

## La krutaïte, $\text{CuSe}_2$ , un nouveau minéral du groupe de la pyrite

par ZDENEK JOHAN, PAUL PICOT et ROLAND PIERROT,  
B. R. G. M., Direction du Service géologique national, Orléans.

et MILAN KVAČEK,  
Institut de recherches des minerais, Kutná Hora, Tchécoslovaquie.

**Résumé.** — La krutaïte a été trouvée à Petrovice, en Moravie (Tchécoslovaquie). Cubique, isotype de la pyrite, groupe spatial  $T_h^2-Pa3$ ;  $a_0 = 6,056 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ;  $d_x = 6,53$ . Les raies les plus intenses du diagramme de poudre sont : 3,023 (9); 2,712 (10); 2,477 (8); 1,827 (6); 1,678 (4); 1,166 (4)  $\text{\AA}$ . En section polie, cristaux zonés hypidionormorphes de couleur grise; pouvoir réflecteur : 36,2 (4 200  $\text{\AA}$ ); 35,3 (5 200  $\text{\AA}$ ); 33,1 (6 200  $\text{\AA}$ ); 31,5 (6 800  $\text{\AA}$ ); microdureté (Vickers) : 248  $\text{kg/mm}^2$  ( $P = 25 \text{ g}$ ). Les analyses chimiques (microsonde électronique) : Cu : 20,6 (21,5); Co : 4,8 (5,5); Ni : 1,5 (4,5); Fe : 0,6 (0,5); Hg : 0,2 (0,2); Se : 69,5 (67,1); totaux : 97,2 (99,3), correspondant à la formule  $(\text{Cu, Co, Ni, Fe}) \text{Se}_2$ , avec  $\text{Cu} > \text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}$ . Isotrope; les zones riches en Co et Ni sont anisotropes. Trouvée en association avec : clausthalite, eskebornite, ferroselite, bukovite, umangite, berzelianite, pechblende, hématite, chalcopyrite, goethite et d'autres minéraux. Nommée en l'honneur de T. Kruta. Les échantillons types sont déposés à la collection de l'École nationale supérieure des mines de Paris.

*Krutaite,  $\text{CuSe}_2$ , a new mineral of the pyrite group.*

**Abstract.** — Krutaite was found in the Petrovice ore deposit, in Moravia, Czechoslovakia. Isometric, isostructural with pyrite, space group  $T_h^2-Pa3$ ;  $a_0 = 6.056 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc.}} = 6.53$ . The strongest lines of the X-ray powder pattern are : 3.023 (9); 2.712 (10); 2.477 (8); 1.827 (6); 1.678 (4); 1.166 (4)  $\text{\AA}$ . In polished section, it forms zoned grey crystals; reflectance : 36.2 (4 200  $\text{\AA}$ ); 35.3 (5 200  $\text{\AA}$ ); 33.1 (6 200  $\text{\AA}$ ); 31.5 (6 800  $\text{\AA}$ ); microhardness (Vickers) : 248  $\text{kg/mm}^2$  ( $P = 25 \text{ g}$ ). Chemical analyses (electron microprobe) : Cu : 20.6 (21.5); Co : 4.8 (5.5); Ni : 1.5 (4.5); Fe : 0.6 (0.5); Hg : 0.2 (0.2); Se : 69.5 (67.1); totals : 97.2 (99.3), give a formula  $(\text{Cu, Co, Ni, Fe}) \text{Se}_2$  with  $\text{Cu} > \text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}$ . Isotropic; zones rich in Co and Ni are anisotropic. Found in association with : clausthalite, eskebornite, pitchblende, hematite, ferroselite, bukovite, umangite, berzelianite, chalcopyrite, goethite and others minerals. Named in honour of T. Kruta. Specimens are deposited in the collection of the Ecole nationale supérieure des Mines in Paris.

### I. — INTRODUCTION.

L'étude minéralogique approfondie des gisements sélénifères de Tchécoslovaquie a déjà abouti à la découverte de plusieurs espèces minérales : hakite (Johan *et al.*, 1971 a), permingeatite (Johan *et al.*, 1971 b), fischerite

(Johan *et al.*, 1971 c) et bukovite (Johan *et al.*, 1971 d).

Dans le gisement de Petrovice, décrit en détail par l'un de nous (M. K.), on a constaté la présence d'un autre séléniure qui fait l'objet de cette note. Le nom de krutaïte (prononcer krū-taïtö) est proposé pour ce nouveau minéral, en

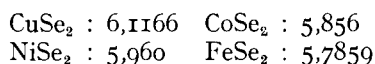
l'honneur du Dr Tomáš Kruta, directeur du laboratoire de minéralogie du Musée de Moravie, Brno, Tchécoslovaquie.

La description et le nom de ce nouveau minéral ont été approuvés par la Commission internationale des nouveaux noms et des noms de minéraux par 20 voix contre 0 (vote du 16-02-72, n° 1, liste 1972).

## II. — ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

La krutaïte est isotype des séléniures et des sulfures à structure du type pyrite. Elle est cubique, groupe spatial  $T_h^8-Pa3$  (par analogie avec la pyrite),  $a_0 = 6,056 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ;  $V = 222 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 6,53$ . Le diagramme de poudre, obtenu à partir d'un microprélèvement sur section polie (tableau 1), ne se distingue de ceux de la trogtalite et de la penroseïte que par des valeurs de  $d$  nettement plus élevées.

T. A. Bither *et al.* (1968) donnent pour les composés synthétiques les valeurs de  $a_0$  suivantes (en  $\text{\AA}$ ) :



En tenant compte de la formule cristallochimique de la krutaïte (hormis Hg) et des paramètres des termes extrêmes indiqués ci-dessus, le calcul de  $a_0$  conduit à une valeur  $a_0 = 6,054 \text{ \AA}$ , en excellent accord avec la valeur mesurée :  $a_0 = 6,056 \text{ \AA}$ .

## III. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La krutaïte se présente, sur sections polies, en plages microscopiques de quelques dixièmes de millimètre au maximum. Le plus souvent, elle forme des cristaux hypidiomorphes zonés, inclus dans la clausthalite (fig. 1 et 2). En lumière réfléchie, elle est d'une couleur grise avec une légère teinte bleuâtre par rapport à la clausthalite ; toutefois, cette teinte n'est que très légère car l'hématite associée apparaît nettement plus bleue. Par rapport à la trogtalite et la penroseïte, la krutaïte est plus grise.

A l'immersion, la krutaïte devient gris foncé, mais présente des zones plus claires, gris crème, se rapprochant par leur couleur de la penroseïte ; ces zones, dont la largeur maximale est de  $16 \mu\text{m}$  environ (les plus fines n'atteignant

que  $3 \mu\text{m}$ ), se sont révélées à la microsonde (cf. ci-après) plus riches en Co et Ni que la masse grise.



FIG. 1. — Cristal zoné de krutaïte (grise) dans la clausthalite (blanche), bordé par un peu de ferroselite (blanche à fort relief) ; pechblende (noire) et hématite (gris foncé). Section polie, lumière naturelle, immersion,  $\times 220$ .



FIG. 2. — Agrégat zoné, xénomorphe, de krutaïte, tortement remplacé par la clausthalite. Même association que pour la figure 1. Section polie, lumière naturelle, immersion,  $\times 220$ .

TABLEAU I.  
Diagrammes de poudres des séléniures de Co, Ni et Cu à structure du type pyrite.

CoSe <sub>2</sub>			NiSe <sub>2</sub>			CuSe <sub>2</sub>		
<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>d</i> <sub>calc.</sub>	Trogtalite (Musonoi, Zaïre)	CoSe <sub>2</sub> synthétique (ASTM : 9-234)	Penroseïte (Kuusamo, Finlande)	NiSe <sub>2</sub> synthétique (ASTM : 11-552)	Krutaïte (Petrovice, Tchécoslovaquie)	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>mes.</sub> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>calc.</sub>
2 0 0	7	2,95	30	2,93	7	2,983	15	2,966
2 1 0	10	2,64	100	2,62	10	2,665	100	2,662
2 1 1	9	2,419	100	2,399	9	2,434	85	2,428
2 2 0	4	2,097	20	2,070	5	2,106	13	2,104
2 2 1	5	1,977	5	1,954	5	1,987	1	1,988
3 1 1	8	1,788	90	1,765	8	1,798	50	1,794
2 2 2	2	1,711	10	1,690	1	1,720	7	1,719
3 2 0	5	1,644	50	1,628	5	1,653	25	1,651
3 2 1	7	1,585	70	1,568	7	1,593	30	1,591
4 0 0	3	1,482	15	1,467	2	1,490	9	1,489
4 1 0; 3 2 2	1	1,437		1,423		1,446	3	1,447
4 1 1	1	1,400		1,383		1,405	1	1,406
3 3 1	1	1,362		1,346		1,367	1	1,370
4 2 0	2	1,325	10	1,311	1	1,333	3	1,331
4 2 1	5	1,295	45	1,280	5	1,299	20	1,300
3 3 2	4	1,267	20	1,251	3	1,271	11	1,270
4 2 2	3	1,210	10	1,197		1,217	5	1,216
4 3 0				1,173		1,192	1	1,192
4 3 1				1,151		1,169	3	1,169
5 1 1; 3 3 3	6	1,143	45	1,130	6	1,147	25	1,147
<i>a</i> <sub>0</sub> (en Å)		5,931		5,867		5,960		5,957
								6,056

Entre nicols croisés, cette masse grise est isotrope, alors que les zones plus claires présentent une anisotropie nette dans des teintes brun jaunâtre.

Le pouvoir réflecteur de la masse isotrope a été mesuré à l'aide d'un appareil muni d'un photomultiplicateur, dans des longueurs d'onde comprises entre 4 200 et 6 800 Å, en utilisant SiC comme étalon. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II et sur la figure 3, où l'on a reporté également les pouvoirs réflecteurs de la trogtalite (Trogtal et Musonoï) et de la penroseïte (Kuusamo et Oruro). La krutaïte possède un pouvoir réflecteur nettement moins élevé que ses isotypes à Ni et Co. Il semble que la présence du cuivre dans le réseau se traduise par une diminution du pouvoir réflecteur. En effet, cette diminution est déjà sensible pour la trogtalite cuprifère de Musonoï par rapport à celle de Trogtal (fig. 3). Les valeurs de pouvoir réflecteur de la krutaïte sont en bon accord avec le pouvoir réflecteur théorique pour  $\text{CuSe}_2$ , calculé à partir du nombre effectif d'électrons libres,  $R = 31\%$  (Burns *et al.*, 1970).

La microdureté (Vickers) de la krutaïte est de 248 kg/mm<sup>2</sup> (pour une charge de 25 g moyenne

de 5 mesures allant de 243 à 258 kg/mm<sup>2</sup>) ce qui correspond à une dureté Mohs de 4 environ. Cette valeur est nettement inférieure à celles de la microdureté de la trogtalite et de la penroseïte, comme le montrent les données suivantes :

trogtalite (Musonoï, Zaïre)	503
trogtalite (Trogtal, Allemagne)	462
penroseïte (Kuusamo, Finlande)	411
penroseïte (Oruro, Bolivie)	336
krutaïte (Petrovice, Tchécoslovaquie)	248

Le nouveau minéral présente un bon poli ; aucun clivage n'a été observé. La densité de la krutaïte n'a pas pu être mesurée par suite de la trop faible quantité du matériel disponible.

#### IV. — ÉTUDE CHIMIQUE.

La composition chimique de la krutaïte a été déterminée à l'aide de la microsonde électronique. L'analyse qualitative effectuée sur plusieurs plages a démontré la présence de Cu, Co, Ni, Fe et Se comme constituants majeurs ainsi que de Hg en quantité très subordonnée, à

TABLEAU II.

#### Pouvoirs réflecteurs des séléniures à structure du type pyrite.

Lumière rectilignement polarisée, incidence normale ; monochromateur, bande passante de 4 à 75 Å entre 4 000 et 7 000 Å ; photomultiplicateur, cathode S 20 ; étalon SiC (C. O. M.) ; mesures de R. Caye, S. G. N. à Orléans.

$\lambda$ (Å) \ R (%)	TROGTALITE (1) Trogtal (Allemagne)	TROGTALITE Musonoï (Zaïre)	PENROSEÏTE Kuusamo (Finlande)	PENROSEÏTE Oruro (Bolivie)	KRUTAÏTE Petrovice (Tchéco- slovaquie)
4 200	42,4	38,6	39,0	40,8	36,2
4 400	42,0	38,7	39,2	40,7	36,3
4 600	41,5	38,8	39,6	40,6	36,3
4 800	41,0	38,9	40,0	40,5	36,1
5 000	40,9	38,9	40,5	40,5	35,8
5 200	41,0	39,0	40,9	40,4	35,3
5 400	41,4	39,1	41,1	40,2	34,8
5 600	41,9	39,2	41,5	40,0	34,2
5 800	42,5	39,3	42,0	39,9	33,6
6 000	43,2	39,5	42,5	39,8	33,1
6 200	43,9	39,7	43,0	39,8	32,5
6 400	44,6	39,8	43,4	39,8	31,9
6 600	45,1		43,7	40,0	31,6
6 800	45,5		43,6	40,2	31,5

(1) Tous les échantillons mesurés proviennent de la collection des sections polies du Laboratoire des minéraux métalliques, Service de minéralogie, B. R. G. M., Service géologique national à Orléans.

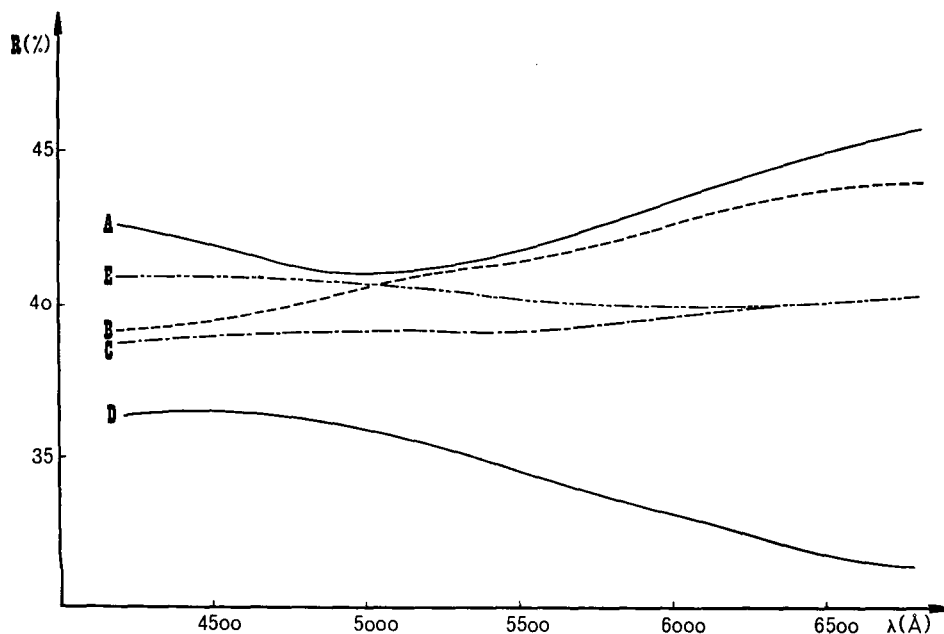
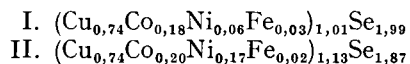


FIG. 3. — Courbes de pouvoirs réflecteurs des séléniures du groupe de la pyrite. A — trogtalite (Trogtal); B — penroseïte (Kuusamo); C — trogtalite (Musonoi); D — krutaïte (Petrovice); E — penroseïte (Oruro).

l'exclusion de tout autre élément de nombre atomique supérieur à 5.

Des traversées et des balayages à la microsonde ont permis d'étudier des variations de composition chimique de la krutaïte correspondant aux différentes zones des cristaux. Les zones à pouvoir réflecteur plus élevé sont plus riches en nickel et en cobalt que la masse des cristaux; le cuivre reste cependant toujours prépondérant. On retrouve donc ici le fait déjà signalé (cf. § 3) que le pouvoir réflecteur diminue lorsque la teneur en cuivre augmente.

Deux analyses quantitatives à la microsonde électronique, réalisées sur la masse isotrope de deux plages différentes, ont donné les résultats présentés dans le tableau III. Les analyses conduisent à une formule cristallographique du type  $\text{MX}_2$ , avec un remplacement du cuivre principalement par Co, Ni et très accessoirement par Fe, Hg. Les formules, calculées sur la base de trois atomes par unité formulaire, sont les suivantes :



ce qui correspond à la formule simplifiée  $(\text{Cu, Co, Ni})\text{Se}_2$ .

TABLEAU III.

Analyses chimiques de la krutaïte.

	I			II		
	I	2	3	I	2	3
Cu..	20,6	0,324	0,74	21,5	0,335	0,74
Co..	4,8	0,081	0,18	5,5	0,093	0,20
Ni..	1,5	0,025	0,06	4,5	0,077	0,17
Fe..	0,6	0,011	0,03	0,5	0,009	0,02
Hg..	0,2	0,001		0,2	0,001	
Se..	69,5	0,881	1,99	67,1	0,851	1,87
	97,2	1,323	3,00	99,3	1,366	3,00

1. Analyses à la microsonde électronique sur deux plages différentes I et II, avec, comme étalons : I : Fe, Co, Ni métaux,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  et  $\text{HgS}$ ; II : Cu, Co, Ni, Se métaux,  $\text{FeS}_2$  et  $\text{HgS}$  (analyste R. Giraud, B. R. G. M. à Orléans).

2. Rapports atomiques.

3. Nombre d'atomes calculé sur la base de trois atomes dans une unité formulaire.

Signalons que le composé  $\text{CuSe}_2$  a été synthétisé à haute pression (60 à 65 kbars) par Bither

*et al.* (1966) et (1968). Dans les mêmes conditions, ces auteurs ont également réussi à synthétiser  $\text{CoSe}_2$ ,  $\text{NiSe}_2$ ,  $\text{FeSe}_2$  et  $\text{ZnSe}_2$ .

Dans les composés naturels de formule générale  $\text{MSe}_2$  connus, aucun remplacement notable de Se par S n'a été signalé. En plus, leur teneur en fer est toujours très faible. Ainsi, on peut leur attribuer la formule générale  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})\text{Se}_2$ , représentable dans un diagramme triangulaire (fig. 4). Sur ce diagramme, nous avons reporté

donnent une possibilité d'avoir, par la détermination du paramètre de la maille, une indication sur la composition chimique.

#### V. — CONDITIONS DE GISEMENT.

Le gisement de Petrovice est situé dans la branche morave du moldanubien, en Moravie occidentale, près de la ville de Žďár sur Sázava,

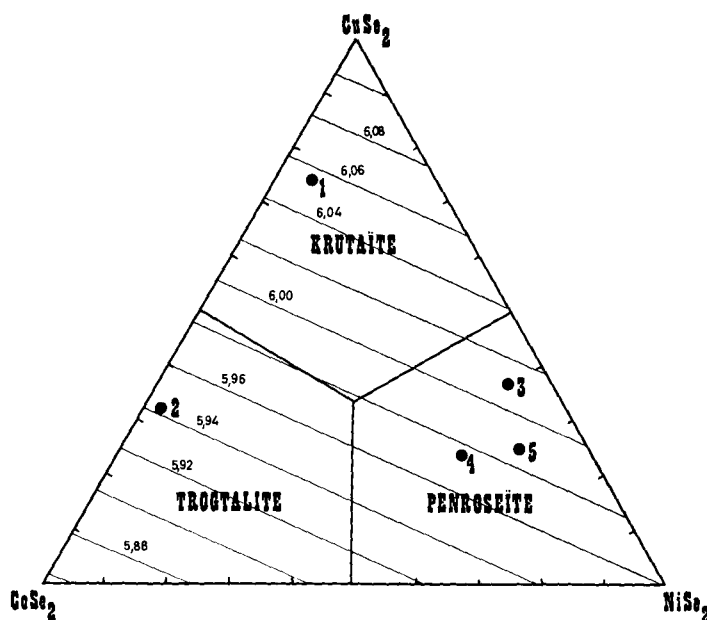


FIG. 4. — Diagramme triangulaire des sélénures  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{NiSe}_2$  et  $\text{CoSe}_2$  avec les domaines théoriques de krutaïte, trogtalite et penroseïte et avec les droites d'égalité de  $a_0$ . 1 : krutaïte (Petrovice) ; 2 : trogtalite (Musonoï) ; 3, 4 et 5 : penroseïte (Oruro).

des analyses de krutaïte (1), trogtalite (2) (Johan *et al.*, 1970) et de penroseïte (3, 4, 5) (Herzenberg *et al.*, 1935 ; Herzenberg, 1956), en ajoutant le fer sur le pôle  $\text{CoSe}_2$  ; en outre, le point 2 est un peu déplacé par suite de la présence de Pd dans cet échantillon. La subdivision classique du triangle par ses médianes permet de délimiter les domaines théoriques des trois espèces suivant l'élément prédominant : Cu dans la krutaïte, Co dans la trogtalite et Ni dans la penroseïte. Ainsi, le nom de krutaïte désigne tous les sélénures isotypes de la pyrite avec  $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Co} + \text{Ni}) \geq 0,5$  et  $\text{Se} > \text{S}$ . Sur le diagramme de la figure 4 nous avons aussi tracé les droites d'égalité de  $a_0$ , lesquelles

Tchécoslovaquie. La minéralisation sélénifère se présente tantôt en amas, tantôt en imprégnations, dans une gangue carbonatée (dolomite et calcite) avec un peu de quartz. Outre la pechblende et l'hématite, qui représentent la phase oxydée prépondérante (Kvaček, 1965), nous avons observé, jusqu'à présent, les sélénures suivants : berzelianite, umangite, clausenthalite, klockmannite, eucaïrite, crookesite, tyrrelite, ferroselite, bukovite et eskebornite. Les sulfures, parfois intimement associés aux sélénures, sont représentés par la chalcopyrite et la pyrite prépondérantes avec des traces de bornite et de marcasite.

La krutaïte est associée à la clausenthalite,

l'eskebornite et la ferroselite, accompagnées d'hématite et de pechblende. Les cristaux du nouveau minéral sont inclus dans la clauthalite, laquelle semble les remplacer intensément.

Les échantillons ayant servi à cette étude sont conservés dans la collection de l'École natio-

nales supérieure des mines à Paris. Nous ne possédons actuellement que quelques sections polies renfermant le nouveau minéral.

*Manuscrit reçu le 17 novembre 1971.  
Accepté pour publication le 29 juin 1972.*

## BIBLIOGRAPHIE

- BITHER, T. A., PREWITT, C. T., GILLSON, J. L., BIERSTEDT, P. E., FLIPPEN, R. B. et YOUNG, H. S. (1966). — *Solid State Commun. G. B.* 4, 533.
- BITHER, T. A., BOUCHARD, R. J., CLOUD, W. H., DONOHUE, P. C. et SIEMONS, W. J. (1968). — *Inorg. Chem., U. S. A.*, 7, 2208.
- BURNS, R. G. et VAUGHAN, D. J. (1970). — *Amer. Mineralogist*, 55, 1576.
- HERZENBERG, R. et AHLFELD, F. (1935). — *Cbl. Mineral., Abt. A*, 277.
- HERZENBERG, R. (1956). — *Mineral. Sbor. Lvov. geol. obsch.*, 10, 57.
- JOHAN, Z., PICOT, P., PIERROT, R. et VERBEEK, T. (1970). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 476.
- JOHAN, Z. et KVAČEK, M. (1971 a). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 45.
- JOHAN, Z., PICOT, P., PIERROT, R. et KVAČEK, M. (1971 b). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 94, 162.
- JOHAN, Z., PICOT, P., PIERROT, R. et KVAČEK, M. (1971 c). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 94, 381.
- JOHAN, Z. et KVAČEK, M. (1971 d). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 94, 529.
- KVAČEK, M. (1965). — Travaux de la 1<sup>re</sup> Conférence sur la géochimie, Ostrava 1965, 393.