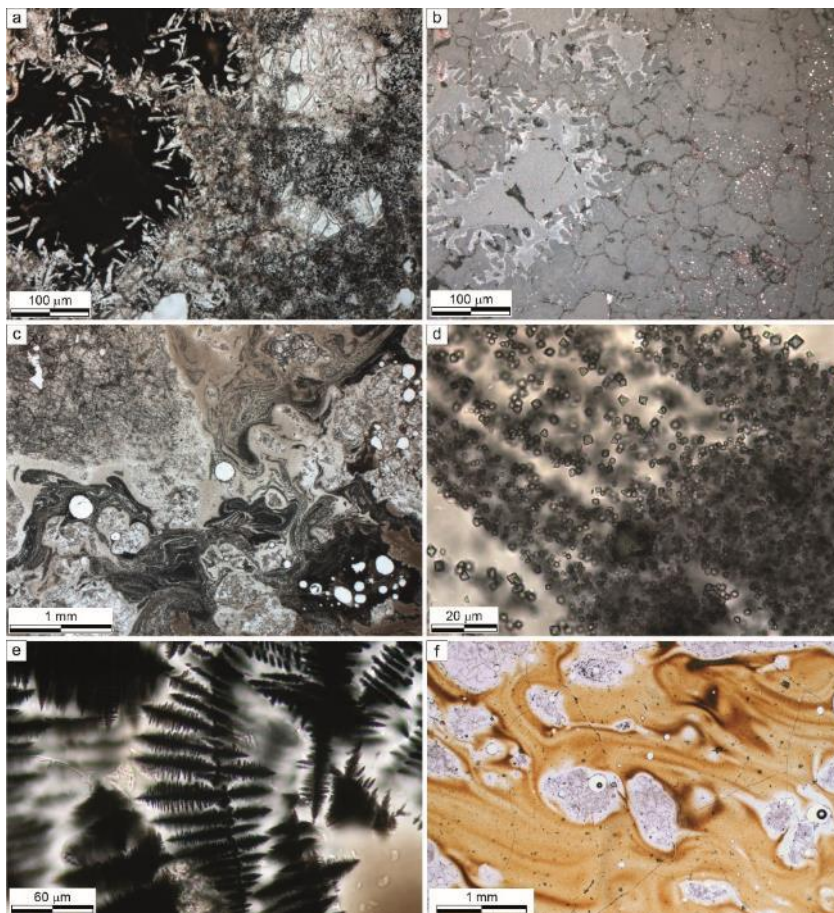


Figure 17. Microstructures de scories : Massiac (a : lumière transmise polarisée non analysée, b : lumière réfléchie non analysée) ; Terret (c et d lumière transmise polarisée non analysée) ; Babory (e, lumière transmise polarisée non analysée) et Pradal (f, lumière transmise polarisée non analysée).

L'étude au MEB-BSE permet de compléter l'étude de la microstructure en permettant d'aller observer certains détails inobservables en microscopie optique, ou en gagnant en contraste entre les phases (Figure 18). En a, dans un échantillon de Massiac, on observe l'abondance de billes de sulfure de fer très brillantes, de polymorphes de SiO_2 en gris sombre (tridymite en baguettes, reliques de quartz en plages arrondies) dans la matrice amorphe (gris plus clair). En b, à très fort grossissement, on distingue que le verre regorge de myriade de cristaux de spinelle en trémie. En c, dans un échantillon du Pradal, une bille aplatie d'antimoine natif est ceinturée à ses extrémités par des reliques de Sb_2S_3 . La texture de flux déjà bien observée en microscopie optique (Figure 17 f) est également bien nette au MEB (Figure 18 e), indiquant des variations de composition chimique. Toutes ces observations de cristallisations de phases complexes figées sont très similaires à ce qui a déjà pu être décrit dans la métallurgie historique du plomb (Ettler et al., 2009).

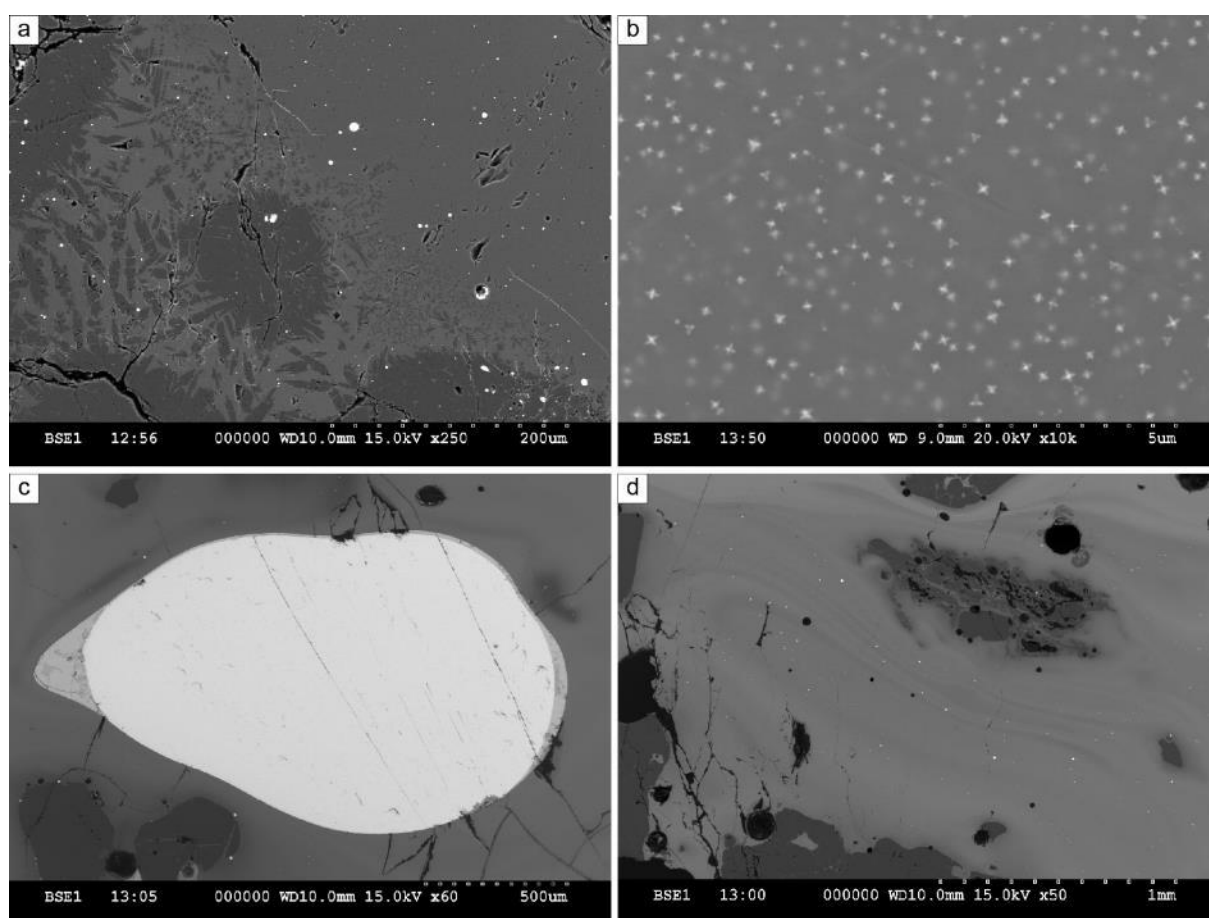


Figure 18. Microstructures au MEB en mode BSE. a et b : Massiac, c, d : le Pradal. Voir description dans le texte.

5 Conclusion et perspectives

Cette étude s'est intéressée à la caractérisation de scories issues de la métallurgie de l'antimoine, qui sont relativement peu décrites dans la littérature scientifique. Leur éventuelle teneur résiduelle en Sb peut en faire un déchet potentiellement valorisable à l'heure de l'économie circulaire. Mais ce sont avant tout des objets patrimoniaux marqueurs d'une époque révolue : celle de l'activité minière et métallurgique dans le district de Brioude-

Massiac. Notons que d'autres fours/aires de liquation ont pu fonctionner sans avoir laissé de traces écrites ; leurs résidus sont similaires à ce qui a pu être décrit ici. Ainsi, dans le cadre de cette étude, à Mercœur, des fragments de pots de liquation ont pu être échantillonnés ; à Cistrières près de Lubilhac des scories ont été observées à proximité des anciens puits d'extraction du minerai...

6 Références

- ANDERSON, C. G. (2012). The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde - Geochemistry* **72**, **Supple**, 3–8.
- ARUN, P. & VEDESHWAR, A. G. (1996). On the structure of stibnite (Sb₂S₃). *Journal of Materials Science* **31**, 6507–6510.
- BLAZY, P. & HERMANT, V. (2015). Métallurgie extractive de l'antimoine. *Techniques de l'Ingénieur M* **375**, 1–15.
- BRIL, H. (1982). Fluid inclusions study of Sn–W–Au, Sb– and Pb–Zn mineralizations from the Brioude-Massiac district (French Massif Central). *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* **30**, 1–16.
- BRIL, H. (1983). Étude métallogénique des minéralisations à antimoine et associées du district de Brioude-Massiac (Massif central français) : conditions géochimiques de dépôt ; implications génétiques. *Annales de la faculté des sciences de l'Université de Clermont* **77**, 340.
- BRIL, H. (1985). Conditions de stabilité des sulfures dans les filons de haute température du district de Brioude-Massiac (Massif Central français). *Bulletin de Minéralogie* **108**, 161–171.
- BRIL, H., BONHOMME, M. G., MARCOUX, E. & BAUBRON, J. C. (1991). Ages K/Ar des minéralisations de Brioude-Massiac (W-Au-As-Sb; Pb-Zn), Pontgibaud (Pb-Ag; Sn), et Labessette (As-Pb-Sb-Au): Place de ces districts dans l'évolution géotectonique du Massif central français. *Mineralium Deposita* **26**, 189–198.
- COOK, L. P., ROTH, R. S., PARKER, H. S. & NEGAS, T. (1977). The system K₂O-Al₂O₃-SiO₂. Part 1. Phases on the KAlSiO₄-KAlO₂ join. *American Mineralogist* **62**, 1180–1190.
- COURTIN-NOMADE, A., RAKOTOARISOA, O., BRIL, H., GRYBOS, M., FORESTIER, L., FOUCHER, F. & KUNZ, M. (2012). Weathering of Sb-rich mining and smelting residues: Insight in solid speciation and soil bacteria toxicity. *Chemie der Erde - Geochemistry* **72**, 29–39.
- ETTLER, V., JOHAN, Z., BEZDIČKA, P., DRÁBEK, M. & ŠEBEK, O. (2009). Crystallization sequences in matte and speiss from primary lead metallurgy. *European Journal of Mineralogy* **21**, 837–854.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & CHEN, Y.-W. (2002a). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* **57**, 125–176.

- (2002b). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* **59**, 265–285.
- FILELLA, M., BELZILE, N. & LETT, M.-C. (2007). Antimony in the environment: A review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Science Reviews* **80**, 195–217.
- FORESTIER, F. H., VIALARON, C. & BAUD, C. (1992). La famille Chatillon: exploitation et métallurgie de l'antimoine. In *Almanach de Brioude*, pp. 119–152.
- GRENIER, M. (1936). Notice sur l'antimoine. Ses mines d'Auvergne - Son emploi. *Almanach de Brioude et de son arrondissement* 137–162.
- GUIOLLARD, P. C. (2009). 'L'industrie minière de l'antimoine et du tungstène : émergence, prospérité et disparition des exploitations de France métropolitaine aux XIXe et XX siècles'.
- HAUPTMANN, A. (2020). *Archaeometallurgy - Materials Science Aspects*.
- PERICHAUD, J. J. (1970). 'Les gisements métalliques du district à antimoine de Brioude-Massiac (Massif Central français)'. Clermont-Ferrand.
- PICOT, A. & NARBONNE, J. F. (2011). L'antimoine, un toxique mythique toujours méconnu. *L'actualité chimique* **351**, 53–58.
- ROGER, G. (1969). Sur la minéralogie et le mode de gisement des filons à antimoine du district de Brioude-Massiac (Haute-Loire, Cantal), Massif central français. *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie* **92**, 76–85.
- SALIHOGU, G. (2014). Immobilization of antimony waste slag by applying geopolymerization and stabilization/solidification technologies. *Journal of the Air & Waste Management Association* **64**, 1288–1298.
- SH, T., LIU, C.-Q. & FENG, C. (2012). Solubility, toxicity and sorption of antimony from smelter release. *Journal of Geochemical Exploration* **118**, 14–18.
- THIERY, P. (1947). L'antimoine - Aperçu sur l'industrie minière et métallurgique de l'antimoine. *Annales des Mines* **11–12**, 61–105.
- THIERY, V., CHEDREWIH, M., ROLLINSON, G., RAMOS, V. & ANDERSEN, J. (2023). Slags from roasting of antimony ore in the Brioude-Massiac (France) area used as aggregates: An early example of circular economy. *Journal of Microscopy* **n/a**. <https://doi.org/10.1111/jmi.13231> (Accessed October 9, 2023).
- VIALARON, C. (1993). *L'antimoine dans le département de la Haute-Loire*.
- (1999). *Un gisement célèbre en France : La Mine d'Antimoine de Daü (Haute-Loire)*.
- (2021). *Les mines d'antimoine en Haute-Loire*.

ŽIVKOVIC, Ž., ŠTRBAC, N., ŽIVKOVIC, D., GRUJICIC, D. & BOYANOV, B. (2002). Kinetics and mechanism of Sb₂S₃ oxidation process. *Thermochimica Acta* **383**, 137–143.