

La lulzacite, $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$, un nouveau phosphate de strontium (Saint-Aubin- des-Châteaux, Loire-Atlantique, France)

Yves Moëlo^{a*}, Bernard Lasnier^b, Pierre Palvadeau^a, Philippe Léone^a, François Fontan^c

^aLaboratoire de chimie des solides, Institut des matériaux Jean-Rouxel, UMR CNRS 6502, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France

^bLaboratoire de gemmologie, université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 9208, 44322 Nantes cedex 3, France

^cLaboratoire de minéralogie et de cristallographie, UMR 55-63, université Paul-Sabatier, 39, allées Jules-Guesde, 31400 Toulouse, France

Reçu le 11 octobre 1999 ; accepté le 31 janvier 2000

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Lulzacite, $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$, a new strontium phosphate (Saint-Aubin-des-Châteaux, Loire-Atlantique, France).

Lulzacite, $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$, is a new mineral from Ordovician quartzites at Saint-Aubin-des-Châteaux (Loire-Atlantique, France). It occurs in veins of quartz and siderite, with pyrite, apatite and goyazite. Greyish-green colour; Mohs hardness: 5.5–6. Optically biaxial negative: $n_p = 1.654$, $n_m = 1.674$ and $n_g = 1.684$. Distinctly pleochroic: brown-yellow to light blue-violet. Triclinic $P\bar{1}$, $a = 5.457(1)$, $b = 9.131(2)$, $c = 9.769(2)$ Å, $\alpha = 108.47(3)^\circ$, $\beta = 91.72(3)^\circ$, $\gamma = 97.44(3)^\circ$, $V = 456.5(2)$ Å³, $Z = 1$. Strongest X-ray diffraction lines (d (Å), I_{obs} , hkl): 4.47 (41, 02 $\bar{1}$), 3.591 (50, 111), 3.218 (100, 1 $\bar{2}$ 2), 3.132 (62, 120), 3.016 (56, 1 $\bar{2}$ 2), 2.878 (42, 03 $\bar{2}$), 2.812 (62, 11 $\bar{3}$), 2.653 (44, 1 $\bar{3}$ 2), 2.634 (43, 013). $D_{\text{mes}} = 3.55$, $D_{\text{calc}} = 3.58$. Electron probe microanalysis (wt. %): SrO 21.79, BaO 1.20, FeO 16.13, MgO 2.97, Al₂O₃ 19.16, P₂O₅ 28.50, V₂O₅ 0.64, H₂O (TGA) 10.29; total = 100.68%. Structural formula (according to the crystal structure): $(\text{Sr}_{0.96}\text{Ba}_{0.04})_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}_{0.63}\text{Mg}_{0.37})_2\text{Al}_4[(\text{P}_{0.98}\text{V}_{0.02})\text{O}_4]_4(\text{OH})_{10}$; ideally: $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$. Isotypic with jamesite (lead arsenate). Named in honour of Y. Lulzac, who discovered the species. © 2000 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

lulzacite / new mineral / phosphate / strontium / Ordovician / France

Résumé – La lulzacite, $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$, est un nouveau minéral découvert dans des quartzites ordoviciennes à Saint-Aubin-des-Châteaux (Loire-Atlantique, France). Elle se trouve dans des filonnets de quartz et de sidérite, avec pyrite, apatite et goyazite. Couleur : gris verdâtre sombre ; dureté (Mohs) : 5,5–6. Biaxe négatif : $n_p = 1,654$, $n_m = 1,674$ et $n_g = 1,684$; pléochroïsme distinct brun-jaune à violet-bleu pâle. Triclinique $P\bar{1}$, $a = 5,457(1)$, $b = 9,131(2)$, $c = 9,769(2)$ Å, $\alpha = 108,47(3)^\circ$, $\beta = 91,72(3)^\circ$, $\gamma = 97,44(3)^\circ$, $V = 456,5(2)$ Å³, $Z = 1$. Raies principales du diagramme de poudre (d (Å), I_{obs} , hkl) : 4,47 (41, 02 $\bar{1}$), 3,591 (50, 111), 3,218 (100, 1 $\bar{2}$ 2), 3,132 (62, 120), 3,016 (56, 1 $\bar{2}$ 2), 2,878 (42, 03 $\bar{2}$), 2,812 (62, 11 $\bar{3}$), 2,653 (44, 1 $\bar{3}$ 2), 2,634 (43, 013). $D_{\text{mes}} = 3,55$, $D_{\text{calc}} = 3,58$. Analyses à la microsonde électronique (% poids) : SrO 21,79 ; BaO 1,20 ; FeO 16,13 ; MgO 2,97 ; Al₂O₃ 19,16 ; P₂O₅ 28,50 ; V₂O₅ 0,64 ; H₂O (ATG) 10,29 ; total = 100,68 %. Formule structurale (d'après la structure cristalline) : $(\text{Sr}_{0,96}\text{Ba}_{0,04})_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}_{0,63}\text{Mg}_{0,37})_2\text{Al}_4[(\text{P}_{0,98}\text{V}_{0,02})\text{O}_4]_4(\text{OH})_{10}$. Formule idéale : $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$. Isotype de la jamesite (arséniate de plomb). Nommé en l'honneur de Y. Lulzac, découvreur de l'espèce. © 2000 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

lulzacite / nouveau minéral / phosphate / strontium / Ordovicien / France

* Correspondance et tirés à part : moelo@cnsr-immn.fr

Abridged version

Among natural phosphates (~ 350 mineral species), only 22 contain strontium as an intrinsic constituent (*table 1*). Descriptive mineralogy, performed by Y. Lulzac (formerly mining geologist of the French geological survey, BRGM) in a quartzite quarry at Saint-Aubin-des-Châteaux (Loire-Atlantique region, France), led to the discovery of a new strontium phosphate. This new mineral species has been approved by the vote No. 98–039 of the IMA Commission (CNMMN), together with the name, lulzacite, in honour of its discoverer. Type samples have been deposited at the Mineralogical Museum of the École des Mines in Paris (No. 46 438), the Museum national d'histoire naturelle in Paris (No. 198.161), as well as the Collection de minéralogie de la Sorbonne (Paris University).

1. Geography and geology

Saint-Aubin-des-Châteaux is located 8 km west of Châteaubriant (Loire-Atlantique, France; *figure 1*). Geographical coordinates of the quarry are: $x = 1^{\circ}29'20''$ west, $y = 47^{\circ}42'50''$ north, altitude is close to 35 m. Quartzite forms a sequence of decimetric beds within Armorican sandstones (Lower Ordovician O2b, or Arenig [3, 4]). In the lower southwest part of the quarry, appears a micro-crystalline limestone level about 1-m thick, enriched in pyrite and organic matter. Pyrite is abundant locally and this iron-bearing level likely corresponds to a lateral extension of the regional stratiform iron-ore of Ordovician age (ore-bearing level A [9]).

2. Mineralogy

Veinlets (a few centimetres thick), filled mainly by quartz, siderite and recrystallised pyrite, with traces of sphalerite and galena, occur at the contact between quartzite and pyrite-rich limestone. Within these veinlets, phosphates are irregularly distributed; lulzacite generally forms anhedral, greyish-green aggregates, up to several centimeters in length. Well developed crystals were observed rarely (*figure 2*). Goyazite is less abundant, forming grains (millimetric in size) with a light purple colour. Milky apatite, more frequent, is generally not associated with lulzacite and goyazite; aggregates of apatite included in siderite can be easily distinguished from quartz due to strong fluorescence in UV light. A metallographic study revealed some marcasite and pyrrhotite together with pyrite. In the quarry, a quartzite block showed a vein (centimetric in size) of massive lead-sulfosalts (bournonite and boulangerite) associated with sphalerite, minor galena and traces of chalcopyrite. Pyrite from this deposit was studied previously by TEM [2].

The first stage of vein filling presents the following sequence: lulzacite and pyrite, then siderite, and finally quartz. Later, during a minor fracturation stage

appeared goyazite, apatite and finally calcite. Under the microscope, lulzacite is well crystallized, but with many defects and micro-inclusions, and late calcite veinlets (*figure 3*).

3. Physical properties

Macroscopically, massive lulzacite is dark greyish-green to yellowish-green; using an optical microscope, it is olive-green, with some greyish-blue areas. The diffuse reflectance spectrum obtained directly with a microphotometer (Leica MPV-SP) on a fresh surface under the microscope (*figure 4*) indicates a transparency window from 470 to 700 nm, with a small absorption band around 610 nm. The dominant wavelength is green (515 nm). Inversely, goyazite presents a strong absorption between 500 to 700 nm, with a transparency window centred around 440 nm, which explains the observed violet-purple colour.

Lulzacite is biaxial negative, with $n_p = 1.654$, $n_m = 1.674$ and $n_g = 1.684$ ($\lambda = 589$ nm). Angle $2V$ between 45 and 65°; distinct dispersion $r < v$; compatibility index, $1 - (k_p/k_c) = 0.045$, is good, according to Mandarino [8]. A distinct pleochroism, from brown-yellow to pale blue-violet, is observed. Measured density in diluted Clérical liquor is 3.55, to be compared to the calculated density (3.58) from the structural formula. Mohs hardness is 5.5–6; no cleavage was observed. Lulzacite slightly dissolved in hot nitric acid, but is relatively inert in hydrochloric acid.

Figure 5 gives the Raman spectrum of lulzacite from 100 to 1 300 cm^{-1} . The main Raman bands are at 989 cm^{-1} (very strong), and at 842, 568 and 505 cm^{-1} (strong).

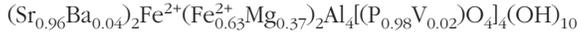
4. Crystallography

Generally occurring as aggregates of anhedral crystals, lulzacite rarely presents euhedral crystals (up to 4 mm; *figure 2*) at the contact with quartz or siderite. A fragment of such a crystal has been used for the crystal structure study [7]. It showed a triclinic symmetry $\bar{P}1$, with the unit cell: $a = 5.455$, $b = 9.118$, $c = 9.769$ Å, $\alpha = 108.48^\circ$, $\beta = 91.62^\circ$, $\gamma = 97.38^\circ$, $V = 455.79$ Å³, $Z = 1$. *Table II* gives the X-ray powder diagram indexed to this unit-cell. In the crystal structure [7], five independent octahedral sites were distinguished: 1 Fe, 1 (Fe, Mg) and 3 Al. Along b , there are alternatively rows of trimers (1 Al sandwiched by 2 (Fe, Mg)), and chains of single Fe and Al pair parallel to a . A fifth type of octahedra (Al) cross-connects these rows and chains in a 3-D organisation.

5. Chemical composition

The TGA revealed a unique peak at 680 °C due to OH groups, with a mass loss of 8.5 wt. %. Taking into account the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , this weight loss corresponds to a H_2O content of 10.29 wt. %. Electron

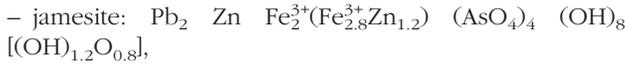
probe microanalysis (*table III*), together with the crystal structure study [7], gives the following structural formula:



(with $Z = 1$). The ideal structural formula is: $\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$. In lulzacite, Fe^{2+} is thus the major cation in the mixed (Fe, Mg) site. Some trivalent iron could also be present, as minor colour changes have been observed.

6. Isotypy with the arsenate jamesite

When submitted to the CNMMN–IMA, the comparison within the group of phosphates, arsenates and vanadates [6] showed there was a strong similarity (*table IV*) of the unit-cell of lulzacite with that of jamesite, $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{Fe}^{3+}_5\text{O}_4(\text{AsO}_4)_5$ [5]. The recent determination of the crystal structure of jamesite [1] confirmed that these two species are isotypic:



– lulzacite: $\text{Sr}_2 \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2 \text{Al}_4 (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_{10}$.

More details will be given in the description of the crystal structure of lulzacite [7].

7. Conditions of formation

The formation of this strontium compound is probably due to a pre-existing Sr anomaly at the limestone level, which strictly controls the distribution of lulzacite. This limestone, enriched in organic matter and pyrite, could concentrate phosphorus too, like the regional iron-ore level A (0.5–0.6 wt. % P [9]). Furthermore, carbonate could be a source of strontium. The geological evolution (diagenesis, Hercynian metamorphism and tectonics) led to the recrystallization of limestone, and remobilization of minor elements (Sr, P, Fe) in adjacent fractures (lulzacite deposition by lateral secretion). Later, during another tectonic stage, a new hydrothermal solution favoured first the selective leaching of iron (destabilization of lulzacite, and goyazite deposition), followed by the leaching of strontium (apatite deposition).

1. Introduction

Le groupe des phosphates (s.s.), qui comprend à ce jour près de 350 espèces minérales naturelles, ne présente que 22 composés impliquant le strontium comme élément constitutif (*tableau I*). Au cours d'un examen attentif des minéraux recueillis dans une carrière de quartzite de la commune de Saint-Aubin-des-Châteaux

(Loire-Atlantique, France), Yves Lulzac, géologue minier (en retraite) de la division « Massif armoricain » du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM), a mis en évidence un nouveau phosphate de strontium. L'étude de ce minéral a montré qu'il s'agissait d'une espèce minérale nouvelle, soumise pour validation à la Commission des nouveaux minéraux (CNMMN) de l'IMA, qui l'a approuvée (vote n° 98–039, novembre

Tableau I. Phosphates naturels de strontium.

Table I. Natural strontium-bearing phosphates.

Espèce	Formule structurale	Symétrie	Groupe
Belovite-(Ce)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce},\text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$	hexagonale	apatite
Fermorite	$(\text{Ca},\text{Sr})_5(\text{AsO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	hexagonale	apatite
Fluorcapthite	$\text{Ca}(\text{Sr},\text{Na},\text{Ca})(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$	hexagonale	apatite
Strontium-apatite	$(\text{Sr},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$	hexagonale	apatite
Benanite	$\text{SrFe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$	rhomboédrique	crandallite
Goyazite	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$	rhomboédrique	crandallite
Lusungite	$(\text{Sr},\text{Pb})\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$	rhomboédrique	crandallite
Svanbergite	$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	hexagonale	beudantite
Hinsdalite	$(\text{Pb},\text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	hexagonale	beudantite
Attakolite	$(\text{Ca},\text{Sr})\text{Mn}^{2+}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_4[(\text{Si},\text{P})\text{O}_4]\text{H}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$	monoclinique	
Bjarebyite	$(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$	monoclinique	
Boggildite	$\text{Sr}_2\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)\text{F}_9$	mon./tric.	
Crawfordite	$\text{Na}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	monoclinique	
Daqingshanite-(Ce)	$(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_3(\text{Ce},\text{La})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_{3-x}(\text{OH},\text{F})_x$	hexagonale	
Deloneite-(Ce)	$\text{NaCa}_2\text{Sr}_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_3\text{F}$	trigonale	
Goedkenite	$(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	monoclinique	brackebuschite
Nastrophite	$\text{Na}(\text{Sr},\text{Ba})(\text{PO}_4)\cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	cubique	
Olgite	$\text{Na}(\text{Sr},\text{Ba})(\text{PO}_4)$	hexagonale	
Palermoite	$(\text{Sr},\text{Ca})(\text{Li},\text{Na})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$	orthorombique	
Rimkorolgitte	$(\text{Mg},\text{Mn})_5(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})(\text{PO}_4)_4\cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	orthorombique	
Strontiowhitlockite	$\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$	rhomboédrique	whitlockite
Yoshimuraite	$(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{TiMn}_2^{2+}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4,\text{SO}_4)(\text{OH},\text{Cl})$	triclinique	

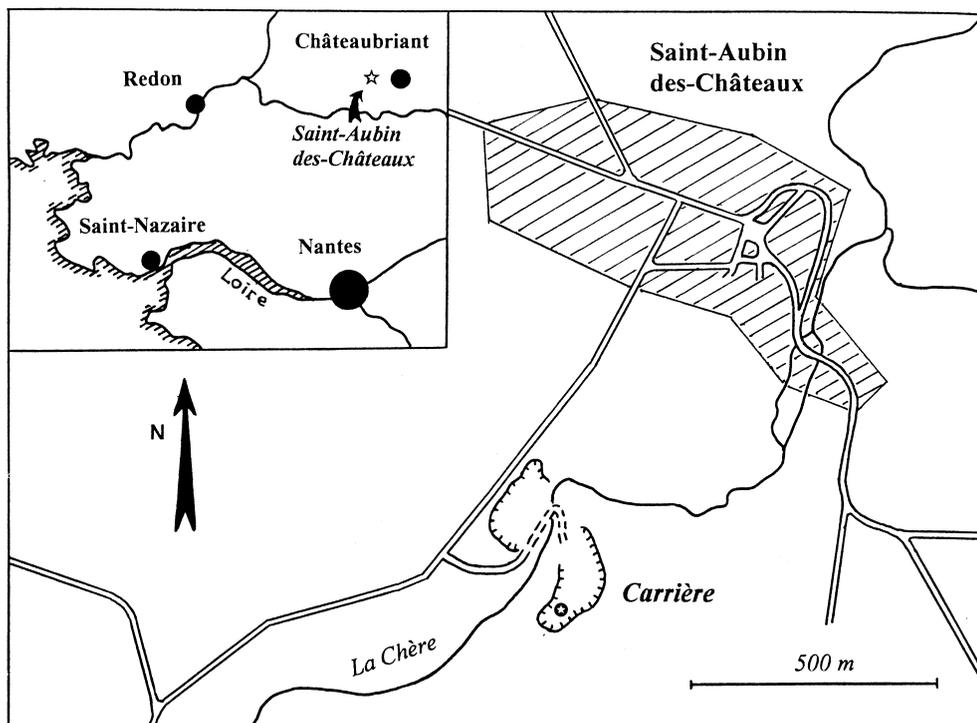


Figure 1. Localisation géographique de la carrière de quartzite de Saint-Aubin-des-Châteaux. L'étoile blanche sur fond noir (partie sud-ouest de la carrière) indique la zone d'échantillonnage.

Figure 1. Geographical location of quartzite quarry of Saint-Aubin-des-Châteaux. White star on dark circle (south-west part of the quarry) indicates the sampling area.

1998), ainsi que le nom de lulzacite, donné en l'honneur de son découvreur. Les échantillons types de cette espèce sont déposés au musée de minéralogie de l'École des mines de Paris (n° 46 438), au Muséum national d'histoire naturelle de Paris (n° 198.161), ainsi qu'à la collection de minéralogie de la Sorbonne (université Paris-6).

2. Localisation géographique et cadre géologique

La commune de Saint-Aubin-des-Châteaux se trouve à 8 km à l'ouest de la ville de Châteaubriant (Nord-Est du département de la Loire-Atlantique ; *figure 1*). Une grande carrière, dite du Bois de la Roche, est exploitée, à 700 m au sud-ouest du bourg, par l'entreprise Bordet-Brillet, pour l'extraction de matériaux d'empierrement. Ses coordonnées géographiques sont (carte IGN au 1/25 000 de Bain-de Bretagne Est n° 12/20) : $x = 1^{\circ}29'20''$ ouest, $y = 47^{\circ}42'50''$ nord, et $z \sim 35$ m. Les matériaux sont obtenus par concassage de quartzites constitutifs de la partie intermédiaire de la formation des grès armoricains (Ordovicien inférieur, ou Arenig [3]). Selon Herrouin et al. [4], cette formation ordovicienne (**O2b**) correspond ici à des siltites argileuses micacées à niveaux grésocalcareux. Dans la partie sud-ouest du front de taille de la carrière, les grès montrent un litage régulier, résultant de la succession de bancs pluridécimétriques séparés par de minces passées schisteuses. À grande échelle, la tectonique hercynienne a plissé la série, donnant dans la carrière un pendage ouest d'environ

30° ; une faille sub-verticale de direction nord-sud recoupe la série au centre de la carrière. Dans le compartiment ouest, vers le bas de la séquence, s'observe une anomalie de sédimentation, constituée par un banc irrégulier de calcaire noir de puissance métrique, à texture micro-cristalline, riche en matière organique et pyrite. Localement, la pyrite devient prédominante, en amas pluricentimétriques à texture concrétionnée ou radiée, ou recristallisée sous forme de cubes millimétriques (exceptionnellement centimétriques), parfois accompagnés de cristaux lenticulaires de sidérite. Herrouin et al. [4] indiquent que le niveau à pyrite est un équivalent latéral du minerai de fer stratiforme ordovicien connu dans la région (couche ferrifère A [9]).

3. Association minérale

Une fracturation tardive a entraîné la formation de filonnets irréguliers dans le grès et le calcaire micro-cristallin, au contact immédiat du niveau riche en pyrite. Ces filonnets sont constitués essentiellement de quartz et de sidérite, avec localement de la pyrite bien cristallisée et, parfois, des traces de sphalérite et galène. De la chlorite (série chamosite-clinocllore) peut s'observer en s'éloignant de ce contact, tandis que la sidérite et la pyrite disparaissent. Localement se présentent des amas diffus centimétriques d'apatite d'un blanc laiteux ; cette apatite, connue depuis longtemps dans la carrière, se distingue facilement par une fluorescence vive aux UV. La lulzacite est généralement indépendante de l'apatite ; elle forme le plus souvent des agrégats de cristaux xénomorphes, en placages et traînées



Figure 2. Lulzacite : groupement de cristaux pyramidaux (au centre) sur fond de quartz et sidérite (cliché Y. Lulzac). Taille du plus grand cristal : environ 4 mm.

Figure 2. Lulzacite: group of pyramidal crystals (centre) on a matrix of quartz and siderite (photo: Y. Lulzac). Size of the main crystal: about 4 mm.

centimétriques. Dans les zones d'épaississement des filonnets, là où la sidérite est également la mieux exprimée, la lulzacite forme des masses allongées pluri-centimétriques mieux cristallisées, de couleur gris verdâtre plus ou moins sombre. Exceptionnellement, elle se présente en cristaux automorphes pluri-millimétriques vert sombre, à faciès pyramidal (*figure 2*). Un autre phosphate de strontium, la goyazite, plus rare, a été identifié par diagramme de poudre aux rayons X et analyse chimique au MEB. La goyazite est liée à la présence de lulzacite, sans être nécessairement en contact étroit ; elle forme des amas pluri-millimétriques, dont les mieux cristallisés révèlent une teinte améthyste claire, originale pour ce phosphate. Elle forme parfois aussi des veinules millimétriques recoupant la sidérite ou la pyrite.

Une étude de la pyrite de ce gisement par microscopie électronique à transmission [2] avait montré de nombreux défauts d'empilement et dislocations, indicatifs d'une déformation plastique. L'étude métallographique de deux sections polies (observations C. Laforêt) a révélé la présence, aux côtés des sulfures déjà cités, de marcasite et de pyrrhotite résiduelle dans la pyrite. On signale également un peu de fluorite. Enfin, un bloc de quartzite a montré un filonnet centimétrique de sulfures massifs, à dominante de sphalérite et sulfosels de plomb (bournonite et boulangérite), avec galène mineure et traces de chalcopyrite.

La lulzacite cristallise de manière précoce dans la paragenèse à quartz–sidérite–pyrite, puisqu'on note parfois un dépôt de lulzacite directement sur l'éponte de calcaire, en cristaux automorphes recouverts de quartz et sidérite. À l'inverse, l'apatite apparaît plus tardive, comme l'indique l'observation, dans un échantillon, de noyaux résiduels millimétriques de lulzacite dans une



Figure 3. Lulzacite : aspect microscopique. Cristaux bien développés, parsemés de micro-inclusions et recoupés par de fines veinules de calcite (en blanc). Observation en lame mince, entre polariseurs croisés.

Figure 3. Lulzacite: microscopic appearance. Well developed crystals, with numerous micro-inclusions, and late calcite veinlets (white). Thin section, with crossed polars.

masse pluri-centimétrique d'apatite. Cette apatite est liée à un nouvel épisode tectonique, marqué par un dépôt terminal de calcite. La goyazite est postérieure à la lulzacite et semble antérieure à l'apatite.

En lame mince, la lulzacite se présente en cristaux généralement xénomorphes, bien développés (0,1 à 1 mm), mais dont les propriétés optiques sont généralement brouillées par de nombreux défauts et inclusions très fines indéterminées (*figure 3*). Ces cristaux sont fréquemment recoupés par de minces veinules ($\sim 10 \mu\text{m}$) de calcite. Des fissures encore plus tardives sont mises en évidence par une couleur rouge orangé, due à un fin dépôt tardif d'hydroxydes de fer.

4. Propriétés physiques

Macroscopiquement, la lulzacite massive apparaît gris verdâtre sombre à vert jaunâtre ; sous la loupe binoculaire, elle apparaît de couleur olive avec, localement, des zones gris bleuté. Pour préciser la couleur perçue à l'œil nu, un échantillon massif a été placé sous l'objectif d'un microscope métallographique muni d'un spectro-photomètre (Leica MPV-SP), afin de mesurer la réflectance diffuse dans le visible. La courbe obtenue (*figure 4*) fait apparaître une fenêtre de transparence de 470 à 700 nm, avec une fin de bande d'absorption du côté de l'infrarouge et un début de bande bien marqué du côté du violet. Un faible affaissement de la courbe, centré vers 610 nm, reflèterait une fine bande d'absorption. Dans le triangle de chromaticité, la longueur d'onde dominante est verte (515 nm), mais avec une très faible pureté d'excitation (4 %). La même mesure sur la goyazite associée montre une courbe inverse : forte absorption 500 à 700 nm environ, avec début de

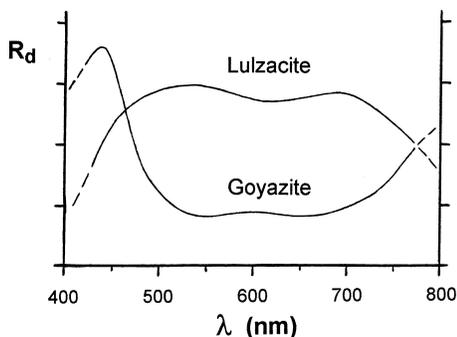


Figure 4. Spectre de réflectance diffuse (R_d) de la lulzacite, comparé à celui de la goyazite associée. Témoin : MgO en poudre (précipité chimique). Spectres obtenus sur échantillon massif, à l'aide d'un microphotomètre Leitz MPV-SP monté sur microscope Leica (Leitz DMRXP), avec objectif POL ($\times 10$). Unité arbitraire pour R_d .

Figure 4. Diffuse reflectance (R_d) spectrum of lulzacite and associated goyazite. Standard: MgO powder (chemical precipitate). Direct acquisition on massive sample, with a Leitz MPV-SP microphotometer coupled with a Leica microscope (Leitz DMRXP type) (POL objective $\times 10$). R_d : arbitrary unit.

transparence vers l'infrarouge, et une fenêtre de transparence marquée centrée sur 440 nm, ce qui explique la couleur améthyste (= violet–pourpre) observée.

La densité mesurée dans la liqueur de Clérici diluée est de 3,55, alors que la densité calculée sur la base de la formule structurale est de 3,58. La dureté Mohs est d'environ 5,5 à 6. Aucun clivage n'a été observé. Faiblement attaquée par l'acide nitrique à chaud, la lulzacite reste inerte à l'acide chlorhydrique. Ce mode d'attaque, en dissolvant la sidérite et des micro-fissures tardives cimentées par de la calcite, conduit généralement à une désagrégation des amas de lulzacite, aussi bien que des cristaux automorphes.

La mauvaise transparence des cristaux de lulzacite a imposé une étude optique sur frottis. La lulzacite est biaxe négative, avec $n_p = 1,654$, $n_m = 1,674$ et $n_g = 1,684$ ($\lambda = 589$ nm). Angle $2V$ entre 45° et 65° ; dispersion nette $r < v$; indice de compatibilité : $1 - (k_p/k_c) = 0,045$. La compatibilité est donc bonne, selon les critères de Mandarino [8]. En lame mince ou en frottis, le pléochroïsme est net, variant de brun–jaune (olive) à bleu–violet pâle. La légère dominante verdâtre observée macroscopiquement en lumière non polarisée serait ainsi la résultante de ce pléochroïsme, ainsi que de l'hétérogénéité de couleur observée sous la loupe binoculaire.

La figure 5 donne le spectre Raman de la lulzacite entre 100 et $1\,300\text{ cm}^{-1}$. Ce spectre est bien contrasté, avec une bande de diffusion particulièrement intense à 989 cm^{-1} , secondée de trois bandes fines à 842, 568 et 505 cm^{-1} .

5. Cristallographie

Un cristal automorphe d'environ 0,1 mm a été fragmenté pour l'étude de la structure cristalline [7]. La

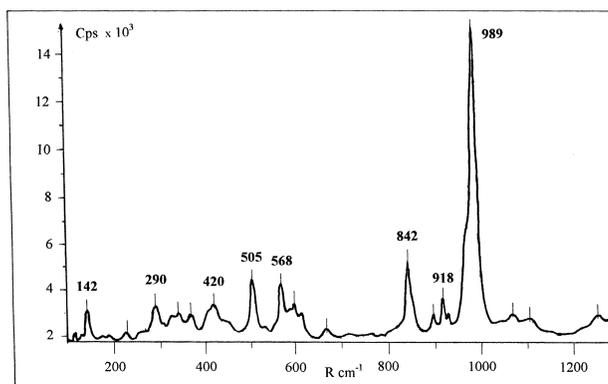


Figure 5. Spectre Raman de la lulzacite. Raie excitatrice laser à $514,53\text{ nm}$; temps d'acquisition : 2 min. R : nombre d'onde ; Cps : intensité Raman (nombre de coups mesurés).

Figure 5. Raman spectrum of lulzacite. Laser emission line: 514.53 nm ; scan: 2 min. R : Raman shift; Cps: Raman intensity.

symétrie est triclinique $P\bar{1}$, avec comme maille élémentaire : $a = 5,457(1)$, $b = 9,131(2)$, $c = 9,769(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 108,47(3)^\circ$, $\beta = 91,72(3)^\circ$, $\gamma = 97,44(3)^\circ$, $V = 456,5(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$. Le tableau II donne le diagramme de poudre aux rayons X, indexé à partir de cette maille élémentaire.

Dans la structure cristalline [7] se distinguent des sous-motifs liés à l'agencement des octaèdres contenant Fe (1 site), (Fe,Mg) (1 site) et Al (3 sites). Il y a alternance selon b , d'une part, de trimères formés d'un octaèdre Al encadré par deux octaèdres (Fe, Mg) et, d'autre part, d'une chaîne parallèle à a d'un octaèdre de Fe avec une paire d'octaèdres d'Al. Dans les deux cas, ces octaèdres sont accolés par leurs arêtes. Un septième octaèdre (Al) assure la jonction entrecroisée entre deux trimères (en opposition) et deux chaînes (en opposition également), aboutissant à une structuration tridimensionnelle expliquant l'absence de clivage net (au contraire de la goyazite).

6. Composition chimique

L'étude par ATG montre un unique pic à 680°C , dû aux groupements OH, avec une perte de masse de 8,5 %. Compte tenu de l'oxydation corrélative de Fe^{2+} en Fe^{3+} , cela indique une teneur en H_2O de 10,29 %. Une première analyse chimique au MEB (A. Barreau, IMN-CMC) a mis en évidence comme éléments majeurs Sr, Fe, Mg, Al, P et O, et comme éléments mineurs Ba et V. L'analyse à la microsonde électronique a livré la composition du tableau III ; sur la base de (Fe+Mg+Al) = 7 atomes, on obtient la formule $(\text{Sr}_{2,18}\text{Ba}_{0,08})_{\Sigma=2,26}(\text{Fe}_{2,33}\text{Mg}_{0,77})_{\Sigma=3,10}\text{Al}_{3,90}(\text{P}_{4,17}\text{V}_{0,08})_{\Sigma=4,25}\text{O}_{27,60}\text{H}_{11,88}$. Compte tenu de l'étude de la structure cristalline [7], la formule structurale approchée est : $(\text{Sr}_{0,96}\text{Ba}_{0,04})_2\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{0,63}^{2+}\text{Mg}_{0,37})_2\text{Al}_4[(\text{P}_{0,98}\text{V}_{0,02})\text{O}_4]_4(\text{OH})_{10}$ (avec $Z = 1$). La formule structurale idéale proposée est :

Tableau II. Diagramme de poudre aux rayons X de la lulzacite. Conditions opératoires : diffractomètre Siemens Kristalloflex K4 (30 kV, 22 mA, raie CuK α). Programme Fullprof : l_{obs} et d_{obs} obtenus par affinement de profil ; l_{calc} et d_{calc} calculés à partir de l'étude de la structure cristalline sur monocristal ($a = 5,457$, $b = 9,131$, $c = 9,769$ Å, $\alpha = 108,47^\circ$, $\beta = 91,72^\circ$, $\gamma = 97,44^\circ$).

Table II. X-ray powder diagram of lulzacite. Operating conditions: Siemens diffractometer Kristalloflex K4 (30 kV, 22 mA, CuK α radiation). FULLPROF program : l_{obs} and d_{obs} through profile matching mode; l_{calc} and d_{calc} according to the single crystal structure study ($a = 5.457$, $b = 9.131$, $c = 9.769$ Å, $\alpha = 108.47^\circ$, $\beta = 91.72^\circ$, $\gamma = 97.44^\circ$).

l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	l_{calc}	hkl	l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	l_{calc}	hkl	l_{obs}	d_{obs}	d_{calc}	l_{calc}	hkl
20	9,22	9,239	20	0 0 $\bar{1}$	6	2,6936	2,6978	11	2 0 0	8	2,1566	2,1592	4	$\bar{1}$ $\bar{4}$ $\bar{2}$
13	7,63	7,633	20	0 1 $\bar{1}$	16	2,6879	2,6925	8	1 $\bar{3}$ 0	20	2,1527	2,1556	24	2 $\bar{3}$ $\bar{1}$
6	5,45	5,462	9	0 1 1	24	2,6847	2,6886	43	2 $\bar{1}$ 0	5	2,1415	2,1454	10	2 2 0
15	5,39	5,396	2	1 0 0	14	2,6543	2,6572	16	1 $\bar{2}$ $\bar{3}$	13	2,1376	2,1418	11	0 4 0
10	4,89	4,901	14	1 $\bar{1}$ 0	44	2,6526	2,6555	49	1 $\bar{3}$ $\bar{2}$	15	2,1343	2,1391	13	0 3 $\bar{2}$
8	4,81	4,821	17	1 0 $\bar{1}$	16	2,6399	2,6439	19	2 0 $\bar{1}$	16	2,1322	2,1354	24	2 2 $\bar{2}$
11	4,61	4,620	12	0 0 2	43	2,6335	2,6391	56	0 1 3	5	2,1066	2,1098	5	2 0 $\bar{3}$
8	4,55	4,555	6	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1	2,5891	2,5922	8	1 2 $\bar{3}$	8	2,0953	2,0990	8	1 $\bar{4}$ 0
8	4,51	4,513	3	1 0 1	9	2,5872	2,5918	8	1 0 3	11	2,0638	2,0674	13	2 2 $\bar{2}$
41	4,47	4,478	46	0 2 $\bar{1}$	6	2,5796	2,5849	8	1 $\bar{2}$ $\bar{2}$	12	2,0341	2,0367	17	2 $\bar{2}$ $\bar{3}$
17	4,28	4,291	14	1 1 0	4	2,5417	2,5636	9	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	4	2,0249	2,0270	5	1 $\bar{4}$ $\bar{3}$
16	4,26	4,271	27	1 $\bar{1}$ 1	4	2,5417	2,5443	7	0 3 $\bar{3}$	3	1,9881	1,9915	6	2 $\bar{3}$ $\bar{1}$
5	3,813	3,817	14	0 2 $\bar{2}$	7	2,4760	2,4807	6	1 $\bar{1}$ $\bar{3}$	12	1,9850	1,9873	13	1 3 4
17	3,658	3,662	21	1 2 1	7	2,4673	2,4715	9	2 1 0	6	1,9380	1,9404	13	0 2 $\bar{5}$
31	3,600	3,608	42	0 1 2	7	2,4470	2,4505	6	2 $\bar{2}$ 0	8	1,9379	1,9422	9	1 2 3
50	3,591	3,598	50	1 1 1	11	2,4369	2,4401	18	2 $\bar{2}$ 1	8	1,9375	1,9404	3	0 1 $\bar{5}$
12	3,558	3,563	18	1 1 $\bar{2}$	26	2,4124	2,4172	36	1 3 1	6	1,9153	1,9174	9	2 $\bar{3}$ $\bar{3}$
40	3,472	3,480	47	0 2 1	9	2,3789	2,3836	19	1 3 0	4	1,9063	1,9082	7	0 4 $\bar{4}$
22	3,379	3,385	27	1 0 2	7	2,3774	2,3801	4	0 2 $\bar{4}$	8	1,9012	1,9036	10	1 4 $\bar{3}$
9	3,248	3,253	7	0 1 $\bar{3}$	4	2,3400	2,3434	5	2 1 $\bar{2}$	6	1,8642	1,8680	10	1 1 4
100	3,218	3,221	100	1 $\bar{2}$ $\bar{2}$	12	2,3064	2,3115	10	1 2 2	5	1,8289	1,8312	12	2 4 2
27	3,176	3,182	26	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	10	2,2993	2,3031	13	2 $\bar{2}$ $\bar{1}$	9	1,7967			
17	3,138	3,144	11	1 $\bar{2}$ $\bar{1}$	7	2,2939	2,2976	4	2 $\bar{1}$ $\bar{2}$	12	1,7891			
62	3,132	3,138	76	1 2 0	15	2,2921	2,2962	23	2 1 1	17	1,7366			
56	3,016	3,020	54	1 2 $\bar{2}$	11	2,2528	2,2566	17	2 0 2	12	1,6544			
42	2,878	2,8816	53	0 3 $\bar{2}$	15	2,2503	2,2535	14	1 1 4	12	1,6399			
58	2,8119	2,8157	62	1 1 $\bar{3}$	7	2,1966	2,2002	5	2 2 $\bar{1}$	8	1,6062			
11	2,7895	2,7933	8	1 $\bar{3}$ 1	11	2,1869	2,1901	14	1 $\bar{1}$ 4	12	1,5963			
29	2,7617	2,7662	33	1 0 $\bar{3}$	18	2,1826	2,1875	17	0 2 3	12	1,5885			
15	2,7525	2,7563	17	1 $\bar{1}$ 3	8	2,1721	2,1747	14	1 2 $\bar{4}$	12	1,5665			
15	2,7400	2,7458	26	1 2 1	6	2,1700	2,1721	4	0 3 4					

Sr₂Fe²⁺(Fe²⁺,Mg)₂Al₄(PO₄)₄(OH)₁₀. La lulzacite correspond donc au terme à prédominance de fer dans le site mixte (Fe, Mg).

Cette formulation considère le fer comme exclusivement divalent. Cependant, la différence de couleur observée sous la loupe binoculaire peut correspondre à une oxydation tardive partielle en fer trivalent : les zones de couleur gris bleuté correspondraient à la couleur primitive, avec essentiellement du fer divalent, tandis que les zones de couleur olive traduiraient une oxydation tardive du fer à l'état trivalent (et corrélativement déprotonation), survenue lors du stade terminal à calcite et apatite.

7. Isotypie avec un arséniate, la jamesite

Lors de la soumission de cette espèce à la CNMMN-IMA (juillet 1998), la recherche de données relatives aux phosphates, arséniates et vanadates [6] a permis de

Tableau III. Analyse à la microsonde électronique de la lulzacite. Camebax SX 50 (université Paul-Sabatier, Toulouse) ; moyenne de 15 analyses ponctuelles. * teneur en eau déduite de l'ATG. Témoins : SrTiO₃ (Sr), barytine (Ba), Fe₂O₃ (Fe), MgO (Mg), Al₂O₃ (Al), graponite (P), V métal. at./u.f. : nombre d'atomes par unité formulaire, sur la base de (Fe+Mg+Al) = 7.

Table III. Electron probe micro-analysis of lulzacite. Camebax SX 50 (Toulouse University). Average of 15 spot analyses. * water content according to TGA. Standards: SrTiO₃ (Sr), barite (Ba), Fe₂O₃ (Fe), MgO (Mg), Al₂O₃ (Al), graponite (P), V metal. at./u.f.: atomic ratio on the basis of (Fe+Mg+Al) = 7.

Oxyde	poids %	(min.-max.)	Élément	at./u.f.
SrO	21,79	(21,08–22,68)	Sr	2,18
BaO	1,20	(0,87–1,73)	Ba	0,08
FeO	16,13	(14,62–16,32)	Fe	2,33
MgO	2,97	(2,64–4,07)	Mg	0,77
Al ₂ O ₃	19,16	(18,86–19,52)	Al	3,90
P ₂ O ₅	28,50	(28,43–28,84)	P	4,17
V ₂ O ₅	0,64	(0,36–1,00)	V	0,08
H ₂ O*	10,29		H	11,88
Total	100,68		O	27,60

Tableau IV. Comparaison des mailles élémentaires de la jamesite et de la lulzacite.**Table IV.** Comparison of unit-cells of jamesite and lulzacite.

Maille :	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Jamesite [5]	5,662	9,593	10,279	109,80	90,54	97,69	516,0
" [1]	5,583(1)	9,542(2)	10,219(2)	109,81(2)	90,57(2)	97,71(2)	506,6(2)
Lulzacite	5,457(1)	9,131(2)	9,769(2)	108,47(3)	91,72(3)	97,44(3)	456,5(2)

révéler une analogie très forte (*tableau IV*) entre la maille élémentaire de la lulzacite et celle de la jamesite, $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{Fe}^{3+}_5\text{O}_4(\text{AsO}_4)_5$, arséniate connu dans son seul gisement type de Tsumeb, en Namibie [5]. La correspondance cristallographique des deux formules structurales était par ailleurs assez bonne : Sr remplacé par Pb, d'une part, Fe, Mg et Al par Zn et Fe, d'autre part, les groupements hydroxyyles étant donnés comme absents de la jamesite (où le fer est entièrement trivalent) ; la seule discordance importante était la présence de cinq groupements arséniates au lieu de quatre groupements phosphates. La résolution récente de la structure cristalline de la jamesite par Cooper et Hawthorne [1] a permis de pleinement confirmer cette analogie, puisque ces auteurs donnent une nouvelle formule structurale prouvant l'isotypie des deux espèces :

– jamesite :



– lulzacite : $\text{Sr}_2 \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2 \text{Al}_4 (\text{PO}_4)_4 (\text{OH})_{10}$.

Cette comparaison cristallographique sera détaillée lors de l'étude de la structure cristalline de la lulzacite [7].

8. Conditions de genèse

La découverte de ce minéral de strontium dans un contexte géologique général assez banal, en l'absence de toute manifestation magmatique (pegmatites en parti-

culier), semble devoir s'expliquer par la préexistence d'une anomalie géochimique en strontium, liée au banc de calcaire microcristallin pyriteux. Cette formation traduit une sédimentation en milieu confiné réducteur, avec accumulation de matière organique, ce qui peut également expliquer une accumulation de phosphore (et de vanadium ?). Notons que le minerai de la couche ferrifère **A** connue régionalement titre 0,5–0,6 % de phosphore [9] et que, dans le secteur de Saint-Aubin-des-Châteaux, le minerai de fer stratiforme ordovicien (couche ferrifère **A**), à sidérite, chlorite et magnétite, présente une apatite déjà notée comme riche en strontium [4].

Dans la phase initiale de sédimentation, le strontium a pu être primitivement piégé dans le carbonate microcristallin (calcite ou aragonite). L'évolution géologique ultérieure (diagenèse, puis métamorphisme léger, avec plissement et tectonique cassante) aurait permis l'expulsion du strontium lors de la recristallisation des carbonates et son redépôt dans les fractures proches par sécrétion latérale, en même temps que le phosphore. Les conditions réductrices ont maintenu le fer à l'état divalent, à l'équilibre pyrite–sidérite. Suite à un épisode tectonique tardif, un nouveau fluide hydrothermal a favorisé la remise en solution du fer, puisque la sidérite fait place à la calcite, ce qui expliquerait ainsi la déstabilisation de la lulzacite au profit de la goyazite. Un lessivage partiel du strontium aurait ensuite privilégié la formation d'apatite.

Remerciements. L'échantillonnage a été rendu possible grâce à J.-P. Pierrès, ingénieur géologue (Ets. Hervé), et au personnel de la carrière (dont Mme Boucherie et M. Dufour). L'analyse à la microsonde électronique a bénéficié de l'aide de P. de Parseval (université Paul-Sabatier). E. Fritsch (Institut des matériaux) et Z. Johan (BRGM Orléans) ont assuré la relecture de cet article.

Références

[1] Cooper M.A., Hawthorne F.C., Local Pb^{2+} -disorder in the crystal structure of jamesite, $\text{Pb}_2\text{ZnFe}_2^{3+}(\text{Fe}_{2,8}^{3+}\text{Zn}_{1,2})(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_8 [(\text{OH})_{1,2}\text{O}_{0,8}]$, and revision of the chemical formula, *Can. Mineral.* 37 (1999) 53–60.

[2] Couderc J.-J., Bras J., Fagot M., Levade C., Étude par microscopie électronique en transmission de l'état de déformation de pyrites de différentes provenances, *Bull. Minéral.* 103 (1980) 547–557.

[3] Dadet P., Herrouin Y., Laville P., Paris F., Carte géol. France (1:50 000), feuille de Bain-de-Bretagne (388), BRGM, Orléans, 1987.

[4] Herrouin Y., Dadet P., Guigues J., Laville P., Talbo H., Notice explicative, Carte géol. France (1:50 000), feuille Bain-de-Bretagne (388), BRGM, Orléans, 1989.

[5] Keller P., Hess H., Dunn P.J., Jamesite, $\text{Pb}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_5\text{O}_4 (\text{AsO}_4)_5$, a new mineral from Tsumeb, Namibia, *Chem. Erde* 40 (1981) 105–109.

[6] Kostov I., Breskovska V., Phosphate, arsenate and vanadate minerals: crystal chemistry and classification, Kliment Ohridski Univ. Press, Sofia, 1989.

[7] Léone P., Palvadeau P., Moëlo Y., Structure cristalline d'un nouvel hydroxyphosphate naturel de strontium, fer et aluminium (lulzacite), $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Fe}_{0,63}\text{Mg}_{0,37})_2\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{10}$, *C. R. Acad. Sci. Paris, série IIc* (accepté).

[8] Mandarino J.A., The Gladstone–Dale relationship. Part III: some general applications, *Can. Mineral.* 17 (1979) 71–76.

[9] Puzenat L., La sidérurgie armoricaine, *Mémoire Soc. Géol. et Minéral. de Bretagne*, tome IV, 1939.