

21529/H/08



ITS
Institut
Teknologi
Sepuluh Nopember

RSK
J51.9
Sic
K-1
—
2008

SKRIPSI

**KARAKTER GEOKIMIA ORGANIK BIOMARKA
ALKOHOL DAN KETON MINYAK MENTAH
LAPANGAN MUDI, TUBAN**

SILVIANA
NRP 1402 100 013

Dosen Pembimbing
Prof. DR. R. Y. PERRY BURHAN, M.Sc

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA 2008**

ITS	
Tgl. Terima	19 - 2 - 2008
Terima Dari	M
No. Agenda Prp.	230502

**KARAKTER GEOKIMIA ORGANIK BIOMARKA ALKOHOL DAN
KETON MINYAK MENTAH LAPANGAN MUDI, TUBAN**

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh Gelar Sarjana pada bidang studi Kimia Organik Program Studi S-1 Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh

SILVIANA

NRP 1402 100 013

Surabaya, Februari 2008

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA 2008

**KARAKTER GEOKIMIA ORGANIK BIOMARKA ALKOHOL DAN
KETON MINYAK MENTAH LAPANGAN MUDI, TUBAN**

SKRIPSI

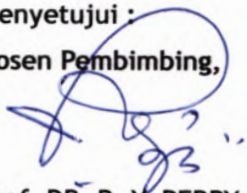
SILVIANA

NRP 1402 100 013

Surabaya, Februari 2008

Menyetujui :

Dosen Pembimbing,



Prof. DR. R. Y. PERRY BURHAN, M.Sc

NIP. 131 651 594

Mengetahui :

Ketua Jurusan Kimia



LUKMAN ATMAJA, PhD

NIP. 131 835 481

Abstrak

Saat ini senyawa beroksigen semakin dipercaya dapat dimanfaatkan dalam aplikasi praktis geokimia minyak bumi termasuk untuk eksploitasi minyak bumi. Senyawa beroksigen dalam minyak bumi dapat memberikan informasi jalur migrasi minyak bumi, petrofisika reservoir, dan sumber bahan organik minyak bumi. Senyawa beroksigen di dalam minyak bumi terutama berupa alkohol dan keton. Senyawa alkohol dan keton berhasil diidentifikasi di dalam minyak bumi Lapangan Mudi, Tuban. Contoh minyak bumi Mudi, Tuban yang menjadi objek penelitian ini difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan metode kromatografi kolom dan dilanjutkan dengan kromatografi lapis tipis (KLT). Fraksi alkohol dan keton yang didapatkan, dikarakterisasi dengan kromatografi gas spektrometer massa (KG-SM). Senyawa beroksigen yang teridentifikasi adalah *n*-alkanol, alkilfenol, *n*-alkenol, *n*-alkin-1-ol, *n*-alkan-3-on, trisiklik terpen keton, dan fluorenon. Hasil identifikasi senyawa beroksigen menunjukkan bahwa minyak bumi lapangan Mudi, Tuban mempunyai tingkat kematangan yang tinggi. Minyak bumi diperkirakan berasal dari organisme laut dan dimungkinkan adanya kontribusi dari organisme darat. Reservoir tempat pengambilan sampel menunjukkan karakter *oil-wet* dan struktur batuan tanah liat

Kata kunci: minyak bumi lapangan Mudi, fraksi alkohol dan keton, KG – SM

Abstract

In recent years the role of oxygen contained compounds in geochemical processes has attracted increasing interest and their application in petroleum geochemistry has been recognized as promising. Oxygen contained compounds in crude oil can give the information of crude oil migration, petrophysical/ core parameter, and organic source of crude oil. Oils oxygen compounds are mainly presented alcohol and ketone. Alcohol and ketone compounds were succeed to be identified in crude oil of Mudi Field, Tuban. Crude oil sample from Mudi Field, Tuban have been fracinated by column chromatography method and continued with thin layer chromatography (TLC). Alcohol and ketone fraction which got, have been identified with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Oxygen compounds which identified were n-alkanol, alkilfenol, n-alkenol, neriifoliol, n-alkan-3-on, tricyclic terpane ketone, and fluorenon. Result analysis of oxygen compounds which were identified revealed that crude oil is mature and origin of organic matter from marine and terrestrial organism. Reservoir lithologies showed more marked oil-wet character and structure of clay rock.

Keywords : crude oil of Mudi Field, Tuban, alcohol and ketone fractions, GC – MS

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT, karena atas rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul *Karakter Geokimia Organik Biomarka Jenis Alkohol dan Keton Minyak Mentah Lapangan Mudi, Tuban* dengan baik. Semoga shalawat dan salam dilimpahkan kepada Nabi besar Muhammad SAW, suri tauladan bagi seluruh umat.

Terima kasih penulis haturkan kepada semua pihak yang telah banyak membantu selama penelitian, hingga terselesaikannya tugas akhir ini, yaitu :

1. Bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku pembimbing dalam penelitian ini
2. Bapak Prof. Dr. Taslim Ersam selaku Dosen Wali atas semua bimbingan dan arahnya
3. Pihak J.O.B Pertamina-Petrochina East Java atas bantuannya dalam penyediaan sampel minyak mentah dan informasi mengenai lokasi pengambilan sampel
4. TPSDP atas bantuan dana penelitian melalui student grant
5. Kedua orang tuaku tercinta dan terhormat, Bapak dan Ibu atas doa, kasih sayang, dan dukungannya dalam menyelesaikan skripsi
6. Adik-adikku Arif, Vita, Ivan untuk doa dan semangatnya serta Nenek atas doa dan semua dukungannya
7. Sahabat-sahabatku Inayah, Azka, Aziza, Nadhifa dan semua sahabat keputrian LP3M atas perhatian, doa, support, dan semua bantuannya
8. Anita dan Novi atas bantuan dan kerjasama dalam menyelesaikan Tugas Akhir
9. Teman – teman seperjuangan di Laboratorium Kimia Organik atas kebersamaannya di laboratorium
10. Teman – teman 2K2 yang telah memberikan bantuan selama penyusunan skripsi ini

Semoga Allah SWT, melimpahkan rahman dan rahim-Nya kepada semua pihak di atas.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini jauh dari sempurna. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun amat dibutuhkan oleh penulis untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan tulisan ini. Akhir kata penulis berharap semoga tugas akhir ini memberikan kontribusi bagi pengembangan ilmu pengetahuan dan bermanfaat bagi kemaslahatan umat.

Surabaya, Januari 2008

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR ISTILAH	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Permasalahan	3
1.3. Tujuan	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Geologi Lapangan Mudi	5
2.2. Geokimia Organik	7
2.3. Pembentukan Minyak Bumi	9
2.4. Senyawa Penanda Biologi (Biomarka)	11
2.4.1. Biomarka Alkohol	14
2.4.2. Biomarka Keton	16
2.5. Metode Pemisahan dan Identifikasi	
2.5.1. Kromatografi Kolom	18
2.5.2. Kromatografi Lapis Tipis	19
2.5.3. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa	22
BAB III METODOLOGI	
3.1. Alat dan Bahan	
3.1.1. Alat	25
3.1.2. Bahan	25
3.2. Prosedur kerja	
3.2.1. Perlakuan Pendahuluan	26
3.2.2. Fraksinasi Minyak Mentah	26
3.2.3. Pemisahan Fraksi Alkohol, Keton, dan Fraksi Nonpolar	27
3.2.4. Analisa Fraksi Alkohol dan Keton	28

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Karakteristik Minyak Mentah Mudi Tuban Sumur 15 B	31
4.2. Pengujian Sampel Minyak Mentah	32
4.3. Pengendapan Aspalten	33
4.4. Pemisahan Minyak Mentah Bebas Aspalten (Filtrat)	33
4.5. Pemisahan Fraksi Netral	34
4.6. Identifikasi Profil Biomarka	
4.6.1. Senyawa Alkohol	35
4.6.2. Senyawa Keton	51
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1. Kesimpulan	63
5.2. Saran	63
DAFTAR PUSTAKA	65
LAMPIRAN	
1. SKEMA KERJA	71
2. SKALA WAKTU GEOLOGI	72

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Nama	Halaman
2.1.	Peta Lokasi Lapangan Minyak Mudi	6
2.2.	Jalur pembentukan trisiklik terpen keton	18
2.3.	Pemisahan hidrokarbon berdasarkan kepolarannya pada plat KLT	21
4.1.	Pola pemisahan KLT preparatif fraksi netral	35
4.2.	<i>Reconstructed Ion Chromatography</i> (RIC) fraksi alkohol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	37
4.3.	Fragmentogram m/z 74 fraksi n -alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	38
4.4.	Spektrum massa n – alkanol C_{13} terasetilasi	39
4.5.	Fragmentogram m/z 108 fraksi n -alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	40
4.6.	Spektrum massa p -kresol terasetilasi	41
4.7.	Fragmentogram m/z 122 fraksi n -alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	42
4.8.	Spektrum massa 2,6-dimetilfenol terasetilasi	42
4.9.	<i>Reconstructed Ion Chromatography</i> (RIC) fraksi hidrokarbon aromatik alkilbenzena minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	44
4.10.	Spektrum m/z 91 fraksi aromatik alkilbenzena minyak mentah Mudi, Tuban	45
4.11.	Spektrum massa m/z 105 fraksi aromatik metilbenzena tersubstitusi minyak mentah Mudi, Tuban	45
4.12.	Spektrum massa 1,15- C_{18} diol terasetilasi	47
4.13.	Spektrum massa C_{17} n -alkenol terasetilasi	49
4.14.	Spektrum massa neriiifoliol (hopan-29-ol) terasetilasi	50
4.15.	<i>Reconstructed Ion Chromatography</i> (RIC)	52

	fraksi keton minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	
4.16.	Fragmentogram m/z 57 fraksi n -alkilketon minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	53
4.17.	Spektrum massa rantai etilketon, C_{17}	54
4.18.	Fragmentogram m/z 191 fraksi keton mentah lapangan Mudi, Tuban	56
4.19.	Spektrum massa C_{28} trisiklik terpen keton minyak mentah lapangan Mudi, Tuban Tuban	56
4.20.	Jalur pembentukan C_{28} trisiklik terpen keton	57, 58
4.21.	Fragmentogram m/z 180 fraksi keton mentah lapangan Mudi, Tuban	59
4.22.	Spektrum massa 9-fluorenon minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	59
4.23.	Spektrum massa C_2 -fluorenon minyak mentah lapangan Mudi, Tuban	60

DAFTAR TABEL

	Tabel	Nama	Halaman
2.1		Fragmentasi spektrometer massa biomarka	23

DAFTAR ISTILAH

Aspalten	Campuran kompleks dari senyawa organik berat berasal dari proses alami atau di laboratorium dengan menambahkan <i>n</i> -pentana, <i>n</i> -heksana, atau <i>n</i> -heptana berlebih. Setelah pemisahan aspalten, minyak atau bitumen yang tersisa adalah senyawa NSO, senyawa jenuh dan senyawa aromatik
Bitumen	Bagian bahan organik dalam batuan sedimen yang dapat larut dalam pelarut organik
Cekungan	Lapisan permukaan bumi yang melandai dan terbentuk di atas lautan pada zaman pra sejarah, cekungan tersusun atas batuan sedimen
Eksplorasi	Kegiatan pencarian sumber minyak baru yang meliputi evaluasi potensi ekonomi sumber minyak suatu daerah secara regional, penemuan, lokasi akumulasi minyak bumi, sampai memastikan jumlah cadangan minyak yang dapat diambil
Lapangan	Suatu wilayah pengambilan sumber minyak bumi yang terdiri dari

beberapa titik pengambilan minyak bumi

Minyak bumi

Minyak mentah cair yang ditambang dari dalam perut bumi atau dalam bentuk padat karena bercampur dengan batu, lumpur dan pasir

Minyak Mentah

Campuran banyak jenis hidrokarbon, selain itu terdapat juga belerang, nitrogen, oksigen, dan beberapa unsure lainnya. Campuran hidrokarbon yang berbeda akan membentuk fraksi yang berbeda pula

Sedimen

Endapan di suatu tempat dari hasil penguraian mekanis atau kimiawi batuan tua, pecahan batuan tua, maupun penumpukan sisa organisme. Bahan-bahan dapat dibawa ke tempat itu oleh aliran air, merambatnya gletser atau oleh tiupan angin. Juga sisa binatang laut dapat menumpuk di dasar laut sebagai sedimen

Sumur

Akumulasi minyak bumi yang berbeda dalam sedimen dan merupakan titik pengambilan sumber minyak bumi

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I
PENDAHULUAN

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Bahan bakar fosil secara historis telah menjadi bagian penting dari peradaban umat manusia. Penggunaan bahan bakar fosil sudah dikenal lebih kurang 2 abad yang lalu, yaitu dimulai dengan penggunaan batu bara pada awal revolusi industri di Eropa dan Amerika (Susanto, 2004). Pada tahun 1960 dunia memasuki tahun era minyak bumi dimana minyak bumi menjadi sumber energi utama di dalam kehidupan. Tuntutan perkembangan pengetahuan tentang minyak bumi sangat diperlukan seiring dengan banyak ditemukan sumur-sumur minyak baru, sedangkan disisi lain belum ditemukan metode pengkajian yang berperan mendeteksi langsung keadaan minyak dalam sumur. Perusahaan-perusahaan migas kemudian menyadari bahwa peluang keberhasilan eksplorasi minyak bumi dapat ditingkatkan jika mekanisme pembentukan dan penumpukan minyak bumi di dalam reservoir diketahui dengan jelas (Durand, 2003).

Data geologi, geofisika, seismologi, sedimentologi dan petrografi pada awalnya digunakan dalam eksplorasi minyak bumi untuk mengevaluasi suatu cekungan, namun dari informasi tersebut masih ditemukan kekurangan dan kelemahan. Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan, data geokimia organik mulai digunakan sebagai data pendukung untuk mengurangi resiko kerugian dalam kegiatan eksplorasi minyak bumi. Data geokimia organik menunjukkan pemasukan signifikan yang terus meningkat pada banyak evaluasi terhadap cekungan. Evaluasi geokimia organik terhadap sumur kering dapat digunakan untuk menggambarkan lokasi pengeboran di dalam cekungan. Karakterisasi geokimia organik dari cekungan merupakan bagian yang sangat penting untuk menilai prospektifitas produksi minyak mentah. Data geokimia organik dari cekungan dapat digunakan

untuk menentukan waktu pembentukan minyak dan struktur geologi perangkap minyak bumi. Semua informasi dari data geokimia organik tersebut diperoleh melalui pengkajian terhadap senyawa penanda biologi atau biomarka (Philp, 1986).

Biomarka merupakan istilah dalam ilmu geokimia organik yang ditujukan untuk senyawa-senyawa organik yang tersusun atas karbon, hidrogen dan unsur-unsur lain yang berasal dari makhluk hidup, dan ditemukan dalam sedimen atau contoh geologi lainnya. Struktur biomarka sedikit berubah atau bahkan tidak berubah sama sekali dari prekursor biogeniknya. Profil biomarka yang terdapat di dalam minyak bumi dapat memberikan informasi tentang asal usul, derajat kematangan, karakteristik, dan sumber minyak bumi di suatu daerah (Tissot dan Walte, 1984; Peters dan Moldowan, 1993).

Biomarka yang menjadi sasaran penelitian dalam pengkajian aspek geokimia organik minyak bumi antara lain adalah alkana, hidrokarbon isoprenoid, berbagai macam hidrokarbon bercabang, sikloheksana, diterpana, triterpana, sterana, dan hidrokarbon tidak jenuh lainnya (Philp, 1985). Senyawa biomarka dengan gugus beroksigen merupakan salah satu komponen yang signifikan di dalam minyak bumi. Senyawa beroksigen di dalam minyak bumi terutama berupa fenolik dan senyawa karbonil (ester, keton dan asam karboksilat). Saat ini senyawa beroksigen semakin dipercaya dapat dimanfaatkan dalam aplikasi praktis geokimia minyak bumi termasuk untuk eksploitasi minyak bumi. Senyawa beroksigen tersebut seperti alkilfenol sebagian besar digunakan untuk menentukan migrasi minyak bumi, *n*-alkanol untuk menentukan tingkat kematangan minyak bumi, dan fluorenon untuk menentukan petrofisika reservoir (Strelnikova, 2005).

Lapangan Mudi, Tuban merupakan tempat yang produktif penghasil minyak bumi, 23 sumur berhasil dibor dari lapangan ini. Hasil penelitian geologi menunjukkan bahwa lapangan Mudi, Tuban mempunyai porositas bagus yang produktif menghasilkan minyak mentah dalam jumlah besar. Tingkat kematangan minyak

mentah lapangan Mudi, Tuban yang tinggi juga berhasil diperoleh dari data geologi tersebut (Satyana, 2003).

Penelitian geokimia organik yang mendukung eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi di lapangan Mudi, Tuban belum dilakukan. Informasi geokimia organik yang diperoleh dengan cara analisa biomarka alkohol dan keton dapat memberikan informasi asal usul bahan organik, tingkat kematangan minyak bumi, dan petrofisika reservoir yang mendukung eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi. Minyak mentah lapangan Mudi, Tuban diperkirakan mengandung biomarka alkohol dan keton yang belum pernah dianalisa struktur maupun distribusinya.

1.2. Permasalahan

Karakterisasi biomarka alkohol dan keton pada minyak mentah lapangan Mudi, Tuban memungkinkan untuk mendapatkan informasi geokimia organik tentang asal usul pembentukan minyak bumi, tingkat kematangan minyak bumi, dan petrofisika reservoir lapangan Mudi, Tuban. Informasi geokimia organik yang diperoleh selanjutnya dapat mendukung eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi.

1.3. Tujuan

Tujuan penelitian adalah mengetahui asal usul pembentukan minyak bumi melalui analisa biomarka jenis alkohol dan keton, tingkat kematangan minyak bumi, dan petrofisika reservoir lapangan Mudi, Tuban. Informasi dari hasil penelitian diharapkan dapat menjadi bahan pertimbangan industri migas dalam usaha eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

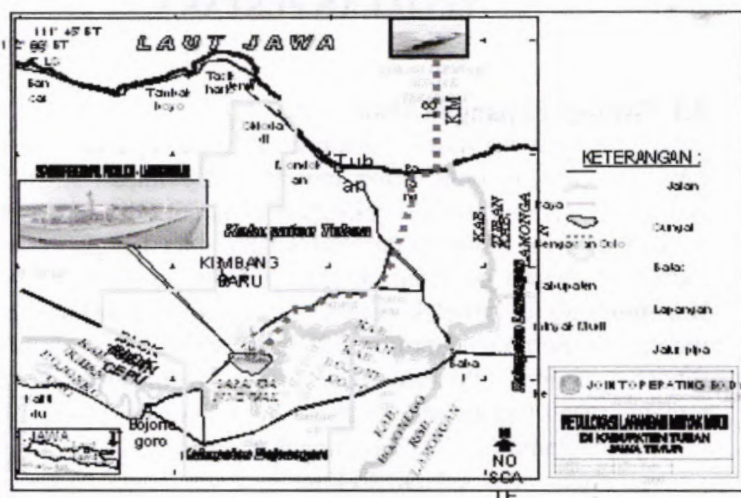
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Geologi Lapangan Mudi

Lapangan Mudi (gambar 2.1) merupakan salah satu lapangan minyak bumi yang berada di Cekungan Jawa Timur. Jenis cekungannya adalah cekungan karbonat Oligo-Miosen yang terletak di batas tenggara dataran Sunda, Asia Tenggara dan telah mencatat sejarah geodinamik aktif. Cekungan dibatasi oleh Arc Karimunjawa di sebelah selatan kemudian diteruskan ke timur menuju ke perairan dalam Cekungan Lombok dan sebelah utara dibatasi dengan Puncak Paternoster. Konfigurasi cekungan tersebut dari utara ke selatan dapat digambarkan sebagai Paparan Utara, Kedalaman Pusat, dan Puncak Selatan.

Pada batas selatan Cekungan Jawa Timur, pengendapan karbonat Oligo-Miosen dan terumbu disebabkan oleh pembentukan bawah tanah yang terbagi-bagi dari paparan terisolasi lepas pantai. Terumbu terus tumbuh pada paparan dan membentuk terumbu puncak yang dapat mengimbangi proses transgresi. Paparan terisolasi pada umumnya semakin menurun menuju ke sumur sumber air dan menenggelamkan bagian barat, disebabkan oleh serangkaian proses transgresi yang mengarah ke timur. Pada kondisi ini terumbu akan terus-menerus tumbuh pada bagian timur paparan terisolasi dan sedimen akan mengendap di bagian selatan pada akhir pertumbuhan terumbu. Karakter dari lapangan minyak bumi yang terbentuk dari proses tersebut adalah mempunyai porositas yang bagus terutama pada bagian yang lebih tinggi. Lapangan minyak bumi yang termasuk jenis ini adalah lapangan Banyu Urip, dan lapangan Mudi (Satyana, 2003).



Gambar 2.1. Peta Lokasi Lapangan Minyak Mudi (Satyana, 2003)

Secara administratif, lapangan Mudi berada di wilayah sekitar Tuban, merupakan lapangan minyak yang dibentuk oleh kelompok batu gamping, terumbu berumur Miosen Awal – Miosen Tengah (sekitar 20-15 juta tahun). Batu gamping terumbu adalah sejenis batu gamping yang disusun oleh sisa-sisa hewan karang (koral) pembentuk batu karang (*Scleractinian corals*). Pada saat Miosen Awal-Miosen Tengah itu, wilayah Tuban dan sekitarnya adalah laut dalam dengan kedalaman lebih dari 200 meter. Laut Jawa sekarang tetap sebagai laut dan sedangkal sekarang (<200 meter). Di wilayah laut dalam Tuban tersebut terdapat beberapa tinggian batuan yang lebih tua. Di wilayah tinggian-tinggian inilah hewan-hewan karang (koral) hidup dan ketika mati membentuk kompleks terumbu karang yang kemudian menjadi lapangan minyak Mudi (Satyana, 2003).

Pada zaman-zaman berikutnya, terumbu Mudi ini ditutupi oleh berbagai jenis batuan (batu pasir, batu lempung, batu gamping) yang sangat tebal yang umurnya lebih muda dari 15 juta tahun. Kemudian, oleh proses-proses geologi, kompleks terumbu Mudi dan seluruh batuan penutupnya terangkat dari laut dan menjadi daratan sebagaimana sekarang. Dalam proses geologi itu juga, dibentuk minyak dari batuan-batuan lempung yang kaya bahan organik yang diendapkan di sekitar terumbu Mudi, kemudian minyak tersebut mengalir ke dan terperangkap di terumbu Tuban (Satyana, 2003).

Lapangan Mudi merupakan lapangan minyak daratan yang bersumber dari serpih Ngimbang dan atau serpih Tuban pada zaman Miosen Awal yang berada di antara Puncak Cepu Timur dan Puncak Cepu Barat. Proses pematangan minyak disebabkan oleh pengurangan pergerakan lapisan subkerak bumi. Pengisian hidrokarbon pada reservoir terjadi melalui migrasi lateral oleh batuan pembawa atau adanya interfase diantara reservoir Kujung Atas dan batuan sumber Tuban serta melalui patahan batuan dari serpih Ngimbang. Kandungan gas CO₂ yang cukup signifikan di dalam minyak bumi diperkirakan berhubungan dengan dekomposisi reservoir atau sumber karbonat serta aktivitas vulkanik di wilayah ini (Satyana, 2003).

2.2. Geokimia Organik

Beberapa tahun terakhir ini, ilmu geokimia organik digunakan sebagai bahan pertimbangan oleh para ahli geologi dan kalangan industri eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi. Geokimia organik merupakan salah satu ilmu kebumihan yang menerangkan tentang asal usul dan waktu pematangan minyak bumi dan ikut memegang peranan penting dalam menjawab tantangan kebutuhan masa depan akan sumber energi untuk membantu kegiatan eksplorasi. Geokimia organik mempelajari tentang bahan – bahan organik dalam geosfer antara lain batuan dan minyak bumi asal usul bahan organik, lingkungan tempat pembedaman serta biotransfer selama periode diagenesis serta

distribusi bahan – bahan organik. Hasil yang dicapai dalam kegiatan eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi optimal apabila digunakan juga disiplin ilmu lainnya, misalnya stratigrafi getaran seismik dan karakterisasi reservoir (Durand, 2003).

Geokimia organik menitikberatkan akan senyawa organik secara keseluruhan di geosfer. Senyawa organik di geosfer tersebut mengalami daur (siklus) karbon. Karbon di atmosfer sebagian besar dalam bentuk karbondioksida yang nantinya diambil tumbuhan selama proses fotosintesis. Karbondioksida oleh tumbuhan dan beberapa bakteri akan direaksikan dengan energi cahaya dari matahari menghasilkan karbohidrat. Hasil dari fotosintesis, setelah organisme mati, akan ikut terpendam dalam sedimen menjadi sumber bahan organik, khususnya karbon. Sumber karbon terbesar ditemukan di laut, hal ini dikarenakan jumlah organisme laut lebih banyak dari organisme yang ada di daratan (Killops dan Killops, 1994).

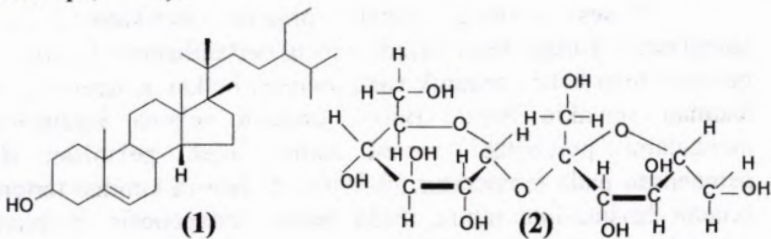
Geokimia organik mempelajari tentang asal usul bahan organik, lingkungan tempat pemendaman serta biotransfer selama periode diagenesis. Informasi tersebut diperoleh melalui pengkajian terhadap distribusi senyawa penanda biologi (biomarka) yang terdapat dalam minyak bumi maupun sedimen. Struktur molekul biomarka yang ditemukan dalam sampel geologi tersebut dapat dihubungkan dengan senyawa prekursor dari organisme tertentu sehingga akan diketahui lingkungan awal terbentuknya minyak (Philp, 1986).

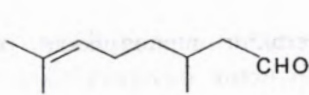
Geokimia organik diaplikasikan di dalam industri eksplorasi minyak bumi terutama untuk menentukan korelasi minyak bumi-minyak bumi dan minyak bumi-batuan sumber. Tamboesai (2002) telah melakukan penelitian terhadap korelasi antar minyak bumi dari dari sumur produksi Duri, Riau untuk memecahkan masalah kontinuitas reservoir. Penelitian tersebut dilakukan dengan mengidentifikasi senyawa biomarker di dalam minyak bumi dari masing-masing sampel teranalisis, menentukan parameter geokimia molekular yang terdeteksi di dalam minyak bumi untuk selanjutnya digunakan untuk mengelompokkan

minyak bumi. Perkembangan terakhir menunjukkan bahwa geokimia organik dapat digunakan untuk memperkirakan jarak migrasi minyak bumi yaitu dengan karakterisasi senyawa heteroatom (senyawa yang mengandung unsur N dan O). Aplikasi senyawa minyak bumi heteroatom di dalam perkiraan migrasi minyak bumi dimungkinkan karena dihubungkan dengan sifat interaksi senyawa tersebut dengan air permukaan dan batuan yang mengandung bahan organik dan mineral.

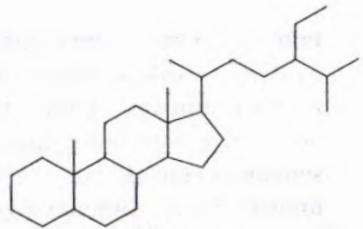
2.3. Pembentukan Minyak Bumi

Proses fotosintesis yang terjadi pada organisme hidup akan menghasilkan produk primer seperti lemak (1) dan karbohidrat (2). Disamping itu, dihasilkan pula produk sekunder, diantaranya terpena (3) dan steroid (4). Produk fotosintesis tersebut terkandung dalam jaringan organisme hidup. Ketika organisme tersebut mati, produk-produk fotosintesis akan ikut terpendam dalam sedimen. Selama pemendaman dalam sedimen, senyawa organik yang semula terkandung dalam jaringan tubuh organisme, hampir seluruhnya akan terurai dan kembali ke atmosfer. Sebagian kecil saja yang terperangkap dalam sedimen. Senyawa organik yang terperangkap tersebut akan terdegradasi di dalam batuan melalui beberapa tahapan geologi menjadi senyawa yang stabil di alam, diantaranya minyak bumi, gas alam, batu bara, dan lainnya (Albrecht dan Ourisson, 1970; Killops dan Killops, 1994).





(3)



(4)

Degradasi terjadi akibat pengaruh tekanan, panas, serta mikroorganisme dalam sedimen. Beberapa proses degradasi senyawa organik ialah diagenesis, katagenesis, dan metagenesis. Diagenesis menggambarkan perubahan biologi, fisika, serta kimia bahan organik sedimen tersebut yang mengakibatkan perubahan yang disebabkan adanya panas bumi kurang dari 50°C. Dalam batuan sedimenter yang telah mengalami proses diagenesis terkandung bahan organik seperti kerogen, aspal dan sejumlah kecil gas hidrokarbon. Proses diagenesis dapat menentukan mutu minyak bumi. Beberapa faktor yang berpengaruh dalam penyimpanan bahan organik selama sedimentasi dan pelapisan, disamping kandungan oksigen dalam kolom air sedimen, juga dipengaruhi oleh sirkulasi air, produktivitas organik dan kecepatan proses sedimentasi (Peters dan Moldowan, 1993). Fase terakhir diagenesis ditandai dengan berkurangnya jumlah asam-asam tanah dan berubahnya gugus karboksil dari bahan organik menjadi gugus alifatik (Tissot dan Walte, 1984).

Proses evolusi bahan organik berikutnya ialah katagenesis. Katagenesis terjadi seiring bertambahnya kedalaman pemendaman bahan organik yang mengakibatkan temperatur dan tekanan semakin besar. Bahan organik selama katagenesis mengalami perubahan secara termal oleh pelapisan dan pemanasan pada temperatur 50-150°C di bawah kondisi tertentu selama berjuta-juta tahun. Pada proses katagenesis, biomarka mengalami perubahan struktur yang dapat digunakan untuk mengukur besarnya pemanasan sedimen awalnya atau minyak yang berpindah dari sedimen tersebut (Philip, R.P, 1986 ; Peters

dan Moldowan, 1993). Perubahan terbesar yang dialami bahan organik terjadi selama katagenesis, yaitu evolusi dari kerogen menjadi minyak bumi (cairan) kemudian pembentukan gas basah dan kondensat yang disertai pembentukan sejumlah metana. Pembentukan minyak bumi terhenti dengan berakhirnya proses katagenesis. Periode selanjutnya ialah metagenesis. Metagenesis merupakan proses pemecahan molekul organik menjadi gas yang terjadi pada temperatur 150 – 200°C, dan merupakan kelanjutan dari proses metamorfosis yang merupakan tingkat awal evolusi sedimen. Biomarka biasanya berkurang konsentrasinya atau bahkan tidak dapat dipertahankan karena biomarka tidak stabil dalam kondisi ini (Peters dan Moldowan, 1993).

Minyak bumi sebagian besar ditemukan pada reservoir batuan yang mempunyai permeabilitas dan porositas tinggi namun mengandung sedikit bahan organik. Minyak bumi yang ditemukan pada reservoir telah mengalami perpindahan dari batuan induknya. Perpindahan tersebut melalui dua fase, yaitu fase primer dan sekunder. Perpindahan primer merupakan perpindahan dalam jarak pendek dari batuan induk ke batuan karier. Sedangkan perpindahan sekunder merupakan perpindahan dalam jarak jauh melewati batuan karier menuju batuan reservoir (Philp, 1986).

2.4. Senyawa Penanda Biologi (Biomarka)

Biomarka atau fosil geokimia merupakan senyawa organik kompleks dari organisme yang telah mati dan terpendam membentuk sedimen. Biomarka ditemukan dalam sedimen dan minyak bumi dengan struktur yang sedikit berubah atau tidak berubah dari struktur molekul organik asalnya, sehingga biomarka mampu memberikan informasi tentang jenis organisme yang berperan dalam pembentukan sedimen dan minyak bumi (Krevelen, 1984).

Biomarka ditemukan di dalam minyak bumi dalam jumlah yang sangat kecil (<1% berat) dan pada umumnya adalah lemak. Selama proses diagenesis biomarka mengalami tipe reaksi

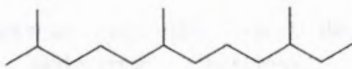
seperti senyawa organik yang lain yaitu defungsionalisasi, reduksi, aromatisasi dan isomerisasi untuk stabilisasi molekul. Pertahanan biomarka dalam struktur aslinya tergantung pada struktur molekul biologi induknya atau prekursor biokimia. Prekursor yang lebih inert akan mengalami perubahan yang lebih kecil selama diagenesis. Pada akhir diagenesis senyawa prekursor dengan gugus fungsi berubah menjadi hidrokarbon dan biomarka dalam bentuk molekul yang berbeda terjebak di dalam kerogen. Beberapa biomarka yang terjebak di dalam kerogen akan dibebaskan selama katagenesis (Killops dan Killops, 1994; Krevelen 1984).

Kegunaan utama dari biomarka dalam perspektif eksplorasi minyak bumi adalah aplikasi terhadap masalah yang berhubungan dengan hubungan antara minyak-minyak, dan batuan sumber-minyak. Beberapa hal yang dapat diperoleh dari senyawa biomarka adalah :

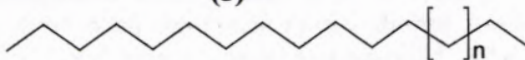
1. Biomarka sebagai indikator asal usul bahan organik.

Biomarka dapat memberikan informasi tentang asal usul bahan organik yang terdapat di dalam minyak bumi. Ada 3 jenis bahan organik yang berkontribusi pada proses pembentukan minyak bumi:

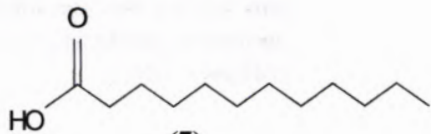
- a. Bahan organik laut: kontributor utama dari bahan organik ini adalah fitoplankton, zooplankton, dan alga. Biomarka dari bahan organik ini adalah:
 - isoprenoid C_{15} (**5**)- C_{20}
 - *n*-alkana (**6**) dan *n*-asam lemak dengan C_{12} (**7**)- C_{20}
- b. Bahan organik darat: kontributor utama bahan organik ini adalah tumbuhan tingkat tinggi. Biomarka sebagian besar berupa *n*-alkana dengan berat molekul yang besar (C_{25} - C_{33}), sterana (**8**), dan hopana (**9**). Perbandingan pristan (**10**) dan fitan (**11**) yang mencapai nilai 4-10 dan perbandingan nilai steran (**8**)/hopan (**9**) yang sangat rendah.



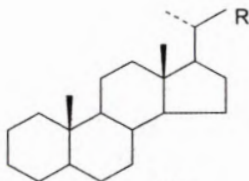
(5)



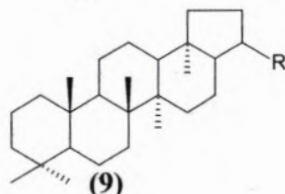
(6)



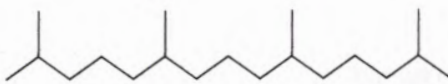
(7)



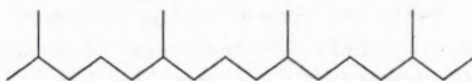
(8)



(9)



(10)



(11)

- c. Bahan organik mikroba: bahan organik ini kaya dengan kandungan lipid yang merupakan sisa dari degradasi bahan organik tumbuhan atau merupakan hasil sintesis mikroorganisme. Biomarka sebagian besar berupa rantai panjang *n*-alkana (C_{40} - C_{50}) (6) (Tissot dan Welte, 1984).
2. Biomarka sebagai indikator kematangan minyak bumi
Tingkat kematangan minyak bumi dapat diukur berdasarkan distribusi biomarka. Pada proses pematangan termal minyak bumi terjadi transformasi senyawa biomarka, misalnya aromatisasi. Salah satu produk

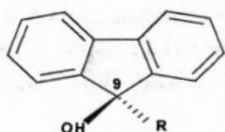
Distribusi senyawa *n*-alkanol (14) dapat digunakan untuk memperkirakan sumber asal-usul dan tingkat degradasi senyawa *n*-alkanol. Perbandingan *n*-alkanol (14) rantai pendek dan rantai panjang, $(\sum C_{14}-C_{20})/(\sum C_{22}-C_{35})$ dapat digunakan untuk membedakan asal-usul senyawa *n*-alkanol (14), jika nilai perbandingan tersebut >1 membuktikan bahwa senyawa *n*-alkanol (14) rantai pendek adalah senyawa yang dominan dan berasal dari plankton laut, sedangkan jika nilai perbandingan tersebut <1 merupakan indikasi bahwa senyawa *n*-alkanol (14) rantai panjang merupakan senyawa yang dominan dan berasal dari tanaman tingkat tinggi (Treignier, dkk., 2006)

Perbandingan senyawa *n*-alkanol (14) rantai ganjil dan genap dari jumlah atom karbon $C_{15}-C_{20}$: $(\sum \text{ganjil} C_{15}-C_{19})/(\sum \text{genap} C_{16}-C_{20})$ dapat digunakan sebagai parameter untuk menentukan tingkat degradasi senyawa *n*-alkanol (14), perkiraan kasar biomassa bakteri, dan aktivitas bakteri (Mudge dan Norris, 1997). Senyawa *n*-alkanol (14) berjumlah karbon ganjil terutama diproduksi oleh bakteri sedangkan senyawa *n*-alkanol berjumlah karbon genap dihasilkan oleh organisme lain ((Treignier, dkk., 2006).

Alkohol siklik pada sedimen berasal dari substansi biogenik beroksigen contohnya sterol (1). Sterol juga merupakan senyawa biomarka yang penting karena strukturnya yang stabil dan bervariasi. Sterol (1) banyak ditemukan dalam eukariot dan material laut. Sterol (1) juga dikenal sebagai penanda biologi karena memiliki struktur kerangka yang khas seperti posisi ikatan rangkap dan rantai samping. Kekhasan ini mempermudah analisa terhadap lingkungan pengendapan purba mengingat hanya sedikit organisme yang mempunyai senyawa organik seperti yang ditunjukkan oleh sterol (1).

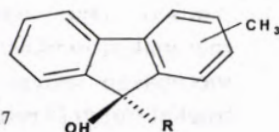
Biomarka alkohol siklik lainnya yang ditemukan berupa senyawa seri homolog dari 9-*n*-alkil fluoren-9-ol (15) dan turunan termetilasi (16) telah ditemukan di dalam oil sand Alberta. Senyawa fluoren-9-ol (15) di dalam sampel minyak dan batu bara

ini mempunyai gugus alkil C-9 rantai lurus mulai dari metil sampai oktil. Saat ini prekursor biologi dari seri homolog senyawa ini tidak diketahui. Senyawa ini bisa dijadikan sebagai indikator redoks dari sumur minyak. Keberadaan senyawa ini di dalam oil sand Alberta kemungkinan besar menunjukkan adanya kondisi oksidatif yang kuat di dalam tempat pengendapan (Payzant dkk., 1984).



(15)

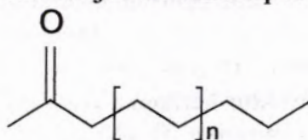
Keterangan
R=CH₃ sampai n-C₈H₁₇



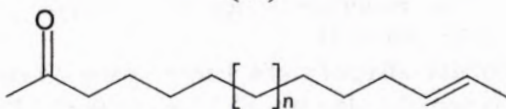
(16)

2.4.2. Biomarka Keton

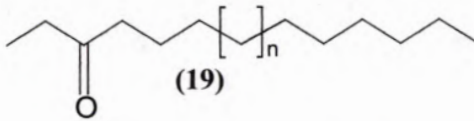
Biomarka minyak bumi berupa keton memberikan informasi yang terbaik tentang hubungan langsung antara molekul spesifik biomarka dengan sumber biologikalnya. Biomarka keton terdiri dari keton rantai siklik dan asiklik. Bahan organik laut pada sedimen transgresi kebanyakan mengandung *n*-alkana (6) rantai pendek, dan keton (17). Keberadaan di-, tri-, atau tetra tak jenuh metil dan etil keton, C₃₇ - C₄₀ telah ditemukan dalam sedimen Baru dan sedimen jaman dahulu pada lautan.



(17)

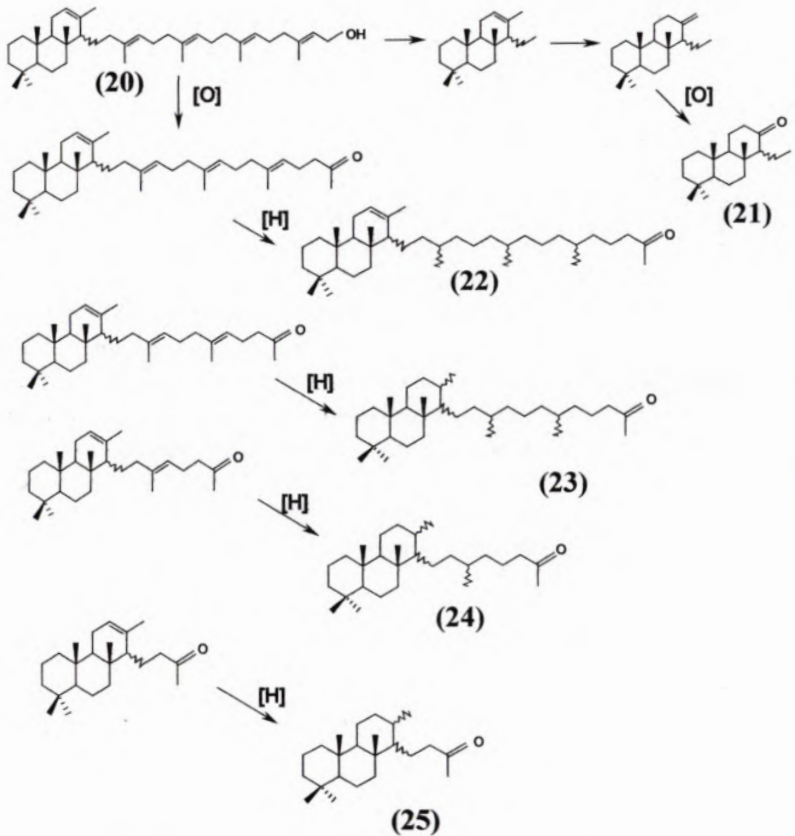


(18)



Lopez (2005) juga berhasil mengidentifikasi keberadaan fraksi alkenon (18) menggunakan KG – SM yang menunjukkan distribusi metil (17) dan etil keton (19), $C_{37} - C_{40}$ pada sampel La Trinitat dimana distribusi senyawa didominasi oleh *n*-alkanon (17) C_{37} , C_{38} , C_{39} dan C_{40} yang menunjukkan masukan biologi seperti alga berasal dari lingkungan laut jaman dahulu.

Senyawa keton siklik berhasil diidentifikasi pada bitumen tasmanit Tasmanian yaitu senyawa trisiklik terpen keton C_{20} (21), C_{23} (24), C_{28} (23) dan C_{33} (22), dan C_{38} (22). Senyawa ini diperkirakan berasal dari oksidasi ikatan rangkap trisikloheksaprenol (20) (gambar 2.2) (Azevedo dkk., 1998).



Gambar 2.2. Jalur pembentukan trisiklik terpen keton

2.5. Metode Pemisahan dan Identifikasi

2.5.1. Kromatografi Kolom

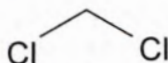
Analisa minyak bumi sebenarnya dapat dilakukan secara langsung tanpa melalui proses fraksinasi terlebih dahulu. Namun, hal ini mempunyai kerugian yaitu senyawa biomarka yang diinginkan tidak dapat terdeteksi karena konsentrasinya yang sangat sedikit dibandingkan dengan senyawa melimpah lainnya di

dalam minyak bumi. Maka untuk mengatasi hal ini, minyak bumi difraksinasi terlebih dahulu sebelum dianalisa untuk memperoleh fraksi yang mengandung biomarka. Isolasi fraksi hidrokarbon tersebut pada umumnya dilakukan dengan kromatografi kolom yang memakai silika atau alumina. Berbagai macam fraksi diperoleh karena adanya proses elusi fraksi-fraksi tersebut dari kolom kromatografi dengan campuran pelarut yang polaritasnya semakin ditingkatkan (Philp, 1985).

Tamboesai (2002) telah melakukan penelitian sampel minyak bumi dari sumur produksi Duri Riau yang terletak di Cekungan Sumatra Tengah melalui pemisahan fraksi alifatik, fraksi aromatik, dan fraksi polar dengan kromatografi kolom silika gel, sebagai eluen digunakan *n*-heksana (26), diklorometana (27) dalam *n*-heksana (26), dan diklorometana (27) dalam metanol (28).



(26)



(27)



(28)

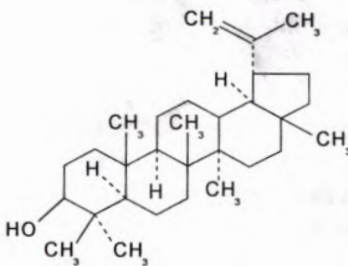
2.5.2 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapisan tipis (KLT) (gambar 2.3) merupakan teknik yang penting untuk pemisahan cepat dan analisa kualitatif dari bahan yang jumlahnya sedikit. KLT dapat digunakan untuk memisahkan senyawa yang bersifat hidrofobi seperti lipid dan hidrokarbon. Kromatografi lapis tipis merupakan jenis kromatografi serapan seperti pada kromatografi kolom. Pemisahan pada KLT dilakukan dengan cara melewati campuran melalui sistem dua fasa, yaitu fasa diam sebagai faktor penahan dan fasa gerak. Fasa diam yang berupa penyerap padat biasanya diletakkan pada plat kaca dan fasa geraknya berupa pelarut cair yang mengalir melalui penyerap padat (Hardjono, 1991).

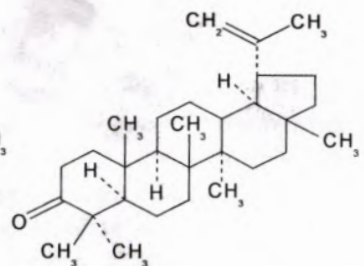
Sampel yang biasanya berupa campuran senyawa organik diteteskan di dekat salah satu sisi lempengan dalam bentuk

larutan dengan jumlah kecil, biasanya beberapa mikroliter berisi sejumlah mikrogram senyawa. Noda sampel dikeringkan, dan kemudian sisi lempengan tersebut dicelupkan ke dalam fasa bergerak yang sesuai. Pelarut bergerak naik di sepanjang lapisan tipis zat padat di atas lempengan, dan bersamaan dengan pergerakan pelarut tersebut, zat terlarut sampel dibawa dengan laju yang tergantung pada kelarutan zat terlarut tersebut dalam fasa bergerak dan interaksinya dengan zat padat. Pemisahan dapat diikuti oleh penentuan kuantitatif, dimana sebuah noda diletakkan, adsorben dapat dikerok dari lempengan dengan menggunakan spatula, zat terlarutnya berelusi dari bahan padat bersama-sama pelarutnya, dan konsentrasi dari larutan ditentukan dengan suatu teknik seperti spektrofotometri (Underwood, 2001).

Burhan, dkk. (2002), melakukan analisa biomarka dengan menggunakan metode KLT untuk memisahkan fraksi-fraksi yang lebih spesifik (alkohol, keton, dan hidrokarbon). Sampel hasil pemisahan kromatografi kolom ditotolkan pada plat KLT lalu dielusi menggunakan diklorometan. Fraksi hasil KLT diketahui dengan melihat noda pada senyawa pembanding {lupeol (**29**) dan lupenon (**30**)}. Fraksi alkohol diketahui berada pada Rf 0,05-0,5, fraksi keton pada Rf 0,5-0,8 dan fraksi nonpolar berada pada Rf 0,8-1,0.

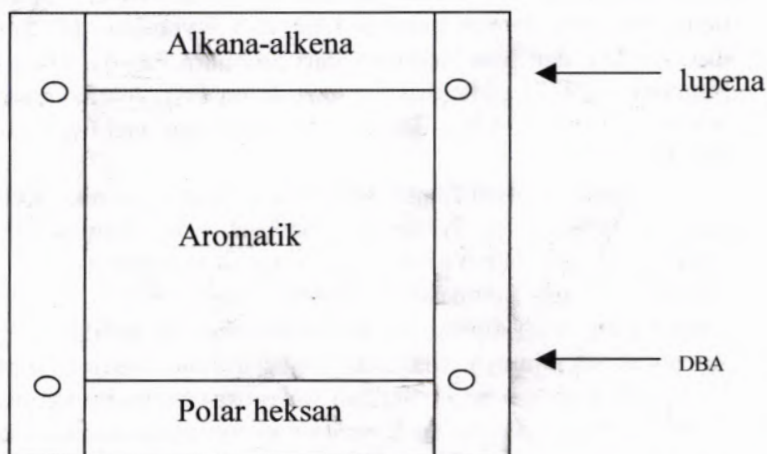
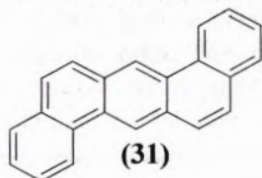


(29)



(30)

Beberapa peneliti menerapkan metoda KLT (gambar 2.3) ini pada penelitian terhadap suatu sedimen dan minyak. Pemisahan yang dilakukan adalah dengan menggunakan pengembang seperti n-heksan, antara lain dilakukan oleh Suget-Bazerque (1995) sehingga di dalam beberapa daerah yang terpisahkan berdasarkan Rf-nya. Fraksi aromatik berada pada Rf sekitar 0,1 – 0,9 yang terletak di antara fraksi alkana-alkena pada Rf 0,9 – 1,0 dengan fraksi yang lebih polar atau polar heksan pada Rf 0,0 – 0,1 dengan pembanding lupena untuk alifatik dan DBA (dibenzena antrasena) (31) untuk aromatik.



Gambar 2.3. Pemisahan hidrokarbon berdasarkan kepolarannya pada plat KLT

2.5.3. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa

Biomarka merupakan komponen kompleks yang sedikit jumlahnya di dalam minyak mentah dengan konsentrasi yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan komponen melimpah lainnya. Kombinasi metode kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) memungkinkan biomarka dianalisa secara efektif, bebas dari interferensi komponen yang lebih berlimpah. Kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) dapat digunakan untuk mendeteksi dan mengidentifikasi senyawa-senyawa biomarka berdasarkan waktu retensinya pada KG, pola elusi dan fragmentasi spektra massa yang karakteristik bagi suatu senyawa. Kriteria utama untuk prosedur KG-SM untuk menghasilkan interpretasi yang bagus adalah menggunakan kolom kapiler resolusi tinggi (biasanya 50 meter atau lebih), sinyal tinggi dari spektrometer massa dan proses scanning yang cepat (Killops dan Killops, 1993; Peters dan Moldowan, 1993).

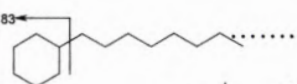
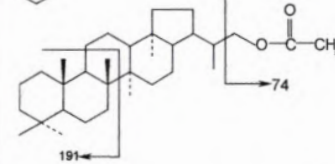
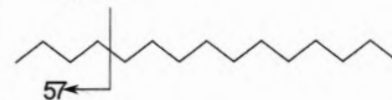
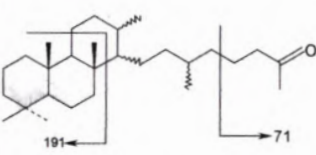
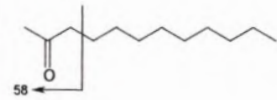
Teknik analisa KG-SM ini telah digunakan pada studi-studi terdahulu antara lain untuk mengidentifikasi komposisi biomarka pada minyak bumi di Utah dan Wyoming oleh Seifert, dkk, (1981), dan pada sedimen dari Samudra Pasifik Utara oleh Simoneit (1977). Identifikasi ini digunakan untuk memberi informasi yang berharga dalam hal sejarah dan asal-usul minyak tersebut.

Prinsip identifikasi senyawa dengan teknik KG-SM meliputi pemisahan komponen dengan cara menginjeksikan sampel (0,1 μ L) dalam kromatografi gas. Kemudian sampel akan dibawa oleh gas pembawa ke kolom kapiler untuk dipisahkan, sampel yang telah dipisahkan tersebut ditransfer menjadi sumber ion untuk selanjutnya dilakukan ionisasi yang meliputi ionisasi kimia dan ionisasi dasar. Setelah itu proses berlanjut ke analisa spektrum massa dengan spektrometer massa magnetik dan proses terakhir adalah analisa ion dan proses data (Peters dan Moldowan, 1993).

Proses identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan cara interpretasi spektra berdasarkan fragmen-fragmen khas yang

dihasilkan. Pada tabel 2.1 ditunjukkan data fragmentasi spektrometer massa dan nilai m/z untuk identifikasi berbagai macam biomarka di dalam minyak bumi.

Tabel 2.1 fragmentasi spektrometer massa biomarka (Peters dan Moldowan, 1993)

Senyawa	m/z	fragmentasi
alkilsikloheksana	83	
Hopanol terasetilasi	74, 191	
<i>n</i> -alkana	57	
trisiklik terpen keton	71, 191	
metil keton	58	

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III
METODOLOGI

BAB III METODOLOGI

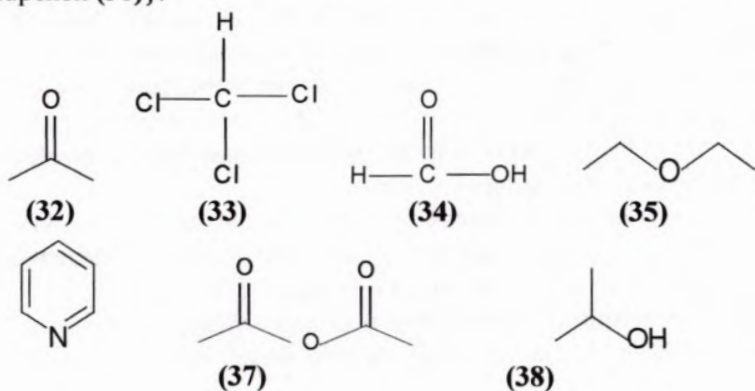
3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah oven, alat sokshlet, neraca analitis, penyaring tulip, *rotary evaporator*, penangas air, plat KLT, gelas piala, erlenmeyer, pinset, gelas ukur, corong gelas, botol vial, botol semprot, spatula, pipet tetes, dan peralatan destilasi. Pemisahan komponen menggunakan kolom kromatografi, dan identifikasi senyawa dengan alat kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM).

3.1.2. Bahan

Bahan geologi yang dijadikan sebagai objek penelitian adalah minyak mentah dari lapangan Mudi, Tuban. Bahan yang diperlukan untuk analisa pada penelitian ini aseton (32) p.a, metanol (28) p.a, diklorometan (27) p.a, *n*-heksana (26) p.a, kloroform (33) p.a, asam format (34) p.a, dietil eter (35) p.a, piridin (36) p.a, asam asetat anhidrat (37) p.a, isopropanol (38) gas nitrogen, kapas, pasir, silika gel 60 merck, akuades, aluminium foil, dan senyawa pembanding {lupeol (29) dan lupenon (30)}.



3.2. Prosedur kerja

3.2.1. Perlakuan Pendahuluan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan dalam keadaan "geokimia" yaitu bebas dari kontaminan organik. Pertama-tama peralatan dicuci dengan air sabun sampai bersih kemudian dibilas secara berturut-turut dengan akuades, aseton (32), dan diklorometan (27). Selanjutnya peralatan tersebut segera dibungkus dengan aluminium foil.

Semua pelarut yang digunakan dalam penelitian memenuhi standar "pro analisa" dan sebelum dipakai didistilasi ulang pada suhu titik didih masing-masing. Pipet pasteur, pasir, silika gel, dan kapas dicuci dengan kloroform (33) yang telah didistilasi ulang. Pencucian bahan-bahan tersebut menggunakan alat sokshlet selama 36 jam, kemudian dikeringkan menggunakan pemanas (oven) pada suhu 110°C dalam waktu 24 jam untuk menguapkan air. Plat KLT yang akan digunakan dalam pemisahan biomarka dielusi terlebih dahulu dengan etil asetat sampai batas 0,5 cm dari tepi atas kemudian dibiarkan kering pada suhu kamar selama 24 jam. Selanjutnya diaktifkan kembali dalam oven pada suhu 105°C selama 4-5 jam.

3.2.2. Fraksinasi Minyak Mentah

Minyak mentah terlebih dahulu dipisahkan dari air yang masih ada di dalam sampel. Sampel minyak mentah bebas air sebanyak 79,42 g diendapkan aspaltenya dengan penambahan *n*-heksana sebanyak 30 mL selama 24 jam kemudian didekantir. Minyak mentah bebas aspalten yang dihasilkan sebanyak 9,732 g (12,25%). Fraksi-fraksi minyak mentah selanjutnya dipisahkan menggunakan kromatografi kolom.

Silika gel sebanyak 100 g yang akan dipakai dalam kromatografi kolom dijenuhkan terlebih dahulu menggunakan 500 mg KOH dalam 10 mL isopropanol (38). Susunan kolom untuk kromatografi sesuai dengan urutan sebagai berikut, kapas bebas lemak diletakkan pada bagian dasar kolom selanjutnya

berturut-turut pasir, silika gel yang sudah dijenuhkan dengan KOH, dan pasir diletakkan pada bagian paling atas kolom. Kolom yang siap digunakan, dicuci dahulu menggunakan 100 mL dietil eter kemudian 3,425 g sampel minyak bebas aspalten diletakkan berupa pita pada bagian atas kolom (pasir). Eluen dietil eter (35) dielusikan sampai eluat yang turun dari kolom berwarna bening, dibuktikan dengan tidak adanya noda pada totolan plat KLT ketika dilihat di bawah sinar ultraviolet. Fraksi asam akan diperoleh dengan mengelusikan campuran asam format 2% dalam dietileter (35). Fraksi polar yang tersisa diturunkan dengan campuran pelarut CHCl_3 (33)/MeOH(27)/ H_2O (65:25:4) sampai habis. Masing-masing fraksi diuapkan pelarutnya dengan *rotary evaporator* dan selanjutnya dikeringkan dengan N_2 . Fraksi polar yang diperoleh sebesar 1, 0166 g, fraksi netral sebesar 2, 973 g, dan fraksi asam sebesar 0, 873 g. Pada penelitian ini fraksi alkohol dan keton berada di dalam fraksi netral sehingga hanya fraksi netral yang difraksinasi lebih lanjut, sedangkan fraksi polar dan fraksi asam disimpan dalam lemari es untuk analisa lainnya.

3.2.3. Pemisahan Fraksi Alkohol, Keton, dan Fraksi Non Polar

Fraksi netral yang telah diperoleh mengandung senyawa hidrokarbon (alifatik dan aromatik), alkohol, dan keton. Ketiga fraksi tersebut dipisahkan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan silika gel sebagai adsorben. Silika gel yang digunakan telah dikondisikan dengan diklorometan (27). Fraksi netral sebanyak 0, 1441 g, senyawa pembanding lupeol (29) dan lupenon (30) ditotolkan pada batas bawah plat KLT. Eluen diklorometan (27) dielusikan sampai mencapai jarak maksimum 0,5 cm dari batas yang diijinkan. Setelah dielusikan, plat KLT dikeringkan pada suhu kamar. Fraksi netral tersebut akan terpisah menjadi tiga fraksi, yaitu fraksi alkohol, keton, dan nonpolar. Posisi ketiga fraksi ini diketahui dengan melihat noda senyawa pembanding menggunakan uap iodine. Fraksi pertama adalah fraksi alkohol yang berada pada R_f 0,1-0,5. Fraksi ini dibatasi

oleh senyawa pembanding lupeol (28). Fraksi keton berada pada harga Rf 0,5-0,8 dengan dibatasi senyawa pembanding lupenon (29). Fraksi terakhir yang diperoleh ialah fraksi nonpolar yang berada pada harga Rf 0,8-1,0. Fraksi alkohol dan keton pada plat KLT, masing-masing dikerok dan dihaluskan. Kedua fraksi ini selanjutnya dipisahkan dari silika gel menggunakan penyaring tulip dengan dialiri dietil eter (35). Fraksi alkohol dan keton hasil penyaringan, dibebaskan dari pelarutnya menggunakan *rotary evaporator*. Fraksi alkohol yang diperoleh sebesar 2 mg (0,2%), fraksi keton sebesar 0,5 mg (0,05%), dan fraksi alifatik sebesar 0,0324 g (22,48%) dan fraksi aromatik sebesar 0,0375 g (26,02%).

3.2.4. Analisa Fraksi Alkohol dan Keton

Fraksi alkohol dianalisa dengan KG-SM dalam bentuk turunan asetil sehingga harus direaksikan dahulu dengan asetat anhidrat (37) dan piridin (36) menjadi senyawa asetil. Fraksi alkohol sebanyak 2 mg dilarutkan dengan piridin (36) kemudian ditambahkan beberapa tetes asetat anhidrat (37) dan dibiarkan selama 2 hari pada suhu kamar. Piridin (36) dan asetat anhidrat (37) yang tersisa diuapkan. Alkohol hasil asetilasi selanjutnya dianalisa dengan KG-SM. Fraksi alkohol yang dianalisa, dilarutkan dalam diklorometan (27) sebanyak 1 mg/1mL lalu diinjeksikan ke dalam kolom KG-SM.

Fraksi keton sebanyak 0,5 mg dianalisa dengan KG-SM. Fraksi ini sebelum diinjeksikan ke dalam KG-SM terlebih dahulu dilarutkan sebanyak 1mg/1mL dalam diklorometan (27). Instrumen KG-SM yang digunakan untuk analisa fraksi alkohol dan keton adalah sama, demikian pula kondisi KG-SM yang dipakai, yaitu sebagai berikut:

- jenis kolom : Shimadzu-Rtx-5 MS
- ukuran kolom : panjang = 30 m, tebal = 0,25 μ , diameter = 0,25 mm
- program temperatur :


alkohol = 80°C (5 menit), $80\text{-}280^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{mnt}$), isoterm pada 280°C selama 15 menit

keton = 80°C (5 menit), $80\text{-}280^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{mnt}$), isoterm pada 280°C selama 35 menit

- gas pembawa : helium
- energi ionisasi : 110 EV

Setelah contoh diinjeksikan ke dalam kolom kromatografi gas maka senyawa-senyawa yang berbeda akan terpisah menurut waktu retensinya dan akan dibawa oleh gas pembawa melewati kolom kromatografi gas. Senyawa-senyawa tersebut kemudian meninggalkan kolom kromatografi gas dan memasuki spektrofotometer massa sehingga dapat dihasilkan spektrum massa yang berbeda untuk setiap senyawa. Melalui fragmentasi yang dihasilkan akan dapat diketahui jenis senyawa yang dianalisa.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Karakteristik Minyak Mentah Mudi Tuban Sumur 15 B

Minyak mentah yang diambil dari Lapangan Mudi Tuban, sumur 15 B mempunyai kandungan air sebesar 59,8 %, klorida 4515 ppm, CO₂ 12%, H₂S 0,5%, dan API *gravity* 36,5°. Sumur tempat diambilnya minyak mentah mempunyai tekanan sebesar 150 psi dengan temperatur 230°F (JOB Petrochina East Java, 2006).

Kandungan air dalam minyak mentah lapangan Mudi, Tuban sangat besar yaitu 59,8%. Data ini bisa menjadi indikasi awal kematangan minyak mentah. Produksi air seringkali terjadi bersamaan dengan pembentukan cairan hidrokarbon di dalam reservoir. Pada tahap maturasi minyak bumi, volume total produksi air bahkan bisa melebihi volume total minyak bumi yang dihasilkan (Dandekar, 2006).

Air yang terdapat di dalam minyak mentah dikarakterisasi kimia berdasarkan komposisi padatan yang terlarut. Air dalam minyak mentah lapangan Mudi, Tuban mengandung kadar klorida sebesar 4515 ppm. Keberadaan klorida di dalam air tersebut berpengaruh pada kelarutan gas metana dalam air. Semakin tinggi kandungan klorida di dalam air maka akan semakin sedikit gas metana yang dapat terlarut di dalam air. Dengan kadar klorida yang cukup tinggi yaitu mencapai 4515 ppm pada minyak mentah lapangan Mudi, Tuban maka gas metana cukup sedikit yang terlarut di dalam air dan sebagian besar berada di dalam fase gas dari minyak bumi (Dandekar, 2006).

Minyak mentah lapangan Mudi, Tuban mengandung gas CO₂ yang cukup signifikan yaitu sebesar 12%. Kandungan gas CO₂ tersebut diperkirakan berhubungan dengan dekomposisi termal reservoir atau sumber karbonat selama proses maturasi (Satyana, 2003).

Kandungan H_2S sebesar 0,5% dan nilai API *gravity* 36,5° menunjukkan bahwa minyak mentah lapangan Mudi, Tuban termasuk dalam klasifikasi *black oils*. *Black oils* merupakan jenis minyak mentah yang biasa dieksplorasi. Pada umumnya minyak mentah jenis ini mengandung heptana lebih dari 20%, berwarna gelap, dan diproduksi oleh batuan sumber *marine* (Dandekar, 2006).

Tekanan dalam reservoir sebesar 150 psi dengan temperatur 230°F merupakan tekanan dan suhu yang rendah dimana hidrokarbon di dalam reservoir berada dalam fase cairan. Hidrokarbon dalam fase cairan tersebut adalah hidrokarbon yang mempunyai rantai karbon panjang ($>C_5$). Dengan demikian reservoir tempat pengambilan sampel minyak mentah mengandung banyak hidrokarbon yang produktif untuk menghasilkan bahan bakar (Dandekar, 2006).

4.2. Pengujian Sampel Minyak Mentah

Minyak bumi lapangan Mudi, Tuban tidak bercampur dengan air, mengeluarkan bau menyengat seperti solar, berwarna hitam agak kehijauan, dan terdapat efek fluoresensi pada minyak yang memendarkan warna hijau kehitaman ketika diamati di bawah sinar UV.

Minyak bumi dengan struktur molekulnya yang terdiri dari hidrokarbon umumnya non polar sehingga membuatnya tidak bercampur dengan air yang bersifat polar. Minyak bumi umumnya mempunyai bau yang khas yaitu seperti solar. Untuk memastikan bahwa yang diambil benar-benar minyak bumi, selain mencium baunya, digunakan teknik pengamatan secara visual. Minyak bumi mengandung senyawa-senyawa yang mempunyai ikatan rangkap, salah satu contohnya adalah senyawa aromatik. Gugus ini akan menimbulkan efek timbulnya warna. Variasi warna yang diamati meningkat dari kuning ke orange dan coklat ke hitam. Selain metode pengamatan warna, cara lain adalah dengan mengamati timbulnya efek fluoresensi jika diamati di bawah sinar biru dan ultra-lembayung (UV).

4.3. Pengendapan Aspalten

Sampel minyak mentah sebanyak 79,42 gram dipisahkan dari aspaltenya dengan cara melarutkan sampel minyak mentah tersebut dengan pelarut *n*-heksana sebanyak 100 mL selama 24 jam. Hasil pemisahan tersebut berupa minyak mentah bebas aspalten (filtrat) sebesar 9,732 gram (12,25%) dan sisanya (87,75%) adalah aspalten. Pelarut *n*-heksana (26) dapat mengendapkan aspalten di dasar gelas beker karena sifat aspalten yang tidak dapat larut dalam *n*-heksana (26).

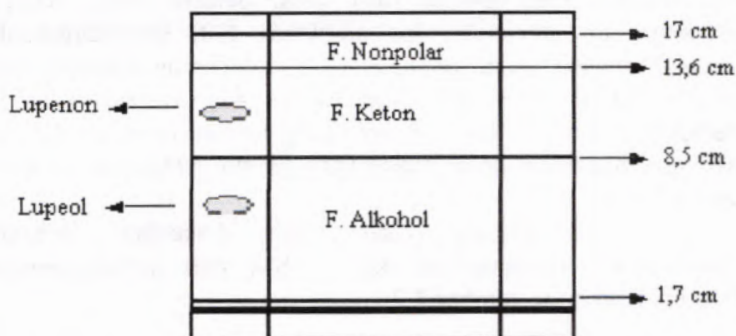
4.4. Pemisahan Minyak Mentah Bebas Aspalten (Filtrat)

Sampel minyak mentah bebas aspalten dipisahkan menjadi beberapa fraksi diantaranya yaitu : fraksi netral, fraksi asam, fraksi polar. Pemisahan ini dilakukan dengan cara kromatografi kolom dengan menggunakan silika gel sebagai adsorben. Silika gel yang akan digunakan untuk kromatografi kolom, dijenuhkan terlebih dahulu dengan menggunakan KOH dalam isopropanol (38). Sampel minyak mentah bebas aspalten sebanyak 3,425 g dimasukkan dalam kolom kromatografi melalui dinding kolom. Fraksi netral diperoleh dengan menggunakan eluen dietil eter (35). Hal ini disebabkan karena fraksi netral lebih bersifat nonpolar sehingga larut dalam pelarut dietil eter yang bersifat nonpolar. Warna fraksi netral yang diperoleh mula-mula berwarna hitam kecoklatan dan elusi dihentikan sampai eluat yang turun berwarna bening. Untuk membuktikan seluruh fraksi netral sudah turun semua atau masih terdapat sisa pada kolom maka eluat terakhir ditotolkan pada plat KLT dan dilihat dibawah sinar UV. Hasil pengamatan menunjukkan plat KLT sudah tidak terdapat noda ketika eluat terakhir ditotolkan maka dapat disimpulkan bahwa seluruh fraksi netral sudah diturunkan semua. Eluen dietil eter tersebut kemudian diuapkan menggunakan *rotary evaporator* dan diperoleh fraksi netral kering yang berwarna coklat sebanyak 2,973 g (86,8%). Fraksi asam diturunkan dari

kolom menggunakan eluen asam format 2% dalam dietil eter (35). Fraksi asam ini berwarna kuning dan elusi dihentikan sampai larutan yang turun berwarna bening. Untuk membuktikan seluruh fraksi asam sudah turun semua atau masih terdapat sisa pada kolom maka eluat terakhir ditotolkan pada plat KLT dan dilihat dibawah sinar UV. Hasil pengamatan menunjukkan plat KLT sudah tidak terdapat noda ketika eluet terakhir ditotolkan maka dapat disimpulkan bahwa seluruh fraksi asam sudah diturunkan semua. Kemudian fraksi ini dievaporasi sampai eluennya teruapkan, dan diperoleh fraksi asam kering berwarna kuning sebesar 0,873 g (25,49%). Fraksi polar yang tersisa diturunkan dengan menggunakan eluen CHCl_3 (33):MeOH (28): H_2O (65:25:4). Fraksi polar ini berwarna hitam. Elusi dihentikan apabila warna hitam pada kolom sudah turun semua. Eluen pada fraksi polar dievaporasi dan diperoleh fraksi polar kering berwarna hitam 1,0166 g (29,68%). Semua fraksi yang diperoleh dilarutkan dengan diklorometana (27) dan dimasukkan dalam botol vial kemudian dikeringkan dengan gas nitrogen.

4.5. Pemisahan Fraksi Netral

Fraksi netral sebesar 0,1441 g yang diperoleh dari kromatografi kolom dipisahkan menjadi fraksi nonpolar, alkohol dan keton dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Fraksi netral ditotolkan pada plat KLT kemudian dielusi dengan diklorometana (27) hingga mencapai batas maksimum yang diperbolehkan. Setelah proses elusi selesai dilakukan, plat KLT dikeringkan pada suhu kamar. Posisi noda ketiga fraksi tersebut diketahui dengan adanya senyawa pembanding lupeol (29) dan lupenon (30). Fraksi non polar diperoleh pada R_f 0,8-1,00. Fraksi keton berada pada R_f 0,5-0,8. Fraksi alkohol pada R_f 0,1-0,5. Masing-masing fraksi yang telah terpisah dikerok dan disaring dengan penyaring tulip. Eluen dalam semua fraksi diuapkan dengan *rotary evaporator*. Fraksi alkohol dan keton bebas pelarut yang diperoleh masing-masing sebesar 2 mg 0,2% dan dan 0,5 mg 0,05%.

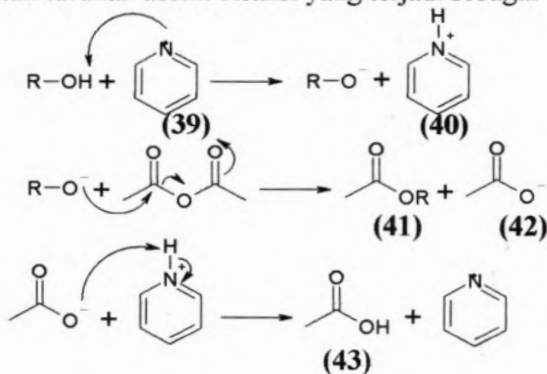


Gambar 4.1 Pola pemisahan KLT preparatif fraksi netral

4.6. Identifikasi Profil Biomarka

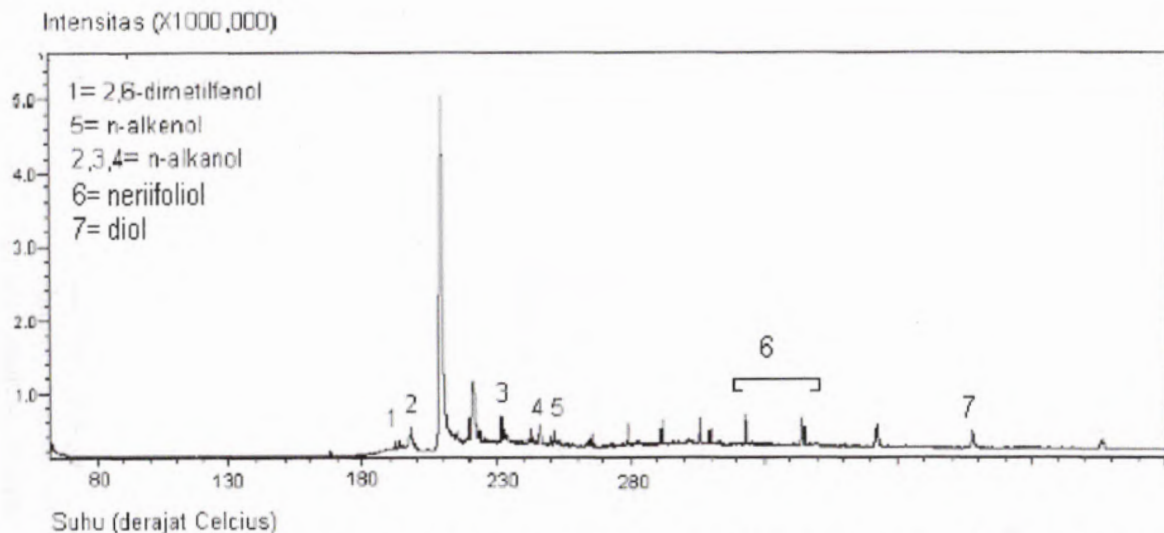
4.6.1. Senyawa Alkohol

Pada fraksi alkohol, analisa menggunakan KG - SM dalam bentuk turunan asetil. Reaksi yang terjadi sebagai berikut :



Pada proses asetilasi, mula – mula terjadi pengambilan H^+ dari alkohol oleh piridin **(36)** yang bersifat basa sehingga terbentuk ion alkoksida. Ion alkoksida **(40)** selanjutnya akan bereaksi dengan asetat anhidrat **(37)** membentuk senyawa asetil **(41)** dan ion asetat **(42)**. Ion asetat **(42)** tersebut kemudian mengambil ion H^+ dari alkohol yang terikat pada piridin **(36)** sehingga dihasilkan asam asetat **(43)** disertai terbentuknya piridin **(36)** kembali

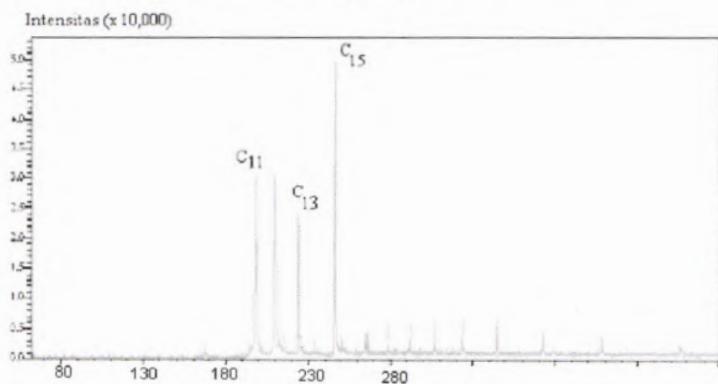
Fraksi alkohol yang telah diasetilasi kemudian diidentifikasi menggunakan KG – SM dan kromatogramnya diperlihatkan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2. *Reconstructed Ion Chromatography* (RIC) fraksi alkohol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 15 menit

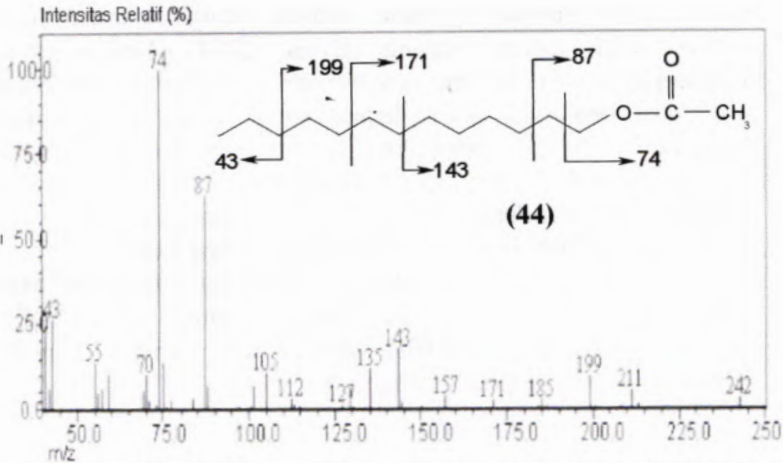
Pada fraksi alkohol sampel minyak mentah teridentifikasi senyawa yang mempunyai puncak dasar m/z 74. Gambar 4.3 menunjukkan fragmentogram m/z 74.



Gambar 4.3. Fragmentogram m/z 74 fraksi *n*-alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 15 menit

Spektrum massa dari senyawa yang teridentifikasi dalam fragmentogram adalah seperti yang terlihat pada gambar 4.4.



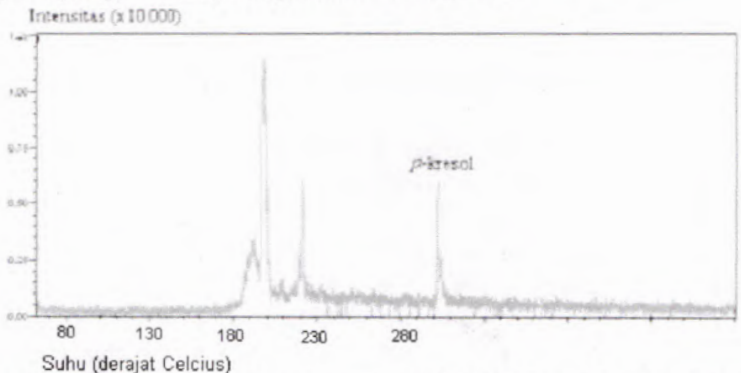
Gambar 4.4. Spektrum massa *n* – alkanol C_{13} terasetilasi (44)

Pada spektrum massa (gambar 4.4) tersebut selain muncul fragmen ion m/z 74 (100), juga muncul fragmen ion m/z 43 (27,14), 87 (62,72), 171 (3), 199 (9,77). Puncak m/z 74 muncul karena lepasnya gugus $(H_3CCOOCH_3)^+$, m/z 43 terbentuk dengan lepasnya gugus $(C_3H_7)^+$, m/z 87 muncul karena terbentuknya fragmen $(C_4H_7O_3)^+$, m/z 143 (M-99)⁺, m/z 171 (M-71)⁺, dan m/z 199 (M-43)⁺. Puncak-puncak yang terbentuk tersebut merupakan puncak karakteristik dari *n*-alkanol terasetilasi (Mc. Lafferty, 1987). Senyawa *n*-alkanol yang berhasil diidentifikasi di dalam minyak mentah lapangan Mudi, Tuban adalah *n*-alkanol rantai C_{11} , C_{13} (44), dan C_{15} dengan ion molekular (M)⁺ masing-masing m/z 214, 242, dan 270. Pada fragmentogram dapat diketahui bahwa kandungan *n*-alkanol yang terbesar adalah pada C_{15} .

Dalam minyak mentah lapangan Mudi, Tuban hanya ditemukan senyawa *n*-alkanol dengan rantai pendek yaitu C_{11} , C_{13} (44), dan C_{15} . Senyawa *n*-alkanol rantai pendek diperkirakan tersebut berasal dari organisme air seperti alga plankton (Treigneur, 2006). Tidak diidentifikasinya senyawa *n*-alkanol rantai genap pada minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

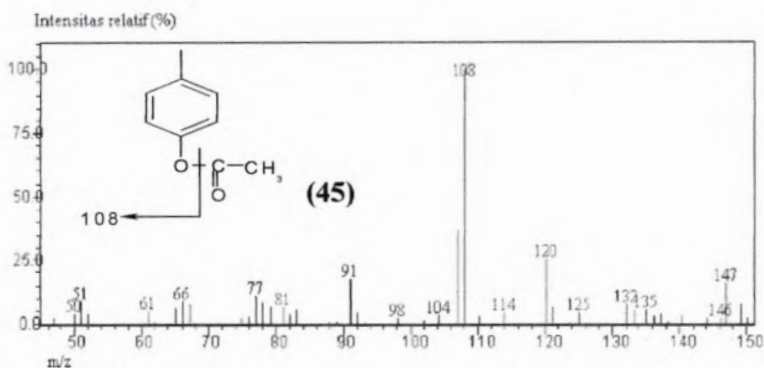
menunjukkan senyawa *n*-alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban sudah cukup matang (Duan, 2004). Gogou (2004) memperkirakan bahwa senyawa biomarker *n*-alkanol merupakan hasil dari degradasi asam lemak yang terjadi dalam proses diagenesis. Hal ini dibuktikan dalam penelitiannya terhadap sedimen Laut Cretan di Mediterania Utara telah dapat diidentifikasi asam lemak dan *n*-alkanol dengan konsentrasi yang tinggi pada sedimen laut dengan kedalaman yang sama.

Biomarka senyawa alkohol lain yang ditemukan dalam sampel minyak mempunyai puncak dasar m/z 108. Fragmentogram dan spektrum massa dari senyawa tersebut seperti yang terlihat pada gambar 4.5. dan 4.6



Gambar 4.5. Fragmentogram m/z 108 fraksi *n*-alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

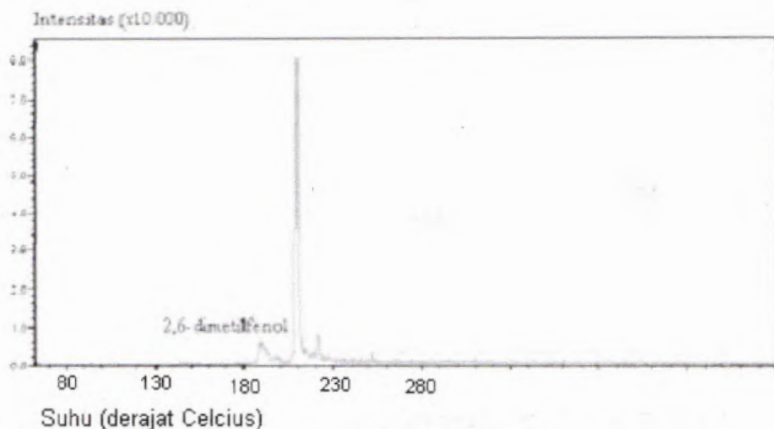
Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 15 menit



Gambar 4.6. Spektrum massa *p*-kresol terasetilasi (45)

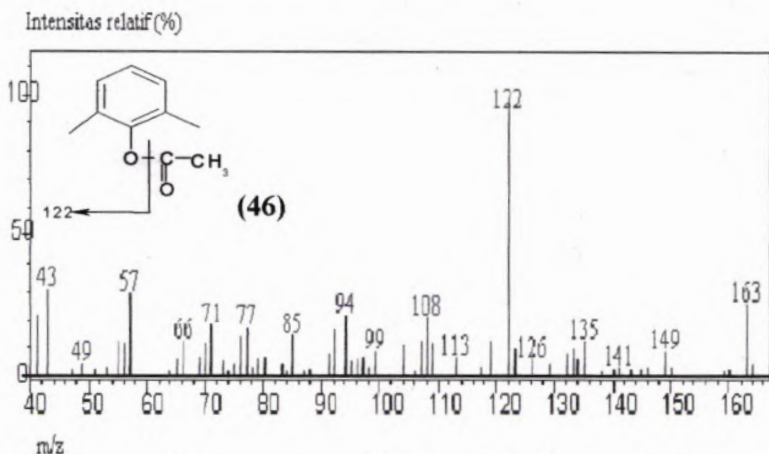
Spektrum massa (gambar 4.6) menampilkan puncak m/z 108 (100) dan m/z 150 (2,49). Puncak m/z muncul karena terlepasnya gugus $(C_7H_8O)^+$ dan m/z 150 merupakan ion molekular $(M)^+$. Fragment ion tersebut merupakan karakteristik dari senyawa *p*-kresol terasetilasi (45) (Bastow, 2005).

Pada fraksi alkohol sampel minyak mentah juga diidentifikasi senyawa dengan puncak dasar 122. Fragmentogram dan spektrum massa dari senyawa tersebut seperti yang terlihat pada gambar 4.7. dan 4.8.



Gambar 4.7. Fragmentogram m/z 122 fraksi *n*-alkanol minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

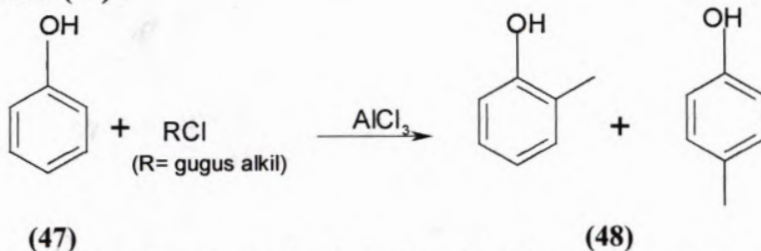
Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μ m, isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 15 menit



Gambar 4.8. Spektrum massa 2,6-dimetilfenol terasetilasi (46)

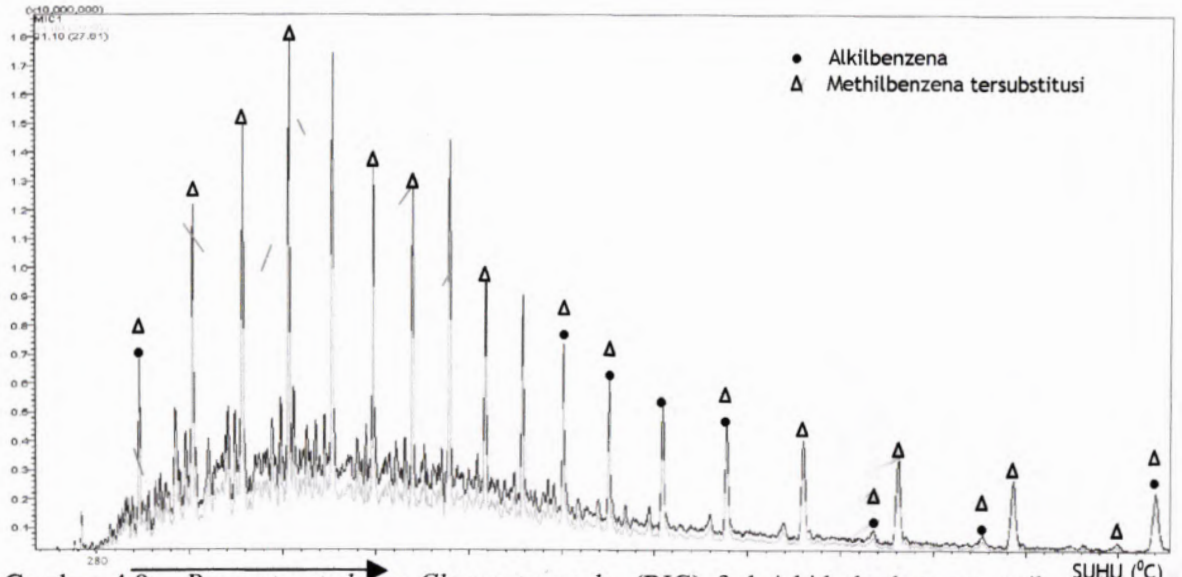
Spektrum massa (gambar 4.8) menampilkan puncak m/z 122 (100) dan m/z 164 (2,45). Puncak m/z 122 muncul karena terlepasnya gugus stabil $(C_8H_{10}O)^+$ dan m/z merupakan ion molekular $(M)^+$. Fragmen ion tersebut merupakan karakteristik dari senyawa 2,6-dimetilfenol terasetilasi (46) (Bastow, 2005).

Pembentukan alkilfenol (48) dalam minyak bumi belum dapat diketahui dengan jelas. Teori pertama menyebutkan bahwa alkilfenol (48) terbentuk dari pemecahan kerogen selama katagenesis, tetapi dalam teori ini belum dapat menyebutkan bahan alam yang menghasilkan alkilfenol (48). Teori kedua menyebutkan alkilfenol (48) terbentuk melalui jalan metilasi fenol (47):



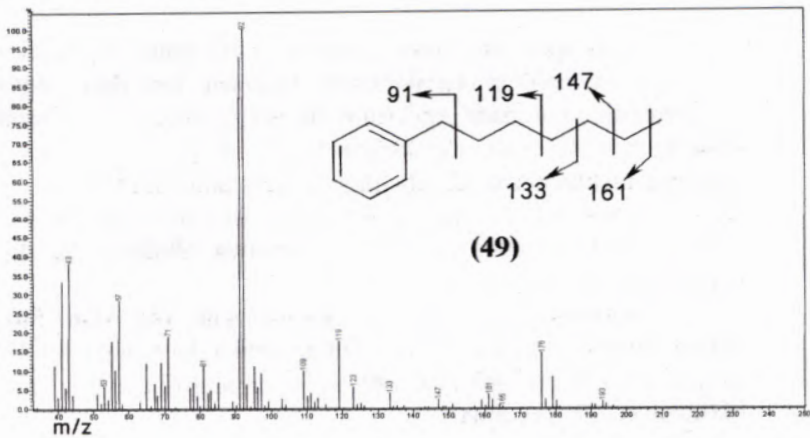
Teori ini menganggap fenol dan metilfenol tertentu mengalami reaksi metilasi yang menyebabkan adanya distribusi penuh isomer metilfenol. Namun di dalam teori tidak memberikan keterangan yang jelas tentang asal-usul fenol dan metilfenol yang mengalami metilasi (Bastow, 2005).

Berdasarkan data fragmentogram dan data spektrum massa yang diperoleh (gambar 4.9-gambar 4.11) diidentifikasi adanya senyawa aromatik selain alkilfenol yaitu alkilbenzena.



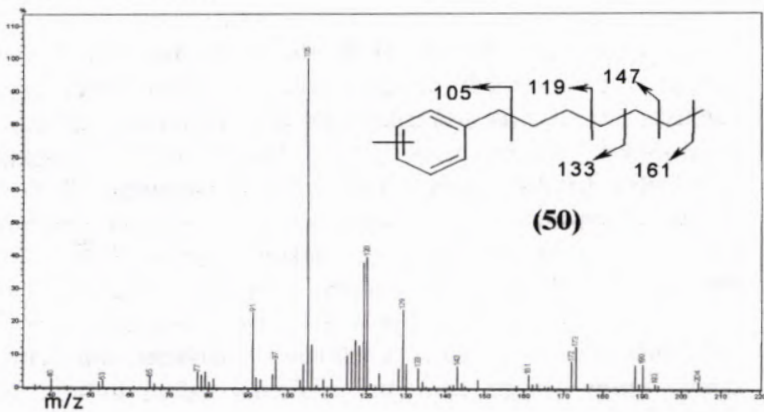
Gambar 4.9. *Reconstructed Ion Chromatography (RIC)* fraksi hidrokarbon aromatik alkilbenzena yang diperoleh dari sumur minyak lapangan Muhdi, Tuban; Kondisi : SHIMADZMS, Rtx-5MS, 31m x 0,25mm x 0,25 μ m, 80 – 300 °C (10 °C/mnt), 80 – 290 °C (4 °C/mnt), Isotermal 290 °C selama 15 menit

Kelimpahan Relatif (%)



Gambar 4.10. Spektrum m/z 91 fraksi aromatik alkilbenzena (49) minyak mentah Mudi, Tuban

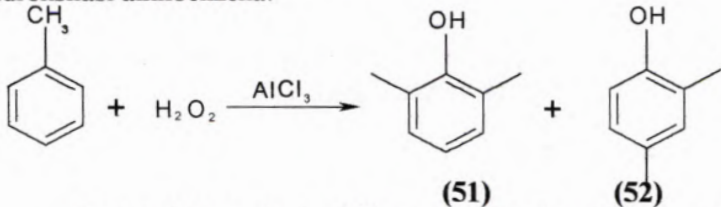
Kelimpahan Relatif (%)



Gambar 4.11. Spektrum massa m/z 105 fraksi aromatik metilbenzena tersubstitusi minyak mentah Mudi, Tuban

Pada spektrum massa (gambar 4.10) muncul puncak m/z 91 yang merupakan karakteristik fragmen ion dari senyawa alkilbenzena, dan pada spektrum massa (gambar 4.11) muncul puncak m/z 105 yang merupakan karakteristik fragmen ion dari senyawa metilbenzena tersubstitusi (Peters and Moldowan, 1993). Data fragmentogram (gambar 4.8) menunjukkan kelimpahan yang cukup signifikan dari kandungan senyawa alkilbenzena dalam contoh minyak mentah.

Ditemukannya senyawa alkilbenzena (49 dan 50) di dalam minyak mentah Mudi, Tuban maka kemungkinan besar senyawa alkilfenol (45 dan 46) yang teridentifikasi berasal dari hidroksilasi alkilbenzena:

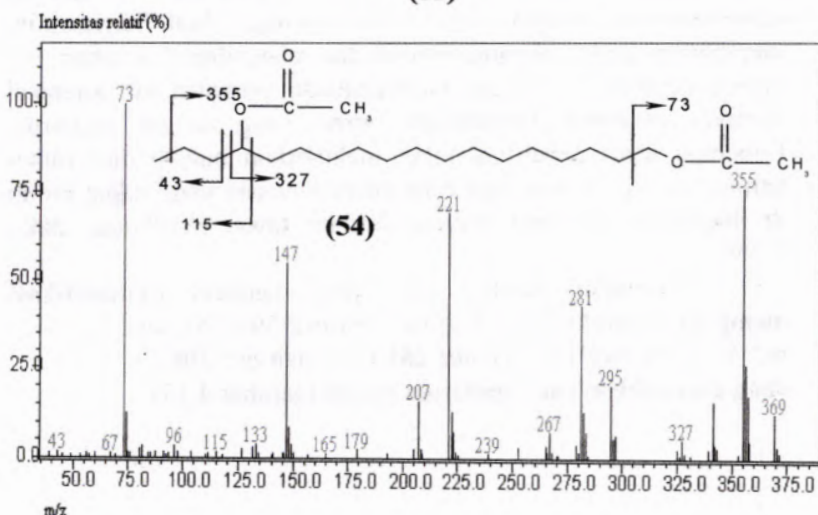
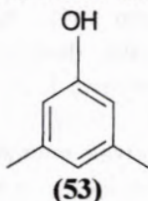


Proses hidroksilasi alkilbenzen (49 dan 50) di dalam geosfer dapat terjadi dengan zeolit di dalam tanah sebagai katalisa asam Lewis sedangkan air dan hidroksida sebagai zat pengoksidasi. Dalam penelitiannya, Bastow (2005) melakukan hidroksilasi katalisa asam Lewis terhadap campuran alkilbenzen dengan komposisi yang sama dengan komposisi campuran alkilbenzen yang terdapat di dalam minyak bumi. Hasil hidroksilasi alkilbenzen tersebut adalah alkilfenol yang didominasi oleh 2,6-dimetilfenol (51) dan 2,4-dimetilfenol (52). Distribusi alkilfenol hasil penelitian di laboratorium ternyata sangat mirip dengan distribusi alkilfenol dalam minyak bumi yang diteliti. Hasil ini memberikan alternatif baru tentang mekanisme pembentukan alkilfenol yang melibatkan hidroksilasi katalisa asam dari alkilbenzena.

Senyawa alkilfenol merupakan senyawa yang seringkali digunakan dalam geokimia minyak bumi untuk menentukan

migrasi minyak bumi. Hal ini dihubungkan dengan karakteristik senyawa alkilfenol yang dapat berinteraksi dengan air atau permukaan batuan yang mengandung mineral maupun bahan organik. Interaksi alkilfenol ini menyebabkan modifikasi distribusi dan konsentrasi alkilfenol di dalam minyak bumi selama migrasi sekunder (Bastow, 2005)

Pada penelitian terhadap minyak mentah Mudi, Tuban dapat diidentifikasi 2,6-dimetilfenol (**51**), maka dapat diperkirakan reservoir tempat pengambilan sampel minyak mentah mempunyai struktur tanah liat pada batumannya (Bennet, 2003).

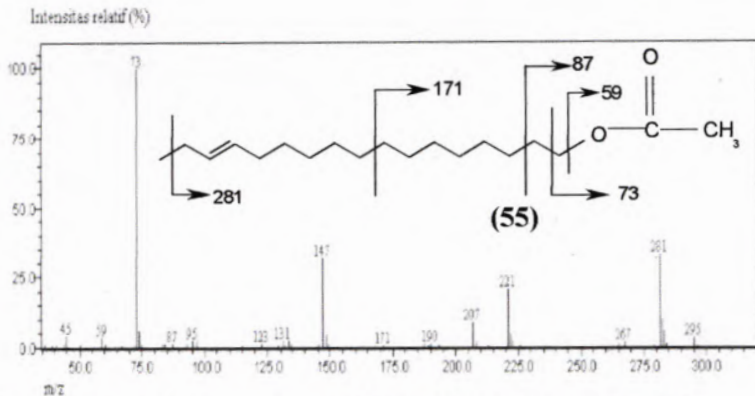


Gambar 4.12. Spektrum massa 1,15-C₁₈ diol terasetilasi (**54**)

Biomarka alkohol lain yang ditemukan di dalam sampel minyak mentah Mudi, Tuban mempunyai karakteristik fragmen ion m/z 43 (2,5), 73 (100), 115 (2), 327 (5,2), dan 355 (75), 370 (3) seperti yang ditunjukkan pada spektrum massa (gambar 4.12). Fragmen ion m/z 73 muncul karena terlepasnya gugus stabil $(C_3H_5O_2)^+$, fragmen ion m/z 43 teridentifikasi disebabkan terlepasnya fragmen $(C_3H_7)^+$, fragmen ion m/z 115 diakibatkan terlepasnya gugus stabil $(C_6H_{11}O_2)^+$, fragmen ion m/z 327 muncul karena terlepasnya gugus $(M-43)^+$, fragmen ion m/z 355 muncul karena terlepasnya gugus $(M-15)^+$, dan fragmen ion 370 merupakan ion molekular $(M)^+$. Senyawa dengan karakteristik fragmen ion seperti yang ditunjukkan pada spektrum massa (gambar 4.12) adalah senyawa 1,15- C_{18} -diol (**54**) (Xu, 2007).

Sumber utama senyawa 1,15- C_{18} -diol (**54**) yang terkandung di dalam minyak mentah Mudi, Tuban kemungkinan berasal dari *Eustigmatophytes*. Senyawa diol telah dilaporkan keberadaannya sebagian besar pada lingkungan laut. Senyawa ini mempunyai asal-usul yang spesifik dan relatif dapat bertahan dari proses degradasi sehingga menyebabkan senyawa ini potensial menjadi indikator lingkungan purba yang sangat berharga. Beberapa hasil penelitian telah melaporkan bahwa diol rantai panjang ada di dalam alga *Eustigmatophyceae* yang dapat hidup di lingkungan air laut, payau, dan air tawar (Volkman, dkk., 1999).

Biomarka alkohol lain yang berhasil diidentifikasi mempunyai karakteristik fragmen ion m/z 59 (4,5), m/z 73 (100), m/z 87 (1,5), m/z 171 (1), m/z 281 (35), dan m/z 296 (0,5), seperti yang ditunjukkan pada spektrum massa (gambar 4.13).

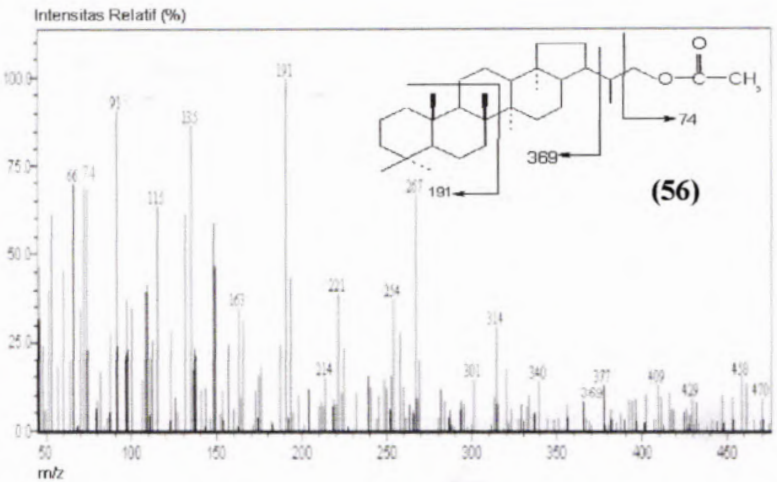


Gambar 4.13. Spektrum massa $C_{17}n$ -alkenol terasetilasi (55)

Fragmen ion m/z 59 muncul karena terlepasnya gugus $(C_2H_3O_2)^+$, fragmen ion m/z 73 muncul karena terlepasnya gugus $(C_3H_5O_2)^+$, fragmen ion m/z 87 teridentifikasi disebabkan terlepasnya fragmen $(C_4H_7O_2)^+$, fragmen ion m/z 171 diakibatkan terlepasnya gugus $(C_{10}H_{19}O_2)^+$, fragmen ion m/z 281 muncul karena terlepasnya gugus $(M-15)^+$, dan fragmen ion m/z 296 merupakan ion molekular. Senyawa dengan karakteristik fragmen ion tersebut adalah $C_{17}n$ -alkenol terasetilasi (55).

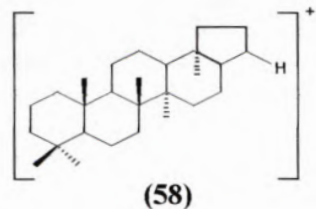
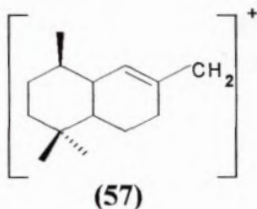
Alkenol rantai panjang jarang dilaporkan kandungannya di dalam sedimen walaupun telah ditemukan di dalam *Eustigmatophytes*. Sianobakteri kemungkinan besar juga merupakan sumber utama dari alkenol (Yunping, 2006).

Pada fraksi alkohol sampel minyak mentah ditemukan biomarka yang mempunyai karakteristik fragmen ion m/z 74 (69), m/z 191 (100), m/z 369(3,34), dan 470 (6) seperti yang ditunjukkan pada spektrum massa (gambar 4.14).



Gambar 4.14. Spektrum massa neriifoliol (hopan-29-ol) terasetilasi (56)

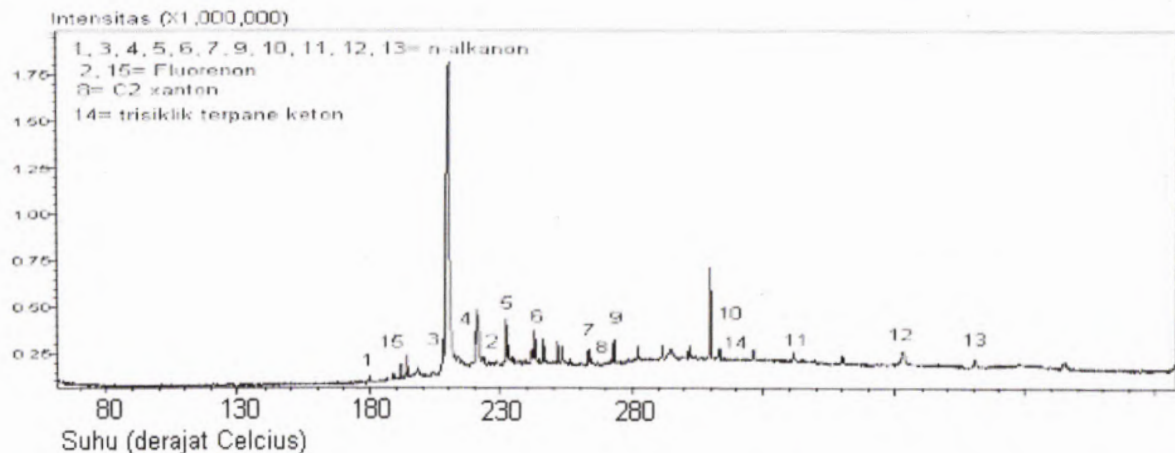
Spektrum massa (gambar 4.14) menampilkan puncak m/z 74 disebabkan terlepasnya gugus $(C_3H_6O_2)^+$, m/z 191 sebagai puncak dasar merupakan fragmen karakteristik dari senyawa hopana yang muncul karena terlepasnya gugus $(C_{14}H_{23})$ (57) dan m/z 369 muncul karena terlepasnya gugus $(C_{27}H_{45})^+$ (58) dan m/z 470 yang merupakan ion molekular $(M)^+$. Senyawa alkohol yang mempunyai karakteristik fragmen ion tersebut adalah neriifoliol terasetilasi (56).



Hopanoid alkohol telah diketahui berasal dari alga, lumut, dan bakteri. Senyawa hopanol merupakan produk degradasi dari polihidroksi hopanoid atau terbentuk dari biosintesa yang dilakukan bakteri (bakteriohopan). Kemungkinan besar senyawa neriifoliol yang diidentifikasi adalah senyawa yang bertahan dan tidak mengalami degradasi menjadi senyawa hopana yang berhubungan (Pandey, 1967).

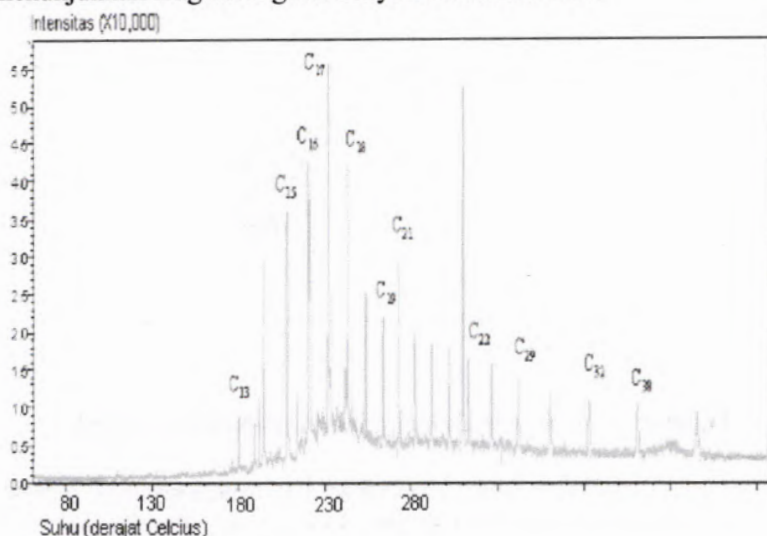
4.6.2. Senyawa Keton

Analisa KG-SM terhadap fraksi keton pada minyak mentah Lapangan Mudi di Tuban menghasilkan kromatogram seperti yang diperlihatkan pada gambar 4.14.



Gambar 4.15. *Reconstructed Ion Chromatography* (RIC) fraksi keton yang diperoleh dari minyak mentah lapangan Mudi, Tuban
 Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 35 menit

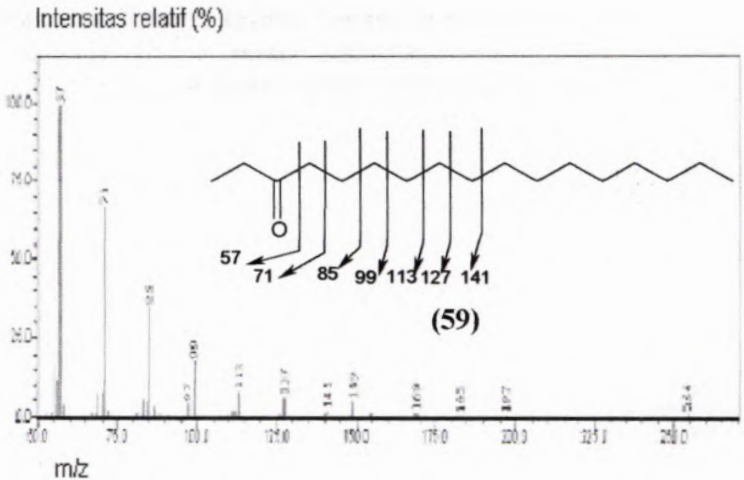
Pada fraksi keton sampel minyak mentah teridentifikasi senyawa yang mempunyai puncak dasar m/z 57. Gambar 4.15 menunjukkan fragmentogram senyawa keton m/z 57.



Gambar 4.16. Fragmentogram m/z 57 fraksi n -alkilketon yang diperoleh dari minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

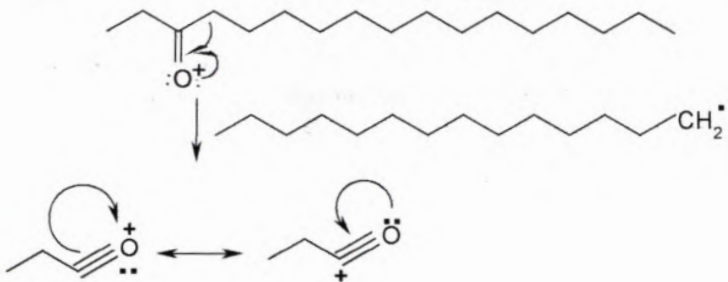
Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 15 menit

Spektrum massa dari salah satu senyawa yang teridentifikasi dalam fragmentogram adalah seperti yang terlihat pada gambar 4.17.



Gambar 4.17. Spektrum massa rantai etilketon, C_{17} (59)

Spektrum massa (gambar 4.17) menampilkan puncak ion m/z 57 (100), m/z 71 (68), m/z 85 (34), m/z 99 (19), m/z 113 (8), m/z 127 (6), m/z 141 (2), dan m/z 254 (1). Puncak ion m/z 57 muncul karena terlepasnya gugus $(C_3H_5O)^+$, puncak ion m/z 57 mengindikasikan senyawa ini merupakan etil keton dengan posisi keton pada atom karbon ke-3 (Mc. Lafferty, 1987). Fragment ion m/z 57 sebagai puncak karakteristik untuk etil keton dihasilkan dari penataan ulang Mc Lafferty. Fragmentasinya digambarkan sebagai berikut :



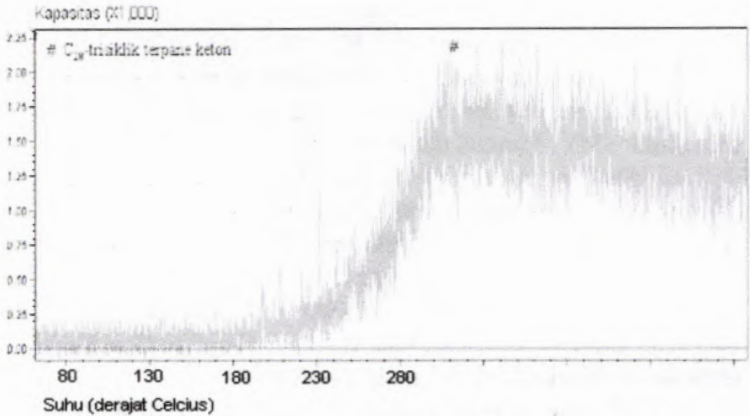
Deret fragmen ion m/z 71, 87, 99, 113, 127, 141 dengan penambahan nilai ion m/z 14 merupakan deret homolog dari suatu rantai alkil, sedangkan fragmen ion 254 yang merupakan ion molekular (M)⁺. Puncak dasar m/z 57

Analisa spektrum massa dari senyawa yang muncul dalam fragmentogram dapat diidentifikasi biomarka etilketon dengan fragmen ion m/z molekular (M)⁺ masing-masing m/z 198, m/z 226, m/z 240, m/z 254, m/z 268, m/z 282, m/z 310, m/z 324, m/z 422, m/z 464, m/z 576, yang merupakan ion molekular dari C_{13} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} , C_{19} , C_{21} , C_{22} , C_{29} , C_{32} , C_{38} . Kandungan terbesar biomarka jenis ini pada C_{17} (59).

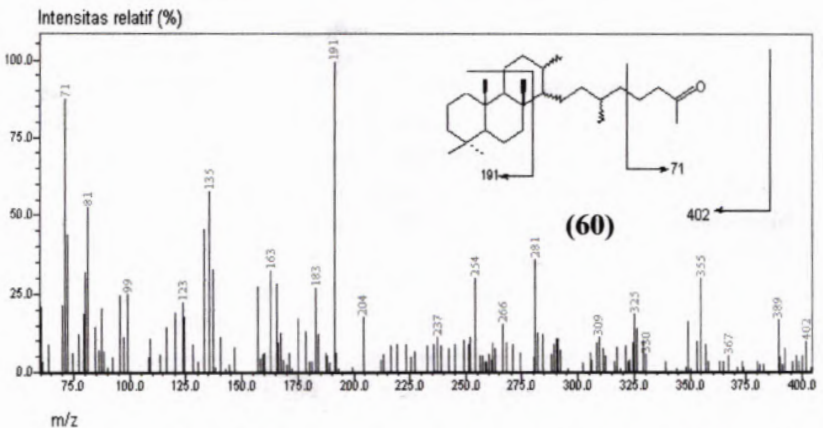
Alkanon rantai sedang termasuk *n*-alkan-3-on telah ditemukan dalam minyak mentah hidrotermal, sejumlah bahan sedimen termasuk sedimen dan dari hasil pirolisis kerogen. Keton asiklik tersebut diperkirakan sebagai hasil aktifitas degradasi mikroba terhadap *n*-alkana dan proses maturasi termal yang cepat dari bahan organik serta terbentuk karena efek tekanan panas yang cepat dari pemutusan ikatan eter (Bai, 2006).

Senyawa *n*-alkan-3-on merupakan senyawa yang jarang dihasilkan secara alami dari tubuh organisme. Komposisi etil keton pada kromatogram menunjukkan kelimpahan tertinggi pada C_{17} (59) dengan jumlah atom karbon ganjil lebih dominan dari atom karbon genap. Hal ini menunjukkan bahwa kemungkinan material yang keluar berasal dari hasil sintetik di geosfer. Bai (2006) memperkirakan bahwa senyawa *n*-alkan-3-on berasal dari biosintetik organisme prokariotik terhadap tanah di lingkungannya.

Pada fraksi keton sampel minyak mentah juga diidentifikasi senyawa dengan puncak dasar m/z 191. Fragmentogram dan spektrum massa dari senyawa tersebut seperti yang terlihat pada gambar 4.18. dan 4.19.



Gambar 4.18. Fragmentogram m/z 191 fraksi keton minyak mentah lapangan Mudi, Tuban
 Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, $80\text{-}280^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}/\text{mnt}$), Isothermal 280°C selama 35 menit



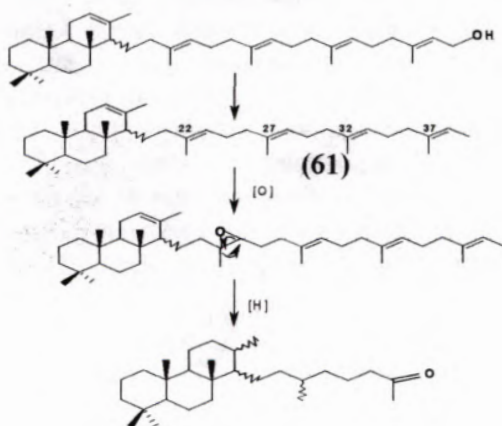
Gambar 4.19. Spektrum massa C_{28} trisiklik terpen keton (60) sampel minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

Spektrum massa (gambar 4.18) menampilkan puncak m/z 71 (88), m/z 113 (5), m/z 123 (20), 183 (26), m/z 191 (100), dan m/z 402 (9). Puncak m/z 71 yang muncul dalam spektrum massa menunjukkan terlepasnya gugus etilketon (C_4H_7O)⁺, fragmen ion m/z 183 dan 113 menunjukkan bahwa senyawa keton yang teridentifikasi mempunyai rantai isoprenoid (Peter dan Moldowan, 1993), fragmen ion m/z 123 merupakan fragmen ion terpen (C_9H_{15})⁺, fragmen ion m/z 191 adalah fragmen karakteristik dari trisiklik terpen dan tetrasiklik terpen. Analisa terhadap titik didih senyawa menunjukkan bahwa senyawa keton yang memungkinkan mempunyai struktur trisiklik terpen keton. Fragmen ion m/z 402 merupakan ion molekular (M)⁺. Semua fragmen ion utama tersebut merupakan karakteristik fragmen ion dari senyawa C_{28} trisiklik terpen keton (**60**) (Azevedo, 2000).

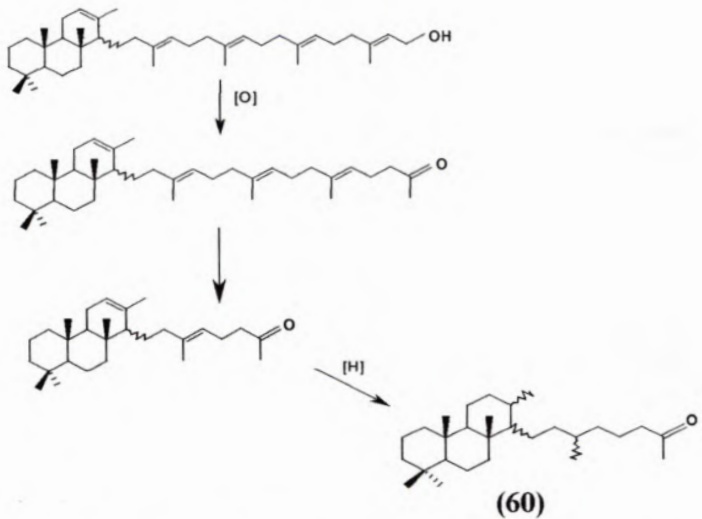
Pembentukan senyawa C_{28} trisiklik terpen keton kemungkinan melalui dua jalur yaitu:

1. epoksidasi trisikloheksaprenena (**61**) yang selanjutnya diikuti terputusnya rantai isoprenoid
2. oksidasi ikatan rangkap trisikloheksaprenol (**20**) menghasilkan trisiklik terpen keton (Azevedo, 2000)

(I)



(II)

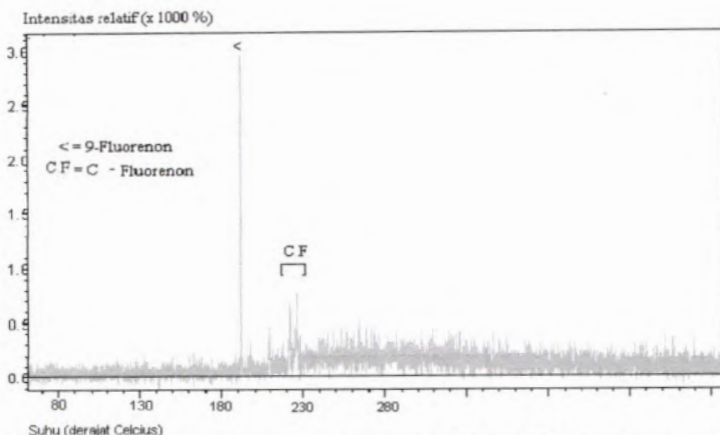


Gambar 4.20. Jalur pembentukan C₂₈ trisiklik terpane keton (60) (Azevedo, 2000)

Senyawa trisikloheksaprenol (20) yang merupakan prekursor dari biomarka C₂₈ trisiklik terpen keton (60) berasal dari membran prokariotik. Ourisson dkk. (1982) memperkirakan bahwa trisikloheksaprenol (20) merupakan prekursor dari trisiklik terpen yang mempunyai atom C sebanyak 30 atau kurang.

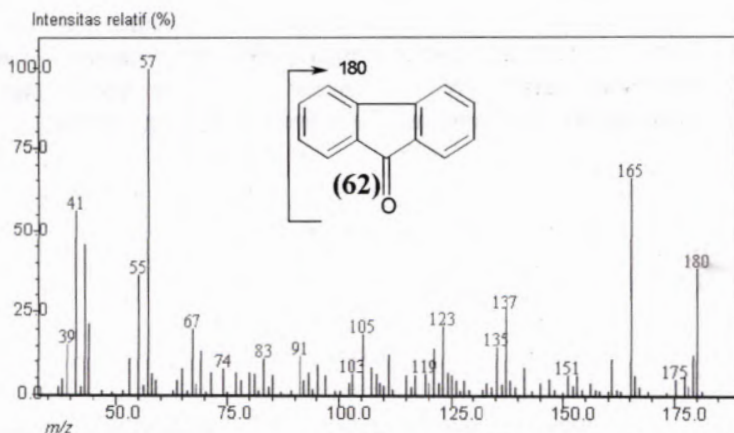
Biomarka keton lain yang ditemukan di dalam sampel minyak mentah Mudi, Tuban mempunyai karakteristik fragmen ion 180 m/z. Fragmentogram dan spektrum massa dari senyawa tersebut seperti yang terlihat pada gambar 4.21. dan 4.22 dan 4.23.



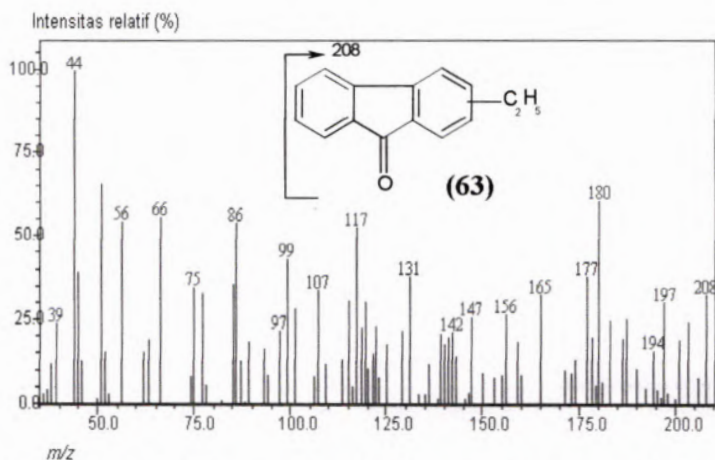


Gambar 4.21. Fragmentogram m/z 180 fraksi keton minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

Kondisi : Kolom shimadzu Rtx-5MS, panjang 30 m, diameter 0,25 mm, ketebalan 0,25 μm , isothermal 80°C selama 5 menit, 80-280°C (10°C/mnt), Isothermal 280°C selama 35 menit

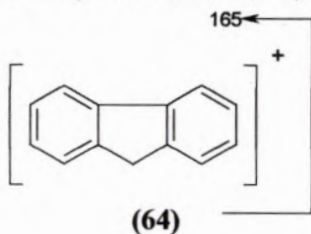


Gambar 4.22. Spektrum massa 9-fluorenon (62) sampel minyak mentah lapangan Mudi, Tuban



Gambar 4.23. Spektrum massa C₂-fluorenon (63) sampel minyak mentah lapangan Mudi, Tuban

Pada spektrum massa (gambar 4.22) tersebut muncul fragmen ion *m/z* 165 (70), *m/z* 180 (40). Fragmen ion *m/z* muncul karena terlepasnya gugus fluorena (64) dan fragmen ion *m/z* 180 ion molekular (M)⁺. Fragmen ion tersebut merupakan karakteristik dari senyawa 9-fluorenon (Bennett, 1999).



Spektrum massa (gambar 4.23) menampilkan puncak ion *m/z* 165 (36), *m/z* 180 (63), dan *m/z* 208 (35). Puncak ion *m/z* 165 yang merupakan fragmen ion fluorena, *m/z* 180 fragmen ion

struktur 9-fluorenon (**62**) dan m/z 208 ion molekular (M)⁺. Fragmen ion tersebut merupakan karakteristik dari senyawa dari C₂-fluorenon (**63**) (Bennett, 1999).

Senyawa alkilfluorenon dan 9-fluorenon merupakan senyawa aromatik polisiklik yang teroksidasi. Senyawa 9-fluorenon sebelumnya pernah ditemukan pada berbagai macam substrat organik seperti di dalam sedimen laut, minyak mentah, bitumen Alberta, dan bitumen Posidonia di Jerman (Bennett, 1999).

Grifoll et al., (1992) mengidentifikasi bahwa senyawa 9-fluorenon ini dihasilkan dari proses degradasi fluorenon oleh *Arthobacter* sp. Sedangkan Wilkes et al. (1998) memperkirakan prekursor alternatif seperti 2-karboksibifenil melalui kondensasi menyebabkan adanya fluorenon seperti yang ditemukan di bitumen Posidonia. Fluorenon di dalam minyak mentah kemungkinan besar juga bisa disebabkan karena oksidasi minyak mentah selama penyimpanan (Bennet, 1999). Pada penelitian ini belum bisa diketahui pasti asal-usul yang tepat tentang keberadaan fluorenon di dalam minyak mentah karena data yang diperoleh belum cukup untuk dapat menentukan.

Keberadaan fluorenon di dalam reservoir minyak mentah menunjukkan karakter *oil-wet* dari reservoir, maka dengan diidentifikasinya fluorenon di dalam minyak mentah Mudi, Tuban kemungkinan besar reservoir tempat pengambilan sampel mempunyai karakter *oil-wet* (Bennett, 2003).

Senyawa fluorenon ada dalam jumlah yang sangat melimpah di dalam sampel minyak mentah, tapi biasanya juga tidak ditemukan di dalam minyak mentah dari reservoir yang sama. Perbedaan ini mungkin disebabkan adanya fraksinasi komponen reservoir antara fase cairan produktif yang bersifat mobil (tidak mengandung fluorenon) dengan minyak mentah in-situ yang mengandung komponen mobil dan immobil (mengandung fluorenon) (Bennett, 2003).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

KESIMPULAN DAN SARAN

BAB V

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN


5.1 Kesimpulan

Karakterisasi geokimia organik yang dilakukan terhadap biomarka jenis alkohol dan keton fraksi netral minyak mentah lapangan Mudi, Tuban ini dapat diperoleh beberapa biomarka alkohol dan keton. Biomarka alkohol terasetilasi yang diperoleh yaitu *n*-alkanol C₁₁, C₁₃(**44**), C₁₅, 1,15-C₁₈ diol(**54**), C₁₇-alkenol terasetilasi (**55**), neriifoliol (hopan-29-ol) (**56**) serta biomarka keton C₂₈ trisiklik terpen keton (**58**) menunjukkan bahwa minyak mentah berasal dari organisme laut. Kontribusi organisme darat dimungkinkan dengan diperolehnya biomarka etilketon C₁₃, C₁₅, C₁₆, C₁₇ (**57**), C₁₈, C₁₉, C₂₁, C₂₂, C₂₉, C₃₂, C₃₈. Berdasarkan biomarka *n*-alkanol yang telah diperoleh maka diperkirakan minyak bumi mempunyai kematangan yang relatif tinggi. Reservoir tempat pengambilan sampel minyak mentah mempunyai karakter *oil-wet* dan struktur batuan yang kaya dengan tanah liat berdasarkan biomarka alkilfenol (**51**) dan fluorenon (**60 dan 61**) yang diperoleh.

5.2. Saran

Karakter geokimia organik minyak mentah lapangan Mudi, Tuban telah diidentifikasi dengan analisa profil biomarka jenis alkohol dan keton dari fraksi netral. Namun, informasi ini masih perlu dilengkapi untuk kepentingan eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi serta perkembangan Geokimia Organik. Sehingga, disarankan adanya penelitian lebih lanjut terhadap biomarka lainnya yang terdapat pada fraksi hidrokarbon alifatik, aromatik, fraksi asam dan fraksi polar.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

The background of the page is a repeating pattern of the ITS (Institut Teknologi Sepuluh Nopember) logo. Each logo consists of a circular emblem with a stylized figure inside, followed by the letters 'ITS' and the full name of the institution in Indonesian and English. The logos are arranged in a grid-like fashion across the entire page.

DAFTAR PUSTAKA

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Lihaibi, S. S., (2007), "Aldehyde and Ketone Compounds from Marine Hydrocoral Identified by Gas Chromatography - Mass Spectrometry", *Electronic Journal of Natural Substances*, **2**, 1-4
- Arpino, P., P. Albrecht, dan G. Ourisson, (1970). *C.R Acad Sci.*, D270, 1761
- Azevedo, D. A., Andre Zinu, C. J., Aquino Neto, F. R., Simoneit, B. R. T., (2001), "Possible Origin of Acyclic (Linear and Isoprenoid) and Tricyclic Terpane Methyl Ketones in A Tasmanian Tasmanite Bitumen", *Organic Geochemistry*, **32**, 443-448
- Bai, Y., Fang, X., Wang, Y., Kenig, F., Miao, Y. and Wang, Y., (2006). "Distribution of Aliphatic Ketones in Chinese Soils : Potential Environmental Implications". *Organic Geochemistry*, **37**, 860 – 869
- Bastow, T. P., van Aarssen, B. G. K., Chidlow, G. E., Alexander, R., Kagi, R. I., (2003). "Small Scale and Rapid Quantitative Analysis of Phenols an Carbazoles in Sedimentary Matter", *Organic Geochemistry*, **34**, 1113-1127
- Bastow, T. P., van Aarssen, B. G. K., Alexander, R., Kagi, R. I (2005). "Origins of Alkylphenols in Crude Oils: Hydroxylation of Alkylbenzenes ", *Organic Geochemistry*, **36**, 991-1001

- Bennett, B., S. R. Larter, (2000), "The Isolation, Occurrence and Origin of Fluorenones in Crude Oils and Rock Extracts", *Organic Geochemistry*, **31**, 117-126
- Bennett, B., S. R. Larter, (2003). "Significance of Non-Producible Petroleum Compounds in Reservoirs; Influence on Petrophysical/ Core Parameters", Fossil Fuels and Environmental Geochemistry (Postgraduate Institute): NRG, Drummond Building, The University, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU
- Burhan, R.Y.P., Trendel, M.J., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A. (2002). "Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seeps: Origin of Organic Matter from Be'eri Sulfur Deposit, Israel", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, **23**, 4085-4101
- Dandekar, Y. Abhijit, (2006), *Petroleum Reservoir Rock and Fluid properties*, New York: Taylor&Francis Group
- Duan, Y., Qian, Y, Chuanyuan W, Zhiping W, Xiaobao Z, Hui, Z, Baoxiang W, Guodong Z, (2004), "Abundant Non-Hydrocarbon in Crude Oils from The Western Qaidam Basin, Northwest China", *Geochemical Journal*, **38**, 461-471
- Durand, B., (2003), "A History of Organic Geochemistry", *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **58**, **2**, 203-231
- Gogou, A., A.G. Stephanou, (2004). "Marine Organic Geochemistry of The Eastern Mediterranean: 2. Polar Biomarkers in Cretan Sea Surficial Sediments", *Organic Geochemistry*, **85**, 1-25
- Hardjono, S., (1991). *Kromatografi*, Yogyakarta: Liberty

- Hart, H., L. E. Craine, D. J. Hart, (2003), *Kimia Organik*, Jakarta: Erlangga
- Hunt, J. M., R. P. Philp, K. A. Kvenvolden, (2002). "Early Development in Petroleum Geochemistry", *Organic Geochemistry*, **33**, 1025-1052
- JOB Pertamina-Petrochina East Java, (2006), Sample and Well Data
- Killops, S. D. dan V. J. Killops, (1994). *An Introduction to Organic geochemistry*, New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Krevelen, D. W. V., (1984). "Organic Geochemistry – Old and New", *Organic Geochemistry*, **6**, 1-10
- Lopez, J.F., de Oteyza, T.G., Teixidor, P. and Grimalt, J.O., (2005). "Long Chain Alkenones in Hypersaline and Marine Coastal Microbial Mats", *Organic Geochemistry*, **36**, 861 – 872
- McCarthy, R.D. dan A.H. Duthie (1962). "A Rapid Quantitative Method for The Separation of Free Fatty Acids from other Lipids, *Journal Lipid Research*, **3**, **1**, 117-119
- Mc.Lafferty, F. W., (1998). *Interpretasi Spektra Massa*, Edisi Ketiga, Yogyakarta: Gajah Mada University Press
- Pandey, G. N., C. R. Mitra, (1967), " A New Pentacyclic Triterpene Alcohol from *Oleandra Neriifolia*", *Tetrahedron Letters*, **15**, 1353-1357

- Payzant, J. D., Thomas, W. M., Terry, D. C., Douglas, S. M., Otto, P. S., (1984), "The Identification of 9-*n*-alkyl fluoren-9-ols in the Alberta oil Sands", *Organic Geochemistry*, **8**, 177-180
- Peters, K. E., dan J. M. Moldowan, (1993). *The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient sediment*, New Jersey: Prentice Hall. Inc
- Philp, R. P., (1985). *Fossil fuel biomarkers: Application and Spectra*, New York: Elsevier
- Philp, R. P., (1986). "Geochemistry in the search for oil", *C&EN*, **10**, 28-43
- Satyana, A. H., M. Djumlati, (2003). "Oligo-Miocene Carbonates of the East Java Basin, Indonesia: Facies Definition Leading to Recent Significant Discoveries", AAPG International Conference Barcelona, Spain
- Seifert, K. W., J. M. Moldowan, (1981). "Paleoreconstruction by Biological Markers", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 783- 794
- Silverstein, R. M. dan F. X. Webster, (1998). *Spectrometric Identification of Organik Compounds*, Sixth Edition, New York: John Willey and Sons, Inc.
- Simoneit, B. R. T., (1977). "Diterpenoid Compounds and other Lipids in Deep Sea Sediments and Their Geochemical Significance", *Geochim et Cosmochim Acta*, **41**, 463-476
- Sinninghe Damste, S.J., Rijpstra, C.I.W., Schouten, S., Fuerst., A.J., Jetten, M.S.M. dan Strous, M., (2004). " The

Occurrence of Hopanoids in Planctomycetes: Implications for The Sedimentary Biomarker Record, *Organic Geochemistry*, **35**, 561-566

Strelnikova, E., L. Stakhina, O. Serebrennikova, (2005). "Separation of Ketones and Acids from Crude Oils", *Petroleum & Coal*, **47 (3)**, 16-20

Susanto, E., N. Suwarna, H. Panggabean, (2004). "Potensi Energi *Fossil Fuel* dan Energi Alternatif Pengganti di Indonesia", *M&E*, **2, 4**, 22-30

Tamboesai, E. M., (2002), "Korelasi Antar Minyak Bumi dari Sumur Produksi Duri Riau", *Jurnal Natur Indonesia* **5(1)**, 57-65

Treignier, C., S. Derenne, A. Saliot, (2006). "Terrestrial and Marine n-Alcohol Inputs and Degradation Processes Relating to A Sudden Turbidity Current in The Zaire Canyon", *Organic Geochemistry*, **37**, 1170-1184

Tissot, B. P. dan D. H. Walte, (1984). *Petroleum formation and occurrence*, Berlin: Spinger, Verlag,

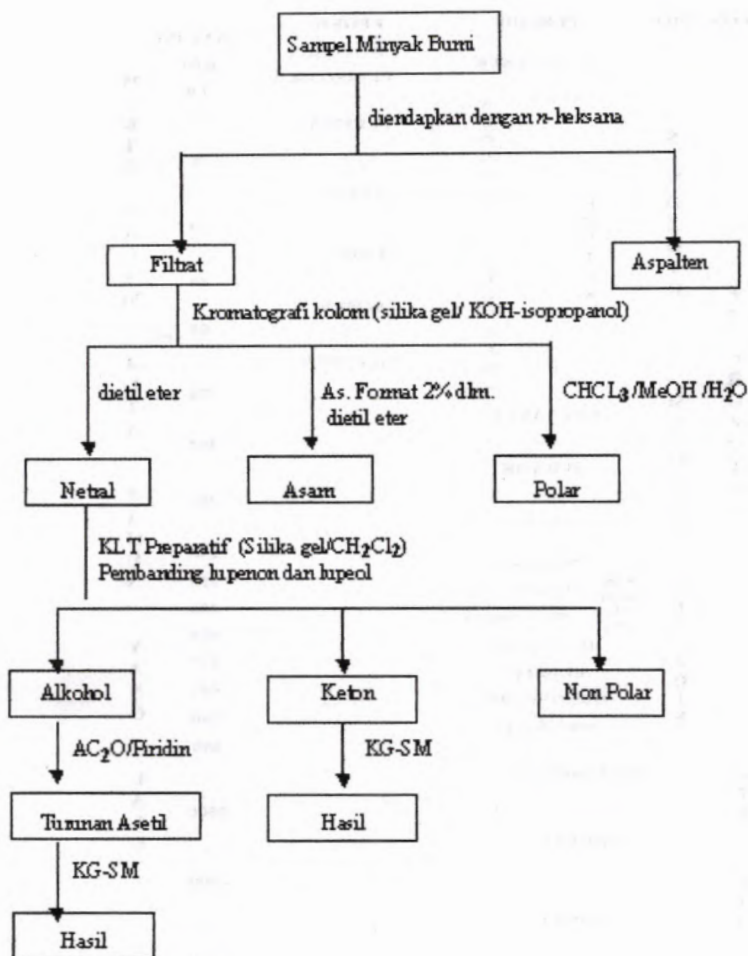
Underwood, A. L., R. A. Day, (2001). *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi keenam, Jakarta: Erlangga

Volkman, J.K., S.M. Barrett, S.I. Blackburn, (1999). "Eustigmatophyte Microalgae are Potential Sources of C₂₉ Sterols, C₂₂ - C₂₈ n-alcohols and C₂₈ - C₃₂ n-alkyl diols in Freshwater Environments", *Organic Geochemistry*, **30**, 307-318

- Volkman, J. K., (2005), "Sterol and Other Triterpenoids : Source Specificity and Evolution of Biosynthetic Pathways", *Organic Geochemistry*, **36**, 139-159
- Xu, Y., B.R. T. Simoneit, R. Jaffe, (2007). "Occurrence of Long-Chain n-Alkenols, Diols, Keto-ols and Sec-Alkanols in A Sediment Core from A Hypereutrophic, Freshwater Lake", *Organic Geochemistry*, **38**, 870-883
- Yulihanto, B., (2004), "Kajiulang Cekungan Sedimen Matang di Kawasan Barat Indonesia untuk Penemuan Cadangan Migas Baru di Masa Mendatang", *M&E*, **2**, 4-11

LAMPIRAN

SKEMA KERJA



Lampiran 2.

Skala Waktu Geologi

EON	ERA	PERIODE		EPOKH	SAAT INI			
F A N E R O Z O I K	S E N O Z O I K	KUARTENER		HOLOSEN	0,01	W A K T U D A L A M J U T A T A H U N Y A N G L A L U		
				PLEISTOSEN	1,8			
		T E R S I E R	N E O G E N				PLIOSEN	5
							MIOSEN	24
							OLIGOSEN	34
							EOSEN	55
							PALEOSEN	65
								144
		M E S O Z O I K	KRETAKEUS				206	
			JURASIK				248	
	TRIASIK			290				
	P A L E O Z O I K	PERMIAN			320			
		K A R B O N I F E R E S	PENNSYLVANIAN		354			
			MISSISSIPIAN		417			
		DEVONIAN			443			
		SILURIAN			480			
		ORDOVICIAN			490			
		KAMBRIAN			540			
					540			
	P R E K A M B R I A N	PROTEROZOIK			2500			
ARKEAN			3900					
HADEAN			4500					

(Sumber : Wikipedia, Free Encyclopedia, 2006)

RIWAYAT PENULIS



Silvana terlahir di kota kecil Bojonegoro, Jawa Timur, anak pertama dari empat bersaudara. Lulus dari SDN Kauman I Bojonegoro tahun 1996, SLTPN II Bojonegoro tahun 1999, dan SMUN I Bojonegoro tahun 2002.

Kuliah di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember mulai tahun 2002 melalui jalur PMDK. Pada bulan Februari 2008 telah berhasil mengikuti sidang skripsi sebagai salah satu syarat kelulusan untuk menjadi sarjana.