

# LUMPUR HITAM TANAH RAWA HUTAN MANGROVE KARANGSONG (KABUPATEN INDRAMAYU): KOMPOSISI KIMIA DAN TRANSFORMASI FASA YANG DIHASILKAN MELALUI PENANGANAN SECARA TERMAL

## *BLACK MUD FROM KARANGSONG (INDRAMAYU REGENCY) MANGROVE FOREST: CHEMICAL COMPOSITION AND PHASE TRANSFORMATIONS PRODUCED BY THERMAL TREATMENT*

Dede Suhendar<sup>1\*</sup>, Esti Sundari<sup>1</sup>, Asep Supriadin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati, Jl. A.H. Nasution No. 105, Bandung.

**ABSTRAK** Penelitian ini dilakukan untuk menyelidiki kandungan unsur dan transformasi mineral-mineral utama lumpur hitam dari tanah rawa hutan *mangrove* Karangsong, Kabupaten Indramayu, Jawa Barat. Sampel lumpur hitam kering diberi perlakuan secara termal dan bertahap pada kisaran suhu 120 - 1000 °C. Kandungan mineral dan transformasinya kemudian dianalisis dengan metode difraksi serbuk sinar-X. Kandungan unsur-unsur berat sebelum dan sesudah perlakuan ditentukan dengan menggunakan metode fluoresensi sinar-X, sedangkan unsur-unsur yang lebih ringannya ditentukan berdasarkan interpretasi pola pergeseran spektrum FTIR. Berdasarkan tiga analisis dan karakterisasi, sampel lumpur mengandung unsur utama O, Si, Al, Fe, Cl, Na, S,

dan Mg, dan sisanya masing-masing kurang dari 1% adalah K, Ca, Ti, P, Mn, V, Zn, Cr, Br, Rb, Cu, Ni, Ga, Y, dan Sc. Kehadiran unsur C dan N dideteksi secara kualitatif melalui pola spektrum inframerah. Fase yang terdeteksi pada sampel awal terutama meliputi kuarsa, hastingsit, halloisit, dan albit. Dua fase lainnya yang terdeteksi adalah pirit dan sfalerit. Dengan memperhatikan kandungan kimia dan transformasi mineral-mineralnya, lingkungan abiotik hutan *mangrove* menyimpan banyak informasi kimia yang berharga dalam memahami kemungkinan reaksi-reaksi katalisis di dalamnya sepanjang waktu geologi.

**Kata kunci:** lumpur hitam, rawa hutan mangrove, transformasi fase, penanganan termal.

**ABSTRACT** This research was to investigate the content of elements and transformation of the minerals of black mud samples from mangrove forest marshland, Karangsong, Indramayu Regency, West Java. The dried black mud sample was treated gradually in the temperature ranges of 120 - 1000 °C. The mineral contents and their transformations were then examined by the X-ray powder diffraction method. The content of heavy elements before and after the treatment was determined using the X-ray fluorescence method, while the light elements was determined based on the interpretation of the FTIR spectrum shift patterns. The three analyses and characterizations indicate that the mud samples contained the main elements of O, Si, Al, Fe, Cl, Na, S, and Mg. The remaining of less than 1% contained K, Ca, Ti, P, Mn, V, Zn, Cr, Br, Rb, Cu, Ni, Ga, Y, and Sc. The presence of C and N elements were detected

---

Naskah masuk : 12 Agustus 2017  
Naskah direvisi : 8 Mei 2018  
Naskah diterima : 8 Mei 2019

---

**Dede Suhendar**

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi,  
Universitas Islam Negeri Sunan Gunung Djati, Jl. A.H.  
Nasution No. 105, Bandung.

qualitatively through the infrared spectrum patterns. The phases detected in the initial sample mainly include quartz, hastingsite, halloysite, and albite. The other two phases detected were pyrite and sphalerite. Given the elements and transformation of such minerals, the abiotic environment of mangrove forests holds much valuable chemical information in understanding the possibility of catalysis reactions in them over geologic time.

**Keywords** : black mud, mangrove forest, phase transformation, thermal treatment.

## PENDAHULUAN

Pada beberapa puluh tahun terakhir, terdapat pergeseran cara pandang saintis terhadap lumpur, dari hanya sekedar hasil proses alamiah tergenangnya tanah dalam waktu yang lama sampai ditemukan potensinya untuk perawatan kulit atau terapi beberapa macam penyakit (Khiari, et al., 2014). Adanya mineral-mineral tanah liat merupakan penciri spesifik dari lumpur meskipun di dalamnya tercampur dengan pasir maupun zat-zat organik seperti humus. Sementara itu, mineral-mineral tanah liat sendiri sudah tidak diragukan aplikasinya dalam penanganan masalah limbah, produk-produk barang keramik, dan bahan-bahan bangunan. Beberapa jenis mineral tanah liat telah diaplikasikan juga untuk obat-obatan (Gomes & Silva, 2007).

Beberapa mineral tanah liat saat ini sudah diketahui memiliki sifat katalis untuk reaksi bahan-bahan organik (Adams & McCabe, 2006). Dengan muatan kerangka struktur lapisan-lapisannya yang negatif, mineral-mineral tanah liat dapat menyediakan kondisi reaksi katalisis asam jika permukaannya mengabsorpsi proton-proton, satu jenis kondisi yang umum diperlukan dalam reaksi katalisis zat-zat organik (Nagendrappa, 2011). Demikian juga struktur mineral-mineral tanah liat dapat menjadi pendukung dapat ditanamkannya katalis-katalis logam, dalam bentuk kation maupun atom-atom netralnya (Gil et al., 2011).

Kandungan mineral-mineral tanah liat merupakan ciri umum yang ditemukan dalam lumpur (Zhou & Keeling, 2013). Mudahnya mineral-mineral tanah liat melarut dan segera tersuspensi memudahkan ditemukannya dalam perairan-perairan dangkal. Lingkungan yang terendam air menyediakan tempat vegetasi dan pembusukan

bahan-bahan organik, sehingga lumpur hitam dapat menjadi penciri dari keberadaan mineral-mineral tanah liat sekaligus tempat pelapukan bahan-bahan organik (Chai et al., 2007 dan Laird et al., 2008). Salah satu jenis lingkungan yang memungkinkan menyediakan kondisi tersebut adalah hutan *mangrove* (Cuadros et al., 2017).

Pentingnya penelitian-penelitian terkait mineral-mineral tanah liat dapat pula dikaitkan dengan teori asal mula kehidupan di bumi (Cairns-Smith, 1965 dan Hashizume, 2012) dan beberapa penelitian menguatkannya dengan sejumlah eksperimen terkait (Hansma, 2013, (Pucci et al., 2010, Zhou et al., 2017, dan Yang et al., 2013). Meskipun tidak sepopuler teori-teori lainnya, keberadaan dan sifat tanah liat merupakan hal yang logis bagi munculnya dinamika reaksi-reaksi katalisis zat-zat organik (Eusterhues et al., 2003). Kerangka lapisan-lapisan aluminosilikat tanah liat menyediakan tempat bagi semua spesi kimia terlarut, baik dari golongan logam maupun non-logam, baik ion-ion monoatom maupun poliatom (Sposito, 2008). Demikian juga agregat-agregat tanah liat menjadi tempat melekatnya zat-zat organik dari bagian-bagian tanaman yang mengalami pelapukan secara aerobik maupun anaerobik (Mortland, 1970).

Perubahan-perubahan suhu dan tekanan sepanjang sejarah dan waktu geologi memungkinkan adanya dinamika keberadaan dan transformasi mineral-mineral tanah liat (Savage & Liu, 2015), termasuk perubahan suhu akibat perubahan iklim global, adanya lahar dari letusan gunung berapi maupun adanya sumber-sumber air panas. Oleh karena itu, keberadaan mineral-mineral tanah liat dalam lumpur hitam menarik untuk dikaji lebih lanjut berkaitan dengan transformasi-transformasinya dalam rentang suhu mulai hilangnya air sampai suhu pemanasan yang memungkinkan terjadinya keramik. Perlunya suhu pemanasan sampai terbentuknya keramik dapat membantu pemahaman dari peranan tanah liat bagi kemunculan vegetasi lumut dalam produk-produk gerabah, seperti pada genting (Radeka et al., 2007 dan Gazulla et al. 2011).

Lumpur hitam cukup banyak terdapat dalam area-area tanah rawa vegetasi *mangrove*. Vegetasi *mangrove* bukan hanya berguna bagi perlindungan abrasi pantai, namun juga memiliki informasi mengenai kandungan mineral-mineral tanah liat dan kandungan unsur-unsur non-

organiknya dalam lingkungan biosfer. Warna dari lumpur hitam maupun tanah liat belum dapat disimpulkan untuk semua kasus keberadaannya, dapat berasal dari sulfida (Nissenbaum et al., 2012), karbon hitam (Chai, et al., 2007 dan Laird et al., 2008), maupun zat-zat organik humus (Laird et al., 2008 dan Benites et al., 2005). Dengan demikian sangat menarik diteliti tentang keberadaan tanah liat, sumber warna, unsur-unsur yang terdapat di dalamnya, bersamaan dengan pemahaman terjadinya transformasi antar fasa-fasa aluminosilikat yang tergolong mineral-mineral tanah liat sepanjang penanganannya secara termal pada rentang suhu 120 – 1000 °C. Salah satu sumber lumpur hitam yang menarik untuk diteliti adalah lumpur yang terdapat di areal tanah rawa hutan *mangrove* di pantai Karangsong yang berada dalam wilayah administratif Kabupaten Indramayu, Jawa Barat.

### LOKASI PENELITIAN

Sampel lumpur hitam diambil dari hutan *mangrove* yang berlokasi di Desa Karangsong, Kabupaten Indramayu. Lumpur hitam diambil dari tiga zona hutan air payau yang terdekat ke daratan, yakni dari zona yang ditumbuhi nipah sampai zona yang ditumbuhi *mangrove*. Pada setiap zona, diambil sampel tanahnya dari 6 titik masing-masing pada kedalaman 30 cm dari atas lumpur yang tergenang oleh air payau dengan jarak dari titik satu ke titik yang lainnya sejauh 6 m. Sampel diambil secara manual langsung dengan menggunakan tangan dan dimasukkan ke dalam botol air minum kemasan yang telah dibersihkan. Selanjutnya sampel-sampel dari zona pertama diberi label A1 - A6, zona kedua dengan B1 - B6, dan zona ketiga dengan C1 - C6.

### METODE

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lumpur hitam dan air demineral. Alat-alat yang digunakan meliputi botol semprot, gelas erlenmeyer 500 mL, gelas ukur 100 mL, gelas kimia 250 mL, gelas kimia 500 mL, *magnetic stirrer*, corong Buchner dan penghisap, *tang crush*, pipet tetes, batang pengaduk, *mortar* dan *stamper*, spatula, loyang, ayakan 80 mesh, cawan porselen, desikator, oven, *furnace*, neraca analitik dan kertas saring.

Sampel-sampel A1 – A6, B1 – B6, dan C1 – C6 dikeringkan di bawah sinar matahari langsung selama beberapa hari dan dilanjutkan pada suhu 40

°C selama 2 hari. Sampel-sampel yang telah kering tersebut dibersihkan dari daun, batu dan ranting, kemudian digerus sampai menjadi butiran-butiran kecil, dan diayak dengan ayakan 80 mesh. Sampel-sampel hasil pengayakan selanjutnya dicampurkan dengan air demineral sampai terendam semuanya, kemudian diaduk selama 2 jam, disaring, kemudian dipanaskan pada suhu 40 °C selama 4 hari. Padatan kering sampel-sampel A1 – A6 digerus kembali dan dihomogenkan secara manual dalam botol polipropilena dengan perbandingan berat yang sama dengan berat total 90 g dan selanjutnya diberi label A. Hal tersebut dilakukan untuk sampel-sampel B1 – B6 dan C1 – C6 yang selanjutnya berturut-turut diberi label B dan C. Masing-masing sampel dengan label A, B, dan C selanjutnya dipanaskan secara bertahap pada suhu 120 – 1000 °C selama 6 jam pada tiap tahap suhu pemanasan. Tiap selesai pemanasan pada masing-masing suhu, sampel dikeluarkan dari oven, didinginkan dalam desikator selama 3 jam, ditimbang, dan diambil sebanyak 5 – 10 g untuk keperluan karakterisasi. Sampel sisa karakterisasi dicampurkan kembali dengan sampel asalnya dan diberi perlakuan pemanasan selanjutnya.

Sampel-sampel A, B, dan C hasil tiap tahap pemanasan dianalisis kandungan fasa-fasanya dengan metode difraksi sinar-X (Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer) dan pola-pola vibrasi ikatan kimianya dengan menggunakan FTIR (pellet KBr, Prestige 21 Shimadzu). Analisis unsur-unsur dilakukan terhadap sampel-sampel yang dipanaskan pada suhu 120 dan 1000 °C dengan metode fluoresensi sinar-X (Spectrometer ARL 9900 Thermo Scientific) dengan menggunakan perekat sampel mikrokristal selulosa.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Secara umum, perlakuan pengeringan pada tahap preparasi sampel menghasilkan perubahan warna yang drastis, dari warna hitam ketika sampel masih basah menjadi abu-abu setelah mengalami pengeringan seperti tanah liat kering pada umumnya (Gambar 1). Pemanasan secara bertahap dengan suhu 120 – 1000 °C menghasilkan perubahan warna sampel, dimulai dengan warna abu-abu pada sampel hasil pengeringan sampai dipanaskan pada suhu 120 °C, kemudian menjadi hitam pada suhu 230 °C dan berkurang intensitas warna hitamnya pada



**Sampel tanah lumpur hitam dari hutan mangrove Pantai Karangsong, Indramayu**      **Hasil penjemuran dan pengeringan pada 40 °C**



**Hasil penggerusan**      **Hasil pengayakan**

Gambar 1 Tampilan salah satu sampel tanah lumpur hitam dan setelah penjemuran dan pengeringan, penggerusan, dan pengayakan.

suhu 340 °C. Pada pemanasan dengan suhu 450 – 890 °C, warna sampel mengalami perubahan menjadi merah yang intensitasnya makin meningkat seiring kenaikan suhu pemanasan, namun kembali menjadi lebih pudar pada suhu 1000 °C (Gambar 2).

Kandungan unsur lumpur hitam secara umum selain oksigen yang terdeteksi melalui analisis fluoresensi sinar-X (XRF) didominasi silikon, aluminium, dan besi. Unsur-unsur dengan atom-atom cukup besar lainnya (memiliki nomor atom lebih dari 10) dapat terdeteksi kadarnya dengan metode ini, sementara untuk unsur-unsur dengan ukuran atom-atomnya yang lebih kecil dapat ditinjau secara umum dari hasil penguapan dan kalsinasi yang rinciannya dapat dilihat pada Tabel 1. Dengan metode XRF, pengurangan kadar unsur-unsur ringan hasil penguapan air dan kalsinasi dinyatakan dalam kadar LOI.

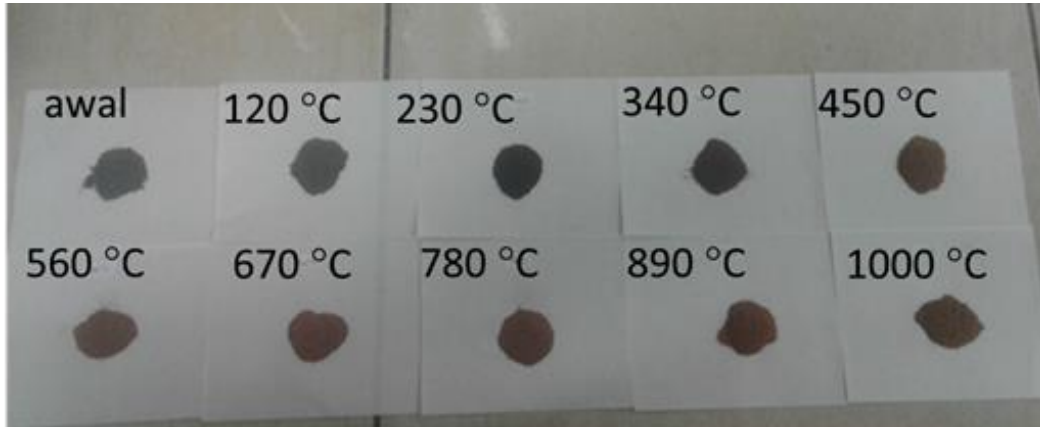
Bagaimanapun juga pemeriksaan kadar unsur-unsur dalam lumpur hitam terkait juga dengan komposisi dan perubahan fasa-fasa mineralnya.

Dari analisis difraksi sinar-X pada sampel kering lumpur hitam terdeteksi keberadaan fasa kuarsa, mineral-mineral tanah liat (hastingsit dan halloisit), mineral-mineral aluminosilikat lainnya, mineral besi sulfida (pirit) dan besi-seng sulfida (sfalerit). Sedangkan hasil pemanasan secara bertahap menimbulkan sejumlah transformasi ataupun dekomposisi, terutama mineral-mineral aluminosilikat dan tanah liat, pirit, dan sfalerit, seperti yang ditunjukkan pada perubahan-perubahan pola difraksi sinar-X pada Gambar 3. Hasil penetapan fasa berdasarkan pola difraktogram sinar-X cukup sejalan dengan kandungan unsur-unsur utamanya (Tabel 1).

Perlakuan pemanasan secara bertahap dapat membantu memahami kadar unsur-unsur ringan ini yang selanjutnya disajikan pada Tabel 2. Maksimum kandungan air dalam sampel lumpur hitam kering 4,6535% berat kering sampel hasil penjemuran dan pengeringan pada suhu 40 °C. Total berat air dan LOI sampel lumpur hitam kering adalah 19,6429%, berdasarkan

berkurangnya berat sampel hasil pemanasan secara bertahap sampai 780 °C. Lebih dari suhu ini (780 – 1000 °C) sampel tidak mengalami penurunan berat lagi, bahkan mengalami peningkatan sekitar 0,5366%.

Keberadaan komponen-komponen LOI dapat diperkirakan dari perubahan pola spektrum FTIR seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Berdasarkan hasil pemeriksaan spektroskopi FTIR, terdeteksi keberadaan ikatan O-H yang

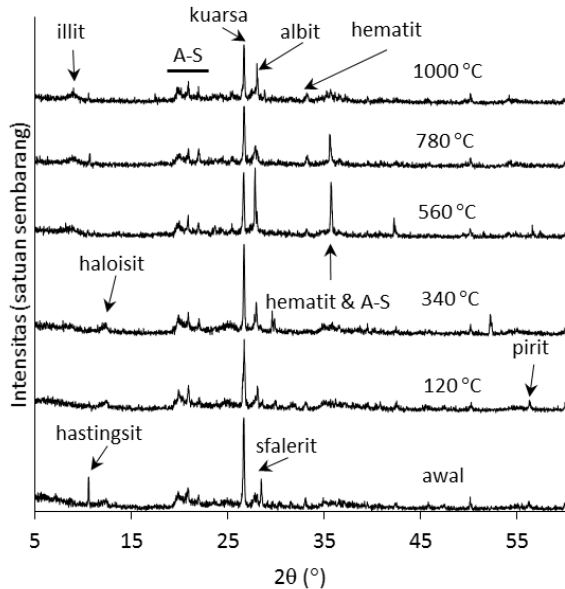


Gambar 2. Tampilan sampel awal dan hasil pemanasannya secara bertahap pada 120 – 1000 °C.

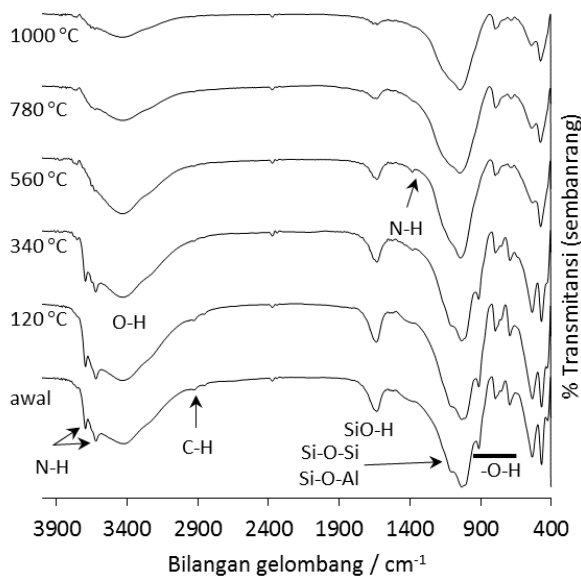
Tabel 1. Kadar unsur-unsur dalam lumpur hitam yang terdeteksi dengan metode XRF.

Unsur-unsur yang mengalami kenaikan kadar				Unsur-unsur yang mengalami penurunan kadar			
Unsur	Kadar unsur hasil pemanasan		Kenaikan (%)	Unsur	Kadar unsur hasil pemanasan		Penurunan (%)
	Pada 120 °C	Pada 1000 °C			Pada 120 °C	Pada 1000 °C	
Si	18,63	22,93	23,08	Cl	2,46	td	100,00
Al	10,47	13,34	27,41	Na	2,00	1,56	22,00
Fe	6,16	7,36	19,48	S <sub>x</sub>	1,01	0,629	37,72
Mg	1,50	1,76	17,33	Br	0,0059	td	100,00
K	0,933	1,110	18,97	<i>LOI</i>	17,79	4,37	75,44
Ca	0,87	1,02	17,24				
Ti	0,478	0,567	18,62				
P <sub>x</sub>	0,099	0,122	23,23				
Mn	0,0809	0,0947	17,06				
V	0,0169	0,0222	31,36				
Zn	0,0119	0,0124	4,20				
Cr	0,0100	0,0132	32,00				
Rb	0,0048	0,0051	6,25				
Cu	0,0045	0,0059	31,11				
Ni	0,0031	0,0041	32,26				
Ga	0,0023	0,0027	17,39				
Y	0,0023	0,0027	17,39				
Sc	td	0,0023	td				

memungkinkan adanya air dan gugus-gugus hidroksil berdasarkan vibrasi pada bilangan gelombang sekitar 3400 – 3800  $\text{cm}^{-1}$  dan 700 – 900  $\text{cm}^{-1}$ , zat organik dengan adanya vibrasi pada



Gambar 3. Perubahan pola difraktogram sinar-X lumpur hitam yang telah dikeringkan (awal) seiring hasil penanganannya pada 120 – 1000 °C. Keterangan: A-S = aluminosilikat yang belum dapat dikonfirmasi fasanya.



Gambar 4. Perubahan pola spektrum FTIR lumpur hitam hasil pemanasan bertahap pada suhu 120 – 1000 °C.

Tabel 2. Perubahan kadar LOI pada lumpur hitam seiring peningkatan suhu.

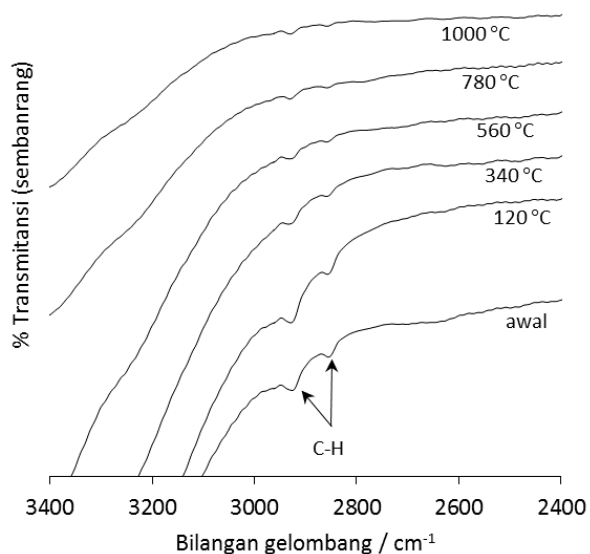
Suhu (°C)	Perubahan LOI (%)	
	Per tahap	Total
120	4,6535	
230	5,1196	
340	2,1333	
450	3,3326	19,6429
560	2,3394	
670	0,9644	
780	1,1001	
890	-0,2669	-0,5366
1000	-0,2697	

sekitar 2900  $\text{cm}^{-1}$  dan N-H pada sekitar 1400 dan 3800  $\text{cm}^{-1}$ .

Adanya vibrasi-vibrasi ini menunjukkan adanya air dan LOI pada sampel awal, dan lengkap ketiadaannya dengan jelas untuk C-H pada suhu penanganan 560 – 780 °C N-H pada suhu 780 °C.

Perubahan pola dan transmitansi mineral-mineral menunjukkan makin melandainya puncak-puncak vibrasi seiring hasil perlakuan suhu yang meningkat. Mineral-mineral utama yang cukup terdeteksi keberadaannya dari spektra FTIR namun tidak dapat dibedakan antar fasanya adalah berdasarkan keberadaan vibrasi-vibrasi SiO-H dan Si-O-Si/Si-O-Al yang secara berturut-turut pada sekitar bilangan gelombang 1000 dan 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Berdasarkan analisis XRD (Gambar 3), ketiga vibrasi ikatan tersebut berasal dari fasa kuarsa, mineral-mineral tanah liat, albit, dan aluminosilikat selanjutnya. Makin melandainya puncak-puncak vibrasi seiring peningkatan suhu terutama menunjukkan makin berkurangnya kadar air dan zat organik karena makin menuju dominasi karakteristik ikatan-ikatannya yang hanya berasal dari kimiawi silika dan aluminosilikat.

Informasi komposisi kimia dan transformasi mineral-mineral dalam lumpur hitam yang diambil dari areal hutan mangrove memiliki arti sangat penting karena menyangkut banyak bidang keilmuan maupun pemahaman aplikasinya. Sistem yang membentuk lumpur hitam dari hutan mangrove mewakili kandungan tanah secara umum, tersedianya unsur-unsur makro dan mikro, keberadaan air yang cukup



Gambar 5. Pola spektrum FTIR yang menunjukkan makin hilangnya zat organik yang ditandai makin melemahnya makin landainya puncak vibrasi regang C-H pada sekitar bilangan gelombang 2800 – 3000 cm<sup>-1</sup>.

yang merupakan medium kontak antar unsur-unsur dan senyawa-senyawa yang terkandung di dalamnya, serta keberadaan tanah liat yang hanya dapat terjadi jika kondisi tanah cukup tergenang dalam waktu yang cukup lama.

Tanaman *mangrove* yang merupakan pelindung abrasi pantai menyimpan banyak informasi penting adanya interaksi zat organik, unsur-unsur makro, tanah liat, pasir dan kemudahan kontak karena kecukupan air. Siklus unsur-unsur antara sistem biotik dan abiotik tersedia dan terjadi secara terus-menerus. Siklus-siklusnya termasuk siklus hidrologi, karbon, nitrogen, oksigen, silikon, aluminium, dan unsur-unsur makro maupun mikro lainnya. Dengan demikian, lumpur hitam dan hutan *mangrove* merupakan miniatur sistem ekologi karena adanya kelengkapan lingkungan hidrosfer, litosfer, biosfer, dan atmosfer yang proporsional. Dapat dikatakan demikian karena ia merupakan pertemuan daratan (litosfer) dengan perairan (hidrosfer), menghasilkan produsen (*mangrove*) yang menginisiasi terjadinya ekosistem paling komprehensif (ditinjau dari lingkungan abiotik yang mendukung, keberadaan produsen, konsumen, dan pengurai).

Kandungan unsur-unsur makro terdeteksi lengkap seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, hasil interpretasi mineral-mineral dari difraksi sinar-X (Gambar 3), kandungan LOI dari data penimbangan sampel (Tabel 2) dan spektroskopi FTIR (Gambar 4). Dari hasil pemeriksaan XRF, beberapa unsur makro dan mikro penting berkaitan dengan kehadiran ekosistem hutan *mangrove* telah terdeteksi yang diurutkan berdasarkan kadarnya, yakni Fe, Cl, Na, Mg, S, K, Ca, P, V, dan Zn. Keberadaan unsur-unsur makro lain seperti H, C, dan N terdeteksi melalui interpretasi spektrum FTIR (Gambar 4). Keberadaan unsur S, selain dengan XRF, juga terdeteksi dari interpretasi fasa mineral berdasarkan pola difraktogram sinar-X (Gambar 1), yakni kehadiran pirit (besi sulfida) dan sfalerit (besi-seng sulfida).

Keberadaan unsur C organik terdeteksi pada spektrum FTIR (bilangan gelombang sekitar 2900 cm<sup>-1</sup>) dan perilaku senyawa organik dalam kalsinasi sampel yang lengkap terdekomposisi dalam rentang 120 – 780 °C. Terdeteksinya keberadaan unsur karbon organik juga sejalan dengan tampilan dari sampel yang telah mengalami pemanasan pada 120 – 230 °C, dari warna abu-abu sampai terjadi warna hitam yang dominan. Terjadinya penghitaman sampel merupakan gejala karbonisasi bahan-bahan organik, secara perlahan mengalami pembakaran maupun dekomposisi pada pemanasan, diiringi dengan makin hilangnya puncak vibrasi C-H dalam spektroskopi FTIR pada bilangan sekitar 2800 - 3000 cm<sup>-1</sup> (Gambar 5). Tidak seperti C organik yang sangat lemah puncaknya, keberadaan unsur N organik sangat mudah terdeteksi, yakni ditunjukkan dua puncak tajam 3600 – 3700 cm<sup>-1</sup>, yakni dari zat organik yang memiliki gugus amina primer. Unsur N dalam bentuk amonium terdeteksi pula dengan kemunculan puncak yang lemah pada sekitar 1400 cm<sup>-1</sup> (Gambar 4).

Berdasarkan Tabel 1, secara umum kadar unsur-unsur dalam sampel mengalami kenaikan seiring kenaikan suhu pemanasan. Kenaikan kadar tersebut diakibatkan makin berkurangnya air (sampai suhu 120 °C) dan zat organik. Adanya penurunan kadar Na dan Cl sebagai NaCl sesuai dengan literatur, garam ini mengalami dekomposisi pada suhu sekitar 800 – 900 °C (Guthrie & Nance, 1931). Penurunan kadar Br

juga memungkinkan, karena garam-garam alkali bromida terdekomposisi dalam suhu yang jauh lebih rendah, mulai dari 115 °C (Ahtee et al., 1970). Hilangnya sebagian besar unsur S pada pemanasan 120 – 1000 °C dapat diprediksi bahwa unsur S yang terkandung dalam sampel lumpur hitam sebagian besar berada dalam bentuk senyawa organik, dan hanya sebagian kecil yang berasal dari sulfida-sulfida anorganik. Zat organik belerang mulai terdekomposisi pada suhu sekitar 160 °C (Plano et al., 2009), sementara dalam bentuk sulfidanya (misalnya pirit atau sfalerit) mulai terdekomposisi pada lebih dari 1000 °C (Cheng et al., 2003).

Kandungan dua unsur dominan seperti Si dan Al berkaitan sangat erat dengan kandungan kuarsa, terjadinya transformasi mineral-mineral tanah liat, dan mineral-mineral aluminosilikat lainnya. Berdasarkan pola difraktogram sinar-X pada Gambar 3, pemanasan pada rentang suhu 120 – 1000 °C telah menyebabkan transformasi paling nyata pada mineral-mineral tanah liat. Tahap-tahap transformasi tersebut dapat dilihat dari fasa yang diperoleh pada setiap tahap pemanasan pada Tabel 3.

Berdasarkan literatur, mineral-mineral aluminosilikat, termasuk mineral-mineral tanah liat, dapat mengalami transformasi menjadi

aluminosilikat lainnya atau polimorf silika dengan adanya perubahan iklim dan suhu (Eberl, 1984, Mirabella & Egli, 2003, Metwally & Chesnokov, 2012). Pada penelitian ini, mineral-mineral tanah liat, aluminosilikat, dan silika.

mengalami transformasi-transformasi juga yang dapat ditelusuri dari perubahan pola difraksi sinar-X. Berdasarkan hasil interpretasi pola difraktogram sinar-X pada Tabel 3, dapat dijelaskan bahwa mineral-mineral tanah liat dalam lumpur hitam mengalami beberapa rangkaian transformasi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Sebagian kuarsa bertransformasi pada suhu 560 °C, menjadi sumber silika bagi terbentuknya albit dan aluminosilikat yang belum diketahui fasanya, berdasarkan penurunan intensitas puncak simbol A-S) yang belum diketahui fasanya pada 35,76°.

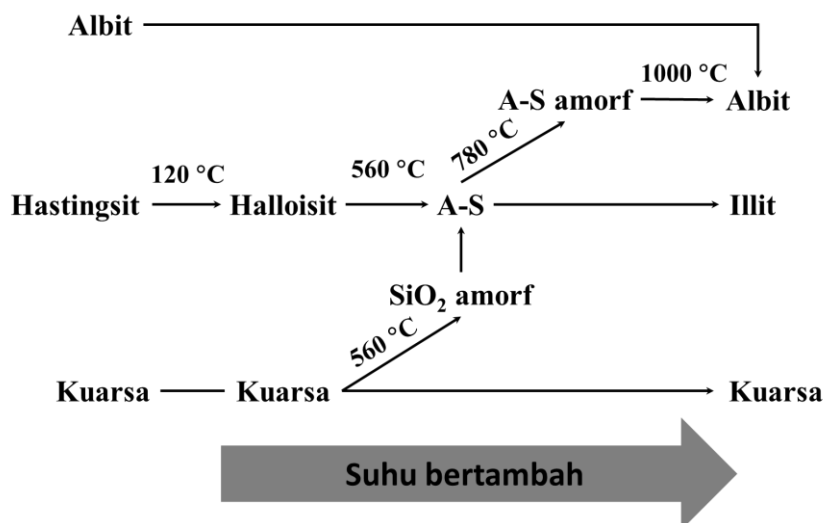
Transformasi antar aluminosilikat merupakan gejala yang umum terjadi dalam perlakuan suhu (Insley & Ewell, 1935, Aoyagi & Kazama, 1980, Serra et al., 2013, Alver et al., 2016). Adanya perubahan sebagian kuarsa menjadi silika amorf memungkinkan dengan adanya hidroksida yang dimiliki oleh halloisit ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Yang sangat menarik dari rangkaian proses-proses itu terdapat hasil akhir terbentuknya illit dan adanya ketahanan albit yang stabil sampai suhu 1000 °C.

Tabel 3. Interpretasi transformasi mineral-mineral yang terdeteksi.

Suhu / °C	Keberadaan fasa	Transformasi yang terjadi*	Suhu terjadinya transformasi
Awal	Kuarsa, sfalerit, pirit, halloisit, hastingsit, albit		
120	Kuarsa, halloisit, pirit, sfalerit, albit,	Hastingsit → halloisit	40 – 340 °C
340	Kuarsa, halloisit, albit		
560	Kuarsa, illit, hematit, albit, A-S	Halloisit+SiO <sub>2</sub> (amorf)→ A-S Pirit → hematit	340 – 560 °C
780	Kuarsa, illit, hematit, albit	A-S → A-S(amorf) A-S → illit	560 – 780 °C
1000	Kuarsa, hematit, illit, albit	A-S(amorf) → Albit	780 – 1000 °C

Keterangan: \* Interpretasi terjadinya transformasi berdasarkan hilang/berkurangnya satu fasa dan muncul/bertambahnya fasa lainnya berdasarkan hilang/berkurangnya dan muncul/bertambahnya intensitas puncak-puncak difraksi sinar-X dari fasa-fasa yang terdeteksi hasil perlakuan kenaikan suhu pada sampel lumpur hitam seperti yang terlihat pada Gambar 3.





Gambar 6. Skema rangkaian transformasi yang diajukan dari mineral-mineral yang mengandung silikon dan aluminium dalam lumpur hitam pada rentang suhu 120 – 1000 °C dalam penelitian ini.

Illit masuk pada kategori mineral tanah liat, namun volumenya tidak berekspansi dalam keberadaan air. Mineral-mineral tanah liat sudah diketahui sejak lama memiliki keaktifan sebagai katalis bagi sebagian besar sintesis dan jenis-jenis reaksi organik (Adams & McCabe, 2006). Sementara albit merupakan mineral aluminosilikat plagioklas-felspar yang memiliki satuan-satuan kerangka  $TO_4$  yang mirip dengan zeolit alam, sehingga membentuk sistem kerangka yang berpori, tidak mengherankan jika albit dapat menjadi bagian proses zeolitisasi. Albit merupakan bagian dari serangkaian transformasi zeolit menuju plagioklas (Liou et al., 1991). Albit dapat menjadi prekursor pembentukan zeolit dengan keberadaan silikat dan keadaan basa (Lothenbach et al., 2017).

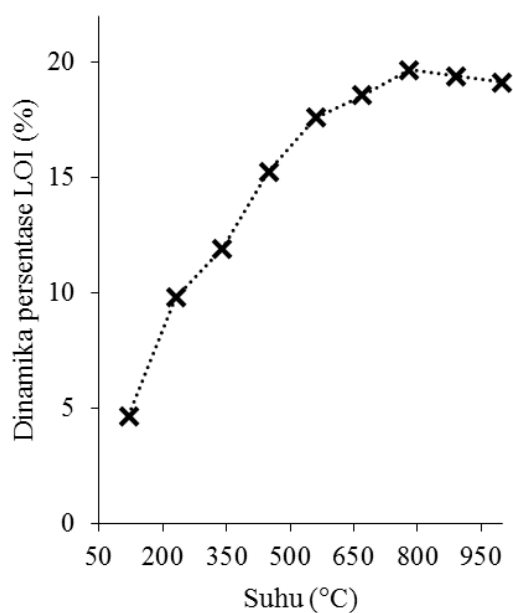
Mineral-mineral aluminosilikat yang terdeteksi pada sampel awal adalah hastingsit, halloisit dan albit. Hastingsit tidak masuk pada kategori mineral tanah liat karena hanya merupakan mineral aluminosilikat rantai rangkap dua, sehingga hanya cocok disebut sebagai geopolimer. Karena merupakan polimer, hastingsit cocok untuk prekursor sintesis bagi sebagian produk-produk aluminosilikat untuk berbagai kepentingan, melalui depolimerisasi dengan menggunakan mineraliser seperti basa hidroksida. Dalam penelitian ini terdeteksi hastingsit bertransformasi menjadi halloisit (Gambar 6), salah satu mineral tanah liat.

Dari pembahasan di atas dapat dipahami bahwa lumpur hitam dari hutan *mangrove* secara alamiah mengandung tanah liat dan bahan-bahan pembentuk mineral-mineral tanah liat. Lumpur hitam juga mengandung albit, bahan berpori yang mirip zeolit dan dapat menjadi prekursor zeolit. Demikian juga suhu dan suasana basa (kandungan hidroksida dari hastingsit dan halloisit) dapat melarutkan sebagian kuarsa kristalin menjadi sumber silika bagi transformasi mineral-mineral aluminosilikat, termasuk mineral tanah liat illit. Dengan adanya mekanisme mineralisasi kuarsa dapat dipahami adanya siklus silikon dengan cukup tersedianya ion-ion hidroksida alamiah. Adanya mineralisasi silika juga memungkinkan adanya silika yang tersedia secara hayati.

Kecenderungan aluminosilikat-aluminosilikat dari tanah lumpur hitam sebagai pendukung bagi dinamika reaksi-reaksi organik di dalamnya sangat tampak jelas pada dinamika LOI yang makin bertambah sampai suhu sekitar 780 °C yang dapat dilihat pada Gambar 7. Daya tampung keseluruhan lumpur hitam kering telah terdeteksi cukup besar, yakni 19,64% berat (Tabel 2), yang terbagi ke dalam 4,65% air dan sisanya yang sebagian besarnya merupakan bahan-bahan organik. Dalam perlakuan suhu lebih tinggi lagi (780 – 1000 °C) menyebabkan sampel sangat kering sehingga kembali menyerap LOI dari udara, terutama kelembaban udara (gas  $H_2O$ ). Dengan adanya air yang terserap ataupun basah

karena tergenang air, memungkinkan terjadinya kembali dinamika transformasi di dalamnya secara perlahan dalam jangka waktu lama atau lebih singkat lagi jika

ada sumber kalor untuk menginisiasinya. Analogi ini dapat menjadi pemahaman terhadap produk-produk gerabah seperti genting yang dapat berlumut karena guyuran air hujan dalam waktu yang cukup lama walaupun sangat minimal menyentuh tanah dari sejak dikeluarkan dari pembakaran sampai dipakai untuk menutupi atap bangunan tinggi.



Gambar 7. Dinamika penambahan LOI dari sampel lumpur hitam kering yang ditangani pemanasan pada 120 – 1000 °C.

Adapun sumber warna hitam dari lumpur berasal dari sulfida maupun zat-zat organik. Warna hitam merupakan warna alamiah sulfida-sulfida logam. Berdasarkan analisis XRD terdeteksi fasa pirit dan sfalerit yang merupakan sulfida besi dan seng. Keduanya mulai hilang pada penanganan suhu 340 °C, terutama untuk pirit yang dapat dibandingkan dengan tampilan fisik warna sampel hasil pemanasan pada suhu tersebut (Gambar 2). Adanya kontribusi zat-zat organik terhadap warna hitam dapat dilihat dari makin gelapnya warna sampel seiring pemanasannya pada rentang 120 – 230 °C, pirit pada 340 °C tidak terdeteksi lagi, sedangkan warna sampel yang masih cukup gelap menunjukkan terjadinya proses karbonisasi bahan-bahan organik yang mendominasi warna

gelap pada suhu pemanasan tersebut. Kontribusi warna gelap dari kandungan zat organik berasal dari humus yang telah mengalami dekomposisi yang menyisakan fraksi-fraksi dengan dominasi cincin-cincin aromatik.

Dinamika tampilan sampel lumpur hitam menunjukkan perubahan warna dari sejak sampel asli sampai pemanasan 1000 °C (Gambar 1 dan 2). Hal ini dapat menunjukkan bahwa tanah liat mengandung air, zat organik, dan logam-logam, termasuk oksida besi yang mencolok memberikan pewarnaan merah seiring bertambahnya suhu pemanasan. Senyawa-senyawa aluminosilikat merupakan rumah dan tambahan bagi logam-logam, fosfor, belerang, dan klorida dalam jumlah terbatas, kelebihan menyebabkan timbulnya deposit-deposit mineral yang memiliki nilai ekonomi sebagai sumber-sumber bahan kimia.

Logam-logam transisi blok-*d* dan *f* aktif sebagai katalis (Belier & Bolm, 1998), sehingga Fe, Ti, Mn, V, Zn, Cr, Cu, Ni, Sc, dan Y yang terkandung dalam lumpur hitam hutan mangrove dapat menjadi petunjuk memungkinkannya ada dinamika reaksi-reaksi organik di dalamnya. Semua makhluk hidup memerlukan Mn, Fe, Cu, Ni, dan Zn, termasuk mikroorganisme, dan beberapa logam lainnya seperti V, Cr, Mn, Co, dan Mo memiliki peranan dalam reaksi-reaksi biokimia makhluk hidup (Housecroft & Sharpe, 2005). Dari semua logam runutan tersebut, besi menempati peringkat teratas dalam keterdapatannya maupun kuantitasnya dalam semua makhluk hidup (Housecroft & Sharpe, 2005), sehingga kandungan lumpur hitam menunjukkan keterdapatannya besi paling tinggi di antara logam-logam runutan lainnya dan menunjukkan pula adanya proses-proses biologis yang cukup intensif. Dalam ketiadaan zat-zat organik dan air, pewarnaan merah pada produk-produk gerabah berasal dari hematit, analog dengan tampilan sampel pada Gambar 2.

## KESIMPULAN

Lumpur hitam yang diperoleh dari kawasan hutan mangrove, pantai Karangsong, Kabupaten Indramayu, memiliki kandungan unsur-unsur utama O, Si, dan Al, tersimpan dalam fasa kuarsa, mineral-mineral tanah liat, terutama halloisit, dan fasa albit. Unsur-unsur lainnya terdeteksi secara berurutan meliputi Fe, Cl, Na, Mg, S, K, Ca, P, V, dan Zn. Sementara unsur-unsur N dan C

terdeteksi, baik dalam spesi organik maupun anorganik.

Perlakuan secara termal pada rentang suhu 120 – 1000 °C menunjukkan transformasi fasa-fasa aluminosilikat sebagai berikut: hastingsit → halloisit → aluminosilikat yang belum diketahui (A-S) → lilit + albit. Pada suhu 560 °C, sebagian kuarsa mengalami mineralisasi bergabung A-S, menambah kuantitas illit dan albit. Illit mulai muncul sebagai produk transformasi pada suhu 560 dan stabil sampai 1000 °C. Sementara albit telah ada dalam sampel awal dan stabil sampai suhu 1000 °C. Perlakuan secara termal lumpur hitam dari Indramayu pada rentang suhu tersebut telah memberikan informasi dapat terjadinya rangkaian-rangkaian transformasi, penurunan, maupun akumulasi mineral-mineral silika dan aluminosilikat dalam lumpur hitam yang sangat bermanfaat dalam pemahaman interaksi dan proses-proses katalisis di dalamnya. Kemungkinan interaksi dan proses-proses tersebut dapat berlangsung karena didukung kapasitas penyimpanannya terhadap zat-zat ringan, terutama air, bahan organik, nitrogen, sulfur, dan NaCl sampai mencapai 19,64%, selebihnya termasuk logam-logam berat yang merupakan spesi-spesi kimia yang sudah diketahui secara luas aktif sebagai katalis terhadap reaksi-reaksi organik.

Dengan diketahuinya kandungan unsur-unsur dan mineral-mineral dalam lumpur hitam, vegetasi *mangrove* perlu dijaga dari kerusakan dan kepunahannya karena dapat merugikan ditinjau dari berbagai aspek. Rusaknya vegetasi *mangrove* membawa kepada hancurnya keanekaragaman hayati laut dan ekonominya, abrasi pantai, hilangnya cagar alam bagi studi-studi sains dasar dan ilmu-ilmu lingkungan hidup.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Pusat Survei Geologi atas keringanan biaya karakterisasi dan staf lab atas bantuan interpretasi data XRD dan XRF.

### DAFTAR PUSTAKA

Adams, J. M. dan McCabe, R. W., 2006. Clay Minerals as Catalysts. In F. Bergaya, B. Theng, & G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Elsevier, Oxford, pp. 541-581.

- Ahtee, M., Inkinen, O., Koski, H., Pehkonen, S., dan Vikberg, P., 1970. Decomposition of equimolar NaBr-KBr mixed crystal. Zeitschrift für Naturforschung, 25(a), 1732-1736.
- Alver, B. E., Dikmen G., dan Alver, Ö., 2016. Investigation of the influence of heat treatment on the structural properties of illite rich clay mineral using FT-IR, <sup>29</sup>Si MAS NMR, TG and DTA methods. Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering, 17(5), 823-829.
- Aoyagi, K., dan Kazama, T., 1980. Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis. Sedimentology, 27(2), 179-188.
- Belier, M. & Bolm, C., 1998. Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals. Wiley-VCH, Weinheim.
- Benites, V. d., Mendonca, E. d., Schaefer, C. E., Novotny, E. H., Reis, E. L., dan Ker, J. C., 2005. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. Geoderma, 127, 104-113.
- Cairns-Smith, A. G., 1965. The origin of life and the nature of the primitive gene. Journal of Theoretical Biology, 10(1), 53-88.
- Chai, Y., Qiu, X., Davis, J. W., Budinsky Jr., R. A., Bartels, M. J., dan Saghier, S. A., 2007. Effects of black carbon and montmorillonite clay on multiphasic hexachlorobenzene desorption from sediments. Chemosphere, 69, 1204-1212.
- Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zaho, X., dan Cen, K., 2003. Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review. Progress in Energy and Combustion Science, 29(5), 381-405.
- Cuadros, J., Andrade, G., Ferreira, T. O., Partiti, C. S., Cohen, R., dan Vidal-Torrado, P., 2017. The mangrove reactor: Fast clay transformation and potassium sink. Applied Clay Science, 140, 50-58.

- Eberl, D. D., 1984. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, 311, 241-257.
- Eusterhues, K., Rumpel, C., Kleber, M., dan Kogel-Knabner, I., 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, 34, 1591-1600.
- Gazulla, M. F., Sánchez, E., González, J. M., Portillo, M. C., dan Orduna, M., 2011. Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 2753-2761.
- Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., dan Vicente, M. A., 2011. A review on characterization of pillared clays by speci. *Applied Clay Science*, 53, 97-105.
- Gomes, C. d. dan Silva, J. B., 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36, 4-21.
- Guthrie, F. C. dan Nance, J. T., 1931. Decomposition of alkali chlorides at high temperatures. *Transactions of the Faraday Society*, 27, 228-233.
- Hansma, H. G., 2013. Possible origin of life between mica sheets: does life imitate mica? *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 31(8), 888-895.
- Hashizume, H., 2012. Role of Clay Minerals in Chemical Evolution and the Origins of Life. Dalam M. Valaškova, & G. S. Martynkova (Eds.), *Clay Minerals in Nature: Their Characterization, Modification and Application*, InTech, Rijeka. pp. 191-208.
- Housecroft, C. E. dan Sharpe, A. G., 2005. *Inorganic Chemistry* (2nd ed.), Pearson Education, Essex, p.p. 830-859.
- Insley, H. dan Ewell, R. H., 1935. Thermal behavior of the kaolin minerals. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 14, 615 – 627.
- Khiari, I., Mefteh, S., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Aguzzi, C., López-Galindo, A., Jamoussi, F., dan Iborra, C. V., 2014. Study of traditional Tunisian medina clays used in therapeutic and cosmetic mud-packs. *Applied Clay Science*, 101, 141-148.
- Laird, D. A., Chappell, M. A., Martens, D. A., Wershaw, R. L., dan Thompson, M., 2008. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions. *Geoderma*, 143, 115-122.
- Liou, J. G., Capitani, C. d., dan Frey, M., 1991. Zeolite equilibria in the system  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 34(3), 293-301.
- Lothenbach, B., Bernard, E., dan Mäder, U., 2017. Zeolite formation in the presence of cement hydrates and albite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 99, 77-94.
- Metwally, Y. M. dan Chesnokov, E. M., 2012. Clay mineral transformation as a major source for authigenic quartz in thermomature gas shale. *Applied Clay Science*, 55, 138-150.
- Mirabella, A. dan Egli, M., 2003. Structural transformations of clay minerals in soils of a climosequence in an Italian Alpine environment. *Clays and Clay Minerals*, 51(3), 264-278.
- Mortland, M. M., 1970. Clay-Organic Complexes and Interactions. *Advances in Agronomy*, 22, 75-117.
- Nagendrappa, G., 2011. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. *Applied Clay Science*, 53, 106-138.
- Nissenbaum, A., Rullkotter, J., dan Yechieli, Y., 2012. Are the curative properties of 'black mud' from the dead sea due to the presence of bitumen (asphalt) or other types of organic matter? *Environmental Geochemistry and Health*, 24, 327-335.
- Plano, D., Lizarraga, E., Font, M., Palop, J. A., dan Sanmartin, C., 2009. Thermal stability and decomposition of sulphur and selenium compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 559-566.

- Pucci, A., Branciamore, S., Casarosa, M., Acqui, L. P., dan Gallori, E., 2010. Implications for an RNA-clay world: Interaction of cytosine with clay minerals. *Journal of Cosmology*, 10, 3398-3407.
- Radeka, M., Ranogajec, J., Kiurski, J., Markov, S., dan Marinkovic-Neducin, R., 2007. Influence of lichen biocorrosion on the quality of ceramic roofing tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1763–1766.
- Savage, D. dan Liu, J., 2015. Water/clay ratio, clay porosity models and impacts upon clay transformations. *Applied Clay Science*, 116, 16-22.
- Serra, M. F., Conconi, M. S., Suarez, G., Agiatti, E. F., dan Rendtorff, N. M., 2013. Firing transformations of an argentinean calcareous commercial clay. *Cerâmica*, 59, 254-261.
- Sposito, G., 2008. *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). New York: Oxford University Press.
- Yang, D., Peng, S., Hartman, M. R., Gupton-Campolongo, T., Rice, E. J., Chang, A. K., Gu, Z., Lu, G. Q. (Max), dan Luo, D., 2013. Enhanced transcription and translation in clay hydrogel and implications for early life evolution. *Scientific Reports*, 3, 3165.
- Zhou, C. H. dan Keeling, J., 2013. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, 74, 3-9.
- Zhou, R., Basu, K., Hartman, H., Matocha, C. J., Sears, S. K., Vali, H., dan Guzman, M. I., 2017. Catalyzed synthesis of zinc clays by prebiotic central metabolites. *Scientific Reports*, 7, 533.