



TESIS

KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK BATUBARA PIT KANCIL, SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR

BELLINA YUNITASARI
1411 201 703

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA HAYATI
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014



THESIS

**ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC
OF KANCIL PEAT COAL, SANGATTA,
EAST KALIMANTAN**

BELLINA YUNITASARI
1411 201 703

SUPERVISOR
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.

MAGISTER PROGRAM
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TECHNOLOGY OF SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014

KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK BATUBARA PIT KANCIL, SANGATTA, KALIMANTAN TIMUR

Nama Mahasiswa : Bellina Yunitasari
NRP : 1411 201 703
Pembimbing : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakter geokimia organik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur meliputi masukan bahan organik, senyawa asal pembentuk (prekursor), tingkat kematangan, dan lingkungan pengendapan batubara berdasarkan kajian kandungan biomarkanya. Batubara diekstrak dengan metode sokletasi menggunakan pelarut kloroform. Ekstrak yang diperoleh kemudian difraksinasi dengan metode kromatografi kolom menggunakan eluen *n*-heksana untuk fraksi alifatik, diklorometana untuk fraksi aromatik, dan metanol untuk fraksi polar. Fraksi alifatik dan aromatik dianalisa dengan KG-SM, sedangkan fraksi polar didegradasi lebih lanjut menggunakan HI/LAH untuk selanjutnya dianalisa dengan KG-SM.

Analisa biomarka hidrokarbon batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur diperoleh senyawa biomarka diantaranya: kelompok asiklik alkana berupa *n*-alkana C₁₅ – C₃₅, isoprenoida C₁₆, C₁₉ (pristan) dan C₂₀ (fitan); kelompok senyawa seskuiterpenoida berupa ionena, tetrametil tetralina, metil ionena, pentametil indana, kadinana, salinana, tetrahidrokadalena, kalamenena, norkadalena, dan kadalena; kelompok senyawa alkilsilena berupa heptilsilena; kelompok senyawa sesterterpenoida berupa de-A-triterpenoida; kelompok senyawa steroida berupa 24-etildiakolest-13(17)-ena; kelompok senyawa triterpenoida olean-13(18)ena, olean-12(13)ena, olean-18-ena, dan urs-12-ena; 17β(H),21α(H)-norhopana, 17β(H),21α(H)-hopana, dan 17β(H),21α(H)-homohopana; kelompok senyawa triterpenoida pentasiklik mono-, di-, tri-, dan tetra aromatik dari prekursor α- dan β-amirina; kelompok senyawa triterpenoida pentasiklik keton yaitu β-amirenon, α-amirenon, dan fridelina; kelompok senyawa alkil naftalena; dan kelompok senyawa alkil fenantrena dan antrasena. Analisa biomarka batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur memberikan informasi bahwa batubara merupakan jenis batubara yang masih muda berumur Miosen dengan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae famili *Dipterocarpaceae*, yang melibatkan aktifitas mikroba pada proses akumulasinya pada lingkungan pengendapan yang bersifat oksik.

Kata kunci: batubara, biomarka, geokimia organik, Sangatta

ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF KANCIL PEAT COAL, SANGATTA, EAST KALIMANTAN

Student Name : Bellina Yunitasari
Reg. Number : 1411 201 703
Supervisor : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.

ABSTRACT

This research aims to know the characters of organic geochemistry of Pit Kancil coal, Sangatta, East Kalimantan, including the level of maturity, the input of organic matter, the original former compounds (precursors), and coal depositional environment based on the study of the biomarker contents. Coal was extracted by Soxhlet extraction method using chloroform. The extract then separated by column chromatography method using n-hexane as aliphatic fraction eluent, dichloromethane as aromatic fraction, and methanol as polar fraction eluent. Aliphatic and aromatic fractions analysed directly using GC-MS, whereas the polar fraction further degraded using HI/LAH were analyzed using GC-MS.

Analysis of biomarker hydrocarbons character of Kancil peat coal, Sangatta, East Kalimantan here obtained biomarker compounds, those were: acyclic alkanes group consist of n-alkanes $C_{15} - C_{35}$; isoprenoids C_{16} , C_{19} (pristane) and C_{20} (phitane); sesquiterpenoids groups which consist of ionene, tetramethyltetraline, methyl ionene, pentamethylindane, cadinane, selinane, tetrahydrocadalene, calamenene, norcadalene, and cadalene; heptylxylene of alkylxylenes group; de-A-triterpenoids of sesterterpenoids group; 24-ethylcholest-13(17)-ene of steroids group; triterpenoids group which consist of olean-13(18)-ene, olean-12(13)-ene, olean-18-ene and urs-12-ene, $17\beta(H)21\alpha(H)$ -norhopane, $17\beta(H)21\alpha(H)$ -hopane, and $17\beta(H)21\alpha(H)$ -homohopane; mono-, di-, tri- and tetraaromatic pentacyclic of α - and β -amirine-derived triterpenoids; keton pentacyclic triterpenoids which consist of β -amyrenone, α -amyrenone, friedeline; alkyl naphthalene group; and alkyl phenanthrene and anthracene groups. This biomarker analysis of Kancil peat coal, Sangatta, East Kalimantan gave information that the coal was young Miosen coal, with coal organic inputs derived from terrestrial plant Angiospermae, Dipterocarpaceae family, which involved the microbial activity in the process of accumulation of coal in oxic depositional environment

Key word: biomarkers, coal, organic geochemistry, Sangatta

**Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

**Oleh:
Bellina Yunitasari
NRP. 1411 201 703**

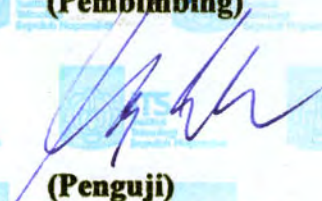
**Tanggal Ujian : 5 Februari 2014
Periode Wisuda : Maret 2014**

Disetujui oleh:

**1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc.
NIP. 19590215 198701 1 001**


(Pembimbing)

**2. Prof. Dr. Taslim Ersam, M. S.
NIP. 19520816 197903 1 004**


(Penguji)

**3. Adi Setyo Purnomo, M.Sc., Ph.D.
NIP. 19800724 200812 1 002**


(Penguji)

**4. Dr. Ir. Endah Mutiara, MP., M.Si.
NIP. 19560102 198502 2 001**


(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana



**Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, M.T.
NIP. 19640405 199002 1 001**

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya, Tesis dengan judul “**Karakteristik Geokimia Organik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur**” dapat diselesaikan dengan baik. Keberhasilan penyusunan naskah tesis ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, untuk itu penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku Dosen Pembimbing yang telah banyak membantu dan membimbing penulis dalam penyelesaian penulisan Tesis.
2. Prof. Mardi Santoso, Ph.D. selaku Ketua Program Pasca Sarjana Kimia.
3. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, M.Si. selaku Dosen Pembimbing Akademik.
4. Hamzah Fansuri, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA – ITS.
5. Ditjen DIKTI atas bantuan Beasiswa Unggulan S2.
6. Ayah Kuwatul Munir dan Bunda Ayati, mas Eko dan mas Romi, atas kasih sayang dan Do’a yang senantiasa mengiringi langkah penulis.
7. Abi Prof. Dr. Suyono, M.Pd. dan Mama Sulastri, atas bimbingan, Do'a serta dorongan semangat yang selalu memotivasi penulis.
8. Kakakku Ratih Fahayana S.Pd, serta sahabat-sahabatku Ochik, Enggar, Ita, yang senantiasa memberikan dorongan semangat.
9. Rekan-rekan S2 angkatan 2011, rekan pengguna Laboratorium Geokimia Molekular Organik atas kerjasamanya. Semua pihak yang telah mendukung penulis selama penyelesaian penulisan Tesis.

Semoga Allah memberikan balasan kebaikan yang berlimpah atas kebaikan yang telah diberikan kepada penulis. Penulis menyadari bahwa penulisan Tesis ini belum sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik untuk dapat menyempurnakannya. Besar harapan semoga tesis ini dapat memberikan sumbangsih dalam perkembangan ilmu Geokimia Organik dimasa yang akan datang.

Surabaya, Desember 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR.....	viii
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR SINGKATAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Siklus Karbon Global	5
2.2 Pembentukan Batubara	6
2.3 Klasifikasi Batubara	7
2.4 Tinjauan Geologi dan Stratigrafi Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur.....	9
2.5 Cadangan Batubara Kalimantan Timur	12
2.6 Biomarka	14
2.6.1 Hidrokarbon Alifatik	15
2.6.2 Hidrokarbon Aromatik	19
2.6.3 Senyawa Makromolekul.....	20
2.7 Metode Analisa Batubara	20
2.7.1 Ekstraksi Soklet.....	21
2.7.2 Kromatografi Kolom	22
2.7.3 Kromatografi Lapis Tipis	22
2.7.4 Degradasi Senyawa Makromolekul.....	23
2.7.5 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	23

BAB III METODOLOGI.....	27
3.1 Alat dan Bahan.....	27
3.1.1 Alat.....	27
3.1.2 Bahan	27
3.2 Prosedur Penelitian	27
3.2.1 Persiapan Awal	27
3.2.2 Ekstraksi Batubara	28
3.2.3 Fraksinasi Bitumen dengan Kromatografi Kolom.....	28
3.2.4 Degradasi Fraksi Polar.....	28
3.2.5 Analisa Senyawa dengan KG-MS	30
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	31
4.1 Ekstraksi Batubara	31
4.2 Fraksinasi Malten Batubara	32
4.3 Degradasi Fraksi Polar	32
4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka dengan KG-SM.....	33
4.4.1 Identifikasi Biomarka Fraksi Alifatik	33
4.4.1.1 Biomarka Asiklik Alkana.....	33
4.4.1.2 Biomarka Seskuiterpenoida.....	39
4.4.1.3 Biomarka Alkilksilena.....	49
4.4.1.4 Biomarka Sesterterpenoida.....	50
4.4.1.5 Biomarka Steroida.....	52
4.4.1.6 Biomarka Triterpenoida	54
4.4.2 Identifikasi Biomarka Fraksi Aromatik	72
4.4.3 Identifikasi Biomarka Fraksi Polar	76
4.4.3.1 Biomarka <i>n</i> -alkana	77
4.4.3.2 Biomarka Naftalena.....	79
4.4.3.3 Biomarka Fenantrena	84
4.5 Aspek Geokimia Organik	87
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	93
5.1 Kesimpulan	93
5.2 Saran	93
DAFTAR PUSTAKA	95

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Siklus Karbon di Alam (Peters dan Moldowan, 1993).....	6
Gambar 2.2	Klasifikasi Batubara Berdasarkan Tingkat Kematangannya.....	8
Gambar 2.3	Peta Lokasi Area Penambangan PT. Kaltim Prima Coal, Sangatta, Kabupaten Kutai Timur, Propinsi Kalimantan Timur	10
Gambar 2.4	Kerangka Tektonik Pulau Kalimantan (Meta, S.B., 2011).....	10
Gambar 2.5	Grafik Cadangan Batubara di Indonesia Tahun 2009 (Kementrian Koordinator bidang perekonomian, 2011)	13
Gambar 2.6	Grafik Cadangan Batubara di Kalimantan Tahun 2009 (Kementrian Koordinator bidang perekonomian, 2011)	13
Gambar 2.7	Kromatografi Gas-Spektrometer Massa dengan Enam Fungsi Masing-Masing Komponennya.	24
Gambar 3.1	Persamaan Reaksi Desulfurisasi.....	28
Gambar 3.2	Ukuran Plat KLT dan Pola Pemisahan Fraksi Polar setelah Degradasi dengan Eluen <i>n</i> -Heksana	29
Gambar 4.1	Persamaan Reaksi Proses Degradasi dan Reduksi Senyawa Makromolekul Fraksi Polar	32
Gambar 4.2	Kromatogram Ion Total Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.	34
Gambar 4.3	Fragmentogram <i>m/z</i> 57 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.....	35
Gambar 4.4	Spektrum Massa Puncak-C ₂₉ Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	34
Gambar 4.5	Spektrum Massa Puncak-C ₃₁ Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	34
Gambar 4.6	Spektrum Massa Puncak-C ₃₃ Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	34
Gambar 4.7	Spektrum Massa Puncak iC ₁₆ Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	37
Gambar 4.8	Spektrum Massa Puncak Pr Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	37
Gambar 4.9	Spektrum Massa Puncak Ph Fragmentogram <i>m/z</i> 57.....	37
Gambar 4.10	Reaksi Hidrolisis Klorofil (Dong, dkk., 1987)	38
Gambar 4.11	Fragmentogram <i>m/z</i> 174+188. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C (30 menit).	39
Gambar 4.12	Spektrum Massa Puncak-1a Fragmentogram <i>m/z</i> 174+188	41

Gambar 4.13 Spektrum Massa Puncak-2a Fragmentogram m/z 174+188.....	41
Gambar 4.14 Spektrum Massa Puncak-2b Fragmentogram m/z 174+188	41
Gambar 4.15 Skema Pembentukan Senyawa Turunan Ionena dan Senyawa Aromatik Lain dari Proses Degradasi Pirolisis β -Karotena (Achari, 1973).	42
Gambar 4.16 Fragmentogram m/z 202+208. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C (30 menit).....	43
Gambar 4.17 Spektrum Massa Puncak-3b Fragmentogram m/z 202+208	44
Gambar 4.18 Spektrum Massa Puncak-4a Fragmentogram m/z 202+208.....	44
Gambar 4.19 Spektrum Massa Puncak-4b Fragmentogram m/z 202+208	44
Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 184+198. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C, 10°C/menit; 100°C - 300°C, 4°C/menit; Isothermal 300°C selama 30 menit.	45
Gambar 4.21 Spektrum Massa Puncak-5 Fragmentogram m/z 184+198.....	46
Gambar 4.22 Spektrum Massa Puncak-6 Fragmentogram m/z 184+198.....	46
Gambar 4.23 Depolimerisasi Polikadinan (van Aarsen, dkk., 1990).....	48
Gambar 4.24 Proses Pembentukan Senyawa Alifatik Dan Aromatik Seskuiterpenoida Dari Kerangka Dasar Kadinena Atau Kadinol Pada Tahap Diagenesis (Simoneit, 2004)	48
Gambar 4.25 Fragmentogram m/z 119 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.	49
Gambar 4.26 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram m/z 119.....	49
Gambar 4.27 Fragmentogram m/z 123 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit	51
Gambar 4.28 Spektrum Massa Senyawa de-A-triterpenoida.....	51
Gambar 4.29 Fragmentogram m/z 257 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit	54
Gambar 4.30 Spektrum Massa Puncak-C ₂₉ Fragmentogram m/z 257	54
Gambar 4.31 Fragmentogram m/z 218+410 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.	55

Gambar 4.32 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.31	55
Gambar 4.33 Spektrum Massa puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.31	56
Gambar 4.34 Spektrum Massa puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.31	56
Gambar 4.35 Spektrum Massa puncak-4 Fragmentogram Gambar 4.31	56
Gambar 4.36 Proses Pembentukan Senyawa Oleanena pada Tahap Awal Diagenesis (Killops dan Killops, 2005).....	58
Gambar 4.37 Fragmentogram m/z 191 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C– 300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.....	59
Gambar 4.38 Pola Fragmentasi Senyawa Hopanoida	59
Gambar 4.39 Spektrum Massa Puncak-C ₂₉ fragmentogram m/z 191	59
Gambar 4.40 Spektrum Massa Puncak-C ₃₀ fragmentogram m/z 191	60
Gambar 4.41 Spektrum Massa Puncak-C ₃₁ fragmentogram m/z 191	60
Gambar 4.42 Isomerisasi Senyawa Hopana dari Konfigurasi Biologi Bakteriohopanetetrol Menjadi Konfigurasi Geologinya pada Tahap Awal Katagenesis. (Peters dan Moldowan, 1993).....	61
Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 376+378+360+374 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C, 10°C/menit; 100°C - 300°C, 4°C/menit; Isothermal 300°C selama 30 menit.....	63
Gambar 4.44 Fragmentogram m/z 356+342+310+324 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C, 10°C/menit; 100°C - 300°C, 4°C/menit; Isothermal 300°C selama 30 menit.....	63
Gambar 4.45 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.43	64
Gambar 4.46 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.43	65
Gambar 4.47 Spektrum Massa Puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.43	66
Gambar 4.48 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.44	66
Gambar 4.49 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.44	67
Gambar 4.50 Spektrum massa puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.44.....	67
Gambar 4.51 Spektrum Massa Puncak-4 Fragmentogram Gambar 4.44	68
Gambar 4.52 Spektrum massa puncak-5 Fragmentogram Gambar 4.44.....	69
Gambar 4.53 Spektrum massa puncak-6 Fragmentogram Gambar 4.44.....	70
Gambar 4.54 Spektrum massa puncak-7 Fragmentogram Gambar 4.44.....	70

Gambar 4.55 Jalur Aromatisasi Senyawa Triterpenoida (Kerangka Oleanana) Dari Prekursor B-Amirin, Selama Tahap Diagenesis (Chaffee, 1990).....	71
Gambar 4.56 Kromatogram ion total Fraksi Hidrokarbon Aromatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C (5 menit), 60°C - 100°C (10°C/menit), 100°C - 300°C (4°C/menit), Isothermal 300°C (25 menit).....	73
Gambar 4.57 Fragmentogram <i>m/z</i> 218 Fraksi Aromatik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C (5 menit), 60°C - 100°C (10°C/menit), 100°C - 300°C (4°C/menit), Isothermal 300°C (25 menit).....	73
Gambar 4.58 Spekktrum Masa Puncak-1 Fragmentogram <i>m/z</i> 218 (Gambar 4.57)	74
Gambar 4.59 Spekktrum Masa Puncak-2 Fragmentogram <i>m/z</i> 218 (Gambar 4.57)	74
Gambar 4.60 Spekktrum Masa Puncak-3 Fragmentogram <i>m/z</i> 218 (Gambar 4.57)	74
Gambar 4.61 Kromatogram Ion Total Hidrokarbon Hasil Degradasi Fraksi Polar Batubara Pit Kancil, Sangatta Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	76
Gambar 4.62 Fragmentogram <i>m/z</i> 57 Hidrokarbon Hasil Degradasi Senyawa Makromolekul Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).	77
Gambar 4.63 Spektrum Massa C ₁₅ Fragmentogram <i>m/z</i> 57 Gambar 4.62	78
Gambar 4.64 Spektrum Massa C ₂₃ Fragmentogram <i>m/z</i> 57 Gambar 4.62	78
Gambar 4.65 Fragmentogram Gabungan <i>m/z</i> 142+156+170+184, Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	79
Gambar 4.66 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.65	80
Gambar 4.67 Spektrum Massa Puncak-2a Fragmentogram Gambar 4.65	80
Gambar 4.68 Spektrum Massa Puncak-2b Fragmentogram Gambar 4.65	80
Gambar 4.69 Spektrum Massa Puncak-3c Fragmentogram Gambar 4.65	82
Gambar 4.70 Spektrum Massa Puncak-4c Fragmentogram Gambar 4.65	82
Gambar 4.71 Jalur Penurunan Senyawa Naftalena dari Prekursor β-amirina (Strachan, dkk., 1988).	83
Gambar 4.72 Fragmentogram <i>m/z</i> 178+192+206 Hidrokarbon Fraksi Polar Batubara Pit Kancil. Program Temperatur Oven 50°C (5	

menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).....	84
Gambar 4.73 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram m/z 178+192	84
Gambar 4.74 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram m/z 178+192	86
Gambar 4.75 Spektrum Massa Puncak-3b Fragmentogram m/z 178+192	86
Gambar 4.76 Spektrum Massa Puncak-4b Fragmentogram m/z 178+192	86
Gambar 4.77 Pembentukan Senyawa Fenantrena dari Sterana	87

DAFTAR SINGKATAN

DBA	: 1,2,5,6-dibenzantrasena
HI	: Hidrogen Iodida
KG-SM	: Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa
KLT	: Kromatografi Lapis Tipis
LAH	: Litium Alumunium Hidrida
Ph	: Phitan
Pr	: Pristan
THF	: Tetrahidrofuran
TIC	: Total Ion Cromatography

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Ion Karakteristik dari Biomarka Hidrokarbon (Peters dan Moldowan, 1993).....	25
Tabel 4.2	Kandungan Biomarka batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur serta Tinjauan Geokimia Organiknya.....	88
Tabel 4.3	Analisa Proksimat Batubara Pit Kancil KPC Sangatta, Kalimantan Timur	91

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Batubara adalah padatan heterogen, mudah terbakar, biasanya juga disebut sebagai batu sedimen yang mengandung senyawa-senyawa organik maupun anorganik yang terbentuk dari tumbuhan yang telah lama mati berjuta-juta tahun lalu diiringi dengan perubahan sifat fisika dan kimianya. Batubara sudah menjadi suatu sumber energi yang penting di Indonesia sejak program diversifikasi energi pemerintah pada pertengahan tujuh puluhan (Amijaya dan Littke, 2006). Batubara Indonesia tersebar di 19 propinsi. Kalimantan merupakan pusat produksi batubara Indonesia, yang menghasilkan lebih dari 90% produksi batubara Nasional Indonesia, dan 51% terpusat di Kalimantan Timur (Nugroho, 2006). Cadangan batubara Kalimantan menyebar terutama di Kalimantan Timur dan Selatan. Terdapat empat cekungan sedimen tersier utama dan deposit batubara di sepanjang pantai timur Kalimantan, dari utara ke selatan secara berturut-turut adalah cekungan Tarakan, Kutai, Barito dan Asem-asem. Cekungan Kutai merupakan cekungan sedimen tersier terluas (165.000 km²) dan terdalam (12.000-14.000 m) di Indonesia (Santoso dan Daulay, 2009), dan Pit Kancil merupakan salah satu area deposit batubara yang terbentuk pada cekungan Kutai.

Lingkungan pengendapan yang dinamis dan proses pembatubaraan telah dipelajari dengan menggunakan berbagai metode fisika dan kimia. Analisis petrografi secara luas diterapkan dan memberi informasi yang sangat bermanfaat terhadap lingkungan pengendapan batubara. Namun, kolaborasi pengetahuan dengan geokimia organik sangat dibutuhkan untuk mengelusidasi secara menyeluruh karakter batubara (Teichmuller, 1989).

Geokimia organik merupakan ilmu yang mempelajari tentang bahan-bahan organik dalam geosfer terutama dalam batuan dan minyak bumi. Pengkajian geokimia organik berupa analisa tentang komposisi, asal usul, mekanisme pembentukan, cara pengendapan, dan distribusi bahan-bahan organik. Kajian geokimia organik suatu sampel geologi dilakukan berdasarkan karakter kimiawi senyawa biomarka (Durand, 2003; Killops dan Killops, 2005).

Keragaman indikator geokimia organik yang luas mencerminkan keadaan lingkungan dan ekologi purba (*paleoenvironmental* dan *paleoecological*) (Tissot dan Walte, 1984; Peters dan Moldowan, 1993).

Penanda biologi atau biomarka, merupakan istilah dalam ilmu geokimia organik yang ditujukan untuk senyawa-senyawa yang tersusun atas karbon, hidrogen, dan unsur-unsur lain yang berasal dari makhluk hidup, dan ditemukan dalam sedimen atau minyak bumi. Keberadaan senyawa organik dalam batuan atau minyak bumi tidak mengalami perubahan kerangka yang berarti dari senyawa induknya sehingga bermanfaat dalam penentuan lingkungan dahulu kala (Hazai, dkk., 1988; Peters dan Moldowan, 1993). Profil biomarka dapat memberikan informasi tentang asal usul makhluk hidup, kondisi lingkungan purba sedimen, zona fotik, anoksik, hipersalin, aktivitas mikroba, suhu paleo permukaan bumi dan juga dapat melacak perubahan iklim masa lalu yang terekam dalam stratigrafi sedimen (Durand, 2003; Brocks dan Summons, 2004; Muri, dkk., 2004). Biomarka juga dapat diaplikasikan pada masukan gambut baru, yang dapat berperan sebagai analog lumpur pembentuk batubara (Bechtel, dkk., 2003).

Beberapa penelitian tentang karakteristik batubara dari beberapa daerah di Kalimantan Timur telah dilakukan sebelumnya. Anggayana (1996), menelusuri geokimia organik dan mengidentifikasi dominasi turunan seskiterpenoida dan pisenana yang mengindikasikan adanya dominasi masukan dari Angiospermae pada batubara Tersier *low rank* dari Ombilin dan Tanjung Enim (Sumatra), serta Tanito Harum (Kalimantan), Indonesia, dan Hoffmann, dkk., (1984), mengidentifikasi adanya limbah senyawa pentasiklik triterpenoid alkena, alkana, dan keton dengan rangka karbon α - dan β -amirin pada biomarka batubara, serpihan dan minyak mentah dari Mahakam Delta, Kalimantan Timur. Rahmad, dkk., (2013), mengkaji kandungan geokimia organik batubara Miosen Muara Wahau, *upper* cekungan Kutai, formasi Wahau yang terbentuk pada lingkungan terrestrial, serta menemukan mengidentifikasi kandungan biomarka olean-12-ena, olean-18-ena, urs-12-ena, yang menunjukkan masukan tumbuhan tingkat tinggi. Selain itu juga teridentifikasi sebaran n-alkana bimodal n-alkana C₁₄ - C₄₀, dengan karbon maksimum pada C₁₆ pada rentang C₁₄ - C₂₁ yang menunjukkan masukan organik dari tumbuhan tingkat tinggi atau alga, maksimum C₃₁ untuk rentang C₂₅ - C₃₃

yang menunjukkan masukan organik dari tumbuhan tingkat tinggi, serta teridentifikasi karbon yang tidak umum pada rentang $C_{34} - C_{40}$ *Ficuselastica* yang umum terdapat di daerah tropikal. Identifikasi Cekungan Kutai yang lain juga telah dilakukan pada batubara Embalut Miosen, cekungan Kutai, Mahakam Delta, Kalimantan Timur, dan ditemukan dominasi senyawa kadalena dan turunan pisena pada fraksi hidrokarbon aromatik batubara *low rank* sub-bituminus. Kandungan senyawa kadalena tersebut mengindikasikan adanya kontribusi Dipterocarpaceae dan turunan senyawa pisena mengindikasikan adanya kontribusi Angiospermae pada vegetasi pembentukan batubara (Widodo, dkk., 2009).

Beberapa batubara memiliki kekayaan yang berbeda dengan batubara bagian lain di lapisan yang sama atau cekungan yang sama (Santoso dan Daulay, 2009). Tipe dari struktur hidrokarbon yang ditemukan pada bahan bakar fosil (batubara, minyak bumi) berhubungan dengan tahap-tahap degradasi dari bahan organik tersebut selama pemendaman yang sangat dipengaruhi oleh faktor lingkungan seperti temperatur, tekanan, kelembaban, dan aktivitas mikroba di dalam tanah (Petrov, dkk., 1985). Hal ini menjadikan perbedaan geologi mempengaruhi karakter batubara yang dihasilkan, sehingga batubara dengan peringkat maupun cekungan yang sama dapat memiliki karakter batubara yang berbeda. Oleh karena itu, perlu dilakukan kajian yang mendalam terhadap karakter batubara berdasarkan kandungan biomarkanya. Penelitian ini menyajikan pengetahuan mengenai karakter batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur meliputi masukan bahan organik, tingkat kematangan, senyawa asal pembentuk (prekursor), dan lingkungan pengendapan batubara berdasarkan kajian kandungan biomarkanya. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan informasi mengenai keterkaitan biomarka dengan data petrografi dan geologi yang telah dilakukan sebelumnya oleh Santoso dan Daulay (2009).

1.2 Permasalahan

Batubara Pit Kancil merupakan batubara yang terbentuk pada formasi Balikpapan, cekungan Kutai, wilayah Sangatta, Kalimantan Timur. Perbedaan lingkungan geologi menjadikan batubara pada cekungan yang sama, dapat memiliki karakter yang berbeda, sehingga diperkirakan karakter geokimia

organiknya mempunyai karakter khas, dan saat ini belum ditemukan telah dipublikasikan, untuk itu dilakukan pengkajian mendalam mengenai karakter batubara berdasarkan kandungan biomarkanya.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakter batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur berdasarkan kajian geokimia organik terhadap kandungan biomarka batubara, serta hubungannya dengan kondisi geologi batubara, sehingga diperoleh gambaran potensi batubara berdasarkan karakternya untuk dapat dimanfaatkan sebagai sumber energi secara maksimal.

1.4 Manfaat Penelitian

Beberapa manfaat penelitian ini antara lain:

- Menambah khasanah ilmu pengetahuan di bidang geokimia organik
- Memberikan informasi mengenai karakter batubara Kalimantan Timur
- Mengetahui hubungan karakter geokimia organik dengan kondisi geologi dan tingkat rank batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur.
- Mengembangkan potensi batubara Kalimantan Timur secara khusus dan Indonesia secara umum.

BAB II

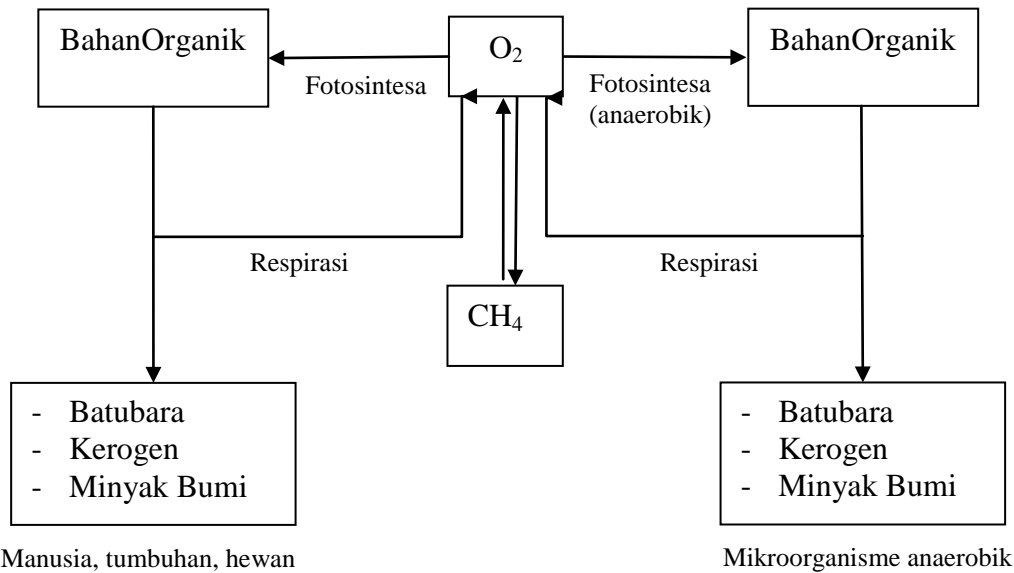
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Siklus Karbon Global

Keberadaan bahan organik di alam selalu berhubungan dengan siklus karbon (Killops dan Killops, 2005; Vu, dkk., 2005). Kandungan karbon di bumi hanya $\pm 0,08\%$ yang terdapat di litosfer, hidrosfer, dan atmosfer. Meskipun dalam jumlah yang kecil, unsur karbon sangat berperan demi kelangsungan kehidupan. Bakteri, fitoplankton dan tanaman tingkat tinggi merupakan produsen organik terbesar. Keberadaan bahan organik di alam selalu berhubungan dengan siklus karbon (Killops dan Killops, 2005; Vu, dkk., 2005).

Organisme (tanaman, bakteri, dan hewan) yang telah mati akan diuraikan oleh bakteri pengurai menjadi bahan organik yang lebih sederhana. Sebagian besar jumlah karbon dari bahan organik yang terpendam, sebanyak $\pm 99,9\%$ mengalami oksidasi dan kembali ke atmosfer dalam bentuk gas CO_2 dan akan mengalami perputaran karbon kembali, sedangkan hanya $\pm 0,1\%$ yang terjebak dalam tanah dan terakumulasi membentuk fosil yang selanjutnya merupakan cikal bakal terbentuknya batubara dan minyak bumi. Skema siklus karbon ditampilkan pada Gambar 2.1 (Tissot dan Walte, 1984; Killops dan Killops, 2005).

Bahan organik yang memiliki struktur kompleks akan mengalami transformasi oleh proses geologi dan degradasi menjadi komponen yang lebih sederhana (Hazai, dkk., 1988). Degradasi dapat berupa defungsionalisasi, dearomatisasi, siklisasi ataupun reaksi yang lain (Tissot dan Walte, 1984; Hayatsu, dkk., 1990). Tipe dan struktur yang ditemukan pada bahan bakar fosil (batubara, minyak bumi) berhubungan dengan tahap – tahap degradasi dari bahan organik tersebut selama pemendaman yang sangat dipengaruhi oleh faktor lingkungan, seperti temperatur, tekanan, kelembaban dan aktivitas mikroba di dalam tanah (Petrov, dkk., 1985).



Gambar 2.1 Skema Siklus Karbon di Alam (Peters dan Moldowan, 1993)

2.2 Pembentukan Batubara

Batubara dihasilkan dari kombinasi beberapa reaksi kimia termasuk reaksi biologi atau degradasi termal pada konstituen organik seperti tanaman, alga, bakteri dan lainnya (Tissot dan Welte, 1984). Fase pembentukan batubara humat secara garis besar dibagi menjadi dua tahap, yaitu: tahap pengangkutan (*peatification*) dan tahap pematubaraan (*coalification*) (Killops dan Killops, 2005).

Tahap *peatification* terjadi selama proses diagenesis. Proses diagenesis adalah proses perubahan sifat kimia, fisika maupun biologi dari bahan organik dalam sedimen yang disebabkan oleh panas. Proses tersebut mempengaruhi produk dari produksi primer yang terjadi selama pengendapan dan tahap awal pembusukan di bawah kondisi dan temperatur serta tekanan yang relatif rendah. Selama diagenesis terjadi peningkatan kedalaman lumpur hingga 700m, temperatur hingga 500°C dan tekanan secara perlahan. Pada tahap ini, terjadi pelepasan ikatan heteroatom, beberapa gugus fungsi, molekul CO₂ dan molekul air (H₂O) dengan bantuan aktivitas mikrobakteri sebagai agen transformasi. Pada akhir diagenesis terjadi polikondensasi residu organik atau proses geopolimer, yaitu humin dalam sedimen tanah, batubara coklat (lignit) dalam sedimen rawa batubara dan kerogen dalam sedimen laut dan danau (lakustrin). Produk bahan

humat dan kerogen dalam perkembangannya akan mengalami evolusi yang berbeda (Tissot dan Walte, 1984)

Tahap selanjutnya adalah *coalification* yang terjadi selama periode diagenesis akhir, katagenesis dan metagenesis. Pada periode katagenesis terjadi peningkatan temperatur akibat semakin dalamnya pemendaman burial dalam cekungan sedimenter serta adanya pengaruh tektonik. Katagenesis merupakan tahap pemendaman yang terjadi pada kedalaman $\pm 700 - 6000\text{m}$ dengan kenaikan temperatur antara $50 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan tekanan geostatik bervariasi antara $300 - 1000/1500\text{ bar}$. Selama tahapan ini, terjadi modifikasi dari senyawa organik, pemadatan sedimen, pengurangan air, penurunan porositas dan permeabilitas, dan peningkatan kejenuhan dari ikatan hidrogen. Kerogen akan berevolusi membentuk minyak cair dan gas, sedangkan bahan humat akan membentuk batubara muda (*brown coal*, yaitu lignit dan bituminus). Pada akhir katagenesis, pembentukan hidrokarbon alifatik dari kerogen telah selesai dengan indeks vitrinit *reflectance*, yaitu angka yang menunjukkan tinggi rendahnya derajat kematangan batubara melalui refleksi vitrinit, berkisar 2,0 dan batubara antrasit mulai terbentuk (Tissot dan Walte, 1984)

Pada periode metagenesis batubara mulai mengalami transformasi menjadi antrasit. Tahap metagenesis terjadi pada kedalaman 6000m dengan kondisi temperatur yang mencapai puncaknya akibat pengaruh hidrotermal dan magma dari dalam perut bumi. Produk akhir yang dihasilkan adalah residu karbon (grafit) dan gas metana (CH_4) (Tissot dan Walte, 1984). Selama proses *coalification* terjadi penurunan jumlah oksigen akibat tereliminasi gugus karboksil karena reaksi dehidrasi, dekarboksilasi, dan demetilasi. Pada akhir *coalification* terjadi reaksi aromatisasi menghasilkan batubara jenis antrasit (Peters dan Moldowan, 1993; Killips dan Killips, 2005).

2.3 Klasifikasi Batubara

Batubara dapat dibedakan berdasarkan jenis tumbuhan pembentuk serta proses kimia dan biokimia yang terjadi selama proses penggabungan. Batubara terbentuk dari berbagai macam komponen dasar. Komponen yang membentuk batubara secara umum disebut sebagai maseral. Maseral pembentuk batubara

umumnya berasosiasi satu sama lain dengan perbandingan berbeda-beda. Klasifikasi batubara berdasarkan kandungan maseral dibagi menjadi tiga kelompok, yaitu; vitrinit, liptinit, dan inertinit.

Pengelompokan maseral tersebut didasarkan pada intensitas cahayanya jika dilihat di bawah mikroskop. Tiap maseral dapat dibedakan dari morfologi, asal usul, sifat fisik dan sifat kimianya (Sukandarrumidi, 1995). Vitrinit berasal dari humifikasi jaringan kayu, tampak berkilauan dan berwarna coklat tua sampai hitam. Intertinit merupakan modifikasi dari vitrinit, tampak gelap sehingga pantulannya kuat jika diberi cahaya, tidak mengalami fluoresensi, dan struktur jaringan kayu yang tidak mengalami perubahan. Liptinit tersusun atas bahan yang kaya akan lipid. kelompok ini sering disebut eksinit karena hanya disusun oleh materi yang diturunkan dari penutup spora dan pollen (eksinit) (Killops dan Killops, 2005). Liptinit atau eksinit merupakan kelompok maseral yang tersusun dari lipid, tampak bening sehingga pantulannya lemah saat diberi sinar dan berwarna kuning atau merah (Sukandarrumidi, 1995).

Batubara dapat diklasifikasikan berdasarkan proses pembentukannya yang dikontrol oleh tekanan, panas dan waktu. Perbedaan antara jenis batubara tersebut terdapat pada energi yang dimilikinya, kandungan air, karakteristik abu dan sulfur (Katzer, 2007). Selain ditentukan oleh kandungan bahan-bahan organik/maseral juga ditentukan oleh faktor fisik meliputi lama pемendaman, naiknya temperatur dan tekanan. Faktor fisik tersebut akan mempengaruhi kematangan maseral yang terkandung dalam batubara (*level of coalification*). Berdasarkan tingkat kematangannya, batubara dibagi menjadi empat kelas, antara lain: lignit, sub-bituminus, bituminus, dan antrasit.

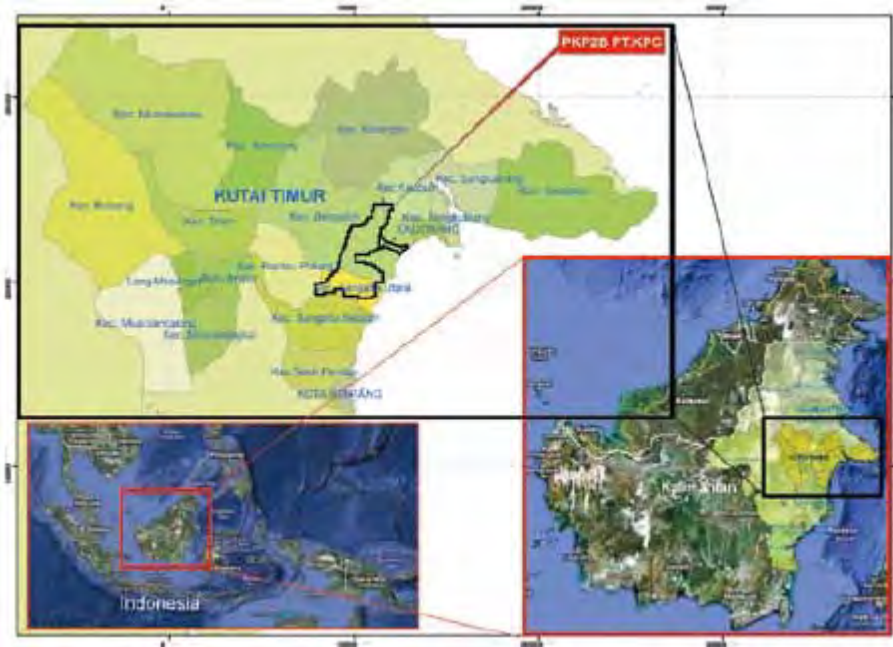


Gambar 2.2 Klasifikasi Batubara Berdasarkan Tingkat Kematangannya

Batubara lignit terbentuk pada tahap awal setelah bahan-bahan organik terpendam dalam waktu yang relatif lama, tetapi butirannya belum kompak sehingga rapuh dan biasanya dikenal dengan *soft brown coal*. Kandungan karbon dan kadar kalornya masih rendah karena bahan-bahan yang bersifat volatil masih relatif tinggi. Kadar karbon sekitar 65% dan oksigen 28,5% (Killops dan Killops, 2005). Semakin lama bahan-bahan organik tersebut terpendam, semakin naik temperatur dan tekanannya, sehingga butiran batubara semakin padat dan mulai mengeras membentuk batubara bituminus. Batubara bituminus ini memiliki kandungan karbon lebih banyak dibandingkan dengan lignit (sekitar 85%) dan oksigen menurun sampai 5,6%. Hal ini menandakan batubara mulai mencapai tahap pematangan (Killops dan Killops, 2005). Sedangkan batubara Antrasit terbentuk pada tahap akhir dimana batubara mengalami pematangan yang sempurna dan kandungan karbon yang stabil serta butiran batu yang keras dan kompak. Batubara antrasit ini memiliki kadar kalor yang tinggi dibandingkan dengan yang lain dan kandungan bahan volatil yang rendah (Montgomery, 1987)

2.4 Tinjauan Geologi dan Stratigrafi Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur

Sampel batubara yang digunakan merupakan sampel batubara produksi perusahaan PT. Kaltim Prima Coal (PT. KPC), berlokasi di kota Sangatta, Kabupaten Kutai Timur, Propinsi Kalimantan Timur. PT Kaltim Prima Coal beroperasi dengan batas geografis 117° 27' 7.40" - 117° 40' 43.40" BT dan 0° 31' 20.52" - 0° 52' 4.60" LU. Kawasan pertambangan ini terletak sekitar 120 km di arah Timur Laut Samarinda atau berjarak 200 km dari Balikpapan. Kegiatan yang dilakukan adalah kegiatan eksplorasi, penambangan dan pemasaran batubara dengan luas daerah kerja 90.960 Ha sampai tahun 2021, yang meliputi wilayah tambang Sangatta dan Bengalon (Gambar 2.3) (PT Kaltim Prima Coal, 2005). Salah satu produk perusahaan ini adalah Batubara Pit Kancil dengan nilai kalor 6.082 kkal/kg.



Gambar 2.3 Peta Lokasi Area Penambangan PT. Kaltim Prima Coal, Sangatta, Kabupaten Kutai Timur, Propinsi Kalimantan Timur



Gambar 2.4 Kerangka Tektonik Pulau Kalimantan (Meta, S.B., 2011).

Kerangka tektonik pulau Kalimantan ditunjukkan pada Gambar 2.4. Aktifitas tektonik mengindikasikan adanya empat cekungan sedimen tersier utama dan mengandung deposit batubara sepanjang pantai timur Kalimantan dari utara ke selatan secara berturut-turut antara lain cekungan Tarakan, Kutai, Barito dan Asem-asem. Keempat cekungan memiliki tingkat sejarah pemendaman dari umur Eosen ke Miosen tengah. Keempat cekungan tersebut dikembangkan dari satu *depocentre* yang luas pada awal periode tersier, yang kemudian terpisah oleh zona *uplift* pada tahap akhir perkembangan cekungan selama akhir Miosen. Cekungan Kutai dibatasi oleh bukit Mangkalihat pada bagian utara, padang Adang pada bagian selatan, selat Makasar pada bagian timur dan bukit Kucing pada bagian barat. Cekungan Kutai terbagi menjadi dua bagian, yaitu *onshore* pada bagian timur pulau Kalimantan, dan *offshore* pada perbatasan selat Makasar (Santoso dan Daulay, 2009).

Batuan awal periode Tersier cekungan Kutai tersusun atas batuan dasar penghasil batubara, batu pasir kuarsa dan batu lumpur yang berasal dari lumpur laut dan batu kapur. Stratigrafi secara regional untuk wilayah Sangatta, dari formasi paling muda menuju formasi yang lebih tua, diuraikan sebagai berikut:

- a) Endapan Alluvium. Terdiri dari endapan sungai dan pantai. Endapan ini terdiri dari lempung dan lanau, serta pasir, dan kerikil.
- b) Formasi Kampung Baru. Formasi ini terdiri dari lempung pasir, batu pasir dengan sisipan batubara dan tuff. Berumur miosen akhir-plioplistosen, dengan lingkungan pengendapan delta sampai laut dangkal. Ketebalan formasi ini berkisar antara 500-800m.
- c) Formasi Balikpapan. Formasi ini terdiri dari pasir lepas, lempung, lanau, tuff, dan batubara, berumur miosen tengah-miosen akhir. Ketebalan formasi ini kurang lebih 2.000 m, dengan lingkungan pengendapan muka daratan delta. Formasi ini tertindih selaras dengan kampung baru. Formasi Balikpapan yang berumur miosen merupakan formasi pembawa lapisan batubara di daerah Sangatta. Formasi ini terbentuk di dalam Cekungan Kutai yang melampar dari sebelah selatan Samarinda sampai di utara daerah Sangkulirang.
- d) Formasi Pulau Balang. Formasi ini terdiri dari perselingan batu pasir dengan batu lempung dan batu lanau, setempat bersisipan tipis lignit, batu pasir atau

batu pasir gampingan, berumur miosen awal bagian atas dan miosen tengah bagian bawah.

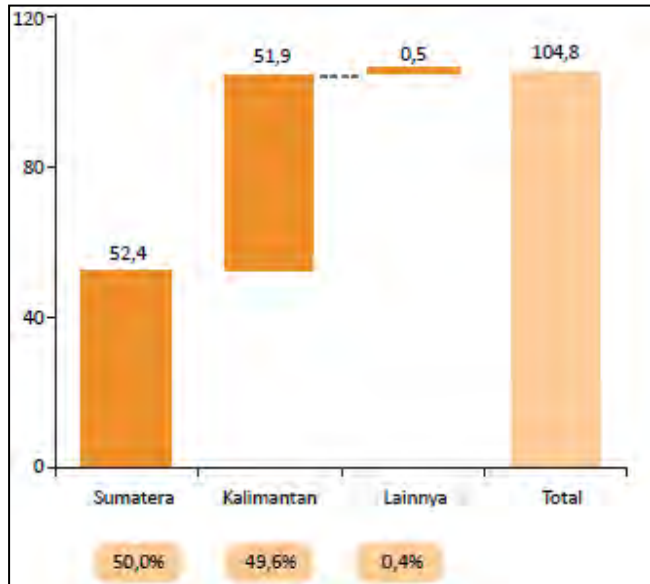
- e) Formasi Pamaluan. Formasi ini diendapkan pada lingkungan *marine* dan lingkungan pengendapan neritik hingga bathial. Berumur Oligosen Akhir – Miosen Awal. Formasi Pamaluan memperlihatkan ciri litologi serpih dengan sisipan batupasir kuarsa dan batubara (Meta, S.B., 2011)

Ekosistem teresterial di wilayah Sangatta merupakan wujud ekosistem hutan hujan khatulistiwa. Vegetasi darat didominasi oleh hutan primer dan sekunder. Hutan primer terdiri dari hutan campuran yang lebat dengan ketinggian pohon hingga lebih dari 50 meter yang didominasi oleh famili *Dipterocarpaceae* yang kaya akan spesies dan hutan rawa-rawa air tawar.

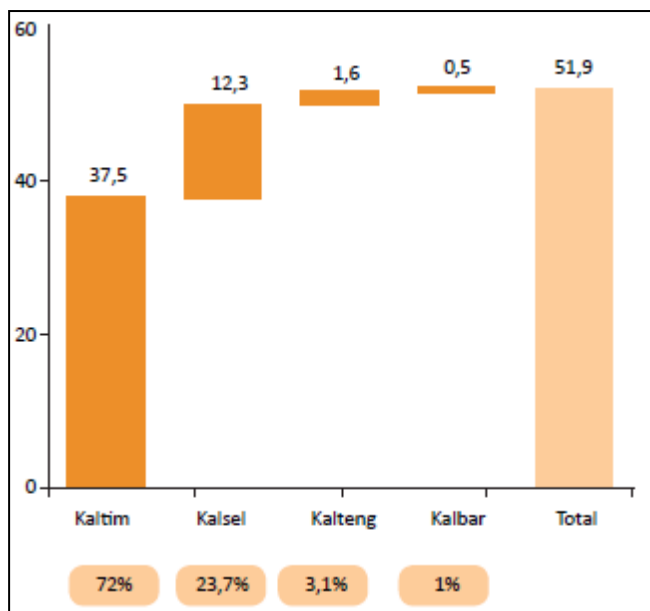
Secara petrologi batubara Miosen Sangatta terbentuk oleh terutama maseral vitrinit 82,9% dengan sedikit liptinit 9% dan inertinit 4,2%, dengan nilai vitrinit *reflectance* (R_V) meningkat dari timur (meratus) ke barat (bukit Kuching) karena peningkatan kedalaman pembedaman selama *coalification*. Kandungan mineral batubara Sangatta relatif kecil, yaitu kurang dari 2% yang terdiri dari mineral *clay*, kuarsa, *pyrite*, dan karbonat (Santoso dan Daulay, 2009).

2.5 Cadangan Batubara Kalimantan Timur

Secara kualitas, cadangan batubara Indonesia umumnya mempunyai kandungan abu dan sulfur yang rendah, namun mempunyai volatilitas dan kandungan air yang relatif tinggi. Cadangan batubara di Indonesia lebih banyak dari pada minyak bumi. Menurut Kementerian Koordinator bidang perekonomian (2011), total cadangan batubara di Indonesia pada tahun 2009 mencapai $104,8 \times 10^9$ ton, dengan sebaran sejumlah $52,4 \times 10^9$ ton di Sumatra, $51,9 \times 10^9$ ton di Kalimantan dan $0,4 \times 10^9$ ton pada tempat lainnya. Keberadaan batubara di Kalimantan sebagian besar terpusat di Kalimantan Timur, yaitu sekitar 72% dari total batubara di Kalimantan. Grafik Keberadaan sumberdaya batubara dapat dilihat pada Gambar 2.5 dan Gambar 2.6. Berdasarkan kelimpahan batubara tersebut menjadikan batubara sebagai alternatif bahan bakar pengganti bahan bakar minyak.



Gambar 2.5 Grafik Cadangan Batubara di Indonesia Tahun 2009 (Kementerian Koordinator bidang perekonomian, 2011)



Gambar 2.6 Grafik Cadangan Batubara di Kalimantan Tahun 2009 (Kementerian Koordinator bidang perekonomian, 2011)

Di Indonesia batubara dengan nilai kalor lebih dari 5.300 kkal/kg umumnya diklasifikasikan sebagai batubara bituminus, sedangkan batubara dengan nilai kalor antara 4.100 sampai 5.300 kkal/kg diklasifikasikan sebagai batubara sub-bituminus. Sedangkan menurut Nugroho (2006), klasifikasi batubara Kalimantan Timur berdasarkan kandungan panasnya dapat dibedakan menjadi

tiga macam, yaitu: batubara *high rank* dengan kandungan kalor sekitar 5.800-7.100 kkal/kg, batubara *medium rank* dengan kandungan kalor dibawah 5.700 kkal/kg, dan batubara *low rank* dengan kandungan kalor sekitar 4.800 kkal/kg.

Sekitar sepertiga dari batubara Kalimantan memiliki kategori kandungan panas tinggi (lebih dari 6.100 kkal/kg), sedangkan sekitar 45% berkategori kandungan panas sedang (5100-6100 kkal/kg). Nugroho (2006), membedakan mutu pada beberapa cekungan (basin) batubara Kalimantan berdasarkan kandungan panasnya. Cekungan Tarakan dibagian utara Kalimantan Timur memiliki batubara dengan kandungan panas (*calorific value*) 5.700 – 6.000 kkal/kg, sementara cekungan Kutai memiliki batubara dengan kandungan panas yang lebih tinggi (5.800-7.100 kkal/kg), dan batubara di cekungan Barito memiliki kandungan panas yang bervariasi dari yang rendah (4.800 kkal/kg) sampai tinggi (7.000 kkal/kg).

2.6 Biomarka

Penanda biologi (biomarka) merupakan senyawa-senyawa organik yang berasal dari makhluk hidup yang terdapat dalam batuan dan sedimen, dan cenderung tidak mengalami perubahan kerangka yang sangat berarti dari senyawa induknya sehingga dapat bermanfaat dalam penentuan lingkungan purba (paleoenvironment) (Hazai, dkk., 1988; Peters dan Moldowan, 1993). Bahan-bahan organik yang terpendam di dalam tanah lambat laun akan mengalami degradasi dimana molekul mengalami transformasi membentuk batubara (Stout, 1992). Tipe dari struktur hidrokarbon yang ditemukan pada bahan bakar fosil (batubara, minyak bumi) berhubungan dengan tahap-tahap degradasi dari bahan organik tersebut selama pemendaman yang sangat dipengaruhi oleh factor lingkungan seperti temperatur, tekanan, kelembaban dan aktifitas antimikroba dalam tanah (Petrov, dkk., 1985).

Degradasi terhadap bahan-bahan organik menyebabkan lepasnya ikatan heteroatom, beberapa gugus fungsi, CO₂ dan H₂O. Senyawa organik yang besar akan putus menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana, karbohidrat akan menjadi glukosa, lipid akan menjadi asam lemak dan gliserol, dan protein akan menjadi asam amino yang selanjutnya senyawa yang telah terurai dan terendapkan

secara geologis dalam waktu tertentu akan menjadi biomarka (Tissot dan Welte, 1984; Philp, 1985).

Senyawa biomarka terdistribusi secara luas dalam sedimentasi senyawa organik diantaranya dalam minyak mentah, batubara dan kerogen. Senyawa biomarka memiliki struktur spesifik yang dapat dihubungkan secara langsung maupun tidak langsung dengan prekursor biogenik. Struktur biomarka sedikit berubah bahkan tidak berubah sama sekali dari molekul organik dalam batuan sumber maupun minyak bumi. Beberapa keistimewaan karakteristik biomarka antara lain: (1) senyawa biomarka merupakan senyawa yang menunjukkan organisme pembentuknya; (2) senyawa biomarka merupakan senyawa yang konsentrasinya tinggi pada organisme tersebut, yang memperlihatkan penyebaran distribusinya; (3) prinsip identifikasi karakteristik struktur senyawa ini adalah secara kimia stabil selama sedimentasi dan pembedakan (Peters dan Moldowan, 1993).

2.6.1 Hidrokarbon Alifatik

Distribusi *n*-alkana digunakan untuk beberapa tujuan meliputi penentuan sumber dan kematangan. *n*-Alkana secara meluas terdistribusi pada berbagai tanaman dan organism lain yang memberikan kemungkinan dapat dieksploitasi paling umum dari keseluruhan biomarka (Philp, 1985). Homolog *n*-alkana rantai pendek mulai dari nC_{14} - nC_{19} diyakini berasal dari sianobakteri. Kelimpahan *n*-alkana nC_{15} - nC_{19} pada cekungan Donets digunakan sebagai indikator bahan organik dari alga (Philp, 1985; Izart, dkk., 2005). Foster, Sturt dan Meyer (2004) menyatakan *n*-alkana nC_{16} dan C_{18} yang berlimpah pada batuan serpih hitam Cretaceous berasal dari sumber alga perairan dan sianobakteri. Wang dan Simoneit (1990) menyatakan bahwa nC_{21} sampai nC_{35} mengidentifikasi senyawa hidrokarbon bahan alam yang masih belum matang dari tingkatan batubara coklat.

Jumlah relatif nilai ganjil/genap karbon *n*-alkana merupakan suatu perluasan yang digunakan untuk mendapatkan informasi kematangan relatif minyak dan ekstrak sedimen. Ekstrak sedimen muda secara garis besar

mempunyai konsentrasi nilai ganjil/genap karbon alkana sangat rendah, dan meningkat dengan naiknya kematangan.

Isoprenoid asiklik merupakan senyawa alkana yang bertahan sebagai indikator sumber pada sedimen tua, sehingga isoprenoid asiklik secara meluas dapat digunakan sebagai biomarka (Killops dan Killops, 2005). Senyawa yang termasuk dalam jenis tersebut meliputi senyawa pristan (1), fitan (2) dan homolog lainnya sampai C₄₅ (de las Heras, Grimalit dan Albaiges, 1991; Philp, 1985). Senyawa pristan dan fitan merupakan senyawa golongan isoprenoid asiklik dengan jumlah atom karbon 19 dan 20 yang umum digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan.

Rasio kelimpahan pristan-fitan dapat memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan. Hal tersebut didasarkan bahwa senyawa pristan merupakan senyawa yang diturunkan dari fitol dan terbentuk dalam lingkungan yang oksidatif, sedangkan fitan terbentuk dalam lingkungan yang lebih reduktif. Sampel dengan nilai pristan/fitan (*Pr/Ph*) kurang dari 1 menunjukkan bahwa sampel tersebut terbentuk pada lingkungan reduksi dan sebaliknya jika *Ph/Ph* lebih dari 1 menunjukkan bahwa sampel tersebut berasal dari lingkungan oksidasi (Didyk, dkk., 1978). Nilai *Pr/Ph* lebih besar 2 merupakan jenis pengukuran yang digunakan dalam sampel ekstrak batubara. Rasio *Pr/Ph* berada pada kisaran 1,2 sampai 4,6 ditemukan pada batubara dari cekungan Liohe, Cina yang mengindikasikan bahwa lingkungan pengendapan batubara tersebut bersifat oksidatif (Tuo, dkk., 2003).

Pristan dan fitan biasa ditemukan pada minyak mentah dan produk batubara cair (Starchan, Alexander dan Kagi, 1988). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh White dan Shultz (1977), Pristan dan Fitan dalam batubara cair dapat diperoleh dari dua sumber, pertama dari senyawa bebas yang ada dalam batubara, dan yang kedua berasal dari prekursor yang memiliki kerangka karbon mirip dengan pristan dan fitan. Pristan dan fitan digunakan sebagai salah satu indikator pencairan batubara karena senyawa ini stabil pada saat liquefaction sehingga memberikan kontribusi yang signifikan pada produk batubara cair.

Senyawa lain yang juga digunakan sebagai biomarka adalah alkil sikloheksana. Dekanil sikloheksana diperkirakan berasal dari berbagai golongan

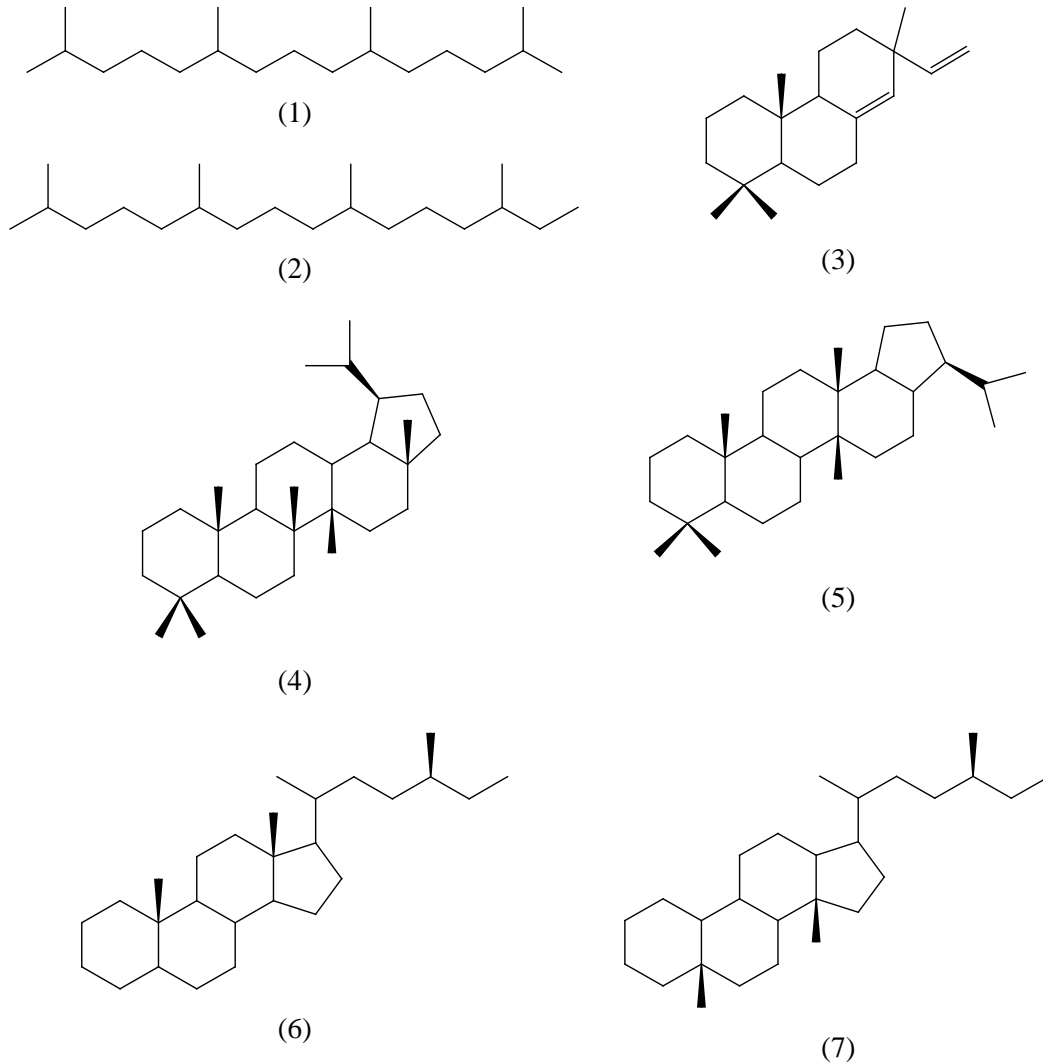
karotenoid. Karotenoid secara umum tidak dapat bertahan dalam bentuk yang dapat dikenali selama proses diagenesis di bawah kondisi anaerobik. Karotenoid mengalami defungsionalisasi dan sering diikuti oleh fragmentasi rantai serta pembukaan cincin yang merusak beberapa hubungan antara kompoen sedimen dan prekursor biologinya. Struktur karotenoid sebagian bertahan dalam bentuk sistem cincin dan rantai bagian isoprenoidal (Killops dan Killops, 2005). Jumlah karotenoid yang turun secara drastis pada batubara tingkat rendah dapat digunakan sebagai indikator proses pematubaraan (Hayatsu, dkk., 1990).

Senyawa golongan terpenoida merupakan biomarka yang banyak dijumpai pada sampel fosil geokimia. Senyawa terpenoid diyakini diturunkan dari tanaman tingkat tinggi dan mikroorganisme (Stout, 1992). Terpenoida yang ditemukan pada ekstrak sampel batubara memberikan informasi mengenai asal usul dan reaksi transformasi diagenesis dan katagenesis selama proses pematubaraan dan pematangan (Hayatsu, dkk., 1990).

Pada batubara mengandung sejumlah besar jenis seskuiterpenoida, diterpenoida, dan triterpenoida (Wang dan Simoneit, 1990). Sebagian besar kelompok senyawa monoterpenoida merupakan senyawa yang volatil dan tidak stabil, sehingga tidak dapat mempertahankan bentuk kerangkanya pada proses diagenesis (Killops dan Killops, 2005). Sedangkan senyawa seskuiterpenoida, diterpenoida, dan triterpenoida merupakan senyawa yang kurang volatil dan dapat bertahan selama proses diagenesis mengalami beberapa reaksi baik defungsionalisasi, reduksi maupun (pada seskuiterpenoida siklik) mengalami reaksi aromatisasi. Kelas terpenoida yang banyak ditemukan adalah hopana dari golongan triterpenoida (Michaelis, dkk., 1990; Stout, 1992). Kelas terpenoida lain yang terdapat dalam sampel batubara adalah abietan (3), lupana (4) dan arborana (5) (Philp, 1985; Michaelis, dkk., 1990).

Senyawa alkana lain yang juga digunakan sebagai biomarka adalah sterana (6). Sterana mengindikasikan sumber bahan organik dan kematangan suatu sampel geokimia. Senyawa sterana diyakini merupakan turunan dari sterol yang dibentuk oleh berbagai bakteri (Philp, 1985). Sekalipun sterana bukan merupakan senyawa yang umum ditemukan dalam sampel batubara, namun demikian beberapa diasterana (7) telah lama ditemukan pada lignit atau batubara

coklat. Tiga C_{28} – C_{29} diasterana ditemukan pada fraksi alifatik batubara coklat Zhoujing, Cina (Wang dan Simoneit, 1990).

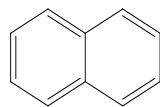


Pada penelitian karakteristik geokimia *high rank* Kalimantan Timur yang dilakukan oleh Candrayani (2009) diperoleh beberapa senyawa biomarka alifatik rantai panjang, pristan dengan kelimpahan yang tinggi, fitan, iso- C_{18} , anteiso (C_{26} , C_{30} , C_{31}), iso- C_{29} , C_{32} , hopanoida C_{27} - C_{32} (tanpa C_{28}), transkadinana, norkadalena, kadalena, C_{15} dan C_{16} bisiklik siskuitperpena dengan kerangka drimana, dimana semua senyawa tersebut dapat mendukung potensi pencairan batubara *high rank* Kalimantan. Hal ini dikarenakan selain memiliki kemiripan dengan senyawa yang ada di dalam minyak mentah dan produk batubara cair, biomarka tersebut juga

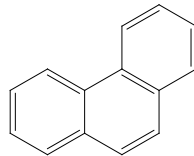
memiliki kestabilan dalam kondisi termal, sehingga dapat memberikan kontribusi yang signifikan terhadap pencairan batubara.

2.6.2 Hidrokarbon Aromatik

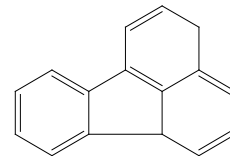
Secara umum hidrokarbon aromatik yang terkandung dalam batubara subbituminus dan bituminus mengandung naftalen (8), fenantren (9), fluoranten (10), piren (11), krisen (14), perilen (12), dan koronenserta (13) substitusi homolog alkil $C_1 - C_3$ (Simoneit dan Wang, 1991). Rasio yang berbeda dari senyawa aromatik seperti indeks metilfenantren digunakan untuk menentukan tingkatan diagenesis (Olivella, dkk., 2005).



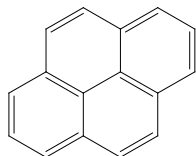
(8)



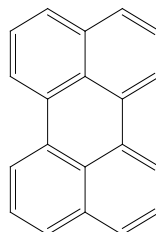
(9)



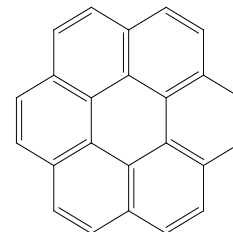
(10)



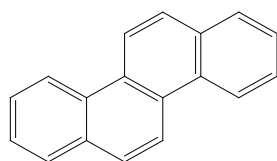
(11)



(12)



(13)



(14)

Keberadaan senyawa aromatik sebagian besar merupakan senyawa turunan terpenoid dan sedikit dari golongan steroida. Pembentukan senyawa aromatik yang berawal dari prekursor senyawa alifatik dapat diunakan sebagai biomarka untuk mengetahui proses transformasi molekuler maupun kematangan termal pada batubara. Identifikasi senyawa aromatik pada batubara *high rank* samarinda Kalimantan Timur yang dilakukan oleh Candrayani (2009) memberikan hasil identifikasi beberapa senyawa antara lain: perilen dan homolog

metal ester C₁₈-C₃₆. Beberapa penelitian geokimia organik batubara di are Kalimantan Timur serta kandungan biomarkanya ditunjukkan pada lampiran 3.

2.6.3 Senyawa Makromolekul

Batubara juga memiliki struktur makromolekul yang berikatan silang (Green, dkk., 1982). Senyawa organik dengan kompleksitas tinggi seperti asam lemak, terpenoid, asam amino, polisakarida dan lignin memberikan kontribusinya pada pembentukan polikondensasi material organik (Degens, dkk., 1981). Jenis material sedimenter pada awal pengendapan (Tissot dan Walte, 1984) dan kondisi lingkungan pengendapan selama awal diagenesis sebagai ukuran terbentuknya material organik makromolekul dengan jenis yang berbeda (Didyk, dkk., 1978). Kebanyakan dari unit polisiklik aromatik dan hidroaromatik dihubungkan oleh jembatan eter dan metilen. Depolimerisasi batubara pada reaksi pencairan merupakan suatu proses pemutusan jembatan ini untuk mendapatkan senyawa-senyawa seperti yang ada didalam minyak (Yoshida, dkk., 1985; Chang, dkk., 1988).

Degradasi kimia pada aspalten, resin, dan residu ekstrak dari batubara akan memberikan informasi struktur kimia material makromolekul. Perbandingan senyawa dengan berat molekul rendah yang terekstrak, dengan produk degradasi kimia dari resin, aspalten dan matrik batbara akan menghasilkan struktur yang menunjukkan tentang keterkaitan antara perbedaan fraksi organik dan potensi mereka untuk dikembangkan menjadi hidrokarbon minyak. Rendemen hidrokarbon hasil degradasi senyawa makromolekul bervariasi. Rendemen tersebut menurun seiring dengan kenaikan *rank* batubara tersebut, hal ini mengindikasikan hilangnya ikatan ester dan eter dari elemen struktur di dalam matrik makromolekul. Senyawa alifatik di dalam produk degradasi berasal dari pemutusan ikatan eter (Jenisch, Richnow dan Michaelis, 1990).

2.7 Metode Analisa Batubara

Batubara berbentuk padatan yang ada di alam tidak dapat langsung dianalisa untuk mengetahui kandungan biomarkanya. Untuk dapat menganalisa biomarka tersebut, maka senyawa biomarka yang terkandung dalam matrik batubara terlebih dahulu harus dipisahkan dengan metode ekstraksi. Biomarka

merupakan senyawa organik yang dapat larut dalam pelarut organik. Ada beberapa tahap yang perlu dilakukan untuk memperoleh ekstrak batubara yang akan dianalisa (de las Heras, dkk., 1991; Zhao, dkk., 1990; Silva dan Kalkreuth, 2005). Ekstrak yang diperoleh selanjutnya difraksinasi sesuai dengan pembagian fraksi yang diinginkan menggunakan kromatografi kolom. Fraksi-fraksi tersebut selanjutnya dianalisa pada instrumen KG-SM untuk mendapatkan data berupa kromatogram dan spektra massa yang dapat digunakan untuk penentuan senyawa biomarka.

2.7.1 Ekstraksi Soklet

Ekstraksi adalah metode pemisahan yang melibatkan proses pemindahan satu atau lebih senyawa dari satu fasa ke fasa yang lain didasarkan pada prinsip kelarutan. Ekstraksi padat-cair merupakan ekstraksi dimana zat yang diekstraksi terdapat dalam fasa padat, ekstraksi ini juga lazim disebut sebagai ekstraksi pelarut. Efisiensi ekstraksi padat-cair ini bergantung pada jumlah ekstraksi yang dilakukan dan bukan pada volume pelarut yang digunakan, sehingga dalam praktek isolasi senyawa biomarka dari batubara sering kali menggunakan peralatan ekstraksi kontinu yang lazim disebut soklet (Day dan Underwood, 1989). Ekstraksi dengan menggunakan soklet dapat diterapkan untuk memisahkan lipid dari sedimen dan batuan organik termasuk batubara, meskipun membutuhkan waktu yang cukup lama (Simoneit, 2002).

Metode soklet merupakan metode ekstraksi secara kontinu yang memungkinkan untuk mengekstrak senyawa biomarka pada sampel batubara secara maksimal dan efisien. Metode ini digunakan untuk memisahkan fraksi bitumen (larut dalam pelarut organik) dari sampel batubara coklat tersier yang akan dianalisa kandungan triterpenoidnya (de las Heras, dkk., 1991). Fraksi bitumen hasil ekstrak masih mengandung biomarka dalam berbagai golongan baik golongan alifatik, aromatik, maupun senyawa yang mengandung N, S, O. Hidrokarbon alifatik dan diterpenoid, yaitu pimarane, abietane, dan simonelit diperoleh dengan ekstraksi batubara menggunakan pelarut kloroform selama 72 jam (Tuo, dkk., 2003).

2.7.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom adalah salah satu metoda pemisahan campuran yang didasarkan pada distribusi komponen dari suatu campuran senyawa antar dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak. Fase diam berupa padatan atau cairan pendukung padatan, sedangkan fase gerak berupa cairan atau gas. Kromatografi kolom merupakan teknik kromatografi cair padat. Pada kromatografi kolom, fase diam berupa padatan alumina atau silika gel yang terdapat pada kolom dan fase gerak berupa pelarut diantaranya: *n*-heksana, diklorometana, metanol, dan campuran senyawa yang akan dipisahkan.

Kromatografi kolom ini digunakan dalam penelitian biomarka karena sampel geologi merupakan senyawa kompleks pemisahan dengan kromatografi kolom ini bertujuan untuk memisahkan fraksi alifatik, aromatik, dan fraksi non hidrokarbon pada ekstrak batubara. Ekstrak sampel batubara hasil ekstraksi soklet dipisahkan kedalam masing-masing fraksi alifatik, aromatik dan senyawa yang mengandung N, S, O melalui metode kromatografi kolom (Wang dan Simoneit, 1990). Seperti pemisahan yang dilakukan pada sampel batubara di Cina, diperoleh secara berturut-turut fraksi alifatik, fraksi aromatik dan fraksi non hidrokarbon melalui kromatografi kolom dengan eluen heksana, metilen klorida dan metanol (Tuo, dkk., 2003)

2.7.3 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan teknik pemisahan yang dilakukan dengan cara melewati pada dua fase, yaitu fase gerak dan fase diam. Adsorben dilapiskan pada lempeng kaca yang bertindak sebagai penunjang fase diam. Biasanya yang sering digunakan sebagai materi pelapisnya adalah silika gel. Metode kromatografi lapis tipis telah digunakan untuk menganalisa sampel sedimen lapangan minyak di lembah Isar, Schrofeln, Jerman. Pada penelitian ini, fraksi non polar dari sampel yang telah dipisahkan dari fraksi polarnya, dianalisa menggunakan kromatografi lapis tipis dengan pelarut *n*-heksan (Heidy, dkk., 1995).

Beberapa penelitian sedimen dan minyak bumi telah menggunakan KLT sebagai metode pemisahannya. Burhan, dkk (2002), melakukan analisa biomarka

dengan menggunakan metode KLT untuk memisahkan fraksi-fraksi yang lebih spesifik, yaitu: alkohol, keton dan hidrokarbon. Sampel hasil pemisahan kromatografi kolom ditotolkan pada plat KLT lalu dielusi menggunakan diklorometana. Fraksi alkohol diketahui pada Rf 0,05-0,5, fraksi keton pada Rf 0,5-0,8 dan fraksi non polar berada pada Rf 0,8-1,0. Simoneit (1986) melakukan pemisahan dengan larutan pengembang *n*-heksana, sehingga terpisah berdasarkan Rf-nya. Fraksi hidrokarbon berada pada Rf 0,9 dimana untuk alkana-alkena berada pada Rf 0,9-1,0 dan fraksi aromatik berada pada Rf 0,1-0,9 sedangkan fraksi yang lebih polar atau polar heksana pada Rf 0,0-0,1. Perbandingan yang dipakai untuk fraksi alifatik yaitu lupena dan untuk fraksi aromatik menggunakan DBA.

2.7.4 Degradasi Senyawa Makromolekul

Senyawa makromolekul tidak dapat langsung dianalisis dengan KG-SM seperti fraksi alifatik maupun aromatik. Senyawa tersebut harus dipecah terlebih dahulu menjadi molekul yang lebih kecil. Terdapat dua cara pemecahan molekul yaitu: pirolisis (cara fisika) dan degradasi kimiawi. Dalam penelitian geokimia organik, cara yang sering dilakukan adalah dengan degradasi kimiawi.

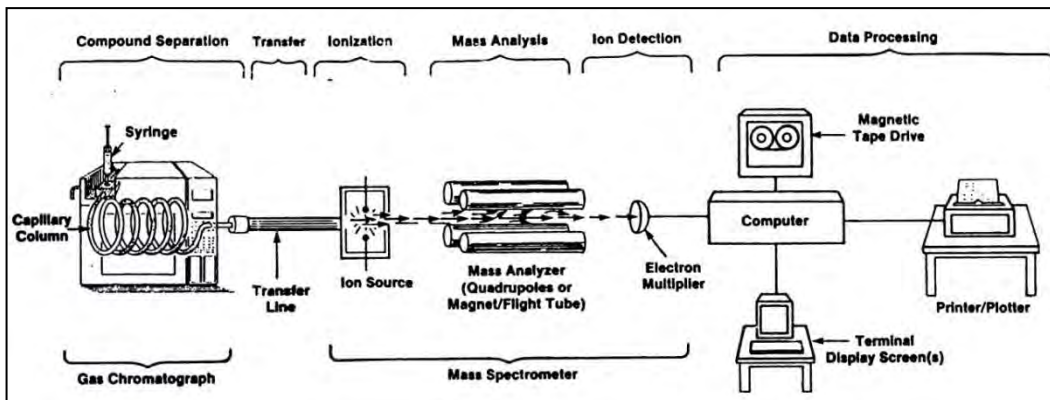
Degradasi kimiawi dapat dilakukan dengan berbagai cara antara lain: menggunakan nikel Raney (Filley, dkk., 2001), oksidasi menggunakan RuO₄ (Mc Duffee, dkk., 2004), dan degradasi dengan HI/LAH (Kuypers, dkk., 2001). Degradasi terhadap batubara Jerman dengan reagen selektif non oksidatif, yaitu BCl₃ dan LAH berhasil membebaskan beberapa senyawa antara lain: pentasiklik terpen, Isoprenoid, dan *n*-alkana (Angela, dkk., 1990)

2.7.5 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Metode yang lazim digunakan untuk karakteristik senyawa biomarka adalah analisa secara Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). KG-SM adalah gabungan antara teknik pemisah senyawa berdasarkan ukuran besar molekul dengan teknik penganalisis ion berdasarkan perbandingan massa dengan muatan (*m/z*). Beberapa kriteria untuk prosedur analisis biomarka batubara dengan KG-SM antara lain: menggunakan kolom kapiler resolusi tinggi antara 50 meter

atau lebih, sinyal tinggi dari spektrometer massa, dan proses scanning yang cepat (Peters dan Moldowan, 1993).

Pada KG-SM alat kromatografi gas berupa oven yang didalamnya terdapat kolom gelas atau logam panjang yang salah satu ujungnya dihubungkan dengan injektor sedangkan ujung yang lain dihubungkan dengan detektor. Fungsi detektor adalah memantau senyawa-senyawa yang keluar dari kolom. Enam fungsi terkait dengan evaluasi biomarka dengan KG-SM (Gambar 2.7) antara lain: (1) pemisahan senyawa menggunakan kromatografi gas, (2) transfer senyawa yang terpisah ke bejana ionisasi pada Spektrometer massa, (3) proses ionisasi senyawa, (4) analisis massa ion, (5) pendeteksian ion, (6) proses data oleh komputer (Peters dan Moldowan, 1993). Sampel biomarka yang disuntikkan pada alat KG-SM bukan merupakan senyawa tunggal, melainkan terdiri dari berbagai senyawa dengan kepolaran yang hampir sama. Setiap senyawa biomarka mempunyai spektrum massa dengan ion karakteristik sehingga dari data tersebut senyawa biomarka dapat diidentifikasi. Beberapa ion karakteristik dari berbagai senyawa biomarka dapat dilihat pada 0



Gambar 2.7 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa dengan Enam Fungsi Masing-Masing Komponennya.

Tabel 2.1 Ion Karakteristik dari Biomarka Hidrokarbon (Peters dan Moldowan, 1993)

Kelas Biomarka Hidrokarbon	Fragmen Ion <i>m/z</i>
Alkil sikloheksana	83
<i>n</i> -alkana	57, 71, 85
Triterpana trisiklik	191
Triterpana tetrasiklik	191
Triterpana pentasiklik (termasuk hopan)	191
Benzohopana	191
14 α (H), 17 α (H)-sterana	217
14 β (H), 17 β (H)-sterana	217, 218
Diasterana	217, 259
Retena	234, 219
Simonellit	252, 237, 195
cincin C monoaromatik steroida	253
Triaromatik steroid	231
Alkil benzena	91
Diaromatik arborana	292, 107

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: alat penggerus (*grinder*), *autoclave*, seperangkat alat distilasi fraksinasi, refluks, soklet, kolom kromatografi, evaporator, plat KLT, bejana pengembang KLT, gelas ukur, botol vial, spatula, pipet pasteur, oven, neraca analitik dan seperangkat alat KG-SM.

3.1.2 Bahan

Beberapa bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: sampel batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur, silika gel, pasir laut, kapas, kertas saring, HI, THF anhidrat, LAH, *Cellite*, aquabides, plat KLT preparatif, kloroform p.a, *n*-heksana p.a., diklorometana p.a., metanol p.a., etil asetat p.a., dietil eter p.a., Na₂SO₄ anhidrat, aluminium foil, gas nitrogen, dan DBA.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Persiapan Awal

Persiapan awal yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi: pemurnian kembali pelarut-pelarut yang akan digunakan dan pengkondisian semua peralatan dalam keadaan geokimia. Pelarut-pelarut yang akan digunakan antara lain: kloroform, *n*-heksana, metanol, dan diklorometana didestilasi ulang sesuai dengan prosedur pemurnian pelarut organik. Sedangkan, pada pengkondisian semua peralatan dalam keadaan geokimia dilakukan dengan cara: peralatan yang terbuat dari gelas dicuci dengan *autoclave*, dikeringkan, dibilas dengan aseton, kemudian dibilas dengan diklorometana, dan dibungkus dengan aluminium foil. Sedangkan pengkondisian geokimia peralatan pipet, pasir laut, kapas, dan silika gel dilakukan dengan sokletasi menggunakan pelarut kloroform selama 48 jam.

3.2.2 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara dihaluskan sampai berukuran 100 mesh. Kemudian batubara yang telah halus diambil sebanyak 100 gram dan diekstraksi dengan alat soklet menggunakan pelarut kloroform 800 ml selama 72 jam. Ekstrak yang diperoleh dipekatkan kemudian dipisahkan dari aspaltennya dengan ditambah *n*-heksana dan didiamkan selama 24 jam, sehingga seluruh aspalten mengendap. Selanjutnya bitumen yang diperoleh diuapkan dari pelarutnya (Tuo, 2003).

3.2.3 Fraksinasi Bitumen dengan Kromatografi Kolom

Ekstrak bitumen yang diperoleh difraksinasi berdasarkan kepolarannya (dari nonpolar – polar) menggunakan metode fraksinasi kromatografi kolom dengan silika gel sebagai adsorbennya. Fraksinasi kromatografi kolom dilakukan dengan mengelusi sampel menggunakan pelarut secara urut dari non polar ke polar antara lain: *n*-heksana untuk mendapatkan fraksi alifatik, diklorometana untuk mendapatkan fraksi aromatik serta metanol untuk mendapatkan fraksi polar. Fraksi-fraksi yang diperoleh dikeringkan dan ditimbang, dan untuk fraksi aromatik didesulfurisasi dengan serbuk Cu. Selanjutnya dianalisis lebih lanjut dengan menggunakan KG-SM.



Gambar 3.1 Persamaan Reaksi Desulfurisasi

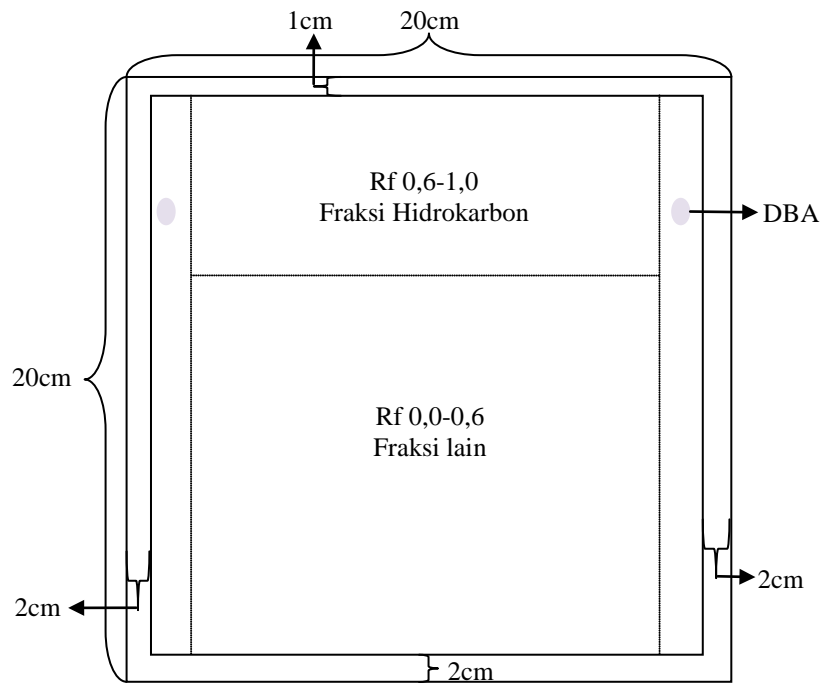
3.2.4 Degradasi Fraksi Polar

Fraksi polar sebanyak 20 ml dimasukkan tabung reaksi bertutup Teflon, ditambah asam iodida sebanyak 10 ml, dikondisikan dibawah gas N₂, dan dipanaskan pada suhu 110°C - 120°C selama 6 jam pada tekanan normal. Hasil reaksi yang diperoleh, dimasukkan ke dalam corong pisah yang sudah diisi dengan aquabides, kemudian diekstrak dengan diklorometana. Ekstrak diklorometana yang diperoleh, ditambah N₂SO₄ anhidrat, dievaporasi kemudian di fraksinasi menggunakan metode KLT

Pada fraksinasi dengan KLT, maka disiapkan plat silika berukuran 20 x 20 cm, dengan ketebalan lapisan 0,5 mm. Selanjutnya, diberi garis batas tepi, yaitu 2 cm untuk tepi kiri dan kanan, 2 cm untuk tepi bawah dan 1cm untuk tepi

atas. Fraksi polar dilarutkan dengan diklorometana dan ditotolkan pada garis bawah KLT, sedangkan pembanding DBA (1,2,5,6 dibenzantracen) ditotolkan ditepi kiri dan kanan KLT. Selanjutnya plat dielusi dalam bejana pengembang menggunakan pelarut *n*-heksana. Ukuran KLT dan pola pemisahan fraksi polar (setelah didegradasi) dengan eluen *n*-heksana ditampilkan pada Gambar 3.2

Fraksi yang memiliki harga R_f 0,6-1,0 diambil lalu dilarutkan ke dalam 5 ml THF, kemudian ditambahkan reduktor LAH, direfluk selama 1 jam dengan mengalirkan gas N_2 pada tekanan normal. Fraksi hasil reduksi selanjutnya disaring dengan corong tulip, dimasukkan dalam corong pisah yang telah berisi air dan diekstrak dengan dietil eter. Ekstrak dietil eter dipekatkan menggunakan penguap vakum, kemudian dilarutkan dengan diklorometana dan dimasukkan dalam botol vial, selanjutnya dikeringkan dengan gas nitrogen dan ditimbang untuk selanjutnya dianalisa dengan KG-SM.



Gambar 3.2 Ukuran Plat KLT dan Pola Pemisahan Fraksi Polar setelah Degradasi dengan Eluen *n*-Heksana

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Batubara

Pada tahap diagenesis materi organik mengalami proses polikondensasi atau proses geopolimer membentuk materi organik bitumen dan kerogen. Kerogen merupakan materi organik geopolimer yang tidak larut dalam pelarut organik, sedangkan bitumen merupakan materi organik yang larut dalam pelarut organik. Bitumen merupakan materi organik dengan berat molekul <600 (Killops dan Killops, 2005). Sampel batubara dihaluskan sampai berukuran 100 mesh, kemudian diambil sebanyak 100 gram untuk diekstraksi menggunakan pelarut kloroform selama 72 jam. Hasil ekstraksi batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur diperoleh ekstrak organik total, berupa bitumen, berwarna coklat kehitaman sebanyak 3,68 gram (3,68%). Prosentase kandungan ekstrak bitumen batubara yang relatif sangat kecil tersebut menunjukkan bahwa batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur telah berada pada tahap akhir diagenesis.

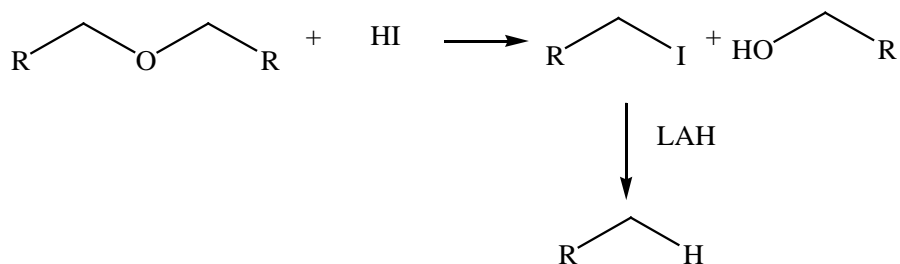
Ekstrak bitumen terdiri dari beberapa fragmen hidrokarbon bebas dan fragmen materi polimer. Fragmen hidrokarbon bebas merupakan fragmen hidrokarbon yang tidak terikat pada kerogen secara kimia. Sedangkan Fragmen materi polimer, yaitu aspalten dan resin, merupakan polimer yang berasal dari lepasnya struktur kerogen secara termal atau merupakan polimer yang tidak terikat pada struktur makromolekul kerogen. Ekstrak Bitumen yang diperoleh dipisahkan dari aspaltenya dengan metode dekantasi menggunakan pelarut *n*-heksana. Ekstrak organik yang larut dengan pelarut *n*-heksana disebut sebagai ekstrak malten, dan merupakan ekstrak yang terdiri dari hidrokarbon alifatik, aromatik dan resin. Hasil dekantasi ekstrak bitumen dengan pelarut *n*-heksana diperoleh ekstrak malten sebesar 1,9960 gram (54,24%) dan kandungan aspalten sebesar 1,2440 gram (33,8%). Prosentasi kandungan malten yang relatif lebih besar dari aspalten menunjukkan bahwa batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur merupakan batubara yang relatif masih muda.

4.2 Fraksinasi Malten Batubara

Ekstrak malten dipisahkan menjadi beberapa fraksi menggunakan kromatografi kolom silika gel. Fraksinasi dilakukan melalui proses elusidasi secara berturut-turut dengan pelarut *n*-heksana untuk memperoleh fraksi alifatik, pelarut diklorometana untuk fraksi aromatik, serta pelarut metanol untuk memperoleh fraksi polar (senyawa yang mengandung N, S, O). Pada hasil fraksinasi diperoleh fraksi alifatik yang berwarna kuning sebesar 0,8182 gram (40,99%), fraksi aromatik yang berwarna coklat kehitaman sebesar 0,9839 gram (49,29%), dan fraksi polar yang berwarna kuning kehijauan sebesar 0,1754 (8,79%). Ekstrak hasil fraksinasi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan KG-SM. Sebelum dianalisa dengan KG-SM, pada fraksi aromatik dilakukan desulfurisasi menggunakan serbuk Cu, sedangkan pada fraksi polar dilakukan proses degradasi reduksi.

4.3 Degradasi Fraksi Polar

Senyawa makromolekul batubara pada umumnya terikat dengan ikatan eter (Given, 1984). Pembebasan biomarka yang terikat dalam makromolekul tersebut dapat dilakukan dengan cara kimiawi, yaitu dengan degradasi menggunakan HI dan hasil degradasi kemudian direduksi dengan menggunakan LAH (Kuypers, dkk., 2002).



Gambar 4.1 Persamaan Reaksi Proses Degradasi dan Reduksi Senyawa Makromolekul Fraksi Polar

Hasil degradasi dan reduksi senyawa makromolekul pada fraksi polar dengan HI/LAH, diperoleh ekstrak padatan berwarna kuning muda sebanyak 0,0274 gram (42,76%). Pada ekstrak hasil degradasi reduksi senyawa makromolekul dikarakterisasi menggunakan KG-SM. Proses degradasi dan reduksi tersebut dapat digambarkan pada persamaan reaksi sebagai Gambar 4.1.

4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka dengan KG-SM

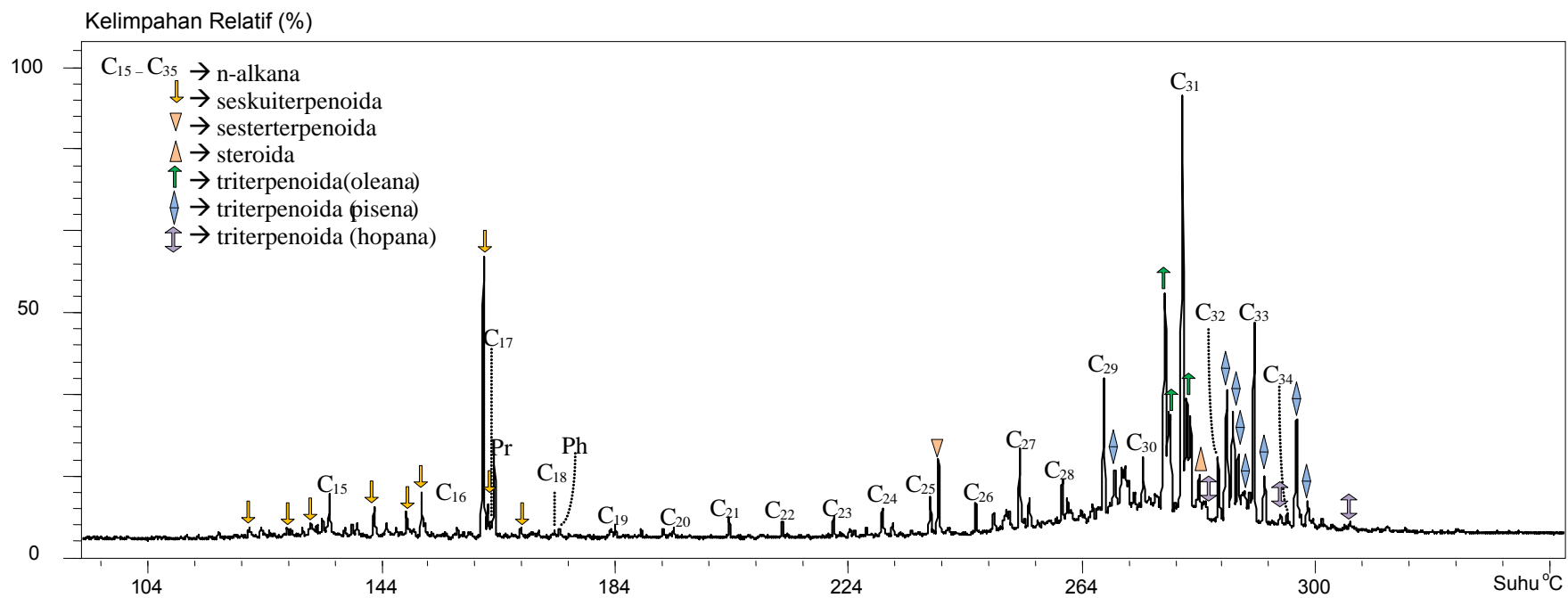
Komposisi senyawa biomarka fraksi alifatik, aromatik dan polar dianalisa menggunakan alat kromatografi kolom spektrometri massa (KG-SM) SHIMADZU dengan gas pembawa helium. Beberapa senyawa biomarka yang teridentifikasi pada masing-masing fraksi dijelaskan pada beberapa subbab berikut. .

4.4.1 Identifikasi Biomarka Fraksi Alifatik

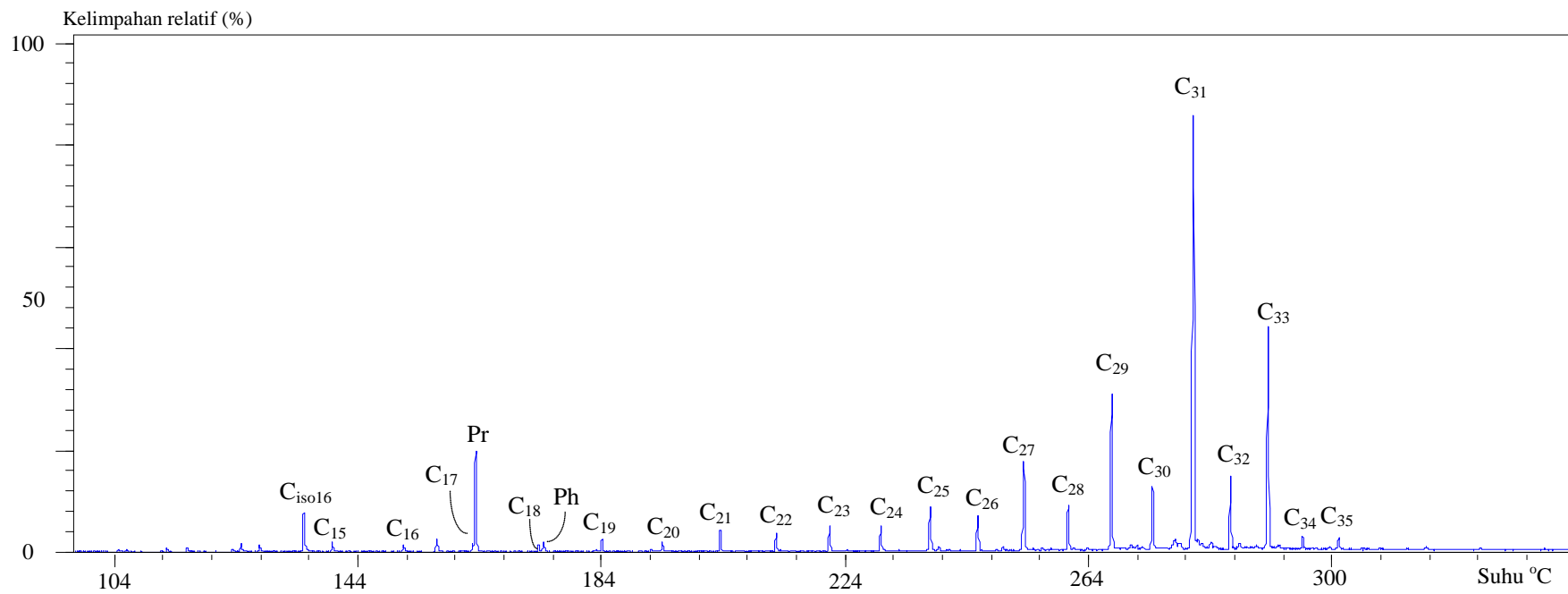
Distribusi senyawa hidrokarbon hasil analisa KG-SM terhadap fraksi alifatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dengan program temperatur oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), isothermal 300 °C selama 30 menit, ditunjukkan oleh kromatogram ion total pada Gambar 4.2. Berdasarkan Spektrum massa serta fragmentogram yang diekstrak dari kromatogram ion total tersebut diketahui biomarka hidrokarbon yang terdapat pada fraksi alifatik meliputi: *n*-alkana, isoprenoida, seskuiterpenoid, sesterterpenoida dan triterpenoida.

4.4.1.1 Biomarka Asiklik Alkana

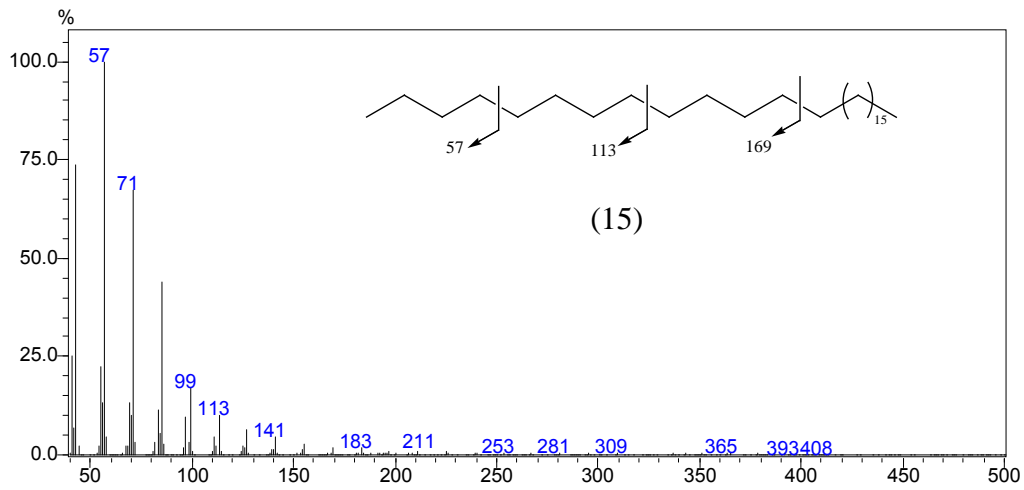
Distribusi *n*-alkana, isoprenoida dan alkana bercabang pada batubara dapat diamati berdasarkan fragmentogram m/z 57, yang merupakan fragmen khas senyawa asiklik alkana (Peters dan Moldowan, 1993; Romero-Sarmiento, dkk., 2011). Fragmentogram hasil identifikasi m/z 57 ditampilkan pada Gambar 4.3, sedangkan penelusuran setiap puncak fragmentogram m/z 57 menghasilkan spektrum massa, yang beberapa diantaranya ditampilkan pada Gambar 4.4 sampai Gambar 4.9.



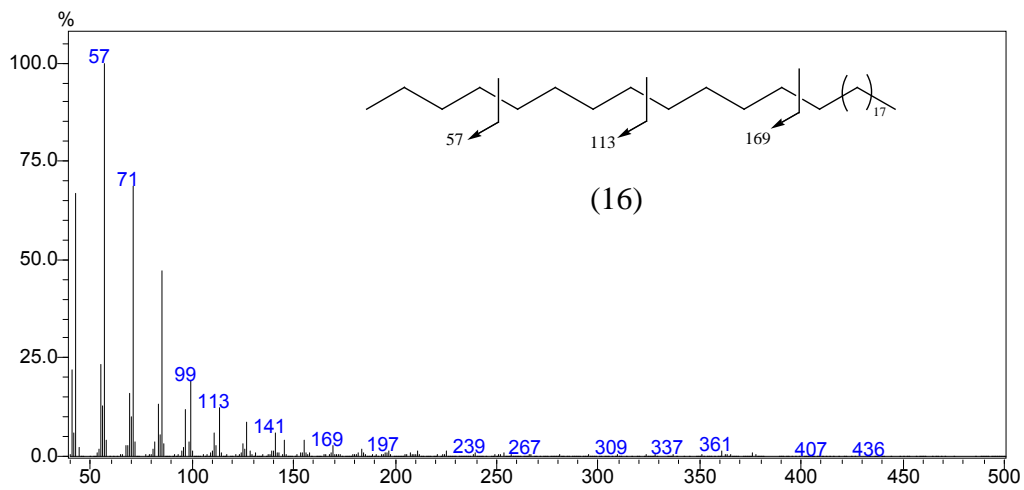
Gambar 4.2 Kromatogram Ion Total Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.



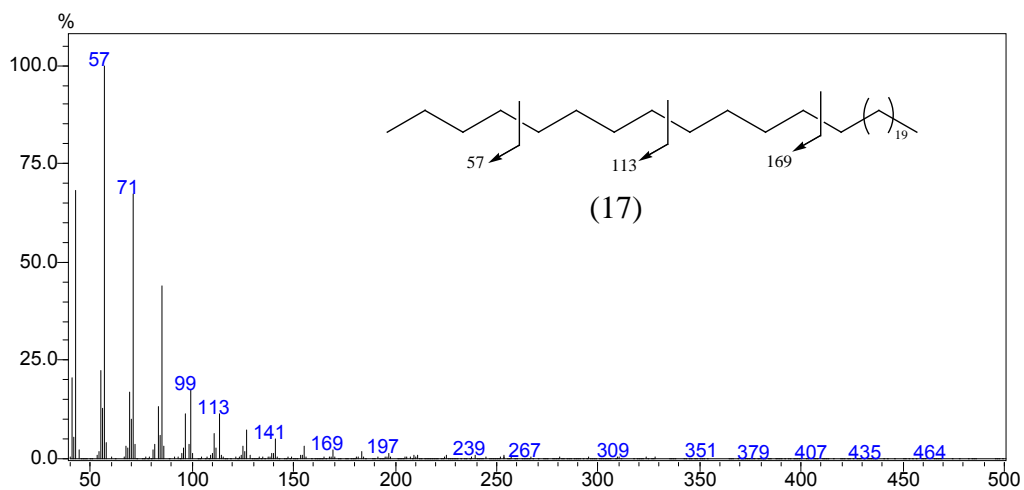
Gambar 4.3 Fragmentogram m/z 57 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.



Gambar 4.4 Spektrum Massa Puncak-C₂₉ Fragmentogram m/z 57



Gambar 4.5 Spektrum Massa Puncak-C₃₁ Fragmentogram m/z 57



Gambar 4.6 Spektrum Massa Puncak-C₃₃ Fragmentogram m/z 57

Elusidasi spektrum massa puncak-C₂₉ (Gambar 4.4) fragmentogram m/z 57 diperoleh fragmen ion berturut-turut m/z 43 (74%), 57 (100%), 71 (70%), 85 (45%), 99 (17%), 113 (13%) dan seterusnya, dengan penambahan 14 satuan yang merupakan penambahan gugus metilen (CH₂). Puncak dasar m/z 57 dihasilkan oleh pemutusan fragmen C₄H₉⁺ dan merupakan puncak dasar khas senyawa *n*-alkana. Deret fragmen ion m/z 71, 85, 99, 113 dan seterusnya memiliki selisih 14 satuan hasil dari pelepasan metilen radikal (CH₂). Penurunan intensitas relatif m/z 14 satuan tersebut membentuk pola linier yang merupakan spektra khas untuk senyawa normal alkana. Berdasarkan hasil analisa spektrum massa C₂₉ tersebut diketahui molekul ion pada m/z 408, sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa *n*-nonakosana (15) dengan rumus molekul C₂₉H₆₀.

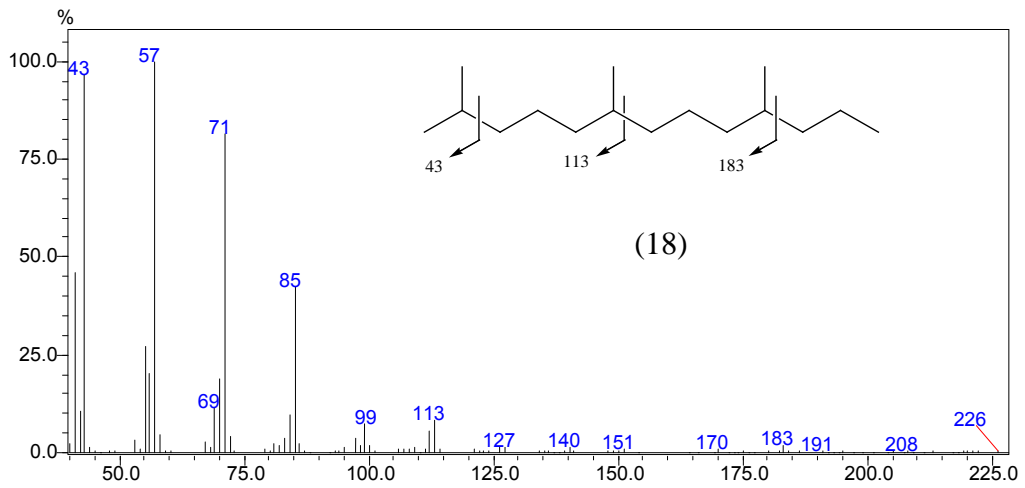
Penelusuran puncak-C₃₁ dan C₃₃ fragmentogram m/z 57 menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. dan Gambar 4.6. Elusidasi spektrum massa puncak kedua puncak tersebut diperoleh fragmen ion yang sama dengan fragmen ion pada spektrum massa Gambar 4.4. Elusidasi spektrum massa tersebut diperoleh fragmen ion pada m/z 43, 57 (puncak dasar), 71, 85, 99, 113 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang merupakan fragmen khas senyawa *n*-alkana. Puncak ion molekul pada m/z 436 pada spektrum massa Gambar 4.5., menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa *n*-hentriakontana (C₃₁H₆₄) (16). Sedangkan puncak ion molekul pada m/z 464 pada spektrum massa Gambar 4.6., menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa *n*-tritriakontana (C₃₃H₆₈) (17). Analog terhadap elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.4 sampai Gambar 4.6., hasil elusidasi setiap puncak fragmentogram m/z 57 pada fraksi alifatik teridentifikasi sebaran homolog *n*-alkana C₁₅ sampai C₃₅.

Distribusi *n*-alkana C₁₅ sampai C₃₅ menunjukkan distribusi unimodal, dengan kelimpahan maksimum pada C₃₁. Biomarka *n*-alkana rantai panjang C₂₀-C₃₅ memberikan informasi bahwa kontribusi bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tissot dan Walte, 1984). Kelimpahan maksimum pada C₂₇, C₂₉, dan C₃₁ mengindikasikan sumber masukan organik berasal dari lapisan lilin kutikula tumbuhan terrestrial tingkat tinggi (Wang dan Simoneit, 1990). Adanya dominasi jumlah atom ganjil terhadap jumlah atom genap menunjukkan masukan organik

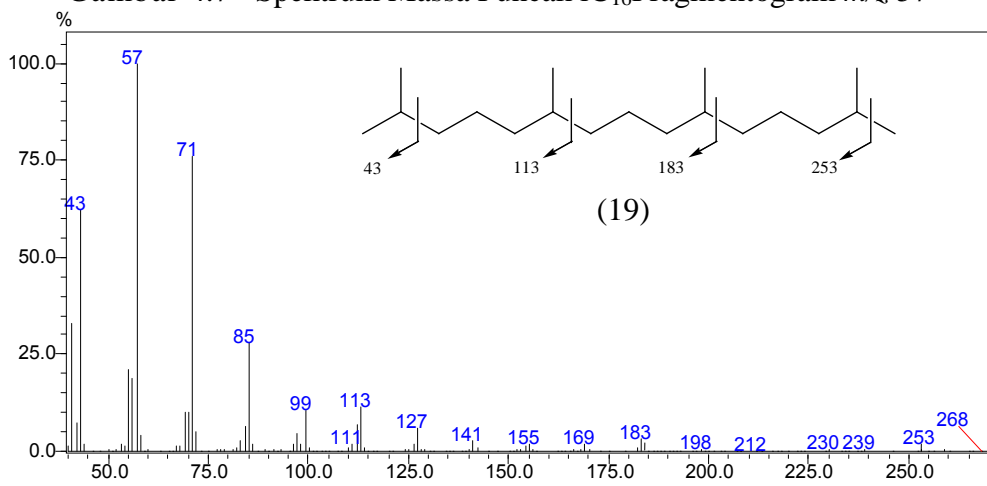
berasal dari lapisan lilin epikutikula baik disintesis langsung dari tumbuhan tingkat tinggi atau dari defungsionalisasi asam, alkohol atau ester karbon genap (Peters, dkk., 2005).

Hasil analisa puncak lain pada fragmentogram m/z 57 juga ditemukan spektrum massa senyawa alkana bercabang. Pola fragmentasi yang dihasilkan senyawa alkana bercabang tidak jauh berbeda dengan pola fragmentasi pada senyawa n -alkana, namun adanya percabangan pada rantai alkana tersebut mengakibatkan peningkatan intensitas pada fragmen-fragmen ion tertentu, sehingga puncak spektrum massanya tidak lagi linier. Terdapatnya peningkatan intensitas pada fragmen-fragmen ion tertentu menunjukkan adanya percabangan, sehingga terbentuk fragmen-fragmen terpilih pada percabangan tersebut (Philp, 1985). Peningkatan intensitas pada fragmen M-15 atau M-29 mengindikasikan adanya cabang metil pada rantai alkana posisi C_2 (iso-alkana) atau C_3 (anteiso-alkana).

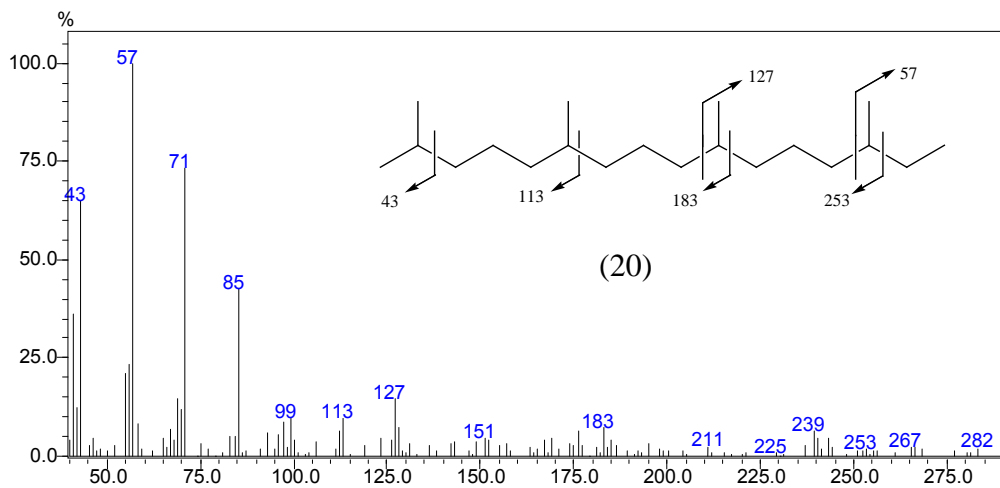
Elusidasi spektrum massa Gambar 4.7 diperoleh puncak dasar spektrum pada m/z 57, yang merupakan fragmen ion khas senyawa alkana, dan ion molekuler pada m/z 226 menunjukkan 16 atom karbon dan 34 atom hidrogen. Adanya peningkatan intensitas pada m/z 113 dan m/z 183 mengindikasikan adanya percabangan pada atom karbon C_6 dan C_{10} , sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut adalah 2,6,10-trimetil tridekana (18) ($C_{16}H_{34}$). Interpretasi yang sama juga dilakukan pada elusidasi spektrum massa Gambar 4.8 dan Gambar 4.9. Pada spektrum massa Gambar 4.8 diperoleh ion molekuler pada m/z 268 yang menunjukkan adanya 19 atom karbon dan 40 atom hidrogen. Peningkatan intensitas pada puncak fragmen m/z 113, 183, 253 menunjukkan pola fragmentasi senyawa isoprenoida, sehingga diduga senyawa tersebut adalah senyawa pristan atau 2,6,10,14-tetrametil pentadekana (19) ($C_{19}H_{40}$). Demikian pula pada spektrum Gambar 4.9, ion molekuler pada m/z 282 serta peningkatan intensitas pada puncak fragmen m/z 127, 183 mengindikasikan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa fitan atau 2,6,10,14-trimetil heksadekana (20) ($C_{20}H_{42}$).



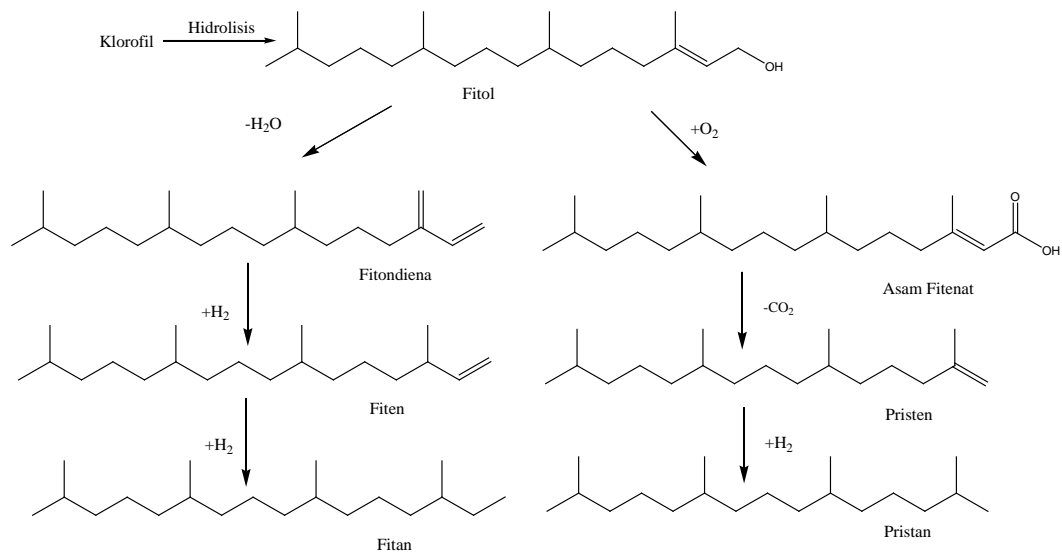
Gambar 4.7 Spektrum Massa Puncak *i*C₁₆ Fragmentogram *m/z* 57



Gambar 4.8 Spektrum Massa Puncak Pr Fragmentogram *m/z* 57



Gambar 4.9 Spektrum Massa Puncak Ph Fragmentogram *m/z* 57



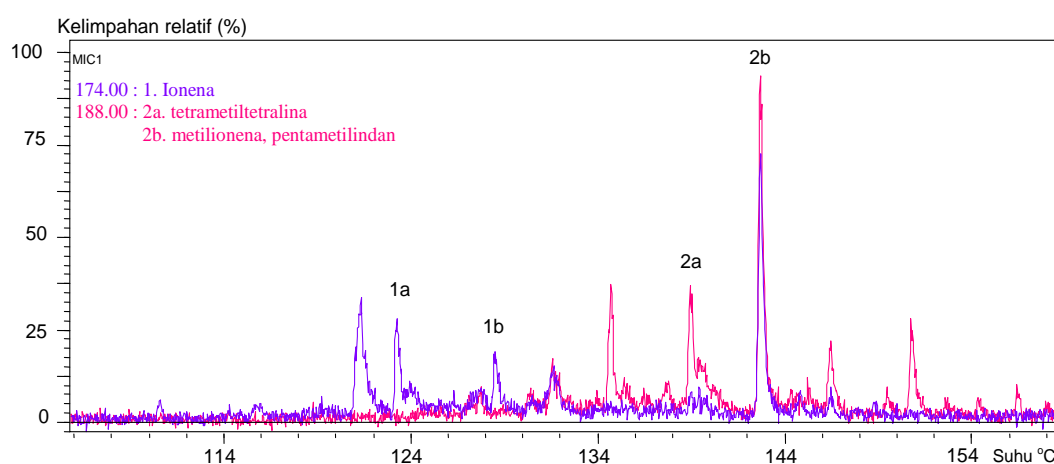
Gambar 4.10 Reaksi Hidrolisis Klorofil (Dong, dkk., 1987)

Keberadaan senyawa isoprenoid asiklik dapat menginformasikan adanya masukan bahan organik yang berasal dari organisme fototropik (Brooks, dkk., 1969). Kandungan pristan pada batubara diduga berasal dari reaksi oksidasi dan dekarboksilasi fitol sebagai hasil hidrolisis klorofil, sedangkan fitan berasal dari dehidrasi dan hidrogenasi fitol (Dong, dkk., 1987). Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan ditunjukkan pada Gambar 4.10. Perhitungan rasio pristan/fitan (*Pr/Ph*) digunakan untuk menentukan kondisi lingkungan pengendapan batubara. Rasio *Pr/Ph* < 1 mengindikasikan lingkungan pengendapan bersifat anoksik, sedangkan *Pr/Ph* > 1 mengindikasikan lingkungan pengendapan yang bersifat oksik (Didyk, dkk., 1978). Perbandingan *Pr/Ph* dihitung berdasarkan perbandingan nilai intensitas *Pr/Ph*. Hasil analisa rasio *Pr/Ph* sebesar 10 menunjukkan bahwa kondisi lingkungan pengendapan batubara tersebut bersifat oksik.

Hasil identifikasi biomarka senyawa isoprenoid asiklik reguler menunjukkan organisme fototropik sebagai konstituen minor masukan organik pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur, selain itu keberadaan biomarka isoprenoida juga menunjukkan bahwa batubara Pit Kancil mengalami pematangan pada kondisi lingkungan yang bersifat oksik.

4.4.1.2 Biomarka Seskuiterpenoida

Analisa biomarka kelompok seskuiterpenoida dapat dilakukan berdasarkan fragmentogram gabungan m/z 174+188+194+198+202+206+208 (Wang dan Simoneit, 1991), yang merupakan fragmen ion kelompok senyawa bisiklik jenuh, mono- dan diaromatik seskuiterpenoida. Fragmentogram gabungan m/z 174+184 (Gambar 4.11), fragmentogram m/z 202+208 (Gambar 4.16), dan fragmentogram m/z 188+198 (Gambar 4.20), diidentifikasi lebih lanjut dan dihasilkan spektrum massa yang beberapa diantaranya ditunjukkan pada Gambar 4.12 - Gambar 4.14; Gambar 4.17; Gambar 4.18; Gambar 4.21; dan Gambar 4.22.



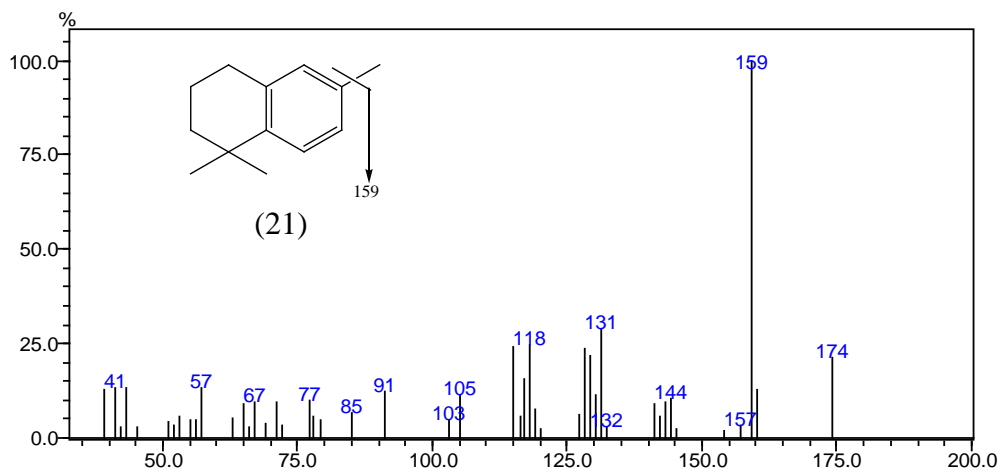
Gambar 4.11 Fragmentogram m/z 174+188. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C (30 menit).

Elusidasi spektrum massa puncak-1a fragmentogram gabungan m/z 174+184 (Gambar 4.12), diketahui beberapa fragmen ion diantaranya pada m/z 159, 160, 131, 128 dan 115 yang merupakan fragmen khas senyawa ionena (21) (Achari, 1973). Fragmen ion m/z 159 terbentuk dari lepasnya gugus metil (CH_3^+), dan fragmen ion m/z 131 terbentuk dari fragmen ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}^+$). Ion molekul pada m/z 174 menunjukkan 13 atom karbon dan 18 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini sesuai dengan struktur senyawa ionena yang memiliki 13 atom karbon dengan 2 cincin dan 3 ikatan rangkap. Berdasarkan analisa tersebut, maka dapat diketahui senyawa tersebut adalah senyawa ionena ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}$) (21). Fragmen ion yang serupa juga ditunjukkan pada puncak-1b, sehingga diduga

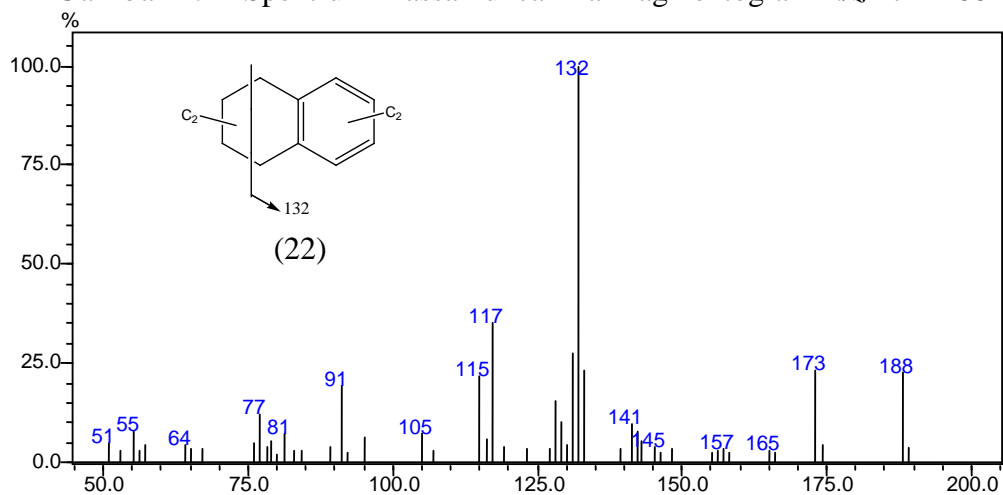
senyawa tersebut merupakan senyawa isomer ionena 1,2,3,4-tetrahidro-1,1,6-trimetilnaftalena.

Elusidasi spektrum massa puncak-2a fragmentogram gabungan m/z 174+184 (Gambar 4.13), diketahui puncak dasar spektrum pada m/z 132 dan ion molekul pada m/z 188, yang merupakan fragmen senyawa tetrametiltetralina (Wang dan Simoneit, 1990). Fragmen ion m/z 132 diperoleh dari fragmen $C_{10}H_{12}^+$, sedangkan fragmen ion m/z 173 diperoleh dari lepasnya metil (CH_3). Ion molekul pada m/z 188 menunjukkan 14 atom karbon dan 20 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan, yaitu 2 cincin dan 3 ikatan rangkap pada struktur senyawa. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka diduga senyawa tersebut merupakan senyawa tetrametiltetralina ($C_{14}H_{20}$) (22). Sedangkan spektrum massa puncak-2b menunjukkan fragmen ion pada m/z 173 (sebagai puncak dasar), 188, 174, 158, 145, dan m/z 115. Fragmen ion tersebut serupa dengan fragmen ion senyawa metilionena (Dutta, 2011). Fragmen ion pada m/z 173 diperoleh dari lepasnya gugus metil (CH_3), dan merupakan fragmen ion paling stabil pada senyawa ini. Ion molekul pada m/z 188 menunjukkan 13 atom karbon dan 18 atom hidrogen dengan dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Analisa spektrum massa menunjukkan senyawa merupakan senyawa metilionena (23) atau juga diduga merupakan senyawa pentametillindana (24).

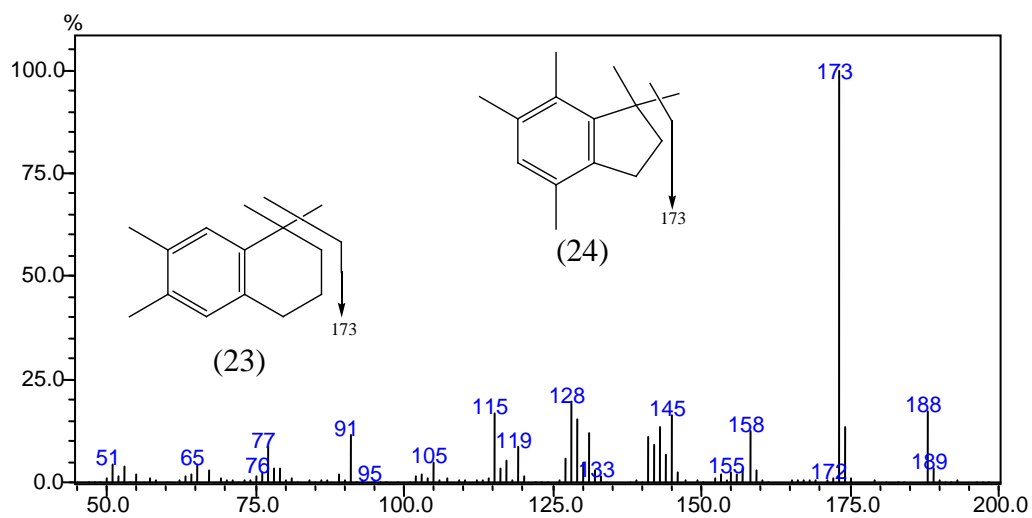
Senyawa ionena (21), tetrametiltetralina (22), metilionena (23), dan pentametillindana (24), kemungkinan diturunkan dari degradasi dan siklisasi senyawa karotenoida, yang selanjutnya mengalami proses hidrogenasi pada tahap diagenesis (Achari, 1973). Skema pembentukan senyawa ionena dan senyawa aromatik lainnya yang terkait, ditunjukkan pada Gambar 4.15. Karotenoida merupakan konstituen sporopollenin pada eksin spora tumbuhan tingkat tinggi. Senyawa seskuiterpenoida ionena dan tetrametiltetralina juga diduga merupakan senyawa yang diturunkan dari hasil degradasi dan/atau transformasi termokatalitik dari pentasiklik triterpenoid seperti β -amirina dan allobetulina, yang sebagian besar berasal dari tumbuhan terrestrial tingkat tinggi (Hayatsu, 1990). Keberadaan senyawa Senyawa ionena, tetrametiltetralina, metilionena, dan pentametillindana pada batubara Pit Kancil, menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan terrestrial tingkat tinggi.



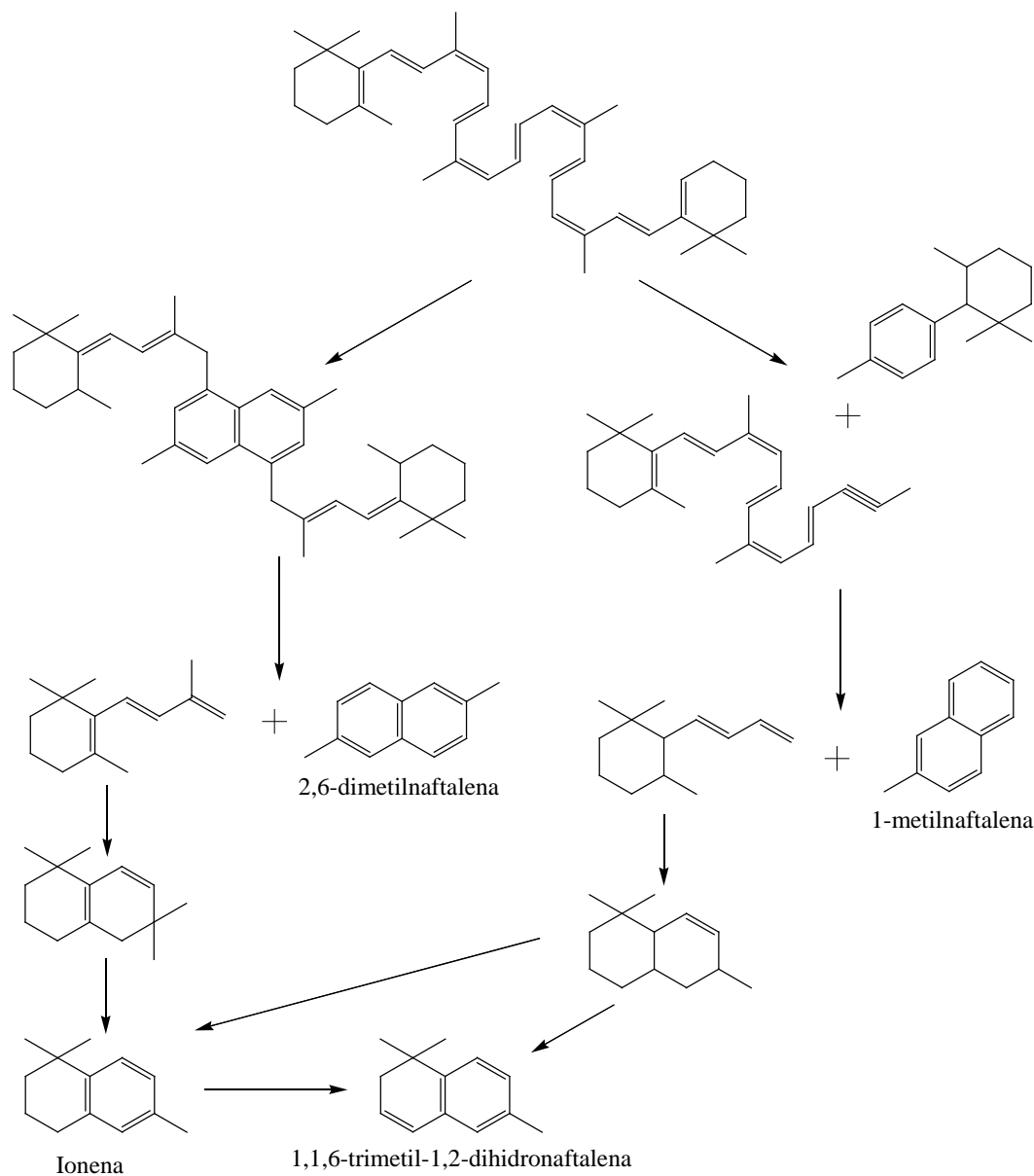
Gambar 4.12 Spektrum Massa Puncak-1a Fragmentogram m/z 174+188



Gambar 4.13 Spektrum Massa Puncak-2a Fragmentogram m/z 174+188

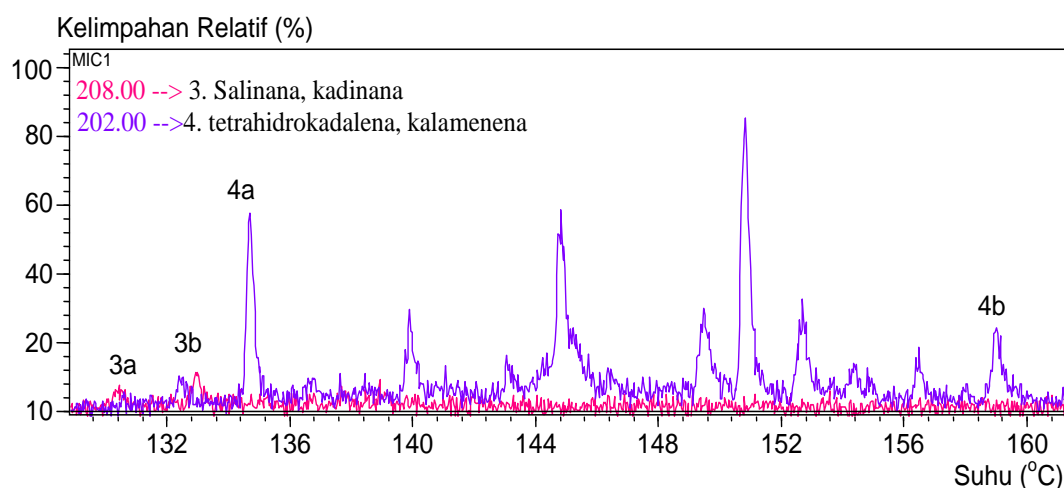


Gambar 4.14 Spektrum Massa Puncak-2b Fragmentogram m/z 174+188



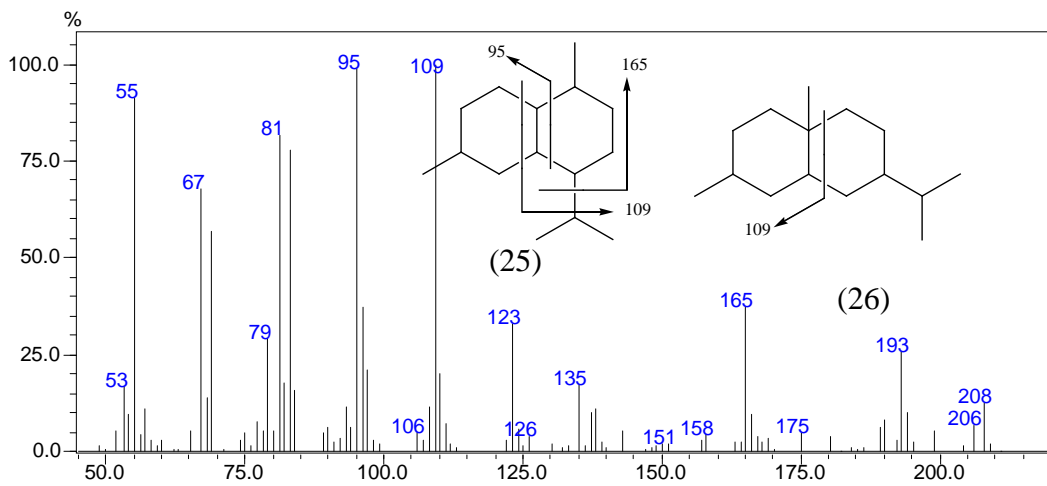
Gambar 4.15 Skema Pembentukan Senyawa Turunan Ionena dan Senyawa Aromatik Lain dari Proses Degradasi Pirolisis β -Karatena (Achari, 1973).

Analisis senyawa seskuiterpenoida lainnya dilakukan berdasarkan fragmentogram gabungan m/z 202+208 Gambar 4.11. Hasil identifikasi fragmentogram tersebut dihasilkan spektrum massa yang beberapa diantaranya ditampilkan pada Gambar 4.17, Gambar 4.18 dan Gambar 4.19.

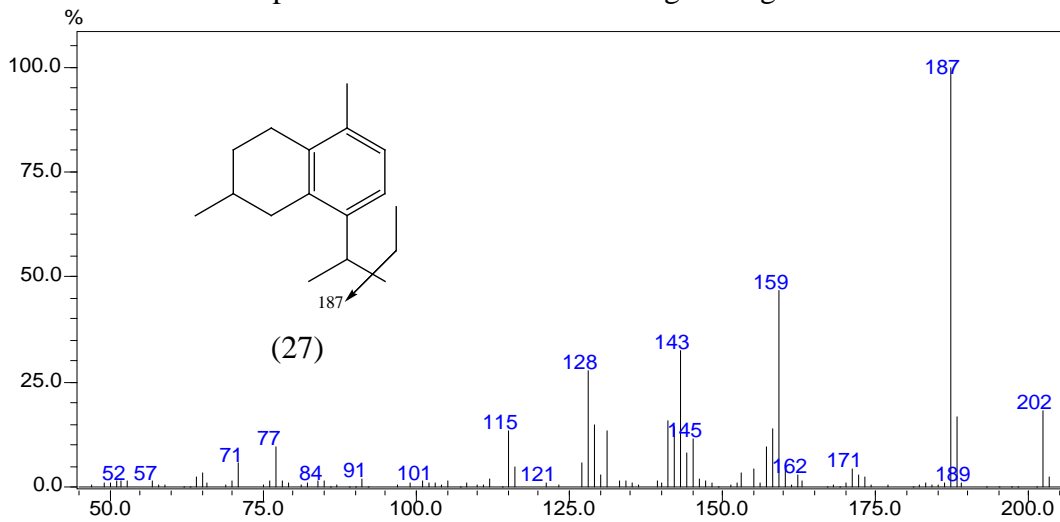


Gambar 4.16 Fragmentogram m/z 202+208. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C (30 menit).

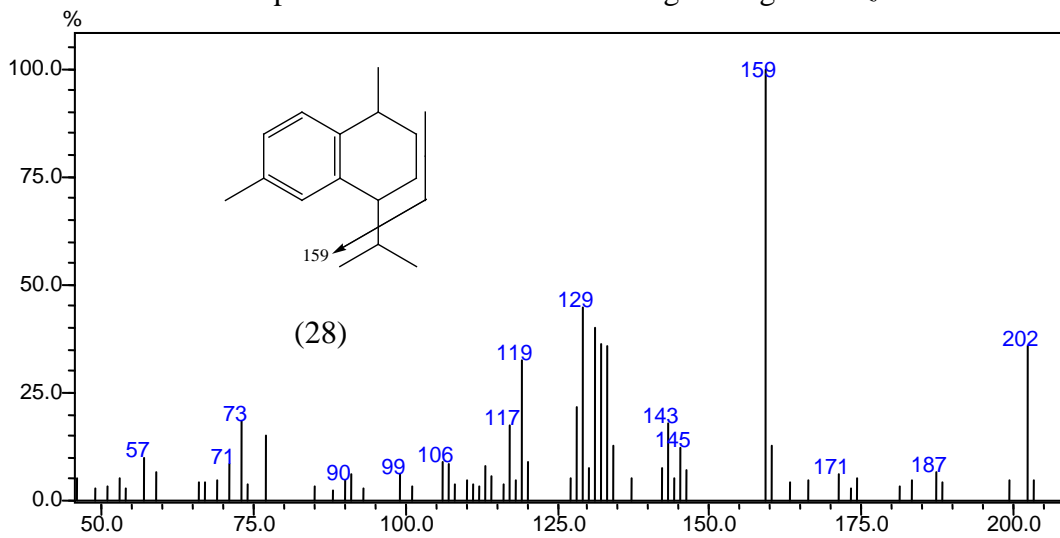
Identifikasi puncak-3b fragmentogram m/z 202+208 menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.17. Elusidasi Spektrum massa tersebut memberikan fragmen ion m/z 95, 109 (sebagai puncak dasar), 165 dan 208 (sebagai ion molekuler). Ion fragmen tersebut merupakan fragmen ion khas untuk senyawa kadinana. Fragmen pada m/z 109 yang terdeteksi sebagai puncak dasar berasal dari lepasnya Fragmen $C_9H_{15}^+$. Sedangkan m/z 208 yang terdeteksi sebagai ion molekuler menunjukkan 15 atom karbon dan 28 atom hidrogen, dengan adanya 2 derajat ketidakjenuhan. Hal ini sesuai untuk struktur senyawa kadinana yang mengandung 2 buah cincin. Analisa tersebut menunjukkan bahwa senyawa dengan spektrum massa pada Gambar 4.17, merupakan senyawa kadinana ($C_{15}H_{28}$) (25). Selain senyawa kadinana, fragmen ion yang serupa, dengan puncak dasar pada m/z 109 dan ion molekuler pada m/z 208, juga ditunjukkan oleh senyawa selinana (26) (Wang dan Simoneit, 1990). Sehingga kedua puncak tersebut (puncak-3a dan -3b) merupakan puncak spektra dari senyawa selinana dan kadinana.



Gambar 4.17 Spektrum Massa Puncak-3b Fragmentogram m/z 202+208



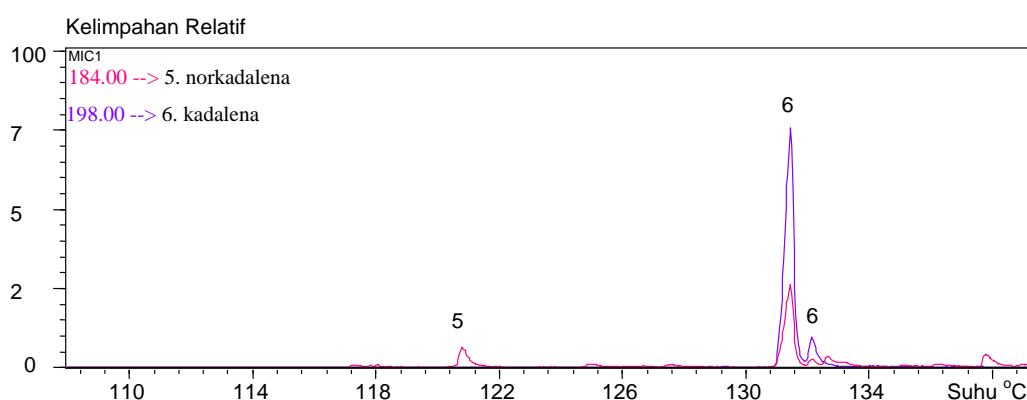
Gambar 4.18 Spektrum Massa Puncak-4a Fragmentogram m/z 202+208



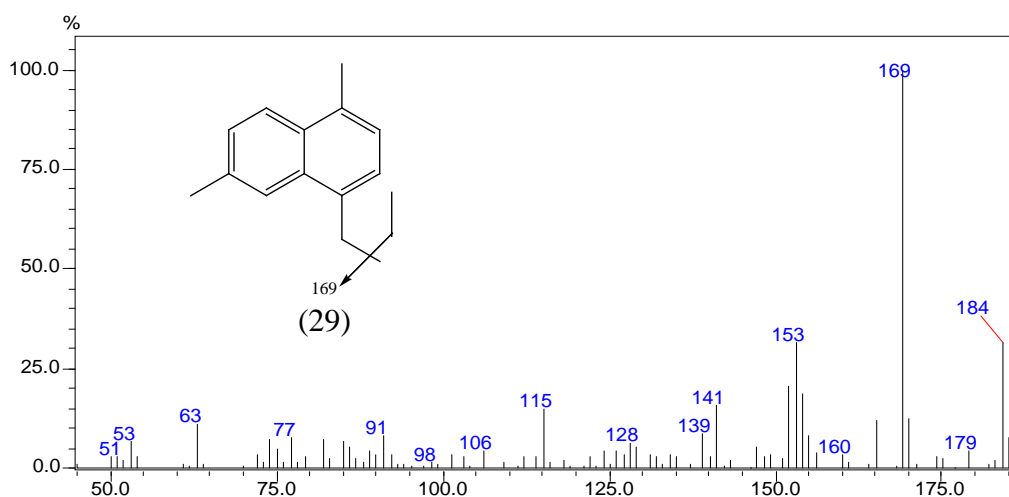
Gambar 4.19 Spektrum Massa Puncak-4b Fragmentogram m/z 202+208

Identifikasi puncak-4a fragmentogram fragmentogram m/z 202 + 208 menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.18. Elusidasi spektrum massa tersebut memberikan puncak ion molekul pada m/z 202 menunjukkan 15 atom karbon dan 22 atom hidrogen dengan 5 derajat ketidakjenuhan, yaitu 2 cincin dan 3 ikatan rangkap. Fragmen ion m/z 187 diperoleh dari lepasnya gugus metil (CH_3), yang merupakan fragmen khas senyawa tetrahidrokadalena. Beberapa fragmen lain diantaranya m/z 131, 159, 115, 128, 145, dan 188, menunjukkan fragmen khas senyawa 5,6,7,8-tetrahidrokadalena (Dutta, dkk., 2011). Analisa tersebut menunjukkan bahwa spektrum massa pada Gambar 4.18. merupakan senyawa 5,6,7,8-tetrahidrokadalena ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}$) (27). Sedangkan elusidasi spektrum massa puncak-4b, yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 Spektrum massa memberikan fragmen ion pada m/z 187, 159 (sebagai puncak dasar), 105, 128 dan m/z 202 sebagai ion molekul. Fragmen ion tersebut menunjukkan karakteristik senyawa kalamenena ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}$) (28) (Simoneit dan Mazurek, 1982).

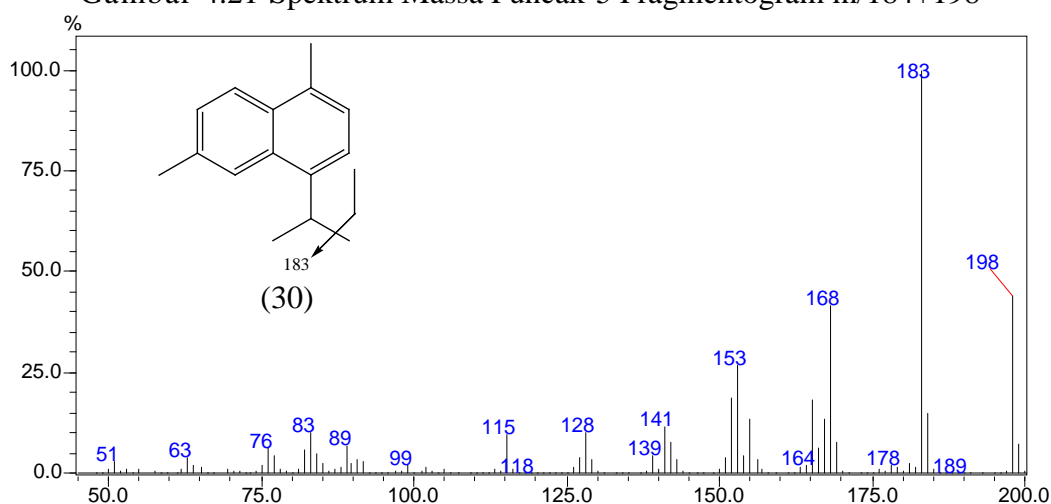
Penelusuran senyawa biomarka golongan seskuiterpenoida selanjutnya dengan pengamatan terhadap fragmentogram m/z 184+198 yang ditunjukkan pada Gambar 4.20. Identifikasi lebih lanjut terhadap fragmentogram tersebut dihasilkan spektrum massa yang diantaranya ditunjukkan pada Gambar 4.21 dan Gambar 4.22.



Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 184+198. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$; 100°C - 300°C , $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$; Isothermal 300°C selama 30 menit.



Gambar 4.21 Spektrum Massa Puncak-5 Fragmentogram $m/184+198$



Gambar 4.22 Spektrum Massa Puncak-6 Fragmentogram $m/184+198$

Elusidasi kedua spektrum massa memberikan fragmen ion yang serupa, diantaranya fragmen ion pada m/z 115, 128, 141, 153, dan m/z 169 yang merupakan fragmen khas senyawa kadalena (Dutta, 2011). Spektrum massa Gambar 4.22 diketahui ion molekuler pada m/z 198, yang menunjukkan 15 atom karbon dan 18 atom hidrogen dengan 7 derajat ketidakjenuhan, yaitu 2 cincin dan 5 ikatan rangkap. Fragmen ion m/z 183 sebagai puncak dasar diperoleh dari lepasnya gugus metil ($M^+ - 15$), yang merupakan fragmen stabil untuk kerangka senyawa kadalena. Hasil analisa spektrum massa tersebut menunjukkan karakteristik senyawa kadalena (30) ($C_{15}H_{18}$).

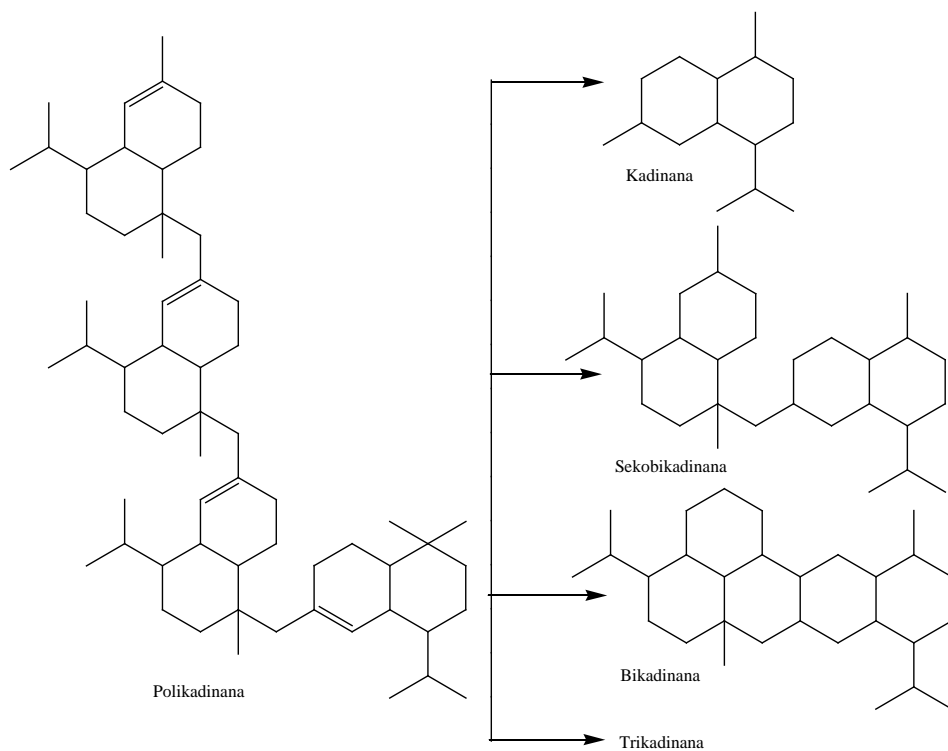
Fragmen ion yang serupa juga ditunjukkan pada spektrum massa Gambar 4.21, hasil identifikasi puncak-5 fragmentogram $184+198$. Spektrum massa

memberikan ion molekuler pada m/z 184 dan puncak dasar pada m/z 169. Fragmen ion m/z 169 merupakan fragmen paling stabil yang terbentuk oleh lepasnya gugus metil (M^+-15), dan ion molekuler pada m/z 184 menunjukkan jumlah 14 atom karbon dan 16 atom hidrogen dengan 7 derajat ketidakjenuhan. Analisa spektrum massa menunjukkan bahwa senyawa adalah senyawa norkadalena (29) ($C_{14}H_{16}$).

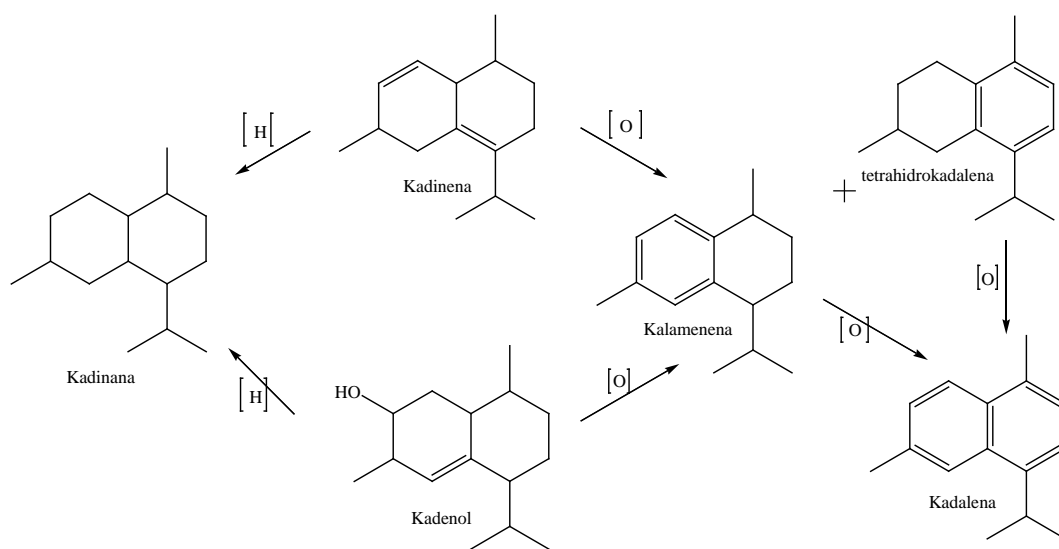
Senyawa selinana, kadinana, 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, kalamenena, norkadalena, dan kadalena, merupakan kelompok senyawa yang diturunkan dari kerangka kadinana. Kadinana dikenal sebagai produk depolimerisasi dari polikadinana (van Aarsen, dkk., 1990). Produk depolimerisasi dari senyawa polikadinan ditunjukkan pada Gambar 4.23. Senyawa kadinana senyawa yang merupakan komponen utama minyak atsiri dan resin tumbuhan tingkat tinggi, banyak ditemukan dalam minyak mentah dan sedimen Asia Tenggara berdasarkan percobaan pirolisis dengan fosil dan resin (Sosrowidjojo, dkk., 1996; van Aarsen, dkk., 1994).

Resin tumbuhan gimnospermae sebagian besar terdiri dari monomer dan polimer diterpenoida (Mills, dkk., 1984). Sedangkan resin yang diturunkan dari tumbuhan Angiospermae, seperti *Dipterocarpaceae* (resin damar), sebagian besar mengandung senyawa triterpenoida dan polikadinana (van Aarsen, dkk., 1990). Senyawa kadalena banyak ditemukan dalam minyak mentah dan sedimen Asia Tenggara yang diidentifikasi berdasarkan penelitian pirolisis dengan fosil Miosen dan resin segar oleh van Aarsen dkk. (1990).

Keberadaan senyawa selinana, kadinana, 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, kalamenena, norkadalena, dan kadalena pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae, famili *Dipterocarpaceae* dengan senyawa prekursor kadinena atau kadinol yang terbentuk pada zaman Miosen. Kelimpahan relatif 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, kalamenena, dan kadalena yang lebih besar dibandingkan senyawa kadinana pada batubara, menunjukkan bahwa lingkungan pengendapan batubara bersifat oksidatif. Proses pembentukan senyawa alifatik dan aromatik seskuiterpenoida dari kerangka dasar kadinena atau kadinol pada tahap diagenesis ditunjukkan pada Gambar 4.24



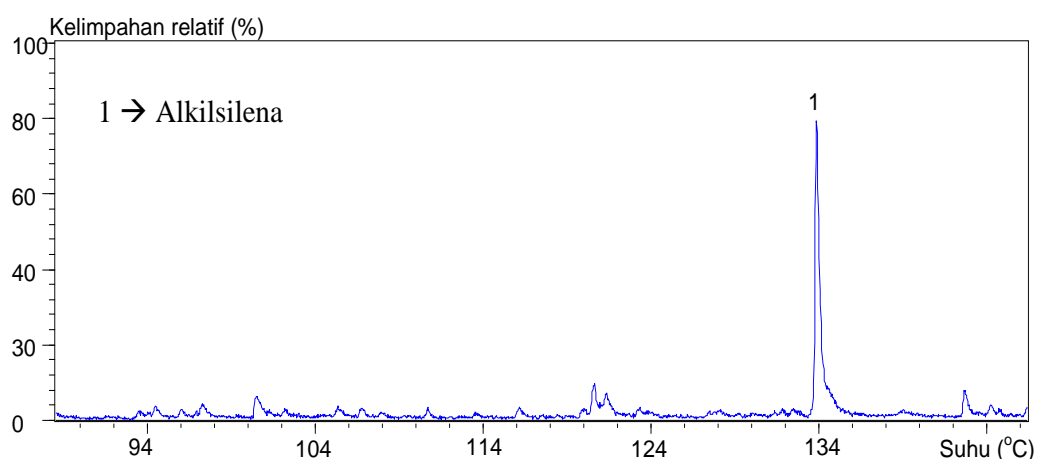
Gambar 4.23 Depolimerisasi Polikadinan (van Aarsen, dkk., 1990)



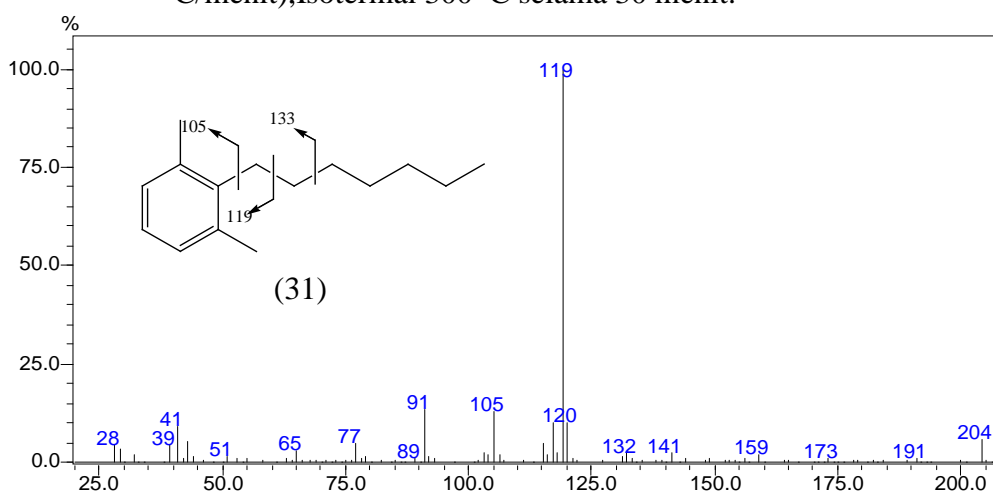
Gambar 4.24 Proses Pembentukan Senyawa Alifatik Dan Aromatik Seskuiterpenoida Dari Kerangka Dasar Kadinena Atau Kadenol Pada Tahap Diagenesis (Simoneit, 2004)

4.4.1.3 Biomarka Alkilsilena

Pada area seskuiterpenoid kromatogram ion total fraksi alifatik Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur juga ditemukan biomarka senyawa alkilsilena. Senyawa alkilsilena juga merupakan konstituen minor yang ditemukan pada fraksi alifatik batubara coklat dari Zhoujing, cekungan Baise, China Selatan (Wang dan Simoneit, 1990). Analisa lebih lanjut terhadap senyawa alkilsilena dilakukan dengan fragmentogram m/z 119, yang ditunjukkan pada Gambar 4.25, dan spektrum massa hasil identifikasi fragmentogram tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.26.



Gambar 4.25 Fragmentogram m/z 119 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.



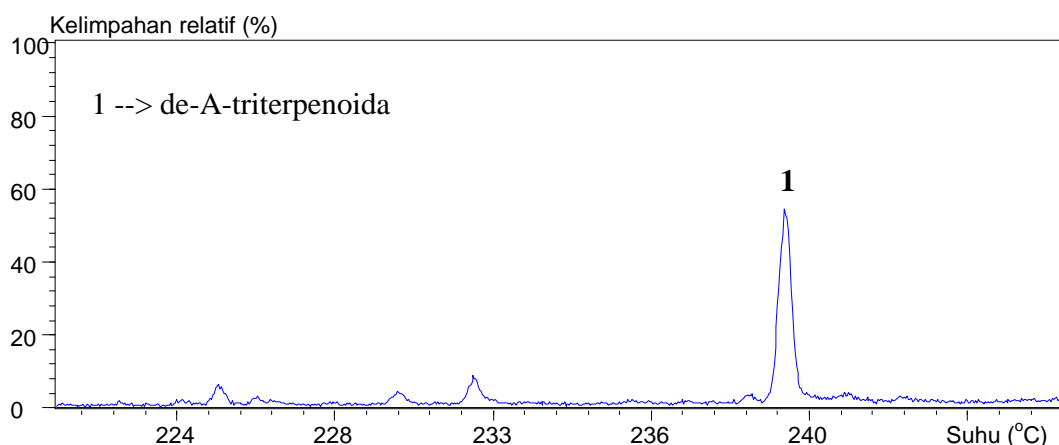
Gambar 4.26 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram m/z 119

Elusidasi spektrum massa Gambar 4.26 memberikan fragmen ion diantaranya m/z 91, 105, 119 (puncak dasar) 133, 147, dan m/z 204 sebagai ion molekuler. Fragmen ion tersebut membentuk pola penambahan 14 satuan secara konstan akibat lepasnya gugus (CH_2^+). Pola ion fragmen ini menunjukkan adanya rantai samping berupa senyawa alkil. Ion molekul 204 menunjukkan 14 atom karbon dan 24 atom hidrogen dengan 4 derajat ketidakjenuhan, yaitu 1 cincin dan 3 ikatan rangkap. Analisa tersebut diperkuat dengan terdeteksinya fragmen ion pada m/z 119 yang terbentuk oleh fragmen molekul $\text{C}_9\text{H}_{11}^+$ akibat lepasnya alkil radikal C_6H_{13} (m/z 85) pada ikatan β , yang merupakan pemecahan khas pada senyawa benzil tersubstitusi alkil. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah senyawa heptilsilena (31) ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)

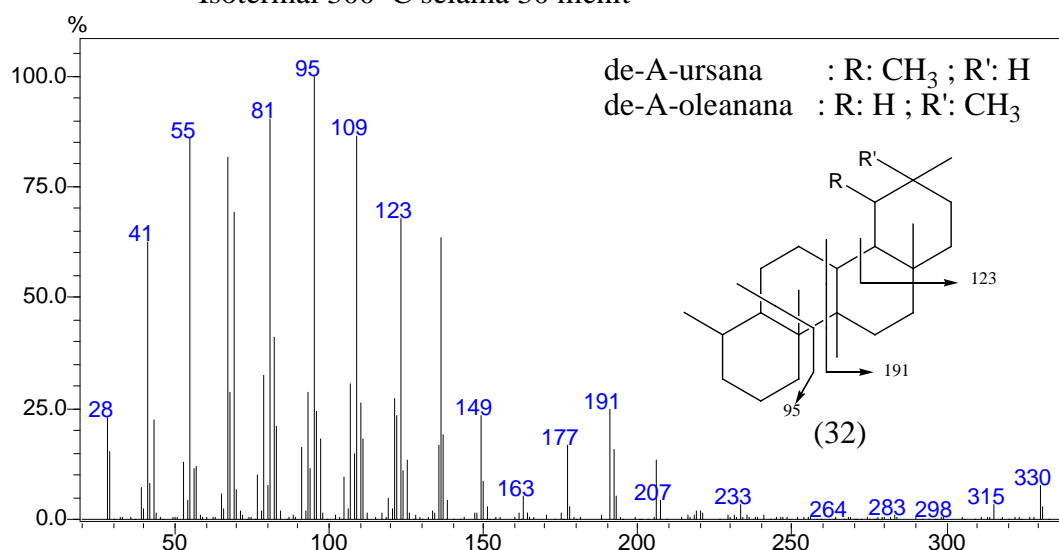
Alkilsilena diduga berasal dari prekursor karotenoida seperti karoten pada tanaman dan mikroorganisme *chlorobactene* dan isorenieratane pada famili *Chlorobiaceae*, yaitu bakteri sulfur fotosintesis (Summons dan Powel, 1987; Wang dan Simoneit, 1990). Mikroorganisme ini berkembangbiak pada anoksik-oksik yang kaya akan sulfida (Brock, dkk., 2003). Senyawa alkilsilena berasal dari Plastoquinona yang umumnya ditemukan pada alga dan sianobakteri dan keduanya ini dapat melakukan reduksi dalam kondisi yang anoksik, sehingga menghasilkan dimetil alkilsilena selama proses pirolisis (Pedentchouk, dkk., 2004). Keberadaan senyawa alkilsilena, yaitu heptilsilena (31), pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dengan kelimpahan yang sangat kecil, menunjukkan adanya aktivitas bakteri selama proses pemendaman komponen organik batubara serta sedikitnya kontribusi bakteri sebagai konstituen bahan organik batubara.

4.4.1.4 Biomarka Sesterterpenoida

Keberadaan senyawa sesterterpenoida pada batubara dapat diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 123 (Gambar 4.27), yang merupakan fragmen khas senyawa tetrasiklik sesterterpenoida (Schmitter, dkk., 1981). Penelusuran lebih lanjut terhadap fragmentogram m/z 123 tersebut dihasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.28.



Gambar 4.27 Fragmentogram m/z 123 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit



Gambar 4.28 Spektrum Massa Senyawa de-A-triterpenoida

Elusidasi spektrum massa Gambar 4.30 memberikan fragmen ion m/z pada m/z 95, 109, 123, 149, 191, 206, 315 dan 330. Ion molekuler pada m/z 330 menunjukkan 24 atom karbon dan 42 atom hidrogen dengan 4 derajat ketidakterjenuhan. Hal ini memberikan gambaran bahwa senyawa memiliki 4 cincin. Fragmen ion m/z 315 terbentuk dari lepasnya radikal metil. Fragmen ion m/z 191 diperoleh dari fragmen $C_{14}H_{23}^+$, yang berasal dari cincin D dan E. Analisa spektrum massa tersebut memberikan dugaan bahwa senyawa adalah senyawa sesterterpenoida de-A-Oleanana atau juga merupakan senyawa de-A-ursana (32) (Woolhouse, dkk., 1992).

Produk degradasi triterpenoida pada tahap awal diagenesis meliputi hidrokarbon de-A-triterpenoida, triterpena dan triterpenoida keton. Senyawa-senyawa tersebut diduga merupakan hasil dari proses mikrobial/fotokimia dari prekursornya (ten Haven dan Rullkotter, 1988; Trendel, dkk., 1989; ten Haven, dkk., 1992a, 1992b). Perubahan reduktif umumnya menghasilkan kerangka senyawa induk dengan berbagai isomerisasi pada pusat kiral dan lepasnya karbon oleh karboksilasi dan reaksi lain. Pada kondisi aerobik, transformasi triterpenoida meliputi reaksi oksidasi, dehidrasi, hidrolisis, dekarboksilasi, dan terbukanya cincin serta reaksi aromatisasi (Simoneit, 1998). Perubahan oksidatif tampak terutama dengan adanya aromatisasi cincin yang biasanya dimulai dari cincin A, yaitu cincin yang mengandung gugus fungsional, karena reaksi dehidrogenasi, dehidrasi, penataulangan cincin atau terbuka dan lepasnya bagian cincin. Perubahan tersebut muncul selama proses diagenesis pada lingkungan pengendapan, atau proses transformasi termal (Versteegh, dkk., 2004). Hidrokarbon de-A-triterpenoida terdapat pada minyak dan berbagai macam sedimen dan merupakan senyawa yang diperoleh dari proses fotokimia dan/atau mikrobial dibawah kondisi oksidatif dengan lepasnya cincin A dari triterpenoida pentasiklik 3-beroksigen, yaitu α - dan β -amirina (Trendel, dkk., 1989).

Keberadaan senyawa sesterterpenoida de-A-triterpenoida (dari prekursor oleanana atau ursana) pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan Angiospermae. Selain itu, adanya senyawa de-A-triterpenoida juga menunjukkan bahwa lepasnya cincin A merupakan jalur transformasi dari triterpenoida tumbuhan tingkat tinggi selama proses diagenesis.

4.4.1.5 Biomarka Steroida

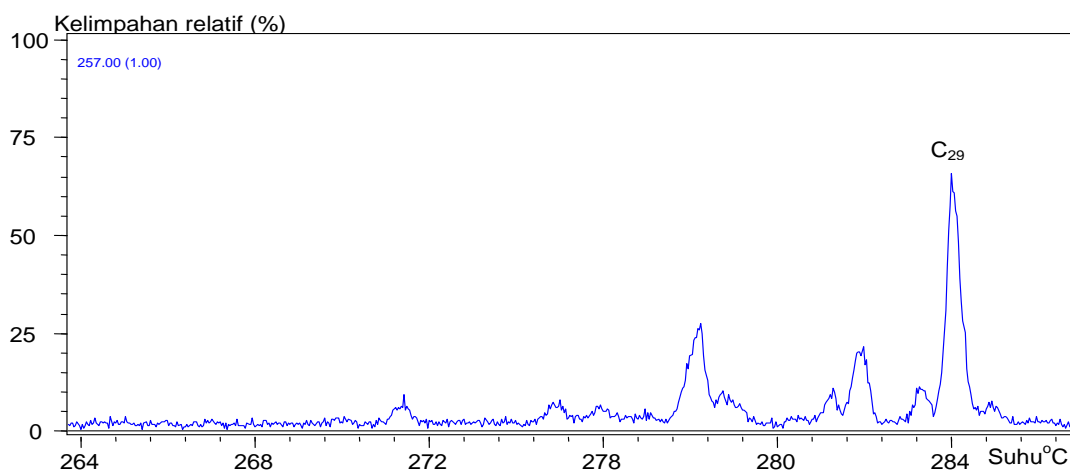
Hasil identifikasi kromatogram ion total fraksi alifatik batubara Pit Knacil, Sangatta, Kalimantan Timur, juga ditemukan kelompok senyawa diasterena. Analisa lebih lanjut kelompok senyawa diasterena dilakukan dengan fragmentogram m/z 257, yang merupakan puncak dasar khas senyawa kelompok diasterena (Wang dan Simoneit, 1991). Hasil Identifikasi terhadap puncak C_{29}

fragmentogram Gambar 4.29 diperoleh spektrum massa seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.30.

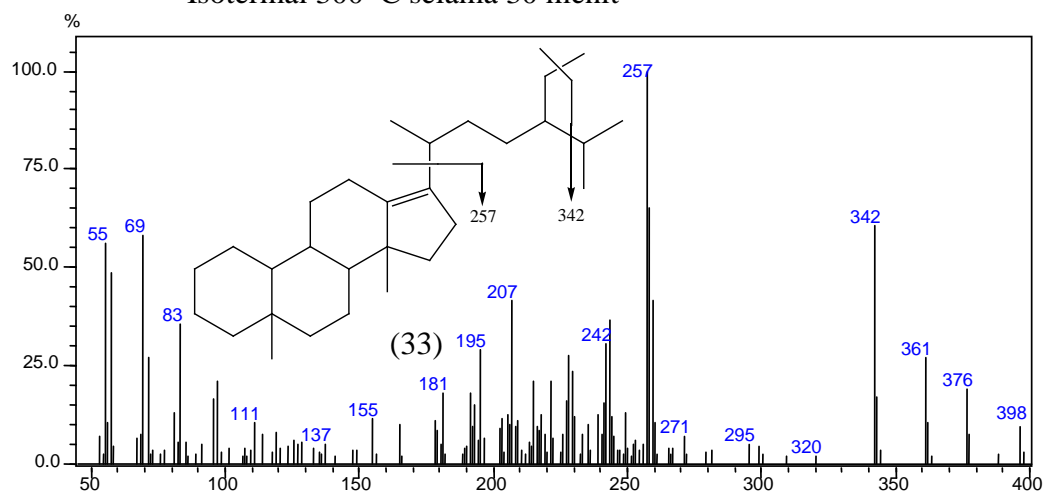
Elusidasi spektrum massa Gambar 4.30 diketahui puncak dasar spektrum pada m/z 257, dan ion molekuler pada m/z 398. Fragmen ion m/z 257 terbentuk dari lepasnya gugus samping alkil yang merupakan fragmen khas senyawa diasterena (Petrov, dkk., 1985). Ion molekul pada m/z 398 menunjukkan adanya 29 atom karbon dengan 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini sesuai dengan struktur senyawa diasterena yang terdiri atas 4 cincin dan 1 ikatan rangkap. Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa pada spektrum massa Gambar 4.30 merupakan senyawa 24-etildiakolest-13(17)-ena (33) (Petrov, dkk., 1985; Wang dan Simoneit, 1991).

Senyawa sterena merupakan senyawa turunan steroida yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi maupun rendah (Chaffee, dkk., 1986). Senyawa diasterena merupakan isomer dari hasil transformasi diagenetik senyawa sterena. Diasterena terbentuk melalui reaksi penataan ulang oleh katalis mineral clay pada tahap diagenesis (Wang dan Simoneit, 1990). Konversi sterena menjadi diasterena terjadi, dimana gugus metil C-18 dan C-19 mengalami proses migrasi, yang selanjutnya tereduksi dan membentuk senyawa diasterana.

Kandungan senyawa sterena dalam jumlah sedikit yang ditemukan pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan bahwa batubara telah mengalami proses diagenesis, dimana sebagian besar senyawa turunan steroida terikat pada matriks batubara (matriks yang tidak larut dalam pelarut organik). Keberadaan senyawa sterena juga menunjukkan masukan tumbuhan tingkat tinggi sebagai pembentuk batubara.



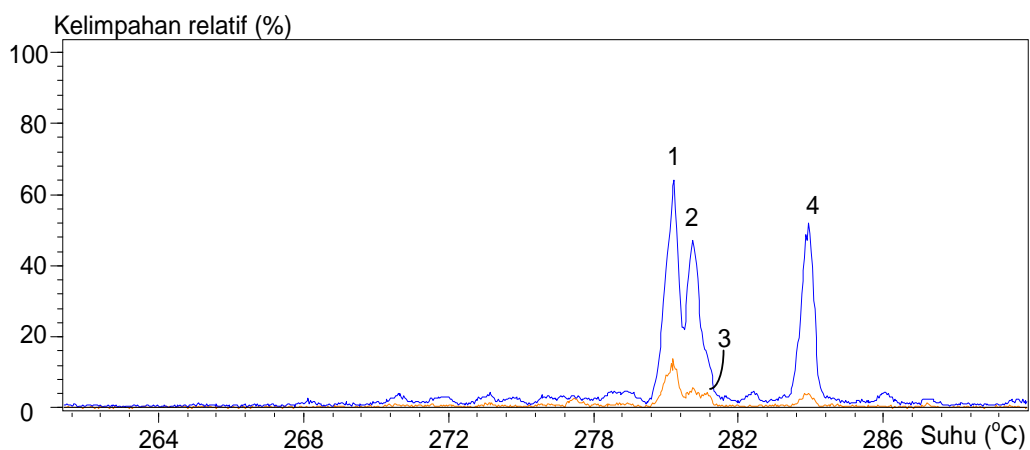
Gambar 4.29 Fragmentogram m/z 257 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit



Gambar 4.30 Spektrum Massa Puncak- C_{29} Fragmentogram m/z 257

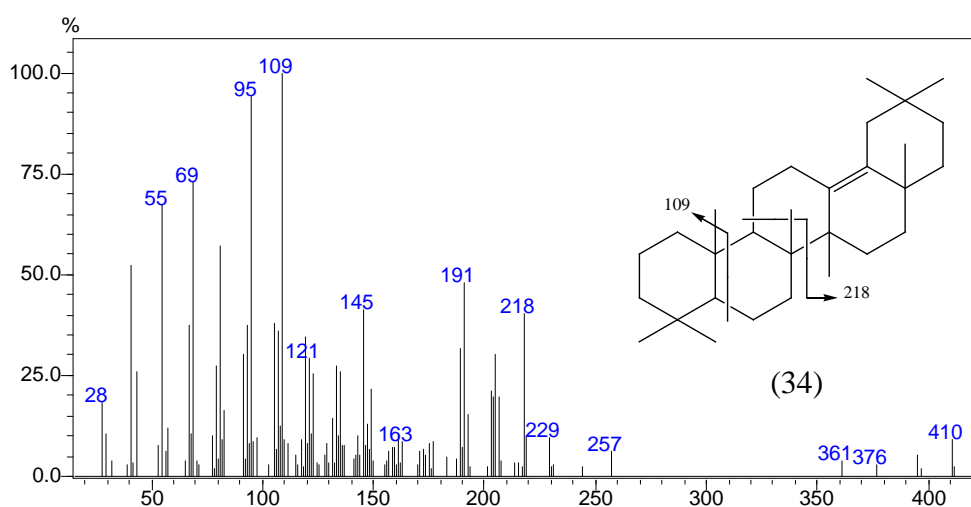
4.4.1.6 Biomarka Triterpenoida

Hidrokarbon triterpenoida pada fraksi alifatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur gabungan m/z 218+410 (Gambar 4.31) (Wang dan Simoneit, 1991). Identifikasi lebih lanjut terhadap puncak fragmentogram m/z 218+410, diperoleh senyawa dengan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.32 sampai Gambar 4.35.

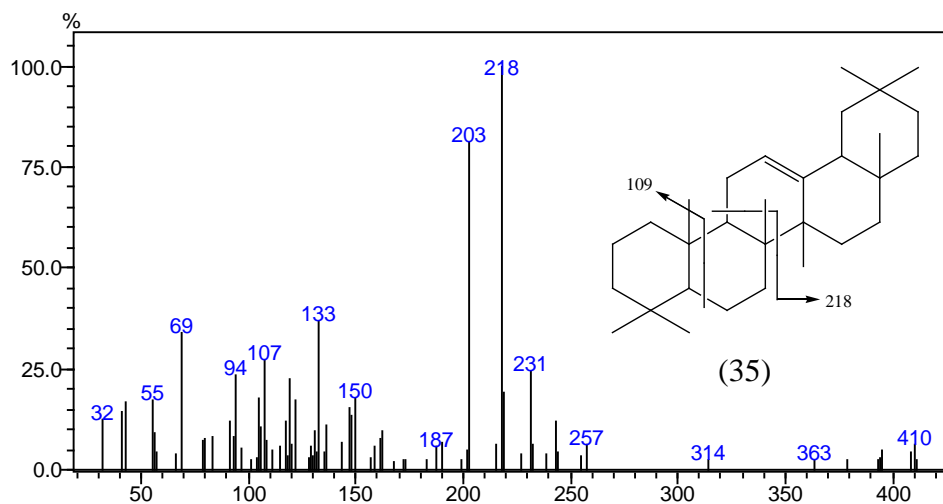


Gambar 4.31 Fragmentogram m/z 218+410 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.

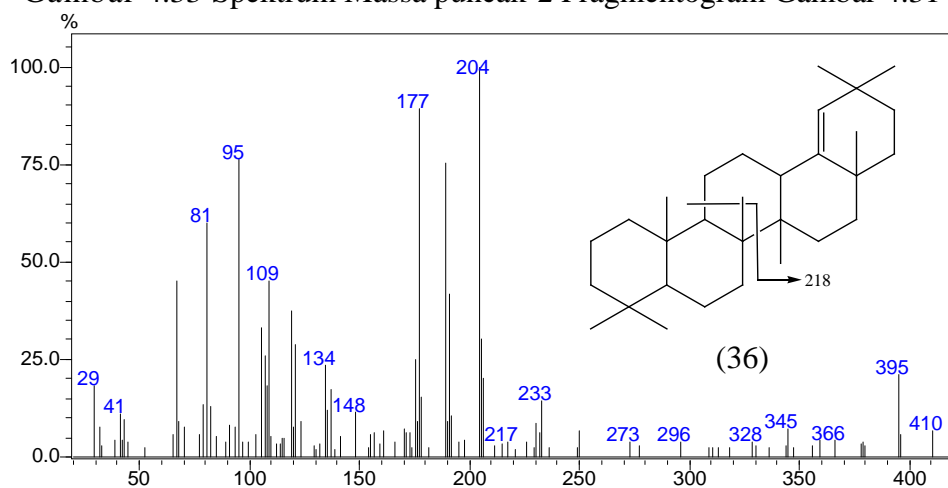
Elusidasi spektrum massa puncak-1 (Gambar 4.32), menunjukkan fragmen ion pada m/z 109, 191, 205, 218, dan m/z 410. Ion molekul pada m/z 410 menunjukkan 30 atom karbon dengan 6 derajat ketidakjenuhan. Hal ini memberikan gambaran bahwa struktur terbentuk atas 5 cincin dan 1 ikatan rangkap, dengan puncak dasar molekul pada m/z 109, maka diduga senyawa tersebut adalah $C_{30}H_{50}$, yaitu Olean-13(18)ena (34) (Wang dan Simoneit, 1991; Budzikiewicz, dkk., 1963).



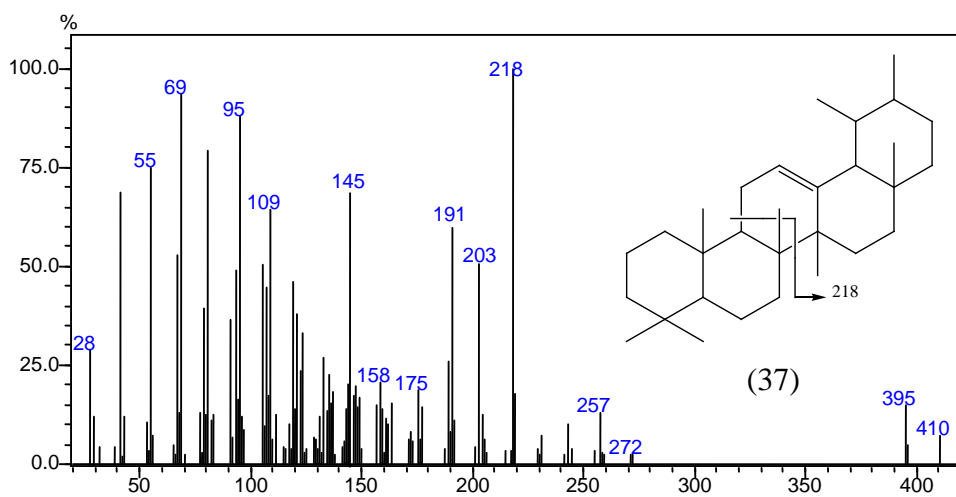
Gambar 4.32 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.31



Gambar 4.33 Spektrum Massa puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.31



Gambar 4.34 Spektrum Massa puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.31



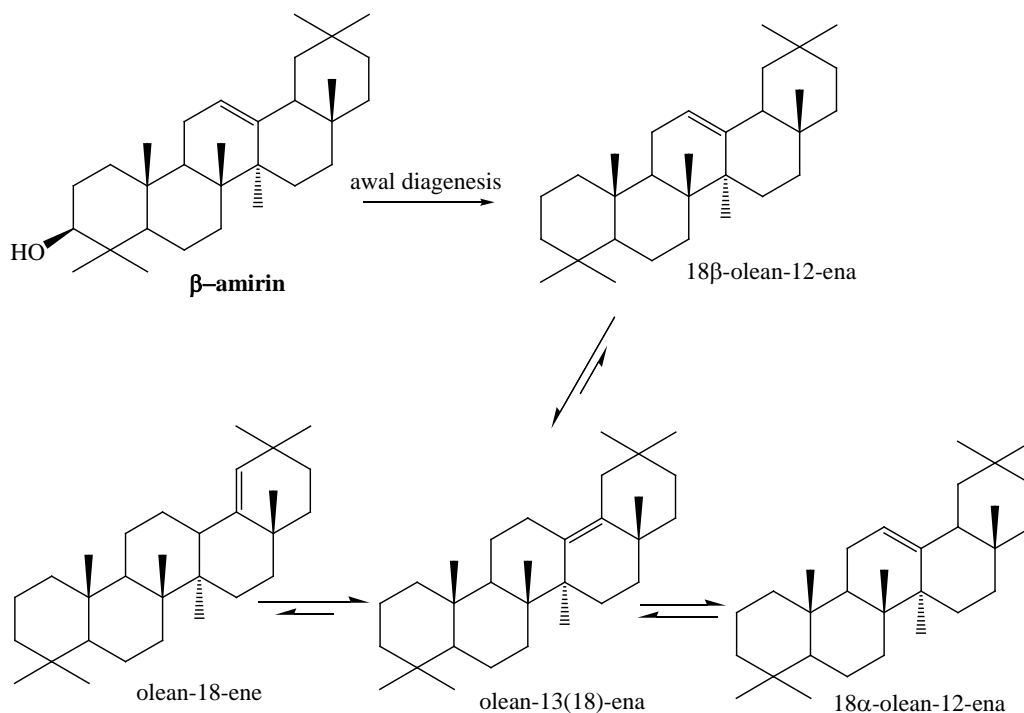
Gambar 4.35 Spektrum Massa puncak-4 Fragmentogram Gambar 4.31

Elusidasi fragmentogram puncak-2, Gambar 4.33, diketahui fragmen ion m/z 189, 191, 203, 218 (puncak dasar), 257 dan m/z 410 (sebagai ion molekuler). Ion molekul pada m/z 410 menunjukkan 30 atom karbon dan 50 atom hidrogen dengan 6 derajat ketidakjenuhan, yaitu 5 cincin dan 1 ikatan rangkap. Puncak m/z 191 merupakan fragmen ion $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A dan B oleh pemutusan cincin C, sedangkan m/z 218 diperoleh dari cincin D dan E, yaitu fragmen ion $C_{16}H_{26}^+$. Fragmen ion m/z 203 diperoleh dari fragmen ion $C_{15}H_{23}^+$ akibat lepasnya metil radikal dari fragmen m/z 218. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah $C_{30}H_{50}$, yaitu Olean-12(13)ena (34) (Stout, 1992). Fragmen ion yang serupa juga ditunjukkan pada spektrum massa puncak-4 (Gambar 4.35). Pada spektrum massa tersebut diperoleh fragmen ion pada m/z 189, 191, 203, 218 (puncak dasar), 257 dan m/z 410 (sebagai ion molekuler). Intensitas pada m/z 191 yang lebih besar dari pada intensitas pada m/z 203, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa urs-12-ena (Karliner dan Djerassi, 1966). Hal ini juga diperkuat dengan pernyataan bahwa urs-12-ena memiliki waktu retensi yang lebih jauh dari isomer-isomer oleanena (Rullkotter, dkk., 1994). Analisa spektrum massa puncak-4 menunjukkan bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa urs-12-ena (37) ($C_{30}H_{50}$).

Pada identifikasi puncak-3 dihasilkan spektrum massa seperti ditampilkan pada Gambar 4.34. Pada spektrum massa tersebut dihasilkan fragmen ion diantaranya m/z 177, 191, 204 dan 410. Fragmen pada m/z 177 diperoleh dari fragmen ion $C_{13}H_{21}^+$. Puncak dasar spektrum pada m/z 204 serta ion molekul pada m/z 410, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa Olean-18-ena (35) ($C_{30}H_{50}$) (Budzikiewicz, dkk., 1963; Wang dan Simoneit, 1991).

Senyawa olean-13(18)-ene, olean-12-ene, dan olean-18-ene merupakan kelompok senyawa yang diturunkan dari prekursor β -amirin. Sedangkan urs-12-ene, merupakan senyawa yang diturunkan dari prekursor α -amirin. Kedua prekursor tersebut merupakan komponen khas tumbuhan darat tingkat tinggi. Pentasiklik triterpenoida ini terbentuk dari proses defungsionalisasi β -dan α -amirin, yang terjadi pada tahap awal diagenesis. Triterpenoid pada tumbuhan tingkat tinggi sering kali mengandung cincin dengan ikatan C=C yang dapat berpindah pada sekitar kerangka pentasiklik (Killops dan Killops, 2005). Proses

terbentuknya senyawa oleanena dari β -amirin pada tahap awal diagenesis ditampilkan pada Gambar 4.36

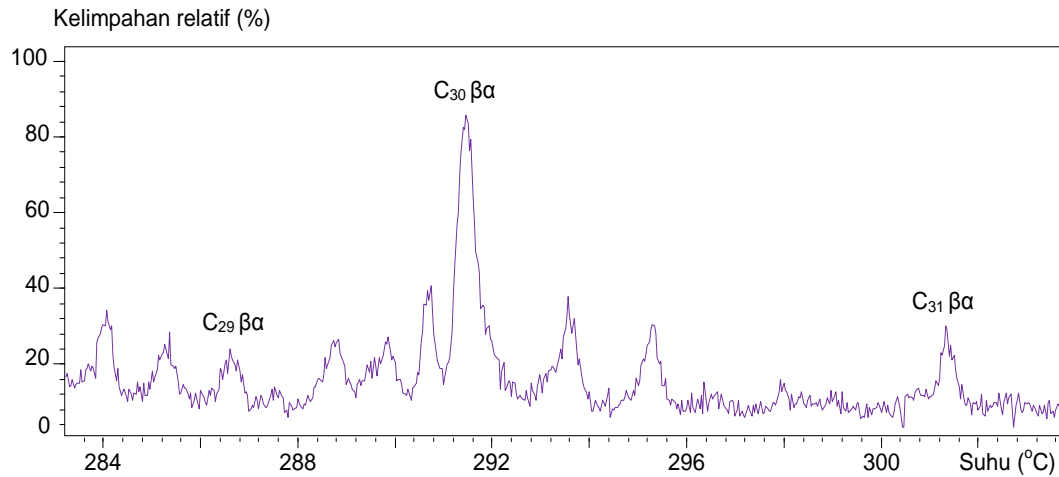


Gambar 4.36 Proses Pembentukan Senyawa Oleanena pada Tahap Awal Diagenesis (Killops dan Killops, 2005)

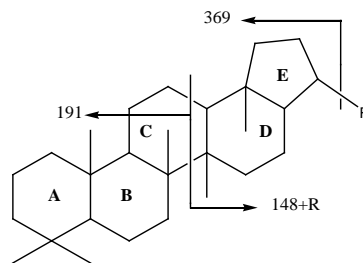
Biomarka golongan triterpenoida lain yang diidentifikasi pada fraksi alifatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur adalah biomarka dengan kerangka hopanoida. Keberadaan senyawa hopanoida dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 191 (Gambar 4.37).

Identifikasi lebih lanjut fragmentogram m/z 191 diperoleh kelompok senyawa hopana dengan spektrum massa yang ditampilkan pada Gambar 4.39 sampai Gambar 4.41. Beberapa fragmen ion khas senyawa hopana antara lain fragmen ion m/z 149, 163, 177, 191, dan 369. Pola fragmentasi pada senyawa hopanoida ditunjukkan pada Gambar 4.38. Konfigurasi α atau β terhadap posisi H pada C₁₇ dan C₂₁ ditentukan berdasarkan intensitas dari fragmen ion m/z 191 dan m/z 148+R (Philp, 1985). Apabila intensitas fragmen ion m/z 191 lebih besar dari m/z 148+R, maka hal tersebut mengindikasikan bahwa konfigurasi senyawa hopan adalah 17 α ,21 β , sedangkan jika intensitas fragmen ion m/z 191 sama dengan

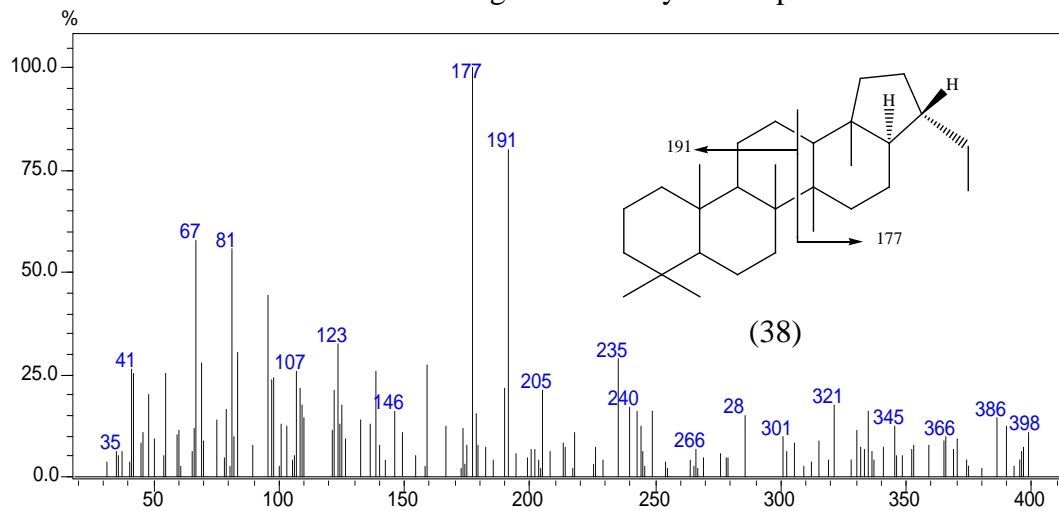
148+R maka konfigurasinya adalah $17\beta,21\alpha$, dan jika intensitas fragmen ion m/z 191 lebih kecil dari 148+R maka konfigurasinya adalah $17\beta,21\beta$ (Philp, 1985).



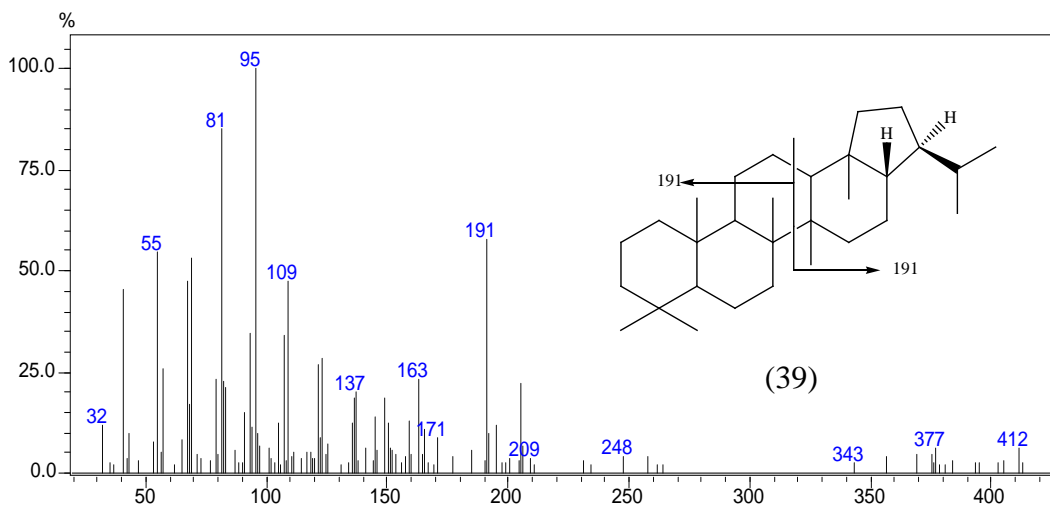
Gambar 4.37 Fragmentogram m/z 191 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 70 °C (5 menit), 70 °C–100 °C (10 °C/menit), 100 °C–300 °C (4 °C/menit), Isotermal 300 °C selama 30 menit.



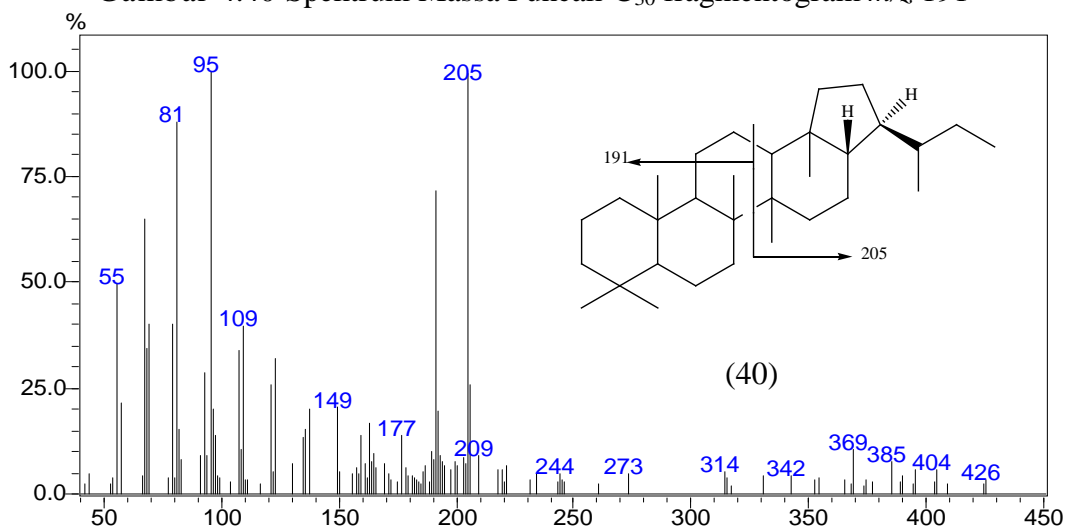
Gambar 4.38 Pola Fragmentasi Senyawa Hopanoida



Gambar 4.39 Spektrum Massa Puncak- C_{29} fragmentogram m/z 191



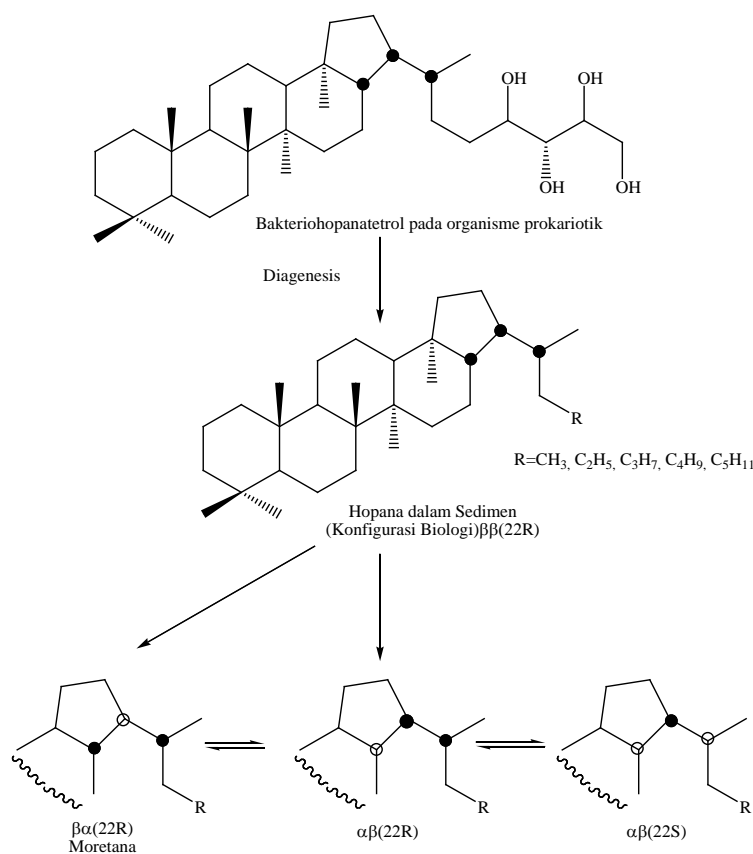
Gambar 4.40 Spektrum Massa Puncak- C_{30} fragmentogram m/z 191



Gambar 4.41 Spektrum Massa Puncak- C_{31} fragmentogram m/z 191

Elusidasi spektrum massa pada Gambar 4.39 menunjukkan fragmen ion diantaranya m/z 191, 177, dan 398. Fragmen ion m/z 191 tersebut diperoleh dari lepasnya cincin A dan B, Sedangkan fragmen ion m/z 177 ($148+R$) terbentuk dari lepasnya cincin D dan E, dengan R merupakan C_2H_5 . Ion molekuler pada m/z 398, dengan derajat ketidakjenuhan 5 menunjukkan bahwa senyawa dengan spektrum massa tersebut merupakan senyawa norhopana $C_{29}H_{50}$. Intensitas fragmen ion m/z 191 dengan fragmen ion m/z 177 ($148+R$) yang relatif sama, mengindikasikan konfigurasi senyawa tersebut adalah 17β 21α , sehingga diduga senyawa dengan pola fragmentasi tersebut merupakan senyawa $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -norhopana (38). Analog dengan analisis tersebut, elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar

4.40 diperoleh senyawa dengan fragmen ion m/z 163, 191 (puncak dasar) dan ion molekul 412 dengan derajat ketidakjenuhan 5. Intensitas relatif fragmen ion m/z 191 terhadap m/z 148+R yang sama besar, menunjukkan senyawa dengan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.40 tersebut adalah senyawa $17\beta(H),21\alpha(H)$ -hopana (39), yaitu $C_{30}H_{52}$. Sedangkan interpretasi terhadap puncak puncak C_{31} diperoleh spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.41, dengan fragmen ion m/z 191, 205 (puncak dasar) dan ion molekul 426. Intensitas fragmen m/z 148+R yang lebih besar dari intensitas m/z 191 mengindikasikan senyawa tersebut adalah hopan C_{31} , yaitu $17\beta(H), 21\alpha(H)$ -homohopana (40) ($C_{31}H_{54}$)



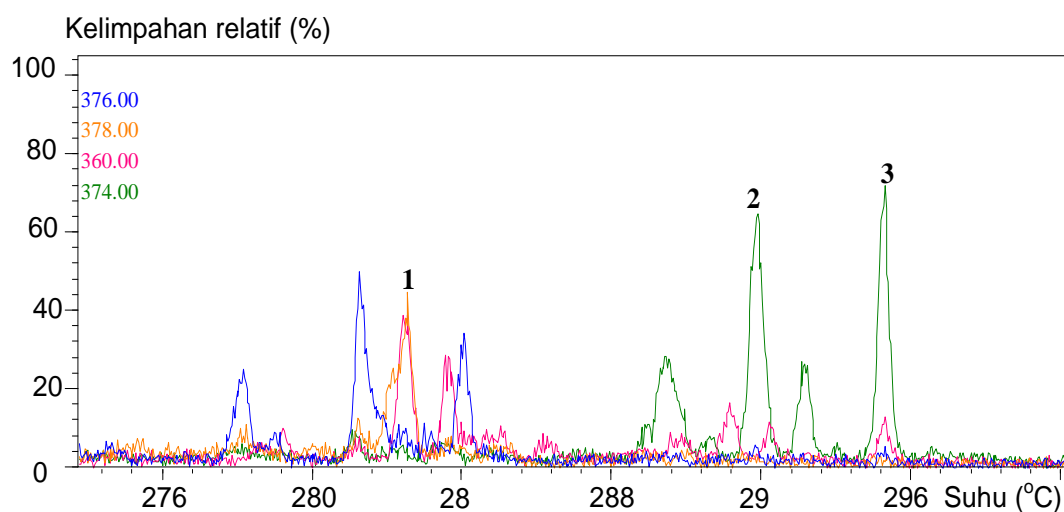
Gambar 4.42 Isomerisasi Senyawa Hopana dari Konfigurasi Biologi Bakteriohopanetetrol Menjadi Konfigurasi Geologinya pada Tahap Awal Katagenesis. (Peters dan Moldowan, 1993)

Hopanoid merupakan kelompok biomarka yang umumnya berasal dari bakteri, meskipun senyawa ini juga ditemukan pada lumut, jamur, dan berbagai jenis tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985). Senyawa dengan kerangka hopanoid

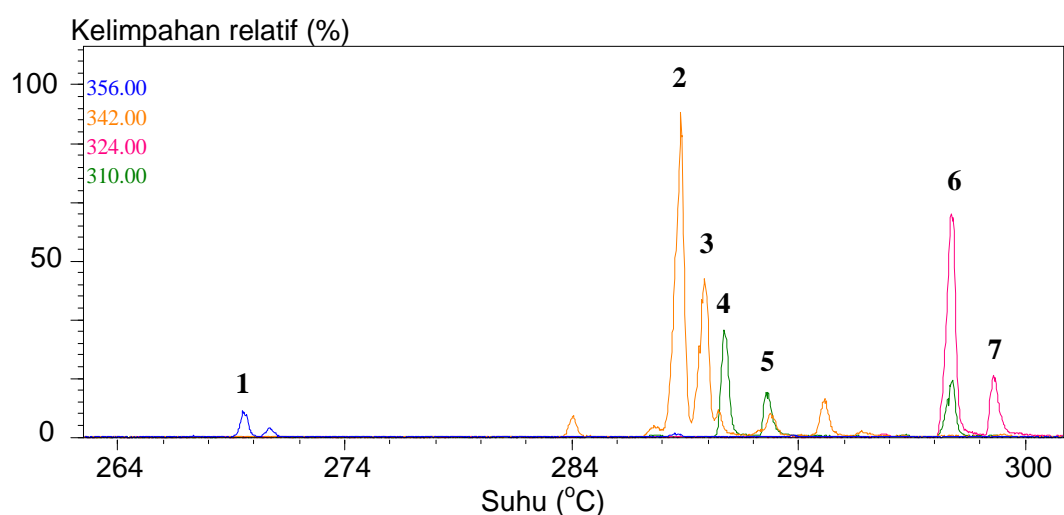
sering disebut juga sebagai bakteriohopanoid. Senyawa hopanoida merupakan produk biosintesis dari bakteri pereduksi sulfat, terutama jenis *desulfovibrio* pada kondisi anoksik. Bakteri tersebut mengandung senyawa hopanoida yang berupa diploten, diplopterol, bakteriohopanetetrol, 35-aminotriol, 35-aminotetrol dan 35-aminopentol. Homolog C₂₉-C₃₀ menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari biohopanoida diploten dan diplopterol, sedangkan hopan C₃₁ berasal dari bakteriohopanetetrol yang terdapat dalam membran bakteri prokariotik (Peters dan Moldowan, 1993). Keberadaan homolog senyawa hopana dalam batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik sedimenter yang berasal dari bakteri (de Rosa, dkk., 1971).

Pada proses pembentukan batubara, kerangka dasar hopana pertama kali terbentuk berada dalam konfigurasi biologinya ($\beta\beta$). Bentuk konfigurasi $\beta\beta$ sangat tidak stabil terhadap panas dan asam, sehingga seiring peningkatan suhu selama proses pemendaman pada tahap diagenesis, stereokimia senyawa hopana berotasi membentuk isomer yang lebih stabil, yaitu konfigurasi $\beta\alpha$, dan berlanjut hingga membentuk konfigurasi paling stabil, yaitu konfigurasi $\alpha\beta$ (Seifert dan Moldowan, 1980).

Senyawa dengan konfigurasi $\beta\alpha$ disebut sebagai Moretana. Jalur isomerisasi senyawa hopana dari konfigurasi biologi bakteriohopanetetrol menjadi konfigurasi geologinya pada tahap awal katagenesis selama proses pemendaman ditunjukkan pada Gambar 4.42. Konfigurasi $\alpha\beta$ hopana merupakan konfigurasi yang paling stabil dibandingkan dengan konfigurasi $\beta\alpha$ dan $\beta\beta$. Pada proses pembentukan batubara, kerangka dasar hopana pertama kali terbentuk berada dalam konfigurasi biologinya ($\beta\beta$) yang sangat tidak stabil. Seiring dengan peningkatan suhu selama proses pematangan batubara pada tahap diagenesis, stereokimia dari kerangka hopana akan berotasi membentuk isomer yang lebih stabil yaitu $\beta\alpha$, hingga mencapai konfigurasi terstabil dari senyawa ini yaitu $\alpha\beta$. (Seifert dan Moldowan, 1980). Kelimpahan senyawa hopana pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dengan konfigurasi $\beta\alpha$, menunjukkan bahwa batubara tersebut merupakan batubara muda.



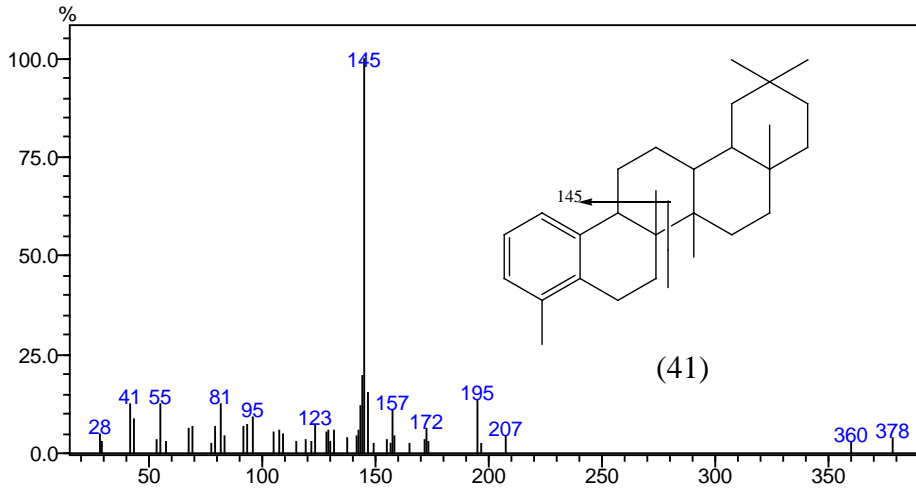
Gambar 4.43 Fragmentogram m/z 376+378+360+374 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C, 10°C/menit; 100°C - 300°C, 4°C/menit; Isothermal 300°C selama 30 menit.



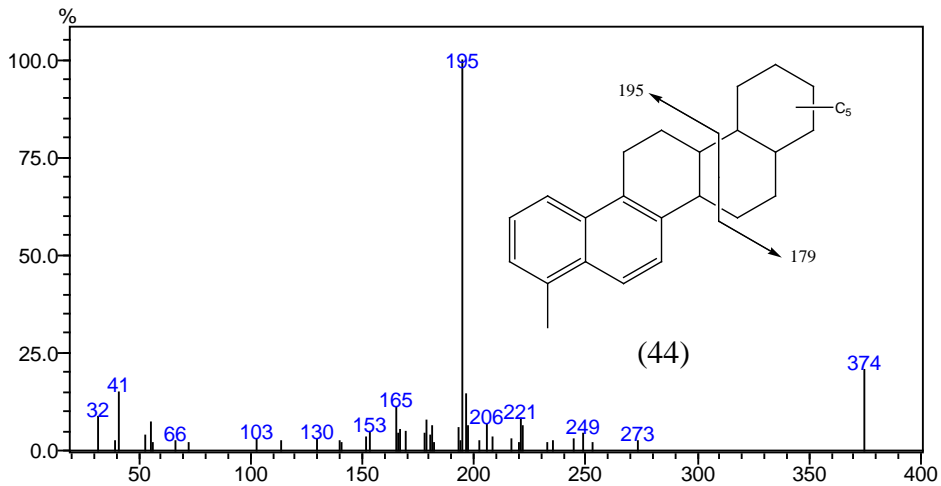
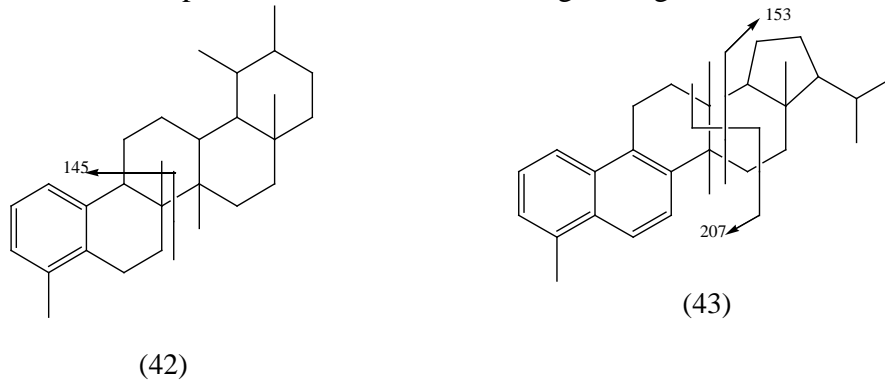
Gambar 4.44 Fragmentogram m/z 356+342+310+324 Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C - 100°C, 10°C/menit; 100°C - 300°C, 4°C/menit; Isothermal 300°C selama 30 menit

Pada kromatogram ion total, **Error! Reference source not found.**, juga dapat diekstrak fragmentogram senyawa triterpenoida pentasiklik aromatik. Hidrokarbon triterpenoida pentasiklik aromatik tersebut terdiri dari triterpenoida pentasiklik mono-, di-, tri-, dan tetraaromatik. Analisa lebih lanjut senyawa triterpenoida mono- dan diaromatik dilakukan melalui fragmentogram gabungan

m/z 376+378+360+374 (Wang dan Simoneit, 1991), yang ditampilkan pada Gambar 4.43. Sedangkan senyawa tri- dan tetraaromatik dianalisa lebih lanjut melalui fragmentogram gabungan m/z 356+342+310+324 (Wang dan Simoneit, 1991), yang ditunjukkan pada Gambar 4.44.



Gambar 4.45 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.43



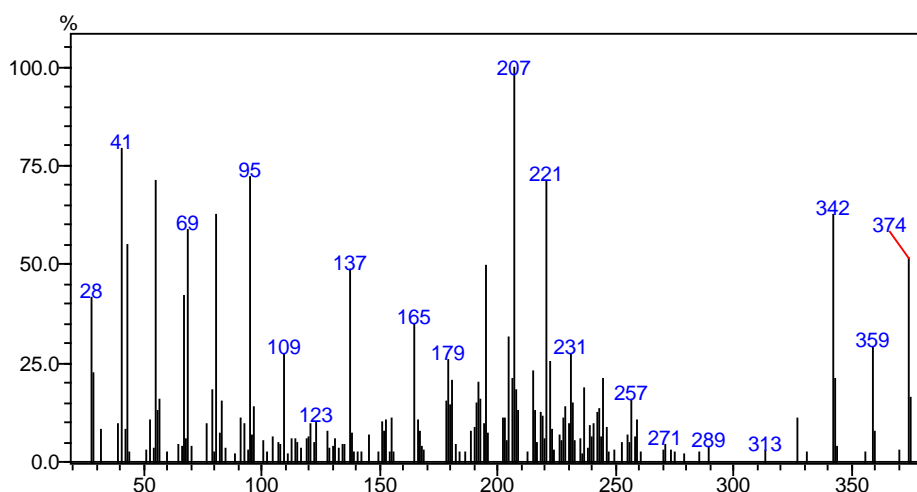
Gambar 4.46 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.43

Identifikasi lebih lanjut terhadap fragmentogram gabungan m/z 376+378+360+374 (Gambar 4.43) diperoleh beberapa spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.45 sampai Gambar 4.47. Sedangkan identifikasi terhadap fragmentogram gabungan m/z 356+342+310+324 (Gambar 4.44), diperoleh spektrum massa yang ditampilkan pada ditampilkan pada Gambar 4.48 sampai Gambar 4.54.

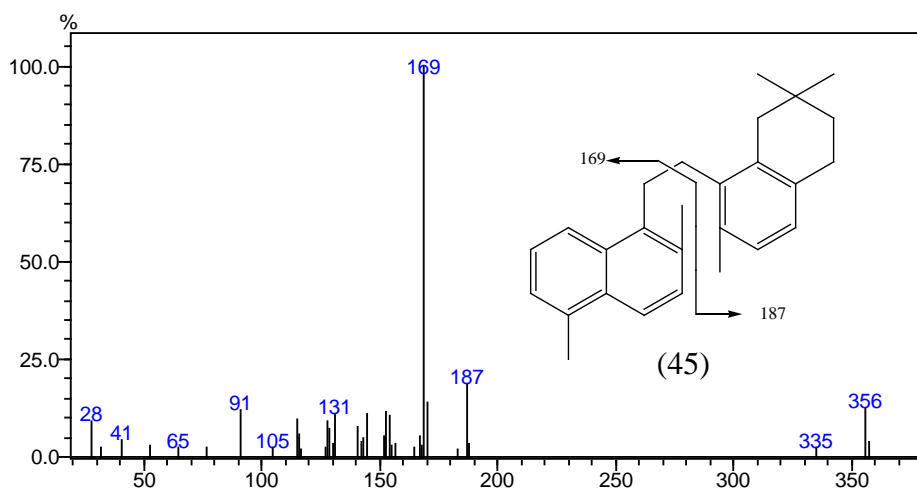
Senyawa kelompok triterpenoida monoaromatik mempunyai seri ion molekuler antara lain: M^+ 362, 372, 374, 376 dan 378, dengan saran senyawa triterpenoida pentasiklik monoaromatik C_{27} (dengan penambahan satu derajat ketidakjenuhan) dan triterpenoida pentasiklik monoaromatik C_{28} (dengan penambahan nol sampai tiga derajat ketidakjenuhan) (Stout, 1992). Identifikasi puncak-1 fragmentogram Gambar 4.43, menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.45. Pada spektrum massa tersebut diketahui fragmen ion pada m/z 145, 157, dan 172, yang menunjukkan bahwa senyawa memiliki satu cincin aromatik (Hazai, dkk., 1989). Fragmen ion m/z 145 terbentuk dari fragmen cincin A dan B monometil tetrahidronaftalena, sedangkan fragmen m/z 157 terbentuk dari fragmen cincin A dan B dimetil tetrahidronaftalena. Ion molekuler pada m/z 378 diduga menunjukkan adanya 28 atom karbon dengan 8 derajat ketidakjenuhan pada struktur senyawa. Hal ini sesuai dengan kerangka oleana atau ursana monoaromatik dengan 8 derajat ketidakjenuhan berupa 5 cincin dan 3 ikatan rangkap. Berdasarkan analisa spektrum massa Gambar 4.43, maka diduga senyawa tersebut ada senyawa dinoroleana-1,3,5(10)-triena (41) (Wang dan Simoneit, 1990) atau dinorursa-1,3,5(10)-triena (42).

Identifikasi puncak-2 fragmentogram Gambar 4.43, menghasilkan spektrum massa dengan fragmen ion m/z 195 sebagai puncak dasar dan ion molekuler m/z 374. Ion molekul pada m/z 374 menunjukkan adanya 28 atom karbon dengan 10 derajat ketidakjenuhan. Hal ini memberikan gambaran bahwa struktur senyawa terdiri dari 5 cincin dan 5 ikatan rangkap (diaromatik). Fragmen ion m/z 195 terbentuk dari fragmen cincin A, B dan C monometil tetrahidrofenantrena, sehingga diduga senyawa tersebut adalah senyawa

diaromatik pentasiklik triterpenoida, dengan rumus molekul $C_{28}H_{38}$ (44) (Wang dan Simoneit, 1991). Sedangkan identifikasi puncak-3 fragmentogram menghasilkan spektrum massa m/z 207 sebagai puncak dasar dan m/z 374 sebagai ion molekuler. Fragmen m/z 207 terbentuk dari fragmen cincin A, B, dan C dimetil tetrahidronaftalena. Ion molekuler 374 menunjukkan jumlah atom $C_{28}H_{38}$, sehingga diduga senyawa tersebut adalah 24, 25-dinorarbora-1,3,5,7,9-pentaene (43) (Hauke., dkk., 1992).



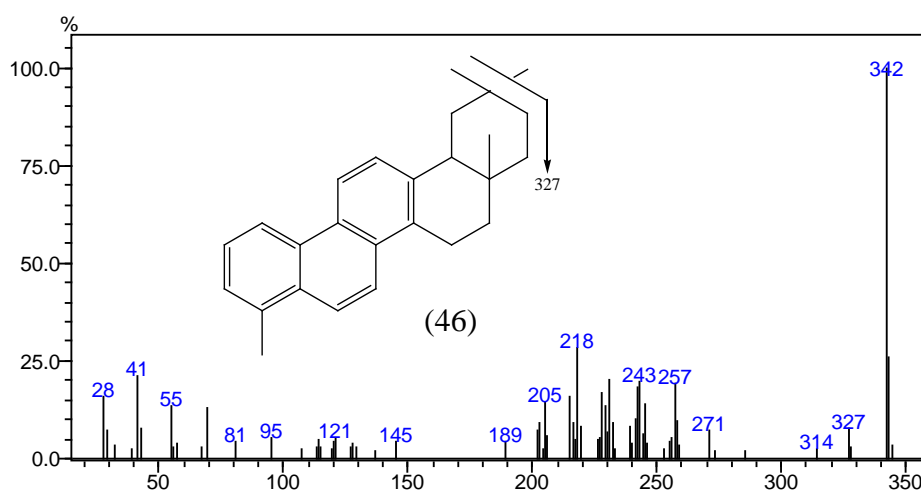
Gambar 4.47 Spektrum Massa Puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.43



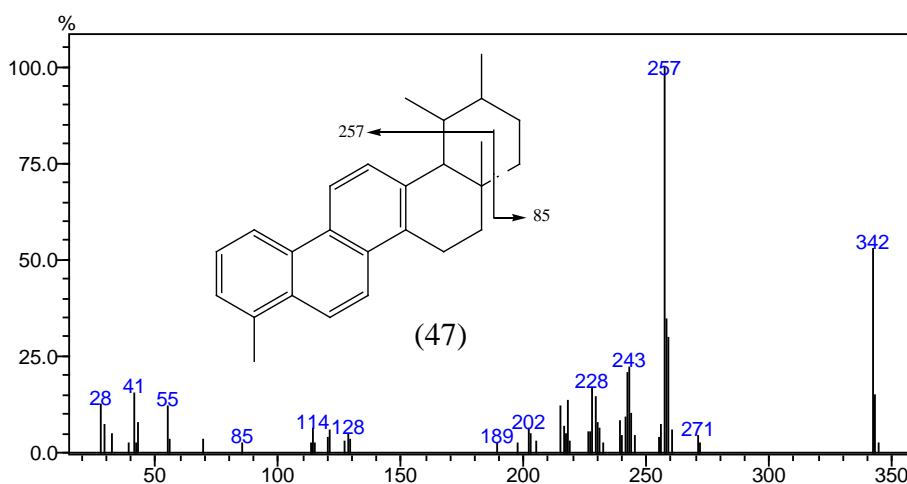
Gambar 4.48 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.44

Fragmentogram m/z 356+342+310+324 (Gambar 4.44), merupakan fragmen khas senyawa tri- dan tetraaromatik pentasiklik triterpenoida. Elusidasi puncak-4 fragmentogram tersebut menghasilkan spektrum massa dengan fragmen

ion m/z 169, 187 dan m/z 356. Fragmen ion m/z 169 terbentuk dari fragmen cincin A dan B trimetil naftalena ($C_{13}H_{13}^+$), dan fragmen ion m/z 187 terbentuk dari fragmen M^+-169 , yaitu dari cincin D dan E tetrametil tetrahidronaftalena ($C_{14}H_{19}^+$). Ion molekuler pada m/z 356 menunjukkan adanya 27 atom dengan 12 derajat ketidakjenuhan. Hal ini memperkuat dugaan senyawa memiliki 4 struktur cincin dengan 3 diantaranya berupa cincin aromatik. Berdasarkan analisa spektrum massa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah triaromatik 8, 14-secooleanana (45) (Chaffee, dkk., 1984; Chaffee dan Fookes, 1988).



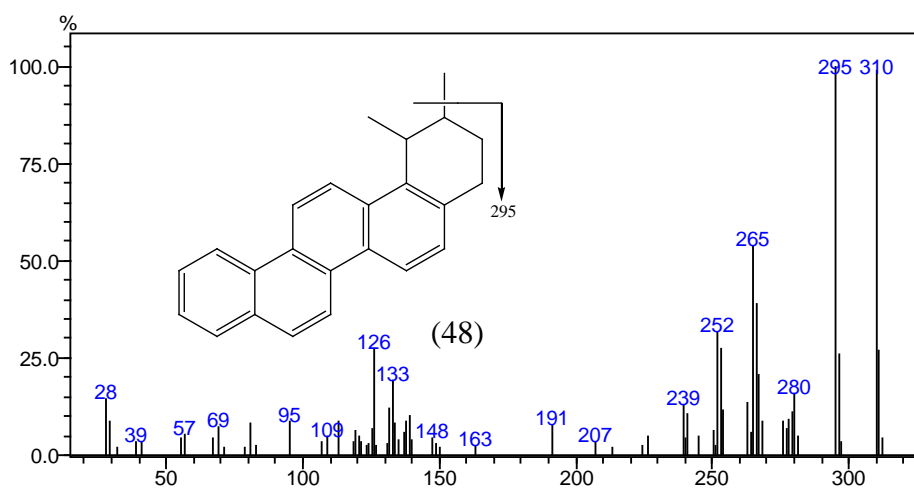
Gambar 4.49 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram Gambar 4.44



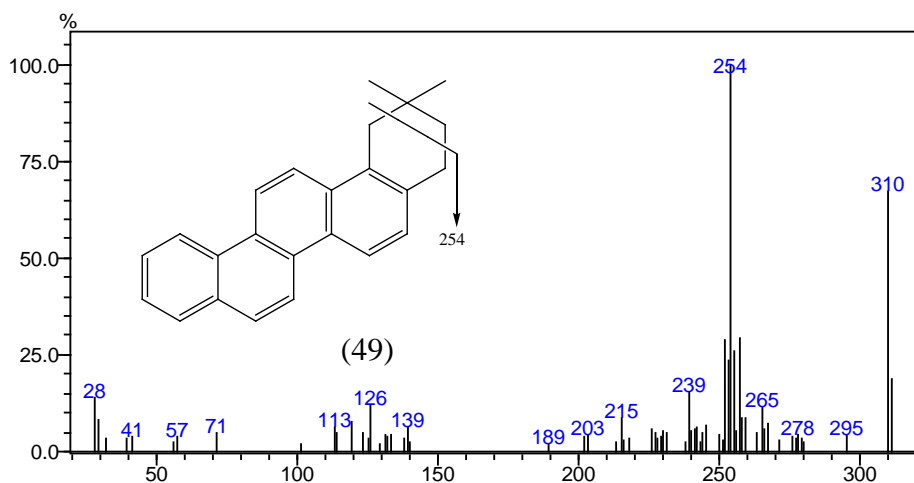
Gambar 4.50 Spektrum massa puncak-3 Fragmentogram Gambar 4.44

Kelompok senyawa triterpenoida pentasiklik triaromatik selanjutnya ditunjukkan oleh puncak-2 dan -3 fragmentogram Gambar 4.44. Elusidasi puncak-

2 dan -3 fragmentogram Gambar 4.44 tersebut menghasilkan spektrum massa yang ditampilkan pada Gambar 4.49 dan Gambar 4.50. Kedua spektrum tersebut menunjukkan fragmen ion m/z 218, 257 dan m/z 342. Ion molekuler pada m/z 342 menunjukkan struktur senyawa memiliki 26 atom karbon dengan 12 derajat ketidakjenuhan, yaitu 5 cincin dan 7 ikatan rangkap. Spektrum massa Gambar 4.49 menunjukkan fragmen ion m/z 342 sebagai puncak dasar serta ion molekuler, sehingga diduga senyawa tersebut adalah senyawa 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena (46). Sedangkan spektrum massa Gambar 4.50, menunjukkan puncak dasar pada m/z 257 dan ion molekuler m/z 342, sehingga diduga senyawa tersebut adalah senyawa 2,3,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena (47) (Hazai, dkk., 1989; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992)



Gambar 4.51 Spektrum Massa Puncak-4 Fragmentogram Gambar 4.44

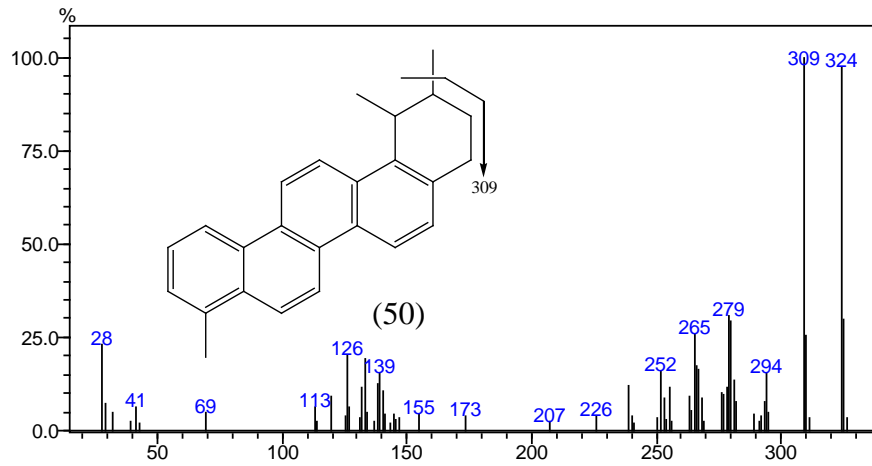


Gambar 4.52 Spektrum massa puncak-5 Fragmentogram Gambar 4.44

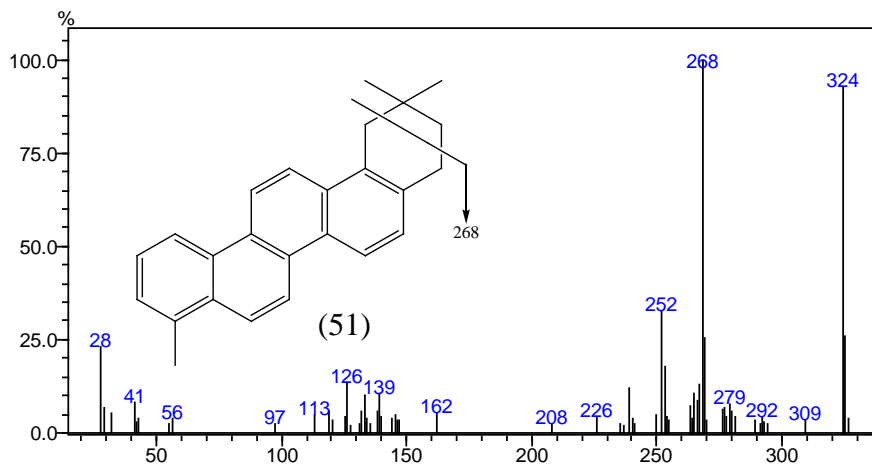
Fragmentogram Gambar 4.44 juga menunjukkan fragmen ion m/z 310 dan 324 yang merupakan fragmen khas kelompok senyawa tetraaromatik triterpenoida (Stout, 1992). Elusidasi puncak-4 fragmentogram Gambar 4.44 menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.51. Berdasarkan spektrum massa Gambar 4.51 tersebut, diketahui fragmen ion m/z 295 sebagai puncak dasar dan m/z 310 sebagai ion molekuler. Ion molekul pada m/z 310 menunjukkan 25 atom karbon dengan 14 derajat ketidakjenuhan pada struktur senyawa. Hal ini sesuai dengan kerangka Fragmen ion m/z 295 terbentuk dari lepasnya gugus metil (CH_3^+) dan merupakan fragmen ion yang disukai paling disukai. Sedangkan. Berdasarkan spektrum massa tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah senyawa 1,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena (48) (Hazai, dkk., 1989). Sedangkan identifikasi lebih lanjut puncak-5 fragmentogram Gambar 4.44 ditunjukkan oleh spektrum massa Gambar 4.52. Berdasarkan spektrum massa tersebut diketahui ion molekuler pada m/z 310 dan puncak dasar pada m/z 254. Puncak dasar m/z 254 terbentuk dari lepasnya fragmen ion m/z 56 (C_4H_8^+). Berdasarkan analisa tersebut maka disarankan senyawa dengan spektrum massa Gambar 4.52 merupakan senyawa 2,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena (49) (Hazai, dkk., 1989; Wang dan Simoneit, 1991).

Kelompok senyawa tetraaromatik triterpenoida lain ditunjukkan oleh puncak-6 dan -7 fragmentogram Gambar 4.44. Identifikasi puncak-6 dan -7 fragmentogram tersebut menghasilkan spektrum massa ditunjukkan pada Gambar 4.53 dan Gambar 4.54. Berdasarkan kedua spektrum massa tersebut dapat diketahui ion molekuler pada m/z 324, yang menunjukkan 25 atom karbon dengan 14 derajat ketidakjenuhan, diantaranya 5 cincin dan 9 ikatan rangkap pada struktur senyawa. Pada spektrum massa Gambar 4.53, puncak dasar spektrum terletak pada fragmen ion m/z 309, yang terbentuk dari lepasnya fragmen ion m/z 15 (CH_3^+). Sedangkan pada spektrum massa Gambar 4.54, puncak dasar ion terletak pada m/z 268, yang terbentuk dari lepasnya fragmen ion m/z 56 (C_4H_8^+). Berdasarkan analisa tersebut, maka diduga senyawa puncak-4 dan -5 fragmentogram Gambar 4.44 tersebut adalah 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-

tetrahidropisena (50) dan 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena (51) (Hazai, dkk., 1989; Chaffee dan Fookes, 1988; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992)



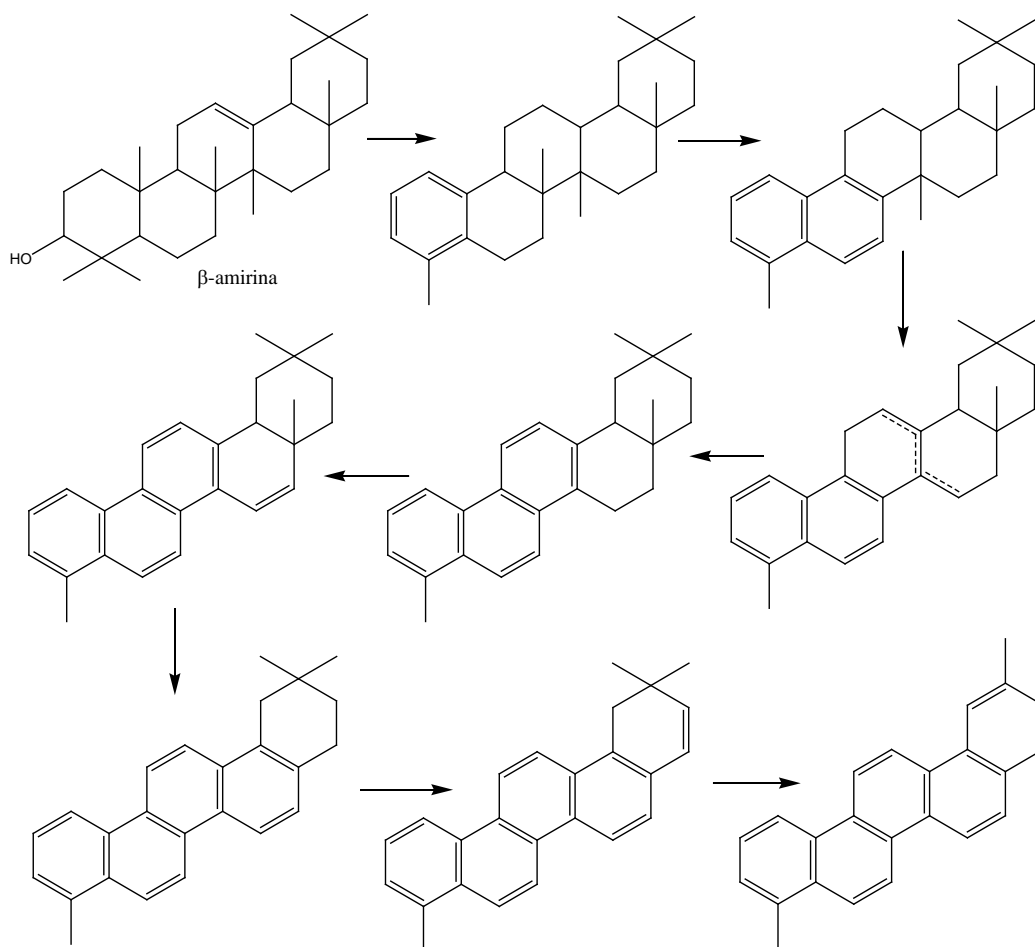
Gambar 4.53 Spektrum massa puncak-6 Fragmentogram Gambar 4.44



Gambar 4.54 Spektrum massa puncak-7 Fragmentogram Gambar 4.44

Prekursor senyawa turunan pisena berasal dari α -dan β -amirin, yaitu salah satu komponen yang terdapat pada tumbuhan tingkat tinggi (Chaffe dan John, 1983), yang telah mengalami aromatisasi pada cincin A, B dan C selama tahap diagenesis. Selama tahap diagenesis berlangsung, senyawa organik mengalami berbagai macam reaksi, diantaranya defungsionalisasi, degradasi, hidrogenasi, dan aromatisasi secara fotokimia maupun proses yang berlangsung dalam kondisi asam. Apabila kondisi ini berlangsung secara terus-menerus, maka semua cincin akan mengalami aromatisasi membentuk hidrokarbon poliaromatik (Chaffe, dkk., 1989). Ditemukannya senyawa turunan pisena pada sedimen baru

dan gambut menunjukkan aromatisasi β -amirin berlangsung oleh aktivitas mikroba atau proses katalisis mineral selama tahap awal diagenesis (Wakeham, dkk., 1980). Senyawa pisenal juga teridentifikasi pada sampel batubara Australia akhir Oligosen hingga awal Miosen serta pada batubara coklat Miosen, dimana keberadaan senyawa tersebut berasal dari tumbuhan darat Angiospermae (Widodo, dkk., 2009). Aromatisasi senyawa triterpenoida (kerangka oleanana) dari prekursor B-Amirin, Selama Tahap Diagenesis (Chaffee, 1990) ditunjukkan pada Gambar 4.55. Analisa senyawa pisenal pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur mengindikasikan bahwa sumber bahan organik batubara tersebut berasal dari tanaman tingkat tinggi Angiospermae dengan prekursor α - dan β -amirin yang terbentuk pada zaman Miosen.



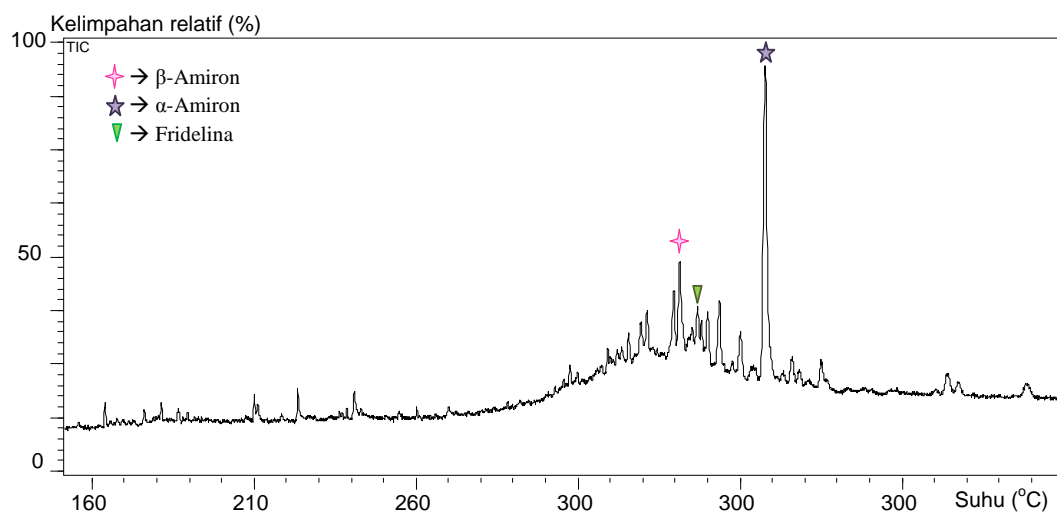
Gambar 4.55 Jalur Aromatisasi Senyawa Triterpenoida (Kerangka Oleanana) Dari Prekursor B-Amirin, Selama Tahap Diagenesis (Chaffee, 1990)

4.4.2 Identifikasi Biomarka Fraksi Aromatik

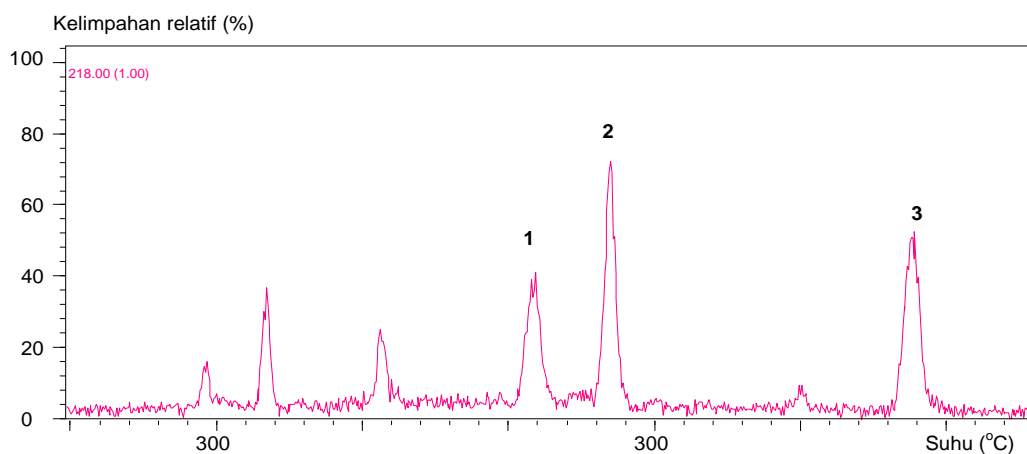
Distribusi senyawa hidrokarbon hasil analisa KG-SM terhadap fraksi aromatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dengan program temperatur oven 60°C (5 menit), 60°C - 100°C (10°C/menit), 100°C - 300°C (4°C/menit), isothermal 300°C (25 menit), ditunjukkan pada Gambar 4.56. Berdasarkan fragmentogram dan spektrum massa yang diekstrak dari kromatogram ion total tersebut, hanya dapat diidentifikasi kelompok senyawa triterpenoida pentasiklik keton turunan α - dan β amirina serta turunan fridelana.

Fraksi aromatik terdiri dari senyawa-senyawa organik dengan tingkat polaritas sedang (*medium polarity*) sehingga tidak hanya mengandung senyawa senyawa dengan atom C dan H saja, melainkan juga mengandung atom N, S, dan O (Killops dan Killops, 2005). Fabianska, dkk., (2013) telah mengidentifikasi beberapa senyawa organik dengan polaritas medium (fraksi aromatik) ekstrak sedimen lignit dan *gangue*, pada batubara coklat Neogene dari cekungan Konin dan Turossow (Poland), dan menemukan senyawa fungsional yang didominasi oleh senyawa keton, serta senyawa poliaromatik hidrokarbon sebagai konstituen minor pada fraksi tersebut. Komposisi tersebut menunjukkan rendahnya tingkat kematangan termal pada materi sedimen, melihat sedikitnya tingkat materi organik yang mengalami defungsionalisasi (Killops dan Killops, 2005). Teridentifikasinya senyawa keton pada fraksi aromatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur, menunjukkan bahwa materi organik batubara berada pada tingkat kematangan termal yang masih rendah (*immature*).

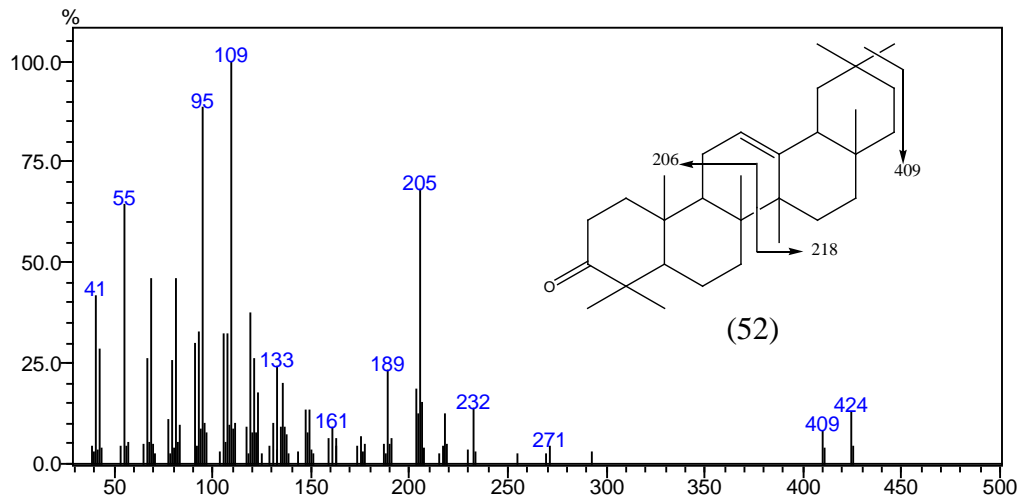
Identifikasi lebih lanjut pada senyawa triterpenoida pentasiklik dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 218, yang merupakan fragmen khas senyawa triterpenoida pentasiklik (Budzikiewicz, dkk., 1963). Fragmentogram m/z 218 fraksi aromatik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur ditunjukkan pada Gambar 4.57. Penelusuran lebih lanjut fragmentogram m/z 218 dihasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.58 sampai Gambar 4.60.



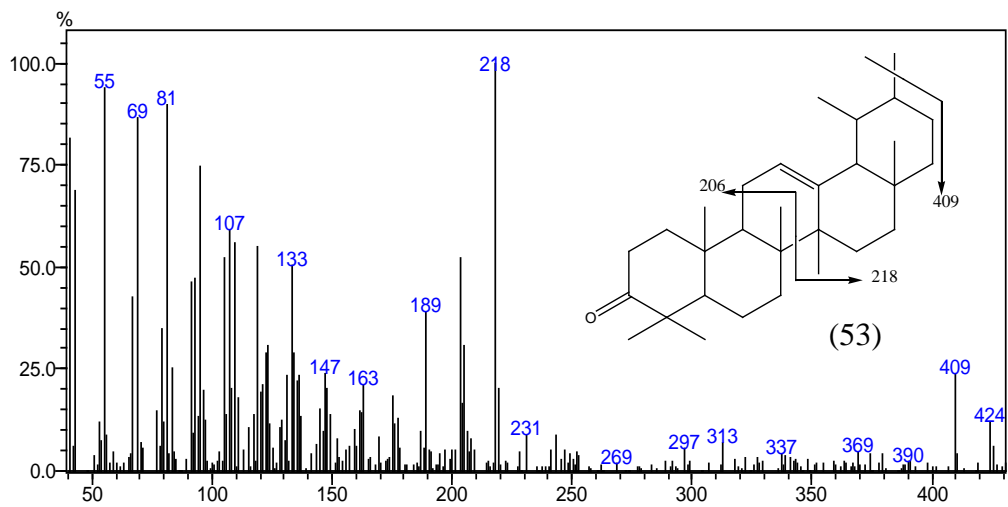
Gambar 4.56 Kromatogram ion total Fraksi Hidrokarbon Aromatik Batubara Pit Kancil Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C (5 menit), 60°C - 100°C (10°C/menit), 100°C - 300°C (4°C/menit), Isothermal 300°C (25 menit).



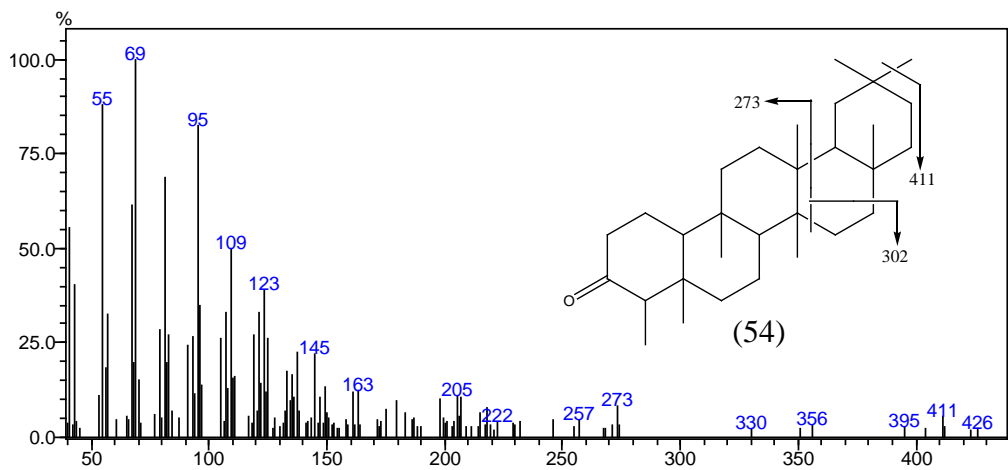
Gambar 4.57 Fragmentogram m/z 218 Fraksi Aromatik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 60°C (5 menit), 60°C - 100°C (10°C/menit), 100°C - 300°C (4°C/menit), Isothermal 300°C (25 menit).



Gambar 4.58 Spektrum Masa Puncak-1 Fragmentogram m/z 218 (Gambar 4.57)



Gambar 4.59 Spektrum Masa Puncak-2 Fragmentogram m/z 218 (Gambar 4.57)



Gambar 4.60 Spektrum Masa Puncak-3 Fragmentogram m/z 218 (Gambar 4.57)

Elusidasi spektrum massa Gambar 4.58 diperoleh fragmen ion pada m/z 95, 109 (sebagai puncak dasar), 205, 218, 409 dan m/z 424 (ion molekuler). Fragmen ion m/z 409 terbentuk dari lepasnya metil radikal (CH_3^*), sedangkan m/z 205 diperoleh dari fragmen ion ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}^+$), dan lepasnya radikal $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ menghasilkan fragmen m/z 109 ($\text{C}_8\text{H}_{13}^+$). Berdasarkan fragmentasi tersebut, maka diduga senyawa tersebut adalah senyawa β -Amirenon (52), dengan rumus molekul $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$. Sedangkan elusidasi puncak-2 fragmentogram m/z 218, diperoleh spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.59. Fragmen ion yang dihasilkan serupa dengan fragmen ion pada spektrum massa Gambar 4.58, m/z 218 sebagai puncak dasar, dan m/z 424 sebagai ion molekuler. Puncak dasar spektrum pada m/z 218 diperoleh dari fragmen ion ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}^+$). Ion molekuler pada m/z 424 memberi dugaan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa α -Amirenon (53), dengan rumus molekul $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$.

Identifikasi lebih lanjut puncak-3 fragmentogram m/z 218, diperoleh spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.60. elusidasi spektrum massa tersebut diperoleh fragmen ion pada m/z 69, 95, 218, 273, 411 dan m/z 426. Fragmen ion m/z 273 diperoleh dari fragmen $\text{C}_{19}\text{H}_{29}^+$, dan m/z 411 ($\text{M}^+ - 14$) terbentuk dari lepasnya gugus metil (CH_3^+). Sehingga diduga senyawa dengan spektrum massa tersebut, adalah senyawa Fridelina (54), dengan rumus molekul $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$.

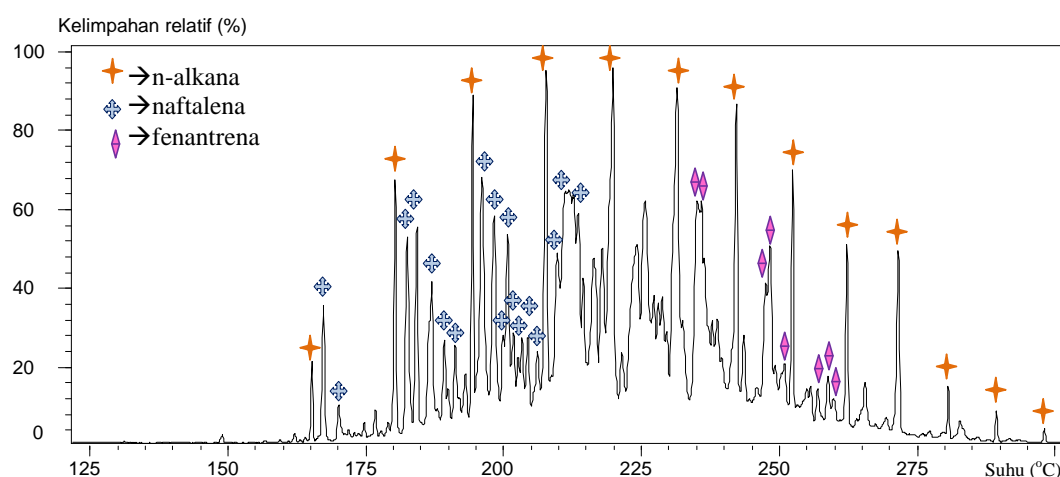
Terdapat berbagai macam jenis senyawa beroksigen sebagai substansi yang mendominasi fraksi medium polar maupun fraksi polar (Fabianska, 2013). Senyawa beroksigen yang teridentifikasi pada batubara Pit Kancil sebagian besar merupakan senyawa triterpen-3-on. Senyawa tersebut antara lain: β -Amirenon, α -Amirenon, dan fridelin. Senyawa beroksigen yang teridentifikasi pada fraksi aromatik/medium polar batubara Sangatta, Kalimantan timur ini sebagian besar merupakan senyawa yang diturunkan dari prekursor oleanana dan ursana. Senyawa tersebut mengindikasikan adanya masukan organik yang berasal dari tumbuhan darat. Lupanoida merupakan biomarka umum pada tumbuhan vaskuler, sedangkan oleanana merupakan indikator tumbuhan Angiospermae (Moldowan, dkk., 1994; Nytoft, dkk., 2002). Fridelin merupakan biomarka yang diturunkan dari senyawa prekursor fridelana, dan merupakan senyawa yang ada pada setiap

kutikula tanaman (Duarte, dkk., 2009). Keberadaan turunan senyawa fridelan menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi di lingkungan tropis (Abu bakar, 2011).

Ditemukannya senyawa triterpenoida tersebut juga menunjukkan lingkungan pengendapan batubara berada pada lingkungan oksik (Jaffe, dkk., 1996). Oksidasi dari amirina menjadi amirenon dalam sedimen di bawah kondisi diagenesis oksik (Simoneit, dkk., 2003). Dominasi senyawa biomarka yang diturunkan dari prekursor oleanana, baik pada fraksi alifatik, maupun pada fraksi aromatik/medium polar, menunjukkan bahwa sebagian besar sumber masukan organik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur, berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi Angiospermae yang mengalami pemendaman pada kondisi lingkungan oksik.

4.4.3 Identifikasi Biomarka Fraksi Polar

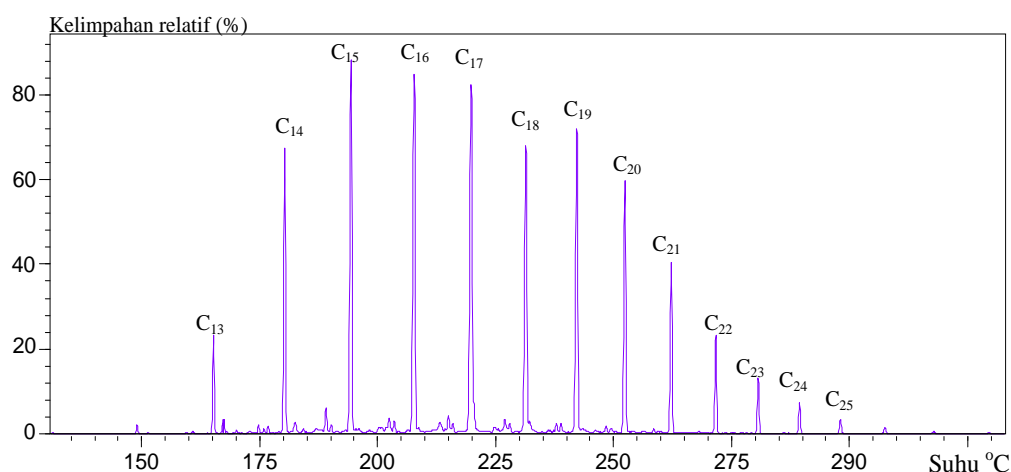
Senyawa hidrokarbon hasil degradasi fraksi polar batubara pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur selanjutnya dianalisa dengan KG-SM dan diperoleh kromatogram ion total seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.61. Penelusuran terhadap kromatogram ion total tersebut ditemukan beberapa tipe biomarka antara lain *n*-alkana, alkil naftalena dan biomarka alkil fenantrena.



Gambar 4.61 Kromatogram Ion Total Hidrokarbon Hasil Degradasi Fraksi Polar Batubara Pit Kancil, Sangatta Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

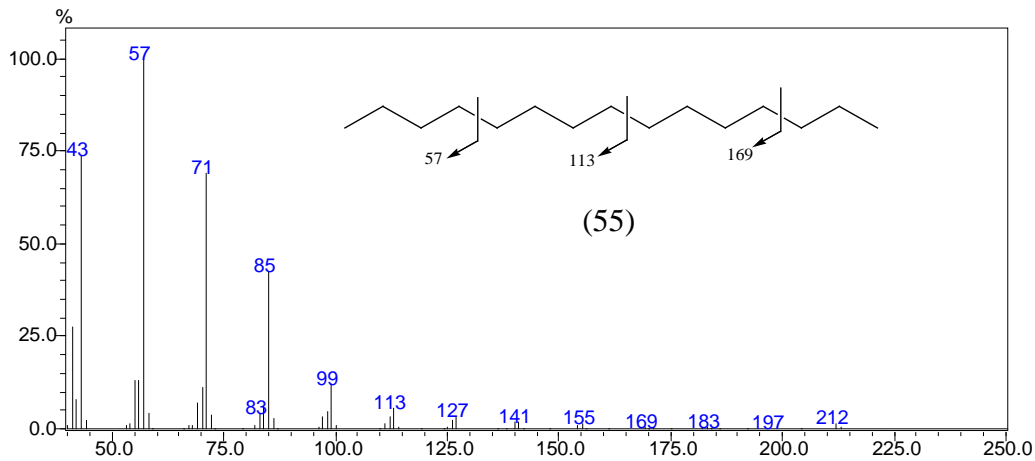
4.4.3.1 Biomarka *n*-alkana

Biomarka *n*-alkana diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57, yang ditunjukkan pada Gambar 4.62. Identifikasi lebih lanjut terhadap fragmentogram m/z 57 diperoleh spektrum massa yang dua diantaranya ditampilkan pada Gambar 4.63 dan Gambar 4.64.

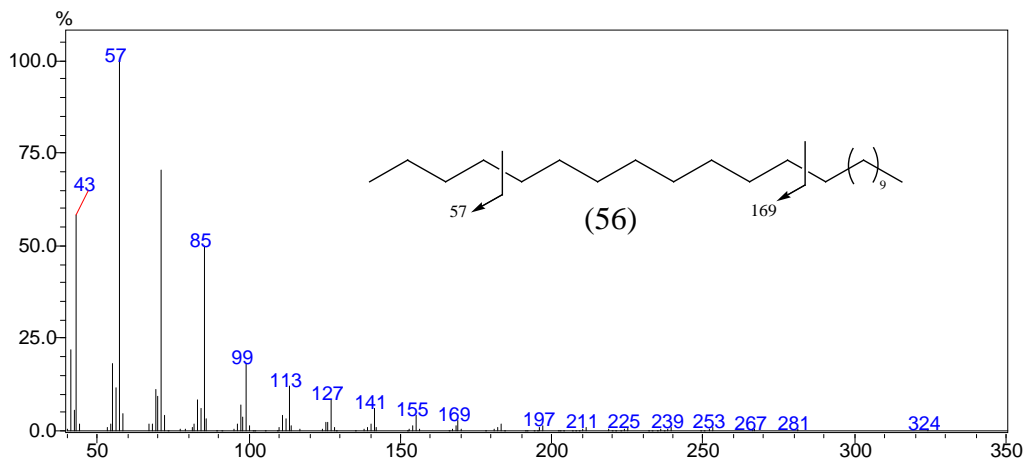


Gambar 4.62 Fragmentogram m/z 57 Hidrokarbon Hasil Degradasi Senyawa Makromolekul Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur. Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

Elusidasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.63, diketahui fragmen ion pada m/z 43, 57, 71 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan sebagai penambahan gugus metilen (CH_2). Ion molekul pada m/z 212 serta pola penurunan intensitas relatif pada masing-masing fragmen ion yang membentuk pola linier, menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa *n*-pentadekana (55), dengan rumus molekul $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$. Pola fragmentasi yang sama juga ditunjukkan pada spektrum massa Gambar 4.64. Ion molekul m/z 324 menunjukkan bahwa senyawa pada spektrum massa Gambar 4.64 adalah senyawa *n*-propakosana (56), dengan rumus molekul $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$. Analog dengan elusidasi spektrum massa Gambar 4.63 dan Gambar 4.64, hasil elusidasi pada setiap puncak fragmentogram m/z 57 fraksi polar batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur teridentifikasi deret homolog *n*-alkana C_{13} - C_{25} .



Gambar 4.63 Spektrum Massa C₁₅ Fragmentogram m/z 57 Gambar 4.62



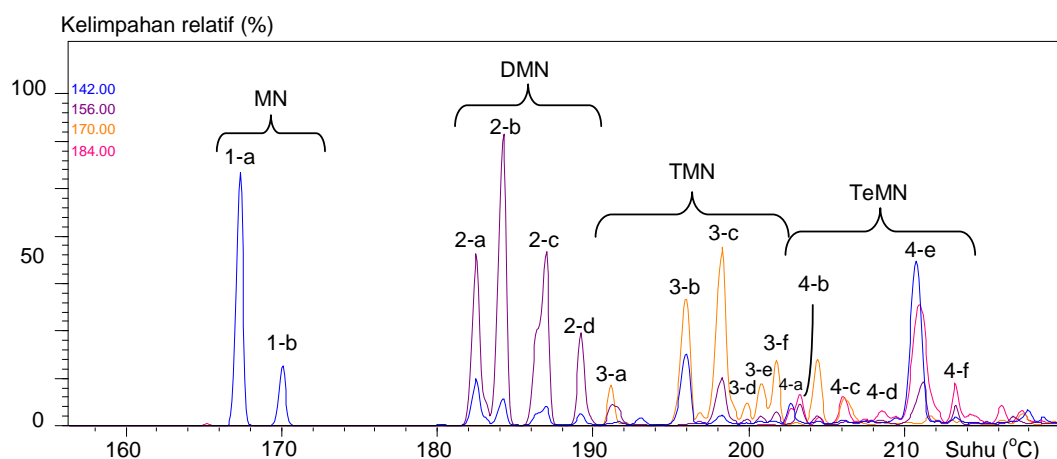
Gambar 4.64 Spektrum Massa C₂₃ Fragmentogram m/z 57 Gambar 4.62

Prekursor pada hidrokarbon alifatik hasil degradasi merupakan senyawa yang terikat dengan ikatan eter pada makromolekul organik. Ikatan eter tersebut berasal baik karena reaksi transformasi diagenetik maupun terhubungnya langsung kelompok fungsional materi biologi (Janisch, dkk., 1990). Kutin yang merupakan biopolimer dari hidroksi dan epoksi asam lemak, dan asam lemak karboksilat (C₁₆-C₁₈) (Kolattukudy, 1980), merupakan prekursor biologi asam lemak dan alkohol yang dibebaskan dari resin dan aspalten (Janisch, dkk., 1990). Mycke dan Michaelis (1986) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa sebagian besar senyawa hasil hidrogenolisis batubara sub-bituminus menunjukkan n-alkana dengan jumlah karbon genap dominan dan normal hidrokarbon tersebut diturunkan dari materi tumbuhan tingkat tinggi yang terikat pada matriks makromolekul dengan ikatan eter atau ester. Keberadaan senyawa n-alkana

homolog *n*-alkana C₁₃-C₂₅ pada batubara pit kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan kontribusi materi tumbuhan tingkat tinggi pada masukan organik batubara.

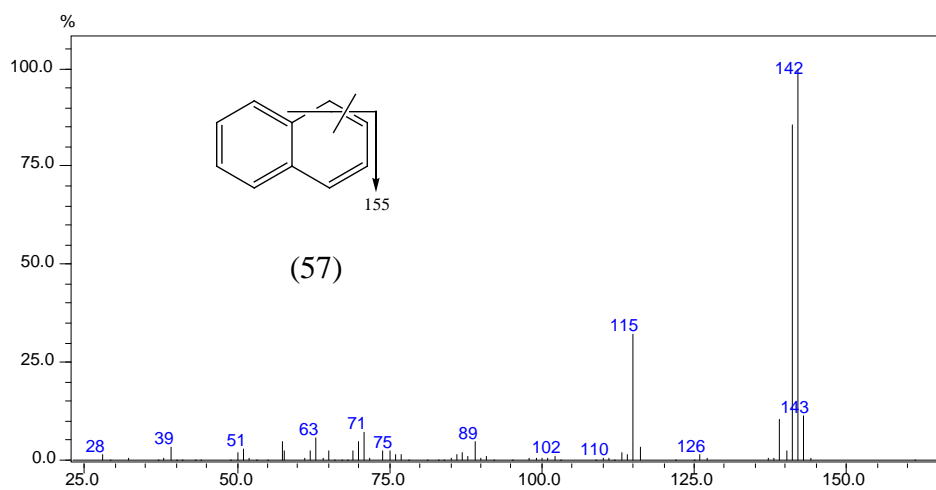
4.4.3.2 Biomarka Naftalena

Biomarka senyawa naftalena fraksi polar batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur dapat diidentifikasi berdasarkan fragmentogram gabungan *m/z* 128+142+156+170+184+186+198 (Fabianska, dkk., 2013). Fragmentogram hasil analisa *m/z* 142+156+170+184 ditunjukkan pada Gambar 4.65, dengan MN (metilnaftalena), DMN (dimetilnaftalena), TMN (trimetilnaftalena), TeMN (tetrametilnaftalena).

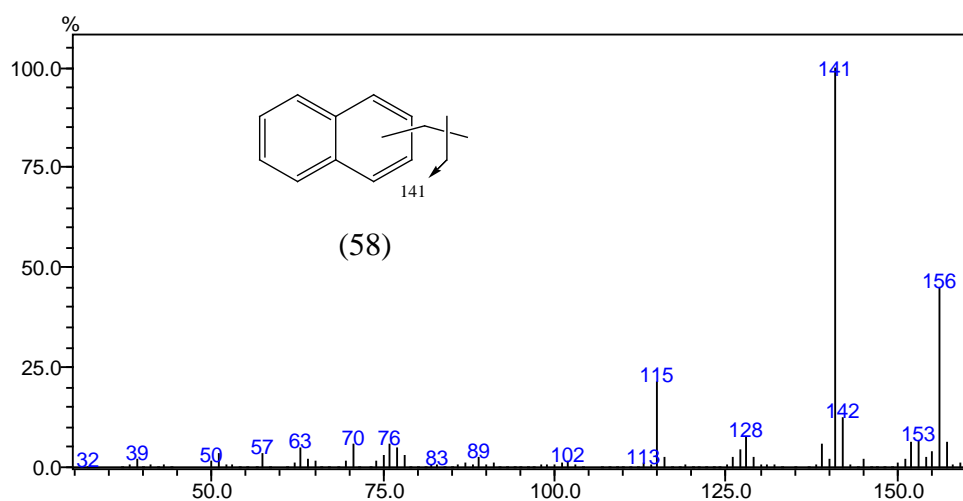


Gambar 4.65 Fragmentogram Gabungan *m/z* 142+156+170+184, Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

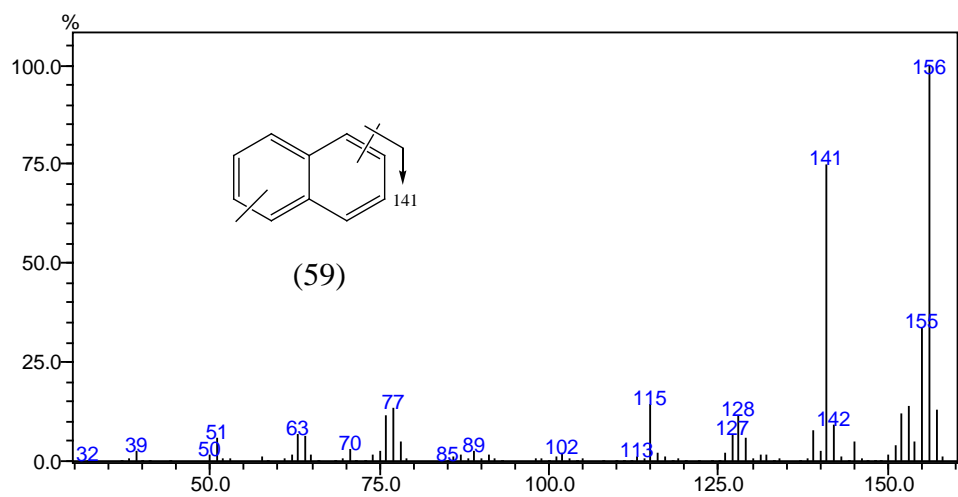
Analisa puncak-1 fragmentogram Gambar 4.65 menghasilkan spektrum massa dengan fragmen ion *m/z* 115 dan 142, yang sesuai dengan karakteristik senyawa metil naftalena yang ditunjukkan Dutta (2011). Spektrum massa dengan puncak ion molekul *m/z* 142 mengindikasikan 11 atom karbon dan 10 atom hidrogen dengan 7 derajat ketidakjenuhan. Pelepasan radikal ion *m/z* 27 (C₂H₃^{*}) menghasilkan fragmen ion *m/z* 115, sehingga dapat disimpulkan spektrum massa tersebut merupakan spektrum massa senyawa metil naftalena (57) (C₁₁H₁₀).



Gambar 4.66 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram Gambar 4.65



Gambar 4.67 Spektrum Massa Puncak-2a Fragmentogram Gambar 4.65

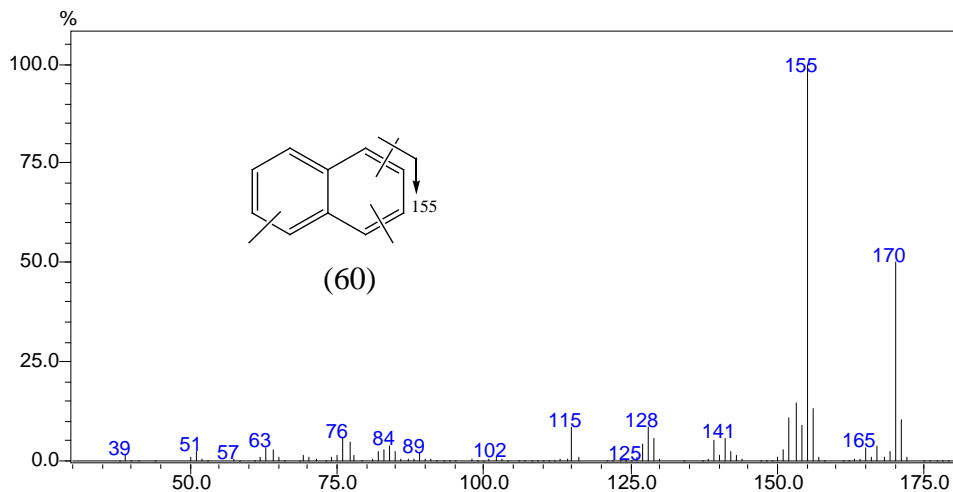


Gambar 4.68 Spektrum Massa Puncak-2b Fragmentogram Gambar 4.65

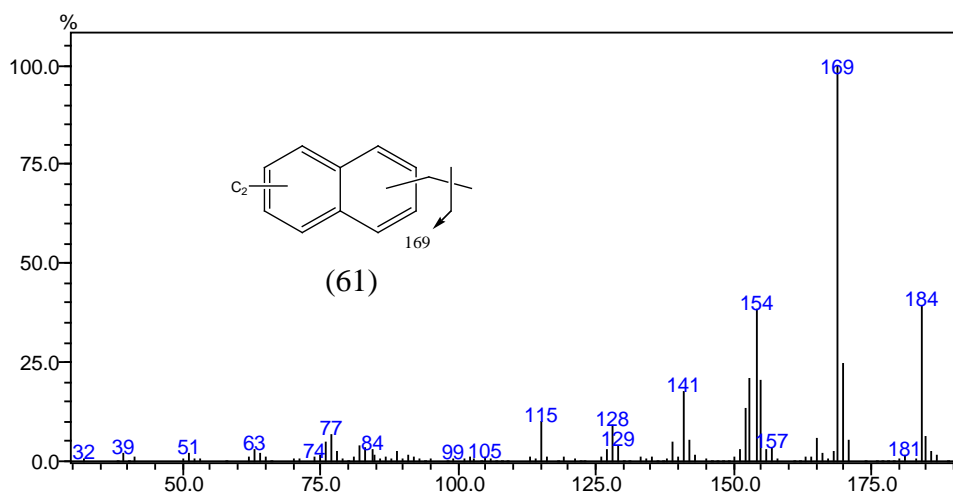
Pada analisa puncak-2a fragmentogram Gambar 4.65 menghasilkan spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.67. Spektrum massa tersebut menunjukkan puncak dasar m/z 141 dan puncak ion molekul m/z 156. Puncak dasar m/z 141 merupakan ciri khas senyawa *n*-alkil naftalena (Williams, 1995). Puncak dasar ini diperoleh dari lepasnya radikal ion m/z 15 (CH_3^*). Pelepasan radikal m/z 29 (C_2H_5^+) menghasilkan fragmen ion m/z 127. Hasil analisa menunjukkan senyawa tersebut merupakan senyawa etil naftalena (58) ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}$).

Analisa puncak-2b fragmentogram Gambar 4.65 menghasilkan spektrum massa Gambar 4.68. Spektrum massa tersebut memiliki puncak dasar dan puncak ion molekul yang sama yaitu m/z 156. Puncak ion molekul m/z 156 menunjukkan 12 jumlah atom karbon yang dimiliki senyawa tersebut. Fragmen ion m/z 141 diperoleh dari lepasnya radikal ion m/z 15 (CH_3^*). Karakteristik ion m/z 127, 141, dan 156 sebagai puncak dasar adalah ciri khas senyawa dimetil naftalena (Williams, 1995). Sehingga dapat disimpulkan puncak-2a fragmentogram Gambar 4.65 tersebut merupakan senyawa dimetil naftalena (59). Demikian pula analisa puncak-2c dan -2d fragmentogram Gambar 4.65. Ketiga puncak fragmentogram tersebut memiliki spektrum massa yang sama, yaitu puncak dasar dan puncak ion molekul m/z 156. Sehingga dapat disimpulkan ketiga puncak tersebut merupakan isomer senyawa dimetil naftalena.

Analisa puncak-3 fragmentogram Gambar 4.65 menghasilkan spektrum massa Gambar 4.69. Spektrum massa tersebut memiliki puncak dasar m/z 155. Fragmen ion m/z 155 diperoleh dari lepasnya fragmen ion m/z 15 (CH_3^+). Karakteristik ion molekul m/z 170 dan m/z 155 sebagai puncak dasar merupakan ciri khas senyawa trimetil naftalena (60) (Widodo dkk., 2009). Sehingga dapat disimpulkan puncak-3c fragmentogram tersebut merupakan senyawa trimetil naftalena. Sedangkan analisa puncak-4c fragmentogram Gambar 4.65 menghasilkan spektrum massa Gambar 4.70. Spektrum massa tersebut memiliki puncak dasar m/z 169. Fragmen ion m/z 169 diperoleh dari lepasnya radikal ion m/z 15 (CH_3^*). Karakteristik ion molekul m/z 184 dan m/z 169 sebagai puncak dasar merupakan ciri khas senyawa tetrametil naftalena (Widodo dkk., 2009). Sehingga dapat disimpulkan puncak-4 fragmentogram tersebut merupakan senyawa tetrametil naftalena (61).



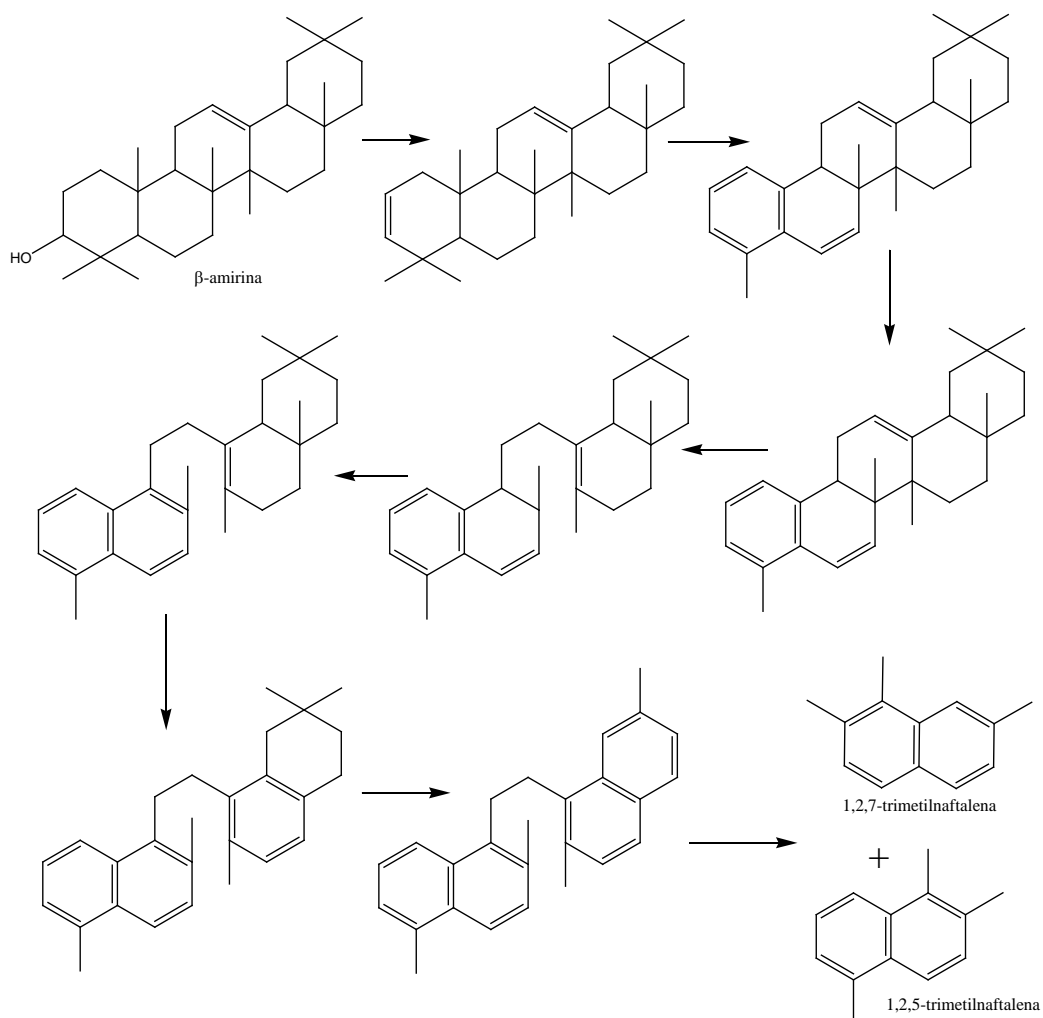
Gambar 4.69 Spektrum Massa Puncak-3c Fragmentogram Gambar 4.65



Gambar 4.70 Spektrum Massa Puncak-4c Fragmentogram Gambar 4.65

Distribusi isomer alkilnaftalena pada ekstrak bitumen suatu sedimen menunjukkan perubahan sedimen oleh kedalaman pemendaman dan peningkatan temperatur. Senyawa naftalena berasal dari dua sumber yang berbeda yaitu kadinana dan β -amirina. Penemuan naftalena dengan jumlah atom karbon 15 atau lebih, diduga berasal dari kadalena yang berasal dari prekursor kadinana. Alkil naftalen yang memiliki 15 atom karbon telah ditemukan pada banyak sedimen, batubara, dan minyak mentah dalam bentuk teraromatisasi penuh seperti kadalena (Simoneit dan Mazurek, 1982; Stefanova, dkk., 2005) dan berasal dari seskuiterpenoid dengan kadinan dan kadinol sebagai prekursor (Simoneit, dkk., 1986). Menurut Dev (1989) sumber utama seskuiterpenoida tersebut adalah

compositae, *Dipterocarpaceae* dan *Myrtaceae*, yang merupakan keluarga tanaman *angiospermae* dan beberapa *Cupressaceae* yang merupakan keluarga tanaman *gymnopermae*. Selama periode Miosen Cekungan Kutai didominasi oleh vegetasi *Dipterocarpaceae* (Prasad, 1993; Appanah dan Turnbull, 1998). Sedangkan senyawa naftalena dengan jumlah atom karbon kurang dari 15 diduga berasal dari β -amirina dari sub divisi Angiospermae, yang telah mengalami proses degradasi. Senyawa β -amirina mengalami dehidrogenasi secara bertahap dan mengalami aromatisasi pada cincin A, B, D, dan E secara berturut-turut. Proses aromatisasi pada cincin D diikuti dengan proses pemutusan cincin C, sehingga pada akhir jalur penurunan didapatkan dua senyawa trimetil naftalena (Strachan, dkk., 1988). Jalur penurunan senyawa naftalena dari β -amirina ditunjukkan pada Gambar 4.71.

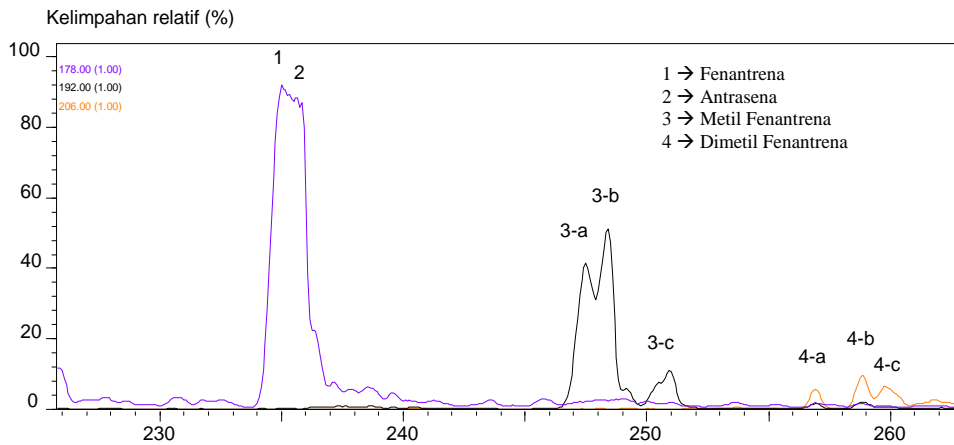


Gambar 4.71 Jalur Penurunan Senyawa Naftalena dari Prekursor β -amirina (Strachan, dkk., 1988).

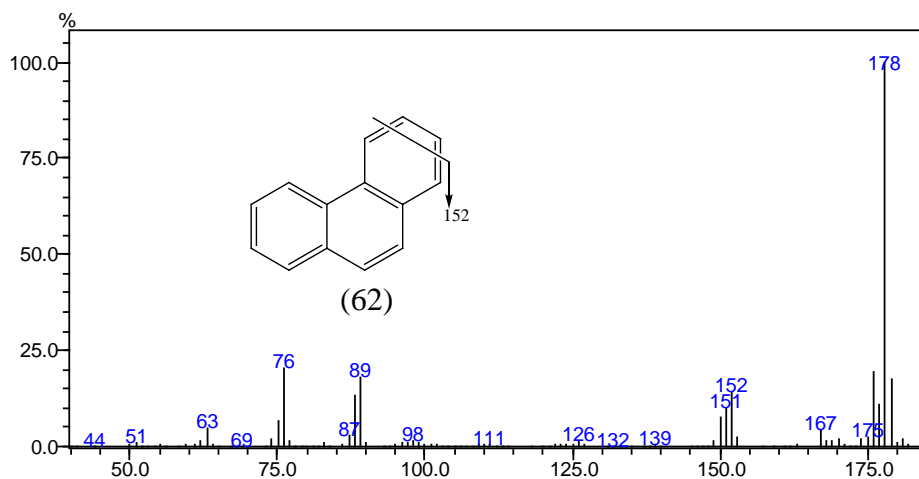
Keberadaan senyawa naftalena sebagai produk degradasi makromolekul, menunjukkan bahwa masukan organik batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan telah melewati tahap diagenesis.

4.4.3.3 Biomarka Fenantrena

Biomarka fenantrena pada batubara dapat diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 178+192+206 (Fabianska, dkk., 2013). Hasil analisa fragmentogram m/z 178+192+206 fraksi polar batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur ditampilkan pada Gambar 4.72.



Gambar 4.72 Fragmentogram m/z 178+192+206 Hidrokarbon Fraksi Polar Batubara Pit Kancil. Program Temperatur Oven 50°C (5 menit), 50°C-290°C (10°C/menit), Isotermal 290°C (25 menit).

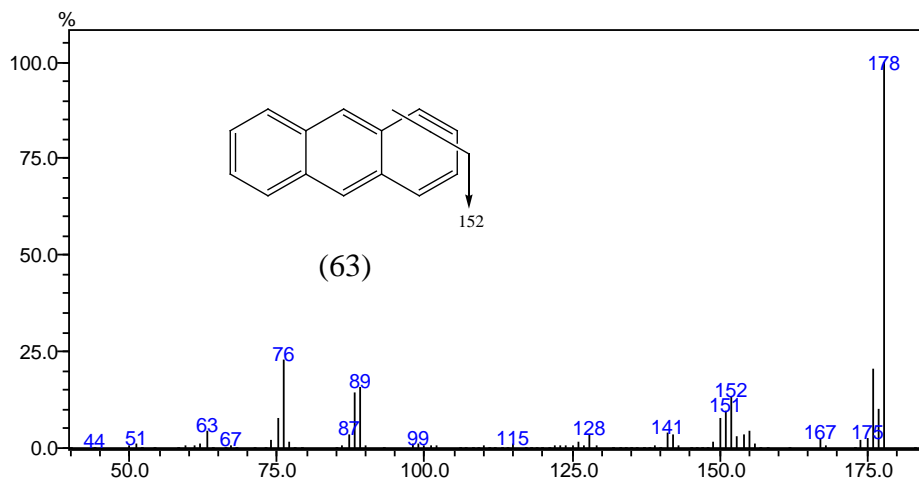


Gambar 4.73 Spektrum Massa Puncak-1 Fragmentogram m/z 178+192

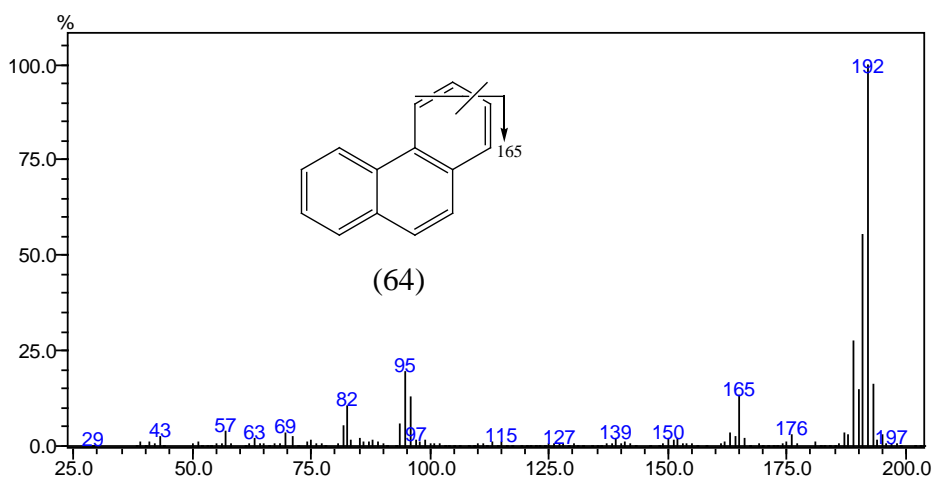
Spektrum massa hasil analisa fragmentogram tersebut diantaranya ditampilkan pada Gambar 4.73 sampai Gambar 4.75. Analisa spektrum massa puncak-1 pada Gambar 4.73, menunjukkan m/z 178 sebagai puncak dasar dan puncak ion molekulnya. Pelepasan fragmen ion m/z 26 ($C_2H_2^+$) menghasilkan fragmen ion m/z 152. Karakteristik ion m/z 152 dan 178 merupakan ciri khas senyawa fenantrena (Anyakora, dkk., 2005). Sehingga diduga senyawa dengan spektrum massa Gambar 4.73 adalah senyawa fenantrena (62) ($C_{14}H_{10}$). Interpretasi yang sama juga dilakukan pada spektrum massa puncak-2 (Gambar 4.74). Analisa spektrum massa tersebut menghasilkan fragmen ion yang serupa dengan fragmen ion yang ditunjukkan pada spektrum massa puncak-2. Ion molekuler dan puncak dasar spektrum pada m/z 178 menunjukkan bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa antrasena (63)

Analisa puncak-3b pada fragmentogram Gambar 4.72, menghasilkan spektrum massa Gambar 4.75, dengan m/z 192 sebagai puncak dasar dan puncak ion molekulnya. Pelepasan fragmen ion m/z 15 (CH_3^+) menghasilkan fragmen ion m/z 177. Pemutusan fragmen ion m/z 27 ($C_2H_3^+$) menghasilkan fragmen ion m/z 165. Analisa spektrum massa dengan fragmen ion m/z 152, 177 dan 192 menunjukkan karakteristik senyawa metil fenantrena (64), sedangkan analisa kelompok spektra puncak-4b fragmentogram Gambar 4.72, menghasilkan spektrum massa seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.76. Pada spektrum massa tersebut diketahui puncak dasar spektrum pada m/z 191, yang terbentuk dari lepasnya fragmen ion m/z 15 (CH_3^+). Identifikasi ion molekul pada m/z 202 menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa dimetil fenantrena (65).

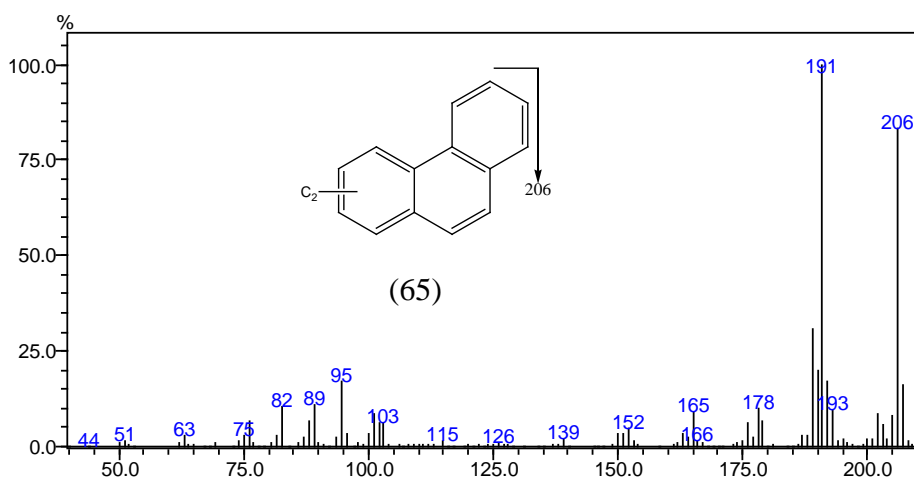
Prekursor senyawa fenantrena ditemukan pada tumbuhan tingkat tinggi pada jenis tanaman Gimnospermae (Simoneit, dkk., 1986). Pemutusan gugus metil dan proses katagenesis yang terjadi pada steran akan memungkinkan terjadinya pemutusan cincin D dan mengalami aromatisasi lebih lanjut membentuk senyawa fenantrena (Mango, 1989). Senyawa turunan fenantrena yang diturunkan dari tanaman Gimnospermae juga ditemukan pada batubara zaman Miosen di Sumatra dan Kalimantan Timur (Anggayana, dkk., 1996).



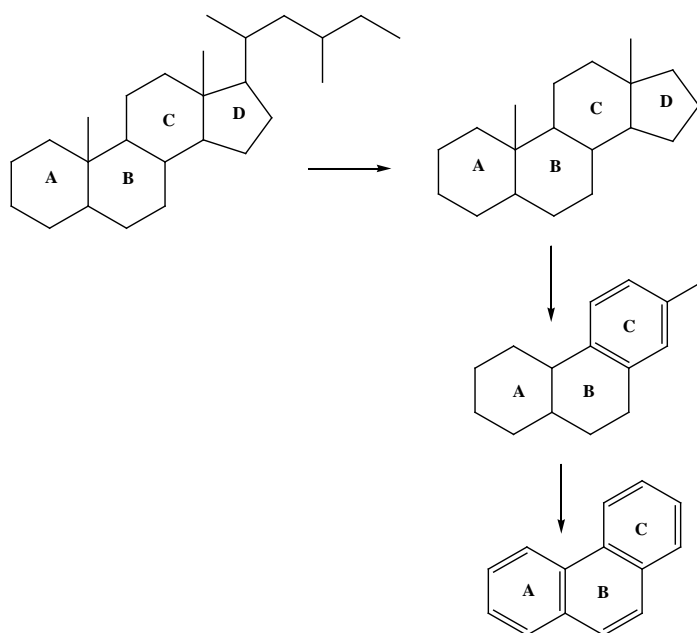
Gambar 4.74 Spektrum Massa Puncak-2 Fragmentogram m/z 178+192



Gambar 4.75 Spektrum Massa Puncak-3b Fragmentogram m/z 178+192



Gambar 4.76 Spektrum Massa Puncak-4b Fragmentogram m/z 178+192



Gambar 4.77 Pembentukan Senyawa Fenantrena dari Sterana

Keberadaan biomarka turunan fenantrena pada batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Gimnospermae pada zaman Miosen. Adanya biomarka fenantrena sebagai produk hasil degradasi senyawa makromolekul pada fraksi polar, dan bukan sebagai senyawa bebas (pada fraksi alifatik maupun aromatik), menunjukkan bahwa batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur telah melewati tahap diagenesis. Hal ini diperkuat dengan tidak adanya senyawa sterana pada fraksi alifatik. Adanya senyawa diasterena, yang merupakan produk hasil transformasi diagenetik senyawa sterana juga turut memperkuat indikasi bahwa batubara Pit Kancil telah melewati tahap diagenesis.

4.5 Aspek Geokimia Organik

Analisa biomarka yang dilakukan pada masing-masing fraksi batubara pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur diperoleh kandungan biomarka batubara serta keterkaitan tinjauan geokimia organiknya seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Kandungan Biomarka batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur serta Tinjauan Geokimia Organiknya

Str. ^a	Senyawa	RM ^b	BM ^c	PD ^d	Ref. ^e	Tinjauan Geokimia Organik
Fraksi Alifatik						
Asiklik alkana						
(15) (16) (17)	<i>n</i> -alkana C ₁₅ -C ₃₅	C _n H _{2n+2}	-	57	Peters dan Moldowan, 1993; Romero-Sarmiento, dkk., 2011	masuk organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tissot dan Walte, 1984) Kelimpahan maksimum C ₃₁ , dominasi jumlah atom ganjil terhadap genap mengindikasikan masuk organik dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi (Wang dan Simoneit, 1990)
(18) (19) (20)	isoprenoide C ₁₆ , C ₁₉ , C ₂₀	C _n H _{2n+2}	-	57		asiklik reguler menunjukkan organisme fototropik sebagai konstituen masuk organik (Brooks, dkk., 1969) nilai <i>Pr/Ph</i> > 1, indikasi lingkungan pemendaman batubara bersifat oksik (Didyk, dkk., 1978)
Seskuiterpenoida						
(21)	ionena	C ₁₃ H ₁₈	174	159	Achari, dkk., 1973	produk degradasi dan siklisasi karotenoida tumbuhan tingkat tinggi (Achari, dkk., 1973).
(22)	tetrametil tetralina	C ₁₄ H ₂₀	188	173	Wang dan Simoneit, 1990	produk degradasi transformasi pentasiklik triterpenoida yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Hayats, 1990)
(23)	metil ionena	C ₁₄ H ₂₀	188	173	Dutta, 2011	
(24)	pentametil indana	C ₁₄ H ₂₀			Wang dan Simoneit, 1990	
(26)	salinana	C ₁₅ H ₂₈			Moshonas dan Lund, 1970	produk depolimerisasi senyawa polikadinana (van Aarsen, dkk., 1990)
(25)	kadinana	C ₁₅ H ₂₈				
(27)	5,6,7,8-tetrahidro kadalena	C ₁₅ H ₂₂	202	187	Simoneit dan Mazurek, 1982	produk oksidasi reduksi kadinana dan kadinol (Simoneit, 2004).
(28)	kalamenena	C ₁₅ H ₂₂	202	159	Simoneit dan Mazurek, 1982	keduanya merupakan konstituen tumbuhan Angiospermae, famili <i>Dipterocarpaceae</i>
(29)	norkadalena	C ₁₄ H ₁₆	184	169	-	
(30)	kadalena	C ₁₅ H ₂₈	198	183	Dutta, 2011	
Alkilsilena						
(31)	heptilsilena	C ₁₅ H ₂₄	204	119	Wang dan Simoneit, 1990	berasal dari prekursor karotenoida seperti karoten pada tanaman dan mikroorganisme famili <i>Chlorobiaceae</i> (Summons dan Powel, 1987)
Sesterterpenoida						
(32)	de-A-triterpenoida	C ₁₅ H ₂₈	330	95	Woolhouse, dkk., 1992)	produk dari proses fotokimia dan/atau mikrobial dibawah kondisi oksidatif dengan lepasnya cincin A dari triterpenoida pentasiklik 3-beroksigen, yaitu α dan β-amirina (Trendel, dkk., 1989)
Steroida						
(33)	24-etil diakolest-13(17)-ena	C ₂₉ H ₅₀	398	257	Wang dan Simoneit, 1990	berasal dari tumbuhan tingkat tinggi maupun rendah (Chaffee, dkk., 1986). merupakan isomer dari hasil transformasi diagenetik senyawa sterena oleh katalis mineral clay pada tahap diagenesis (Wang dan Simoneit, 1990)

Triterpenoida						
(34)	Olean-13(18)-ena	C ₃₀ H ₅₀	410	109	Budzikiewicz, dkk., 1963	berasal dari prekursor β-amirin, konstituen tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae famili <i>Dipterocarpaceae</i>
(35)	Olean-12(13)-ena	C ₃₀ H ₅₀	410	218	Karliner dan Djerassi, 1966	
(36)	Olean-18-ena	C ₃₀ H ₅₀	410	204	Budzikiewicz, dkk., 1963	
(37)	Urs-12-ena	C ₃₀ H ₅₀	410	218	Karliner dan Djerassi, 1966	berasal dari prekursor α-amirin, konstituen tumbuhan tingkat tinggi Gimnospermae
(38)	17β(H),21α(H)-norhopana	C ₂₉ H ₅₀	410	177	Philp, 1985	C ₂₉ & C ₃₀ berasal dari biohopanoida diplopten dan diplopterol C ₃₁ berasal dari bakteriohopanetetrol yang terdapat pada membran bakteri prokariotik (Peters dan Moldowan, 1993) konfigurasi β menunjukkan batubara tergolong batubara muda (<i>immature</i>) (Seifert dan Moldowan, 1980)
(39)	17β(H),21α(H)-hopana	C ₃₀ H ₅₂	412	95	Philp, 1985	
(40)	17β(H),21α(H)-homohopana	C ₃₁ H ₅₄	426	205	Philp, 1985	
(41)/ (42)	dinoroleana-1,3,5(10)-triena/ dinorursa-1,3,5(10)-triena	C ₂₈ H ₄₀	378	145	Hazai, dkk., 1989	
(44)	diaromatik pentasiklik triterpenoida	C ₂₈ H ₃₈	374	195	Wang dan Simoneit, 1991	dari prekursor α atau β-amirina, yang merupakan konstituen tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Chaffee dan John, 1983)
(43)	24,25-dinorarbora-1,3,5,7,9-pentaena	C ₂₈ H ₃₈	374	207	Hauke, dkk., 1992	proses aromatisasi berlangsung oleh aktivitas mikroba atau katalisis mineral selama tahap diagenesis (Wakeham, dkk., 1980)
(45)	triaromatik 8, 14-secooleanana	C ₂₇ H ₃₂	356	169	Chaffee, dkk., 1984	Batubara berumur Miosen (Widodo, dkk., 2009)
(46)	2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena	C ₂₆ H ₃₀	342	342	Chaffee dan John, 1983	
(47)	2,3,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena	C ₂₆ H ₃₀	342	257	Hazai, dkk., 1989	
(48)	1,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena	C ₂₄ H ₂₂	310	295	Hazai, dkk., 1989	
(49)	2,2-dimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena	C ₂₄ H ₂₂	310	254	Hazai, dkk., 1989	
(50)	1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena	C ₂₅ H ₂₄	324	309	Hazai, dkk., 1989	
(51)	2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena	C ₂₅ H ₂₄	324	268	Hazai, dkk., 1989	
Fraksi Aromatik						
(52)	β-Amiron	C ₃₀ H ₄₈ O	424	218	Karliner dan Djerassi, 1966	dari prekursor α atau β-amirina, yang merupakan konstituen tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Moldowan, dkk., 1994; Nytoft, dkk., 2002) Oksidasi dari amirina menjadi amirenon dalam sedimen di bawah kondisi diagenesis oksik (Simoneit, dkk., 2003).
(53)	α-Amiron	C ₃₀ H ₄₈ O	424	218	Karliner dan Djerassi, 1966	
(54)	Friedelina	C ₃₀ H ₅₀ O	426	69	Budzikiewicz, dkk., 1963	diturunkan dari senyawa prekursor fridelana, dan merupakan senyawa yang ada pada setiap kutikula tanaman (Duarte, dkk., 2009) menunjukkan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi di lingkungan tropis (Abu bakar, 2011)

Fraksi Polar						
(55) (56)	n-alkana C ₁₃ -C ₂₅	-	-	-	-	konstituen kutin penyusun senyawa makromolekul (Kollatukudy, 1980) kontribusi materi tumbuhan tingkat tinggi pada masukan organik batubara
(57)	metil naftalena	C ₁₁ H ₁₀	142	142	Dutta, 2011	berasal dari prekursor β-amirina, yang merupakan konstituen tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Strachan, dkk., 1988)
(58)	etil naftalena	C ₁₂ H ₁₂	156	141	Williams, 1995	
(59)	dimetil naftalena	C ₁₂ H ₁₂	156	156	Williams, 1995	
(60)	trimetil naftalena	C ₁₃ H ₁₄	170	155	Widodo, dkk., 2009	
(61)	tetrametil naftalena	C ₁₄ H ₁₆	184	169	Widodo, dkk., 2009	
(62)	fenantreana	C ₁₄ H ₁₀	178	178	Fabianska, dkk., 2013	masukan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Gimnospermae (Simoneit, dkk., 1986) berasal dari senyawa sterana yang telah mengalami pemutusan cincin D dan aromatisasi lebih lanjut pada tahap diagenesis. indikasi bahwa batubara telah melewati tahap diagenesis
(63)	antrasena	C ₁₄ H ₁₀	178	178		
(64)	metil fenantrena	C ₁₅ H ₁₂	192	192		
(65)	dimetil fenantrena	C ₁₆ H ₁₄	206	191		
Keterangan: ^a struktur senyawa, ^b rumus molekul, ^c berat molekul senyawa, ^d puncak dasar spektrum massa senyawa, ^e referensi senyawa						

Analisa kandungan biomarka pada Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur, dapat memberikan informasi diantaranya sumber masukan organik, lingkungan pengendapan purba, serta tingkat kematangan batubara. Analisa kandungan biomarka batubara menunjukkan kontribusi sumber bahan organik batubara Sangatta, Kalimantan Timur berasal dari tumbuhan daratan tingkat tinggi Angiospermae serta bakteri sebagai konstituen minor.

Lingkungan pengendapan batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur diperkirakan berada pada kondisi oksik dengan adanya aktifitas mikroba pada proses pemendamannya. Analisa biomarka juga menunjukkan batubara Pit Kancil merupakan batubara yang berumur Miosen. Hal ini diperkuat dengan lokasi geologi batubara yang berada pada formasi Balikpapan, dimana formasi Balikpapan merupakan formasi yang berumur Miosen tengah hingga Miosen akhir.

Nilai kandungan kalor batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur berdasarkan data PT. KPC, yaitu sebesar 6.082 kkal/kg, yang berdasarkan klasifikasi Nugroho (2006), batubara dengan nilai kalor tersebut merupakan jenis batubara *high rank*, namun analisa kandungan biomarka batubara menunjukkan

bahwa batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur merupakan jenis batubara yang kurang matang (*immature*). Informasi kematangan tersebut juga didukung oleh nilai kandungan proksimat batubara, yang ditunjukkan pada Tabel 4.3. Informasi dari analisa proksimat menunjukkan bahwa batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur memiliki kandungan air dan *volatile matter* yang relatif tinggi, namun kandungan karbon yang rendah. Kondisi seperti ini dapat dikatakan bahwa batubara tersebut merupakan batubara muda dan digolongkan sebagai batubara jenis sub-bituminus (Singh, dkk., 2010).

Tabel 4.3 Analisa Proksimat Batubara Pit Kancil KPC Sangatta, Kalimantan Timur

Analisa Proksimat	Kandungan dalam Batubara (%)	Standart ASTM Batubara Sub-bituminus
Air	16.28	11.7-23.4
Abu	1.56	
Material mudah menguap	37.09	38-47
Kandungan karbon	45.08	< 66

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Analisa karakter biomarka hidrokarbon batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur diperoleh senyawa biomarka diantaranya: kelompok senyawa asiklik alkana antara lain: n-alkana C₁₅ – C₃₅; isoprenoida C₁₆, C₁₉ (pristan) dan C₂₀ (fitan); kelompok senyawa seskuiterpenoida antara lain: ionena, tetrametiltetralina, metilionena, pentametilindana, salinana, kadinana, tetrahidrokadalena, kalamenena, norkadalena serta kadalena, heptilsilena; kelompok senyawa sesterterpenoida, yaitu: de-A-triterpenoida; kelompok senyawa steroida, yaitu: 24-etildiakolest-13(17)-ena; triterpenoida kelompok oleana, yaitu: olean-13(18)ena, olean-12(13)ena, olean-18-ena, dan urs-12-ena; triterpenoida kelompok hopanoida 17β(H), 21α(H)-norhopana, 17β(H),21α(H)-hopana, dan 17β(H),21α(H)-homohopana; biomarka triterpenoida pentasiklik mono-, di-, tri- dan tetraaromatik turunan α- dan β-Amirina; kelompok senyawa triterpenoida pentasiklik keton, meliputi: β-Amirenon, α-Amirenon, fridelina; biomarka metil-, etil-, dimetil-, trimetil-, tetrametil naftalena; kelompok biomarka antrasena, fenantrena, metil- dan dimetil fenantrena.

Analisa biomarka batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur memberikan informasi bahan batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur merupakan jenis batubara yang masih muda berumur Miosen dengan masukan organik batubara berasal dari tumbuhan daratan tingkat tinggi Angiospermae famili *Dipterocarpaceae*, dengan melibatkan aktifitas mikroba pada proses pembedaman batubara pada kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik.

5.2 Saran

Analisa karakter batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur menunjukkan tingkat kematangan batubara yang relatif masih rendah meskipun memiliki nilai kalori yang tergolong *high rank*, sehingga perlu pemilihan program dan metode diversifikasi yang tepat, agar pemanfaatan batubara maksimal sesuai dengan karakter batubara tersebut.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Achari, R.G., Shaw, G., Holleyhead, R., (1973), "Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of sporopollenins derived from some pollen exines, a spore coal and the Green River shale. *Chemical Geology*, 12, 229–234.
- Amijaya, H., dan Littke, R., (2006), "Properties of thermally metamorphosed coal from Tanjung Enim area, South Sumatra Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals", *Coal Geology*, 66, 271–295.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J. Dan Littke, R., (2006), "Organic geochemistry of the lower Suban coal seam south Sumatra basin, Indonesia, paleoecological and thermal metamorphism implications", *International Journal of Coal Geology*, 37, 261-279.
- Angela, J., Hans, H. R dan Walter, M., (1990), "Chemical structural units of macromolecular coal components", *Organic Geochemistry*, 16, 917 – 929.
- Anggayana, K., (1996), "Mikroskopische und organisch-geochemische Untersuchungen an Kohlen aus Indonesien ein Beitrag zur Genese und Fazies verschiedener Kohlenbecken", *Dissertation. RWTH Aachen, Germany*, 224.
- Appanah, S., Turnbull, J.M., 1998. *A review of Dipterocarps taxonomy ecology and silviculture*. Center for International Forestry Research, Bogor, Indonesia. p. 223.
- Azevedo, D. A., Aquino, N. F. R., Simoneit, B. R. T., Pinto, A. C., (1992), "Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite". *OrganicGeochemistry* 18, 9-16
- Baset, Z.H., Pancirov, R.J., dan Ashe, T.R. (1980), "Organic Compounds in Coal: Structure and Origins", dalam *Advances in Organic Geochemistry*, eds. Douglas, A. G., dan Maxwell, J. R., Pergamon, Oxford, USA., 619-630.
- Bechtel, A., Markic, M., Sachsenhofer, R.F., Jelen, B., Gratzer, R., Lücke, A., Püttmann, W., (2004), "Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia)". *Coal Geology* 57, 23–48.
- Bendoraitis, J.G., (1974), "Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum–aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes". In: Tissot, B., Bierner, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry* 1973. Editions Technip, Paris, pp. 209– 224.
- Brock, J.J., dan Summons, R.E., (2004), "Sedimentary hydrocarbon biomarker for life", *Treatise on Geochemistry*, 8, 63 – 115.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., (2003), "A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4321–4335.

- Brooks, J.D., Smith, J.W., (1969), "The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas: II. Coalification and the formation of oil and gas in the Gipsland Basin", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1183-1194.
- Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A., (2002), "Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: origin of organic matter".
- Chaffee, A. L., Fookes, C. J. R., (1988), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian Coals-III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy". *Organic Geochemistry* 12, 261-271
- Chaffee, A., Strachan, M.G., Johns, R.B., (1984), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal". *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2037–2043.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B., Schweighardt, F.K. (1986) "Biological markers extractable from coal". In: John, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*, Elsevier, Amsterdam, pp. 311–345.
- Chaffee, A.L., Johns, R.B., (1983), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetra-aromatic components of Victorian brown coal". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141–2155. 216
- Chaffee, Alan L. dan Fookes, Christopher J. R., (1989), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Org. Geochem.*, 12, hal. 261-271
- Chandrayani, L., (2009), "Karakterisasi Biomarka Batubara High Rank Samarinda Kalimantan Timur", Tesis, Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Chang, H. J. K., Nishioka, M., Bartle, K. D., Wise, S. A., Bayona, J. M., Markiden, K. E., Lee, M. L., (1988), "Identification and comparison of low-molecular weight neutral constituents in two different coal extract", *Fuel*, 67, 45-57.
- Coolen, M.J., Talbot, H.M., Abbas., B.A., Ward, C., Schouten, S, Volkman, J.K. & Damste, J.S.S. (2008), "Sources for sedimentary bacteriohopanepolyols as revealed by rDNA stratigraphy". *Environmental Microbiology*, 10, 1783-1803.
- Darman, H. Dan Sidi, F.H., (2000). *An Outline Of The Geology Of Indonesia*. Indonesia Association of Geologist, Jakarta, p.69.
- Day, R. A. Jr., dan Underwood, A. L., (1989), *Analisis Kimia Kuantitatif*. Edisi Kelima, Erlangga, Jakarta, hal. 542-550

- de las Heras, F. X., Grimalt, J. O., Albaiges, J., (1991), "Novel c-ring cleaved triterpenoid-derived aromatic hydrocarbons in tertiary brown coals". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3379–385
- de Rosa, M., dkk. (1971), "Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium". *Chem Commun*, 1334
- Degens, E. T., (1970), "Biogeochemistry of stable carbon isotopes". In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Eds.), *Organic Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 304–329.
- Dehmer, J., (1993), "Petrology and organic geochemistry of peat samples from a raised bog in Kalimantan (Borneo)", *Organic Geochemistry*, 20, 349-362.
- Dev, S., (1989), "Terpenoids". In: Rowe, J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants I*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 691–807.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. I., Brassell, S. C. dan Eglinton, G., (1978), "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, 272, hal. 216-222
- Diessel, C. F. K., (1992), "Coal-bearing Depositional Systems": Springer-Verlag, New York, Berlin, 721pp.
- Dong, J.-Z., Katoh, Takashi., Itoh, Hironori, Ouchi, Koji., (1987), "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, 272, 216-222
- Dong, J.Z., Vorkink, W.P. & Lee, M.I. (1993), "Origin of long chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 837-849
- Duarte, L.P., de Miranda, R.R.S., Rodrigues, S.B.V., de Fátima Silva, G.D., Filho, S.A.V., Knupp, V.F., (2009). "Stereochemistry of 16a-hydroxyfriedelin and 3-oxo-16-methylfriedel-16-ene established by 2D NMR spectroscopy". *Molecules* 14, 598–607.
- Durand, B. (2003), "A History of organic geochemistry", *Oil & Gas Science and Technology*, 58, No.2, 203-231.
- Dutta, S., Mathews, P.R., Singh, B.D., Tripathi, S.M., Singh, A., Saraswati, P.K., Banerjee, S., Mann, U., (2011). "Petrology, palynology and organic geochemistry of Eocene lignite of Matanomadh, Kutch Basin, western India: implications to depositional environment and hydrocarbon source potential", *International Journal of Coal Geology*, 85, 91–102.
- Eglinton, G., & Hamilton, R.J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322–1335.
- Erbacher, J., Mosher, D. C., Malone, M. J. (2004), "Molecular biogeochemistry of cretaceous black shales from the demerara rise: preeliminary shipboard

results from sites 1257 and 1258, leg 207". *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, 207, 1-22

- Fabiańska, M. J., dan Kurkiewicz, S., (2013), "Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)", *International Journal of Coal Geology*, 107, 24–44.
- Filley, T. R., Freeman, K. H., Wilkin, R. T. dan Hatcher, P. G., (2001), "Biogeochemical controls on reaction of sedimentary organic matter and aqueous sulfides in Holocene sediments of Mud Lake, Florida", *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 66, 937-954.
- Forster, A., Sturt, H. dan Meyers, P. A., (2004), "Molecular biochemistry of cretaceous black shale from the Demarara rise: preliminary shipboard result from site 1257 and 1258, leg 207"., *Proceeding of the ocean drilling initial report 207*.Erbacher.J dkk. (Eds.), hal 1-22
- Gallegos, E.J. (1981), "Alkylbenzenes derived from carotenes in coal by GC/MC", *Journal Chromatography Society*, 19, 177-182.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., & Oro, J. (1970), "Hydrocarbons of geochemical significance in Microscopic Algae", *Phytochemistry*, 9, 603-612.
- Hauke, V., Eraff, R., Wehrung, P., Trendel, J. M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, J. K., Peakman, T. M., (1992), "Novel Triterpene-derived Hydrocarbons of arborane/fernane series in sediment part I", *Tetrahedron* 48, 3915-3924
- Hayatsu, R., McBeth, R. L., Neill, P. H., Xia, Y. dan Winans, R. E., (1990), "Terpenoid biomarkers in argonne premium coal samples and their role during coalification", *Energy and Fuel*, 4, 456-463.
- Hazai, I., Alexander, G., Essiger, B. dan Szekely, T., (1988), "Identification of Aliphatic Biological Markers in Brown Coal", *Fuel*, 67, hal. 897-904
- Heidy, M. E, Van Kaams, P., (1995), "Occurrence of two novel benzothiophene hopanoid families in sediments", *Organic Geochemistry*, 23, 607 – 616.
- Hoffmann, C.F., Mackenzie, A.S., Lewis, C.A., Maxwell, J.R., Oudin, J.L., Durand, B.,Vandenbroucke, M., (1984), "A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam delta, Kalimantan, Indonesia", *Chemical Geology*, 42, 1–23.
- Izart, A., Sachsenhofer, R. F., Privalov, V. A., Elie, M., Panova, E. A., Antsiferov, V. A., Alsaab, D., Rainer, T., Sotirov, A., Zdravkov, A. dan Zhykalyak, M. V., (2005), "Stratigraphic distribution of maceral and biomarkers in the Donets Basin: Implication for Paleocology, Paleoclimatology and eustacy". *Coal Geology*.

- Jaffé, R., Cabrera, A., Hajje, N., Cerbajal-Chitty, H., (1996), "Organic biogeochemistry of a hypereutrophic tropical, freshwater lake – Part 1: particle associated and dissolved lipids". *Org. Geochem.* 25, 227–240.
- Jauhary, Muhamad, (2007), "Potensi Industri Pengolahan Batubara Cair", *Economic Review*, 208, 1-7
- Jenisch, A., Richnow, H. H, Michaelis, W., (1990), "Chemical structural units of macromolecular coal components", *Organic Geochemistry*, 16, 917-929.
- Kalkreuth, W., Keuser, C., Fowler, M., Li, M., McIntyre, D., Püttmann, W., Richardson, R., (1998), "The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada". *Organic Geochemistry*, 29, 799–809.
- Kementerian Koordinator Bidang Perekonomian, (2011), *Masterplan Percepatan dan Perluasan Pembangunan Ekonomi Indonesia; Cet.1*, Kementerian Koordinator Bidang Perekonomian, Jakarta.
- Killops, S. D. dan Killops, V. J., (2005), *Introduction to Organik Geochemistry*, 2nd edition, Blackwell, United Kingdom.
- Koster, J., Volkman, J.K., Rullkotter, J., Scholz-Boottcher, B.M., Rethmeir, J., & Fischer, U. (1999), "Mono-, di-, and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *calotrix scopulorum*", *Organic Geochemistry*, 30, 1367-1379.
- Kuypers, M. M., Blokker, P., Hopmans, E. C., Kinkel, H., Pancost, R. D., Schouten, S., Jaap, S., Sinninghe, J. S., (2002), "Archaeal Reamins Dominate Marine Organic Matter from the Early Albian Oceanic Anoxic Event 1b", *Paleogeography, Palaeoclimatology, and Palaeoecology*, Chapter 7.
- Kvenvolden, K. E., dan Hayes, J. M., (1967), "Solvent Purification Procedures Used in Organic Geochemistry Laboratories", *Ames Research Centre Moffett Field*, NASA, Washington D.C
- Mc Duffee, K. E., Eglinton, T. I., Sessions, A. L., Sylva, S., Wagner, T. dan Hayes, J. M., (2004). "Rapid analysis of ^{13}C in plant-wax n-alkanes for reconstruction of terrestrial vegetation signals from aquatic sediments"
- Meier, R., Schwarzbaeuer, J., Weniger, P., Strauß, H. dan Littke, R., (2005), "Compound specific carbon isotop analysis on biomarker of Late Palaeozoic coals", dalam *Organic Geochemistry Challenges for the 21st Century*, 1, Gonzalez_Vila, dkk., (Eds), 22nd IMOG Seville, hal. 564
- Meta, S. B., (2011), *Geologi dan Pengaruh Lingkungan Pengendapan Terhadap Ketebalan Lapisan Batubara, di Formasi Balikpapan, Desa Tepok, Kecamatan Loa Janan, Kabupaten Kutai, Kartanegara, Kalimantan Timur*, Skripsi, Universitas Pembangunan Nasional Veteran, Yogyakarta.

- Michaelis, W., Rchnow, H. H., Jenisch, A., Schulze, T., Mycke, B., 1990. Structural Inferences from Organic Geochemical Coal Studies” dalam Facets of Modern Biogeochemistry-Festschrift fr E. T. Degens, Ittekot, V., dkk (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 388-399
- Miller, B.G., (2005), *Coal Energy Systems*, Elsevier Academic Press, California, USA.
- Mills j. S., White R. & Gough I. J. (1984). "The chemical composition of baltic amber". *Chemical Geology*, 47, 15–39.
- Moldowan, J.M., Dahl, J., Huizinga, J.B., Fago, F.J., Hikey, L.J., Peakmen, T.M., Tylor, D.W., (1994), "The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms". *Science* 265, 768–771.
- Montgomery, CW., (1987), *Physical Geology*, Wm. C. Brown Publisher, Dubuque, Iowa
- Muri, G., Wakeham, S. G., Pease, T.K. dan Faganelli, J., (2004), "Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from lake planina, a remote mountain lake in nw slovenia, *Organic Geochemistry*, 35, 1083-1093.
- Noble, R. A., Wu, C. H., Atkinson, C. D., (1991). "Petroleum generation and migration from Talang Akar coals and shales offshore N.W. Java, Indonesia", *Organic Geochemistry*, 17, 363-374.
- Nugroho, H., (2006), “Apakah program percepatan pembangunan PLTU menjadi momentum perbaikan infrastruktur transportasi batubara di Tanah Air? Tinjauan terhadap infrastruktur transportasi batubara di Kalimantan”, Perencanaan Pembangunan, Edisi 03, Th XI, Maret-Juni.
- Nytoft, H.P., Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G., Fowler, M.G., (2002). Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous–Tertiary oils and sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1225–1240.
- Ohkouchi, N., Kawamura, K., dan Taira, A. (1997), “Molecular Palaeoclimatology: Reconstruction of Climate Variabilities in the Late Quarternary”, *Organic Geochemistry*, 27, 173-183.
- Olivella, M. A., Gorchis, R. dan de las Heras. F. X. C., 2005. Origin and distribution of biomarker in the Utrilas coal basin, dalam: *Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century* 1. Gonzales-vila, dkk. (Eds.), 22nd IMOG, Sevilla, hal. 568
- Pedentchouk, N., Freeman, K.H., Harrish, N.B., Clifford, D.J., Grice, K. (2004). Source of alkylbenzenes in lower cretaceous lacustrine source rocks, west african roft basin. *Elsevier Science Ltd*, 35, 33-45.

- Peters, K. E & Moldowan, S. M. (1993). *The biomarkers guide interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediment*. Prentice Hall, Inc., New Jersey
- Petrov, A., Vorobieva, N. S. dan Zemsikova, Z. K., (1985), "Sterenes and triterpenes in brown coals", *Org. Geochemistry*, 8(4), 269-273
- Philp, R. P., (1985), *Fossil fuel biomarkers, Application and spectra*, Elsevier Science Publisher, New York
- Prasad, M., (1993), "Siwalik (Middle Miocene) woods from the Kalagarh area in the Himalayan foot hills and their bearing on palaeoclimate and phytogeography", *Review of Paleobotany and Palynology* 76, 49–82.
- Rahmad, B., Anggayana, K., Notosiswoyo, S., Widodo, S., dan Widayati, A. G., (2013), "Occurrence of long-chain n-alkanes in Muara Wahau Coal, Upper Kutai Basin, Indonesia", *Procedia Earth and Planetary Science, International Symposium on Earth Science and Technology, CINEST 20126*, 38 – 41.
- Santoso, B., dan Daulay, B., (2009), "Geologic and petrographic aspects for coal exploration in Sangatta-East Kalimantan", *Indonesian Mining Journal*, 12, No. 13, 10-22.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., Meier, R., dan Strauss, Harald, (2013). Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals. *Coal Geology*, 107, 127–140.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R.B. (Ed.), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, pp. 261–290.
- Silva, M. B., Kalkreuth, W., (2005), "Petrological and Geochemical Characterization of Candiota coal seams, Brazil – Implication for Coal Facies Interpretations and Coal Rank". *Coal Geology*, 64, 217 - 238
- Simoneit, B.R.T., (1986), "Cyclic terpenoids of the geosphere". In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, pp. 43–99.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A., (1982), "Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural Western United States. *Atmos. Environ.* 16, 2139–2159.
- Simoneit, B.R.T., Otto, A., Wilde, V., (2003), "Novel phenolic biomarker triterpenoids of fossil laticifers in Eocene brown coal from Geiseltal, Germany". *Org. Geochem.* 34, 121–129.
- Simoneit, R.B.T (1986), "Diterpenoid compound and other lipid in deep-sea sediment and their geochemical significance", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 463-476.

- Singh, Prakash K., Singh, M.P., Singh, A.K., dan Arora, Mukesh, (2010). "Petrographic characteristics of coal from the Lati Formation, Tarakan basin, East Kalimantan, Indonesia", *International Journal of Coal Geology*, 81, 109–116.
- Singh, R. K., Alexander, R., dan Kagi, R. I., (1994), "Identification and Occurrence of Norcadalenes and Related Compounds In Crude Oils Sediments", *Organic Geochemistry*, **21**, No.3/4, 249-256
- Sosrowidjojo, I. B., Murray, A. P., Alexander, R., Kagi, R. I., Summons, R. E. (1996). "Bicadinanes and related compounds as maturity indicators for oils and sediments" *Organic Geochemistry*,
- Starchan, Michael, G., Alexander, R., dan Kagi, R.I., (1988), "A Comparison of selected biological marker compounds in some natural and synthetic liquid fuel". *GPO Box U1987*, Perth 6001, Western Australia.
- Stefanova, M., Markovab, K., Marinova, S., Simoneit, B. R. T., (2005), "Molecular indicators for coal-forming vegetation of the Miocene Chukurovo lignite Bulgaria", *Fuel*, 84, 1830–1838.
- Stefanova, M., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T., 2002. "Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria", *Organic Geochemistry*, 33, 1079–1091.
- Stout, S. A., (1992), "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary angiospermae Lignite", *Organic Geochemistry*, 18 (1), 51 – 66
- Sukandarrumidi. (1995). *Batubara dan Gambut*. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Summons, R.E. & Powell, T.G. (1987). Identifications of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 557-566.
- Sun, Y., Puttmann, W., Kalkereuth, W. dan Horsfield. B., 2002. Petrologic and geochemical characteristic of seams 9-3 and seams 2, Xingtai coalfield, Northern China. *International Journal of Coal Geology* 36, hal. 793-800
- Teichmuller, M., (1989), "The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology", *Coal Geology*, 12, 1-87.
- Tissot, B. P & D. H. Welte. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag. Berlin
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J. dan Simoneit, B. R. T., (2003), "Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope composition in coals from Liaohe Basin, China", *Organic Geochemistry*, 34, 1615-1625
- van Aarssen, B. G. K., Cox, H. C., Hoogendoorn, P., de Leeuw, J. W., (1990), "A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia", *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 54, 3021 – 3031.

- van Aarssen, B. G. K., de Leeuw, J. W., Collison, M., Boon, J. J., Goth, K., (1994), "Occurrence of polycadinen in fossil and recent resins", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 223-229.
- van Aarssen, B. G. K., Hessels, J. K. C., Abbink, O. A., de Leeuw, J. W., (1992), "The occurrence of polycyclic sesqui-, tri- and oligoterpenoid, derived from a resinous polymeric cadinen in crude oil from Southeast Asia", *Geochemica et cosmochimica Acta*, 56, hal. 1231-1246
- Vu, T. T. A., zink, K. G., Dieckmann, V., Gaidies, F., Mangelsdorf, K. dan Horsfield, B., (2005), "The New Zeland coal band-molecular compositional changes of a complete maturity series and their potential for feeding the deep biosphere", *Organic Geochemistry Challenges for the 21st Century*, 1, Gonzalez_Vila, dkk., (Eds), 22nd IMOG Seville, 558-559
- Wakeham, S. G., Schaffiner, C. dan Giger, W., (1980), "Polycyclic aromatic hydrocarbon in recent lake sediments-II compound derived from biogenic precursors during early diagenesis", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 415-429
- Wang, T. G. dan Simoneit, B. R. T., (1990), "Organic geochemistry and coal petrology of tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise basin, South China. II. Biomarker assemblage and significance", *Fuel*, 69, hal. 12-20
- White, C.M., Shultz, J.L., dan Sharkey, A.G. JR. (1977), "Biological Markers in Coal and Coal Liquefaction Products", *Nature*, 268, 620-622.7
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., dan Püttmann, W. (2009), "Reconstruction of Floral Changes During Deposition of the Miocene Embalut Coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of Aromatic Hydrocarbon Composition and Stable Carbon Isotope Ratios of Organic Matter", *Organic Geochemistry*, 40, 206–218.
- Yoshida, Tuo, J., Li, Y. And Meekawa, Y., (1985), "Liquefaction reaction of coal I. Depolymerization of coal by cleavage of ether and methylene bridges", *Fuel*, 64, 890-901.
- Zhao, S. Q., Zhong, N. N., Simoneit, B. R. T. dan Wang, T. G., (1989), "Organic geochemistry and coal petrology of tertiary brown coal in the Zhouying mine, Baise basin, South China: I. Occurrence and Significance of exudatinit", *Fuel*, 69, 4-11
- Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Déferge, F., Versteegh, G.J.M., (2011), Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 309, 309–326

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIOGRAFI PENULIS

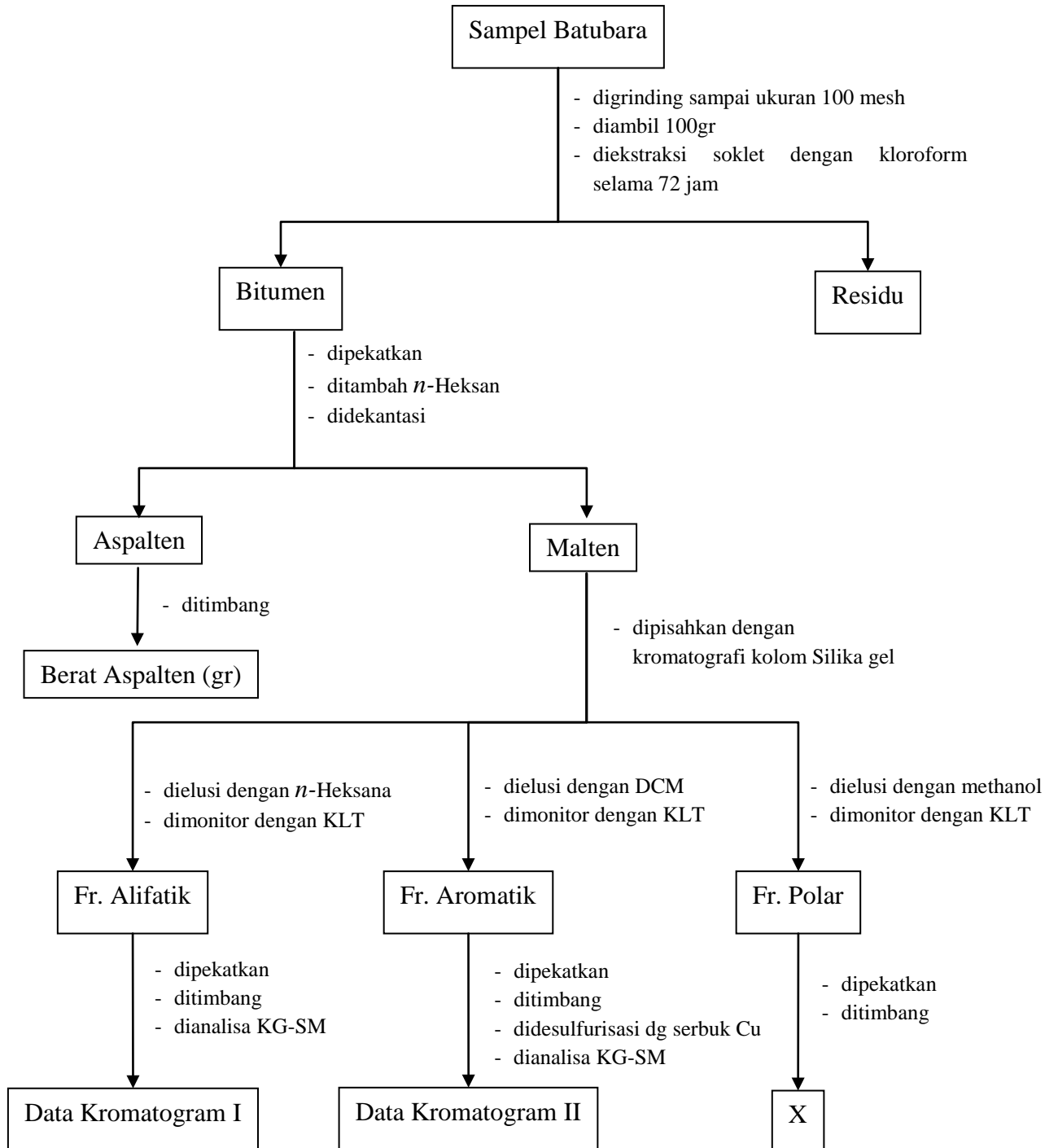


Penulis bernama Ballina Yunitasari, lahir di Jombang, tanggal 24 Juni 1987, sebagai anak ketiga dari tiga bersaudara dari pasangan Kuwatul Munir dan Ayati. Pendidikan formal pertama yang ditempuh pada tahun 1993 di MI Nizhomiyah, Rejoagung, kemudian melanjutkan pendidikan ke MTsN Tambakberas, Jombang pada tahun 1999-2002 dan MAN Tambakberas Jombang, pada tahun 2002-2005. Lulus MAN langsung melanjutkan kuliah S-1 di kimia, MIPA, Universitas Negeri Surabaya melalui jalur PMDK. Selama menjadi mahasiswa S-1 penulis aktif di Unit Kegiatan Mahasiswa Perisai Diri, sebagai atlit maupun kepengurusan UKM. Tahun 2009 penulis mendapatkan gelar S.Si dan pada tahun 2011 penulis mendapatkan bantuan beasiswa unggulan dari DIKTI (BU-DIKTI) untuk melanjutkan kuliah di jurusan kimia, FMIPA, ITS Surabaya. Pada studi S-2, penulis mengambil konsentrasi Kimia Hayati khususnya Geokimia Molekuler sebagai bidang penelitian tugas akhir Tesis. Dibawah bimbingan Prof. R.Y.Perry Burhan, M.Sc., penulis menyelesaikan studi dengan tesis berjudul "Karakteristik Geokimia Organik Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur", dan telah dipublikasikan pada Seminar Nasional Kimia di Universitas Negeri Yogyakarta pada tanggal 16 Nopember 2013. Penulis menerima pertanyaan, kritik, saran dan diskusi melalui email bellinzpower@yahoo.com.

DAFTAR LAMPIRAN

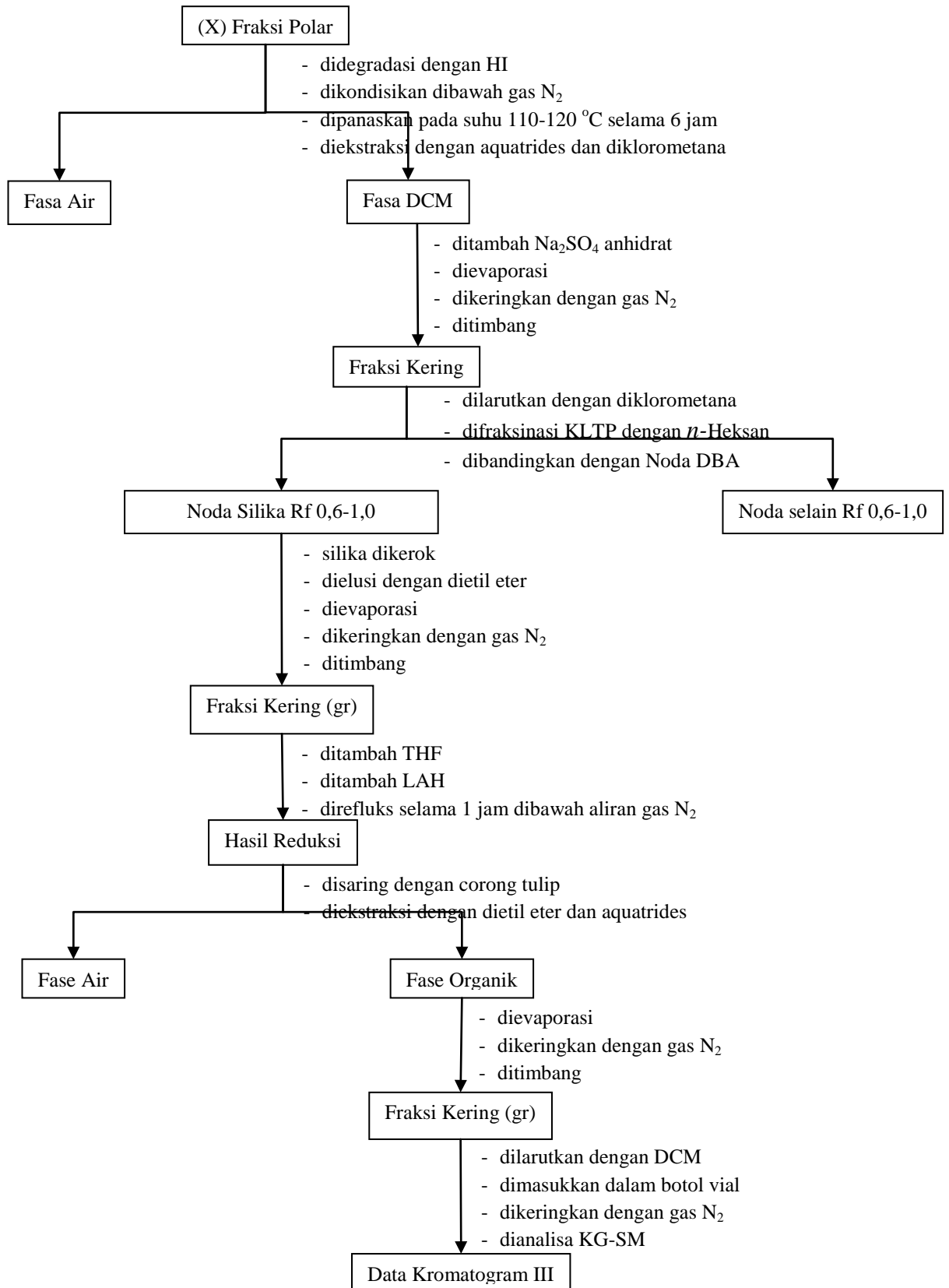
Lampiran 1	Skema Kerja Analisis Biomarka Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur.....	105
Lampiran 2	Skema Kerja Degradasi Fraksi Polar.....	107
Lampiran 3	Tabel Penelitian Terkait Batubara Kalimantan Timur	109

Lampiran 1 Skema Kerja Analisis Biomarka Batubara Pit Kancil, Sangatta, Kalimantan Timur



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

Lampiran 2 Skema Kerja Degradasi Fraksi Polar



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

Lampiran 3. Tabel Penelitian Terkait Batubara Kalimantan Timur

NO.	LOKASI GEOLOGI	BIOMARKA	Ref.
1.	Batubara Lignit MuaraWahau, Formasi Wahau, upper cekungan Kutai, Kalimantan Timur.	8-isopropil-2,5-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalena 23-norlupana Ergost-22-en-3-ol Olean-13(18)-ena Olean-12-ena Olean-18-ena Urs-12-ena Neohop-13(18)-ena 22R-17a(H),21(B)-homohopana (22R)-17□(H)homohopana	Rahmad, B., dkk., 2013
2.	Batubara tambang Embalut, Sungai Mahakam, formasi Pulau Balang (Miosen tengah) Formasi Balikpapan (Miosen akhir) Cekungan Kutai, Kalimantan Timur S0033'34.9"/ E117_12'15.5".	2,2,7,8-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene 1,1,5,6-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene 1,2,7-trimethylnaphthalene 1,2,5-trimethylnaphthalene 5,6,7,8-tetrahydrocadalene 1,6-dimethyl-3-ethylnaphthalene (norcadalene) Calamenene, Cadalene, Simonellite, Retene Ring-A-monoaromatic triterpenoid (1) Ring-A-monoaromatic triterpenoid (2) 2,2,4a,9-tetramethyl-1,2,3,4,4a,5,6,14b-octahydronicene 1,2,4a,9-tetramethyl-1,2,3,4,4a,5,6,14b-octahydronicene 1,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronicene 2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronicene 1,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronicene 2,2,9-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronicene	Widodo, S., dkk., 2009
3.	Mahakam Delta, Kalimantan Timur	αβ-hopana, moretana, 24-etil kolestana, mono dan triaromatik sterana. olean-13(18)-ena, olean-12-ena, olean-18-ena, bauer-7-ena, urs-12-ena. 17α-trisnorhopan-21-one, olean-12-en-3-one, olean-18-en-3-one, 17β,21α-norhopan-29-one, urs-12-en-3-one, friedelan-3-one, olean-13(18)-en-3-one, arbor-9(11)-en-3-one, homohopan-30-one, bishomohopan-31-one	Hoffmann, C.F., dkk., 1984

4.	Samarinda, Kalimantan Timur	n-alkana C ₁₆ -C ₃₅ , dominan C ₂₉ alkana bercabang C ₁₂ - C ₁₆ , asiklik isoprenoida pristan, fitan kadinan, norkadalena, kadalena, 17 α (H),21 β (H)-norhopana, 17 α (H),21 β (H)-hopana, 17 α (H),21 β (H)-homohopana, olean-13(18)-ena, 14 β (H)kolest-24-ena, 14 β (H)kolestana, 24 -etil diakolest-13(17)-ena Podokarpatriena C ₂₉ dan C ₃₀ Triaromatik pisena Homobikadinana (C ₃₁) Homolog ester C ₂₆ -C ₃₁ metilester homolog metil benzen C ₂₁ -C ₂₅ alkil fenantrena C ₁₇ -C ₁₉	Munifah, 2009
5.	Samarinda, Kalimantan Timur	n-alkana C ₁₉ - C ₃₄ dominan C ₃₁ pristan, fitan, C ₁₈ alkana bercabang C ₂₉ - C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-hopana, 17 α (H),21 β (H)-homohopana, 17 α (H),21 β (H)-bishomohopana bisiklik seskuioterpenoida kerangka driman C ₁₅ dan C ₁₆ , kadalena perilena metil ester C ₂₇ -C ₃₆ alkil sikloalkana C ₁₁ , C ₁₂ dan C ₁₄ trimetil fenantrena	Candrayani, L., 2009