# PRESISI PENGUKURAN PRODUK SAMPING TAMBANG TIMAH NUDUR MENGGUNAKAN ANALISIS XRF DAN PELUANG EKONOMI PRODUKNYA

Measurement Precision of Nudur Tin By-Products Using XRF Analysis and Their Economic Opportunities

RONALDO IRZON<sup>1</sup>, KURNIA<sup>1</sup>, dan AGUS D. HARYANTO<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> Pusat Survei Geologi Jalan Diponegoro 57 Bandung, e-mail : ronaldoirzon18@gmail.com
- <sup>2</sup> Fakultas Teknik Geologi Universitas Padjadjaran Jalan Raya Bandung Sumedang KM 21, Jatinangor

## ABSTRAK

Penambangan timah hasil intrusi granit tipe-S di Pulau Bangka yang dimulai sejak periode kolonial Belanda menghasilkan produk samping. Presisi, akurasi, dan reproduktivitas dibutuhkan untuk memverifikasi hasil pengukuran perangkat analisis yang memang diperlukan dalam perkembangan ilmu kebumian. Perangkat *X-ray fluorescence* pada umumnya diaplikasikan untuk mengukur kandungan oksida utama dan beberapa unsur jejak yang memiliki kelimpahan tinggi. Presisi pengukuran oksida utama, unsur jejak, berikut logam tanah jarang pada percontoh produk samping penambangan timah milik PT Timah di Nudur, Pulau Bangka, menggunakan XRF adalah tujuan penelitian ini. Informasi mengenai manfaat ekonomis material sisa penambangan tersebut juga dapat diketahui melalui studi ini sehingga dapat menjadi landasan kebijakan bagi pemerintah maupun PT Timah. Seluruh analit terbukti presisi berdasarkan prinsip RSD < 2/3 kali RSD<sub>Horwitz</sub>, kecuali MgO, CaO, Mo, Cr, dan Zn. Bahan sisa penambangan ini masih cukup ekonomis. Terdapat indikasi awal bahwa titanit dan malayait hadir bersama pada granit pembawa timah di Nudur berdasarkan komposisi geokimia percontoh yang dipelajari.

Kata kunci: presisi, produk samping, tambang timah, geokimia.

# ABSTRACT

Mining tin deposit of S-type granite intrusion in Bangka Island has been started since the Dutch colonial period and naturally produces by-products. Precision, accuracy, and reproducibility are needed to verify the measurement results of the analytical instruments that are needed in the development of earth science. X-ray fluorescence is generally applied to measure the major oxides and some abundant trace elements compositions. Precision measurement of the major oxides, trace elements, and REEs in the by-products samples of PT Timah tin mining in Nudur, Bangka Island using the XRF is the purpose of this study. Information regarding the economic benefits of the sample can also be predicted through this study to be used as the basis for the government and PT Timah for its economic policy. Almost all analytes attain high precision based on the RSD < 2/3 times RSD<sub>Horwitz</sub> principle, except for MgO, CaO, Mo, Cr, and Zn. The mine's by-product material is still economical. Titanite and malayaite might be present together in the tin-bearing granites of Nudur based on the analyzed geochemical composition of the samples.

Keywords: precision, by-product, tin mining, geochemistry.

# PENDAHULUAN

Perangkat pengukuran kadar geokimia sangat dibutuhkan dalam pengembangan ilmu kebumian. Tanpa perangkat analisis, para peneliti hanya akan terpaku pada interpretasi megaskopis berikut korelasi antar batuan. Secara umum, data geokimia dapat diklasifikasikan dalam beberapa kelompok, yaitu oksida utama, unsur jejak, logam tanah jarang (LTJ), golongan platina dan isotop. Penafsiran data oksida utama dan unsur jejak terlebih dahulu dikembangkan dengan beberapa pilihan perangkat analisis, seperti Xray fluoresence (XRF), instrumental neutron activation analysis (INAA), dan analisis kimia basah (Frierdich, Hasenmueller dan Catalano, 2011; Hunt dkk., 2015; Irzon dan Kurnia, 2015; Usman, 2016) Inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS), yang terkadang dapat dipadukan dengan laser ablasi, diperlukan pada studi sebelumnya (Irzon dan Kurnia, 2014; Irzon dkk., 2019) untuk mengukur komposisi logam tanah jarang golongan platina, karena tingkat dan ketelitiannya yang tinggi hingga ppb (part per billion). Lebih jauh, ICP-MS dapat dipadukan dengan laser ablasi untuk meningkatkan limit deteksi pengujian (Nadoll dan Koenig, 2011; Ubide dkk., 2015). Pada studi ilmu kebumian, isotop biasanya berkorelasi dengan uji penarikhan percontoh batuan. Terdapat beberapa opsi mengenai pengukuran isotop, yaitu multi-collector thermal ionisation mass spectrometer (TIMS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), dan multicollectorinductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) seperti telah dimanfaatkan oleh Lin dkk. (2014).

Presisi, akurasi, dan reproduktivitas dibutuhkan dalam bidang ilmu pengetahuan, industri rekayasa, dan statistik untuk menilai suatu sistem analisis. Presisi atau ketelitian adalah ukuran yang menunjukkan derajat kesesuaian antara hasil uji individual yang dilaksanakan secara berulang pada percontoh homogen (Harmita, 2004; Asmariani, Amriani dan Haslianti, 2017). Bahan acuan standar dibutuhkan untuk mengetahui derajat akurasi atau kecermatan yang dinyatakan sebagai kedekatan hasil uji terhadap nilai sertifikasi bahan standar. Oleh sebab itu, kemurnian, kesesuaian terhadap matriks percontoh, dan ketepatan preparasi bahan acuan standar secara tidak langsung berpengaruh terhadap tingkat akurasi (Xie dkk., 2010; Nadoll dan Koenig, 2011; Irzon dan Kurnia, 2015, 2019). Reproduktivitas atau juga disebut ketertiruan adalah keseksamaan metode jika dikerjakan pada kondisi yang berbeda. Biasanya analisis reproduktivitas dilakukan menggunakan laboratorium, peralatan, pereaksi, pelarut, dan analis yang berbeda (Harmita, 2004; Ubide dkk., 2015; Asmariani, Amriani dan Haslianti, 2017; Irzon dan Kurnia, 2019).

Provinsi Kepulauan Bangka Belitung merupakan wilayah yang kaya akan sumber daya alam dengan lebih dari 850 izin usaha pertambangan (IUP) logam dan non logam (Gambar 1). Tambang timah Nudur dimiliki oleh PT Timah, yang secara administratif berada dalam wilayah Kabupaten Bangka Selatan. Mineralisasi timah di Pulau Bangka berkorelasi dengan granit Mandala Tengah di Asia Tenggara yang bertipe-S dan diperkirakan terbentuk pada zaman Trias Akhir (Irzon, 2015; Usman, 2016; Ng dkk., 2017). Penambangan timah di pulau ini telah dimulai sejak zaman kolonial Belanda dan tersebar di berbagai lokasi. Produk samping pertambangan timah adalah bagian sisa target mineral atau bahan vang ingin diperoleh dan disebut juga sebagai ampas (tailing). Beragam masalah lingkungan dan kesehatan bagi penduduk sekitar yang dapat ditimbulkan oleh ampas timah telah dibahas beberapa studi sebelumnya (Ashraf, Maah dan Yusoff, 2011; Irzon dkk., 2018). Namun demikian, beberapa bahan yang bernilai ekonomis terbukti masih terkandung dalam ampas timah (Irzon dan Kurnia, 2014; Hamzah, Mardhiansyah dan Firdaus, 2018; Purwadi, van der Werff dan Lievens, 2019), sehingga dapat menjadi peluang bagi pengusaha pertambangan dan pemerintah setempat.



sumber: Arumingtyas (2018)

Gambar 1. Sebaran IUP pada masing-masing kabupaten di Provinsi Kepulauan Bangka Belitung

## TATANAN GEOLOGIS

Pulau Bangka berada di timur Pulau Sumatra, pada wilayah Kepulauan Provinsi Bangka Belitung. Pulau ini dikategorikan sebagai salah satu pulau timah bersama dengan Pulau Belitung, Singkep, dan Kundur (Cobbing, 2005; Irzon dan Kurnia, 2014; Irzon, 2015; Irzon dkk., 2018). Tambang timah Nudur berada di Kecamatan Air Gegas, pada Peta Geologi Lembar Bangka Selatan (Margono, Supandjono dan Partoyo, 1995) yang terdiri dari batuan malihan, batuan terobosan, dan endapan permukaan serta sedimen seperti dapat dilihat pada Gambar 2. Kompleks Malihan Pemali merupakan batuan malihan berumur Perem di selatan Pulau Bangka, yang terdiri dari filit, sekis dan kuarsit. Batuan intrusif hanya terdiri dari Granit Klabat yang diperkirakan membeku pada zaman Yura dengan ragam granit biotit, granodiorit, dan granit genesan (Margono, Supandjono dan Partoyo, 1995). Meskipun demikian, Ng dkk. (2017) mengelompokkan granit di selatan Pulau Bangka menjadi tiga pluton, yaitu Pading, Toboali, dan Nama. Percontoh yang dipelajari berada dalam domain granit Toboali yang terbekukan 204 juta tahun yang lalu (Ng dkk., 2017). Formasi Tanjung Genting, Formasi Ranggam, Endapan Rawa dan Aluvium adalah runtunan satuan batuan sedimen dari tua ke muda. Formasi Tanjung Genting yang dominan geologi ini diperkirakan pada peta tersedimentasi pada waktu Trias, sedangkan Formasi Ranggam yang terkonsentrasikan di timur laut Pulau Bangka pada kala Miosen-Pliosen. Kemudian, Endapan Rawa dan Aluvium terbentuk pada kala Holosen (Margono, Supandjono dan Partoyo, 1995).



sumber: Margono, Supandjono dan Partoyo (1995)

Gambar 2. Lokasi tambang timah Nudur dalam Peta Geologi Lembar Bangka Selatan.

# METODE

## **Deskripsi Percontoh**

Batuan granitik pembawa timah yang telah ditambang dipisahkan dari pengotornya menggunakan meja goyang (shaking table). Aliran air dimanfaatkan untuk mempermudah proses pemisahan secara gravimetri tersebut. Pada lokasi pengambilan percontoh, beberapa personal juga difungsikan untuk membuang bahan pengotor berupa kerikil dari meja goyang secara manual. Tahap berikutnya adalah flotasi, yaitu pemisahan timah berdasarkan sifat permukaannya. Percontoh BKRK-06 yang dipelajari merupakan produk samping dari proses akhir pemisahan timah di lapangan berupa pasir berbutir halus-sedang dan berwarna kehitaman. Sekitar 5 kg produk samping tersebut diambil untuk dipreparasi di laboratorium. Kondisi di Tambang Nudur dapat dilihat pada Gambar 3a. PT Timah sendiri telah membuat kebijakan untuk tidak langsung membuang percontoh ini dan

disimpan dalam tumpukan karung di lokasi khusus (Gambar 3b).

# Analisis Geokimia

Seluruh preparasi dan pengukuran kadar geokimia pada percontoh dilaksanakan di Laboratorium Pusat Survei Geologi. Percontoh yang diperoleh dari kegiatan lapangan dikeringkan di bawah terik matahari selama satu hari tanpa pencucian. Meski telah berukuran pasiran, percontoh tetap digerus dan diayak untuk memperoleh ukuran butir seragam lolos 200 mesh. Homogenisasi percontoh dilaksanakan manual yaitu digelindingkan dalam tong selama setidaknya 24 jam atau tiga hari kerja. Percontoh kemudian dibagi ke dalam empat split (bagian) dan disimpan dalam wadah yang terbuat dari kaca. Perlu diperhatikan bahwa wadah dari logam harus dihindari pada studi ini karena dapat menyebabkan ketidakhomogenan percontoh selama penyimpanan akibat magnetisme.



Gambar 3. a) Kondisi wilayah tambang PT Timah di Nudur, dan b) Produk samping penambangan di lokasi studi berupa pasir berwarna kehitaman yang sebagian telah disimpan dalam karung.

Perangkat analisis kadar percontoh pada studi ini adalah X-ray fluorescence (XRF) yang menggunakan prinsip pemantulan dan penyerapan radiasi sinar-X (Irzon dan Kurnia, 2015, 2019). Total delapan percontoh yang terdiri dari masing-masing dua sub-percontoh pada empat wadah penyimpanan ditimbang dan dipreparasi sesuai prosedur Irzon *dkk*. (2018). Meskipun membutuhkan tambahan karboksi metil selulosa sebagai bahan pengikat, metode *pressed pellet* dipilih pada studi ini selain *glass disk* yang rentan terhadap keterdapatan pengotor. Ukuran butir yang semakin kecil akan memberikan hasil analitik yang lebih baik karena meningkatkan homogenitas pelet (*pellet*) ketika dimampatkan menggunakan mesin kompresi hidrolik. Kemudian, ketebalan pelet juga dibuat tidak kurang dari ketebalan *ring stainless steel* karena dapat memengaruhi hasil analisis juga. Karakter radiasi hasil pemantulan sinar-X pada percontoh akan terdeteksi keliru pada pelet yang tipis (Gambar 4). Urutan preparasi percontoh produk samping tambang timah di Nudur tersaji pada Gambar 5.



Gambar 4. a) Ketebalan pelet yang cukup sehingga menghasilkan hasil analisis percontoh yang sesuai; b) Kesalahan pengukuran dapat diakibatkan oleh pembuatan pelet yang kurang tebal.



Gambar 5. Urutan preparasi percontoh sebelum dianalisis menggunakan XRF

#### HASIL DAN PEMBAHASAN

Perangkat XRF mengeluarkan hasil analisis kadar percontoh berupa oksida unsur kimia. Oleh karena itu, kadar unsur dapat diketahui dengan perkalian hasil analisis XRF terhadap rasio nomor massa dan nomor massa oksidanya. Seluruh hasil analisis berikut perolehan konversi oksida unsur jejak dan LTJ menjadi kadar unsur tertera pada Tabel 1. TiO<sub>2</sub> dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> oksida merupakan dua utama dengan kelimpahan terbesar dengan rerata 51,69% dan 22,75% secara berurutan. Meskipun rerata SiO<sub>2</sub>, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> terdeteksi >1%, oksida utama lain <1%. Percontoh yang diteliti masih memiliki rerata kadar zirkon, serium, dan timah yang cukup tinggi, yaitu 5,06%, 1,40%, dan 1,08% secara berurutan. Perangkat XRF tidak dispesifikasikan untuk analisis percontoh dengan tingkat ketelitian tinggi seperti halnya ICP-MS (Nadoll dan Koenig, 2011; Ubide dkk., 2015; Irzon dan Abdullah, 2016; Irzon, 2017; Irzon dkk., 2019). Oleh sebab itu, beberapa elemen LTJ vang tidak terdeteksi pada penelitian ini sangat mungkin terkait dengan spesifikasi XRF.

#### Presisi Pengukuran

Presisi berkorelasi dengan homogenitas percontoh karena derajat homogenitas terbaik menghasilkan distribusi analit maupun partikel yang merata pada seluruh bagian percontoh, sehingga terbaca sama melalui pengulangan pengukuran. Derajat presisi dapat disimpulkan melalui kalkulasi RSD (*relative standard deviation*, simpangan baku relatif) dan RSD<sub>Horwitz</sub> (juga dikenal sebagai CV<sub>Horwitz</sub>). RSD diketahui sebagai rasio standar deviasi (SD) terhadap rerata (X<sub>R</sub>) dan dihitung dengan menggunakan persamaan (1)-(3) berikut:

Xr	=	$\sum X/n$	1)
SD	=	$\sum ((X-X_R)^2/(n-1))^0, 5$	2)
RSD	=	SD/X <sub>R</sub>	3)

dengan X<sub>R</sub>, n, SD, dan RSD secara berturutturut adalah rerata, jumlah pengukuran, standar deviasi, dan simpangan baku relatif. Kemudian, RSD<sub>Horwitz</sub> dikalkulasi menggunaan persamaan (4), yaitu:

 $RSD_{Horwitz} = 2^{(1-(0,5 \times logX_R))}$ .....4)

Hasil perhitungan RSD dan RSD<sub>Horwitz</sub> dapat dicermati pada Tabel 1.

Para peneliti sebelumnya telah mengungkapkan bahwa rangkaian pengukuran dianggap memiliki tingkat presisi tinggi, jika nilai RSD yang dihasilkan lebih kecil dari nilai 2/3 RSD<sub>Horwitz</sub> (Taufiq, Hutagaol dan Pramono, 2011; Asmariani, Amriani dan Haslianti, 2017). Berdasarkan konsep Horwitz tersebut dapat disimpulkan bahwa hampir seluruh analit mempunyai derajat presisi yang baik, kecuali MgO, CaO, Mo, Cr, dan Zn seperti dapat tampak pada Gambar 6. Derajat homogenisasi juga dapat dipengaruhi oleh proses pengemasan. Perlu diperhatikan untuk tidak memilih kemasan percontoh yang dapat menyebabkan terjadinya reaksi percontoh terhadap lingkungan dan kemasan seperti Kemudian, kayu. bahan dari derajat ketidakhomogenan dapat diperkecil dengan beberapa penggunaan teknik seperti penggunaan pengaduk magnetis, V-blenders, perpaduan stirrer dan propeller, teknik rolling/sheet mixing, dan ball-rod mill homogenization (Miao dkk., 2011; Haq dkk., 2018). Metode terakhir tersedia di Laboratorium Pusat Survei Geologi, sehingga dapat diaplikasikan pada studi ini. Metode uji ini dapat dipertajam lebih jauh, baik dengan penggunaan perangkat yang dispesifikasikan untuk analisis LTJ (ICP-MS dan INAA) maupun pengujian bahan acuan standar.

Tabel 1.Hasil pengukuran percontoh produk samping tambang timah di Nudur: a) Oksida utama dan unsur<br/>jejak; dan b) Unsur tanah jarang

a)											
Kadar -	Botol 1		Botol 2		Botol 3		Botol 4		Rerata	RSD	RSDHonuite
Rauai	А	В	А	В	А	В	А	В	Kerata	RSD	<b>K3D</b> HOIWIZ
Oksida Utama (%)											
SiO <sub>2</sub>	5,88	5,96	5,94	5,94	5,97	6,05	6,04	5,96	5,97	0,93	6,11
TiO <sub>2</sub>	51,68	51,71	51,54	51,72	51,73	51,61	51,62	51,69	51,66	0,13	4,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	1,03	0,99	1,02	0,99	1,04	1,03	1,03	1,02	1,74	7,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3T</sub>	22,71	22,85	22,77	22,75	22,82	22,72	22,65	22,75	22,75	0,28	5,00
MnO	2,36	2,38	2,37	2,39	2,38	2,36	2,37	2,37	2,37	0,44	7,02
MgO	0,07	0,09	0,10	0,09	0,07	0,07	0,09	0,07	0,08	9,92	11,68
CaO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	24,14	16,31
$P_2O_5$	1,52	1,51	1,43	1,50	1,47	1,47	1,44	1,48	1,48	2,16	7,54
Unsur J	ejak (ppn	n)									
Nb2O5	2.670	2.720	2.720	2.690	2.710	2.690	2.660	2.690	2.694		
Nb	21.22	2.162	2.162	2.138	2.154	2.138	2.114	2.138	2.141	0,82	10,09
$ZrO_2$	69.100	66.500	70.100	68.000	67.400	68.300	68.800	69.000	68.400		
Zr	51.123	49.199	51.863	50.309	49.865	50.531	50.901	51.049	50.605	1,62	6,27
SnO <sub>2</sub>	13.800	13.600	13.800	13.600	13.900	13.800	14.200	13.500	13.775		
Sn	10.875	10.718	10.875	10.718	10.954	10.875	11.191	10.639	10.856	1,59	7,9
$V_2O_5$	1.800	1.830	1.820	1.850	1.880	1.840	1.810	1.820	1.831		
V	1.009	1.026	1.020	1.037	1.054	1.031	1.014	1.020	1.026	1,38	11,27
$HfO_2$	1080	1100	1100	1090	1110	1180	1100	1120	1110		
Hf	916	933	933	924	941	1001	933	950	941	2,77	11,42
PbO	557	576	565	579	595	595	605	597	584		
Pb	517	535	524	537	552	552	562	554	542	2,92	12,41
MoO <sub>3</sub>	387	395	254	385	468	366	392	457	388		
Мо	258	263	169	257	312	244	261	305	259	16,78	13,87
$Cr_2O_3$	310	274	334	311	339	311	233	332	306		
Cr	212	187	229	213	232	213	159	227	209	11,71	14,32
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	124	115	110	123	124	119	108	120	118		
Ga	92	85	82	91	92	88	80	89	87	5,32	16,33
ZnO	120	134	120	340	133	132	150	142	159		
Zn	96	108	96	273	107	106	120	114	127	21,51	15,67
ThO <sub>2</sub>	3.300	3.350	3.350	3.360	3.290	3.280	3.270	3.290	3.311		
Th	2.900	2.944	2.944	2.953	2.891	2.882	2.874	2.891	2.910	1,09	9,63
U3O8	339	329	336	322	337	338	343	320	333		
U	287	279	285	273	286	287	291	271	282	2,52	13,69

b)											
Kadar	r Botol 1		Botol 2		Botol 3		Botol 4		Derete		
	А	В	А	В	А	В	А	В	Rerata	KSD	K3DHorwitz
Unsi	ur Tanah j	Jarang									
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	54	72	57	60	57	64	38	58		
Sc	38	35	47	37	39	37	42	25	38	16,77	37,08
$Y_2O_3$	5.700	5.790	5.820	5.800	5.700	5.840	5.760	5.760	5.771		
Υ	4.489	4.560	4.584	4.568	4.489	4.600	4.537	4.537	4.545	0,9	18,02
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.550	6.500	6.490	6.650	6.510	6.410	6.400	6.520	6.504		
La	5.586	5.543	5.534	5.671	5.551	5.466	5.458	5.560	5.546	1,21	17,48
$CeO_2$	15.900	15.900	15.600	15.400	15.400	15.500	15.600	15.500	15.600		
Ce	14.269	14.269	14.000	13.821	13.821	13.910	14.000	13.910	14.000	1,28	15,21
<b>Pr</b> <sub>6</sub> <b>O</b> <sub>11</sub>	780	680	580	760	700	810	530	540	673		
Pr	646	563	480	629	579	671	439	447	557	16,42	24,71
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.740	5.400	5.700	5.750	5.550	5.870	5.620	5.460	5.636		
Nd	4.920	4.629	4.886	4.929	4.757	5.031	4.817	4.680	4.831	2,82	17,85
DyO <sub>3</sub>	400	602	524	511	564	604	563	573	543		
Dy	309	465	405	394	435	466	435	442	419	6,24	25,68
<b>ErO</b> <sub>3</sub>	640	556	637	619	635	648	557	570	608		
Er	497	432	495	481	493	503	433	443	472	6,54	25,33
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	558	557	544	627	584	597	624	582	584		
Yh	490	489	478	551	513	524	548	511	513	5 26	25.02



Gambar 6. Perbandingan RSD delapan kali pengulangan pengukuran terhadap RSD<sub>Horwitz</sub> a) Oksida Utama; b) Unsur Jejak; dan c) Unsur Tanah Jarang. → adalah RSD<sub>analisis</sub>, sedangkan → adalah 2/3 x RSD<sub>Horwitz</sub>. Berdasarkan konsep Horwitz maka hampir seluruh pengukuran analit dianggap presisi kecuali MgO, CaO, Mo, Cr, dan Zn.

## Titanium dan Besi pada Limbah Timah

Secara alamiah, timah dapat terdiri dari dua valensi, yaitu Sn2+ yang bersifat reduktif dan  $Sn^{4+}$  yang oksidatif (Chen *dkk.*, 2013). Kebanyakan mineral pembawa timah dibentuk oleh Sn4+, yaitu kasiterit (SnO2), stanit (Cu2FeSnS4), malayait (CaSnSiO5), dan mohit (CuSnS<sub>3</sub>). Sn<sup>4+</sup> dapat terikat pada mineral pembawa Ti dan Fe, seperti titanit (CaTiSiO<sub>5</sub>) dan magnetit (Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sebagai pengganti baik Ti<sup>4+</sup> maupun Fe<sup>4+</sup> karena karakter isovalensinya (Chen dkk., 2013; Wang dkk., 2013; Kern dkk., 2018). Ti<sup>4+</sup> pada titanit yang telah tergantikan seluruhnya oleh Sn4+ menghasilkan mineral malayait (CaSnSiO<sub>5</sub>), Ti<sup>4+</sup> sedangkan kemudian teroksidasi TiO<sub>2</sub> membentuk seperti proses pada persamaan (5) dan (6) berikut:

CaTiSiO <sub>5</sub> + S	$n^{4+} \rightarrow CaSnSiO_5 + Ti^{4+}$	. 5)
(titanit)	(malayait)	
$Ti^{4+} + O_2 \rightarrow $	TiO <sub>2</sub>	. 6)

Titanium pada magma yang mengandung titanit akan semakin tergantikan oleh timah sepanjang proses evolusinya sehingga dapat menjelaskan kronologi beberapa granit pembawa timah dalam suatu wilayah (Wang dkk., 2013). Oleh sebab itu, keberadaan titanit dijadikan salah satu indikator granit yang berpotensi membawa timah seperti telah dilakukan di Hunan (Xie dkk., 2010) dan Nanling (Chen dkk., 2013). Penelitian lain juga menyebutkan bahwa konsentrat titanium memang dapat ditemukan sebagai produk samping penambangan timah (Gázquez dkk., 2014; Ahmadi dkk., 2016). Tingginya kadar TiO<sub>2</sub> (>50%) dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> (>22%) pada percontoh yang dipelajari (Tabel 1) dapat dipahami berdasarkan argumen-argumen di atas. Kemudian, melimpahnya jumlah produk samping berbentuk serupa di Nudur dapat menjadi indikasi bahwa titanit dan malayait terdapat bersama pada granit induk yang ditambang. Keterdapatan kedua mineral ini dapat diperielas melalui studi petrografi.

Titanium berada dalam urutan kesembilan sebagai elemen paling melimpah pada kerak bumi (sekitar 0,6%). Meski kelimpahannya lima kali lebih kecil dari besi (Fe), elemen ini seratus kali lebih melimpah dibandingkan dengan tembaga. TiO<sub>2</sub> dianggap strategis karena dibutuhkan pada industri pesawat terbang, cat tembok, plastik, tinta, kertas, farmasi, tekstil, hingga makanan (Gázquez dkk., 2014). TiO<sub>2</sub> dapat dipisahkan dari pengotornya melalui proses menggunakan klorida (Cl2), asam sulfat (H2SO4), dan mikroba (Jonglertjunya dan Rubcumintara, 2013: Ahmadi dkk., 2016). Penggunaan tungku busur listrik yang menghemat penggunaan elektroda dan konsumsi energi dapat memisahkan titanium dari pengotornya hingga mencapai tingkat ekstraksi sebesar 79,21% (Supriyatna dkk., 2019). Oleh sebab itu, keberadaan TiO2 pada limbah timah di Nudur tentu dapat dijadikan peluang bisnis tersendiri bagi PT Timah dengan mengembangkan unit pengolahan dengan aplikasi teknis yang telah tersedia.

#### KESIMPULAN DAN SARAN

#### Kesimpulan

Berdasarkan konsep RSD < 2/3 kali RSD<sub>Horwitz</sub>, maka hampir seluruh oksida utama pada hasil pengukuran dalam studi ini berkategori presisi kecuali MgO dan CaO. Meskipun beberapa unsur jejak (Mo, Cr, dan Zn) tidak presisi, seluruh unsur tanah jarang terbukti memiliki derajat presisi tinggi berdasarkan teori Horwitz tersebut.

Produk samping penambangan timah di Nudur tersebut cukup ekonomis dengan kandungan TiO<sub>2</sub> dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub>, Zr, Ce, dan Sn yang tinggi, sehingga dapat dimanfaatkan selanjutnya oleh PT Timah. Terdapat indikasi awal bahwa titanit dan malayait hadir bersama pada granit induk pembawa timah di Nudur berdasarkan komposisi geokimia percontoh yang dipelajari.

#### Saran

Metode pemanfaatan XRF untuk pengukuran LTJ dapat dipertajam menggunakan analisis ICP-MS. Keterdapatan titanit dan malayait pada granit di Nudur mampu dikonfirmasi melalui studi petrografi.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Pusat Survei Geologi atas izin penggunaan data untuk publikasi ini. Kami sangat terbantu oleh PT Timah untuk masuk ke lokasi tambang di Nudur dan dalam menyelesaikan pekerjaan kami lainnya di Pulau Bangka. Ucapan terimakasih juga disampaikan kepada Dr. Purnama Sendjaja, S.T., M.T. atas bimbingannya mengenai geologi setempat serta Ir. Joko Subandrio, M.Si dan Verry Edi Setiawan, S.T. yang telah banyak membantu mengenai interpretasi geologis. Irfanny Agustiany S.Si., Citra Okta Hagia S.T., dan Indah Yuni Prasetyawati S.T. telah membantu dalam mengarahkan hasil uji laboratorium.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Ahmadi, E., Sereiratana, E. M., Rezan, S. A., Yeoh, F. Y., Ahmad Fauzi, M. N. dan Zhang, G. (2016) "Assessment of titanium carbide chlorination by statistical design," *Materials Science Forum*, 860, hal. 111–114. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.860.111.
- Ashraf, M. A., Maah, M. J. dan Yusoff, I. (2011) "Heavy metals accumulation in plants growing in ex tin mining catchment," International Journal of Environmental Science & Technology, 8(2), hal. 401–416. doi: 10.1007/BF03326227.
- Asmariani, Amriani dan Haslianti (2017) "Verifikasi metode uji lemak pakan buatan," FishtecH -Jurnal Teknologi Hasil Perikanan, 6(1), hal. 92–96.
- Chen, J., Wang, R., Zhu, J., Lu, J. dan Ma, D. (2013) "Multiple-aged granitoids and related tungsten-tin mineralization in the Nanling Range, South China," Science China Earth Sciences, 56(12), hal. 2045–2055. doi: 10.1007/s11430-013-4736-9.
- Cobbing, E. J. (2005) "Chapter 5 Granites," Geological Society, London, Memoirs, 31(1), hal. 54–62. doi: 10.1144/GSL.MEM.2005.031.01.05.
- Frierdich, A. J., Hasenmueller, E. A. dan Catalano, J. G. (2011) "Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems," *Chemical Geology*, 284(1–2), hal. 82–96. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.02.009.
- Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., Garcia-Tenorio, R. dan Vaca, F. (2014) "A review of the production cycle of titanium dioxide pigment," *Materials Sciences and Applications*, 05(07), hal. 441– 458. doi: 10.4236/msa.2014.57048.

- Hamzah, Y., Mardhiansyah, M. dan Firdaus, L. N. (2018) "Characterization of rare earth elements in tailing of ex-tin mining sands from Singkep Island, Indonesia," Aceh International Journal of Science and Technology, 7(2), hal. 131–137. doi: 10.13170/aijst.7.2.8622.
- Haq, M., Ahmad, N., Nasir, M., Jamal, Hafeez, M., Rafi, J., Zaidi, S. dan Haroon, W. (2018) "Carbon nanotubes (CNTs) in asphalt binder: Homogeneous dispersion and performance enhancement," *Applied Sciences*, 8(12), hal. 2651. doi: 10.3390/app8122651.
- Harmita (2004) "Petunjuk pelaksanaan validasi metode dan cara perhitungannya," Majalah Ilmu Kefarmasian, 1(3), hal. 117–135.
- Hunt, A. M. W., Dvoracek, D., Glascock, M. D. dan Speakman, R. J. (2015) "Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for three fireclay reference materials: č.137; č.138; and č.139," Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303(1), hal. 977–978. doi: 10.1007/s10967-014-3365-x.
- Irzon, R. (2015) "Contrasting two facies of Muncung Granite in Lingga Regency using major, trace, and rare earth element geochemistry," *Indonesian Journal on Geoscience*, 2(1), hal. 23–33. doi: 10.17014/ijog.2.1.23-33.
- Irzon, R. (2017) "Pengayaan logam berat Mn, Co, dan Cr pada laterit nikel di Kabupaten Konawe Utara, Provinsi Sulawesi Tenggara," *Buletin Sumber Daya Geolog*, 12(2), hal. 71–86. Tersedia pada: http://buletinsdg.geologi.esdm.go.id/index.ph p/bsdg/article/view/BSDG\_VOL\_12\_NO\_2\_2 017\_1.
- Irzon, R., Syafri, I., Hutabarat, J., Sendjaja, P. dan Permanadewi, S. (2018) "Heavy metals content and pollution in tin tailings from Singkep Island, Riau, Indonesia," *Sains Malaysiana*, 47(11), hal. 2609–2616. doi: 10.17576/jsm-2018-4711-03.
- Irzon, R., Kurnia, Sendjaja, P., Harisaputra, D. dan Baharuddin, B. (2019) "Pengaruh pelapukan terhadap kadar platina dan paladium nikel laterit Konawe Utara," *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara*, 15(2), hal. 97–108. doi: 10.30556/jtmb.Vol15.No2.2019.925.
- Irzon, R. dan Abdullah, B. (2016) "Geochemistry of Ophiolite Complex in North Konawe, Southeast Sulawesi," *EKSPLORIUM*, 37(2), hal. 101–114. doi: 10.17146/eksplorium.2016.37.2.2868.

- Irzon, R. dan Kurnia (2014) "Optimasi teknik fire assay dan kondisi kupelasi untuk memperoleh komposisi fluks terbaik pada analisis kadar emas," Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral, 15(1), hal. 55–62. Tersedia pada: http://jgsm.geologi.esdm.go.id/index.php/JGS M/article/view/70.
- Irzon, R. dan Kurnia (2015) "Bahan standar internal dengan matriks stream sediments dari sungai berair payau dan tawar di daerah Pangandaran dan sekitarnya," Jurnal Geologi dan Sumberdaya Mineral, 16(2), hal. 67–77.
- Irzon, R. dan Kurnia (2019) "Penajaman nilai acuan standar internal SS Pang 10 melalui uji banding laboratorium," *Jurnal Standardisas*, 21(2), hal. 125–134.
- Jonglertjunya, W. dan Rubcumintara, T. (2013) "Titanium and iron dissolutions from ilmenite by acid leaching and microbiological oxidation techniques," *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 8(3), hal. 323–330. doi: 10.1002/apj.1663.
- Kern, M., Möckel, R., Krause, J., Teichmann, J. dan Gutzmer, J. (2018) "Calculating the deportment of a fine-grained and compositionally complex Sn skarn with a modified approach for automated mineralogy," *Minerals Engineering*, 116, hal. 213–225. doi: 10.1016/j.mineng.2017.06.006.
- Lin, L., Hu, Z., Yang, L., Zhang, W., Liu, Y., Gao, S. dan Hu, S. (2014) "Determination of boron isotope compositions of geological materials by laser ablation MC-ICP-MS using newly designed high sensitivity skimmer and sample cones," *Chemical Geology*, 386, hal. 22–30. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.08.001.
- Margono, U., Supandjono, R. J. B. dan Partoyo, E. (1995) "Peta geologi lembar Bangka Selatan Sumatra." Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi, hal. 1.
- Miao, Q., Hu, L., Wang, G. dan Wang, E. (2011) "Fabrication of excellent mechanical properties AZ31 magnesium alloy sheets by conventional rolling and subsequent annealing," Materials Science and Engineering: A, 528(22-23), hal. 6694-6701. doi: 10.1016/j.msea.2011.05.023.
- Nadoll, P. dan Koenig, A. E. (2011) "LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(9), hal. 1872–1877. doi: 10.1039/c1ja10105f.

- Ng, S. W.-P., Whitehouse, M. J., Roselee, M. H., Teschner, C., Murtadha, S., Oliver, G. J. H., Ghani, A. A. dan Chang, S.-C. (2017) "Late Triassic granites from Bangka, Indonesia: A continuation of the Main Range granite province of the South-East Asian Tin Belt," *Journal of Asian Earth Sciences*, 138, hal. 548– 561. doi: 10.1016/j.jseaes.2017.03.002.
- Purwadi, I., van der Werff, H. dan Lievens, C. (2019) "Reflectance spectroscopy and geochemical analysis of rare earth element-bearing tailings: A case study of two abandoned tin mine sites in Bangka Island, Indonesia," *International Journal* of Applied Earth Observation and Geoinformation, 74, hal. 239–247. doi: 10.1016/j.jag.2018.09.006.
- Supriyatna, Y. I., Kambuna, B. N. H., Trinopiawan, K. dan Putra, P. A. (2019) "Pengaruh variasi waktu dan reduktor pada peleburan titanium dari terak timah menggunakan tungku busur listrik," *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara*, 15(3), hal. 189–199. doi: 10.30556/jtmb.Vol15.No3.2019.1041.
- Taufiq, A., Hutagaol, R. P. dan Pramono, U. (2011) "Metode alternatif analisis sulfur dalam solar dengan alat ICP-OES Optima 5300 Perkin Elmer," Jurnal Sains Natural Universitas Nusa Bangsa, 1(1), hal. 25–31.
- Ubide, T., McKenna, C. A., Chew, D. M. dan Kamber, B. S. (2015) "High-resolution LA-ICP-MS trace element mapping of igneous minerals: In search of magma histories," *Chemical Geology*, 409, hal. 157–168. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.05.020.
- Usman, E. (2016) "The geochemical characteristic of major element of granitoid of Natuna, Singkep, Bangka and Sibolga," *Bulletin of the Marine Geology*, 30(1), hal. 45. doi: 10.32693/bomg.30.1.2015.74.
- Wang, R. C., Xie, L., Chen, J., Yu, A., Wang, L., Lu, J. dan Zhu, J. (2013) "Tin-carrier minerals in metaluminous granites of the western Nanling Range (southern China): Constraints on processes of tin mineralization in oxidized granites," *Journal of Asian Earth Sciences*, 74, hal. 361–372. doi: 10.1016/j.jseaes.2012.11.029.
- Xie, L., Wang, R.-C., Chen, J. dan Zhu, J.-C. (2010) "Mineralogical evidence for magmatic and hydrothermal processes in the Qitianling oxidized tin-bearing granite (Hunan, South China): EMP and (MC)-LA-ICPMS investigations of three types of titanite," *Chemical Geology*, 276(1–2), hal. 53–68. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.05.020.