



THESIS - SK142502

**ANALISA KOMPOSISI BIOMARKA MINYAK BUMI
DARI SAMPEL MINYAK MENTAH PULAU BUNYU
KABUPATEN BULUNGAN, Lokasi B1316 Sumur
162, KALIMANTAN UTARA**

BONA CHANDRA MARPAUNG
1414201009

DOSEN PEMBIMBING I
Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.

DOSEN PEMBIMBING II
Dr. Ir. Endah Mutiara M.P.M.Si.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017



THESIS - SK142501

**BIOMARKER COMPOSITION ANALYSIS CRUDE OIL
SAMPLE FROM BUNYU ISLAND, BULUNGAN
DISTRICT, Location B1316 Well 162,
NORTH KALIMANTAN**

BONA CHANDRA MARPAUNG
1414201009

SUPERVISOR
Prof. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc.

MAGISTER PROGRAM
DEPARTMENT OF ORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCES
INSTITUTE OF TECHNOLOGY SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

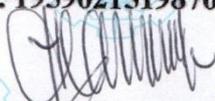
Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:
Bona Chandra Marpaung
NRP. 1414 201 009

Tanggal Ujian : 31 Januari 2017
Periode Wisuda : Maret

Disetujui Oleh:


1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc (Pembimbing I)
NIP. 19590215198701 1 001


2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P, M.Si (Pembimbing II)
NIP. 19360102198302 2 001


3. Prof. Dr. Taslim Ersam (Penguji)
NIP. 19520816 197903 1 004


4. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, M.Si (Penguji)
NIP. 19740428199802 1 001


5. Dr. Suprpto, S.Si., M.Si. (Penguji)
NIP.19720919199802 1 002

An. Direktur Program Pascasarjana
Asisten Direktur


Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M. Eng.
NIP. 19611021 198603 1 001



**ANALISA KOMPOSISI BIOMARKA MINYAK BUMI DARI
SAMPLE MINYAK PULAU BUNYU KABUPATEN
BULUNGAN LOKASI B1316 SUMUR B162
KALIMANTAN UTARA**

ABSTRAK

Sumber daya alam minyak bumi sebagai minyak mentah di Indonesia cukup besar sehingga banyak dimanfaatkan sebagai sumber bahan bakar. Penggunaan sebagai sumber bahan bakar perlu dilakukan eksplorasi sehingga diketahui karakteristik biomarka minyak bumi untuk mendukung ketersediaan sumber minyak bumi di Indonesia. Minyak Bumi dari sampel minyak pulau Bunyu Tarakan Kalimantan Utara merupakan salah satu sumber daya alam yang perlu dimanfaatkan. Karakteristik dari minyak bumi tersebut belum diketahui secara rinci sehingga pemanfaatan pun belum dapat digunakan sebagai bahan bakar. Penelitian dilakukan melalui analisa senyawa biomarka minyak bumi pulau Bunyu menggunakan metode ekstraksi, kromatografi kolom, Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) dan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM). Ekstraksi dilakukan dengan alat sentrifuse menggunakan pelarut *n*-Heksana. Ekstrak dipisahkan dengan metode kromatografi kolom menjadi fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar. Fraksi asam diesterifikasi menggunakan BF_3 didalam Metanol. Fraksi netral dipisahkan kembali dengan metode KLTP menghasilkan fraksi nonpolar, fraksi alkohol dan fraksi keton. Fraksi nonpolar dipisahkan kembali menjadi fraksi hidrokarbon jenuh dan fraksi aromatik. Fraksi polar didegradasi dengan metode Rutenium tetraoksida sehingga diperoleh metil ester. Hasil fraksi alkohol, keton, monoester dari fraksi asam, hidrokarbon jenuh, aromatik dan metil ester dianalisa menggunakan KG-SM.

Kata kunci : Minyak Bumi, Karakteristik, Biomarka, Minyak Mentah.

**BIOMARKER COMPOSITION ANALYSIS CRUDE OILS
SAMPLE FROM BUNYU ISLAND BULUNGAN DISTRICT
LOKASI B1316 SUMUR B162
NORTH KALIMANTAN**

ABSTRACT

Natural resources as petroleum crude oil in Indonesia is quite large so widely used as a fuel source. Because of its use as a fuel source it is necessary to petroleum exploration biomarka characteristics to support the availability of oil resources in Indonesia. Petroleum from the oil sample Bunyu Tarakan island of North Borneo is one natural resource that should be utilized. This is due to the characteristics of the petroleum is not yet known in detail so that the use was not yet able to be used as fuel. In this research, the analysis of petroleum compounds biomarka Bunyu island using the extraction method, column chromatography, Preparative Thin Layer Chromatography (KLTP) and Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Extraction is done by means of centrifugation using n-hexane solvent. Extracts were separated by column chromatography into fractions neutral, acidic and polar fraction fraction. Esterified acid fraction using BF₃ in methanol. Neutral fractions separated back with KLTP method produces nonpolar fraction, fraction of alcohols and ketones fraction. Nonpolar fractions separated back into hydrocarbon fraction saturated and aromatic fractions. Polar fraction is degraded by the method of Ruthenium tetraoksida thus obtained methyl ester. Results fraction of alcohols, ketones, monoesters of acid fraction, saturated hydrocarbons, aromatic and methyl esters were analyzed using GC-MS.

Key Word : Petroleum, Characteristic, Biomarker, Crude Oil.

KATA PENGANTAR

Puji dan Syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Kuasa atas segala Berkah dan Hikmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan thesis yang berjudul **“Analisa Komposisi Biomarka Minyak Bumi Sampel Minyak Mentah Pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Lokasi B1316 Sumur 162, Cekungan Tarakan, Kalimantan Utara”**.

Penulis menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan bantuan dan dukungan dalam penyusunan thesis ini. Ucapan ini terutama disampaikan kepada :

1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. sebagai dosen pembimbing I dan Dr. Ir. Endah Mutiara M.P, M.Si sebagai dosen pembimbing II dengan tulus membimbing, mengarahkan dan memotivasi penulis hingga thesis ini selesai.
2. Prof. Dr. Taslim Ersam, M.S. sebagai dosen wali yang telah memberikan bimbingan akademik.
3. Seluruh teman-teman mahasiswa pra S2 kimia angkatan 2014, teman-teman grup Geokimia Molekuler (Pak Syahrill, Pak Eduardus Edi, Lodwyik N. Krimadi, Muhammad Deddy Ari Rahman) yang telah memberikan semangat dan dukungan selama penulisan thesis.
4. Kedua orang tua dan keluarga yang telah memberikan dukungan dan doa kepada penulis hingga thesis ini selesai.

Penulis menyadari bahwa tesis ini masih banyak kekurangan sehingga untuk kesempurnaan proposal tesis ini, kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan. Semoga thesis ini bermanfaat bagi pembaca pada umumnya dan penulis sendiri pada khususnya.

Surabaya, 27 Januari 2017

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	iv
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Geokimia Organik	7
2.2 Biomarka.....	9
2.2.1 Karakteristik Biomarka	11
2.2.2 Biomarka sebagai Petunjuk Kelimpahan Sediment	12
2.3 Kelompok Senyawa Hidrokarbon Alifatik	13
2.4 Asam dan Alkohol	14
2.5 Analisa Minyak Mentah	16
2.5.1 Analisa Crude Oil	16
2.5.1.1 Kromatografi	17
2.5.1.2 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	19
2.6 Kerangka Tektonik Cekungan Tarakan.....	23
2.6.1 Formasi Tarakan (Pliosen).....	24
2.6.2 Formasi Bunyu (Pleistosen)	24

BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1	Alat dan Bahan	27
3.1.1	Alat	27
3.1.2	Bahan	28
3.2	Prosedur Penelitian	28
3.2.1	Preparasi Alat dan Bahan	28
3.2.2	Preparasi Sample Minyak Mentah	29
3.2.3	Pemisahan Fraksi Minyak Bumi.....	30
3.2.4	Pemisahan Fraksi Netral	32
3.2.5	Pemisahan Fraksi Hidrokarbon	33
3.2.6	Asetilasi Fraksi Alkohol	33
3.2.7	Fraksinasi Ekstrak Fraksi Asam.....	33
3.2.8	Esterifikasi Fraksi Asam.....	34
3.2.9	Degradasi Fraksi Polar	34
3.3.1	Desulfurisasi Fraksi Aromatik	35
3.3.2	Identifikasi Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	35

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Ekstraksi Minyak Bumi	35
4.2	Fraksinasi Ekstrak Minyak Bumi	35
4.3	Fraksinasi dengan KLTP dari Fraksi Netral	36
4.4	Fraksinasi dengan KLTP dari Fraksi Hidrokarbon	37
4.5	Pemisahan Fraksi Asam	38
4.6	Degradasi Fraksi Polar	39
4.7	Biomarka Minyak Bumi	39
4.7.1	Identifikasi Senyawa Biomarka Minyak Bumi	40
4.8	Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Alifatik	41
4.8.1	Biomarka n-alkana	41

4.8.2	Biomarka Senyawa Bercabang	45
4.8.3	Biomarka Senyawa Sikloalkana	46
4.8.4	Biomarka Senyawa Bisiklik Seskuiterpene dan Kadinane	48
4.8.5	Biomarka Senyawa Bikadinane	50
4.8.6	Biomarka Senyawa Hopanoid	53
4.9	Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Aromatik	64
4.9.1	Senyawa Alkil Benzene dan Derivatnya.....	65
4.9.2	Senyawa Turunan Naftalena	65
4.9.1	Senyawa Biomarka Alkil Benzen dan Senyawa Kadalenna ...	65

BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	69
5.2	Saran	70

DAFTAR PUSTAKA	71
-----------------------------	-----------

LAMPIRAN	79
-----------------------	-----------

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Gugus Fungsi defungsionalisasi Hidrokarbon	9
Gambar 2.2 Struktur Senyawa Hopana dan Gamaseran	10
Gambar 2.3 Senyawa Hidrokarbon Alifatik.....	12
Gambar 2.4 Struktur Biomarka asam oleanolat dan asam ursolat	14
Gambar 2.5 Struktur Biomarka asam hupanoid dan asam isoprenoid.....	15
Gambar 2.6 Struktur Biomarka Alkohol Feruginol dan Suginol	16
Gambar 2.7 Skema sistem kerja KG-SM	18
Gambar 2.8 Skema Kromatografi Gas	19
Gambar 2.9 Fragmentasi Molekul Netral menjadi Ion Molekul.....	19
Gambar 2.10 Skema kerja Spektroskopi Massa.....	20
Gambar 2.11 Peta Pulau Tarakan Kalimantan Utara	24
Gambar 3.1 Lapisan Kromatografi Kolom	26
Gambar 3.2 Pola Pemisahan dengan KLT	30
Gambar 3.2 Pola Pemisahan Fraksi Hidrokarbon	30
Gambar 4.1 Reaksi Esterifikasi dengan penambahan BF_3 – Metanol.....	36
Gambar 4.2 Data kromatogram fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara	39
Gambar 4.3 Data Fragmentogram m/z 57 senyawa hidrokarbon n-alkana fraksi alifatik minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara	39
Gambar 4.4 Spektrum massa puncak C_{15} fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara	40
Gambar 4.5 Spektrum massa puncak C_{19} fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara	40

Gambar 4.6	Spektrum massa puncak C_{27} fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara.....	41
Gambar 4.7	Fragmentasi bikadinna fraksi massa fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara.....	43
Gambar 4.8	Spektrum massa bikadinna fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara.....	44
Gambar 4.9	Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ dengan laju $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ditahan selama 10 menit	44
Gambar 4.10	Spektrum massa hopan C_{30} fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara	45
Gambar 4.11	Spektrum massa puncak C_{19} (Pristan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.....	46
Gambar 4.12	Spektrum massa puncak C_{20} (Fitan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu	46
Gambar 4.13	Fragmentogram m/z 83 senyawa hidrokarbon n-alkana fraksi alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara	48
Gambar 4.14	Spektrum massa sikloalkana $C_{18}H_{36}$ hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.....	49
Gambar 4.15	Spektrum massa sikloalkana $C_{19}H_{38}$ hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.....	49
Gambar 4.16	Spektrum massa sikloalkana $C_{20}H_{40}$ hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.....	50
Gambar 4.17	Fragmentogram m/z 123 senyawa hidrokarbon bisiklik seskuiterpene fraksi alifatik minyak mentah pulau Bunyu	51
Gambar 4.18	Spektra massa kadinan hidrokarbon dengan puncak tertinggi m/z 109 minyak mentah pulau Bunyu.....	51
Gambar 4.19	Spektra massa bisiklik seskuiterpen C_{15} hidrokarbon dengan puncak tertinggi m/z 123 minyak mentah pulau Bunyu	51

- Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 119 senyawa aromatik alkil metil benzene hidrokarbon aromatik minyak mentah Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40⁰C (ditahan 2 menit), 40-100⁰C (10⁰C/menit), 100-290⁰C dengan laju 4⁰C/menit ditahan selama10 menit 53
- Gambar 4.21 Fragmentogram m/z 133 senyawa aromatik alkil trimetil benzene hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40⁰C (ditahan 2 menit), 40-100⁰C (10⁰C/menit), 100-290⁰C dengan laju 4⁰C/menit ditahan selama10 menit 54
- Gambar 4.22 Spektrum massa alkil metil benzene fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara 54
- Gambar 4.23 Spektrum massa trimetil alkil benzene fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara 55
- Gambar 4.24 Fragmentogram senyawa turunan naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40⁰C (ditahan 2 menit), 40-100⁰C (10⁰C/menit), 100-290⁰C dengan laju 4⁰C/menit ditahan selama10 menit 57
- Gambar 4.25 Spektrum massa dimetil alkil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara 57
- Gambar 4.26 Spektrum massa trimetil alkil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara 58
- Gambar 4.27 Depolimerisasi Polikadienna (Arsen,1990)..... 60
- Gambar 4.28 Fragmentogram senyawa turunan fenantrenna fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40⁰C (ditahan 2 menit), 40-100⁰C (10⁰C/menit), 100-290⁰C dengan laju 4⁰C/menit ditahan selama10 menit 60

Gambar 4.29 Spektrum massa dimetil fenantrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara 61

Gambar 4.30 Spektrum massa trimetil fenantrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara 61

Gambar 4.31 Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara..... 62

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Daftar Tabel Karakteristik Fragmen Ion Senyawa Biomarka pada Sampel Geokimia	21

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang.

Indonesia merupakan Negara kepulauan yang memiliki 17.000 pulau yang tersebar di sepanjang garis ekuator ± 5200 km di Asia Tenggara dan termasuk dalam area gunung berapi plutonik Cenozoic, yang merupakan gunung berapi aktif dan memiliki beberapa bentuk cekungan darat dan cekungan lepas pantai yang kaya akan sumber daya alam. Sumber daya alam yang dimiliki oleh Negara Indonesia, diantaranya adalah minyak dan batubara (Belkin, dkk, 2009).

Indonesia memiliki sejarah yang cukup panjang untuk minyak dan gas bumi terutama di Sumatera dan Kalimantan. Indonesia telah menjadi negara eksportir terbesar di dunia untuk minyak mentah dan batubara serta, menjadi pemasok utama untuk minyak bumi dan batubara bagi beberapa negara di Asia, khususnya Republik Rakyat Cina (Belkin, dkk, 2009).

Penemuan cadangan minyak baru membutuhkan penelitian pendahuluan yang cukup rumit dan memerlukan persiapan sebelum dilaksanakan eksplorasi. Salah satu informasi yang dibutuhkan dalam perencanaan eksplorasi adalah data geokimia bahan organik yang memberikan gambaran tentang sumber minyak bumi, tingkat kematangan minyak suatu sumber atau reservoir, hubungan antara minyak bumi dengan batuan sumber serta hubungan lingkungan pengendapan atau sedimentasi dengan kandungan karbon organik suatu sumber minyak bumi berdasarkan distribusi senyawa penanda biologisnya (Philp, 1986; Sifert and Moldowan, 1986).

Eksplorasi minyak bumi tidak hanya membutuhkan data geofisika dan geologi, tetapi juga membutuhkan data geokimia organik. Kelemahan-kelemahan dalam eksplorasi seperti dalam melakukan eksplorasi minyak, survei geologi,

survei magnetik, survei gravitasi, dan survei seismik dapat didukung dengan informasi geokimia organik, sehingga dapat mengurangi resiko kegagalan dalam eksplorasi minyak. Indikator molekuler yang paling bermanfaat pada tingkat kematangan sedimen adalah biomarka yang sebagian besar dalam bentuk hidrokarbon. Hidrokarbon merupakan biomarka yang sesuai untuk membedakan sumber yang berbeda dalam sediment laut dan untuk penelitian siklus dari material organik dalam lingkungan laut. Senyawa biomarka hidrokarbon alifatik-aromatik merupakan salah satu komponen yang signifikan dalam minyak bumi dan dapat dimanfaatkan dalam aplikasi praktis geokimia minyak bumi termasuk untuk eksploitasi minyak bumi dalam mengurangi resiko kegagalan.

Penggalan informasi geokimia senyawa organik dalam merencanakan eksplorasi minyak dan gas bumi sudah menjadi kebutuhan bagi perusahaan eksplorasi besar misalnya Total, Chevron atau British Petroleum, untuk tujuan menghindari resiko eksplorasi yang sangat mahal. Di Indonesia, perusahaan eksplorasi belum seluruhnya memakai data geokimia organik sebagai standar perencanaan eksplorasi, sehingga tidak sedikit resiko eksplorasi yang gagal setelah memakan biaya yang tidak sedikit. Pengungkapan data geokimia organik melalui rekonstruksi lingkungan purba suatu sumur minyak bumi yang akan dieksplorasi merupakan tuntutan penelitian yang akan membantu menghindari resiko dalam perencanaan eksplorasi.

Dalam Geokimia Organik, biomarka minyak dan gas bumi dari suatu wilayah berbeda antara satu wilayah dengan lainnya didunia. Masing-masing sumber minyak mentah dan gas bumi dari tiap wilayah yang berbeda memiliki karakteristik biomarka Geokimia Organik yang tidak sama, karena proses pembentukannya yang cukup lama, dan berasal dari jasad renik baik tumbuhan maupun hewan yang telah mati dan mengendap di kedalaman tanah yang membutuhkan tahapan dan proses pembentukan yang cukup lama dan tidak mudah. Hal ini yang menjadi acuan mengapa sumber minyak dan gas bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui dan sangat terbatas.

Biomarka merupakan senyawa kompleks fosil molekular biologis, yang berasal dari suatu organisme makhluk hidup yang telah mengalami proses perubahan gugus fungsi, pemutusan ikatan dan perubahan stereokimia, namun

masih menyimpan secara utuh kerangka aromatik karbon sehingga dapat ditelusuri asal-usulnya. Oleh karena itu, biomarka merupakan indikator yang penting untuk mengenal material organik minyak bumi, kondisi perubahan geologi, kimia dan fisika terhadap organisme akibat perubahan signifikan oleh panas selama proses diagenesis, katagenesis, serta derajat biodegradasi. Pengkajian profil biomarka yang terdapat pada setiap lapisan sedimentasi yang terbentuk berdasarkan periode pengendapan, asal-usul bahan organik dan lingkungan pengendapan dapat menggambarkan lingkungan purba sediment. Identifikasi terhadap biomarka berupa lipid sangat berguna untuk mengetahui asal-usul atau sumber dari bahan organik dalam sediment dan kondisi lingkungan pengendapan sediment (Volkman, 1986). Semua molekul biomarka kimia tertentu dapat dihubungkan secara langsung atau tidak langsung ke prekursor biogeniknya (sumber asal usul makhluk hidup) melalui perubahan diagenesisnya (Simoneit, 2004) dan merupakan sumber informasi yang bertahan walaupun telah terkubur di sedimentasi dan mengalami perubahan (Meyers, 2003). Struktur biomarka akan mengalami perubahan selama proses geologi menuju produk akhir yang stabil di alam. Gugus fungsi yang mengandung oksigen terutama pada kelompok lemak, pada akhir diagenesis membentuk hidrokarbon alifatik maupun aromatik. Hidrokarbon alifatik mulai terbentuk tetapi tidak bertahan lama karena mengalami hidrogenasi menghasilkan hidrokarbon aromatik (Seifert dan Moldowan, 1980; Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk, 1993; Hunt, 2002).

Pada proses geologi bahan organik, setelah makhluk hidup mati, senyawa organik yang terkandung di dalamnya diproses dalam fisiknya akan mengalami penguraian dan kembali ke atmosfer dalam bentuk gas karbonat dan sebagian kecil senyawa organik akan terperangkap dalam dalam bumi. Proses ini berlangsung terus-menerus sejak berjuta tahun yang lalu menuju akumulasi senyawa organik dalam lumpur tanah yang berlimpah jumlahnya atau sekitar 10.000 kali jumlah yang terdapat dalam setiap jumlah makhluk hidup yang terlibat (Killops dan Killop, 1994; Ourisson Abrecht dan Romer, 1982; Tissot dan Welte, 1984).

Minyak menyah dari pulau Bunyu, Kalimantan Utara telah dieksploitasi untuk perolehan minyak mentah sebagai bahan baku produksi bahan bakar.

Untuk efisiensi keberlanjutan eksploitasi, minyak mentah ini perlu dilakukan karakterisasi geokimiawi untuk memelihara keberlanjutan eksploitasi. Sumber daya alam minyak mentah (*crude oils*) merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui sehingga akan habis cadangan maupun deposit kandungan minyak mentah, maka dibutuhkan analisa untuk mengetahui kualitas dari minyak mentah.

Selama proses sedimentasi senyawa organik di transformasikan oleh mikroorganisme dan di dalam waktu yang bersamaan terjadi proses mineralisasi dengan pengurangan kandungan oksigen akibat sedimen di pendam oleh sedimen berikutnya, sehingga aktivitas mikroorganisme akan berhenti. Selanjutnya senyawa organik akan mengalami transformasi ke bentuk bahan bakar fosil yaitu bentuk gas, minyak bumi dan batubara akibat naiknya temperatur dalam pemendamannya (Ourisson, Abrecht dan Romer, 1984).

1.2. Rumusan Masalah

Untuk mengetahui kualitas dari minyak maka perlu dilakukan analisa senyawa biomarka minyak mentah pulau Bunyu. Kualitas minyak mentah dari cekungan Tarakan, selama ini hanya berdasarkan kadar aspalten dan kadar belerang, sehingga perlu diketahui hasil analisa fraksi netral, fraksi asam, fraksi polar dan dilakukan upaya untuk minimalisasi belerang dan aspalten melalui proses desulfurisasi dan sentrifugasi, sehingga perlu dikaji data geokimia minyak mentah pulau Bunyu, untuk mengetahui kualitas minyak mentah tersebut secara keseluruhan.

1.3. Tujuan Penelitian

Karakterisasi melalui analisa komposisi biomarka minyak bumi pulau Bunyu bertujuan untuk mengetahui kajian biomarka hidrokarbon alifatik-aromatik dari sampel minyak bumi sehingga dapat diketahui jenis metode yang dapat digunakan dalam proses produksi untuk selanjutnya dapat meningkatkan kualitas produksi, serta asal-usul bahan/materi organik dan kematangan (*maturity*) minyak mentah sehingga dapat digunakan untuk mendukung data geologi dan data geofisika serta mengurangi resiko kegagalan dalam eksplorasi minyak bumi.

1.4. Manfaat Penelitian

Pengkajian senyawa ini diperkirakan akan memberikan informasi sumber bahan organik dan tingkat kematangan minyak mentah. Penelitian ini dilakukan untuk analisa biomarka hidrokarbon alifatik-aromatik sehingga dapat mengurangi resiko dalam eksplorasi minyak bumi. Sebagai contoh, eksplorasi minyak mentah yang dilakukan oleh suatu perusahaan yang menggunakan data geologi dan geofisika serta belum adanya laporan yang mendalam tentang informasi geokimia organik yang dikandungnya, khususnya senyawa hidrokarbon alifatik-aromatik.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Geokimia Organik

Geokimia organik adalah salah satu cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang bahan organik sedimenter untuk mempelajari evolusi yang berlangsung pada tahapan-tahapan geologis di geosfer (Killops dan Killops, 1994; Albercht, 1983). Ilmu geokimia organik yang mulai berkembang pesat sekitar 30 tahun terakhir ini, berawal saat Alfred Treibs pada awal tahun 1934 berhasil mengidentifikasi keberadaan porfirin dalam minyak mentah dan mampu menghubungkan adanya kontribusi bahan-bahan organik hewan menjadi minyak mentah (Ourisson, dkk,1984; Philp, 1985). Seiring dengan perkembangan teknologi, pengetahuan geokimia ternyata mampu memberikan penjelasan tentang kondisi lingkungan pembedaman purba (*paleoenvironment*) dan kondisi ekologi (*paleoecological*) serta derajat kematangan (*maturity*) dari sedimen, batubara dan minyak (Didyk, dkk, 1978; Philp, 1985; Amijaya, dkk., 2006).

Hal yang paling utama dari ilmu geokimia adalah sebagai parameter organik terhadap komposisi lipid, sulfur dan pigmen organik yang lain yang terdapat dalam makhluk hidup (Didyk dkk., 1978). Geokimia organik ini mempelajari unsur organik yang terdapat didalam batuan dengan memahami komposisinya, asalnya, mekanisme pembentukannya, model pengendapan dan distribusinya sebagaimana hubungan satu dengan yang lain dengan mineral yang ada di bumi (Durand, 2003).

Aplikasi penting dari geokimia organik juga pada teori rasio karbon, dimana geokimia organik merupakan prinsip untuk mengetahui hubungan antara metamorfosis batubara dan lokasi pembedaman minyak. Teori rasio karbon berhubungan dengan geokimia organik yaitu terbentuknya batubara pada batuan,

komposisi karbon pada batubara dan proses terbentuknya minyak. Selain itu, geokimia organik mempunyai banyak manfaat antara lain prospek geokimia menjadi terkenal, Petroleum Research Fund mendukung penelitian dan pendidikan bidang minyak dan gas, API untuk mempelajari transformasi sumber organik menjadi minyak dan sediment (Kvenvolden, 2008).

Geokimia organik adalah cabang dari geokimia yang termasuk dalam bidang kimia Organik. Geokimia Organik dapat meliputi antara lain biomarka pada minyak dan gas bumi, untuk mengetahui senyawa kimia organik didalam minyak dan gas bumi yang memiliki proses pembentukan cukup lama dan tidak terbentuk secara langsung.

Geokimia organik adalah salah satu cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang bahan organik sedimenter untuk mempelajari evolusi yang berlangsung pada tahapan-tahapan geologis geosfer. Pengkajian terhadap bahan organik yang terdapat dalam sediment, minyak bumi dan tanah dapat digunakan untuk mengetahui asal-usul senyawa suatu fosil molekul organik (biomarka) (Killops dan Killops, 1994, Alberecht, 1983).

Pengklasifikasian minyak bumi berdasarkan pada kandungan lilin, viskositas serta sifat-sifat fisiknya dibagi dalam empat tipe yaitu *light, non-sticky, heavy, dan nonfluid oils* (Zang, 2005). Minyak bumi jenis *light hydrocarbon* pada Williston Basin yang mempunyai densitas rendah memberikan informasi sumber dalam kerogene, lingkungan purba, afinitas gen dan perubahan minyak (Obermajer, dkk, 2000). Pembentukan minyak bumi berasal dari proses degradasi bahan organik, antara lain proses diagenesis, katagenesis dan metagenesis. Diagenesis menghasilkan geopolimer dan diakhiri dengan berkurangnya jumlah asam-asam tanah dan berubahnya gugus karboksil dari bahan organik menjadi gugus alifatik. Hidrokarbon alifatik jika dibandingkan dengan bahan organik tipe lain relatif tidak mudah didegradasi oleh aktivitas mikroba sehingga merupakan senyawa penanda yang sempurna untuk mengetahui asal-usul bahan organik (Meyers, 2003). Selanjutnya proses katagenesis yaitu terjadi dari kerogene menjadi minyak bumi. Proses terakhir adalah metagenesis yaitu proses pemecahan molekul organik yang menghasilkan metanadan residu karbon (Philp, 1986; Tissot dan Welte, 1984).

Geokimia organik juga mampu menunjukkan korelasi arah evolusi dari jendela minyak menjadi gas (Suares – Ruiz, dkk., 2005). Data yang didapat dari kajian biomarka mulai penting digunakan sejak data geokimia organik diikuti sertakan dalam evolusi minyak bumi untuk dieksplorasi dan dalam penentuan derajat kematangan minyak bumi, sumber minyak dan senyawa-senyawa organik yang terkandung dalam minyak. Englinton dan Calvin pada akhir tahun 1960 an, mampu menghubungkan geokimia organik dengan asal-usul dan evolusi biomarka dari bahan-bahan organik pada sediment, batuan sumber dan sampel geologi yang lain (Philp, 1985). Geokimia organik sangat penting untuk menjamin pemahaman yang lebih baik dari proses iklim, apa yang terjadi pada polutan antropik dalam air, tanah dan sediment; dan evolusi kehidupan. Beberapa tahun yang akan datang, geokimia organik akan memainkan aturan yang penting dalam eksplorasi dan produksi minyak, dan bahan bakar fosil pada umumnya (Durand, 2003). Beberapa manfaat geokimia organik adalah dapat mempelajari evolusi yang berlangsung pada suatu fosil molekul organik (biomarka) serta sebagai data pendukung untuk mengurangi resiko dalam eksplorasi minyak bumi (Peters, dkk., 2001).

2.2. Biomarka

Biomarka merupakan senyawa organik kompleks yang tersusun dari karbon, hidrogen dan unsur yang lain yang berasal dari fosil makhluk hidup baik tumbuhan, ganggang, bakteri, jamur dan mikroorganisme lainnya yang terdapat dalam geosfer. Struktur biomarka sedikit berubah atau tidak berubah sama sekali dari kerangka senyawa organik asalnya dalam kehidupan organisme, yang diakibatkan oleh kondisi pemendaman dalam proses geologi di dalam sediment (Peters dan Moldowan, 1993).

Sisa-sisa material organik yang telah mati mengalami perubahan selama pemendaman akibat lingkungan oksidasi, reduksi, tekanan, panas, aktivitas katagenesis dan metagenesis. Diagenesis terjadi saat pengumpulan hidrokarbon dari organisme dan aktivitas bakteri selama temperatur rendah reaksi kimia yang meningkatkan rasion H/C. Diagenesis berakhir pada 50°C ketika litifikasi pada batuan.

Katagenesis terjadi saat terbentuk bitumen dari kerogen dan terbentuknya minyak dari bitumen. Sedangkan metagenesis dimulai sekitar 200°C dan meningkatnya jumlah gas yang terbentuk, berkurangnya minyak dan terbanyak menjadi gas dan karbon (Hunt, dkk., 2002). Struktur biomarka akan mengalami perubahan selama proses geologi menuju produk akhir yang stabil di alam. Gugus fungsi yang mengandung oksigen terutama pada komponen lemak, pada akhir diagenesis mengalami defungsionalisasi membentuk hidrokarbon baik jenuh maupun aromatik. Hidrokarbon mulai terbentuk seperti steran dari sterol tetapi ini tidak bertahan lama karena mengalami hidrogenasi menghasilkan hidrokarbon jenuh atau jika terdapat ikatan rangkap dalam cincin enam akan mengalami dehidrogenasi menghasilkan sistem aromatik.

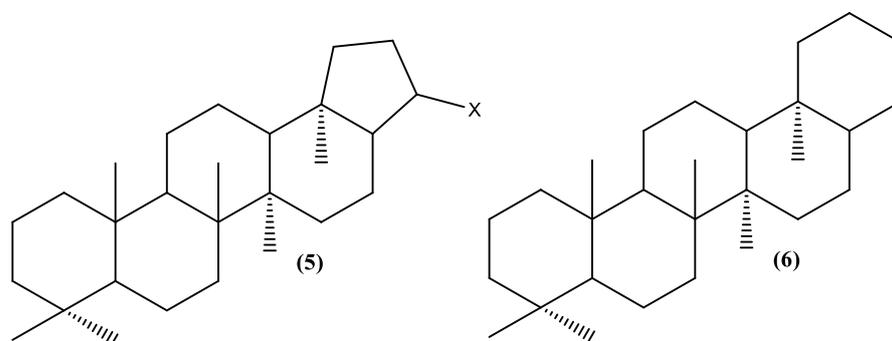
Biomarka dapat menghubungkan hidrokarbon ke prekursor khusus. Pristan C₁₉ dan fitan C₂₀ termasuk dalam sebagian biomarka dan kelimpahannya besar dalam suatu senyawa yang dapat mengindikasikan kondisi redoks dari bahan organik selama diagenesis. Perbandingan pristan C₁₉ dan fitan C₂₀ >1 menunjukkan kondisi sedimentasi yang oksik dan sebaliknya <1 menunjukkan kondisi anoksik (Killops dan Killops, 1993).

Senyawa yang ada dalam suatu sumber geologi mempunyai kerangka utama yang dapat dihubungkan dengan senyawa prekursor yang ada dalam suatu jenis makhluk hidup tertentu. Kerangka ini dapat digunakan untuk mengetahui karakteristik dan lingkungan pengendapan. Pengkajian mendalam tentang biomarka dapat menerangkan keberadaan suatu bahan organik di lingkungan tertentu, misalnya pengkajian keberadaan belerang di Be'eri, Israel (Burhan dkk., 2002).

Pada lingkungan danau, mikroba merupakan bahan organik yang melimpah. Bahan organik ini berupa lipid yang terdegradasi, mengalami penataan ulang atau disintesis oleh mikroorganisme (Philp, 1985). Kondisi lingkungan masa lalu yang dapat dihubungkan dengan biomarka melalui kehadirannya dan pola distribusinya adalah kondisi lingkungan laut, daratan, delta, hipersalin dan anoksik atau oksik (Brocks dan Summons, 2003).

Minyak bumi mengandung senyawa hidrokarbon yang didominasi oleh rantai panjang iso-(2-metil) dan anteiso-(3-metil) alkana, kadang-kadang

mencapai C₄₀ dan C₅₀. Isoprenoid dan alkil hidrokarbon siklik umumnya jarang kecuali hopana (5) yang disintesis oleh prokariot (Tissot dan Welte, 1984). Biomarka yang ditemukan dalam lingkungan hipersalin adalah triterpeneoid alkohol yang terdapat dalam sediment laut modern dan beberapa ciliata (protozoa), fitan (4) dan gamaseran (6). (Ten Haven, dkk., 1985). Steran (2) akan meningkat dengan meningkatnya jumlah karbon C₂₇<C₂₈<C₂₉. Epimerasi C₂₉ yang relatif rendah mengindikasikan kondisi kematangan, bagaimanapun parameter kematangan dapat dihubungkan dengan kondisi pemendaman khususnya lingkungan hipersalin (Obermajer, dkk., 2002).



Gambar 2. Struktur Senyawa Hopana dan Gamaseran

2.2.1 Karakteristik Biomarka

Beberapa karakteristik biomarka antara lain:

- Senyawa tersebut stabil secara kimia selama proses sedimentasi dan penimbunan awal.
- Senyawa tersebut memperlihatkan suatu petunjuk bahwa strukturnya berasal dari komponen dalam organisme hidup.
- Senyawa induknya berada dalam konsentrasi yang tinggi dan terdistribusi secara luas dalam organisme hidup.

Jenis organisme yang mempunyai kontribusi terhadap bahan organik sedimenternya dan juga dapat digunakan untuk memperkirakan kontribusi relatifnya. Spesifikasi ini tidak terbatas pada lipid meskipun kelas lipid tertentu paling banyak digunakan untuk keperluan tersebut karena kemudahan untuk analisa (Killops dan Killops, 1994). Selain itu ada karakteristik biomarka yang

lain yaitu sisa-sisa kehidupan, kontribusi spesies, geologi dan alterasi hidrotermal (Simoneit, 2004).

2.2.2 Biomarka sebagai petunjuk kelimpahan sediment.

Biomarka dapat juga digunakan sebagai petunjuk kelimpahan sediment. Hal ini terlihat dengan kelimpahan senyawa rantai pendek dari n-alkana, asam lemak dan n-alkohol semakin berkurang dengan meningkatnya kedalaman lapisan sediment. Alkana nC₁₇ dominan dilapisan atas sediment dan berurangnya semakin cepat dengan meningkatnya kedalaman. Alkana rantai panjang (C₂₅-C₃₃) dominan pada lapisan sedimen lebih dalam (Muri, dkk., 2004).

Distribusi kelimpahan sediment seperti pada sediment laut dari teluk Lutzow-Holm, Antartika, n-alkana dengan C₂₁ sangat dominan pada permukaan sediment (0 - 5 cm), sedangkan untuk n-alkana (16) rantai panjang (C₂₅, C₂₇, C₂₉) sangat kecil. Kandungan n-alkana (16) yang mengandung hidrokarbon tinggi pada kedalaman 45 - 50 cm, didominasi oleh C₂₂ dan C₂₃. Distribusi n-alkana juga sangat mencolok dalam sediment dengan kandungan hidrokarbon yang tinggi pada kedalaman 90 - 95 cm dari pusat. Komposisi n-alkana yang mengandung hidrokarbon rendah (55 - 60 cm, 120 - 125 cm) juga mempunyai pola distribusi yang sama ke permukaan sediment. Perubahan yang penting dari hidrokarbon selama tahap diagenesis tidak hanya pola distribusi pemendaman dari n-alkana, tetapi juga penurunan konsentrasi dari komponen ketidakjenuhan (Harada, dkk., 1995).

Sterol (2) dan asam lemak (berlaku untuk lemak) dalam lapisan permukaan sediment, sedangkan alkohol alifatik dan hidrokarbon alifatik semakin meningkat dengan meningkatnya kedalaman, ini berarti ada lemak yang berlimpah dalam sediment yang lebih dalam. Perubahan komposisi lemak lebih disebabkan oleh perbedaan reaktivitas dan selektivitas degradasi lemak dari pada

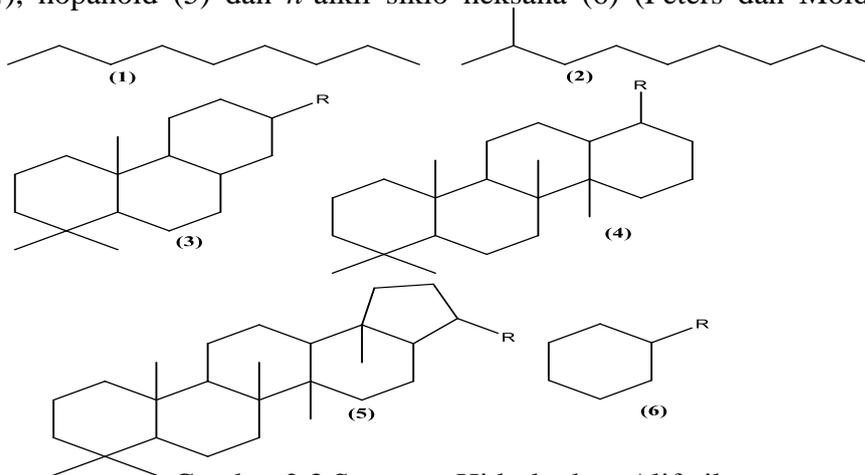
perubahan sumber yang termasuk bahan organik yang terdahulu (Muri, dkk., 2004).

Bahan organik mempunyai komponen sediment yang dinamis dan senyawa-senyawa organik yang berperan dalam geokimia dan proses biokimia, secara signifikan dapat mengubah distribusi serta struktur molekularnya. Meskipun demikian, banyak senyawa organik dalam sediment yang dapat memberikan informasi untuk rekonstruksi lingkungan purba (Meyers, 2003). Misalnya, dengan menerangkan perbedaan molekul dalam senyawa organik yang mengendap dalam waktu yang berbeda yang memungkinkan perubahan kondisi lokal dan regional seperti iklim, nutrisi dan perubahan vegetasi (Muri, dkk., 2004).

Indikator molekular yang paling bermanfaat pada tingkat kematangan sediment kuno adalah biomarka yang sebagian besar dalam bentuk hidrokarbon. Pengkajian mendalam tentang biomarka dapat menerangkan ekosistem bagaimana keberadaan suatu bahan organik di lingkungan tertentu (Burhan, dkk., 2002).

2.3 Kelompok Senyawa Hidrokarbon Alifatik

Senyawa Hidrokarbon yang termasuk dalam hidrokarbon alifatik diantaranya *n*-alkana (1), alkana bercabang (2), tetrasiklik diterpen (3), tetrasiklik terpen (4), hopanoid (5) dan *n*-alkil siklo heksana (6) (Peters dan Moldowan, 1993).



Gambar 2.3 Senyawa Hidrokarbon Alifatik

Senyawa *n*-alkana secara luas tersebar dan terdistribusi dalam berbagai tanaman dan organisme sehingga *n*-alkana merupakan biomarka yang paling umum dieksploitasi sebagai petunjuk geologi. Distribusi *n*-alkana dapat

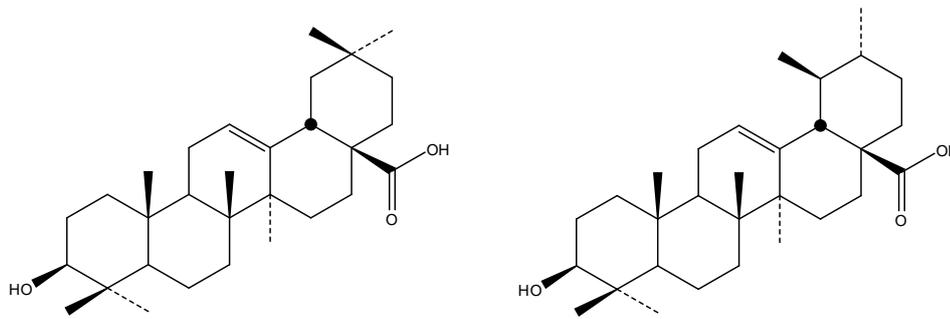
digunakan untuk mengetahui sumber bahan organik (Philp, 1986). Distribusi *n*-alkana ($C > 20$) yang didominasi C ganjil berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Killops dan Killops, 1993). Sedangkan *n*-alkana ($C < 20$) yang didominasi C genap berasal dari alga dan bakteri. Salah satu contohnya adalah C_{18} . Hal ini didasarkan pada penelitian Gelpi *et al.* (1970), bahwa 12 spesies alga yang dikulturkan menghasilkan diantaranya *n*-alkana C_{18} . Sedangkan Fang *et al.* (2006) dengan menganalisa ekstrak sample *core* diperoleh *n*-alkana C_{18} yang disimpulkan berasal dari bakteri.

Senyawa alkana bercabang, terlebih khusus mono-, di-, trimetil alkana diyakini sebagai biomarka sianobakteri. Hal ini didasarkan pada penelitian Summons (1987) bahwa mono dan trimetil alkana ditemukan berlimpah dalam sample sediment *core* baru dan tua dari formasi Chandler yang mengandung fosil filament dari mikroorganisme prokariotik. Khususnya senyawa monometil alkana (termasuk iso dan anteiso-alkana). $C_{16} - C_{29}$, Kenig (2000) telah berhasil mengisolasi dari minyak dan sediment Holocene yang telah matang secara thermal melalui pirolisis. Monometil alkana $C_{16} - C_{29}$ berasal dari sianobakteri, eubakteri dan arkale bakteri. Temuan ini dipertegas oleh Koster *et al.* (1999) dengan membuat kultur sianobakteri *Calothrix scopulorum* (Strain Hi 4I) yang sebelumnya diisolasi dari permukaan sediment laut Baltik, Jerman. Hasil penelitian tersebut mempertegas bahwa senyawa mono-, di- dan trimetil alkana dapat dijadikan biomarka sianobakteri.

2.4. Asam dan Alkohol

Asam dapat ditemukan dalam bentuk asam hopanoat, telah dilaporkan oleh Burhan dkk. (2002) bahwa senyawa biomarka hopanoid dari *black sandstone* memiliki sisi asam yang sama dengan senyawa hopanoid yang berasal dari sedimen Be'eri Israel. Hal ini mengindikasikan bahwa sumber utama asam hopanoid tersebut berasal dari bakteri. Senyawa asam lainnya yang dapat dijadikan biomarka yaitu asam *n*-alkanoat. Bakar dkk. (2011) melaporkan bahwa asam *n*-alkanoat yang berhasil diidentifikasi yaitu mulai dari $C_{22}-C_{32}$, distribusi asam *n*-alkanoat dari sedimen danau Bera Malaysia menunjukkan bahwa kontribusi sumber utamanya berasal dari zat lilin tanaman. Asam *n*-alkanoat rantai panjang

(>20) sumber masukannya berasal dari zat lilin tanaman sedangkan asam *n*-alkanoat rantai pendek (<C20) atau berberat molekul rendah umumnya dihasilkan oleh bakteri, fungi dan alga.

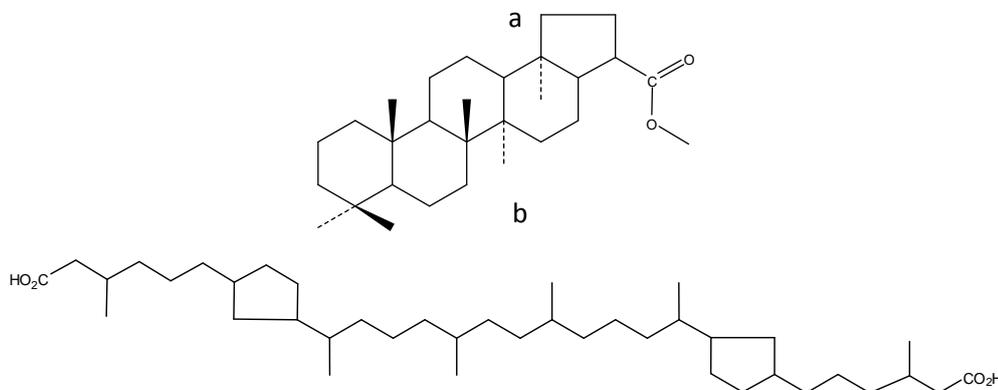


Gambar 2.4. Struktur biomarka asam (a) asam oleanolat, (b) asam ursolat (Bakar dkk.,2011).

Senyawa asam lain yaitu berupa asam lemak bebas maupun yang masih berupa lipid. Fabianska dan Kurkiewicz (2013) menyatakan bahwa distribusi asam lemak bebas *brown coal* dan sedimen dari polandia diidentifikasi sebagai metil ester. Distribusi asam lemak tersebut didominasi oleh senyawa rantai panjang C₂₄-C₃₆ dengan kelimpahan karbon bernomor genap lebih banyak daripada karbon bernomor ganjil. Hal ini secara jelas menjelaskan bahwa *brown coal* dan sedimen tersebut sumber utama masukan asam lemak tersebut berasal dari zat lilin tanaman teresterial (Bray dan Evans, 1961).

Asam lemak yang masih terikat pada lipid dari hasil ekstrak suatu sampel geokimia kemudian dapat dilakukan sebuah perlakuan lebih lanjut untuk mendapatkan senyawa yang lebih spesifik dan dapat dijadikan sebagai biomarka kondisi lingkungan tertentu (kondisi fotosintesis dan kondisi anaerobik). Salah satu metode yang digunakan adalah dengan melakukan degradasi lipid menggunakan metode oksidasi, hasil degradasinya berupa asam karboksilat dan keton (Stock dan Tse, 1983; Reiss dkk., 1997). Burhan dkk. (2002) melaporkan bahwa asam lemak yang berhasil diidentifikasi dari *sandstone* dan mantel bakteri pada sedimen Be'eri Israel berupa kerangka hopanoid dan kerangka isoprenoid (bifitana) dalam bentuk ester. Bifitana merupakan asam yang memiliki 2 gugus fungsi asam,

mengidentifikasi bahwa kontributornya berasal dari bakteri metanotropik dan *Archae*.

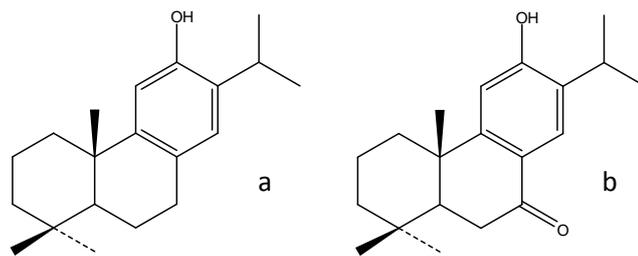


Gambar 2.5. Struktur biomarka asam yang berasal dari bakteri (a) asam hopanoid hasil degradasi lipid berupa metil-hopanoid, (b) asam berupa isoprenoid (Burhan dkk., 2002).

Alkohol

Senyawa alkohol yang terdapat dalam sedimen muda dapat ditemukan berupa isoprenoid, struktur isoprenoidnya berupa bifitanol kepala-kepala pada sedimen yang berasal dari selokan Cariaco (Peters dkk., 2005). Penelitian yang dilakukan oleh Burhan dkk. (2002) bahwa alkohol yang teridentifikasi pada *black sandstone* dan sedimen Be'eri Israel merupakan seri turunan hopanoid berupa $\alpha\beta$ -keton hopanoid tak jenuh yang terdistribusi dari bakteri. Senyawa alkohol lain yang merupakan biomarka yaitu bakteriohopanetetrol, namun ditemukan hanya terbatas pada sedimen baru atau juga dapat diperoleh dari degradasi kerogen secara kimia, salah satu contohnya yaitu degradasi *immature messel shale* berumur Eosen dari Jerman (Mycke dkk., 1987).

Adapun bentuk lain dari alkohol yang terdapat pada suatu sampel geologi seperti yang dilaporkan oleh Stefanova dan Simoneit (2008), bahwa senyawa alkohol dari makrofosil Chukurovo berupa fenolik diterpenoid, ferruginol dan sugiol yang secara luas terdistribusi famili konifer khususnya *Cupressaceae s.l* dan *podocarpaceae*.



Gambar 2.6. Struktur biomarka alkohol (a) feruginol dan sugiol (Stefanova dan Simoneit, 2008)

2.5. Analisa Minyak Mentah (*Crude Oil*)

Minyak mentah merupakan bahan bakar fosil yang komposisi utama penyusunnya adalah berupa senyawa organik, walaupun terdapat juga mineral, air, minyak dan gas. Senyawa-senyawa organik yang terdapat didalam matriks minyak mentah tersebut kemudian terbagi menjadi bagian yang dapat larut dengan pelarut organik dan yang tidak dapat larut. Bagian senyawa organik yang dapat larut dengan senyawa organik kemudian dikenal sebagai bitumen. Bitumen tersebut kemudian terbagi kedalam beberapa fraksi berdasarkan kepolaran pelarut yaitu alifatik, aromatik, aspalten dan resin (Killops dan Killops, 2005). Bitumen yang telah terekstrak dari matriks batubara tersebut sebagiannya merupakan senyawa-senyawa spesifik yang dapat digunakan sebagai senyawa penanda atau biomarka. Analisa senyawa biomarka minyak mentah terdiri dari beberapa tahap yaitu meliputi ekstraksi, fraksinasi menggunakan metode kromatografi kolom dan kromatografi lapis tipis serta identifikasi senyawa menggunakan metode kromatografi gas-spektrofotometri massa (Miranda dkk., 1999; Norgate dkk., 1999; Stefanova dkk., 2008; Burhan dkk., 2002; Stefanova, 2013).

2.5.1.1. Kromatografi

Identifikasi senyawa organik pada ekstrak sampel geokimia seperti yang berasal dari batubara dikelompokkan menjadi kelompok-kelompok senyawa tertentu yang kemudian dianalisa lebih lanjut. Salah satu metode yang digunakan untuk memisahkan senyawa yang kompleks dari ekstrak tersebut adalah menggunakan teknik kromatografi. Teknik kromatografi prinsip kerjanya berdasarkan adsorpsi dan partisi suatu senyawa atau zat dari suatu fasa ke fasa yang lain. Teknik kromatografi yang sering digunakan dalam pemisahan senyawa

organik dari sampel geokimia yaitu kromatografi lapis tipis, kromatografi kolom, kromatografi gas, kromatografi penukar ion dan kromatografi gel (Murphy dalam Elington dan Murphy, 1969).

Kromatografi kolom merupakan salah satu teknik yang sering digunakan untuk memisahkan hasil ekstrak batubara (Romero-Sarmiento dkk., 2011a; Stefanova dkk., 2013). Hasil kromatografi kolom dari sampel berupa kelompok senyawa tertentu (fraksi) yang dipisahkan berdasarkan jenis pelarut (eluen) yang digunakan untuk mengelusi kolom tersebut (Romero-Sarmiento dkk., 2011b). Stefanova (2013) melaporkan bahwa fraksi-fraksi yang didapatkan dengan menggunakan eluen n-heksan, eluen toluen dan eluen aseton berturut-turut berupa fraksi netral, aromatik dan polar. Ahmed dkk. (1999) memisahkan hasil ekstrak batubara Permian Australia ke dalam fraksi alifatik, aromatik dan fraksi polar.

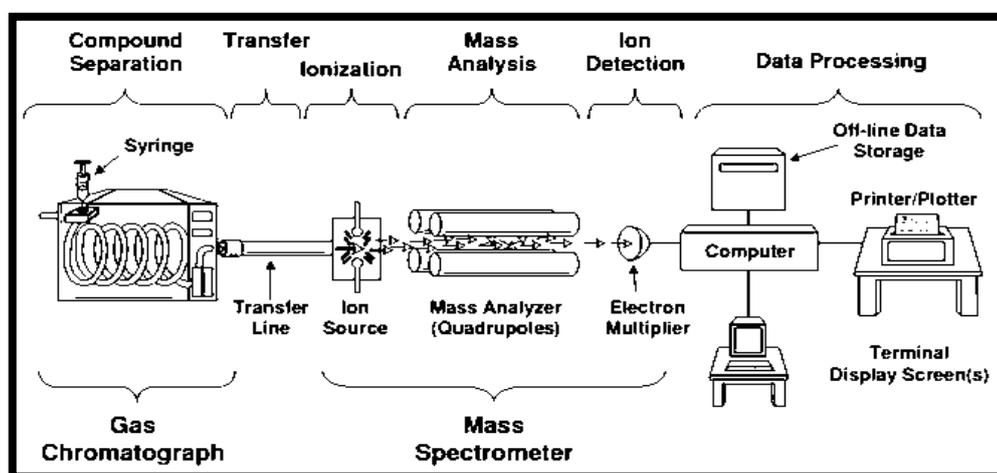
Data yang dibutuhkan di dalam menganalisa suatu sampel geokimia kemudian berkembang sehingga fraksi-fraksi yang dibutuhkan pun semakin kompleks dan spesifik. Salah satu teknik metode kromatografi agar mendapatkan fraksi yang spesifik seperti asam yaitu dengan cara melakukan impregnasi KOH terhadap silika (McCarthy dan Duthie, 1962). Hasil fraksi yang diperoleh menggunakan kolom tersebut dengan menggunakan eluen dietil eter, eluen larutan asam format 2% didalam dietil eter, eluen kloroform : methanol : air secara berturut-turut adalah berupa fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar (Burhan dkk., 2002; Stefanova, 2013). Fraksi-fraksi yang diperoleh dari hasil kromatografi kolom tersebut kemudian dipisahkan menjadi fraksi-fraksi yang lebih spesifik menggunakan teknik Kromatografi Lapis Tipis (KLT). Fraksi netral dapat difraksinasi menjadi fraksi nonpolar (R_f 1,0-0,8), fraksi keton (R_f 0,8-0,5) dan fraksi alkohol (0,5-0,05). Fraksi nonpolar kemudian difraksinasi kembali menjadi fraksi alifatik (R_f 1,0-0,9) dan fraksi aromatik (R_f 0,9-0,1). Fraksi asam yang didapatkan kemudian diesterifikasi, sedangkan fraksi polar dikarenakan mengandung senyawa yang sulit menguap dan berberat molekul besar sehingga dibutuhkan sebuah metode lebih lanjut seperti degradasi menggunakan metode rutenium oksidasi agar senyawa-senyawa tersebut dapat dianalisa menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa. Metode tersebut spesifik terhadap senyawa

biomarka yang berasal dari makhluk hidup seperti bakteri dan *Archea* (Burhan dkk., 2002).

2.5.1.2 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa

Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) merupakan salah satu metode yang umum digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik (biomarka) dari sampel geokimia. Sistem kerja KG-SM pada proses identifikasi senyawa biomarka memiliki 6 tahapan yaitu:

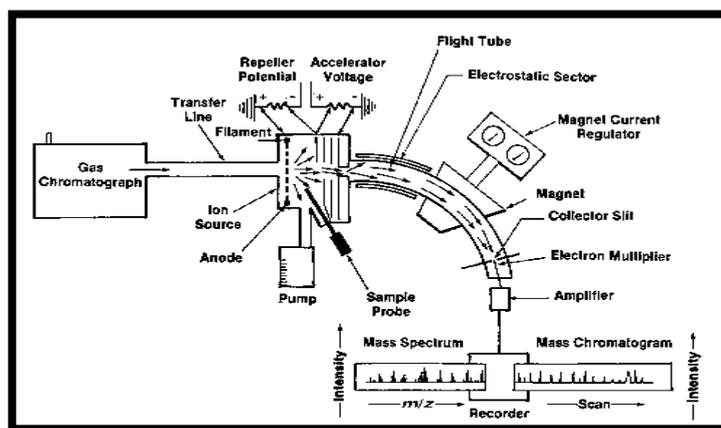
- Pemisahan oleh kromatografi gas
- Transfer senyawa yang dipisahkan ke bejana ionisasi dari spektroskopi massa
- Ionisasi
- Analisis massa ion
- Deteksi ion dengan *electron multiplier*
- Proses data dan tampilan data pada komputer



Gambar 2.7. Skema sistem kerja KG-SM (Peters dkk., 1993)

KG-SM dapat digunakan untuk mendeteksi dan mengidentifikasi struktur suatu senyawa menggunakan waktu retensi relatif, pola elusi serta pola fragmen dari massa senyawa tersebut. Pada sistem kromatografi gas, sampel yang diinjeksikan ke dalam injektor kemudian berubah menjadi gas dan dibawa oleh gas pembawa yang bersifat inert. Gas pembawa yang umumnya digunakan adalah

Fragmen-fragmen ion yang bermuatan tersebut dapat terfragmentasi menjadi fragmen ion molekul yang lebih sederhana atau berberat molekul lebih rendah. Fragmen ion yang telah terbentuk kemudian diteruskan ke detektor massa, detektor mendeteksi fragmen ion dengan tegangan tinggi yang berbeda-beda. Ion-ion yang telah dideteksi oleh detektor dianalisa sebagai rasio massa/muatan (m/z) menggunakan kutub magnet (*quadrupole*) spektroskopi massa, ion yang terdeteksi tersebut adalah ion positif. Hasil fragmen ini merupakan fragmentasi dari molekul induknya atau juga dapat dikarakterisasi dari massa molekulnya (Peters dkk., 1993).



Gambar 2.10. Skema kerja spektroskopi massa (Peters dkk., 1993)

Hasil fraksinasi senyawa organik dari batubara yang disuntikkan pada alat KG-SM bukan merupakan senyawa tunggal, melainkan terdiri dari berbagai senyawa dengan tingkat kepolaran dan berat molekul yang berbeda. Senyawa tersebut memiliki spektrum massa dengan ion yang khas sehingga dari data tersebut senyawa biomarka dapat diidentifikasi. Beberapa karakteristik fragmen ion dari berbagai senyawa biomarka dapat dilihat pada tabel 2.1. (Peters dkk., 1993).

Tabel 2.1 Beberapa Karakteristik Fragmen Ion Senyawa Biomarka pada Sampel Geokimia

Kelompok senyawa hidrokarbon jenuh	Fragmen ion (m/z)	Kelompok senyawa hidrokarbon aromatik	Fragmen ion (m/z)
Alkil sikloheksana	83	alkilbenzena	91
Metilalkil sikloheksana	97	Metilbenzena tersubstitusi	105
Terpana	123	Benzohopana	191
Tetrasiklik terpana	191	Steroid Monoaromatik cincin C	253,267
5 α -sterana	149	Steroid triaromatik	231,245
5 β -sterana	151	Aromatik 8,14-sekohopanaoid	159,172,365,366
14 α -sterana	217	Perilena	252
14 β -sterana	218	benzopirena	252
17 α -sterana	257		
17 β -sterana	259		
Diasterana	259		
Gamaserana	191,412		
Oleanana	191,412		
Hopana (cincin A+B)	191		
Hopana (cincin D+E) (C ₂₇ -C ₃₅)	148,163,177,191,205,219,233,247,261		

Hopana	369		
22,29,30- Trisnorhopana	149,191		
25-norhopana	177		
Isoprenoid reguler	113+70n		
Isoprenoid (kepala ke kepala)	323		

Sumber : Peters dkk., 1993

Pengambilan sampel atau sampling, dilakukan di Kalimantan Timur Utara (Kaltara), tepatnya di Cekungan Tarakan yaitu di pulau Bunyu. Berdasarkan proses pengambilan sampel atau sampling di daerah Kalimantan Timur Utara di Cekungan Tarakan pulau Bunyu, memiliki data geologi regional sub Cekungan Tarakan. Sub cekungan tarakan merupakan sub cekungan dari cekungan tarakan. Sub cekungan ini terletak di Kalimantan Timur bagian Utara.

2.6. Kerangka Tektonik Cekungan Tarakan

Perkembangan struktur di Sub cekungan Tarakan, Cekungan Tarakan, berlangsung dalam beberapa tahapan yang mempengaruhi pengendapan sedimen pada area tersebut. Konfigurasi secara struktural sudah dimulai oleh rifting sejak Eosen Awal, menyebabkan perkembangan dari graben-graben dan horst-horst yang tersesarkan. Pada graben-graben ini terdapat sedimen- sedimen tertua pada sub cekungan ini seperti formasi Sembakung yang terkompaksi kuat. Meskipun sedimen- sedimen pra Tersier tidak terpenetrasi pada banyak sumur yang di bor pada daerah tersebut, seismik yang dilakukan dapat mendeteksi keberadaan sedimen- sedimen tersebut (Biantoro dkk.,1996).

2.6.1 Formasi Tarakan (Pliosen)

Pada siklus sedimentasi Pliosen, diendapkan Formasi Tarakan. Formasi ini terdiri dari *interbeding* batulempung, serpih, batu pasir, dan lapisan-lapisan

batubata lignit, yang menunjukkan fasies pengendapan delta plain. Berdasarkan geologi regional, daerah penelitian termasuk ke dalam Cekungan Tarakan dan sub cekungan Tidung, dan dapat diamati dalam peta Geologi Lembar Tarakan dan Sebatik tahun 1995. Secara administratif daerah ini berada dalam wilayah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara. Posisi geografis daerah ini Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Timur bagian Utara UP V Pertamina Samarinda $3^{\circ} 22' 25,2''$ LU $117^{\circ} 34' 23,2''$ BT. N $03^{\circ} 27' 27,3''$ E $117^{\circ} 51' 05,6''$. Secara geologis terletak pada sub cekungan Tarakan. Daerah penelitian memiliki luas sekitar 33,11 km² dan berada pada elevasi sekitar 10-250 mdpl. Lokasi daerah penelitian berada di bagian utara Pulau Kalimantan dan berbatasan langsung dengan Sabah, Malaysia. Lokasi daerah Penelitian dapat ditempuh dalam ± 30 menit perjalanan dari Pulau Bunyu dengan menggunakan transportasi laut melalui Sungai Ular, dilanjutkan dengan menempuh satu-satunya jalan darat utama dengan menggunakan kendaraan darat sekitar ± 45 menit dari pelabuhan.

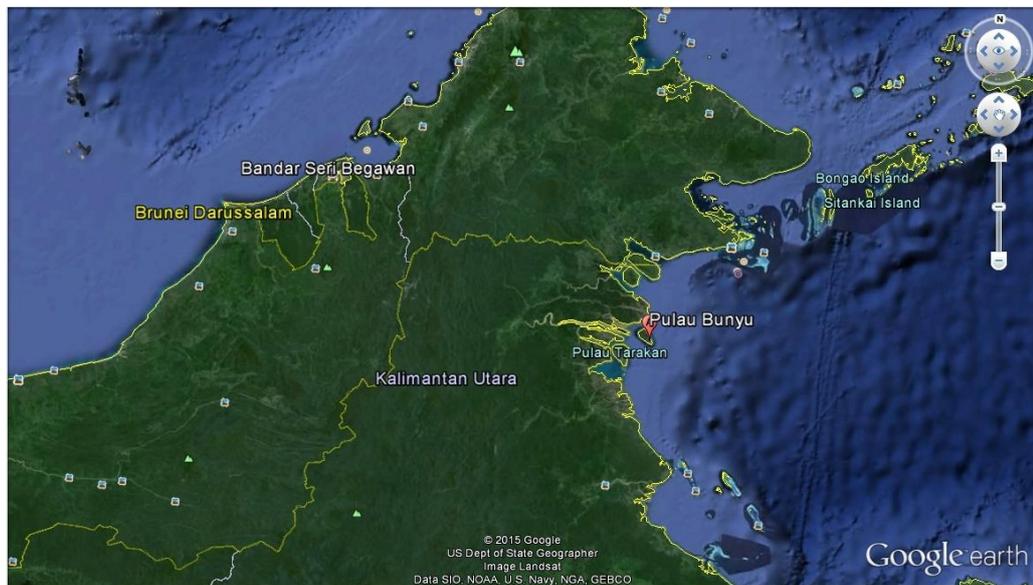
Dasar dari Formasi Tarakan pada beberapa dipresentasikan oleh ketidakselarasan, sedangkan di Pulau Bunyu, kontak antara Formasi Santul dengan Tarakan bersifat transisional.

2.6.2 Formasi Bunyu (Pleistosen)

Sejak Pliosen, sedimen fluviomarine yang sangat tebal terbentuk, terutama terdiri dari perlapisan batu pasir delta, serpih, dan batubara. Sedimen Kuartar dari Formasi Bunyu, diendapkan di lingkungan delta plain sampai fluviatil. Batu pasir tebal, berukuran butir medium sampai kasar, kadangkala konglomeratan dan *interbeding* batubara lignit dengan serpih merupakan litologi penyusun dari formasi Bunyu. Batu pasir formasi ini lebih tebal, kasar, dan kurang terkonsolidasi jika dibandingkan dengan batu pasir Formasi Tarakan. Batas bawah dari Formasi ini dapat bersifat tidak selaras maupun transisional. Meningginya muka laut pada kala Pleistosen Akhir menyebabkan garis pantai mundur kearah barat seperti garis pantai saat ini.

Herman Darman & F. H. Sidi, Menulis tentang Kalimantan dalam An Outline of the geology of Indonesia. Publikasi khusus Ikatan Ahli Geologi Indonesia. 2000. Michael R. Lentini & Herman Darman, menulis tentang Aspects

of the Neogene Tectonic History and Hydrocarbon Geology of the Tarakan Basin dan dipublikasikan dalam Proceedings Indonesian Petroleum Association, ke-25 tahun 1996. Zaniel Achmad & Luki Samuel yang menulis tentang Stratigrafi dan siklus pengendapan di cekungan Timur laut Kalimantan yang dipublikasikan pada tahun 1984. Hermanes Akuanbatin, Theodore Rosandi dan Luki Samuel yang menulis tentang Lingkungan pengendapan hidrokarbon dalam Formasi Tabul, Santul dan Tarakan di Pulau Bunyu yang dipublikasikan pada tahun 1984.



Gambar 2.11. Peta Pulau Bunyu dan Pulau Tarakan Kalimantan Utara

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Berdasarkan proses pengambilan sampel yang merupakan sampel berbentuk liquid yaitu minyak bumi, maka dilakukan proses preparasi sampel menggunakan metode identifikasi senyawa menggunakan Kromatografi Gas dan Spektroskopi Massa (KG – SM).

3.1. Alat dan Bahan yang digunakan.

3.1.1 Alat – alat yang digunakan :

Kromatografi gas dan spektroskopi massa (KG-SM) Agilent QP 5890S, Seperangkat alat soklet, Seperangkat alat Refluks, Seperangkat alat Evaporasi Vakum, Seperangkat Kromatografi Kolom, Seperangkat alat redistilasi, Kromatografi Lapis Tipis Preparatif, Kromatografi Kolom Tulip, Neraca analitik, Corong pisah, Pipet Volumetrik, Labu alas bulat, Labu leher tiga, Chamber, Termometer, Gelas ukur, Oven.

3.1.2 Bahan – bahan yang digunakan :

Bahan geologi yang digunakan merupakan sampel minyak mentah tipe *light oil* yang diambil dari sumur di pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Timur bagian Utara UP V Pertamina Samarinda 3⁰ 22' 25,2" LU 117⁰ 34'23,2" BT. N 03⁰ 27' 27,3⁰ E 117⁰ 51'05,6⁰. Secara geologis terletak pada sub cekungan Tarakan.

Bahan – bahan yang digunakan

Aseton (C₃H₆O) p.a, Methanol (CH₃OH) p.a, Kloroform (CH₃Cl) p.a, Dichloro Methane (DCM), Diethyl Ether, -*n*-Heksana p.a, Etil Asetat, -*n*- Pentana p.a, Plat KLTP silica F 254 Merck 0.5 mm, Silica Gel 60 Merck, Pasir (*Seasand*), Chellite, Gas Nitrogen, Aluminium Foil, Aquabides.

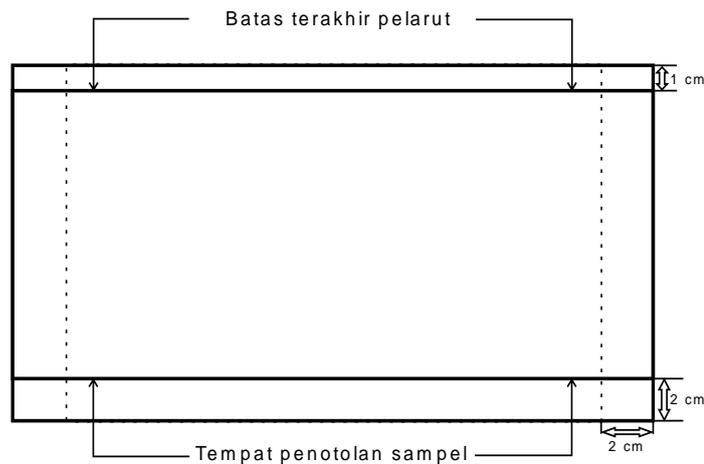
Metode Kerja.

- Identifikasi Senyawa dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM), *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC – MS).
- Fraksi sample minyak mentah, Esterifikasi Fraksi Asam, Degradasi Fraksi Polar.

3.2. Prosedur Penelitian

3.2.1. Preparasi Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dikondisikan dalam keadaan geokimia organik yaitu bebas dari kontaminan organik. Untuk itu persiapan awal yang dilakukan dalam penelitian ini adalah pelarut yang digunakan seperti *n*-Heksana, aseton, diklorometana, methanol, kloroform dan dietil eter, didestilasi ulang sesuai dengan titik didihnya. Kapas, pasir (*seasand*) dan silica gel dibilas dengan kloroform menggunakan kolom soklet selama 48 jam. Peralatan yang terbuat dari kaca seperti pipet, dicuci dengan kloroform, dibilas berturut-turut dengan air, aseton dan diklorometana (DCM) dengan kloroform (secukupnya). Untuk Plat silika atau plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif yang akan digunakan pada penelitian ini dicuci bersih dari kotoran yang melekat dengan cara mengelusnya dalam pelarut etil asetat dalam chamber atau untuk fraksinasi hasil degradasi dielus dengan etil asetat selama 24 jam pada suhu ruang terlebih dahulu, setelah elusi selesai hingga tanda batas, plat KLTP dikeluarkan dari chamber, dibalik dan dibiarkan kering pada suhu kamar selama 24 jam. Plat KLTP yang telah kering, diaktifkan dalam oven bersuhu 105-110⁰C selama 2 jam.



Gambar 3.1 Preparasi Plat KLTP

3.2.2. Preparasi Sampel Minyak Mentah

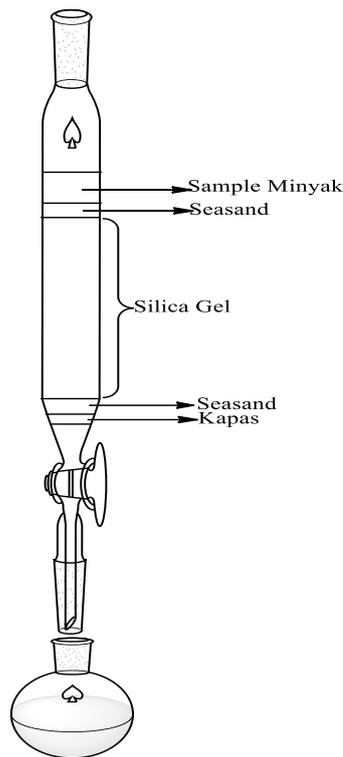
Proses pengambilan minyak mentah dilakukan menggunakan botol kaca yang telah dikondisikan geokimia dan bebas dari kontaminan. Minyak mentah yang diambil terbagi atas dua lapisan yakni lapisan minyak dan air. Sampel minyak mentah yang akan difraksinasi terlebih dahulu dipisahkan resin dan aspaltenya dengan metode pengendapan menggunakan *n*-Heksana (50:2). Sampel minyak mentah bebas aspalten kemudian disimpan dalam botol vial di tempat gelap (minimalisasi koagulasi resin) selama 24 jam pada suhu ruang, disentrifuse dan disaring. Filtrat yang bebas aspalten di evaporasi vakum untuk menghilangkan pelarutnya. Selanjutnya sampel filtrat dipisahkan menggunakan kromatografi kolom basa sesuai dengan metode McCarthy Duthie (1962). Kromatografi kolom dipersiapkan dengan cara, menjenuhkan silika terlebih dahulu dengan KOH yang dilarutkan dalam isopropanol sesuai dengan metode McCarthy dan Duthie (1962) kemudian sampel dielusi dengan dietil eter 2%, asam format dalam dietil eter dan campuran pelarut CHCl_3 : MeOH : H_2O (60:25:4) untuk mendapatkan tiga (3) fraksi, masing- masing fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar, pada penelitian ini akan dipelajari fraksi asam dan fraksi polar. Hasil fraksinasi yang diperoleh masing-masing diuapkan menggunakan *rotary evaporator vacuum* pada temperatur 45°C dan 150 rpm. Sisa pelarut diuapkan dengan dialiri gas N_2 .

Fraksinasi Ekstrak Organik

Ekstrak organik yang telah dikeringkan selanjutnya difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan kromatografi kolom silika yang telah diimpregnasi dengan KOH dalam isopropanol untuk memisahkan fraksi netral, asam dan polar. Fraksinasi ini dilakukan dengan cara, yaitu ekstrak kering dilarutkan ke dalam diklorometan (DCM) hingga larut. Setelah kolom siap, maka permukaan *seasand* pada kolom ditetesi oleh ekstrak yang telah dilarutkan. Elusi pertama dilakukan menggunakan eluen dietil eter untuk mendapatkan fraksi netral. Elusi kedua menggunakan campuran dietil eter dan asam format 2% untuk mendapatkan fraksi asam. Sedangkan fraksi polar dielusi menggunakan campuran CHCl_3 : MeOH : H_2O (65% : 25% : 4%). Fraksi polar yang diperoleh kemudian dipisahkan dari pelarutnya menggunakan *rotary evaporator*, selanjutnya dialiri gas N_2 hingga diperoleh fraksi polar murni.

3.2.3. Pemisahan Fraksi Minyak Bumi

Fraksinasi dilakukan menggunakan metode kromatografi kolom berdasarkan metode Mc Carthy dan Duthie (1962), dimana silika yang telah dejenuhkan dengan KOH dalam isopropanol (IPA) atau impregnasi silika menggunakan KOH dan pelarut isopropanol (IPA) sebagai fasa diam dan beberapa pelarut organik sebagai fasa gerak. Prosesnya dilakukan sebagai berikut: langkah pertama yang dilakukan adalah KOH dilarutkan dalam IPA kemudian silika dimasukkan kedalam larutan tersebut dan pencampuran dilakukan di dalam labu evaporator. Langkah selanjutnya adalah silika yang telah diimpregnasi dimasukkan ke dalam kolom yang sebelumnya pada bagian dasar telah dimasukkan kapas dan *seasand* sebagai lapisan terakhir hingga ketinggian 0.5 cm, elusi dilakukan menggunakan dietil eter hingga 3 kali penuangan. Gambaran lapisan kolom yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sebagai berikut :

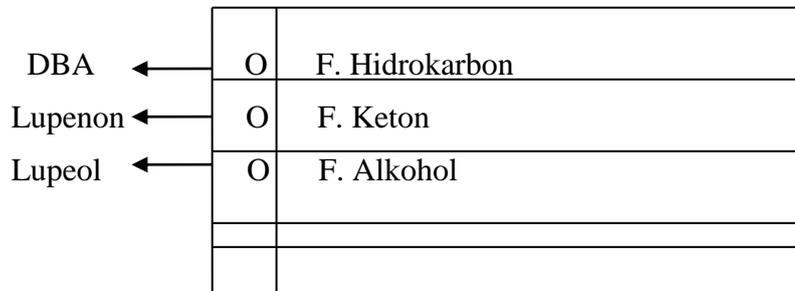


Gambar. 3.2. Lapisan Kromatografi Kolom

3.2.4. Pemisahan Fraksi Netral

Fraksi netral yang diperoleh dari kromatografi kolom difraksinasi lebih lanjut menggunakan kromatografi lapis tipis (KLTP) preparatif untuk memisahkan fraksi hidrokarbon dari fraksi keton dan alkohol. Fraksi netral dilarutkan dengan sedikit diklorometan (DCM), kemudian ditotolkan pada sepanjang garis bawah plat KLT membentuk pita selebar ± 2 mm, selanjutnya plat dielusi dalam kolom pengembang dengan menggunakan eluen diklorometan, pemisahan ini dengan menggunakan senyawa pembanding lupenon untuk jenis keton, luperol untuk jenis alkohol dan 1,2,5,6 – dibenzantrasena (DBA) (Burhan, 2002). Setelah elusi selesai dilakukan, plat diamati dibawah sinar ultra violet dan diberi tanda sesuai dengan pembanding, fraksi hidrokarbon yang berada pada posisi paling atas, dikerok sesuai dengan batas tanda corong tulip yang sudah diisi dengan kapas, pasir dan celit menggunakan pelarut diklorometan.

Ekstrak yang diperoleh diuapkan pelarutnya dengan penguapan vakum, dikeringkan dengan gas N_2 , lalu ditimbang dan diperoleh fraksi hidrokarbon kering.

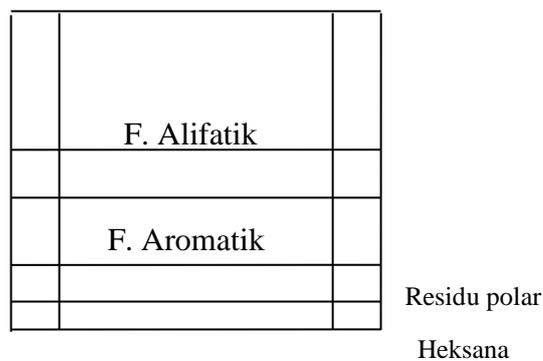


Gambar 3.3. Pola pemisahan fraksi netral dengan KLT

3.2.5. Pemisahan fraksi hidrokarbon

Fraksi hidrokarbon yang diperoleh dari fraksi netral kemudian disakan lagi untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik terpisah dari fraksi hidrokarbon aromatik melalui KLT dengan senyawa pembanding lupenan dan DBA.

Fraksi hidrokarbon kering dilarutkan dalam sedikit kloroform ditotolkan pada plat KLT dan selanjutnya dielusi dalam kolom pengembang dengan eluen *n*-Heksana, setelah proses elusi selesai, plat diberi tanda pembatas sesuai gambar di bawah ini. bagian yang berisi hidrokarbon alifatik dikerok dan disaring dalam corong tulip menggunakan pelarut diklorometan, ekstrak yang diperoleh dievaporasi, dikeringkan dengan gas N₂, ditimbang dan diperoleh fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik kering.



Gambar 3.3. Pemisahan Fraksi Hidrokarbon

3.2.6. Asetilasi fraksi alkohol

Fraksi alkohol diasetilasi terlebih dahulu sebelum diidentifikasi dengan KG-SM. Asetilasi dilakukan dengan cara melarutkan fraksi alkohol dalam piridin. Kemudian ditambahkan asam asetat anhidrat sebanyak piridin ditambahkan (1:1), didiamkan selama 2 hari pada suhu kamar. Asetilasi pada fraksi alkohol bertujuan untuk menambahkan gugus asetil pada hasil fraksinasi untuk melepas gugus OH, sehingga terbentuk senyawa ester. Asam asetat piridin yang tersisa dihilangkan dengan gas nitrogen selanjutnya dianalisis dengan KG-SM.

3.2.7. Fraksinasi Ekstrak Fraksi Asam

Fraksi asam yang diperoleh dari hasil fraksinasi kolom selanjutnya dilakukan re-fraksinasi menggunakan metode KLT preparatif untuk mendapatkan fraksi mono-, di-/tri- dan poliester. Fraksi asam tersebut diesterifikasi terlebih dahulu dengan beberapa tetes BF_3 -methanol dan didiamkan selama 12 jam pada suhu kamar, kemudian dialiri gas N_2 hingga diperoleh fraksi kering. Fraksinasi dilakukan menggunakan eluen dikloromethane (DCM). Plat KLT yang digunakan merupakan plat silika berukuran 20 x 20 cm, dengan ketebalan lapisan 0,5 mm. Identifikasi pada pemisahan ini dilakukan menggunakan senyawa pembanding metil-fenil-1,2,4,5-tetrakarboxilat untuk fraksi poliester (R_f : 0,25 – 0,05), metil ftalat untuk fraksi di-/triester (R_f : 0,9 – 0,5). Masing-masing fraksi selanjutnya dikerok sesuai tanda batas, kemudian dilarutkan dalam dikloromethane dan dilakukan penyaringan menggunakan corong tulip.

3.2.8. Esterfikasi Fraksi Asam

Esterfikasi fraksi asam yang didapat dari kromatografi kolom menggunakan metode yang digunakan oleh Metcalfe dan Schmitz (1961) sebanyak 200 mg sampel dimasukkan dalam tabung reaksi ditambahkan dengan 3 mL BF_3 dan dipanaskan dalam penangas air pada suhu 60^0 C untuk menghasilkan derivat metil ester. Hasil esterfikasi kemudian diekstrak menggunakan n-

heksana. Proses selanjutnya adalah memisahkan hasil ekstraksi menggunakan fraksi metil monoester dan fraksi metil diester menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan eluen n -heksana - etil asetat (1:1, v/v) dan menggunakan senyawa pembanding metil stearat.

Fraksi yang didapat dari KLT kemudian disaring menggunakan corong tulip dengan menggunakan pelarut klorometana. Filtrat yang diperoleh diuapkan pelarutnya dengan *rotary evaporator vacuum* yang kemudian dikeringkan dengan gas N₂. Kedua fraksi yang didapat dianalisa menggunakan KG-SM (Eesley, dkk, 2001).

3.2.9. Degradasi Fraksi Polar

Fraksi polar hasil kromatografi kolom dimasukkan dalam tabung reaksi pyrex 9826 yang bertutup Teflon dan ditambahkan HI 14% (1 : 2, v/v) kedalam tabung kemudian dipanaskan pada suhu 110 - 120⁰ C (Td HI = 128⁰ C) selama 6 jam pada tekanan normal. Hasil reaksi yang diperoleh, dimasukkan kedalam air, selanjutnya diekstrak dengan klorometana. Ekstrak yang diperoleh, dipisahkan dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan dielusi dengan n-heksana (diambil yang memiliki ikatan R-I dengan harga Rf (0,6-1,0)).

Fraksi yang diperoleh dari KLT ditambah dengan 5 mL THF anhidrat kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit reduktor LiAlH₄ untuk mereduksi molekul R-I menjadi R-H. ditambahkan lagi 10 mL THF anhidrat untuk menghindari kelebihan LiAlH₄, kemudian direfluks selama satu jam pada tekanan normal. Hasil reaksi selanjutnya dimasukkan kedalam corong pisah yang telah berisi air, dan diekstrak dengan dietil eter. Ekstrak yang diperoleh selanjutnya dikeringkan dengan gas nitrogen dan dianalisis menggunakan alat KG-SM (Burhan, dkk., 2002).

3.3.1. Desulfurisasi fraksi aromatik

Fraksi aromatik yang diperoleh dari fraksi hidrokarbon didesulfurisasi dengan menggunakan serbuk Cu untuk melepaskan belerang bebas atau oksida belerang dalam bentuk gas pada temperatur ruangan dan tekanan normal, dari

fraksi aromatik dan dianalisa menggunakan KG-SM untuk mengidentifikasi senyawa biomarka yang ada di dalamnya.

3.3.2. Identifikasi Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (KG-SM)

Setelah dilakukan fraksinasi, senyawa-senyawa hasil fraksinasi yang dilakukan dan dihasilkan berupa fraksi alifatik, fraksi aromatik, keton, alkohol dan fraksi asam, selanjutnya dianalisis menggunakan Kromatografi Gas – Spektrofotometer Massa (KG-SM), sehingga diketahui dengan pasti karakteristik dan ciri khas senyawa biomarka dari sampel minyak bumi asal pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara, selanjutnya fraksi yang akan dianalisis dilarutkan terlebih dahulu dengan diklorometana (DCM), kemudian disuntikkan ke dalam kolom Kromatografi Gas – Spektrofotometer Massa (KG-SM) dengan gas helium sebagai gas pembawa sehingga menghasilkan data dalam bentuk kromatogram.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Ekstraksi Minyak Bumi

Sampel minyak mentah yang digunakan untuk analisa geokimia biomarka dalam penelitian ini merupakan sampel minyak mentah dari pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara. Minyak mentah memiliki karakteristik berupa *liquid*/cairan berwarna hitam pekat/kental, dengan aroma khas minyak mentah yang harum dan merupakan minyak mentah sebagai bahan dasar pengolahan produksi bahan bakar.

Proses ekstraksi minyak mentah diawali dengan pemisahan minyak mentah dan aspalten yang masih tercampur dengan air menggunakan corong pisah dan ditampung dalam gelas ukur. Setelah minyak mentah terpisah dengan air selanjutnya minyak mentah dimurnikan dengan memisahkan aspalten yang masih bercampur dengan minyak mentah. Proses ekstraksi minyak bumi dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi padat-cair dengan perangkat sokhlet. Sebanyak 50 gram minyak bumi diekstrak dengan n-heksana sebanyak 50 mL. Proses tersebut dilakukan selama 72 jam agar ekstrak optimal. Ekstrak yang diperoleh berupa larutan berwarna cokelat gelap dan masih bercampur dengan pelarut. Larutan ekstrak yang didapatkan kemudian dimasukkan dalam labu evaporasi dan diuapkan dengan *vacum rotary evaporator*. Ekstrak yang telah pekat selanjutnya dipindahkan ke dalam botol vial dan dikeringkan dengan dialiri gas N₂. Hasil ekstrak pekat yang diperoleh sebanyak 4,301 g atau berdasarkan rendemennya yaitu sebesar 8,6%. Ekstrak kering yang didapatkan merupakan ekstrak organik total (EOT).

4.2. Fraksinasi Ekstrak Minyak Bumi

Ekstrak organik total (EOT) minyak bumi dari pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara yang diperoleh dari hasil ekstraksi selanjutnya difraksinasi dengan kromatografi kolom. Fasa diam yang digunakan adalah silika gel GF₂₅₄.

Pemisahan secara fraksinasi ini menggunakan eluen yang berbeda tingkat kepolarannya, hal ini bertujuan untuk memperoleh fraksi yang senyawanya akan terdistribusi pada masing-masing eluen sesuai dengan kepolarannya.

Ekstrak organik total untuk difraksinasi menggunakan kromatografi kolom sebanyak 1 g (23,25% dari berat EOT). Hasil fraksi yang diperoleh dari sample minyak mentah pulau Bunyu yaitu fraksi netral, fraksi asam, dan fraksi polar. Fraksinasi dilakukan dengan metode kromatografi kolom dimana silika gel yang akan digunakan sebelumnya telah dijenuhkan dengan KOH dan isopropil alkohol. Silika gel yang bersifat polar digunakan sebagai penjerat di kolom karena memiliki luas permukaan yang cukup besar dengan aktifitas kimia yang kecil. KOH digunakan untuk menciptakan suasana basa agar fraksi asam yang terdapat pada ekstrak minyak bumi dapat terikat. Padatan KOH yang digunakan harus dilarutkan terlebih dahulu dalam air atau isopropil alkohol. Dalam penelitian ini KOH dilarutkan dalam isopropil alkohol. Alasan pemilihan isopropil alkohol dikarenakan kelarutannya yang mendekati kelarutan dietil eter sehingga diakhiri proses impregnasi isopropil alkohol dapat dikeluarkan kembali dengan pencucian berulang menggunakan dietil eter yang merupakan eluen pertama untuk menurunkan fraksi netral.

4.3. Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Netral

Fraksi netral yang didapatkan dari hasil fraksinasi kromatografi kolom selanjutnya dipisahkan kembali menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon, keton dan alkohol. Sebanyak 30 mg ekstrak fraksi netral ditotolkan pada plat KLTP. Eluen yang digunakan yaitu diklorometana. Fraksi hidrokarbon diperoleh berdasarkan senyawa pembanding 1,2,5,6-dibenzaantrasena (DBA), fraksi keton dengan fridelin dan fraksi alkohol dengan lupeol (Boon dkk., 1988). Hasil dari fraksinasi dengan nilai Rf yaitu 0-0,1 merupakan fraksi polar diklorometana, Rf 0,1-0,4 merupakan fraksi alkohol, Rf 0,4-0,8 merupakan fraksi keton dan Rf 0,8-1,0 merupakan fraksi hidrokarbon. Proses pemisahan fraksi netral dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali agar mendapatkan hasil fraksi yang lebih banyak. Hasil fraksi hidrokarbon total yang

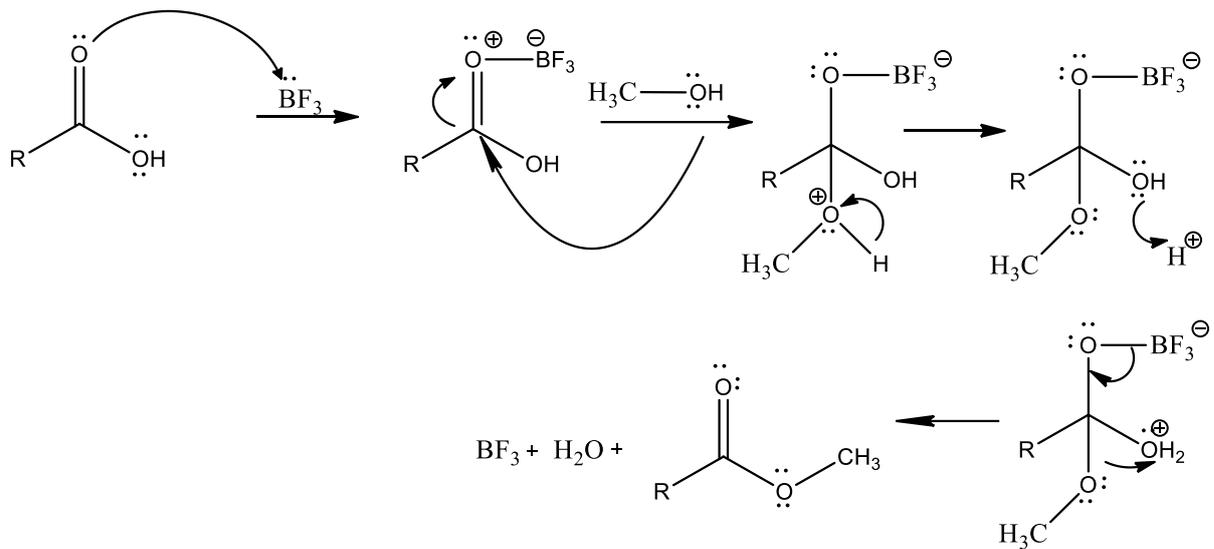
didapatkan dari 3 kali pengulangan yaitu 0,0685 g, fraksi keton 0,0233 g dan fraksi alkohol 0,0235 g.

4.4. Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Hidrokarbon

Hasil fraksinasi hidrokarbon ditampung dan dipindahkan kedalam botol vial dan dikeringkan sehingga didapatkan fraksi kering berupa fraksi hidrokarbon sebanyak 0,0685 g. Metode kromatografi lapis tipis preparatif dilakukan kembali terhadap fraksi hidrokarbon yang telah didapatkan. Langkah fraksinasi sama halnya seperti fraksinasi sebelumnya yang dilakukan terhadap fraksi netral, namun eluen yang digunakan adalah n-heksana. Selain itu, pada fraksinasi hidrokarbon ini digunakan pembanding 1,2,5,6-dibenzantracenon (DBA). Batas antara fraksi aromatik dan fraksi alifatik akan terlihat jelas dibawah sinar UV, pada fraksi aromatik pita yang dihasilkan akan berwarna hijau kekuningan sedangkan alifatik berada sekitar 2 cm pada bagian atas plat KLTP dan tidak berwarna. Fraksinasi dengan kromatografi lapis tipis preparatif ini menghasilkan fraksi aromatik sebanyak 0,045 g berupa padatan kuning kehijauan dan fraksi alifatik sebanyak 0,027 g berupa minyak bening. Fraksi aromatik dan fraksi alifatik yang didapatkan selanjutnya dianalisa Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (KG-SM).

4.5. Pemisahan Fraksi Asam

Hasil fraksinasi hidrokarbon ditampung dan dipindahkan ke dalam botol vial. Hasil fraksinasi fraksi asam kemudian dikeringkan menggunakan gas N₂ sehingga diperoleh fraksi kering yaitu fraksi hidrokarbon sebanyak 0,0233 gram. Sebelum difraksinasi prosedur yang harus dilakukan adalah esterifikasi terlebih dahulu untuk mempermudah proses identifikasi. Proses esterifikasi dilakukan dengan menambahkan 2-5 tetes BF₃ - methanol ke dalam 0,0233 gram fraksi asam dan didiamkan selama 12 jam pada temperatur kamar. Hasil esterifikasi, diperoleh fraksi ester sebanyak 0,0233 gram. Reaksi esterifikasi pada sampel fraksi asam seperti yang ditunjukkan pada gambar :



Reaksi Esterifikasi dengan penambahan BF₃ - Metanol

Adapun tujuan fraksinasi asam adalah untuk mengubah gugus asam karboksilat yang kurang volatil menjadi ester yang lebih volatil agar mudah dalam proses analisis Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa. Pemisahan fraksi asam dilakukan dengan metode KLTP, sebagai senyawa pembanding untuk fraksi mono-, di/tri- dan poliester secara berturut-turut digunakan metil stearat, metil ftalat dan metil-fenil-1,2,4,5-tetrakarboxilat. Dari hasil fraksinasi asam selanjutnya di re-fraksinasi menggunakan metode kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) dengan eluen n-heksane untuk memisahkan fraksi mono-ester, di/tri-ester dan poli-ester. Pada proses pemisahan dihasilkan fraksi mono-ester yang berwarna bening tidak berwarna sebanyak 0,0233 gram, fraksi di/tri-ester yang berwarna bening / jernih. Fraksi mono-ester yang didapatkan dipindahkan ke dalam botol vial khusus KG-SM, yang selanjutnya dianalisa menggunakan Kromatografi Gas – Spektroskopi Massa (KG-MS).

4.6. Degradasi Fraksi Polar

Fraksi polar yang didapatkan dari hasil kromatografi kolom diambil sebanyak 0,05 gram, dilarutkan didalam 4 mL diklorometan lalu didegradasi dengan menggunakan katalis Ruthenium tetraoksida. Degradasi fraksi polar dengan menggunakan Ruthenium tetraoksida bertujuan untuk membebaskan senyawa kovalen terikat menjadi beberapa bentuk sediment organik (Muhammad

dan Abbott, 2013). Hasil degradasi fraksi polar 0,05 gram menggunakan katalis Ruthenium tetraoksida menghasilkan rendement sebanyak 0,037 gram (74%) dalam bentuk metil ester.

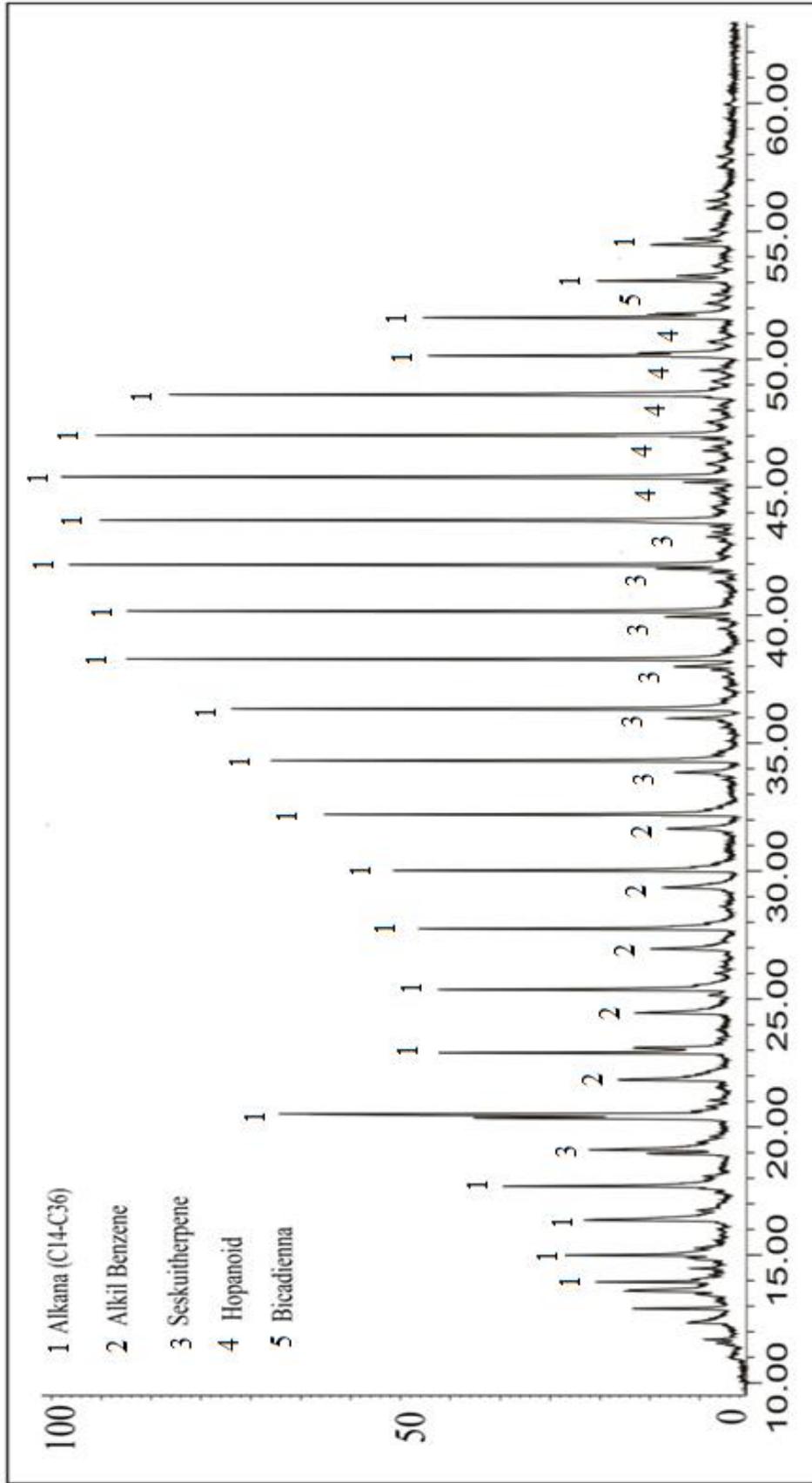
4.7. Identifikasi Senyawa Biomarka Minyak Bumi Pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

Hasil fraksinasi pada penelitian ini (fraksi alifatik dan fraksi aromatik) digunakan pelarut sebagai eluen yaitu n-heksana untuk fraksi alifatik dan fraksi aromatik yang terdesulfurisasi. Setelah larut, diambil 1 μ l dengan menggunakan *syringe* untuk diinjeksikan kromatografi gas spektroskopi massa. Jenis kolom yang digunakan adalah KG-SM Agilent 5890, dengan kondisi operasi yang meliputi program temperatur oven 50°C (ditahan 5 menit), 29-50°C (10°C/menit), dan temperatur isothermal pada 290° C selama 25 menit. Hasil kromatografi gas spektroskopi massa berupa kromatogram yang selanjutnya diinterpretasikan sebagai biomarka dari minyak bumi.

Komposisi senyawa biomarka pada fraksi Alifatik, Aromatik, Keton, Alkohol, Asam dan hasil degradasi fraksi Polar dianalisa menggunakan KG-SM Agilent 5890, dengan kondisi operasi yang meliputi program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/menit), 100-290°C (4°C/menit) dan ditahan pada 290°C selama 10 menit. Spektrometer massa dioperasikan dalam *electron Ionization mode* (70eV, pemindaian penuh) dan pemindaian massa dari 50 sampai 650 Da. Senyawa diidentifikasi dengan spektra massa, serta interpretasi dari pola fragmentasi Spektrometer Massa dan dibandingkan dengan data literatur.

4.8. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Alifatik

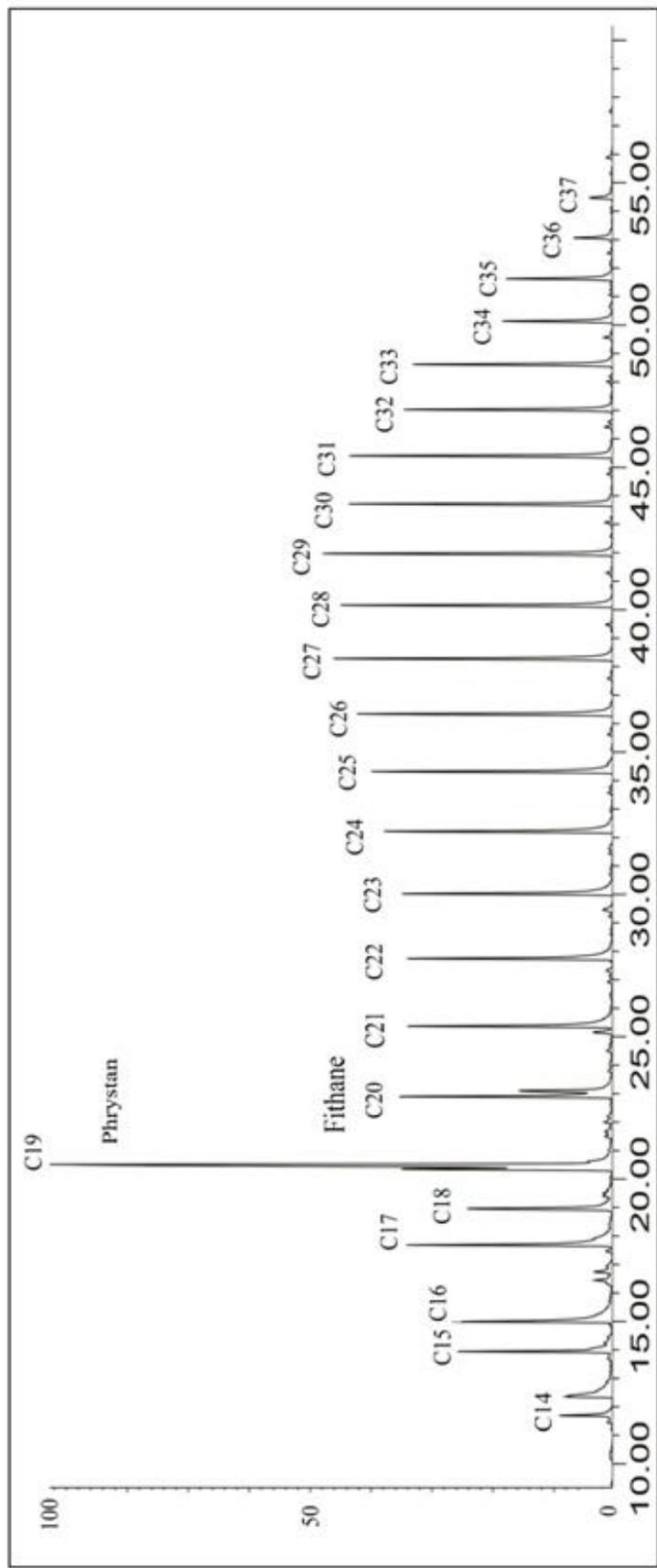
Berdasarkan hasil analisa KG-SM terhadap fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Lokasi B1316 Sumur162, Kalimantan Utara ditunjukkan oleh kromatogram pada Gambar 4.2 berikut:



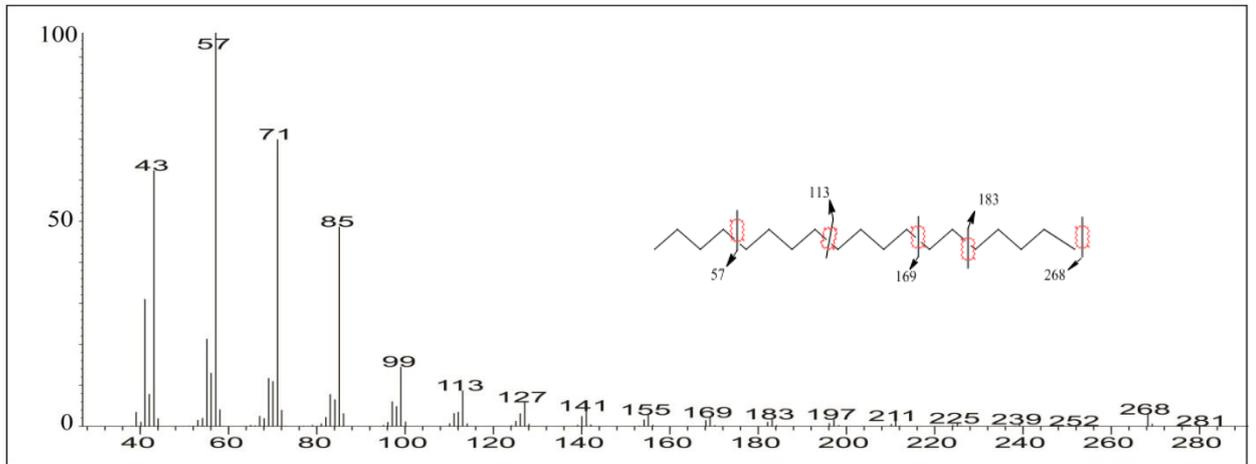
Gambar 4.2. Data Kromatogram fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan Kalimantan Utara

4.8.1. Biomarka n-alkana

Senyawa *n*-alkana pada sampel minyak mentah sumur pulau Bunyu, di Kabupaten Bulungan, Tarakan, Kalimantan Utara diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57. Puncak ion m/z 57 muncul karena terlepasnya gugus (C_4H_9). Fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah sumur pulau Bunyu, ditunjukkan dengan gambar 4.2

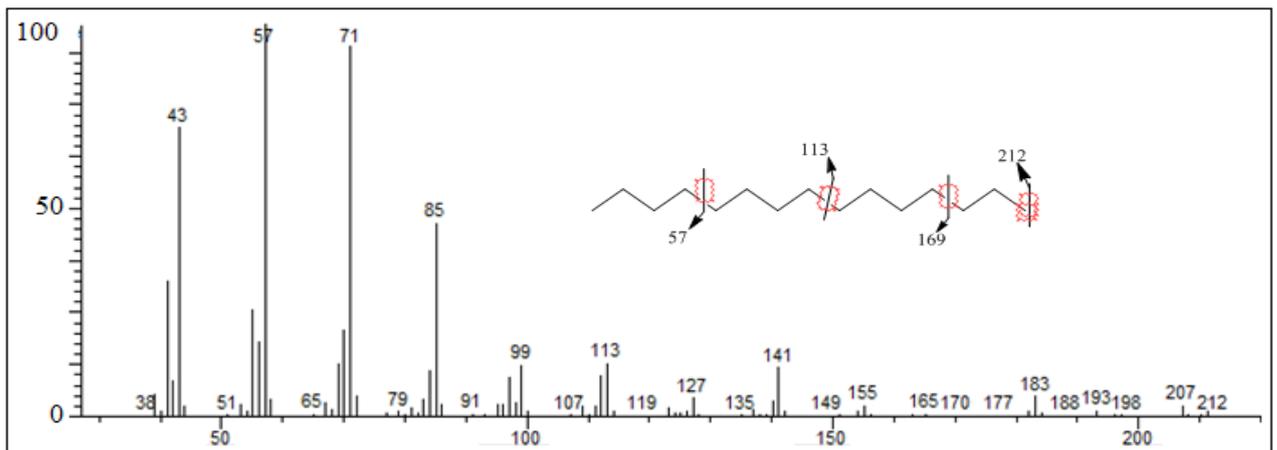


Gambar 4.3 Data Kromatogram Fraksi Alifatik minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara berdasarkan jenis atom karbon

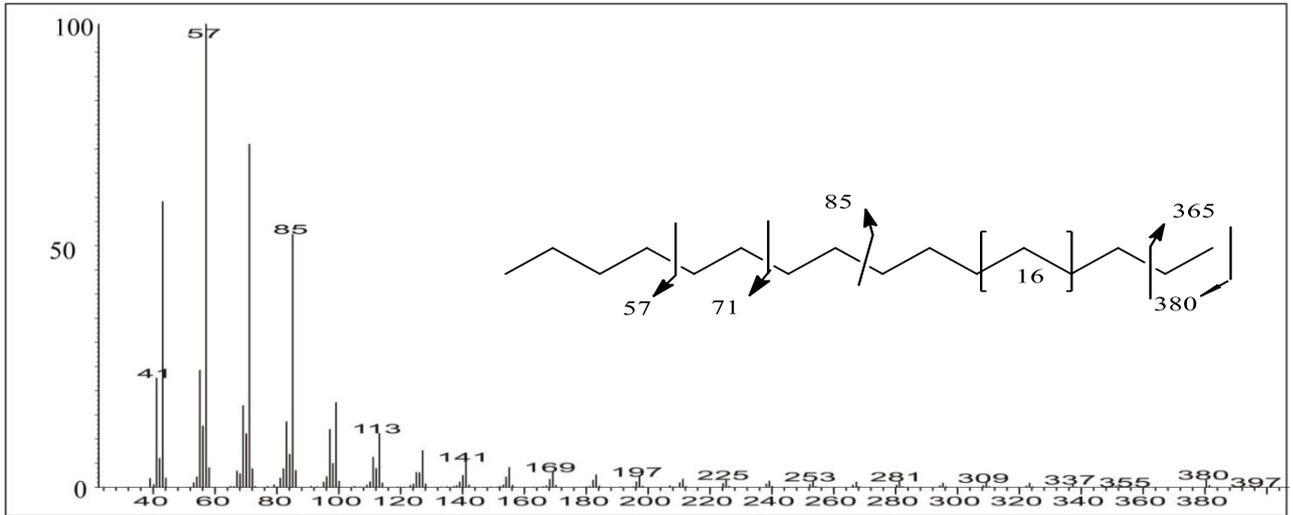


Gambar 4.4. Spektrum massa puncak C₁₅ fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.

Keberadaan senyawa *n*-alkana pada fraksi alifatik minyak mentah Pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 57, yang merupakan puncak dasar dari senyawa alkana. Puncak dasar pada *m/z* 57 teridentifikasi sebagai akibat lepasnya gugus (C₄H₉)⁺. Fragmentogram *m/z* 57 fraksi hidrokarbon alifatik ditunjukkan pada gambar 4.2. Beberapa spektra massa senyawa *n*-alkana ditunjukkan pada gambar 4.3, 4.4 dan 4.5.



Gambar 4.5. Spektrum massa puncak C₁₉ fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu



Gambar 4.6. Spektrum massa puncak C₂₇ fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.

Elusidasi spektrum massa pada gambar 4.2 menunjukkan fragment ion m/z 57, 71, 85 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan membentuk pola linier.

m/z 57, mengidentifikasi ion fragment : CCCC[+]

m/z 71, mengidentifikasi ion fragment : CCCCC[+]

m/z 83, mengidentifikasi ion fragment : CCCCCC[+]

Spektra massa dengan ion fragment m/z : 57,71,85 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan (yang menunjukkan adanya pengurangan pemutusan CH₂ yang membentuk pola linier yang meruakan spektra khas senyawa golongan *n*-alkana. Pada gambar 4.3 diperoleh berat molekul 268 yang menunjukkan jumlah atom C₁₉, sehingga senyawa pada gambar 4.3 merupakan senyawa pentadekana. Pada gambar 4.4 diperoleh berat molekul 380 yang menunjukkan jumlah atom C₂₇, sehingga senyawa pada gambar 4.4 adalah trioktana. Pada gambar 4.5 diperoleh berat molekul 408 yang menunjukkan jumlah atom C₂₇, sehingga senyawa pada gambar 4.5 adalah nonakosana.

Senyawa *n*-alkana secara luas terdistribusi dalam berbagai tanaman dan organism sehingga *n*-alkana merupakan biomarka yang paling umum dieksploitasi sebagai petunjuk geologi. Distribusi *n*-alkana dapat digunakan untuk mengetahui

sumber bahan organik dan tingkat kematangan sedimen (Philip, 1985). Sebaran *n*-alkana rantai pendek dengan jumlah atom $C < 20$ berasal dari organisme laut seperti alga/ganggang. Sebaran *n*-alkana rantai pendek biasanya berasal dari organisme akuatik fotosintetik autotrof, dan C_{-16} , C_{-17} , C_{-18} ditetapkan sebagai tipe turunan bakteri dan algae (Gelpi., dkk, 1970).

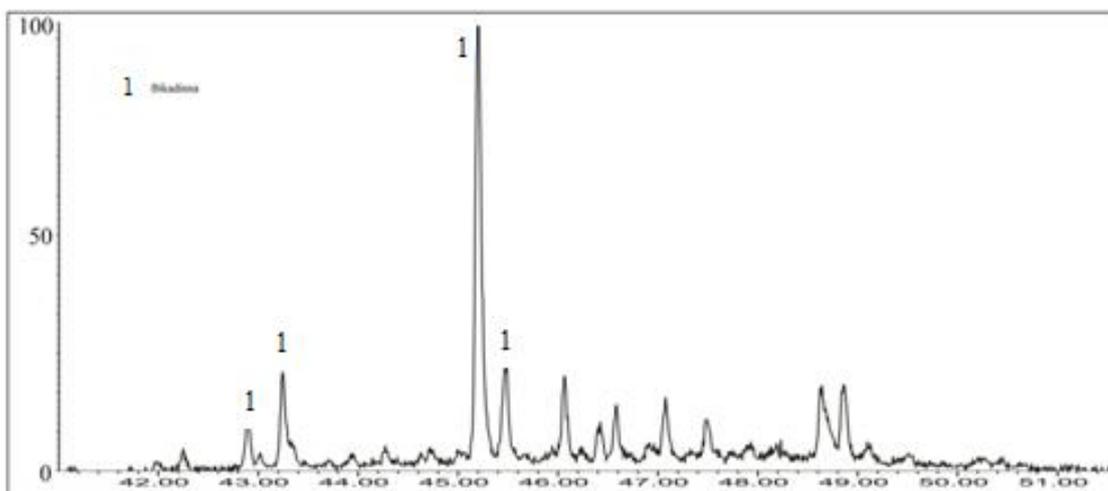
Senyawa *n*-alkana pada minyak mentah sumur pulau Bunyu ini meliputi C_{15} - C_{31} dimana merupakan indikator dari tumbuhan terrestrial (darat) yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Tissot dan Welte, 1978) hanya saja secara keseluruhan senyawa dengan jumlah atom $C < 20$ kurang mendominasi. Jika pada suatu sedimen teridentifikasi homolog *n*-alkana dengan rentang karbon C_{15} - C_{20} dan puncak maksimum berada pada C_{17} , maka sumber bahan organik sedimen tersebut berasal dari *phytoplankton* laut dan algae. (Gelpi dkk., 1970; Saliot, 1981). hal ini menunjukkan adanya kontribusi *phytoplankton* laut dan alga sebagai sumber bahan organik pada minyak mentah bunyu, Kontribusi organisme laut ini sangat memungkinkan karena secara geologi Pulau Bunyu adalah pulau kecil yang dikelilingi oleh laut.

Distribusi *n*-alkana rantai panjang yang didominasi oleh C_{21} - C_{25} , sumber bahan organik sedimen tersebut berasal dari tumbuhan vaskular, mikroalga, sianobakteri, *sphagnum* dan mikroorganisme akuatik, terutama makrofit. Tissot dan Welte (1984) juga menyatakan bahwa senyawa homolog *n*-alkana C_{25} - C_{35} merupakan senyawa penanda bagi sumber bahan organik sedimenter yang berasal dari lapisan lilin tanaman tingkat tinggi. Hal yang sama juga dinyatakan oleh Eglinton dan Hamilton (1967) dalam penelitiannya yang menyatakan bahwa hidrokarbon *n*-alkana C_{29} - C_{31} merupakan senyawa penanda bagi tanaman terrestrial dan Yuanita (2007) juga mengatakan bahwa sebaran alkana rantai panjang mengindikasikan kontribusi tumbuhan tingkat tinggi dari daratan, dan digunakan sebagai indikator bahan organik dari wilayah terrestrial sebagai masukan untuk lingkungan laut. Bahan organik daratan umumnya akan terbawa melalui aliran sungai dan terbawa angin.

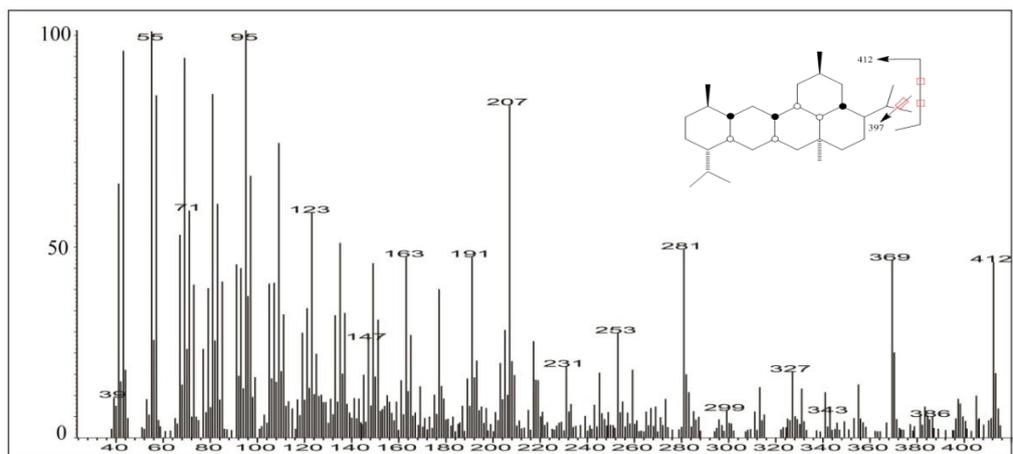
Pola sebaran senyawa *n*-alkana juga dapat menunjukkan kematangan dari suatu sedimen. Sedimen ini umumnya memiliki distribusi *n*-alkana yang didominasi homolog *n*-alkana rantai pendek. Ekstrak dari sedimen yang belum matang biasanya memiliki kelimpahan jumlah karbon genap yang sangat rendah, namun seiring dengan meningkatnya level kematangan, jumlah atom karbon genap akan terbentuk melalui proses diagenetik dari hidrokarbon alifatik yang terdapat pada kerogen atau alkohol, ester dan alkana lain (Stout, 1992). Pada minyak mentah Bunyu teridentifikasi *n*-alkana pada rentang C₁₅-C₃₁ yang didominasi oleh atom karbon rantai panjang dimana karbon ganjil dominan terhadap karbon genap (Tissot and Welte, 1984), maka dapat disimpulkan minyak mentah tersebut merupakan minyak yang memiliki tingkat kematangan rendah.

4.8.2. Biomarka Senyawa Bikadinnan

Berdasarkan data kromatogram identifikasi senyawa bikadinnan pada sampel minyak mentah (*crude oils*) pulau Bunyu, Kalimantan Utara dianalisis berdasarkan fragmentogram *m/z* 369. Hasil biomarka senyawa bikadinnan fraksi hidrokarbon alifatik menggunakan KG-SM diperoleh fragmentogram dapat dilihat pada gambar 4.7.



Gambar 4.7. Kromatogram bikadinnan fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.

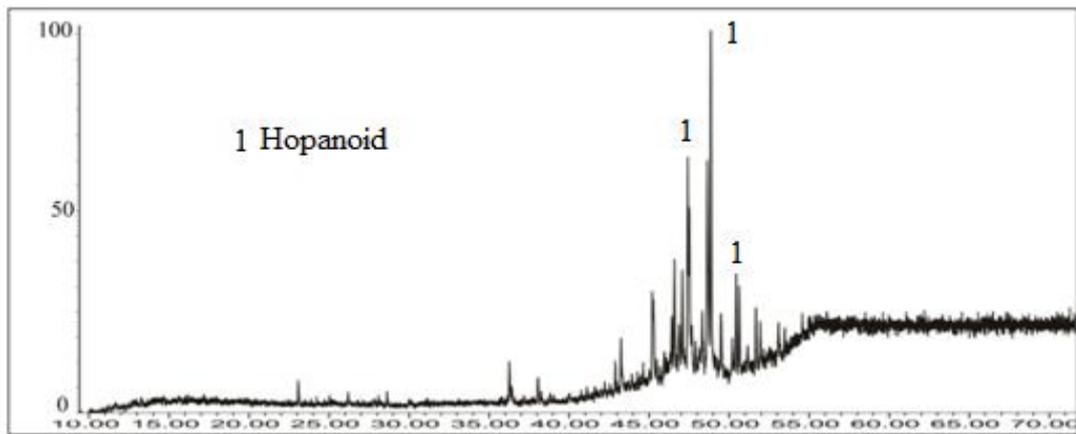


Gambar 4.8. Spektrum massa bikadinan fraksi hidrokarbon alifatik Minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara

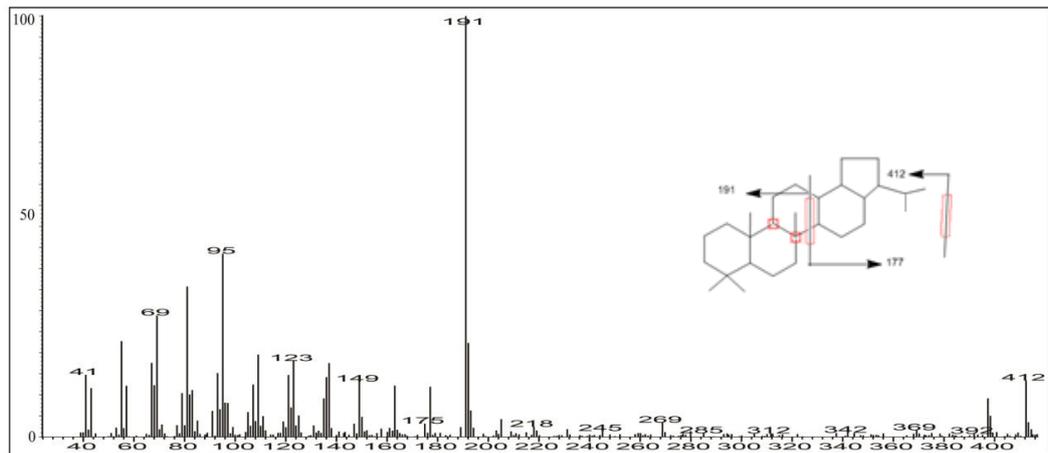
Bikadinnan merupakan senyawa fraksi alifatik hidrokarbon yang terbentuk selama tahapan diagenesis. Berdasarkan gambar 4.7 kromatogram dari senyawa bikadinnan fraksi hidrokarbon alifatik. Biomarka senyawa bikadinnan muncul secara lebih spesifik pada sumber minyak mentah resin dari *Angiospermae*. Berdasarkan data fragmentogram senyawa bikadinnan fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara ditunjukkan pada gambar 4.8.

4.8.3. Biomarka Senyawa Hopanoid

Berdasarkan data kromatogram identifikasi senyawa hopanoid pada minyak mentah (*crude oils*), pulau Bunyu, Kalimantan Utara dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 191. Hasil biomarka hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik menggunakan KG-SM diperoleh fragmentogram dapat dilihat pada Gambar 4.9



Gambar 4.9. Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi program temperatur 40°C (ditahan 2 menit), $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ dengan laju $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ditahan selama 10 menit



Gambar 4.10. Spektrum massa hopan C_{30} fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara.

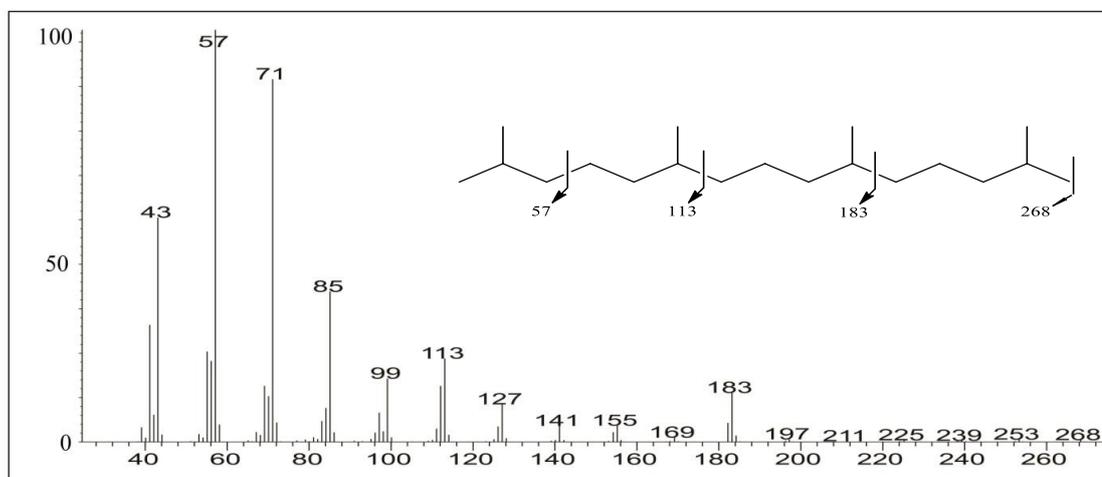
Identifikasi senyawa pada gambar 4.10 (puncak ke-1) menunjukkan fragment ion m/z 123, 191 (puncak dasar), dan ion molekuler (M^+) 412. Berdasarkan hasil analisa frgment tersebut, diduga bahwa senyawa ini merupakan senyawa hopanoid C_{30} sebagai norhopane. Keberadaan fragment ion m/z 218 mengindikasikan adanya ikatan rangkap dalam pemutusan fragment ion tersebut sehingga dapat diduga bahwa senyawa merupakan senyawa hopanoid C_{30} sebagai neohop13(18)-ena.

Senyawa hopanoid merupakan kelompok senyawa biomarka yang terdapat dalam sediment (Rohmer dkk, 1984). Senyawa hopanoid umumnya berasal dari

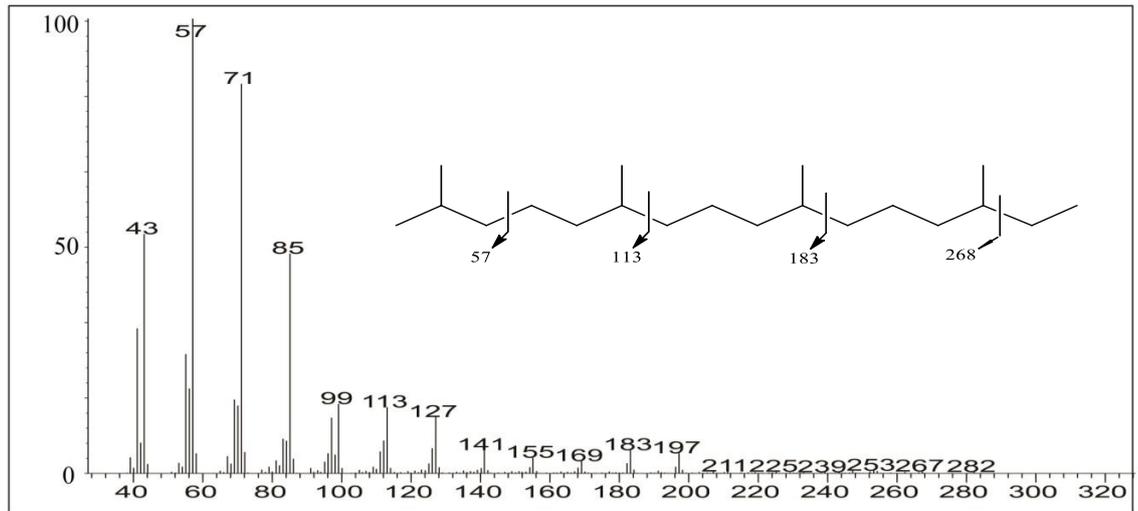
bakteri karena kemampuannya menghasilkan hopanoid kompleks dengan rantai karbon C₃₅ yang bisa diubah menjadi hopane sederhana seperti yang terdapat dalam sedimen atau minyak bumi (Putra dan Burhan, 2000, Rohmer dkk, 1984). Selain berasal dari bakteri, senyawa hopanoid juga ditemukan pada algae, jamur, lumut dan beberapa jenis tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985).

4.8.4 Biomarka Senyawa Bercabang

Berdasarkan hasil data Fragmentogram m/z 57 juga menjelaskan keberadaan senyawa alkana bercabang dalam fraksi tersebut, dengan adanya peningkatan intensitas pada fragmen M^+-15 atau M^+-29 . Hal tersebut mengindikasikan adanya cabang metil pada rantai. Terjadi peningkatan pada fragment-fragment tertentu (terutama pada pemutusan cabang) yang mengakibatkan tidak lagi terbentuk pola yang linier, menunjukkan pola isoprena (Philp, 1985).



Gambar 4.11. Spektrum massa puncak C₁₉ (Pristan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.



Gambar 4.12. Spektrum massa puncak C₂₀ (Fitan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.

Puncak ion molekulnya adalah m/z 268. Puncak dasar pada m/z 57 merupakan puncak khas isoprenoid asiklik. Puncak ini diperoleh dari pemutusan C₄H₉⁺ (isobutana). Berdasarkan hasil diatas maka bisa disimpulkan bahwa senyawa puncak C₋₁₉ pada fragmentogram adalah pristan (2,4,6,10,14-trimetil pentadekana).

Puncak ion molekulnya adalah m/z 282. Berdasarkan eksploitasi puncak C₋₁₉ maka pelepasan C₄H₉⁺ (isobutana) menghasilkan fragment ion dengan m/z 225 yang memiliki selisih 14 dengan fragmetn ion C₋₂₀ atau terjadi penambahan CH₂. Berdasarkan hasil diatas maka dapat disimpulkan bahwa senyawa puncak C₋₂₀ adalah fitan (2,6,10,14-tetrametilheksa-dekana).

Senyawa pristan dan fitan berasal dari senyawa fitol, rantai samping klorofil dalam organisme fototropik aerobik seperti sianobakteri, algae dan tanaman tingkat tinggi (Volkman dan Maxwel, 1986; Peter dan Moldowan, 1993). Fitan dan fristan terbentuk dari pemutusan rantai samping dihidrofitol dari molekul klorofil selama proses diagenesis. Pristan dan fitan juga merupakan konstituen yang umum dari tanaman darat (Brooks, 1969).

Nilai perbandingan fitan dan pristan dengan rasio *Pr/Ph* > 1, maka mengindikasikan bahwa lingkungan pengendapan sedimen tersebut berada pada kondisi yang oksik, seperti daerah pengendapan rawa. Sebaliknya jika rasio *Pr/Ph*

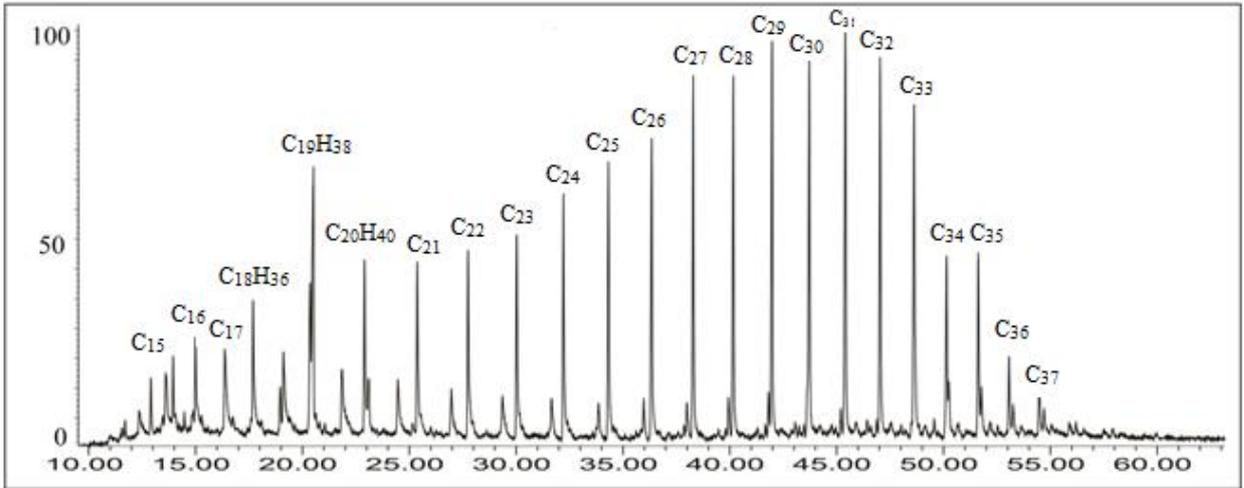
<1, maka lingkungan pengendapan sedimen batubara tersebut bersifat anoksik (Stojanovic dan Zivotic, 2013).

Interpretasi dilakukan melalui elusidasi spektrum massa puncak alkana bercabang yang ditunjukkan oleh gambar 4.11 dan gambar 4.12. Pada gambar tersebut dihasilkan ion molekuler m/z 268 dan 282. Kedua senyawa tersebut teridentifikasi sebagai Pristan ($C_{19}H_{40}$) dan Fitan ($C_{20}H_{42}$). Senyawa isoprenoid pristan dan fitan secara umum bersumber dari fitol yang merupakan rantai samping dari klorofil dalam organisme fototropik serta bakterioklorofil a dan b dalam bakteri sulfur ungu. Secara umum pristan dan fitan merupakan senyawa penanda yang berasal dari klorofil yang didominasi dari tanaman tingkat tinggi daratan sebagai sumber bahan organiknya. Kedua senyawa tersebut terbentuk dari pemutusan rantai samping dihidrofitol pada molekul klorofil selama proses diagenesis (Volkman, 1986; Peter dan Moldowan, 1993).

Distribusi biomarka dari isoprenoid dapat menunjukkan karakteristik dari suatu sedimen. Senyawa Pristan pada minyak mentah merupakan produk diagenesis yang dihasilkan dari reaksi oksidasi dan dekarboksilasi fitol sebagai hasil hidrolisis dari klorofil (Didyk et al., 1978). Sumber prekursor pembentuk Pristan tidak hanya dari tumbuhan tingkat tinggi, namun juga dapat berasal dari sel fitoplankton. Ditinjau berdasarkan tempat pembentukan minyak mentah di bunyu yang pola n -alkananya lebih didominasi oleh tumbuhan tingkat tinggi yang berada pada daratan, maka sumber prekursor senyawa Pristan kemungkinan berasal dari tanaman tingkat tinggi bukan dari sel fitoplankton.

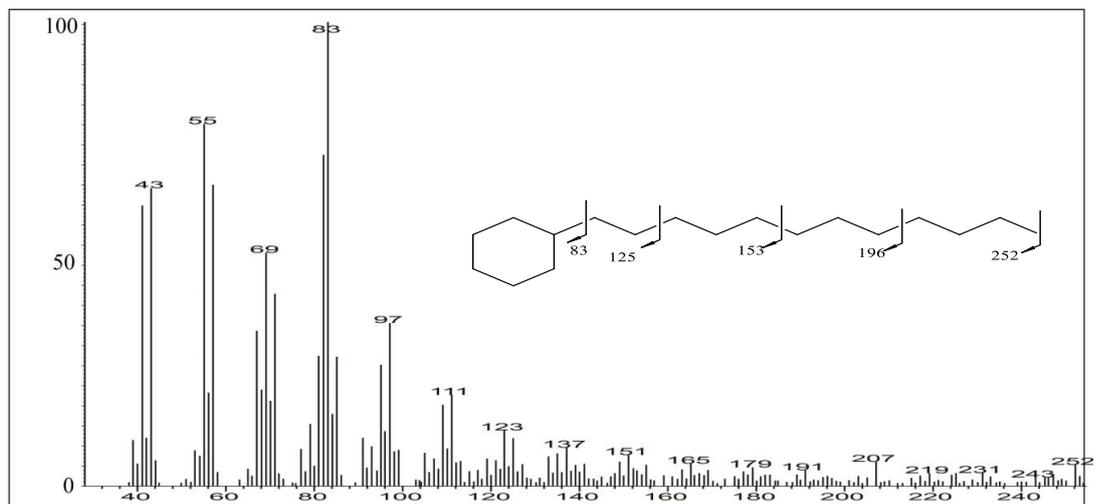
4.8.5. Biomarka senyawa sikloalkana

Identifikasi senyawa biomarka alkil sikloalkana pada minyak mentah sumur pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara dilakukan dengan interpretasi spektra massa pada puncak m/z 83 hidrokarbon alifatik minyak mentah sumur pulau Bunyu.



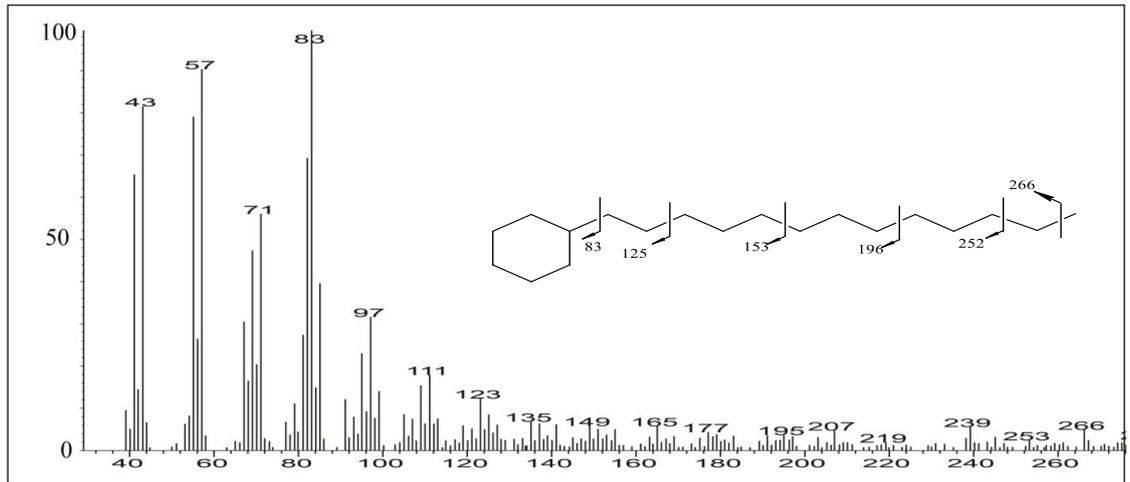
Gambar 4.13. Kromatogram m/z 83 senyawa hidrokarbon n-alkana fraksi

alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara.

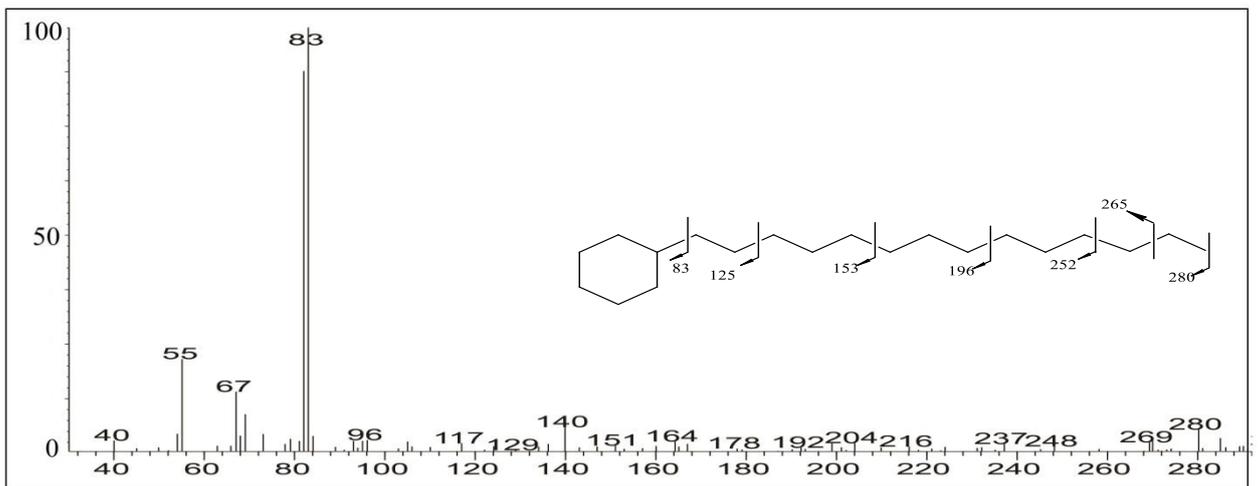


Gambar 4.14. Spektrum massa sikloalkana $C_{18}H_{36}$ hidrokarbon alifatik minyak

mentah pulau Bunyu.



Gambar 4.15. Spektrum massa sikloalkana $C_{19}H_{38}$ hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu



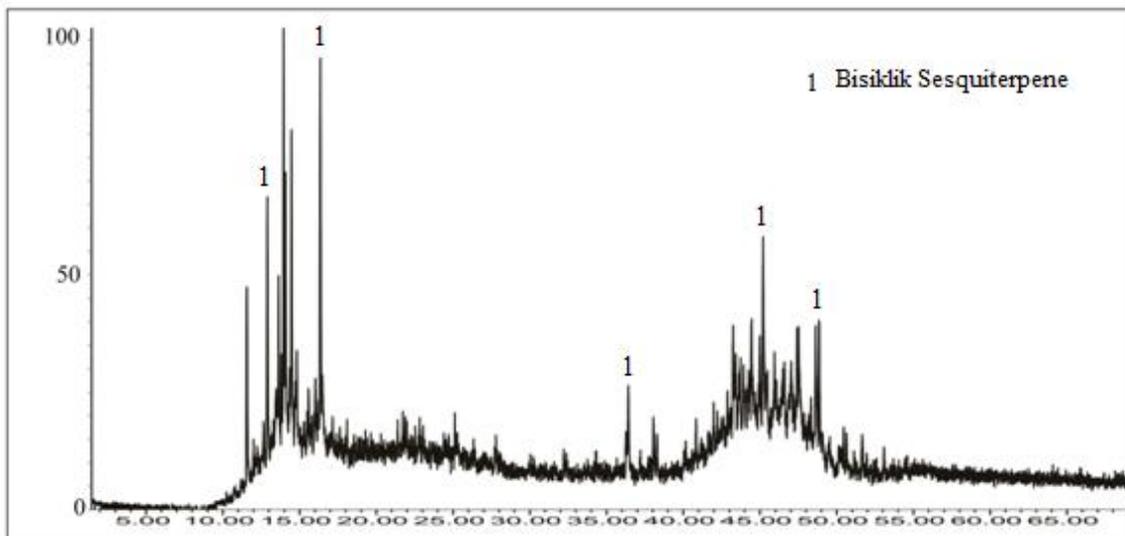
Gambar 4.16. Spektrum massa sikloalkana $C_{20}H_{40}$ hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu.

Senyawa biomarka alkil sikloalkana yang berhasil diidentifikasi dari kromatogram total fraksi alifatik minyak mentah sumur bunyu kabupaten Bulungan Kalimantan Utara adalah alkil sikloalkana yaitu dari C₁₅–C₂₂. Adanya senyawa alkil sikloalkana dari rentan C₁₆–C₁₉ pada minyak mentah sumur bunyu ini mengidentifikasi bahwa adanya bakteri pada minyak mentah sumur bunyu hal ini dikarenakan prekursor dari senyawa alkil sikloalkana adalah asam lemak yang berasal dari bakteri. Penelitian serupa pernah ditemukan, Fowler dkk (1986) mengatakan adanya senyawa alkil sikloheksana dengan total jumlah karbon C₁₆ – C₁₉ dalam minyak Nonesusch Seep, dimana prekursornya adalah asam 13-sikloheksil tridekanoat yang berasal dari bakteri. Rodrigues., dkk, (2005) juga mengatakan senyawa alkilsikloalkana C₁₄–C₃₃ menunjukkan bahwa minyak mentah ini berasal dari membran sel bakteriallicyclobacillus sp.

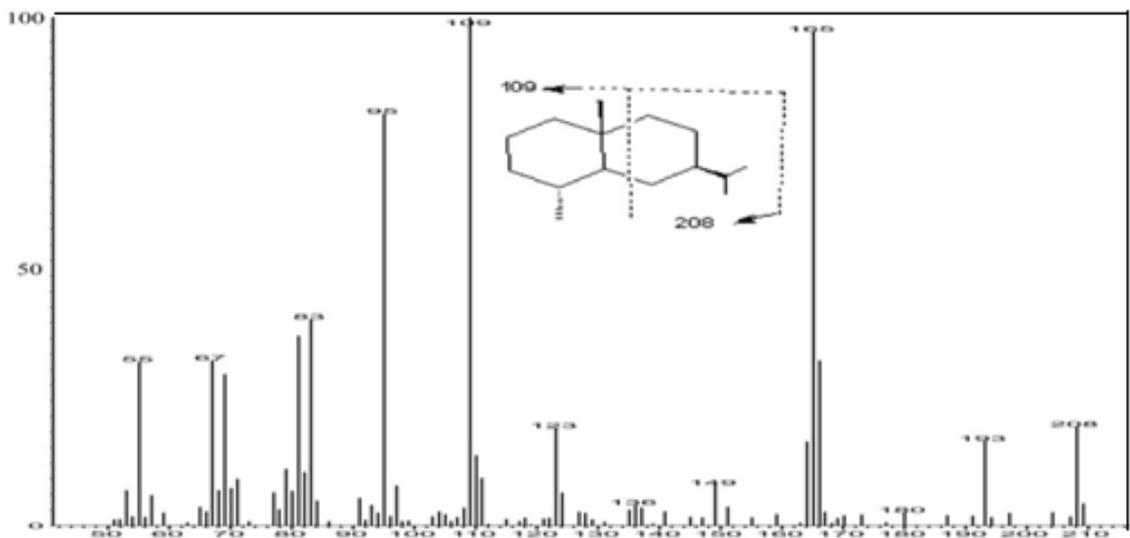
Penggunaan temperatur dan tekanan tinggi pada proses pencairan memungkinkan terjadinya reaksi pembentukan senyawa alkil sikloalkana. Senyawa alkil sikloalkana dapat diperkirakan berasal prekursor dari *n*-alkana, *mono*- dan disubstitusi sikloalkana dihasilkan dari reaksi siklisasi radikal olefin selama termolisis *n*-alkana (Najamuddin., dkk. 2011).

4.8.6. Senyawa Bisiklissuskuoterpen dan Kadinan

Identifikasi senyawa biomarka Bisiklik suskuoterpen pada minyak mentah sumur bunyu kabupaten Bulungan Kalimantan Utara dilakukan dengan interpretasi spektra massa pada puncak *m/z* 123 hidrokarbon alifatik minyak mentah sumur bunyu.



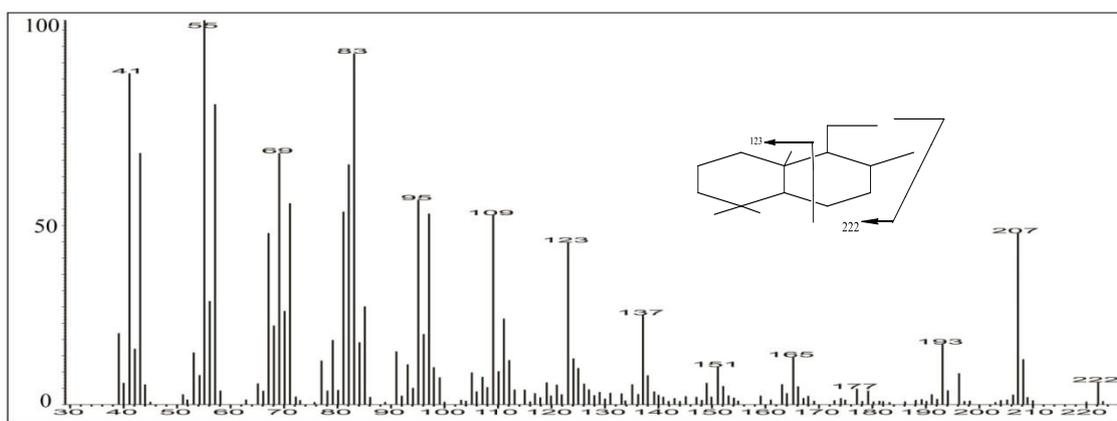
Gambar 4.17. Fragmentogram m/z 123 senyawa hidrokarbon bisiklik seskuiterpen fraksi alifatik minyak mentah pulau Bunyu.



Gambar 4.18. Spektrum massa kadinan hidrokarbon dengan puncak tertinggi $m/z = 109$ minyak mentah pulau Bunyu.

Sebaran senyawa kadinan ini menginformasikan sebagai hasil produk pirolisis yang berasal dari resin damar yang muncul dipermukaan bumi pada zaman Miosen. Dimana resin tersebut berasal dari *family Dipterocarpeace* (Widodo dkk, 2009). Biomarka senyawa kadinan mengindikasikan masukkan bahan bahan biologis berasal dari *Dipterocarceae* yang termasuk *family*

Angiospermae, hal ini menunjukkan kontribusi bahan organik berasal dari wilayah darat (*terrestrial*). Hal ini juga didukung pada penelitian di pantai Kerala-Konka, India Barat oleh Dutta dan Mallick (2010) yang melaporkan bahwa tanaman darat *Dipterocarpaceae* merupakan vegetasi tumbuhan yang produktif pada hutan hujan tropis dengan kondisi hangat selama zaman Miosen. Dari kajian dan identifikasi biomarka kadinan maka dapat dikatakan kontribusi tumbuhan darat *Dipterocarpaceae* pada zaman Miosen selama pembentukan minyak mentah pulau Bunyu Kalimantan Utara.



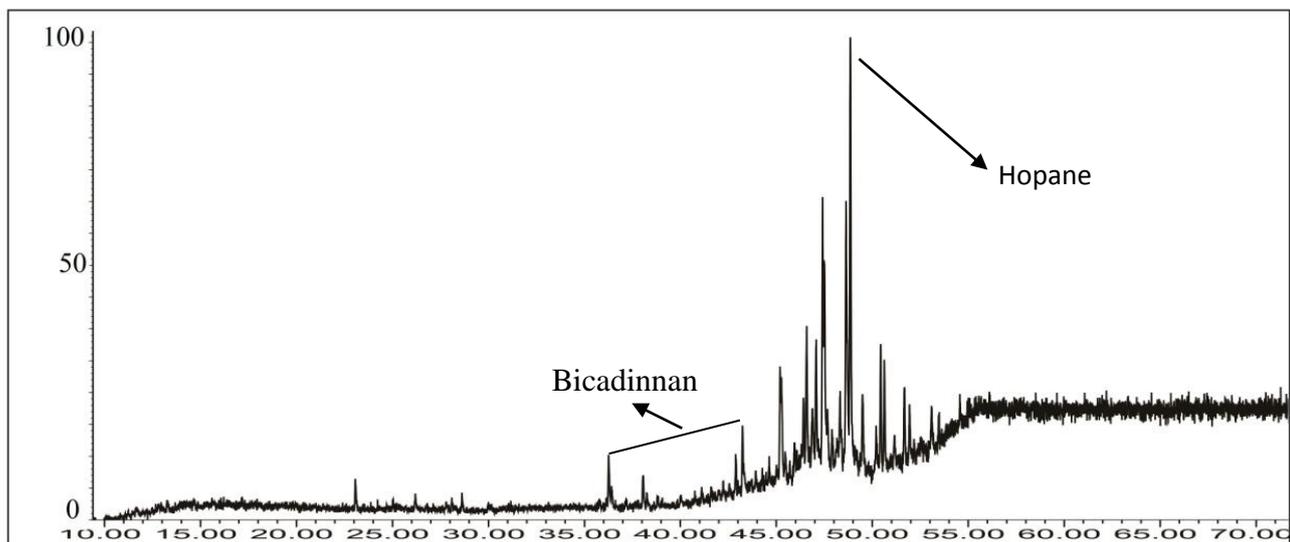
Gambar 4.19. Spektrum massa bisiklik siskurterpen C₁₅ hidrokarbon dengan puncak tertinggi $m/z = 123$ minyak mentah pulau Bunyu

Senyawa C-₁₅ bisiklik suskueterpen disebut juga *drimane*. Driman berasal dari reduksi drimanol yang diturunkan dari mikrobial dan terbentuk dari minyak bumi, Bisiklik suskueterpen pada *drimane* ada didalam sedimen dan minyak mentah yang berasal dari mikroba (Alexander, 1983), sedangkan keberadaan senyawa C-₁₆ bisiklik seskueterpen menandakan bahwa minyak mentah pulau Bunyu telah mengalami degradasi mikroba hopanoid dalam batuan sumber selama diagenesis sehingga terbentuk fungsionalisasi senyawa bisiklik, terjadi penataan ulang (*rearrangement*) sehingga membentuk *drimane*. Sebaran senyawa *drimane* ini menginformasikan kontribusi tumbuhan tingkat tinggi pada pembentukkan bahan organik (Wang dan Simoneit, 1995). Hal ini juga didukung pada penelitian oleh alexander dkk (1984) melaporkan bahwa sebaran senyawa *drimane* berasal dari senyawa prekursor berupa drimenol yang diikuti dengan hidrogenesis ikatan

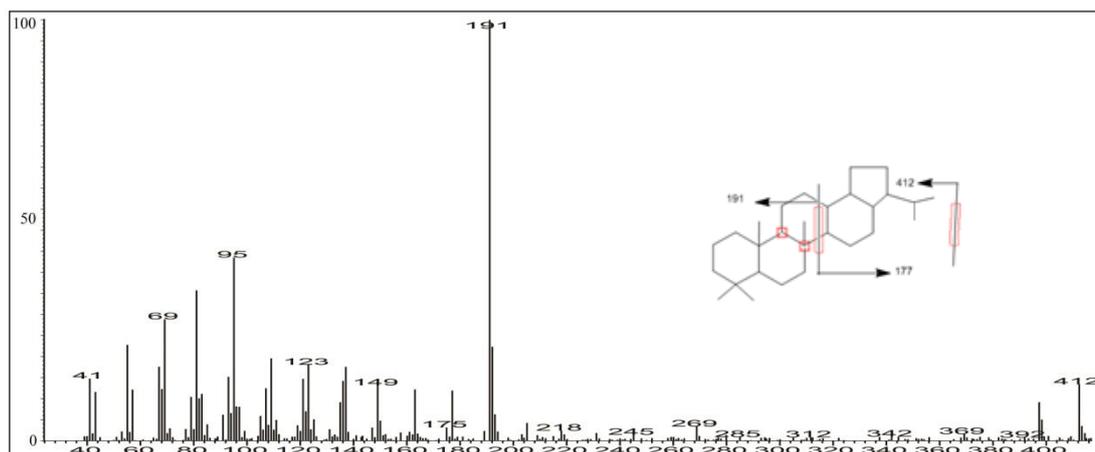
rangkap, sehingga membentuk senyawa *drimane*. Maka hasil senyawa *drimane* dan turunannya diperoleh dugaan bahwa biomarka *drimane* mengindikasikan masukan bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi dari wilayah daratan (*terrestrial*) pada pembentukan bahan organik minyak mentah Bunyu.

4.8.7. Biomarka Senyawa Hopanoid

Berdasarkan data kromatogram identifikasi senyawa hopanoid pada minyak mentah (*crude oils*), pulau Bunyu, Kalimantan Utara dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 191. Hasil biomarka hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik menggunakan KG-SM diperoleh fragmentogram dapat dilihat pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20. Kromatogram m/z 191 senyawa hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperature program 40°C (ditahan 2 menit), $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ dengan laju $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ditahan selama 10 menit



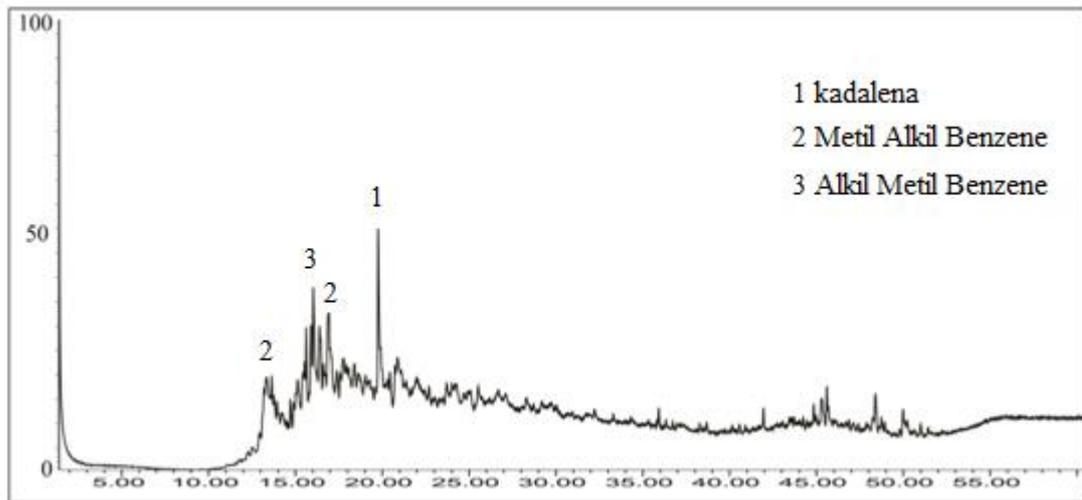
Gambar 4.21. Spektrum massa hopan C₃₀ fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara.

Identifikasi senyawa pada gambar 4.10 (puncak ke-1) menunjukkan fragment ion m/z 109, 191 (puncak dasar), dan ion molekuler (M^+) 398. Berdasarkan hasil analisa frgment tersebut, diduga bahwa senyawa ini merupakan senyawa hopanoid C₂₉ sebagai norhopane. Keberadaan fragment ion m/z 218 mengindikasikan adanya ikatan rangkap dalam pemutusan fragment ion tersebut sehingga dapat diduga bahwa senyawa merupakan senyawa hopanoid C₃₀ sebagai neohop13(18)-ena.

Senyawa hopanoid merupakan kelompok senyawa biomarka yang terdapat dalam sediment (Rohmer dkk, 1984). Senyawa hopanoid umumnya berasal dari bakteri karena kemampuannya menghasilkan hopanoid kompleks dengan rantai karbon C₃₅ yang bisa diubah menjadi hopane sederhana seperti yang terdapat dalam sedimen atau minyak bumi (Putra dan Burhan, 2000, Rohmer dkk, 1984). Selain berasal dari bakteri, senyawa hopanoid juga ditemukan pada algae, jamur, lumut dan beberapa jenis tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985).

4.9. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Aromatik minyak mentah pulau Bunyu Tarakan, Kalimantan Utara

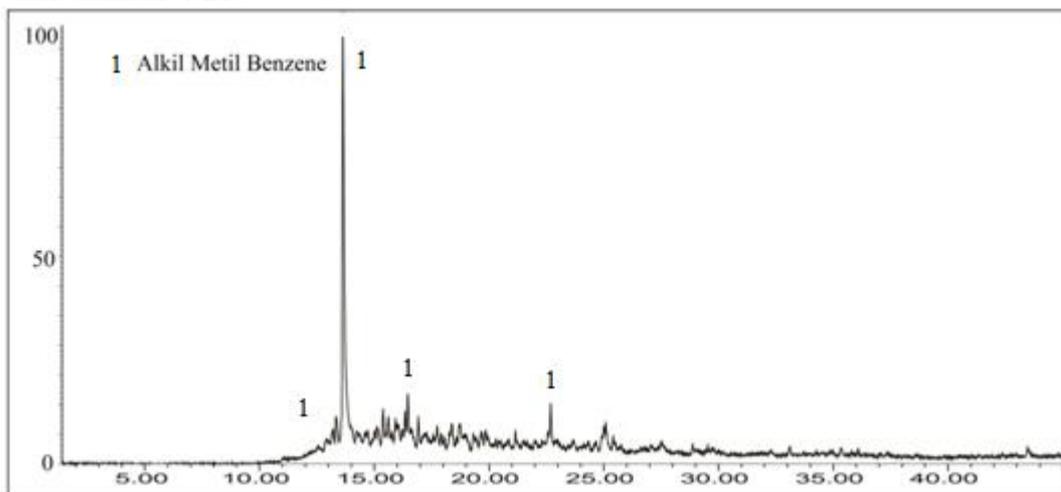
Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi aromatik minyak mentah pulau Bunyu, ditunjukkan oleh kromatogram yang tertera pada Gambar 4.16 berikut:



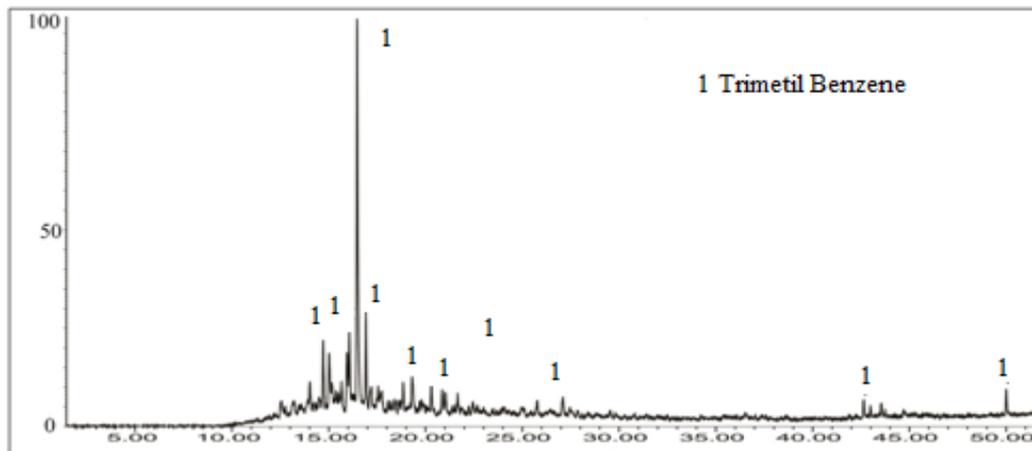
Gambar 4.22. Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

Senyawa Alkil Benzena dan Turunannya

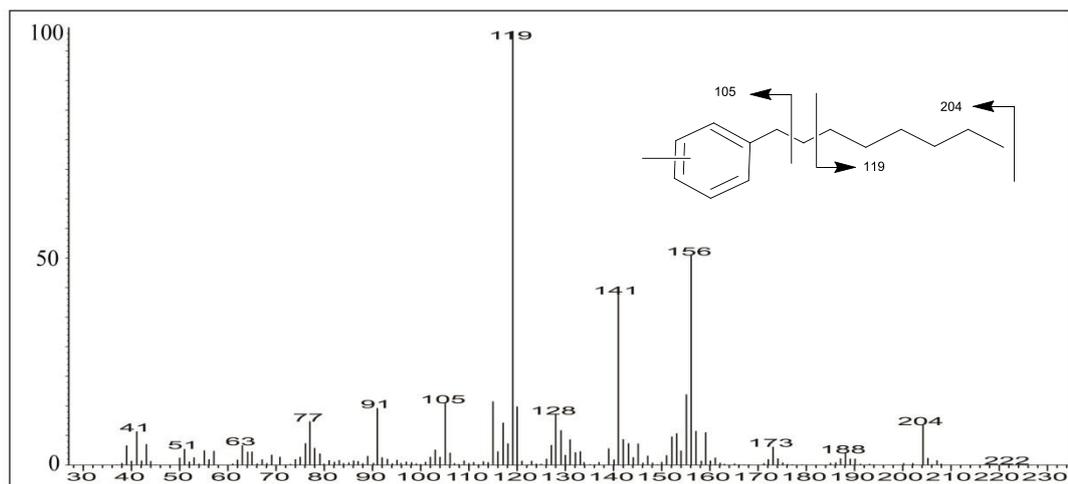
Keberadaan senyawa aromatik alkil benzena dan turunannya pada fraksi aromatik diidentifikasi berbeda-beda berdasarkan fragmentogram m/z 105 (alkil metil benzena), m/z 119 (dimetil alkil benzena) dan m/z 133 (trimetil alkil benzena). Perbedaan fragmentogram alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara terletak pada jumlah metil yang tersubsitusi dalam benzena ditunjukkan pada Gambar 4.20 dan Gambar 4.21.



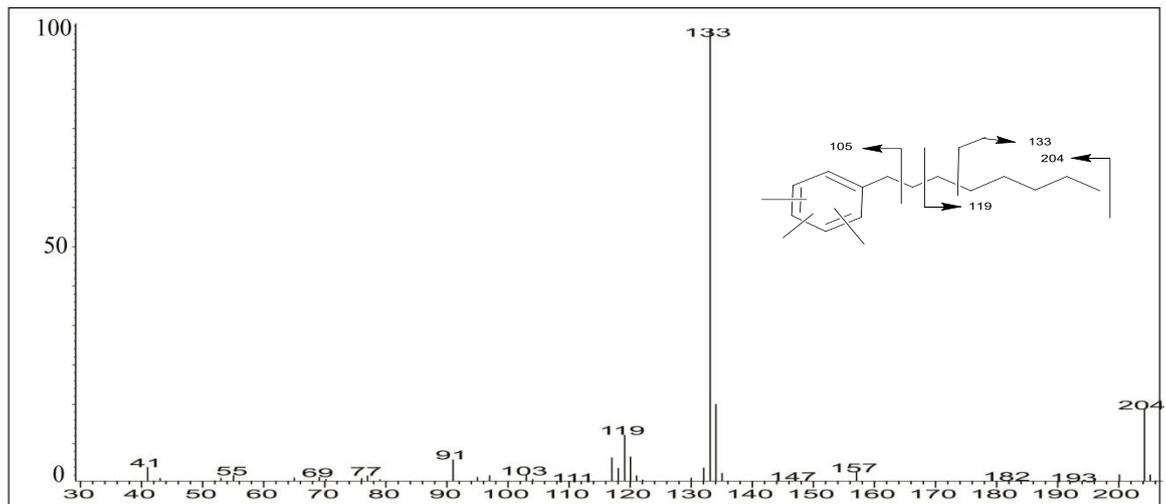
Gambar 4.20 Fragmentogram m/z 119 senyawa aromatik alkil metil benzena hidrokarbon aromatik minyak mentah Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ dengan laju $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.21. Fragmentogram m/z 133 senyawa aromatik trimetil benzena hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$), $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$ dengan laju $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ditahan selama 10 menit.



Gambar 4.22. Spektrum massa alkil metil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Bunyu, Kalimantan Utara.



Gambar 4.23. Spektrum massa Trimetil alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

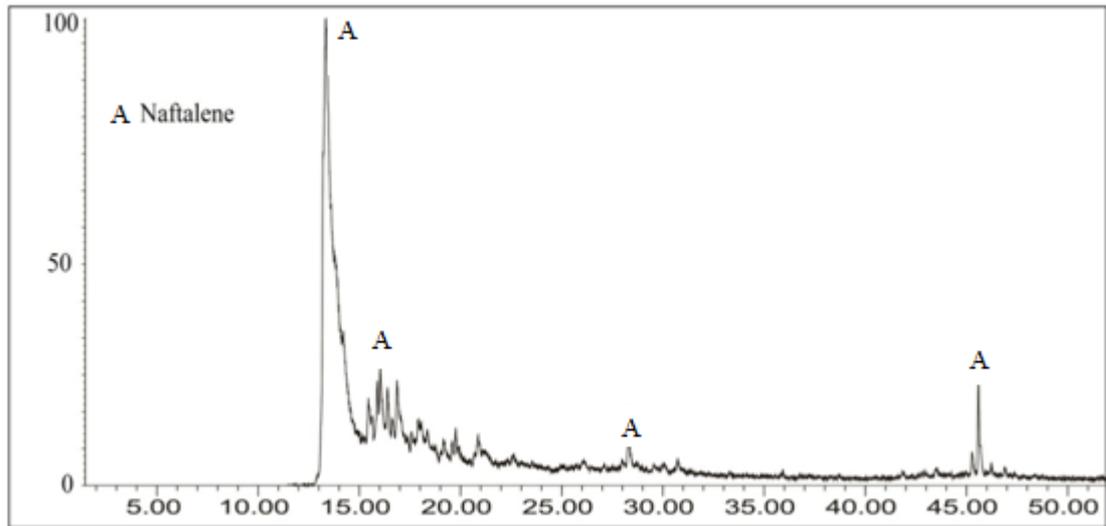
Puncak pada masing-masing fragmentogram berdasarkan spektrum massanya ditunjukkan pada Gambar 4.22 dan Gambar 4.23. Hasil interpretasi masing-masing spektrum massa menunjukkan puncak dasar yang berbeda-beda akibat perbedaan jumlah metil yang tersubstitusi pada senyawa alkil benzena. Secara berturut-turut, puncak dasar yang ditunjukkan pada Gambar 4.20, dan Gambar 4.21 yakni pada m/z 105 (metil alkil benzena), 119 (dimetil alkil benzena) dan 133 (trimetil alkil benzena). Keberadaan senyawa benzena ini terlihat dari ion molekuler m/z 204 (Gambar 4.27), m/z 204 (Gambar 4.22) dan m/z 204 (Gambar 4.23) yang menunjukkan adanya 4 derajat ketidakjenuhan yang tersusun dari 1 senyawa benzena yang memiliki 3 ikatan rangkap, maka diindikasikan terdapat 1 cincin benzena yang sesuai dengan karakteristik tersebut. Terdeteksinya fragmen ion m/z 105 menunjukkan terlepasnya fragmen ion $C_9H_9^+$, sebagai indikasi senyawa alkil benzena dan turunannya. Hasil eksploitasi spektrum massa Gambar 4.22 dan Gambar 4.23 diperoleh fragmen ion m/z 105, 119, 133 dan 147 menunjukkan pola penambahan fragmen ion CH_2^+ secara konstan, hal ini menggambarkan rantai alkil. Disinyalir bahwa spektrum massa Gambar 4.22 ialah senyawa alkil metil benzena $C_{15}H_{24}$ (1-metil-4-oktilbenzena) pada senyawa, sedangkan pada spektrum massa Gambar 4.23 adalah senyawa dimetil alkil benzena (5-heptil-1,2-trimetilbenzena) pada senyawa dan untuk spektrum massa

Gambar 4.23 adalah senyawa trimetil alkil benzena (5-heksil-1,2,3-trimetilbenzena).

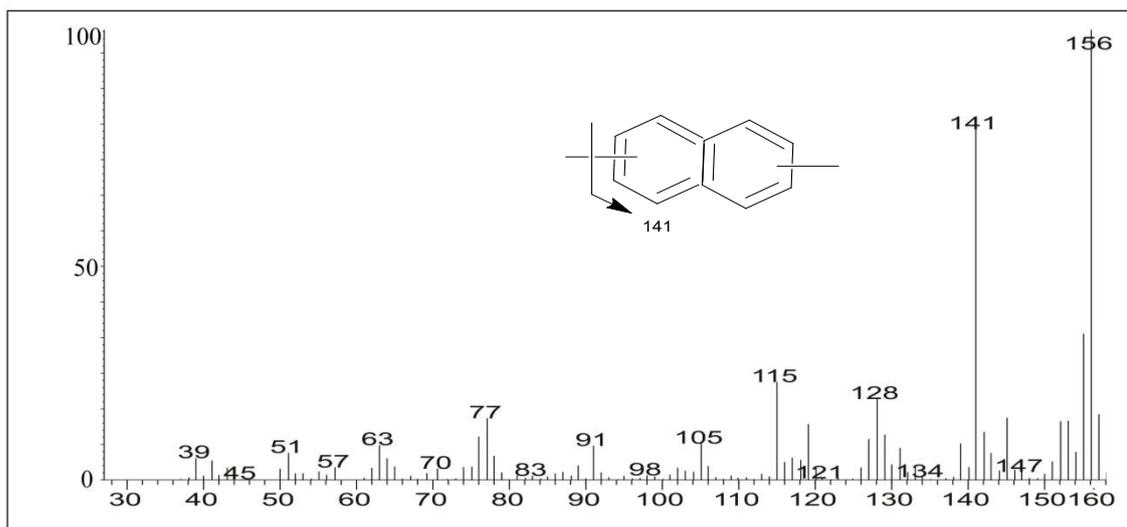
Biomarka alkil benzena telah diteliti oleh Zegouah, (1999) yang melaporkan adanya kontribusi bahan organik berasal dari turunan *pegiastur* algal. Distribusi senyawa hidrokarbon aromatik ini indikasi sebagai hasil pirilosis kemungkinan merupakan turunan asli dari fenilalanin yang merupakan bahan penyusun protein. Untuk kelimpahan senyawa trimetil alkil benzena merupakan petunjuk minyak bumi terbentuk dari senyawa diaromatik spesifik karotenoid *Chlorobiaceae* dari hasil penataan ulang, siklisasi, dan degradasi produk dari bakteri belerang fototropik, dimana bakteri ini hidup dalam zona fotik dan lingkungan perolehan oksik-anoksik. Selain itu, bakteri ini dapat berkembang biak pada lingkungan dengan salinitas normal. Distribusi senyawa tetrametil benzena dalam sampel minyak bumi menginformasikan terjadinya perembesan air dari kandungan sulfat dari zona fotik selama proses deposit dari minyak bumi yang memungkinkan pertumbuhan dari bakteri *Chlorobiaceae* (Sun dkk, 2003). Hasil kajian dan identifikasi biomarka alkil benzena maka diperkirakan terdapat masukan dari bakteri *Chlorobiaceae* pada pembentukan bahan organik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

Senyawa Turunan Naftalena

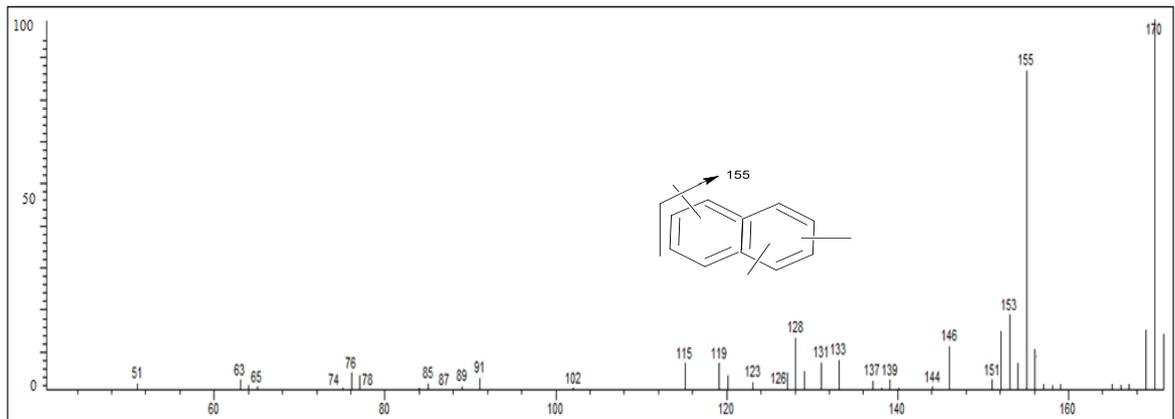
Kehadiran turunan senyawa naftalena dan pada fraksi aromatik diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 156 dan m/z 170 yang ditunjukkan pada Gambar 4.24.



Gambar 4.24. Fragmentogram senyawa turunan naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit



Gambar 4.25. Spektrum massa dimetil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.



Gambar 4.26 Spektrum massa trimetil naftalena fraksi hidrokarbon

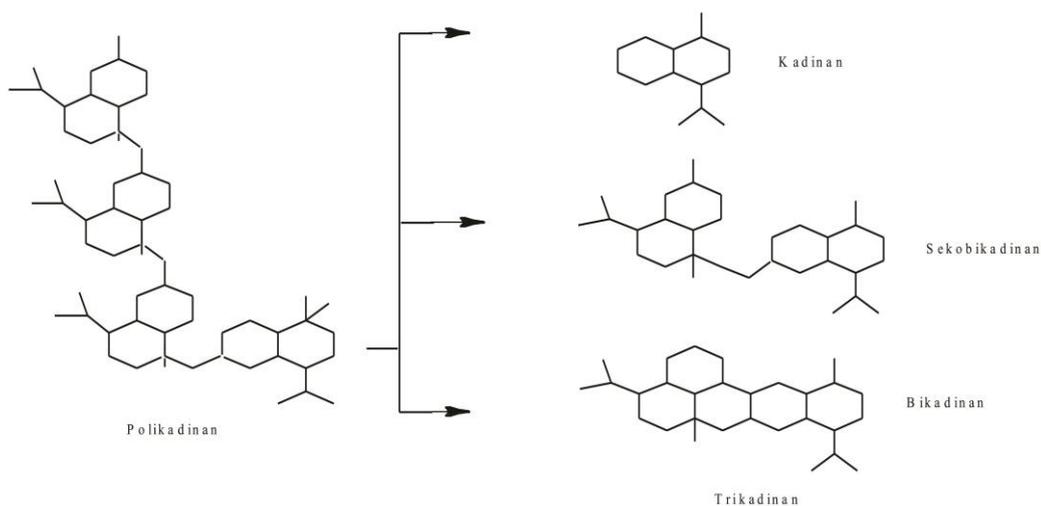
aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara

Puncak-puncak fragmentogram dieksploitasi spektrum massanya dan hasil interpretasi berdasarkan m/z 156 dan m/z 170 yang tertera pada Gambar 4.25. Hasil elusidasi struktur spektrum masa terdeteksi ion molekuler m/z 156 (Gambar 4.25), dan m/z 170 (Gambar 4.24) menandakan memiliki derajat ketidakjenuhan 8 yang indikasinya tersusun dari 5 ikatan rangkap dan ada 2 siklik. Hal ini sesuai dengan karakterisasi senyawa naftalena dan turunannya yang tersusun atas 2 cincin benzena. Gambar 4.25 dan Gambar 4.26 menunjukkan spektra massa yang menghasilkan fragment ion m/z 141 (puncak dasar dan ion molekuler) dan terdeteksinya fragment ion m/z 156, terlihat pengurangan 15 satuan ini mengindikasikan terlepasnya fragment CH_3^+ , hal ini sebagai petunjuk adanya gugus metil. Hasil identifikasi pada Gambar 4.25, maka diduga senyawa tersebut merupakan senyawa dimetil naftalena. Untuk spektra massa Gambar 4.25 menghasilkan fragment ion m/z 155, sebagai indikasi terlepasnya fragment CH_3^+ , serta terdeteksinya fragment ion m/z 170 (puncak dasar dan ion molekuler). Hasil identifikasi spektra massa Gambar 4.26, diduga senyawa tersebut adalah senyawa trimetil naftalena. Eksploitasi spektrum massa juga dilakukan pada puncak fragmentogram Gambar 4.25 lainnya, sehingga diperoleh hasil sebaran senyawa naftalena dan turunannya, antara lain: 2 isomer dimetil naftalena.

Keberadaan senyawa naftalena dan turunannya memberikan informasi asal usul bahan organik dan indikator kematangan sampel geologi. Petunjuk kematangan tersebut diperlihatkan Gambar 4.26, dimana pola sebaran senyawa

trimetil naftalena dapat menunjukkan kematangan sampel geologi (Arsen, 1999). Asal usul bahan organik biomarka senyawa naftalena ini terlihat pada penelitian (Widodo dkk, 2009) melaporkan bahwa naftalena dan turunannya berasal dari hasil depolimerisasi senyawa polikadina yang terkandung di dalam resin damar *dipterocarpaceae family angiospermae*. Hal ini dibuktikan senyawa naftalena sebagai hasil *cracking* senyawa kadinan yang merupakan produk utama dari polikadinnan pada tahap katagenesis. Pada tahap tersebut terjadi proses depolimerisasi dan aromatisasi polikadinnan karena panas dan temperatur tinggi (Radkedkk, 1994).

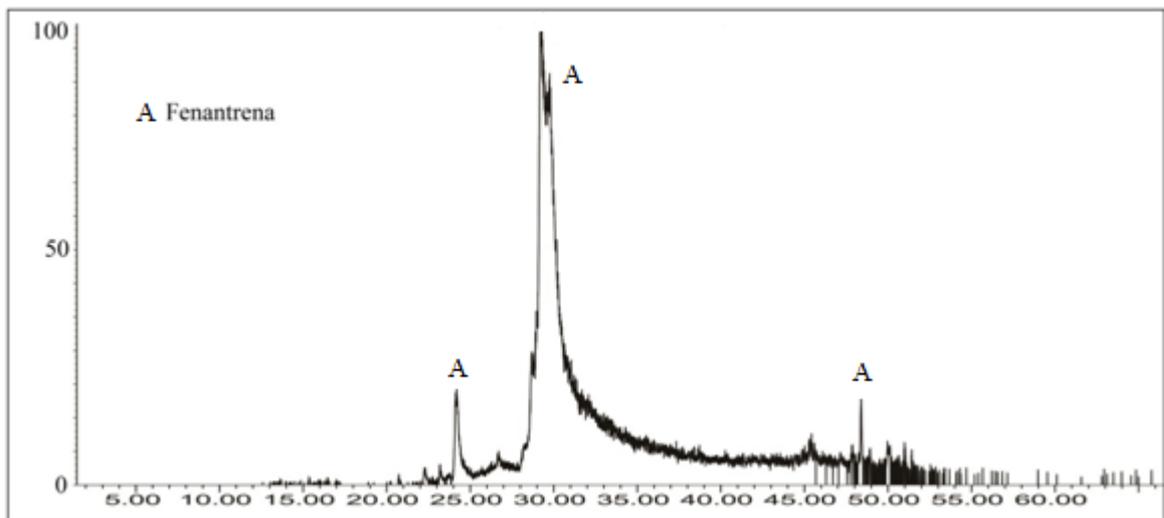
Berdasarkan proses terbentuknya biomarka naftalena dari hasil depolimerisasi resin damar, maka diperoleh gambaran bahwa pembentukan minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terdapat masukan bahan organik dari keluarga *angiospermae Dipterocarpaceae* pada zaman Miosen. Hal ini diperkuat kajian dan identifikasi sebaran biomarka antara lain : bikadinna dan eudesmana yang menginformasikan terdapat kontribusi pembentukan bahan organik berasal dari tanaman *Dipterocarpaceae* sehingga mempertegas adanya dominasi kontribusi bahan organik dari wilayah darat (*terrestrial*). Informasi lain yang diperoleh dari sebaran trimetil naftalena pada sampel memiliki pola yang serupa (pada Gambar 4.27) yang mengindikasikan minyak mentah pulau Bunyu Tarakan dalam kondisi matang. Tahap pembentukan minyak diperkirakan pada zaman Miosen.



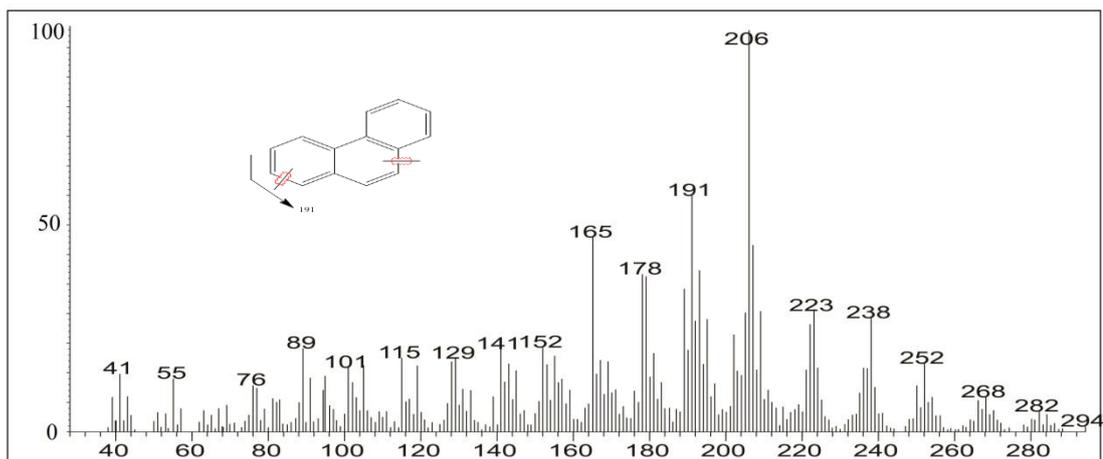
Gambar 4.27 Depolimerisasi Polikadinan (Arsen, 1990).

Senyawa Turunan Fenantrena

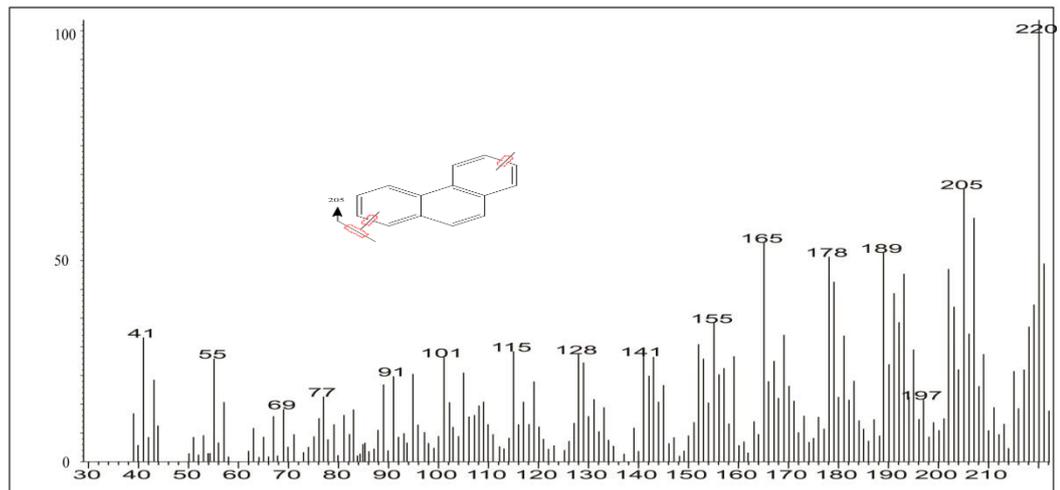
Berdasarkan data biomarka senyawa hidrokarbon aromatik senyawa fenantrena dan turunannya dengan mengelusidasi fragmentogram, m/z 206 dan m/z 220. Fragmentogram tersebut diekstraksi dari kromatogram total dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.28.



Gambar 4.28 Fragmentogram senyawa turunan fenantrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40⁰C (ditahan 2 menit), 40-100⁰C (10⁰C/ menit), 100-290⁰C dengan laju 4⁰C/menit ditahan selama 10 menit



Gambar 4.29. Spektrum massa dimetil fenantrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara



Gambar 4.30. Spektrum massa trimetil fenantrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

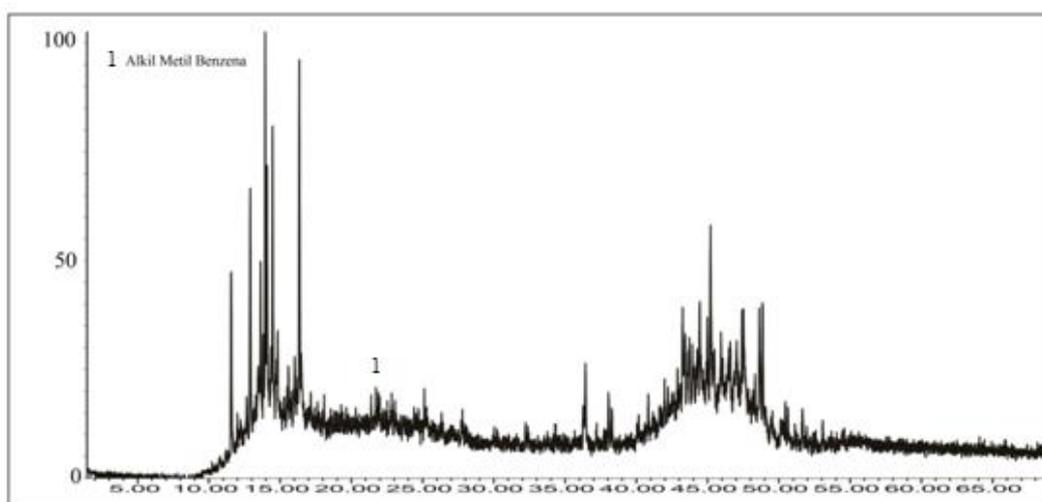
Puncak-puncak fragmentogram Gambar 4.28 dieksploitasi spektrum massanya dan interpretasinya tertera pada Gambar 4.29 dan Gambar 4.30. Kedua spektra massa tersebut dielusidasi dan terdeteksi nilai ion molekuler m/z 206 (Gambar 4.29), m/z dan m/z 220 (Gambar 4.30) yang menunjukkan derajat ketidakjenuhan sebesar 10, mengindikasikan terdapat 3 siklik dan 7 ikatan rangkap. Hal ini sesuai dengan karakteristik senyawa fenantrena yang tersusun dari 3 cincin benzena.

Karakteristik senyawa fenantrena dan turunan ini ditunjukkan spektrum massa Gambar 4.34 dan teridentifikasinya puncak dasar dan ion molekuler m/z 206 merupakan karakteristik fragmentasi untuk senyawa dimetil fenantren. Distribusi sebaran hidrokarbon aromatik teralkilasi, contohnya fenantrena merupakan sumber umum yang terdapat dalam minyak bumi dan sediment, selain itu rasio isomer metil fenantrena memberikan informasi mengenai kematangan termal pada batuan sumber (*source rock*) (Eglinton dkk, 2006). Pada isomer tertentu pada senyawa DMP dan TMP dapat dihubungkan dengan asal usul bahan organik, hal ini diperlihatkan dengan keberadaan senyawa 2,6-DMP mengindikasikan adanya masukan bahan organik dari wilayah *terrestrial*, hal ini menandakan masuknya tanaman darat (Budzinski dkk, 1995).

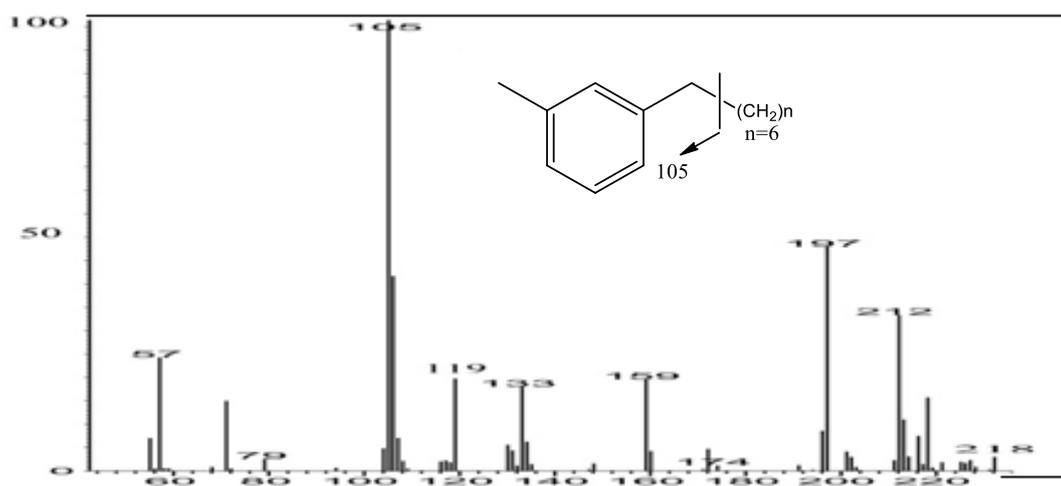
Pada penelitian oleh Widodo dkk., (2009) yang melaporkan senyawa fenantrena dan turunannya seperti retena merupakan produk diagenesis dan tanaman konifer *family Gymnospermae*. Tahap pembentukannya dilaporkan oleh Simoneit dkk (1986), dimana keberadaan senyawa fenantrena dan turunannya berasal dari asam abitat yang mengalami aromatisasi. Selain itu juga dapat berasal

dari isomer asam abietat, yakni asam pimarat. Keberadaan senyawa fenantrena ini memberikan gambaran bahwa vegetasi tanaman *conifer* yang hidup di zaman Miosen (Widodo dkk., 2009).

4.9.5. Senyawa Biomarka Alkil Benzena dan Senyawa Kadalena



Gambar 4.31. Fragmentogram m/z 91 fraksi Hidrokarbon aromatik minyak mentah sumur pulau Bunyu, Tarakan, Kalimantan Utara.

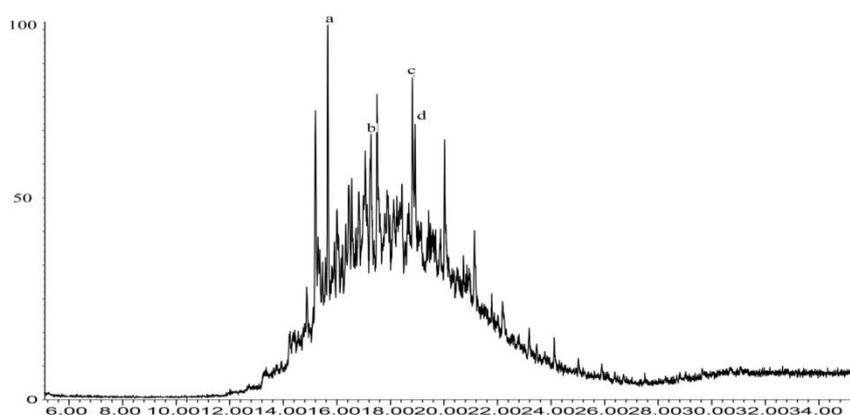


Gambar 4.32. Spektra massa puncak m/z 105

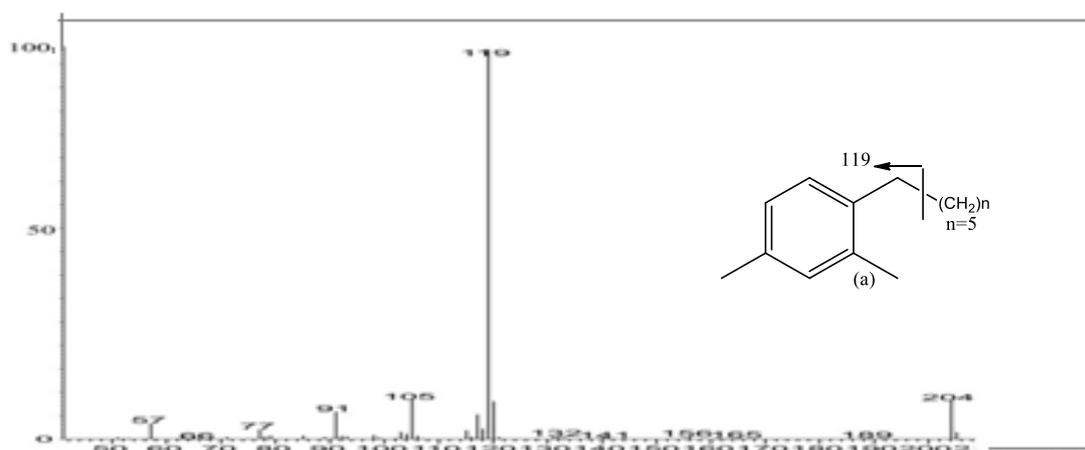
Teridentifikasi fragment ion m/z 105 menunjukkan terlepasnya fragmen ion C_9H_9 , sebagai indikasi adanya senyawa alkil benzena dan turunannya. Dari spektrum massa diperoleh fragment ion m/z 105, 119, 133 menunjukkan

pola penambahan fragment ion CH_2 secara konstan, hal ini menggambarkan alkil. Diketahui bahwa spektrum massa pada gambar 4.33 adalah senyawa metil benzena.

Biomarka alkil benzena telah diteliti oleh Zagouah, (1999) berdasarkan hasil dilaporkan bahwa kontribusi bahan organik berasal dari turunan *Pediastur Algaeana*. Distribusi senyawa hidrokarbon aromatik ini diindikasikan sebagai hasil pirolisis kemungkinan merupakan turunan asli dari fenilalanin yang merupakan bahan penyusun protein.



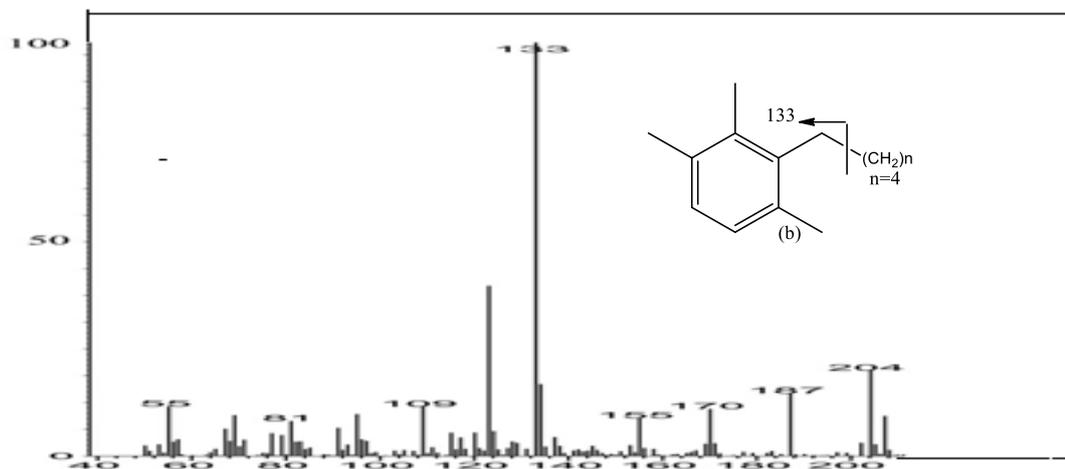
Gambar 4.34. Fragmentogram m/z 91 fraksi Hidrokarbon aromatik minyak mentah sumur pulau Bunyu, Kalimantan Utara.



Gambar 4.35. Spektra massa puncak a

Fragment ion m/z 57, 91, 105, 119 (puncak dasar) merupakan fragment ion khas untuk senyawa 2,4-dimetil-alkilbenzena. Dengan ditemukannya fragment ion dengan puncak m/z nya adalah 119 menunjukkan adanya senyawa 2,4-dimetil-

alkilbenzena pada minyak mentah sumur Bunyu yang berasal dari *plastoquinone* yang umumnya dapat ditemukan pada alga dan *cyanobactery* dan keduanya ini dapat melakukan reduksi dalam kondisi anoksik, sehingga menghasilkan 2,4-dimetil-alkilbenzena selama proses pirolisis (Pedantchouk dkk, 2004).



Gambar 4.36. Spektra massa puncak b

Spektrum massa pada fragmentogram gambar 4.36 menghasilkan fragment puncak m/z 133. Spektrum massa dengan puncak m/z 133 ini merupakan fragmentasi yang spesifik untuk senyawa 1,2,4,5-tetrametilbenzena, sehingga dapat disimpulkan bahwa pada minyak pulau Bunyu ini terdapat senyawa 1,2,4,5-tetrametilbenzena. Oleh karena ditemukannya senyawa 1,2,4,5-tetrametilbenzena mengindikasikan bahwa senyawa organik dalam minyak mentah berasal dari senyawa karotenoid diaromatik bakteri hijau belerang fotosintesis anaerob (*Chlorobiace*) (Sun., dkk, 2003). Didukung oleh pernyataan Sun., dkk (2003) trimetil alkil benzene terbentuk dari senyawa diaromatik spesifik karotenoid *Chlorobiaceae* dari hasil penataan ulang, siklisasi dan degradasi produk dari bakteri belerang fototropik, dimana bakteri ini hidup dalam zona fotik dan lingkungan peralihan oksik-anoksik.

Selain itu bakteri ini dapat berkembang biak pada lingkungan dengan salinitas normal. Distribusi senyawa tetrametil benzena dalam sampel minyak bumi menginformasikan terjadinya perembesan air dengan kandungan sulfat dari zona fotik selama proses deposit dari minyak bumi yang memungkinkan pertumbuhan dari bakteri *Chlorobiaceae*.

Berdasarkan hasil data kromatogram dan fragmentogram, keberadaan distribusi senyawa *n*-alkana dan perbandingan pristan (*phrystane*) dan fitan (*phytane*) yang digunakan untuk korelasi batuan sumber minyak, dimana perbandingan ini dipengaruhi oleh sifat alamiah kerogen dan kestabilan proses pembentukan kerogen dan tingkat kematangan minyak mentah. Perbandingan pristin dan fitan digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan yang dipengaruhi oleh kematangan termal dan berdasarkan data hasil kromatogram dan fragmentogram yang menunjukkan kisaran rantai karbon secara spesifik C₁₅-C₃₇, sampel minyak dengan perbandingan pristan dan fitan <1 (1.25) merupakan kondisi lingkungan an-oksik dan berasal dari tanaman tingkat tinggi / tanaman wilayah darat (*terrestrial plant*), dengan tingkat kematangan cukup tinggi atau matang.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil karakterisasi minyak mentah (*crude oils*) pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara melalui analisa senyawa biomarka dapat disimpulkan bahwa minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara berpotensi sebagai sumber bahan bakar hidrokarbon, hal ini ditandai oleh senyawa biomarka yang terkandung di dalamnya, antara lain yaitu n-alkana (C₁₄-C₃₇), alkana bercabang (pristan dan fitan), hopanoid dan bikadinna. Berdasarkan kromatogram dan fragmentogram hasil Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) didapatkan data total kromatogram senyawa alifatik dan aromatik, pada fraksi aromatik meliputi beberapa kelompok jenis senyawa alkil benzena, senyawa seskuiterpenoid, senyawa sesterterpenoid, senyawa triterpenoid dan senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik.

Berdasarkan kandungan senyawa biomarka yang teridentifikasi dalam minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan, Kalimantan Utara memberikan informasi tentang masukan bahan organik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara berasal dari kontribusi tanaman tingkat tinggi *angyospermae* dan *gymnospermae*. Hal ini ditunjukkan oleh adanya senyawa n-alkana (C₁₄-C₃₇), seskuiterpenoid, alkil benzena, triterpenoid, senyawa n-metil ester, bicadinnan, hopane serta beberapa turunan senyawa keton dan alkohol yang terkandung dalam minyak mentah pulau Bunyu. Minyak mentah pulau Bunyu memiliki tingkat kematangan yang tinggi yang ditunjukkan oleh adanya senyawa n-alkana C₁₄-C₃₇ yang didominasi oleh rantai karbon genap. Keberadaan senyawa hopane juga menunjukkan bahwa adanya bakteri sebagai masukan sumber bahan organik pada minyak mentah pulau Bunyu. Minyak mentah pulau Bunyu merupakan minyak mentah yang terbentuk pada zaman *miosen* dalam lingkungan pengendapan yang berada pada kondisi oksik, dimana pada kondisi oksik dapat

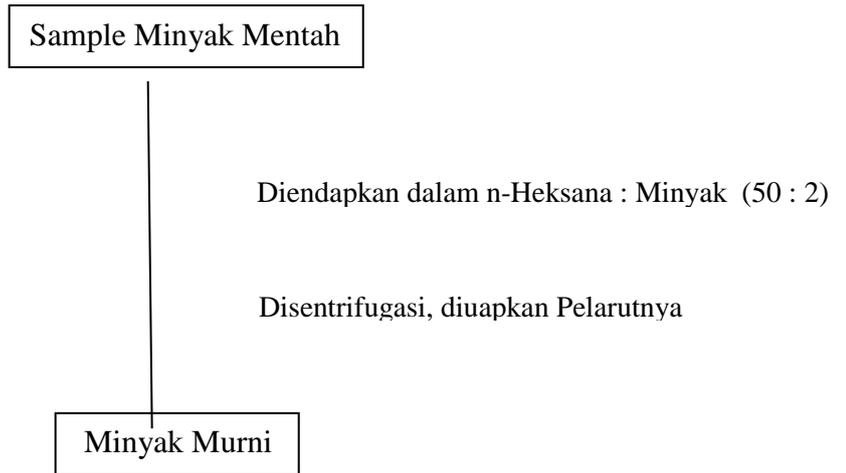
mendukung tumbuhnya bakteri penghasil senyawa hopanoid. Lingkungan pengendapan yang bersifat oksik juga dapat mengakibatkan proses pematangan minyak mentah menjadi terhambat sehingga kematangan minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara menjadi sangat lama.

5.2. SARAN

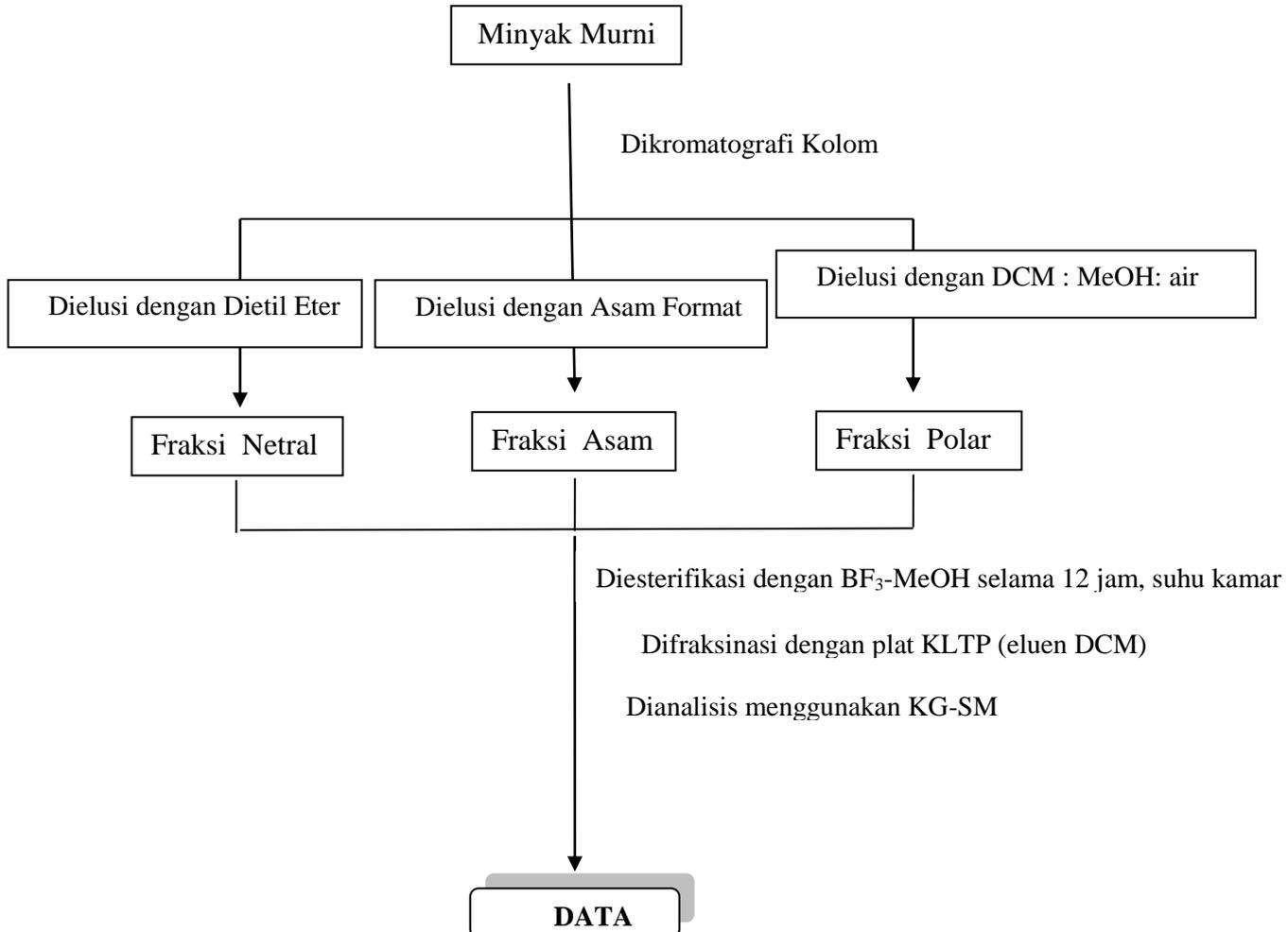
Berdasarkan analisa karakteristik minyak mentah pulau Bunyu, Kalimantan Utara menunjukkan tingkat kematangan (*maturity*) minyak mentah yang cenderung relatif tinggi, yang terbentuk pada zaman *miosen* dan berasal dari tanaman tingkat tinggi *Angiospermae*, oleh karena itu disarankan untuk melakukan penelitian pemilihan metode pengolahan yang tepat agar pemanfaatan minyak mentah sebagai sumber bahan bakar hidrokarbon cair sesuai dengan karakteristik minyak mentah pulau Bunyu, Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara.

DAFTAR LAMPIRAN

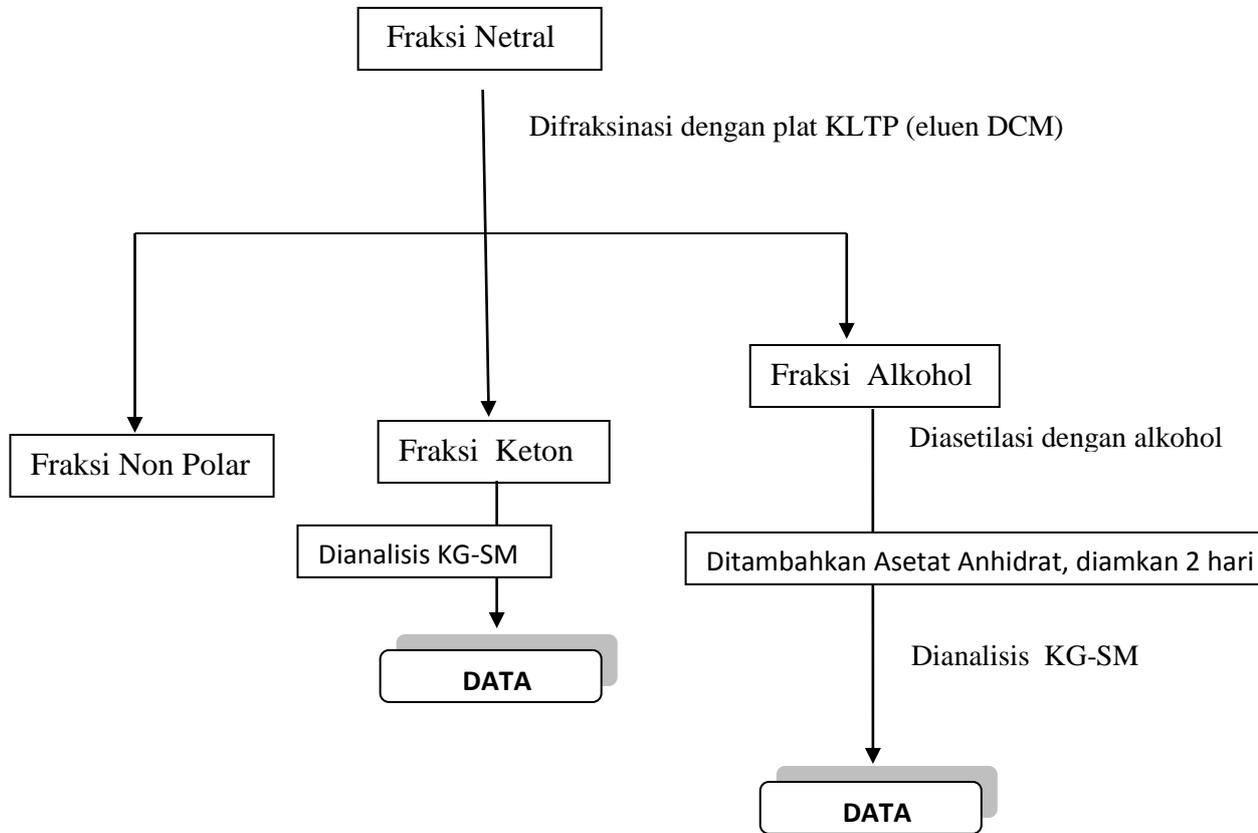
1. Preparasi Sample Minyak Mentah



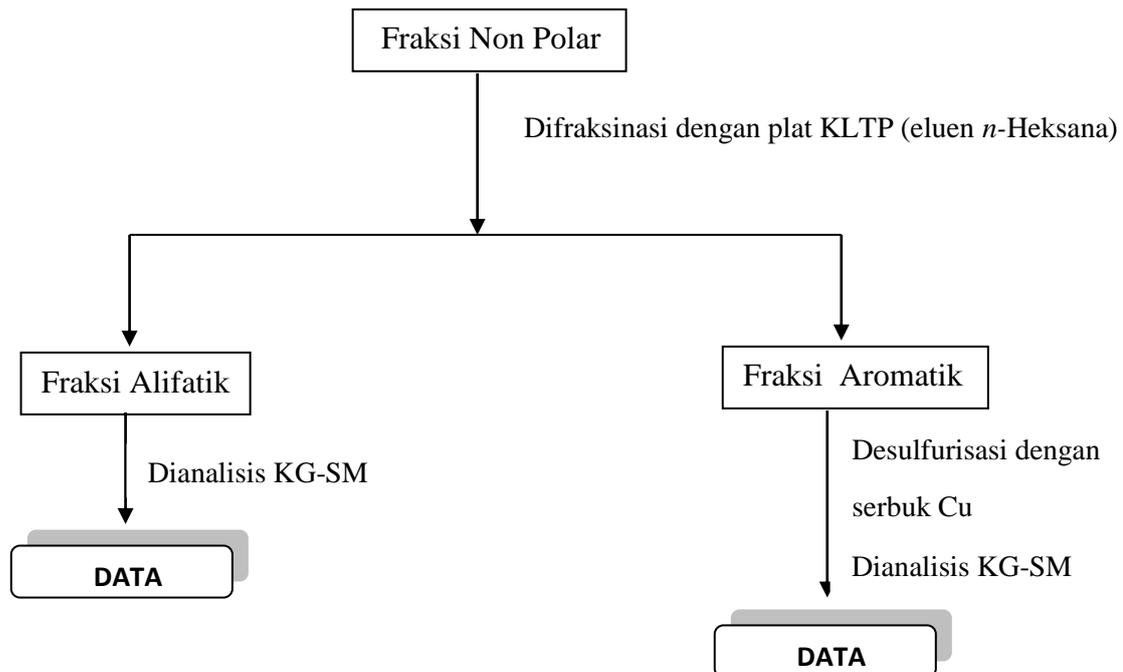
2. Pemisahan dengan Metode Kromatografi Kolom



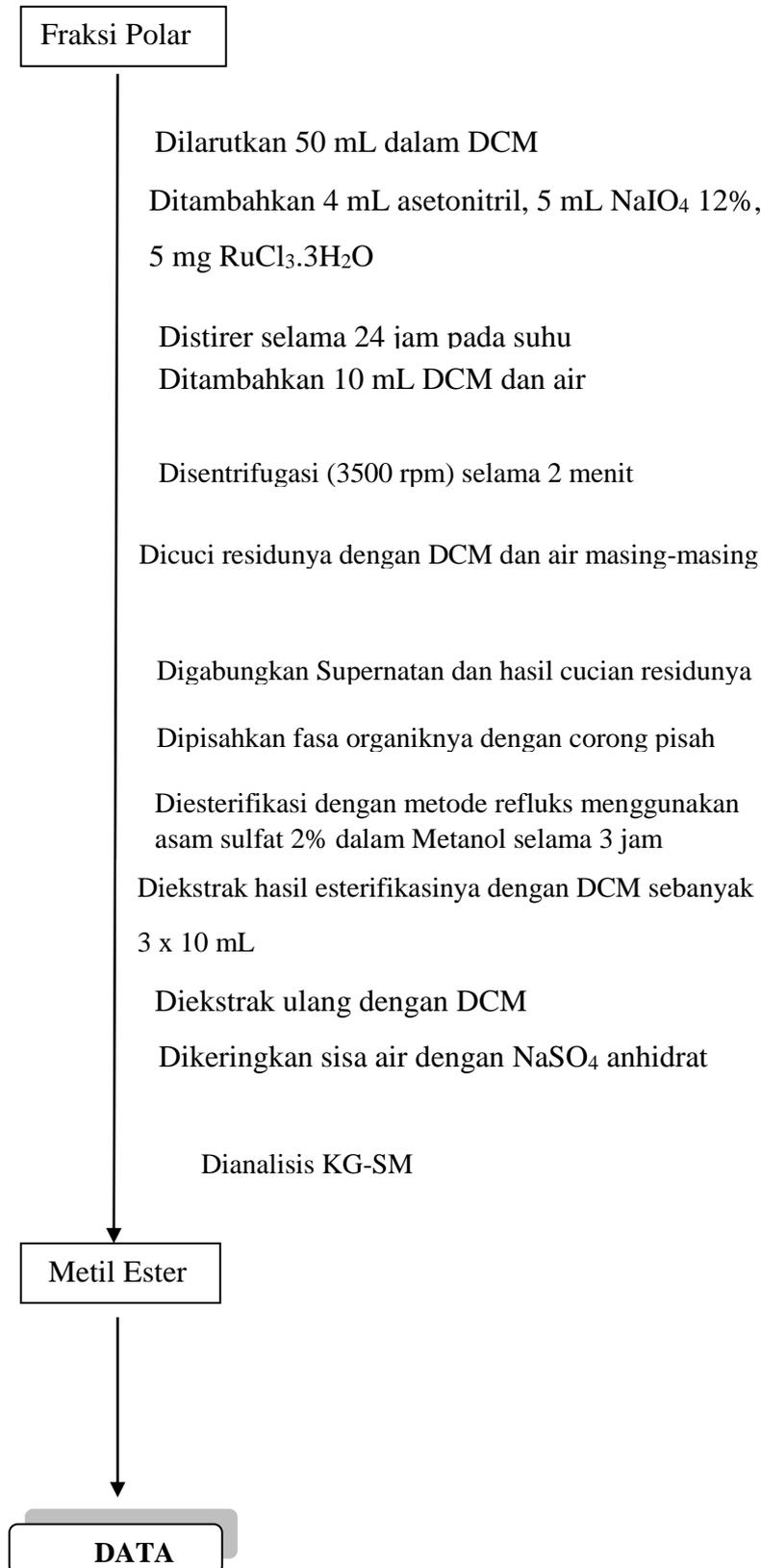
3. Pemisahan Fraksi Netral



4. Pemisahan Fraksi Non Polar.



5. Degradasi Polar



DAFTAR PUSTAKA

- Alexander, R., Kralert, P.G. dan Kagi, R.I. (1992), "Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Esters in Sediments", *Org. Geochem*, Vol. 19, hal. 133-140.
- Bakar, N.A., Tay, K.S., Omar, N.Y.M.J., Abas, M.R.B. dan Simoneit, B.R.T. (2011), "The Geochemistry of Aliphatic and Polar Organic Tracers in Sediments from Lake Bera, Malaysia", *Applied Geochemistry*, Vol. 26, hal. 1433-1445.
- Bates, A.L. dan Hatcher, P.G. (1989), "Solid-state ^{13}C NMR Studies of a Large Fossil Gymnosperm from the Yallourn Open Cut, Latrobe Valley, Australia", *Org. Geochem*, Vol. 14, hal. 609-617.
- Belkin, H.E., Tewalt, S.J., Hower, J.C., Stucker, J.D. dan O'Keefe, J.M.K. (2009), "Geochemistry and Petrology of Selected Coal Samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia" *International Journal of Coal Geology*, 77, hal. 260-268.
- Bourbonniere, R.A. dan Meyers, P.A. (1996), "Sedimentary Geolipid Records of Historical Changes in the Watersheds and Productivities of Lake Ontario and Erie", *Limnol. Oceanography*, Vol. 41, No. 2, hal. 352-359.
- Bray, E.E. dan Evans, D. (1961), "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds", *Geochimicaet, Cosmochimica Acta*, Vol. 22, hal. 2-15.
- Brocks, J.J dan Summons R.E. (2014), "Sedimentary Hydrocarbon, Biomarker for Early Life", dalam *Treatise on Geochemistry 2nd Edition*. Davis, A.M., Holland, H.D dan Turiecian, K.K., Elsevier Ltd, hal. 61-94.
- Brooks, J.D dan Smith, J.W. (1969), "The Diagenesis of Plant Lipids during the Formation of Coal, Petroleum and Natural Gas-II. Coalification and the Formation of Oil and Gas in the Gippsl and Basin", *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, Vol. 33, hal. 1183-1194.
- Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P. dan Nissenbaum, A. (2002), "Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seeps: Origin of Organic Matter from Be'eri Sulfur Deposit, Israel", *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 23, hal. 4085-4101.
- Cranwell, P.A. (1977), "Organic Geochemistry of Cam Loch (Sutherland) Sedlments", *Chemical Geology*, Vol. 20, hal. 205-221.
- Czechowskia, F., Stolarskib, M. dan Simoneit, B.R.T. (2002), "Supercritical Fluid Extracts from Brown Coal Lithotypes and their Group

- Components-Molecular Composition of Non-Polar Compounds”, *Fuel*, Vol. 81, hal. 1933–1944.
- Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E. dan Connan, J. (1988), “Comparison of Torbanites of Various Origins and Evolutionary Stages. Bacterial Contribution to their Formation. Cause of the Lack of Botryococcane in Bitumens”, *Org. Geochem*, Vol. 12, No. 1, hal. 43-59.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. dan Eglinton, G. (1978), “Organic Geochemical of Palaeoenvironmental Conditions of Sedimentation”, *Nature*, Vol. 272, hal. 216-222.
- Disnar, J.R. dan Harouna, M. (1994), “Biological Origin of Tetracyclic Diterpanes, n-Alkanes and other Biomarkers Found in Lower Carboniferous Gondwana Coals (Niger)”, *Org. Geochem*, Vol. 21, No. 2, hal. 143-152.
- Dissanayake, C.B., Senaratne, A. dan Gunatilaka, A.A.L. (1982), “Organic Geochemical Studies of Muthurajawela Peat Deposit of Sri Lanka”, *Org Geochem*, Vol. 4, hal. 19-26.
- Dow, D.B. dan Sukamto, R. (1984), “Western Irian Jaya: the End-Product of Oblique Plate Convergence in the Late Tertiary”, *Tectonophysics*, 106, hal. 109-139.
- Fabiańska, M.J. dan Kurkiewicz, S. (2013), “Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons and Polar Compounds in the Neogene Lignites and Gangue Sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)”, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 107, hal. 24-44.
- Grimalt, J.O., Yrueala, I., Saiz-Jimenez, C., Toja, J., De Leeuw, J.W. dan Albaigés, J. (1991), “Sedimentary Lipid Biogeochemistry of an Hypereutrophic Alkaline Lagoon”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, hal. 2555-2577.
- Hase, A. dan Hites, R.A. (1976), “On the Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments: Biosynthesis by Anaerobic Bacteria”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, hal. 1141-1143.
- Hatcher, P.G., Wilson, M.A., Vassallo, A.M. dan Lerch, H.E. (1989), “Studies of Angiospermous Wood in Australian Brown Coal by Nuclear Magnetic Resonance and Analytical Pyrolysis: New Insights into the Early Coalification Process”, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 13, hal. 99-126.
- Hatcher, P.G. (1990), “Chemical Structural Models for Coalified Wood (Vitrinite) in Low Rank Coal”, *Org Geochem*, Vol. 16, No. 4-6, hal. 959-968.
- Hatcher, P.G., Faulon, J.L., Wenzel, K.A. dan Cody, G.D. (1992), “A Structural Model for Lignin-Derived Vitrinite from High-Volatile Bituminous Coal (Coalified Wood)”, *Energy & Fuels*, Vol. 6, hal. 813-820.
- Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P. dan Studier, M.H. (1978), “Trapped Organic Compounds and Aromatic Units in Coals”, *Fuel*, Vol. 57, hal. 541-548.

- Huda, M. (2014), *Teknologi Pengolahan dan Pemanfaatan Batubara*, <http://www.tekmira.esdm.go.id/newtek2/index.php/component/content/article/111bacup-cat/4-litbang-teknologi-pengolahan-dan-pemanfaatan-batubara.html>.
- Jiang, Z.S. dan Fowler, M.G. (1986), "Carotenoid-Derived Alkanes in Oils from Northwestern China", *Org. Geochem*, Vol. 10, hal. 831-839.
- Kenig, F., Damsté, J.S.S., Kock-van dalen, A.C., Rijpstra, W.I.C., Huc, A.Y. dan De Leeuw, J.W. (1995), "Occurrence and Origin of Mono-, Di-, and Trimethylalkanes in Modern and Holocene Cyanobacterial Mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 14, hal. 2999-3015.
- Ketola, M., Luomala, E., Pihlaja, K. dan Nyrönen, T. (1987), "Composition of Long-Chain Fatty Compounds and Sterols of Milled Peat Samples from Finnish Peatlands", *Fuel*, Vol. 66, hal. 600-606.
- Killops, S dan Killops, V. (2005), *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd edition, Blackwell Publishers, Oxford.
- Klomp, U.C. (1986), "The Chemical Structure of a Pronounced Series of Iso-Alkanes in South Oman Crudes", *Org. Geochem*, Vol. 10, hal. 807-814.
- Kissin, Y.V., (1993), "Catagenesis of Light Acyclic Isoprenoids in Petroleum", *Org. Geochem*, Vol. 20, No. 7, hal. 1077-1090.
- McCarthy, R.D. dan Duthie, A.H. (1962), "A Rapid Quantitative Method for the Separation of Free Fatty Acids from other Lipids", *J.Lipid Research*, Vol. 3, No. 1, hal. 117-119.
- Miranda, A.C.M.L., Loureiro, M.R.B. dan Cardoso, J.N. (1999), "Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Candiota Coal Samples: Novel Series of Bicyclic Compounds", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 1027-1038.
- Murphy, M.T.J. (1969), "Analytical Methods", dalam *Organic Geochemistry: Methods and Results*, eds. Elington, G., dan Murphy, M.T.J., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, hal. 74-88.
- Mycke, B., Narjes, F. dan Michaelis, W. (1987), "Bacteriohopanetetrol from Chemical Degradation of an Oil Shale Kerogen", *Nature*, Vol. 326, hal. 179-181.
- Norgate, C.M., Boreham, C.J. dan Wilkins, A.J. (1999), "Changes in Hydrocarbon Maturity Indices with Coal Rank and Type, Buller Coalfield, New Zealand", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 985-1010.
- Nakamura, H., Sawada, K. dan Takahashi, M. (2010), "Aliphatic and Aromatic Terpenoid Biomarkers in Cretaceous and Paleogene Angiosperm Fossils from Japan", *Organic Geochemistry*, Vol. 41, hal. 975-980.
- O'Keefe, J.M.K., Bechtel, A., Christanis, K., Dai, S., DiMichele, W.A., Eble, C.F., Esterle, J.S., Mastalerz, M., Raymond, A.L., Valentim, B.V., Wagner, N.J., Ward, C.R. dan Hower, J.C. (2013), "On the Fundamental Difference

- between Coal Rank and Coal Type”, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 118, hal. 58-87.
- Otto, A., Walther, H. dan Püttmann, W. (1997), “Sesqui- and Diterpenoid Biomarkers Preserved in *Taxodium*-rich Oligocene Oxbow Lake Clays, Weisselster Basin, Germany”, *Org. Geochem*, Vol. 26, No. 1/2, hal. 105-115.
- Otto, A. dan Simoneit, B.R.T. (2001), “Chemosystematics and Diagenesis of Terpenoids in Fossil Conifer Species and Sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 20, hal. 3505-3527.
- Okoh A. I. (2006) Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants. *Biotechnol. Mol. Biol.* 1, 38-50.
- Peters, K.E., Walters, C.C dan Moldowan, J.M, (1993), *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Volume 1, Prentice Hall, Inc.
- Peters, K.E., Walters, C.C dan Moldowan, J.M, (2005), *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, Volume 2, Cambridge University Press, United Kingdom.
- Pigram, C.J., Robinson, G.P. dan Tobing, S.L. (1982), “Late Cainozoic Origin for the Bintuni Basin and Adjacent Lengguru Fold Belt, Irian Jaya”, *Proceeding Indonesian Petroleum Association*, Eleventh Annual Convention Proceeding, hal. 109-126.
- Püttmann, W., Wolf, M. dan Wolff-Fischer, E. (1986), “Chemical Characteristics of Liptinite Macerals in Humic and Sapropelic Coals”, *Org. Geochem*, Vol. 10, hal. 625-632.
- Qomariah. (2012), *Neraca Energi Fossil 2012*, http://psdg.bgl.esdm.go.id/index.php?option=com_content&view=article&id=1026&Itemid=641.
- Quirk, M.M., Wardroper, A.M.K., Wheatley, R.E. dan Maxwell, J.R. (1984), “Extended Hopanoids in Peat Environments”, *Chemical Geology*, Vol. 42, hal. 25-43.
- Radke, M., Willsch, H. dan Leythaeuser, D. (1982), “Aromatic Components of Coal: Relation of Distribution Pattern to Rank”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, hal. 1831-1848.
- Radke, M., Welte, D.H. dan Willsch, H. (1986), “Maturity Parameters Based On Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Organic Matter Type”, *Org. Geochem*, Vol. 10, hal. 51-63.
- Raymond, A., Lambert, L., Costanza, S., Slone, S.J. dan Cutlip, P.C. (2010), “Cordaiteans in Paleotropical Wetlands: An Ecological re-evaluation”, *International Journal of Coal Geology*, Vol. 83, hal. 248-265.

- Reiss, C., Blanc, P., Trendel, J.M. dan Albrecht, P. (1997), "Novel Hopanoid Derivatives Released by Oxidation of Messel Shale Kerogen", *Tetrahedron*, Vol. 53, No. 16, hal. 5767-5774.
- Robinson, N. dan Eglinton, G. (1990), "Lipid Chemistry of Icelandic Hot Spring Microbial Mats", *Org. Geochem*, Vol. 15, No. 3, hal. 291-298.
- Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Lagoun-Défarge, F. dan Versteegh, G.J.M. (2011a), "Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, Vol. 309, hal. 309-326.
- Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M. dan Versteegh, G.J.M. (2011b), "Aliphatic and Aromatic Biomarkers from Gondwanan Sediments of Late Ordovician to Early Devonian Age: An Early Terrestrialization Approach", *Organic Geochemistry*, Vol. 42, hal. 605-617.
- Saleh, Z. D. (2011), *Sumber Daya Batubara Indonesia Capai 105 Miliar Ton*, <http://www.esdm.go.id/berita/batubara/44-batubara/4557-sumber-daya-batubara-indonesia-capai-105-miliar-ton.html>.
- Scalan, R.S. dan Smith, J.E. (1970), "An Improved Measure of the Odd-Even Predominance in the Normal Alkanes of Sediment Extracts and Petroleum", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 34, hal. 611-620.
- Shiea, J., Brassell, S.C. dan Ward, D.M. (1990), "Mid-chain Branched Mono- and Dimethyl Alkanes in Hot Spring Cyanobacterial Mats: A Direct Biogenic Source for Branched Alkanes in Ancient Sediments?", *Organic. Geochem*, Vol. 15, No. 3, hal. 223-231.
- Shiea, J., Brassell, S.C. dan Ward, D.M. (1991), "Comparative Analysis of Extractable Lipids in Hot Spring Microbial Mats and their Component Photosynthetic Bacteria", *Org. Geochem*, Vol. 17, No. 3, hal. 309-319.
- Stefanova, M. dan Simoneit, B.R.T. (2008), "Polar Aromatic Biomarkers of Miocene-Aged Chukurovo Resinite and Correlation with a Progenitor Macrofossil", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 75, hal. 166-174.
- Stefanova, M., Kortenski, J., Zdravkov, A. dan Marinov, S. (2013), "Paleoenvironmental Settings of the Sofia Lignite Basin: Insights from Coal Petrography and Molecular Indicators", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 107, hal. 45-61.i
- Seifert, W.K. dan Moldowan, J.M. (1980). The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry, Physics and Chemistry of the Earth, 12, 229-237.
- Stefanova, M. (2013), "Molecular Indicators of the Oligocene Bobovdol Coal Organic Matter Composition from Bitumen Analysis and Preparative Off Line Thermochemolysis", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 118, hal. 1-7.

- Stock, L.M., dan Tse, K. (1983), "Ruthenium Tetroxide Catalysed Oxidation of Illinois No.6 Coal and some Representative Hydrocarbons", *Fuel*, Vol. 62, hal. 974-976.
- Stout, S.A., Boon, J.J. dan Spackman, W. (1988), "Molecular Aspects of the Peatification and Early Coalification of Angiosperm and Gymnosperm Woods", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, hal. 405-414.
- Stout, S.A. (1992), "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary Angiospermous Lignite", *Org. Geochem*, Vol. 18, No. 1, hal. 51-66.
- Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Filho, G.J.M. dan Hackley, P.C. (2012), "Review and Update of the Applications of Organic Petrology: Part 1, Geological Applications", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 99, hal. 54-112.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M. dan Logan, G.A. (1999), "2-Methylhopanoids as Biomarkers for Cyanobacterial Oxygenic Photosynthesis", *Nature*, Vol 400, hal. 554-557.
- Teerman, S.C. dan Hwang, R.J. (1991), "Evaluation of the Liquid Hydrocarbon Potential of Coal by Artificial Maturation Techniques", *Org. Geochem*, Vol. 17, No. 6, hal. 749-764.
- Tissot, B.P dan Welte, D.H, (1978), *Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Tuo, J. dan Li, Q. (2005), "Occurrence and Distribution of Long-Chain Acyclic Ketones in Immature Coals", *Applied Geochemistry*, Vol. 20, hal. 553-568.
- Van Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R. dan Kagi, R.I. (1999), "Distributions of Methylated naphthalenes in Crude Oils: Indicators of Maturity, Biodegradation and Mixing", *Organic Geochemistry*, Vol. 30, hal. 1213-1227.
- Van Aarssen, B.G.K., Alexander, R. dan Kagi, R.I. (2000), "Higher Plant Biomarkers Reflect Palaeovegetation Changes during Jurassic Times", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 8, hal. 1417-1424.
- Van Aarsen. (1990). A cadinane biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica s Cosmochimica Acta* Vol. 54, pp.3021-30.
- Warton, B., Alexander, R. dan Kagi, R.I. (1997), "Identification of some single branched alkanes in crude oils", *Org. Geochem*, Vol. 27, No. 7/8, hal. 465-476.

- Weston, R.J., Philp, R.P. dan Sheppard, C.M. (1989), "Sesquiterpanes, Diterpanes and other Higher Terpanes in Oils from the Taranaki Basin of New Zealand", *Org. Geochem.* Vol. 14, No. 4, hal. 405-421.
- Wheeler, B.D. dan Proctor, M.C.F. (2000), "Ecological Gradients, Subdivisions and Terminology of North-West European Mires", *Journal of Ecology*, Vol. 88, hal. 187-203.
- Wilkins, R.W.T dan George, S.C. (2002), "Coal as a Source Rock for Oil: a Review", *International Journal of Coal Geology*, Vol. 50, hal. 317-361.
- Woolhouse, A.D., Oung, J.-N., Philp, R.P. dan Weston, R.J. (1992), "Triterpanes and Ring-A Degraded Triterpanes as Biomarkers Characteristic of Tertiary Oils Derived from Predominantly Higher Plant Sources", *Org. Geochem*, Vol. 18, No. 1, hal. 23-31.
- World Coal Institute (2005). *Sumber Daya Batubara: Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara*, Inggris.
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bertrand, P., Sicre, M, Saliot, A. Dan Rosseau B. (1999) *Refractory Organic Matter in Sediment from the North West African Upwelling System: Abundance, Chemical Structure and Origin*, Elsevier Science Ltd, 30,101-117.

BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama Bona Chandra Marpaung, lahir di Jayapura Tanggal 03 Juni 1985, sebagai anak pertama dari dua bersaudara. Pendidikan formal pertama yang ditempuh pada tahun 1991 di SD KKK Jayapura, kemudian melanjutkan pendidikan ke SLTP KKK Jayapura pada tahun 1997-2000 dan SMU Negeri 02 Jayapura pada Tahun 2001-2003. Lulus SMU langsung melanjutkan pendidikan kuliah S-1 di Kimia, Fakultas MIPA Universitas Sam Ratulangi Manado Sulawesi Utara melalui jalur Tumou Tou (T2). Selama menjadi mahasiswa S-1 penulis pernah menjadi asisten praktikum selama 2 tahun. Tahun 2008 penulis mendapatkan gelar S.Si dan pada tahun 2013 penulis mendapatkan bantuan Pra S2 3T dari DIKTI selama 1 tahun kemudian penulis memperoleh kembali beasiswa BPPDN dari DIKTI untuk melanjutkan kuliah di Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, ITS Surabaya. Pada studi S-2, penulis mengambil konsentrasi Kimia Hayati khususnya Geokimia Organik Molekuler sebagai bidang penelitian tugas akhir Thesis. Dibawah bimbingan Prof. R.Y. Perry Burhan, M.Sc dan Dr. Ir. Endah Mutiara M. P, M.Si., penulis menyelesaikan studi dengan thesis berjudul “Analisa Komposisi Biomarka Minyak Bumi dari Sampel Minyak Mentah Pulau Bunyu Kabupaten Bulungan Lokasi B1316 Sumur 162 Kalimantan Utara”, dan telah dipublikasikan pada ISOC (International Seminar on Chemistry) tahun 2016 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Penulis menerima pertanyaan, kritik, saran dan diskusi melalui email bonam37@gmail.com.

