



Sfalerit dan Pirit pada Endapan Bijih Tipe Kuroko: Sebuah Contoh Kasus Ambiguitas Fase dan Teknik Pendugaannya dengan Analisis Difraksi Sinar-X

Sphalerite and Pyrite on Kuroko-Type Ore Deposit: A Case Study of Phase Ambiguity and Its Prediction Technique by Means of X-Ray Diffraction Analysis

Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI)
 Kawasan PUSPIPTEK Gd.470, Tangerang Selatan 15314, Banten, Indonesia
 e-mail: ibrahimpurawiardi@gmail.com

Naskah diterima : 09 April 2020, Revisi terakhir : 28 Mei 2020 Disetujui : 29 Mei 2020, Online : 29 Mei 2020

DOI: <http://dx.doi.org/10.33332/jgsm.geologi.21.2.85-91p>

Abstrak-Endapan bijih VMS (*volcanogenic massive sulfide*) tipe kuroko merupakan salah satu endapan yang banyak mengandung mineral-mineral sulfida seperti pirit, kalkopirit, galena dan sfalerit. Selain itu, sering juga ditemukan kandungan mineral sulfida yang lain seperti bornit, akantit (argentit) dan mineral-mineral jenis tenantit-tetrahedrit. Di dalam beberapa kasus endapan bijih tipe kuroko, seringkali ditemukan melimpahnya sfalerit dan pirit. Kasus seperti ini seringkali menyebabkan kesulitan tersendiri pada saat menganalisisnya dengan XRD (*x-ray diffraction*). Hal ini disebabkan banyak puncak difraksi antara fase pirit dan sfalerit yang saling berimpit sehingga sulit untuk dibedakan. Puncak difraksi berimpit antara keduanya ini dapat menimbulkan kesalahan dalam kalkulasi fraksi beratnya. Tujuan penelitian ini adalah untuk memastikan fase sebenarnya antara pirit atau sfalerit dari puncak difraksi berimpit tersebut. Metode yang digunakan adalah analisis XRD dengan cara menganalisis struktur kristal kubik dan parameter kisi presisi dari puncak-puncak difraksi yang berimpit antara fasa pirit dan sfalerit tersebut. Hasil analisis XRD pada sampel contoh kasus menunjukkan terdapat lima puncak difraksi berimpit dengan bidang-bidang kubik (111), (200), (220), (113) dan (222). Dengan metode ini, bidang-bidang tersebut dapat dibedakan dengan bidang-bidang (111) dan (113) merupakan fase pirit, sedangkan bidang-bidang (200), (220) dan (222) merupakan fase sfalerit.

Katakunci: Kuroko, sfalerit, pirit, XRD, parameter kisi presisi.

Abstract-Kuroko-type VMS (*volcanogenic massive sulfide*) ore deposit is a deposit that has some abundant sulfide minerals such as pyrite, chalcopyrite, galena and sphalerite. Besides them, other common sulfide minerals also occur, such as bornite, acanthite (argentite) and some of tennantite-tetrahedrite series. In some cases, we can find sphalerite and pyrite on these deposits. These cases often make the difficulty of XRD analysis. It is caused by some overlapping diffraction peaks between pyrite and sphalerite, which are difficult to be distinguished. This problem can cause miscalculation of weight fraction between them. Therefore, this study was done in order to make sure the true phase between pyrite and sphalerite of the overlapping diffraction peaks. Cubic structure analysis and precise lattice parameter calculation were used as the method in this study in order to determine the true phase of sphalerite-pyrite overlapping peaks. An XRD analysis on the case study sample shows that there are five cubic planes, i.e. (111), (200), (220), (113), and (222) on some overlap diffraction peaks. By utilizing this method, these cubic planes can be distinguished where (111) and (113) are pyrite phases while (200), (220) and (222) are sphalerite phases.

Keywords: Kuroko, sphalerite, pyrite, XRD, precise lattice parameter.

PENDAHULUAN

Kandungan mineral sulfida yang terdapat pada endapan bijih *volcanogenic massive sulfide* (VMS) tipe kuroko (yang selanjutnya hanya disebut sebagai endapan bijih tipe kuroko pada tulisan ini) menimbulkan ketertarikan tersendiri untuk dikaji oleh para ilmuwan, terutama di bidang mineralogi dan geologi. Mineral-mineral sulfida tersebut antara lain pirit, kalkopirit, galena dan sfalerit (Urabe, 1974; Volkov *et al.*, 2017). Selain itu, beberapa endapan bijih tipe kuroko dapat memiliki kandungan mineral-mineral sulfida lainnya meskipun dalam jumlah yang lebih sedikit seperti bornit, akantit, argentit, golongan tenantit-tetrahedrit, kovelit dan lain sebagainya (Urabe, 1974; Tajeddin *et al.*, 2019). Kajian tentang endapan bijih tipe kuroko ini pada awalnya berkembang di Jepang. Penelitian kuroko sendiri banyak dilakukan secara masif di Jepang pada dekade 1960-an dan 1970-an. Tercatat hingga tahun 1974 saja sudah lebih dari 800 publikasi ilmiah mengenai kajian geologi dan mineralogi dari endapan bijih tipe kuroko yang dilakukan di Jepang (Watanabe, 1973; Urabe, 1974). Pada dekade 1980-an, mulai ditemukan endapan-endapan bijih sejenis yang memiliki karakteristik endapan bijih tipe kuroko di negara-negara lain yang berada di luar Jepang seperti di Turki (Leitch, 1981), Indonesia (Yoshida *et al.*, 1982; Nishiyama *et al.*, 1983; Maulana *et al.*, 2019) dan Yunani (Hauck, 1988). Di Indonesia sendiri, endapan bijih tipe kuroko ditemukan di daerah Sangkaropi, Sulawesi, Indonesia (Yoshida *et al.*, 1982; Nishiyama *et al.*, 1983; Maulana *et al.*, 2019). Pada dekade 2000-an, ditemukan juga karakteristik endapan bijih tipe kuroko di Virginia, Amerika Serikat (Seal *et al.*, 2008). Pada penelitian tiga tahun terakhir ini, ditemukan endapan bijih yang menyerupai karakteristik kuroko di daerah timur laut Rusia (Volkov *et al.*, 2017), timur laut Aljazair (Laouar *et al.*, 2018) dan Iran (Tajeddin *et al.*, 2019).

Pada beberapa kasus endapan bijih tipe kuroko ini, terdapat tipe yang memiliki kandungan sfalerit dan pirit yang melimpah sekaligus (Volkov *et al.*, 2017; Yeats *et al.*, 2017). Pada kasus seperti ini ternyata menimbulkan kesulitan tersendiri dalam analisisnya, terutama analisis menggunakan teknik difraksi sinar-x (XRD). Padahal, analisis XRD ini sangat diperlukan untuk mengkaji kemurnian dari komposisi yang ada pada endapan bijih tipe kuroko (Nishiyama dan Minato, 1971). Kesulitan ini timbul karena banyak puncak difraksi sfalerit dan pirit yang saling berimpit. Puncak berimpit ini terjadi karena struktur kristal antara keduanya sama-sama berbentuk kubik serta memiliki parameter kisi yang juga relatif identik pada

kisaran 5.4 Å (Shi *et al.*, 2016; Chareev *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017). Struktur kristal dan parameter kisi yang identik ini menyebabkan jarak antar bidang kristalnya (d) pun menjadi identik, sehingga tidak heran bila posisi puncak difraksi yang muncul akan berada pada sudut 2θ yang identik pula. Keadaan ini akan menimbulkan kerancuan (ambiguitas) dalam menentukan fase antara sfalerit atau pirit. Kerancuan fase ini dapat menyebabkan kesalahan dalam perhitungan komposisinya, dimana kepastian komposisi ini tentunya sangat diperlukan untuk menentukan prioritas proses ekstraksi selanjutnya. Akan tetapi, hingga saat ini tidak ada kajian khusus secara detail untuk menentukan kepastian antara fase sfalerit atau pirit pada puncak difraksi yang berimpit pada sampel endapan bijih tipe kuroko.

Namun, permasalahan puncak difraksi berimpit sfalerit-pirit ini bukanlah tanpa solusi. Teknik analisis XRD yang tepat dapat digunakan untuk menentukan secara pasti apakah puncak difraksi berimpit tersebut merupakan sfalerit atau merupakan pirit. Studi kali ini dilakukan untuk memperkenalkan metode tersebut. Pada studi ini digunakan sebuah metode analisis XRD, yaitu kombinasi antara analisis struktur kristal kubik dan analisis parameter kisi presisi untuk menentukan kepastian fase dari puncak difraksi berimpit sfalerit-pirit. Dengan metode analisis ini diharapkan dapat meminimalisasi kesalahan analisis fase sfalerit dan pirit pada puncak difraksi yang berimpit sehingga dapat meminimalisasi pula kesalahan dalam kalkulasi komposisi fraksi beratnya menggunakan metode *reference intensity ratio* (RIR; Hubbard dan Snyder, 1988).

METODOLOGI

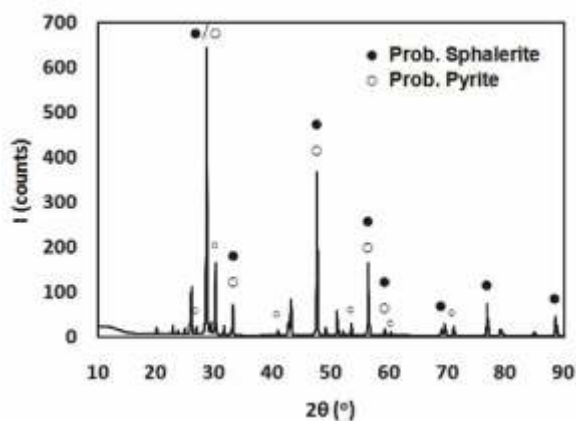
Sampel contoh yang digunakan pada studi kasus ini adalah endapan bijih VMS tipe kuroko yang berwarna hitam (*black ore*) dengan kandungan sfalerit dan pirit yang melimpah. Sampel ini didapatkan dari daerah Shakanai, Jepang.

Sampel ini kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-x (XRD) merek Rigaku tipe SmartLab 3kW dengan rentang sudut 2θ mulai dari 10o hingga 90o. XRD ini menggunakan tube Cu-Ka dengan λ sebesar 1.541862 Å. Hasil karakterisasi XRD ini kemudian dianalisis dengan kombinasi metode analisis kubik dan parameter kisi presisi untuk menentukan fase sfalerit dan pirit. Pengujian XRD ini dilakukan di Laboratorium Pusat Penelitian Fisika - LIPI, Tangerang Selatan.

HASIL DAN DISKUSI

Hasil karakterisasi sampel contoh kasus endapan bijih tipe kuroko yang berupa pola difraksi sinar-x dapat dilihat pada Gambar 1. Pada Gambar 1 ini juga ditunjukkan probabilitas puncak-puncak difraksi fase sfalerit dan pirit. Probabilitas sfalerit dan pirit ini didasarkan dari karakteristik nilai-nilai d seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 1 dan Tabel 2. Pada Tabel 1 ditunjukkan nilai-nilai d beserta probabilitas fase sfalerit, sementara pada Tabel 2 ditunjukkan nilai-nilai d beserta probabilitas fase pirit.

Bila diperhatikan Gambar 1, Tabel 1 dan Tabel 2; terdapat lima puncak difraksi yang memiliki dua probabilitas fase (sfalerit dan pirit) sekaligus. Kelima puncak difraksi inilah yang dinamakan puncak difraksi berimpit. Sulit untuk membedakan antara fase sfalerit atau pirit pada kelima puncak difraksi ini. Untuk itu, dua langkah analisis XRD secara detail kita perlukan dalam menentukannya.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x endapan bijih tipe kuroko beserta probabilitas fase sfalerit dan pirit.

Tabel 1. Probabilitas fase sfalerit berdasarkan karakteristik nilai d pada sampel

2θ (°)	d (Å)	Probabilitas Fasa Sfalerit	hkl	Referensi* (No. CPDS)
28.618	3.11670	ZnS, (Zn,Fe)S, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	111	4449, 8582, 8584, 8583
33.167	2.69890	ZnS, (Zn,Fe)S, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	200	4449, 8582, 8584, 8583
47.560	1.91035	ZnS, (Zn,Fe)S, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	220	4449, 8582, 8584, 8585, 8583
56.393	1.63026	ZnS, (Zn,Fe)S, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	113	4449, 8582, 8584, 8585, 8583
59.162	1.56040	(Zn,Fe)S	222	8582, 8584, 8585
69.470	1.35190	ZnS, (Zn,Fe)S, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	400	4449, 8582, 8584, 8585, 8583
76.752	1.24078	ZnS, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	331	4449, 8583
88.494	1.10397	ZnS, (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S	224	4449, 8583

sumber: * (de Jong, 1927; Nitta et al., 2008; Ondrus et al., 2003)

Tabel 2. Probabilitas fase pirit berdasarkan karakteristik nilai d pada sampel

2θ (°)	d (Å)	Probabilitas Fasa Pirit	hkl	Referensi* (No. CPDS)
26.95000	3.305000	Fe _{0.75} Cu _{0.25} S ₂	111	8303
28.61800	3.116700	FeS ₂	111	3812, 3815, 3816, 3817, 8302, 8304
30.14000	2.962700	FeS ₂	111	3811
33.16700	2.698900	FeS ₂	200	3812, 3815, 3816, 3817, 8302, 8304
40.860225	2.206745	FeS ₂ , Fe(S,As) ₂	112	3812, 3815, 3816, 3817, 8302, 8304, 8305, 8306
47.560000	1.910350	FeS ₂ , Fe(S,As) ₂	220	3812, 3815, 3816, 8302, 8304, 8305, 8306
53.470000	1.712300	Fe _{0.75} Cu _{0.25} S ₂	113	8303
56.393000	1.630260	FeS ₂ , Fe(S,As) ₂	113	3812, 3815, 3816, 8302, 8304, 8305, 8306
59.162000	1.560400	FeS ₂ , Fe(S,As) ₂	113, 222	3811, 3812, 3816, 3817, 8302, 8304, 8305, 8306
60.280093	1.534103	Fe _{0.75} Cu _{0.25} S ₂	321	8303
70.980000	1.326900	Fe _{0.75} Cu _{0.25} S ₂	331	8303

sumber: * (Bayliss, 1977; Fujii et al., 1986; Oftedal, 1928; Rieder et al., 2007; Schmid-Beurmann dan Lottermoser, 1993)

Langkah yang pertama adalah dengan menginvestigasi struktur kristalnya. Pada dasarnya, struktur kristal dari sfalerit adalah kubik dengan grup ruang F(-)43m (de Jong, 1927; Skinner, 1961; Ondrus *et al.*, 2003; Nitta *et al.*, 2008), sedangkan struktur kristal dari mayoritas pirit adalah kubik dengan grup ruang Pa3 (Oftedal, 1928; Fujii *et al.*, 1986; Schmid-Beurmann dan Lottermoser, 1993; Rieder *et al.*, 2007). Sebetulnya, ada juga pirit yang berstruktur triklinik dengan grup ruang P1 (Bayliss, 1977), namun dalam kalkulasinya, struktur triklinik ini selalu diasumsikan terlebih dahulu sebagai kubik. Oleh sebab itu, dalam menginvestigasi struktur kristalnya, baik pada probabilitas puncak difraksi sfalerit maupun pirit, hal yang harus dilakukan adalah dengan menginvestigasi struktur kubik. Untuk menginvestigasi struktur kubik, hal yang harus dilakukan adalah mencari nilai-nilai $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ yang identik pada seluruh puncak difraksi. Nilai $(h^2 + k^2 + l^2)$ dari $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ tersebut kemudian digunakan untuk menentukan indeks Miller (hkl) dari bidang-bidang kristalnya (Suryanarayana dan Grant Norton, 1998). Selain itu, nilai-nilai $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ juga digunakan untuk menghitung parameter kisi (a) dari masing-masing puncak difraksi dengan menggunakan hubungan $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2) = a^2 / (4a^2)$ (Suryanarayana dan Grant Norton, 1998). Dengan nilai a yang konstan, maka nilai $a^2 / (4a^2)$ pada satu unit-cell kubik akan konstan pula sehingga nilai $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ akan konstan pula meskipun hkl -nya berbeda. Prinsip inilah yang akan digunakan dalam mengidentifikasi struktur kubik pada sfalerit dan pirit.

Selanjutnya, untuk menginvestigasi struktur kubik fase sfalerit, perhatikan terlebih dahulu probabilitas hkl dari Tabel 1. Probabilitas bidang (hkl) yang ada pada Tabel 1 adalah (111), (200), (220), (113), (222), (400), (331) dan (224). Dengan probabilitas tersebut, maka nilai-nilai $(h^2 + k^2 + l^2)$ yang digunakan adalah 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19 dan 24.

Hasil investigasi struktur kubik sfalerit sendiri dapat dilihat pada Tabel 3. Dari semua nilai $(h^2 + k^2 + l^2)$ yang diujikan, keseluruhannya menghasilkan nilai-nilai $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ yang relatif konstan pada kisaran 0.0203.

Sementara itu, dengan mengacu kepada probabilitas bidang-bidang yang ada pada Tabel 2, untuk menginvestigasi struktur kubik fase pirit, maka nilai-nilai $(h^2 + k^2 + l^2)$ yang digunakan untuk investigasinya adalah 3, 4, 6, 8, 11, 12, 14 dan 19. Dari 11 sudut 2θ (sesuai Tabel 2) yang dikalkulasikan tersebut, hanya enam yang menunjukkan nilai $(\sin^2 \theta) / (h^2 + k^2 + l^2)$ yang relatif konstan dengan kisaran nilai 0.0203. Nilai-nilai $(h^2 + k^2 + l^2)$ pada keenam puncak difraksi tersebut adalah

3, 4, 6, 8, 11 dan 12. Sementara itu, nilai-nilai $(h^2+k^2+l^2)$ sebesar 14 dan 19 tidak menghasilkan angka $(\text{Sin}^2) / (h^2+k^2+l^2)$ yang mendekati kisaran 0.0203. Hasil investigasi struktur kubik pirit ini dapat dilihat secara lengkap pada Tabel 4.

Setelah langkah pertama dilakukan, langkah yang kedua adalah mengkalkulasi parameter kisi presisi dari tiap-tiap unit-cell struktur kristal kubiknya. Pada kolom paling kanan Tabel 3 dan Tabel 4 sendiri telah diketahui nilai-nilai parameter kisi a dari tiap-tiap puncak difraksi terduga sfalerit dan pirit. Nilai-nilai parameter kisi a tersebut sebenarnya adalah nilai semu. Nilai parameter kisi yang sebenarnya disebut parameter kisi presisi (a_0) (Suryanarayana dan Grant Norton, 1998; Nelson dan Riley, 1945). Nilai a_0 pada struktur kristal kubik ini dapat dihitung menggunakan metode kalkulasi Nelson-Riley (Nelson dan Riley, 1945). Pada metode kalkulasi ini, absis adalah nilai $\frac{1}{2} (\text{Cos}^2 \theta / \text{Sin}^2 \theta + \text{Cos}^2 \theta)$ dari tiap puncak difraksi, sedangkan ordinat adalah nilai parameter kisi semu (a) dari tiap puncak difraksi (Nelson dan Riley, 1945). Sebaran plot titik-titik kalkulasi dari metode kalkulasi ini akan menghasilkan garis regresi linier dengan persamaan $y = mx + b$, dimana m adalah gradien dan b adalah titik potong pada ordinat saat absis bernilai nol (Suryanarayana dan Grant Norton, 1998; Nelson dan Riley, 1945). Nilai parameter kisi presisi sendiri adalah nilai titik potong b tersebut (Suryanarayana dan Grant Norton, 1998; Nelson dan Riley, 1945).

Selanjutnya, hasil kalkulasi Nelson-Riley pada kombinasi delapan puncak difraksi diduga sfalerit dapat dilihat pada Gambar 2.a. Kombinasi delapan bidang pada Gambar 2.a menghasilkan satu garis regresi linier dengan R^2 sebesar 0.943062. Titik potong pada ordinat saat absis sama dengan nol sendiri adalah 5.416169 Å. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat dugaan adanya satu unit-cell struktur kubik fase sfalerit yang memiliki parameter kisi presisi (a_0) sebesar 5.416169 Å. Kisaran nilai parameter kisi presisi ini menunjukkan kecenderungan yang menyerupai sfalerit dengan fase (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S (CPDS # 8583, $a = 5.4159$ Å) (Nitta et al., 2008).

Tabel 3. Hasil investigasi struktur kubik sfalerit

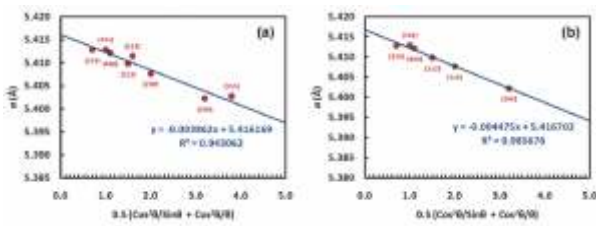
2θ (°)	Sin^2	$h^2 + k^2 + l^2$	$(\text{Sin}^2) / (h^2 + k^2 + l^2)$	hkl	a (Å)
28.618	0.061084	3	0.020361	111	5.402731
33.167	0.081460	4	0.020365	200	5.402225
47.560	0.162591	8	0.020324	220	5.407694
56.393	0.223253	11	0.020296	113	5.411440
59.162	0.243694	12	0.020308	222	5.409834
69.470	0.324651	16	0.020291	400	5.412115
76.752	0.385417	19	0.020285	331	5.412862
88.494	0.486859	24	0.020286	224	5.412768

Tabel 4. Hasil investigasi struktur kubik pirit

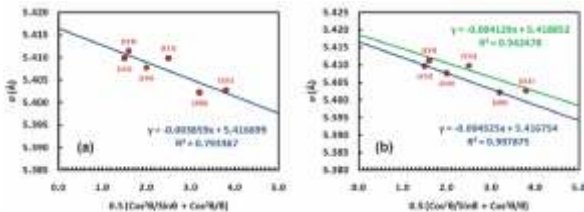
2θ (°)	Sin^2	$h^2 + k^2 + l^2$	$(\text{Sin}^2) / (h^2 + k^2 + l^2)$	hkl	a (Å)
28.618000	0.061084	3	0.020361	111	5.402731
33.167000	0.081460	4	0.020365	200	5.402225
40.860225	0.121846	6	0.020308	112	5.409851
47.560000	0.162591	8	0.020324	220	5.407694
56.393000	0.223253	11	0.020296	113	5.411440
59.162000	0.243694	12	0.020308	222	5.409834

Sementara itu, hasil kalkulasi Nelson-Riley pada kombinasi enam puncak difraksi pirit dapat dilihat pada Gambar 3.a. Dari hasil kalkulasi pada Gambar 3.a diperoleh nilai titik potong pada ordinat saat absis bernilai nol adalah 5.416699 Å. Hal ini menunjukkan bahwa unit-cell struktur kubik pirit yang terdeteksi memiliki nilai parameter kisi presisi (a_0) sebesar 5.416699 Å. Akan tetapi, hasil kalkulasi ini tidaklah valid. Hal ini disebabkan nilai R^2 pada Gambar 3.a adalah 0.793367. Idealnya, garis regresi linier sendiri dinyatakan valid bila memiliki nilai R^2 sebesar satu. Namun, di dalam prakteknya sendiri jarang ditemukan nilai R^2 sama dengan satu, sehingga kisaran 0.9 R^2 1.0 sudah cukup untuk menunjukkan kevalidan dari garis regresi linier. Bila kombinasi bidang-bidang hkl -nya kita bagi menjadi dua kelompok, yaitu bidang-bidang (222), (220) dan (200) sebagai kelompok pertama, lalu bidang-bidang (113), (112) dan (111) sebagai kelompok kedua, maka akan diperoleh dua garis regresi linier yang lebih valid seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 3.b.

Bila kita perhatikan kembali Tabel 3 dan Tabel 4, sebetulnya terdapat lima bidang yang berimpit antara fase sfalerit dan pirit. Hal ini dapat terlihat dari kesamaan posisi sudut 2θ dan nilai parameter kisi semunya (a). Kelima bidang tersebut adalah (111), (200), (220), (113) dan (222). Pada kalkulasi Nelson-Riley struktur kubik pirit (lihat Gambar 3.b), terdapat dua karakteristik parameter kisi presisi yang berbeda yaitu $a_0 = 5.416754$ Å sebagai karakteristik yang pertama serta $a_0 = 5.418852$ Å sebagai karakteristik yang kedua. Karakteristik pertama memiliki nilai parameter kisi presisi yang identik dengan parameter kisi presisi sfalerit pada Gambar 2.a dengan kisaran $a_0 = 5.416$ Å. Selain itu, bidang-bidang penyusunnya yaitu (222), (220) dan (200) juga merupakan bagian dari unit-cell struktur kubik sfalerit pada Gambar 2.a. Hal ini menunjukkan bahwa bidang (222), (220) dan (200) pada Gambar 3.b bukanlah unit-cell struktur kubik pirit, namun masih merupakan bagian dari unit-cell struktur kubik sfalerit. Sementara itu, pada karakteristik kedua, nilai parameter kisi presisinya berbeda dengan parameter kisi presisi sfalerit pada Gambar 2.a. Selain itu, salah satu bidang penyusunnya yaitu bidang (112) bukanlah salah satu karakteristik dari sfalerit pada Gambar 2.a. Oleh sebab itu, karakteristik kedua lebih cenderung menunjukkan karakteristik unit-cell struktur kubik pirit.



Gambar 2. Hasil kalkulasi Nelson-Riley struktur kubik sfalerit. (a) Sebelum eliminasi bidang (113) dan (111). (b) Setelah eliminasi bidang (113) dan (111).



Gambar 3. Hasil kalkulasi Nelson-Riley struktur kubik diduga pirit. (a) Satu garis regresi linier yang dibentuk oleh enam bidang hkl. (b) Dua garis regresi linier yang masing-masing dibentuk oleh tiga bidang hkl.

Dengan analisis akhir ini, maka dapat kita tentukan secara pasti fase kelima bidang yang berimpit yaitu (111), (200), (220), (113) dan (222), dimana bidang-bidang (111) dan (113) merupakan bagian dari fase pirit sedangkan bidang-bidang (200), (220) dan (222) merupakan bagian dari fase sfalerit. Dengan demikian, struktur kubik pirit hanya tersusun oleh tiga bidang saja, yaitu (111), (112) dan (113) dengan nilai parameter kisi presisi (a_0) sebesar 5.418852 Å. Karakteristik $a_0 = 5.418852$ Å ini memiliki kecenderungan mendekati pirit dengan fase FeS₂ (CPDS # 3815, $a = 5.417$ Å; Fujii *et al.*, 1986). Sementara itu, dengan dieliminasi bidang-bidang (111) dan (113) dari dugaan fase sfalerit, maka kalkulasi Nelson-Riley pada Gambar 2.a tidak berlaku lagi. Kalkulasi Nelson-Riley yang berlaku untuk sfalerit menjadi seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.b. Bila kita komparasikan nilai R² antara Gambar 2.a dengan Gambar 2.b sendiri, sangat terlihat dengan jelas bahwa eliminasi bidang (111) dan (113) menyebabkan garis regresi linier menjadi lebih konvergen dengan R² sebesar 0.985676. Setelah eliminasi bidang-bidang (111) dan (113) sendiri, nilai parameter kisi presisinya berubah menjadi $a_0 = 5.416702$ Å. Nilai parameter kisi presisi yang baru ini

justu lebih menunjukkan kedekatan karakteristik dengan sfalerit yang berfase (Zn,Fe)S (CPDS # 8582, $a = 5.4174$ Å) (Ondrus *et al.*, 2003). Hal ini tentunya berbeda dengan analisis sebelumnya yang masih melibatkan bidang-bidang (111) dan (113) yang justru menunjukkan kedekatan karakteristik dengan fase (Zn,Fe,Cu,In,Sc)S. Fenomena ini menunjukkan bahwa kesalahan kalkulasi parameter kisi dalam puncak difraksi berimpit seperti ini dapat menyebabkan kesalahan fatal dalam analisis fasenya. Dengan metode analisis yang dicontohkan pada studi ini, terbukti secara jelas bahwa kerancuan fase antara sfalerit dan pirit dalam satu puncak difraksi yang sama dapat dihilangkan dengan analisis XRD yang tepat. Penerapan metode ini terbukti dapat menghilangkan kerancuan sfalerit-pirit yang banyak ditemukan pada puncak difraksi berimpit sampel-sampel endapan bijih tipe kuroko, sehingga dapat menekan kesalahan dalam kalkulasi fraksi berat antara kedua fase tersebut.

KESIMPULAN

Kerancuan dalam menentukan fase antara sfalerit atau pirit pada puncak difraksi berimpit pada sampel endapan bijih tipe kuroko dapat diatasi dengan metode analisis XRD yang tepat. Metode analisis XRD yang tepat ini adalah kombinasi antara investigasi struktur kristal kubik dengan analisis parameter kisi presisi Nelson-Riley.

Pada sampel endapan bijih tipe kuroko yang dijadikan contoh kasus studi ini, terdapat lima puncak difraksi berimpit yang rancu antara sfalerit atau pirit dengan bidang-bidang berimpit (111), (200), (220), (113) dan (222). Dengan kombinasi metode investigasi struktur kristal kubik dan analisis parameter kisi presisi Nelson-Riley ini terbukti dapat memisahkan mana bidang yang merupakan sfalerit dan mana yang merupakan bidang pirit. Dari aplikasi kombinasi metode ini menunjukkan bidang-bidang (111) dan (113) merupakan bagian dari pirit, sedangkan bidang-bidang (200), (220) dan (222) merupakan bagian dari sfalerit.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih sebesar-besarnya ditujukan kepada saudara Ir. Rustiadi Purawiardi, M.Sc. atas sumbangan sampel endapan bijih tipe kuroko.

ACUAN

- Bayliss, P., 1977. Crystal Structure Refinement of a Weakly Anisotropic Pyrite. *American Mineralogist*, 62: 1168-1172.
- Chareev, D.A., Osadchii, V.O., Shiryayev, A.A., Nekrasov, A.N., Koshelev, A.V. and Osadchii, E.G., 2017. Single-Crystal Fe-bearing Sphalerite: Synthesis, Lattice Parameter, Thermal Expansion Coefficient and Microhardness. *Phys. Chem. Minerals*, 44: 287-296; DOI: 10.1007/s00269-016-0856-z.

- De Jong, W.F., 1927. Marmatit und Christophit. *Z. Kristallogr.*, 66: 515.
- Fujii, T., Yoshida, A., Tanaka, K., Marumo, F. and Noda Y., 1986. High Pressure Compressibilities of Pyrite and Cattierite. *Mineral. J. (Japan)*, 13 (4): 202-211.
- Hauck, M.B., 1988. Kuroko-type Ore Deposits on the Aegean Islands, Greece. *Base Metal Sulfide Deposits in Sedimentary and Volcanic Environments, Mineral Depos.*, 5: 216-228; DOI: 10.1007/978-3-662-02538-3_13.
- Hubbard, C.R. and Snyder, R.L., 1988. RIR-Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 3 (2): 74-77.
- Laouar, R., Lekoui, A., Bouima, T., Salmi-Laouar, S., Bouhlel, S. and Boyce, A. A. J., 2018. The Oued Amizour VHMS Zn-Deposit, Northeastern Algeria: Does it Have a Kuroko-type Signature ?. *Proc. Advances in Science, Technology and Innovation, EMCEI2017, Sousse, Tunisia*: 1325-1328; DOI: 10.1007/978-3-319-70548-4_387.
- Leitch, C.H.B., 1981. Mineralogy and Textures of the Lahanos and Kizilkaya Massive Sulphide Deposits, Northeastern Turkey, and their Similarity to Kuroko Ores. *Mineralium Deposita*, 16 (2): 241-257; DOI: 10.1007/BF00202738.
- Liu, D., Wang, Y.J., Xian, Y.J. and Wen, S.M., 2017. Electronic Structure and Flotability of Gold-bearing Pyrite: a Density Functional Theory Study. *J. Cent. South Univ.*, 24: 2288-2293; DOI: 10.1007/s11771-017-3640-4.
- Maulana, A., van Leeuwen, T., Takahashi, R., Chung, S.L., Sanematsu, K., Li, H., Irfan, U. R., 2019. Geochemistry and Geochronology of VHMS Mineralization in the Sangkaropi District, Central-West Sulawesi, Indonesia. *Ore Geology Reviews*, 114: 103134; DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103134.
- Nelson, J.B. and Riley, D.P., 1945. An Experimental Investigation of Extrapolation Methods in the Derivation of Accurate Unit-cell Dimensions of Crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 57: 160-177; <http://iopscience.iop.org/0959-5309/57/3/302>.
- Nishiyama, T. and Minato, T., 1971. Minor Elements in some Sulfide Minerals (I), Pyrite and Chalcopyrite from the Shakanai Mine. *Mining Geol.*, 21: 418-433.
- Nishiyama, T., Kusuda, H., Kusakabe, Y., Rustiadi, P. and Yusuf, 1983. Minor Elements in some Sulfide Minerals from the Kuroko-type Ore Deposits in the Sangkaropi Area, Sulawesi, Indonesia. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78: 281-289.
- Nitta, E., Kimata, M., Hoshino, M., Echigo, T., Hamasaki, S., Nishida, N. Shimizu, M. and Akasaka, T., 2008. Crystal Chemistry of ZnS Minerals formed as High-temperature Volcanic Sublimates: Matraite Identical with Sphalerite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103: 141-151.
- Oftedal, I., 1928. Über die Kristallstrukturen der Verbindungen RuS₂, OsS₂, MnTe₂ und AuSb₂: Mit einem Anhang über die Gitterkonstant von Pyrit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 135: 291-299.
- Ondrus, P., Veselovsky, F., Gabasova, A., Hlousek, J. Srein, V., Vavrnn, I. Skala, R., Sejkora, J. and Drabek, M., 2003. Primary Minerals of the Jachymov ore District. *Journal of the Czech Geological Society*, 48: 19-147.
- Rieder, M., Crelling, J.C., Sustai, O., Drabek, M., Weiss, Z. and Klementova, M., 2007. Arsenic in Iron Disulfides in a Brown Coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic. *International Journal of Coal Geology*, 71: 115-121.
- Schmid-Beurmann, P. and Lottermoser, W., 1993. 57Fe-Moessbauer Spectra, Electronic and Crystal Structure of Members of the CuS₂-FeS₂ Solid Solution Series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19: 571-577.
- Seal, R.R., Hammarstrom, J.M., Johnson, A.N., Piatak, N.M. and Wandless, G.A., 2008. Environmental Geochemistry of a Kuroko-type Massive Sulfide Deposit at the Abandoned Valzinco Mine, Virginia, USA. *Applied Geochemistry*, 23: 320-342; DOI: 10.1016/j.apgeochem.2007.10.001.
- Shi, Z., Jayatissa, A.H. and Peiris, F.C., 2016. Fabrication of Semiconducting Pyrite Thin Films from Hydrothermally Synthesized Pyrite (FeS₂) Powder. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 27: 535-542; DOI: 10.1007/s10854-015-3786-5.
- Skinner, B.J., 1961. Unit-cell Edges of Natural and Synthetic Sphalerites. *American Mineralogist*, 46: 1399-1411.
- Suryanarayana, C. and Grant Norton, M., 1998. *X-ray Diffraction: a Practical Approach*. Plenum Press, New York. 273p.

-
- Tajeddin, H.A., Rastad, E., Yaghoubpour, A., Maghfouri, S., Peter, J.M., Goldfarb, R., Mohajjel, M., 2019. The Barika Gold-bearing Kuroko-type Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) Deposit, Sanandaj-Sirjan Zone, Iran. *Ore Geology Reviews*, 113: 103081; DOI: 10.1016/j.oregeorev.2019.103081.
- Urabe, T., 1974. Mineralogical Aspects of the Kuroko Deposits in Japan and their Implications. *Mineral. Deposita (Berl.)*, 9: 309-324.
- Volkov, A.V., Savva, N.E., Murashov, K.Y. and Sidorov, A.A., 2017. Geochemical Features of the Kuroko-type Mineralization of Hotaidokh Deposit (Northeastern Russia). *Doklady Earth Sciences*, 477 (2): 1478-1482; DOI: 10.1134/S1028334X17120297.
- Watanabe, T., 1973. Some Problems on the Geochemistry of the Kuroko Deposits. *Proc. Geochem. Soc. Japan (in Japanese)*, Japan: 86.
- Yeats, C.J., Hollis, S.P., Halfpenny, A., Corona, J.C., LaFlamme, C., Southam, G., Fiorentini, M., Herrington, R.J., Spratt, J., 2017. Actively Forming Kuroko-type Volcanic-hosted Massive Sulfide (VHMS) Mineralization at Iheya North, Okinawa Trough, Japan. *Ore Geology Reviews*, 84: 20-41; DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.12.014.
- Yoshida, T., Chairullah, H. and Ohtagaki, T., 1982. Kuroko-type Deposits in Sangkaropi Area, Sulawesi, Indonesia. *Mining Geol.*, 32: 369-377.
-