

# Pengukuran kristalinitas silika berdasarkan metode difraktometer sinar-X

N.R. Herdianita, Ong H.L., E.A. Subroto, dan B. Priadi

Jurusan Teknik Geologi, Fakultas Ilmu Kebumihan dan Teknologi Mineral, Institut Teknologi Bandung,  
Jl. Ganesa 10 Bandung 40132 – INDONESIA; Telepon dan fax : 62-22-2509217

Masuk : September 1998; revisi masuk : Mei 1999; diterima: Mei 1999

## Sari

Mineralogi dan derajat kristalinitas mineral silika non- dan mikrokristalin dapat ditentukan dengan metode difraktometer sinar-X, yaitu dengan mengukur lebar *peak* atau *hump* pada setengah intensitas-maksimum difraksi pada posisi sekitar 4 Å. Hasil optimum pengukuran kristalinitas diperoleh bila sampel silika kering berukuran butir 75 hingga 106 µm dipreparasi pada cetakan aluminium dan dianalisis mulai 10 hingga 40°2θ dengan kecepatan goniometer 0,6°2θ/menit dan interval pencatatan 0,01°. Prosedur seperti ini akan mempunyai kesalahan tidak lebih dari 0,3°2θ.

**Kata kunci:** kristalinitas; kristobalit; kuarsa; opal; preparasi sampel; silika; tridimit; XRD.

## Abstract

### Measurement of silica crystallinity using X-ray diffraction method

Mineralogy and the degree of crystallinity of non- and microcrystalline silica could be determined using the X-ray diffraction method, i.e. by measuring the half-width peak or hump at about 4 Å. The optimum and most reproducible results were obtained when dry silica sample powder having a grain size of 75 to 106 µm was prepared at the aluminium holder and scanned from 10 to 40°2θ using a goniometer speed of 0.6°2θ and a step size of 0.01°. This procedure will give an experimental error less than 0.3°2θ.

**Key words:** cristobalite; crystallinity; opal; quartz; sample preparation; silica; tridymite; XRD.

## 1 Pendahuluan

Dengan meningkatnya keteraturan struktur kristal tetrahedral SiO<sub>4</sub> atau derajat kristalisasinya, mineral silika non- dan mikrokristalin dapat diurutkan sebagai berikut: opal-A, opal-CT, opal-C, tridimit, kristobalit, dan kuarsa. Karena ukurannya yang lebih halus dari 50 µm, mineral-mineral ini sulit dibedakan secara petrografi. Salah satu metode yang dapat membedakannya adalah metode difraktometer sinar-X (XRD = X-ray Diffraction) yang menganalisis mineral berdasarkan struktur kristalnya. Silika non-kristalin, disebut opal-A, memberikan pola XRD yang amorf, yaitu menunjukkan sebuah *hump* (undukan) dengan intensitas maksimum di sekitar 4 Å [1]. Silika mikrokristalin sendiri terbagi menjadi opal mikrokristalin (opal-C dan opal-CT), tridimit, kristobalit, dan kuarsa. Opal mikrokristalin mempunyai *hump* di sekitar 4 Å yang lebih tajam dengan intensitas lebih tinggi dibandingkan dengan opal-A sebagai hasil peningkatan keteraturan struktur kristal silika (tetrahedral SiO<sub>4</sub>). Tridimit dan kristobalit mempunyai struktur kristal yang berlapis teratur, tetapi keduanya mempunyai spasi lapisan SiO<sub>4</sub> yang berbeda. Oleh karena itu, tridimit

menunjukkan dua *peak* (puncak) XRD yang intensif pada 4,11 Å dan 4,33 Å, sedangkan untuk kristobalit *peak* tersebut muncul pada 4,04 Å dan 2,49 Å. Kuarsa merupakan mineral silika paling stabil dan mempunyai struktur kristal tetrahedral SiO<sub>4</sub> paling teratur. Pola XRD-nya menunjukkan dua *peak* difraksi utama di posisi 3,34 Å dan 4,26 Å [2].

Suatu mineral silika dapat berubah menjadi mineral silika lain yang lebih stabil dengan mengubah keteraturan struktur kristalnya. Studi diagenesis silika pada sedimen klastik menunjukkan perubahan yang progresif dari silika non-kristalin menjadi opal-CT dan opal-C (e.g. [3]). Urutan perubahan yang sama juga ditunjukkan oleh beberapa hasil eksperimen kristalisasi silika di laboratorium (e.g. [4]). Karena itu, di samping penentuan mineraloginya, pengukuran derajat kristalisasi silika perlu dilakukan. Sayangnya, hingga saat ini belum terdapat suatu teknik standar untuk mengukur derajat kristalinitas mineral ini berdasarkan pola XRD, seperti yang dilakukan pada mineral lempung (e.g. [5]). Meskipun sebelumnya [6] telah menemukan cara mengukur kristalinitas kuarsa berdasarkan *peak* XRD pada posisi sekitar 1,4 Å, metode ini tidak dapat

diterapkan untuk mineral silika lain, karena *peak* yang khas untuk kuarsa tersebut tidak muncul atau tidak terekam.

Pada tulisan ini diuraikan suatu metode optimum yang mempunyai reproduksibilitas tinggi yang dapat digunakan untuk mengukur derajat kristalinitas silika berdasarkan pola XRD diuraikan. Karena semua mineral silika menunjukkan adanya refleksi atau *peak* atau *hump* pada posisi 4,0 hingga 4,3 Å (sekitar  $22^\circ 2\theta$ ), maka kristalinitas silika dapat diekuivalenkan dengan melihat bentuk *peak* XRD, meliputi intensitas atau tinggi dan lebar pada posisi sekitar 4 Å. Metode analisis XRD ini juga menyangkut cara preparasi atau penyiapan spesimen, pemilihan kecepatan dan interval goniometer, pemilihan sudut refleksi untuk pemrosesan data, dan pengidentifikasian faktor kesalahan yang muncul.

## 2 Prosedur percobaan

### 2.1 Difraktometer sinar-X

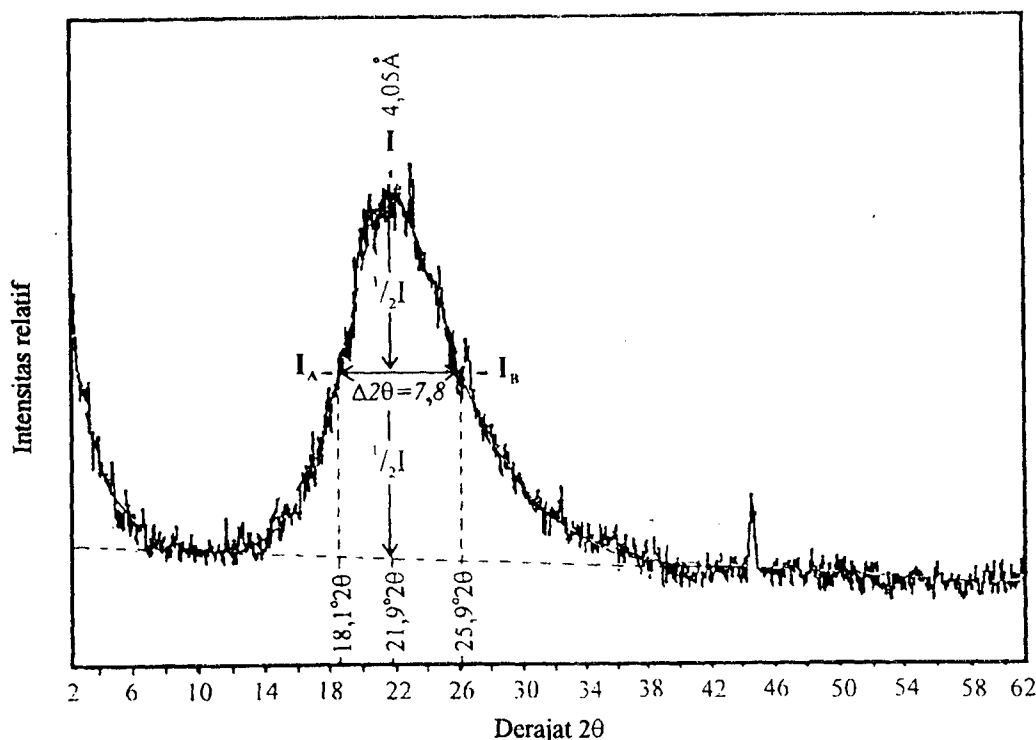
Difraktometer sinar-X yang digunakan adalah Goniometer Difraksi Phillips dengan monokromator grafit dan dikontrol dengan perangkat lunak *Diffraction Technology VisXRD*. Kondisi pengoperasian adalah pada 40 kV dan 20 mA dengan menggunakan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda_1=1,5405$  Å dan  $\lambda_2=1,5443$  Å).

Kalibrasi dengan standar eksternal silikon (99,99% Si) dan menggunakan kecepatan goniometer sebesar  $0,6^\circ 2\theta/\text{menit}$  dengan interval  $0,01^\circ$  menunjukkan penurunan spasi-*d* (*d-spacing*) *peak* XRD di  $\sim 4$  Å hingga  $0,008$  Å atau peningkatan sudut  $2\text{-theta}$  sebesar  $0,07^\circ$  dibandingkan dengan referensi JCPDS yang dikeluarkan oleh *The International Centre for Diffraction Data*.

Akurasi pengukuran kristalinitas silika dengan metode XRD dilakukan dengan menggunakan serbuk silikon sebagai standar internal dan goniometer berkecepatan  $0,6^\circ 2\theta/\text{menit}$  dengan interval  $0,01^\circ$ . Hasilnya menunjukkan bahwa posisi intensitas-maksimum akan berkisar kurang dari  $0,4^\circ 2\theta$  untuk sebuah *hump* dan tidak lebih dari  $0,02^\circ 2\theta$  untuk sebuah *peak*, sedangkan lebar yang diukur pada setengah intensitas-maksimum akan mempunyai kisaran hingga  $0,3^\circ 2\theta$  untuk sebuah *hump* dan kurang dari  $0,03^\circ 2\theta$  untuk sebuah *peak*.

### 2.2 Pengukuran derajat kristalinitas silika

Lebar pada setengah *peak* XRD (*half-width peak*) dapat digunakan untuk mengukur kristalinitas suatu mineral [7]. Gambar 1 menunjukkan cara pengukuran derajat kristalinitas silika berdasarkan lebar pada setengah *peak* atau *hump* di sekitar 4 Å (sekitar  $22^\circ 2\theta$ ), yaitu lebar *peak* pada intensitas maksimum yang terbagi dua dan diuku



**Gambar 1** Cara pengukuran kristalinitas silika pada *hump*  $\sim 4$  Å untuk silika non-kristalin (opal-A). Sumbu abs menunjukkan posisi *peak* dalam  $^\circ 2\theta$  dan sumbu ordinat adalah intensitas relatif (tanpa skala). Pola XRD diperhal secara manual dan ditentukan garis latar belakangnya. Intensitas maksimum ( $I$ ) menunjukkan posisi *peak*, yaitu 4,05 atau  $21,9^\circ 2\theta$ . Derajat kristalinitas diukur sebagai lebar pada setengah intensitas maksimum ( $1/2I$ ):

$$\Delta 2\theta = I_B - I_A = 25,9 - 18,1 = 7,8^\circ 2\theta$$

di atas nilai intensitas latar belakang. Prosedur standar yang dilakukan adalah dengan menghaluskan kurva XRD secara manual, menentukan garis latar belakang untuk setiap sisi, dan kemudian mengukur derajat 2-theta pada lebar *peak* di posisi setengah intensitas-maksimum. Dengan cara tersebut derajat kristalinitas suatu mineral akan ekuivalen dengan derajat 2-theta ( $^{\circ}2\theta$ ). Pengukuran lebar-setengah dengan menggunakan perangkat lunak yang biasanya terdapat pada difraktometer tidak disarankan, terutama untuk pengukuran sebuah *hump*, akibat faktor gangguan pada alat yang sangat mempengaruhi nilai latar belakang.

### 2.3 Sampel yang digunakan dan preparasi spesimen

Penelitian ini dilakukan dengan menganalisis dua sampel mineral silika yang sangat berbeda, yaitu silika non-kristalin opal-A dan kuarsa. Kedua mineral ini terbentuk secara alamiah pada kondisi dan lingkungan yang sama, yaitu terbentuk sebagai endapan permukaan (sinter silika) dari fluida panasbumi yang kaya  $\text{SiO}_2$  dan mendingin secara mendadak. Opal-A terbentuk sebagai endapan muda di permukaan dan mengandung sekitar 90 wt.%  $\text{SiO}_2$  dan 10 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ , sedangkan mineral kuarsa ( $\text{SiO}_2$  mencapai 99 wt.% dan  $\text{H}_2\text{O}$  kurang dari 1 wt.%) terbentuk akibat perubahan mineralogi dan dehidrasi sinter silika dari opal-A menjadi kuarsa selama lebih dari 10.000 tahun [8]. Kedua mineral ini diidentifikasi awal dengan metode XRD dan dikonfirmasi tekstur mineralnya dengan teknik *Scanning Electron Microprobe* (SEM).

Kedua sampel silika tersebut digerus dengan penggerus porselen dan diayak hingga terbentuk serbuk silika yang sangat halus berukuran kurang dari 106  $\mu\text{m}$ . Selanjutnya, pengukuran derajat kristalinitas silika dilakukan dengan beberapa cara penyiapan spesimen. Pada prinsipnya terdapat dua cara preparasi spesimen untuk analisis XRD, yaitu cara kering dan basah. Cara kering menggunakan serbuk kering yang dicetak pada cetakan aluminium yang merupakan cetakan standar untuk analisis XRD berukuran 20 x 10 mm dan tebal 1 mm. Cara basah dilakukan dengan meratakan serbuk sampel di atas gelas preparat dan menambahkan beberapa tetes larutan kimia yang tidak akan merusak struktur kristal sampel, misalnya aseton dan glikol (campuran 10% gliserol dan 90% etanol). Penambahan air tidak disarankan dalam percobaan ini karena struktur kristal mineral silika mungkin dapat berubah. Preparasi spesimen basah lainnya adalah dengan mengikuti penyiapan sampel standar untuk analisis mineral lempung yang dideskripsikan oleh [5]. Serbuk sampel dicampur dengan air murni, dikocok dan didiamkan

sementara waktu sehingga butir-butir kasar akan terpisah. Hasil suspensi larutan tersebut diteteskan di atas gelas preparat dan dibiarkan mengering selama semalam pada suhu ruangan. Spesimen ini kemudian dianalisis dengan metode XRD tanpa dan dengan penambahan larutan glikol.

## 3 Hasil percobaan dan pembahasan

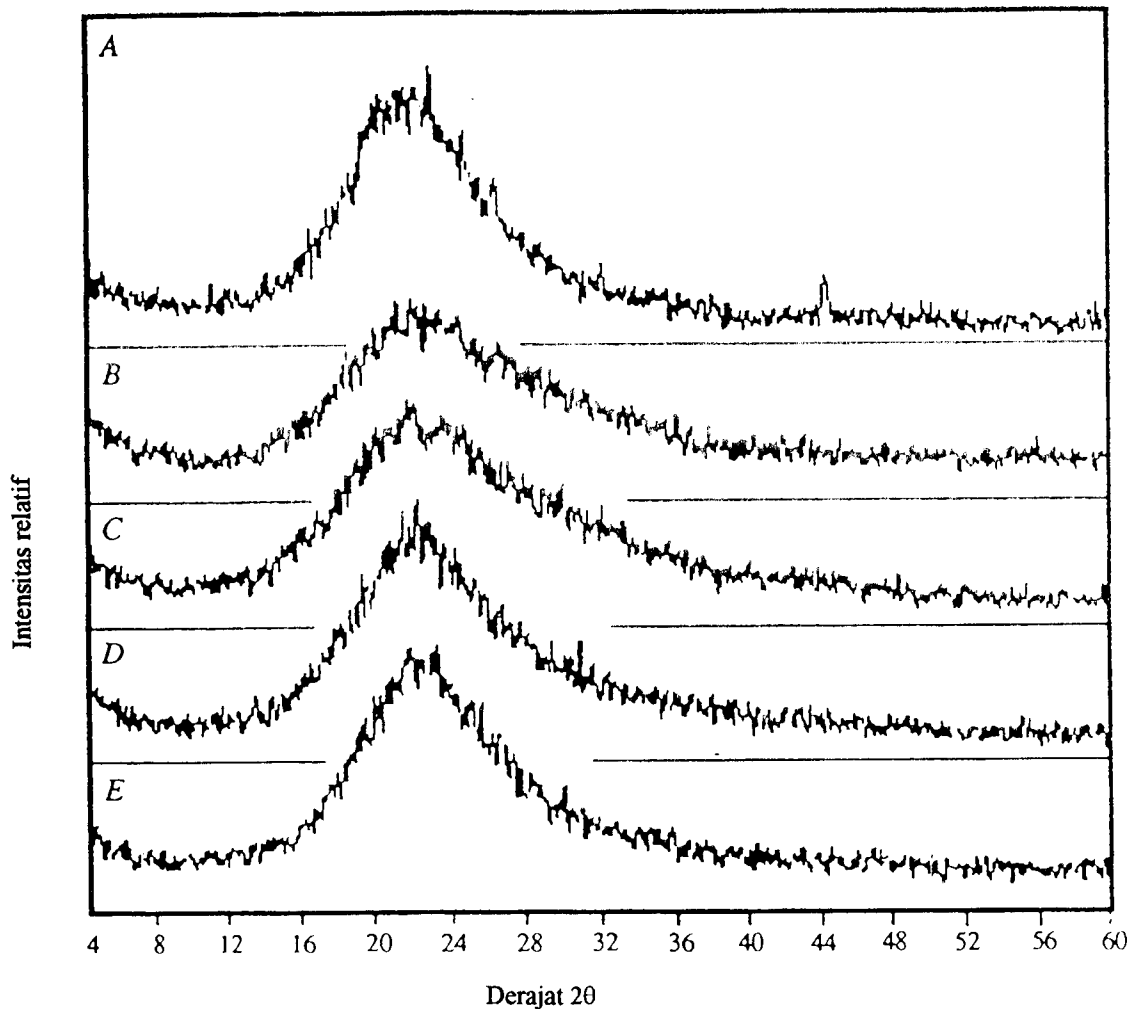
### 3.1 Efek preparasi spesimen

Gambar 2 menunjukkan pola XRD silika non-kristalin (opal-A) dengan lima preparasi sampel yang berbeda. Spesimen serbuk kering ternyata menunjukkan beberapa tambahan *peak*, misalnya di posisi sekitar 23, 26, dan  $45^{\circ}2\theta$ , yang tidak muncul bila spesimen dipreparasi dengan cara lainnya. Posisi *peak* utama dan hasil pengukuran derajat kristalinitas yang ditunjukkan pada Tabel 1 juga terlihat berbeda untuk setiap preparasi sampel.

Spesimen dengan penambahan larutan (cara basah) cenderung menurunkan posisi spasi-*d peak* atau *hump* utama dari 4,1 ke 3,9 Å dan juga menurunkan intensitasnya. Pola XRD spesimen ini juga menunjukkan *hump* yang melebar, sehingga menurunkan derajat kristalinitas silika yang terlihat dengan penambahan lebar-setengah *peak* di  $\sim 4^{\circ}$  hingga  $11^{\circ}2\theta$ .

Pada pola XRD yang dihasilkan oleh spesimen yang dipreparasi sesuai dengan mineral lempung, pengaruh penambahan larutan glikol hampir tidak ada. Posisi *peak* dan kristalinitas yang ditunjukkan sebelum dan sesudah penambahan glikol cenderung konstan (Tabel 1). Tetapi, bila penambahan glikol dilakukan pada spesimen yang ditambah aseton terlebih dahulu, pola XRD yang dihasilkan sebelum dan sesudah penambahan ini akan berubah. Posisi *peak* akan turun sekitar 0,1 Å dan kristalinitas cenderung bertambah oleh pengaruh glikol.

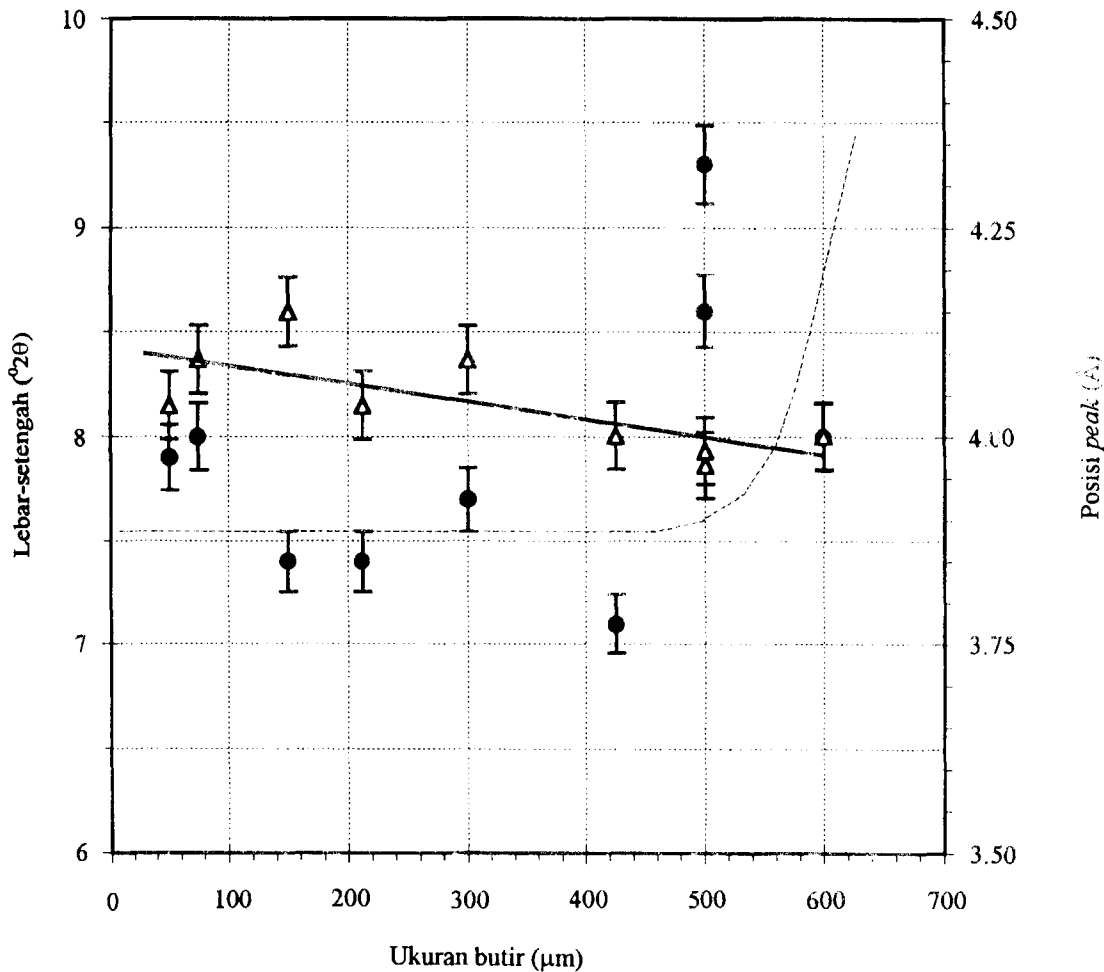
Pengaruh ukuran butir pada pola XRD menunjukkan bahwa derajat kristalinitas opal-A tidak akan berubah bila ukuran butir yang digunakan di bawah 300  $\mu\text{m}$  (Gambar 3). Di atas ukuran tersebut, *hump* silika pada  $\sim 4^{\circ}$  akan bertambah lebar sehingga kristalinitas akan menurun. Sebagai tambahan, pengukuran indeks kristalinitas sampel kuarsa yang dilakukan berdasarkan teknik [6] pada *quintuplet* di posisi  $\sim 1,4^{\circ}$  menunjukkan hasil yang reproduksibilitasnya tinggi bila spesimen menggunakan serbuk kering berukuran 75 hingga 106  $\mu\text{m}$ . Butiran sampel yang lebih halus dari 75  $\mu\text{m}$  akan memberikan kisaran indeks kristalinitas lebih dari 1 per skala 10.



**Gambar 2** Pola XRD silika non-kristalin (opal-A) yang dihasilkan oleh preparasi spesimen yang berlainan: (A) sebagai spesimen kering, (B) pengeringan semalam suspensi larutan sampel, (C) pengeringan semalam suspensi larutan sampel dengan penambahan larutan glikol, (D) spesimen basah dengan penambahan larutan glikol, (E) spesimen basah dengan penambahan larutan aseton. Sumbu absis menunjukkan posisi *peak* dalam  $^{\circ}2\theta$  dan sumbu ordinat adalah intensitas relatif yang diskala sesuai dengan pola (A). Semua analisis menggunakan goniometer berkecepatan  $2^{\circ}2\theta/\text{menit}$  dengan interval pencatatan  $0,03^{\circ}$ . Hasil pengukuran posisi *peak*, lebar-setengah, dan intensitas kelima pola XRD tersebut tercantum pada Tabel 1.

**Tabel 1** Pengaruh preparasi spesimen pada pola XRD silika non-kristalin

No.	Preparasi Spesimen	Posisi <i>Peak</i> ( $^{\circ}2\theta$ )	Lebar-setengah ( $^{\circ}2\theta$ )	Intensitas Relatif (counts/detik)
1	Serbuk kering pada cetakan aluminium (standar XRD)	4,17	7,8	84
2	Suspensi larutan sampel di atas gelas preparat setelah pe-ngeringan semalam pada kondisi atmosfer (preparasi standar untuk analisis mineral lempung)	3,93	10,9	55
3	Suspensi larutan sampel di atas gelas preparat setelah pengeringan semalam pada kondisi atmosfer dan penambahan larutan glikol	4,04	10,8	71
4	Serbuk sampel di atas gelas preparat dengan penambahan larutan glikol	4,09	8,8	74
5	Serbuk sampel di atas gelas preparat dengan penambahan larutan aseton	4,04	8,0	78

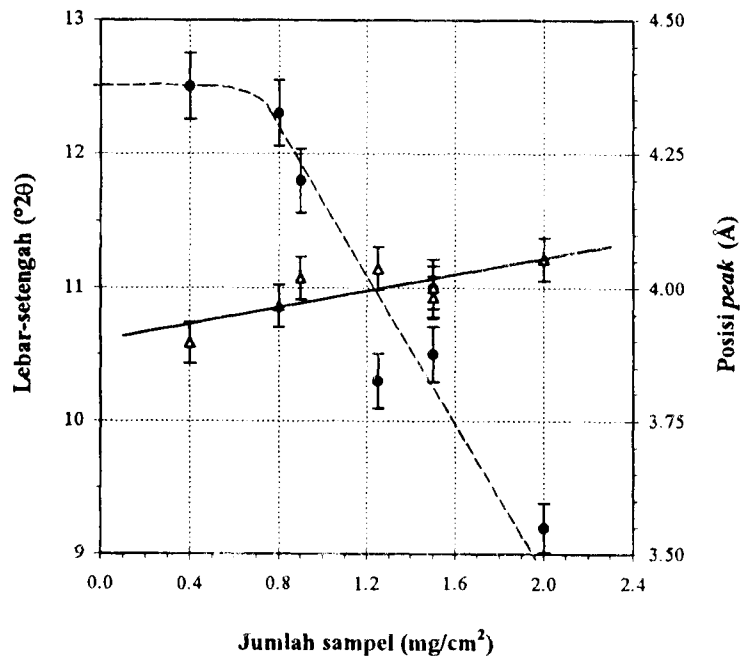


**Gambar 3** Variasi pola XRD berdasarkan perbedaan ukuran butir yang digunakan sebagai spesimen. Kecepatan goniometer yang digunakan adalah  $2^{\circ}2\theta/\text{menit}$  dengan interval  $0,03^{\circ}$ . Simbol ( $\Delta$ ) menunjukkan posisi *peak* dengan intensitas maksimum dan ( $\bullet$ ) adalah lebar pada setengah intensitas maksimum refleksi silika. Garis penuh (—) menunjukkan variasi ukuran butir terhadap posisi *peak* ( $\Delta$ ), sedangkan garis terputus-putus (-----) menunjukkan variasi ukuran butir terhadap lebar setengah *peak* ( $\bullet$ ).

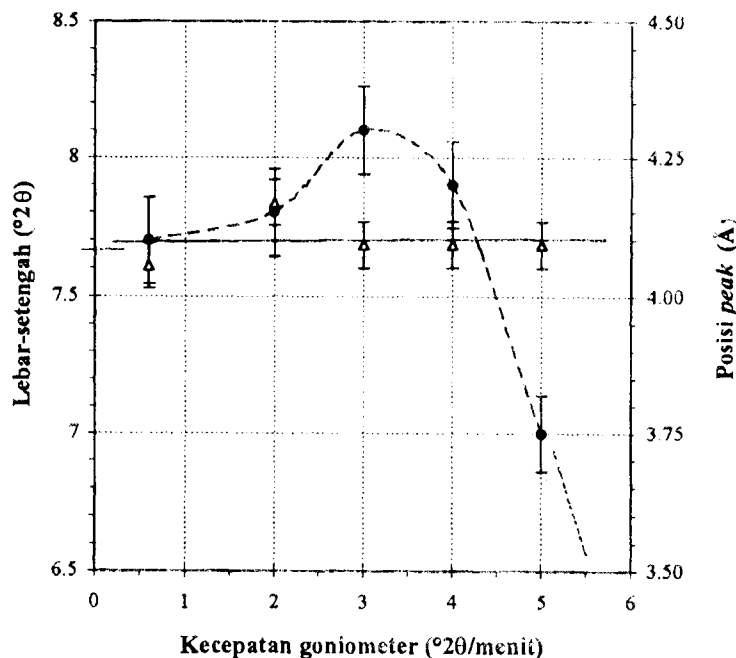
Pengaruh yang sama ditunjukkan oleh efek jumlah sampel di setiap gelas preparat atau ketebalan spesimen (dihitung dari selisih berat gelas preparat kosong dan berat setelah penambahan serbuk silika, dibagi luas daerah yang tertutup sampel). Sesuai dengan penambahan jumlah sampel atau penebalan spesimen di atas gelas preparat, posisi *peak* atau *hump* akan bergeser ke arah *spasi-d* yang lebih besar dan kristalinitas akan berkurang mencapai  $12,5^{\circ}2\theta$  (Gambar 4).

### 3.2 Efek kecepatan goniometer pada difraktometer sinar-X

Untuk mengetahui pengaruh dari alat difraktometer sinar-X itu sendiri, serbuk silika kering dipreparasi pada beberapa cetakan aluminium dan dianalisis dengan kondisi pengoperasian alat yang berbeda. Pola XRD yang dihasilkan menunjukkan posisi dan lebar-setengah *peak* atau *hump* yang relatif tidak berubah bila kecepatan goniometer kurang dari  $1,5^{\circ}2\theta/\text{menit}$  (Gambar 5). Perbedaan interval pencatatan  $0,01^{\circ}$  dan  $0,03^{\circ}$  akan mempengaruhi posisi *peak* berintensitas maksimum, tetapi tidak akan mengubah lebar-setengah *peak* atau *hump*.



**Gambar 4** Variasi pola XRD berdasarkan jumlah sampel yang ditambahkan pada gelas preparat sebagai spesimen basah. Jumlah sampel dapat diekuivalenkan dengan ketebalan spesimen. Simbol ( $\Delta$ ) menunjukkan posisi *peak* dengan intensitas maksimum yang variasinya terhadap jumlah sampel diperlihatkan dengan garis penuh (—), sedangkan ( $\bullet$ ) adalah lebar pada setengah intensitas maksimum refleksi silika yang variasinya terhadap jumlah sampel ditunjukkan oleh garis terputus-putus (---). Kecepatan goniometer yang digunakan adalah  $0,6^{\circ}2\theta/\text{menit}$  dengan interval  $0,01^{\circ}$ .



**Gambar 5** Pengaruh kecepatan goniometer terhadap pola XRD, bila sampel dipreparasi sebagai spesimen kering. Simbol ( $\Delta$ ) menunjukkan posisi *peak* dengan intensitas maksimum dan ( $\bullet$ ) adalah lebar pada setengah intensitas maksimum refleksi silika. Garis penuh (—) menunjukkan garis kecenderungan posisi *peak* dengan intensitas maksimum ( $\Delta$ ) terhadap perubahan kecepatan goniometer, sedangkan garis terputus-putus (---) menunjukkan garis kecenderungan lebar pada setengah intensitas maksimum refleksi silika ( $\bullet$ ) bila kecepatan goniometer diubah.

#### 4 Kesimpulan

Hasil paling optimum yang reproduksibilitasnya paling tinggi untuk penentuan mineralogi dan derajat kristalinitas mineral silika, khususnya silika non-kristalin dan mikrokristalin, diperoleh bila serbuk atau butiran kering sampel silika yang sangat halus (ukuran butir 75 hingga 106  $\mu\text{m}$ ) dipreparasi dengan mencetaknya di dalam cetakan aluminium (cetakan standar untuk XRD) dan dianalisis mulai dari 10 hingga  $40^\circ 2\theta$  dengan kecepatan goniometer  $0,6^\circ 2\theta/\text{menit}$  dan interval pencatatan  $0,01^\circ$ . Untuk mineral silika mikrokristalin, terutama yang mengandung kuarsa, pengukuran indeks kristalinitas kuarsa dapat dilakukan pada *quintuplet* di sekitar  $1,4 \text{ \AA}$ .

Preparasi sampel atau spesimen dan kondisi difraktometer seperti di atas akan memberikan kesalahan eksperimental penentuan posisi *peak* atau *hump* silika non-kristalin di sekitar  $4 \text{ \AA}$  kurang dari  $0,4^\circ 2\theta$  dan pengukuran derajat kristalinitasnya tidak lebih dari  $0,3^\circ 2\theta$ . Kesalahan yang ditunjukkan oleh silika mikrokristalin untuk kedua parameter di atas mengecil sepersepuluhnya mencapai kurang dari  $0,03^\circ 2\theta$ .

#### 5 Ucapan terima kasih

Penelitian ini dibiayai melalui dana DIK Institut Teknologi Bandung untuk tahun anggaran 1997-1998. Terima kasih kepada Lembaga Penelitian ITB dan seluruh staf Jurusan Teknik Geologi ITB, khususnya Laboratorium Geokimia, yang telah memungkinkan terlaksananya penelitian dan publikasi ini.

#### 6 Daftar pustaka

1. J.B. Jones dan E.R. Segnit, The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases, *Journal of Geological Society of Australia*, 18, 57-68, (1971).
2. O.W. Flörke, H. Graetsch, B. Martin, K. Röller dan R. Wirth, Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microtexture, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abh.*, 163, 19-42, (1991).
3. L.A. Williams, G.A. Parks dan D.A. Crerar, Silica diagenesis, *Journal of Sedimentology Petrology*, 55/3, 301-321, (1985).
4. J.D. Wiley, Effects of aging on silica solubility : a laboratory study, *Geochimica et Cosmo. Acta*, 44, 573-578, (1980).
5. D.M. Moore dan R.C. Reynold Jr., *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, New York, 332, (1989).
6. K.J. Murata dan M.B. Norman II, An index crystallinity for quartz, *American Journal of Science*, 276, 1120-1130, (1976).
7. H.P. Klug dan L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience Publication, New York, 966, (1974).
8. N.R. Herdianita, *Characteristics of Silica Sinter Deposited from Thermal Waters*, Unpublished MSc. Thesis, The University of Auckland, 115, (1996).