BAB II
LANDASAN TEORI

2.1 Air Asam Tambang

Air asam tambang (AAT) adalah air yang bersifat asam atau air yang memiliki tingkat keasaman tinggi yang dihasilkan dari kegiatan penambangan, dimana sumber air dapat berupa air limpasan hujan, air tanah atau air proses untuk kasus *tailing*. Keasaman dari AAT ini berasal dari mineral sulfida yang teroksidasi oleh oksigen dari udara di dalam air. Mineral sulfida pada kegiatan penambangan banyak ditemukan pada tambang bijih maupun batubara. Kegiatan penggalian dan penimbunan di areal penambangan menyebabkan terdedahnya mineral sulfida yang sebelumnya berada di bawah permukaan. Selain itu, kegiatan penggalian bukan tambang seperti pekerjaan konstruksi jalan juga dapat menyebabkan terbentuknya AAT (Gautama, 2019).

Nilai pH air dan tanah di suatu area yang terkontaminasi AAT akan menurun sangat tajam karena pengaruh dari AAT yang telah mengalami proses kimia (Ashari, 2016). AAT mengandung banyak unsur logam beracun dan berbahaya yang dapat menyebar ke lingkungan sekitar. Hal tersebut dapat terjadi secara alami maupun sebagai akibat dari kegiatan pertambangan. Dispersi logam yang terjadi secara alami akan membentuk rona awal kandungan logam di daerah sekitar tubuh bijih yang tinggi, yaitu diatas rata-rata pada kerak bumi (Kilian dkk., 2018).

2.2 Mineral Sulfida

Mineral sulfida reaktif beserta produk oksidasinya merupakan sumber utama terbentuknya AAT. Variasi jenis, distribusi, dan kandungan mineral sulfida bergantung pada cebakan bijih, sifat dari batuan penutup dan tahapan penambangan. Pirit (FeS_2) merupakan jenis mineral yang paling reaktif di antara mineral sulfida lainnya (Gautama, 2019).

Jika pada suatu material terdapat mineral sulfida besi lainnya selain mineral pirit, maka sulfida besi lainnya tersebut bertindak sebagai donor besi, sedangkan

mineral pirit menjadi mineral sumber utama dari besi. Air tambang yang dihasilkan dari material tersebut akan cenderung lebih asam dibandingkan dengan air tambang yang berasal dari sulfida lain seperti galena dan sfalerit. Oksidasi dari mineral galena dan sfalerit memang akan tetap terjadi lalu menghasilkan sulfat dan logam yang tinggi. Namun jika logam tersebut tetap di dalam larutan, maka akan terbentuk air tambang yang bersifat dekat netral atau netral yang biasa disebut sebagai *neutral mine drainage* (NMD). Beberapa mineral sulfida dan pengoksidasi utamanya dalam pembentukan AAT dapat dilihat pada **Tabel 2.1** sebagai berikut (Gautama, 2019).

Tabel 2. 1 Mineral Sulfida dan Pengoksidasi Utamanya dalam Pembentukan AAT

No	Mineral	Rumus Kimia
1	***Mineral sulfida yang diketahui pembangkit asam dengan oksigen sebagai pengoksidasi***	
	Pirit, Markasit	FeS_2
	Pirotit	$Fe_{1-x}S$
	Bornit	Cu_5FeS_4
	Arsenopirit	FeAsS
	Enargit/Famatinit	Cu_3AsS_4/Cu_2SbS_4
	Tennantit/tetrahedrit	$(Cu, Fe, Zn)_{12}As_4S_{13}/(Cu, Fe, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$
	Realgar	AsS
	Orpiment	As_2S_3
	Stibnit	Sb_2S_3
2	***Mineral sulfida yang dapat membangkitkan asam dengan ion ferri sebagai pengoksidasi***	
	Semua mineral sulfida diatas	
	Sfalerit	Zns
	Galena	PbS
	Kalkopirit	$CuFeS_2$
	Kovelit	CuS
	Cinnabar	HgS
	Millerit	NiS
	Pentlandit	$(Fe, Ni)_9S_8$
	Greenockit	CdS

Sumber: (Verburg dkk., 2009)

2.3 Proses pembentukan AAT

Pada dasarnya, AAT terbentuk dari kegiatan penggalian dan penimbunan di areal pertambangan. Kedua kegiatan tersebut berpotensi membuat mineral sulfida

yang tadinya terkungkung dalam batuan di bawah permukaan menjadi terdedah (*exposed*) di udara terbuka. Hal tersebut menyebabkan terjadinya kontak antara oksigen, mineral sulfida, dan juga air yang dapat menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi yang menghasilkan ion-ion ferro dan asam sulfat. Selain sebagai salah satu reaktan, keberadaan air juga akan melarutkan produk hasil oksidasi terutama asam sulfat yang mengakibatkan peningkatan keasaman air. Sehingga, AAT menjadi bersifat korosif dan dapat menganggu ekosistem akuatik. AAT juga berpotensi melarutkan ion-ion logam jika alirannya kontak dengan batuan yang mengandung mineral-mineral logam dan dapat menyebabkan peningkatan kadar logam di dalam air (Gautama, 2019).

Pembentukan AAT tidak dipengaruhi oleh iklim, AAT dapat ditemukan baik di lokasi pertambangan yang dengan tingkat curah hujan yang tinggi maupun pada daerah yang relatif kering. Hal tersebut terjadi karena sumber air untuk AAT ini dapat berasal dari air hujan, air limpasan hujan, dan air tanah. Selain itu, pembentukan AAT dapat berlangsung cepat ataupun lambat setelah terdedahnya mineral sulfida (Gautama, 2019).

Terdapat tiga komponen utama yang mempengaruhi terbentuknya AAT diantaranya adalah mineral sulfida sebagai sumber/penyedia asam, oksigen sebagai pengubah senyawa sulfida menjadi ion-ion yang mudah larut serta air sebagai reaktan dan pelarut ion-ion hasil reaksi oksidasi serta sebagai media transport AAT ke lingkungan. Pada suatu areal kegiatan pertambangan, AAT dapat terbentuk melalui berbagai proses, antara lain (Gautama, 2019):

- Air limpasan hujan yang mengalir dan kontak dengan dinding pit penambangan.
- Air hujan yang jatuh dan terinfiltrasi pada timbulan batuan penutup.
- Air hujan yang jatuh dan terinfiltrasi pada timbunan batubara atau bijih hasil penambangan (*run off mine*, ROM), tumpukan bijih pada ekstraksi mineral berharga dengan metode *heap leach*, timbunan tailing dan timbunan limbah sisa pencucian batubara.
- Air tanah yang mengalir ke dalam bukaan tambang bawah tanah dan kontak dengan batuan dinding bukaan.

- Air tanah dan limpasan hujan yang mengalir ke zona ambrukan pada tambang bawah tanah dengan metode ambrukan.

2.3.1 Reaksi pembentukan AAT

Proses pembentukan AAT terdiri dari beberapa tahapan reaksi. Reaksi pertama adalah reaksi oksidasi mineral pirit dengan kehadiran air, reaksi kedua adalah oksidasi pirit oleh ion ferri, reaksi ketiga adalah oksidasi ion ferro menjadi ion ferri, reaksi keempat adalah reaksi pelarutan-pengendapan dan reaksi kelima adalah reaksi gabungan. Berikut penjelasan dari reaksi-reaksi tesebut (Gautama, 2019).

- **Oksidasi mineral pirit dengan kehadiran air**

  Pada reaksi ini terbentuk Fe^{2+} yang dihasilkan dari proses oksidasi pirit oleh oksigen. Reaksi ini mencakup reaksi pelapukan dan reaksi oksidasi pirit, dimana dari setiap mol pirit yang teroksidasi akan dihasilkan dua mol keasaman. Reaksi pertama ini dapat berlangsung pada kondisi biotik maupun abiotik. Berikut persamaan reaksi oksidasi mineral pirit dengan kehadiran air:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4{}^{-} + 4H^{+} \quad (1)$$

- **Oksidasi pirit oleh ion ferri**

  Reaksi ini lebih cepat dua sampai tiga kali dibandingkan dengan oksidasi pirit oleh oksigen sehingga jumlah mol keasaman juga lebih banyak per mol pirit. Akan tetapi, reaksi ini hanya berlangsung selama ion ferri cukup tersedia atau pada kondisi asam. Berikut adalah persamaan reaksi oksidasi pirit oleh ion ferri:

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4{}^{2-} + 4H^{+} \quad (2)$$

  Proses reaksi oksidasi pirit dimulai dengan reaksi (1) pada kondisi dekat netral dan dilanjutkan dengan reaksi (2) jika kondisi semakin asam atau pH lebih kecil dari 4,5. Reaksi (2) ini dikenal sebagai langkah pembatas laju oksidasi pirit karena Fe^{3+} akan lebih cepat mengoksidasi pirit dibandingkan O_2 dan lebih cepat pula daripada O_2 mengoksidasi Fe^{2+} pada pH yang rendah (lebih kecil dari 4,5) (Kirk Nordstrom, 1982).

- **Oksidasi ion ferro menjadi ferri dengan oksigen**

  Hasil konversi ion ferro yang terbentuk dari reaksi (1) membentuk ion ferri dan mengkonsumsi satu mol keasaman seperti yang ditunjukan pada reaksi (3). Pada pH <5 dan kondisi abiotik, laju reaksi tersebut berlangsung lambat. Laju oksidasi pada reaksi tersebut dapat dipercepat oleh kehadiran bakteri *Acidithiobacillus ferrooxidans.* Berikut adalah persamaan reaksi oksidasi ion ferro menjadi ferri dengan oksigen:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (3)$$

  Berdasarkan reaksi (3) tersebut, dapat dilihat bahwa kehadiran oksigen diperlukan untuk mengoksidasi ion ferro menjadi ferri. Selanjutnya ferri hidroksida akan terbentuk ketika ion ferri mengalami oksidasi dan hidrolisa.

- **Pembentukan endapan ferri hidroksida**

  Pada pH lebih tinggi dari 3,5, pembentukan presipitat atau endapan ferri hidroksida yang berwarna coklat kekuningan atau sering disebut sebagai *yellowboy* akan lebih banyak. Maka dari itu, pembentukan endapan ini sangat bergantung pada pH atau tingkat keasamannya. Berikut adalah persamaan reaksi pembentukan endapan ferri hidroksida:

$$Fe^{2+} + {}^1/_4 O_2 + {}^5/_2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 2H^+ \quad (4)$$

  Reaksi (4) merupakan reaksi pelarutan-pengendapan yang *reversible* dan berlangsung sampai pH sama dengan 3 dan merupakan sumber atau berkurangnya Fe^{3+} serta merupakan langkah penting dalam melepaskan asam ke lingkungan.

- **Gabungan Reaksi**

  Hasil penggabungan keempat reaksi diatas akan memperoleh reaksi oksidasi mineral pirit yang dikenal sebagai reaksi umum yang menghasilkan AAT seperti reaksi di bawah ini:

$$FeS_2 + {}^{15}/_4 O_2 + {}^7/_2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 2{SO_4}^{2-} + 4H^+$$

Keasaman, spesies sulfur (sulfat), padatan terlarut total (*total dissolved solids*/TDS), dan logam merupakan produk dari oksidasi sulfida. Konsentrasi sulfat terlarut dalam kondisi asam dapat mencapai 10.000 mg/L atau bahkan lebih. Sedangkan pada kondisi basa, konsentrasi sulfat dipengaruhi oleh kelarutan dari gypsum ($CaSO_4.2H_2O$). Selain sulfat, terdapat beberapa spesies sulfur terlarut lainnya diantaranya bisulfida (HS^-), sulfida (S^{2-}), sulfur *oxyanion* (termasuk *polysulfidas*, Sn^{2-}), dan sulfit (SO_3^{2-}).

2.3.2 Ketersediaan Sulfur

Senyawa kimia yang menjadi penting bagi AAT adalah unsur sulfur (*elemental* sulfur), sulfat (dalam bentuk mineral atau cairan) maupun sulfida (dalam bentuk mineral atau cairan dan gas). Umumnya, sulfur yang berada dalam bentuk reduksi dari mineral sulfida bersifat stabil. Mineral tersebut dapat membentuk AAT dan menyebabkan dampak penting terhadap lingkungan jika terdedah di udara dan teroksidasi (Gautama, 2019).

Beberapa sumber sulfur yang penting diantaranya adalah berasal dari pelapukan mineral yang mengandung sulfur (gipsum dan sulfida), emisi vulkanik dan resirkulasi garam laut serta gas biogenik. Selain itu, kontribusi manusia (antropogenik) yang melakukan aktivitas di daratan juga dinilai signifikan walaupun jumlah yang tepat dan konsekuensi ekologi dari kontribusi tersebut belum sepenuhnya dipahami. Pembakaran batubara dan minyak bumi serta proses industri seperti peleburan dan pemurnian bijih sulfida yang melepaskan oksida sulfur ke atmosfer merupakan beberapa faktor utama dari daur sulfur. Jika sulfur dioksida yang terdapat di atmosfer teroksidasi dan bereaksi dengan air, maka akan mengakibatkan terbentuknya asam sulfat dan menghasilkan hujan asam yang memiliki dampak negatif terhadap lingkungan. Sedangkan kandungan sulfur terlarut di dalam air sungai dipengaruhi oleh kegiatan manusia yang mengakibatkan erosi dan aktivitas industri (Gautama, 2019).

2.4 Dampak AAT

Air asam tambang adalah air yang memiliki nilai pH rendah atau air yang memiliki tingkat keasaman tinggi sebagai akibat dari proses oksidasi mineral sulfida. Nilai pH yang rendah dapat menyebabkan meningkatnya kelarutan unsur-unsur mikro yang umumnya merupakan unsur logam, yang dalam konsentrasi tinggi dapat meracuni tanaman (Widyati dkk., 2010). Air yang bermasalah dengan adanya asam dan logam dapat ditunjukkan oleh satu atau beberapa karakteristik kimia sebagai berikut (Hamdani dan Senjaya, 2011):

1. pH rendah (nilainya berkisar antara 1,5 hingga 4)
2. Konsentrasi logam terlarut yang tinggi (seperti besi, alumunium, mangan, kadmium, tembaga, timah, seng, arsenik dan merkuri)
3. Nilai kemasaman yang meningkat (seperti misalnya setara 50-15.000 mg/L CaCO3)
4. Salinitas (sulfat) yang tinggi (konsentrasi sulfat umumnya antara 500–10.000 mg/L; salinitas umumnya antara 1000–20.000 μS/cm)
5. Konsentrasi yang rendah dari oksigen terlarut (seperti kurang dari 6 mg/L)
6. Tingkat kekeruhan (turbiditas) atau total padatan tersuspensi yang rendah (dikombinasikan dengan satu atau lebih karakteristik di atas).

Jika AAT yang dihasilkan dari kegiatan penambangan langsung dibuang ke badan air penerima, maka akan menyebabkan dampak terhadap lingkungan yaitu meningkatnya kandungan logam di dalam air penerima. Hal tersebut tentunya akan berdampak negatif terhadap ekosistem di badan air penerima tersebut. Ion logam dan H^+ yang terkandung dalam badan air penerima akan menyebabkan keracunan dengan tingkat kronik dan akut terhadap makhluk hidup di dalam air tersebut (Gautama, 2019).

Jika dilihat dari sisi perusahaan pertambangan, dampak negatif yang ditimbulkan oleh AAT ini adalah kerusakan pada peralatan berbahan besi atau baja akibat dari korosifnya AAT. Dengan rusaknya peralatan, maka berpengaruh pada keuangan perusahaan untuk biaya perbaikan/penggantian peralatan tersebut. AAT juga menjadi pertimbangan jika akan melakukan reklamasi lahan bekas tambang,

karena kualitas tanah dan air yang asam akibat AAT tidak mendukung tanaman untuk bisa tumbuh dan berkembang (Gautama, 2019).

Selain menghasilkan asam, proses oksidasi mineral sulfida juga melepaskan logam dan sulfat ke dalam AAT dan melindi unsur-unsur lain yang terdapat di dalam mineral *gangue*. Pada umumnya, AAT mengandung sulfat, logam berat (Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Ni, Hg), metalloid (As, Sb) dan unsur lain seperti Al, Mn, Si, Ca, Na, Mg, Ba dan F (Gautama, 2019). Sulfat sangat mudah terprotonisasi melepaskan ion hidrogen karena merupakan asam kuat (Widyati dkk., 2010).

Beberapa parameter yang mencirikan AAT adalah kandungan sulfat yang tinggi (>1000 mg/L), kandungan besi dan alumunium yang tinggi (>100 mg/L) dan konsentrasi tembaga, kromium, nikel, timbal dan seng yang lebih dari 10 mg/L. Logam terlarut utama di dalam AAT adalah Fe dan Al. Logam yang terkandung bergantung pada jenis mineral yang teroksidasi dan larut di dalam AAT. Selain itu, bentuk oksidasi juga mempengaruhi mobilitas dan toksisitas dari beberapa logam yang memiliki dampak penting terhadap lingkungan (Gautama, 2019).

Beberapa parameter yang berkaitan secara langsung dalam AAT adalah pH, konsentrasi padatan terlarut (TDS), jumlah sulfat, klorida, dan bikarbonat. Dimana jika pH rendah (asam), logam akan mudah terlarut dan jumlahnya akan meningkat, begitu pula dengan TDS yang akan meningkat (Gautama, 2019).

2.5 Faktor yang Mempengaruhi Oksidasi Sulfida dan Proses yang Mempengaruhi Kimia Air Tambang

Faktor kimia, fisika, biologi merupakan faktor yang terlibat dalam proses pembentukan AAT. Setelah proses oksidasi mineral sulfida yang mengubah spesies di dalam mineral sulfida tersebut menjadi lebih mudah larut, selanjutnya sebagian dari ion terlarut tersebut dapat mengalami presipitasi menjadi mineral sekunder seperti sulfat, karbonat, dan hidroksida (Gautama, 2019).

Laju oksidasi sulfida sangat dipengaruhi oleh jenis mineral sulfida, lingkungan ambien, dan unsur atau zat pengoksidasi. Laju oksidasi pirit berkisar antara $1{,}08.10^{-15}$ sampai 18.10^{-14} mol/cm^2/s dan akan meningkat 10^2 lebih tinggi

dengan kehadiran besi ferri dalam larutan selain oksigen terlarut. Pelarutan oksidasi pirit oleh besi ferri (Fe(III)) bergantung pada pH. Bakteri juga dapat meningkatkan laju pelarutan sampai 100 kali. Aspek penting terkait dengan jenis mineral sulfida yang mempengaruhi laju oksidasi adalah luas permukaan, jenis kristal, morfologi, dan komposisi. Ukuran butir akan mempengaruhi luas permukaan yang memungkinkan interaksi dengan agen pengoksidasi. Selain dari ukuran, butiran yang kasar dan kristalin akan teroksidasi lebih lambat daripada butiran berukuran halus dan non-kristalin (Gautama, 2019).

Terdapat beberapa faktor yang dapat mempengaruhi laju oksida mineral sulfida, diantaranya (Gautama, 2019):

- Ukuran butir pirit, porositas, dan luas permukaan

  Ukuran butir yang kecil akan memperbesar luas permukaan. Dengan luas permukaan yang besar, maka peluang untuk terjadinya kontak antara oksigen dan air akan semakin besar, sehingga proses oksidasi akan semakin cepat.
- Krsitalografi dari pirit

  Mineral pirit akan lebih rentan terhadap reaksi kimia jika mineral pirit mengalami cacat struktur akibat dari tegangan fisik dalam struktur kristal.
- Kehadiran *trace elements*

  Trace elements adalah unsur atau senyawa kimia yang kelarutannya sangat kecil. *Trace elements* yang terdapat dalam pirit mempengaruhi ketahanan pirit terhadap oksidasi. Di dalam pirit, *trace elements* berbentuk inklusi mineral atau sebagai pengotor kimiawi didalam kristal.
- Kehadiran mineral sulfida lain

  Kehadiran mineral sulfida lain dalam AAT yang saling mengalami kontak akan mengakibatkan pergerakan electron dan membentuk sel galvanis.
- Suhu dari batuan

  Oksidasi pirit yang terjadi bersifat eksotermis dan menghasilkan peningkatan suhu yang memicu tumbuhnya bakteri termopilik yang menggunakan energi untuk proses metabolismenya. Energi yang dihasilkan di dalam timbunan

batuan akan terperangkap di dalam timbunan dan membuat pirit menjadi panas. Pirit yang semakin panas akan meningkatkan laju oksidasi.

- Aktivitas mikrobiologi

  Salah satu mikroorganisme di lingkungan AAT yang berperan yaitu bakteri *Acidithiobacillus ferroxidans* yang mengoksidasi ion Fe^{2+} menjadi Fe^{3+}.

- Konsentrasi oksigen dalam fasa gas dan cair

  Meningkatnya konsentrasi oksigen akan mempercepat laju oksidasi, baik terjadi di atmosfer maupun di air. Konsentrasi dan transport oksigen di dalam air mempengaruhi reaktivitas pirit jika oksidasi berlangsung di dalam air atau dalam kondisi jenuh.

- Konsentrasi CO_2 di dalam fasa gas dan cair

  CO_2 dihasilkan dari pelarutan karbonat yang melepaskan CO_2 di dalam ruang pori timunan batuan sulfida. CO_2 merupakan sumber karbon bagi bakteri pengoksidasi sulfur dan besi. Karbon tersebut digunakan untuk membangun material organic agar bakteri tersebut dapat tumbuh. Maka dari itu, dengan meningkatnya CO_2 akan mendukung tumbuhnya bakteri pengoksidasi sulfur dan besi sehingga oksidasi pirit meningkat.

- Nilai pH larutan

  Laju oksidasi bergantung pada nilai pH larutan yang mengalami kontak dengan pirit. Fe^{3+} yang berada pada pH rendah sampai netral akan bertindak sebagai pengoksidasi pirit, sedangkan pada pH di atas 3 akan mengendap. Dengan mengendapnya Fe^{3+}, maka agen pengoksidasi tidak lagi berada di larutan. Maka dari itu, semakin rendah nilai pH larutan, maka oksidasi sulfida akan semakin cepat.

- Ketersediaan air

  Siklus basah-kering yang terjadi pada AAT akan mempercepat proses oksidasi sulfida. Dimana ketersediaan air merupakan salah satu media transport AAT yang penting dalam siklus basah-kering tersebut. Pada kondisi basah, produk oksidasi akan terlarutkan dan meninggalkan permukaan pirit yang segar untuk oksidasi selanjutnya.

- Nisbah Fe^{2+}/Fe^{3+} dalam larutan

  Fe^{3+} merupakan pengoksidasi pirit yang paling efisien karena jika dibandingkan dengan oksigen, Fe^{3+} lebih cepat mengoksidasi pirit. Jumlah Fe^{3+} yang ada dalam AAT dihasilkan dari reaksi oksidasi Fe^{2+} oleh oksigen terlarut (Lottermoser, 2010).

2.6 Proses Pelapukan Material

Proses ketika material geologi mengalami perubahan akibat terpapar dengan suhu dan tekanan atmosfer di permukaan dan aktivitas atmosfer seperti udara, air, dan biologi disebut dengan proses pelapukan. Perubahan yang terjadi meliputi perubahan fisik dan kimia. Pelapukan secara fisik diakibatkan oleh beberapa hal, diantaranya (Gautama, 2019):

- Kegiatan penggalian
- Ekspansi termal
- Kontraksi dari mineral
- Pembentukan kristal garam
- Tumbuhnya akar dalam rekahan

Sedangkan reaksi pelapukan kimia dapat berupa:

- Hidrasi
- Pertukaran kation
- Hidrolisis
- Oksidasi dan reduksi
- Pelarutan dan presipitasi

Sifat-sifat fasa padatan, kimia air, dan zat terlarut merupakan faktor yang menentukan mekanisme, laju, dan produk dari reaksi pelapukan. Berikut penjelasan dari faktor-faktor tersebut (Gautama, 2019).

- Sifat fasa padatan

  Beberapa hal yang penting dari sifat fasa padatan antara lain berupa jenis mineral dan komposisi kimianya, kandungan bahan organic, pelapisan

itenas library

permukaan (*surface coating*), luas permukaan dan bobot isi atau kapasitas pertukaran kation dan anion, aerasi, serta aktivitas mikroba.

- Kimia air

  Kimia air tambang yang mempengaruhi mekanisme, laju, dan produk dari reaksi pelapukan diantaranya pH, oksigen terlarut, komposisi, dan konsentrasi zat terlarut, karbon organic terlarut, kekuatan ion, dan suhu.

- Zat terlarut

  Zat terlarut dalam air memiliki sifat-sifat tertentu diantaranya spesies kimiawi, kimia kompleks, kelarutan, kimia endapan, sifat oksidasi reduksi serta tekanan uap.

2.6.1 Perubahan Fisik Akibat Pelapukan

Proses pelapukan yang terjadi menghasilkan rekahan dan pecahnya batuan karena pengembangan dan penyusutan yang disebabkan oleh temperatur dan kandungan air. Dengan terbentuknya rekahan dan pecahan pada batuan, maka akan memperbesar luas permukaan dan mendedahkan permukaan mineral segar yang dapat memicu pelapukan kimiawi dan menyebabkan laju reaksi pelapukan secara kimiawi akan meningkat (Gautama, 2019).

2.6.2 Pelarutan dan Pengendapan (Presipitasi)

Pelarutan atau disolusi adalah melarutnya unsur kimia dalam air dalam bentuk ion bebas atau kompleks. Unsur terlarut umumnya berupa ion hidroksil, karbonat, bikarbonat, dan sulfat. Konsentrasi yang tinggi pada air tambang yang hampir netral adalah kation kalium. Laju oksidasi sulfida dan pelepasan kalsium ke dalam larutan yang menghasilkan sulfat dan kalsium yang melampaui batas kelarutan gipsum akan membuat gipsum mengalami presipitasi (Gautama, 2019).

2.7 Prediksi AAT

Prediksi pembentukan AAT pada suatu lahan tambang dapat didasarkan pada hal-hal berikut (Gautama, 2019):

- Pengalaman terdahulu atau berdasarkan perbandingan dengan tambang serupa

- Model lingkungan purba dan model geologi.
- Analisis kimiawi, mineralogi, dan fisik dari batuan.
- Uji statik, dimana uji ini dirancang untuk mengkuantifikasi neraca antara komponen pembentuk dan pengkonsumsi asam di dalam batuan.
- Uji kinetik, dimana uji ini dirancang untuk mendapatkan gambaran tentang laju pelarutan mineral, pembangkitan asam, dan pelepasan logam.
- Model matematika.

2.7.1 Uji Statik

Langkah awal yang dilakukan untuk mengkarakterisasi batuan adalah dengan melakukan uji statik. Tujuan dari uji statik ini adalah untuk mengetahui potensi pembentukan asam yang terjadi pada batuan tanpa mempertimbangkan laju pembentukan dan penetralan asam. Pada dasarnya, terdapat dua jenis uji untuk menentukan potensi pembentukan asam, yaitu: (Gautama, 2019)

a. Neraca asam basa atau *acid base accounting*, yaitu mengetahui potensi pembentukan asam melalui penentuan secara independent komponen yang dapat membangkitkan asam dengan menentukan total sulfur dan komponen yang dapat menetralkan asam dengan melakukan uji kapasitas penetralan asam (KPA) atau *acid neutralizing capacity* (ANC). Berikut penjelasan dari uji-uji Tersebut.

   - Total Sulfur

     Prinsip utamanya yaitu menghitung semua kandungan sulfur di dalam sampel melalui proses pemanasan pada suhu tinggi yang dialiri oksigen.

   - Kapasitas Penetralan Asam (KPA)/*Acid Neutralizing Capacity* (ANC)

     Kemampuan bawaan batuan untuk menetralkan asam disebut dengan kapasitas penetralan asam (KPA). Untuk menentukan kemampuan penetralan ini dilakukan dengan cara mereaksikan sampel batuan dengan larutan HCl standar 0,1 M pada kondisi panas lalu kemudian didinginkan dan dititrasi balik menggunakan NaOH sebagai titrannya. Banyaknya larutan HCL yang direaksikan dengan sampel batuan ditentukan dari *Fizz*

Rating. Cara menentukan *fizz rating* adalah dengan melihat secara fisik reaksi yang terjadi berupa gelembung saat beberapa sampel batuan direaksikan dengan HCl. Skala *fizz rating* dapat dilihat pada **Tabel 2.2** sebagai berikut.

Tabel 2. 2 Skala *Fizz Rating*

Reaksi	*Fizz Rating*	HCl		Molaritas NaOH (M)	
		Molaritas (M)	Volume (ml)		
No reaction	0	0.5	4	0.1	0.1
Slight Reaction	1	0.5	8	0.1	0.1
Moderate reaction	2	0.5	20	0.5	0.5
Strong Reaction	3	0.5	40	0.5	0.5
Very Strong Reaction	4	1	40	0.5	0.5
	5	1	60	0.5	0.5

Lalu, nilai KPA yang direkomendasikan untuk setiap *fizz rating* dapat dilihat pada **Tabel 2.3** sebagai berikut.

Tabel 2. 3 Nilai KPA Untuk Setiap *Fizz Rating*

Fizz Rating	0	1	2	3	4	5
Batas bawah nilai KPA		10	40	100	200	400
Batas atas nilai KPA	10	40	100	200	400	

Jumlah HCl yang direaksikan dengan sampel dianggap sesuai jika nilai KPA sampel berada pada rentang nilai yang sesuai dengan *fizz rating* yang ada.

b. Potensi pembentukan asam pada komponen dinyatakan dalam satu nilai yang digunakan untuk menggambarkan kemungkinan asam yang dibangkitkan atau pelepasan asam yang terkandung dalam sampel. Yang termasuk kedalam jenis uji ini diantaranya adalah pH pasta dan uji pembentukan asam neto/bersih (PAN) atau *net acid generating* (NAG) *test*. Berikut penjelasannya.

- pH Pasta

Uji ini dilakukan dengan cara mencampurkan bubuk sampel dengan air destilat untuk kemudian diukur pH-nya. Dilakukannya pengujian pH pasta ini bertujuan untuk mengindikasi jumlah oksidasi alami yang telah terjadi pada sampel batuan.

- Pembentukan Asam Neto (PAN)/*Net Acid Generation* (NAG)

  Tujuan dari uji PAN ini adalah untuk merepresentasikan jumlah bersih dari asam yang berasal dari sampel batuan. Uji PAN ini dapat dilakukan dengan 3 cara, yaitu *single addition NAG test, sequential NAG test* dan *kinetic NAG test.*

2.7.2 Uji Kinetik

Tujuan utama dari uji kinetik adalah untuk memahami kinetika reaksi pembentukan asam pada sampel melalui suatu simulasi reaksi oksidasi dalam batuan. Selain itu, hal-hal yang dapat diperoleh dari hasil uji kinetik ini antara lain (Gautama, 2019):

- Membertikan konfirmasi tentang potensi pembentukan AAT.
- Mengetahui laju oksidasi sulfur dan pembangkitan asam.
- Mengetahui kurangnya potensi penetralan.
- Menggambarkan dampak dari bakteri.
- Mempekirakan tingkat pelindian logam dan memberikan indikasi konsentrasi kation/anion pada air tambang.
- Memilih strategi uji yang tepat untuk mengevaluasi rencana pengelolaan AAT dan strategi pengendalian yang berbeda.

Metode yang sering digunakan untuk uji kinetik diantaranya adalah *free draining column leach test* dan *humidity cells* dengan lama waktu pelaksanaan ujinya bergantung pada karakteristik material dan reaktivitas mineral sulfida yang terkandung dalam sampel. Untuk mendapatkan gambaran tentang karakteristik kinetika oksidasi sampel batuan yang berasal dari tambang batubara tidak memerlukan waktu yang lama.

- *Free Draining Column Leach Test*

Free draining column leach test (FDCL) merupakan salah satu metode yang sederhana dan mudah, karena dapat dilakukan di lapangan maupun di laboratorium. Informasi yang biasanya didapatkan dari *column leach test* ini adalah mengenai reaktivitas mineral sulfida, laju pelapukan atau oksidasi, kelarutan logam, dan karakteristik air lindian atau *leachate*. Salah satu yang harus dipersiapkan untuk melakukan FDCL ini adalah wadah, biasanya menggunakan wadah *buchner funnel* dengan diameter 175 mm dan tinggi 100 mm dengan kapasitas sekitar 2,5 liter dan mampu menahan 2-2,5 kg batuan yang telah digerus, tailing atau sedimen. Ukuran wadah dapat disesuaikan dengan ukuran sampel yang akan diuji. Contoh *buchner funnel* dapat dilihat pada **Gambar 2.1** sebagai berikut.

Gambar 2. 1 *Buchner Funnel*
Sumber: (*Gautama, 2019*)

Dalam uji FDCL ini diberlakukan siklus basah-kering baik harian, mingguan, atau bulanan. Siklus basah dilakukan dengan cara menyiramkan air destilat ke permukaan sampel batuan yang berada di dalam wadah, sedangkan siklus kering dilakukan dengan memasang lampu yang memberikan efek panas diatas wadah. Siklus basah-kering ini dirancang sebagai pendekatan dengan kondisi di lapangan. Air lindian yang berasal dari air penyiraman dikumpulkan dibagian bawah wadah untuk selanjutnya diteliti kualitasnya. Contoh pengujian uji FDCL dapat dilihat pada **Gambar 2.2** sebagai berikut

Gambar 2. 2 *Free Draining Column Leach Test*
Sumber: (*Gautama, 2019*)

- *Humidity Cell*

  Uji ini bertujuan untuk mengidentifikasi *effluent* yang dihasilkan dari batuan. Identifikasi *effluent* tersebut mencakup beberapa hal, diantaranya:

  - Sifat asam, basa, atau netralnya *effluent.*
  - Larutan dalam *effluent* yang merepresentasikan produk pelapukan yang terbentuk selama periode waktu tertentu.
  - Banyaknya larutan yang dihasilkan.
  - Menentukan laju atau tingkat dimana larutan dihasilkan dalam kondisi *tertentu pengujian.*

  Dalam uji *humidity cell* ini, udara dialirkan ke dalam sampel. Udara yang dialirkan adalah udara kering dan udara lembab. Udara kering dialirkan melalui sampel selama 3 hari pertama dan udara lembab 3 hari berikutnya. Pada hari ke-7, sampel dialiri air destilat dengan volume tertentu dan air lindiannya ditampung untuk dianalisa. Tujuan pengaliran udara kering ini adalah agar penguapan air dalam pori-pori sampel yang masih tersisa dapat terjadi sehingga kejenuhan sampel akan berkurang dan semakin banyak udara yang mengalir masuk, sehingga laju difusi oksigen meningkat. Oksidasi unsur seperti besi sulfida akan meningkat dengan meningkatnya laju difusi oksigen. Selain itu, pengaliran udara kering juga mempengaruhi konsentrasi anion/kation dan keasaman. Dimana konsentrasi anion/kation dan keasaman akan meningkat.

Sedangkan pengaliran udara lembab bertujuan untuk membantu mengatur massa air yang ada di dalam sampel batuan agar selalu konstan. Pengaliran udara lembab ini juga dapat meningkatkan laju difusi dari hasil pelapukan pada sisa air dalam sampel tanpa benar-benar menjenuhkan sampel dan dapat mempengaruhi difusi oksigen. Contoh pengujian *humidity cells* dapat dilihat pada **Gambar 2.3** sebagai berikut.

Gambar 2. 3 *Humidity Cell Test*
Sumber: (*Gautama, 2019*)

2.8 Karakterisasi Batuan

Batuan sisa diklasifikasikan menjadi tiga jenis, yaitu batuan yang berpotensi membentuk asam (*potentially acid forming*, PAF), batuan yang tidak berpotensi membentuk asam (*non-acid forming*, NAF), dan batuan yang tidak tentu (*uncertain*). Penentuan suatu sampel termasuk kedalam PAF, NAF, atau *uncertain* dapat dilihat berdasarkan hasil uji NAG pH dan nilai *net acid production potential* (NAPP) yang didapatkan dari selisih nilai *maximum potential acid* (MPA) dengan nilai *acid neutralizing capacity* (ANC). Jika nilai NAG pH batuan lebih kecil dari 4,5 dan nilai NAPPnya positif, maka sampel termasuk kedalam batuan PAF. Sebaliknya, jika nilai NAG pH batuan lebih besar dari 4,5 dan nilai NAPPnya negatif, maka sampel termasuk kedalam batuan NAF. Sedangkan jika nilai NAG pH batuan lebih besar dari 4,5 namun nilai NAPP nya positif, batuan diklasifikasikan sebagai *uncertain* dan membutuhkan penelitian lebih dalam untuk menentukan potensi pembentukan asamnya (Gautama, 2019).

2.9 Pencegahan AAT

AAT dapat dicegah dengan cara mengurangi kontak antara komponen pembentuk air asam tambang yaitu mineral sulfida, udara, dan air sehingga dapat meminimasi terjadinya reaksi oksidasi mineral sulfida dan/atau memaksimalkan ketersediaan reaktan penetral asam. Pencegahan AAT dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya (Gautama, 2019):

- Meminimasi transport oksigen yang berasal dari proses difusi atau adveksi.
- Meminimasi infiltrasi air.
- Meminimasi, memindahkan, atau mengisolasi mineral sulfida.
- Mengendalikan pH air pori.
- Memaksimalkan ketersediaan mineral penetral asam dan alkalinitas air pori.
- Mengendalikan proses bakteri dan biogeokimia.

Salah satu metode yang telah dikembangkan di lingkungan pertambangan adalah dengan metode enkapsulasi dan pelapisan. Prinsip dari metode ini adalah dengan menempatkan batuan PAF dan NAF atau batuan penutup sedemikian rupa sehingga dapat mengendalikan terbentuknya AAT. Beberapa faktor yang mempengaruhi efektivitas dari metode ini diantaranya adalah ketersediaan batuan, perbandingan antara batuan PAF dan NAF, jenis dan reaktivitas dari batuan pengkonsumsi asam, geometri cebakan, serta keberadaan dan muatan kimiawi dari material alkalin (Gautama, 2019).

2.10 *Fly Ash dan Bottom Ash*

Abu batubara adalah bagian dari sisa pembakaran batubara pada boiler pembangkit listrik tenaga uap yang berbentuk partikel halus *amorf* dan bersifat *pozzolan*. Abu batubara tersebut terbagi menjadi 3 macam yaitu abu terbang (*fly* ash), abu dasar (*bottom ash*), dan *boiler slag*. Jika dilihat berdasarkan partikelnya, *bottom ash* mempunyai ukuran partikel yang lebih besar dan lebih berat dari pada *fly ash*. *Fly ash* dan *bottom ash* umumnya bersifat alkali di alam, namun pH abunya dapat bervariasi dari 4,5-12. Nilai pH *fly ash* dan *bottom ash* sebagian besar ditentukan oleh kandungan S dalam bahan induk batubara, tipe batubara yang

digunakan selama pembakaran, dan kandungan S dalam abu terbang. (Herlina dkk., 2014).

2.11 Parameter Kualitas Air

2.11.1 pH

Nilai pH merupakan derajat keasaman yang menggambarkan keasaman atau kebasaan suatu air. Nilai pH berbanding lurus dengan nilai alkalinitas, dimana semakin tinggi nilai pH maka akan semakin tinggi juga nilai alkalinitasnya (Effendi, 2003). Berikut adalah klasifikasi nilai pH.

- pH = 7 : Netral
- 7 < pH < 14 : Alkali (basa)
- 0 < pH < 7 : Asam

2.11.2 *Total Dissolved Solids* (TDS)

Bahan-bahan terlarut, koloid dan bahan-bahan lain yang berupa senyawa-senyawa kimia berukuran kecil atau tidak tersaring pada kertas saring berdiameter 0,45 μm disebut dengan padatan terlarut total atau *total dissolved solids* (TDS). Di perairan alami, TDS biasanya berasal dari bahan anorganik yang berupa ion-ion seperti sodium (Na), kalsium (Ca), magnesium (Mg), sulfat (SO_4^{2-}) dan besi (Fe). Beberapa faktor yang mempengaruhi nilai TDS di perairan alami diantaranya adalah pelapukan batuan, limpasan dari tanah, dan air limbah. Nilai TDS yang tinggi menandakan banyaknya padatan-padatan yang terlarut dalam air. Tingginya nilai TDS tersebut belum tentu bersifat toksik, namun dapat menyebabkan kekeruhan yang dapat menghambat penetrasi cahaya matahari ke dalam perairan (Effendi, 2003).

2.11.3 Daya Hantar Listrik (DHL)

Kemampuan air untuk menghantarkan aliran listrik disebut dengan konduktivitas atau daya hantar listrik (DHL). Beberapa hal yang sangat mempengaruhi nilai DHL diantaranya adalah reaktvitas, bilangan valensi, dan konsentrasi ion-ion terlarut. Satuan untuk menyatakan nilai konduktivitas adalah

μSiemens/cm. Nilai DHL pada suatu perairan memiliki hubungan yang berbanding lurus dengan nilai TDSnya, dimana ketika nilai DHL meningkat maka akan meningkat pula nilai TDSnya. Perairan alami memiliki nilai DHL sekitar 20-1500 μS/cm, sedangkan air destilat (aquades) memiliki nilai DHL sekitar 1 μS/cm. Semakin banyak garam-ragam terlarut yang dapat terionisasi, maka semakin tinggi nilai DHLnya. Oleh karena itu, nilai DHL pada perairan laut tergolong sangat tinggi. Nilai DHL yang tinggi juga terdapat pada air limbah industri, dimana nilainya dapat mencapai 10.000 μS/cm (Effendi, 2003).

2.11.4 Besi

Besi ditemukan pada perairan yang berada di kondisi anaerob dan suasana asam dalam bentuk ion ferro (Fe^{2+}) dan ion ferri (Fe^{3+}). Pada pH 7,5 - 7,7, ion ferri mengalami oksidasi dan berikatan dengan hidroksida membentuk endapan $Fe(OH)_3$ yang berwarna kemerahan. Kandungan besi dalam air dipengaruhi oleh nilai pHnya, dimana kelarutan besi meningkat seiring dengan menurunnya nilai pH. Sumber besi di alam diantaranya adalah *pyrite* (FeS_2), *hematite* (Fe_2O_3), *magnetite* (Fe_3O_4), *limonite* [FeO(OH)], *goethite* ($HFeO_2$), dan *ochre* [$Fe(OH)_3$] (Effendi, 2003).

2.11.5 Mangan

Mangan ditemukan di perairan dalam bentuk manganous (Mn^{2+}) dan manganik (Mn^{4+}). Pada kondisi anaerob, Mn^{4+} mengalami reduksi menjadi Mn^{2+} yang bersifat larut. Sedangkan pada kondisi cukup aerasi/aerob, Mn^{2+} akan mengalami reoksidasi menjadi Mn^{4+} yang selanjutnya akan mengendap. Perairan dengan air yang bersifat asam dapat mengandung mangan sekitar 10 – 150 mg/Liter. Sumber mangan di alam diantaranya adalah *pyrolusite* (MnO_2), *rhodocrosite* ($MnCO_3$), *manganite* ($Mn_2O_3.H_2O$), *hausmannite* (Mn_3O_4), *biotite mica* [$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$], dan *amphibole* [$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$]. Pada dasarnya, mangan tidak bersifat toksik. Namun, jika dibiarkan di udara terbuka dan mendapat cukup oksigen maka kadar mangan (Mn^{2+}) dalam air yang tinggi akan teroksidasi membentuk Mn^{4+} dan menghasilkan koloid. Koloid yang dihasilkan

tersebut selanjutnya akan mengalami presipitasi membentuk warna cokelat gelap dan menyebabkan kekeruhan pada air (Effendi, 2003).

2.11.6 Sulfat

Di perairan alam, sulfat merupakan salah satu ion dari anion-anion utama yang ada. Sulfat di dalam air hadir secara alamiah maupun dari aktivitas manusia (Ananda, 2019). Sulfat (SO_4^{2-}) merupakan bentuk sulfur utama yang ada di perairan. Sumber alami sulfat di alam diantaranya adalah *bravoite* [$(Ni,Fe)S_2$], *chalcopiryte* (Cu_2S), *cubanite* ($CuFe_2S_3$), *gregite* (Fe_3S_4), *gypsum* ($CaSO_4.2H_2O$), *molybdenite* (MoS_2), *dan pyrite* (FeS_2). Pada perairan tawar, konsentrasi sulfat berkisar antara 2-80 mg/L. Sedangkan pada air limbah buangan industri, konsentrasi sulfat dapat mencapai 1.000 mg/L. Keberadaan sulfat dengan konsentrasi lebih dari 500 mg/L dapat mengakibatkan gangguan pada sistem pencernaan jika dikonsumsi. Pada kondisi anaerob di perairan, reduksi anion sulfat menjadi hidrogen sulfida dalam proses dekomposisi bahan organik dapat meningkatkan korosifitas logam dan menimbulkan bau yang kurang sedap (Effendi, 2003).

2.12 Uji Statistika

2.12.1 Uji T Sampel Independen (Independent Sample T-Test)

Uji T sampel independen (bebas) merupakan uji yang digunakan untuk membandingkan dua buah data yang bersifat independen atau tidak saling berpasangan (Kurniawan, 2008). Artinya, kedua data tidak saling mempengaruhi satu sama lain. Uji T sampel independen merupakan bagian dari statistik inferensial parametrik (uji beda/perbandingan). Dalam melakukan uji T sampel independen, diperlukan beberapa syarat yang harus dipenuhi, diantaranya: (Nuryadi dkk., 2017)

1. Data berdistribusi normal.
2. Data bersifat homogen (tidak mutlak).
3. Kedua kelompok data bersifat independen (bebas).
4. Variabel yang dihubungkan berbentuk numerik dan kategorik (dengan hanya 2 kelompok data).

2.12.2 Uji Beda *Mann Whitney*

Uji beda *Mann Whitney* merupakan uji alternatif dari uji T sampel independen ketika syarat-syarat untuk dilakukannya uji T sampel independen tidak terpenuhi. Oleh karena itu, tujuan dari uji beda *Mann Whitney* ini sama dengan uji T sampel independen, yaitu untuk mengetahui apakah ada perbedaan yang signifikan (nyata) antara rata-rata 2 kelompok data yang di uji. Uji beda *Mann Whitney* ini termasuk kedalam bagian dari statistik non-parametrik, sehingga tidak terdapat syarat-syarat tertentu untuk bisa mengaplikasikannya.

itenas library