

**SKRIPSI - SK234801**

**KAJIAN BIOMARKA FRAKSI AROMATIK ASPAL  
ALAM BUTON, DAERAH LASALIMU (ABL),  
SULAWESI TENGGARA, DAN INTERPRETASI  
GEOKIMIA ORGANIKNYA**

**HANAN ALDI  
NRP 5004211036**

Dosen Pembimbing  
**Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.**  
NIP. 19590215 198701 1 001

**Sarjana Kimia**  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains Dan Analitika Data  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2025

**FINAL PROJECT - SK234801**

**BIOMARKER STUDY OF THE AROMATIC FRACTION  
OF NATURAL BUTON ASPHALT FROM THE LASALIMU  
AREA (ABL), SOUTHEAST SULAWESI, AND ITS  
ORGANIC GEOCHEMICAL INTERPRETATION**

**HANAN ALDI**  
NRP 5004211036

Supervisor  
**Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.**  
NIP. 19590215 198701 1 001

**Bachelor of Chemistry**  
Chemistry Department  
Faculty of Sains and Data Analytics  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2025



**SKRIPSI - SK234801**

**KAJIAN BIOMARKA FRAKSI AROMATIK ASPAL  
ALAM BUTON, DAERAH LASALIMU (ABL),  
SULAWESI TENGGARA, DAN INTERPRETASI  
GEOKIMIA ORGANIKNYA**

**HANAN ALDI  
NRP 5004211036**

Dosen Pembimbing  
**Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.**  
NIP. 19590215 198701 1 001

**Sarjana Kimia**  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains Dan Analitika Data  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2025



**FINAL PROJECT - SK234801**

**BIOMARKER STUDY OF THE AROMATIC FRACTION  
OF NATURAL BUTON ASPHALT FROM THE  
LASALIMU AREA (ABL), SOUTHEAST SULAWESI,  
AND ITS ORGANIC GEOCHEMICAL INTERPRETATION**

**HANAN ALDI**  
NRP 5004211036

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

**Bachelor of Chemistry**  
Chemistry Department  
Faculty of Sains and Data Analytics  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
2025

## LEMBAR PERSETUJUAN

### KAJIAN BIOMARKA FRAKSI AROMATIK ASPAL ALAM BUTON, DAERAH LASALIMU (ABL), SULAWESI TENGGARA, DAN INTERPRETASI GEOKIMIA ORGANIKNYA

#### SKRIPSI

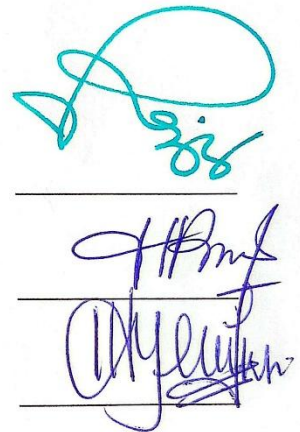
Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat  
memperoleh gelar Sarjana pada  
Program Studi S-1 Kimia  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains dan Analitika Data  
Institut teknologi Sepuluh Nopember

Oleh : **HANAN ALDI**

**NRP. 5004211036**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir

- |                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| 1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.     | Pembimbing |
| 2. Dra. Harmami, M.S.                     | Penguji    |
| 4. Zjahra Vianita Nugraheni, S.Si., M.Si. | Penguji    |



SURABAYA

4 Agustus 2025

## APPROVAL SHEET

### BIOMARKER STUDY OF THE AROMATIC FRACTION OF NATURAL BUTON ASPHALT FROM THE LASALIMU AREA (ABL), SOUTHEAST SULAWESI, AND ITS ORGANIC GEOCHEMICAL INTERPRETATION

#### FINAL REPORT

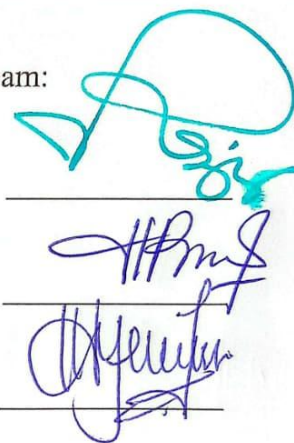
Submitted to fulfill one of the requirements  
for obtaining a degree bachelor at  
Undergraduate Study Program of Chemistry  
Department of Chemistry  
Faculty of Science and Data Analytics  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

By : HANAN ALDI

NRP. 5004211036

Approved by Final Project Proposal Examiner Team:

- |                                           |          |
|-------------------------------------------|----------|
| 1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.     | Advisor  |
| 2. Dra. Harmami, M.S.                     | Examiner |
| 3. Zjahra Vianita Nugraheni, S.Si., M.Si. | Examiner |



SURABAYA

4 Agustus 2025

## PERNYATAAN ORISINALITAS

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama mahasiswa / NRP : Hanan Aldi / 5004211036  
Departemen : Kimia  
Dosen Pembimbing / NIP : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. /  
19590215 198701 1 001

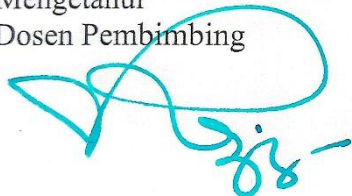
dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul “Kajian Biomarka Fraksi Aromatik Aspal Alam Buton, Daerah Lasalimu (ABL), Sulawesi Tenggara, dan Interpretasi Geokimia Organiknya” adalah hasil karya sendiri, bersifat orisinal, dan ditulis dengan mengikuti kaidah penulisan ilmiah.

Bilamana di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai dengan ketentuan yang berlaku di Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, 1 Juli 2025

Mengetahui

Dosen Pembimbing



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

Mahasiswa



(Hanan Aldi )  
NRP. 5004211036

## STATEMENT OF ORIGINALITY

The undersigned below:

Name of student / NRP : Hanan Aldi / 5004211036

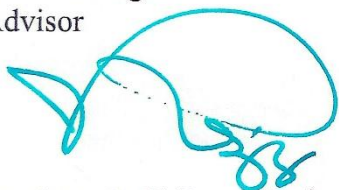
Department : Chemistry

Advisor / NIP : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. /  
195902151987011 001

hereby declare that the Final Project with the title of “Biomarker Study of the Aromatic Fraction of Natural Buton Asphalt, Lasalimu Area (ABL), Southeast Sulawesi, and Its Organic Geochemical Interpretation” is the result of my own work, is original, and is written by following the rules of scientific writing. If in the future there is a discrepancy with this statement, then I am willing to accept sanctions in accordance with the provisions that apply at Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

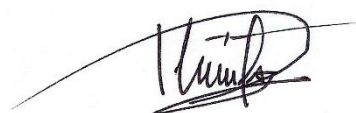
Surabaya, 1 Juli 2025

Acknowledged  
Advisor



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

Student



(Hanan Aldi )  
NRP. 5004211036



# **KAJIAN BIOMARKA FRAKSI AROMATIK ASPAL ALAM BUTON, DAERAH LASALIMU (ABL), SULAWESI TENGGARA, DAN INTERPRETASI GEOKIMIA ORGANIKNYA**

**Nama Mahasiswa / NRP.** : Hanan Aldi / 5004211036  
**Departemen** : Kimia  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

## **Abstrak**

Aspal alam Buton merupakan akumulasi senyawa organik hasil proses geologi yang berperan sebagai sumber senyawa organik yang bernilai tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa biomarka dalam fraksi senyawa organik aromatik Aspal Buton di daerah Lasalimu (ABL) menggunakan analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM), menentukan karakteristik geokimia organik dan merekonstruksi evolusi geokimia Aspal Buton (ABL). Dilakukan analisis biomarka fraksi senyawa organik aromatik menggunakan metode ekstraksi, fraksinasi, serta identifikasi senyawa dengan KG-SM. Senyawa aromatik yang teridentifikasi meliputi kelompok derivat naftalena (dimetil naftalena (DMN) dan trimetil naftalena (TMN)), aromatik steroid (monoaromatik steroid (MAS), triaromatik steroid (TAS), dan triaromatik dinosteroid (TAD)), dan derivat karbazol (dimetil karbazol (DMK) dan trimetil karbazol (TMK)), yang secara kolektif menunjukkan bahwa sumber utama bahan organik berasal dari organisme marin sebagai prekursor kerogen tipe II. Tingkat kematangan termal tergolong sedang hingga lanjut, ditunjukkan oleh nilai MNR sebesar 1,96; DNR sebesar 2,75; TNR sebesar 1,77; dan rasio isomer MAS 20S/(20S+20R) sebesar 0,507. Nilai TSI 1,46 serta rasio isomer TAS dan DMK yang mendekati kesetimbangan menunjukkan bahwa sampel berada pada tahap pertengahan jendela minyak (%Ro ~0,6–0,9). Distribusi MAS yang didominasi C<sub>27</sub> (56,5%) sejalan dengan dominasi C<sub>26</sub> triaromatik kolestana pada TAS (40,67%), serta keberadaan DMK, TMK, dan TAD yang mengindikasikan input utama organisme marin dengan produktivitas tinggi dan kandungan nitrogen yang signifikan, menegaskan lingkungan purba marin-estuarin anoksik dengan stratifikasi kolom air yang dipengaruhi karbonat dan lempung yang bersifat evaporit. Nilai DMCR sebesar 0,278 dan rasio 1,8/2,7-DMK sebesar 0,89 menunjukkan kematangan sedang dan migrasi minyak bersifat lokal dengan bahan organik berasal dari sedimen sekitar (*autochthonous*). Dominasi senyawa polar dan Campuran Kompleks Tak Terselesaikan (UCM) serta proporsi TAS rantai pendek yang signifikan (12,92%) menunjukkan bahwa aspal mengalami biodegradasi sangat parah setara PM8. Temuan ini sesuai dengan sistem petroleum Pulau Buton, di mana Formasi Winto (Triasik) berperan sebagai batuan induk, lalu bermigrasi terbatas ke Formasi Tondo (Miosen) sebagai reservoir primer, dan Formasi Sampolakosa (Pliosen) sebagai reservoir sekunder dan batuan tudung, kemudian mengalami biodegradasi oleh air meteorik. Oleh karena, itu berdasarkan analisis biomarka, karakteristik geokimia

Aspal Buton (ABL) dapat ditafsirkan sebagai residu minyak bumi laut dari kerogen tipe II Formasi Winto yang bermigrasi terbatas dan mengalami biodegradasi selama evolusi geologi Buton.

**Kata kunci:** *Aspal, Buton, Aromatik, Biomarka, KG-SM.*

# **BIOMARKER STUDY OF THE AROMATIC FRACTION OF NATURAL BUTON ASPHALT FROM THE LASALIMU AREA (ABL), SOUTHEAST SULAWESI, AND ITS ORGANIC GEOCHEMICAL INTERPRETATION**

**Student Name / NRP.** : Hanan Aldi / 5004211036  
**Department** : Chemistry,  
**Advisor** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

## **Abstract**

Buton natural asphalt is an accumulation of organic compounds resulting from geological processes and serves as a valuable source of high-quality organic matter. This study aims to identify biomarker compounds in the aromatic organic fraction of Buton asphalt from the Lasalimu area (ABL) using Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC–MS), to determine its organic geochemical characteristics, and to reconstruct the geochemical evolution of Buton asphalt (ABL). Biomarker analysis of the aromatic organic fraction was conducted using extraction, fractionation, and compound identification through GC–MS. The identified aromatic compounds include naphthalene derivatives (dimethylnaphthalene (DMN) and trimethylnaphthalene (TMN)), aromatic steroids (monoaromatic steroids (MAS), triaromatic steroids (TAS), and triaromatic dinosteroids (TAD)), and carbazole derivatives (dimethylcarbazole (DMK) and trimethylcarbazole (TMK)), collectively indicating a predominant input of marine organisms as the precursor of type II kerogen. The thermal maturity is classified as moderate to advanced, as indicated by MNR of 1.96; DNR of 2.75; TNR of 1.77; and MAS isomer ratio  $20S/(20S+20R)$  of 0.507. A TSI value of 1.46, along with TAS and DMK isomer ratios approaching equilibrium, suggests the sample is within the mid oil window stage (%Ro ~0.6–0.9). The MAS distribution dominated by C<sub>27</sub> (56.5%) aligns with the dominance of C<sub>26</sub> triaromatic cholestane in TAS (40.67%), alongside the presence of DMK, TMK, and TAD, indicating a primary input from high-productivity, nitrogen-rich marine organisms, supporting a marine-estuarine, anoxic paleoenvironment with stratified water columns influenced by evaporitic carbonate and clay. A DMCR value of 0.278 and 1,8/2,7-DMK ratio of 0.89 indicate moderate maturity and localized oil migration from autochthonous organic matter. The dominance of polar compounds and Unresolved Complex Mixture (UCM), along with a significant proportion of short-chain TAS (12.92%), confirms that the asphalt underwent severe biodegradation PM8. These findings are consistent with the petroleum system of Buton Island, where the Winto Formation (Triassic) serves as the source rock, with limited migration into the Tondo Formation (Miocene) as the primary reservoir, and the Sampolakosa Formation (Pliocene) acting as the secondary reservoir and cap rock, followed by biodegradation by meteoric water. Therefore, based on biomarker analysis, the geochemical characteristics of Buton asphalt (ABL) can be interpreted as marine petroleum residue derived from type II kerogen in the Winto Formation that underwent limited migration and biodegradation during the geological evolution of Buton.

**Keywords:** *Asphalt, Buton, Aromatic, Biomarker, GC–MS*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas limpahan rahmat, karunia, dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “Kajian Biomarka Fraksi Aromatik Aspal Alam Buton, Daerah Lasalimu (ABL), Sulawesi Tenggara, dan Interpretasi Geokimia Organiknya”, sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana di Departemen Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulisan skripsi ini tidak terlepas dari dukungan, bimbingan, dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan hati, penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku dosen pembimbing utama, atas segala arahan, ilmu, dan motivasi yang diberikan selama proses penyusunan skripsi ini.
2. Dr. Drs. Eko Santoso, M.Si., selaku dosen wali yang telah memberikan bimbingan dan masukan selama penulis menempuh studi di Departemen Kimia ITS.
3. Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Kepala Departemen Kimia ITS yang telah memberikan fasilitas dan dukungan sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
4. Selviar Juliani sebagai partner dalam penelitian aspal, atas dukungan, kerja sama, dan bantuannya selama proses penelitian.
5. Kelompok Penelitian Analisis Biomarka dan rekan-rekan laboratorium Fuechela, atas kerja sama, dukungan, dan bantuannya selama proses penelitian.
6. Kawan-kawan yang telah membantu selama fase pengerjaan tugas akhir, khususnya Bella Ratih, Lioz Alexander, Lutfiah Lila, serta kawan-kawan C39 dan Chemauffer.
7. Keluarga tercinta, atas doa, dukungan moral, dan motivasi yang tiada henti.
8. Serta seluruh pihak yang telah membantu dalam proses penyusunan dan penyelesaian tugas akhir ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan demi perbaikan di masa mendatang. Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya di bidang analisis kimia dan eksplorasi sumber daya alam.

Surabaya, Juni 2025

Penulis

## DAFTAR ISI

|                                                                                    |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LEMBAR PENGESAHAN .....                                                            | i    |
| APPROVAL SHEET .....                                                               | ii   |
| PERNYATAAN ORISINALITAS .....                                                      | iii  |
| STATEMENT OF ORIGINALITY .....                                                     | iv   |
| KATA PENGANTAR .....                                                               | viii |
| DAFTAR ISI .....                                                                   | ix   |
| DAFTAR GAMBAR .....                                                                | xi   |
| DAFTAR TABEL .....                                                                 | xii  |
| BAB I PENDAHULUAN .....                                                            | 1    |
| 1.1 Latar Belakang .....                                                           | 1    |
| 1.2 Rumusan Permasalahan .....                                                     | 3    |
| 1.3 Batasan Masalah .....                                                          | 3    |
| 1.4 Tujuan .....                                                                   | 3    |
| 1.5 Manfaat .....                                                                  | 4    |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....                                                      | 5    |
| 2.1 Hasil Penelitian dan Perancangan Terdahulu .....                               | 5    |
| 2.2 Tinjauan Geografis .....                                                       | 5    |
| 2.3 Tinjauan Geomorfologis .....                                                   | 6    |
| 2.4 Tinjauan Geologis .....                                                        | 7    |
| 2.4.1 <i>Pra-Rifting</i> (Permian hingga Trias Akhir) .....                        | 7    |
| 2.4.2 <i>Rifting-Drifting</i> (Trias Akhir hingga Oligosen) .....                  | 7    |
| 2.4.3 Sin- dan Pasca-Orogenesis (Miosen Awal hingga Pliosen) .....                 | 8    |
| 2.4.4 Orogenesis Baru (Kuartar hingga Sekarang) .....                              | 8    |
| 2.5 Keterkaitan Formasi Winto dan Formasi Sampolakosa .....                        | 9    |
| 2.6 Biomarka .....                                                                 | 9    |
| 2.6.1 Biomarka Hidrokarbon Aromatik sebagai Indikator Sumber .....                 | 10   |
| 2.6.2 Biomarka Hidrokarbon Aromatik Sebagai Indikator Kematangan Termal .....      | 17   |
| 2.6.3 Biomarka Hidrokarbon Aromatik Sebagai Indikator Lingkungan Pengendapan ..... | 23   |
| 2.7 Aspal .....                                                                    | 28   |
| 2.7.1 Klasifikasi Utama .....                                                      | 28   |
| 2.7.2 Komposisi Kimia .....                                                        | 30   |
| 2.7.3 Proses Pembentukan Aspal Alam Buton .....                                    | 32   |
| 2.7.4 Jenis Sedimen Pembentuk Aspal .....                                          | 32   |
| 2.8 Ekstraksi dan Fraksinasi .....                                                 | 33   |
| 2.8.1 Ekstraksi .....                                                              | 33   |
| 2.8.2 Fraksinasi .....                                                             | 34   |
| 2.9 Identifikasi Struktur Menggunakan KG-SM .....                                  | 35   |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....                                                | 38   |
| 3.1 Alat .....                                                                     | 39   |
| 3.2 Bahan dan Sampel .....                                                         | 39   |
| 3.3 Prosedur Penelitian .....                                                      | 39   |
| 3.3.1 Preparasi Alat dan Bahan .....                                               | 39   |
| 3.3.2 Sokletasi Sampel Aspal .....                                                 | 40   |
| 3.3.3 Pemisahan Aspalten .....                                                     | 40   |

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.4 Fraksinasi Ekstrak Aspal .....                                      | 41 |
| 3.3.5. Analisis Biomarka.....                                             | 42 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....                                         | 43 |
| 4.1 Hasil Ekstraksi dan Fraksinasi Sampel.....                            | 43 |
| 4.2 Hasil Analisis KGMS .....                                             | 43 |
| 4.3 Identifikasi Senyawa Biomarka Organik Aromatik Aspal Buton (ABL) .... | 44 |
| 4.3.1 Derivat Naftalena .....                                             | 44 |
| 4.3.2 Aromatik Steroid.....                                               | 51 |
| 4.3.3 Derivat Karbazol.....                                               | 66 |
| 4.4 Interpretasi Geokimia Organik Aspal Buton (ABL) .....                 | 72 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....                                           | 77 |
| 5.1 Kesimpulan.....                                                       | 77 |
| 5.2 Saran .....                                                           | 77 |
| DAFTAR PUSTAKA .....                                                      | 78 |
| LAMPIRAN.....                                                             | 90 |
| BIODATA PENULIS .....                                                     | 96 |

## DAFTAR GAMBAR

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 2.1 Lokasi pengambilan sampel .....                                                                                                                   | 6  |
| Gambar 2.2 Kolom Stratigrafi Pulau Buton.....                                                                                                                | 7  |
| Gambar 2.3 Rekonstruksi tektonik lempeng mikro di pulau buton .....                                                                                          | 8  |
| Gambar 2.4 Struktur Sterana.....                                                                                                                             | 12 |
| Gambar 2.5 Posisi Gugus alkil pada derivat naftalena .....                                                                                                   | 18 |
| Gambar 2.6 Parameter Kematangan Biomarka.....                                                                                                                | 19 |
| Gambar 2.7 Skema instrumen ekstraksi soxhlet .....                                                                                                           | 34 |
| Gambar 2.8 (a) Persiapan plat KLT (b) Proses elusi plat KLT dalam chamber yang telah diberi fase gerak atau eluen (c) Penyinaran plat dibawah lampu UV ..... | 35 |
| Gambar 2.9 Skema Instrumen Kromatografi Gas-Spektrometri Massa .....                                                                                         | 36 |
| Gambar 3.1 Ilustrasi plat KLT .....                                                                                                                          | 41 |
| Gambar 4.1 <i>Total Ion Chromatogram</i> (TIC) fraksi organik Aspal Buton ABL....                                                                            | 43 |
| Gambar 4.2 Fragmentogram m/z 142 menunjukkan kelimpahan isomer MN .....                                                                                      | 44 |
| Gambar 4.3 Spektrum massa senyawa 1-MN .....                                                                                                                 | 44 |
| Gambar 4.4 Fragmentasi ion senyawa 1-MN .....                                                                                                                | 45 |
| Gambar 4.5 Fragmentogram m/z 156 menunjukkan kelimpahan isomer DMN....                                                                                       | 45 |
| Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa 1,6-DMN .....                                                                                                              | 46 |
| Gambar 4.7 Fragmentasi ion molekul 1,6-DMN .....                                                                                                             | 46 |
| Gambar 4.8 Fragmentogram m/z 170 menunjukkan kelimpahan isomer TMN ....                                                                                      | 47 |
| Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa 1,3,6-TMN.....                                                                                                             | 48 |
| Gambar 4.10 Fragmentasi ion molekul 1,3,6-TMN.....                                                                                                           | 48 |
| Gambar 4.11 Fragmentogram m/z 253 menunjukkan kelimpahan derivat MAS ..                                                                                      | 52 |
| Gambar 4.12 Spektrum massa senyawa C <sub>21</sub> (5 $\beta$ )-MAS.....                                                                                     | 53 |
| Gambar 4.13 Fragmentasi ion senyawa C <sub>21</sub> (5 $\beta$ )-MAS .....                                                                                   | 55 |
| Gambar 4.14 Transformasi pada Pembentukan MAS dan TAS .....                                                                                                  | 56 |
| Gambar 4.15 Fragmentogram m/z 231 menunjukkan kelimpahan derivat TAS ...                                                                                     | 57 |
| Gambar 4.16 Spektrum massa senyawa C <sub>26</sub> TA Kolestana (20R).....                                                                                   | 58 |
| Gambar 4.17 Fragmentasi ion senyawa C <sub>26</sub> TA Kolestana (20R) .....                                                                                 | 58 |
| Gambar 4.18 Fragmentogram m/z 245 menunjukkan kelimpahan derivat TAD...62                                                                                    |    |
| Gambar 4.19 Spektrum massa senyawa C <sub>29</sub> 4-metil-24-etiltriaromatik steroid ....                                                                   | 63 |
| Gambar 4.20 Fragmentasi ion senyawa C <sub>29</sub> 4-metil-24-etiltriaromatik steroid.....                                                                  | 63 |
| Gambar 4.21 Fragmentogram m/z (a) 195 (DMK) dan (b) 209 (TMK).....                                                                                           | 67 |
| Gambar 4.22 Spektrum massa senyawa (a) DMK dan (b) TMK.....                                                                                                  | 68 |
| Gambar 4.23 Mekanisme Fragmentasi ion (a) DMK dan (b) TMK .....                                                                                              | 69 |

## DAFTAR TABEL

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabel 2.1 Kelompok Senyawa Aromatik Steroid .....                          | 15 |
| Tabel 2.2 Rasio TAS Terhadap Lingkungan.....                               | 25 |
| Tabel 2.3 Indikator Lingkungan Biomarka Derivat Karbazol .....             | 26 |
| Tabel 2.4 Klasifikasi Biodegradasi Minyak Bumi .....                       | 28 |
| Tabel 2.5 Perbandingan sifat kimia aspal dan minyak bumi .....             | 30 |
| Tabel 2.6 Klasifikasi Minyak Bumi Berdasarkan Kematangan Kimia.....        | 30 |
| Tabel 2.7 Karakterisasi puncak dasar beberapa senyawa .....                | 37 |
| Tabel 4.1 Kelimpahan Derivat Naftalena Teridentifikasi .....               | 49 |
| Tabel 4.2 Kelimpahan Monoaromatik Steroid (MAS) Teridentifikasi.....       | 54 |
| Tabel 4.3 Kelimpahan Triaromatik Steroid (TAS) Teridentifikasi.....        | 58 |
| Tabel 4.4 Kelimpahan senyawa Triaromatik Dinosteroid (TAD) .....           | 64 |
| Tabel 4.5 Kelimpahan Derivat DMK dan TMK .....                             | 69 |
| Tabel 4.6 Interpretasi IKomposisi dan Kelimpahan Biomarka Aspal Buton..... | 72 |



# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Aspal merupakan salah satu material penting dalam pembangunan infrastruktur Indonesia, terutama sebagai bahan baku utama dalam konstruksi jalan raya. Seiring dengan pesatnya pertumbuhan sektor konstruksi di Indonesia, kebutuhan akan aspal pun terus meningkat. Data dari Kementerian PUPR, (2013) mencatat bahwa penggunaan aspal nasional mencapai  $\pm 1,2$  juta ton per tahun, dengan rata-rata pertumbuhan konsumsi sekitar 5% per tahun. Namun, tingginya permintaan tersebut sebagian besar masih dipenuhi melalui impor, yang mencakup 85,26% dari total konsumsi nasional (Tempo, 2022). Ketergantungan ini menimbulkan urgensi dalam mengeksplorasi dan memanfaatkan sumber daya lokal, seperti aspal alam Buton, untuk mendukung kemandirian material konstruksi dalam negeri.

Pulau Buton, yang terletak di Provinsi Sulawesi Tenggara, merupakan salah satu wilayah dengan cadangan aspal alami terbesar di dunia, mencapai sekitar 663 juta ton (Tempo, 2022). Kawasan ini bahkan menyumbang hampir 80% dari total cadangan aspal alami global (indonesia.go.id, 2022). Aspal Buton tidak hanya bernilai dari sisi infrastruktur, tetapi juga menyimpan informasi geokimia yang penting dalam konteks energi, karena terbentuk dari proses geologis yang kompleks dan terkait dengan sistem petroleum. Kandungan senyawa organik kompleks di dalamnya mencerminkan kondisi geologis dan sistem minyak yang pernah berkembang di wilayah tersebut. Oleh karena itu, penelitian terhadap Aspal Buton tidak hanya relevan untuk keperluan infrastruktur jalan, tetapi juga sebagai bagian dari eksplorasi sumber energi nasional yang berkelanjutan (Widarsono dkk., 2023).

Kebutuhan energi nasional, khususnya minyak bumi, menjadi tantangan serius bagi Indonesia. Konsumsi minyak domestik pada tahun 2023 mencapai 1,604 juta barel per hari, meningkat dari 1,597 juta barel per hari pada 2022 (CEIC Data, 2023). Sementara itu, produksi dalam negeri stagnan di angka sekitar 600.000 barel per hari, menyebabkan defisit lebih dari 1 juta barel per hari (BPS Indonesia, 2023; Worldometer 2016). Imbasnya, Indonesia mengimpor lebih dari 54% kebutuhan minyaknya, termasuk 332.750 ribu barel per hari minyak mentah pada 2023 (CEIC Data, 2023), dan untuk produk bensin, impor mencapai 378.500 barel per hari pada 2024, bahkan memuncak pada 475.000 barel per hari pada Desember 2024 (Argus Media, 2025). Permintaan ini diperkirakan akan terus meningkat dengan laju 1,08% per tahun hingga 2028 (ReportLinker, 2024), terutama didorong oleh sektor transportasi yang mencatat kenaikan konsumsi bensin hingga 11% (Kompas, 2024). Oleh karena itu, pemanfaatan informasi geokimia dari Aspal Buton, khususnya melalui analisis biomarka, menjadi sangat relevan untuk mendukung eksplorasi sumber daya energi fosil dan cadangan aspal nasional sebagai bagian dari strategi penguatan infrastruktur dan diversifikasi energi nasional.

Secara geologis, cadangan Aspal Buton terbentuk dari minyak bumi yang telah mengalami biodegradasi, menjadikannya sistem petroleum yang unik. Mayoritas cadangan aspal tersebut berada pada Formasi Sampolakosa dan Tondo, yang menjadi reservoir utama hidrokarbon padat di Pulau Buton (Hadiwisastra, 2009). Proses maturasi minyak bumi diperkirakan terjadi di beberapa cekungan di Buton seperti cekungan Lasalimu di timur pada laut dalam, yang kemudian bermigrasi dan terperangkap dalam rekahan sedimen seperti pada Formasi

Sampolakosa yang tidak hanya berperan sebagai batuan reservoir tetapi juga batuan tudung. Litologi formasi ini didominasi oleh batu lempung, napal, dan serpih dengan sistem rekahan yang intens, memungkinkan akumulasi hidrokarbon meskipun permeabilitasnya rendah (Hadiwisastra, 2009). Sistem geologi seperti ini menunjukkan kompleksitas dan potensi besar dari Aspal Buton sebagai sumber informasi geokimia dan sistem petroleumnya.

Untuk menggali informasi tersebut secara lebih spesifik, senyawa organik fraksi aromatik dari aspal menjadi fokus utama dalam penelitian ini. Fraksi ini mengandung berbagai senyawa organik aromatik kompleks yang dapat merekam kondisi pembentukan dan evolusi geologisnya. Dalam konteks ini, biomarka (*biological marker*) memainkan peran krusial. Biomarka, atau senyawa penanda biologis, adalah fosil molekuler yang ditemukan dalam sedimen, batuan, batubara, minyak bumi, dan termasuk aspal. Senyawa ini mempertahankan struktur yang sedikit berubah dari organisme hidup asalnya, memberikan jejak molekuler yang berharga untuk rekonstruksi kondisi geologis melalui ilmu geokimia organik. Geokimia organik adalah cabang ilmu kimia yang mempelajari asal-usul, komposisi, distribusi, dan transformasi senyawa organik di lingkungan geologis (Tissot & Welte, 1984). Dalam proses geokimia organik, material organik dari sisa-sisa organisme seperti tumbuhan dan mikroorganisme mengalami serangkaian tahapan transformasi, termasuk diagenesis, katagenesis, dan metagenesis. Tahapan ini melibatkan kombinasi faktor fisik, kimia, dan biologis seperti suhu, tekanan, aktivitas mikroba, dan kondisi lingkungan, yang akhirnya menghasilkan senyawa organik kompleks yang khas (Tissot & Welte, 1984).

Kajian geokimia organik melalui analisis biomarka untuk mengetahui karakteristik aspal telah banyak dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Analisis biomarka pada aspal alam menunjukkan keberadaan senyawa aromatik seperti derivat naftalena, aromatik steroid, dan poliaromatik hidrokarbon (PAHs), yang dapat digunakan untuk mengidentifikasi sumber material organik serta proses geologis yang terjadi selama pembentukan aspal. Analisis lebih lanjut oleh Peters dkk. (2004) menunjukkan bahwa distribusi aromatik steroid, khususnya perbandingan antara Monoaromatik Steroid (MAS) dengan Triaromatik Steroid (TAS), merupakan indikator kunci untuk menilai tingkat kematangan termal (*thermal maturity*) dan juga memberikan petunjuk penting mengenai kontribusi biogenik, reaksi biogeokimia yang memengaruhi evolusi senyawa organik dan lingkungan deposisi terhadap pembentukan senyawa organik dalam aspal (Killops dan Killops, 2005). Studi biomarka lain menunjukkan bahwa senyawa nitrogen heterosiklik, seperti karbazol dan derivatnya, juga dapat digunakan untuk menginterpretasi migrasi minyak (Tang dkk., 2022; Clegg dkk., 1998). Tingkat kematangan termal juga dapat dievaluasi secara presisi melalui isomerisasi steroid aromatik pada posisi C-20, di mana rasio isomer 20S terhadap 20R pada monoaromatik steroid akan meningkat seiring bertambahnya kematangan hingga mencapai kesetimbangan (Peters dkk., 2004; Borrego dkk., 1998).

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka pada penelitian ini akan dilakukan kajian biomarka dan karakteristik geokimia organik Aspal Buton dari Daerah Lasalimu, kabupaten Buton yang diberi kode Aspal Buton Lasalimu (ABL), yang mencakup sumber senyawa organik, tingkat kematangan termal, serta kondisi lingkungan pengendapan. Analisis biomarka ABL mencakup metode ekstraksi sokletasi pada sampel aspal, diikuti dengan fraksinasi dan identifikasi struktur

biomarka menggunakan Kromatografi Gas–Spektrometri Massa (GCMS). Kajian geokimia organik terhadap senyawa organik fraksi aromatik aspal alam Buton ini tidak hanya bertujuan untuk mengidentifikasi sumber bahan organik, lingkungan pengendapan purba, dan tingkat kematangan termalnya, tetapi juga untuk memperoleh pemahaman yang lebih komprehensif mengenai karakteristik geokimia Aspal Buton. Melalui pendekatan biomarka, informasi geokimia yang dihasilkan diharapkan dapat mendukung upaya eksplorasi dan pemetaan cadangan Aspal Buton secara lebih tepat, serta memberikan kontribusi ilmiah dalam mengkaji potensi keterkaitan sistem petroleum di wilayah Buton guna mendukung pembangunan infrastruktur dan strategi ketahanan energi nasional yang berkelanjutan.

### **1.2 Rumusan Permasalahan**

Penelitian mengenai aspal alam Buton (ABL) umumnya masih berfokus pada analisis sifat fisik dan kimia dasar, sementara kajian mengenai karakteristik geokimia organiknya melalui pendekatan biomarka, khususnya pada senyawa organik fraksi aromatik, masih sangat terbatas. Padahal, senyawa biomarka aromatik yang dianalisis dengan metode analisis Kromatografi Gas–Spektrometri Massa (KG–SM) memiliki potensi signifikan dalam merekonstruksi sejarah geologi geokimia aspal dan petroleum di Buton, termasuk informasi mengenai asal-usul bahan organik, tingkat kematangan termal, serta kondisi lingkungan pengendapan. Oleh karena itu, rumusan permasalahan dalam penelitian ini difokuskan pada bagaimana karakteristik biomarka senyawa aromatik pada senyawa organik fraksi aromatik Aspal Buton (ABL) serta karakteristik geokimia organiknya sehingga dapat digunakan untuk memberikan pemahaman yang lebih komprehensif mengenai potensi Aspal Buton.

### **1.3 Batasan Masalah**

Penelitian ini difokuskan pada karakterisasi biomarka dalam fraksi aromatik aspal alam Buton asal Daerah Lasalimu (ABL) untuk memperoleh informasi terkait sumber senyawa organik, tingkat kematangan termal, dan kondisi lingkungan pengendapan. Analisis dilakukan menggunakan teknik Kromatografi Gas–Spektrometri Massa (KG–MS) guna mengidentifikasi senyawa organik aromatik yang terdapat dalam fraksi tersebut. Penelitian dibatasi pada tiga hal utama. Pertama, analisis hanya difokuskan pada fraksi aromatik yang diisolasi dari Aspal Buton ABL, tanpa melakukan perbandingan dengan sampel Aspal Buton dari wilayah lain, kedalaman berbeda, ataupun variasi kondisi geologis lainnya. Kedua, seluruh proses ekstraksi dan analisis dilakukan tanpa variasi bahan maupun variasi parameter teknis seperti perbandingan komposisi, kehalusan, atau konsentrasi. Ketiga, ruang lingkup penelitian ini hanya mencakup biomarka dari fraksi aromatik dan tidak membahas fraksi lain seperti alifatik, polar, maupun aspalten.

### **1.4 Tujuan**

Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi dan memetakan senyawa biomarka aromatik dalam fraksi aromatik Aspal Buton (ABL) melalui analisis Kromatografi Gas–Spektrometri Massa (KG–SM), menentukan karakteristik geokimia organik yang meliputi asal bahan organik, tingkat kematangan termal, serta kondisi lingkungan purba, dan merekonstruksi proses pembentukan serta

evolusi geokimia Aspal Buton (ABL) guna memberikan pemahaman yang lebih komprehensif mengenai potensi Aspal Buton.

### **1.5 Manfaat**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi ilmiah dalam memahami karakteristik geokimia organik Aspal Buton (ABL), terutama melalui analisis biomarka yang mampu mengungkap asal-usul senyawa organik, tingkat kematangan termal, serta kondisi lingkungan pengendapan purba. Lebih jauh lagi, data biomarka yang diperoleh dapat digunakan sebagai dasar ilmiah dalam mengevaluasi potensi geologi minyak bumi di Buton, karena biomarka memberikan petunjuk tentang keberadaan, transformasi, dan migrasi senyawa hidrokarbon di dalam sistem petroleum sehingga berperan penting dalam mendukung eksplorasi potensi geologi yang berupa tidak hanya aspal alam tapi juga minyak dan gas di daerah Buton untuk keperluan nasional. Dengan demikian, hasil penelitian ini tidak hanya memperluas pemahaman terhadap sistem petroleum bawah permukaan tanah, tetapi juga mendukung strategi nasional dalam penguatan infrastruktur dan diversifikasi energi minyak bumi berbasis data geokimia yang akurat dan berkelanjutan.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Hasil Penelitian dan Perancangan Terdahulu**

Penelitian mengenai analisis biomarka pada sampel aspal alam masih sangat minim ditemukan dalam penelitian terdahulu. Salah satunya Hao dkk. (2024) yang melakukan studi mendalam terhadap fraksi aromatik dan resin dari aspal alam (*Oil Sand Bitumen/OSB*) untuk memahami karakteristik termal dan pembentukan produk volatil selama proses peningkatan termal cepat. Penelitian ini menggunakan pendekatan analisis struktur rata-rata dari fraksi aromatik (Ar) dan resin (Re), serta sub-fraksinya, untuk mengidentifikasi fraksi yang paling sensitif terhadap pemanasan. Analisis dilakukan menggunakan metode TG-FTIR dan Py-GC/TOF-MS. Hasilnya menunjukkan bahwa fraksi aromatik dan resin memiliki perilaku *cracking termal* yang berbeda, dan fraksi yang lebih berat cenderung menghasilkan hidrokarbon aromatik dan alifatik dalam jumlah lebih besar selama proses termal (Hao dkk., 2024).

Penelitian lain oleh Okhotnikova dkk. (2020) juga menggunakan metode GC-MS untuk menganalisis fraksi aromatik dari bitumen. Fraksi aromatik dipisahkan menggunakan kromatografi kolom dan kemudian dianalisis untuk mengidentifikasi senyawa aromatik seperti alkilnaftalena, fenantrena, dan derivat pirena. Penelitian ini menunjukkan bahwa peningkatan rasio metilfenantrena terhadap fenantrena (MPI) dan rasio fenantrena terhadap antrasena (P/A) dapat digunakan sebagai indikator kematangan termal. Nilai MPI yang tinggi menunjukkan tingkat kematangan termal yang lebih lanjut, sedangkan rasio P/A yang rendah mengindikasikan lingkungan pengendapan yang lebih reduktif. Hasil ini menegaskan bahwa biomarka aromatik sangat efektif dalam mengevaluasi sejarah termal dan lingkungan geokimia bitumen (Okhotnikova dkk., 2020).

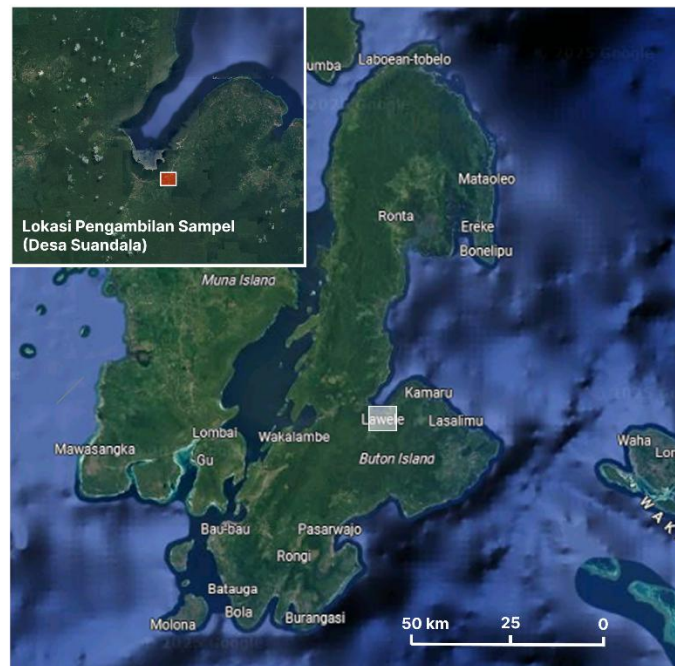
Studi oleh Weston dan Woolhouse (1987) melakukan karakterisasi geokimia pada bitumen dan minyak rembesan dari Ngawha Springs, Selandia Baru, menggunakan analisis GC-MS untuk fraksi jenuh dan biomarka aromatik. Hasil analisis menunjukkan rasio Pristana/Fitana (Pr/Ph) yang berkisar antara 1,6–2,6, serta rasio sterana  $C_{27}/C_{29}$  yang mengindikasikan campuran input organik dari lingkungan laut dan daratan. Evaluasi tingkat kematangan termal dilakukan melalui parameter seperti rasio isomerisasi sterana  $C_{29}$   $20S/(20S+20R)$  dan hopana  $C_{32}$   $22S/(22S+22R)$ , yang menunjukkan bahwa minyak rembesan telah mencapai fase kematangan awal–menengah.

Selain itu, studi oleh Nur (2019) mengenai Lawele Granular Asphalt (LGA) dari daerah Lawele, Buton, menunjukkan bahwa aspal alam Buton memiliki potensi besar dalam aplikasi jalan, khususnya sebagai campuran aspal panas. Meskipun penelitian ini belum secara khusus membahas biomarka atau fraksi aromatik, penelitian ini memberikan dasar penting bagi studi lanjutan terkait modifikasi kimia, stabilitas termal, dan potensi pengembangan karakterisasi kimia lebih lanjut pada Aspal Buton.

#### **2.2 Tinjauan Geografis**

Pulau Buton terletak di lepas semenanjung tenggara Pulau Sulawesi, Indonesia. Posisi tepatnya berada di sekitar koordinat 5°3' Lintang Selatan dan 122°53' Bujur Timur. Pulau ini memiliki luas daratan yang diperkirakan mencapai

4.727,07 kilometer persegi. Secara administratif, Pulau Buton terbagi menjadi beberapa wilayah, termasuk Kota Baubau, Kabupaten Buton, Kabupaten Buton Selatan, Kabupaten Buton Utara, dan sebagian wilayah Kabupaten Muna. Pulau-pulau utama di sekitar Buton antara lain Pulau Wawonii di utara, Pulau Muna dan Pulau Kabaena di barat, Pulau Sumpu di barat daya, dan Kepulauan Wakatobi di timur, yang dipisahkan oleh Teluk Kolowana Watabo (Satyana & Ascarya, 2023). Sampel aspal (ABL) dilakukan pengambilan di Desa Suandaja, Kecamatan Lasalimu, Kabupaten Buton.



**Gambar 2.1** Lokasi pengambilan sampel (*google maps*)

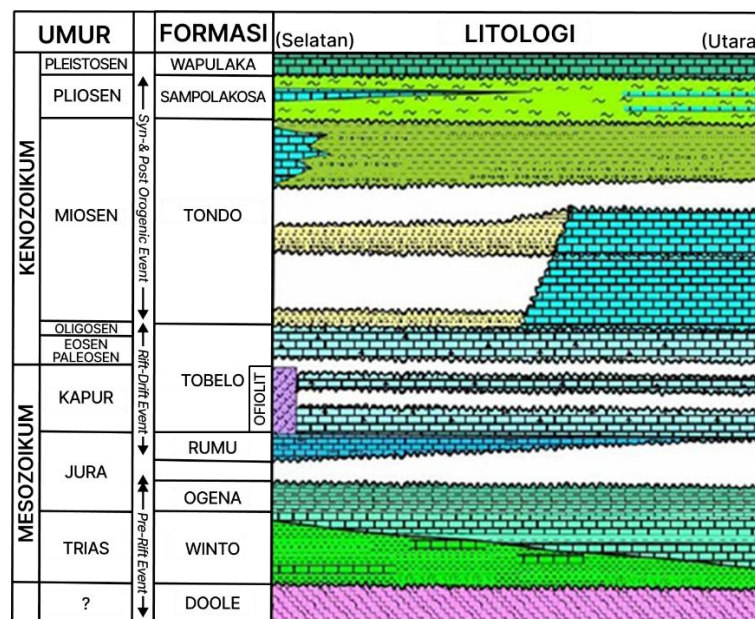
### 2.3 Tinjauan Geomorfologis

Secara umum, Pulau Buton didominasi oleh hutan hujan dan memiliki rangkaian pegunungan kapur di bagian tengah yang mencapai ketinggian hingga 1.190 meter (Davidson, 1991; Smith, 1983; Satyana & Ascarya, 2023). Bentang alam pulau ini juga mencakup gua-gua alam, air terjun, dan pegunungan, yang menunjukkan adanya topografi karst di wilayah perbukitan kapur. Secara geomorfologi, Pulau Buton dapat dibagi menjadi tiga regional yang berbeda. Wilayah selatan dicirikan oleh lembah dan punggung yang berarah timur laut-barat daya, teras-teras terumbu karang yang terangkat sebagai indikasi pengangkatan tektonik baru-baru ini, dan topografi karst "*haystack*". Bentang alam teras terumbu karang yang terangkat ini memberikan bukti langsung dari kemiringan ke utara dan pengangkatan tektonik. Wilayah tengah didominasi oleh rangkaian pegunungan yang luas dan berarah utara-selatan, serta semenanjung-semenanjung dataran rendah yang terkontrol secara struktural di sepanjang pantai barat dengan arah timur laut-barat daya. Pegunungan ini kemungkinan besar terbentuk akibat deformasi tektonik yang signifikan, sementara semenanjung yang terkontrol secara struktural menunjukkan pengaruh struktur geologi di bawahnya terhadap bentuk garis pantai. Wilayah utara menampilkan cincin pegunungan

pantai berbentuk tapal kuda yang mengalirkan air ke selatan menuju rawa-rawa bakau di Cekungan Lambele. Arah umum pegunungan di wilayah ini adalah barat laut-tenggara. Struktur cekungan di utara ini mungkin merupakan zona penurunan, yang konsisten dengan kemiringan pulau ke utara (Smith, 1983).

## 2.4 Tinjauan Geologis

Secara tektonik, Pulau Buton merupakan bagian dari zona tumbukan Neogen yang membentang di sepanjang tepi timur Sulawesi (Davidson, 1991). Pulau ini dianggap sebagai fragmen mikrobenua yang terpisah dari benua Australia-Nugini (Smith, 1983). Geologi Pulau Buton Secara umum terdiri dari beberapa lapisan formasi diantaranya Wapulaka, Sampolakosa, Tondo, Tobelo, Rumu, Ogeena, Winto, dan Doole (Davidson, 1991).



**Gambar 2.2** Kolom Stratigrafi Pulau Buton (Davidson, 1991)

Terdapat empat peristiwa tektonik utama yang mengontrol sedimentasi dan deformasi di Pulau Buton (Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023; Smith, 1983):

### 2.4.1 Pra-Rifting (Permian hingga Trias Akhir)

Ditandai dengan pengendapan sedimen klastik yang berasal dari benua di atas batuan metamorf Permian di landas kontinen Australia-Nugini, kemungkinan di dalam *graben-graben rift* (Davidson, 1991). Formasi yang terlibat termasuk batuan metamorf Doole/Lakansai, Formasi Winto, dan Formasi Ogeena (Smith, 1983). Fase awal ini membentuk urutan sedimen awal, termasuk potensi batuan induk hidrokarbon dari Formasi Winto. Lingkungan *rifting* menunjukkan pembentukan cekungan yang cocok untuk akumulasi sedimen Satyana & Ascaria, 2023).

### 2.4.2 Rifting-Drifting (Trias Akhir hingga Oligosen)

Meliputi *rifting* pada Trias Akhir, pemisahan pada Jura Tengah, dan pergerakan mikrobenua Buton ke arah barat laut menuju benua Australia-Nugini



(Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023). Sedimentasi selama fase ini mencakup turbidit Trias Akhir dan napal laut dalam Jura hingga Oligosen, membentuk Formasi Rumu dan Formasi Tobelo (Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023). Fase *drifting* ini mengisolasi mikrobenua Buton dan menghasilkan pengendapan sedimen laut dalam yang berbeda, yang berpotensi memengaruhi pematangan termal sedimen yang lebih tua.

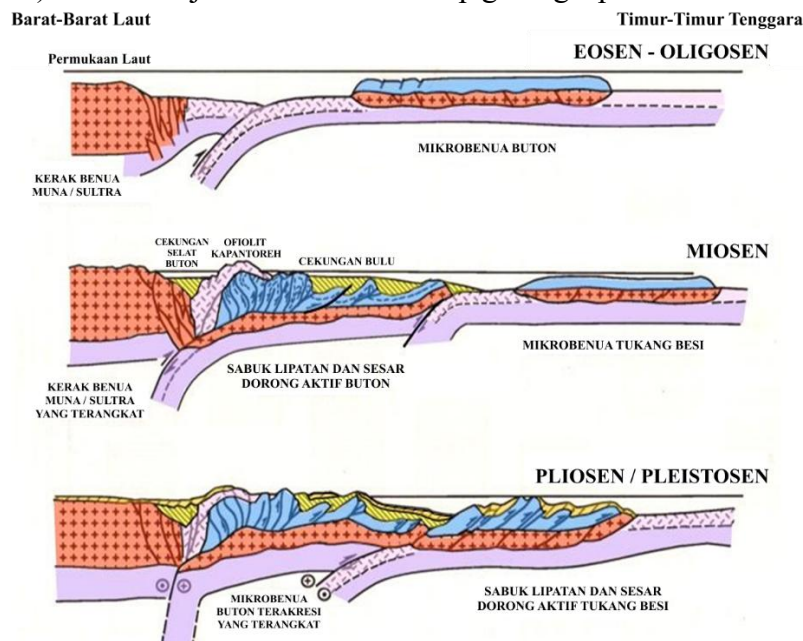
#### 2.4.3 Sin- dan Pasca-Orogenesis (Miosen Awal hingga Pliosen)

Melibatkan tumbukan mikrobenua Buton dengan Muna/Sulawesi Tenggara pada Miosen Awal hingga Tengah, yang mengakibatkan pengendapan klastik kasar (Formasi Tondo) di dalam cekungan-cekungan intra-*thrust* (Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023). Ini diikuti oleh klastik halus Miosen Akhir dan napal/batulempung Pliosen (Formasi Sampolakosa) selama penurunan regional setelah tumbukan awal (Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023). Tumbukan ini merupakan peristiwa penting yang menyebabkan deformasi signifikan, pembentukan perangkat struktural, dan pengendapan batuan reservoir potensial (Formasi Sampolakosa) di atas batuan induk yang mungkin.

#### 2.4.4 Orogenesis Baru (Kuartar hingga Sekarang)

Ditandai dengan pengangkatan regional, sesar geser, dan kemiringan pulau ke utara (Davidson, 1991). Fase ini menyaksikan pengendapan napal terumbu karang (Formasi Wapulaka) selama pengangkatan dan deformasi akibat tumbukan mikrobenua Tukangbesi dan Buton yang miring (Satyana & Ascaria, 2023).

Fenomena Pengangkatan ini sangat penting untuk memaparkan Formasi pembawa aspal di permukaan. Bukti kemiringan pulau ke utara yang sedang berlangsung dapat dilihat dari terumbu karang yang terangkat di selatan dan muara sungai yang tenggelam serta atol yang tenggelam di utara, seperti yang diamati oleh Smith (1983). Ini menunjukkan bahwa lanskap geologis pulau masih aktif berubah.



**Gambar 2.3** Rekonstruksi tektonik lempeng mikro di pulau buton (Davidson, 1991)



Efek tumbukan Pulau Buton – Muna/Sulawesi Tenggara terekam pertama kali di selatan Buton pada Miosen Awal (N3) saat sikuen sesar anjakan dan lipatan terbentuk. Klastik Syn-Orogenic diendapkan pada cekungan Neogen sebagai akibat dari sesar anjakan berarah timur dan erosi dari pengangkatan lapisan yang berumur Trias hingga Oligosen. Subduksi, kompresi, dan deformasi berlanjut hingga Miosen Tengah (N11) di bagian selatan. Hal ini mengakibatkan pengangkatan, erosi klastik *Syn-Orogenic* Miosen Awal, dan pembentukan ketidakselarasan regional. Tumbukan Buton-Muna/Sulawesi Tenggara tidak mempengaruhi Buton utara hingga Miosen Tengah (Davidson, 1991).

## **2.5 Keterkaitan Formasi Winto dan Formasi Sampolakosa**

Hubungan antara Formasi Winto sebagai batuan induk dan Formasi Sampolakosa sebagai batuan reservoir merupakan aspek penting dalam pembentukan deposit aspal alam di Pulau Buton (Satyana dkk., 2013). Analisis geokimia, terutama studi biomarka, telah menunjukkan korelasi yang kuat antara bitumen yang ditemukan di Formasi Sampolakosa dan bahan organik di dalam Formasi. Hal ini mengindikasikan bahwa hidrokarbon yang menjadi prekursor aspal alam berasal dari Formasi Winto dan kemudian bermigrasi ke Formasi Sampolakosa yang lebih muda. Formasi Winto berumur Trias Akhir (sekitar 237 hingga 201,3 juta tahun yang lalu) sedangkan Formasi Sampolakosa berumur Miosen Akhir hingga Pliosen Akhir (sekitar 11,6 hingga 2,58 juta tahun yang lalu). Peristiwa tektonik, khususnya gaya kompresi selama tumbukan Miosen, berperan penting dalam menciptakan jalur migrasi (sesar dan retakan) yang memungkinkan hidrokarbon bergerak dari Formasi Winto yang lebih dalam ke Formasi Sampolakosa yang lebih dangkal (Davidson, 1991; Satyana & Ascaria, 2023; Smith, 1983). Sifat batuan Formasi Sampolakosa yang berpori dan permeabel, seperti batu pasir napalan dan batu gamping yang retak, memungkinkan akumulasi dan impregnasi bitumen yang bermigrasi, sehingga membentuk deposit aspal alam (Satyana & Ascaria, 2023; Satyana dkk., 2013).

## **2.6 Biomarka**

Biomarka adalah senyawa organik yang berasal dari organisme hidup dan mengalami transformasi kimia selama proses geologis, namun masih mempertahankan kerangka dasar yang memungkinkan untuk diidentifikasi dan ditelusuri kembali ke sumber biologisnya. Dalam konteks geokimia organik, biomarka digunakan untuk mengungkap informasi mengenai asal-usul bahan organik, tingkat kematangan termal, serta kondisi lingkungan pengendapan suatu sampel geologi (Killops dan Killops, 2005). Biomarka merupakan senyawa organik penanda dalam sampel batuan sedimen, minyak bumi, dan batubara yang mengalami pemendaman selama periode waktu geologi tertentu. Senyawa organik ini berasal dari prekursor biokimia meliputi: (1) Hidrokarbon (ditemukan pada tumbuhan hidup); (2) Lipid (dapat terhidrolisis menjadi asam karboksilat rantai panjang dan didekarboksilasi membentuk senyawa alkana); (3) Lemak (campuran gliserida); (4) Asam lemak (dapat mengalami perubahan menjadi hidrokarbon dengan menghilangkan karbon dioksida); (5) Karbohidrat (gula sederhana hingga polisakarida seperti glikogen, pati, dan selulosa); (6) Protein (zat polimer kompleks yang terdiri atas satu atau lebih asam amino yang dihubungkan melalui ikatan antara

karbon karboksil dan nitrogen); (7) Lignin ; (8) Sterol dan terpenoid; (9) Porphirin (Peters dkk., 2004). Biomarka yang berasal dari prekursor biologis atau ditemukan dalam makhluk hidup akan mengalami proses alami selama pemendaman seperti tahap diagenesis, katagenesis dan metagenesis.

Diagenesis berlangsung pada kedalaman < 700 m dengan suhu hingga 50 °C, ditandai oleh dekomposisi biopolimer seperti protein, lignin, dan karbohidrat menjadi senyawa organik sederhana berupa monomer penyusunnya. Transformasi ini dipengaruhi oleh reaksi seperti dehidrasi, kondensasi, siklisasi, dan polimerisasi. Penurunan senyawa dengan gugus fungsi oksigen serta peningkatan kadar karbon umum terjadi seiring kedalaman (Peters dkk., 2004). Senyawa kompleks seperti asam fulvat, humat, dan humin terbentuk melalui reaksi polimerisasi dan kondensasi selama akhir diagenesis. Sementara itu, reaksi isomerisasi lebih dominan pada katagenesis karena suhu yang lebih tinggi. Biopolimer lipid relatif stabil selama diagenesis karena struktur hidrokarbon rantai panjangnya, sehingga berpotensi menjadi hidrokarbon bebas atau biomarka (Killops and Killops, 2005).

Katagenesis berlangsung pada kedalaman 700–6000 m dengan suhu 50–200 °C, merupakan tahap utama pembentukan hidrokarbon melalui pematangan termal kerogen. Proses ini mencakup reorganisasi struktural dan stereokimia senyawa organik akibat peningkatan tekanan dan suhu, yang menyebabkan hilangnya gugus polar seperti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, -OH, -NH<sub>2</sub>, dan -SH (Peters dkk., 2004)

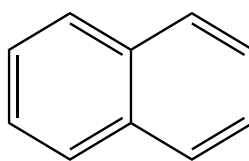
Biomarka yang terbentuk selama diagenesis dan katagenesis terbagi menjadi dua fraksi utama, yaitu hidrokarbon alifatik dan aromatik. Keduanya berfungsi sebagai indikator asal bahan organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan purba (Tissot and Welte, 2013). Pendekatan biomarka juga telah diterapkan dalam karakterisasi aspal, seperti pada analisis bitumen menggunakan GC–MS untuk menilai kematangan termal dan potensi asal-usul bahan organik (Okhotnikova dkk., 2020).

### **2.6.1 Biomarka Hidrokarbon Aromatik sebagai Indikator Sumber**

Biomarka merupakan senyawa organik kompleks yang tersusun dari karbon, hidrogen, dan unsur lain seperti oksigen, nitrogen, dan sulfur. Unsur-unsur penyusun biomarka berasal dari fosil makhluk hidup baik tumbuhan, ganggang, bakteri, jamur dan mikroorganisme lainnya yang terdapat dalam geosfer. Akibat kondisi pemendaman dalam proses geologi di dalam sedimen, struktur biomarka sedikit berubah atau bisa juga tidak berubah sama sekali dari kerangka senyawa organik asalnya. Selama pemendaman, sisa-sisa material organik yang telah mati mengalami perubahan akibat lingkungan oksidasi, reduksi, tekanan, panas, aktivitas katagenesis dan metagenesis. Diagenesis terjadi saat pengumpulan hidrokarbon dari organisme dan aktivitas bakteri. Diagenesis berakhir pada 50°C ketika mulainya proses litifikasi. Katagenesis terjadi saat terbentuk bitumen dari kerogen dan terbentuknya minyak dari bitumen. Sedangkan metagenesis dimulai sekitar 200°C seiring dengan meningkatnya jumlah gas yang terbentuk. Struktur biomarka akan mengalami perubahan selama proses geologi menuju produk akhir yang stabil di alam. Gugus fungsi yang mengandung oksigen terutama pada komponen lemak mengalami defungsionalisasi membentuk hidrokarbon baik jenuh maupun aromatik pada akhir diagenesis. Hidrokarbon aromatik juga dapat dihasilkan dari dehidrogenasi ikatan-ikatan dalam cincin enam (Killops dan Killops, 2005).

Fraksi hidrokarbon aromatik dalam sampel geologi seperti aspal mengandung beragam senyawa yang dapat digunakan untuk menelusuri asal-usul bahan organik serta kondisi lingkungan pengendapan. Salah satu senyawa aromatik sederhana yang sering ditemukan adalah naftalena dan turunannya. Keberadaan senyawa ini umumnya diasosiasikan dengan input bahan organik dari sumber campuran dan menunjukkan tingkat kematangan termal yang moderat hingga tinggi (Peters dkk., 2004).

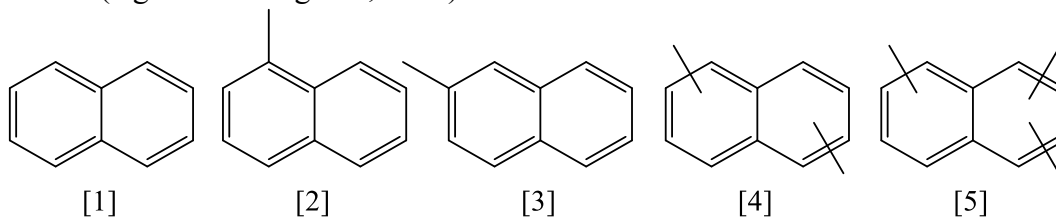
Naftalena dan turunannya bisa berasal dari komponen aromatik alami seperti lignin dalam tumbuhan darat (resin, tanin), atau dari senyawa aromatik dalam fitoplankton dan zooplankton laut. Dalam lingkungan laut, terutama yang bersalinitas tinggi dan cenderung anoksik, senyawa ini dapat terbentuk dari fitoplankton dan *cyanobacteria*, yang umum pada laut dangkal tropis (Peters dkk., 2004).



[1]

Homolog metilasi seperti MN, DMN, dan TMN cenderung meningkat pada sedimen dari lingkungan pengendapan reduktif, yang umum pada cekungan laut dalam atau basin anoksik (Garrigues dkk., 1991; Okhotnikova dkk., 2020). Naftalena dan derivatnya tidak berasosiasi eksklusif dengan satu jenis organisme, melainkan merupakan produk degradasi termal dari campuran input organik (Peters dkk., 2004). Namun, proporsi metilasi (jumlah gugus metil) bisa memberikan petunjuk lingkungan:

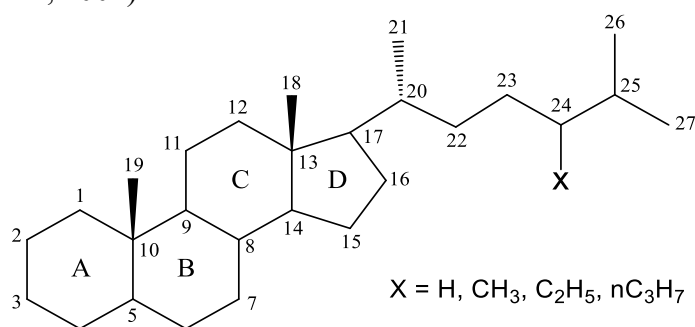
- Tingginya konsentrasi TMN dan TeMN mengindikasikan input darat signifikan, seperti dari hutan purba, resin tanaman, atau lignin (Garrigues dkk., 1991).
- Sebaliknya, naftalen dan MN lebih umum pada lingkungan laut dangkal.
- TeMN contohnya 1,2,5,6-TeMN dikaitkan dengan tumbuhan tingkat tinggi (Ogala & Akaegbobi, 2014)



Rasio isomer DMN dan TMN sering digunakan untuk memisahkan antara input laut dan darat, serta untuk menilai tingkat kematangan termal (Okhotnikova dkk., 2020). Dalam sedimen laut, keberadaan DMN dengan pola spesifik (misalnya dominasi 2,6-DMN) menunjukkan kondisi reduktif dan input fitoplankton. Sebaliknya, distribusi isomer yang kompleks dan metilasi tinggi (TMN, TeMN) umumnya berkaitan dengan input vegetasi darat dan kerogen tipe III (Ogala & Akaegbobi, 2014). Fitoplankton hidup melimpah di laut dangkal selama periode

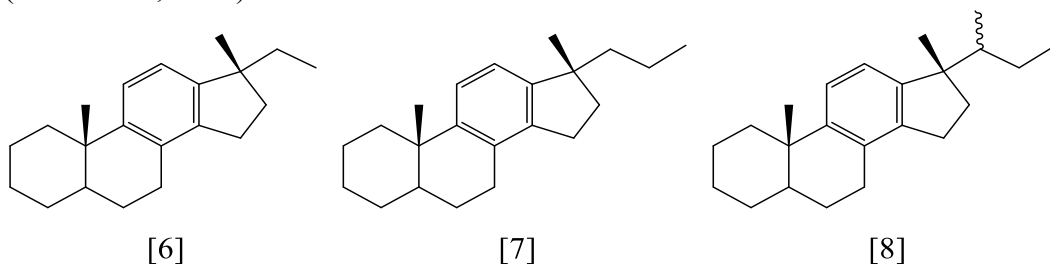
Mesozoikum hingga Tersier, sedangkan input dari tumbuhan darat berasal dari vegetasi purba seperti pakis, konifer, dan angiospermae yang hidup di daratan tropis dan subtropis (Peters dkk., 2004).

Senyawa steroid aromatik, merupakan aromatik cincin 4 yang terdiri 3 cincin benzena atau dikenal dengan fenantrena dan 1 cincin siklopentana seperti monoaromatik dan triaromatik steroid. Steroid merupakan senyawa lipid yang mempunyai struktur dasar yang sama dan dapat dianggap sebagai turunan perhidrosiklopentanofenantrena, terdiri atas 3 cincin sikloheksana terpadu seperti bentuk fenantrena (cincin A, B dan C) dan sebuah cincin siklopentana yang tergabung pada ujung cincin sikloheksana tersebut (cincin D). Steroid aromatik berasal dari sterana alifatik yang berasal dari steroid biologis yang mengalami aromatisasi selama diagenesis dan katagenesis. Senyawa-senyawa ini biasanya dikaitkan dengan input bahan organik dari sumber eukariotik seperti plankton dan alga laut (Peters dkk., 2004).

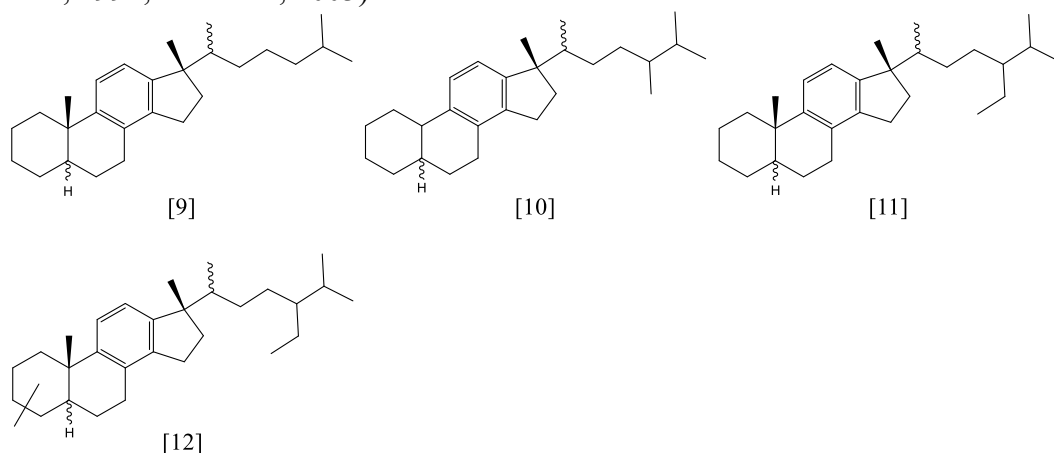


**Gambar 2.4** Struktur Sterana

Monoaromatik steroid (MAS) adalah senyawa hasil aromatisasi parsial dari sterol alami yang memiliki struktur dasar steroid dengan satu cincin aromatik. Kelompok senyawa MAS muncul pada fragmentogram m/z 253. Struktur kimia dasar dari steroid terdiri dari empat cincin hidrokarbon yang tersusun dalam konfigurasi siklopentanoperhidrofenantren yaitu tiga cincin sikloheksana (disebut cincin A, B, dan C) dan satu cincin siklopentana (cincin D). Dalam MAS, cincin C mengalami aromatisasi, sedangkan cincin A, B, dan D tetap dalam bentuk jenuh atau setengah jenuh (siklik alifatik) (Lednicer, 2011). Monoaromatik Steroid (MAS) merupakan jenis steroid aromatik dapat diklasifikasikan menjadi beberapa kelompok berdasarkan jumlah atom karbon dan struktur sterol asalnya. MAS C<sub>21</sub>–C<sub>23</sub> [6]–[18] atau yang dikenal juga sebagai monoaromatik norsteroid, umumnya berasal dari degradasi sterol planktonik laut seperti fitoplankton dan zooplankton. Senyawa ini terbentuk dalam lingkungan laut terbuka yang kaya akan input organik planktonik dan kondisi anoksik yang mendukung pengawetan senyawa organik (Peters dkk., 2005).

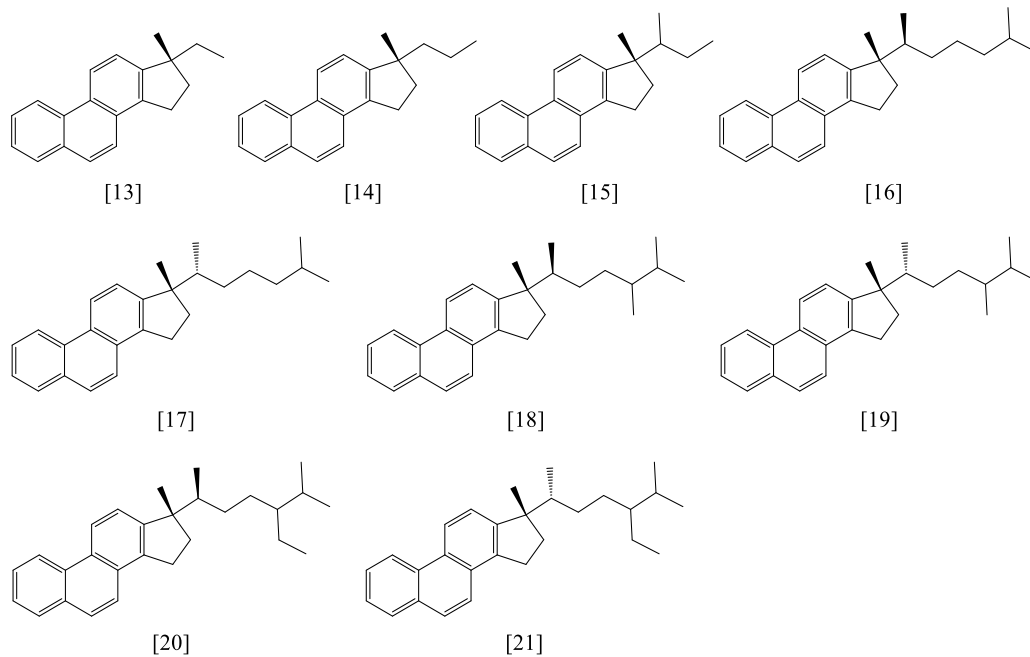


MAS C<sub>27</sub> [9] (monoaromatik kolestana) berasal dari kolesterol yang banyak ditemukan pada hewan laut seperti zooplankton dan bentos, serta beberapa jenis alga. Kehadiran senyawa ini mengindikasikan dominasi input laut dalam lingkungan sedimen (Grice dkk., 1998). MAS C<sub>28</sub> [10] (monoaromatik ergostana) berasal dari ergosterol, sterol utama pada alga hijau (*chlorophyta*) dan fungi laut. Senyawa ini sering ditemukan dalam lingkungan estuarin dan laut dangkal, yang menunjukkan adanya kontribusi dari organisme laut yang hidup di perairan pesisir (Volkman, 2003). MAS C<sub>29</sub> [11] (monoaromatik stigmastana) merupakan hasil transformasi dari stigmasterol dan  $\beta$ -sitosterol, yang merupakan sterol khas tumbuhan darat. Kehadiran TAS C<sub>28</sub> dalam sedimen menunjukkan adanya input terestrial yang signifikan (Moldowan dkk., 1992). Sementara itu, MAS C<sub>30</sub> cukup minor dan sebagian berasal dari sterol alga laut tertentu seperti dinoflagellata, dan digunakan sebagai penanda lingkungan laut terbuka yang produktif (Moldowan dkk., 1992; Volkman, 2003)



Keberadaan MAS dalam bitumen alamnya menunjukkan bahwa sedimen organik di wilayah ini mengalami proses diagenesis awal hingga menengah, dengan kondisi redoks yang mendukung pengawetan bahan organik. MAS C<sub>27</sub> dan C<sub>28</sub> menunjukkan dominasi input laut dari plankton dan alga, sedangkan MAS C<sub>29</sub> mengindikasikan kontribusi vegetasi darat yang signifikan. Jika MAS C<sub>30</sub> terdeteksi, hal ini akan memperkuat indikasi bahwa wilayah tersebut pernah menjadi laut terbuka yang produktif. Perbandingan antara MAS dan TAS juga dapat digunakan untuk menilai tingkat maturitas termal dari sistem petroleum di wilayah tersebut.

Triaromatik Steroid (TAS) umumnya berasal dari steroid alifatik yang dihasilkan oleh organisme marin selaras dengan prekursor biomarka MAS. Kelompok senyawa TAS muncul pada fragmentogram m/z 231 (Peter dkk., 2005). TAS terbentuk dari sterol yang ada dalam membran sel makhluk-makhluk ini, terutama sterol dari golongan dinoflagellata dan alga laut (Mackenzie dkk., 1982). TAS dapat diklasifikasikan menjadi empat kelompok utama berdasarkan jumlah atom karbon dan struktur sterol asalnya, yaitu C<sub>20</sub>–C<sub>22</sub> triaromatik steroid, triaromatik kolestana (C<sub>27</sub>), triaromatik ergostana (C<sub>28</sub>), dan triaromatik stigmastana (C<sub>29</sub>). Masing-masing kelompok ini memiliki asal biologis dan lingkungan pembentukan yang khas.



C<sub>20</sub> TAS [13], C<sub>21</sub> TAS [14], dan C<sub>22</sub> TAS [15], atau yang dikenal juga sebagai triaromatik norsteroid, berasal dari degradasi sterol planktonik laut seperti fitoplankton dan zooplankton, dan mencerminkan lingkungan laut terbuka dengan dominasi input planktonik. (Peters dkk., 2005). Sementara itu, triaromatik kolestana (C<sub>26</sub>) yakni triaromatik kolestana (20S) [16] dan 20R [17], berasal dari kolesterol yang banyak ditemukan pada hewan laut seperti zooplankton dan bentos, serta beberapa jenis alga dan mengindikasikan dominasi input laut dalam lingkungan sedimen (Grice dkk., 1998). Triaromatik ergostana (C<sub>27</sub>) yakni triaromatik ergostana (20S) [18] dan (20R) [19] berasal dari ergosterol yang ditemukan pada alga hijau dan fungi laut, mencerminkan lingkungan estuarin atau laut dangkal. Di sisi lain, triaromatik stigmastana (C<sub>28</sub>) berupa triaromatik stigmastana (20S) [20] dan (20R) [21] merupakan hasil transformasi dari stigmasterol dan  $\beta$ -sitosterol, yang merupakan sterol khas tumbuhan darat dan menunjukkan adanya input terrestrial yang signifikan (Moldowan dkk., 1992).

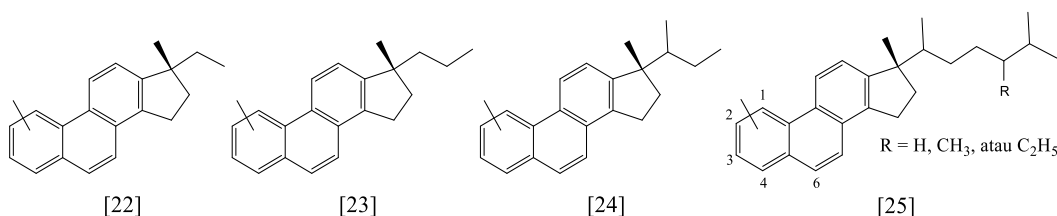
Salah satu jenis TAS yang spesifik adalah triaromatik dinosteroid (TAD). Kelompok senyawa TAD muncul pada fragmentogram m/z 245 (Peter dkk., 2005). TAD merupakan biomarka hidrokarbon aromatik yang khas karena berasal dari dinosterol, sebuah steroid khusus yang dihasilkan oleh dinoflagellata yang merupakan kelompok mikroalga yang umum ditemukan di lingkungan laut terutama di zona fotik perairan pantai dan lautan terbuka. Dinoflagellata ini hidup dengan memanfaatkan cahaya matahari dan nutrisi, sehingga mendominasi komunitas organisme marin di perairan laut yang produktif dan seringkali bersifat eufotik. TAD terbentuk melalui proses aromatisasi dari dinosterol yang merupakan prekursor biologisnya. Kehadiran TAD dalam sampel sedimen atau bitumen menunjukkan kontribusi signifikan bahan organik dari dinoflagellata laut, berbeda dengan TAS dan MAS yang prekursor steroidnya berasal dari organisme marin yang dianalogikan secara umum (Peters dkk., 2004). Dengan demikian, keberadaan TAD melengkapi informasi sumber bahan organik laut dan membantu membedakan kontribusi biomassa dari kelompok mikroorganisme yang berbeda.

Senyawa ini umumnya digunakan sebagai indikator lingkungan laut dan dapat dijumpai pada sistem sedimen berumur Mesozoikum hingga Kenozoikum signifikan Moldowan & Fago 1986)

**Tabel 2.1** Kelompok Senyawa Aromatik Steroid

| <b>Kelompok</b> | <b>Senyawa Biomarka</b>                                       | <b>Referensi</b>  |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|
| TAS             | C <sub>20</sub> triaromatik Steroid                           | (Yang dkk., 2013) |
|                 | C <sub>21</sub> triaromatik Steroid                           |                   |
|                 | C <sub>22</sub> triaromatik Steroid                           |                   |
|                 | C <sub>26</sub> triaromatik kolestana (20S)                   |                   |
|                 | C <sub>26</sub> triaromatik kolestana (20R)                   |                   |
|                 | C <sub>27</sub> triaromatik ergostana (20S)                   |                   |
|                 | C <sub>27</sub> triaromatik ergostana (20R)                   |                   |
|                 | C <sub>28</sub> triaromatik stigmastana (20S)                 |                   |
|                 | C <sub>28</sub> triaromatik stigmastana (20R)                 |                   |
| MAS             | C <sub>21</sub> 5 $\alpha$ / $\beta$ monoaromatik steroid     | (Yang dkk., 2013) |
|                 | C <sub>22</sub> 5 $\alpha$ / $\beta$ monoaromatik steroid     |                   |
|                 | C <sub>23</sub> monoaromatik steroid (20S)                    |                   |
|                 | C <sub>23</sub> monoaromatik steroid (20R)                    |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-kolestana (20S)    |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-kolestana (20S)   |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-kolestana (20R)    |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-kolestana (20R)   |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik diakolestana (20S)               |                   |
|                 | C <sub>27</sub> monoaromatik diakolestana (20R)               |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-ergostana (20S)    |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-ergostana (20S)   |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-ergostana (20R)    |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-ergostana (20R)   |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik diaergostana (20S)               |                   |
|                 | C <sub>28</sub> monoaromatik diaergostana (20R)               |                   |
|                 | C <sub>29</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-stigmastana (20S)  |                   |
|                 | C <sub>29</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-stigmastana (20S) |                   |
|                 | C <sub>29</sub> monoaromatik 5 $\beta$ (H)-stigmastana (20R)  |                   |
|                 | C <sub>29</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-stigmastana (20R) |                   |
|                 | C <sub>29</sub> monoaromatik diastigmastana (20S)             |                   |

|     |                                                                       |                         |
|-----|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|     | C <sub>29</sub> monoaromatik diastigmastana (20R)                     |                         |
|     | C <sub>30</sub> monoaromatik 5 $\alpha$ / $\beta$ (H)-steroid (20S/R) |                         |
| TAD | C <sub>21</sub> metiltriaromatik steroid                              | (Ogbesejana dkk., 2018) |
|     | C <sub>22</sub> metiltriaromatik steroid                              |                         |
|     | C <sub>23</sub> metiltriaromatik steroid                              |                         |
|     | C <sub>27</sub> 3-metiltriaromatik steroid                            |                         |
|     | C <sub>27</sub> 4-metiltriaromatik steroid                            |                         |
|     | C <sub>28</sub> 3,24-dimetiltriaromatik steroid                       |                         |
|     | C <sub>29</sub> 3-metil-, 24-etiltriaromatik steroid                  |                         |
|     | C <sub>29</sub> 4-metil-, 24-etiltriaromatik steroid                  |                         |
|     | C <sub>29</sub> triaromatik dinoflagellatessterana                    |                         |
|     | Metiltriaromatik steroid                                              | (Killops dkk., 2021)    |



Komposisi triaromatik steroid C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, dan C<sub>29</sub> memberikan indikasi yang jelas terkait sumber bahan organik. Dominasi C<sub>29</sub> triaromatik steroid biasanya menunjukkan kontribusi signifikan dari tumbuhan darat (fitosterol), khususnya *angiospermae* dan *gymnospermae* (Mackenzie dkk., 1982). Sementara dominasi C<sub>27</sub> mengarah pada input bahan organik dari organisme laut (Moldowan & Fago 1986)

Keberadaan steroid aromatik mengindikasikan pematangan termal yang lebih lanjut dan pengaruh lingkungan pengendapan yang cenderung anoksik hingga sub-oksik. Steroid prekursor dari steroid aromatik terutama diproduksi oleh fitoplankton, alga laut, dan dinoflagellata, yang hidup di kolom air laut dan sering mendominasi ekosistem perairan pantai hingga laut dalam (Peters dkk., 2004). Organisme-organisme ini tumbuh dan berkembang di perairan yang kaya nutrisi, dengan suhu dan oksigenasi bervariasi yang mempengaruhi komposisi biomarker yang terawetkan. TAS lebih banyak ditemukan di lingkungan pengendapan yang lebih dalam dan lebih anoksik dengan tingkat pematangan yang lebih tinggi, sementara MAS menunjukkan tingkat pematangan termal sedang dalam proses diagenesis, karena senyawa ini merupakan produk aromatisasi awal dari steroid alifatik (Garrigues dkk., 1991).

Selain naftalena dan aromatik steroid, keberadaan senyawa karbazol [29] dan turunannya seperti dimetil karbazol (DMK) dan trimetil karbazol (TMK) dapat menjadi indikator penting dalam interpretasi sumber nitrogen organik dalam sistem geologi. Senyawa-senyawa ini berperan sebagai penanda untuk input bahan organik laut maupun lakustrin dan telah digunakan secara luas dalam studi korelasi minyak–sumber serta pematangan termal. Variasi distribusi isomer metil karbazol juga menunjukkan sensitivitas terhadap lingkungan pengendapan dan tipe kerogen (Okhotnikova dkk., 2020).



Karbazol [29] dan turunannya, seperti dimetil karbazol (DMK) dan trimetil karbazol (TMK), merupakan senyawa aromatik heterosiklik yang mengandung nitrogen dan telah lama digunakan sebagai biomarka geokimia untuk mengidentifikasi asal-usul bahan organik dalam sistem geologi. Senyawa-senyawa ini terbentuk dari prekursor biogenik yang kaya nitrogen, seperti asam amino atau senyawa alkaloid, yang mengalami proses diagenesis dan katagenesis dalam lingkungan geologi. Keberadaan DMK dan TMK secara signifikan diasosiasikan dengan input bahan organik dari plankton laut dan mikroorganisme laut yang hidup di perairan dangkal hingga dalam, khususnya pada lingkungan reduktif dan anoksik (Okhotnikova dkk., 2020). Lingkungan tersebut mendukung pelestarian senyawa organik kompleks yang mengandung nitrogen, yang kemudian mengalami aromatisasi parsial hingga total selama proses maturasi termal. Distribusi spesifik dari DMK dan TMK dapat memberikan informasi mengenai karakteristik lingkungan pengendapan serta korelasi antara batuan induk dan minyak bumi, karena pola substitusi metil pada cincin aromatiknya sangat sensitif terhadap kondisi lingkungan dan sumber bahan organik. Oleh karena itu, keberadaan derivat karbazol, terutama DMK dan TMK, tidak hanya mencerminkan input biogenik dari organisme laut seperti fitoplankton dan bakteri laut, tetapi juga menjadi indikator lingkungan deposisional laut yang bersifat anoksik pada zaman Mesozoikum hingga Kenozoikum (Garrigues dkk., 1991; Peters dkk., 2004).

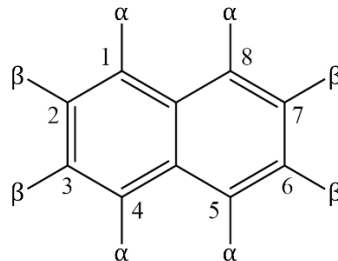
### **2.6.2 Biomarka Hidrokarbon Aromatik Sebagai Indikator Kematangan Termal**

Selain digunakan sebagai indikator sumber asal-usul bahan organik dan lingkungan pengendapan, biomarka juga dapat digunakan sebagai indikator tingkat kematangan termal. Kematangan termal diartikan sebagai suatu tingkatan reaksi dengan adanya pengaruh temperatur yang mengubah materi organik menjadi batubara, minyak bumi, gas, dan termasuk aspal. Selama proses pematangan sampel geologi, biomarka mengalami degradasi atau restrukturisasi molekul secara berurutan menuju konfigurasi yang lebih stabil. Proses ini melibatkan penurunan entalpi dan peningkatan entropi, hingga mencapai keseimbangan termodinamik yang menentukan rasio akhir dari isomer atau produk. Kematangan termal suatu sampel yang tinggi menunjukkan tingginya tingkat temperatur yang terjadi pada untuk mengonversi bahan organik sedimenter menjadi minyak bumi/batubara. Tingkat kematangan diidentifikasi berdasarkan kelimpahan biomarka yang lebih stabil dibandingkan yang kurang stabil (Tissot dan Welte, 1984). Biomarka aromatik yang umum digunakan sebagai indikator antara lain derivat naftalena dan derivat fenantrena.

#### **2.6.2.1 Derivat Naftalena**

Tingkat kematangan termal sampel geologi ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi isomer alkil naftalena seperti dimetil naftalena (DMN) [4] dan trimetil naftalena (TMN) [5]. Isomer DMN yang bersifat lebih stabil ditemukan dominan seiring peningkatan kematangan sampel dan peningkatan kedalaman pemendaman batubara. Kestabilan isomer DMN [4] dan trimetil naftalena (TMN) [5] ditentukan berdasarkan interaksi sterik substituen pada atom C yang berbatasan langsung dengan sistem cincin. Semakin besar ruang antar substituen, semakin rendah interaksi sterik yang terjadi sehingga kestabilan isomer

(stabilitas) menjadi semakin tinggi. Gugus metil yang berada pada posisi  $\beta$  terletak lebih jauh dari substituen tetangganya dibandingkan dengan posisi  $\alpha$  seperti pada Gambar 4.2 Oleh karena itu, alkil naftalena yang gugus metilnya tersubstitusi pada posisi  $\beta$  memiliki tingkat kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan posisi  $\alpha$  (Killops dan Killops, 2005; Zheng dkk., 2017; Yan dkk., 2018; Kim, 2019; Abdullah dkk., 2021).



**Gambar 2.5** Posisi Gugus alkil pada derivat naftalena (Montgomery dkk., 2014)

Metil naftalena [2] dan [3] memiliki 2 isomer dengan perbedaan posisi metil distribusi puncak puncak fragmentogram pada  $m/z$  128 menunjukkan tren stabilitas spesifik isomer yang terkait dengan tekanan termal. Rasio metil naftalena (MNR) didefinisikan pada Persamaan 2.1.

$$\text{MNR} = \frac{2\text{-MN}}{1\text{-MN} + 2\text{-MN}} \quad (2.1)$$

Nilai ini meningkat seiring dengan kematangan karena pelestarian preferensial isomer 2-MN yang secara termodinamika lebih stabil dibandingkan 1-MN (Onyema dkk., 2020; Radke dkk., 1986). Pada sampel yang belum matang nilai MNR biasanya berkisar antara 0.4–0.6, meningkat hingga  $>0.8$  pada sistem yang sangat matang. Sebagai contoh, minyak bumi dari Cekungan Delta Niger menunjukkan nilai MNR meningkat dari 1.44 pada sampel kematangan rendah menjadi 1.84 pada sampel kematangan yang lebih tinggi (Onyema dkk., 2020).

Sepuluh isomer dimetilnaftalena [4] menunjukkan jalur pematangan yang berbeda-beda. Rasio dimetilnaftalena (DNR), yang dihitung menggunakan Persamaan 2.2

$$\text{DNR} = \frac{2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN}}{1,5\text{-DMN}} \quad (2.2)$$

mencerminkan proses isomerisasi progresif menuju bentuk substitusi  $\beta$  (Tissot & Welte, 1984). Minyak dengan kematangan tinggi menunjukkan nilai DNR  $>10$ , dibandingkan dengan  $<5$  pada kondisi yang belum matang (Onyema dkk., 2020).

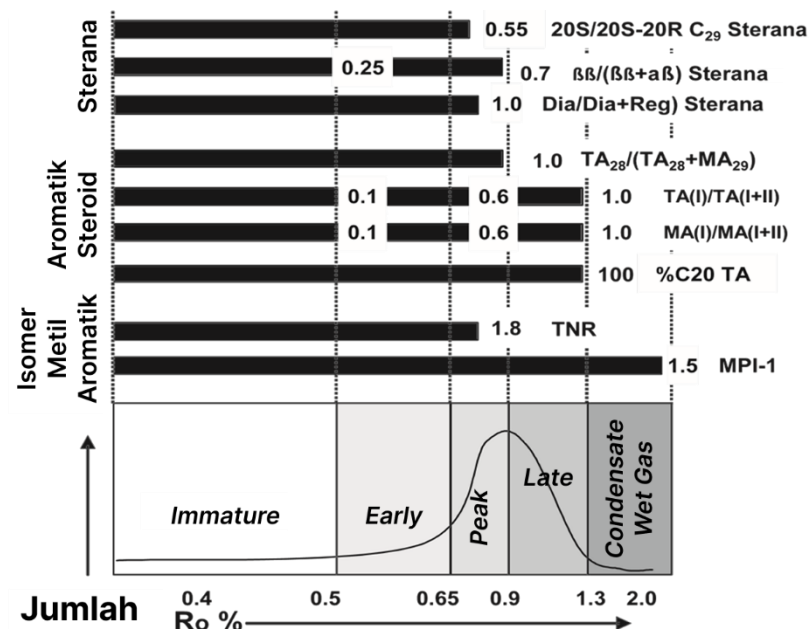
Distribusi trimetilnaftalena [5] dapat dikuantifikasi menggunakan parameter seperti rasio trimetilnaftalena (TNR) (Persamaan 2.3):

$$\text{TNR} = \frac{1,3,7\text{-TMN} + 1,3,6\text{-TMN}}{1,4,6\text{-TMN} + 1,2,5\text{-TMN}} \quad (2.3)$$

Rasio ini meningkat secara linier terhadap kematangan, karena gugus substituen besar pada isomer yang kurang stabil akan tereliminasi melalui proses demetilasi (Radke dkk., 1986). Eksperimen pirolisis menunjukkan bahwa isomerisasi TMN [5] pada tingkat matang yang tumpang tindih dengan jendela utama pembentukan minyak (*main oil generation window*) (Alexander dkk., 1984).

### 2.6.2.2 Derivat Aromatik Steroid

Penilaian tingkat kematangan material organik dalam batuan sumber dapat dilakukan dengan menganalisis distribusi dan rasio biomarka aromatik, terutama kelompok steroid aromatik seperti Monoaromatik steroid (MAS) [6]–[12] dan triaromatik steroid (TAS) [15]–[36]. Parameter-parameter ini menunjukkan perubahan sistematis terhadap peningkatan reflektan vitrinit ( $R_o\%$ ), yang mencerminkan kematangan termal. Gambar 2.6 menyajikan pergeseran nilai-nilai rasio biomarka tersebut terhadap  $R_o\%$ . Monoaromatik sterana (MAS) Triaromatik sterana (TA) dan sebagai salah satu indikator geokimia dalam evaluasi kematangan minyak bumi termasuk aspal.



Gambar 2.6 Parameter Kematangan Biomarka (Peters dkk., 2004)

Transformasi biomolekul sterol menjadi MAS dan TAS terjadi selama proses diagenesis dan katagenesis seiring dengan peningkatan kematangan termal. Sterol, yang secara alami ditemukan dalam membran sel organisme eukariotik, pertama-tama mengalami hidrogenasi dan isomerisasi menjadi sterana dalam sedimen. Selanjutnya, dengan meningkatnya suhu dan tekanan selama penguburan, senyawa ini mengalami aromatisasi bertahap membentuk monoaromatik steroid (MAS) [6]–[12], yang kemudian dapat terus mengalami aromatisasi lebih lanjut menjadi triaromatik steroid (TAS) [15]–[36] (Peters dkk., 2004).

#### 2.6.2.2.1 Monoaromatik Steroid

Steroid monoaromatik [6]–[12] mengalami perubahan sistematis seiring dengan meningkatnya stres termal, sehingga menjadikannya indikator kematangan (*maturity*) yang berharga. Prinsip dasar penggunaan senyawa ini sebagai indikator kematangan adalah bahwa isomer yang lebih stabil secara termodinamika akan lebih disukai pada tingkat stres termal yang lebih tinggi. Seiring dengan meningkatnya kematangan termal, beberapa transformasi terjadi pada steroid monoaromatik:

- Isomerisasi 20R ke 20S: Konfigurasi biologis 20R secara bertahap berubah menjadi campuran isomer 20R dan 20S, dengan proporsi 20S yang meningkat seiring dengan kematangan.
- Konversi 5 $\beta$  ke 5 $\alpha$ : Konfigurasi 5 $\beta$  yang kurang stabil akan berubah menjadi bentuk 5 $\alpha$  yang lebih stabil secara termodinamika seiring dengan meningkatnya kematangan.
- Pembentukan struktur tersusun ulang: Dengan meningkatnya stres termal, struktur yang tersusun ulang seperti diasteroid menjadi semakin melimpah.

Steroid monoaromatik C<sub>21</sub> [6] dan C<sub>22</sub> [7] merupakan senyawa bermassa molekul rendah yang terbentuk melalui pemutusan rantai samping dari homolog yang lebih tinggi selama tahap awal katagenesis. Konfigurasi 5 $\alpha/\beta$ -nya mencerminkan struktur sterol prekursor dan kondisi diagenetik awal. Misalnya, C<sub>21</sub> 5 $\beta$ (H)-MAS mendominasi pada sedimen imatur (reflektansi vitrinit  $R_o < 0,6\%$ ), sementara C<sub>21</sub> 5 $\alpha$ (H)-MAS menjadi lebih dominan pada  $R_o > 0,8\%$  akibat stabilisasi termal (Barakat dkk., 2002). Isomer C<sub>23</sub> MAS [8] (20S dan 20R) menunjukkan kesetimbangan yang tergantung pada tingkat kematangan, di mana rasio 20S/(20S+20R) meningkat dari  $< 0,3$  pada batuan *immature* hingga  $> 0,5$  pada kondisi puncak jendela minyak ( $R_o = 0,9–1,1\%$ ) (Matyasik dan Bieleń, 2015).

Turunan C<sub>27</sub> MAS [9], termasuk 5 $\alpha$ (H)-kolestana (20S/R) dan 5 $\beta$ (H)-kolestana (20S/R), berasal dari sterol alga laut. Rasio 5 $\beta$ /(5 $\alpha$ +5 $\beta$ ) menurun dari  $> 0,7$  pada sistem imatur menjadi  $< 0,3$  saat  $R_o > 1,0\%$ , mencerminkan degradasi preferensial isomer 5 $\beta$ . C<sub>27</sub> diakolestana tersusun ulang (diastereoisomer, 20S/R) terbentuk melalui proses yang dikatalisis oleh mineral lempung, dengan rasio diakolestana/ kolestana reguler meningkat dari  $< 0,1$  menjadi  $> 0,4$  sepanjang jendela minyak (Killops dkk., 1998). C<sub>28</sub> MAS [10], seperti 5 $\alpha$ (H)-ergostana (20S/R), dikaitkan dengan material organik hasil dinoflagellata. Rasio 20S/(20S+20R) dari C<sub>28</sub> MAS berkorelasi secara linear dengan  $R_o$ , mencapai 0,6–0,7 pada kondisi akhir jendela minyak. Di lingkungan hipersalin, C<sub>28</sub> diaergostana mendominasi akibat efek sulfurisasi, yang dapat mempersulit interpretasi tingkat kematangan (Al-Dolaimy dkk., 2021). Turunan C<sub>29</sub> MAS [11], termasuk 5 $\alpha$ (H)-stigmastana (20S/R), diasosiasikan dengan tumbuhan darat tingkat tinggi. Rasio 20S/(20S+20R) meningkat dari 0,2 menjadi 0,6 seiring dengan peningkatan  $R_o$  dari 0,5% menjadi 1,3%. Diastigmastana C<sub>29</sub> yang tersusun ulang menunjukkan stabilitas termal yang lebih tinggi, dengan rasio diastigmastana/stigmastana. C<sub>30</sub> MAS [12] jarang ditemukan tetapi memiliki nilai diagnostik penting dalam sistem kaya karbonat. Konfigurasi 5 $\alpha/\beta$ (H) dan rasio 20S/R-nya mengikuti tren kematangan serupa dengan homolog yang lebih rendah, meskipun data untuk kondisi  $R_o > 1,5\%$  masih terbatas.

Parameter kematangan monoaromatik steroid dapat ditentukan melalui sejumlah rasio isomerisasi dan distribusi senyawa. Rasio 20S/(20S+20R)

(Persamaan 2.4) merupakan indikator yang umum digunakan untuk senyawa MAS karbon C<sub>23</sub> hingga C<sub>30</sub>. Rasio ini meningkat secara sistematis seiring dengan meningkatnya stres termal akibat proses isomerisasi kinetik. Sebagai contoh, pada kolestana C<sub>27</sub>, rasio ini naik dari 0,2 pada tingkat kematangan rendah (*Ro* = 0,5%) menjadi 0,55 saat memasuki jendela minyak (*Ro* = 1,0%) (Matyasik dan Bieleń, 2015).

$$\text{Rasio isomer} = \frac{20S}{20S + 20R} \quad (2.4)$$

Rasio lainnya yang sensitif terhadap tahap awal kematangan adalah rasio 5 $\beta$ /(5 $\alpha$ +5 $\beta$ ) pada Persamaan 2.5, yang menunjukkan penurunan dari 0,8 menjadi 0,3 seiring degradasi isomer 5 $\beta$  pada *Ro* = 0,4–0,8%.

$$\text{Rasio Isomer} = \frac{5\beta}{(5\alpha + 5\beta)} \quad (2.5)$$

Selain isomerisasi, proses penyusunan ulang struktur steroid juga memberikan informasi penting mengenai kematangan. Rasio steroid tersusun ulang/steroid reguler (dia/regular) (Persamaan 2.6) meningkat dari kurang dari 0,1 menjadi lebih dari 0,4, mencerminkan peran katalisis mineral lempung selama pematangan termal (Killops dkk., 1998).

$$\text{Rasio steroid (tersusun ulang/reguler)} = \frac{\text{dia}}{\text{regular}} \quad (2.6)$$

Distribusi jumlah atom karbon juga menjadi parameter tambahan, di mana rasio C<sub>27</sub>/(C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MAS (Persamaan 2.7) menurun dari > 0,7 menjadi < 0,3 seiring meningkatnya kontribusi material organik terestrial dibandingkan dengan sumber laut.

$$\text{Carbon Number Distributions} = \frac{C_{27}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} \quad (2.7)$$

Aplikasi praktis dari parameter-parameter ini dapat dilihat pada beberapa studi kasus. Di Cekungan Delta Niger, minyak dari lapangan ADL menunjukkan rasio 20S / (20S + 20R) C<sub>27</sub> MAS sebesar 0,45–0,52, sesuai dengan tingkat kematangan *Ro* = 0,8–1,0%. Selain itu, rasio C<sub>29</sub> dia/regular sebesar 0,3–0,4 mengindikasikan tingkat kematangan lanjut (Barakat dkk., 2002). Studi lain pada sedimen hidrotermal Cekungan Guaymas menunjukkan bahwa pirolisis menyebabkan peningkatan rasio 20S/(20S+20R) pada C<sub>23</sub> MAS dari 0,25 menjadi 0,55 saat *Ro* meningkat dari 0,7% ke 1,2%, bersamaan dengan peningkatan kadar diakolestana C<sub>27</sub> (Al-Dolaimy dkk., 2021).

#### 2.6.2.2 Triaromatik Steroid

Triaromatik steroid C<sub>20</sub> [13] dan C<sub>21</sub> [14] dicirikan oleh rantai samping yang lebih pendek akibat degradasi termal dari homolog rantai panjang. Senyawa ini teridentifikasi melalui kromatogram massa *m/z* 231, dan jumlahnya meningkat seiring kematangan karena konfigurasi yang stabil secara termal lebih terjaga (Al-Dolaimy dkk., 2021) (Barakat, 2002). Sebagai contoh, Barakat dkk. (2002)

mengamati keberadaan C<sub>20</sub> TAS dalam minyak danau hipersalin, di mana isomer dengan waktu elusi awal berkorelasi dengan kandungan sulfur tinggi dan tingkat kematangan lanjut. C<sub>22</sub> TAS [15], meskipun lebih sedikit, berfungsi sebagai penanda transisi antara sistem dengan kematangan rendah dan tinggi.

Pada C<sub>26</sub> triaromatik kolestana [16][17] kelimpahannya menurun seiring peningkatan tekanan dan termal, karena rantai samping yang lebih panjang mengalami pemutusan  $\beta$  ( $\beta$ -cleavage). Pada sampel yang belum matang ( $R_o < 0,6\%$ ), C<sub>26</sub>-TAS mendominasi fraksi steroid aromatik, mencapai lebih dari 50% dari total TAS pada batuan induk berumur Jura (Al-Dolaimy dkk., 2021)

Pada C<sub>27</sub> triaromatik ergostana [18][19] memiliki distribusinya sensitif terhadap kondisi redoks, dengan proporsi yang lebih tinggi ditemukan dalam lingkungan euxinik. Rasio C<sub>27</sub>-TAS/C<sub>26</sub>-TAS meningkat dari  $< 0,3$  pada serpih belum matang menjadi  $> 1,2$  pada sistem yang sangat matang, mencerminkan pemendekan rantai samping secara progresif (Al-Dolaimy dkk., 2021) (Killops, Zhang and Lichtfouse, 2021).

Sedangkan, pada C<sub>28</sub> triaromatik stigmastana [20][21] contohnya seperti yang terlihat pada minyak dari Delta Niger, di mana C<sub>28</sub> TAS menyusun 60–80% dari total TAS (Killops, Zhang and Lichtfouse, 2021). Namun, selama proses pematangan termal, proporsinya menurun akibat demetilasi, yang menghasilkan analog C<sub>27</sub> dan C<sub>26</sub> (Al-Dolaimy dkk., 2021).

Berikut beberapa rasio TAS yang digunakan untuk mengidentifikasi tingkat kematangan pada sedimen.

$$\text{Rasio TAS rantai pendek/total TAS} = \frac{C_{20} + C_{21}}{\Sigma \text{TAS}} \quad (2.8)$$

Rasio pada persamaan (2.8) ini mengukur proporsi triaromatik steroid rantai pendek relatif terhadap total TAS. Sampel yang belum matang ( $R_o < 0,6\%$ ) menunjukkan nilai  $< 0,2$ , yang meningkat menjadi  $> 0,5$  pada sistem yang sangat matang ( $R_o > 1,3\%$ ). Sebagai contoh, sampel dari Formasi Sargelu (Irak) menunjukkan peningkatan rasio dari 0,08 (belum matang) menjadi 0,55 (tahap akhir jendela minyak) (Al-Dolaimy dkk., 2021).

$$\text{Rasio } C_{26} \text{ terhadap total TAS} = \frac{C_{26}\text{-TAS}}{C_{26} + C_{27} + C_{28}\text{-TAS}} \quad (2.9)$$

Rasio pada persamaan (2.9) ini mencerminkan pelestarian steroid yang berasal dari lingkungan laut. Nilainya menurun dari  $>0,7$  pada awal diagenesis menjadi  $< 0,3$  pada tahap metagenesis akibat degradasi preferensial C<sub>26</sub> TAS (Al-Dolaimy dkk., 2021) (Killops, Zhang and Lichtfouse, 2021).

$$\text{TSI} = \frac{C_{27}\text{-TAS} + C_{28}\text{-TAS}}{C_{26}\text{-TAS}} \quad (2.10)$$

*Rasion Triaromatic Steroid Index* (TSI) yang didefinisikan sebagai pada persamaan (2.10). Indeks ini meningkat secara linier terhadap  $R_o$ , dan dapat mencapai  $> 4,0$  pada serpih pasca-matang (*post-mature shales*) (Killops, Zhang and Lichtfouse, 2021). Contohnya pada Cekungan Geologi Irak. Dalam Formasi Sargelu, Al-Dolaimy dkk. (2021) melaporkan nilai TSI sebesar 1,2–2,4, yang berkorelasi

dengan  $R_o = 0,8-1,1\%$ . Secara bersamaan, rasio  $(C_{20} + C_{21}) / \Sigma TAS$  meningkat dari 0,15 menjadi 0,55, mengonfirmasi kemajuan tahap pematangan dalam jendela minyak.

#### **2.6.2.2.3 Triaromatik Dinosteroid**

Peran TAD [21]–[24] dalam indikator kematangan mirip dengan TAS [13][21]. Namun ada beberapa informasi yang bisa didapatkan dari biomarka TAD [22]–[25]. Biomarka ini muncul pada fragmentogram dengan  $m/z$  245. Pada triaromatik dinosteroid, substitusi gugus metil pada posisi 3 dan 4 dari kerangka kolestana membedakan isomer-isomer ini. Varian 4-metil bersifat dominan pada tingkat kematangan yang lebih tinggi karena stabilitas termodinamikanya (Matyasik dan Bieleń, 2015).

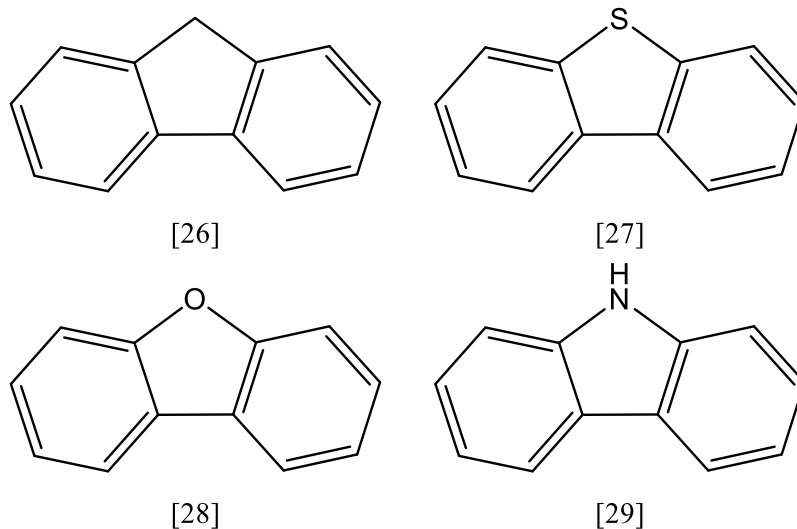
#### **2.6.2.3 Derivat Karbazol**

Turunan karbazol, [29] khususnya dimetilkarbazol (DMK) dan senyawa-senyawa terkait lainnya, telah diidentifikasi sebagai biomarka yang bernilai dalam mengevaluasi tingkat kematangan termal batuan sedimen. Konsentrasi karbazol cenderung meningkat secara signifikan pada sampel yang telah matang secara termal, dengan kandungan mencapai 10 hingga 100 kali lipat lebih tinggi dibandingkan sampel yang belum matang. Selain konsentrasi, rasio isomer juga menjadi indikator penting dalam menentukan kematangan termal. Rasio seperti 1,7-DMK/1,4-DMK meningkat seiring dengan kematangan, di mana 1,7-DMK cenderung meningkat sementara 1,4-DMK menurun. Senyawa metilkarbazol (2-MK) juga menunjukkan tren peningkatan konsentrasi seiring bertambahnya kematangan termal. Oleh karena itu, rasio 1,7-DMK/1,4-DMK dan kelimpahan relatif 2-MK dapat digunakan sebagai parameter kuantitatif dalam perhitungan kematangan. Selain itu, rasio antara benzo[a]karbazol dan benzo[c]karbazol turut menjadi parameter tambahan yang berguna dalam penilaian tingkat kematangan (Bao dkk., 2024).

### **2.6.3 Biomarka Hidrokarbon Aromatik Sebagai Indikator Lingkungan Pengendapan**

Komposisi organisme yang berbeda pada kondisi lingkungan tertentu dapat memberikan petunjuk biomarka sebagai lingkungan pengendapan. Pembentukan sedimen kaya organik umumnya terjadi pada kondisi anoksik. Biomarka dapat memberikan informasi mengenai kondisi redoks selama diagenesis. Kelimpahan senyawa aromatik seperti fluorena [26], dibenzotiofena [27], dan dibenzofurana [28] dapat digunakan dalam menentukan lingkungan pengendapan batuan dan minyak bumi (Asif dan Fazeelat, 2012; Webster dkk., 2019). Minyak yang berasal dari lingkungan marin dan danau salin didominasi oleh kelimpahan senyawa dibenzotiofena [27], sedangkan minyak yang berasal dari danau tawar dan payau didominasi oleh kelimpahan senyawa dibenzofurana [28]. Senyawa dibenzotiofena [27] terbentuk akibat adanya aktivitas mikroorganisme pada lingkungan reduktif dengan kandungan  $H_2S$  yang tinggi, sedangkan fluorena [26] dan dibenzofurana [28] terbentuk pada lingkungan air tawar dengan kandungan  $H_2S$  yang cukup rendah. (Clark dan Pazdernik, 2016; Ge dkk., 2020; Singh dkk., 2021). Sementara itu karbazol [29] diperoleh dalam kondisi anoksik atau suboksik seperti lingkungan

dasar laut euksinik karena aktivitas mikroba yang dapat mendegradasi senyawa mengandung nitrogen. (Clegg dkk., 1998)



#### 2.6.3.1 Derivat Naftalena

Pola distribusi turunan naftalena [1] dalam urutan sedimen memberikan wawasan mengenai asal-usul bahan organik serta proses perubahan pasca-pengendapan. Isomer-isomer DMN memberikan indikator kematangan termal yang lebih sensitif dibandingkan dengan isomer monometilnya, khususnya isomer 1,8-DMN yang secara termodinamika paling tidak stabil. Alexander dkk. (1984) pertama kali mengusulkan 1,8-DMN sebagai indikator kematangan minyak bumi, berdasarkan kecenderungannya untuk mengalami penataan ulang termal seiring meningkatnya suhu. Kelimpahan relatif dari isomer 1,8 menunjukkan penurunan sistematis seiring bertambahnya kedalaman. Perilaku yang bergantung pada kedalaman ini berbeda dengan isomer DMN lainnya yang tidak menunjukkan korelasi dengan kedalaman sampel. Perilaku sistematis dari 1,8-DMN memberikan bukti adanya efek diagenesis penguburan yang tidak tampak pada isomer-isomer yang lebih stabil. Penurunan bertahap dalam kelimpahan relatif isomer yang tidak stabil secara termodinamika ini seiring dengan peningkatan kedalaman mencerminkan konversinya menjadi konfigurasi yang lebih stabil di bawah tekanan termal yang meningkat.

#### 2.6.3.2 Steroid Aromatik

Steroid aromatik, khususnya monoaromatik steroid (MAS) [6]–[12] dan triaromatik steroid (TAS) [12]–[20], berfungsi sebagai fosil molekuler penting untuk merekonstruksi lingkungan sedimen. Studi terkini menunjukkan bahwa distribusi MAS dan MAS spesifik berkorelasi kuat dengan kondisi pengendapan. Steroid monoaromatik (MAS) [6]–[12] memiliki stabilitas termal yang lebih rendah dibandingkan dengan triaromatik steroid (TAS) [13]–[21], sehingga sensitif terhadap kondisi diagenetik awal. MAS C<sub>21</sub>–C<sub>23</sub> [6]–[8] ditemukan pada sedimen dengan kematangan rendah dan masukan campuran laut-daratan. Keberadaan senyawa ini menunjukkan kondisi suboksik, karena proses aromatisasi penuh menjadi TAS terhambat. MAS C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> [9]–[12] digunakan sebagai indikator bahan organik dari daratan atau laut. Kadar tinggi C<sub>29</sub> [12] MAS berkorelasi dengan



masuk tumbuhan darat, sedangkan dominasi  $C_{27}$  [9] MAS mencerminkan sumber dari alga atau laut. Aplikasi lingkungan dari MAS dapat ditampilkan melalui diagram segitiga MAS ( $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ ). Pada sistem laut, proporsinya adalah  $C_{27} > C_{28} \approx C_{29}$  (contohnya seperti pada sampel dari Margin Atlantik Tengah). Di sistem lakustrin (danau), urutannya menjadi  $C_{29} > C_{27} > C_{28}$  (contohnya sedimen danau air tawar) (Matyasik dan Bieleń, 2015). Panjang rantai samping pada MAS juga menunjukkan informasi lingkungan; MAS rantai pendek ( $C_{20}-C_{22}$ ) [6]–[8] meningkat pada lingkungan hipersalin akibat pemangkasan oleh mikroba di bawah tekanan salinitas tinggi (Onyema dan Odebunmi, 2015).

$C_{20}-C_{21}$  TAS [13]–[15] umumnya diasosiasikan dengan lingkungan laut yang kaya karbonat dan berkaitan dengan daur ulang bahan organik oleh mikroorganisme dalam kondisi reduktif. Sampel dari Formasi Dolomit Utama (Dataran Rendah Polandia) menunjukkan dominasi  $C_{20}-C_{21}$  TAS bersama dengan kadar  $C_{29}$  norhopana yang tinggi, yang mengindikasikan deposisi bahan organik secara in situ di lingkungan laut terbatas.  $C_{26}-C_{28}$  [16]–[21] TAS merupakan penanda bahan organik laut. Senyawa  $C_{26}$  triaromatik kolestana (20R) [11] dan  $C_{27}$  triaromatik ergostana (20S) [18] muncul sebagai puncak utama yang berelusi bersamaan dalam sampel laut, di mana kelimpahan  $C_{27}$  TAS [18][19] lebih dari 60% menunjukkan masukan dari alga laut (Matyasik dan Bieleń, 2015) (Onyema dan Odebunmi, 2015).  $C_{27}$  3-metil-dan 4-metiltriaromatik steroid berasal dari prekursor dinoflagellata, dan merupakan senyawa diagnostik untuk cekungan laut eusinik (anoksik-sulfidik), terutama pada serpih berumur Mesozoikum hingga Kenozoikum (Qin and Liu, 2004).

**Tabel 2.2** Rasio TAS Terhadap Lingkungan (Matyasik dan Bieleń, 2015; Onyema dan Odebunmi, 2015; Cortes dkk., 2019)

| Parameter                           | Perhitungan                                                     | Indikator Lingkungan                                     | Interpretasi                                               |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Rasio TAS/MAS                       | $\frac{\Sigma \text{ TAS}}{\Sigma \text{ MAS}}$                 | $> 2$ :<br>Marin/Anoksik;<br>$< 1$ :<br>Lakustrin/Oksik  | Rasio Tinggi =<br>aromatisasi tingkat<br>lanjut dalam laut |
| Kelimpahan TAS $C_{26}$             | $\frac{C_{26} \text{ TAS}}{\Sigma (C_{26}-C_{28} \text{ TAS})}$ | $> 0,6$ : Marin; $< 0,4$ :<br>Terrestrial                | Berkorelasi dengan<br>produktivitas alga<br>laut           |
| $C_{20}-C_{21} / C_{26}-C_{28}$ TAS | $\frac{\Sigma (C_{20}-C_{21})}{\Sigma (C_{26}-C_{28})}$         | $< 0,5$ : Kaya Karbonat; $> 1$ :<br><i>Siliciclastic</i> | Meningkat di lingkungan marin / karbonat terbatas          |

Triaromatik dinosteroid (TAD) [22]–[25] dan penanda lingkungan spesifik mencakup steroid triaromatik termetilasi.  $C_{27}$  3-metil triaromatik steroid merupakan indikator khas marin yakni dinoflagellata di perairan pesisir yang kaya nutrisi. Sedangkan steroid triaromatik  $C_{29}$  4-metil-24-etil menjadi penanda lingkungan estuarin, di mana terjadi pencampuran antara input air tawar dan laut. Indikator lingkungan hipersalin dan cekungan eusinik mencakup  $C_{28}$  3,24-dimetil triaromatik steroid, yang melimpah di laguna hipersalin (misalnya Cekungan Zechstein pada zaman Permian) dan dikaitkan dengan aktivitas arkea halofilik.

Sementara itu, C<sub>27</sub> 4-metil triaromatik steroid berasosiasi dengan perairan dasar euxinik pada cekungan yang terstratifikasi, seperti yang diamati di Laut Hitam (Qin and Liu, 2004). Salah satu contohnya pada lapisan Menilite (Satuan Skole), dominasi C<sub>27</sub> TAS (65–70%) dan C<sub>27</sub> MAS (58%) mengonfirmasi deposisi di lingkungan laut. Sebaliknya, sampel Silur dari Sinoklise Peribaltik menunjukkan dominasi C<sub>29</sub> MAS (72%) yang menunjukkan pengaruh kuat dari daratan (Matyasik dan Bieleń, 2015).

### 2.6.3.3 Derivat Karbazol

Karbazol [29] dan turunan alkilasinya memperlihatkan variasi struktur yang khas, yang mencerminkan lingkungan pengendapan dan proses diagenesis tertentu. Struktur dasar karbazol [29] terdiri dari sistem aromatik trisiklik dengan satu atom nitrogen sebagai heteroatom, di mana pola substitusi metilnya memberikan informasi diagnostik tentang fasies asal dan kondisi lingkungan. Turunan karbazol seperti dimetil karbazol (DMK) dan trimetil karbazol (TMK) merupakan biomarka aromatik yang mengandung nitrogen dan mampu memberikan informasi penting terkait sumber bahan organik, kondisi redoks, serta lingkungan pengendapan dalam sistem sedimen purba. Selain peran utamanya dalam menilai kematangan termal dan jejak migrasi hidrokarbon, penelitian terkini menunjukkan bahwa senyawa ini juga berpotensi besar dalam rekonstruksi lingkungan purba. Keberadaan karbazol [29] sangat dipengaruhi oleh tingkat oksigenasi saat pengendapan. Dalam kondisi anoksik atau suboksik, pelestarian karbazol meningkat karena terbatasnya aktivitas mikroba yang dapat mendegradasi senyawa mengandung nitrogen. Hal ini terlihat dari rasio DMK/TMK yang tinggi pada serpih lakustrin seperti di Cekungan Delta Niger, yang mengindikasikan kolom air terstratifikasi dan dasar laut euxinik, kondisi yang mendukung pelestarian bahan organik (Clegg dkk., 1998).

Trimetil karbazol cenderung lebih melimpah dalam lingkungan laut karena berasal dari prekursor alga atau bakteri, sedangkan dimetil karbazol lebih dominan di lingkungan terestrial seperti batubara dan sedimen delta, yang kaya akan bahan organik dari lignin tumbuhan darat. Dalam lingkungan hipersalin seperti cekungan evaporitik, konsentrasi karbazol cenderung lebih rendah karena proses sulfurisasi yang bersaing dengan pengikatan nitrogen ke dalam kerogen. Sebaliknya, dalam sistem air tawar hingga payau, senyawa ini lebih stabil dan isomer DMK dapat digunakan untuk mengidentifikasi kontribusi dari vegetasi darat. Proses biodegradasi juga mempengaruhi konsentrasi karbazol: senyawa ini cenderung meningkat pada tahap awal biodegradasi karena aktivitas mikroba, namun menurun tajam setelah mencapai tingkat biodegradasi lanjut (lebih dari Level 4) (Clegg dkk., 1998).

**Tabel 2.3** Indikator Lingkungan Biomarka Derivat Karbazol (Clegg dkk., 1998) (Huang dkk., 2003)

| Parameter               | Korelasi                                  | Interpretasi                                 |
|-------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Rasio DMK/TMK           | $\frac{\text{DMK}}{\text{TMK}}$           | > 1 = Masukan terestrial; < 1 = Masukan laut |
| Rasio Karbazol/Nitrogen | $\frac{\text{Karbazol}}{\text{Nitrogen}}$ | Nilai tinggi = kondisi anoksik               |
| Benzo[a]/[c]karbazol    | $\frac{\text{Benzo[a]}}{\text{Benzo[c]}}$ | > 1 = Oksik; < 1 = Suboksik/anoksik          |

Contoh keberadaan derivat karbazol yakni pada Cekungan Delta Niger. Minyak dari lingkungan danau air tawar-payau menunjukkan peningkatan kelimpahan DMK, sementara minyak yang dipengaruhi laut memiliki konsentrasi TMK yang lebih tinggi, sejalan dengan campuran masukan organik darat-laut (Miranda dkk., 2024). Selain itu, pada Serpih Posidonia di Jerman, distribusi karbazol menunjukkan anoksia berkepanjangan selama pengendapan, didukung oleh bukti biomarka paralel (Wilkes dkk., 1998).

Distribusi isomer dimetil karbazol (DMK) dalam sampel minyak bumi atau bitumen dapat memberikan petunjuk geokimia yang berharga, khususnya terkait jalur migrasi hidrokarbon dan interaksi antara fase polar dan non-polar melalui perilaku penyerapan yang bergantung pada struktur dan dinamika ikatan hidrogen dalam sistem minyak (Carvalho Dias dkk., 2020). DMK merupakan senyawa aromatik heterosiklik yang memiliki atom nitrogen, menjadikannya relatif lebih polar dibanding senyawa aromatik biasa seperti naftalena. Karena itu, selama proses migrasi minyak dari batuan induk ke reservoir, senyawa-senyawa seperti DMK dapat mengalami fraksinasi selektif, di mana isomer-isomer dengan polaritas lebih rendah (misalnya 1,7-DMK atau 1,8-DMK) yang dikenal dengan istilah *N-shielded isomers* lebih mudah bermigrasi melalui media geologis dibanding isomer dengan polaritas tinggi seperti 1,2-DMK atau 1,3-DMK (*N-exposed isomers*). *N-shielded isomers* seperti 1,8-DMK memiliki gugus alkil yang berdekatan dengan atom nitrogen, sehingga mengurangi ikatan hidrogen dengan permukaan polar seperti silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Tang dkk., 2022). Oleh karena itu, isomer ini tetap diperkaya dalam fase minyak yang bermigrasi. Sedangkan, *N-exposed isomers* seperti 2,7-DMK tidak memiliki perlindungan sterik, sehingga memungkinkan penyerapan yang lebih kuat pada permukaan mineral melalui ikatan hidrogen  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , yang menyebabkan penipisan progresif sepanjang jalur migrasi (Tang dkk., 2022; Yang & Khaled Arouri, 2016). Sama halnya dengan TMK. Isomer-isomer TMK yang lebih nonpolar seperti 1,3,7-TMK atau 1,3,5-TMK cenderung lebih mudah mengalami migrasi bersama fraksi minyak ringan, sedangkan isomer dengan posisi metil yang lebih simetris atau dekat dengan atom nitrogen (misalnya 1,2,4-TMK) akan lebih stabil dan larut dalam fraksi polar seperti resin dan aspalten. Karena TMK memiliki berat molekul lebih tinggi dan polaritas relatif lebih besar dibanding dimetil karbazol, distribusi isomernya dianggap lebih peka terhadap kondisi lingkungan pengendapan dan tingkat maturasi tinggi. Isomer-isomer dengan distribusi termodinamika stabil lebih mungkin bertahan dalam kondisi termal ekstrem, menjadikannya penanda potensial untuk reservoir tua atau sistem petroleum matur tinggi kematangan. Hal ini menjadikan pola distribusi isomer DMK sebagai indikator potensial untuk menilai efisiensi dan arah migrasi minyak, serta mengidentifikasi pemisahan fraksional yang terjadi selama proses tersebut (Clegg dkk., 2017).

Selain itu, Derivat Karbazol juga berperan dalam mencerminkan interaksi antara fase polar (resin, aspalten) dan nonpolar (minyak ringan) dalam sistem minyak. Dalam lingkungan geologis, terdapat perbedaan antara fase polar (mineral/batuan) dan nonpolar (minyak) berdasarkan momen dipol dan geometri molekul. Isomer DMK dan TMK *N-shielded isomers* menunjukkan polaritas yang lebih rendah, sehingga lebih disukai dalam migrasi minyak, sementara *N-exposed isomers* lebih disukai untuk disimpan dalam batuan sumber. Isomer-isomer DMK

yang lebih polar cenderung larut dalam fasa polar seperti aspalten, sedangkan isomer nonpolar lebih mudah berpindah bersama fase minyak ringan (Tang dkk., 2022).

## 2.7 Aspal

### 2.7.1 Klasifikasi Utama

Secara geokimia, aspal adalah campuran kompleks hidrokarbon yang terbentuk melalui transformasi termokimia material organik selama proses geologi jangka panjang. Material ini terdiri dari fraksi berat minyak bumi yang kaya akan senyawa aromatik, resin, dan aspalten. Aspal terbentuk akibat proses diagenesis, katagenesis, dan metagenesis yang melibatkan peningkatan suhu dan tekanan di dalam kerak bumi, mengubah material organik menjadi hidrokarbon dengan viskositas tinggi (Peters dkk., 2004). Karakter utama aspal Buton adalah kandungan biomarka yang telah mengalami biodegradasi tahap parah (Widarsono dkk., 2013). Komposisi kimia aspal sangat bervariasi tergantung pada sumber pembentukannya, dengan kandungan utama berupa karbon (82–88%), hidrogen (8–11%), oksigen (0–1,5%), sulfur (0–6%), dan nitrogen (0–1%), dalam berbagai rasio (Hunt, 1996). Tabel 2.4 mengklasifikasikan tingkat biodegradasi minyak bumi sesuai skala Peters dan Moldowan (PM).

**Tabel 2.4** Klasifikasi Biodegradasi Minyak Bumi (Wenger dkk., 2002; Peters dkk., 2004)

| Tingkat + Laju Biodegradasi         | Kelas Senyawa yang Berubah/Hilang                                                                               | Indikator Geokimia Kunci                                                                                              | Catatan Resistensi dan Faktor Pengontrol                                                                |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PM1 (Sangat Ringan)<br>5–15% hilang | Kehilangan ringan <i>n</i> -alkana rantai pendek ( $C_{10}$ – $C_{15}$ )                                        | Sedikit penurunan <i>n</i> - $C_{17}$ dan <i>n</i> - $C_{18}$ ; rasio $Pr/n-C_{17}$ dan $Ph/n-C_{18}$ mulai meningkat | Suhu optimal $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; membutuhkan oksigen; <i>n</i> -alkana ringan paling rentan |
| PM2 (Ringan)<br>15–40% hilang       | Kehilangan signifikan <i>n</i> -alkana $C_{10}$ – $C_{25}$ ; sebagian hilangnya <i>n</i> -alkana rantai panjang | UCM ( <i>Unresolved Complex Mixture</i> ) mulai terbentuk; rasio $Pr/n-C_{17}$ dan $Ph/n-C_{18}$ meningkat            | Alkana bercabang lebih tahan dibanding <i>n</i> -alkana; mikroba cenderung memilih rantai lurus         |
| PM3 (Sedang)<br>40–70% hilang       | Hampir semua <i>n</i> -alkana hilang; pristana dan fitana mulai terdegradasi sebagian                           | Pristana dan fitana sangat berkurang; rasio $Pr/Ph$ dapat berubah                                                     | Isoprenoid lebih tahan daripada <i>n</i> -alkana; dikendalikan oleh spesifisitas enzim mikroba          |

| Tingkat + Laju Biodegradasi                 | Kelas Senyawa yang Berubah/Hilang                                           | Indikator Geokimia Kunci                                                                                                  | Catatan Resistensi dan Faktor Pengontrol                                                           |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PM4 (Sedang)<br>70–85% hilang               | Pristana dan fitana hilang total; awal degradasi senyawa aromatik           | Hilangnya biomarka isoprenoid; Sterana dan hopana mulai terdegradasi; awal degradasi senyawa aromatik                     | Hidrokarbon aromatik butuh jalur enzimatik khusus; tergantung pada ketersediaan oksigen            |
| PM5 (Berat)<br>85–95% hilang                | Degradasi aromatik luas; hilangnya seskuiterpana bisiklik                   | Penurunan signifikan metilnaftalena dan aromatik ringan lain; C <sub>3</sub> <sup>+</sup> alkilbenzena paling dulu hilang | Senyawa bisiklik lebih tahan dari monoaromatik; butuh konsorsium mikroba khusus                    |
| PM6 (Parah) 95–98% hilang                   | Sterana mulai terdegradasi; awal degradasi hopana; terbentuk 25-norhopana   | Munculnya 25-norhopana; C <sub>27</sub> –C <sub>29</sub> sterana biasa menurun                                            | Hopana lebih tahan dari sterana; 25-norhopana terbentuk lewat proses demetilasi                    |
| PM7 (Parah) > 98% sterana hilang            | Sterana dan Hopana mengalami degradasi berat; terpana trisiklik mendominasi | Senyawa aromatik yang lebih kompleks (misalnya, dibenzotiofena) mulai terdegradasi                                        | Pada tahap ini, sebagian besar fraksi jenuh telah dihilangkan.                                     |
| PM8 (Sangat parah)<br>> 99% hopana hilang   | Steroid aromatik (TAS, MAS) mulai terdegradasi                              | 25-norhopana mendominasi; Rasio TAS/Hopana menurun drastis                                                                | Stabilitas cincin aromatik membuat steroid aromatik sangat resisten.                               |
| PM9 (Ekstrem)<br>Seluruh biomarka berubah   | Sebagian besar steroid aromatik dan karbazol teralkilasi hilang             | Hanya biomarka yang paling stabil yang tersisa dalam jumlah jejak                                                         | Degradasi isomer aromatik bergantung pada posisi substituen alkil                                  |
| PM10 (Paling Ekstrem)<br>Transformasi total | Seluruh biomarka berubah total; hanya senyawa paling tahan yang tersisa     | Senyawa polar dan asfalten mendominasi; seluruh biomarka umum hilang                                                      | Minyak pada dasarnya adalah residu bitumen padat.; informasi asal dan kematangan hilang sepenuhnya |

### 2.7.2 Komposisi Kimia

Aspal, baik yang alami maupun yang telah diproses, adalah material kompleks yang terutama terdiri dari hidrokarbon dengan sejumlah kecil nitrogen, sulfur, dan oksigen. Dengan komposisi unsur sebagai berikut:

**Tabel 2.5** Perbandingan sifat kimia aspal dan minyak bumi (Hunt, 1996)

| Parameter              | Aspal Batuan Alam | Minyak Bumi |
|------------------------|-------------------|-------------|
| Kandungan aspalten (%) | 30–50             | 1–10        |
| Rasio H/C              | 0.8–1.2           | 1.5–2.0     |
| Kandungan sulfur (%)   | 1–6               | < 2         |
| Kandungan aromatik (%) | 40–60             | 20–40       |

**Tabel 2.6** Klasifikasi Minyak Bumi Berdasarkan Kematangan Kimia (Peters & Cassa, 1994)

| Tahap Kematangan                             | Rentang Ro (%) | Rentang Suhu (°C) | Karakteristik Komposisi                                                             | Sifat Kimia                                                                                    |
|----------------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Immature</i> (Belum Matang)               | < 0.5–0.6      | < 60–80           | Kandungan kerogen tinggi, sedikit hidrokarbon cair, kandungan oksigen tinggi        | Viskositas tinggi, gravitasi API rendah (<20°), kandungan sulfur tinggi, senyawa berat dominan |
| <i>Early Peak Oil</i> (Awal Puncak Minyak)   | 0.5–0.7        | 60–90             | Peningkatan hidrokarbon cair, aromatik berat dan senyawa NSO                        | Viskositas sedang, gravitasi API 20–25°, kandungan aromatik tinggi, sulfur signifikan          |
| <i>Mid Peak Oil</i> (Puncak Produksi Minyak) | 0.7–1.0        | 90–120            | Produksi maksimum hidrokarbon cair, komposisi seimbang antara aromatik dan alifatik | Viskositas sedang ke rendah, gravitasi API 25–35°, komposisi seimbang                          |
| <i>Late Peak Oil</i> (Akhir Puncak Minyak)   | 1.0–1.3        | 120–150           | Hidrokarbon lebih ringan, peningkatan kandungan gas, senyawa berat berkurang        | Viskositas rendah, gravitasi API tinggi (>30°), rasio gas-minyak meningkat                     |
| <i>Post Mature</i> (Pasca Matang)            | 1.3–3.0        | 150–225           | Didominasi hidrokarbon gas (metana), sangat sedikit hidrokarbon cair                | Viskositas sangat rendah, gravitasi API sangat tinggi, dominan metana dengan sedikit kondensat |

Aspal terdiri dari dua kelompok utama senyawa, yaitu aspalten dan malten.

#### **2.7.2.1 Aspalten**

Aspalten merupakan fraksi berat dari aspal dengan struktur molekul sangat kompleks, didominasi oleh cincin aromatik dan naftenik terkondensasi dengan kandungan heteroatom (N, O, S) dan rantai samping alkil. Aspalten mengandung zat nafteno-aromatik polikondensasi terberat. Berat molekulnya berkisar antara 400 hingga 1500 unit massa atom (u), namun dapat mencapai 100.000 Da. Aspalten umumnya berupa partikel padat berwarna hitam yang membentuk antara 4% hingga 25% dari bitumen, dengan persentase ini cenderung meningkat seiring dengan tingkat oksidasi. Aspalten tidak larut dalam pelarut alifatik seperti n-heksana atau n-heptana, tetapi larut dalam pelarut aromatik seperti toluena atau benzena (Primerano dkk., 2024).

#### **2.7.2.2 Malten**

Malten adalah komponen bitumen yang lebih ringan dan lebih kental. Mereka memiliki berat molekul yang lebih rendah dibandingkan aspalten. Malten dapat larut dalam n-heksana atau n-heptana dan bersifat mudah menguap. Malten dapat dipisahkan menjadi fraksi Alifatik, aromatik, dan resin. Dalam model koloid, fase malten adalah fase kontinu tempat aspalten terdispersi (*Pavement Tech., Inc.* 2025).

##### **2.7.2.2.1 Resin**

Resin adalah bagian dari fraksi malten, sering disebut sebagai aromatik polar. Mereka terdiri dari gugus aromatik polar yang menyatu dengan parafin bercabang. Hidrokarbon heteroatom (N, O, S) sebagian besar membentuk komponen aspalten dan resin (A. Al-Ani, dkk., 2017). Resin secara struktural mirip dengan aspalten tetapi umumnya lebih kecil sehingga yang berfungsi sebagai penstabil dispersi koloid (*peptizer*) antara aspalten dan malten (Hassanzadeh and Abdouss, 2022).

##### **2.7.2.2.2 Hidrokarbon Alifatik**

Hidrokarbon alifatik (saturat) terdiri dari rantai alifatik lurus dan bercabang, seringkali dengan cincin aromatik kecil. Senyawa ini bersifat non-polar dan kental seperti minyak. Alifatik cenderung tidak terpengaruh oleh oksidasi selama penuaan aspal. Stabilitas kimia ini menunjukkan bahwa hidrokarbon alifatik adalah komponen yang relatif *inert* dalam proses penuaan dibandingkan dengan aromatik dan resin yang dapat berubah menjadi aspalten. Alifatik terdiri dari alkana, isoalkana, dan sikloalkana (Yang dkk., 2025).

##### **2.7.2.2.3 Hidrokarbon Aromatik**

Hidrokarbon Aromatik merupakan fraksi yang mengandung senyawa dengan cincin benzena (Lin dkk., 1995). Hidrokarbon aromatik polisiklik (PAH) adalah kelas unsur organik yang terbentuk dari dua hingga tujuh cincin benzena, yang ditemukan dalam pengikat aspal. Senyawa Organik fraksi aromatik terdiri dari cincin aromatik dengan parafin bercabang (Piheiro dkk., 2009). Aromatik memiliki sifat kelarutan air yang rendah, tekanan uap yang rendah, serta titik leleh dan titik didih yang tinggi (A. Al-Ani, dkk., 2017). Fraksi ini membantu menjaga kestabilan cairan aspal dan meningkatkan fleksibilitasnya (Patel dkk., 2020).

### 2.7.3 Proses Pembentukan Aspal Alam Buton

Proses pembentukan aspal alam di Pulau Buton melibatkan beberapa tahapan penting: migrasi bitumen dari batuan sumber, akumulasi di batuan reservoir, dan pengangkatan ke permukaan (Satyana & Ascarya, 2023; Satyana dkk., 2013).

1. **Migrasi Minyak Bumi:** Hidrokarbon, yang dihasilkan dari pematangan termal bahan organik Tipe II di Formasi Winto, mengalami migrasi primer keluar dari batuan induk. Migrasi sekunder kemudian terjadi ke atas melalui jalur-jalur permeabel, didorong oleh gaya apung dan gradien tekanan, menuju batuan reservoir potensial (Satyana & Ascarya, 2023; Davidson, 1991).
2. **Akumulasi Aspal:** Aspal yang bermigrasi terakumulasi di lapisan-lapisan berpori dan permeabel seperti Formasi Sampolakosa dan Formasi Tondo, di mana perangkat struktural, yang terbentuk oleh antiklin dan sesar terkait dengan tumbukan Miosen, mencegah pergerakan lebih lanjut ke atas (Satyana & Ascarya, 2023; Davidson, 1991; Satyana dkk., 2013).
3. **Pengangkatan ke Permukaan:** Pengangkatan tektonik selanjutnya selama Plio-Pleistosen, terkait dengan tumbukan mikrobenua Buton dan Tukangbesi, mengangkat Formasi pembawa aspal ke permukaan. Erosi lapisan di atasnya kemudian memaparkan deposit ini. Paparan terhadap air meteorik dan aktivitas mikroba menyebabkan biodegradasi minyak, menghasilkan aspal alam yang berat dan kental (Satyana & Ascarya, 2023; Davidson, 1991; Satyana dkk., 2013).

### 2.7.4 Jenis Sedimen Pembentuk Aspal

Formasi Winto, sebagai batuan induk utama aspal di Pulau Buton, terdiri dari berbagai jenis sedimen yang kaya akan bahan organik (Davidson, 1991; Satyana & Ascarya, 2023; Smith, 1983):

- **Serpilh (*Shale*):** Sering kali bersifat bitumen, yang mengindikasikan kandungan bahan organik yang tinggi. Dapat berupa serpih napalan berkapur dan berlapis, yang selanjutnya menunjukkan potensi pelestarian bahan organik yang kaya dalam lingkungan anoksik.
- **Batu gamping (*Limestone*):** Litologi dominan, dapat bersifat bitumen, menunjukkan keberadaan hidrokarbon di dalam matriks karbonat. Dapat berupa *wackestone* foraminifera dan *mudstone* napalan.
- **Napal (*Marl*):** Batu lempung yang kaya akan kapur, meskipun tidak seprominen serpih dan batu gamping dalam konteks Formasi Winto sebagai batuan induk, dapat hadir dan berkontribusi pada kandungan karbon organik keseluruhan.
- **Konglomerat dan Batu pasir (*Conglomerate and Sandstone*):** Meskipun hadir, sedimen berbutir kasar ini kurang ditekankan sebagai komponen utama batuan induk dibandingkan dengan sedimen berbutir halus, tetapi dapat bersisipan dengan litologi kaya organik.

Jenis-jenis sedimen halus ini, terutama serpih dan batu gamping dan bitumen, kaya akan bahan organik yang berasal dari organisme laut, yang di bawah kondisi suhu dan tekanan yang sesuai, dapat menghasilkan hidrokarbon.



## 2.8 Ekstraksi dan Fraksinasi

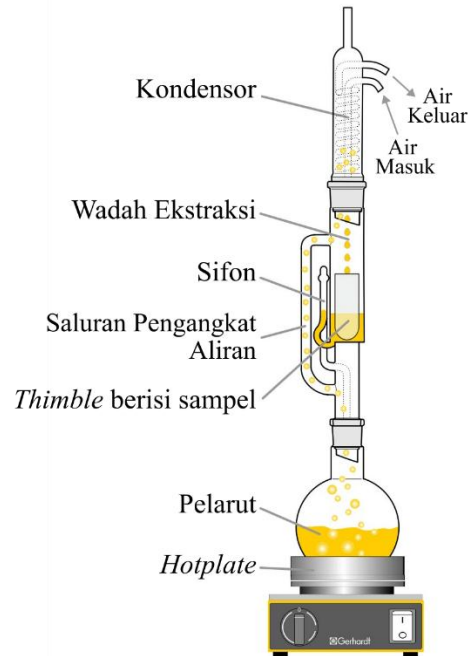
### 2.8.1 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan proses pemisahan satu atau lebih komponen zat terlarut dari suatu campuran menggunakan pelarut yang sesuai, dengan tujuan memperoleh senyawa target dari bahan padat atau cair (Skoog dkk., 2018). Proses ini didasarkan pada perbedaan kelarutan zat terlarut (solut) dengan pelarutnya (solvent). Dalam proses ekstraksi, substansi campuran terdisosiasi dilarutkan dalam satu atau lebih pelarut sehingga terbentuk dua fase yakni fase yang kaya dengan pelarut dan fase yang kaya dengan zat terlarut. Secara umum, ekstraksi dapat dibedakan berdasarkan tipenya yakni ekstraksi cair-cair, ekstraksi padat-cair, dan serta ekstraksi superkritikal (Patel dkk., 2019).

Salah satu metode ekstraksi padat-cair yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi soklet. Metode ini merupakan prosedur standar yang umum diterapkan untuk mengekstraksi senyawa organik non-volatil dan semi-volatil dari berbagai matriks padat, seperti tanah, sedimen, jaringan hewan, dan jaringan tumbuhan. Prinsip kerja metode ini melibatkan sirkulasi pelarut secara berulang melalui sampel padat, memungkinkan kontak yang intensif antara pelarut dan matriks sampel, sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi (Torres-Rodriguez dkk., 2024). Metode ekstraksi soklet mengalami berbagai pengembangan dan modifikasi yang berbeda untuk mengatasi kelemahan utama metode soklet konvensional. Metode tersebut antara lain seperti *automated soxhlet extraction*, *focused microwave-assisted soxhlet extraction*, *ultrasound assisted soxhlet extraction*, *high-pressure soxhlet extraction*, dan *fluidized bed extraction* (Zygler dkk., 2012). Kelemahan utama penggunaan ekstraksi soklet konvensional ini antara lain: (1) waktu yang lama dalam melakukan ekstraksi dan jumlah limbah ekstraktan yang dihasilkan melimpah; (2) terjadi dekomposisi termal pada senyawa termolabil dikarenakan ekstraksi ini menggunakan titik didih ekstraktan untuk jangka waktu yang lama; (3) ekstraktor soklet konvensional tidak dapat melakukan proses agitasi; (4) ekstraksi ini dibatasi oleh selektivitas dari pelarut. Namun di sisi lain, terdapat juga keunggulan dari penggunaan instrumen ekstraksi soklet konvensional seperti: (1) sampel secara berulang dapat direaksikan dengan pelarut sehingga membantu menggantikan kesetimbangan perpindahan massa; (2) suhu sistem tetap relatif tinggi; (3) tidak diperlukan penyaringan setelah tahap *leaching*. (Zygler dkk., 2012 ; López-Bascón dan Luque de Castro, 2020).

Prinsip dan mekanisme kerja ekstraksi *soxhlet* konvensional yaitu dengan memasukkan pelarut ke dalam labu alas bulat beserta *anti-bumping*. Labu alas bulat kemudian diletakkan pada *heating mantle* untuk memanaskan pelarut yang sudah dimasukkan. Tabung *soxhlet* disambung dengan labu alas bulat yang kemudian dimasukkan dengan sampel padatan. Sampel padatan yang dimasukkan harus bersifat tidak termolabil atau senyawa dapat mengalami degradasi akibat pengaruh suhu (Nafiu dkk., 2017). Kondensor kemudian diletakkan di atas tabung soklet yang telah dipasangkan dengan aliran air. *Hotplate* dinyalakan untuk menguapkan pelarut pada labu alas bulat. Pelarut yang menguap nantinya didinginkan kembali dalam tabung kondensor sehingga uap pelarut akan terkondensasi dan jatuh mengenai sampel padatan. Setelah mencapai tingkat tertentu, pelarut yang mengandung senyawa terlarut kembali ke labu melalui mekanisme sifon, dan siklus ini berulang secara otomatis. Ekstraksi soklet ini membutuhkan waktu operasi yang lama hingga 48 jam dan volume pelarut harus selalu dijaga agar tidak habis (de

Boer, 2005). Pelarut yang umum digunakan dalam ekstraksi soklet antara lain diklorometana (DCM), aseton, dan n-heksana. Hasil ekstraksi yang didapat dalam labu alas bulat akan dipisahkan dari pelarut menggunakan instrument *rotary evaporator* (Rakhee dkk., 2018; Weggler dkk., 2020). Skema instrumen ekstraksi soklet dapat dilihat pada Gambar 2.7.



**Gambar 2.7** Skema instrumen ekstraksi soxhlet (Gerhardt.de, 2025)

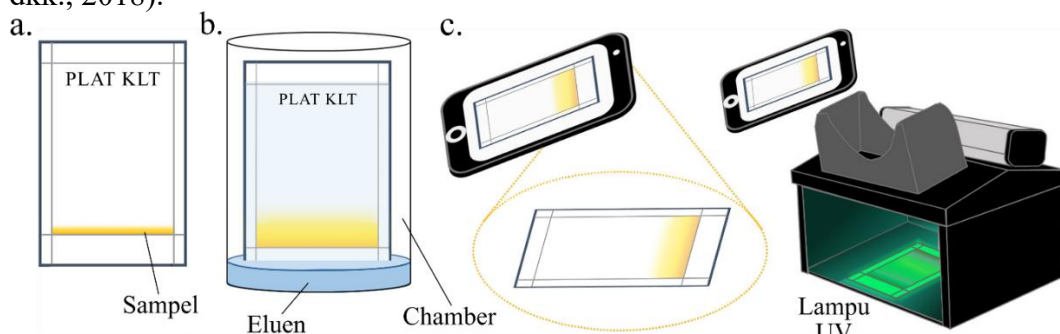
### 2.8.2 Fraksinasi

Fraksinasi diartikan sebagai proses pemisahan campuran menjadi komponen-komponen berbeda atau yang disebut fraksi. Metode fraksinasi secara umum dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis, yaitu pemisahan mekanik dan difusi. Secara mekanik, pemisahan didasarkan oleh ukuran partikel, densitas, dan mobilitas magnetik, sedangkan pemisahan secara difusi didasarkan pada perbedaan sifat spesifik antara komponen individual dalam campuran. Kromatografi merupakan salah satu jenis fraksinasi yakni komponen dalam campuran akan terpisah berdasarkan perbedaan afinitas antara fase diam dan fase gerak (Al-Haj Ibrahim, 2019a). Prinsip kerja kromatografi meliputi pengaplikasian campuran pada permukaan padatan kemudian pemisahan dilakukan oleh fase gerak atau eluen. Faktor yang mempengaruhi kromatografi antara lain karakteristik molekuler adsorpsi, partisi, dan afinitas atau perbedaan berat molekuler. Perbedaan afinitas membuat komponen terikat lama di dalam fase diam dan bergerak perlahan di dalam sistem kromatografi, sedangkan komponen yang terikat lemah dengan fase diam akan bergerak keluar dari sistem kromatografi dengan cepat (Coskun, 2016).

Salah satu kromatografi adsorpsi jenis fraksinasi kromatografi cair adalah kromatografi lapis tipis (KLT). Teknik kromatografi ini sudah umum digunakan dalam berbagai penelitian dikarenakan sifatnya yang sederhana secara eksperimental, fleksibel untuk diaplikasikan, dan murah (Mac Fhionnlaoich dkk., 2018). Metode ini digunakan dalam melakukan pemisahan secara cepat pada sampel menjadi beberapa komponen berdasarkan perbedaan dalam kemampuan

retensinya. Kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan dua fasa yaitu fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam pada metode ini umumnya menggunakan suatu adsorben seperti silika gel yang dilapisi pada penyangga berbentuk persegi panjang seperti kaca, alumunium, atau pelat plastik sebagai lapisan tipis. Fase gerak yang digunakan dalam melakukan KLT umumnya merupakan pelarut organik seperti n-heksana (Fuchs dkk., 2011; Coskun, 2016).

Prinsip dan mekanisme kerja (Gambar 2.8) kromatografi lapis tipis ini diawali dengan penotolan sampel cair ke fasa diam pada garis salah satu tepi pelat. Plat KLT kemudian ditempatkan secara vertikal dalam wadah/*chamber* yang sebelumnya sudah diisi dengan fase gerak cair berupa pelarut organik. Fasa gerak akan melalui lapisan plat KLT dan memulai pemisahan ketika mencapai sampel yang ditotolkan. Proses pemisahan ini dikenal dengan proses elusi. Gaya kapiler akan menarik fase gerak melalui pelat dan mendorong pemisahan kromatografi. Plat KLT kemudian dikeluarkan dan dikeringkan dari *chamber* ketika fase gerak sudah mencapai batas atas. Komponen yang terpisahkan kemudian diidentifikasi di bawah sinar lampu UV atau berdasarkan penentuan nilai faktor retensi ( $R_f$ ). Komponen senyawa yang terpisah akan membentuk garis atau pita dan dikumpulkan melalui proses pengerokan (Worsfold dkk., 2010; Mac Fhionnlaoich dkk., 2018).

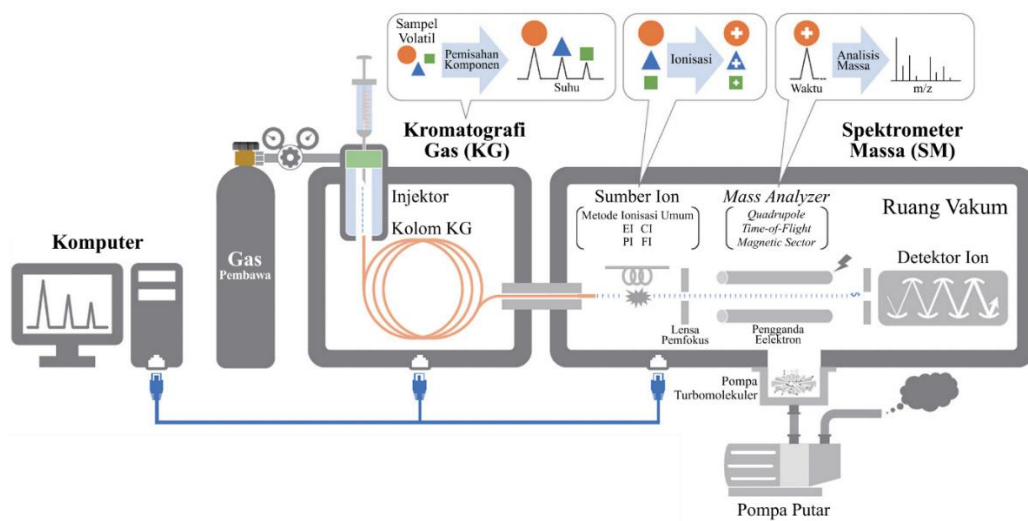


**Gambar 2.8** (a) Persiapan plat KLT (b) Proses elusi plat KLT dalam *chamber* yang telah diberi fase gerak atau eluen (c) Penyinaran plat KLT dibawah sinar lampu UV (Mac Fhionnlaoich dkk., 2018)

## 2.9 Identifikasi Struktur Menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa

Kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) merupakan kombinasi dari instrumen kromatografi gas dengan spektrometri massa yang digunakan untuk mengidentifikasi berbagai jenis senyawa yang berbeda. Instrumen ini digunakan untuk analisis senyawa kualitatif dan kuantitatif terhadap berbagai senyawa organik yang bersifat volatil dan semi-volatil. Prinsip dan mekanisme kerja KG-SM seperti pada (Gambar 2.10) didasari oleh perbedaan sifat kimia yang berbeda dalam suatu campuran seperti perbedaan titik didih, tekanan uap, serta polaritas. Sampel yang dimasukkan melalui injektor akan mengalami proses pemisahan senyawa dalam campuran. Fase gerak atau gas pembawa dalam instrumen ini yang umum digunakan antara lain gas argon (Ar), helium (He), nitrogen ( $N_2$ ), dan hidrogen ( $H_2$ ). Berbagai gas yang digunakan harus memiliki sifat yang *inert*. Berbagai gas ini tersedia di dalam tangki bertekanan yang laju alirannya dikendalikan oleh regulator tekanan dan pengukur aliran. Laju aliran gas memungkinkan molekul untuk melewati kolom kromatografi. Molekul yang telah melewati kolom kromatografi

akan ditangkap, diionisasi, diakselerasi, dibelokkan, dan dideteksi molekul terionisasinya secara terpisah oleh detektor. Salah satu detektor yang umum digunakan dalam kromatografi gas adalah spektrometer massa. Spektrometer massa dapat mengukur rasio antara massa terhadap muatan ( $m/z$ ) ion yang dihasilkan oleh sampel. Data hasil analisis instrumen KG SM dapat dianalisis dengan berbagai cara. Pertama, kelimpahan ion di setiap spektrum dapat dijumlahkan dan diplot sebagai fungsi waktu untuk menghasilkan total ion chromatography (TIC). Kedua, spektrum massa dapat ditampilkan pada waktu tertentu dengan memilih nilai massa terhadap muatan ( $m/z$ ) spesifik. Analisis ini sebagai pemantauan ion terpilih. Spektrum massa ion terpilih selama percobaan kromatografi dikenal sebagai kromatogram massa parsial (Stauffer dkk., 2008; Skoog, 2012; Darmapatni, 2016; Teonata dkk., 2021).



**Gambar 2.9** Skema Instrumen Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-MS) (Jeol Ltd., 2025)

Beberapa contoh fragmen ion biomarka yang telah dianalisis pada fraksi hidrokarbon aromatik sampel sedimen oleh peneliti sebelumnya dapat dilihat pada Tabel 2.7.

**Tabel 2.7** Karakterisasi puncak dasar beberapa senyawa

| <b>Nama Senyawa</b>             | <b>Puncak Dasar (m/z)</b> | <b>Ion M+ (Mr)</b>         | <b>Referensi</b>            |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Naftalena dan Alkil Naftalena   | 128, 142, 156, 170, 184   | 128, 142, 156, 170, 184    | (Hamdani & Sanusi, 2024)    |
| Ionena                          | 159                       | 174                        | (Bhattacharya dkk., 2014)   |
| Kalamena                        | 159                       | 202                        | Zetra dkk., 2023            |
| 5,6,7,8-tetrahidrokadalena      | 187                       | 202                        | Zetra dkk., 2023            |
| Kadalena                        | 183                       | 198                        | Zetra dkk., 2023            |
| Isokadalena                     | 183                       | 198                        | Zetra dkk., 2023            |
| Norkadalena                     | 169                       | 184                        | Zetra dkk., 2023            |
| Fenantrena dan Alkil Fenantrena | 178, 192, 206, 220        | 178, 192, 206, 220         | (Hamdani & Sanusi, 2024)    |
| Benzotiofen & Alkil Benzotiofen | 134, 148, 162             | 134, 148, 162              | (Ogbesejana dkk., 2021)     |
| Fluorena & Alkil Fluorena       | 166, 180, 194             | 166, 180, 194              | (Ogbesejana dkk., 2021)     |
| Karbazol dan Metil Karbazol     | 167, 181, 195             | 167, 181, 195              | Clegg dkk. (1998)           |
| Triaromatik Dinosteroid (TAD)   | 245                       | Bervariasi (mis. 384, 398) | Ogbesejana dkk. (2018)      |
| Triaromatik Steroid (TAS)       | 231                       | Bervariasi                 | (Matyasik and Bieleń, 2015) |
| Monoaromatik Steroid (MAS)      | 253                       | Bervariasi                 | (Matyasik and Bieleń, 2015) |

*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat**

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah mortar dan alu, alat pengayak dengan ukuran pori 200 mesh, ultrasonik, seperangkat alat ekstraksi soklet, seperangkat alat rotari evaporator vakum Buchi R-210 (tabung ekstraktor, pinset, kondensor, selang air, labu bundar 1000 mL dan 500 mL), *water bath*, pipet pasteur, gelas beker, spatula, pengaduk kaca, neraca analitik, mortar, alu, kromatografi lapis tipis (KLT) silica gel GF<sub>254</sub>, bejana pengembang (*chamber*), lampu UV 254 nm, pengerok, kolom tulip, oven, botol vial ukuran 2 ml, dan seperangkat instrumen kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM). Agilent D5977B MSD.

#### **3.2 Bahan dan Sampel**

Bahan yang digunakan antara lain Aspal Buton (ABL), akuades, aseton, diklorometana (DCM), kloroform, metanol, n-heksana, etil asetat, kapas, *seasand*, Cellite kertas saring, tali wol, gas nitrogen, serbuk tembaga (Cu), dan asam klorida (HCl).

Sampel aspal yang digunakan dalam penelitian ini adalah aspal alam yang berasal dari Kecamatan Lasalimu (ABL), kabupaten Buton, Sulawesi Tenggara, Formasi Sampolakosa, Cekungan Lasalimu. Lokasi koordinat pengambilan sampel Aspal Buton berada di posisi 5,22 LS dan 122,97 BT (koordinat *Latitude* 5°13'12.000"S dan *Longitude* 122°58'12.000"E). Karakteristik aspal adalah berwarna hitam pekat dengan bentuk butiran butiran (*granular*) lunak bersifat lengket dan berbau menyengat.

#### **3.3 Prosedur Penelitian**

Seluruh prosedur penelitian berupa preparasi alat dan bahan, Sokletasi, pemisahan aspalten, fraksinasi dan analisis biomarka mengikuti prosedur penelitian yang dilaporkan oleh Zetra dkk., (2023) dengan adanya modifikasi. Sebelum dilakukan ekstraksi, struktur batuan aspal terlebih dahulu diamati. Batuan aspal menunjukkan karakteristik yang relatif lunak dan mengandung air, sehingga tidak memerlukan proses penghancuran menggunakan grinder. Batuan tersebut langsung dilarutkan dalam pelarut sebagai persiapan untuk tahap sokletasi.

##### **3.3.1 Preparasi Alat dan Bahan**

Semua peralatan harus diberi perlakuan geokimia dengan menggunakan air, setelah itu dibilas dengan menggunakan pelarut aseton dan terakhir dibilas dengan menggunakan pelarut diklorometana (DCM). Perlakuan geokimia dilakukan secara duplo atau diulangi sebanyak dua kali, sehingga alat yang digunakan bebas dari lemak (kondisi geokimia). Selanjutnya, peralatan dikeringkan dalam oven, sebelum disimpan semua peralatan dibungkus dengan menggunakan *aluminium foil*. Peralatan yang digunakan untuk ekstraksi soklet seperti labu evaporator, tabung kondensor, tabung soklet, dan labu bulat soklet dicuci dalam alat ultrasonik yang telah diisi aquades dan sabun selama 15 menit. Setelah itu, labu bulat soklet dicuci dengan perlakuan geokimia agar alat yang digunakan bebas dari lemak (kondisi

geokimia). Peralatan yang telah dicuci kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven.

Peralatan dan bahan yang lain seperti pipet pasteur, *seasand*, kapas, dan cellite 545 untuk kromatografi lapis tipis dicuci dalam seperangkat alat ekstraksi soklet dengan menggunakan pelarut diklorometana selama 6 jam, kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 65°C. Alat dan bahan yang telah kering disimpan dalam wadah kaca (toples) yang telah dicuci secara geokimia, lalu dibungkus dengan *aluminium foil* untuk penyimpanan sebelum digunakan.

Preparasi Sampel Aspal Buton dilakukan dengan cara di dikeringkan selama 17 Jam. Setelah itu, Sampel aspal dihancurkan menjadi ukuran yang lebih kecil menggunakan mortar dan alu hingga halus, sampel kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Sampel diayak menggunakan ayakan berukuran 200 mesh.

Plat KLT yang akan digunakan untuk fraksinasi diberi garis batas atas sepanjang 1 cm, sedangkan garis batas bawah, kanan, dan kiri masing-masing 2 cm. Selanjutnya plat KLT dielusi menggunakan etil asetat sebanyak 45 mL di dalam *chamber*. Elusi dilakukan hingga 0,5 cm di bawah batas atas. Kemudian plat KLT dikeluarkan dan diletakkan secara terbalik pada rak kayu dan dibiarkan hingga mengering pada suhu ruang. Selanjutnya plat KLT dibungkus menggunakan *aluminium foil* dan diaktivasi dalam oven pada suhu 105°C selama 15 menit dalam keadaan terbuka. Hal ini dilakukan untuk menguapkan air atau pelarut yang tersisa sehingga plat KLT tidak terkontaminasi oleh pengotor. Setelah pengovenan selama 15 menit, pada garis pensil bagian kanan dan kiri plat KLT digaris kembali dengan cara dikerok menggunakan pengerok hingga silika terlepas. Plat KLT diletakkan di atas *aluminium foil* sebelum digunakan.

### **3.3.2 Sokletasi Sampel Aspal**

Pada penelitian ini sampel Aspal Buton (ABL) ditumbuk secara halus dengan menggunakan mortar dan alu. Hasil tumbukan kemudian diayak dengan menggunakan alat ayak berukuran pori 200 mesh. sampel aspal berukuran 200 mesh diambil sebanyak 80 gram, lalu dilakukan ekstraksi aspal dengan menggunakan metode soklet. Pelarut yang digunakan dalam ekstraksi ini adalah pelarut azeotrop berukuran 500 mL dengan komposisi diklorometana (DCM) dengan volume 360 mL dan metanol dengan volume 40 mL. Proses ekstraksi soklet berlangsung selama 36 jam 50 menit. Hasil ekstrak aspal dipindahkan dari labu bulat 500 mL ke labu evaporator 250 mL kemudian diuapkan dengan menggunakan seperangkat alat rotari evaporator vakum.

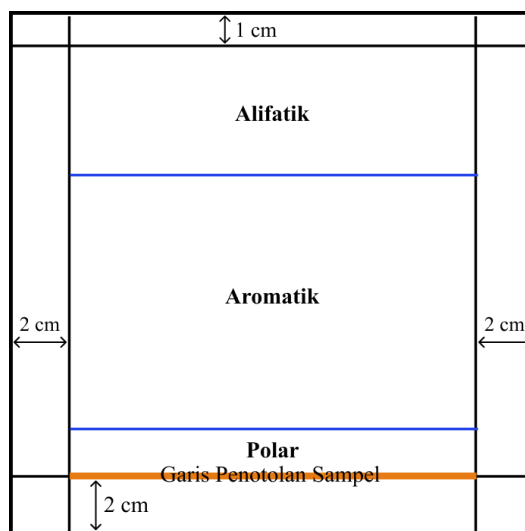
### **3.3.3 Pemisahan Aspalten**

Ekstrak aspal kering diolah untuk menghilangkan aspalten dengan cara dilarutkan dalam n-heksana yang berlebih kemudian didiamkan selama 48 jam. Setelah 24 jam endapan yang terbentuk merupakan aspalten, sedangkan filtrat yang diperoleh merupakan malten untuk dianalisis lebih lanjut. Aspalten selanjutnya dipisahkan dengan cara dekantasi. Aspalten yang diperoleh ditimbang dan disimpan. Filtrat dipindahkan sedikit demi sedikit ke dalam labu evaporator 100 mL dengan menggunakan pipet pasteur yang telah disoklet, lalu filtrat dievaporasi untuk menghilangkan pelarutnya dan selanjutnya ditimbang pada neraca analitik.



### 3.3.4 Fraksinasi Ekstrak Aspal

Ekstrak kering dari sedimen terlebih dahulu dilarutkan dalam pelarut diklorometana. Larutan ekstrak tersebut kemudian diaplikasikan secara melintang dengan hati-hati pada garis batas bawah di plat Kromatografi Lapis Tipis (KLT) yang telah diaktivasi sebelumnya, tepat pada garis batas bawah pelat. Selanjutnya, pelat KLT dielusi menggunakan eluen berupa n-heksana sebanyak 70 mL, hingga batas pergerakan eluen mencapai sekitar 0,5 cm di bawah garis batas atas pelat. Setelah proses elusi selesai, pelat KLT diangkat dan diletakkan dalam posisi terbalik dengan bagian atas pelat berada di bawah pada rak pengering, lalu dibiarkan mengering pada suhu ruang. Setelah kering, pelat KLT diamati di bawah sinar ultraviolet (UV) untuk mengidentifikasi pita-pita yang terbentuk. Pita-pita yang terbentuk ditandai sebagai fraksi polar, fraksi aromatik, dan fraksi alifatik dengan cara diberi garis tipis menggunakan pensil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.1.



**Gambar 3.1** Ilustrasi plat KLT

Selanjutnya plat KLT dikerok sesuai dengan garis masing-masing fraksi. Silika hasil pengeroakan dibungkus menggunakan *aluminium foil* lalu dihaluskan hingga menjadi serbuk.

Prosedur selanjutnya dipisahkan masing-masing fraksi dari serbuk silika dengan cara diekstrak menggunakan kolom tulip. Kolom tulip terlebih dahulu dipersiapkan dengan memasukkan kapas, pasir laut (*seasand*), dan serbuk Cellite yang telah diperlakukan secara geokimia. Selanjutnya, kolom dialiri dengan pelarut diklorometana. Hal ini dilakukan untuk memadatkan kapas, *seasand*, dan cellite serta untuk memastikan kolom siap digunakan. Setelah itu, Serbuk silika yang mengandung masing-masing fraksi dimasukkan ke dalam kolom kemudian dialiri dengan pelarut diklorometana. Lalu Ekstrak dari masing-masing fraksi ditampung dalam labu evaporator. Ekstrak masing-masing fraksi yang dihasilkan diuapkan pelarutnya menggunakan rotari evaporator vakum pada suhu 50°C hingga ekstrak menjadi pekat. Selanjutnya ekstrak pekat fraksi polar dan fraksi alifatik dipindahkan ke botol vial 2 ml dan dialiri gas nitrogen hingga mengering, kemudian ditimbang menggunakan neraca analitik. Sedangkan untuk fraksi aromatik dilakukan prosedur desulfurisasi dengan cara dialirkan fraksi aromatik yang masih

mengandung sedikit DCM ke dalam pipet pasteur yang di dalamnya telah dimasukkan kapas dan serbuk Cu. Sebelum digunakan serbuk Cu dicuci dengan HCl, akuades, aseton dan diklorometana secara berturut-turut. Hasil desulfurisasi fraksi aromatik ditampung dalam botol vial 2 ml dan dialiri gas nitrogen hingga mengering, kemudian ditimbang menggunakan neraca analitik.

### 3.3.5. Analisis Biomarka

Fraaksi hidrokarbon aromatik dianalisis menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM). Analisis kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) dilakukan dengan menggunakan GC-MS Agilent 5977B MSD dengan kolom tipe HP-5MS (60 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0,33  $\mu$ m) dan gas pembawa helium (He). Spektrometer massa dioperasikan dengan energi elektron 70 eV. Terlebih dahulu, sampel dilarutkan dalam pelarut n-heksana, kemudian disuntikan pada KG-SM dengan kolom HP-5MS. Gas helium sebagai gas pembawa dengan laju alir 1 mL/menit. Kromatografi Gas diatur pada suhu awal 70°C dan dipertahankan isothermal selama 1 menit untuk memastikan penguapan sempurna dari senyawa volatil. Selanjutnya, suhu dinaikkan dari 70°C hingga 180°C dengan laju pemanasan 10°C/menit. Setelah itu, suhu kembali dinaikkan dari 180°C hingga 300°C dengan laju yang lebih lambat, yaitu 4°C/menit. Suhu isothermal 300°C kemudian dipertahankan selama 30 menit. Spektrometer massa dioperasikan dengan energi elektron 70eV. Data yang diperoleh dianalisis lebih lanjut dengan *Enhanced Chemstation software*. Senyawa-senyawa diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z spesifik, pola waktu retensi, dan fragmentasi spektrum massa yang diperoleh, serta dibandingkan dengan hasil yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (contoh Hamdani & Sanusi, (2024); Bhattacharya dkk., (2014); Zetra dkk., (2023); Clegg dkk. (1998); Ogbesejana dkk. (2018); Matyasik and Bieleń, 2015).

## BAB IV

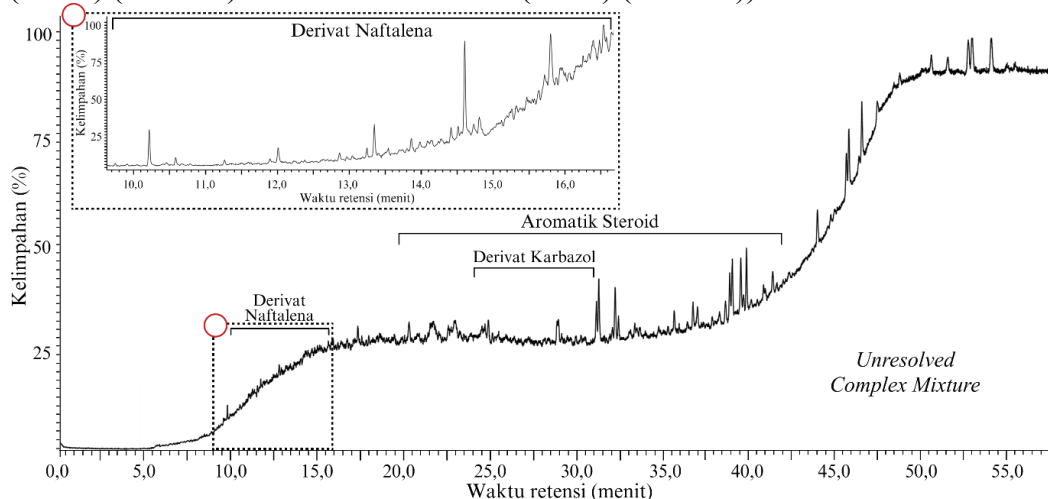
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Hasil Ekstraksi dan Fraksinasi Sampel

Sampel Aspal Buton yang telah diekstrak menggunakan pelarut azeotrop DCM:Metanol (9:1 v/v) selama 35 jam 50 menit diperoleh ekstrak organik total (EOT) sebesar 3963,7 mg. Pemisahan aspalten dalam EOT sebanyak 610 mg menghasilkan kandungan ekstrak organik pekat (EOP) sebesar 3167,3 mg kemudian difraksinasi dengan metode kromatografi lapis tipis (KLT). Prinsip pemisahan ini didasarkan pada nilai  $R_f$  tiap fraksi. Didapatkan Fraksi Polar dengan nilai  $R_f$  0,59-0,60, fraksi aromatik dengan nilai  $R_f$  0,35-0,36, dan fraksi alifatik dengan nilai  $R_f$  0,044-0,048. Hasil fraksinasi diperoleh massa fraksi alifatik sebesar 1,5 mg (1,77%) berupa cairan tidak berwarna, fraksi aromatik sebesar 31,1 mg (36,8%) berupa padatan kekuningan, dan fraksi polar sebesar 51,8 mg (61,4%) berupa padatan coklat kekuningan.

#### 4.2 Hasil Analisis KGMS

Hasil analisis KG-SM terhadap senyawa organik fraksi aromatik Aspal Alam Buton, Daerah Lasalimu, kabupaten Buton (ABL) menghasilkan *Total Ion Chromatogram* (TIC) pada Gambar 4.1. Identifikasi dilakukan berdasarkan data fragmentogram  $m/z$  spesifik, spektrum massa, pola waktu retensi, dan perbandingan data yang diperoleh dengan publikasi yang telah dilaporkan oleh peneliti terdahulu (contoh: Onyemadkk dkk., 2020; Zhang dkk., 2023; Yang dkk., 2013; Ogbesejana dkk., 2018; Sivan dkk., 2008; Tang dkk., 2022). Biomarka diidentifikasi dan didapatkan senyawa biomarka dengan  $m/z$  puncak dasar spesifik diantaranya derivat naftalena (Metil Naftalena (MN) ( $m/z$  142), dimetil naftalena (DMN) ( $m/z$  156) dan trimetil naftalena (TMN) ( $m/z$  170)), aromatik steroid (monoaromatik steroid (MAS) ( $m/z$  253), Triaromatik Steroid (TAS) ( $m/z$  231) dan triaromatik dinosteroid (TAD) ( $m/z$  245)) dan derivat karbazol (dimetil karbazol (DMK) ( $m/z$  195) dan trimetil karbazol (TMK) ( $m/z$  209)).

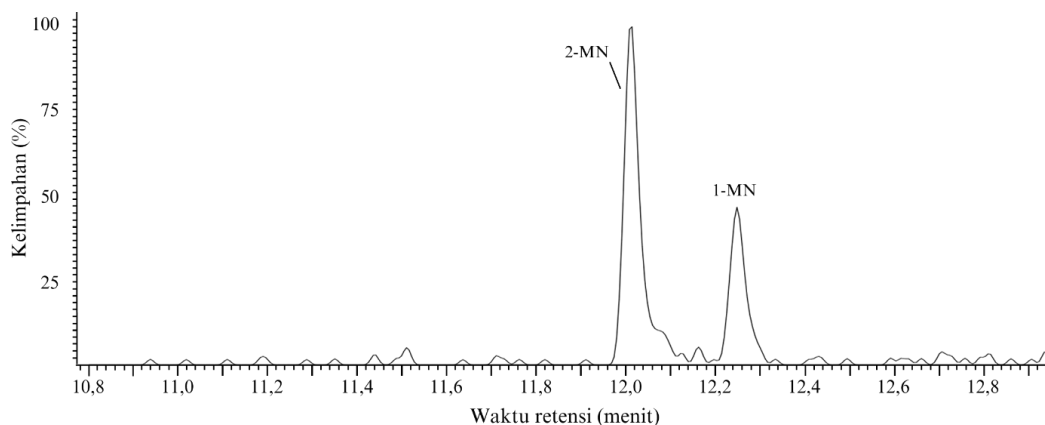


**Gambar 4.1** TIC fraksi organik Aspal Buton ABL dengan kondisi : KG-SM 5977B MSD. suhu isothermal 70 °C (1 menit), 70 °C–180 °C (10 °C/menit), 180 °C–300 °C (4 °C/menit), suhu isothermal dipertahankan 300 °C selama 30 menit.

### 4.3 Identifikasi Senyawa Biomarka Organik Aromatik Aspal Buton (ABL)

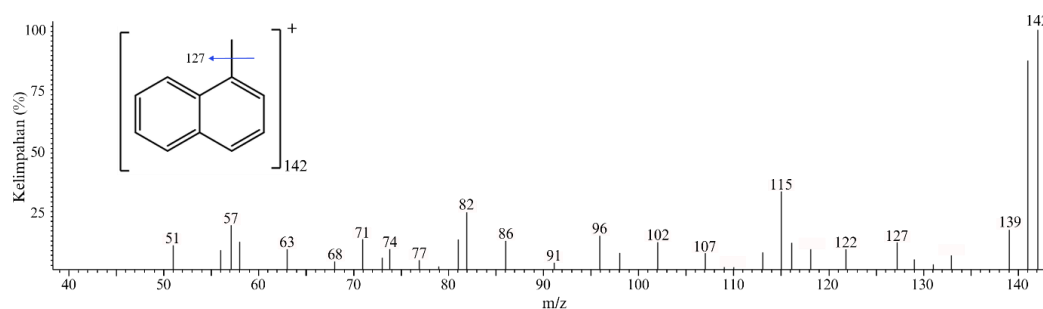
#### 4.3.1 Derivat Naftalena

Distribusi derivat naftalena yang terdapat pada senyawa organik fraksi aromatik Aspal Buton (ABL) diidentifikasi dengan mencocokkan fragmentogram massa, pola waktu retensi, dan spektrum massa ion yang terdapat pada publikasi penelitian sebelumnya (van Aarssen dkk., 1999; Liang dkk., 2018; dan Onyemadkk dkk., 2020). Senyawa Derivat Naftalena yang teridentifikasi pada berada pada fragmentogram  $m/z$  142 yakni isomer metil naftalena (MN) yaitu 1-MN [2] dan 2-MN [3] seperti yang terlihat pada gambar 4.2.

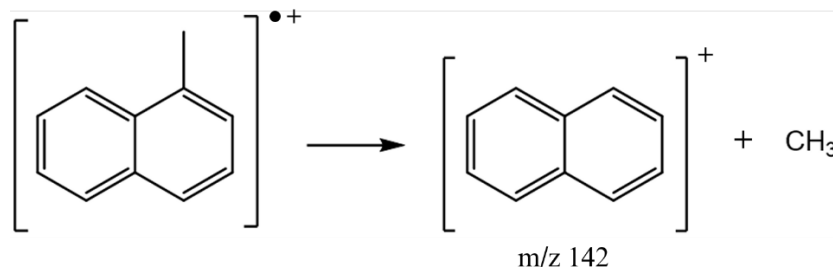


**Gambar 4.2** Fragmentogram  $m/z$  142 yang menunjukkan kelimpahan isomer MN

2-MN [3] dan 1-MN [2] yang diperoleh melalui spektrum massa spesifik  $m/z$  142. Spektrum massa 2-MN [3] pada Gambar 4.3 dicirikan memiliki *base peak*  $m/z$  142 yang juga sekaligus menjadi ion molekuler ( $M^+$ ). Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  127 juga terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_3$  dan ditandai dengan pengurangan 15 satuan dari  $m/z$  142. Reaksi fragmentasi senyawa 1-MN [3] dapat dilihat pada Gambar 4.4.

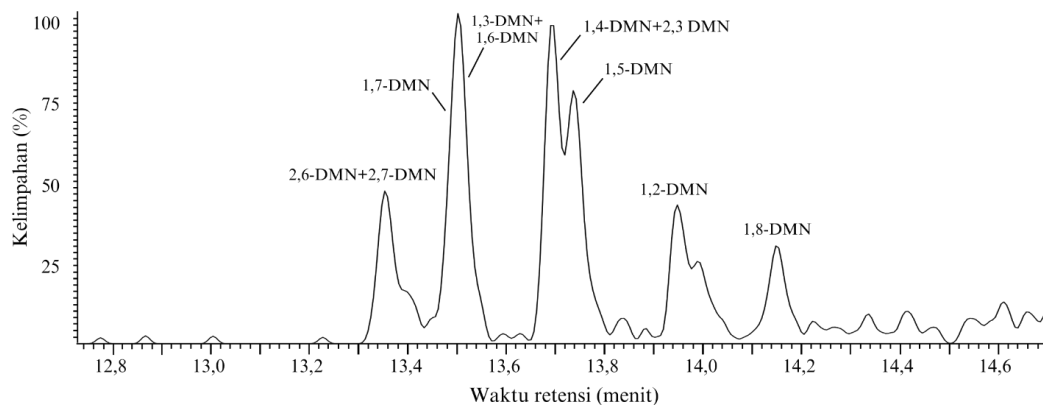


**Gambar 4.3** Spektrum massa senyawa 1-MN

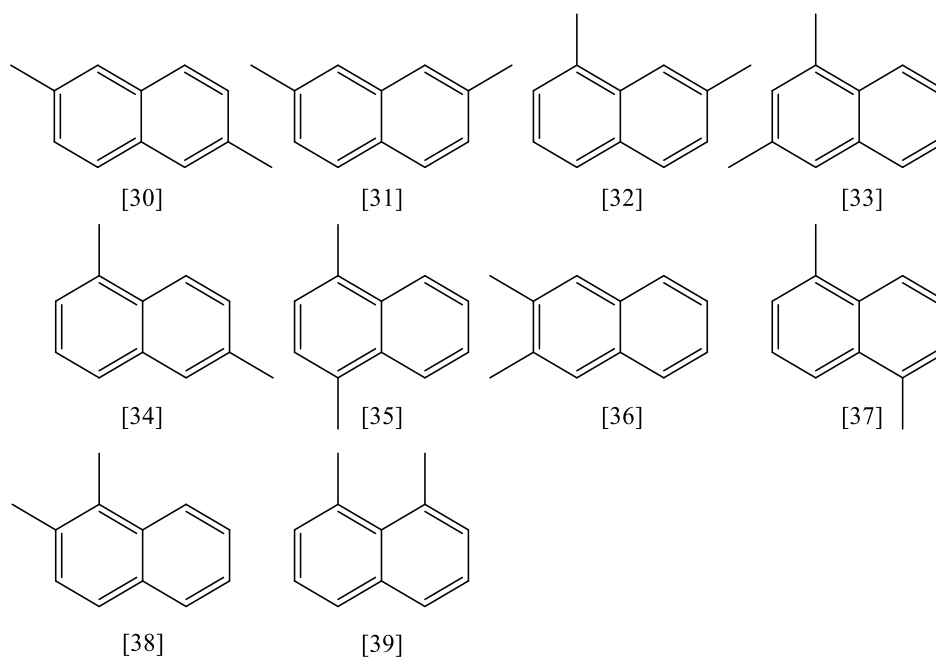


**Gambar 4.4** Fragmentasi ion senyawa 1-MN

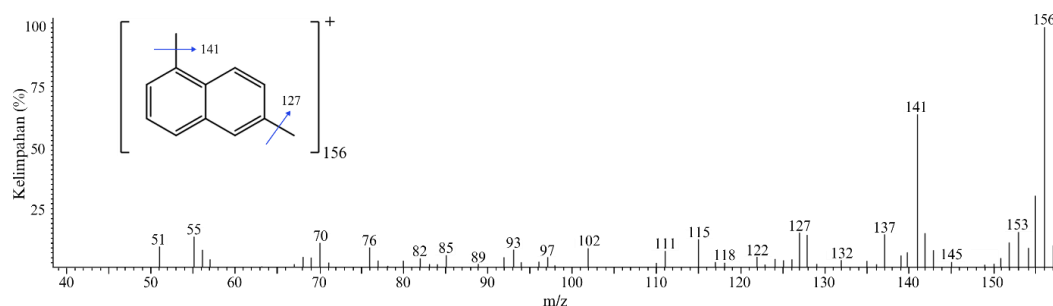
Selain MN, terdapat sebaran isomer dimetil naftalena (DMN) [4] yang berhasil diidentifikasi pada fragmentogram  $m/z$  156 (Gambar 4.5). Senyawa Dimetil Naftalena (DMN) memiliki total 10 isomer  $(CH_3)(CH_3)(C_{10}H_8)$  yang berhasil diidentifikasi yakni 2,6-DMN [30]; 2,7-DMN [31], 1,7-DMN [32], 1,3-DMN [33], 1,6-DMN [34], 1,4-DMN [35], 2,3-DMN [36], 1,5-DMN [37], 1,2-DMN [38], dan 1,8-DMN [39].



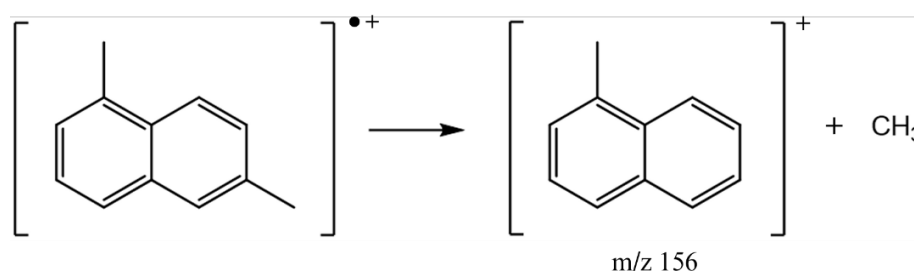
**Gambar 4.5** Fragmentogram  $m/z$  156 yang menunjukkan kelimpahan isomer DMN



Sepuluh isomer DMN teridentifikasi salah satunya 1,6-DMN [34] memiliki spektrum massa pada Gambar 4.6. 1,6-DMN [34] dicirikan memiliki *base peak*  $m/z$  156 yang juga sekaligus menjadi ion molekuler ( $M^+$ ). Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  141 yang terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_3$  dan ditandai dengan pengurangan 15 satuan dari  $m/z$  156. Fragmen ion  $m/z$  141 tersebut selanjutnya mengalami fragmentasi lebih lanjut menjadi fragmen ion  $m/z$  127 yang terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_2$  dan ditandai dengan pengurangan 14 satuan dari  $m/z$  141. Reaksi fragmentasi senyawa 1,6-DMN [34] dapat dilihat pada Gambar 4.7.

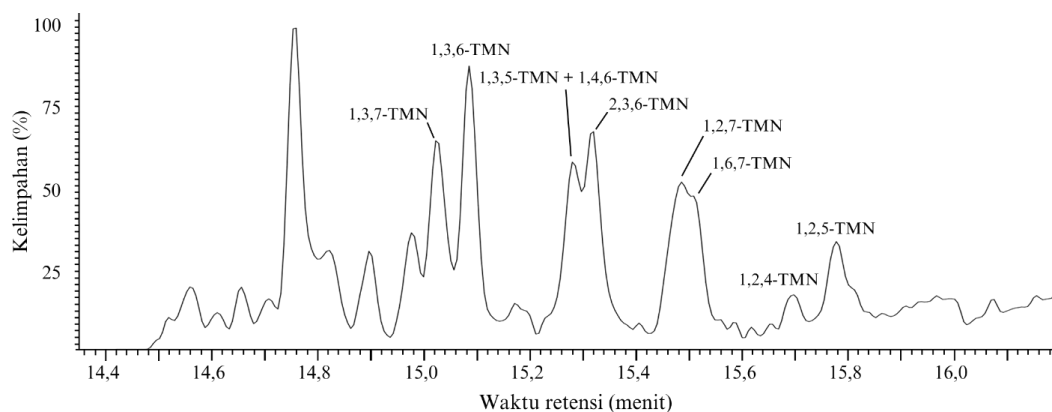


**Gambar 4.6** Spektrum massa senyawa 1,6-DMN

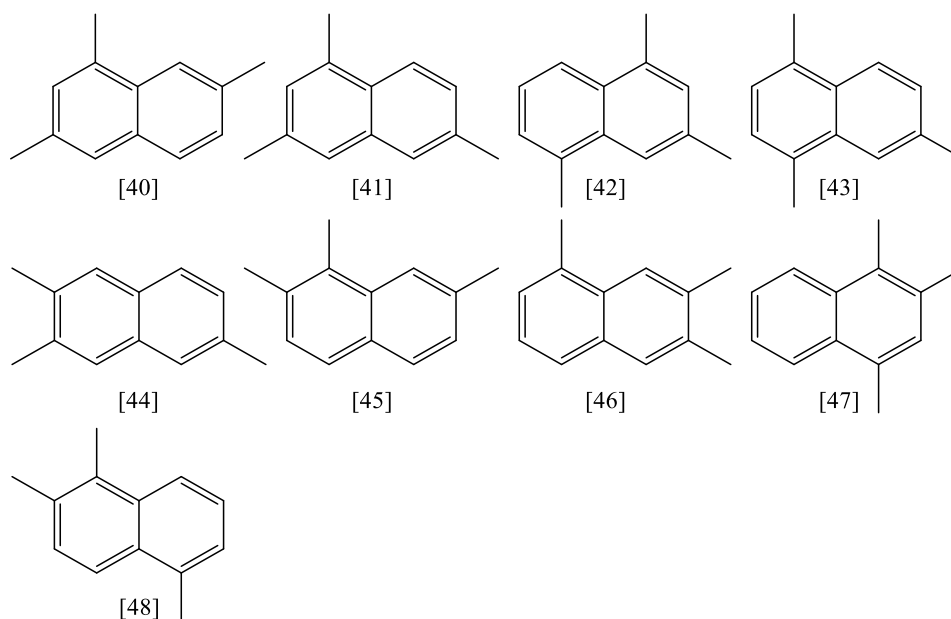


**Gambar 4.7** Fragmentasi ion molekul 1,6-DMN

Pada sampel Aspal Buton (ABL) ditemukan juga sebaran isomer Tirmetil Naftalena (TMN). Terdapat sembilan isomer Senyawa TMN yang berhasil diidentifikasi pada fragmentogram  $m/z$  170 (Gambar 4.8), diantaranya 1,3,7-TMN [40], 1,3,6-TMN [41], 1,3,5-TMN [42], 1,4,6-TMN [43], 2,3,6-TMN [44], 1,2,7-TMN [45], 1,6,7-TMN [46], 1,2,4-TMN [47], 1,2,5-TMN [48].

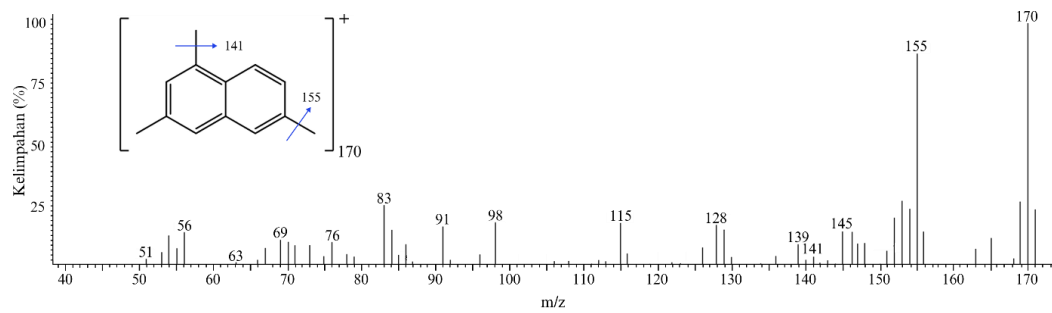


**Gambar 4.8** Fragmentogram  $m/z$  170 yang menunjukkan kelimpahan isomer TMN

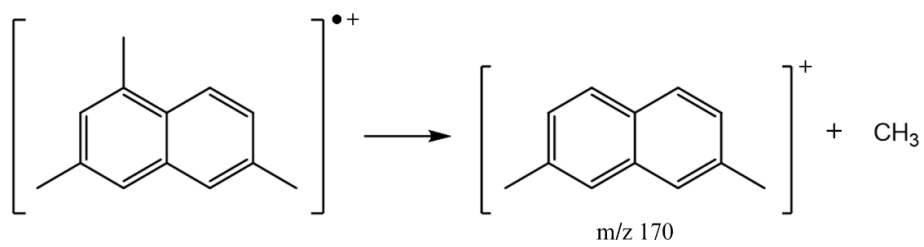


Sembilan isomer TMN teridentifikasi salah satunya 1,3,6-TMN [41] memiliki spektrum massa pada Gambar 4.9. 1,3,6-TMN [41] dicirikan memiliki *base peak*  $m/z$  170 yang juga sekaligus menjadi ion molekuler ( $M^+$ ). Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  155 yang terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_3$  dan ditandai dengan pengurangan 15 satuan dari  $m/z$  170. Fragmen ion  $m/z$  155 tersebut selanjutnya mengalami fragmentasi lebih lanjut menjadi fragmen ion  $m/z$  141 yang terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_2$  dan ditandai dengan

pengurangan 14 satuan dari m/z 155. Reaksi fragmentasi senyawa 1,3,6-TMN [41] dapat dilihat pada Gambar 4.10.



**Gambar 4.9** Spektrum massa senyawa 1,3,6-TMN



**Gambar 4.10** Fragmentasi ion molekul 1,3,6-TMN



**Tabel 4.1** Kelimpahan Derivat Naftalena Teridentifikasi

| No | Base Peak | Ion $M^+$ | Waktu Retensi | Senyawa                       | Formula Molekul | Kelimpahan (%) |
|----|-----------|-----------|---------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| 1  | 128       | 128       | 10,40         | Naftalena [1]                 | $C_{10}H_8$     | 100            |
| 2  | 142       | 142       | 12,01         | 2-Metil Naftalena [3]         | $C_{11}H_{10}$  | 66,24          |
| 3  |           |           | 12,25         | 1-Metil Naftalena [2]         |                 | 33,76          |
| 4  | 156       | 156       | 13,35         | 2,7-Dimetil Naftalena [30]    | $C_{12}H_{12}$  | 5,54           |
| 5  |           |           | 13,36         | 2,6-Dimetil Naftalena [31]    |                 | 6,27           |
| 6  |           |           | 13,48         | 1,7-Dimetil Naftalena [32]    |                 | 8,61           |
| 7  |           |           | 13,49         | 1,6-Dimetil Naftalena [33]    |                 | 14,97          |
| 8  |           |           | 13,50         | 1,3-Dimetil Naftalena [34]    |                 | 14,35          |
| 9  |           |           | 13,69         | 2,3-Dimetil Naftalena [35]    |                 | 13,22          |
| 10 |           |           | 13,70         | 1,4-Dimetil Naftalena [36]    |                 | 15,33          |
| 11 |           |           | 13,73         | 1,5-Dimetil Naftalena [37]    |                 | 12,13          |
| 12 |           |           | 13,94         | 1,2-Dimetil Naftalena [38]    |                 | 5,26           |
| 13 |           |           | 14,15         | 1,8-Dimetil Naftalena [39]    |                 | 4,31           |
| 14 | 170       | 170       | 15,02         | 1,3,7-Trimetil Naftalena [40] | $C_{13}H_{14}$  | 13,46          |
| 15 |           |           | 15,08         | 1,3,6-Trimetil Naftalena [41] |                 | 18,55          |
| 16 |           |           | 15,27         | 1,4,6-Trimetil Naftalena [42] |                 | 12,06          |
| 17 |           |           | 15,28         | 1,3,5-Trimetil Naftalena [43] |                 | 12,34          |
| 18 |           |           | 15,32         | 2,3,6-Trimetil Naftalena [44] |                 | 14,29          |
| 19 |           |           | 15,48         | 1,2,7-Trimetil Naftalena [45] |                 | 11,15          |
| 20 |           |           | 15,52         | 1,6,7-Trimetil Naftalena [46] |                 | 10,03          |
| 21 |           |           | 15,70         | 1,2,4-Trimetil Naftalena [47] |                 | 2,07           |
| 22 |           |           | 15,78         | 1,2,5-Trimetil Naftalena [48] |                 | 6,05           |

Hasil fragmentogram  $m/z$  142 (MN) (Gambar 4.2) menunjukkan keberadaan senyawa 2-MN dan 1-MN dengan rasio 2-MN/1-MN yang dikenal sebagai *Methylnaphthalene Ratio* (MNR), sebesar 1,96. Nilai ini sebagai indikasi sampel yang berada pada tahap *overmature* yang menunjukkan bahwa Aspal Buton (ABL) telah mengalami proses kematangan termal yang sangat panjang selama proses pembentukan minyak dan transformasi minyak bumi ke aspal. Isomer 2-MN, yang memiliki gugus metil pada posisi  $\beta$ , secara termal lebih stabil dibandingkan dengan 1-MN yang tersubstitusi pada posisi  $\alpha$ . Oleh karena itu, seiring dengan peningkatan kematangan termal, isomer 2-MN yang lebih stabil akan cenderung menjadi lebih melimpah relatif terhadap 1-MN (Li dkk., 2023). Penelitian dari Okiongbo (2011) menunjukkan bahwa nilai MNR dapat berkorelasi dengan

kematangan dari *early mature* hingga *mid-oil window*. Penelitian oleh Jiang & George (2018) terhadap minyak bumi dari Cekungan Browse, Australia mendapatkan hasil yang serupa, dalam penelitian tersebut mereka mengamati bahwa nilai rasio 2-MN/1-MN meningkat secara konsisten seiring dengan meningkatnya parameter kematangan lain seperti *Methylphenanthrene Index* (MPI-1) dan juga nilai rasio 2-MN/1-MN antara 1,15 hingga 1,6 diinterpretasikan sebagai penanda tingkat kematangan yang mencakup jendela minyak awal hingga pertengahan (*early to mid-oil window*). Hal ini berbeda dengan rasio 2-MN/1-MN sebesar 1,96 pada Aspal Buton yang berada sedikit di atas rentang tersebut, yang mengindikasikan bahwa sampel Aspal Buton telah mencapai tahap puncak jendela minyak (*peak oil window*).

Isomer DMN juga merupakan indikator kematangan termal yang signifikan. Isomer-isomer yang disubstitusi pada posisi  $\beta$ , seperti 2,6-DMN [30] dan 2,7-DMN [31], secara termodinamika lebih stabil dibandingkan dengan isomer yang disubstitusi pada posisi  $\alpha$ , seperti 1,5-DMN [37] dan 1,8-DMN [39]. Proses pematangan termal mendorong isomerisasi menuju konfigurasi yang lebih stabil (Li dkk., 2023). Rasio (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN (Persamaan 2.2) dengan nilai 0,97, sering disebut DNR-1 atau DNR (*Dimethyl Naphtalene Ratio*), digunakan secara spesifik untuk mengevaluasi kematangan minyak mentah dengan kematangan termal yang lebih tinggi. Nilai rasio sebesar 0,97 menunjukkan peningkatan kematangan karena isomerisasi 1,5-DMN [37] menjadi isomer 2,6-DMN [30] dan 2,7-DMN [31] yang lebih stabil. Nilai yang mendekati 1,0 menunjukkan bahwa proses isomerisasi telah berlangsung cukup jauh (Bian dkk., 2023). Hal ini juga terjadi pada penelitian Bian dkk., (2023). Dalam studi mereka terhadap Hidrokarbon Ultra-Dalam dari Zona Retakan Shunbei Mereka menunjukkan bahwa nilai (2,6-DMN+2,7-DMN)/1,5-DMN terus meningkat secara linear seiring dengan kenaikan kematangan dari tahap jendela minyak akhir (*late oil window*), melalui jendela kondensat basah (*wet gas window*), hingga ke jendela gas kering (*dry gas window*). Disisi lain, Isomer 1,8-DMN [39] dikenal sebagai isomer DMN yang paling tidak stabil secara termodinamika, dan kelimpahan relatifnya telah terbukti menjadi indikator sensitif kematangan termal Sesuai dengan Penelitian Shimoyama dkk. (2000). Rasio yang relatif tinggi yang diamati dalam sampel Buton menunjukkan bahwa isomer 2,6- dan 2,7-DMN yang lebih stabil secara termodinamika telah menjadi lebih berlimpah dibandingkan dengan 1,8-DMN, yang mendukung interpretasi kematangan termal sedang hingga lanjut. Rasio individual 2,6-DMN/1,8-DMN (1,46) dan 2,7-DMN/1,8-DMN (1,29) semakin menyempurnakan penilaian kematangan. Rasio ini menunjukkan bahwa isomer 2,6- dan 2,7-DMN telah mencapai kelimpahan yang signifikan relatif terhadap isomer 1,8, dengan isomer 2,6 menunjukkan konsentrasi relatif yang sedikit lebih tinggi. Pola ini konsisten dengan pematangan termal progresif di mana reaksi isomerisasi yang dikendalikan secara kinetik mendukung pembentukan konfigurasi yang stabil secara termodinamika. Sesuai dengan penelitian van aarsen (1999) yang menemukan bahwa minyak mentah yang belum matang (*immature*) memiliki kelimpahan isomer yang disubstitusi pada posisi  $\alpha$  (seperti 1,8-DMN) yang relatif tinggi, sehingga rasio seperti 2,6-DMN/1,8-DMN memiliki nilai yang sangat rendah (jauh di bawah 1,0). Seiring minyak memasuki jendela minyak (*oil window*), proses isomerisasi menuju bentuk yang lebih stabil ( $\beta,\beta$  seperti 2,6-DMN) dipercepat. Akibatnya, rasio 2,6-DMN/1,8-DMN meningkat tajam. Nilai rasio di

atas 1,0 secara jelas mengindikasikan bahwa minyak tersebut telah mencapai tingkat kematangan yang signifikan dan berada dalam fase utama generasi minyak (*peak oil*). Pada minyak yang sangat matang atau kondensat, rasio ini bisa terus meningkat hingga mencapai nilai yang jauh lebih tinggi. Sehingga berdasarkan hasil kematangan biomarka, Aspal Buton (ABL) memiliki berada pada tingkat kematangan tinggi pada fase jendela minyak utama (*peak oil window*).

Hasil fragmentogram m/z 170 (TMN) menunjukkan nilai rasio  $(1,3,7\text{-TMN} + 1,3,6\text{-TMN}) / (1,4,6\text{-TMN} + 1,2,5\text{-TMN})$  (Persamaan 2.3), yang disebut *Trimethyl Naphtalene Ratio* (TNR), sebesar 1,77. Senyawa TMN, seperti MN dan DMN, berfungsi sebagai indikator kematangan termal dan juga dapat memberikan informasi mengenai sumber materi organik serta lingkungan pengendapan (Burhan dkk., 2019). Rasio TNR adalah salah satu parameter kematangan yang berasal dari alkil naftalena, yang umumnya meningkat seiring dengan peningkatan kematangan (Li dkk., 2023). Nilai TNR 1,77 yang diinterpretasikan sebagai "*early peak oil*" sangat konsisten dengan rentang kematangan yang ditunjukkan oleh beberapa biomarka lain yang berada dalam fase generasi minyak utama (Okiongbo, 2011). Distribusi spesifik isomer TMN juga dapat mengindikasikan sumber materi organik. Kelimpahan tertinggi 1,2,7-TMN [45], diikuti oleh 1,6,7-TMN [46] dan 1,4,6 TMN [43]+1,3,5-TMN [42], dapat mengindikasikan masukan materi organik dari degradasi senyawa triterpenoid tipe oleanena yang ditemukan pada tumbuhan tinggi, khususnya Angiosperma, serta lingkungan pengendapan oksidatif (Burhan dkk., 2019). Gambar 4.8 fragmentogram m/z 170 menunjukkan puncak 1,3,6-TMN [41] dan 1,3,7-TMN [40] yang menonjol, yang merupakan bagian dari pembilang rasio TNR. Puncak 1,4,6-TMN [41] dan 1,2,5-TMN [48] (bagian penyebut) pada Persamaan 2.3 juga terlihat. Jika distribusi isomer TMN secara visual mengindikasikan sumber Angiosperma atau lingkungan oksidatif, hal ini menunjukkan kemungkinan adanya masukan terestrial, seperti yang juga dipertimbangkan dari analisis biomarka DMN.

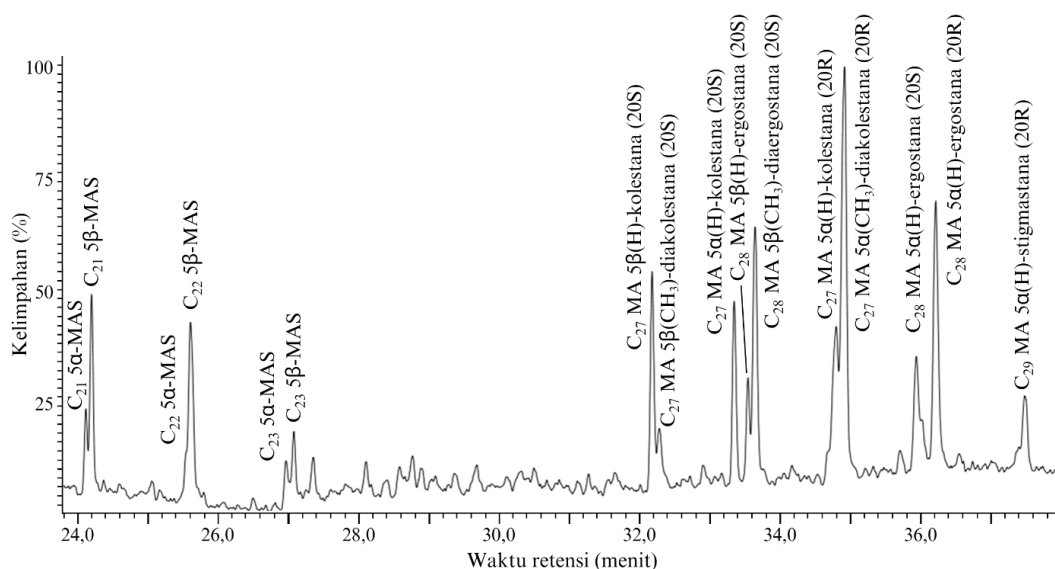
Analisis terintegrasi terhadap biomarka turunan naftalena (DMN dan TMN) dari sampel aspal alam Buton (ABL) memberikan bukti kuat bahwa sampel telah mencapai tahap kematangan termal puncak awal. Nilai MNR sebesar 1,96 dikombinasikan dengan rasio DMN antara 0,97 hingga 2,75 dan nilai TNR sebesar 1,77 yang secara kolektif menunjukkan bahwa sampel telah mencapai kematangan termal yang cukup untuk menghasilkan biomarka hidrokarbon aromatik secara efektif yang setara puncak jendela minyak (*peak oil window*).

#### 4.3.2 Aromatik Steroid

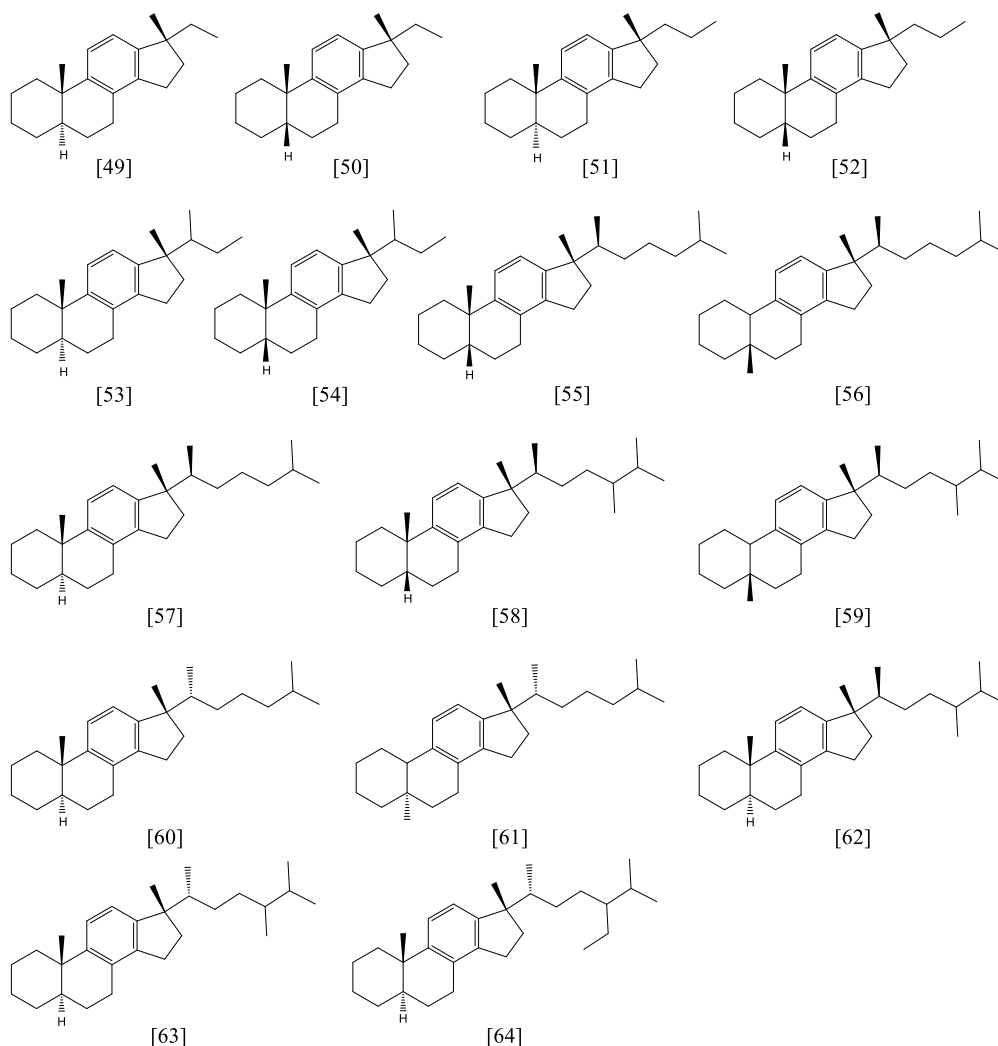
Identifikasi biomarka aromatik steroid dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 231 (Triaromatik Steroid (TAS)), fragmentogram m/z 253 (Monoaromatik Steroid (MAS)), dan fragmentogram m/z 245 (Triaromatik Dinosteroid (TAD)) menunjukkan adanya senyawa aromatik norsterana, aromatik kolestana, aromatik stigmastana, dan variasi aromatik sterana lain beserta kelimpahan relatifnya. Identifikasi dilakukan berdasarkan data fragmentogram m/z spesifik, spektrum massa, pola waktu retensi, dan pencocokan dengan publikasi yang telah dilaporkan oleh peneliti terdahulu (contoh: Yang dkk., 2013; Ogbesejana dkk., 2018; Li dkk., 2012; Moldowan & Fago, 1986; Peters dkk., 2004).

#### 4.3.2.1 Monoaromatik Steroid (MAS)

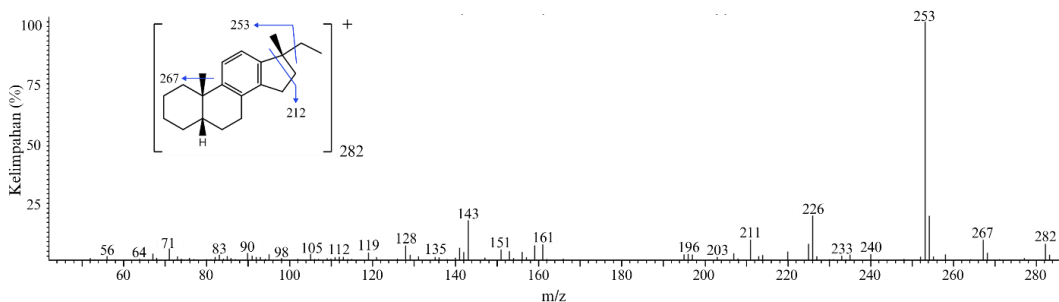
Berdasarkan analisis biomarka sampel Aspal Buton (ABL) pada fragmentogram  $m/z$  253 didapatkan distribusi senyawa Monoaromatik Steroid (MAS). Senyawa MAS yang berhasil diidentifikasi berjumlah 16 isomer yang meliputi  $C_{21}$  MAS ( $5\alpha$  [49] dan  $5\beta$  [50]),  $C_{22}$  MAS ( $5\alpha$  [51] dan  $5\beta$  [52]),  $C_{23}$  MAS ( $5\alpha$  [53] dan  $5\beta$  [54]),  $C_{27}$  MA Kolestana ( $5\beta,20S$  [55];  $5\alpha,20S$  [57]; dan  $5\alpha,20R$  [60]),  $C_{27}$  MA Diakolestana ( $5\beta,20S$  [56];  $5\alpha,20R$  [61]),  $C_{28}$  MA ergostana ( $5\beta,20S$  [58] dan  $5\alpha,20S$  [62] dan  $5\alpha,20R$  [63]),  $C_{28}$  MA Diaergostana ( $5\beta,20S$  [59]), dan  $C_{29}$  MA Stigmastana ( $5\alpha,20R$  [64]). Distribusi derivat MAS pada fragmentogram  $m/z$  253 dapat dilihat pada Gambar 4.11.



**Gambar 4.11** Fragmentogram  $m/z$  253 yang menunjukkan kelimpahan derivat MAS



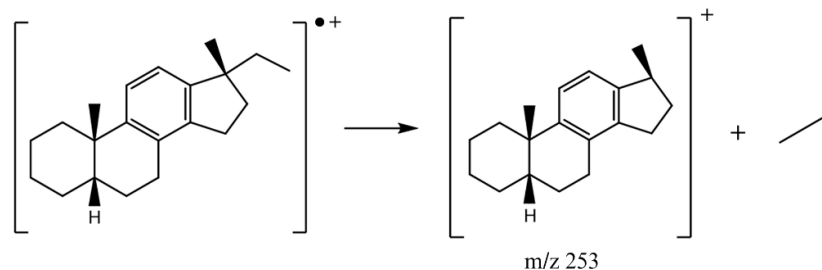
Enam belas senyawa tersebut diperoleh melalui spektrum massa spesifik  $m/z$  253 yang salah satunya ditunjukkan oleh spektrum massa senyawa  $C_{21}$  ( $5\beta$ )-MAS pada Gambar 4.12. Berdasarkan identifikasi spektrum massa senyawa tersebut, didapatkan puncak fragmen ion pada  $m/z$  253 sebagai puncak dasar (*base peak*) dan  $m/z$  282 sebagai puncak molekul ( $M^+$ ). Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  267 yang terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_3$  dan ditandai dengan pengurangan 15 satuan dari puncak molekul. Selain itu pada spektrum massa juga terdapat fragmen dengan  $m/z$  212 dari pelepasan gugus  $-C_5H_{10}$ . Pola fragmentasi senyawa  $C_{21}$  ( $5\beta$ )-MAS dapat dilihat pada Gambar 4.13.



**Gambar 4.12** Spektrum massa senyawa  $C_{21}$  ( $5\beta$ )-MAS

**Tabel 4.2** Kelimpahan Monoaromatik Steroid (MAS) Teridentifikasi

| No. | Base Peak | Ion M <sup>+</sup> | Waktu Retensi | Senyawa                                                                            | Formula Molekul                 | Kelimpahan (%) |
|-----|-----------|--------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1   | 253       | 282                | 24,11         | C <sub>21</sub> 5 $\alpha$ -monoaromatik steroid [49]                              | C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> | 3,62           |
| 2   |           |                    | 24,19         | C <sub>21</sub> 5 $\beta$ -monoaromatik steroid [50]                               |                                 | 8,21           |
| 3   |           | 296                | 25,54         | C <sub>22</sub> 5 $\alpha$ -monoaromatik steroid [51]                              | C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> | 1,72           |
| 4   |           |                    | 25,6          | C <sub>22</sub> 5 $\beta$ -monoaromatik steroid [52]                               |                                 | 7,06           |
| 5   |           | 310                | 26,96         | C <sub>23</sub> 5 $\alpha$ -monoaromatik steroid [53]                              | C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> | 1,56           |
| 6   |           |                    | 27,07         | C <sub>23</sub> 5 $\beta$ -monoaromatik steroid [54]                               |                                 | 2,78           |
| 7   |           | 366                | 32,17         | C <sub>27</sub> Monoaromatik 5 $\beta$ (H)-kolestana (20S) [55]                    | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 9,43           |
| 8   |           |                    | 32,28         | C <sub>27</sub> Monoaromatik 5 $\beta$ (CH <sub>3</sub> )-diakolestana (20S) [56]  |                                 | 2,53           |
| 9   |           |                    | 33,35         | C <sub>27</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-kolestana (20S) [57]                   |                                 | 7,40           |
| 10  |           | 380                | 33,54         | C <sub>28</sub> Monoaromatik 5 $\beta$ (H)-ergostana (20S) [58]                    | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 4,28           |
| 11  |           |                    | 33,64         | C <sub>28</sub> Monoaromatik 5 $\beta$ (CH <sub>3</sub> )-diaergostana (20S) [59]  |                                 | 10,06          |
| 12  |           | 366                | 34,8          | C <sub>27</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-kolestana (20R) [60]                   | C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> | 6,25           |
| 13  |           |                    | 34,92         | C <sub>27</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (CH <sub>3</sub> )-diakolestana (20R) [61] |                                 | 16,80          |
| 14  |           | 380                | 35,94         | C <sub>28</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-ergostana (20S) [62]                   | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> | 4,37           |
| 15  |           |                    | 36,22         | C <sub>28</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-ergostana (20R) [63]                   |                                 | 10,74          |
| 16  |           | 394                | 37,49         | C <sub>29</sub> Monoaromatik 5 $\alpha$ (H)-stigmastana (20R) [64]                 | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> | 3,19           |



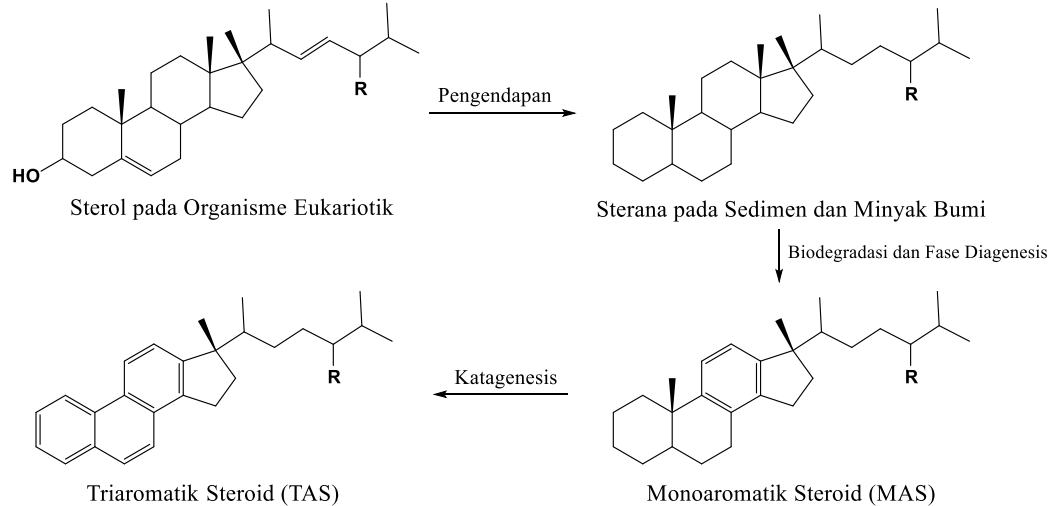
**Gambar 4.13** Fragmentasi ion senyawa C<sub>21</sub> (5β)-MAS

Profil biomarka steroid monoaromatik (MAS) yang diperoleh dari fraksi aromatik Aspal Buton (ABL) memberikan informasi penting mengenai asal-usul hidrokarbon, kematangan termal, kondisi paleo-lingkungan, serta lingkungan pengendapannya.

MAS yang teridentifikasi mencakup senyawa dengan jumlah atom karbon C<sub>21</sub> hingga C<sub>29</sub> [49]-[64], yang mencerminkan sumber materi organik campuran dengan dominasi laut (marin). Dominasi steroid C<sub>27</sub>, dengan nilai rasio C<sub>27</sub>/(C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) dikenal sebagai *Carbon Number Distribution* (CND) sebesar 0,565 menunjukkan kontribusi signifikan dari organisme marin seperti invertebrata laut, alga merah dan bakteri laut, khususnya fitoplankton seperti diatom dan dinoflagellata yang mensintesis sterol turunan kolestana (Carreón-Palau dkk., 2020; Lee dkk., 2023; Matyasik and Bieleń, 2015). Kelimpahan C<sub>28</sub> yang signifikan juga menunjukkan masukan sumber dari jamur laut, dan alga hijau (*chlorophyta*) yang habitatnya tersebar mulai dari air tawar danau (lakustrin), air payau (estuarin), hingga air laut (marin) (Liu dkk., 2022). Sementara itu, keberadaan C<sub>29</sub> MAS mencerminkan masukan kecil dari tumbuhan darat tingkat tinggi (Rullkötter dkk., 1984). Namun, rendahnya proporsi C<sub>29</sub> MAS ini dibandingkan dengan C<sub>27</sub> MAS dan C<sub>28</sub> MAS menegaskan bahwa sistem pengendapan didominasi oleh lingkungan marin. Tidak terdeteksinya senyawa C<sub>30</sub> MAS mengindikasikan minimnya proses perombakan mikroba atau kontribusi prokariotik selama tahap diagenesis, karena sterana C<sub>30</sub> umumnya berkorelasi dengan input mikroorganisme (Dembitsky, 2023). Hal ini menunjukkan bahwa sumber bahan organik Aspal Buton (ABL) didominasi berasal dari lingkungan marin.

Tingkat kematangan termal dievaluasi berdasarkan distribusi isomer dan rasio spesifik. Nilai rasio isomer 20S/(20S+20R) sebesar 0,507 mendekati nilai kesetimbangan ~0,55 yang merupakan karakteristik zona generasi minyak (*peak oil window*). Rasio ini mencerminkan transformasi termal dari konfigurasi biologis 20R menuju isomer 20S yang lebih stabil secara termodinamik selama proses katagenesis (Hieshima dkk., 1991). Nilai ini menunjukkan bahwa proses epimerisasi isomer 20R ke 20S pada sterana C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> sudah berlangsung jauh, hal ini juga dikonfirmasi dengan hadirnya senyawa triaromatik steroid yang merupakan produk tekanan termal lanjutan dari MAS yang juga menunjukkan kematangan termal tinggi (*mid-late peak oil window*) (Yin & Huang, 2022). Selain itu, rasio 5β/(5α+5β) yang cukup rendah sebesar 0,443 mengindikasikan dominasi isomer 5α, yang lebih mengarah pada kematangan tingkat tinggi pada kondisi reduktif atau anoksik (dasar kolom stratifikasi air) yang berlangsung lama. Isomer 5α diketahui lebih stabil secara termodinamika dibandingkan isomer 5β dan oleh karena itu menjadi penunjuk bahwa sampel berada pada tahap kematangan tinggi (Liu dkk.,

2022). Kehadiran TAS (steroid triaromatik) juga mendukung interpretasi bahwa proses aromatisasi telah berlangsung jauh akibat energi termal, karena TAS terbentuk dari aromatisasi tingkat lanjut dari MAS (Gambar 4.14), dan hal ini sejalan dengan tingkat kematangan termal pada tahap jendela minyak menengah (*mid peak oil window*) (Wang dkk., 2014).



**Gambar 4.14** Transformasi pada Pembentukan MAS dan TAS (Matyasik and Bieleń, 2015)

Selain itu, terdeteksinya monoaromatik diasteroid (bentuk penataan ulang struktur dari MAS) dalam jumlah signifikan mendukung asumsi bahwa adanya pengaruh mineral lempung sebagai katalis *rearrangement* biomarka, hal ini mungkin menunjukkan lingkungan purba berupa cekungan laut dengan pengaruh lempung namun proses perubahan dari minyak ke aspal terjadi melalui perantara batuan karbonat. Kehadiran mineral lempung juga merupakan suatu kondisi umum pada lingkungan karbonat atau evaporit yang khas di zona estuarin (Peters dkk., 2004). Rasio penataan ulang (diasteroid/steroid reguler = 0,416) berperan sebagai indikator diagnostik terhadap kondisi lingkungan pengendapan. Peters dkk., (2004) menyebutkan bahwa nilai rasio ini cenderung meningkat dalam lingkungan yang mengandung mineral lempung, menurut Penelitian dari Moldowan & Fago (1986) menunjukkan bahwa kondisi anoksik dan kaya karbonat mendukung interpretasi bahwa bahan organik diendapkan dalam kondisi reduktif dengan ketersediaan oksigen yang rendah yang merupakan suatu ciri umum dari lingkungan estuarin atau marin berupa cekungan laut terbatas yang memiliki stratifikasi kolom air (Killops dkk., 1998; Ghodrattollahmohammadi, 2014). Lebih lanjut, pelestarian beragam senyawa MAS juga menunjukkan lingkungan pengendapan yang minim oksigen. Dalam kondisi oksik, senyawa ini akan lebih rentan mengalami biodegradasi atau transformasi. Interpretasi lingkungan *estuarin* diperkuat oleh bukti masukan bahan organik campuran dari laut dan darat, sebagaimana ditunjukkan oleh keberadaan steroid C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> (Monserrat dkk., 2007).

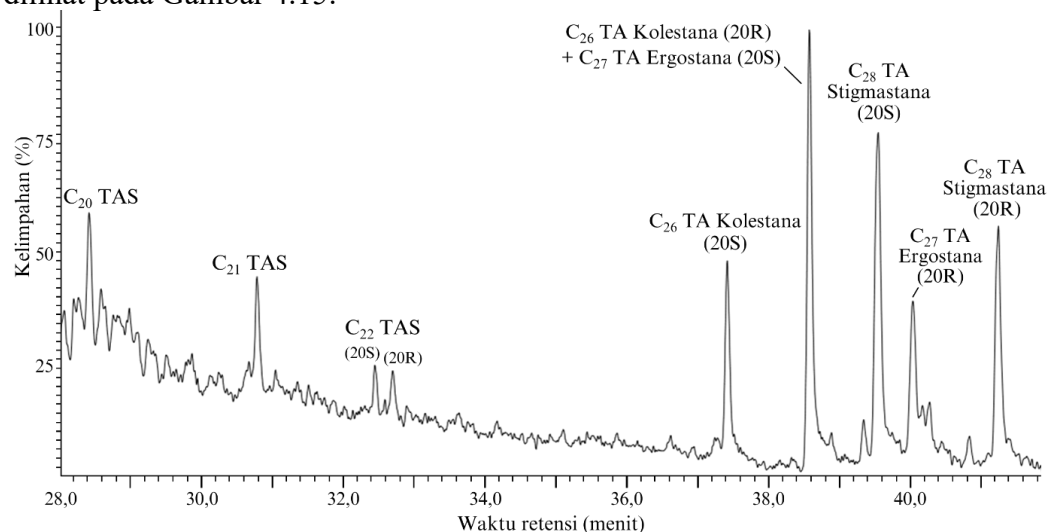
Berdasarkan analisis biomarka pada fraksi monoaromatik steroid (MAS) dalam fraksi aromatik Aspal Buton (ABL), dapat disimpulkan bahwa bahan organik utamanya berasal dari organisme marin seperti invertebrata laut, alga merah, dan bakteri laut, (Carreón-Palau dkk., 2020; Lee dkk., 2023; Matyasik and Bieleń, 2015;



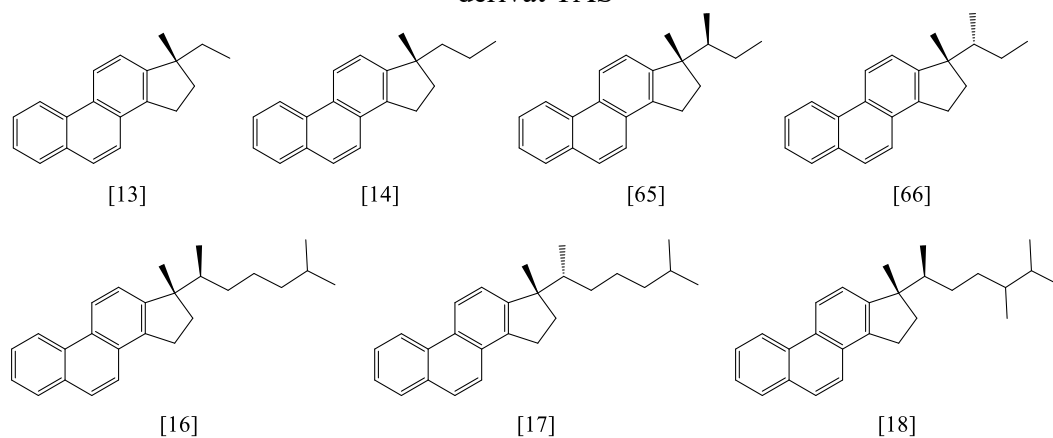
Rullkötter dkk., 1984). Distribusi senyawa dan pola isomer MAS menunjukkan kematangan termal pada tahap sedang hingga lanjut, setara dengan puncak jendela minyak (*peak oil window*) (Yin & Huang, 2022). Kehadiran diasteroid mengindikasikan pengaruh mineral lempung dalam lingkungan pengendapan, yang khas pada sistem estuarin atau cekungan laut dengan sirkulasi terbatas (Ghodratollahmohammadi, 2014). Secara keseluruhan, karakteristik ini mencerminkan kondisi pengendapan anoksik yang memungkinkan pelestarian biomarka aromatik dalam sistem marin-estuarin.

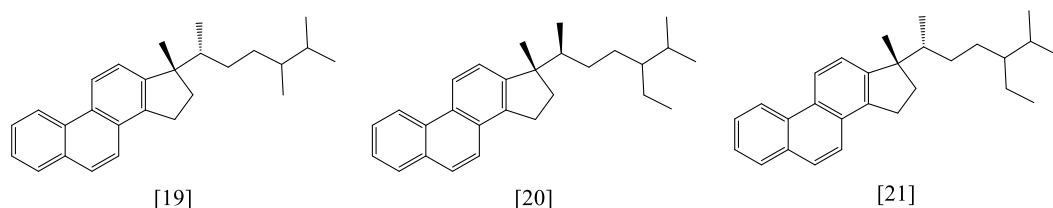
#### 4.3.2.2 Triaromatik Steroid (TAS)

Berdasarkan analisis biomarka pada fragmentogram m/z 231 didapatkan distribusi Triaromatik Steroid (TAS) pada sampel Aspal Buton (ABL), Senyawa TAS yang berhasil diidentifikasi berjumlah sepuluh isomer yang meliputi C<sub>20</sub> TAS [12], C<sub>21</sub> TAS [13], C<sub>22</sub> TAS (20R [64] dan 20S [65]), C<sub>26</sub> TA Kolestana (20R [15] dan 20S [16]), C<sub>27</sub> TA Ergostana (20R [17] dan 20S [18]), dan C<sub>28</sub> TA Stigmastana (20R [19] dan 20S [20]). Distribusi derivat TAS pada fragmentogram m/z 231 dapat dilihat pada Gambar 4.15.

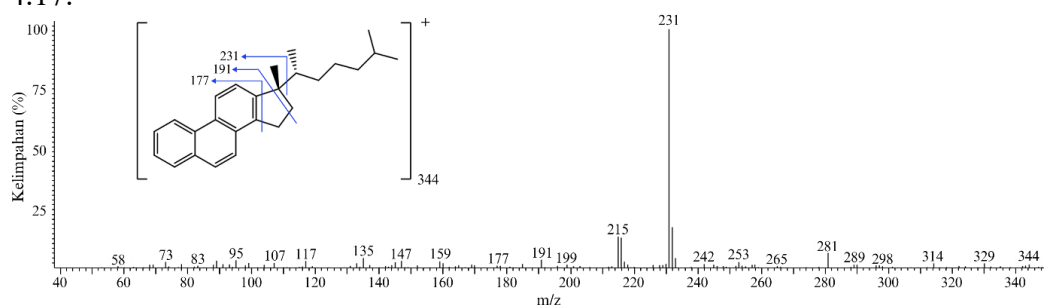


**Gambar 4.15** Fragmentogram m/z 231 yang menunjukkan kelimpahan derivat TAS

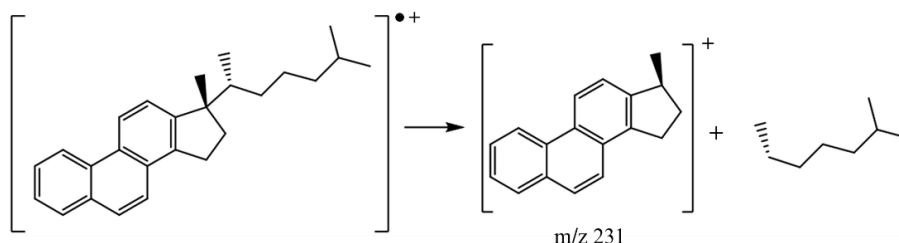




Sepuluh senyawa tersebut diperoleh melalui spektrum massa spesifik  $m/z$  231 yang salah satunya ditunjukkan oleh spektrum massa senyawa  $C_{26}$  TA Kolestana (20R) pada Gambar 4.16. Berdasarkan identifikasi spektrum massa senyawa tersebut, didapatkan puncak fragmen ion pada  $m/z$  231 sebagai puncak dasar (*base peak*) dan  $m/z$  344 sebagai puncak molekul. Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  191 juga terbentuk akibat pelepasan gugus  $-C_3H_4$  dan ditandai dengan pengurangan 40 satuan dari  $m/z$  231. Selain itu pada spektrum massa juga terdapat fragmen fenantrena yang dicirikan dengan  $m/z$  177. Reaksi fragmentasi senyawa  $C_{26}$  TA Kolestana (20R) dapat dilihat pada Gambar 4.17.



**Gambar 4.16** Spektrum massa senyawa  $C_{26}$  TA Kolestana (20R)



**Gambar 4.17** Fragmentasi ion senyawa  $C_{26}$  TA Kolestana (20R)

**Tabel 4.3** Kelimpahan Triaromatik Steroid (TAS) Teridentifikasi

| No | Base Peak | Ion $M^+$ | Waktu Retensi | Senyawa                                 | Formula Molekul | Kelimpahan (%) |
|----|-----------|-----------|---------------|-----------------------------------------|-----------------|----------------|
| 1  | 231       | 260       | 24,42         | $C_{20}$ Triaromatik Steroid [13]       | $C_{20}H_{20}$  | 6,94           |
| 2  |           | 274       | 30,79         | $C_{21}$ Triaromatik Steroid [14]       | $C_{21}H_{22}$  | 5,99           |
| 3  |           | 288       | 32,45         | $C_{22}$ Triaromatik Steroid (20S) [65] | $C_{22}H_{24}$  | 2,97           |
| 4  |           |           | 32,69         | $C_{22}$ Triaromatik Steroid (20R) [66] |                 | 2,63           |

|    |  |     |       |                                                    |                                 |       |
|----|--|-----|-------|----------------------------------------------------|---------------------------------|-------|
| 5  |  | 344 | 37,42 | C <sub>26</sub> Triaromatik Kolestana (20S) [16]   | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> | 10,51 |
| 6  |  |     | 38,58 | C <sub>26</sub> Triaromatik Kolestana (20R) [17]   |                                 | 22,62 |
| 7  |  | 358 | 38,58 | C <sub>27</sub> Triaromatik Ergostana (20S) [18]   | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 9,56  |
| 8  |  | 372 | 39,54 | C <sub>28</sub> Triaromatik Stigmastana (20S) [19] | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 17,23 |
| 9  |  | 358 | 40,00 | C <sub>27</sub> Triaromatik Ergostana (20R) [20]   | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 9,09  |
| 10 |  | 372 | 41,23 | C <sub>28</sub> Triaromatik Stigmastana (20R) [21] | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 12,45 |

Analisis biomarka dari fraksi aromatik aspal Buton (ABL) memberikan informasi penting terkait sumber senyawa organik, tingkat kematangan termal, kondisi lingkungan purba, serta lingkungan pengendapan. Identifikasi senyawa TAS dari C<sub>20</sub> hingga C<sub>28</sub> dalam fragmentogram m/z 231 mencerminkan kontribusi bahan organik campuran. Dominasi C<sub>26</sub> triaromatik kolestana [16] dan [17] yang menyumbang sebesar 40,67% dari total fraksi TAS C<sub>26</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub> (CND) (persamaan 2.9) menunjukkan kontribusi utama dari organisme laut prekursor kolesterol yang lazim dijumpai pada organisme akuatik (Sims dkk., 2024; Rye dkk., 2001). Kehadiran C<sub>27</sub> triaromatik ergostana [18] dan [19] turut mengindikasikan masukan dari jamur laut dan fitoplankton seperti diatom. Sementara itu, kehadiran C<sub>28</sub> TA stigmastana [20] dan [21] kontras mengindikasikan masukan tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Sims dkk., 2024). Hal yang perlu diperhatikan jika sampel terdapat masukan dari tumbuhan tingkat tinggi, harusnya ditemukan biomarka aromatik tumbuhan tingkat tinggi lain seperti triterpenoid pentasiklik aromatik. Namun berdasarkan analisis biomarka, derivat triterpenoid pentasiklik sama sekali tidak ditemukan dalam fraksi aromatik aspal. Hal ini bisa dijelaskan berdasarkan laporan dari Hosino dkk., (2017) yang menyebutkan Triaromatik stigmastana (C<sub>28</sub>-TAS) [20] dan [21] tidak hanya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi, tetapi juga dapat terbentuk dari organisme akuatik, terutama alga laut. Bukti utama menunjukkan bahwa alga hijau sudah mampu mensintesis sterol kompleks sejak periode Cryogenian (~720–635 juta tahun lalu), termasuk sterol etil-C<sub>29</sub> yang menjadi prekursor stigmastana. Selain itu, penelitian dari Abogilila dkk., (2011) juga menyebutkan bahwa dinoflagellata laut menghasilkan sterol seperti dinosterol yang dapat mengalami transformasi diagenesis menjadi steroid aromatik, termasuk triaromatik stigmastana. Oleh karena itu, pada kasus ini keberadaan C<sub>28</sub> TA stigmastana [20] dan [21] secara luas dianggap sebagai penanda masukan organisme eukariotik laut terutama fitoplankton, bukan semata-mata berasal dari tumbuhan darat. Sementara itu, rendahnya rasio TAS rantai pendek (C<sub>20</sub>+C<sub>21</sub>) (Persamaan 2.8), yakni hanya sebesar 12,92% dari total TAS, menunjukkan bahwa adanya masukan mikroba atau biomassa bakteri relatif pada minyak, mengingat biomassa tersebut biasanya memperkaya senyawa biomarka bermassa rendah (Huang dkk., 2021). Oleh karena itu, sesuai dengan analisis biomarka indikator asal usul pada TAS, pola distribusi TAS pada sampel Aspal Buton (ABL) juga menunjukkan kontribusi dari makhluk hidup di lingkungan marin-estuarin.

Distribusi dan kelimpahan senyawa TAS juga dapat digunakan untuk mengetahui kematangan termal. Rasio TAS rantai pendek sebesar 0,13 (Persamaan 2.8) secara kontras menunjukan Aspal Buton (ABL) berada dalam kisaran kematangan termal *immature*. Secara normal, nilai ini lebih rendah dari ambang umum untuk sampel tak matang ( $\sim 0,2$ ). Hal ini menunjukkan bahwa sampel telah mengalami kematangan yang cukup untuk merusak biomarka yang labil namun masih mempertahankan sterana aromatik khas zona generasi minyak (*peak oil window*) (Huang dkk., 2021). Aspal Buton diketahui telah mengalami biodegradasi yang parah (Widarsono dkk., 2023). Nilai rasio TAS yang sangat rendah ini sangat mungkin telah ditekan secara artifisial oleh proses biodegradasi parah yang diketahui telah dialami Aspal Buton (ABL). Pada dasarnya memang triaromatik sterana (TAS) relatif tahan terhadap biodegradasi dibandingkan dengan biomarka jenuh seperti sterana dan hopana. Namun, Senyawa TAS rantai pendek  $C_{20}$  [13] dan  $C_{21}$  [14] dilaporkan lebih mudah terdegradasi dibandingkan dengan homolog rantai panjang  $C_{26}$ - $C_{28}$  [16]-[21]. Laporan juga mencatat bahwa TAS  $C_{20}$  [13] dan  $C_{21}$  [14] dapat terdegradasi sebelum TAS rantai panjang pada bitumen yang sangat terdegradasi (Fustic, 2011). Konsekuensi dari biodegradasi terhadap komposisi keseluruhan adalah peningkatan proporsi relatif resin dan aspalten seiring dengan terkonsumsinya hidrokarbon jenuh dan aromatik. Konsentrasi komponen polar dan berat ini merupakan karakteristik aspal (Pannekens dkk., 2021).

Rasio *Triaromatic Steroid Indeks* (TSI) (Persamaan 2.10) memberikan informasi terkait stabilitas termokimia relatif. Nilai TSI yang lebih tinggi mengindikasikan kematangan lanjut, karena TAS  $C_{27}$  dan  $C_{28}$  lebih tahan terhadap degradasi termal. Dalam sampel ABL, nilai TSI diperkirakan sebesar 1,46 (dengan  $C_{27}+C_{28} = 59,33\%$  dan  $C_{26} = 40,67\%$ ), yang menunjukkan tingkat kematangan sedang hingga lanjut, sesuai dengan kisaran reflektansi vitrinit (%Ro) antara 0,7–0,9% (Huang dkk., 2021). Oleh karena itu, diduga Aspal Buton (ABL) telah mencapai tingkat kematangan termal yang berada dalam jendela generasi minyak (*peak oil window*). Hal ini didukung oleh keberadaan beragam senyawa TAS ( $C_{20}$ - $C_{28}$ ) itu sendiri, yang merupakan produk katagenesis (Matyasik & Bieleń, 2015), serta identifikasi isomer 20R dan 20S untuk TAS  $C_{22}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{27}$ , dan  $C_{28}$ . Isomerisasi pada posisi C-20 dan kelimpahan isomer 20S menunjukkan paparan terhadap tekanan dan termal yang cukup (Fustic, 2011). Nilai rasio isomer 20S/(20S+20R) sebesar 0,46 mendekati nilai kesetimbangan  $\sim 0,55$  yang merupakan karakteristik zona generasi minyak (*peak oil window*) (Yin & Huang, 2022). Dengan demikian, tingkat kematangan termal pada Aspal Buton (ABL) dikategorikan sebagai matang khas *peak-late oil window*.

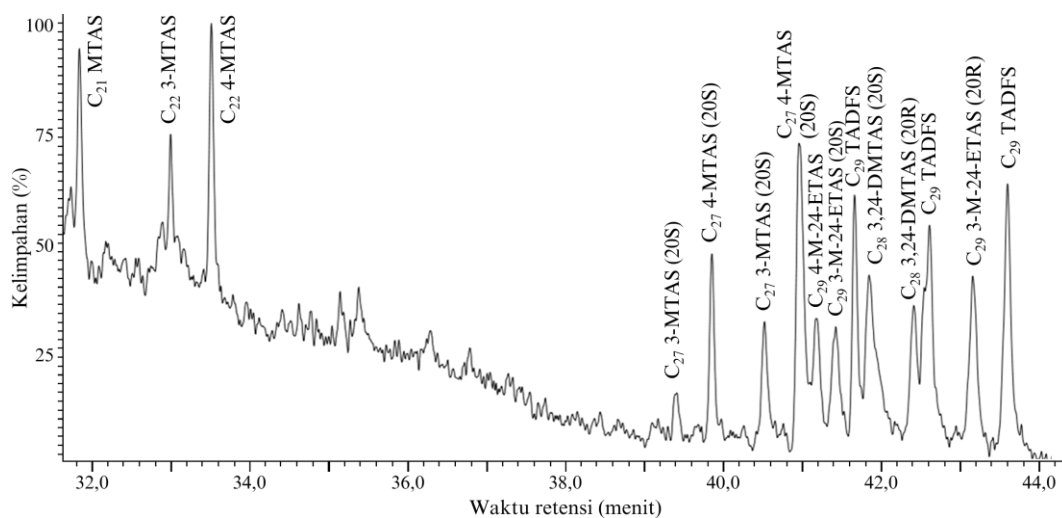
Komposisi biomarka mengarah pada lingkungan pengendapan marin-estuarin yang anoksik. Hal ini sesuai dengan karakteristik geologi regional batuan induk Formasi Winto. Dominasi TAS dengan rantai panjang ( $C_{26}$ - $C_{28}$ ) dibandingkan dengan homolog rantai pendek ( $C_{20}$ - $C_{22}$ ) (rasio  $C_{20}$ - $C_{22}/C_{26}$ - $C_{28} = 0,23$ ) merupakan ciri khas kolom air terstratifikasi dengan sirkulasi terbatas. Dalam kondisi ini, proses reduksi sulfat oleh bakteri dan pelestarian bahan organik dapat berlangsung optimal (Matyasik & Bieleń, 2015; Mara dkk., 2022). Data menunjukkan bahwa sedimen kemungkinan diendapkan pada lingkungan laut dangkal khas estuarin. Kelimpahan TAS  $C_{26}$  dan TAS  $C_{27}$  yang tinggi mencerminkan dominasi ekosistem yang didukung oleh alga laut, sementara keberadaan  $C_{28}$  stigmasterana dalam jumlah kecil menandakan adanya kontribusi dari

tumbuhan daratan yang tumbuh di daerah pesisir atau delta. Kondisi anoksik yang diperlukan untuk pelestarian TAS juga konsisten dengan pengendapan dalam cekungan eusinik atau estuarin tertutup, di mana bahan organik terakumulasi pada dasar perairan yang kekurangan oksigen. Sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Mara dkk., (2022). Pada analisis biomarka sedimen hidrotermal muda di Cekungan Guaymas.

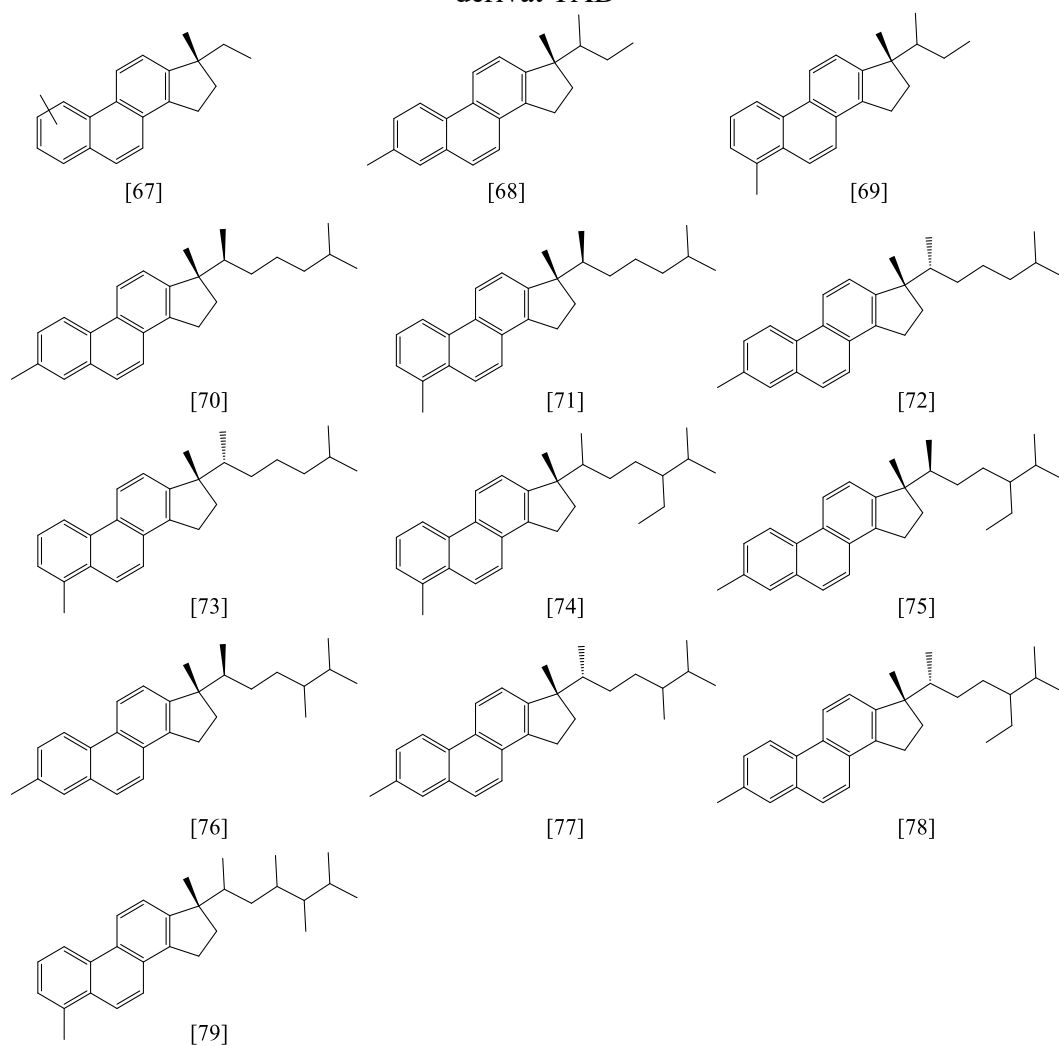
Berdasarkan analisis biomarka triaromatik steroid (TAS) pada fraksi aromatik Aspal Buton (ABL), diketahui bahwa sumber bahan organik utamanya berasal dari organisme laut seperti invertebrata laut, alga, jamur, dan bakteri laut (Carreón-Palau dkk., 2020; Lee dkk., 2023; Matyasik and Bieleń, 2015; Sims dkk., 2024; Rye dkk., 2001). Distribusi senyawa TAS mengindikasikan dominasi input marin-estuarin, didukung oleh dominasi C<sub>26</sub> TA Kolestana (Mara dkk., 2022). Tingkat kematangan termal berada pada kisaran sedang hingga lanjut, sesuai dengan indikator seperti rasio isomer 20S, rasio rantai pendek, dan nilai indeks TSI yang mengarah pada zona puncak jendela minyak (*peak oil window*). Faktor biodegradasi juga turut memengaruhi profil biomarka, ditandai oleh keberadaan TAS rantai pendek (Fustic, 2011). Karakteristik lingkungan pengendapan menunjukkan kondisi anoksik yang mendukung pelestarian senyawa aromatik, dengan kemungkinan berlangsung di lingkungan marin atau estuarin tertutup yang memiliki stratifikasi air dan sirkulasi terbatas (Mara dkk., 2022).

#### **4.3.2.3 Triaromatik Dinosteroid (TAD)**

Berdasarkan analisis biomarka pada fragmentogram m/z 245 didapatkan distribusi Triaromatik Dinosteroid (TAD) pada sampel Aspal Buton (ABL), Senyawa Triaromatik Dinosteroid (TAD) dan turunannya yang berhasil diidentifikasi berjumlah 15 senyawa. Senyawa-senyawa tersebut meliputi C<sub>21</sub> metiltriaromatik steroid [67], C<sub>22</sub> 3-metiltriaromatik steroid [68], C<sub>22</sub> 4-metiltriaromatik steroid [69], C<sub>27</sub> 3-metiltriaromatik steroid (20S) [70], C<sub>27</sub> 4-metiltriaromatik steroid (20S) [71], C<sub>27</sub> 3-metiltriaromatik steroid (20R) [72], C<sub>27</sub> 4-metiltriaromatik steroid (20R) [73], C<sub>29</sub> 4-metil-24-etiltriaromatik steroid [74], C<sub>29</sub> 3-metil-24-etiltriaromatik steroid (20S) [75], C<sub>29</sub> triaromatik dinoflagellatasterana [79], C<sub>28</sub> 3,24-dimetiltriaromatik steroid (20S) [76], C<sub>28</sub> 3,24-dimetiltriaromatik steroid (20R) [77], dan C<sub>29</sub> 3-metil-24-etiltriaromatik steroid (20R) [78]. Distribusi derivat TAD pada fragmentogram m/z 245 dapat dilihat pada Gambar 4.18.

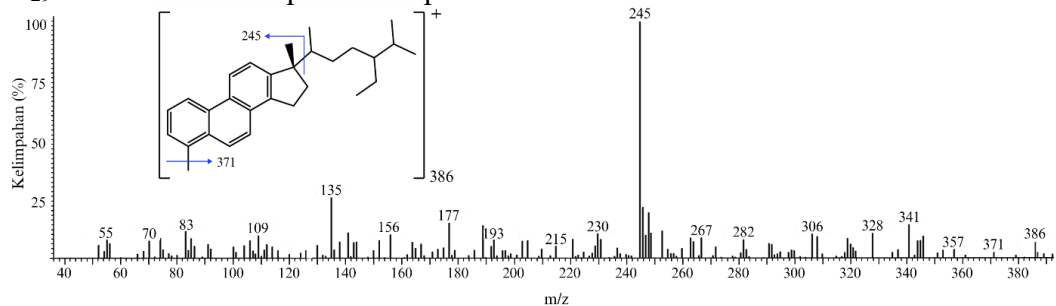


**Gambar 4.18** Fragmentogram  $m/z$  245 yang menunjukkan kelimpahan derivat TAD

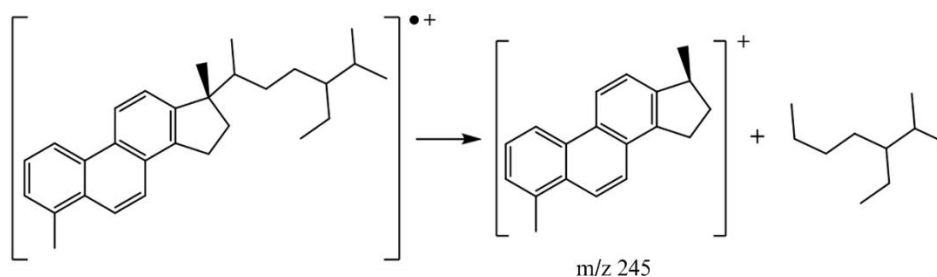


Lima belas senyawa tersebut diperoleh melalui spektrum massa spesifik  $m/z$  245 yang salah satunya ditunjukkan oleh spektrum massa senyawa  $C_{29}$  4-M-24-ETAS pada Gambar 4.19. Berdasarkan identifikasi spektrum massa senyawa

tersebut, didapatkan puncak fragmen ion pada  $m/z$  245 sebagai puncak dasar (*base peak*) dan  $m/z$  386 sebagai puncak molekul. Pada spektrum massa tersebut terdapat juga fragmen ion  $m/z$  371 juga terbentuk akibat pelepasan gugus  $-CH_3$  dan ditandai dengan pengurangan 15 satuan dari ion molekul  $m/z$  386. Pola fragmentasi senyawa  $C_{29}$  4-M-24-ETAS dapat dilihat pada Gambar 4.20.



**Gambar 4.19** Spektrum massa senyawa  $C_{29}$  4-metil-24-etiltri aromatik steroid



**Gambar 4.20** Fragmentasi ion senyawa  $C_{29}$  4-metil-24-etiltri aromatik steroid

**Tabel 4.4** Kelimpahan senyawa Triaromatik Dinosteroid (TAD)

| No. | Base Peak | Ion M <sup>+</sup> | Waktu Retensi | Senyawa                                                       | Formula Molekul                 | Kelimpahan (%) |
|-----|-----------|--------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1   | 245       | 276                | 31,84         | C <sub>21</sub> metiltriaromatik steroid [67]                 | C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> | 7,75           |
| 2   |           | 290                | 32,99         | C <sub>22</sub> 3-metiltriaromatik steroid [68]               | C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> | 4,85           |
| 3   |           |                    | 33,52         | C <sub>22</sub> 4-metiltriaromatik steroid [69]               |                                 | 10,48          |
| 4   |           | 358                | 40,00         | C <sub>27</sub> 3-metiltriaromatik steroid (20S) [70]         | C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> | 1,95           |
| 5   |           |                    | 39,85         | C <sub>27</sub> 4-metiltriaromatik steroid (20S) [71]         |                                 | 6,63           |
| 6   |           |                    | 40,51         | C <sub>27</sub> 3-metiltriaromatik steroid (20R) [72]         |                                 | 4,38           |
| 7   |           |                    | 40,95         | C <sub>27</sub> 4-metiltriaromatik steroid (20R) [73]         |                                 | 10,51          |
| 8   |           | 386                | 41,17         | C <sub>29</sub> 4-metil-24-etiltriaromatik steroid [74]       | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 4,71           |
| 9   |           |                    | 41,41         | C <sub>29</sub> 3-metil-24-etiltriaromatik steroid (20S) [75] |                                 | 4,71           |
| 10  |           |                    | 41,65         | C <sub>29</sub> triaromatik dinoflagellatasterana [79]        |                                 | 9,20           |
| 11  |           | 372                | 41,84         | C <sub>28</sub> 3,24-dimetiltriaromatik steroid (20S) [76]    | C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> | 5,47           |
| 12  |           |                    | 42,41         | C <sub>28</sub> 3,24-dimetiltriaromatik steroid (20R) [77]    |                                 | 5,12           |
| 13  |           | 386                | 42,6          | C <sub>29</sub> triaromatik dinoflagellatasterana [79]        | C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> | 8,52           |
| 14  |           |                    | 43,16         | C <sub>29</sub> 3-metil-24-etiltriaromatik steroid (20R) [78] |                                 | 6,54           |
| 15  |           |                    | 43,59         | C <sub>29</sub> triaromatik dinoflagellatasterana [79]        |                                 | 9,17           |

Kehadiran TAD dalam jumlah melimpah pada Aspal Buton (ABL) menunjukkan kontribusi signifikan dari alga laut terhadap bahan organik sumber. TAD diketahui berasal dari dinosterol dan sterol terkait yang merupakan produk alami khas dari dinoflagellata (Ogbesejana dkk., 2018). Identifikasi senyawa TAD C<sub>29</sub> terutama C<sub>29</sub> TA dinoflagellatasterana (TADFS) [79] menjadi bukti langsung kehadiran input dinoflagellata karena biomarka ini dikenal sangat spesifik terhadap keberadaan dinoflagellata purba (Li dkk., 2012). Dominasi senyawa metil triaromatik steroid (MTAS) C<sub>27</sub> dan C<sub>29</sub>, khususnya varian 3-metil dan 4-metil dengan konfigurasi 20R dan 20S, mencerminkan kontribusi alga laut yang umum



dijumpai pada sistem pengendapan estuarin-marine (Ogbesejana dkk., 2018). Kehadiran senyawa  $C_{28}$  3,24-DMTAS [76][77] semakin memperkuat dugaan adanya sumber bahan organik marine-estuarine, karena senyawa ini dihubungkan dengan organisme eukariotik laut, termasuk dinoflagellata dan alga laut lainnya (Li dkk., 2012). Meskipun biomarker dinoflagellata mendominasi, keberadaan senyawa MTAS  $C_{21}$  [67] dan  $C_{22}$  [68][69] mengindikasikan adanya kontribusi dari proses pengolahan ulang oleh bakteri/lingkungan laut atau prekursor berat molekul rendah yang umum dijumpai di zona transisi marine-estuarine. Tanda campuran ini merupakan ciri khas lingkungan laut pesisir, di mana limpasan terestrial berinteraksi dengan produktivitas laut, sejalan dengan karakteristik sistem pengendapan estuarine. Kondisi tersebut juga ditemukan pada penelitian Ogbesejana dkk., (2018) yang juga menemukan kelimpahan senyawa TAS rantai pendek ( $C_{21}$ - $C_{22}$ ) yang terakumulasi di lingkungan delta.

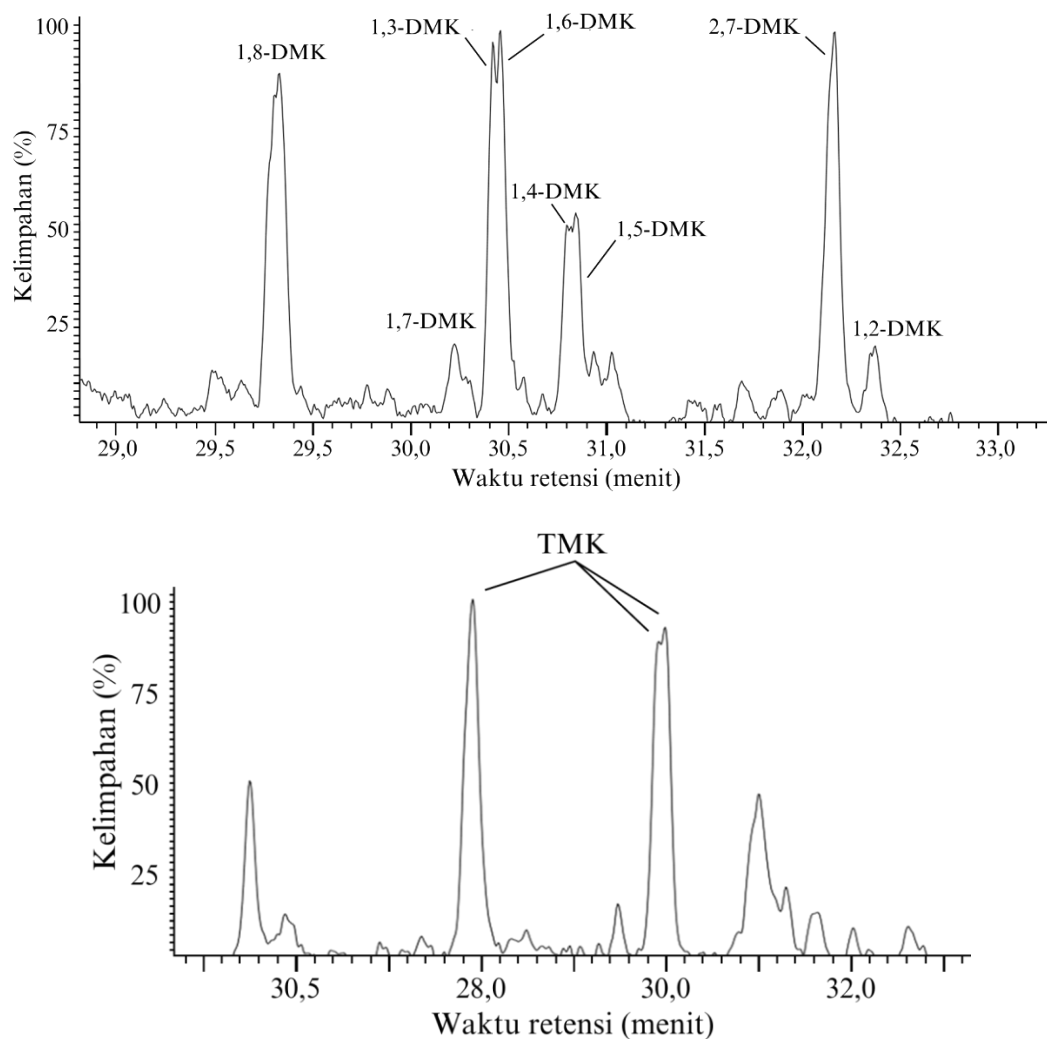
Kematangan termal Aspal Buton dapat dianalisis melalui pola distribusi dan rasio isomer dari TAD. Kehadiran isomer 20R dan 20S dari senyawa metil triaromatik  $C_{27}$  [70][71] dan  $C_{28}$  [74][75][78] menunjukkan tingkat kematangan termal sedang, karena epimerisasi penuh biasanya ditandai dengan rasio setimbang mendekati 0,5–0,55 (Melendez dkk., 2013). Terjaganya senyawa triaromatik yang labil menunjukkan bahwa sampel belum mengalami tekanan termal ekstrem, mengindikasikan kondisi kematangan awal hingga tengah jendela minyak (0,6–0,8% Ro) (Xu dkk., 2018). Kelimpahan MTAS dibandingkan senyawa non-metilnya juga mencerminkan tingkat kematangan sedang, karena senyawa ini umumnya terjaga dalam minyak dan batuan induk yang telah mengalami proses termal cukup untuk aromatisasi, tetapi belum mencapai degradasi total (Xu dkk., 2018).

Komposisi biomarker menunjukkan bahwa pengendapan terjadi dalam kondisi anoksik di lingkungan laut-estuarine. Konservasi TAD membutuhkan kondisi reduktif yang mencegah degradasi oksidatif dari bahan organik (Pancost dkk., 2004). Kelimpahan dan keberagaman biomarker yang berasal dari dinoflagellata menunjukkan kolom air yang terstratifikasi dengan dasar perairan anoksik, tipikal dari cekungan laut yang terbatas atau sistem estuarine tertutup dengan sirkulasi air yang terbatas (Ogbesejana dkk., 2018). Konsentrasi tinggi dari TAD, terutama senyawa  $C_{29}$ , mengindikasikan kondisi euksinik (berkadar sulfida tinggi) saat pengendapan. Lingkungan euksinik yang ditandai dengan kehadiran hidrogen sulfida bebas di kolom air sangat mendukung pelestarian bahan organik dan pembentukan sedimen kaya sulfur yang melindungi biomarker aromatik (Pancost dkk., 2004). Kondisi ini umum dijumpai pada cekungan laut terbatas, estuari dalam, atau zona *upwelling* pesisir dengan produktivitas tinggi dan sirkulasi air buruk. Tanda biomarker campuran yang mencakup indikator dinoflagellata dalam jumlah tinggi, biomarker bakteri, dan kontribusi terestrial minor pada MAS dan TAS, merupakan ciri khas zona transisi laut-estuarine. Lingkungan ini merupakan antarmuka antara sistem air tawar dan laut, di mana salinitas dan nutrisi yang bervariasi mendukung komunitas mikroba yang beragam, termasuk dinoflagellata. Pengendapan kemungkinan terjadi di cekungan laut dangkal yang dipengaruhi oleh estuarine, seperti teluk pesisir atau lingkungan laut terbatas (Ogbesejana dkk., 2018). Pada penelitian Ogbesejana dkk. (2018) juga melaporkan Batuan Induk dari Lepas Pantai Cekungan Delta Niger, Nigeria menunjukkan bahwa biomarker TAD mengindikasikan lingkungan pengendapan di wilayah danau air tawar-payau/asin.

Berdasarkan analisis biomarka triaromatik dinosteroid (TAD) pada fraksi aromatik Aspal Buton (ABL), dapat disimpulkan bahwa sumber bahan organik didominasi oleh organisme eukariotik laut, terutama dinoflagellata dan alga laut lainnya, dengan kontribusi minor dari bakteri (Li dkk., 2012; Ogbesejana dkk., 2018). Komposisi senyawa biomarka mencerminkan sistem pengendapan estuarin-marine yang kompleks. Pola distribusi isomer dan keberadaan senyawa aromatik metilasi menunjukkan bahwa sampel berada pada tingkat kematangan termal sedang setara fase *mid peak oil window* (Melendez dkk., 2013; Xu dkk., 2018). Kondisi pengendapan diperkirakan terjadi dalam lingkungan anoksik hingga euksinik, di mana pelestarian senyawa aromatik seperti TAD berlangsung optimal (Pancost dkk., 2004; Ogbesejana dkk., 2018). Lingkungan ini khas untuk sistem estuarin tertutup atau cekungan laut dangkal dengan sirkulasi terbatas, di mana produktivitas biologis tinggi dan akumulasi bahan organik berlangsung intensif. Karakteristik tersebut mendukung interpretasi bahwa aspal Buton (ABL) berasal dari batuan induk yang terbentuk di zona transisi marin-estuarin yang kaya akan kontribusi mikroorganisme laut purba, terutama dinoflagellata (Li dkk., 2012; Ogbesejana dkk., 2018).

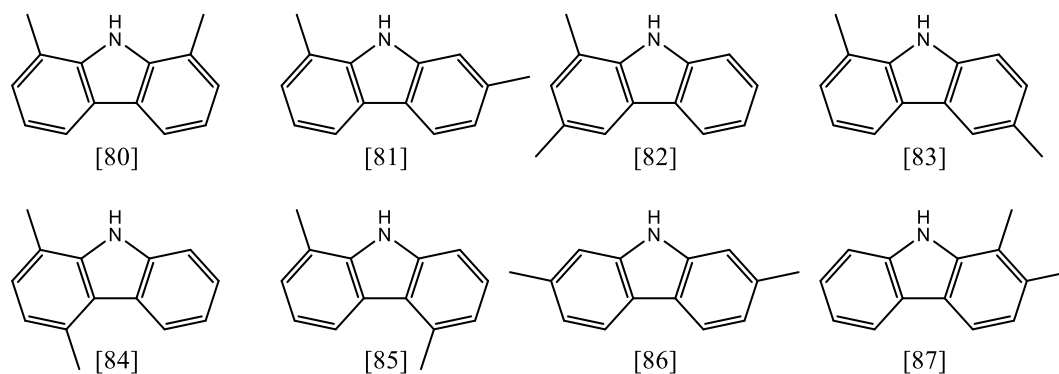
#### **4.3.3 Derivat Karbazol**

Berdasarkan analisis biomarka pada fragmentogram  $m/z$  195 dan 209 diperoleh hasil identifikasi derivat karbazol berupa dimetil karbazol (DMK) dan trimetil karbazol (TMK). Distribusi derivat karbazol yang terdapat pada fraksi aromatik diidentifikasi dengan mencocokkan dengan fragmentogram massa, pola waktu retensi, dan spektrum massa ion yang terdapat pada publikasi penelitian sebelumnya (misalnya, Sivan dkk., 2008; Tang dkk., 2022). Senyawa derivat karbazol yang teridentifikasi meliputi isomer dimetil karbazol (DMK) yang dipantau menggunakan fragmentogram ion spesifik  $m/z$  195. Ditemukan juga sebaran isomer trimetil karbazol (TMK) yang dipantau menggunakan fragmentogram ion spesifik  $m/z$  209. Distribusi DMK dan TMK dapat dilihat pada Gambar 4.21.

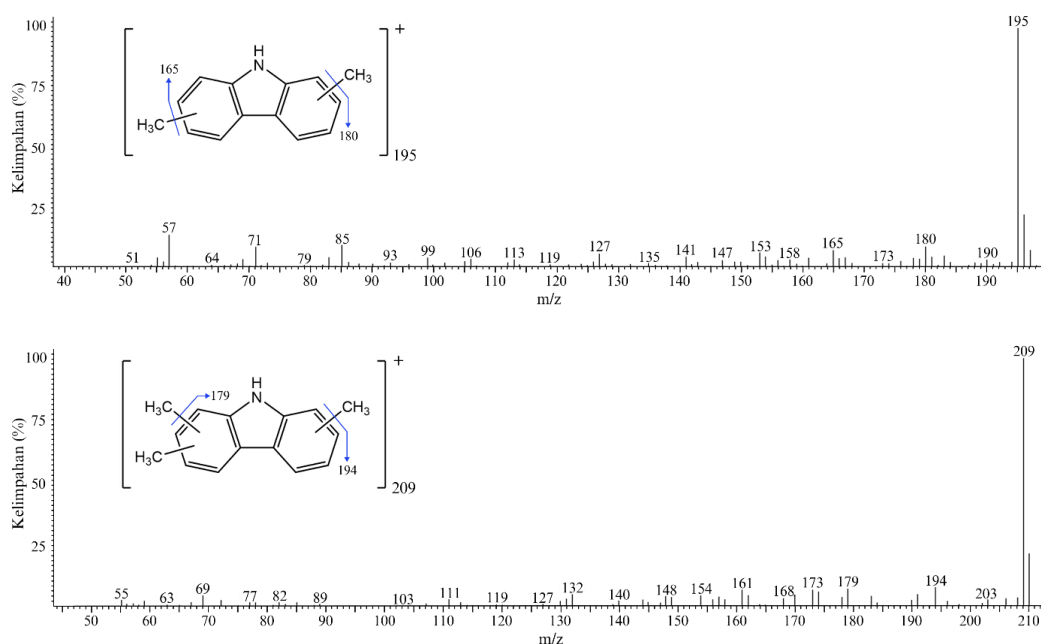


**Gambar 4.21** Fragmentogram  $m/z$  (a) 195 (DMK) dan (b) 209 (TMK)

Senyawa Dimetil Karbazol (DMK) yang berhasil diidentifikasi berjumlah 8 isomer dengan bentuk umum  $(CH_3)(CH_3)(C_8H_7N)$  yakni 1,8-DMK [80], 1,7-DMK [81], 1,3-DMK [82], 1,6-DMK [83], 1,4-DMK [84], 1,5-DMK [85], 2,7-DMK [86], 1,2-DMK [87]. Sedangkan isomer spesifik pada TMN tidak ditemukan dalam literatur. Variasi posisi gugus metil terhadap kerangka karbazol aromatik memengaruhi sifat kimia dan fisik tiap isomer, termasuk kestabilan termal dan kecenderungannya untuk bertahan selama proses diagenesis dan katagenesis (Tang dkk., 2022).



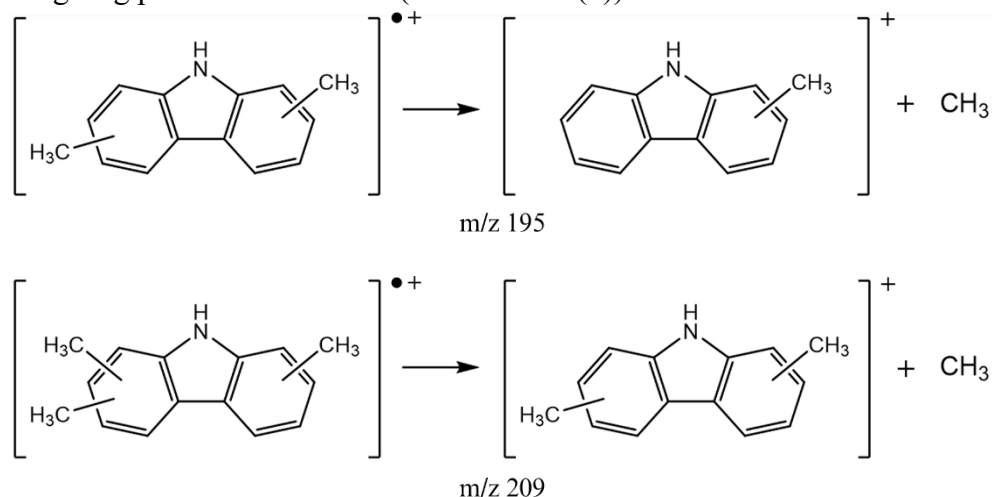
Kelimpahan derivat karbazol dibuktikan dengan spektrum massa yang dapat dilihat pada Gambar 4.22. Pada spektrum massa DMK (Gambar 4.22 (a)) terdapat fragmen ion  $m/z$  195 sebagai puncak dasar (*basepeak*) sekaligus sebagai puncak molekul (*parentpeak*/ $M^+$ ). Fragmen ion  $m/z$  180 pada spektrum massa tersebut terbentuk akibat pemutusan gugus metil ( $-CH_3$ ) ditandai dengan penghilangan 15 satuan kemudian dilanjutkan penghilangan 15 satuan berikutnya untuk membentuk fragmen ion  $m/z$  165. Serupa dengan DMK, pada spektrum massa TMK (Gambar 4.22 (b)) terdapat fragmen ion  $m/z$  209 sebagai puncak dasar (*basepeak*) sekaligus sebagai puncak molekul (*parentpeak*/ $M^+$ ). Fragmen ion  $m/z$  194 pada spektrum massa tersebut terbentuk akibat pemutusan gugus metil ( $-CH_3$ ) ditandai dengan penghilangan 15 satuan kemudian dilanjutkan penghilangan 15 satuan berikutnya untuk membentuk fragmen ion  $m/z$  179.



**Gambar 4.22** Spektrum massa senyawa (a) DMK dan (b) TMK

Gambar 4.23 memperlihatkan mekanisme reaksi fragmentasi yang terjadi. Pada tahap awal, molekul DMK (Gambar 4.23 (a)) menyerap energi dari elektron berenergi tinggi sehingga terbentuk ion molekul bermuatan positif dengan satu elektron tidak berpasangan, atau biasa disebut ion radikal kation  $[M]^{+\bullet}$  dengan  $m/z$

195. Selanjutnya, gugus metil satu yang terikat mengalami pelepasan melalui proses fragmentasi tipe  $\alpha$ -cleavage, yaitu pemutusan ikatan di sebelah gugus fungsi akibat penataan ulang elektron yang stabil. Hasilnya adalah terbentuknya fragmen ion bermuatan positif yang merupakan monometil karbazol yang terbaca pada spektrum massa dengan m/z 180, dan pelepasan gugus metil netral ( $\bullet\text{CH}_3$ ) yang tidak terdeteksi oleh spektrometer massa. Mekanisme reaksi yang mirip juga berlangsung pada molekul TMK (Gambar 4.23(b)).



**Gambar 4.23** Mekanisme Fragmentasi ion (a) DMK dan (b) TMK

**Tabel 4.5** Kelimpahan Derivat DMK dan TMK

| No . | Base Peak | Ion $M^+$ | Waktu Retensi | Senyawa                   | Formula Molekul | Kelimpahan (%) |
|------|-----------|-----------|---------------|---------------------------|-----------------|----------------|
| 1    | 195       | 195       | 29,33         | 1,8-Dimetil Karbazol [80] | $C_{14}H_{13}N$ | 16,88          |
| 2    |           |           | 30,23         | 1,7-Dimetil Karbazol [81] |                 | 3,64           |
| 3    |           |           | 30,42         | 1,3-Dimetil Karbazol [82] |                 | 18,46          |
| 4    |           |           | 30,46         | 1,6-Dimetil Karbazol [83] |                 | 18,98          |
| 5    |           |           | 30,80         | 1,4-Dimetil Karbazol [84] |                 | 9,46           |
| 6    |           |           | 30,84         | 1,5-Dimetil Karbazol [85] |                 | 10,09          |
| 7    |           |           | 32,16         | 2,7-Dimetil Karbazol [86] |                 | 18,95          |
| 8    |           |           | 32,36         | 1,2-Dimetil Karbazol [87] |                 | 3,54           |

Keberadaan derivat karbazol seperti DMK dan TMK dalam jumlah signifikan merupakan indikator penting bahwa material organik berasal dari lingkungan marin yang bersifat anoksik. Senyawa karbazol termasuk dalam golongan biomarka aromatik heterosiklik yang mengandung nitrogen (Clegg dkk., 1998). Senyawa biomarka ini membuktikan asal usul dari bahan organik laut

(marin), khususnya yang diendapkan di lingkungan minim oksigen (anoksik atau suboksik) seperti laut dalam (euksinik) karena minimnya pengaruh degradasi terutama oleh interaksi dengan oksigen. Kehadiran beberapa isomer DMK dan TMK yang signifikan juga terutama mengindikasikan bahwa sumber bahan organik kaya akan nitrogen, karena menunjukkan tingginya produktivitas primer selama periode pengendapan yang mengarah pada lingkungan laut yang kaya nutrisi dan memiliki produktivitas tinggi sehingga menghasilkan bahan organik dengan kandungan nitrogen yang melimpah, yang pada akhirnya meningkatkan ketersediaan prekursor karbazol selama proses pematangan termal (Bao dkk., 2024). Kehadiran derivat karbazol juga dikonfirmasi oleh penelitian Bao dkk., (2024), hasil analisis mereka menunjukkan konsentrasi derivat karbazol dan benzo[a]karbazol yang tinggi, yang diinterpretasikan sebagai bukti kuat adanya kondisi pengendapan yang sangat anoksik hingga euksinik. Tingginya kelimpahan senyawa nitrogen ini juga terkait dengan produktivitas primer yang tinggi di kolom air selama pengendapan.

Derivat karbazol, seperti dimetil karbazol (DMK), terbentuk dari prekursor biologis berupa senyawa organik bernitrogen, terutama triptofan dan turunan indol yang disintesis oleh organisme laut seperti bakteri, alga, dan secara khusus sianobakteri. Triptofan, asam amino esensial yang mengandung cincin indol, disekresikan oleh alga laut dan dimanfaatkan oleh bakteri simbiotik untuk menghasilkan asam indolasetat (IAA) dan senyawa indol lainnya. Senyawa-senyawa ini kemudian mengalami transformasi selama proses diagenesis melalui reaksi siklisasi dan dehidrogenasi, membentuk struktur karbazol dan derivatnya (Cheng dkk., 2023; Segev dkk., 2016). Selain itu, bakteri laut dari kelompok *Actinomyces* juga mampu menghasilkan alkaloid karbazol melalui enzim karbazol sintase, sementara alga merah membentuk karbazol terhalogenasi melalui aktivitas enzim bromoperoksidase. Proses pembentukan senyawa derivat karbazol pada bahan organik non karbazol selama diagenesis meliputi pembentukan DMK yang melalui jalur tiga tahap dimulai dari penggabungan senyawa asam lemak dan amonia ke dalam materi sedimen, pembentukan struktur amida dalam matriks kerogen, hingga tahap pematangan termal yang memicu siklisasi dan pemutusan ikatan karbon-nitrogen (Dorbon dkk., 1984). Studi eksperimental menunjukkan bahwa senyawa karbazol mulai terbentuk pada kondisi pemanasan tinggi (350 °C) setelah beberapa puluh jam, mengindikasikan bahwa DMK muncul pada tingkat kematangan termal yang cukup lanjut atau pada suhu rendah namun dalam jangka waktu yang sangat lama (Ishiwatarii dkk., 1992). Kehadiran isomer-isomer DMK dalam aspal alam Buton menunjukkan bahwa senyawa ini terbentuk dari input biologis laut dan mengalami preservasi dalam lingkungan pengendapan estuarin hingga laut yang anoksik, kaya nitrogen, serta menunjukkan kontribusi signifikan dari biomassa alga dan bakteri laut (Miranda dkk., 2024). Dengan demikian, DMK dapat digunakan sebagai penanda lingkungan pengendapan marin-estuarin anoksik dari batuan induk.

Evaluasi terhadap tingkat kematangan termal aspal alam Buton dapat dilakukan melalui analisis kelimpahan relatif isomer-isomer DMK, mengingat sensitivitasnya terhadap perubahan termal. Dalam spektrum aspal alam Buton (ABL) yang diperoleh, dominasi puncak 1 dan 2 yang diasosiasikan dengan 1,8-DMK dan 1,7-DMK menunjukkan bahwa sampel berada pada tahap kematangan sedang atau awal memasuki zona generasi minyak (*early oil-peak oil generation*).

Penelitian dari Bao dkk. (2024) menunjukkan bahwa 1,7-DMK meningkat seiring dengan peningkatan kematangan termal, sementara 1,4-DMK menurun. Kehadiran beberapa isomer DMK termasuk varian yang stabil secara termal (1,8-DMK) dan yang kurang stabil (1,2-DMK, 1,3-DMK) menunjukkan bahwa sampel tersebut menunjukkan tingkat kematangan menengah di mana keseimbangan termal sedang berlangsung tetapi belum selesai. Pada sampel Aspal Buton, rasio DMCR ( $1,7\text{-DMK}/(1,7\text{-DMK}+1,4\text{-DMK})$ ) memiliki nilai sebesar 0,278 yang mengindikasikan sampel berada pada tahap kematangan rendah hingga puncak jendela minyak. Hal ini juga selaras dengan hasil penelitian Bao dkk., (2024), nilai DMCR berkisar antara 0.21 hingga 0.69. Rentang nilai ini diinterpretasikan sebagai tingkat kematangan yang mencakup tahap awal hingga puncak jendela minyak (*early-mature to peak oil-mature*). Kehadiran senyawa DMK dan TMK secara bersamaan juga menunjukkan bahwa sampel telah mencapai tekanan termal yang cukup untuk pembentukan karbazol teralkilasi tingkat tinggi, yang menunjukkan tingkat kematangan dalam jendela pembentukan minyak (*peak oil window*).

DMK dan TMK juga dapat digunakan untuk melacak jalur migrasi minyak pada Aspal Buton (ABL). Selama proses migrasi minyak dari batuan induk ke reservoir, senyawa DMK dapat mengalami fraksinasi selektif, di mana isomer-isomer dengan polaritas lebih rendah (seperti 1,7-DMK atau 1,8-DMK) yang dikenal dengan istilah *N-shielded isomers* lebih mudah bermigrasi melalui media geologis dibanding isomer dengan polaritas tinggi seperti 1,2-DMK, 1,3-DMK, atau 2,7-DMK (*N-exposed isomers*). *N-shielded isomers* seperti 1,8-DMK DAN 1,7-DMK memiliki gugus alkil yang berdekatan dengan atom nitrogen, sehingga mengurangi ikatan hidrogen dengan permukaan polar seperti silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Tang dkk., 2022). Oleh karena itu, isomer ini tetap diperkaya dalam fase minyak yang bermigrasi. Sedangkan, *N-exposed isomers* seperti 2,7-DMK kurang memiliki perlindungan sterik, sehingga memungkinkan penyerapan yang lebih kuat pada permukaan mineral melalui ikatan hidrogen  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , yang menyebabkan penipisan progresif sepanjang jalur migrasi (Tang dkk., 2022; Yang & Khaled Arouri, 2016). Pada puncak 2,7-DMK (Gambar 4.22 (a)) terlihat bahwa 2,7-DMK memilih intensitas yang tinggi, hampir setinggi puncak 1,7-DMK dan 1,8-DMK. Dengan nilai rasio 1,8-/2,7-DMK sebesar 0,89. Hal ini mengindikasikan sampel aspal alam buton (ABL) sebelumnya berasal dari minyak yang berada dekat dengan batuan sumber dan belum bermigrasi jauh (*autochthonous*) karena DMK *N-exposed isomers* ini (2,7-DMK) cenderung tertahan di batuan sumber. Jika senyawa-senyawa ini belum bermigrasi cukup jauh, senyawa polaritas tinggi dan rendah masih sama-sama terdeteksi dalam jumlah signifikan, dan dominasi 2,7-DMK jadi tanda bahwa *N-exposed isomers* ini belum sempat terseleksi atau termobilisasi secara penuh oleh fraksinasi jalur migrasi panjang. Contohnya pada studi kasus Depresi Dongpu yang dilaporkan oleh Tang dkk. pada tahun 2022 dengan parameter seperti rasio 1,8-/2,7-DMK menunjukkan peningkatan sistematis di sepanjang jalur migrasi, dengan nilai berkisar antara 1,81 hingga 11,51 tergantung pada jarak migrasi.

Berdasarkan hasil analisis biomarka, derivat karbazol dapat menjadi indikator asal usul, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan minyak bumi sebelum menjadi aspal. Keberadaan derivat karbazol seperti DMK dan TMK pada Aspal Buton (ABL) menunjukkan bahwa bahan organik berasal dari lingkungan marin anoksik dengan produktivitas primer tinggi dan kandungan nitrogen

melimpah (Clegg dkk., 1998; Bao dkk., 2024). Senyawa ini terbentuk dari prekursor biologis seperti triptofan dan senyawa indol yang disintesis oleh organisme laut, lalu mengalami transformasi selama diagenesis menjadi struktur karbazol (Cheng dkk., 2023; Segev dkk., 2016). Distribusi isomer DMK yang teramati mencerminkan tingkat kematangan termal menengah dan lingkungan pengendapan marin-estuarin anoksik (Miranda dkk., 2024). Selain itu, dominasi isomer polaritas tinggi seperti 2,7-DMK menunjukkan bahwa minyak pada Aspal Buton belum mengalami migrasi jauh dan bersifat *autochthonous* (Tang dkk., 2022; Yang & Khaled Arouri, 2016).

#### 4.4 Interpretasi Geokimia Organik Aspal Buton (ABL)

Berikut merupakan interpretasi dari Informasi Biomarka pada Aspal Buton (ABL)

**Tabel 4.6** Interpretasi Informasi Komposisi dan Kelimpahan Biomarka Aspal Buton

| Biomarka          | Parameter                                                                                      | Nilai                  | Interpretasi                                                                    |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Komposisi Total   | $\frac{\text{Aromatik}}{\text{Alifatik}}$                                                      | 95,4% aromatik         | Kandungan aromatik sangat tinggi mengindikasikan adanya degradasi fraksi ringan |
|                   | Jenis Biomarka                                                                                 | Khas plankton dan alga | Berasal dari kerogen tipe II                                                    |
|                   | Fraksi Polar                                                                                   | 61,37%                 | Indikasi Biodegradasi Minyak                                                    |
| Derivat Naftalena | $\frac{2\text{-MN}}{1\text{-MN}}$                                                              | 1,96                   | Kematangan termal tingkat lanjut                                                |
|                   | $\text{DNR} = \frac{2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN}}{1,5\text{-DMN}}$                          | 0,97                   | Kesetimbangan isomerisasi sedang menunjukkan kematangan awal                    |
|                   | $\text{DNR} = \frac{2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN}}{1,8\text{-DMN}}$                          | 2,75                   | Isomerisasi DMN kompleks mengindikasikan <i>peak oil generation</i>             |
|                   | $\frac{2,6\text{-DMN}}{1,8\text{-DMN}}$                                                        | 1,46                   | Pembentukan isomer stabil dominan yang khas pada minyak kematangan menengah     |
|                   | $\frac{2,7\text{-DMN}}{1,8\text{-DMN}}$                                                        | 1,29                   | Distribusi isomer seimbang khas kematangan menengah                             |
|                   | $\text{TNR} = \frac{1,3,7\text{-TMN} + 1,3,6\text{-TMN}}{1,4,6\text{-TMN} + 1,2,5\text{-TMN}}$ | 1,77                   | Kesetimbangan TMN lanjut ( <i>peak oil generation</i> )                         |



| Biomarka         | Parameter                                                                                     | Nilai     | Interpretasi                                                                              |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aromatik Steroid | Rasio TAS Rantai Pendek                                                                       | 0,13      | Menunjukkan kematangan termal sedang dan adanya masukan bakteri                           |
|                  | Rasio C <sub>26</sub> terhadap total TAS (C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> ) | 0,41      | C <sub>26</sub> (kolestana) dominan; indikasi sumber alga laut                            |
|                  | Rasio TSI                                                                                     | 1,46      | Kematangan jendela minyak pertengahan hingga akhir; pelestarian sterana yang lebih tinggi |
|                  | $\frac{\Sigma (C_{20}-C_{22})}{\Sigma (C_{26}-C_{28})} \text{ TAS}$                           | 0,23      | Pengendapan bahan organik pada kolom air terstratifikasi dengan sirkulasi terbatas        |
|                  | Lingkungan Deposisi                                                                           | -         | Laut dangkal (estuarin); dekat dengan wilayah delta/pesisir dan bersifat euksinik         |
|                  | Rasio isomer = $\frac{20S}{20S+20R}$                                                          | 0,50      | Kematangan jendela minyak pertengahan-lanjut ( <i>mid-late oil</i> )                      |
|                  | Rasio isomer = $\frac{5\beta}{(5\alpha+5\beta)}$                                              | 0,44      | Kematangan tinggi ( <i>mid-late peak oil window</i> ) karena 5 $\alpha$ lebih stabil      |
|                  | $\frac{\text{Diasteroid}}{\text{Regular Steroid}}$                                            | 0,42      | Lingkungan pengendapan kaya dengan adanya mineral lempung                                 |
|                  | Rasio CND C <sub>27</sub> MAS                                                                 | 0,56      | Dominasi organisme marin                                                                  |
|                  | Intensitas MAS dan TAS                                                                        | MAS > TAS | Kematangan termal sedang; aromatisasi belum lengkap menjadi TAS                           |
|                  | Rasio CND C <sub>26</sub> TAS                                                                 | 0,41      | Asal muasal marin-estuarin dengan masukan daratan yang kecil                              |
|                  | Kehadiran TAD                                                                                 | Hadir     | Cekungan laut terbatas; perairan dasar euksinik                                           |

| Biomarka | Parameter                                                   | Nilai  | Interpretasi                                                                                                       |
|----------|-------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Karbazol | Kelimpahan DMK dan TMK                                      | Tinggi | Menunjukkan bahan organik marin anoksik kaya nitrogen dengan produktivitas primer tinggi di kolom air stratifikasi |
|          | $\text{DMCR} = \frac{1,7\text{-DMK}}{(1,7+1,4)\text{-DMK}}$ | 0,28   | Menunjukkan tingkat kematangan termal sedang, sesuai dengan jendela minyak awal-pertengahan                        |
|          | $\text{DMCR} = \frac{1,8 - \text{DMK}}{2,7 - \text{DMK}}$   | 0,89   | Nilai mendekati 1 menandakan minyak belum bermigrasi jauh                                                          |

Komposisi dan parameter biomarka aromatik dan nitrogen pada fraksi aromatik Aspal Buton (ABL) menunjukkan koherensi yang kuat antara satu jenis biomarka dengan yang lainnya serta selaras dengan kondisi geologis dan sistem petroleum di Pulau Buton. Dominasi fraksi aromatik (95,4%) atas fraksi alifatik dan tingginya fraksi polar (61,37%) menunjukkan secara tidak langsung konsentrasi resin dan aspalten asli dalam minyak bumi meningkat secara relatif seiring dengan hilangnya fraksi alifatik yang mengindikasikan bahwa sampel Aspal Buton (ABL) telah mengalami biodegradasi lanjut di dekat permukaan (Wang dkk., 2023). Sifat biodegradasi ini termasuk alterasi sekunder kategori “parah”, setara indeks PM8, karena aromatik steroid mulai mengalami degradasi dan UCM menjadi sangat dominan (Wenger dkk., 2002; Peters dkk., 2004). Hal ini turut dibuktikan dengan meningkatnya konsentrasi senyawa polar dan aspalten. Temuan ini sesuai dengan laporan Widarsono dkk. (2023) yang menyebutkan bahwa Aspal Buton telah mengalami biodegradasi yang parah akibat kontak dengan *meteoric water* (air tawar dari permukaan) selama proses migrasi sekunder.

Proses kontak tersebut berkaitan erat dengan kejadian geologi selama Miosen, ketika berlangsung proses orogeni yang kompleks, meliputi pensesaran naik (*thrusting*), pelipatan, patahan, dan pengangkatan regional yang signifikan. Aktivitas tektonik ini mengangkat perangkap minyak bumi (umumnya berupa antiklin) dan menyebabkan erosi batuan tudung pelindungnya, sehingga integritas reservoir rusak dan minyak terpapar ke permukaan atau dekat permukaan. Formasi Sampolakosa dan Tondo, yang mayoritas terdiri dari batu gamping dan napal, berperan sebagai reservoir utama yang menampung minyak hasil degradasi ini. Medan karbonat yang terangkat sangat rentan terhadap pelarutan oleh air tawar, menyebabkan terbentuknya topografi karst, rekahan-rekahan, dan sistem drainase bawah permukaan. Sistem ini menciptakan jalur infiltrasi ideal bagi air meteorik, memungkinkan air hujan kaya oksigen dan mikroba aerobik untuk masuk ke dalam reservoir yang tidak lagi tersegel dan memicu proses biodegradasi minyak bumi menjadi aspal alam Buton (Mansurbeg dkk., 2023).

Kehadiran biomarka khas marin menunjukkan asal usul bahan organik dari kerogen Tipe II yang terendapkan di lingkungan marin karbonat dengan pengaruh

lempung. Paparan reservoir akibat aktivitas tektonik memungkinkan air dan mikroba mengakses lapisan hidrokarbon dan mempercepat degradasi. Dominasi senyawa triaromatik dinosteroid (TAD), triaromatik steroid (TAS), monoaromatik steroid (MAS), derivat karbazol (DMK dan TMK), serta senyawa TMN/DMN menunjukkan bahwa sumber bahan organik utama berasal dari dinoflagellata, alga laut, dan organisme eukariotik laut lainnya, dengan kontribusi minor dari tumbuhan darat. Proporsi MAS dan TAS didominasi oleh aromatik steroid  $C_{27}$ – $C_{29}$ . Keberadaan DMK dan TMK serta tingginya kelimpahan TAD  $C_{29}$  dan dinoflagellatasterana menegaskan bahwa lingkungan pengendapan berada pada zona transisi marin–estuarin yang anoksik atau euksinik, dengan kondisi stratifikasi kolom air (Pancost dkk., 2004; Ogbesejana dkk., 2018; Li dkk., 2012).

Rasio isomer 20R/20S yang mendekati kesetimbangan (0,36–0,55) pada seluruh kelas biomarka (Melendez dkk., 2013), nilai TSI sebesar 1,46 (Huang dkk., 2021), serta nilai DMCR 0,28 dan rasio 1,8-/2,7-DMK sebesar 0,89 (Bao dkk., 2024; Tang dkk., 2022) mendukung interpretasi bahwa Aspal Buton berada pada tingkat kematangan termal sedang hingga mendekati puncak jendela minyak ( $R_o \approx 0,6$ – $0,9\%$ ) (Xu dkk., 2018; Liu dkk., 2022). Distribusi isomer termodinamika stabil seperti TMN dan DMN juga menunjukkan kematangan lanjut, dengan nilai 2-MN/1-MN (1,96), DNR (hingga 2,75), dan TNR (1,77) (Li dkk., 2023; Okiongbo, 2011; Bian dkk., 2023). Namun, pelestarian senyawa derivat karbazol, rasio 1,8-/2,7-DMK (0,89) rasio DMCR (0,28) menunjukkan bahwa tekanan termal ekstrem belum terjadi dan migrasi minyak bersifat lokal (*autochthonous*) (Clegg dkk., 1998; Tang dkk., 2022; Bao dkk., 2024).

Secara geologis, Aspal Buton dikaitkan erat dengan Formasi Winto (Triasik) sebagai batuan induk utama (*source rock*), yang tersusun atas batu lempung dan batu gamping bitumen laut (Satyana dkk., 2013). Dominasi biomarka laut dari kerogen Tipe II dengan tipe maseral eksinit terutama alginat dan liptinit, tingginya kontribusi dinoflagellata, dan lingkungan pengendapan anoksik mengindikasikan keterkaitan genetik dengan sumber organik dari Formasi Winto (Peters dkk., 2004; Mara dkk., 2022). Minyak bumi hasil generasi dari Formasi Winto kemudian bermigrasi ke Formasi Tondo (Miosen Awal–Tengah) dan Sampolakosa (Pliosen), yang berperan sebagai reservoir utama dan sekunder, serta batuan tudung (*cap rock*). Aspal teridentifikasi sebagai impregnasi bitumen di batu pasir Tondo dan karbonat Sampolakosa yang dekat dengan formasi Winto (Satyana dkk., 2013), mendukung hasil interpretasi biomarka bahwa migrasi minyak bersifat terbatas sesuai dengan rasio 1,8-/2,7-DMK sebesar 0,89. Pelestarian senyawa aromatik nitrogen polar DMK dan TMK dan senyawa nonpolar seperti TMN dan TAS rantai panjang menunjukkan bahwa minyak belum mengalami degradasi total, menguatkan hipotesis sistem sumber–reservoir yang saling berdekatan secara geologis.

Kehadiran  $C_{26}$  TAS (40,67%) sebagai TAS dominan (Sims dkk., 2024; Rye dkk., 2001),  $C_{27}$  MAS (56,5%) (Matyasik & Bieleń, 2015; Rullkötter dkk., 1984), serta derivat metil triaromatik  $C_{27}$ – $C_{29}$  (Li dkk., 2012; Ogbesejana dkk., 2018) memperkuat interpretasi bahwa pengendapan berlangsung di lingkungan estuarin–laut dangkal yang produktif, dengan masukan terestrial yang terbatas. Tidak ditemukannya biomarka aromatik khas terestrial menunjukkan bahwa input utama berasal dari organisme laut. Intensitasi diasterana yang dominan dan tingginya rasio  $5\beta/(5\alpha+5\beta)$  (Ghodratollahmohammadi, 2014) menjadi ciri khas lingkungan anoksik

dengan tingkat *reworking* sedimen yang tinggi. Keberadaan senyawa polar dan non-polar secara simultan menandakan bahwa proses biodegradasi belum menghancurkan keseluruhan biomarka aromatik kompleks (Fustic, 2011; Widarsono dkk., 2023), sehingga interpretasi geokimia tetap dapat dilakukan secara akurat.

Model evolusi minyak Buton menuju aspal saat ini dapat dijelaskan dalam lima langkah. Langkah 1 (pra-Miosen) : Batuan Induk (*Source rock*) Winto (pra-Miosen) berupa minyak konvensional dari kerogen Tipe II yang dihasilkan dari organisme marin bermigrasi ke reservoir cekungan Lasalimu (Widarsono dkk., 2023). Langkah 2: tumbukan benua mikro (fragmen pulau buton) pada zaman Miosen menyebabkan pengangkatan dan kerusakan batuan tudung (*cap rock*), mengekspos minyak ke permukaan (Satyana dkk., 2023). Langkah 3: Invasi meteorik berupa air hujan dan mikroba aerobik meresap melalui rekahan dan karst pada zaman Miosen–Pliosen (Mansurbeg dkk., 2023). Langkah 4: Proses Biodegradasi (Pliosen–Pleistosen), berlangsung tiga fase: Fase 1 (hilangnya n-alkana dan isoprenoid), Fase 2 (penghancuran sterana dan hopana, setara PM5–7), dan Fase 3 (degradasi ekstrem steroid aromatik dan NSO, setara PM8–9). Langkah 5: Penghentian dan pelestarian (geologi terkini), proses degradasi berhenti akibat penguburan, perubahan muka air tanah, atau habisnya nutrien, menyisakan aspalten, UCM, dan biomarka dalam jumlah sedikit (Satyana dkk., 2023; Widarsono dkk., 2023).

Singkatnya, integrasi antara biomarka senyawa aromatik (MN, DMN, TMN, MAS, TAS, TAD, DMK, dan TMK), parameter kematangan termal, serta kondisi geologi menunjukkan bahwa Aspal Buton (ABL) merupakan residu minyak bumi dari kerogen Tipe II yang terendapkan di Formasi Winto berumur Trias, lalu bermigrasi secara lokal ke Formasi Tondo dan Sampolakosa, kemudian mengalami biodegradasi, dan akhirnya terakumulasi sebagai aspal. Sistem petroleumnya berkembang dalam lingkungan laut tertutup dengan pengaruh stratifikasi kolom air dan sifat evaporitik, menciptakan kondisi ideal bagi pelestarian senyawa biomarka aromatik. Kajian ini tidak hanya mengungkap karakteristik biomarka dan rekonstruksi evolusi Aspal Buton, tetapi juga menyediakan dasar ilmiah untuk eksplorasi demi penguatan infrastruktur dan diversifikasi energi nasional berbasis data geokimia yang akurat. Temuan ini membangun evolusi sistem petroleum Buton dari era Mesozoikum hingga Kenozoikum, sebuah warisan geokimia bernilai tinggi dari dalam bumi Indonesia.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Analisis biomarka fraksi senyawa organik aromatik dari aspal alam Buton di daerah Lasalimu (ABL), Pulau Buton, memberikan informasi mendalam mengenai asal-usul bahan organik, tingkat kematangan termal, lingkungan pengendapan, serta informasi migrasi minyak. Senyawa aromatik yang teridentifikasi meliputi kelompok derivat naftalena (dimetil naftalena (DMN), trimetil naftalena (TMN)), monoaromatik steroid (MAS), triaromatik steroid (TAS), triaromatik dinosteroid (TAD), dan derivat karbazol (DMK dan TMK), yang secara kolektif menunjukkan bahwa sumber utama bahan organik berasal dari organisme marin seperti invertebrata laut, alga, jamur laut, dan bakteri laut sebagai prekursor kerogen tipe II. Tingkat kematangan termal tergolong sedang hingga lanjut, ditunjukkan oleh nilai MNR sebesar 1,96; DNR sebesar 2,75; dan TNR sebesar 1,77 serta rasio isomer MAS 20S/(20S+20R) sebesar 0,507. Selain itu, nilai TSI sebesar 1,46 serta rasio isomer TAS dan DMK yang mendekati kesetimbangan menunjukkan sampel berada pada tahap pertengahan jendela minyak (*mid peak oil window*) (%Ro ~0,6–0,9). Distribusi MAS yang didominasi C<sub>27</sub> sebesar 56,5% selaras dengan dominasi C<sub>26</sub> kolestana pada TAS sebesar 40,67% serta keberadaan DMK, TMK, dan TAD mengindikasikan input utama organisme marin dengan produktivitas primer dan kaya nitrogen yang juga menegaskan lingkungan purba marin-estuarin dengan lingkungan pengendapan silisiklastik dan anoksik sebagai indikasi adanya kolom stratifikasi air dengan pengaruh karbonat evaporit. Nilai DMCR sebesar 0,28; dan rasio 1,8/2,7-DMK sebesar 0,89 menandakan kematangan termal sedang dan proses migrasi minyak yang bersifat lokal dan sumber bahan organik berasal dari sedimen sekitar (*autochthonous*). Dominasi senyawa polar dan intensitas biomarka kecil serta proporsi TAS rantai pendek yang signifikan (12,92%) menunjukkan bahwa aspal mengalami biodegradasi parah setara PM8. Seluruh hasil ini sejalan dengan sistem petroleum Pulau Buton, di mana Formasi Winto (Triasik) berperan sebagai batuan sumber minyak, kemudian bermigrasi terbatas ke Formasi Tondo (Miosen) sebagai reservoir primer, dan Formasi Sampolakosa (Pliosen) sebagai reservoir sekunder sekaligus batuan tudung, kemudian mengalami biodegradasi. Dengan demikian, aspal alam Buton (ABL) dapat ditafsirkan sebagai residu minyak bumi laut dari kerogen tipe II dari batuan induk Formasi Winto yang bermigrasi secara terbatas dan mengalami biodegradasi selama evolusi geologi kawasan tersebut.

#### **5.2 Saran**

Analisis kandungan biomarka fraksi senyawa organik aromatik pada sampel aspal alam yang berasal dari daerah Lasalimu, Pulau Buton telah berhasil dilakukan. Namun, peneliti menyadari kelimpahan hidrokarbon yang minim dalam sampel aspal alam tersebut disebabkan oleh proses ekstraksi yang tidak maksimum serta lokasi pengambilan yang tidak optimal. Selain itu, perlu juga dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap fraksi polar seperti alkohol, keton, dan asam sehingga implikasi geokimia organik aspal alam daerah Lasalimu, Pulau Buton dapat terungkap.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, E. S., Ebiad, M. A., Rashad, A. M., El Nady, M. M., & El-Sabbagh, S. M. (2021). Thermal maturity assessment of some Egyptian crude oils as implication from naphthalene, phenanthrene and alkyl substituents. *Egyptian Journal of Petroleum*, 30, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2020.12.004>
- Abogbila, S., Grice, K., Trinajstić, K., Snape, C., & Williford, K. H. (2011). The significance of 24-norcholestanes, 4-methylsteranes and dinosteranes in oils and source-rocks from East Sirte Basin (Libya). *Applied Geochemistry*, 26(9-10), 1694–1705. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.026>
- Al-Ani, T. A., Mohammed, M. O., & Farhan, A. H. (2017). Novel study for chemical composition of Al-Ahdab crude oil. *Journal of University of Anbar for Pure Science*, 11(3), 40–48. <https://doi.org/10.37652/juaps.2017.145541>
- Al-Dolaimy, A. M. S., Al-Mallah, A. Y., & Al-Beyati, F. M. (2021). Source rock characteristic of Sargelu and Kurrachine formations from the selected wells in northern Iraq. *The Iraqi Geological Journal*, 54(2A), 60–74. <https://igj-iraq.org/igj/index.php/igj/article/view/473>
- Al-Haj Ibrahim, H. (2019). Introductory chapter: Fractionation. In H. Al-Haj Ibrahim (Ed.), *Fractionation*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78050>
- Alexander, R., Kagi, R., & Sheppard, P. (1984). 1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity. *Nature*, 308(5958), 442–443. <https://doi.org/10.1038/308442a0>
- Argus Media. (2025). *Indonesia's gasoline imports hit record high in Dec*. <https://www.argusmedia.com/en/news-and-insights/latest-market-news/2658553-indonesia-s-gasoline-imports-hit-record-high-in-dec>
- Asif, M., & Fazeelat, T. (2012). Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based on heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 27, 1655–1665. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.006>
- Badan Pusat Statistik Indonesia. (2023). *Produksi Minyak Bumi dan Gas Alam, 1996-2023 - Tabel Statistik*. Bps.go.id; Badan Pusat Statistik Indonesia. <https://www.bps.go.id/id/statistics-table/1/MTA5MiMx/produksi-minyak-bumi-dan-gas-alam--1996-2023>
- Bao, J., Liu, Y., Fan, Y., Xu, Y., Ding, K., Wen, Z., Li, Y., Gao, Y., Zhang, C., & Li, L. (2024). Influence of thermal maturity on carbazole distributions in coal source rocks during compaction pyrolysis experiments. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57520-1>
- Barakat, A. O. (2002). Compositional changes of aromatic steroid hydrocarbons in naturally weathered oil residues in the Egyptian Western Desert. *Environmental Forensics*, 3(3-4), 219–225. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0095>
- Bhattacharya, S., Dutta, S., & Dutta, R. (2014). Molecular fossils in Cretaceous condensate from western India. *Journal of Earth System Science*, 123(5), 923–934. <https://doi.org/10.1007/s12040-014-0453-9>
- Bian, J., Hou, D., Cheng, X., & Jia, Z. (2023). Origin of the Ultra-Deep Hydrocarbons from the Shunbei No. 1 Fracture Zone in the North of

- Shuntuoguole Low Uplift, Tarim Basin, North-Western China. *Applied Sciences*, 13(9), 5297–5297. <https://doi.org/10.3390/app13095297>
- Borrego, A. G., Blanco, C. G., & Püttmann, W. (1998). Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Organic Geochemistry*, 26(3-4), 219–228. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(96\)00158-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(96)00158-1)
- Burhan, R. Y. P., Chairacita, A. M., Zetra, Y., & Mutiara, E. (2019). Biomarking study of aromatic hydrocarbon fraction crude oil Tarakan, North Kalimantan. *Jurnal Teknik ITS*, 8(2). <https://doi.org/10.12962/j23373539.v8i2.49743>
- Carreón-Palau, L., Özdemir, N. Ş., Parrish, C. C., & Parzanini, C. (2020). Sterol Composition of Sponges, Cnidarians, Arthropods, Mollusks, and Echinoderms from the Deep Northwest Atlantic: A Comparison with Shallow Coastal Gulf of Mexico. *Marine Drugs*, 18(12), 598. <https://doi.org/10.3390/md18120598>
- Carvalho Dias, L., Bomfim Bahia, P. V., Nery do Amaral, D., & Machado, M. E. (2020). Nitrogen compounds as molecular markers: An overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts. *Microchemical Journal*, 157, 105039. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105039>
- CEIC Data. (2023). *Indonesia oil consumption, 1965–2024*. <https://www.ceicdata.com/en/indicator/indonesia/oil-consumption>
- Cheng, X., Li, X., Tong, M., Wu, J., Chan, L. L., Cai, Z., & Zhou, J. (2023). Indole-3-acetic acid as a cross-talking molecule in algal-bacterial interactions and a potential driving force in algal bloom formation. *Frontiers in Microbiology*, 14. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1236925>
- Clark, D. P., & Pazdernik, N. J. (2016). Synthetic Biology. In *Biotechnology* (pp. 419–445). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385015-7.00013-2>
- Clegg, H., Wilkes, H., Thomas, D. Santamaría-Orozco, & Horsfield, B. (1998). Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico. *Organic Geochemistry*, 29(1-3), 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00181-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00181-8)
- Cortes, J. E., A. Mejía-Molina, Vargas, C. A., & Cortes, S. I. (2019). High-resolution molecular stratigraphy of Oligocene–Miocene sequence of Tumaco-1-ST-P well, Tumaco forearc Basin, Colombia. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9(3), 1747–1800. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0660-7>
- Coskun, O. (2016). Separation Techniques: CHROMATOGRAPHY. *Northern Clinics of Istanbul*. <https://doi.org/10.14744/nci.2016.32757>
- Darmapatni, K. A. G. (2016). Pengembangan Metode GC–MS untuk Penetapan Kadar Acetaminophen pada Spesimen Rambut Manusia. *Jurnal Biosains Pascasarjana*, 18(3), 255. <https://doi.org/10.20473/jbp.v18i3.2016.255-266>
- Davidson, J. W. (1991). The geology and prospectivity of Buton Island, S.E. Sulawesi, Indonesia. *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 20th Annual Convention*, 209–233. <https://doi.org/10.29118/IPA.2026.209.233>

- de Boer, J. (2005). Polychlorinated biphenyls. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 214–225). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00472-6>
- Dembitsky, V. M. (2023). Biological Activity and Structural Diversity of Steroids Containing Aromatic Rings, Phosphate Groups, or Halogen Atoms. *Molecules*, 28(14), 5549–5549. <https://doi.org/10.3390/molecules28145549>
- Dorbon, M., Schmitter, J. M., Garrigues, P., Ignatiadis, I., Ewald, M., Arpino, P., & Guiochon, G. (1984). Distribution of carbazole derivatives in petroleum. *Organic Geochemistry*, 7(2), 111–120. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(84\)90124-4](https://doi.org/10.1016/0146-6380(84)90124-4)
- Fuchs, B., Süß, R., Teuber, K., Eibisch, M., & Schiller, J. (2011). Lipid analysis by thin-layer chromatography—A review of the current state. *Journal of Chromatography A*, 1218(19), 2754–2774. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.066>
- Fustic, M. (2011). *Geological controls on reservoir and bitumen heterogeneities in Athabasca Oil Sands Deposit* (Disertasi doctoral, University of Calgary). PRISM, University of Calgary. <https://doi.org/10.11575/PRISM/18493>
- Ge, T., Deng, N., & Min, F. (2020). The Dielectric Properties of Thiophene Model Compounds: Insights for Microwave Desulfurization of Coking Coal. *Energy & Fuels*, 34(11), 14101–14108. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03001>
- Gerhardt.de. (n.d.). *Extraction methods in fat analysis*. Retrieved May 26, 2025, from <https://www.gerhardt.de/en/know-how/analytical-methods/extraction-methods-in-fat-analysis/>
- Ghodratollahmohammadi. (2014). Identification of biomarker parameters of source maturity and depositional environment in cretaceous rocks of Golpayegan area using gas chromatography -mass spectrometry. *International Organization of Scientific Research*, ISSN, 2–13. [https://www.iosrjen.org/Papers/vol4\\_issue3%20\(part-2\)/C04321318.pdf](https://www.iosrjen.org/Papers/vol4_issue3%20(part-2)/C04321318.pdf)
- Grice, K., Cao, C., Love, G. D., Böttcher, M. E., Twitchett, R. J., Grosjean, E., Summons, R. E., Turgeon, S. C., Dunning, W., & Jin, Y. (2005). Photic zone euxinia during the Permian–Triassic superanoxic event. *Science*, 307(5710), 706–709. <https://doi.org/10.1126/science.1104323>
- Hadiwisastra, S. (2009). Kondisi Aspal Alam dalam Cekungan Buton. *Jurnal Riset Geologi dan Pertambangan*, 19(1), 49. <https://jrisetgeotam.brin.go.id/index.php/jrisgeotam/article/view/22>
- Hamdani, A. H., & Sanusi, W. (2024). Pliocene Coal Geochemistry: Palaeovegetation and Palaeoclimate Distribution in Berau Basin, Indonesia. *European Journal of Environment and Earth Sciences*, 5(3), 42–46. <https://doi.org/10.24018/ejgeo.2024.5.3.442>
- Hao, J., Cao, J., Gong, Z., & Li, S. (2024). Effect of sensitive group-fractions on the generation of volatile products during fast thermal upgrading of Buton oil sand bitumen. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13355-6>
- Hassanzadeh, M., & Abdouss, M. (2022). Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*, 8(12), e12170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>



- Hieshima, G. B., Pratt, L. M., & Summons, R. E. (1991). Thermal maturity of the 1.05 Ga Nonesuch Formation, North American Midcontinent rift: Biomarker ratios and hopane and sterane stereoisomers. *AAPG Bulletin*, 75(3). <https://www.osti.gov/biblio/5803026>
- Hoshino, Y., Poshibaeva, A., Meredith, W., Snape, C., Poshibaev, V., Versteegh, G. J. M., Kuznetsov, N., Leider, A., van Maldegem, L., Neumann, M., Naeher, S., Moczyłowska, M., Brocks, J. J., Jarrett, A. J. M., Tang, Q., Xiao, S., McKirdy, D., Das, S. K., Alvaro, J. J., & Sansjofre, P. (2017). Cryogenian evolution of stigmastroid biosynthesis. *Science Advances*, 3(9). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700887>
- Huang, H., Bowler, B. F. J., Zhang, Z., Oldenburg, T. B. P., & Larter, S. R. (2003). Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry*, 34(7), 951–969. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(03\)00033-0](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(03)00033-0)
- Huang, H., Zhang, H., Li, Z., & Liu, M. (2021). Thermal Maturation Regime Revisited in the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, East China. *Geofluids*, 2021, 1–17. <https://doi.org/10.1155/2021/6020850>
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology* (2nd ed.). W.H. Freeman. [https://archive.org/details/petroleumgeochem0000unse\\_j5e0/page/n9/mod e/2up](https://archive.org/details/petroleumgeochem0000unse_j5e0/page/n9/mod e/2up)
- Indonesia.go.id. (2022, Oktober 15). *Beralih ke Aspal Buton*. <https://indonesia.go.id/kategori/editorial/6089/beralih-ke-aspal-buton?lang=1>
- Ishiwatari, R., Sugawara, S., & Machihara, T. (1992). Long-chain aliphatic nitriles in pyrolysates of young kerogen: implications for the intermediates in petroleum hydrocarbon formation. *Geochemical Journal*, 26, 137–146. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj1966/26/3/26\\_3\\_137/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj1966/26/3/26_3_137/_pdf)
- Jeol Ltd. (n.d.). *Gas chromatograph mass spectrometer | Science basics*. Retrieved May 26, 2025, from <https://www.jeol.com/products/science/gcms.php>
- Jiang, C., & George, S. (2018). Biomarker geochemistry of petroleum. *Organic Geochemistry*, 120, 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.04.004>
- Jiang, L., & George, S. C. (2018). Biomarker signatures of Upper Cretaceous hydrocarbon source rocks from the Latrobe Group, Gippsland Basin. *ASEG Extended Abstracts*, 2018(1), 1–4. <https://doi.org/10.1071/aseg2018abp002>
- Kementerian Pekerjaan Umum dan Perumahan Rakyat. (2013, November 2). *Indonesia butuh aspal 1,2 juta ton setiap tahun*. PU.go.id. <https://pu.go.id/berita/indonesia-butuh-aspal-1-2-juta-ton-setiap-tahun>
- Killops, S. D., Howell, V. J., & Fiorentino, A. (1998). Triaromatic dinosteroids – Isomeric distributions and their geochemical significance. *Organic Geochemistry*, 29(5–7), 1543–1556. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00123-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00123-4)
- Killops, S. D., & Killops, V. J. (2005). *Introduction to organic geochemistry* (2nd ed.). Blackwell Pub. [https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00860\\_6.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2006.00860_6.x)
- Killops, S. D., Zhang, S., & Lichtfouse, E. (2021). Triaromatic dinosteroids – Isomeric distributions and their geochemical significance. *Organic*

- Geochemistry*, 162, 104300.  
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104300>
- Kompas. (2024). Gasoline demand is projected to increase by 11 percent during the Eid period. <https://www.kompas.id/baca/english/2024/04/03/en-permintaan-bensin-naik-11-persen-di-momen-lebaran>
- Lednicher, D. (2011). *The Organic Chemistry of Drug Synthesis* (Vol. 7). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118092237>
- Lee, A. K., Wei, J. H., & Welander, P. V. (2023). De novo cholesterol biosynthesis in bacteria. *Nature Communications*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38638-8>
- Li, M., Wang, T.-G., Lillis, P. G., Wang, C., & Shi, S. (2012). The significance of 24-norcholestanes, triaromatic steroids and dinosteroids in oils and Cambrian–Ordovician source rocks from the cratonic region of the Tarim Basin, NW China. *Applied Geochemistry*, 27(8), 1643–1654. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.006>
- Li, Y., Hou, D., Cheng, X., Han, X., & Niu, C. (2023). Geochemical characteristics and significance of aromatic hydrocarbons in crude oil from the East Fukang Sag, Junggar Basin, NW China. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1031367>
- Liang, Y., Xu, J., Li, W., Cheng, B., & Liao, Z. (2018). The geochemical characteristics of Tazhong crude oils from the Tarim Basin, northwestern China. *Energy Exploration & Exploitation*, 36(8), 014459871774296. <https://doi.org/10.1177/0144598717742969>
- Lin, M. S., Lunsford, K. M., Glover, C. J., Davison, R. R., & Bullin, J. A. (1995). The Effects of Asphaltenes on the Chemical and Physical Characteristics of Asphalt. In *Asphaltenes* (pp. 155–176). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9293-5_5)
- Liu, S., Gao, G., Jin, J., Gang, W., & Xiang, B. (2022). Source rock with high abundance of C<sub>28</sub> regular sterane in typical brackish-saline lacustrine sediments: Biogenic source, depositional environment and hydrocarbon generation potential in Junggar Basin, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109670. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109670>
- López-Bascón, M. A., & Luque de Castro, M. D. (2020). Soxhlet extraction. In M. D. Luque de Castro (Ed.), *Liquid-Phase Extraction* (pp. 327–354). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>
- Mac Fhionnlaoich, N., Ibsen, S., Serrano, L. A., Taylor, A., Qi, R., & Guldin, S. (2018). A Toolkit to Quantify Target Compounds in Thin-Layer-Chromatography Experiments. *Journal of Chemical Education*, 95(12), 2191–2196. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00144>
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M., & Durand, B. (1982). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—I. Changes in the configuration of C<sub>27</sub> steranes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1703–1711. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1980GeCoA..44.1709M/abstract>
- Mansurbeg, H., Mohialdeen, I., Al-Juboury, A., Salih, N., Alsuwaidi, M., Shahrokhi, S., Al-Aasm, I., Mahmud, R., & Permanyer, A. (2023). Meteoric Water Incursion, Crude Oil Degradation and Calcite Cementation

- of an Upper Cretaceous Reservoir in the Zagros Foreland Basin (Kurdistan Region of Iraq). *Water*, 15(10), 1953. <https://doi.org/10.3390/w15101953>
- Mara, P., Nelson, R. K., Reddy, C. M., Teske, A., & Edgcomb, V. P. (2022). Sterane and hopane biomarkers capture microbial transformations of complex hydrocarbons in young hydrothermal Guaymas Basin sediments. *Communications Earth & Environment*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00582-8>
- Matyasik, I., & Bieleń, W. (2015). Aromatic steroids as a tool in geochemical interpretation. *Nafta-Gaz*, 71(6), 377–385. <https://www.inig.pl/magazyn/nafta-gaz/NAFTA-GAZ-2015-06-04.pdf>
- Melendez, I., Grice, K., & Schwark, L. (2013). Exceptional preservation of Palaeozoic steroids in a diagenetic continuum. *Scientific Reports*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/srep02768>
- Miranda, F. L. e C., Nery do Amaral, D., Cerqueira, J. R., Garcia, K. S., Queiroz, A. F. de S., & Machado, M. E. (2024). An Integrated Assessment of Different Depositional Paleoenvironment Using Nitrogen Markers and Biomarkers after Chromatographic Methods Optimization. *ACS Omega*, 9(37), 38633–38647. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04189>
- Moldowan, J. M., & Fago, F. J. (1986). Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(3), 343–351. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90188-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90188-2)
- Moldowan, J. M., Lee, C. Y., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., & Demaison, G. J. (1992). Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In J. M. Moldowan, P. Albrecht, & R. P. Philp (Eds.), *Biological markers in sediments and petroleum* (pp. 370–401). Prentice Hall. <https://www.osti.gov/biblio/5867806>
- Moldowan, J. M., & McCaffrey, M. A. (1995). Principles of Molecular Paleontology. In M. H. Engel & S. A. Macko (Eds.), *Organic Geochemistry* (pp. 125–147). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2332-6\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2332-6_6)
- Montgomery, W., Watson, J. S., & Sephton, M. A. (2014). An organic cosmo-barometer: Distinct pressure and temperature effects for methyl substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 784(2), 98. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/784/2/98>
- Monserat, J. M., Martínez, P. E., Geracitano, L. A., Lund Amado, L., Martinez Gaspar Martins, C., Lopes Leães Pinho, G., Soares Chaves, I., Ferreira-Cravo, M., Ventura-Lima, J., & Bianchini, A. (2007). Pollution biomarkers in estuarine animals: Critical review and new perspectives. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 146(1–2), 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2006.08.012>
- Nafiu, M. O., Hamid, A. A., Muritala, H. F., & Adeyemi, S. B. (2017). Preparation, Standardization, and Quality Control of Medicinal Plants in Africa. In *Medicinal Spices and Vegetables from Africa* (pp. 171–204). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809286-6.00007-8>
- Nur, H. S. (2019). Studi karakteristik Lawele Granular Asphalt (LGA) berbahan tambah low density polyethylene (LDPE) terhadap campuran aspal panas.

- Jurnal Media Inovasi Teknik Sipil UNIDAYAN*, 8(1), 22–33.  
<https://doi.org/10.55340/jmi.v8i1.630>
- Ogbesejana, A.B., Bello, O.M., & Okunola, O.J. (2021). Occurrence and geochemical significance of fluorene and alkylfluorenes in crude oils and source rock extracts from Niger Delta Basin, Nigeria. *Heliyon*, 7(3), e06616.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06616>
- Ogbesejana, A. B., Bello, O. M., & Uduma, A. U. (2018). Characterization of source rocks from off-shore Niger Delta Basin, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 22(3), 356–361.  
<https://dx.doi.org/10.4314/jasem.v22i3.11>
- Okhotnikova, E. S., Ganeeva, Y. M., Frolov, I. N., Ziganshin, M. A., Firsin, A. A., Timirgalieva, A. H., & Yusupova, T. N. (2021). Thermal and structural characterization of bitumen by GC–MS analysis of aromatic fractions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143(2), 1091–1102.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09772-y>
- Okiongbo, K. (2011). Maturity Assessment and Characterisation of Jurassic Crude Oils. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences*, 3(3), 254–260. <https://maxwellsci.com/print/rjees/v3-254-260.pdf>
- Onyema, M. O., & Odebunmi, E. O. (2015). Carbazole derivatives as indicators of thermal maturity in sedimentary organic matter. *Petroleum & Coal*, 57(5), 379–387.  
[https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm\\_uploads/2017/07/pc\\_5\\_2015\\_onyema\\_379.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm_uploads/2017/07/pc_5_2015_onyema_379.pdf)
- Onyema, M. O., Okoroh, N. C., & Osuji, L. C. (2020). Aromatic hydrocarbons as indicators of maturation and source: Correlative geochemical evaluation of commingled Niger Delta crude oils. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, 4(1), 1-12. <https://doi.org/10.23880/ppej-16000218>
- Pancost, R. D., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H. C., & Maxwell, J. R. (2004). *Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events*. University of Bristol & University of Oxford. <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:468bbbd7-67fc-4970-9e89-102d35516bb7>
- Pannekens, M., Voskuhl, L., Mohammadian, S., Köster, D., Meier, A., Köhne, J. M., Kulbatzki, M., Akbari, A., Haque, S., & Meckenstock, R. U. (2021). Microbial Degradation Rates of Natural Bitumen. *Environmental Science & Technology*, 55(13), 8700–8708. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00596>
- Patel, A. B., Shaikh, S., Jain, K. R., Desai, C., & Madamwar, D. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.562813>
- Patel, K. M., Kumar, V., Gami, B., & Ram, V. (2019). Solid–liquid extraction: A review of recent advancements, industrial applications, and environmental impacts. *Trends in Food Science & Technology*, 93, 198-212.  
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.020>
- Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In L. B. Magoon & W. G. Dow (Eds.), *The petroleum system—from source to trap* (AAPG Memoir No. 60, pp. 93–120). American Association of Petroleum Geologists.  
<https://archives.datapages.com/data/specpubs/methodo2/data/a077/a077/0001/0050/0093.htm>

- Peters, K.E., Walters, C.C., & Moldowan, J.M. (2004). *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. (Vol. 2). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107326040>
- Peters, K.E., Walters, C.C., & Moldowan, J.M. (2004). *The Biomarker Guide: Volume 1 Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History* (2nd ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524868>
- Primerano, K., Mirwald, J., & Hofko, B. (2024). Aging behaviour and mechanical characterisation of maltenes and asphaltenes. *Road Materials and Pavement Design*, 26(4), 870-887. <https://doi.org/10.1080/14680629.2024.2413410>
- Qin, X.-D., & Liu, J.-K. (2004). Natural Aromatic Steroids as Potential Molecular Fossils from the Fruiting Bodies of the Ascomycete *Daldinia concentrica*. *Journal of Natural Products*, 67(12), 2133–2135. <https://doi.org/10.1021/np049793j>
- Radke, M., Welte, D. H., & Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10(1–3), 51–63. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90008-2)
- Rakhee, Mishra, J., Sharma, R. K., & Misra, K. (2018). Characterization Techniques for Herbal Products. In *Management of High Altitude Pathophysiology* (pp. 171–202). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813999-8.00009-4>
- ReportLinker. (2024). *Forecast: Oil consumption in Indonesia 2022–2026*. <https://www.reportlinker.com/dataset/addf8b6778eccfd71cffbbf5537f5443f02391a4>
- Rullkötter, J., Mukhopadhyay, P. K., Schaefer, R. G., & Welte, D. H. (1984). Geochemistry and petrography of organic matter in sediments from Deep Sea Drilling Project Sites 545 and 547, Mazagan Escarpment. *Hinz, K., Winterer, EL, dkk., Init. Repts. DSDP*, 79, 775-806. [http://deepseadrilling.org/75/volume/dsdp75\\_38.pdf](http://deepseadrilling.org/75/volume/dsdp75_38.pdf)
- Rye, R. O., Bethke, P. M., & Finkelstein, D. B. (2001). Preliminary scientific results of the Creede Caldera Continental Scientific Drilling Program: Stable isotope geochemistry of the Creede Formation and implications for the origin of fluids responsible for hydrothermal vein minerals in the Creede mining district. *Antarctica a Keystone in a Changing World*. <https://doi.org/10.3133/ofr94260g>
- Satyana, A. H. (2013). *Buton Asphalt: An unconventional hydrocarbon resource in a complex geological setting* [Paper presentation]. 42nd Annual Convention of the Indonesian Association of Geologists (IAGI), Medan, Indonesia. [https://tektonesiana.org/wp-content/uploads/2022/10/satyana-2013-iagi\\_buton-asphalt.pdf](https://tektonesiana.org/wp-content/uploads/2022/10/satyana-2013-iagi_buton-asphalt.pdf)
- Satyana, A. H., Ascaria, N. A., Krisnabudhi, A., & Prasetyo, R. D. (2023, July). *Prospectivities of Buton Area, Southeast Sulawesi: New insights from revisiting integrated geological-geophysical-geochemical data* [Paper presentation]. Indonesian Petroleum Association (IPA) Annual Convention & Exhibition, Jakarta, Indonesia. [https://tektonesiana.org/wp-content/uploads/2024/07/satyana-et-al-2023-ipa\\_revisit-petrol-buton.pdf](https://tektonesiana.org/wp-content/uploads/2024/07/satyana-et-al-2023-ipa_revisit-petrol-buton.pdf)



- Segev, E., Wyche, T. P., Kim, K. H., Petersen, J., Ellebrandt, C., Vlamakis, H., Barteneva, N., Paulson, J. N., Chai, L., Clardy, J., & Kolter, R. (2016). Dynamic metabolic exchange governs a marine algal-bacterial interaction. *ELife*, 5. <https://doi.org/10.7554/elife.17473>
- Shimoyama, A., Hagiwara, M., & Nomoto, S. (2000). Naphthalenes in Neogene sediments of the Shinjo basin, Japan. *Geochemical Journal*, 34(5), 333–340. <https://doi.org/10.2343/geochemj.34.333>
- Sikumbang, N., & Sanyoto, P. (1981). *Stratigrafi regional Pulau Buton: Formasi Doole*. [Lap. Penelitian Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi] <https://www.scribd.com/document/349928568/Stratigrafi-Regional-Pulau-Buton>
- Sims, M. J. E., Sephton, M. A., Watson, J. S., Fraser, A. J., & Vane, C. H. (2024). Biomarker evidence for the depositional environment of basinal UK Mississippian mudstones. *Geological Society, London, Special Publications*, 534(1), 123–146. <https://doi.org/10.1144/sp534-2022-225>
- Singh, V. K., Singh, R., Kumar, A., Bhadouria, R., & Notarte, K. I. (2021). Perspectives in desulfurization of coal using microbes. In *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants* (pp. 141–155). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821199-1.00014-6>
- Sivan, P., Datta, G. C., & Singh, R. R. (2008). Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India. *Organic Geochemistry*, 39(11), 1620–1630. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.06.009>
- Skoog, D. A. (2012). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Cengage - Brooks/Cole. <https://dokumen.pub/fundamentals-of-analytical-chemistry-9nbsped-0495558281-9780495558286.html>
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis* (7th ed.). Cengage Learning. <https://alraziuni.edu.ye/uploads/pdf/Douglas-A.-Skoog-F.-James-Holler-Stanley-R.-Crouch-Principles-of-Instrumental-Analysis-Cengage-Learning-2016.pdf>
- Smith, R. B. (1983). *Sedimentology and tectonics of a Miocene collision complex and overlying late orogenic clastic strata, Buton Island, eastern Indonesia* (Unpublished doctoral dissertation). University of California, Santa Cruz. <https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/gsabulletin/article-abstract/103/5/660/182556/>
- Stauffer, E., Dolan, J. A., & Newman, R. (2008). Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. In *Fire Debris Analysis* (pp. 235–293). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50012-9>
- Tang, Y., Wang, R., Zhang, D., Liu, X., Li, H., Xu, T., Zhang, Y., Zhang, C., Huang, Y., & Wang, T. (2022). Carbazoles in Oils, and Their Application in Identifying Oil Filling Pathways in Eocene Syn-Rift Fault Blocks in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China. *ACS Omega*, 7(9), 8103–8114. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00003>
- Tempo. (2022, September 27). *Rachmat Gobel: Cadangan Aspal Buton Cukup untuk Swasembada Hingga 125 Tahun*. Tempo.co. <https://www.tempo.co/ekonomi/rachmat-gobel-cadangan-aspal-buton-cukup-untuk-swasembada-hingga-125-tahun-283145>

- Teonata, N., Wijaya, V. A., Vitaloka, V. S., Attamimi, M. T., & Kartikawati, M. (2021). An introduction to different types of gas chromatography. *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, 15(1), 8. <https://doi.org/10.20527/jstk.v15i1.8621>
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1984). Petroleum formation and occurrence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5), 1083–1091. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90031-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90031-6)
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (2013). *Petroleum Formation and Occurrence* (2nd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-87813-8>
- Torres-Rodriguez, A., Darvishzadeh, R., Skidmore, A. K., Fränzel-Luiten, E., Knaken, B., & Schuur, B. (2024). High-throughput Soxhlet extraction method applied for analysis of leaf lignocellulose and non-structural substances. *MethodsX*, 12, 102644. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2024.102644>
- van Aarssen, B. G. K., Bastow, T. P., & Alexander, R. (1999). Distribution of dimethylnaphthalenes in crude oils: A tool for recognition of oil families. *Organic Geochemistry*, 30(11), 1213–1227. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00109-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00109-7)
- van Aarssen, B. G. K., Bastow, T. P., Alexander, R., & Kagi, R. I. (1999). Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: Indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30(10), 1213–1227. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00097-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00097-2)
- Volkman, J. K. (2003). Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60(5), 495–506. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1172-8>
- Wang, C., Chen, B., Zhang, B., Guo, P., & Zhao, M. (2014). Study of weathering effects on the distribution of aromatic steroid hydrocarbons in crude oils and oil residues. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16(10), 2408–2414. <https://doi.org/10.1039/c4em00266k>
- Wang, D., Li, M., Cheng, D., Du, Y., Shi, Q., Zou, X., & Chen, Q. (2023). New biodegradation degree proxies based on acids and neutral nitrogen- and oxygen-containing compounds characterized by high resolution mass spectrometry. *Fuel*, 347, 128438. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128438>
- Wang, G., Jin, J., Li, M., & Huang, L. (2016). Source correlation and oil migration based on alkylcarbazole distributions in the Western Sag, Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, 92, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.003>
- Webster, J., Lee, M., Gurba, L. W., Manefield, M., & Thomas, T. (2019). The effect of oxidative treatment on soluble compounds from Australian coal. *Fuel*, 257, 116071. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116071>
- Weston, R. J., & Woolhouse, A. D. (1987). Organic geochemistry of the sedimentary basins of New Zealand part IV. A biomarker study of the petroleum seepage and some well core bitumens from the geothermal region of Ngawha Springs. *Applied Geochemistry*, 2(3), 305–319. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90046-1)
- Wegglar, B. A., Gruber, B., Teehan, P., Jaramillo, R., & Dorman, F. L. (2020). Inlets and sampling. In *Separation Science and Technology* (pp. 141–203). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813745-1.00005-2>

- Wenger, L. M., Davis, C. L., & Isaksen, G. H. (2002). Multiple Controls on Petroleum Biodegradation and Impact on Oil Quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 5(05), 375–383. <https://doi.org/10.2118/80168-pa>
- Widarsono, B., Sunarjanto, D., Susantoro, T. M., Suliantara, S., Setiawan, H. L., Wahyudi, P., Sugihardjo, S., Romli, M., & Dwiyanti, D. (2023). Integrated approach to investigate the potential of asphalt/tar sand on Buton Island, Indonesia. *Scientific Contributions Oil and Gas*, 46(2), 64–85. <https://doi.org/10.29017/scog.46.2.1583>
- Wilkes, H., Clegg, H., Disko, U., Willsch, H., & Horsfield, B. (1998). Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany. *Fuel*, 77(8), 657–668. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(97\)00224-x](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(97)00224-x)
- Worldometers. (2016). *Indonesia oil reserves, production and consumption statistics*. <https://www.worldometers.info/oil/indonesia-oil/>
- Worsfold, P. J., Townshend, A., & Poole, C. F. (2010). *Encyclopedia of analytical science*. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780123693976/encyclopedia-of-analytical-science>
- Xu, Y., Chang, X., Shi, B., Wang, Y., & Li, Y. (2018). Geochemistry of severely biodegraded oils in the Carboniferous volcanic reservoir of the Chepaizi Uplift, Junggar Basin, NW China. *Energy Exploration & Exploitation*, 36(6), 1461–1481. <https://doi.org/10.1177/0144598718770692>
- Yan, L., Bai, Y., Liu, Y., He, Y., & Li, F. (2018). Effects of low molecular compounds in coal on the catalytic upgrading of gaseous tar. *Fuel*, 226, 316–321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.191>
- Yang, C., Wang, Z., Liu, Y., Yang, Z., Li, Y., Shah, K., Zhang, G., Landriault, M., Hollebhone, B., Brown, C., Lambert, P., Liu, Z., & Tian, S. (2013). Aromatic steroids in crude oils and petroleum products and their applications in forensic oil spill identification. *Environmental Forensics*, 14(4), 278–289. <https://doi.org/10.1080/15275922.2013.843617>
- Yang, C., Huang, Z., He, X., Su, Y., Chen, W., Chen, S., Jin, Z., Qi, H., Tian, C., & Liu, Q. (2025). Treating waste with waste: Innovative application of maltenes derived from reclaimed asphalt for the efficient rejuvenation of aged asphalt. *Construction and Building Materials*, 477, 141385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141385>
- Yang, Y., & Khaled Arouri. (2016). A Simple Geotracer Compositional Correlation Analysis Reveals Oil Charge and Migration Pathways. *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep23066>
- Yin, M., & Huang, H. (2022). Pitfalls of Using Biomarker Maturity Parameters for Organic Matter Maturity Assessment Suggested by Coal Hydrous Pyrolysis. *Energies*, 15(7), 2595–2595. <https://doi.org/10.3390/en15072595>
- Zetra, Y., Burhan, P., Sulistiyono, S., Firmansyah, A., & Salsabila, D., 2023. Organic geochemical characteristics of Ngrayong Formation Polaman sediment rock, Northeast Java Basin–Indonesia. *Indonesian Journal of Chemistry*, 23(6), 1567. <https://doi.org/10.22146/ijc.83534>

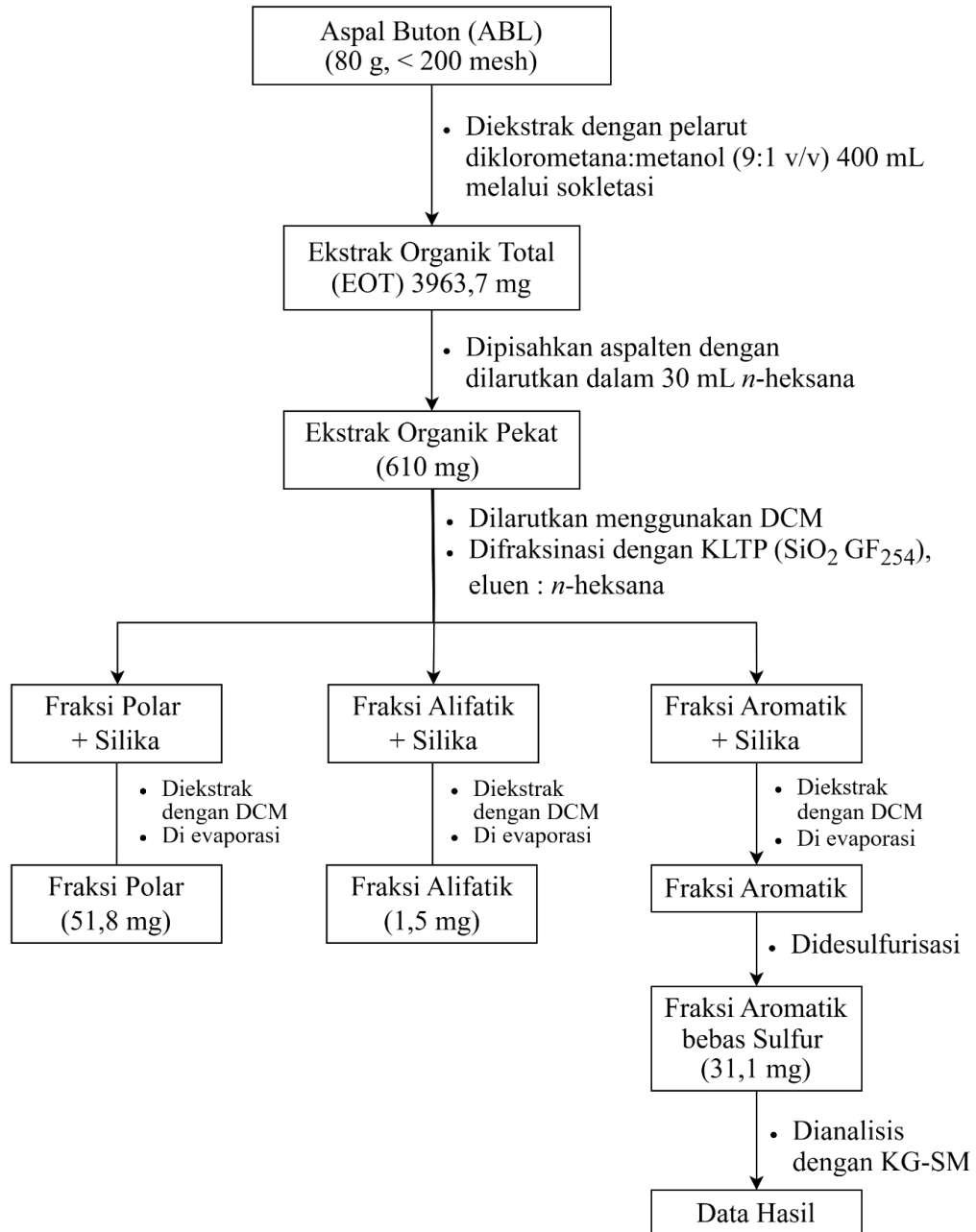


- Zhang, D., Li, M., Qiao, R., & Xiao, H. (2023). Applicability and limitation of aromatic maturity parameters in high-maturity oil from ultradeep reservoirs. *Energy & Fuels*, 37(3), 1400–1411. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02159>
- Zheng, M., Li, X., Nie, F., & Guo, L. (2017). Investigation of model scale effects on coal pyrolysis using ReaxFF MD simulation. *Molecular Simulation*, 43(13-16), 1081–1088. <https://doi.org/10.1080/08927022.2017.1356456>
- Zygler, A., Słomińska, M., & Namieśnik, J. (2012). Soxhlet extraction and new developments such as Soxtec. In J. Pawliszyn (Ed.), *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (Vol. 1, pp. 65–82). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00037-5>

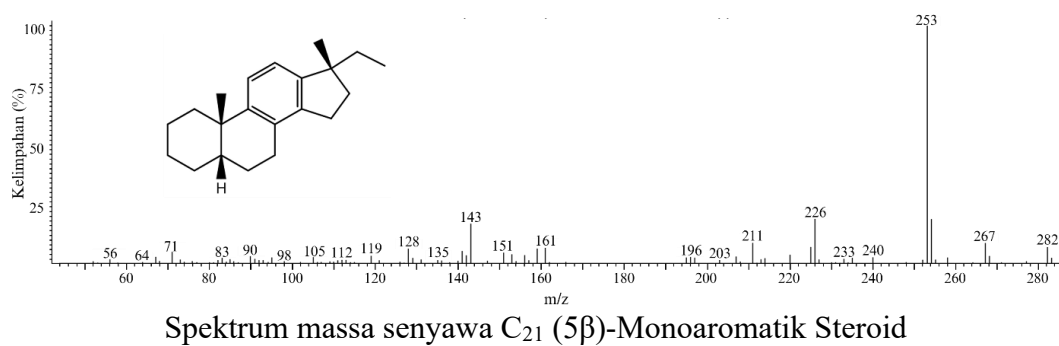
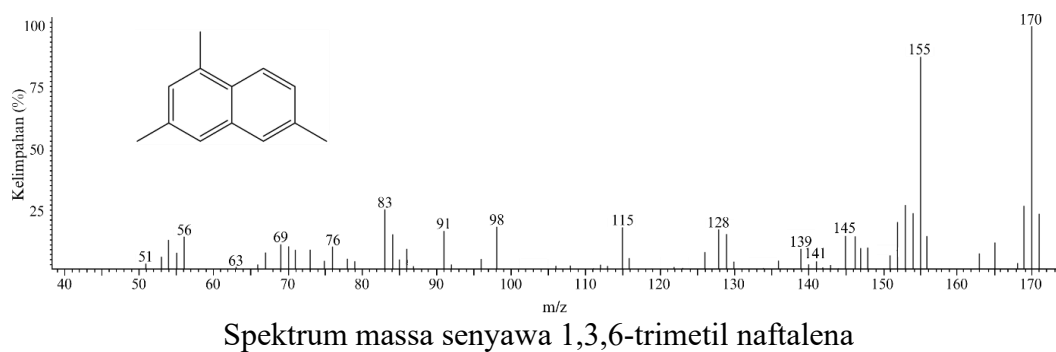
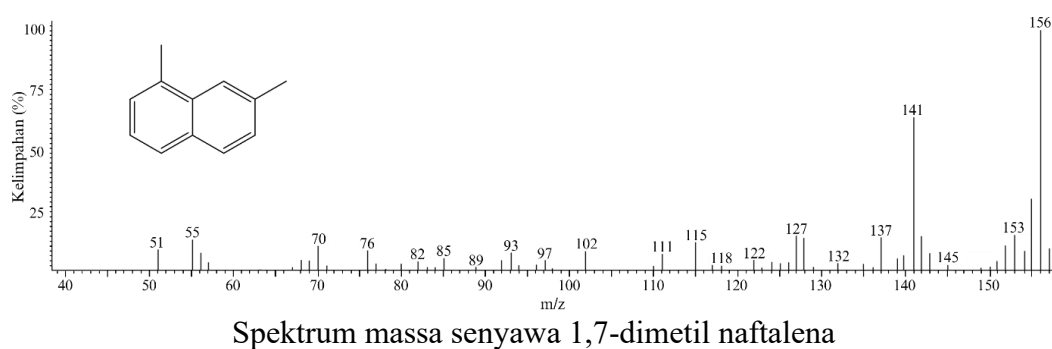
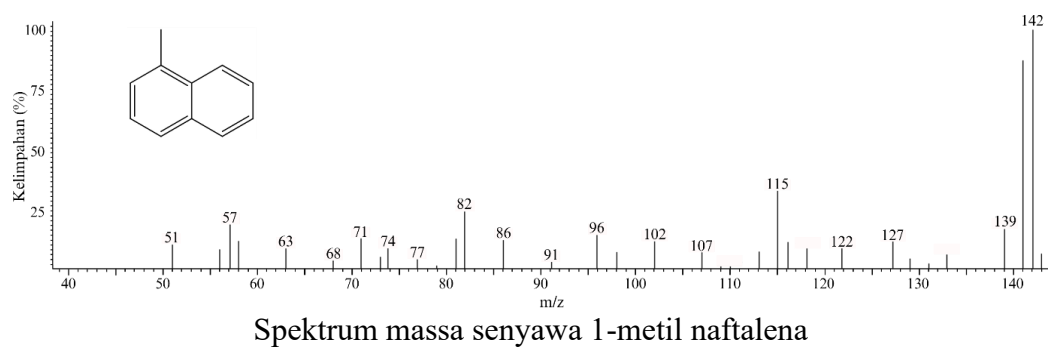
*(halaman ini sengaja dikosongkan)*

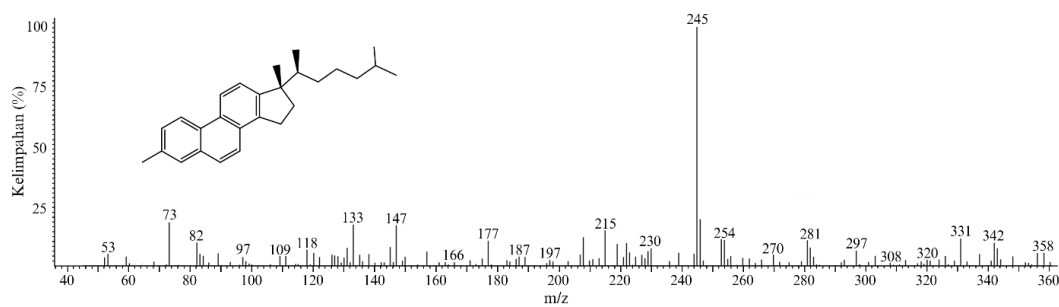
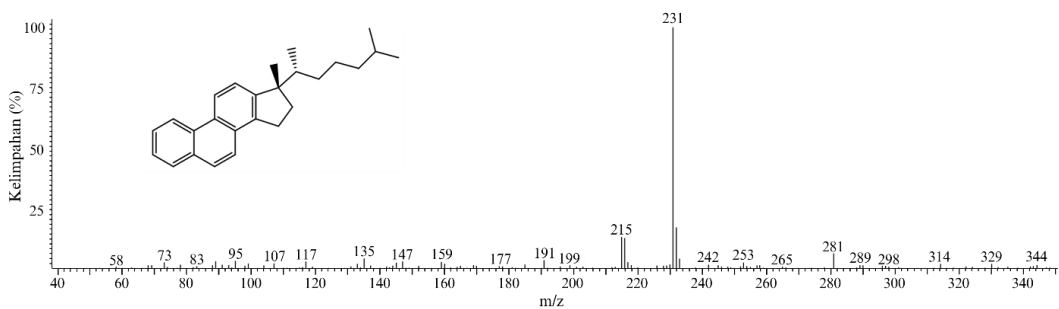
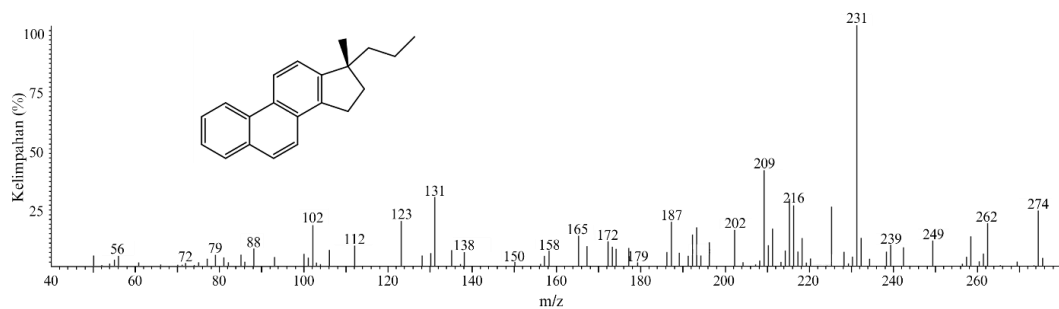
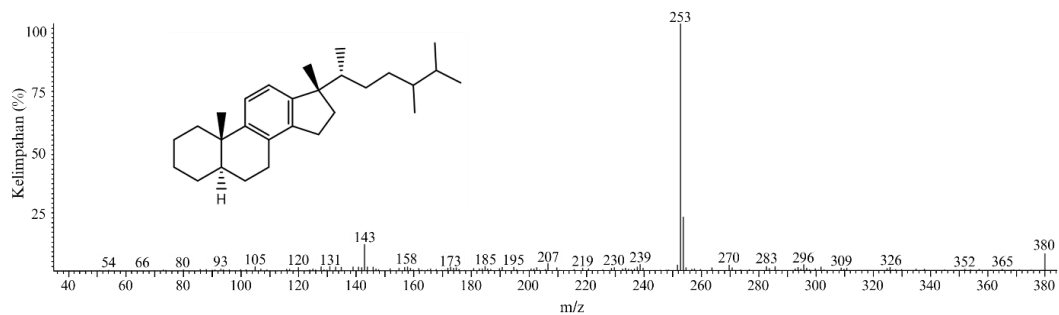
## LAMPIRAN

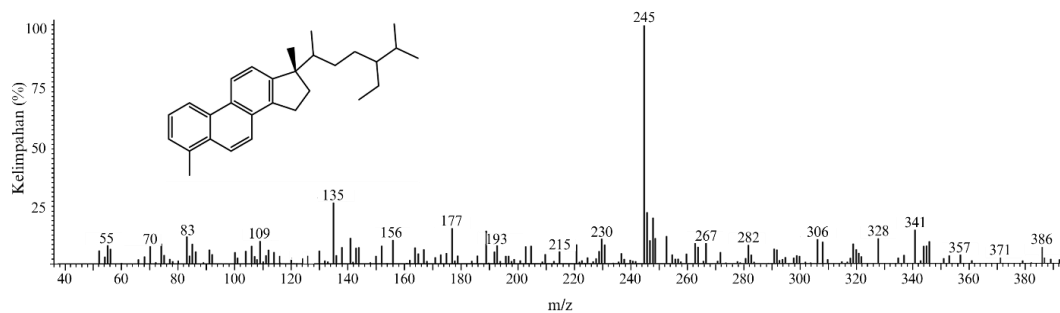
### A. Skema Kerja



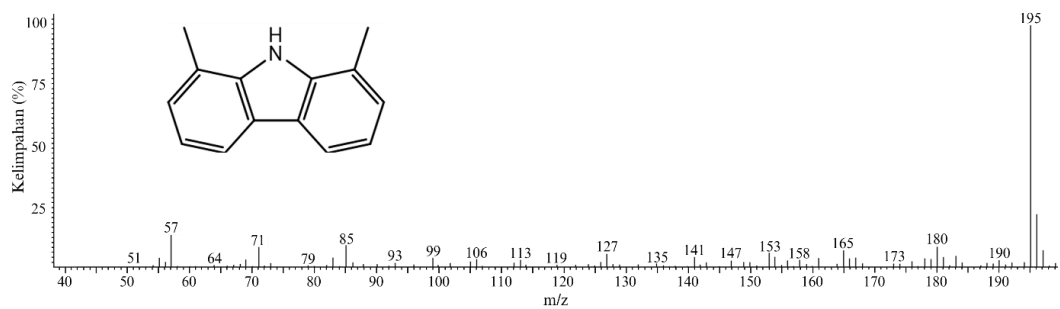
## B. Spektrum Massa Biomarka Aromatik Sampel Aspal Buton, Daerah Lasalimu, Sulawesi Tenggara



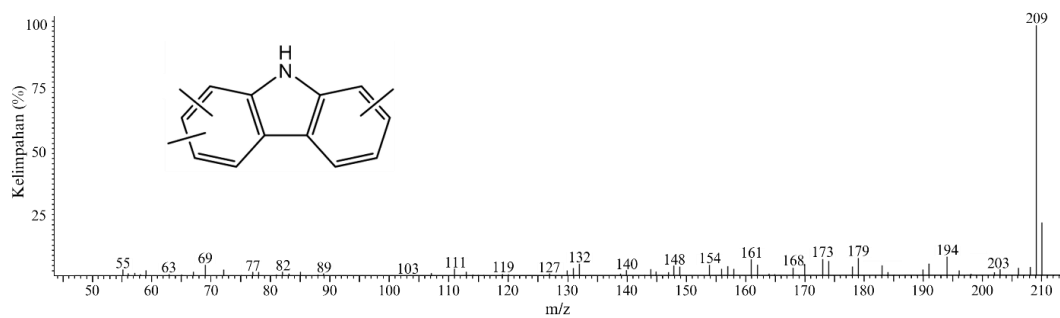




Spektrum massa senyawa C<sub>29</sub> 4-metil-24-etiltriaromatik steroid

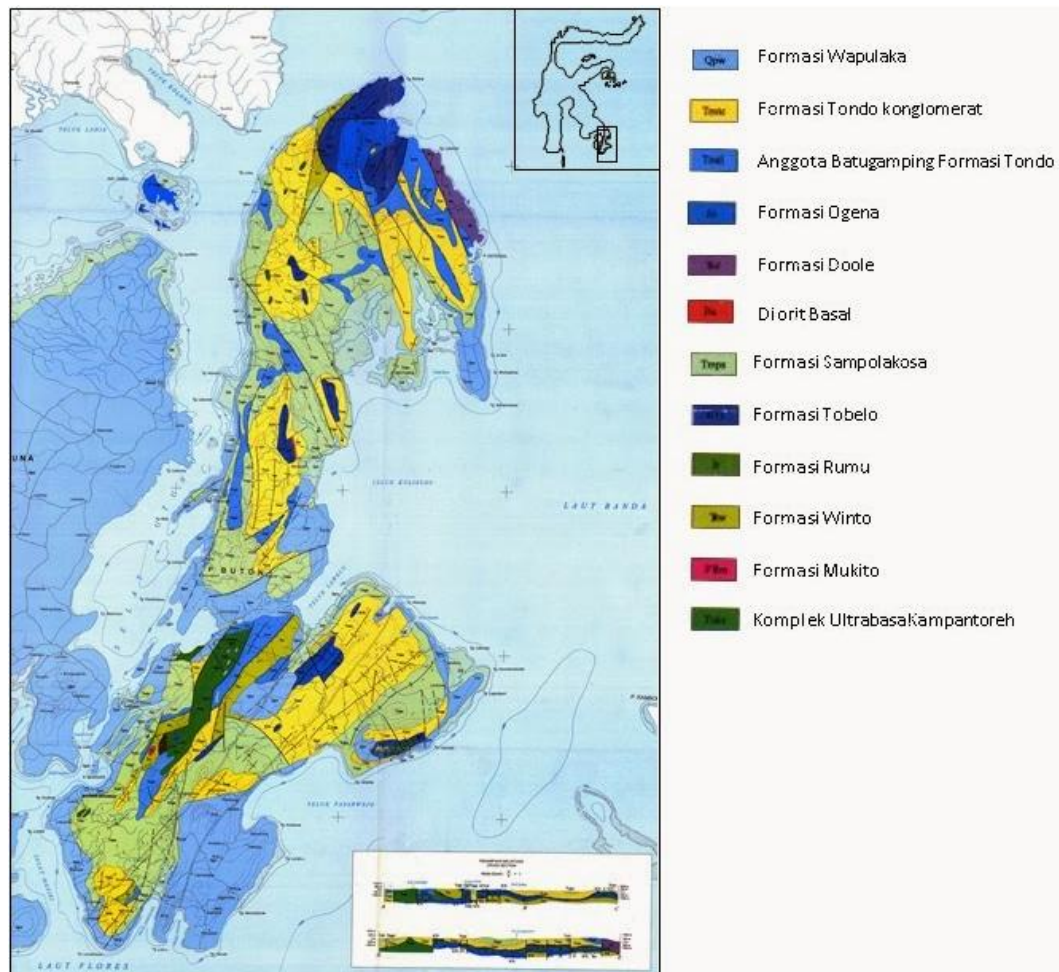


Spektrum massa senyawa 1,8-Dimetil Karbazol



Spektrum massa senyawa Isomer Trimetil Karbazol

### C. Peta Geologis Pulau Buton



(Sikumbang dan Sanyoto, 1981)

## BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Buton, 9 Februari 2003, merupakan anak pertama dari tiga bersaudara pasangan Hardin dan Ahoy Liong. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TKN Pembina (2007-2008), SDN 2 Baubau (2008-2015), SMPN 2 Baubau (2015-2018), dan SMAN 2 Baubau (2018-2021). Penulis mengikuti SNMPTN dan diterima di S1 Departemen Kimia FSAD-ITS pada tahun 2021 dan terdaftar dengan NRP 5004211036. Di Departemen Kimia ini, Penulis mengambil bidang penelitian geokimia molekuler dibawah bimbingan bapak Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Ibu Prof. Dr. Yulfi Zetra, M.S. Penulis pernah aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) menjabat sebagai Kepala Badan Semi Otonom (BSO) Chemistry Knight (sekarang bagian dari Departemen SR) periode 2024/2025, Badan Eksekutif Mahasiswa Fakultas Sains dan Analitika Data (BEM FSAD) menjabat sebagai Non Technical Manager di Badan Semi Otonom (BSO) Research Team periode 2024/2025, serta Aktif dalam Lembaga Kajian Kerohanian Islam (LKKI) Ibnu Hayyan menjabat sebagai Bendahara I periode 2023/2024. Penulis juga aktif mengikuti Program Kreativitas Mahasiswa (PKM) Pendanaan tahun 2023, Kontingen Tim Olimpiade Kimia ITS tahun 2022-2025, dan sering menjuarai Lomba Karya Tulis Ilmiah Nasional (LKTIN) dan Olimpiade Sains Kimia Nasional dan Internasional. Penulis pernah menjalani Praktik Kerja Lapangan (PKL) di PPSDM Migas Cepu, Blora pada Laboratorium Analisis Fisika. Penulis Juga pernah menjalani magang melalui MSIB di PT GCNS, Tsingshan Holding Group, IMIP Morowali di Laboratorium Analisis Kimia Wanjia. Penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik (email) dengan alamat [hananaldi39@gmail.com](mailto:hananaldi39@gmail.com).