

KARAKTERISTIK ENDAPAN FOSFAT BERDASARKAN X-RAY DIFFRACTION (STUDI KASUS GUA GIRIHARJO DAN GUA NGRANDU BEKAS PENAMBANGAN FOSFAT, KABUPATEN GUNUNGKIDUL PROPINSI DAERAH ISTIMEWA YOGYAKARTA)

Dessy Lestari Saptarini

*Politeknik Negeri Banjarmasin
dessyls@poliban.ac.id*

ABSTRACT

Gunungkidul Regency has lot of guano phosphate deposits. Guano phosphate deposits which have been mined are in Giriharjo cave in Panggang District and Ngrandu cave in Saptosari District. The mining activity of guano phosphate in the area is conducted simply and is very risky to the safety of mineworkers and landscape nature of kars because the cave ornaments fall into pieces effect due to improper planning. To avoid the problem it is important to know existing phosphate mineralogy characteristic effectively and not to interfere the condition of existing cave. Based on analysis of petrografi, X-Ray Difracton (characteristics of phosphate mineralization in Giriharjo cave and Ngrandu cave come from the accumulation of dissolved bat secretions which reacts with limestone in cave to produce calcium hydroxyapatite. While the abundant found Kaolinite are alumnium compositon are highly unlikely to be present in carbonate are vashegyte minerals that have structures analogous to kaolinite.

Keyword :*The characteristics of phosphate, X-Ray, Clay Mineral*

ABSTRAK

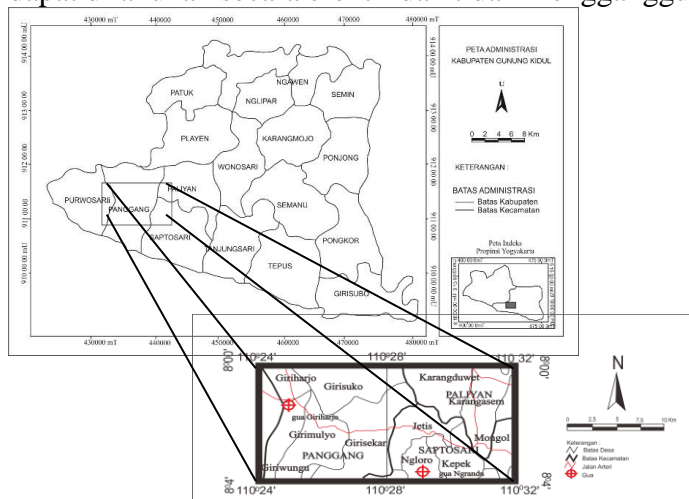
Daerah Kabupaten Gunungkidul memiliki banyak gua yang menghasilkan endapan fosfat dan guano. Endapan fosfat guano yang pernah dilakukan penambangan terdapat di Desa Giriharjo Kecamatan Panggang dan Gua Ngrandu Kecamatan Saptosari. Penambangan fosfat guano di daerah tersebut dilakukan secara sederhana yang sangat beresiko terhadap keselamatan penambang dan kelestarian bentang alam kars, karena ornamen-ornamen gua hancur akibat ketiadaan perencanaan yang tepat. Menghindari hal tersebut maka perlu diketahui karakteristik mineralogi fosfat yang ada secara efektif dan tidak mengganggu kondisi gua yang ada. Dengan analisis petrografi, dan X-Ray Difraksi (XRD), maka diinterpretasikan mineralogi fosfat dari kenampakan guamelalui contoh dilapangan. Dengan analisis X-Ray agar diketahui proses mineralisasi fosfat dalam menentukan karakteristik mineral fosfat pada gua-gua dari kondisi morfologi, geologi, serta batuan penyusunnya terutama mineral lempung yang dominan serta pembentuklainnya. Karakteristik mineralisasi fosfat di Gua Giriharjo dan Gua Ngrandu merupakan hasil reaksi antara batugamping dengan kotoran kelelawar yang ada pada gua-gua tersebut menghasilkan karbonat hidroksi apatit. Sedangkan ditemukannya kelimpahan kaolinit mengandung komposisi alumnium sangat tidak memungkinkan terbentuk pada batuan karbonat adalah mineralvashegyte yang memiliki struktur yang analog dengan kaolin.

Kata Kunci: Karakteristik fosfat, X-Ray, Mineral Lempung

PENDAHULUAN

Bahan galian fosfat ditemukan sebagai endapan fosfat guano, hasil dari endapan sejumlah kotoran kelelawar, kondisi karakteristiknya belum diketahui dengan kemungkinan kualitas fosfat yang baik karena pernah digunakan oleh masyarakat untuk penambangan rakyat. Deposit yang berasal dari sekresi burung dan kelelawar (*guano*) umumnya ditemukan dalam bentuk karbonat hidroksi apatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$). Mineral lain seperti kuarsa, kalsit, dan dolomit umumnya juga ditemukan dalam mineral apatit sebagai *secondary mineral* (Teddy dkk, 2009).

Endapan fosfat guano yang sudah mulai diusahakan oleh masyarakat setempat, dilaporkan oleh Kantor Pertambangan dan Energi Kabupaten Gunungkidul (2008) terdapat di Desa Giriharjo termasuk dalam Kecamatan Panggang. Penambangan fosfat guano di daerah tersebut dilakukan secara sederhana dengan cara mengambil endapan fosfat dan guano yang terkubur di dalam gua. Usaha tersebut sangat resiko selain terhadap keselamatan penambang juga terhadap kelestarian bentang alam kars yang ada, karena ornamen-ornamen gua akan menjadi hancur akibat penambangan yang dilakukan tanpa perencanaan yang tepat. Oleh karena itu penelitian ini dilakukan untuk mengetahui karakteristik mineralogi fosfat sehingga didapat model pembentukannya yang dapat membantu apabila dalam penambangan dan pengusahannya endapan fosfat dapat dilakukan secara efektif dan tidak mengganggu kondisi gua yang ada.



Gambar 1. Lokasi penelitian Gua Giriharjo dan Gua Ngrandu Kabupaten Gunungkidul (Saptarini, 2015)

Daerah penelitian masuk dalam morfologi Pegunungan Seribu dengan kenampakan khusus berupa topografi kars. Banyak ditemukan luweng atau gua yang merupakan penciri dari topografi kars. Lokasi penelitian merupakan kawasan perbukitan kars. Hal ini berdasarkan dari pengamatan lapangan disekitar lokasi penelitian dan studi literatur perbukitan kars ini tersebar luas dicirikan dengan bukit-bukit dengan ketinggian 50-75 m, bukit-bukit gamping tersebut umumnya berbentuk kerucut.

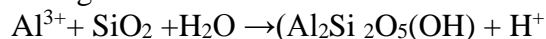
Endapan fosfat guano yang sudah mulai diusahakan oleh masyarakat setempat dilaporkan oleh Kantor Pertambangan dan Energi Kabupaten Gunungkidul (2008) terdapat di Desa Giriharjo (Kecamatan Panggang). Fosfat digolongkan sebagai mineral industri yang dikonsumsi dalam jumlah besar, tetapi cadangannya terbatas atau belum diketahui keberadaannya, serta keberadaannya berada di kawasan lindung kars. Penggalian fosfat guano di Giriharjo dilakukan secara terbuka, dan dilakukan dengan menggunakan peralatan sederhana seperti cangkul, linggis dan belencong.

METODOLOGI

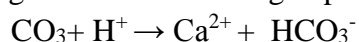
Penelitian yang dilakukan oleh Onac et al (2004) untuk mineral fosfat menggunakan metoda analisis mikroskop optik, difraksi sinar-X serbuk (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Inductively Coupled Plasma* (ICP). SEM dan ICP dapat mengetahui kandungan morfologi kimia mineral fosfat. Analisis XRD (*X-Ray Diffraction Analysis*) dilakukan untuk mengamati struktur kristal mineral, termasuk susunan atom, ukuran kristal dan pengotornya. Analisis XRD dapat digunakan untuk mengkarakterisasi fosfat dan kandungannya didalamnya serta dan mengidentifikasi jenis lempung yang ada dalam suatu conto. Dengan kondisi ciri-ciri dan karakteristik yang ada dapat diketahui untuk menetapkan faktor-faktor fisik dan kimia mengendalikan deposisinya

Dalam analisis difraksi sinar X (McConnel, 1974, dalam Onac, et al 2006) ditemukan *vasheigyte* merupakan salah satu kelompok mineral fosfat. Hal tersebut terlihat dari pola hasil difraksi sinar X diasumsikan bahwa antara *vasheigyte* dan kaolinit memiliki struktur yang analog. Menurut Onac (2006) hal tersebut dapat terjadi karena air yang mengalami perkolasi menjadikan guano menjadi asam kuat dan bereaksi dengan sedimen yang kaya akan lempung terletak di bawah membentuk *vasheigyte*. Dan dibawah lapisan terbentuk terdapat krandalit dan andrenalit.

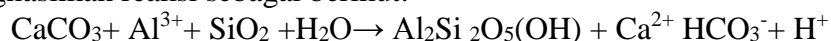
Menurut Banerjee dan Merino, 2001 diketahui bahwa salah satu sumber mineral lempung yang ada dalam gua kars adalah hasil dari pelapukan batugamping yang bereaksi dengan lempung yang ada dipermukaan yang berasal dari aktifitas eolian yang membawa debu lempung. Debu lempung tersebut mengalami pelarutan di bawa oleh air hujan dan airtanah masuk kedalam lapisan tanah. Kondisi tersebut memunculkan adanya pembentukan terra rossa yang merupakan penggantian batugamping oleh kaolinit. Perkembangan kaolinit tersebut berasal dari larutan Si, Al dan Fe yang berada dibawah zona erosi dengan reaksi sebagai berikut :



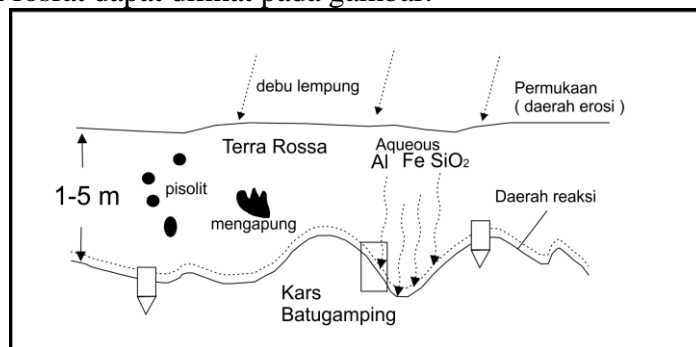
sedangkan kalsit dari batugamping yang ada akan menjadi :



Berdasarkan kondisi tersebut di peroleh reaksi antara kalsit dan kaolinit akan menghasilkan reaksi sebagai berikut:



dari reaksi tersebut apabila bereaksi dengan kotoran kelelawar sebagai sumber fosfat P_2O_5 maka akan menghasilkan endapan fosfat yang memiliki komposisi Al yang tinggi. Kemungkinan mineral fosfat yang akan dihasilkan berupa *vasheigyte* ($Al_{11}(PO_4)_9(OH)_6 \cdot 38H_2O$), krandalit ($CaAl_3 \cdot (PO_4)_2 \cdot (OH)_5 \cdot H_2O$) dan tarakanit ($(K \cdot NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH) \cdot 9H_2O$). Kondisi pembentukan mineral lempung yang ada pada endapan fosfat dapat dilihat pada gambar.



Gambar .2 Skema profil yang menunjukkan lempung terra rossa yang berhubungan dengan dasar batuan dasar batugamping kars. Terra rossa terikat oleh adanya reaksi dengan batuan dasar dan permukaan erosi yang berada dibagian atas. Reaksi tersebut terdiri dari oksida besi pisolit dan batugamping insitu yang mengambang sebagai asal indikator dari terra rossa autigenik. Al, Si dan Fe yang mengandung air sebagai hasil dari pelarutan debu lempung asal eolian di permukaan dan meresap kebawah menggantikan bidang yang mengontrol adanya pertumbuhan autegenik terra rossa. Posisi daerah reaksi tersebut ditunjukkan pada gambar yang berbentuk persegi panjang. (Banerjee dan Merino, 2001 dalam Saptarini, 2015).

Dalam penelitian ini, digunakan delapan conto untuk analisis XRD jenis bulk yang merupakan 6 conto lempung dari kenampakan horison atau lapisan fosfat guano yang didapat dilapangan dan 2 conto guano segar. Conto tersebut terdiri 3 conto horison lempung dan 1 conto guano segar masing-masing pada Gua Giriharjo dan Gua Ngrandu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Daerah penelitian berlokasi di 2 buah gua yang ada di Kabupaten Gunung Kidul yang terletak pada 2 kecamatan yang saling berbatasan. Dalam identifikasi mineral yang tidak dapat diidentifikasi dengan menggunakan mikroskop terutama jenis mineral lempung maka dilakukan dengan analisis Difraksi sinar X. Analisis XRD ini dilakukan dengan menggunakan conto yang dianalisis secara *bulk* untuk menentukan mineral lempung yang ada. Dari 8 conto yang ada 4 conto dari Gua Giriharjo dan 4 conto dari Gua Ngrandu. Masing-masing digunakan 1 conto guano fosfat analisis XRD yang telah dilakukan yaitu menggunakan alat merk Rigaku Multiflex : *X-Ray Deffractometer* dengan radiasi $CuK\alpha$ (dengan 40 kV dan 20 mA), dengan 1° divergence slit dan 1° (atau $\frac{1}{2}^\circ$) *receiving slit* dan *graphite monochrometer*. Hasil analisis pada *random powder mounts* dapat diperoleh pada kisaran 2° sampai 65° , dengan interval $0.02^\circ, 2^\circ$ dalam waktu 1 detik. Hasil

oriented clay mounts diperoleh hasil analisis dengan kisaran 2° sampai 30° dengan interval $0,02^\circ,20$ tiap detik.

Analisis yang dilakukan pada conto yang diambil akan dibandingkan antara hasil analisa XRD dua gua yang ada untuk mendapatkan kehadiran mineral-mineral yang menunjukkan kondisi mineral fosfat. Berdasarkan data analisis XRD diperoleh karbonat apatit adalah mineral lempung fosfat yang dominan. Sedangkan kaolinit merupakan jenis mineral lempung yang terdapat di semua conto, hal tersebut mengindikasi hasil dari reaksi mineral lempung dengan batuan sekitarnya. (Gambar 3 dan 4)

Berikut ini adalah mineral-mineral yang hadir dalam analisa XRD yang dilakukan pada conto-conto yang diambil dari Gua Giriharjo dan Gua Ngrandu:

Tabel 1. Kehadiran ineral dalam analisa XRD

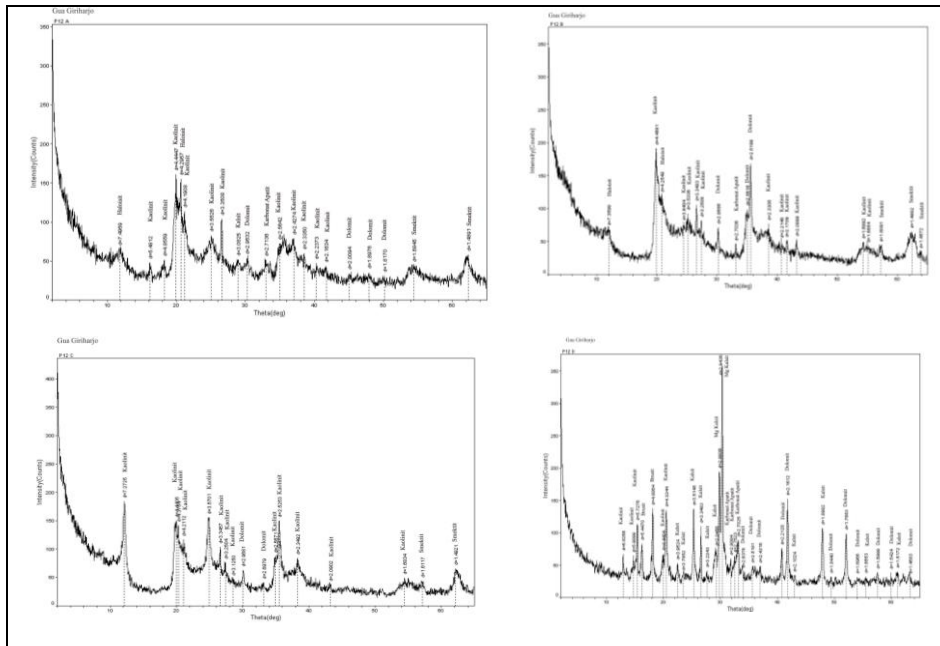
No	Mineral	Conto yang dianalisis							
		P12A	P12B	P12C	P12D	P22A	P22B	P22C	P22D
1.	Haloisit	√	√	X	X	√	X	X	√
2.	Kaolinit	√	√	√	√	√	√	√	√
3.	Brusit	X	X	X	√	X	√	X	√
4.	Kalsit	√	X	√	√	X	√	√	√
5.	Karbonat Apatit	√	√	X	√	√	√	√	√
6.	Smektit	X	√	√	X	√	X	X	X
7.	Dolomit	√	√	√	√	√	X	√	X
8.	Serisit	X	X	X	X	X	√	X	X

Keterangan : simbol √ menunjukkan mineral hadir dalam conto, simbol X mineral tidak hadir dalam conto

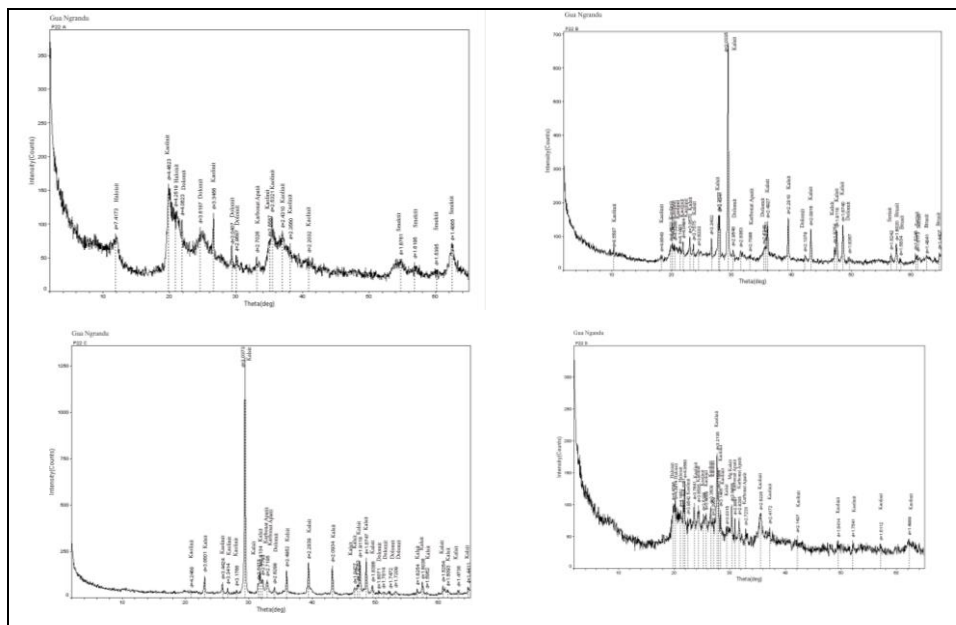
Karakteristik mineralogi lempung endapan fosfat dapat diketahui dari analisis XRD menunjukkan adanya mineral berukuran lempung dari endapan fosfat serta mineral lempung lainnya yang merupakan hasil reaksi dengan batuan samping didalam gua tersebut. Hasil analisa XRD diperoleh komposisi mineralnya sebagian besar terdiri dari karbonat apatit yang merupakan salah satu jenis mineral fosfat dan pembentuk endapan fosfat. Mineral lain yang melimpah adalah kalsit dan dolomit yang menunjukkan adanya pencampuran antara batuan dinding batugamping dengan kotoran kelelawar kemudian terjadi reaksi dengan kotoran yang menghasilkan endapan fosfat. Sedangkan ditemukannya kelimpahan kaolinit yang sangat tidak memungkinkan terdapat dalam endapan gua yang bereaksi dengan batuan karbonat. Kaolinit yang mengandung komposisi alumnium sangat tidak memungkinkan terbentuk pada batuan karbonat. Kenampakan mineral fosfat yang kemungkinan menyerupai atau sama seperti kaolinit yang dikenal dengan mineral *vashegyte* yang memiliki struktur yang analog dengan kaolin. Hal tersebut dapat terjadi adanya reaksi antara batugamping dengan kotoran kelelawar akan menghasilkan mineral lempung.

Selain ada faktor lain baik adanya reaksi dengan permukaan ataupun kondisi gua yang memungkinkan terbentuknya mineral lempung yang memiliki kandungan aluminium. Kandungan aluminium pada mineral lempung yang ada

selain akan menghasilkan *vashegyte* juga dapat ditemukan mineral krandalit dan taraknit jenis mineral fosfat lainnya yang juga memiliki kandungan aluminium. Kandungan tersebut terjadi karena adanya interaksi antara endapan fosfat dengan mineral lempung baik dipermukaan ataupun di dalam gua yang masuk baik karena erosi permukaan atau dibawa oleh air meteorik atau air tanah.

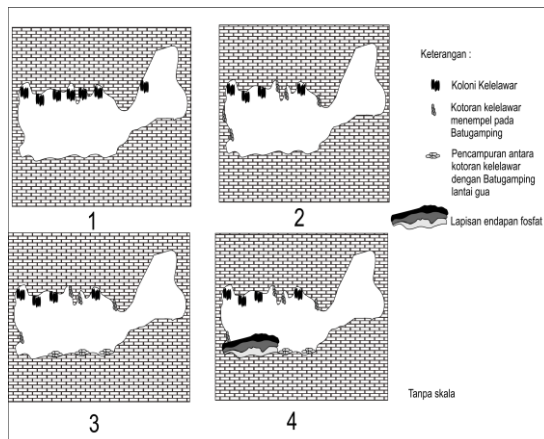


Gambar. 3 Hasil XRD Gua Giriharjo dengan kenampakan dominan karbonat apatit serta mineral lempung kaolin disetiap conto



Gambar. 4 Hasil XRD Gua Ngarandu dengan kenampakan dominan karbonat apatit serta mineral lempung kaolin disetiap conto

Reaksi dengan batuan samping dalam pembentukan mineral fosfat menghasilkan endapan fosfat dengan kondisi adanya batuan dasar berupa batugamping terumbu jenis batugamping krisatalin yang merupakan batuan atap, dinding dan lantai gua. Batugamping bertindak sebagai batuan yang bereaksi dengan kotoran kelelawar dalam gua. Disamping ada batuan yang lain yang berinteraksi sehingga terbentuk material yang lain.



Gambar 5. Model pembentukan endapan fosfat yang ditunjukkan dengan urutan pembentukan berdasarkan urutan angka yang ada. Diawali dengan dihuninya gua oleh koloni kelelawar(1), selanjutnya adanya reaksi antara kotoran kelelawar dengan batuan samping yaitu batugamping kristalin yang ada di atap dan dinding gua(2), selanjutnya dihasilkannya endapan fosfat yang kemudian setelah mengalami erosi dan gaya gravitasi akan jatuh ke lantai gua membentuk endapan fosfat dan guano(3). Endapan fosfat yang masih menempel di dinding dan atap gua akan membentuk endapan fosfat di ornamen gua, sedangkan kotoran kelelawar segar akan membentuk guano segar, selain itu adanya reaksi antara guano segar dan batuan pada dasar gua juga akan membentuk endapan fosfat yang selanjutnya akan membentuk lapisan-lapisan yang ada pada daerah penelitian(4).(Saptarini, 2015)

Adanya komposisi aluminium yang tinggi menunjukkan adanya interaksi dengan mineral lempung dengan banyaknya kelimpahan kaolinit dengan berbagai kemungkinan berupa adanya erosi permukaan yang terbawa oleh aliran airtanah atau meteorik ke dalam gua, adanya reaksi zona erosi pada terra rossa yang merupakan hasil pelapukan batugamping yang masuk ke dalam gua atau pun kontaminasi dengan kondisi di luar gua karena bentuk maupun adanya slope gua yang memungkinkan tertumpuknya koluvium dari permukaan.

Data X Ray menunjukkan kelimpahan mineral lempung berupa karbonat karbonat hidroksi apatit. Dari kondisi di lapangan diperoleh bahwa fosfat guano terbentuk dari kotoran kelelawar yang menumpuk di dasar gua, yang kemudian mengalami pembusukan dan bereaksi dengan batugamping yang berasal dari dinding dan atap gua. Hasil presipitasi dari larutan antara kotoran kelelawar dengan batugamping tersebut akan menghasilkan endapan fosfat. Sedangkan mineral lempung lainnya akan terbentuk dari lempung dan serpih yang mudah ditembus air ditemukan pada di lantai gua hasil dari reaksi yang ada. Pengendapan yang terjadi merupakan sumber fosfat akumulasi sisa-sisa biologis (misalnya, koprolit atau jenis kalsium fosfat murni, plankton, sisa-sisa ikan) akan membentuk endapan fosfat terjadinya upwelling, menyebabkan terjadinya peningkatan pH (peningkatan alkalinitas) disertai dengan penurunan tekanan parsial CO₂ dan

akhirnya terjadinya pengendapan fosfat. Dalam hal ini pH tidak diperhitungkan karena lebih fokus pada pembentukan mineral fosfat beserta komposisinya.

Adanya mekanisme untuk diagenesis kimia dalam deposisi endapan yang menghasilkan pembentukan mineral autigenik, degradasi kelelawar guano dan hidrologi setempat. Hal tersebut terjadi karena adanya proses deposisi guano yang berada dalam gua dan kondisi endapan sedimen yang ada secara langsung dibawah lapisan guano, sehingga akan terbentuk mineral autigenik terjadi dalam kondisi asam dalam puluhan tahun. Pengendapan mineral fosfat dari hasil reaksi antara P segar yang kaya akan larutan guano dan aluminium yang berasal dari lapisan lempung pada lantai gua akan membentuk mineral *vasheyite* yang kenampakkan dalam defraksi sinar X berupa kaolinit yang memiliki struktur yang analog. Adanya kandungan aluminium yang menghasilkan mineral lempung menunjukkan adanya interaksi antara mineral fosfat dengan mineral lempung yang ada didalam gua. Kondisi tersebut karena adanya pengaruh erosi, pelapukan serta aliran airtanah atau air yang mengalir dalam gua tersebut.

KESIMPULAN

Karakteristik mineralisasi fosfat di Gua Giriharjo dan Gua Ngrandu merupakan hasil reaksi antara batugamping dengan kotoran kelelawar yang ada pada gua-gua tersebut menghasilkan karbonat hidroksi apatit. Sedangkan ditemukannya kelimpahan kaolinit mengandung komposisi alumnum sangat tidak memungkinkan terbentuk pada batuan karbonat adalah mineral *vashegyte* yang memiliki struktur yang analog dengan kaolin.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih juga di tujukan kepada Dr. I Wayan Warmada, dan Dr. Agung Harijokoserta semua pihak yang terlibat yang tidak bisa disebutkan satu persatu.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2002, *Laporan Akhir Penyusunan Database Potensi Bahan Galian di Kabupaten Gunungkidul*, Dinas Perekonomian Pemerintah Kabupaten Gunungkidul.
- Anonim, 2003, *Pemetaan Detail Bahan Galian Kaolin di Desa Karang Sari, Kecamatan Semin, Kabupaten Gunungkidul*, Dinas Perekonomian Pemerintah Kabupaten Gunungkidul Kerjasama dengan Jurusan Teknik Geologi, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah mada.
- Anonim, 2008, *Laporan Akhir Penyusunan Zonasi Tata Ruang Wilayah Pertambangan Kabupaten Gunungkidul*, Dinas Perekonomian Pemerintah Kabupaten Gunungkidul.
- Anonim, 2010, *Penyusunan Peta Usulan Rencana Wilayah Pertambangan Kabupaten Gunungkidul*, kerjasama Dinas Pekerjaan Umum, Perumahan dan Energi Sumberdaya Mineral Pemerintah Provinsi Daerah Istimewa Yogyakarta dengan CV. Bhangun Kharsa Raharja.

- Asosiasi Pertambangan Indonesia, 1992, *Pengantar Pertambangan Indonesia*, ISBN 979-8012-66-6, Jakarta.
- Banerje., A., and Merino., E., 2011, *Terra Rossa Genesis by Reeplacement of Limestone by Kaolinite III. Dynamic Quantitative Model*, *The journal of Geology*, The univercity of Chicago Press, Chicago.
- Chatterjee, K.,K., 2009, *Uses of Industrial Minerals, Rocks, and Freshwater*, Nova Science Publisher, Inc, New york.
- Ciullo, P.A., 1996, *Industrial Minerals and their uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 632 hal
- Ford D., and Williams P., 2007, *Karst Hydrology and Geomorfology*, JohnWiley and sonss, Ltd, England, 562 hal
- Forti, M.C., Melfi, A., J., Astolfo, R. and Fosties, A., 2000, *Rainfall chemistry composition in two ecosystem in the norteastern Brazilian Amazon(Amapa State)*, *Journal of Geophysical Reseach* 105; doi 10.1029/2000jd900235;issn 0148-0227
- Gross, R., S., Berna, F., Karkanias, P., and Weiner, S., 2004, *Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites*, *Journal of Archaeological Science* 31, Elseveir, hal1259-1272.
- Hartono, G.,2010, *Peran paleovolkanisme dalam tataaan produk batuan Gunung Api Tersier Di Gunung Gajahmungkur, Wonogiri Jawa Tengah*, Program Pascasarjana Universitas Padjajaran, Bandung.
- Lowenstam H.A., Weiner S., 1989, *On biomineralization*. Oxford University Press, UK.
- Lindgren., W.,1938, *Mineral Deposite*, McGraw Hill Book Company.Inc, New York.
- Kasno, A., Rochayati, S., dan Prastyo, B., H., 2009, *Deposit Penyebaran dan Karakteristik Fosfat Alam*, dalam Buku Fosfat Alam Pemanfaatan fosfat alam yang digunakan langsung sebagai pupuk sumber P, Balai Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian, Bogor, hal 1-25.
- Kensuke., N, 2007, *Biomineralization II Topics in Current Chemistry*,Spinger BerlinHeidelberg, New York.
- Mann S., 2001, *Biomineralization: Principles and concepts in bioinorganic material chemistry*. Oxford University Press, UK.
- McDonald & Partners, 1984, *Greater yogyakarta ground water resources study*, Vol. 3nd Groundwater Goverment of the Republic of Indonesia, Ministry of Public Works, Directorate General of Water Resources Development, Ground Water Development Project. Internal Report.
- Miko. Slobodan, Kuhta. Mladen, Kapelj. Sanja, 2001, *Bat Guano Influence on the Geochemistry of Cave Sediments from Modric Cave*, Croatia, *Speleology Journal*, Brazil.
- Niarti, D , 2012, *Penentuan Jenis Mineral Magnetik Guano dari gua Solek dan gua dengan Menggunakan Metode X-Ray Difrraction(XRD) Kecamatan Lareh Sago Halaban kabupaten Lima Puluh Kota*, UNP, Padang
- Onac, B., P., Zaharia, L., Kearns, J., and Veres, D., 2006, *Vashegyite from Gaura cu Muscă Cave (Locvei Mountains, Romania) a new and rare phosphate*

- occurrence, International Journal of Speleology, 35 (2), 67-73. Bologna, Itali.*
- Prasetyadi, C., 2007, *Evolusi Tektonik Paleogen Jawa Bagian Timur*. Program Studi Teknik Geologi, Institut Teknologi Bandung
- Rahardjo, W., Sukandarrumidi & Rosidi, H. M. D., 1995, *Peta Geologi Lembar Yogyakarta*, skala 1:100.000, Edisi kedua, Direktorat Geologi, Departemen Pertambangan, Bandung.
- Rollinson, H., 1993, *Using Geochemical Data : Evaluation. Presentation, Interpretation*, Longman Group, UK, 351 hal.
- Roman, S. Mconselo ., Rivadeneyra, M. A., Vasconselos C., McKenzie, J., 2007, *Biom mineralization of Carbonates and Phosphate by Moderately halophilic Bacteria*, Federation of European Microbiological Societies, Blackwell Publishing Ltd. Swiss.
- Saptarini, Dessy., L., 2015, *Karakteristik Mineralisasi Endapan fosfat di Gua Giri harjo dan Gua Nngrandu Kabupaten Gunungkidul Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta*, UGM, Tidak dipublikasikan
- Simkiss K., Wilbur K., 1989, *Biom mineralization: Cell biology and mineral deposition*, Academic Press, USA
- Sikazwe, O., and Waele., B, de, 2004, *Assesment of Quality and Reserves of Bat Guano at Chipongwe and Kapongo Caves near Lusaka as Fertiliser Material*, UNZA Journal of Science and Technology Special Edition, University of Zambia, UNZA Press. Zambia.
- Suhala., Supriatna & M. Arifin, 1997, *Bahan Galian Industri*, Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral, Bandung.
- Surono, B. Toha, dan Sudarno I., 1992, *Peta Geologi lembar Surakarta-Giritontro, Jawa, skala 1:100.000*. Direktorat Geologi, Departemen Pertambangan, Bandung.
- Teddy, M., S., Rochayati, S., dan Rachman, A., 2009, *Pemanfaatan fosfat alam di tinjau dari aspek lingkungan*, dalam buku fosfat alam pemanfaatan fosfat alam yang digunakan langsung sebagai pupuk sumber P, Balai Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian, Bogor, hal 124-14.
- Weiner and Dove, 2003, *Biom mineralization, Review in mineralogy and geochemistry vilume 54*, Mineralogical Society of America Geochemical Society, Washington DC.
- Wicander., R, and Monroe., J., S., 2009, *The changing earth evolution geology and evolution*, Fifth ed, Brooks/Cole Cengage Learning, Nelson Education LTD , Canada. 793 hal.
- Van Bemmelen, R.W. 1949. *The Geology of Indonesia. Volume IA*. Martinus Nijhof, The Hague, Belanda
- Van, Straaten, P., 2002., *Rock for crop*, Anglomineral of sub Saharan South Africa, ICRAF, Univercity of Guelph, Canada. 338 Hal