



ANALISIS SULFUR BERSTRUKTUR KRISTAL TRIGONAL PADA ENDAPAN BIJIH TIPE *KUROKO* DENGAN METODE LUTTS

Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material- LIPI
Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15343
E-mail : ibrahimpurawiardi@gmail.com

Masuk tanggal : 4-7-2019, revisi tanggal : 19-03-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Endapan bijih tipe *kuroko* dikenal memiliki potensi kandungan mineral-mineral sulfida seperti *pyrite*, *chalcopyrite*, *galena*, *sphalerite*, *bornite*, golongan *tennantite-tetrahedrite* dan lain sebagainya. Dengan melimpahnya komposisi mineral sulfida pada endapan bijih ini, tentunya menyebabkan melimpahnya kandungan unsur sulfur. Oleh sebab itu, deteksi awal kandungan sulfur diperlukan untuk melihat adanya potensi kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Pendeteksian kandungan sulfur ini diperlukan sebagai indikator awal adanya kandungan mineral-mineral sulfida yang lain pada endapan bijih tipe *kuroko*. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mendeteksinya adalah dengan teknik analisis difraksi sinar-x. Studi ini dilakukan untuk mencontohkan bagaimana cara mendeteksi kelebihan sulfur yang merupakan indikator awal melimpahnya kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Deteksi dilakukan dengan cara menginvestigasi adanya struktur trigonal yang merupakan karakteristik dari fasa sulfur menggunakan teknik analisis XRD (*x-ray diffraction*) yang tepat. Teknik analisis XRD yang dilakukan sendiri adalah dengan menggunakan metode analisis Lutts. Metode analisis Lutts ini dapat mendeteksi struktur trigonal dari parameter kisinya berdasarkan pendekatan nilai rasio c^2/a^2 . Sementara itu, sampel endapan bijih tipe *kuroko* yang kaya akan mineral sulfida digunakan sebagai contoh kasus pada studi ini. Hasil analisis menunjukkan adanya dua *unit-cell* struktur trigonal dengan karakteristik fasa sulfur dengan bidang-bidang (300), (42 $\bar{1}$), (600) dan (61 $\bar{1}$) untuk *unit-cell* pertama, serta (220), (23 $\bar{1}$) dan (262) untuk *unit-cell* yang kedua. Hasil studi ini menunjukkan bahwa metode analisis Lutts terbukti dapat digunakan untuk mendeteksi adanya struktur trigonal fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko*.

Kata Kunci: Mineral *kuroko*, sulfur, trigonal, lutts

Abstract

Kuroko is the type of ore deposits. This ore content of potential sulfide minerals such as pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, bornite, tennantite-tetrahedrite series, etc. The abundance of sulfide minerals on its deposit causes of sulfur content. Therefore, early detection of sulfur content is needed to see the potency of sulfide minerals on it. The purpose of exposure is an initial indicator of the presence of other sulfide minerals on the Kuroko-type ore deposit. An x-ray diffraction analytical technique is one of some way to detect it. This study was conducted to exemplify how to detect excess sulfur, which is an early indicator of the abundance of sulfide minerals content on its deposit. Detection was done by investigating the presence of trigonal structures, which are characteristic of the sulfur phase using the right XRD (x-ray diffraction) analytical technique. Lutts' analytical method was used for this study. This analytical method can detect trigonal structure from its lattice parameters, which calculated by predicting the square ratio of c^2/a^2 . Meanwhile, a sulfide mineral-rich, the Kuroko-type ore deposit, was used as a case study sample for this study. The result shows the presence of two trigonal structure unit-cells of sulfur phase characteristics with (300), (42 $\bar{1}$), (600), and (61 $\bar{1}$) planes of first unit-cell and also (220), (23 $\bar{1}$) and (262) planes of second unit-cell. The result of this study indicates that Lutts' analytical method is proven to be used for detecting the presence of a trigonal sulfur phase on the Kuroko-type ore deposits.

Keywords: *Kuroko-type ore deposits, sulphur, trigonal, lutts*

1. PENDAHULUAN

Endapan bijih tipe *kuroko* banyak dikaji potensi kandungan mineral sulfidanya oleh para ilmuwan di bidang geologi dan mineralogi. Beberapa mineral sulfida yang dapat ditemukan pada endapan bijih tipe *kuroko* dalam komposisi yang melimpah antara lain *chalcopyrite* [1]-[9], *sphalerite* [1]-[5],[7]-[9], *pyrite* [1]-[5],[7]-[9] dan *galena* [1]-[3],[6],[8]. Selain itu, sering juga ditemukan kandungan mineral-mineral sulfida lainnya dalam komposisi yang lebih kecil seperti golongan *tennantite-tetrahedrite* [3],[6], *pyrrhotite* [4], *bornite* [5]-[6],[9], *covellite* [5], *chalcocite* [5] dan lain sebagainya. Endapan bijih tipe *kuroko* sendiri termasuk jenis endapan sulfida masif [1]-[10]. Jenis endapan sulfida seperti ini tentunya mengandung banyak unsur sulfur [8]-[10], sehingga salah satu indikator awal dalam menganalisisnya adalah dengan cara mendeteksi adanya kandungan unsur sulfur [8]-[10].

Namun, sulit sekali untuk memastikan adanya unsur sulfur yang tidak terikat dengan unsur lain dengan bantuan berbagai alat karakterisasi unsur konvensional [11]. Akan tetapi, terdapat satu teknik karakterisasi yang dapat dilakukan untuk menjawab permasalahan ini, yaitu menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) [12]. Seperti halnya karakterisasi XRD pada mineral lainnya, karakterisasi XRD pada endapan bijih tipe *kuroko* juga memiliki kesulitan tersendiri. Kesulitan ini umumnya terjadi saat menganalisis pola difraksinya. Kesulitan ini disebabkan oleh sifat dari mineral itu sendiri yang tidak ideal susunan atomnya untuk didifraksikan akibat banyaknya susunan struktur kristal yang berhimpit dan multifasa [13]. Akibat dari fenomena ini, banyak dari puncak difraksinya menjadi berhimpit sehingga menyulitkan dalam mengidentifikasi suatu fasa pada mineral, dimana hal ini juga terjadi pada endapan bijih tipe *kuroko*. Untuk mengidentifikasi sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko* sendiri, hal yang perlu dilakukan adalah mengidentifikasi adanya fasa sulfur dari karakteristik struktur kristal berdasarkan informasi pola difraksi. Pada endapan bijih tipe *kuroko*, puncak difraksi fasa sulfur umumnya selalu berhimpitan dengan fasa lain yang merupakan jenis mineral sulfida, sehingga menimbulkan kesulitan tersendiri di dalam mengidentifikasinya [12]. Meskipun terjadi fenomena seperti ini, fasa sulfur ternyata tetap dapat diinvestigasi menggunakan XRD, namun harus menggunakan metode analisis yang tepat. Oleh sebab itu, studi ini dilakukan untuk menginformasikan metode analisis XRD yang tepat tersebut sebagai langkah penting dalam

mendeteksi fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko*. Metode analisis XRD yang digunakan pada tulisan ini adalah metode analisis Lutts untuk mengidentifikasi struktur trigonal [14]. Dengan metode Lutts ini diharapkan struktur trigonal dari fasa sulfur yang berhimpit dengan fasa mineral sulfida lain dapat terdeteksi dengan menganalisis parameter kisinya, dimana parameter kisinya dihitung dari pendugaan rasio kuadrat c^2/a^2 . Metode ini juga diharapkan dapat menjadi alternatif untuk menganalisis fasa sulfur berstruktur kristal trigonal pada endapan bijih tipe *kuroko*, dimana fasa ini sangat sulit diidentifikasi keberadaannya menggunakan metode analisis umum *Rietveld refinement*.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

2.1. Sampel dan Karakterisasi

Sampel yang digunakan adalah endapan bijih tipe *kuroko* berwarna hitam (*black ore*) yang berasal dari daerah Shakanai, Jepang. Sampel tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-x (XRD) merek *Rigaku* tipe *SmartLab 3 kW* dengan rentang sudut 2θ pengujian mulai dari 10° hingga 90° . XRD yang digunakan ini menggunakan *tube* Cu-K α ($\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$). Hasil karakterisasi XRD ini kemudian dianalisis menggunakan metode kalkulasi Lutts [14]. Sementara referensi yang digunakan dalam identifikasi fasa adalah referensi CPDS (*calculated powder x-ray diffraction standard*).

2.2. Kalkulasi dengan Metode Lutts

Dalam metode kalkulasi Lutts, diperlukan empat langkah untuk mendeteksi struktur trigonal. Keempat langkah tersebut secara berurutan adalah menghitung nilai Ω , nilai K'' , nilai K''' dan nilai parameter kisi [14]. Nilai Ω merupakan rasio perbandingan nilai $\text{Sin}^2\theta$ antara dua puncak difraksi [14]. Dengan definisi ini, maka diperlukan nilai-nilai $\text{Sin}^2\theta$ pada tiap puncak difraksi.

Nilai-nilai Ω sendiri diperoleh dengan cara membandingkan nilai $\text{Sin}^2\theta$ antar puncak difraksi satu sama lain. Nilai-nilai Ω sendiri idealnya bernilai satu, yang berarti tidak terdapat *error* akibat efek instrumental [14]. Namun, dalam kondisi riil tentunya *error* tersebut selalu terjadi. Oleh sebab itu, dalam kondisi riilnya, nilai Ω tersebut cukup bernilai mendekati satu.

Setelah memperoleh nilai Ω , langkah kedua yang harus dilakukan adalah menghitung nilai K'' . Nilai Ω diperlukan untuk menghitung nilai K''' ini. Nilai K''' ini dihitung dengan menggunakan hubungan persamaan (1), persamaan (2) dan persamaan (3) di bawah ini [14].

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \Omega > 0 \quad (1)$$

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{4s_1 + \frac{3l_1^2}{K''}}{4s_2 + \frac{3l_2^2}{K''}} \quad (2)$$

$$s = h^2 + hk + k^2 \quad (3)$$

Selanjutnya nilai-nilai K'' ini dapat digunakan untuk menghitung rasio perbandingan parameter kisi trigonal (c/a), dimana [14]

$$\frac{c}{a} = \sqrt{K''} \quad (4)$$

Langkah ketiga setelah menghitung Ω dan K'' adalah menghitung K''_o . Idealnya, nilai K''_o ini adalah nilai K'' pada saat Ω bernilai ideal 1 (satu) [14]. Nilai K''_o pada saat $\Omega = 1$ ini menunjukkan nilai K'' yang bebas dari *error* akibat efek instrumental alat [14]. Namun, pada prakteknya jarang ditemukan nilai ideal 1 (satu), sehingga dalam menetapkan nilai K''_o cukup ditentukan dari nilai K'' yang paling mendekati 1 (satu).

Langkah keempat dalam kalkulasi Lutts ini adalah menghitung nilai parameter kisi. Untuk menghitung nilai parameter kisi (a dan c) pada struktur trigonal, digunakan hubungan persamaan (5) dan persamaan (6) [14].

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{K''_o}} \quad (5)$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) \cdot K''_o + l^2} \quad (6)$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Investigasi Struktur Kristal Trigonal

Untuk mendeteksi adanya fasa sulfur di dalam endapan bijih tipe *kuroko*, hasil karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*) mutlak diperlukan. Dari hasil karakterisasi XRD pada bijih *kuroko* contoh kasus, didapatkan delapan puncak difraksi yang memiliki probabilitas fasa sulfur berstruktur trigonal seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Probabilitas ini didasarkan pada karakteristik nilai d yang terdeteksi. Kedelapan puncak difraksi yang terdapat pada Tabel 1 tersebut memiliki probabilitas fasa sulfur dengan struktur kristal trigonal dan grup ruang $R(-)3$ (CPDS # 4601). Di dalam mencocokkan antara nilai d yang terdeteksi dengan nilai d referensi CPDS ini,

angka penting yang diamati adalah hingga dua angka di belakang koma dengan menggunakan toleransi $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Selanjutnya, hasil perhitungan nilai $\sin^2\theta$, Ω dan K'' dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3. Meskipun berbeda nilai Ω -nya, nilai K'' akan bernilai konstan [14]. Pada hasil kalkulasi K'' di Tabel 3, terdapat satu nilai K'' yang sulit untuk dihitung, yaitu pada perbandingan hkl antara (220)/(300) (lihat Tabel 3). Hal ini dikarenakan nilai l pada hkl -nya bernilai nol, sehingga kalkulasi nilai K'' menggunakan persamaan (2) tidak dapat dilakukan.

Hasil perhitungan nilai c/a kemudian dapat dilihat pada kolom keempat pada Tabel 3. Nilai-nilai c/a yang diperoleh memiliki kisaran angka mendekati nilai 0,39. Kisaran ini tentunya sangat mendekati dengan rasio c/a pada referensi sulfur berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $c/a = 0,395783$). Dengan demikian, dapat diduga terdapat probabilitas fasa sulfur yang berstruktur trigonal pada sampel endapan bijih tipe *kuroko* yang dianalisis ini. Jika saja nilai rasio c/a yang terkalkulasi tidak menunjukkan kedekatan dengan karakteristik c/a dari fasa sulfur berstruktur trigonal, maka analisis Lutts tidak perlu dilanjutkan dan berarti bahwa tidak ada probabilitas fasa sulfur yang berstruktur trigonal pada sampel.

Pada Tabel 3 sendiri terdapat banyak variasi nilai K'' . Dari keseluruhan nilai K'' tersebut, nilai K''_o diambil dari nilai K'' pada posisi Ω yang paling mendekati posisi $\Omega = 1$. Teknik ekstrapolasi ini didasarkan pada prinsip semakin mendekati posisi $\Omega = 1$, maka semakin bebas dari *error* akibat efek instrumental [14]. Dengan demikian, nilai Ω yang paling mendekati satu adalah 1,09156 (lihat Tabel 3). Pada posisi $\Omega = 1,09156$ ini sendiri, nilai K'' adalah 0,150593. Maka, asumsi yang kita gunakan sekarang adalah nilai $K''_o = 0,150593$. Selanjutnya, nilai K''_o ini digunakan untuk menghitung nilai parameter kisi dari struktur trigonal pada sampel.

Kedelapan probabilitas puncak difraksi yang tertulis pada Tabel 1 kemudian dihitung nilai parameter kisinya. Hasil perhitungannya dapat dilihat pada Tabel 4. Dari kedelapan karakteristik parameter kisi pada Tabel 4, keseluruhannya memiliki rasio c/a yang sama, yaitu 0,388063. Besarnya rasio c/a ini sangat mendekati karakteristik dari referensi fasa sulfur berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $c/a = 0,395783$). Kedelapan puncak difraksi ini memiliki nilai parameter kisi (a dan c) masing-masing pada Tabel 4. Namun, parameter-parameter kisi yang tertulis pada Tabel 4 tersebut bukanlah nilai yang presisi, atau hanya berupa nilai yang semu.

Tabel 1. Puncak-puncak difraksi yang memiliki probabilitas fasa sulfur berstruktur trigonal

| 2θ ($^{\circ}$) | d (\AA) | I / I_0 (%) | hkl | Referensi | d referensi (\AA) |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|--------------|-------------|-----------------------------------|
| 22,862525 | 3,886614 | 0,41 | 101 | CPDS # 4601 | 3,89274 |
| 28,618000 | 3,116700 | 100,00 | 300 | CPDS # 4601 | 3,12173 |
| 33,167000 | 2,698900 | 10,29 | 220 | CPDS # 4601 | 2,70350 |
| 47,560000 | 1,910350 | 63,25 | 23 $\bar{1}$ | CPDS # 4601 | 1,92017 |
| 56,393000 | 1,630260 | 28,36 | 42 $\bar{1}$ | CPDS # 4601 | 1,63554 |
| 59,162000 | 1,560400 | 2,56 | 600 | CPDS # 4601 | 1,56087 |
| 69,470000 | 1,351900 | 5,05 | 61 $\bar{1}$ | CPDS # 4601 | 1,35475 |
| 88,494000 | 1,103970 | 7,68 | 262 | CPDS # 4601 | 1,11026 |

Tabel 2. Nilai $\text{Sin}^2\theta$ pada tiap puncak difraksi

| hkl | 2θ ($^{\circ}$) | $\text{Sin}^2\theta$ |
|--------------|-----------------------------|----------------------|
| 101 | 22,862525 | 0,039280 |
| 300 | 28,618000 | 0,061084 |
| 220 | 33,167000 | 0,081460 |
| 23 $\bar{1}$ | 47,560000 | 0,162591 |
| 42 $\bar{1}$ | 56,393000 | 0,223253 |
| 600 | 59,162000 | 0,243694 |
| 61 $\bar{1}$ | 69,470000 | 0,324651 |
| 262 | 88,494000 | 0,486859 |

Tabel 3. Hasil kalkulasi Ω , K'' dan c/a

| hkl_1/hkl_2 | Ω | K'' | c/a |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| 23 $\bar{1}$ /220 | 1,995961 | 0,151468 | 0,389189 |
| 300/101 | 1,555092 | 0,156660 | 0,395803 |
| 262/61 $\bar{1}$ | 1,499638 | 0,150209 | 0,387568 |
| 42 $\bar{1}$ /23 $\bar{1}$ | 1,373096 | 0,146414 | 0,382641 |
| 220/300 | 1,333573 | - | - |
| 61 $\bar{1}$ /600 | 1,332208 | 0,151225 | 0,388877 |
| 600/42 $\bar{1}$ | 1,091560 | 0,150593 | 0,388063 |

Tabel 4. Hasil perhitungan parameter kisi a dan c probabilitas struktur kristal trigonal pada bijih mineral *kuroko*

| 2θ ($^{\circ}$) | hkl | a (\AA) | c (\AA) | c/a |
|-----------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| 22,862525 | 101 | 10,983993 | 4,262483 | 0,388063 |
| 28,618000 | 300 | 10,805463 | 4,193202 | 0,388063 |
| 33,167000 | 220 | 10,804451 | 4,192809 | 0,388063 |
| 47,560000 | 23 $\bar{1}$ | 10,810950 | 4,195331 | 0,388063 |
| 56,393000 | 42 $\bar{1}$ | 10,819651 | 4,198708 | 0,388063 |
| 59,162000 | 600 | 10,819667 | 4,198714 | 0,388063 |
| 69,470000 | 61 $\bar{1}$ | 10,822011 | 4,199623 | 0,388063 |
| 88,494000 | 262 | 10,819615 | 4,198694 | 0,388063 |

Nilai parameter kisi yang sebenarnya tentunya akan bernilai konstan meskipun dilihat dari sudut pandang bidang manapun. Nilai parameter kisi yang sebenarnya sendiri harus dihitung terlebih dahulu menggunakan analisis parameter kisi presisi menggunakan metode Nelson-Riley [15]. Hasil analisisnya berupa persamaan garis regresi linier seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pada Gambar 1 tersebut terlihat adanya

kombinasi bidang-bidang yang mampu membentuk dua variasi garis regresi linier dengan nilai $0,9 \leq R^2 \leq 1$. Dengan kisaran nilai R^2 tersebut artinya garis regresi linier tersebut valid digunakan. Satu garis regresi linier yang valid sendiri menunjukkan satu *unit-cell* dengan dimensi parameter kisi yang sama [15]. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat dua struktur kristal trigonal yang terdeteksi. Sementara itu, nilai

parameter kisi presisinya merupakan titik potong pada sumbu ordinat pada Gambar 1 [15]. Dari analisis titik potong ini, diperoleh nilai parameter kisi presisi struktur kristal trigonalnya adalah $a_0 = 10,829410 \text{ \AA}$ dan $c_0 = 4,202495 \text{ \AA}$ untuk *unit-cell* yang pertama, serta $a_0 = 10,823728 \text{ \AA}$ dan $c_0 = 4,20029 \text{ \AA}$ untuk *unit-cell* yang kedua (lihat Gambar 1). Karakteristik parameter kisi presisi ini sendiri sangat mendekati karakteristik fasa sulfur yang berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $a = 10,814 \text{ \AA}$, $c = 4,28 \text{ \AA}$). Dari dua variasi garis regresi linier pada Gambar 1 ini juga terlihat bahwa bidang (101) tidak sekalipun terlibat dalam pembentukan garis regresi linier. Bidang (101) ini sendiri berada pada posisi sudut $2\theta = 22,862525^\circ$. Dengan demikian, dapat dipastikan bahwa dari kedelapan probabilitas puncak difraksi yang dianalisis, hanya satu saja yang bukan merupakan fasa sulfur berstruktur trigonal, yaitu pada puncak difraksi dengan nilai $2\theta = 22,862525^\circ$.

3.2. Dualisme Fasa Sulfur-Mineral Sulfida

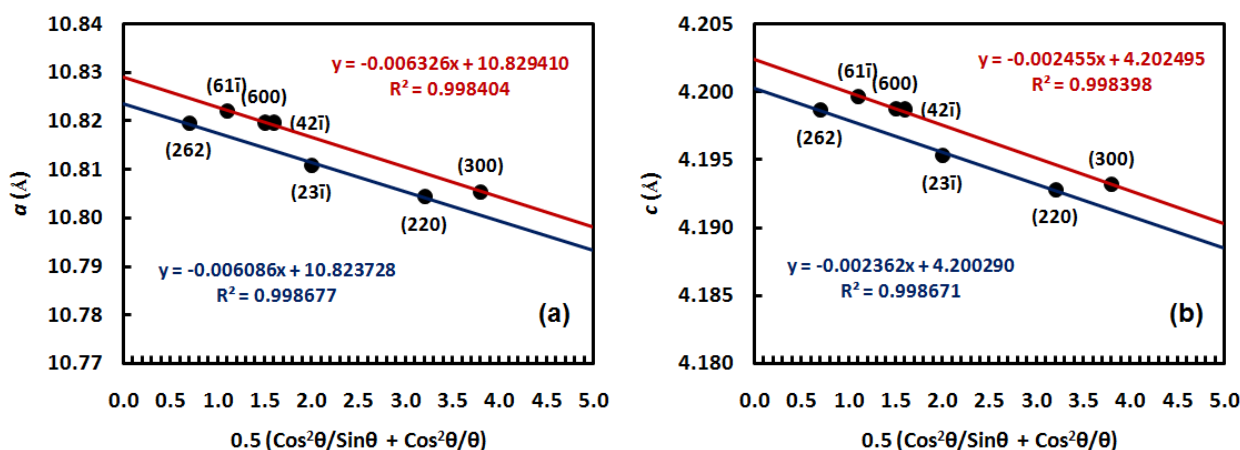
Hasil analisis dengan metode kalkulasi Lutts seperti yang telah dihitung sebelumnya menunjukkan terdapat dua *unit-cell* struktur kristal trigonal yang merupakan fasa sulfur dengan bidang-bidang penyusunnya adalah (300), $(42\bar{1})$, (600) dan $(61\bar{1})$ untuk *unit-cell* yang pertama; serta (220), $(23\bar{1})$ dan (262) untuk *unit-cell* yang kedua. Bila bidang-bidang ini dipetakan pada pola difraksi sinar-x, maka akan terlihat sebarannya seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.

Bila kita perhatikan Gambar 2, terlihat bahwa puncak-puncak difraksi yang mengandung fasa sulfur berstruktur trigonal tidaklah diokupansi sendiri oleh fasa sulfur. Puncak-puncak difraksi fasa sulfur selalu diokupansi bersama oleh mineral-mineral sulfida yang lain,

yaitu *sphalerite* dan *pyrite*. Hal ini terjadi karena fasa sulfur memiliki nilai d yang sama dengan fasa *sphalerite* dan *pyrite* (lihat analisisnya pada Tabel 5). Fenomena seperti ini merupakan fenomena puncak difraksi berhimpit yang umumnya banyak ditemukan pada sampel-sampel mineral [16].

Pada kasus endapan bijih tipe *kuroko* ini, struktur trigonal sulfur dapat diduga terjebak (*locked*) di dalam *unit-cell* struktur kubik *sphalerite* dan *pyrite*. Untuk menjelaskan fenomena ini, kita ambil contoh bidang-bidang (300), (220) dan (600) yang lebih mudah untuk disimulasikan untuk membahasnya. Bidang (300) sulfur sendiri berhimpit dengan bidang (111) *pyrite*, sedangkan bidang (220) dan (600) secara berturut-turut berhimpit dengan bidang (200) dan (222) dari *sphalerite*.

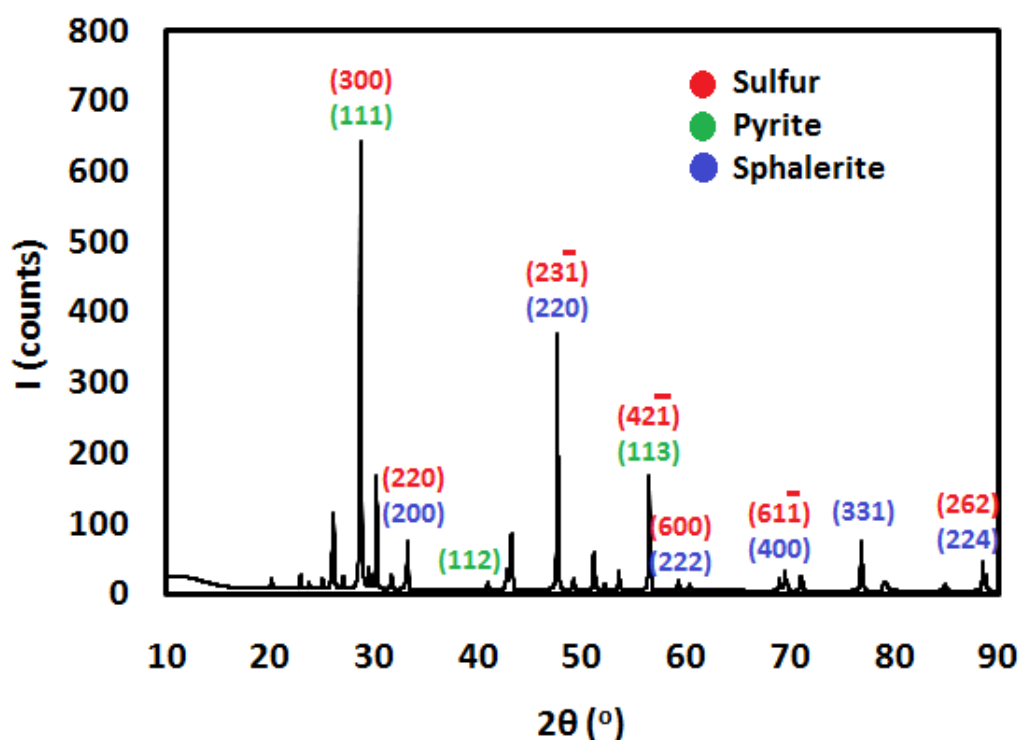
Bidang-bidang (300), (220) dan (600) yang merupakan fasa sulfur berstruktur trigonal pada sampel contoh kasus berada pada puncak-puncak difraksi dengan posisi sudut $2\theta = 28,618^\circ$, $33,167^\circ$ dan $59,162^\circ$. Dengan posisi sudut 2θ tersebut, maka nilai-nilai d -nya adalah $3,1167 \text{ \AA}$, $2,6989 \text{ \AA}$ dan $1,5604 \text{ \AA}$. Uniknya, nilai-nilai d tersebut juga merupakan karakteristik dari fasa lain selain sulfur. Nilai $d = 3,1167 \text{ \AA}$ sangat identik dengan bidang (111) fasa *pyrite* (FeS_2) dengan struktur kubik dan grup ruang $Pa3$ (CPDS # 3812, 3815, 3816, 3817, 8302, 8304 dan 8305). Sedangkan nilai $d = 2,6989 \text{ \AA}$ dan $1,5604 \text{ \AA}$ sangat identik dengan bidang (200) dan (222) fasa *sphalerite* ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) dengan struktur kubik dan grup ruang $F(-)43m$ (CPDS # 8582, 8584). Baik *pyrite* maupun *sphalerite* keduanya merupakan mineral sulfida. Oleh sebab itu, terjadi fenomena dualisme karakteristik fasa pada ketiga puncak difraksi ini. Dualisme yang terjadi adalah dualisme fasa sulfur-*pyrite* dan sulfur-*sphalerite*.



Gambar 1. Analisis regresi linier parameter kisi presisi struktur kristal trigonal fasa sulfur dengan metode Nelson-Riley; (a) Parameter kisi presisi a , (b) Parameter kisi presisi c

Tabel 5. Puncak-puncak difraksi berhimpit beserta analisis fasanya

| 2θ ($^{\circ}$) | d (\AA) | d referensi (\AA) dan bidang (hkl) | | | |
|-----------------------------|-------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | | Sulfur (CPDS # 4601) | Sphalerite (CPDS # 4449) | Sphalerite (CPDS # 8582) | Pyrite (CPDS # 3815) |
| 28,618000 | 3,116700 | 3,12173 (300) | | | 3,12751 (111) |
| 33,167000 | 2,698900 | 2,70350 (220) | 2,70465 (200) | 2,70870 (200) | |
| 47,560000 | 1,910350 | 1,92017 ($2\bar{3}\bar{1}$) | 1,91248 (220) | 1,91534 (220) | |
| 56,393000 | 1,630260 | 1,63554 ($4\bar{2}\bar{1}$) | | | 1,63329 (113) |
| 59,162000 | 1,560400 | 1,56087 (600) | | 1,56387 (222) | |
| 69,470000 | 1,351900 | 1,35475 ($6\bar{1}\bar{1}$) | 1,35232 (400) | 1,35435 (400) | |
| 88,494000 | 1,103970 | 1,11026 (262) | 1,10417 (224) | | |

Gambar 2. Pola difraksi sinar-x endapan bijih tipe *kuroko* beserta sebaran fasa sulfur, *sphalerite* dan *pyrite*

Untuk menduga penyebab dualisme fasa ini, perhatikanlah terlebih dahulu susunan atom sulfur dalam satu *unit-cell* struktur trigonal pada sudut pandang tegak lurus bidang (300), (220) dan (600) (lihat Gambar 3). Selain itu, perhatikan juga susunan atom penyusun *pyrite* pada sudut pandang tegak lurus bidang (111) (Gambar 4) serta susunan atom penyusun *sphalerite* pada sudut pandang tegak lurus bidang (200) dan (222) (lihat Gambar 5). Setelah itu, barulah kita dapat simulasikan fenomena penyebab dualisme fasa yang terjadi.

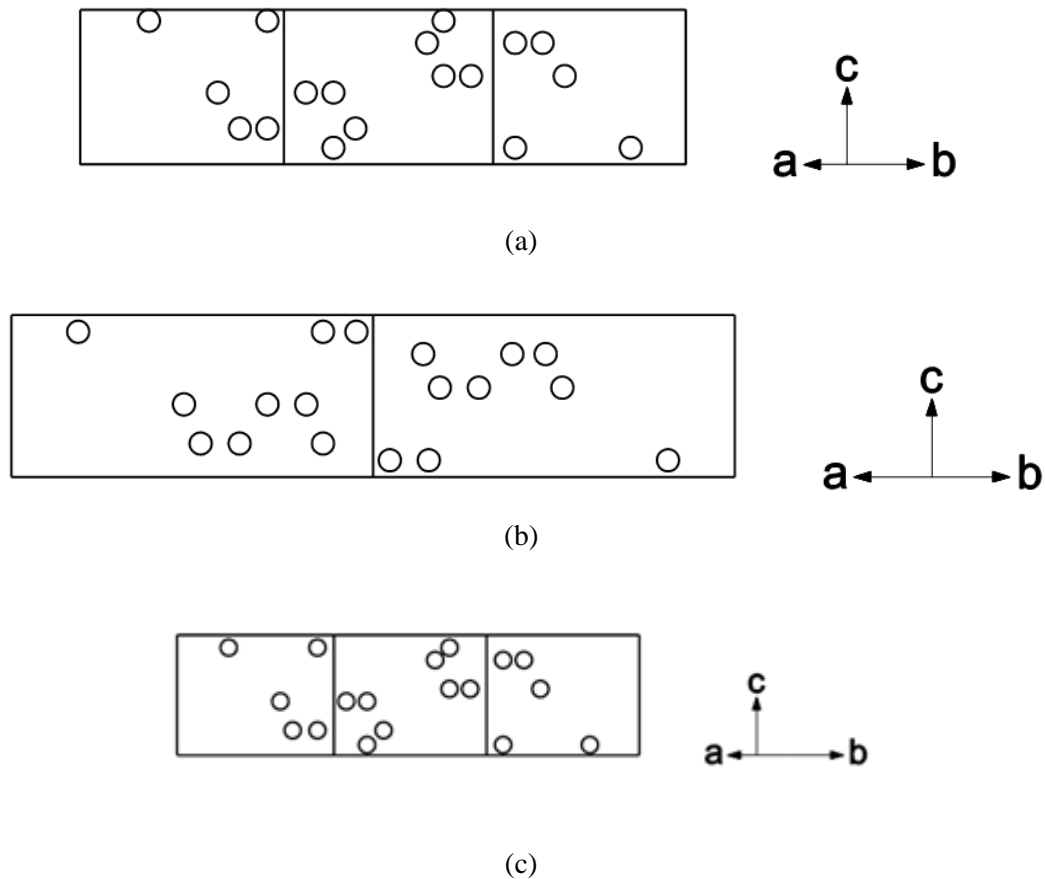
Untuk fenomena yang pertama, perhatikanlah Gambar 6. Pada saat posisi sudut $2\theta = 28,618^{\circ}$, akan terlihat susunan atom seperti pada Gambar 6(a). Susunan atom ini tentunya sulit untuk diidentifikasi atau seolah-olah dalam

kondisi disorder. Akan tetapi, bila diamati dengan teliti, susunan atom ini terdiri dari dua struktur kristal yang saling berhimpit (*overlap*). Bila atom-atom yang diarsir hitam pada Gambar 6(b) ditarik garis penghubung, maka akan terlihat adanya susunan *unit-cell* struktur kubik yang menyerupai Gambar 4. Susunan struktur kubik ini merupakan ciri dari bidang (111) fasa *pyrite*. Sementara itu, bila *unit-cell*-nya tersusun dari susunan atom yang diarsir hitam pada Gambar 6(c), akan terbentuk ciri dari bidang (300) struktur trigonal fasa sulfur seperti pada Gambar 3(a). Fenomena ini menyebabkan pada saat pendifraksian dengan posisi sudut $2\theta = 28,618^{\circ}$ akan terbaca dua struktur kristal sekaligus, dimana satu kristal terbaca sebagai struktur kubik

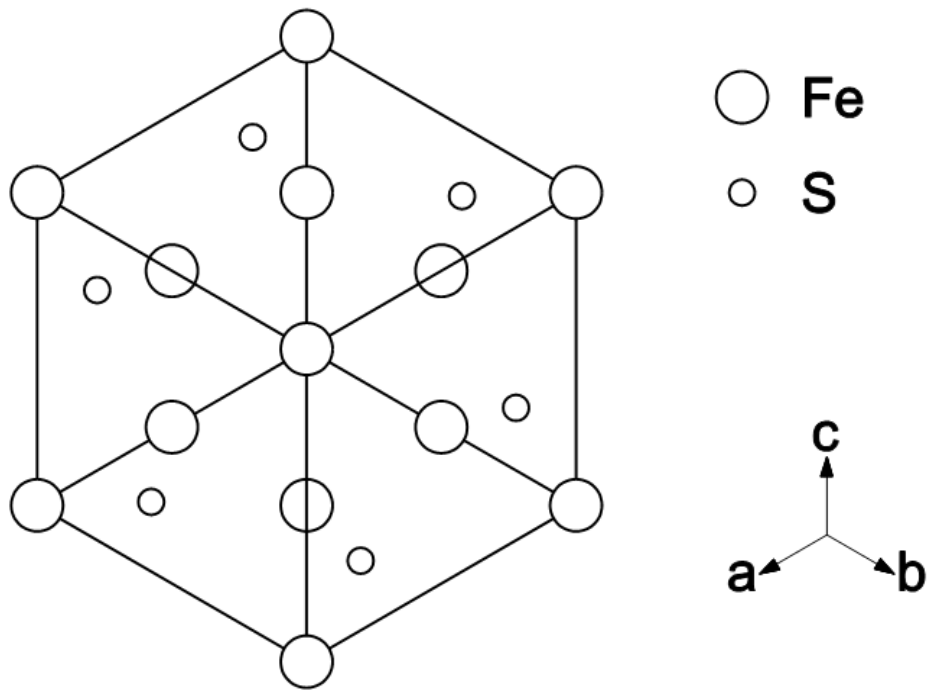
milik fasa *pyrite* dan satu lagi terbaca sebagai struktur trigonal milik fasa sulfur.

Untuk fenomena yang kedua, akan terlihat susunan atom yang seolah-olah disorder seperti pada Gambar 7(a). Namun, bila kita perhatikan Gambar 7(b), terdapat pola susunan atom yang membentuk bidang (200) struktur kubik *sphalerite* seperti pada Gambar 5(a). Disamping itu, bila diamati dengan detail, terdapat pula

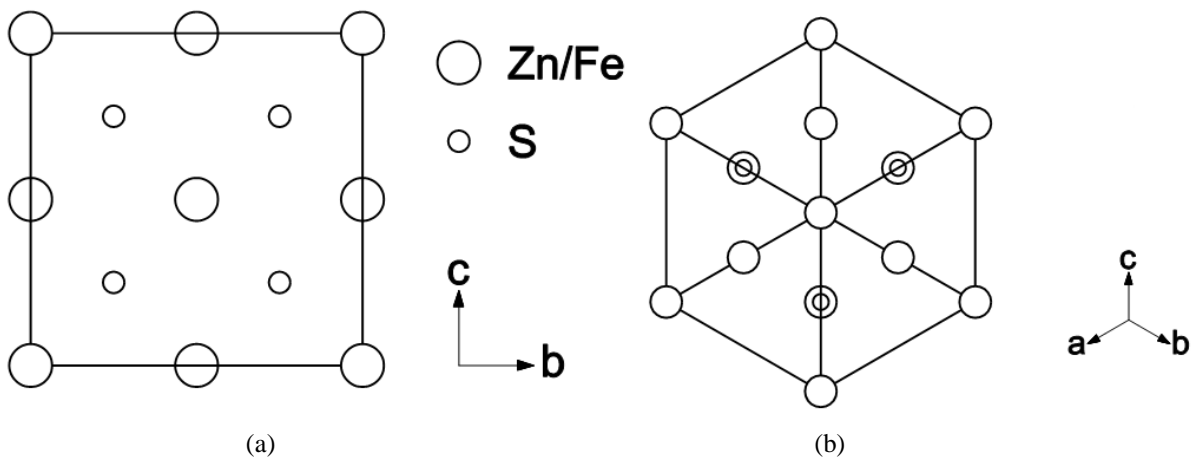
susunan atom yang membentuk *unit-cell* struktur trigonal fasa sulfur dengan ciri bidang (220) seperti karakteristik pada Gambar 3(b) dalam posisi yang lebih diagonal. Adanya dua karakteristik *unit-cell* ini menyebabkan saat pendifraksian pada posisi sudut $2\theta = 33,167^\circ$, akan terbaca dua karakteristik fasa, yaitu *sphalerite* yang berstruktur kubik dan sulfur yang berstruktur trigonal.



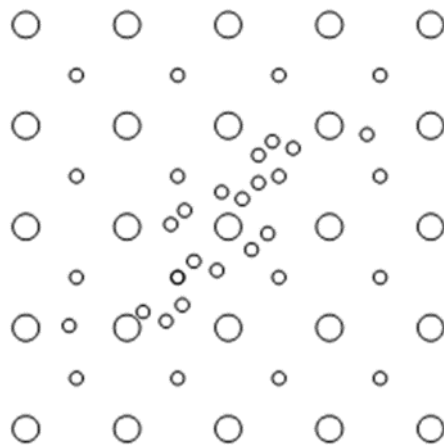
Gambar 3. Struktur kristal trigonal beserta susunan atom pada fasa sulfur dari berbagai sudut pandang; (a) Tegak lurus bidang (300), (b) Tegak lurus bidang (220), (c) Tegak lurus bidang (600)



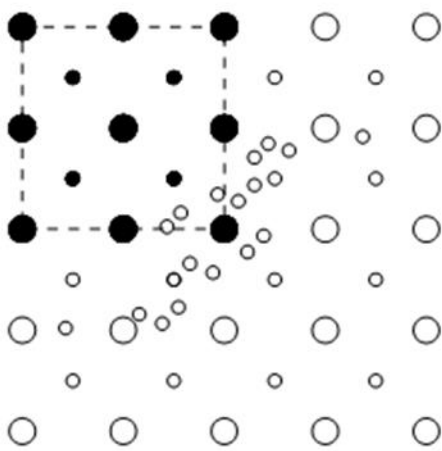
Gambar 4. Struktur kristal kubik dan susunan atom pada *pyrite* dari sudut pandang tegak lurus bidang (111)



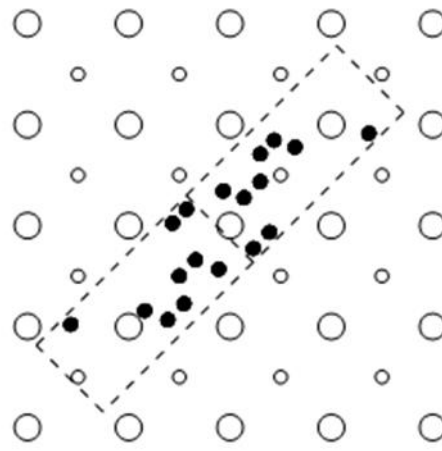
Gambar 5. Struktur kristal kubik dan susunan atom pada *sphalerite* dari berbagai sudut pandang. (a) Tegak lurus bidang (200), (b) Tegak lurus bidang (222)



(a)

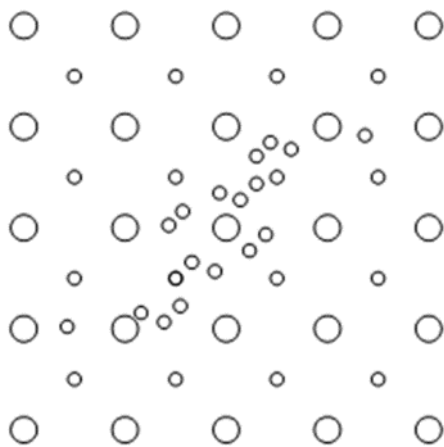


(b)

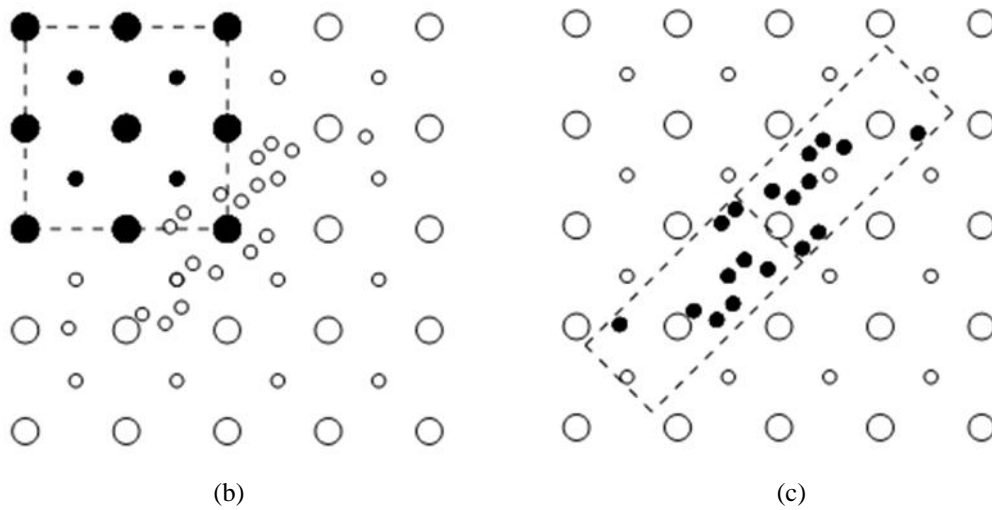


(c)

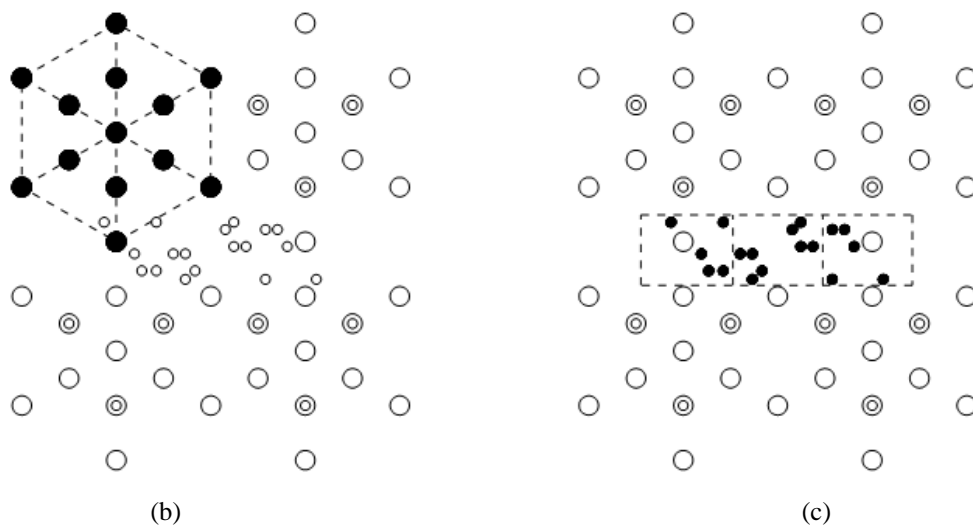
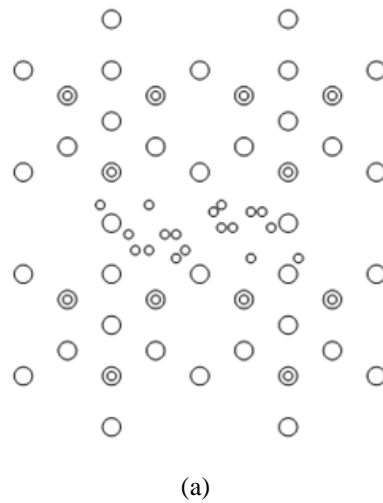
Gambar 6. Ilustrasi bidang (300) sulfur dan (111) *pyrite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 28,618^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (111) *pyrite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (300) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom



(a)



Gambar 7. Ilustrasi bidang (220) sulfur dan (200) *sphalerite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 33,167^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (200) *sphalerite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (220) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom



Gambar 8. Ilustrasi bidang (600) sulfur dan (222) *sphalerite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 59,162^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (222) *sphalerite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (600) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom

Untuk fenomena yang ketiga, yaitu pada posisi sudut $2\theta = 59,162^\circ$, akan ditemukan susunan atom yang seolah-olah dalam kondisi yang *disorder* seperti pada Gambar 8(a). Susunan atom ini sebetulnya tidak *disorder*, akan tetapi seolah-olah menjadi *disorder* akibat adanya *overlap* antara dua susunan atom yang *order*. Susunan atom *order* yang pertama membentuk ciri dari bidang (222) dari struktur kubik (Gambar 8(b)). Struktur ini menyerupai karakteristik bidang (222) fasa *sphalerite* seperti yang diilustrasikan pada Gambar 5(b). Sementara itu, susunan atom *order* lainnya membentuk ciri dari bidang (600) struktur trigonal (lihat Gambar 8(c)). Susunan ini menyerupai bidang (600) fasa sulfur seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3(c). Fenomena inilah yang menyebabkan saat pendifraksian dengan posisi sudut $2\theta = 59,162^\circ$ akan terbaca dua fasa sekaligus, yaitu *sphalerite* dan sulfur.

Ilustrasi dari ketiga fenomena dualisme fasa dalam sudut pandang 2θ yang sama ini (Gambar 6, Gambar 7 dan Gambar 8) merupakan sebuah simulasi berdasarkan karakteristik parameter kisi, bidang (*hkl*) dan nilai *d*. Ilustrasi ini dipaparkan sebagai tambahan dari fenomena fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko* yang umumnya memiliki puncak difraksi yang selalu *overlap* dengan mineral sulfida. Simulasi ini sendiri masih bersifat dugaan kuat. Untuk membuktikannya lebih lanjut tentunya diperlukan analisis tambahan dengan karakterisasi selain XRD, misalnya dengan bantuan mikroskop transmisi elektron (TEM) dimana sebelumnya harus dilakukan preparasi sampel yang tepat.

4. KESIMPULAN

Fasa sulfur dengan karakteristik struktur kristal trigonal terbukti dapat dideteksi pada endapan bijih tipe *kuroko* dengan karakterisasi dan analisis XRD yang tepat. Analisis XRD yang tepat ini adalah analisis identifikasi struktur kristal trigonal menggunakan metode kalkulasi Lutts. Dengan menggunakan metode kalkulasi Lutts, pada contoh kasus endapan bijih tipe *kuroko* yang digunakan, ditemukan dua *unit-cell* struktur kristal trigonal dari fasa sulfur dengan bidang-bidang penyusun (300), (42 $\bar{1}$), (600) dan (61 $\bar{1}$) pada *unit-cell* pertama, serta (220), (23 $\bar{1}$) dan (262) pada *unit-cell* yang kedua. Fenomena unik ditemukan dimana fasa sulfur ini mengalami *overlap* dengan fasa *pyrite* dan *sphalerite* pada puncak difraksi yang sama.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Bapak Ir. Rustiadi Purawardi, M.Sc. atas bimbingan dalam studi ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] C. J. Yeats, S. P. Hollis, A. Halfpenny, J. C. Corona, C. LaFlamme, G. Southam, M. Fiorentini, R. J. Herrington, dan J. Spratt, "Actively forming kuroko-type volcanic-hosted massive sulfide (VHMS) mineralization at Iheya North, Okinawa Trough, Japan", *Ore Geology Reviews*, vol. 84, pp. 20-41, 2017. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.12.014.
- [2] M. B. I. Basori, K. Zaw, T. P. Mernagh, dan R. R. Large. "Microthermometric evidence for the formation of permian VHMS deposits in Tasik Chini area, Central Belt of Peninsular Malaysia", *Ore Geology Reviews*, vol. 111, pp. 102947, 2019. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.102947.
- [3] D. J. Smith, J. Naden, A. J. Miles, H. Bennett, dan S. H. Bicknell. "Mass wasting events and their impact on the formation and preservation of submarine ore deposits", *Ore Geology Reviews*, vol. 97, pp. 143-151, 2018. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.05.008.
- [4] H. Jamali, F. S. Zohouri, dan S. M. T. Manesh. "Exhalative deposits in eocene volcano-sedimentary rocks in the middle part of the urumieh-dokhtar magmatic belt: Detailed evidence from nabar deposit, west of kashan, urumieh-dokhtar magmatic belt", *Journal of African Earth Sciences*, vol. 154, pp. 120-135, 2019. Doi: 10.1016/j.jafrearsci.2019.03.011.
- [5] K. Günay, C. Dönmez, V. Oyan, C. Baran, E. Çiftçi, O. Parlak, N. Yildirim, X. H. Deng, C. Li, E. Yildirim, dan S. Özkümüş. "Geology, geochemistry and re-os geochronology of the jurassic zeybek volcanogenic massive sulfide deposit", *Ore Geology Reviews*, Accepted Manuscript, pp. 102994, 2019. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.102994.
- [6] I. V. Vikentyev, E. V. Belogub, K. A. Novoselov, dan V. P. Moloshag. "Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the urals. Ore geology", *Ore Geology Reviews*, vol. 85, pp. 30-63, 2017. Doi:10.1016/j.oregeorev.2016.10.032.
- [7] F. Chai, Z. Zhang, W. Li, M. Santosh, H. Wang, W. Wang, dan Q. Xu. "The early

- paleozoic huangtupo VMS Cu-Zn deposit in kalatag, eastern tianshan: Implications from geochemistry and zircon U-Pb geochronology of volcanic host rocks”, *Lithos*, vol. 342-343, pp. 97-113, 2019. Doi: 10.1016/j.lithos.2019.05.026.
- [8] A. Camprubí, E. G. Partida, L. Torró, P. Alfonso, C. Canet, M. A. Miranda-Gasca, M. Martini, dan F. González-Sánchez, “Mesozoic volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits in Mexico”, *Ore Geology Reviews*, vol. 81 (3), pp. 1066-1083, 2017. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.07.027.
- [9] S. Maghfouri, E. Rastad, F. Mousivand, Y. Lin, dan K. Zaw, “Geology, ore facies and sulfur isotopes geochemistry of the nudeh besshi-type volcanogenic massive sulfide deposit, southwest sabzevar basin, Iran”, *Journal of Asian Earth Sciences*, vol. 125, pp. 1-21, 2016. Doi: 10.1016/j.jseaes.2016.04.022.
- [10] K. Günay, C. Dönmez, V. Oyan, N. Yildirim, E. Çiftçi, H. Yildiz, dan S. Özkümüş. “Geology and geochemistry of sediment-hosted massive sulfide deposit”, *Ore Geology Reviews*, vol. 101, pp. 652-674, 2018. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.08.010.
- [11] M. N. Cagatay, dan C. J. Eastoe. “A sulfur isotope study of volcanogenic massive sulfide deposits of the eastern black sea province, Turkey”, *Mineralium Deposita*, vol. 30, pp. 55-66, 1995. Doi: 10.1007/BF00208877.
- [12] T. Nishiyama, dan T. Minato, “Minor elements in some sulfide minerals (I): Pyrite and chalcopyrite from the shakanai mine”, *Mining Geology*, vol. 21, pp. 418-433, 1971. Doi: 10.11456/shigenchishitsu1951.21.418.
- [13] B. Lavina, P. Dera, dan R. T. Downs, “Modern x-ray diffraction methods in mineralogy and geosciences”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 78, pp. 1-31, 2014. Doi: 10.2138/rmg.2014.78.1.
- [14] A. Lutts. “A new method for the determination of precise values for the lattice parameters from powder patterns of trigonal and tetragonal crystals: Systematic errors and their partial elimination”, *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 159, pp. 191-202, 1982. Doi: 10.1524/zkri.1982.159.1-4.191.
- [15] J. B. Nelson, dan D. P. Riley, “An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals”, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, pp. 160-177, 1945. Doi: 10.1088/0959-5309/57/3/302
- [16] B. Lanson. “Decomposition of experimental x-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45 (2), pp. 132-146, 1997. Doi: 10.1346/CCMN.1997.0450202.