

## BAB III

### LANDASAN TEORI

#### 3.1 Pengertian Air Asam Tambang

Air Asam Tambang (AAT) disebut juga dengan *acid mine drainage* pada tambang batubara atau *acid rock drainage* pada tambang bijih, yang merupakan istilah umum untuk menyebutkan lindi, rembesan atau aliran yang telah dipengaruhi oleh oksidasi alamiah antara mineral sulfida yang terkandung dalam batuan dan terpapar langsung ke udara selama penambangan (Fajrin, 2011).

Air tambang terbagi menjadi beberapa tipe (Skousen and Ziemkiewics, 1996) yaitu :

1. Tipe I

Air tambang dengan alkalinitas yang rendah memiliki  $\text{pH} < 4,5$ , mengandung Fe, Al, Mn dan logam lain serta oksigen ataupun keasaman yang tinggi. Air dengan jenis ini disebut dengan AAT.

2. Tipe II

Air tambang dengan jumlah padatan terlarut atau *Total Dissolve Solid* (TDS) yang tinggi banyak mengandung besi ferro dan Mn tidak atau sedikit oksigen dengan  $\text{pH} > 6$ , jika teroksidasi  $\text{pH}$  akan turun dengan cepat menjadi tipe I.

3. Tipe III

Air tambang dengan TDS sedang sampai tinggi dengan kandungan besi ferro dan Mn yang rendah sampai sedang, tidak atau sedikit mengandung oksigen dengan  $\text{pH} > 6$ , dan alkalinitas lebih besar daripada keasaman, biasa disebut *alkaline mine drainage*. Jika teroksidasi, asam yang terbentuk

dari hasil hidrolisa dan presipitasi logam akan dinetralkan oleh alkalinitas yang terdapat dalam air.

4. Tipe IV

Air asam tambang yang ternetralkan memiliki  $\text{pH} > 6$ , dan kandungan TDS yang tinggi. Hidroksida logam belum terendapkan, pada kolam pengendap padatan akan mengendap dan membentuk air tipe V.

5. Tipe V

Air asam tambang yang ternetralkan  $\text{pH} > 6$  dan kandungan TDS yang tinggi. Setelah hidroksida logam mengendap di kolam pengendapan yang tertinggal di perairan umum hanyalah Ca, Mg, bikarbonat dan sulfat.

6. Tipe VI

Air tambang netral berasal dari tambang dengan kandungan sulfida yang sangat kecil dan kandungan karbonat dari rendah ke sedang. Umumnya netral dan DHL rendah ( $< 100 \mu\text{S}/\text{mm}$ ) serta alkalinitas dan keasaman yang hampir seimbang.

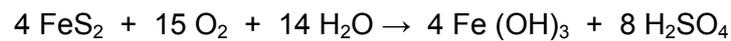
### 3.2 Proses Terbentuknya Air Asam Tambang

Sumber pembentukan AAT ialah mineral sulfida yang terkandung pada batuan. Kegiatan penggalian dan penimbunan memungkinkan mineral sulfida yang awalnya terkandung dalam batuan di bawah permukaan, menjadi terdedah (*exposed*) di udara terbuka dengan kondisi dimana terdapat air dan oksigen (sebagai faktor utama), yang menyebabkan terjadinya proses oksidasi dan menghasilkan air dengan kondisi asam (Gautama, 2014).

Terbentuknya AAT ditandai oleh pH yang rendah (1,5 - 4), konsentrasi logam terlarut yang tinggi (besi, aluminium, mangan, cadmium, tembaga, timbal, seng, arsenik dan merkuri), nilai *acidity* yang tinggi (50 – 1500 mg/L  $\text{CaCO}_3$ ), nilai

sulfat yang tinggi (500 – 10.000 mg/L), nilai salinitas (1 – 20 mS/cm) dan konsentrasi oksigen terlarut yang rendah.

Jika AAT keluar dari tempat terbentuknya dan keluar kelingkungan umum maka faktor lingkungan akan ikut terpengaruhi. Reaksi umum pembentukan AAT sebagai berikut :



*Pyrite Oxygen water yellowboy sulfuric acid*

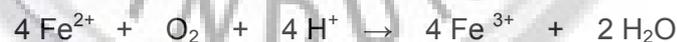
Reaksi tersebut dapat dirinci menjadi empat tahap :

1. Reaksi pertama adalah reaksi pelapukan dari pirit disertai proses oksidasi. Sulfur dioksidasi menjadi sulfat dan [Fe (II)] dilepaskan. Dari reaksi ini dihasilkan dua mol keasaman dari setiap mol pirit yang teroksidasi.



*Pyrite Oxygen Water Ferrous Iron Sulfate Acidity*

2. Reaksi kedua terjadi konversi dari [Fe(II)] menjadi [Fe(III)] yang mengkonsumsi satu mol keasaman. Laju reaksi lambat pada pH < 5 dan kondisi abiotik. Bakteri *thiobacillus* akan mempercepat proses oksidasi.



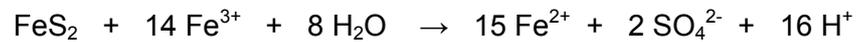
*Ferrous Iron Oxygen Acidity Ferric Iron Water*

3. Reaksi ketiga adalah hidrolisa dari besi. Hidrolisa adalah reaksi yang memisahkan molekul air. Tiga mol keasaman dihasilkan dari reaksi ini. Pembentukan presipitat (III) hidroksida tergantung pH, yaitu lebih banyak pada pH di atas 3,5.



*Ferric Iron Water Ferric Hydroxide Acidity  
(yellowboy)*

4. Reaksi keempat adalah oksidasi lanjutan dari pirit oleh [Fe(III)]. Ini adalah reaksi propagasi yang berlangsung sangat cepat dan akan berhenti jika pirit atau [Fe(III)] habis. Agen pengoksidasi dalam reaksi ini adalah [Fe(III)].



*Pyrite    Ferric Iron    Water    Ferrous Iron Sulfate    Acidity*

Reaksi di atas dapat dipercepat dengan hadirnya bakteri *Thiobacillus feroksidan*.

### 3.3 Sumber – Sumber Air Asam Tambang

Sumber – sumber air asam tambang antara lain berasal dari kegiatan berikut:

#### 1. Tambang Terbuka

Lapisan batuan akan terbuka sebagai akibat dari terkupasnya lapisan penutup, sehingga unsur sulfur yang terdapat dalam batuan sulfida akan mudah teroksidasi dan bila bereaksi dengan air dan oksigen akan membentuk AAT.

#### 2. Pengelolaan Batuan Buangan

Material yang banyak terdapat pada limbah kegiatan penambangan adalah batuan buangan (*waste rock*). Jumlah batuan buangan ini akan semakin meningkat dengan bertambahnya kegiatan penambangan. Sebagai akibatnya, batuan buangan yang banyak mengandung sulfur akan berhubungan langsung dengan udara terbuka membentuk senyawa sulfur oksida selanjutnya dengan adanya air akan membentuk AAT.

### 3. Penimbunan Batuan

Timbunan batuan yang berasal dari batuan sulfida dapat menghasilkan air asam tambang karena adanya kontak langsung dengan udara yang selanjutnya terjadi pelarutan akibat adanya air.

### 4. Pengolahan Limbah Tambang (*Tailing*)

Kandungan unsur sulfur di dalam *tailing* diketahui mempunyai potensi dalam membentuk AAT. Tetapi, pH dalam *tailing pond* ini biasanya sudah cukup tinggi, karena adanya penambahan kapur untuk menetralkan air limbah tersebut.

## 3.4 Faktor yang Mempengaruhi Pembentukan Air Asam Tambang

Pembentukan AAT dipengaruhi oleh beberapa faktor yang melibatkan proses kimia, fisika dan biologi yang sangat spesifik. Faktor - faktor tersebut dapat dibedakan menjadi 3 faktor yaitu primer, sekunder dan tersier. Selain itu juga dipengaruhi oleh faktor geologi yaitu faktor keterdapatan mineral sulfida pada lapisan batuan.

### 1. Faktor Primer

Faktor primer adalah faktor secara langsung berpengaruh pada pembentukan oksidan mineral sulfida yang meliputi : karakteristik fisik material, ketersediaan air untuk oksidasi dan transportasi serta ketersediaan oksigen. Selain itu temperatur, pH, kesetimbangan besi - ferri dan besi - ferro dan aktivitas mikrobiologi juga mempengaruhi.

### 2. Faktor Sekunder

Faktor sekunder akan mengalterasi produk oksidasi mineral sulfida. Faktor ini di antara lain adalah kehadiran mineral yang dapat menetralkan asam. Sampai saat ini karbonat masih satu - satunya mineral alkali yang secara

efektif dianggap dapat mengontrol dan mencegah pembentukan AAT. Meskipun mineral silikat seperti mika dan mineral lempung juga memiliki kemampuan menyerap asam tetapi dengan kapasitas yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan karbonat.

### 3. Faktor Tersier

Faktor tersier adalah kondisi fisik (material, topografi wilayah dan iklim) yang secara signifikan mempengaruhi proses oksidasi mineral sulfida potensi penyebarannya ke wilayah yang lebih luas. Pada faktor tersier ini hujan dan temperatur global merupakan faktor yang paling signifikan pengaruhnya.

### 3.5 Mineral - mineral Pembentuk Air Asam Tambang

Mineral – mineral yang terdapat pada batuan penutup di daerah pertambangan adalah kandungan sulfida alami, paling umum yaitu dalam bentuk pirit. Apabila mineral - mineral ini terkena oksigen dan air selama penambangan, maka akan mengalami oksidasi sehingga menghasilkan asam sulfat. AAT terbentuk ketika mineral - mineral sulfida dalam batuan muncul di permukaan pada kondisi oksidasi. Banyak tipe dari mineral sulfida, sulfida besi yang sering terdapat pada batubara yang didominasi pirit dan markasit.

Beberapa sulfida - sulfida logam yang dapat menyebabkan AAT dapat dilihat pada Tabel 3.1.

**Tabel 3.1**  
**Mineral Sulfida dan Pengoksidasi Utama dalam Pembentukan AAT**

No	Rumus Senyawa	Nama Senyawa
Mineral sulfida yang diketahui pembentuk asam dengan oksigen sebagai pengoksidasi		
1	FeS <sub>2</sub>	<i>Pyrite</i>
2	FeS <sub>2</sub>	<i>Marcasite</i>
3	Fe <sub>x</sub> S <sub>x</sub>	<i>Pyrrhotite</i>
4	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	<i>Bornit</i>

No	Rumus Senyawa	Nama Senyawa
5	FeAsS	<i>Arsenopirit</i>
6	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub> /Cu <sub>2</sub> SbS <sub>4</sub>	<i>Enargit/Famatinit</i>
7	(Cu,Fe,Zn) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> /(Cu,Fe,Zn) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	<i>Tennantit/tetrahedrit</i>
8	AsS	<i>Realgar</i>
9	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Orpiment</i>
10	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Stibnit</i>
Mineral Sulfida yang dapat membentuk asam dengan ion ferri sebagai pengoksidasi		
1	Semua mineral sulfida di atas	
2	Cu <sub>2</sub> S	<i>Chalcosite</i>
3	CuS	<i>Covellite</i>
4	Cu FeS <sub>2</sub>	<i>Chalcopyrite</i>
5	MoS <sub>2</sub>	<i>Molybdenite</i>
6	NiS	<i>Millerite</i>
7	PbS	<i>Galena</i>
8	ZnS	<i>Sphalerite</i>
9	HgS	<i>Cinnabar</i>
10	(Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	<i>Pentlandit</i>
11	CdS	<i>Greenockit</i>

Sumber : Gautama, Rudy Sayoga. 2014. *Pembentukan, Pengendalian, dan Pengelolaan Air Asam Tambang*. ITB. Bandung.

Ada tiga (3) jenis sulfida dalam air maupun air limbah yaitu :

1. Total sulfida : mencakup H<sub>2</sub>S, HS terlarut dan sulfida – sulfida logam tersuspensi yang dapat dihidrolisis dengan asam.
2. Sulfida terlarut : sulfida yang tertinggal setelah padatan tersuspensi dalam contoh air dihilangkan dengan cara fluktuasi maupun pengendapan.
3. H<sub>2</sub>S yang tidak terionisasi : H<sub>2</sub>S jenis ini dapat dihitung dari konsentrasi H<sub>2</sub>S terlarut, pH contoh air dan konstanta ionisasi H<sub>2</sub>S.

### 3.6 Uji Statik

Pada umumnya, *static test* dilakukan untuk mengkarakterisasikan batuan. Uji ini dirancang untuk menghitung neraca antara komponen pembentuk asam yaitu mineral sulfida dan komponen pengkonsumsi asam, utamanya mineral karbonat di dalam sampel batuan. Disebut uji statik karena uji ini tidak mempertimbangkan laju pembentuk dan penetral asam. Hasil dari uji statik meliputi beberapa parameter diantaranya : TS, pH Pasta, pH NAG, Nilai NAG (pH = 4,5 dan pH = 7), MPA, ANC dan NAPP. Tujuan dari hasil uji ini untuk mengetahui potensi atau tidaknya dalam menghasilkan asam (PAF / NAF) yang terjadi pada batuan. Mengacu pada SNI 6579 - 2011 : Uji Statik Pengidentifikasian Sumber Air Asam Tambang (Badan Standarisasi Nasional, 2011).

Prinsip pengujian sampel yang dikelompokkan sebagai uji statik adalah :

1. Sumber pembentuk asam adalah mineral sulfida
2. Jumlah asam yang dapat terbentuk didekati dari kandungan sulfur total dalam batuan.
3. Dalam batuan dapat saja terdapat mineral yang berpotensi menetralkan asam.
4. Pengujian dilakukan untuk menghitung total asam yang dapat terbentuk dari berbagai komponen di dalam batuan serta menghitung total penetral yang dapat terbentuk di dalam batuan. Pada dasarnya terdapat dua jenis uji untuk menentukan potensi pembentukan asam yaitu :
  - a. Potensi pembentuk asam melalui penentuan secara independen komponen yang dapat membangkitkan asam dan komponen yang dapat menetralkan asam. Uji komponen yang dapat membangkitkan asam adalah penentuan sulfur total (TS) dan sulfur sulfida. Sementara uji komponen yang dapat menetralkan asam dilakukan melalui uji kapasitas

penetral asam (ANC), prosedur uji ini disebut dengan perhitungan asam basa (ABA), yang tujuannya ialah untuk menentukan parameter potensi produksi asam bersih (NAPP), yang merupakan pendekatan secara teoritis yang digunakan sebagai indikator untuk mengelompokkan batuan yang berpotensi menghasilkan asam. Nilai NAPP adalah selisih antara potensial asam maksimum (MPA) dengan kapasitas penetral asam (ANC) dari batuan (Gautama, 2014).

$$\text{NAPP} = \text{MPA} - \text{ANC dalam satuan [kg H}_2\text{SO}_4\text{/ton batuan]} \quad (3.1)$$

Jika nilai NAPP negatif, maka kecil kemungkinan untuk batuan menghasilkan asam (NAF) dari waktu ke waktu. Begitu juga sebaliknya nilai NAPP positif, berarti besar kemungkinan untuk batuan menghasilkan asam (PAF).

- b. Potensi pembentuk asam dinyatakan dalam satu nilai yang digunakan untuk menggambarkan kemungkinan asam yang dibangkitkan atau pelepasan asam yang terkandung dalam sampel, yang termasuk ke dalam kelompok ini ialah pH pasta dan uji pembentukan asam netto (NAG). Hasil pengujian NAG umumnya memberikan hasil berbeda dari ABA. Perbedaan ini disebabkan pendekatan perhitungan yang berbeda, NAG diukur berdasarkan kereaktifan sulfur sulfida sedangkan NAPP pada hasil uji dengan ABA dihitung berdasarkan total sulfur, termasuk di dalamnya sulfur sulfida, sulfur organik dan sulfur sulfat tanpa mempertimbangkan reaktivitas dari kandungan sulfur pada sampel.

Berikut diskripsi singkat mengenai komponen – komponen hasil dari kedua pengujian tersebut,

a. Total Sulfur

Menghitung semua kandungan sulfur di dalam sampel melalui pemanasan pada suhu tinggi yang dialiri oksigen. Berdasarkan *leco Sulphur Analyzer*, sampel sebanyak 0,01 - 0,1 gram dipanaskan dengan suhu 1350 °C dalam tungku induksi sambil dialirkan oksigen kedalamnya. Selama pemanasan, akan dihasilkan sulfur dioksida dan diukur dengan menggunakan sistem deteksi (*infrared*). Kandungan sulfur total didekati dari jumlah sulfur dioksida yang dihasilkan tersebut.

b. Sulfur Sulfida

Sampel dilindikan di dalam larutan natrium karbonat hangat untuk mengkonversikan sulfat logam menjadi karbonat tidak larut dan sulfat larut. Residu yang dihasilkan dihilangkan dengan filtrasi dan residu sulfida dicuci dari larutan karbonat dan dianalisis dengan *leco analyzer*.

c. Potensial asam maksimum (MPA)

MPA adalah kemampuan bawaan batuan untuk membentuk asam, MPA dihitung berdasarkan stoikhiometri reaksi oksidasi sulfida dengan asumsi bahwa reaksi berlangsung secara sempurna. Dalam beberapa acuan, perhitungan potensial asam maksimum didasarkan pada analisis sulfur total dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{MPA} = \text{Total sulfur} \times 30,62 \text{ dalam satuan [kg H}_2\text{SO}_4\text{/ton batuan]} \quad (3.2)$$

Kandungan sulfur sebesar 1% pada batuan sebanyak 1 ton akan menghasilkan asam sulfat sebanyak 30,62 kg yang membutuhkan 31,25 kg CaCO<sub>3</sub> untuk menetralkannya. Mengacu pada SNI 13 – 3600 – 1994 : Penentuan Kadar Belerang Total Percontoh Batubara dengan Cara Pembakaran (Badan Standarisasi Nasional, 1994) / Oksidasi KBr, Br<sub>2</sub>

dan SNI 13 – 3481 – 1994 : Analisis Kadar Belerang Total Percontoh Batubara Cara Escha (Badan Standarisasi Nasional, 1994).

d. Kapasitas Penetral Asam (ANC)

ANC adalah kemampuan bawaan batuan untuk menetralkan asam dan umumnya karena kehadiran mineral karbonat. Kapasitas penetralan asam ditentukan dengan cara mereaksikan sampel batuan dengan asam hidroklorida (HCl) berlebih, pemanasan untuk menyempurnakan reaksi dan dititrasi dengan menggunakan natrium hidroksida (NaOH). Jumlah asam setara dengan NaOH yang dikonsumsi selama titrasi tersebut merupakan nilai ANC sampel batuan, nilai ANC setara dengan kg  $H_2SO_4$ /ton batuan. ANC juga dapat ditentukan dari *fizz rating* atau dengan melihat secara fisik reaksi yang terjadi berupa gelembung saat beberapa sampel batuan direaksikan dengan HCl (kira - kira 8%). Mengacu pada SNI 13 – 7170 – 2006 : Penentuan Kapasitas Penetralan Asam Untuk Material Tambang (Badan Standarisasi Nasional, 2006) yang mengadopsi Sobek (Sobek et al, 1978).

e. pH pasta

pH pasta mengindikasikan jumlah oksidasi alami yang telah terjadi pada sampel batuan. Uji ini dilakukan dengan mencampurkan bubuk sampel dengan air destilat (1 : 2) dan kemudian diukur nilai pHnya (Sobek et al, 1978) dan (AMIRA, 2002).

f. Pembentukan Asam Neto (NAG)

Uji NAG dilakukan dengan mereaksikan sampel batuan dengan oksidator kuat yaitu hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) untuk mengoksidasi semua mineral sulfida secara sempurna yang ada di dalam sampel batuan dengan cepat. Selama proses oksidasi tersebut pembentukan

dan penetralan asam terjadi secara bersamaan sehingga hasil akhir dari uji ini mempersentasikan jumlah bersih dari asam yang dihasilkan dari sampel batuan. Uji NAG ini dapat dilakukan dengan tiga (3) cara yaitu *single addition NAG test*, *sequencial NAG test* dan *kinetic NAG test*. *Single addition NAG test* dilakukan dengan mencampurkan sampel dengan  $H_2O_2$  dan oksida dibiarkan berlangsung selama sehari dan di hari berikutnya dipanaskan untuk mengoksidasi sisa mineral sulfida yang tidak bereaksi sebelumnya dan diukur pH nya setelah didinginkan. *Sequencial NAG test* dilakukan pada sampel batuan yang memiliki kadar sulfida tinggi yang tidak akan teroksidasi sempurna jika diuji dengan *single addition NAG test*. Prinsip dari uji ini sama dengan *single addition NAG test* yang dilakukan berulang - ulang hingga dianggap proses oksidasi sempurna dan tidak ada lagi kandungan sulfida didalam sampel. *Kinetic NAG test* dilakukan sama seperti *single addition NAG test* namun parameter yang diukur setelah proses oksidasi berlangsung bukan hanya pH larutan saja tetapi juga suhu dan daya hantar listrik. Tujuannya adalah untuk mengindikasikan proses oksidasi sulfida dan pembentukan asam selama pengujian. Berdasarkan tiga (3) cara uji NAG di atas, tahap selanjutnya yang dilakukan setelah pengukuran pH ialah mentitrasi larutan hingga mencapai pH 4,5 dan pH 7 dengan menggunakan larutan NaOH. Titrasi hingga pH 4,5 menunjukkan keasaman yang disebabkan oleh ion Fe, Al dan hidrogen secara umum. Keasaman tambahan pada titrasi pH 4,5 dan pH 7 menunjukkan logam terarut seperti Cu dan Zn. Mengacu pada SNI 13 – 6599 – 2001 : Tata Penentuan Pembentukan Asam Netto (Badan Standarisasi Nasional, 2001) dan mengadopsi dari

metode yang dikembangkan oleh *Environmental Geochemistry International* dari Australia (AMIRA, 2002).

Untuk penjelasan lebih lengkap mengenai pengujian statik di atas dapat dilihat pada Lampiran A - Prosedur Uji Statik. Hasil uji statik nantinya digunakan dalam penggolongan tipe batuan yaitu berdasarkan, pH NAG, nilai NAG dan nilai NAPP yang dapat dilihat pada Tabel 3.2 di bawah ini,

**Tabel 3.2**  
**Penggolongan Tipe Batuan pada Tambang Batubara**

No.	Golongan	Tipe Batuan	Keterangan
1.	I	NAF	pH NAG (PAN) lebih besar atau sama dengan 4,5 dan nilai NAPP (PPAN) negatif
2.	II	PAF kapasitas rendah	pH NAG (PAN) lebih kecil dari 4,5 dan nilai NAG (PAN) pada pH 4,5 kurang dari 5 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton; nilai NAPP (PPAN) ada dalam rentang 0 – 10 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton
3.	III	PAF kapasitas sedang	pH NAG (PAN) lebih kecil dari 4,5 dan nilai NAG (PAN) pada pH 4,5 lebih besar atau sama dengan 5 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton; nilai NAPP (PPAN) lebih besar atau sama dengan 10 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton
4.	IV	PAF kapasitas tinggi	pH NAG (PAN) lebih kecil dari 4,5 dan pH H <sub>2</sub> O sampel (1:2) lebih kecil dari 4,5, nilai NAG (PAN) pada pH 4,5 lebih besar atau sama dengan 5 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton; nilai NAPP (PPAN) lebih besar atau sama dengan 10 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> per ton

Sumber : Gautama, Rudy Sayoga. 2014. *Pembentukan, Pengendalian, dan Pengelolaan Air Asam Tambang*. ITB. Bandung.