

ACUAN STANDAR INTERNAL GEOKIMIA DENGAN MATRIKS STREAM SEDIMENTS
WILAYAH SOREANG, JAWA BARAT
*GEOCHEMICAL STANDARD REFERENCE WITH INTERNAL MATRIX STREAM SEDIMENTS
SOREANG REGION, WEST JAVA*

Oleh: R. Irzon¹⁾ dan Kurnia¹⁾

¹⁾ Laboratorium Geologi - Pusat Survei Geologi

Abstrak

Validasi hasil pengukuran geokimia memerlukan *certified reference material* (CRM, bahan acuan standar). Kualitas hasil pengukuran dinilai semakin baik apabila hasil pengukuran terhadap CRM makin mendekati angka pada sertifikat. Studi ini bertujuan untuk menghasilkan *internal reference material* dengan matriks tiga jenis sedimen aktif, yaitu: stream sediment alamiah, contoh yang dipengaruhi oleh kegiatan industri dan rumah tangga, dan contoh yang terpengaruh oleh aktifitas penambangan logam mulia konvensional. Data dan informasi mengenai lokasi pengambilan contoh, keadaan lingkungan dan kenampakan megaskopis telah tercatat sebelum ketiga bahan melalui tahap homogenisasi. Beberapa hasil pembagian proses homogenisasi telah dilanjutkan dengan preparasi maupun analisa geokimia mengenai kandungan unsur kimia dengan kolaborasi perangkat *Atomic Absorbance Spectrometry* dan *X-Ray Floresence*. Contoh dianalisa terhadap hasil pembagian yang berbeda dari lokasi yang sama untuk melihat tingkat keseragamannya. Setiap contoh telah diukur sebanyak sembilan kali pengukuran. Statistika hasil pengukuran menunjukkan bahwa hasil pemisahan memiliki homogenitas yang baik dan banyak elemen kimia yang dapat dijadikan nilai referensi dengan koefisien variansi <5%. Beberapa faktor yang mempengaruhi jenis aliran sedimen juga tergambar pada nilai kandungan unsur setiap contoh, dimana setiap contoh menunjukkan kandungan elemen sesuai dengan faktor yang mempengaruhi aliran sedimen masing-masing. Studi ini dapat dilanjutkan lebih jauh untuk menghasilkan *reference material* dengan *matriks stream sediments* bertaraf nasional.

Kata kunci: *in-house reference material, stream sediments, AAS, XRF*

Abstrack

Certified reference materials are needed in producing a good validity level of measurement process. The closer analytical result of CRM to its certificated value, the better quality of measurement would be. This studi was aimed to produce internal reference material in three kinds of stream sediment matrixes: the first is considered as natural stream sediment, the second suggest to be affected by industrial and anthropogenic actifity, and the last one was taken near by conventional gold mining location. All about sampling location, geological setting and megascopic description of the samples had been collected and saved properly. The three stream sediments samples were homogenized manually and separated in to some split bottles and were prepared and analyzed chemically to show their homogeneity. An Atomic Absorbance Spectrometry and X-Ray Floresence are used to analyze the samples for tatally nine times. Measurement results show that these in-house reference materials are in good level of homogeneity and many chemical elements can be used as a reference value with coefficient of variance <5%. Several factors influence the type of sediment are also reflected in the value of the elements content of each sample, where each example shows the content of the element in accordance with the factors that affect the flow of sediment respectively. This study could be continued further to produce a national reference material in stream sediments matrix.

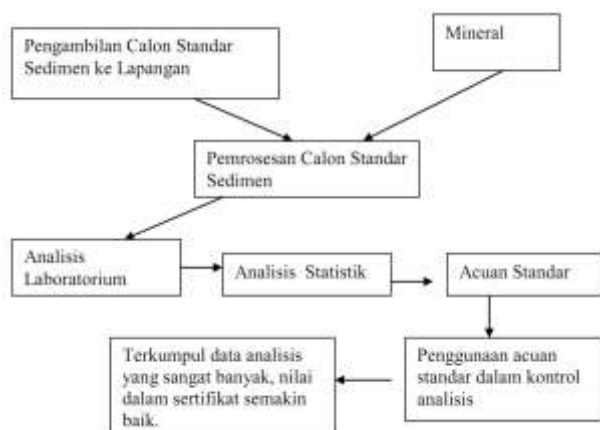
Key words: : in-house reference material, stream sediments, AAS, XRF

Pendahuluan

Setiap pengukuran geokimia memerlukan *Certified Reference Materials* (CRM) untuk menjamin ketepatan hasil analisa. Bahan standar ini berperan penting saat mengembangkan skema, metodologi maupun rangkaian preparasi yang baru; sebagai

pemantau stabilitas alat analisa; deteksi error selama analisa; uji banding hasil analisa menggunakan perangkat berbeda; maupun acuan saat mengadakan uji banding antar laboratorium (Lozano dan Bernal, 2005). Dapat disimpulkan bahwa suatu fasilitas geoanalisa sangat memerlukan CRM bahkan hampir setara dengan kebutuhan suku cadang suatu perangkat pengujian.

Naskah diterima : 04 Januari 2013
Revisi terakhir : 09 Maret 2013



Gambar 1. Bagan alir kerangka pemikiran pembuatan *in-house reference material* dengan matriks sedimen aktif.



Gambar 2. Lokasi penelitian pembuatan *reference material*.

Namun demikian CRM biasanya berharga mahal, tersedia dalam jumlah sedikit, dan belum tentu memiliki matriks yang sesuai dengan bahan uji.

Kebutuhan akan CRM memang tak tergantung bagi suatu fasilitas uji yang telah tersertifikasi. Saat ini, Indonesia belum menghasilkan suatu CRM berkualitas internasional pada bidang geokimia. Badan Standarisasi Nasional terus menggiatkan hal ini untuk efisiensi anggaran penelitian dan akreditasi laboratorium terhadap dunia sains internasional. *International reference material* tersedia dengan harga tinggi, jumlah yang tidak banyak, dan waktu pemesanan yang tidak singkat. Ragam *reference material* pengukuran geokimia dapat dijumpai berupa: lokasi, jenis matriks, dan metoda yang diterapkan.

Langkah awal untuk mengatasi keterbatasan waktu, anggaran dan birokrasi terhadap CRM adalah dengan membuat '*in-house reference material*' (bahan acuan standar internal). Laboratorium Geokimia – Pusat Survei Geologi telah memulai langkah terhadap kebutuhan *reference material* ini dengan memulai produksi bahan acuan standar internal dengan *matriks stream sediments* dari wilayah Soreang, Jawa Barat. Pengujian bahan yang sama ke laboratorium eksternal di kemudian hari dapat dipakai untuk menilai kesesuaian hasil analisa dan menjalin kerjasama penelitian. Kerangka pemikiran pembuatan *in-house reference material* ini dapat dilihat pada Gambar 1. Pengalaman dan jalinan kerja dalam skema uji banding antar laboratorium akan mendorong percepatan produksi CRM Indonesia.

Laboratorium Geologi – Pusat Survei Geologi juga telah berusaha meretas jalan melalui pembuatan *in-*

house reference material dengan visi awal sebagai pendamping CRM. Irzon (2010) telah menunjukkan stabilitas pengukuran dua CRM selama dua tahun menggunakan kinerja perangkat ICP-MS di Laboratorium Geologi. Kemudian, dengan mengolaborasikan tiga perangkat analisa, Irzon *dr.* (2011) menuliskan keberhasilan produksi *in-house reference material* dari batu gamping. Laboratorium Geologi tidak hanya mendata hasil pengukuran, namun juga lokasi maupun deskripsi pengambilan bahan *reference material* yang akan sangat bermanfaat bila diambil langkah uji profisiensi maupun lanjutan untuk menjadi CRM yang sah.

Suatu *reference material* harus menampilkan presisi dan akurasi terhadap angka-angka yang melekat terhadapnya (Deines *dr.*, 2003). Bahan ini juga semestinya sangat cocok digunakan terhadap analisa contoh dengan jenis, matriks, maupun metoda analisa yang serupa. Penggunaan metoda yang persis sama tidak menjadi harga mati karena begitu banyak *reference material* dihasilkan menggunakan beragam jenis perangkat analisa. Pusat Survei Geologi belum memiliki *reference material (internal maupun certified)* berupa *stream sediments* (sedimen aktif) sebelum tulisan ini dibuat. Makalah ini mendiskripsikan pembuatan bahan standar internal berupa contoh *stream sediments* yang diambil dari wilayah Soreang, Jawa Barat. Tiga contoh sebagai *reference material* telah dianalisa berulang, sedikitnya sembilan kali menggunakan AAS dan sembilan kali dengan XRF.

Keadaan Umum Geologi Soreang

Lokasi penelitian pembuatan *reference material* (Gambar 2) memperlihatkan wilayah Soreang berada

di selatan Bandung. Contoh yang diambil merupakan *stream sediment* dari beberapa sungai yang ada di wilayah Soreang, Kabupaten Bandung. Satu dari tiga lokasi contoh berada pada Peta Geologi Lembar Bandung skala 1:100.000 (Silitonga, 2003), dua lainnya pada Peta Geologi Lembar Garut dan Pamungpeuk (Alzwar *drr.*, 1992). Morfologi daerah penelitian meliputi: morfologi kerucut gunungapi, perbukitan terjal, perbukitan bergelombang dan pedataran. Morfologi kerucut gunungapi berada di sebelah selatan daerah penelitian yang tersusun oleh gunungapi Kuartar, Puncak-puncaknya antara lain adalah Gunung Malabar dan Gunung Tilu. Pada tubuh gunungapi tersebut, sungai-sungai menampakkan pola aliran memencar yang sebagian mengalir ke arah utara sebagai hulu Sungai Cisangkuy, Citarum, dan Ciwidey. Daerah penelitian yang morfologinya berupa perbukitan terjal berada di disebelah barat S. Ciwidey, yaitu di daerah Kampung Bojonglaja dan sekitarnya. Batuan yang menempati daerah ini adalah tufa bersifat dasitik dan batuan terobosan andesitan, beberapa lokasi mengalami silisifikasi dan mengandung urat kuarsa yang mengandung emas dan ditambang oleh rakyat. Sedangkan morfologi Perbukitan bergelombang berada di aliran S. Citarum, S. Ciaro S. Ciraseah, S. Cisangkuy sebelah hulu, dan aliran S. Ciwidey. Daerah terluas dalam wilayah ini adalah Pedataran, menempati daerah Bandung dan sekitarnya, tersusun oleh lempung, pasir halus sampai kasar, dan kerikil yang merupakan Endapan Danau. Sebagian besar aliran S. Citarum, dan aliran S. Ciaro, S. Ciraseh, S. Cisangkuy, S. Citarik, S. Cikeruh, S. Cidurian, S. Cikapundung dan S. Ciwidey yang mendekati muara dengan S. Citarum berada pada daerah pedataran (Silitonga, 2003).

Wilayah Bandung pada bagian ini berupa perbukitan berbatasan dengan Kabupaten Garut yang melandai ke arah utara membentuk pedataran sebagai pusat cekungan. Sungai-sungai mengalir bersumber dari perbukitan di bagian selatan menuju ke arah pedataran bermuara di S. Citarum yang menampung pula aliran air permukaan dari sungai-sungai yang bersumber di perbukitan di bagian utara (Sukiyah *drr.*, 2004). Daerah ini terdiri dari Endapan Danau pada daerah aliran sungai bagian hulu dari Majalaya sampai Soreang. Juga terdapat batuan terobosan andesit dan dasit, breksi tuffaan, lava, batu pasir, dan konglomerat yang tersebar pada daerah aliran hulu anak sungai Citarum dari Ciwidey sampai Soreang.

Metoda dan Perangkat Analisa

Pengambilan Contoh Stream Sediments

Pengambilan contoh stream sediments mengadaptasi tata cara pengambilan sampel yang banyak dilakukan oleh peneliti terhadap bahan analisa yang juga berupa *stream sediments* sebelumnya. Fletcher (1997) menganjurkan pentingnya pemilihan peralatan untuk pengambilan contoh, lokasi maupun interval sampling, dan kuantitas contoh yang akan diambil sebelum memulai pengambilan contoh sedimen aktif. *Global Positioning System* (GPS), kompas, kantong sampel, ayakan dengan beragam ukuran, dan hand trowel untuk mengambil contoh merupakan peralatan dasar yang diperlukan (Ayodele, 2011). Berbagai variasi kantong sampel dapat dimanfaatkan, seperti: kertas kraft, plastik, aluminium, juga kontainer baja.

Pengambilan contoh pada studi ini menggunakan tempurung kelapa sebagai pengganti sekop agar tidak banyak berpengaruh terhadap kandungan elemen logam. Fraksi contoh yang diambil untuk diproses selanjutnya merupakan *stream sediment* yang lolos ayakan 80 mesh. Rangkaian penyaringan contoh dapat dilihat pada Gambar 3. Pengaruh pengayak basah harus diuji selama survei untuk memastikan bahwa berkurangnya fraksi sangat halus tidak menurun kontras atau anomali. Untuk mempercepat pengendapan partikel koloid dapat dilakukan flokulasi oleh tawas (Kind, 2002). Dalam beberapa aliran sungai di mana sedimen halus langka, dimungkinkan untuk mendapatkan partikel halus yang terjebak dalam rongga bebatuan di sungai. Contoh kemudian disimpan dalam kertas kraft berat, lalu dilem, kemudian dilipat membentuk amplop untuk menyimpan sedimen bahkan ketika sangat basah.



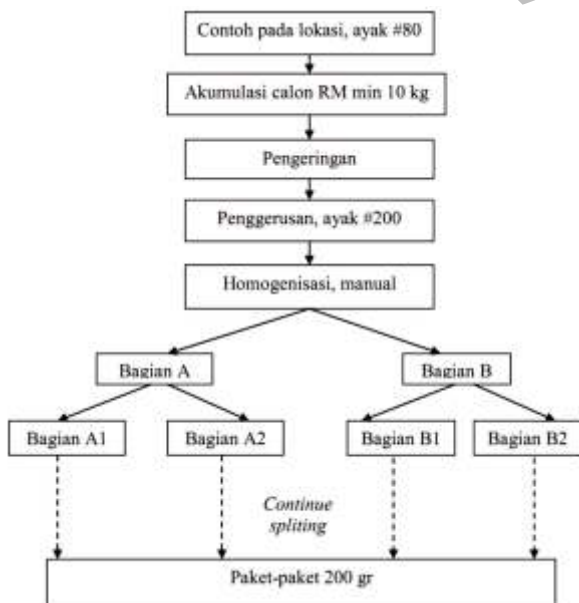
Gambar 3. Proses penyaringan sedimen sungai dengan saringan nilon, ukuran 80 mesh, contoh yang dipakai -80 mesh.

Pilihan lainnya adalah pemakaian plastik *zip-lock*. Seluruh contoh kemudian dikeringkan di laboratorium.

Tahap awal pemilihan lokasi calon standar adalah dengan orientasi di aliran sungai. Perlu dilakukan pencatatan, pemotretan, pengamatan pada batuan *float* di sungai serta singkapan batuan di sekitar aliran sungai, maupun adanya aktifitas manusia seperti industri dan pertanian yang diperkirakan mempengaruhi komposisi sedimen sungai. Apabila terdapat sedimen yang jumlahnya cukup banyak dan bukan berasal dari runturan dinding dari bukit sebelah, maka dijadikan sebagai lokasi pengambilan contoh. Pengambilan contoh untuk calon standar memerlukan kuantitas besar. Jika fraksi halusanya sedikit, pengambilan contoh dilakukan di beberapa tempat (5 s.d. 10 *spots*) sepanjang sungai antara 10-50 m, kemudian sedimen disatukan sebagai komposit.

Homogenisasi

Seluruh tahapan yang harus dijalani sebelum memulai preparasi kimia terangkum pada Gambar 4. Stream sediments yang diambil dari lokasi pengamatan kemudian dikeringkan pada nampan plastik pada terik matahari. Setelah contoh kering, digerus dengan ball mill sampai halus (lolos ayakan 200 mesh). Apabila susah halus, contoh dikeringkan dalam oven pada 120°C selama 24 jam sebelum digerus. Hasil gerusan dikumpulkan dan dimasukkan ke dalam drum plastik, dimana pada studi ini setiap calon *reference material* telah terkumpul sekurangnya 10 kg. Contoh dalam drum plastik ini kemudian dihomogenkan dengan



Gambar 4. Bagan alir skematis tahapan sebelum memulai preparasi kimia pada contoh

pengelindian manual sekurangnya selama 24 jam. Persiapan proses pengelindian dapat dilihat pada Gambar 5.

Contoh yang setelah homogenisasi dibagi dua dengan alat pembagi. Setiap bagian kemudian dipisah kembali menjadi dua kumpulan. Salah satu bagian disiapkan sebagai duplikat. Proses *splitting* (pemisahan) ini terus dilakukan hingga diperoleh setiap bagian bermassa 200 g dalam kemasan botol. Juga penting untuk memberi keterangan nomor bagian dan nomor contoh pada kemasan.

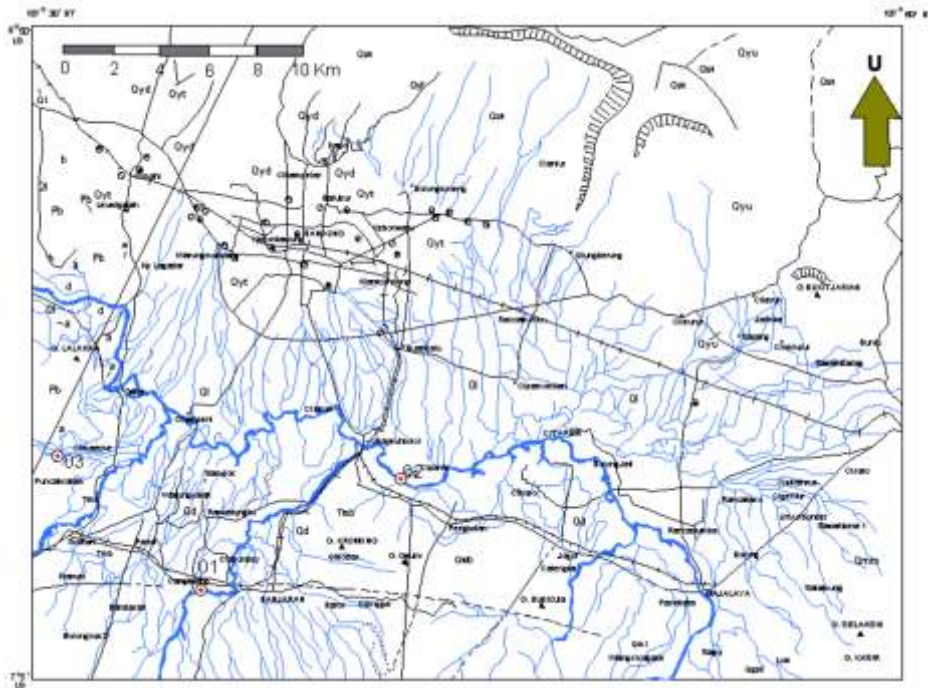
Analisa AAS dan XRF

Perangkat *Atomic Absorbance Spectrometry* (AAS) sangat lazim digunakan pada analisa kandungan kimia pada berbagai jenis bahan (contoh: Karadjova *dr.*, 2002; dan Da Costa *dr.*, 1999. Seperti layaknya instrumen lainnya, terdapat beberapa hal yang mengganggu hasil pengukuran dengan AAS. Dalam tulisannya, Siregar *dr.*, (2012) menerangkan bagaimana optimasi perangkat ini terhadap pengujian Zn (seng). AAS yang dimiliki Laboratorium Geologi terdiri dari dua opsi analisa: *grafit furnace* maupun *flame* AAS. Proses analisa menggunakan perangkat ini mengadaptasi konsep dan teknis dari Beaty dan Kerber (1993). Metoda *grafit furnace* dimanfaatkan untuk mengukur kandungan emas, sedangkan elemen kimia Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Cr diperiksa kandungannya menggunakan flame AAS. Khusus analisa As, Se dan Sb membutuhkan tambahan aksesoris VG (Teknik *Vapor Generation*).

Pengukuran kadar oksida *major elements* dan beberapa *trace elements* (seperti: Sr, Y, Zr, Nb, Ni, Cu, V, dan Ba) merupakan fungsi umum *X-ray*



Gambar 5. Drum untuk homogenisasi melalui pengelindian 24 jam.



Gambar 6. Titik 01, 02, dan 03 yang merupakan lokasi pengambilan contoh

fluorescence (XRF) yang banyak dimanfaatkan oleh peneliti kebumihan (contoh: Nyakairu dan Koeberl, 2001). Begitu pula pada makalah ini, XRF digunakan untuk menghasilkan data seperti diatas pada *stream sediment*. Skema analisis yang akan dipakai adalah cara preparasi dengan pembentukan pellet untuk kemudian di-press. Lima gram contoh batuan kemudian ditambahkan 5 g *binder/Carboxy Metil Cellulose*, selanjutnya contoh dimasukkan dalam ball mil untuk gerus. Hasil gerusan dimasukkan ke dalam *ring stainless steell* dan di-press dengan tekanan 120 KN. Contoh dalam inilah yang kemudian diuji dengan XRF. Studi ini menggunakan program Uni Quant dengan konsentrasi terkecil diset pada 2 ppm.

Hasil dan Pembahasan.

Studi ini mengajukan tiga buah in-house standar dengan matrik stream sediments. Titik-titik pengambilan contoh terpetakan pada Gambar 6. Contoh pertama (SS-01) berupa pasir halus berwarna abu kecoklatan, sedikit organik (diperkirakan berasal dari tanaman), terdapat mineral berat hitam magnetit, sedikit kuarsa, fragmen halus koloid berwarna coklat yang kebanyakan berupa endapan lempung dan sedikit zat organik. Contoh pertama diambil dari Sungai Cisangkuy – Desa Kiangroke, keadaan lokasi ini dapat dilihat pada Gambar 7. Sungai pada lokasi tersebut diperkirakan berkedalaman 0,8 – 1 m dengan

lebar 17 m. Float teramati berukuran 4 m hingga kerikil, kebanyakan andesitan sampai basalan, banyak terdapat endapan pasir. Pada dinding sungai sebelah terdapat singkapan batuan lempung abu-abu, ditindih fragmen batuan beku, ditutupi lapisan soil di atasnya. Pada dasarnya SS-01 dapat dikatakan sebagai sedimen aktif alamiah yang tak banyak terpengaruh oleh kegiatan manusia.

Contoh ke dua (SS-02) terdiri dari lumpur dengan banyak lempung dan zat organik berwarna hitam, sedikit pasir halus, yang diambil dari aliran Sungai Citarum - wilayah Kampung Cijeruk. Singkapan pada bagian bawah dinding sungai terdapat kerikil tuffan dan pasir halus.



Gambar 7. Pengambilan sedimen sungai aktif di Sungai Cisangkuy, di lokasi SS-01.

Pedataran di sekitar lokasi merupakan wilayah pemukiman padat dan terdapat beberapa unit pabrik.

Calon standar yang kedua ini digolongkan sebagai *stream sediment* yang mendapat pengaruh kehidupan manusia termasuk industri.

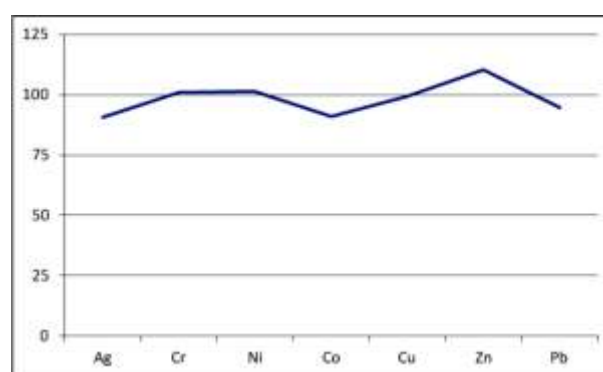
Contoh berikutnya (SS-03) berada di daerah pebukitan Sungai Cisameng – Dusun Bojongloa. SS-03 terdiri dari fragmen kerikil ukuran 4 cm batuan urat kuarsa dan tuf tersilikasi, fragmen batuan beku, pasir kuarsa, pasir berwarna abu-abu-coklat, pirit dan lempung. Sungai diapit oleh pebukitan terjal dengan beberapa puncak. Setelah dilewatkan pada ayakan 80 mesh, teramati bahwa pada contoh ketiga terendapkan banyak kandungan mineral hitam dan lempung pasir berwarna coklat. Tidak jauh dari lokasi ini terdapat tambang emas rakyat yang dikelola secara sederhana. Penulis mengambil contoh SS-03 di sini sebagai contoh sedimen aktif yang sangat mungkin mengalami pengayaan karena penambangan emas konvensional.

Seluruh contoh dibawa ke laboratorium untuk melalui proses pengeringan dan homogenisasi seperti yang telah diterangkan sebelumnya. Panjangnya proses homogenisasi dilakukan untuk menjamin keseragaman komposisi sebelum dilakukan proses analisa selanjutnya (Deines *dr.*, 2003). Pada analisa AAS, preparasi yang diterapkan juga berbeda sesuai dengan unsur kimia yang dianalisa (Beaty dan Kerber, 1993, Karadjova *dr.*, 2002; dan Da Costa *dr.*, 1999). Analisa *major elements* menggunakan XRF lebih sederhana dengan satu metoda saja, yakni *scanning Uni Quant* pada pellet hasil pressing contoh.

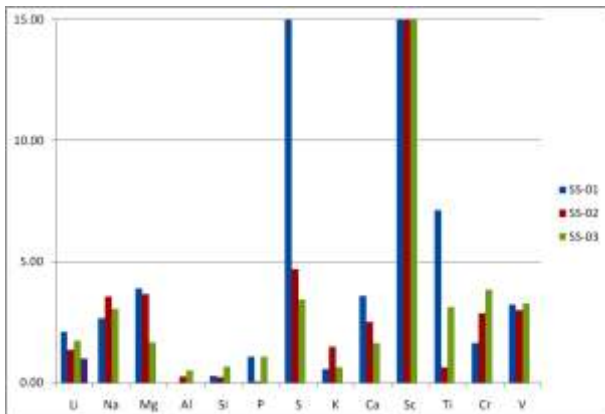
Kandungan unsur kimia dilakukan terhadap tiga kemasan hasil homogenisasi yang menghasilkan beberapa kemasan dari calon standar yang sama. Kemasan lain sementara dipersiapkan untuk uji banding maupun profisiensi dengan unit analisa kredibel lain. Setiap kemasan bermassa 200 g contoh. Setiap kemasan diukur triplo (tiga kali pengukuran) sehingga secara total setiap contoh diperiksa sebanyak sembilan kali. Prinsip kerja seperti ini dimaksimalkan untuk dapat mengetahui tingkat homogenitas contoh pada kemasan berbeda. Pengulangan pengujian juga dilakukan untuk kemudian mengetahui kestabilan hasil pengukuran. Ketepatan analisa dapat tercermin terhadap hasil pengukuran CRM dan blanko (Lozano dan Bernal, 2005).

Level stabilitas pengukuran diuji menggunakan metoda statistika terhadap rata-rata pengukuran (\bar{X}), variansi (V), dan standar deviasi (S). Rataan atau mean (\bar{X}) adalah hasil pembagian penjumlahan seluruh data analisa ($\sum X_i$) dengan jumlah data (n). Perlu dilakukan penjumlahan kuadrat seluruh data pengukuran setelah dikurangi terlebih dahulu oleh rata-rata pengukuran ($\sum (X_i - \bar{X})^2$), hasilnya kemudian dibagi dengan jumlah data minus satu ($n-1$) untuk mendapatkan nilai variansi. Standar deviasi secara sederhana merupakan akar kuadrat variansi ($S^2 = V$) (Anwar, 2003; Sudjana, 1997). Penulis juga menghitung nilai koefisien variansi (KV) yang merupakan perbandingan harga mean dengan harga mean yang dinyatakan dengan (%). Nilai KV bermanfaat untuk mengamati sebaran data dari rata-ratanya. Statistika secara lebih jauh telah banyak diterapkan pada penelitian terhadap *reference material* (contoh: Lozano dan Bernal, 2005; Yamamoto *dr.*, 2005; Tellinghuisen, 2008; dan Irzon, 2010).

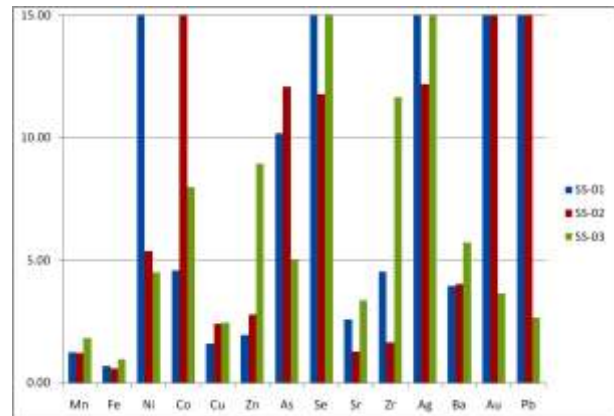
Pada pekerjaan ini AAS difokuskan untuk memeriksa kadar elemen: Au, As, Ag, Cu, Co, Cr, Li, Ni, Pb, Se, dan Zn. Perangkat *X-Ray Florescence* tidak secara langsung mengeluarkan angka kandungan unsur pada hasil analisisnya, namun kandungan oksida, sehingga perlu dilakukan konversi kandungan oksida menjadi nilai unsur. Kadar unsur: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Sc, Sr, Ti, V, Zr, diketahui melalui analisa contoh dengan XRF. Analisa adisi dengan CRM dilakukan bertandem dengan *plain analyse* CRM digunakan sebagai uji kontrol. Gambar 8. menunjukkan bagaimana ketepatan hasil pengukuran terhadap CRM dengan kondisi yang sama dengan analisa contoh bila diperbandingkan dengan nilai standarnya. Uji kontrol menunjukkan bahwa kisaran presisi terhadap *certified reference material* adalah 90-110%. Tingkat presisi ini bermakna bahwa pengujian telah berjalan dalam kondisi yang baik.



Gambar 8. Hasil analisa CRM beberapa elemen sebagai kontrol analisa (Y = persentase ketepatan hasil pengukuran dengan nilai standar)



Gambar 9a. Koefisien varians 13 elemen pada ketiga contoh hasil pengukuran sembilan kali analisa ($Y =$ koefisien varians, %)



Gambar 9b. Koefisien varians 12 elemen berikutnya pada ketiga contoh hasil pengukuran sembilan kali analisa ($Y =$ koefisien varians, %)

Skema pengujian yang bagus juga dapat diacu melalui hasil analisa *blanko*. Sebagai contoh analisa yang tidak mengandung bahan analisa, sudah seharusnya nilai elemen pada *blanko* mendekati nol.

Level koefisien varians (KV) dari ketiga calon standar ini menunjukkan hasil yang bagus. Lebih dari 70% hasil analisa menunjukkan $KV < 5\%$. Rendahnya nilai koefisien varians menunjukkan hasil homogenisasi cukup baik karena semenjak preparasi kimia, diambil contoh dari *split* (pemisahan pada botol penyimpanan) yang berbeda. Keadaan ini pula menjadi cermin konsistensi kondisi preparasi hingga pengukuran dengan AAS maupun XRF. Sebaran koefisien varians terhadap calon *in-house reference material* dapat dilihat pada Gambar 9a dan 9b. Harga koefisien varians turut menjadi landasan kelayakan penetapan harga kandungan unsur kimia pada contoh. Ditetapkan bahwa nilai elemen dapat dituliskan pada sertifikat *in-house reference material* apabila memiliki $KV < 5\%$ setelah sembilan kali melalui proses setelah homogenisasi. Kadar elemen dari contoh manapun yang memiliki $5\% < KV < 10\%$ hanya akan dituliskan sebagai 'data informasi'. Dengan demikian, sekitar 20% data hasil pengujian berulang yang dilakukan tidak dimasukkan kategori parameter unsur yang layak dituliskan sebagai kandungan elemen pada standar acuan internal ini, karena $KV > 10\%$.

Secara geokimia elemen target analisa dapat dibagi dua yaitu *major* maupun *trace elements*. Unsur yang termasuk *major elements* pada penelitian ini adalah: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, dan P. Seperti diketahui keterdapatannya unsur jarang yang tidak sebanyak unsur utama, oleh karena itu sedikit kesalahan sejak tahap preparasi akan lebih

berpengaruh terhadap nilai keluaran alat. Analisa *trace elements* dianalisa dengan metoda *atomic absorbance spectrometry* yang memerlukan tahapan pengenceran lebih banyak dibandingkan dengan pemeriksaan menggunakan XRF. Oleh karena hal-hal tersebut, studi ini mampu menghasilkan data *major elements* yang lebih banyak dan lebih baik dari pada *trace elements* bila ditinjau dari standar deviasi dan koefisien variansnya.

Calon standar pertama merupakan sedimen aktif yang dianggap masih alami, belum terpengaruh oleh faktor antropogenik. Bahan yang kedua diambil dari aliran yang terpengaruh oleh kegiatan rumah tangga dan industri. Secara kasat mata tampak bahwa pada contoh kedua memiliki lebih banyak zat organik berwarna kehitaman. Faktor aktifitas manusia inilah yang diduga membuat kandungan Phosphor pada SS-02 paling tinggi, dan nilai Sulfur lebih besar dari pada SS-01.

Bahan *reference material* ketiga memiliki beberapa nilai anomali, jauh lebih besar dari contoh lainnya, yaitu pada elemen: Aurum (emas), Argentum (perak), timbal, Zink (seng), dan Arsenik. Pada sisi lainnya, SS-03 berkadar Ferrum (besi) yang lebih kecil hingga 2% bila dibandingkan dengan dua contoh lainnya. Contoh ketiga diambil tidak jauh setelah lokasi penambangan emas rakyat. Keterangan ini diperkuat bukan hanya oleh kandungan emas yang mencapai beberapa part per million, namun juga didukung oleh besarnya kandungan unsur-unsur lain yang diketahui sebagai ikutan emas. Timbal merupakan salah satu unsur asosiasi emas, elemen ini pun memiliki nilai hingga seribu ppm pada SS-03. Nilai Fe yang turun hingga dua persen membuktikan bahwa unsur ini tersubstitusi oleh *trace elements* lain yang mengalami peninggian kadar (Rollinson, 1993).

Tabel 1. Nilai tiga *in-house reference materials*. Terdapat tiga jenis data: yang akan ditampilkan sebagai nilai rujukan ($KV < 5\%$), berupa informasi ($5\% < KV < 10\%$), dan yang tidak akan ditampilkan pada keterangan kandungan acuan standar internal ($KV > 20\%$).

| | SS01 | SS02 | SS03 |
|----------|---------------|---------------|----------------|
| Si (%) | 17.65 ± 0.05 | 18.59 ± 0.05 | 24.33 ± 0.16 |
| Ti (%) | 0.77 ± 0.05 | 0.78 ± 0.01 | 0.60 ± 0.02 |
| Al (%) | 14.43 ± 0.05 | 10.76 ± 0.03 | 11.55 ± 0.06 |
| Fe (%) | 7.91 ± 0.05 | 7.96 ± 0.05 | 5.86 ± 0.06 |
| Ca (%) | 1.34 ± 0.05 | 1.41 ± 0.04 | 1.03 ± 0.02 |
| Mg (%) | 0.44 ± 0.02 | 0.38 ± 0.02 | 0.49 ± 0.01 |
| Na (%) | 0.54 ± 0.01 | 0.48 ± 0.02 | 0.50 ± 0.02 |
| K (%) | 0.29 ± 0.01 | 0.24 ± 0.003 | 1.10 ± 0.01 |
| P (%) | 0.21 ± 0.01 | 1.68 ± 0.01 | 0.08 ± 0.01 |
| Mn (ppm) | 208.72 ± 2.6 | 169.56 ± 2.07 | 236.70 ± 4.33 |
| S (ppm) | 59.70 ± 25.91 | 73.24 ± 3.43 | 206.09 ± 7.08 |
| Sc (ppm) | 29.13 ± 4.90 | 27.39 ± 6.59 | 17.04 ± 3.75 |
| V (ppm) | 304.88 ± 9.85 | 299.27 ± 8.97 | 188.37 ± 6.20 |
| Zr (ppm) | 175.36 ± 7.99 | 162.86 ± 2.69 | 233.76 ± 23.24 |
| Ba (ppm) | 224.39 ± 8.87 | 242.80 ± 9.81 | 164.58 ± 9.44 |
| Sr (ppm) | 122.61 ± 3.19 | 124.58 ± 1.58 | 69.62 ± 2.35 |
| Au (ppm) | 0.01 ± 0.01 | 0.03 ± 0.02 | 13.12 ± 3.64 |
| Ag (ppm) | 1.54 ± 0.31 | 1.61 ± 0.19 | 8.51 ± 1.87 |
| Cu (ppm) | 61.85 ± 1.00 | 64.92 ± 1.57 | 118.01 ± 2.90 |

Keterangan:

- Nilai referensi
- Nilai informasi
- Tak dicantumkan

Kandungan Merkuri yang umum dipergunakan pada lokasi tambang emas rakyat sangat penting untuk diketahui. Seperti diterangkan sebelumnya bahwa penulis hanya akan mencantumkan nilai-nilai yang memenuhi ketentuan koefisien varians yang kemudian dicantumkan sebagai nilai referensi maupun informasi. Hasil pengukuran kandungan elemen pada ketiga bahan standar internal dapat dicermati pada Tabel 1.

Kesimpulan dan Saran

Studi ini menganalisa tiga jenis *in-house reference material* dari bahan stream sediments yang berbeda, yang dapat dijadikan acuan terhadap uji kadar 21 unsur kimia pada contoh. Tiga buah acuan yang telah diproduksi dapat saling melengkapi dengan kapasitas elemen yang berbeda-beda. Sedimen aktif yang terpengaruh kegiatan produksi masal maupun rumah tangga menunjukkan angka Phospor paling tinggi dan

Sulfur yang lebih besar dari contoh bahan yang terbentuk secara alamiah. Kandungan Au, Ag, Pb, Zn, dan As pada stream sediment yang terbentuk setelah daerah penambangan emas konvensional menunjukkan angka yang jauh lebih besar dari dua contoh lainnya.

Studi ini menunjukkan bahwa Indonesia dapat mempercepat kemajuan sains kebumihannya dengan juga menciptakan elemen-elemen pendukung yang tepat dan lengkap seperti halnya *reference material*. Pembuatan bahan acuan standard internal terbukti jauh lebih murah dibandingkan dengan membeli CRM ekspor, bahkan yang berasal dari Asia sekalipun. Hasil penelitian ini dapat dilanjutkan kepada tingkatan uji banding hingga profisiensi antar laboratorium terakreditasi untuk memvalidasi lebih jauh hasil pengujian. Kegiatan ini dapat menjalin komunikasi antar lembaga pengujian, memperbaiki data yang ada, hingga menghasilkan *reference material* nasional

geokimia kelak. Profisiensi tentu saja memerlukan wadah, disinilah penulis berpendapat bahwa Badan Standarisasi Nasional dan merupakan lembaga yang kompeten untuk menggerakkan hal tersebut. Kerjasama, saling memahami, dan sadar akan fungsi akan memperbaiki kinerja penelitian kebumihian Indonesia.

Ucapan Terimakasih

Selain bersyukur atas dukungan masing-masing keluarga, 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 dan para personal teknis XRF telah membuktikan kinerjanya dalam menghasilkan data analisa sesuai prosedur yang baik. Juga kepada Indah dan Citra, staf teknis Laboratorium Geologi, yang ikut serta dalam mencari referensi. Kepala Bagian Sarana Penelitian dan Kepala Laboratorium Geologi dari Pusat Survei Geologi berjasa dalam perizinan penggunaan peralatannya untuk tulisan ini.

Acuan

- Anwar, I. 2003. *Dasar-dasar Statistika*. ALFABETA. Bandung.
- Alzwar, M., Akbar, N., dan Bachri, S. 1992. *Peta Geologi Lembar Garut dan Pameungpeuk, Jawa, Skala 1:100.000*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung.
- Ayodele, O.S., 2011. Stream Sediment Geochemical Survey of Ara, Epe and Ijero Area, South Western Nigeria. *International Journal of Science and Technology*, v.1(6), h. 269-274.
- Beaty, 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
- Da Costa, A.C., Bigham, J.M., Rhoton, F.E., Traina, S.J., 1999. Quantification and Characterization of Maghemite in Soils Derived From Volcanic Rocks in Southern Brazil. *Clays and Clay Mineral*, v.47 (4), h.466 – 473.
- Deines, P., Goldstein, P., Oelkers, S.L., Rudnick, E.H., Walter, R.L., 2003. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in Chemical Geology. *Chemical Geology*, v. 202 (1-2), h. 1-4.
- Fletcher, W.K., 1997. Stream Sediment Geochemistry in Today's Exploration World. *Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration*. h. 249 – 260.
- Irzon, R., 2010. Pengujian Trace-Rare Earth Elements Terhadap AGV-2 dan GBW-07113 dengan ICP-MS. *Kumpulan Makalah Sarana Teknik Pusat Survei Geologi*, v.39, h. 51-66.
- Irzon, R., Maryanto, S., dan Kurnia, 2011. Geokimia Batuan Sedimen Wilayah Muaradua, Sumatera Selatan pada Pembuatan Materi Acuan Standar Kimia Elemen. *Kumpulan Makalah Sarana Teknik Pusat Survei Geologi*, v.40, h. 67-79.
- Karadjova, I., Izgi, B., Gucer, S., 2002. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B* 57, h. 581–590
- Kind, M., 2002. Colloidal Aspects of Precipitation Processes. *Chemical Engineering Science*, v. 57, h. 4287 – 4293.
- Lozano, R. dan Bernal, J.P., 2005. Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 22, núm. 3, h. 329-344
- Nyakairu, G.W.A., Koeberl, C., 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochemical Journal*, vol. 35, h. 13 – 28.
- Rollinson, H., 1993. *Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation*. Pearson Education Limited. Inggris.
- Silitonga P.H., 2003. *Peta Geologi Lembar Bandung, Jawa, Skala 1: 100.000*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, Bandung.

- Siregar, D.A., Kurnia dan Irzon, R., 2012. Pengembangan Metode Analisis Zn Terhadap SNI 13-6974-2003 (Analisis Cu,Pb, Zn, Fe, Mn dan Cd Dalam Batuan Sulfida). *Pertemuan dan Presentasi Ilmiah Standarisasi November 2012*. Badan Standarisasi Nasional, h. 109-119
- Sukiyah, E., Haryanto, A.D., dan Zakaria, Z., 2004. Aplikasi Sistem Informasi dalam Penetapan Kawasan Rawan Banjir di Kabupaten Bandung Bagian Selatan. *Bulletin of Scientific Contribution*, Volume 2 (1). h. 26-37
- Sudjana, 1997. *Metoda Statistika*. Penerbit Tarsito. Edisi ke-6. Bandung
- Tellinghuisen, J., 2008. Least Squares with non-normal data: estimating experimental variance functions. *Analyst*, v.133, h. 161 – 166.
- Yamamoto, K., Yamashita, F., dan Adachi, M., 2005. Precise Determination of REE for Sedimentary Reference Rocks Issued by The Geological Survey of Japan. *Geochemical Journal*, v.39, h. 289 – 297.

JSDG