

## Bahan Standar Internal dengan Matriks *Stream Sediments* dari Sungai Berair Payau dan Tawar di Daerah Pangandaran dan Sekitarnya

### *Internal Standard Material with Matrix of Stream Sediments from the Watery Brackish and Freshwater River in Pangandaran and Surrounding Area*

Ronaldo Irzon\* dan Kurnia

Laboratorium Geologi – Pusat Survei Geologi

Jl. Diponegoro 57 Bandung 40122

\*ronaldo\_irzon@yahoo.com

**Abstrak** - Bahan standar merupakan persyaratan mutlak untuk memvalidasi sebuah pengukuran. Dibutuhkan biaya besar dalam pengajuan bahan standar berskala *certified reference material*, oleh karena itu pembuatan materi acuan standar intern dapat menjadi jalan keluar. Sebagai sarana pengujian di lingkungan Pusat Survei Geologi, Laboratorium Geologi harus dapat menyelaraskan fungsinya dengan kebutuhan riset ilmu kebumian di Indonesia. Beberapa tahun sebelumnya tiga bahan standar dengan matriks *stream sediment* telah dihasilkan. Walaupun sama-sama dari matriks *stream sediment*, penelitian ini berbeda pada jenis air dimana contoh diambil. Dua dari contoh diambil dari lingkungan air payau, sedangkan satu lainnya dari lingkungan air tawar di sekitar Pangandaran, Jawa Barat. Perangkat *Atomic Absorbance Spectrometry* dan *X-Ray Fluorescence* dimanfaatkan untuk mengukur kandungan elemen maupun oksida pada contoh bakal standar yang telah melalui proses hingga menjadi banyak split. Perhitungan statistika diaplikasikan untuk mengetahui tingkat homogenitas contoh maupun menetapkan nilai acuan. Uji variansi satu arah berakurasi 95% menyimpulkan bahwa dua contoh dapat dikategorikan homogen dan satu lainnya homogen sempurna. Atas dasar besaran koefisien variansi <5%, lima elemen hasil analisis AAS dan delapan oksida utama hasil analisis XRF dapat dijadikan nilai acuan.

**Kata kunci** - air payau, air tawar, bahan standar internal, stream sediment.

**Abstract** - Standard material is an absolute necessity to validate a measurement. High cost is required to acquire a certified reference material, therefore the production of internal standard reference material may become a solution. As a part of Centre for Geology Survey, Geology Laboratory must be able to align functions with the needs of national geo-research. A few years earlier, three standard material with steam sediment matrix has been generated. Although the samples are of the same stream sediment matrix, this study differ in the type of water in which the sample was taken. Two of the samples were taken from brackish water environment, while the other one was from the freshwater environment in Pangandaran area. Atomic Absorbance Spectrometry and X-Ray Fluorescence was used to measure the elements and oxides content of the samples which have been divided into many splits. Statistical calculations applied to determine homogeneity level and reference values. One-direction variance test of 95% concludes that two examples can be considered homogeneous and the other is perfectly homogeneous. On the basis of variance coefficient <5%, five elements of AAS and eight major oxides of XRF analysis can be used as a reference value.

**Keywords** - brackish water, freshwater, internal reference material, stream sediment.

## PENDAHULUAN

*Reference material* (bahan standar) memegang peranan penting dalam setiap pengujian, tak terkecuali pengujian geokimia untuk membuktikan hipotesis maupun teori dalam setiap penelitian kebumihan. Kalibrasi maupun tingkat kepercayaan suatu pengukuran sangat ditentukan oleh hasil analisis *reference material*. Telah tersedia *Certified Reference Material* (CRM) sebagai bahan standar yang telah melalui proses pengukuran berulang pada banyak laboratorium tersertifikasi internasional. Tingginya harga jual CRM pada riset geokimia menyebabkan banyak laboratorium mencoba untuk membuat sendiri *internal reference material* yang tidak tersertifikasi secara formal namun teruji secara berulang dengan tingkat akurasi yang baik. *Internal reference material* tersebut kemudian dicobakan sendiri oleh beberapa ilmuwan untuk kemudian dibuat nilai kompilasinya (Kent dr., 2004; Jochum dr., 2005).

Usaha Pusat Survei Geologi dalam pembuatan *Internal reference material* dengan matriks *stream sediment* pada sungai berair tawar telah menghasilkan tiga buah bahan standar internal (Irzon dan Kurnia, 2013). Penggunaan bahan standar bermatriks sama dengan contoh telah terbukti bukan suatu syarat mutlak, seperti G-1 (RM berupa granit) dan W-1 (RM dengan matriks diabas) yang dimanfaatkan pada analisis batuan silikat (Verma, 1998). Namun demikian, ketepatan pengukuran akan lebih terpercaya dengan penggunaan matriks yang sama. Oleh karena itu, demi mendukung penelitian yang melibatkan contoh *stream sediment* pada sungai berair payau diperlukan pula bahan contoh bermatriks sama.

Studi yang dimulai pada tahun 2012 ini mencoba menghasilkan bahan standar internal dari *stream sediment* dari sungai berair payau dan air tawar. Lebih jauh, analisis *stream sediment* bermanfaat luas dalam bidang geologi maupun lingkungan, seperti survei lingkungan secara umum, eksplorasi mineral, maupun dalam pembuatan peta geologi (Roser dr., 2012). Contoh diambil dari daerah Pangandaran dan Ciamis, Jawa Barat. Metoda *Bulk Leach Ekstractable Gold* (BLEG) diterapkan dalam pengambilan contoh yang tentu berkuantitas besar karena disiapkan sebagai kontrol analisis. Perangkat *Atomic Absorbance Spectrometry* (AAS) dan *X-Ray Fluorescence* (XRF) dipilih sebagai metoda analisis. Nilai maupun elemen yang layak dijadikan angka standar dipilih setelah rangkaian pengukuran maupun perhitungan statistik. Uji eksternal (profisiensi) juga telah dilakukan untuk mempelajari besaran yang diperoleh.

## TUJUAN PENELITIAN

Perangkat penelitian geokimia yang dimiliki oleh Pusat Survei Geologi selain berfungsi sebagai alat analisis kandungan elemen, pun dapat dikembangkan sebagai penyedia bahan standar. Proses yang diperlukan agar menghasilkan bahan standar berskala *Certified Reference Material* memang panjang dengan biaya yang besar pula. Oleh karena itu, penelitian ini mencoba menghasilkan bahan standar internal yang dapat dimanfaatkan pada beragam program penelitian di Pusat Survei Geologi, terutama yang terkait dengan *stream sediment*. Melanjutkan kinerja sebelumnya dalam menghasilkan bahan standar internal, studi ini bertujuan untuk menghasilkan bahan standar lain bermatriks *stream sediment* dari lingkungan air payau maupun air tawar. Contoh yang didapat kemudian diujikan dengan tingkat homogenitasnya secara statistik, maupun ketepatan nilai yang kelak dijadikan acuan.

## METODA STUDI

### Pengambilan Contoh Calon *Internal Reference Material*

Sedimen sungai di satu lokasi dapat berbeda dalam komposisi dari satu tempat ke tempat lain karena adanya perbedaan sortasi ukuran partikel, dan perbedaan kandungan bahan organik atau endapan oksida. Untuk mendapatkan contoh *stream sediment* representatif dari lokasi tertentu maka dikumpulkan sebanyak 3-6 subcontoh dari titik berbeda pada jarak 5-10 m. Subcontoh tersebut kemudian disatukan dalam wadah penampung. Parameter keadaan lokasi, warna contoh, dan keterdapatannya bahan organik diperikan selain keterdapatannya mineral yang tampak secara megaskopis. Pengambilan bahan runtunan lokal dari lereng samping aliran sungai harus dihindari.

Tidak ada alat khusus diperlukan untuk mengumpulkan contoh *stream sediment* dari dasar sungai, asalkan perangkat tersebut tidak meninggalkan bahan yang bukan dari contoh yang didapat. Tempurung kelapa sebagai alat yang tidak mencemari lingkungan maupun contoh sering digunakan, begitu pula dalam pengerjaan ini. Contoh diambil dari sungai dengan kedalaman maksimal satu setengah meter sehingga tidak diperlukan perahu dalam pengerjaannya seperti di Lavant Creek dan Hirok (Lynch, 1990).

Pada penelitian geokimia terhadap *stream sediment* biasa, massa contoh 50 g berupa partikel halus dinilai cukup karena prosedur analisis kimia pada umumnya memerlukan kurang dari 1 g. Mengacu pada tujuan studi untuk memperoleh bahan standar, maka diambil contoh dalam jumlah banyak. Metoda BLEG diterapkan disini dengan penggunaan saringan berukuran 80 mesh. Penyaringan merupakan ciri pembeda analisis sedimen sungai dengan sedimen danau. Pada studi sedimen danau tidak dilakukan penyaringan dengan pertimbangan bahwa partikel berukuran >80 mesh adalah hasil reaksi kimia lokal sehingga mempengaruhi interpretasi analisis pada setiap titik (Lynch, 1990). Flokulasi dengan tawas berfungsi untuk mempercepat pengendapan partikel koloid dilakukan jika memang diperlukan. Proses penyaringan contoh dilapangan dapat diperhatikan pada Gambar 1.

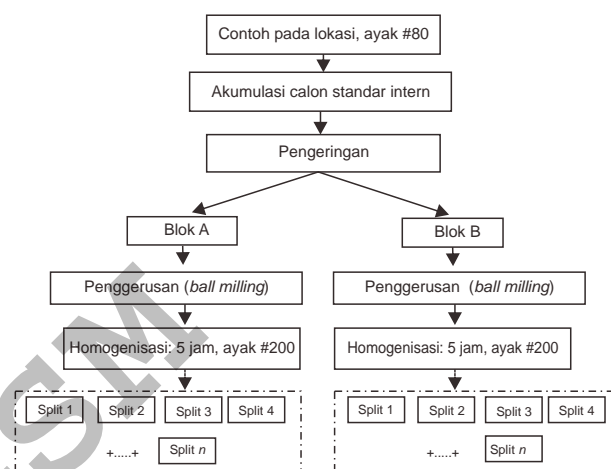


Gambar 1. Proses penyaringan sedimen sungai dengan saringan nilon, ukuran 80 mesh, contoh yang dipakai -80 mesh. (sumber: Irzon dan Kurnia, 2013)

### Proses Homogenisasi

*Homogeneity testing* (uji homogenitas) menggambarkan bagaimana tingkat kesamaan suatu material yang harus dilengkapi validitas prosedur, nilai-nilai yang terkandung, besaran ketidakpastian, serta pernyataan mengenai ketertelusuran material tersebut (Jochum dr., 2011). Terdapat banyak teknik untuk menguji tingkat homogenitas ini, yang paling sering digunakan adalah pembagian contoh dalam beberapa bagian untuk diperbandingkan hasilnya. Setelah dikeringkan, setiap contoh langsung dibagi menjadi dua bagian. Setiap bagian kemudian digerus dengan *ball mill* lalu dihomogenkan. Setelah contoh dapat melewati ayakan 200 mesh, contoh dikumpulkan dalam drum plastik kemudian dihomogenisasi dengan memutar-mutar wadah selama sekurangnya lima jam. Hasil

proses ini dikumpulkan dan dipilah (*splitting*) menjadi empat bagian (juga disebut sebagai *quartering*). Botol-botol gelas dengan ukuran 200 gr dimanfaatkan untuk menyimpan seluruh bagian contoh dengan pemberian label terlebih dahulu. Analisis kandungan kimia dilakukan dengan mengambil masing-masing tiga buah split secara acak dari kedua bagian sehingga setiap contoh dianalisis total sebanyak 6 kali. Setiap *split* dianalisis *triplo* (tiga kali), diambil rata-ratanya sebagai data pengukuran dari split tersebut. Ringkasan proses pembuatan calon standar hingga menjadi banyak *split* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Bagan alir skematis pembuatan bakal bahan standar hingga menjadi dua bagian dengan banyak split.

### Analisis AAS dan XRF

Dua perangkat sama yang telah menghasilkan tiga bahan standar internal sebelumnya (Irzon dan Kurnia, 2013) kembali digunakan pada penelitian ini. Kedua perangkat uji merupakan milik dari Laboratorium Geologi – Pusat Survei Geologi (PSG). Perangkat *Atomic Absorbance Spectrometry* (AAS) telah melalui serangkaian optimasi dibandingkan dengan keadaan saat pembuatan tiga standar internal lalu. Hasil-hasil optimasi tersebut telah dibahas pada beberapa pertemuan ilmiah maupun jurnal ilmiah seperti unsur Fe, Pt, maupun Zn. Proses analisa menggunakan perangkat ini mengadaptasi konsep dan teknis dari Beaty dan Kerber (1993). Metoda AAS dimanfaatkan untuk mengukur kandungan Cu, Ag, Hg, Se, Cd, As, Zn, Cr, Ni, Co dan V pada contoh.

Pengukuran kadar oksida major elements dan beberapa trace elements merupakan fungsi umum *X-Ray Fluorescence* (XRF) yang banyak dimanfaatkan oleh peneliti kebumiharian (contoh: Nyakairu dan Koeberl, 2001).

Pada studi ini XRF dimanfaatkan untuk mengukur kandungan oksida major elements seperti: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O dan hilang dibakaran (*Lost of Ignition*, LOI). Tidak hanya itu, perangkat ini dicobakan untuk mengukur oksida dari unsur tanah jarang, yakni La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan RbO. Pilihan ini diambil sekaligus untuk melihat konsistensi pengukuran XRF ini terhadap uji oksida *Rare Earth Elements* (REE), bila bernilai baik maka dapat dikembangkan ke oksida elemen REE lainnya. Studi ini menggunakan program *Uni Quant* dengan konsentrasi terkecil diset pada 2 ppm.

**Statistika Pungujian**

**Uji Homogenisasi dengan Variansi Satu Arah**

Analisis variansi satu arah diaplikasikan untuk mengetahui karakteristik suatu populasi dalam sampel. Pada studi ini, metoda variansi satu arah digunakan untuk mengetahui tingkat kesamaan bakal standar internal setelah melalui tahap-tahap homogenisasi. Telah didesain bahwa setiap contoh yang terbagi dalam dua kelompok dan terpecah menjadi banyak *split*. Pengujian kadar unsur dan oksida dilakukan dengan mengambil secara acak enam buah *split* dari dua kelompok contoh. Hasil analisis geokimia diujikan dengan perhitungan analisis variansi satu arah (uji F) dengan persamaan sebagai berikut. Uji variansi ini juga telah dimanfaatkan untuk mempelajari pengaruh persistensi pada proses retakan batuan (Kim dr., 2007). Tujuan perhitungan ini adalah untuk mendapatkan besaran Fhitung atau Fdata, sebagai hasil pembagian variansi antar kelompok (MST) dengan variansi dalam kelompok (MSE).

Tahap awal perhitungan ini adalah dengan menghitung simpangan semua nilai di sekitar rerata umum (Sstot), yakni jumlah total seluruh kuadrat data dikurang *Correction Mean* (CM). Pembagian nilai kuadrat penjumlahan seluruh data terhadap perkalian perlakuan (*treatment*) dengan jumlah data merupakan persamaan dari CM. Jumlah kuadrat *treatment* (perlakuan) (SST) didapat dengan menambahkan kuadrat jumlah anggota masing-masing kelompok dan dikurangi CM. Pengurangan Sstot dengan SST akan menghasilkan 'jumlah kuadrat kesalahan' (SSE). Nilai variansi antar kelompok (MST) diperoleh dengan pembagian SST dengan hasil perhitungan jumlah *treatment* - 1, sedangkan variansi dalam kelompok (MSE) diketahui melalui pembagian SSE dengan jumlah data pada seluruh kelompok - 2. Pada tahap akhir akan diketahui Fdata sebagai pembagian MST dengan MSE. Perhitungan statistika secara sederhana terlampir pada

Gambar 3. Pada penelitian ini nilai Fdata dari setiap elemen dan oksida yang diujikan diperbandingkan dengan Ftabel dengan hipotesa homogen 95% atau dalam statistika disebut sebagai probabilita 0,05.

$$\begin{aligned}
 X_R &= (X_1+X_2+X_3+...+X_n) / n \dots\dots\dots 1) \\
 s^2 &= \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \dots\dots\dots 2) \\
 SS_{tot} &= \frac{\sum Xn^2 - \frac{GT^2}{kn}}{kn} \dots\dots\dots 3) \\
 CM &= \frac{GT^2}{kn} \dots\dots\dots 4) \\
 SST &= (\sum Xj)^2 + (\sum Xj)^2 - \frac{GT^2}{kn} \dots\dots\dots 5) \\
 SSE &= SS_{tot} - SST \dots\dots\dots 6) \\
 MST &= SST / (k-1) \dots\dots\dots 7) \\
 MSE &= SSE / (n_1+n_2 - 2) \dots\dots\dots 8) \\
 F &= MST / MSE \dots\dots\dots 9)
 \end{aligned}$$

Gambar 3. Skema perhitungan statistik pada penelitian ini. Keterangan: XR = rataan pengukuran, s = standar deviasi, CM = rataan koreksi, SST = jumlah kuadrat perlakuan, SSE = jumlah kuadrat kesalahan, MST = variansi antar kelompok, MSE = variansi dalam kelompok

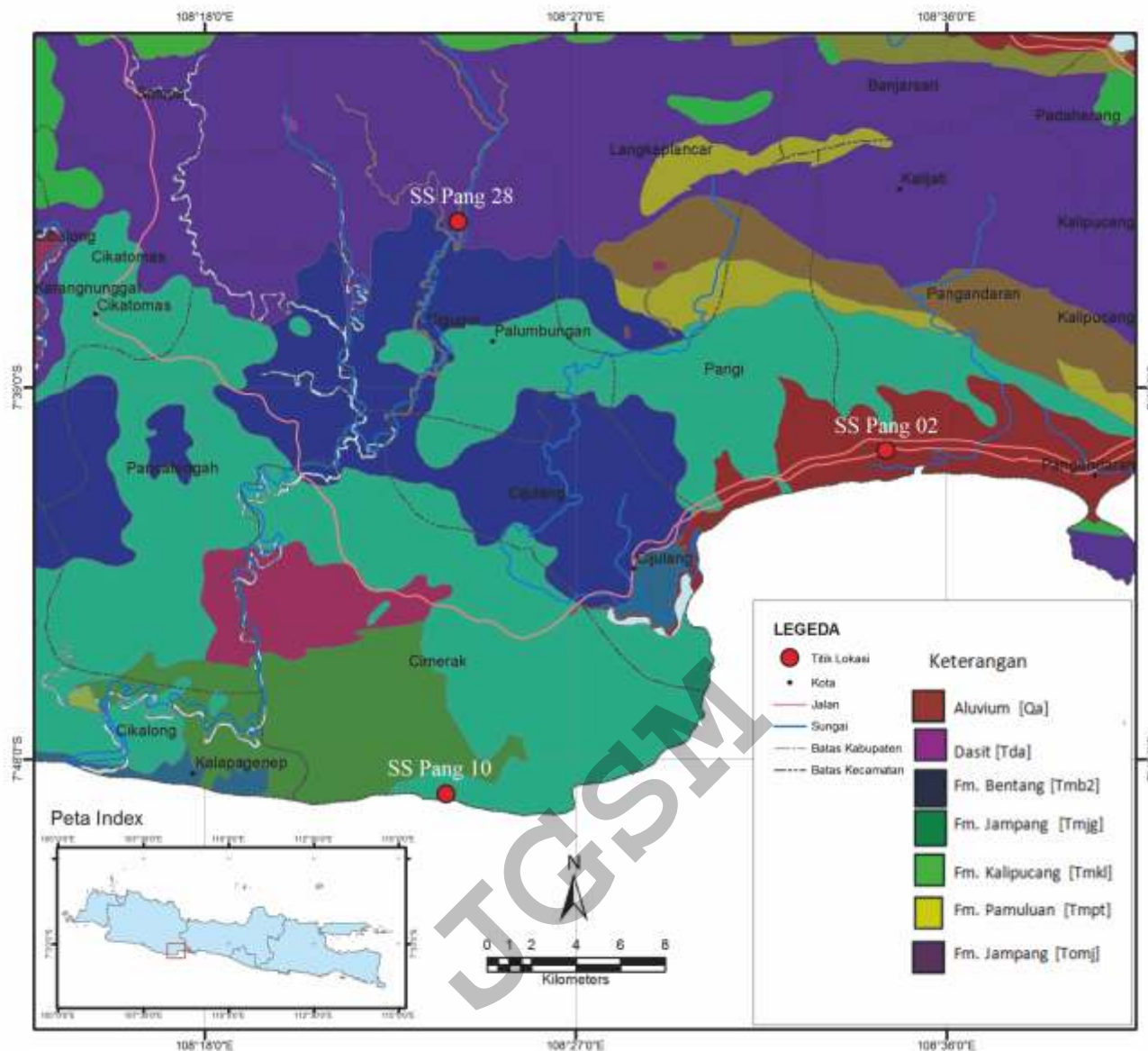
**Nilai acuan pada bahan standar internal**

Besaran yang akan dijadikan sebagai nilai acuan melihat terlebih dahulu pada level homogenitas. Bila telah jelas bahwa nilai suatu unsur pada contoh tertentu tidak mencapai homogen maka tidak perlu dihitung angka acuannya. Angka acuan dihitung berdasarkan tiga besaran: rataan pengukuran (XR), variansi (V), dan standar deviasi (S). Rataan atau mean (XR) adalah hasil pembagian penjumlahan seluruh data analisa ( Xi) dengan jumlah data (n). Perlu dilakukan penjumlahan kuadrat seluruh data pengukuran setelah dikurangi terlebih dahulu oleh rataan pengukuran ( ( Xi - XR)), hasilnya kemudian dibagi dengan jumlah data minus satu (n-1) untuk mendapatkan nilai variansi. Pada sisi lain, standar deviasi (S) yang juga dikenal sebagai simpangan baku merupakan akar kuadrat dari variansi. Koefisien variansi (KV) yang menunjukkan lebar sebaran data pengujian turut dikalkulasi. Data dianggap baik dengan sebaran -10% < KV < 10%.

**GEOLOGI DAERAH PANGANDARAN**

Lokasi studi pembuatan bahan standar intenal (Gambar 4) berada di sekitar Kabupaten Pangandaran, bagian





Gambar 4. Lokasi Pengambilan contoh di daerah Kabupaten Pangandaran dan Kabupaten Ciamis (digambar ulang dari Simanjuntak dan Suroño (1992))

tenggara Jawa Barat. Contoh yang telah diambil dan dianalisis merupakan *stream sediment* dari beberapa sungai dari kabupaten ini. Dua contoh merupakan *stream sediment* dari wilayah dengan karakter air payau (SS Pang 02 dan SS Pang 10), sedangkan satu contoh lagi dari lingkungan air tawar (SS Pang 28). Wilayah penelitian sebagian besar berada dalam area Peta Geologi Lembar Pangandaran (Simandjuntak dan Suroño., 1992). Formasi Jampang (Tomj) yang terdiri dari breksi gunungapi, tuf dengan sisipan lava, batulempung, napal, dan batupasir kerikil tersingkap sepanjang bagian barat hingga timur daerah ini walau tidak menerus. Formasi Nusakambangan (Tmnt) berupa tuf, tuf lapili, tuf pasir, dan perselingan breksi dengan breksi. menutup sebagian Formasi Jampang. Batupasir, kalkarenit, napal dan tuf dari Formasi

Pamutuan dapat dijumpai pada sekitar Teluk Pangandaran maupun Solok Klapa. Formasi Halang (Tmph) yang berada di Peta Geologi Lembar Pangandaran jauh dari lokasi studi. Formasi Bentang (Tmb) yang merupakan kumpulan batupasir gampingan dan batupasir tufan berada di timur Peta Geologi Lembar Karangnunggal. Endapan permukaan disini merupakan Endapan Aluvial (Qa) dan Endapan Pantai (Qac) yang tersusun oleh kerikil, pasir dan lumpur yang terbentuk di dalam lingkungan sungai, delta dan pantai.

Berdasarkan kenampakan bentang alam daerah penyelidikan dapat dibagi menjadi tiga satuan morfologi yaitu: satuan morfologi pedataran, satuan morfologi perbukitan bergelombang sedang dan satuan morfologi perbukitan bergelombang kuat.

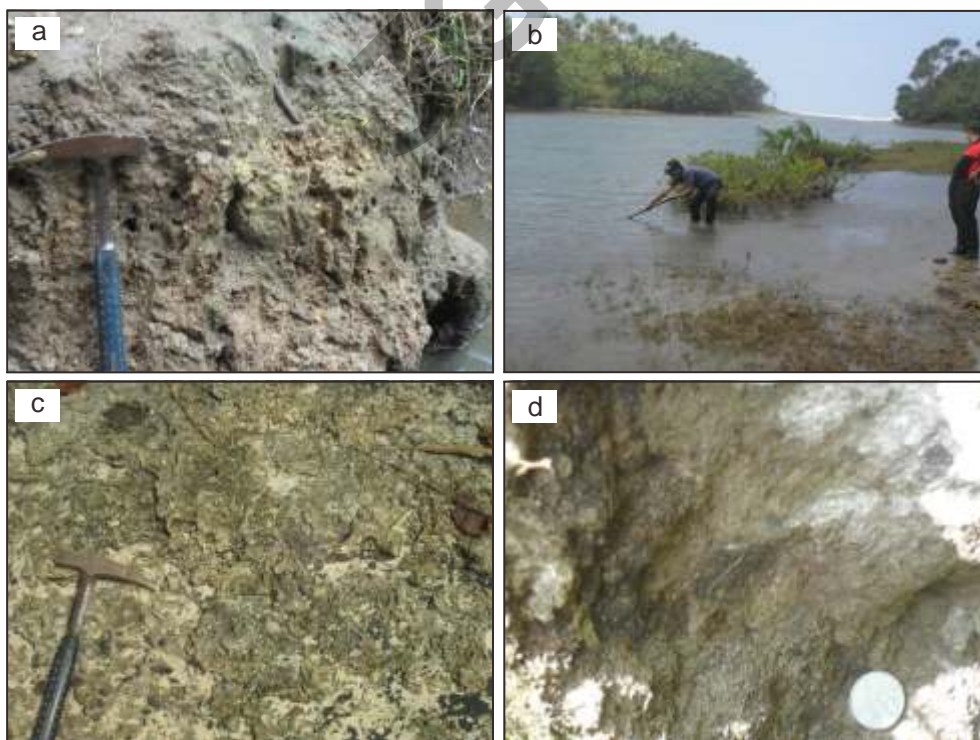
Satuan morfologi pedataran menempati bagian selatan daerah penyelidikan serta sebagian di bagian timur. Daerah morfologi pedataran di bagian selatan umumnya merupakan pedataran pantai, sedangkan daerah pedataran di bagian timur merupakan lembah-lembah sekitar aliran sungai yang telah berumur tua (Raja dr., 2002). Satuan morfologi perbukitan bergelombang sedang menempati areal yang cukup luas dan menyebar hampir di seluruh daerah penyelidikan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Terdapat banyak aliran air di wilayah penelitian dengan beberapa tempat berair payau karena memang tidak jauh dari garis pantai. Bakal *internal reference material* pertama (SS Pang 02) diambil dari aliran S. Citojong, dekat jembatan yang menghubungkan Pangandaran dan Parigi. Pada dinding sungai tampak lapisan aluvium (Qal) diatas endapan tipis gamping klastika setebal 5 cm. Kedua lapisan ini menutup lapisan pasir gampingan yang menerus hingga dasar sungai. Lebar sungai pada lokasi ini sekitar 20 m, dengan kedalaman 6 m. Pada saat air pasang dapat diamati adanya arus air balik dari laut ke darat. Contoh berupa campuran lempung dan pasir halus, berwarna hitam kaya bahan organik.

Contoh stream sediment berikutnya (SS Pang 10) berasal dari aliran S. Cibening, sekitar 300 m dari pantai di Kampung Seda, Cimerak. Baik pada dinding maupun dasar sungai terdapat batu gamping koral. Sungai pada lokasi ini cukup lebar, lebih dari 50 m, dan tidak dapat dijumpai float. Secara makroskopis Contoh SS Pang10 merupakan pasir berwarna hitam dengan beragam fraksi halus. Dapat dilihat pada Gambar 5, walaupun kedua contoh SS Pang 02 dan SS Pang 10 diambil tidak lebih dari 1 km dari tepi pantai, namun lingkungan pengendapannya berbeda. SS Pang 02 berada pada Endapan Aluvium, sedangkan SS Pang 10 berada dekat dengan intrusi granodiorit.

SS Pang 28 sebagai contoh terakhir berbeda dari dari dua contoh stream sediment sebelumnya. Contoh ini tidak diambil dari wilayah yang terpengaruh arus balik dari pantai, namun berada pada daerah air tawar. Bakal bahan standar ini dinilai menarik karena terdiri dari beragam mineral yang diduga merupakan anggota grup feldspar selain juga mineral kehitaman yang diduga mineral magnetik. Jembatan yang menghubungkan Desa Cempaka dan Langkap Lancar merupakan lokasi pengambilan contoh. Pada dinding aliran S. Cigugur ini terdapat singkapan batupasir lapuk selain tuffan. Keadaan lapangan dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Keadaan lapangan pada lokasi pengambilan contoh. (a) Dinding sungai pada lokasi SS Pang 02, (b) Stasiun SS Pang 10 yang tidak jauh dari pantai, (c) Koral yang dapat dijumpai pada dinding maupun dasar muara S. Cibening, (d) Batupasir pada dinding S. Cigugur (lokasi SS Pang 28)

Telah diketahui setiap bakal contoh standar internal terbagi dalam dua kelompok, oleh karena itu *treatment* ( $k$ )=2. Terdapat tiga *split analysis* pada setiap kelompok, sehingga total data hasil pengujian adalah enam ( $n=6$ ). Seluruh data hasil analisis menggunakan perangkat AAS maupun XRF pada bakal bahan standar internal pada studi ini terangkum pada Tabel 1. Menggunakan rumus  $F_{\text{probabilita}}; k-1, N-k$ , sehingga nilai yang dapat dicermati pada tabel distribusi F untuk probabilitas 0,05 (tingkat akurasi 95%) pada pembilang 1 dan penyebut 4 adalah 7,71 (Riduwan, 2003). Hal ini bermakna adalah apabila nilai  $F_{\text{data}} < 7,71$  dapat disimpulkan bahwa contoh telah homogen berdasarkan unsur/oksida terkait, begitu pula sebaliknya. Uji variansi satu arah menunjukkan bahwa tingkat homogenitas melalui proses yang telah dilaksanakan dapat dikatakan sangat baik walau belum sempurna. Pada seluruh karakter uji yang terdapat pada Tabel 2. diketahui bahwa pada contoh SS Pang 02 terdapat tiga elemen yang belum homogen dan hanya satu pada contoh SS Pang 10. Contoh SS Pang 28 dikategorikan telah melalui level homogenitas yang sempurna pada tahap hipotesa 95%, dicirikan oleh hasil uji statistika pada seluruh unsur maupun oksida.

Nilai koefisien variansi digunakan sebagai landasan kelayakan penetapan harga kandungan unsur kimia pada contoh. Nilai elemen/oksida dapat dituliskan sebagai angka acuan *in-house reference material* dengan ketentuan  $KV < 5\%$ . Bila  $KV$  berada pada rentang 5-10%, maka akan dituliskan sebagai 'nilai informasi', sedangkan nilai  $> 10\%$  dianggap tidak layak dicantumkan dalam sertifikasi standar. Koefisien variansi dari ketiga bakal contoh standar menunjukkan bahwa lebih dari 65% dari total 21 elemen dan oksida bernilai  $< 5\%$ . Keterkaitan antara tingkat homogenitas dan koefisien variansi terlihat melalui hasil perhitungan statistik. Kecuali kandungan Cu pada SS Pang 02, dapat disimpulkan bahwa bila level homogenitas pada studi ini belum tercapai maka nilai koefisien variasinya pun besar. Lima kadar unsur hasil analisis AAS (Cu, Zn, Cr, Ni, Co) pada bakal standar *stream sediment* air payau maupun air tawar dapat dipakai sebagai acuan. Kecuali LOI pada SS Pang 28, seluruh hasil analisis XRF terhadap oksida utama layak dijadikan nilai standar.

Penelitian ini juga menunjukkan kapabilitas perangkat yang dimiliki oleh Laboratorium Geologi – Pusat Survei Geologi mengenai stabilitas pengukuran element menggunakan metoda tertentu. Walau seluruh oksida utama yang dianalisis oleh XRF tergolong stabil, tidak demikian dengan oksida jarang maupun oksida unsur

langka. Hasil pengukuran  $RbO$ ,  $La_2O_3$ , dan  $Sc_2O_3$  menggunakan XRF dan dikategorikan tidak stabil dengan level rata-rata  $KV > 25\%$ . Pengujian *trace* maupun *rare earth elements* memang lebih disarankan menggunakan perangkat dengan limit deteksi lebih rendah yang dimiliki Laboratorium Pusat Survei Geologi seperti ICP-MS yang cocok untuk beragam jenis batuan (contoh: Rollinson, 1993), ataupun perangkat uji lain seperti TIMS. Namun demikian, skema penelitian ini juga menunjukkan adanya usaha Laboratorium Geologi untuk meningkatkan validitas hasil ujinya. Nilai yang ditetapkan sebagai nilai acuan dari masing-masing contoh dapat dicermati pada tabel 3.

Selain sebagai nilai acuan standar, hasil analisis kimia pada *stream sediment* juga dapat dihubungkan dengan ciri megaskopis contoh dan keadaan geologi setempat. Sebagai materi berupa campuran soil, sedimen, batuan yang berasal dari aliran sungai dari hulu titik pengambilan contoh, *stream sediment* kerap menunjukkan terdapatnya perubahan lingkungan hingga dapat memperkirakan titik sumber kontaminasi tersebut (Alexakis, 2008). SS Pang 02 dideskripsikan sebagai contoh dari lingkungan payau berupa campuran lempung dan pasir halus, berwarna kehitaman akibat tingginya kandungan zat organik. Keadaan ini berbeda dengan SS10, walau diambil dari lokasi berair payau, contoh merupakan pasir berfragmen lebih kasar dari SS02 dengan keterdapatannya zat organik yang tidak banyak. Fakta tersebut dikonfirmasi oleh nilai *Lost of Ignition* bernilai cukup besar pada SS Pang 02 ( $> 16\%$ ), tidak demikian pada SS Pang 10 (6%). Terlihat bahwa SS Pang 10 diambil tidak jauh dari singkapan intrusi granodiorit, yang kemudian dapat dikaitkan dengan tingginya kandungan  $SiO_2$  pada contoh ini (43%) dibandingkan dengan dua contoh lain.

Natrium, Kalium, dan Kalsium merupakan tiga unsur kimia tertinggi yang terdapat pada air payau dari pada air tawar (WHO, 2007). Kandungan tersebut tentu dapat menaikkan pula kadar unsur yang sama pada contoh *stream sediment* dari daerah payau. Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar oksida Na, K, dan Ca pada contoh yang diambil dari lingkungan air payau (SS Pang 02 dan SS Pang 10) terbukti lebih tinggi dari contoh dari lingkungan air tawar (SS Pang 28). Lebih jauh, kandungan ketiga unsur tersebut pada contoh dari lingkungan payau ini pun lebih tinggi dari tiga buah standar intern lain berupa *stream sediment* dari sekitar Bandung yang tentu berkarakter air tawar (Irzon dan Kurnia, 2013). Perbandingan kandungan oksida maupun elemen pada contoh disajikan dalam bentuk histogram pada Gambar 6.



Tabel 1. Data hasil analisis dengan AAS maupun XRF sebelum diolah menggunakan statistik

	SS Pang 02						SS Pang 10						SS Pang 28					
	Bagian 1			Bagian 2			Bagian 1			Bagian 2			Bagian 1			Bagian 2		
	Split 1	Split 2	Split 3	Split 1	Split 2	Split 3	Split 1	Split 2	Split 3	Split 1	Split 2	Split 3	Split 1	Split 2	Split 3	Split 1	Split 2	Split 3
SiO <sub>2</sub> (%)	36.37	36.36	36.6	36.64	36.78	36.62	44.12	43.66	43.95	43.98	43.9	43.9	33.4	33.7	33.81	33.75	33.1	33.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	21.64	21.64	21.68	21.62	21.64	21.62	19.04	19.07	18.89	18.95	19.01	19	19.46	19.63	19.63	19.62	19.37	19.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9.88	9.86	9.8	9.77	9.89	9.7	9.85	10.03	10.05	10.03	10.02	10.02	31.13	30.66	30.83	30.65	30.75	30.7
MgO (%)	2.11	2.1	2.12	2.13	2.18	2.12	4.95	4.95	5.06	5.05	4.99	4.97	2.54	2.55	2.54	2.54	2.51	2.53
CaO (%)	2.1	2.1	2.09	2.13	2.13	2.1	5.25	5.17	5.3	5.26	5.2	5.17	2.01	2.01	2	2.01	1.94	1.98
Na <sub>2</sub> O (%)	1.24	1.29	1.28	1.28	1.25	1.30	2.17	2.14	2.32	2.17	2.16	2.14	0.87	0.87	0.90	0.87	0.82	0.88
K <sub>2</sub> O (%)	0.50	0.51	0.51	0.50	0.50	0.51	0.51	0.53	0.52	0.52	0.52	0.53	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21
LOI (%)	16.79	16.78	16.76	16.76	16.61	16.86	6.21	6.08	6.01	5.93	6.09	5.99	4.21	4.2	4.03	4.28	5.07	4.36
RbO (ppm)	13	11	14	11	11	12	6	7	9	7	10	9	5	4	2	3	2	6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	37	43	26	25	37	31	29	13	16	28	30	23	19	13	38	24	30	33
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	29	31	16	24	30	14	22	11	18	30	21	21	29	22	35	33	37	30
Cu (ppm)	35.2	38.4	42.4	40.8	36	35.2	28.8	24.8	24.8	20.8	27.2	27.2	52.8	53.6	49.6	57.6	56	64.8
Ag (ppm)	1.9	1.9	1.6	1.7	1.6	1.6	1.9	4	2.2	1.8	6.3	2	4.3	3.9	3.8	3.6	3.6	4.4
Hg (ppm)	76	83.6	76	68.4	68.4	60.8	15.2	15.2	22.8	15.2	15.2	15.2	30.4	30.4	38	30.4	30.4	30.4
Se (ppm)	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41	0.43	0.14	0.13	0.11	0.11	0.11	0.12	0.1	0.1	0.09	0.09	0.08	0.09
Cd (ppm)	0.19	0.16	0.15	0.18	0.22	0.22	0.05	0.06	0.04	0.07	0.1	0.07	0.08	0.04	0.06	0.1	0.07	0.05
Zn (ppm)	107.78	109.89	116.44	113.44	111.44	110.11	100.67	102.22	101.44	103.33	101.56	103.33	400	409	393	386	405	383
Cr (ppm)	103.67	104.67	110.78	110.33	117.11	115	181	193.67	196	185.33	179.22	187.44	436.11	460.11	464.11	455.89	464.44	486.78
Ni (ppm)	22.44	21.33	21.67	21.67	22.11	22	61.44	65.56	69	62	66.44	66	54.89	54.67	54.33	53.89	55.44	53.44
Co (ppm)	23.78	24.33	24.56	24.56	24.22	23.89	38.33	38.89	37.44	39.67	39.56	42.11	81	80.78	80.56	82.22	81.78	80
V (ppm)	361.9	369.5	373.6	311.6	276.9	322.7	306.6	380.1	298.2	283.5	324.6	319	1939.5	1986.5	2202.6	2207.6	1809.8	2421.1

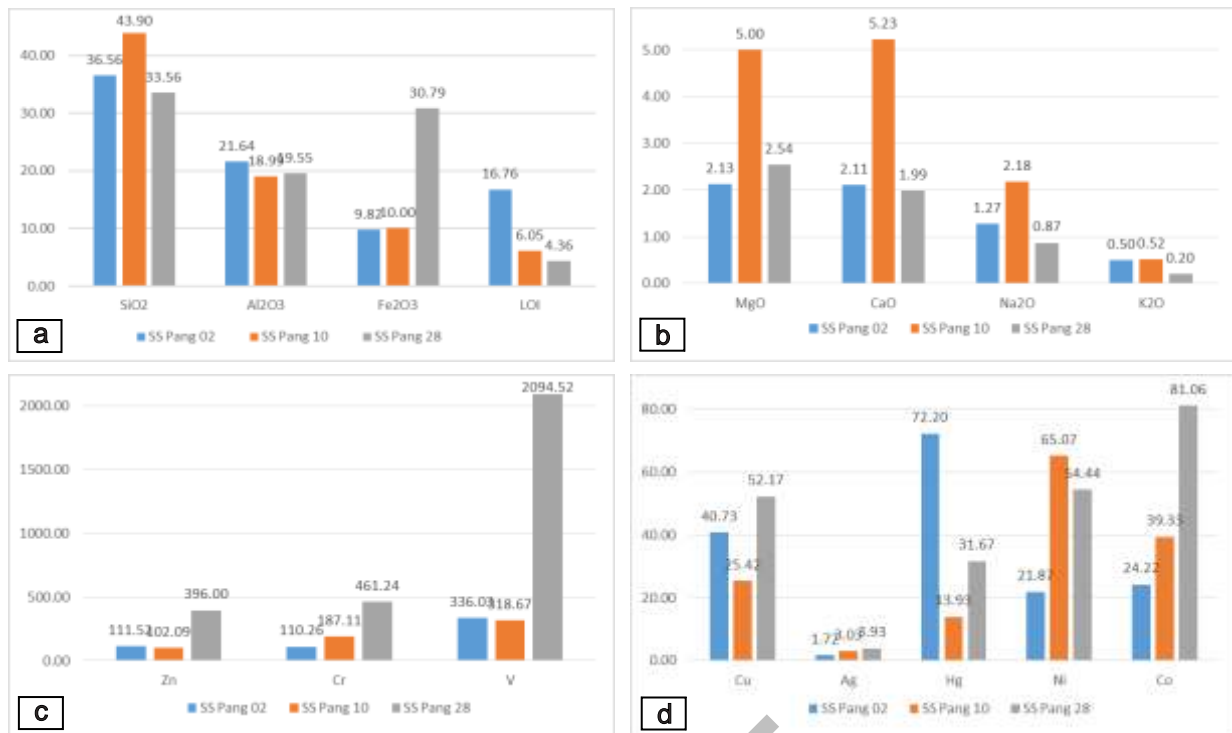


Tabel 2. Uji homogenisasi dengan variansi satu arah pada setiap bakal bahan internal reference material

No.	Unsur/Oksida	SS Pang 02		SS Pang 10		SS Pang 28	
		F <sub>data</sub>	Keterangan	F <sub>data</sub>	Keterangan	F <sub>data</sub>	Keterangan
1	Cu	18.18	Tak Homogen	7.77	Tak Homogen	0.01	Homogen
2	Ag	2.50	Homogen	0.17	Homogen	0.19	Homogen
3	Hg	12.50	Tak Homogen	0.55	Homogen	1.00	Homogen
4	Se	6.00	Homogen	2.00	Homogen	4.50	Homogen
5	Cd	4.97	Homogen	6.75	Homogen	0.52	Homogen
6	Zn	0.01	Homogen	3.07	Homogen	1.26	Homogen
7	Cr	6.75	Homogen	1.39	Homogen	1.51	Homogen
8	Ni	0.10	Homogen	0.04	Homogen	0.35	Homogen
9	Co	0.00	Homogen	5.69	Homogen	0.64	Homogen
10	V	20.66	Tak Homogen	0.44	Homogen	0.28	Homogen
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	Homogen	0.46	Homogen	1.52	Homogen
12	CaO	4.90	Homogen	0.42	Homogen	2.13	Homogen
13	K <sub>2</sub> O	0.21	Homogen	0.02	Homogen	0.09	Homogen
14	SiO <sub>2</sub>	6.45	Homogen	0.01	Homogen	0.40	Homogen
15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.20	Homogen	0.05	Homogen	0.19	Homogen
16	MgO	2.94	Homogen	0.14	Homogen	3.12	Homogen
17	Na <sub>2</sub> O	0.10	Homogen	0.90	Homogen	1.43	Homogen
18	RbO	2.00	Homogen	1.14	Homogen	0.00	Homogen
19	LOI	0.21	Homogen	1.67	Homogen	2.70	Homogen

Tabel 3. Rincian nilai yang dapat dijadikan acuan, nilai informasi ( ), dan nilai yang tidak dapat dicantumkan dalam sertifikasi ( ) dari setiap bakal internal reference material.

Elemen/ Oksida	SS Pang 02				SS Pang 10				SS Pang 28			
	Nilai Acuan		KV (%)		Nilai Acuan		KV (%)		Nilai Acuan		KV (%)	
SiO <sub>2</sub> (%)	36.56	±	0.16	0.48	43.90	±	0.16	0.36	33.56	±	0.27	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	21.64	±	0.02	0.10	18.99	±	0.06	0.34	19.55	±	0.11	0.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9.82	±	0.07	0.75	10.00	±	0.07	0.74	30.79	±	0.18	0.59
MgO (%)	2.13	±	0.03	1.32	5.00	±	0.05	0.98	2.54	±	0.01	0.54
CaO (%)	2.11	±	0.02	0.82	5.23	±	0.05	1.02	1.99	±	0.03	1.40
Na <sub>2</sub> O (%)	1.27	±	0.02	1.84	2.18	±	0.07	3.13	0.87	±	0.03	3.11
K <sub>2</sub> O (%)	0.50	±	0.00	0.81	0.52	±	0.01	1.07	0.20	±	0.00	1.87
LOI (%)	16.76	±	0.08	0.49	6.05	±	0.10	1.61	4.36	±	0.37	8.38
RbO (ppm)	12.00	±	1.26	10.54	8.00	±	1.55	19.36	3.67	±	1.63	44.54
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	33.17	±	7.05	21.27	23.17	±	7.19	31.06	26.17	±	9.28	35.47
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	24.00	±	7.40	30.84	20.50	±	6.16	30.03	31.00	±	5.33	17.19
Cu (ppm)	40.73	±	0.40	0.99	25.42	±	0.97	3.80	52.17	±	0.77	1.48
Ag (ppm)	1.72	±	0.15	8.57	3.03	±	1.80	59.29	3.93	±	0.34	8.76
Hg (ppm)	72.20	±	7.97	11.04	13.93	±	7.47	53.63	31.67	±	3.10	9.80
Se (ppm)	0.43	±	0.01	3.29	0.12	±	0.01	10.54	0.09	±	0.01	8.21
Cd (ppm)	0.19	±	0.03	15.77	0.07	±	0.02	31.90	0.07	±	0.02	32.40
Zn (ppm)	111.52	±	3.05	2.74	102.09	±	1.08	1.06	396.00	±	10.43	2.63
Cr (ppm)	110.26	±	5.37	4.87	187.11	±	6.71	3.58	461.24	±	16.32	3.54
Ni (ppm)	21.87	±	0.39	1.80	65.07	±	2.86	4.40	54.44	±	0.72	1.32
Co (ppm)	24.22	±	0.33	1.36	39.33	±	1.59	4.05	81.06	±	0.81	1.01
V (ppm)	336.03	±	38.66	11.50	318.67	±	33.50	10.51	2094.52	±	222.66	10.63



Gambar 6. Histogram perbandingan kadar seluruh oksida maupun unsur pada tiga contoh dalam studi ini. (a) kadar SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan LOI dengan satuan %; (b) kadar MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, dan K<sub>2</sub>O dengan satuan %; (c) kadar Zn, Cr, dan V dengan satuan ppm; (d) kadar Cu, Ag, Hg, Ni, dan Co dengan satuan ppm

## KESIMPULAN DAN SARAN

Laboraorium Geologi – Pusat Survei Geologi telah berhasil menambahkan tiga buah bahan yang dapat dijadikan *internal reference material* berupa *stream sediments*. Dua dari stream sediments tersebut diambil dari lingkungan air payau, sedangkan sisanya diambil dari lingkungan air tawar. Uji statistika variansi satu arah dengan tingkat akurasi 95% membuktikan dua bahan memiliki tingkat homogenitas yang baik sedangkan satu bahan lain dapat digolongkan sempurna. Nilai Cu, Zn, Cr, Ni, dan Co hasil pengukuran menggunakan AAS pada ketiga contoh dapat dijadikan nilai acuan, sedangkan seluruh oksida utama hasil analisis menggunakan XRF dapat dijadikan nilai standar. Pada sisi lain, ketidakakuratan pengukuran oksida REE ditunjukkan dengan penggunaan instrumen XRF. Karakter stream sediment sebagai penciri keadaan daerah hulu diperlihatkan melalui penelitian ini.

Pengadaan bahan standar berlevel *certified reference material* yang diakui global memang membutuhkan

biaya yang tidak sedikit. Dengan tujuan penghematan biaya dan proses pembelajaran bagi para ahli kebumihan nasional, pembuatan *internal reference material* dapat menjadi jalan keluar. Hasil yang diperoleh dapat dikolaborasi antara banyak laboratorium maupun ahli untuk kemudian dikembangkan menjadi *national certified reference material*, dalam hal ini pada bidang geokimia. Kerjasama, saling memahami, saling membantu, dan sadar akan fungsi akan memperbaiki kinerja penelitian kebumihan Indonesia

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih banyak kepada Bapak Usep, Bapak Sudarma, Bapak Wawan Gunawan dan Bapak Erwin yang telah terlibat langsung dalam pengambilan contoh. Ibu Erna, Erik dan Deni banyak membantu mengenai preparasi dan analisa AAS. Kepada Ibu Irfany, Indah, Citra dan para personal teknis XRF telah membuktikan kinerjanya dalam menghasilkan data analisa sesuai prosedur yang baik.

**ACUAN**

- Alexakis, D. 2008. Geochemistry of Stream Sediments as a Tool for Assessing Contamination of Arsenic, Chromium and Other Toxic Elements: East Attica Region, Greece. *European Water Publication*, v.21(22):57-72
- Beatty, R.D., dan Kerber, J.D., 1993. *Concept, Instrumentation dan Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2nd edition. The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, Amerika Serikat
- Irzon, R. dan Kurnia. 2013. Bahan Acuan Standar Internal Geokimia dengan Matriks Stream Sediments dari Wilayah Soreang, Jawa Barat. *Jurnal Sumber Daya Geologi*, v.23 (1): 47-57
- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel E., Stoll, B. dan Hofmann, A.W. 2005. GeoRem: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 29(3):333-338.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A. Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D. dan Enzweiler, J. 2011. Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 35(4):397-429
- Kent, A.J.R., Jacobsen, B., Peate, D.W., Waight, T.E. dan Baker, J.A. 2004. Isotope Dilution MC-ICP-MS Rare Earth Element Analysis of Geochemical Reference Materials NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WE-E, W-2, AGV-1, dan AGV-2. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 28(3):417-429
- Kim, B.H., Kaiser, P.K. dan Grasselli. 2007. Influence of Persistence on Behavior of Fractured Rock Masses. Geological Society, London, *Special Publications*. v. 284:161-173
- Lynch, J. 1990. Provisional Elemental Values for Eight New Geochemical Lake Sediment and Stream Sediment Reference Materials LKSD-1, LKSD-2, LKSD-3, LKSD-4, STSD-1, STSD-2, STSD-3, STSD-4. *Geostandards Newsletter*, v.14 (1):153-167.
- Raja, M.P., Labaik, G., Permana, D. dan Sunardi, A. 2002. Inventarisasi dan Evaluasi Bahan Galian Industri di Kabupaten Ciamis dan Kabupaten Tasikmalaya, Provinsi Jawa Barat. *Kolokium Direktorat Inventarisasi Sumberdaya Mineral (DIM)*, T.A., 2002
- Riduwan. 2003. *Dasar – Dasar Statistika*. Edisi Revisi. Penerbit Alfabeta Bandung.
- Rollinson, H., 1993, *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. Pearson Education Asia.
- Roser, B.P., Matsuura, K., Kaino, Y., Matsuo, N., Toda, T. dan Purevjav, N. 2012. Geochemistry of Stream Sediments in Watershed of Lake Shinji and Lake Nakaumi. *Geoscience Report of Shimane University*. v.31:33-48
- Simanjuntak, T.O. dan Surono. 1992. *Peta Geologi Lembar Pangandaran Skala 1:100.000*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung
- Verma, S.P. 1998. Improved concentration data in two international geochemical reference materials (USGS basalt BIR-1 and GSJ peridotite JP-1) by outlier rejection. *Geofísica Internacional*, v 37 (3), hal: 215-250.
- World Health Organization. 2007. *Desalination for Safe Water Supply, Guidance for the Health and Environmental Aspects Applicable to Desalination*. Public Health and the Environment , Geneva.