



**SKRIPSI-SK 184807**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK  
*COAL BED METHANE (CBM-3)*, TAMBANG BATUBARA  
MUARAENIM, LAPANGAN RAMBUTAN, CEKUNGAN  
SUMATERA SELATAN**

SHINDY EKA FITTRIANI  
NRP. 012 1 15 4000 0032

Dosen Pembimbing 1  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M. Sc.  
Dosen Pembimbing 2  
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019



SKRIPSI-SK 184807

**ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF  
COAL BED METHANE (CBM-3), MUARAENIM COAL MINE,  
RAMBUTAN FIELD, SOUTH SUMATRA BASIN**

SHINDY EKA FITTRIANI  
NRP. 012 1 15 4000 0032

Advisor Lecturer 1  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M. Sc.  
Advisor Lecturer 2  
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCE  
INSTITUTE TECHNOLOGY SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK  
*COAL BED METHANE (CBM-3)*, TAMBANG BATUBARA  
MUARAENIM, LAPANGAN RAMBUTAN, CEKUNGAN  
SUMATRA SELATAN**

**SKRIPSI**

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan Program Studi S-1  
di Departemen Kimia, Fakultas Sains, Institut Teknologi Sepuluh  
Nopember, Surabaya

Disusun Oleh :

**SHINDY EKA FITTRIANI**  
**NRP. 0121154000032**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2019**

**LEMBAR PENGESAHAN**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK  
COAL BED METHANE (CBM-3), TAMBANG BATUBARA  
MUARAENIM, LAPANGAN RAMBUTAN, CEKUNGAN  
SUMATRA SELATAN**

**SKRIPSI**

Disusun oleh:

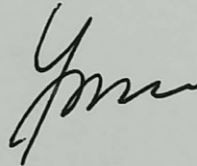
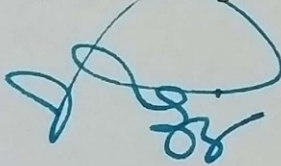
**SHINDY EKA FITTRIANI**  
**NRP. 0121154000032**

**Surabaya, 12 Juli 2019**

Menyetujui,

**Dosen Pembimbing 1**

**Dosen Pembimbing 2**



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

**Dr. Yulfi Zetra, M. S.**  
**NIP. 19600727 198701 2 001**

**Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia,**



**Prof. Didik Prasetyoko, S.Si, M.Sc**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK  
COAL BED METHANE (CBM-3), TAMBANG BATUBARA  
MUARAENIM, LAPANGAN RAMBUTAN, CEKUNGAN  
SUMATRA SELATAN**

**Nama : Shindy Eka Fittriani**  
**NRP : 0121154000032**  
**Departemen : Kimia FS-ITS**  
**Pembimbing : 1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc.**  
**2. Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

**ABSTRAK**

Identifikasi biomarka fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik pada sampel *Coal Bed Methane* (CBM-3) batubara Muaraenim, Lapangan Rambutan, Cekungan Sumatera Selatan telah dilakukan untuk mengetahui potensi kerogen (gas prone atau oil prone) serta siklus karbonnya. Tipe distribusi *n*-alkana bimodal dan adanya turunan naftalena menunjukkan sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan keterlibatan alga/bakteri. Rasio Pr/Ph = 7.78 dan Ts/Tm = 0.21 menunjukkan lingkungan pengendapan oksik. Adanya kelompok senyawa sterana, hopanoid dan oleanoid tak jenuh serta nilai CPI = 4.42 dalam sampel CBM-3 mengindikasikan batubara muda. Tingginya kelimpahan senyawa 2-MP pada sampel dan nilai MPI = 0.99, mengindikasikan CBM-3 yang dianalisa tergolong ke dalam kerogen tipe III yang cenderung menghasilkan gas (gas prone). Kematangan rendah menunjukkan gas metana terbentuk pada tahap diagenesis melalui siklus karbon pendek.

**Kata kunci :** biomarka, CBM, KG-SM, Angiospermae

# **ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF COAL BED METHANE (CBM-3), MUARAENIM COAL MINE, RAMBUTAN FIELD, SOUTH SUMATRA BASIN**

**Name : Shindy Eka Fittriani**  
**Student No. : 0121154000032**  
**Department : Chemistry FS-ITS**  
**Advisors : 1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc.**  
**2. Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

## **ABSTRACT**

Identification of biomarker from aromatic hydrocarbon and aliphatic hydrocarbon of sample Muaraenim Coal Bed Methane (CBM-3), Rambutan Field, South Sumatra Basin has been conducted to determine the kerogen potential (gas prone or oil prone) and its carbon cycle. The type of bimodal n-alkane distribution and the presence of naphthalene derivative indicates high source of plant organic matter from Angiosperms and algae or bacteria. The Pr/Ph ratio = 7.78 and  $T_s / T_m = 0.21$  shows the oxidation deposition environment. The presence of unsaturated compounds of sterene, hopanoid and oleanoids and also CPI = 4.42 in CBM-3, indicate sample is immature coal. The high abundance of 2-MP compounds in the sample and MPI = 0.99, shows that CBM-3 analyzed belongs to type III kerogen which tends to produce gas (prone gas). Low maturity indicates that gas is formed at the diagenetic stage through a short carbon cycle.

**Keywords :** biomarker, CBM, GC-MS, angiospermae

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul “**Karakteristik Geokimia Organik Coal Bed Methane (CBM-3), Tambang Batubara Muaraenim, Lapangan Rambutan, Cekungan Sumatra Selatan**” dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari berbagai pihak. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M. Sc. dan Dr. Yulfi Zetra, M.S., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
2. Prof. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Dr. Hendro Juwono, M. Si, selaku dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses perkuliahan.
4. Kedua orang tua saya yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa untuk saya.
5. Sahabat seperjuangan, yang selalu mendukung dan memotivasi saya.
6. Anggota Laboratorium Geokimia Molekuler, yang selalu membantu dan menghibur saya dikala lelah.

Pihak lain yang telah yang telah membantu terselesaikannya naskah Skripsi ini, yang tidak dapat disebutkan satu persatu. Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun.

Surabaya, Juni 2019

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Bapak,  
adik  
Dosen pembimbing, Dosen wali dan penguji  
Keluarga kecilku GOLDSCHMIDT  
Dosen dan karyawan jurusan kimia  
serta seluruh teman-teman kimia yang selalu memotivasi*



## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK .....	v
ABSTRACT .....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL .....	xii
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Batasan Penelitian.....	4
1.5 Manfaat .....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Geologi Tambang Batubara Muaraenim.....	5
2.2 Geokimia organik.....	6
2.3 Batubara .....	6
2.4 Pembentukan Batubara .....	7
2.5 <i>Coal Bed Methane</i> .....	8
2.6 Biomarka.....	10
2.6.1 Biomarka Sebagai Indikator Sumber Asal Usul ..	10
2.6.2 Biomarka Sebagai Indikator Lingkungan .....	14
2.6.3 Biomarka Sebagai Indikator Kematangan Termal	15
2.7 Metode Pemisahan.....	16
2.7.1 Ekstraksi Padat-Cair .....	16
2.7.2 Kromatografi .....	17
2.8 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa .....	17
BAB III METODOLOGI .....	21
3.1 Alat dan Bahan.....	21
3.1.1 Alat .....	21
3.1.2 Bahan.....	21
3.2 Prosedur Penelitian .....	21

3.2.1 Preparasi Alat dan Bahan.....	21
3.2.2 Ekstraksi .....	22
3.2.3 Pemisahan Aspalten.....	22
3.2.4 Fraksinasi.....	23
3.2.5 Uji Kalori.....	23
3.2.6 Identifikasi Biomarka dengan KG-SM .....	23
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	24
4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Batubara .....	25
4.2 Klasifikasi Batubara CBM-3 .....	25
4.3 Identifikasi Biomarka Fraksi hidrokarbon Alifatik.....	25
4.4 Identifikasi Biomarka Aromatik Sampel CBM-3 .....	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....	53
5.1 Kesimpulan .....	53
5.2 Saran .....	53
DAFTAR PUSTAKA.....	55
LAMPIRAN.....	80

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Peta Geografi Sampel CBM-3.....	5
<b>Gambar 2.2</b>	Proses Diagenesis $\beta$ -Amirin dan Prekursor Hopanoid yang menghasilkan Turunan Alkilnaftalena.....	8
<b>Gambar 2.3</b>	Jalur Pembentukan Drimana.....	11
<b>Gambar 2.4</b>	Proses Diagenesis Senyawa Fitol.....	13
<b>Gambar 4.1</b>	Plot Pr/nC <sub>17</sub> terhadap Ph/nC <sub>18</sub> CBM-3.....	30
<b>Gambar 4.2</b>	Total Ion Kromatogram (TIC) Fraksi Hidrokarbon Aromatik.....	39
<b>Gambar 4.3</b>	Kerangka dasar Naftalena.....	40
<b>Gambar 4.4</b>	Kerangka dasar fenantrena.....	44

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Beberapa fragmen ion biomarka.....	18
<b>Tabel 4.1</b>	Hasil Intepretasi Spektrum Massa Setiap Puncak Fragmentogram (m/z 57).....	26
<b>Tabel 4.2</b>	Parameter Biomarka Alifatik.....	28
<b>Tabel 4.3</b>	Kelimpahan senyawa Ts dan Tm serta indikator kematangan Ts/Tm.....	36
<b>Tabel 4.4</b>	Kelimpahan trimetilnaftaena.....	41
<b>Tabel 4.5</b>	Indikator kematangan melalui MPI .....	45
<b>Tabel 4.6</b>	Kelimpahan senyawa turunan picena .....	49

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A: Skema Kerja.....	75
Lampiran B: Biomarka dalam CBM-3.....	76



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***





# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Asia merupakan produsen batubara dengan pertumbuhan tercepat, salah satunya negara Indonesia dengan produksi 90% batubara yang berasal lebih dari 60 cekungan dan tersebar pada 6 pulau (Hanan, 2006). Hampir seluruh batubara yang terdapat di 6 pulau tersebut dikategorikan sebagai batubara peringkat rendah pada rank lignit hingga subbituminous, dan beberapa bituminous (Osborne, 2013; Belkin, dkk., 2009). Distribusi batubara dipengaruhi oleh keadaan geografis seperti adanya pergerakan benua dan gejala geologi lain seperti patahan serta lipatan. Hal ini mengakibatkan pemendaman relatif banyak terjadi di Asia, Amerika Utara, dan Eropa. Perbedaan lokasi pemendaman akan menimbulkan ciri khas batubara yang unik sebagai gambaran kondisi geologi tertentu (Orem dan Finkelman, 2003).

Perkembangan industri di dunia mengakibatkan peningkatan konsumsi energi seperti peningkatan permintaan gas alam. Proses pengolahan gas alam tersebut menyebabkan berbagai dampak terhadap lingkungan termasuk efek rumah kaca. Beberapa tahun terakhir, CBM atau *Coal Bed Methane* menjadi sorotan dikarenakan sumber energi ini membentuk gas alam secara alami pada proses pemendaman. Hal ini dinilai sebagai energi alternatif terbarukan untuk menekan kebutuhan gas alam sebagai salah satu komoditas energi di Indonesia. CBM merupakan batubara yang memiliki kandungan gas alam (gas metana) didalam pori-porinya (Susanto, dkk., 2018). CBM digolongkan sebagai penghasil *sweet gas* karena gas yang terbentuk selama *coalification* tidak mengandung hidrogen sulfida yang dapat mengganggu selama proses penggunaannya sebagai bahan bakar. Batubara yang berpotensi sebagai CBM berasal dari zaman Jurassic hingga Permian (Faiz dan Hendry, 2006). Pembentukan CBM dapat terjadi secara biogenik dengan bantuan mikroba dan secara termogenik dengan bantuan panas bumi.

Menurut Rice dan Claypool (1981) serta Orem dan Finkelmann (2003) melaporkan bahwa gas metana biogenik dari batubara peringkat rendah sedangkan Fallgren, dkk., (2013) mengatakan bahwa gas metana lebih banyak dihasilkan oleh batubara bituminous daripada lignit dan subbituminous. Selain itu batubara subbituminous dan *high volatile* bituminous memiliki persen metana lebih banyak daripada antrasit (Bao, dkk., 2016).

Mayoritas batubara di Indonesia tersebar pada pulau Kalimantan dan Sumatra yang berasal dari era Eosen dan Miosen. Selain itu di Provinsi Sumatra Selatan juga terdapat tambang batubara Muaraenim, Lapangan Rambutan yang memiliki lapisan gas tebal didalam batubara. Adanya gas dalam lapisan batubara Muaraenim diprediksi potensial sebagai *Coal Bed Methane* (CBM) (Stevens dan Hadiyanto, 18-20 October 2004). Lapisan batubara Muaraenim ini terbentuk pada Miosen akhir hingga Pliosen awal (Sosrowidjojo, 2013). Penelitian sebelumnya menyebutkan bahwa penambangan batubara di wilayah Sumatra Selatan ini sangat potensial dalam hal eksplorasi CBM di Indonesia (Stevens, dkk., 2001; Kurnely, dkk., 2003; Stevens dan Hadiyanto, 18-20 October 2004; Sosrowidjojo, 2006). Cekungan Sumatra Selatan dibatasi oleh barisan pegunungan hingga ke barat daya, dan tebing Sunda pra-Tersier hingga ke Timur laut (Sosrowidjojo, 2013).

Penggunaan batubara atau CBM sebagai sumber bahan energi memerlukan analisis sebelum digunakan. Hal ini dikarenakan setiap batubara memiliki keunikan dan potensi masing-masing sehingga perlu dilakukan beberapa kajian terkait sebelum digunakan. Analisa proksimat batubara Muaraenim, Lapangan Rambutan, Cekungan Sumatra Selatan telah dilakukan oleh Sosrowidjojo (2013) untuk mengetahui potensi CBM sebagai sumber energi potensial. Disamping analisa proksimat sebagai dasar penentuan suatu batubara berpotensi sebagai CBM, diperlukan juga kajian geokimia organik melalui analisa biomarka. Namun sejauh ini belum ada penelitian yang

membahas kajian geokimia organik pada sampel CBM-3 Lapangan Rambutan, Muaraenim.

Karakteristik lingkungan pengendapan purba sangat penting untuk mengetahui pembentukan sedimen organik. Keberadaan biomarka dalam sampel sedimen (batubara dan atau CBM) dapat dihubungkan dengan lingkungan pengendapan dan sumber asal usul bahan organik batubara. Kelompok senyawa poliaromatik seperti fenantrena dalam sedimen organik dapat digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan, tipe kerogen dan sumber bahan organik. Indikator kematangan suatu sedimen organik dapat diketahui berdasarkan nilai *methyl phenanthrene index* (MPI) yang merupakan rasio kelimpahan isomer  $\beta$  (2-metilfenantrena dan 3-metilfenantrena) terhadap isomer  $\alpha$  (1-metilfenantrena dan 9-metilfenantrena) (Garrigues, dkk., 1988; Stojanovic, dkk., 2001). Selain itu kelimpahan 2-metilfenantrena yang tinggi dan disertai kadar vitrinit yang tinggi mengindikasikan kerogen tipe III dan cenderung menghasilkan gas (gas prone) (Stojanovic, dkk., 2001; Sosrowidjojo dan Saghafi, 2009).

Karakteristik geokimia organik dalam batubara CBM-3 yang dilaporkan pada paper ini meliputi sumber asal-usul bahan organik, kondisi lingkungan pengendapan purba, kematangan termal serta tipe kerogen sebagai gas-prone atau oil-prone. Penelitian yang dilakukan mengacu pada penelitian yang pernah dilaporkan oleh beberapa peneliti terdahulu, misalnya: (Bechtel, dkk., 2002; Peters, dkk., 2005; Petersen dan Nytoft, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Tulipani, dkk., 2015; Ji, dkk., 2016).

## **1.2 Rumusan Masalah**

Sejauh ini belum ada penelitian yang mengungkapkan karakteristik geokimia organik batubara CBM-3 sebagai gas-prone atau oil-prone melalui analisa biomarka yang meliputi sumber asal usul bahan organik batubara, lingkungan pengendapan dan kematangan batubara. Disamping itu, belum pernah diungkapkan apakah gas metana yang terperangkap dalam

batubara (CBM-3) terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis ataukah siklus karbon panjang pada tahap katagenesis.

### **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk:

- (1) Mengetahui CBM-3 yang dianalisa cenderung sebagai gas-prone ataukah oil-prone
- (2) Mengetahui gas metana yang dihasilkan oleh batubara (CBM-3) terbentuk melalui siklus karbon pendek ataukah siklus karbon panjang

### **1.4 Batasan Penelitian**

Penelitian ini hanya dibatasi pada analisa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon aromatik dari sampel CBM-3.

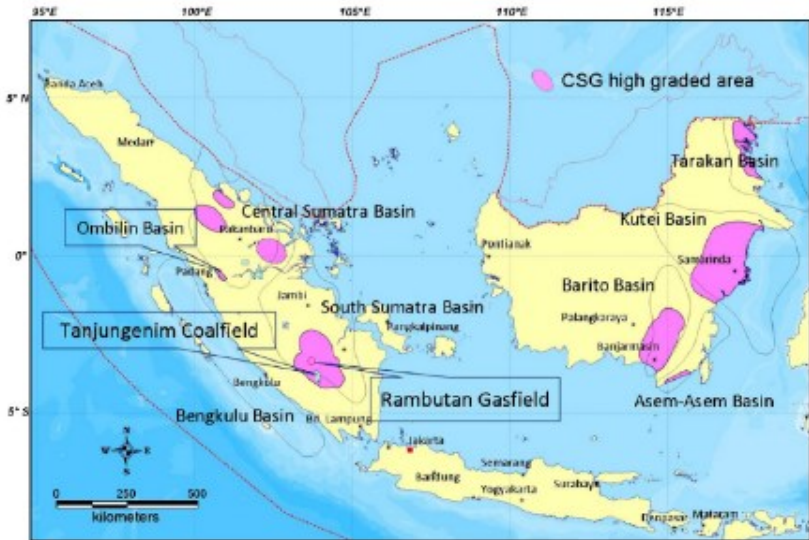
### **1.5 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah tentang karakteristik geokimia organik CBM-3 melalui analisa biomarka, terkait kecenderungannya (gas prone atau oil prone) serta jenis siklus karbonnya (siklus karbon panjang atau pendek).

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Geologi Tambang Batubara Muaraenim

Sampel CBM-3, Batubara Muaraenim berasal dari Lapisan Batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatra Selatan yang berada di Provinsi Sumatra Selatan (**Gambar 2.1**). Cekungan Sumatra Selatan merupakan cekungan yang dikelilingi oleh Pegunungan Barisan kearah Barat daya dan tebing Sunda pre-tercier kearah timur laut. Pembentukan cekungan Sumatra Selatan dimulai pada zaman Cretaceous akhir hingga Tersier awal



**Gambar 2.1** Peta Geografi Sampel CBM-3

(Sosrowidjojo dan Saghafi, 2009)

dan terbagi atas empat (4) sub-teluk (Sosrowidjojo, 2013). Formasi Batubara Muaraenim merupakan bagian dari Teluk Sumatra Selatan yang terbentuk dari sistem delta tropis yang lembab (Sosrowidjojo dan Saghafi, 2009).

## **2.2 Geokimia organik**

Ilmu dan teknologi yang semakin berkembang memunculkan berbagai bidang ilmu yang merupakan gabungan dari disiplin ilmu yang sebelumnya. Ilmu geologi yang mempelajari kebumihan dan ilmu kimia yang mempelajari material kimia bergabung menjadi ilmu geokimia organik yang menyelesaikan masalah mengenai bumi serta pengaplikasian dari ilmu kimia. Geokimia organik merupakan bidang yang memfokuskan kajian pada siklus bahan kimia organik dari mulai proses terjadinya di alam yang berkaitan dengan sedimen hingga aplikasi dan pemanfaatannya (Kvenvolden, 2008).

Geokimia organik mempelajari senyawa organik yang terdapat dalam sedimen dengan memahami asal-usul, komposisi, mekanisme pembentukan, model pengendapan, dan distribusinya (Durand, 2003). Kajian geokimia organik sangat bermanfaat terutama dalam bidang eksplorasi minyak bumi dan gas alam. Analisis mengenai pembentukan minyak bumi dan gas alam dalam sedimen organik dimulai dari akumulasi bahan organik hingga transformasi senyawa organik akan dikaji dan digunakan untuk mengetahui salah satunya asal-usul senyawa suatu fosil molekul organik (biomarker).

## **2.3 Batubara**

Batubara merupakan bahan bakar fosil yang terdiri dari hidrokarbon padat yang terbentuk dari tumbuh-tumbuhan dalam kondisi bebas oksigen yang berlangsung pada tekanan serta temperatur tertentu pada waktu yang cukup lama (Muharyani, dkk., 2012). Energi yang berasal dari bahan bakar fosil sangat dibutuhkan untuk berbagai keperluan baik industri maupun rumah tangga. Batubara merupakan sumber energi alternatif dikarenakan produksi minyak dunia yang mulai menurun, keduanya berasal

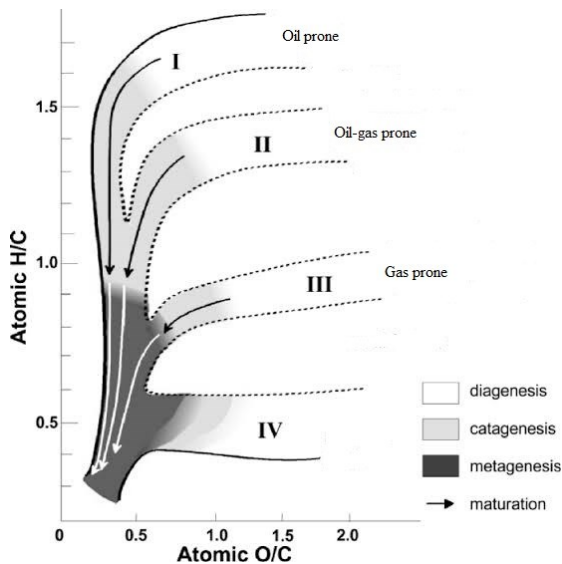
dari bahan kimia organik yang mengalami proses pemendaman sejak jutaan tahun (Zetra, dkk., 2017). Unsur-unsur organik dalam batubara dapat berasal dari sisa tumbuhan purba yang mengendap dan terakumulasi dalam suatu cekungan (Mizwar dan Trihadiningrum, 2014). Berbagai jenis tumbuhan yang mengendap akan meninggalkan senyawa organik yang khas pada setiap batubara. Lingkungan pemendaman, waktu serta suhu juga merupakan faktor penting yang menentukan karakteristik suatu batubara.

Klasifikasi batubara secara umum dapat dibagi menjadi 4 kelas yaitu lignit, subbituminous, bituminous dan antrasit (Tissot dan Welte, 1984; Killops dan Killpos, 2005; Zetra, 2016). Pengklasifikasian batubara dapat dilakukan berdasarkan persentase vitrinit reflektan, kadar karbon maupun nilai H/C dan O/C. Lignit masih berwarna coklat muda seperti kayu dan mudah rapuh. Kandungan lignit 52% abu, lebih banyak daripada kandungan karbonnya. Pada subbituminous kandungan karbon organik sudah meningkat hingga 66%-69% yang menyebabkan batubara ini berwarna lebih hitam dari lignit (Orem dan Finkelman, 2003).

## **2.4 Pembentukan Batubara**

Batubara secara umum terbentuk melalui 2 tahap yaitu penggambutan (peatification) dan pembatubaraan (coalification). Proses penggambutan dimana sisa tumbuhan mengalami pembusukan dan tertimbun disuatu lingkungan anaerobik seperti rawa untuk membentuk humus. Humus akan diubah menjadi gambut dengan bantuan bakteri dan jamur. Gambut merupakan sedimen organik yang tidak padat dan dapat terbakar. Daerah yang identik untuk proses penggambutan biasanya adalah rawa, delta sungai, dan danau dangkal. Gambut yang terbentuk akan membentuk batubara dengan adanya suhu, waktu dan tekanan bumi (Mizwar dan Trihadiningrum, 2014). Menurut Hoffmann (2009), jumlah cincin aromatik pada biopolimer tumbuhan yang rekalsitran, terutama lignin, menjadi semakin banyak dan secara tidak langsung menentukan tingkat kematangan batubara dari

yang paling rendah sampai dengan yang paling tinggi, yaitu: lignit, subbituminous, bituminous, antrasit dan grafit. Kematangan batubara menunjukkan kaitan relatif dengan usia pembedaman saat melalui tahap penggabungan dan pembatubaraan. Proses tersebut menentukan rasio atom H/C serta O/C dalam sedimen. Penentuan rasio tersebut berguna untuk klasifikasi batubara dan mengetahui potensinya. Rasio ini biasa dinyatakan dalam bentuk diagram Van Krevelen dalam **Gambar 2.2** dibawah ini (Edress dan Abdel-Fatah, 2017).



**Gambar 2.2** Diagram van Kreevelen

### 2.5 Coal Bed Methane

Batubara terbentuk melalui proses biokimia dan geokimia yang sangat panjang. Selain pemanfaatannya menjadi sumber bahan bakar, batubara juga berpotensi menghasilkan minyak bumi dan gas alam. Belakangan ini CBM sedang menjadi banyak sorotan para peneliti. CBM atau Coal Bed Methane merupakan gas metana yang secara alami terbentuk dari lapisan batubara.



Selain CBM ada juga gas alam yang diperoleh dari batubara namun melalui proses industri (tidak terjadi secara alami di alam). Pengolahan batubara menjadi gas alam ini relatif membutuhkan biaya yang cukup besar dibandingkan menambang CBM secara langsung. Selain gas metana yang ada dalam lapisan batubara, ada pula gas alam lain yang ikut terbentuk seperti gas CO<sub>2</sub>, gas Nitrogen (N<sub>2</sub>), dan uap air (H<sub>2</sub>O). CBM mengandung H<sub>2</sub>S yang kecil sehingga sulfur tidak mengganggu penggunaan gas metana, berbeda halnya dengan gas metana konvensional yang mengandung lebih banyak H<sub>2</sub>S karena pembentukannya dalam reservoir batu pasir sehingga akan mempersulit pemurnian gas metana.

Pembentukan CBM diakibatkan oleh aktivitas mikroba saat proses pembentukan batubara. Pada awal pembatubaraan, mikroba berperan dalam menguraikan senyawa organik kompleks menjadi yang lebih sederhana. Dalam proses ini akan menghasilkan gas metana dan gas karbondioksida. Bila laju pengendapan lebih besar daripada laju penguapan, maka lama kelamaan akan terbentuk lapisan gas metana. Proses ini disebut sebagai pembentukan gas secara biogenik. Proses ini dapat berlangsung pada awal maupun akhir pembatubaraan dengan adanya mikroba. CBM dapat dihasilkan pada lapisan batubara peringkat rendah maupun peringkat tinggi atau batubara subbituminus hingga bituminus ( $R_0 > 0.6\%$ ). CBM yang berasal dari batubara peringkat tinggi cenderung dibentuk secara termogenik oleh panas bumi. Gas metana yang terbentuk secara termogenik biasanya mencapai puncak pada *low* bituminous ( $R_0 = 1.6\%$ ) (Mayumi, dkk., 2016).

Batubara CBM maupun non-CBM memiliki kandungan gas metana didalam pori-porinya. Pembentukan gas metana dapat terjadi secara biogenik pada tahap diagenesis maupun secara termal pada tahap katagenesis. Pada katagenesis, batubara mengalami alterasi struktur menghasilkan hidrokarbon rantai pendek dan gas metana. Proses ini cenderung menghasilkan minyak dan *wet gas*. Proses metagenesis lebih lanjut juga

menghasilkan *dry gas* oleh adanya alterasi penuh hidrokarbon rantai pendek (Killops dan Killops, 2005).

## 2.6 Biomarka

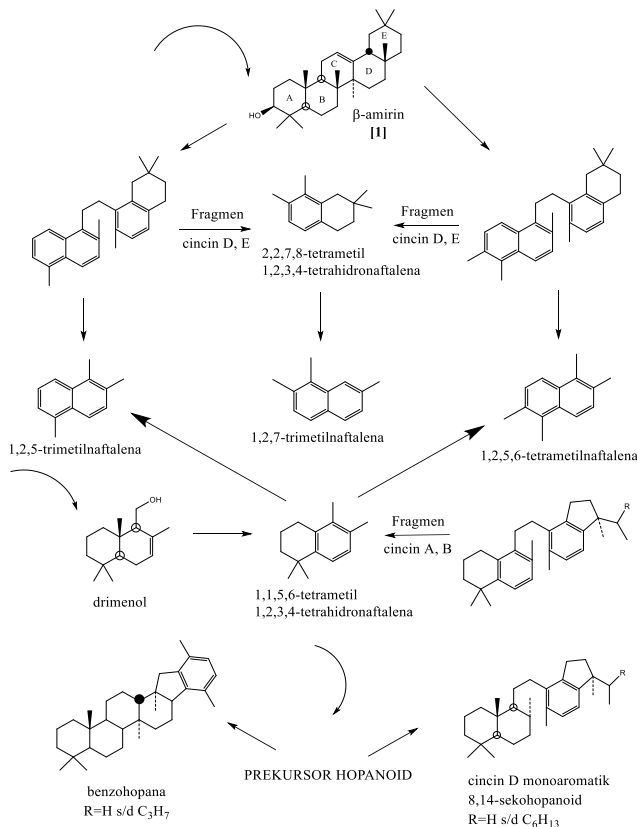
Biomarka atau senyawa fosil merupakan senyawa organik yang dapat digunakan untuk melihat karakter suatu sedimen; batubara, minyak bumi maupun gas alam. Sedimen mengandung berbagai jenis senyawa yang membentuk suatu kesatuan dengan adanya ikatan van der Waals. Ikatan ini menyebabkan seluruh senyawa organik pembentuk sedimen berkumpul dan membentuk *bulky*. Keseluruhan senyawa akan mengalami degradasi dan menyisakan senyawa lipid yang dapat bertahan yang disebut sebagai biomarka (Killops dan Killpos, 2005; Peters dan Moldowan, 2005). Biomarka akan ‘menjelaskan’ asal-usul, lingkungan pemendaman serta kematangan termal suatu sedimen organik. Biomarka dapat dipisahkan menjadi beberapa fraksi seperti fraksi hidrokarbon alifatik, fraksi hidrokarbon aromatik dan fraksi polar yang terdiri dari fraksi alkohol, keton, serta fraksi asam.

Suatu sedimen mengandung mineral anorganik dan sebagian kecil bahan organik. Bahan organik ini mengandung sebagian kecil kerogen. Kerogen merupakan suatu partikulat bahan organik yang tersisa setelah sedimen diekstraksi menggunakan pelarut organik. Di dalam kerogen terdapat terdapat bagian kecil yang disebut bitumen dan bagian besar yang disebut aspalten. Bitumen mengandung biomarka seperti fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik, fraksi keton, alkohol serta asam. Sedangkan aspalten mengandung komponen resin di dalamnya (Killops dan Killpos, 2005).

### 2.6.1 Biomarka Sebagai Indikator Sumber Asal Usul

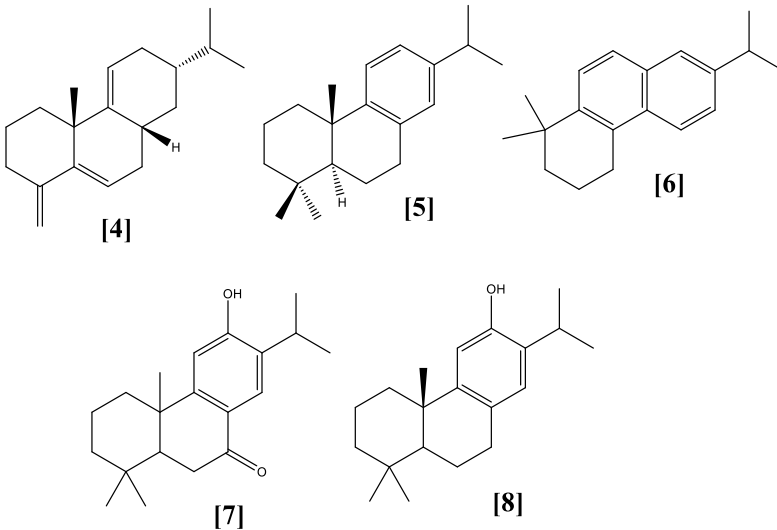
Hidrokarbon aromatik maupun alifatik mampu menentukan asal-usul sedimen melalui keterkaitan senyawa hasil analisis dengan prekursor awal. Derivat naftalena merupakan salah satu jenis biomarka fraksi aromatik yang terindikasi berasal dari tumbuhan terestrial tingkat tinggi. Golongan alkil naftalena

seperti trimetilnaftalena ( $m/z$  170) dan tetrametilnaftalena ( $m/z$  184) berasal dari aromatisasi  $\beta$ -amirin [1] yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae seperti yang digambarkan dalam reaksi **Gambar 2.3** (Strachan, dkk., 1988; Zetra, 2016). Asal usul tumbuhan tingkat tinggi juga dapat diamati melalui adanya kerangka oleanan dan ursana serta lupana (Schoell, dkk., 1994).

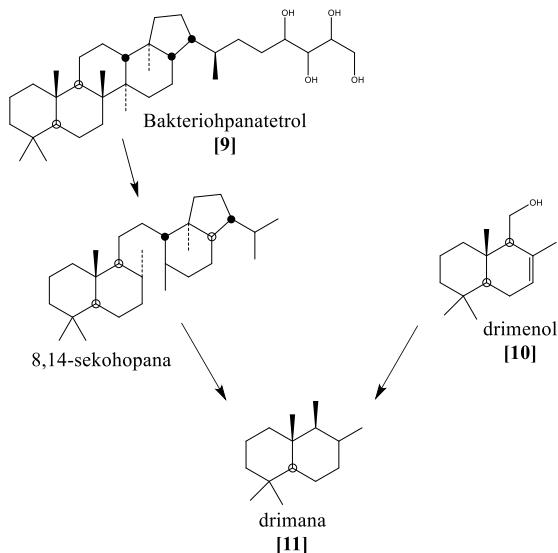


**Gambar 2.3** Proses diagenesis  $\beta$ -amirin dan prekursor hopanoid yang menghasilkan turunan alkilnaftalena

Senyawa seskui-, di- dan triterpenoid dapat digunakan sebagai indikator lingkungan vegetasi purba (paleovegetation) (Otto dan Simoneit, 2001). Beberapa diantaranya adalah turunan naftalena yang banyak ditemukan pada sedimen, batubara dan minyak bumi seperti kadalena, kalamena dan tetrahidrokadalena (Curiale, dkk., 2005; Stefanovaa, dkk., 2005). Identifikasi senyawa seskuiterpenoid ditelusuri berasal dari tumbuhan Angiospermae (Van Aarssen, dkk., 1990; Van Aarssen, dkk., 1993). Tumbuhan konifer Gymnospermae (kecuali *Phyllocladaceae* dan *Cupressaceae*) menghasilkan senyawa diterpenoid seperti 19-norabietatriena [4], dehidroabietana [5], simonelit [6], retena, dan 2-metilretena (Otto dan Simoneit, 2001). Senyawa fenolik diterpenoid, seperti sugiol [7] dan feruginol [8] justru banyak dihasilkan dalam tumbuhan *Cupressaceae* (Stefanova dan Simoneit, 2008).



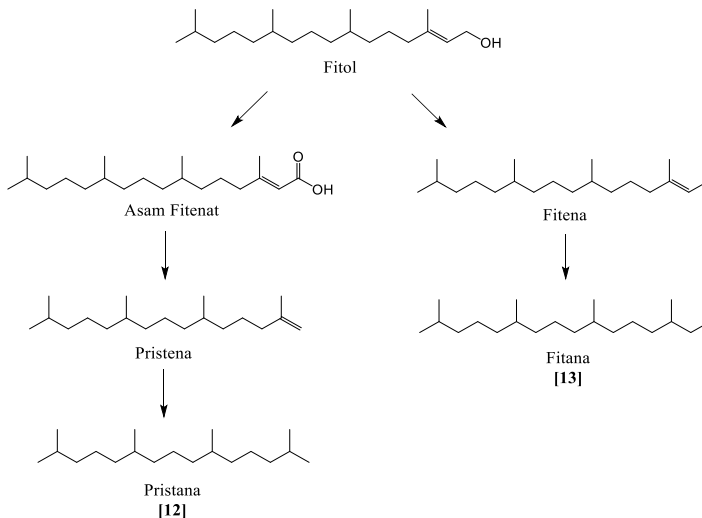
Bahan organik yang berasal dari bakteri juga dapat digunakan sebagai biomarka. Turunan hopana monoaromatik seperti senyawa benzohopana ditemukan dalam sedimen yang terindikasi berasal dari prekursor bakteriohopanetetrol [9] pada lingkungan oksik (Affouri, dkk., 2013). Selain itu degradasi senyawa drimenol [10] juga menghasilkan senyawa drimana [11] dalam sedimen yang mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari bakteri (**Gambar 2.4**) (Killops dan Killops, 2005). Senyawa bakteriohopanetetrol [9] ditemukan pada dinding prokariot (Tissot dan Welte, 1984). Bakteri metanotropik dan golongan Archaeobacteria berkontribusi memberikan masukan bahan organik asam lemak berupa kerangka hopanoid  $\alpha\beta$ -keton, hopanoid tak jenuh dan kerangka isoprenoid (bifitana) dalam bentuk ester (Burhan, dkk., 2002).



**Gambar 2.4** Jalur pembentukan drimana

## 2.6.2 Biomarka Sebagai Indikator Lingkungan

Kondisi lingkungan masa lalu seperti lingkungan laut, daratan, delta, hipersalin, oksik dan reduktif; sangat berperan dalam proses sedimentasi maupun degradasi prekursor organik (Brocks dan Summons, 2003). Biomarka mampu menghubungkan suatu senyawa organik dengan prekursor spesifik terhadap suatu lingkungan tertentu seperti fitol yang menghasilkan pristana dan fitana. Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik seperti C<sub>19</sub> pristana [12] / C<sub>20</sub> fitana [13] dapat menunjukkan kondisi lingkungan oksik maupun reduktif karena terbentuk melalui reaksi berikut (**Gambar 2.5**). Rasio pristana/fitana (Pr/Ph) >1 menunjukkan sedimentasi oksik, dan menunjukkan lingkungan sedimen anoksik jika Pr/Ph < 1 (Wang dan Simoneitt, 1991).



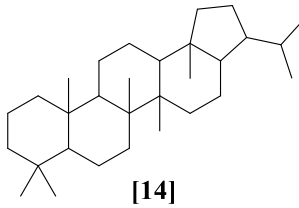
**Gambar 2.5** Proses diagenesis senyawa fitol menjadi senyawa pristana dan fitana (Tissot dan Welte, 1984)

### 2.6.3 Biomarka Sebagai Indikator Kematangan Termal

Struktur rantai alkana dapat digunakan untuk mengidentifikasi perbedaan kematangan termal sedimen. Alkana dengan  $n\text{-C}_{17}$  banyak ditemukan pada sedimen dangkal yang memiliki kematangan rendah. Senyawa tersebut akan berkurang seiring dengan meningkatnya kedalaman, sehingga mulai banyak ditemukan alkana rantai panjang  $\text{C}_{25}\text{-C}_{33}$ . Rasio isoprenoid terhadap  $n$ -alkana juga menentukan kematangan sedimen. Penurunan rasio isoprenoid/ $n$ -alkana ( $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$  dan  $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ ) menunjukkan kenaikan kematangan yang disebabkan oleh adanya kenaikan  $n$ -alkana melalui proses *thermal cracking* (Peters, dkk., 1990). Rasio  $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$  dan  $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$  yang kecil atau  $<1$  menunjukkan kematangan sedimen yang sedang hingga tinggi (Affouri, dkk., 2013).

Perubahan komposisi lemak terhadap kedalaman disebabkan perbedaan reaktivitas dan selektivitas degradasi gugus samping lemak. Sterol dan asam lemak banyak ditemukan pada permukaan sedimen sedangkan alkohol alifatik dan hidrokarbon alifatik ditemukan pada permukaan yang lebih dalam. Namun hal ini juga dapat dimungkinkan karena adanya masukan bahan organik sumber yang berbeda (Muri, dkk., 2004).

Senyawa hopanoid [14] dan benzohopana terbentuk melalui mekanisme yang berbeda. Senyawa benzohopana terbentuk dari prekursor bakteriohopanetetrol [9] pada awal diagenesis sedangkan hopanoid [14] terbentuk melalui pematangan benzohopana secara lebih lanjut. Sehingga tingginya kelimpahan benzohopana terhadap 8,14-sekohopana dapat digunakan untuk mengidentifikasi kematangan serta asal usul sedimen (Hussler, dkk., 1984). Senyawa kadalena yang mengalami pemanasan termal selama pemendaman, akan berkurang dan membentuk isokadalena. Hal tersebut membuktikan bahwa semakin dalam pengendapan sedimen maka suhu semakin tinggi sehingga kelimpahan isokadalena lebih besar terhadap kadalena. Perubahan kelimpahan tersebut berpotensi menjadi indikator kematangan sedimen (Alexander, dkk., 1994).



## 2.7 Metode Pemisahan

Suatu sampel biasanya mengandung banyak campuran senyawa. Dalam suatu penelitian terutama yang hanya menganalisis satu jenis senyawa atau bahkan satu kelompok senyawa saja pasti memerlukan konsep pemisahan sampel tersebut. Pemisahan senyawa-senyawa yang terkandung dalam sampel diperlukan agar mempermudah proses analisis dan penelitian. Metode pemisahan dapat ditempuh dengan berbagai cara tergantung pada sampel yang dimiliki. Prinsip dari proses pemisahan adalah kelarutan suatu senyawa terhadap pelarut. Prinsip kelarutan atau yang biasa dikenal dengan *like dissolve like* adalah prinsip dimana senyawa polar akan lebih larut pada senyawa polar, sedangkan senyawa non polar akan cenderung lebih larut pada senyawa non polar (Kennedy, 1990; Meloan, 1999; Pratiwi, 2009).

### 2.7.1 Ekstraksi Padat-Cair

Proses ekstraksi yang paling banyak digunakan adalah metode pemisahan atau ekstraksi padat-cair, yaitu memisahkan senyawa dalam suatu sampel padat menggunakan pelarut cair. Maserasi dan sokletasi adalah ekstraksi padat cair yang paling umum digunakan dikarenakan beberapa keuntungan seperti alat yang sederhana serta memungkinkan banyak senyawa yang akan terekstrak (Meloan, 1999; Nurhasnawati, 2017). Sampel padat yang mengandung senyawa target dikeringkan dan direndam dengan suatu pelarut sehingga senyawa dalam sampel akan larut. Untuk meningkatkan hasil ekstrak lebih disarankan menggunakan ekstraksi ultrasonik. Hasil ekstrak masih mengandung senyawa-senyawa campuran yang terlarut dalam pelarut. Metode



pemisahan lain diperlukan untuk mendapatkan satu jenis senyawa yang diinginkan dari campuran senyawa.

### **2.7.2 Kromatografi**

Kromatografi kolom merupakan teknik pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan perambatan komponen pada suatu medium dikarenakan perbedaan interaksi antara fase diam dan gerak. Distribusi komponen-komponen tersebut mengakibatkan adanya perbedaan interaksi fisik saat proses pemisahan. Teknik kromatografi dapat digunakan untuk analisa kualitatif maupun kuantitatif. Prinsip kromatografi adalah adanya sampel yang akan dipisahkan, fase diam dan fase gerak (Meloan, 1999; Ardianingsih, 2009).

Teknik pemisahan menggunakan kromatografi dapat diklasifikasikan berdasarkan kriteria fase gerak, fase diam dan mekanisme pemisahannya. Beberapa teknik kromatografi yang sering dipakai antara lain kromatografi partisi menggunakan kolom, kromatografi kertas, kromatografi gas dan HPLC (Ardianingsih, 2009).

Prinsip pemisahan kromatografi berdasarkan afinitas kepolaran sampel dengan fase diam, sedangkan fase gerak memiliki kepolaran berbeda dengan fase diam (Kennedy, 1990; Meloan, 1999). Lapisan silika sebagai fase diam yang bersifat polar sedangkan fase gerak merupakan eluen yang bersifat lebih non polar daripada silika. Penambahan fase gerak bertujuan agar selama sampel turun akan mengalami proses adsorpsi dan partisi. Laju pemisahan masing-masing zat akan dipengaruhi oleh interaksi fase diam dan fase gerak serta koefisien partisi.

### **2.8 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa**

Kromatografi gas adalah jenis kromatografi dimana fase gerak yang berupa gas pembawa (inert) sedangkan fase diam adalah cairan yang melekat pada suatu padatan pendukung. Kromatografi ini memisahkan senyawa berdasarkan volatilitas oleh adanya gas pembawa. Identifikasi diperlukan untuk mengetahui senyawa yang berhasil dipisahkan. Proses identifikasi

dapat menggunakan instrumen Spektroskopi Massa. Instrumen ini akan mengidentifikasi senyawa melalui berat molekul ion yang terlepas dikarenakan tembakan elektron. Kombinasi kedua instrumen ini dikenal sebagai *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) atau Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM). Senyawa yang telah terpisah oleh Kromatografi Gas (KG) akan ditangkap oleh Spektroskopi Massa (SM) dan terfragmentasi menjadi ion molekul sehingga dapat terdeteksi melalui pola fragmentasi yang dapat memberikan informasi mengenai massa, waktu retensi dan ciri sampel (Hussain, 2014).

Puncak dasar adalah fragmen ion suatu senyawa yang akan muncul dengan jumlah yang paling melimpah. Kelimpahan puncak dasar ini dapat dijelaskan melalui berbagai aspek seperti kestabilan karena adanya struktur resonansi. Puncak dasar dari suatu senyawa (seperti contoh pada **Tabel 2.1**) akan merepresentasikan suatu biomarka tertentu, sehingga akan mempermudah dalam mengidentifikasi suatu biomarka.

**Tabel 2.1** Beberapa fragmen ion biomarka

No.	Senyawa	Karakteristik Fragmen Ion (m/z)	Referensi
1	<i>n</i> -alkana	57(100%), 71, 85	(Tissot dan Welte, 1984)
2	isoprenoid	57(100%), 113, 183, 197	(Tissot dan Welte, 1984)
3	Seskuiterpenoid dan seterterpenoid	123 (100%), 163, 191	(van aarssen, dkk., 1990)
4	Pentasiliklik triterpenoid	149, 163, 191 (100%)	(Philp, 1985)

Lanjutan Tabel 2.1 Beberapa fragmen ion biomarka

No.	Senyawa	Karakteristik Fragmen Ion (m/z)	Referensi
5	Metilnaftalena	142	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
6	Dimetilnaftalena	156	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
7	Trimetilnaftalena	170	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
8	Tetrametilnaftalena	184	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
9	Kalamena	159	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
10	Pentametilnaftalna	198	(Fabianska dan Kurkiewicz, 2013)
11	Kadalena	183	(Romero-Sarmiento, dkk., 2011)
12	Metilfenantrena	192	(Garrigues, dkk., 1988)

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB III METODOLOGI**

### **3.1 Alat dan Bahan**

#### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat soklet, seperangkat alat rotari evaporator vakum Buchi R-210, plat Kromatografi Lapis Tipis (KLT), chamber, alat penggerus (alu dan mortar), alat pengayak, gelas ukur, gelas beker, labu Erlenmeyer, pipet Pasteur, cawan penguap, spatula, neraca analitik, oven, botol vial, dan seperangkat alat gabungan kromatografi gas-spektrometer masa (KG-SM).

#### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel CBM-3, batubara Muaraenim yang berasal Cekungan Sumatra Selatan, Provinsi Sumatra Selatan pada kedalaman 1765-1766 feet (537.97-538.27 m), kertas saring, alumunium foil, gas nitrogen, kapas, pasir laut (seasand), celit, serbuk Cu dan pelarut organik yaitu aseton p.a, metanol p.a, kloroform p.a, *n*-heksana p.a, dan diklorometana p.a.

### **3.2 Prosedur Penelitian**

#### **3.2.1 Preparasi Alat dan Bahan**

Bahan dan alat yang akan digunakan pada penelitian ini dikondisikan secara geokimia dengan prosedur sebagai berikut:

- Peralatan yang terbuat dari gelas kaca seperti labu destilasi, labu soklet, labu evaporator, gelas ukur, gelas beker, gelas Erlenmeyer, botol vial, cawan penguap dan spatula dicuci dengan air hingga bersih. Bilas alat tersebut menggunakan aseton dan dilanjutkan dengan diklorometana untuk menghilangkan sisa lemak dan pengotor. Keringkan seluruh alat yang telah dicuci lalu dibungkus dengan menggunakan alumunium foil selama penyimpanan

- Pipet Pasteur, kapas, sea sand, dan silika gel dicuci dengan pelarut kloroform selama 24 jam dalam alat soklet. Keringkan peralatan tersebut dalam oven suhu 65 °C. Simpan peralatan yang telah kering dalam wadah kaca (toples) sebelum digunakan.

### 3.2.2 Ekstraksi

Sampel batubara ditumbuk hingga halus dengan ukuran 100 mesh. Sebanyak 10 gram sampel halus dilakukan ekstraksi soklet dengan 100 mL pelarut diklorometana:metanol (97:3 v/v) (Wilhelms, dkk., 1998; Grafka, dkk., 2015; Chen, dkk., 2017). Ekstraksi dilakukan selama 16 jam, kemudian hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya menggunakan rotari evaporator vakum dan sisa pelarut yang masih tertinggal ditiup dengan gas N<sub>2(g)</sub>. Ekstrak organik total (EOT) yang diperoleh dianalisa lebih lanjut untuk pemisahan atas fraksi hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon aromatik.

### 3.2.3 Pemisahan Aspalten

Ekstrak organik total (EOT) mengandung sebagian besar resin dan aspalten yang dimungkinkan dapat mengganggu proses fraksinasi terhadap EOT. Oleh sebab itu harus dipisahkan aspalten dari bitumen yang akan difraksinasi. Pemisahan aspalten dan resin dari dapat dilakukan dengan empat tahapan yaitu melarutkan sampel dalam pelarut diklorometana:metanol (99:1, v:v) untuk menghilangkan resin, kemudian dilanjutkan dengan melarutkan sampel kembali dengan menggunakan *n*-heksana berlebih untuk mengendapkan aspalten. Campuran tersebut didiamkan selama 1-2 hari dalam suhu ruang kemudian disaring. Endapan yang terbentuk merupakan campuran resin dan aspalten, sedangkan filtrat yang diperoleh berupa bitumen yang siap untuk dianalisa lebih lanjut (Theuerkorn, dkk., 2008).

### 3.2.4 Fraksinasi

Sebanyak 200 mg ekstrak organik dilarutkan dalam kloroform lalu dipisahkan dengan menggunakan metoda KLT dalam silika gel GF<sub>254</sub> sebagai fasa diam dan pelarut *n*-heksana sebagai fasa gerak. Untuk memisahkan fraksi hidrokarbon alifatik digunakan pembeding lupena dan untuk fraksi hidrokarbon aromatik digunakan pembeding 1,2,5,6-dibenzoantrasena (DBA). Elusi akan menghasilkan pita fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik yang sesuai dengan masing-masing pembeding. Masing-masing fraksi dikerok dan diekstrak menggunakan diklorometana untuk memisahkan fraksi hidrokarbon dari fasa diam. Untuk fraksi aromatik, perlu dilakukan desulfurisasi menggunakan serbuk Cu yang telah dibersihkan dengan HCl. Ekstrak yang diperoleh diuapkan pelarutnya dan dilakukan analisa dengan KG-SM.

### 3.2.5 Uji Kalori

Sebanyak 1 gram sampel batubara CBM-3 dilakukan pengujian di Laboratorium Teknologi Air dan Konsultasi Industri, Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Nilai kalori ini akan dinyatakan dalam satuan kalori per gram sampel (kal/g). Metode yang digunakan adalah menggunakan bom kalorimeter.

### 3.2.6 Identifikasi Biomarka dengan KG-SM

Fraksi hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon aromatik dianalisis menggunakan instrumen KG-SM. Instrumen yang dapat digunakan adalah Agilent 122-5561 (Zetra, 2016). Berikut kondisi operasional instrumen Agilent 122-5561 untuk fraksi hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon aromatik yang digunakan,

- Kolom DB-5 MS ukuran 60 m x 0.25 mm x 0.1  $\mu$ m
- Gas pembawa Helium dengan laju alir 1.2 mL/menit
- Program temperatur: Kontrol temperatur isothermal 70°C selama 1 menit, kenaikan temperatur dari 70°C-150°C diprogram dengan laju 10°C/menit, dari 150°C-315°C

dengan laju  $3^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ , dan temperatur isothermal pada  $315^{\circ}\text{C}$  selama 30 menit

- Spektrometer dioperasikan dengan energi elektron 70 eV



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Batubara**

Hasil ekstrak 10 gram sampel CBM-3 menghasilkan ekstrak organik total sebesar 1.2224 gram dengan rendemen 12.22%. Ekstrak organik bebas aspalten difraksinasi menggunakan KLT untuk memisahkan fraksi alifatik dan fraksi aromatik. Hasil fraksi aromatik yang didapatkan 10.1 mg dan fraksi alifatik 6.0 mg.

#### **4.2 Klasifikasi CBM-3**

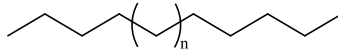
Hasil uji sampel menunjukkan nilai kalori CBM-3 sebesar 5669 kalori/gram. Melalui hasil uji kalori dan tingginya kadar vitrinit CBM-3 (Sosrowidjojo, 2013) maka sampel diklasifikasikan sebagai batubara peringkat subbituminus (WH Orem and RB Finkelman, 2003; Sosrowidjojo, 2013).

#### **4.3 Identifikasi Biomarka Fraksi hidrokarbon Alifatik**

Identifikasi biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dilakukan berdasarkan pola fragmentogram  $m/z$  spesifik dan membandingkan data waktu retensi serta spektrum massa senyawa yang diidentifikasi dengan data senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti terdahulu, misalnya: (Wang, dkk., 1994; Wang, dkk., 2006; Huang, dkk., 2008; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Zetra, dkk., 2016; Zetra, dkk., 2016). Kelompok biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dalam sampel batubara CBM-3 Muaraenim yang teridentifikasi adalah *n*-alkana dan isoprenoid asiklik berdasarkan fragmentogram ( $m/z$  57), seskuipterpenoid dan sesterterpenoid ( $m/z$  123 parsial), tetrasiklik triterpenoid ( $m/z$  257 parsial) dan triterpana pentasiklik ( $m/z$  191).

### Biomarka *n*-Alkana dan isoprenoid

Kelompok biomarka *n*-alkana [15] yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  57 ditemukan dalam fraksi hidrokarbon alifatik sampel batubara CBM-3 Muaraenim yang dianalisis.



[15]

Identifikasi struktur dan pola distribusi kelompok senyawa ini dilakukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  spesifik dan dengan membandingkan data waktu retensi serta spektrum massa yang diperoleh dari penelitian sebelumnya, contoh (Waples dan Machihara, 1991; Peters, dkk., 2005; Petersen dan Nytoft, 2005; Onojake, dkk., 2014; Bush dan McInerney, 2015; Meyers, dkk., 2017). Senyawa hidrokarbon *n*-alkana dalam sampel batubara Muaraenim terdistribusi pada rentang homolog *n*-C<sub>16</sub> hingga *n*-C<sub>33</sub> dengan tipe distribusi bimodal yang sesuai pada data **Tabel 4.1**. Tipe distribusi ini mengindikasikan senyawa organik dalam sampel berasal dari tiga sumber yang berbeda yaitu tumbuhan tingkat tinggi, alga, dan bakteri.

**Tabel 4.1** Hasil Interpretasi Spektrum Massa Setiap Puncak Fragmentogram ( $m/z$  57)

Waktu Retensi (menit)	Ion Molekul	Nama Senyawa	Intensitas (%)
16.547	226	<i>n</i> -C <sub>16</sub> (Heksadekana)	4.06
19.45	240	<i>n</i> -C <sub>17</sub> (Heptadekana)	4.06
19.559	268	Pr (Pristana)	20.29

Lanjutan Tabel 4.1 Hasil Interpretasi Spektrum Massa  
Setiap Puncak Fragmentogram ( $m/z$  57)

Waktu Retensi (menit)	Ion Molekul	Nama Senyawa	Intensitas (%)
22.811	254	<i>n</i> -C <sub>18</sub> (Oktadekana)	3.71
23.039	282	Ph (Fitana)	2.61
26.537	268	<i>n</i> -C <sub>19</sub> (Nonadekana)	3.62
30.503	282	<i>n</i> -C <sub>20</sub> (Kosana)	3.33
34.561	296	<i>n</i> -C <sub>21</sub> (Henikosana)	3.91
38.648	310	<i>n</i> -C <sub>22</sub> (Dokosana)	16.23
42.666	324	<i>n</i> -C <sub>23</sub> (Trikosana)	8.12
46.632	338	<i>n</i> -C <sub>24</sub> (Butakosana)	10.43
50.461	352	<i>n</i> -C <sub>25</sub> (Pentakosana)	20.00
54.176	366	<i>n</i> -C <sub>26</sub> (Heksakosana)	13.91
57.813	380	<i>n</i> -C <sub>27</sub> (Heptakosana)	40.58
56.051	380	<i>i</i> -C <sub>27</sub> (Heptakosana)	7.25
61.292	394	<i>n</i> -C <sub>28</sub> (Oktakosana)	13.91
64.75	408	<i>n</i> -C <sub>29</sub> (Nonakosana)	63.77
67.944	422	<i>n</i> -C <sub>30</sub> (Triakontana)	16.23
71.202	436	<i>n</i> -C <sub>31</sub> (Hentriakontana)	100.00
74.168	450	<i>n</i> -C <sub>32</sub> (Dotriakontana)	10.72
77.192	464	<i>n</i> -C <sub>33</sub> (Tritriakontana)	39.13

Rendahnya intensitas *n*-alkana [15] rantai pendek (<*n*-C<sub>15</sub>) menunjukkan rendahnya input plankton pada pembentukan bahan organik CBM-3 (Tissot dan Welte, 1984; Peters dan Moldowan, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Dominasi atom karbon ganjil terhadap atom karbon genap, terutama pada *n*-C<sub>25</sub> hingga *n*-C<sub>33</sub> dengan puncak tertinggi pada *n*-C<sub>31</sub> menunjukkan bahan organik sampel berasal dari kutikula tumbuhan tingkat tinggi darat (index wax <1) (Stout, 1992; Armstroff, dkk., 2006; Massone, dkk., 2013). Hal ini selaras dengan hasil perhitungan atas dominasi *n*-alkana [15] rantai panjang terhadap rantai pendek pada sampel CBM-3 yang dinyatakan dalam nilai berikut **Tabel 4.2** menunjukkan bahwa sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi darat. Tingginya kelimpahan *n*-alkana rantai panjang terhadap rantai pendek, terutama pada *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> dan *n*-C<sub>31</sub> menunjukkan kematangan sampel yang rendah dan sumber tumbuhan tingkat tinggi darat (Bechtel, dkk., 2004; Peters dan Moldowan, 2005). Kelompok *n*-alkana rantai medium (*n*-C<sub>20</sub> hingga *n*-C<sub>25</sub>) menunjukkan adanya aktifitas bakteri selama lingkungan pengendapan (Tissot dan Welte, 1984; Peters dan Moldowan, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013).

**Tabel 4.2** Parameter Biomarka Alifatik

Sampel	CPI <sup>a</sup>	Pr/Ph <sup>b</sup>	$\Sigma_2/\Sigma_1^c$	LHCPI <sup>d</sup>	Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	Index Wax <sup>e</sup>
CBM-3	4.42	7.78	8.84	0.09	4.99	0.70	0.25

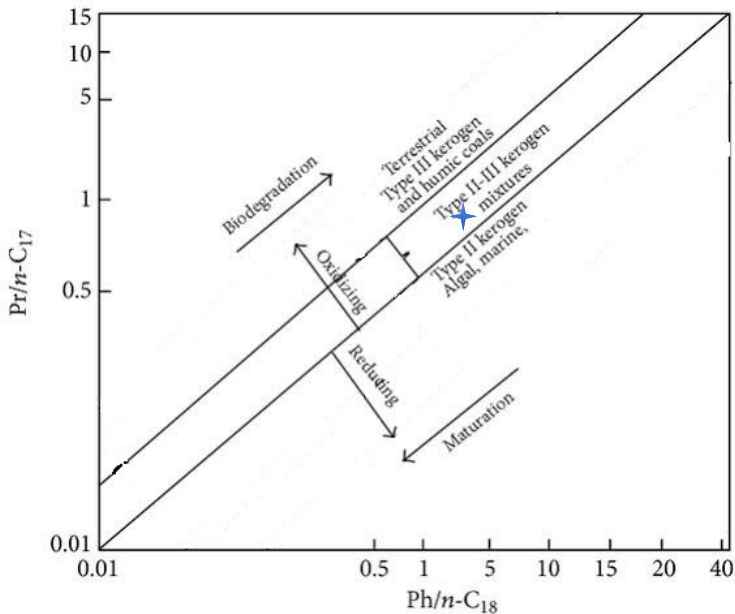
<sup>a</sup>  $CPI = 0,5 \{ [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})] + [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})] \}$ ; *Carbon Preference Index*; *m/z* = 57; parameter kematangan termal (Bray dan Evans, 1961)

<sup>b</sup> Pr/Ph = pristana/fitana; parameter lingkungan oksik; *m/z* = 57 (Peters dan Moldowan, 2005)

- c  $\sum_2/\sum_1 = \frac{\sum(n-C_{23}-n-C_{35})}{\sum(n-C_{15}-n-C_{22})}$  (Peters dan Moldowan, 2005)
- d  $LHCPI = \frac{n-C_{17} + n-C_{18} + n-C_{19}}{n-C_{27} + n-C_{28} + n-C_{29}}$  (Littke, dkk., 1998)
- e  $Index\ wax = \frac{n-C_{21} + n-C_{22}}{n-C_{28} + n-C_{29}}$  (Jiang dan George, 2018)

Keberadaan isoprenoid pristana [12] dan fitana [13] dalam sampel batubara CBM-3 yang dianalisa juga teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57. Kedua senyawa tersebut dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan (Killops dan Killops, 2005; Peters dan Moldowan, 2005; Romero-Sarmiento, dkk., 2011; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Sampel menunjukkan kelimpahan pristana [12] yang lebih tinggi dari fitana [13] (Pr/Ph=7.78) **Tabel 4.2**). Hal ini menunjukkan lingkungan pengendapan yang oksik (Didyk, dkk., 1978; Killops dan Killpos, 2005; Volkman, dkk., 2015). Biomarka tersebut berasal dari fitol yang merupakan rantai samping dari klorofil yang dapat berasal dari tumbuhan atau sianobakteri. Fitol yang terendapkan pada lingkungan oksik akan cenderung membentuk pristana [12] karena proses dekarboksilasi sedangkan pada lingkungan reduktif cenderung membentuk fitana [13] sebagaimana dilihat dalam skema reaksi **Gambar 2.4** (Peters, dkk., 2005). Maka dapat disimpulkan bahwa sampel CBM-3 terbentuk pada lingkungan oksik.

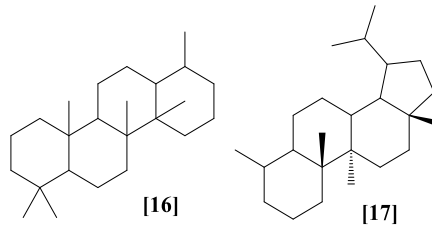
Rasio Pr/nC<sub>17</sub> dan Ph/nC<sub>18</sub> (**Tabel 4.2**), keduanya diplot seperti **Gambar 4.2**. Dapat dilihat bahwa sampel CBM-3 Muaraenim berada pada daerah sampel yang terendapkan pada keadaan oksik dan berasal dari tumbuhan darat. Sesuai dengan plot **Gambar 4.2** didapatkan bahwa CBM-3 Muaraenim merupakan bagian dari kerogen tipe II-III dengan lingkungan oksik (Sefein, dkk., 2017).



**Gambar 4.1** Plot  $Pr/nC_{17}$  terhadap  $Ph/nC_{18}$  CBM-3

### **Biomarka seskuiterpenoid dan sesterterpenoid**

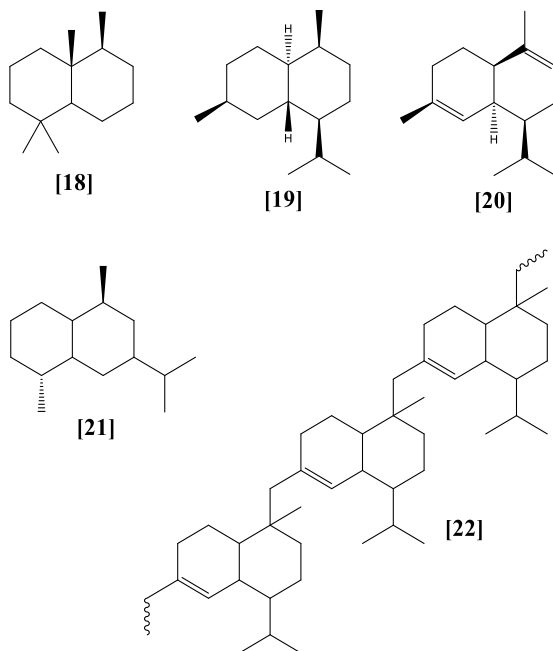
Berdasarkan identifikasi fragmentogram  $m/z$  123 parsial pada sampel CBM-3 ditemukan kelompok senyawa seskuiterpenoid dan sesterterpenoid. Analisis kelompok biomarka ini dilakukan berdasarkan pola fragmentasi dan membandingkan spektrum massa yang diperoleh dengan spektrum massa senyawa yang telah dipublikasikan pada penelitian sebelumnya, misalnya (Seifert dan Moldowan, 1978; Chattopadhyay dan Duta, 2014). Fragmentogram  $m/z$  123 parsial dimana kelimpahan tertinggi terletak pada 17,21-sekohopana [16] dan de-A-lupana [17].



Ditemukannya 17,21-sekohopana [16] dalam sampel CBM-3 dengan kelimpahan cukup tinggi dapat berasal dari proses degradasi cincin-E hopanoid yang berasal dari bakteri maupun tumbuhan tingkat tinggi (Trendel, dkk., 1982; Peters, dkk., 2005). Sedangkan de-A-lupana [17] dalam sedimen juga mengindikasikan adanya aktifitas mikrobial serta dominasi tumbuhan Angiospermae (Stojanovic dan Zivotic, 2013). Pada pembahasan sebelumnya, disimpulkan bahwa distribusi *n*-alkana rantai panjang dan kelimpahan *n*-C<sub>31</sub> tertinggi menunjukkan sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi. Distribusi *n*-alkana rantai medium, terutama puncak *n*-C<sub>22</sub> menandakan adanya aktifitas mikroba. Maka dapat disimpulkan bahwa sampel CBM-3 berasal dari sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan sedikit aktifitas mikroba (Trendel, dkk., 1982; Peters, dkk., 2005; Stojanovic dan Zivotic, 2013).

Berdasarkan fragmentogram *m/z* 123 telah diidentifikasi keberadaan bisiklik seskiterpen seperti C<sub>14</sub>-drimana [18], trans-kadinana [19],  $\alpha$ -kadinena [20], dan 4 $\beta$ (H)-eudesmana [21] dalam sampel CBM-3, batubara Muaraenim. Ditemukannya senyawa C<sub>14</sub>-drimana [11] yang merupakan turunan drimenol [10] serta adanya senyawa 4 $\beta$ (H)-eudesmana [21], mengindikasikan senyawa organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Alexander, dkk., 1994). Pembentukan senyawa C<sub>14</sub>-drimana [18] terjadi melalui reaksi reduksi dan hidrogenasi drimenol [10], seperti ditunjukkan pada **Gambar 2.4** (Alexander, dkk., 1994). Selain itu drimana juga dapat dihasilkan melalui turunan bakteriohopanetetrol [9] yang dihasilkan oleh Archaeobacteria (Alexander, dkk., 1983; Keming, dkk., 1991; Peters, dkk., 2005).

Sedangkan senyawa *trans*-kadinana [19] dan  $\alpha$ -kadinena [20] merupakan senyawa turunan kadinana yang terbentuk melalui reaksi depolimerisasi polikadinena [22] yang berlimpah pada tumbuhan tingkat tinggi (van aarsen, dkk., 1990). Oleh sebab itu, adanya keempat senyawa tersebut dalam sampel CBM-3 batubara Muaraenim yang dianalisa mengindikasikan bahwa bahan organik sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan bakteri.

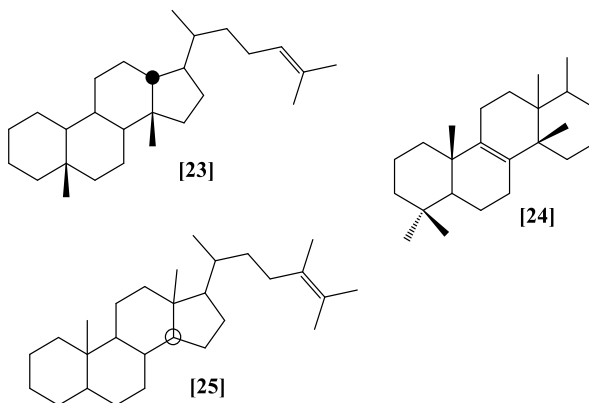


### Biomarka Tetrasiklik Triterpenoid

Identifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  257 parsial pada sampel CBM-3 batubara Muaraenim menunjukkan adanya senyawa tetrasiklik triterpenoid turunan sterana. Senyawa yang teridentifikasi diantaranya merupakan  $13\beta$ (H)-diakolest-24-ena ( $C_{27}H_{46}$ ) [23] dan 24-diaistigmastena ( $C_{29}H_{50}$ ) [24] yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan alga (Grantham dan Wakefield, 1988). Keberadaan senyawa  $C_{27}/C_{29}$  sterena dalam



sampel CBM-3 menunjukkan bahan organik sedimen berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan alga. Jalur biodegradasi senyawa sterena dari prekursor sterol terjadi pada tahap diagenesis (Devic dan Popovic, 2013; Zivotic, dkk., 2014). Hasil identifikasi sampel menunjukkan adanya senyawa sterena tak jenuh dengan kelimpahan yang relatif tinggi merupakan indikasi bahwa sampel CBM masih memiliki kematangan yang rendah. Senyawa tetrasiklik triterpenoid lain juga ditemukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  313 parsial yaitu des-A-friedohop-8-ena ( $C_{24}H_{40}$ ) [25] yang merupakan hidrokarbon tak jenuh. Ditemukannya senyawa ini dalam sampel CBM-3 merupakan indikator kematangan sampel yang rendah (Petrov, dkk., 1985; Devic dan Popovic, 2013).

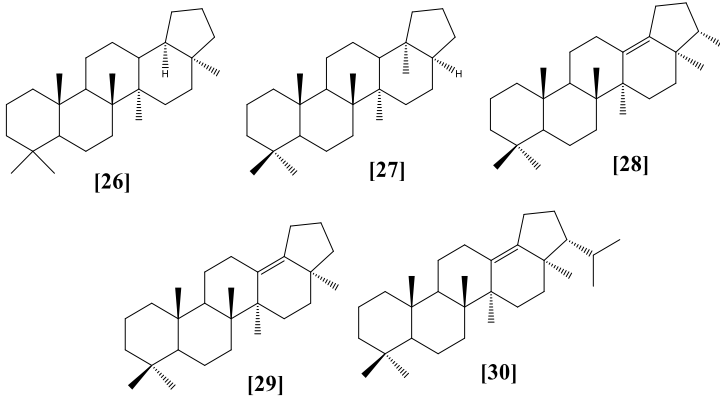


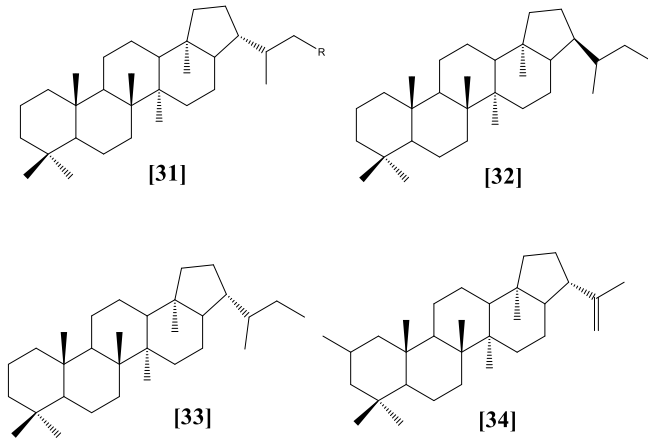
### Biomarka Triterpenoid Pentasiklik

Analisis sampel CBM-3 yang dilakukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191 menunjukkan distribusi kelompok senyawa pentasiklik. Beberapa biomarka yang ditemukan, diantaranya adalah  $18\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -Trisnorhopana (Ts) [26];  $17\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30$ -trisnorhopana (Tm) [27];  $30$ -norneohop-13(18)ena [28];  $22,29,30$ -trisnorhop-13(18)ena [29]; neohop-13(18)-ena [30]; metilhopana [31];  $22S-17\alpha(H),21\beta(H)-$

30-homohopana [32]; 22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopana [33]; dan 2-metilhop-22(29)-ena [34].

Kelimpahan tertinggi terdapat pada neohop-13(18)-ena [30]. Jalur biodegradasi senyawa ini dihasilkan oleh prekursor C<sub>30</sub> hopanoid [14] melalui reaksi hidrasi, isomerisasi dan penataan ulang yang terjadi selama tahap diagenesis (Sinninghe damste, dkk., 2014). Senyawa C<sub>30</sub> hopanoid [14] berasal dari bakteriohopanetetrol [9] yang dihasilkan oleh sel prokariotik bakteri. Bottari, dkk. (1972) menemukan senyawa neohop-13(18)-ena [30] dalam tanaman pakis dan bakteri *Alicyclobacillus acidocaldarius* (Ageta, dkk., 1994). Senyawa ini dapat terbentuk melalui isomerisasi hopena dalam kondisi asam kuat (Ageta, dkk., 1987). Keberadaan senyawa ini dalam sampel menunjukkan proses penjumlahan ikatan belum sempurna. Ikatan jenuh akan terbentuk melalui peningkatan panas bumi dan tekanan (Bechtel, dkk., 2005; Devic dan Popovic, 2013). Dominansi senyawa hopanoid tak jenuh seperti neohop-13(18)-ena [30] mengindikasikan bahwa sampel CBM-3 belum matang (Stout, 1992).





Senyawa  $18\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Ts) [26] dan  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) [27] juga teridentifikasi dalam sampel CBM-3 berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191. Kelimpahan  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) [27] dalam sampel lebih dominan daripada  $18\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Ts) [26]. Keberadaan kedua senyawa diatas dapat dihitung rasionya sebagai  $Ts/(Tm+Ts)$  atau  $Ts/Tm$  sehingga potensial digunakan sebagai indikator tingkat kematangan dan lingkungan pengendapan sedimen. Dominansi  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) [27] terhadap  $18\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Ts) [26] pada sampel CBM-3 (Tabel 4.3) menunjukkan nilai rasio  $Ts/Tm = 0.21$  dan  $Ts/(Tm+Ts) = 0.17$ . Rasio  $Ts/Tm$  atau  $Ts/(Tm+Ts)$  yang bernilai  $<1$  merupakan indikator kondisi batubara muda yang belum matang dan mengindikasikan lingkungan pemendaman yang oksik. Hal ini didukung oleh ratio  $Pr/Ph = 7.78$  sebagai indikator lingkungan oksik.

**Tabel 4.3** Kelimpahan senyawa Ts dan Tm

Nama Senyawa	Kelimpahan (%)
18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Ts)	21
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Tm)	100

- a Indikator Ts/Tm =  $\frac{21}{100} = 0.21$
- b Indikator Ts/(Tm+Ts) =  $\frac{21}{100+21} = \frac{21}{121} = 0.17$

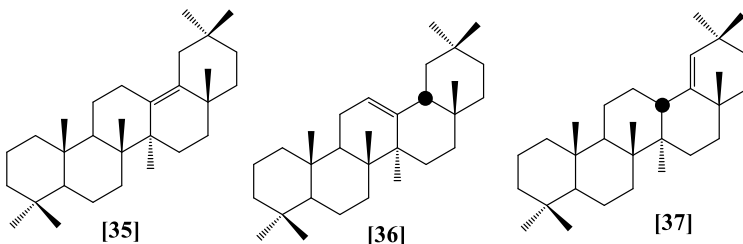
Identifikasi sampel CBM-3 berdasarkan fragmentogram m/z 191 (**Gambar 4.5**) menunjukkan adanya 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopana dalam dua konfigurasi isomer yang berbeda, yakni (22S) dan (22R). Senyawa ini berasal dari bakteriohopanopoliol yang dihasilkan oleh bakteri maupun tumbuhan jenis kriptogram seperti lumut dan paku-pakuan (Rohmer dan Bisseret, 1994; Petersen dan Nytoft, 2005). Senyawa homohopana dengan konfigurasi 22S lebih stabil daripada konfigurasi 22R (Peters, dkk., 2005). Sampel CBM-3 menunjukkan kelimpahan isomer 22S lebih kecil daripada 22R. Oleh sebab itu, kelimpahan (22R) > (22S) potensial digunakan sebagai indikator sampel yang belum matang. Rendahnya kematangan sampel CBM-3 yang dianalisa, mengindikasikan bahwa gas metana yang dihasilkan oleh batubara peringkat rendah (CBM-3) dihasilkan melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis oleh adanya bakteri metanogenik (Killops dan Killpos, 2005).

### **Biomarka Oleanoid**

Keberadaan kelompok senyawa oleanoid dalam sampel CBM-3 diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 218 seperti dilihat pada **Gambar 4.6**. Senyawa oleanoid yang ditemukan dalam sampel antara lain olean-13(18)ena [35], olean-12-ena, [36], dan olean-18-ena [37]. Kelompok senyawa oleanoid berasal dari turunan  $\beta$ -amirin yang berlimpah dalam tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Ekweozor, dkk., 1981). Adanya biomarka

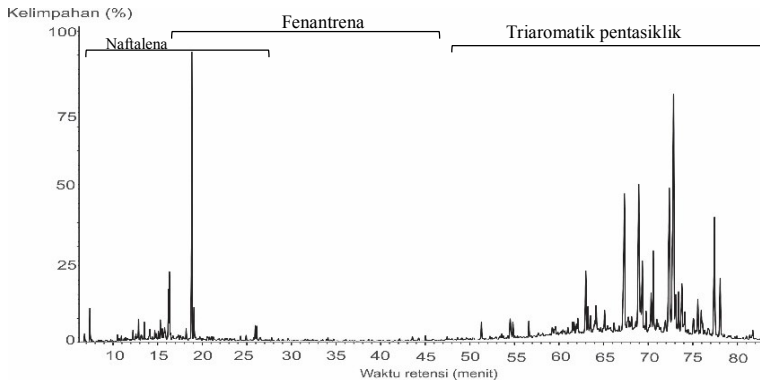
oleanena yang merupakan hidrokarbon tak jenuh dalam sampel CBM-3 Lapangan Rambutan, Muaraenim potensial digunakan sebagai indikator kematangan.

Ditemukannya beberapa biomarka yang memiliki ketidakjenuhan ini mengindikasikan senyawa organik terbentuk pada tahap diagenesis dan menunjukkan sampel batubara yang belum matang (Peters, dkk., 2005). Teridentifikasinya beberapa biomarka hidrokarbon alifatik sebagai indikator kematangan rendah dalam sampel CBM-3 yang dianalisa, telah membawa pada indikasi bahwa gas metana yang terperangkap dalam lapisan batubara (CBM-3) terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis. Pembentukan gas metana ini dihasilkan melalui reduksi gas CO<sub>2</sub> oleh bakteri metanogenik (Peters, dkk., 2005; Killops dan Killops, 2005). Beberapa biomarka hidrokarbon alifatik yang diungkapkan dalam sampel CBM-3 ini juga mengindikasikan adanya input bakteri dan tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae pada proses pembentukan batubara CBM-3, Lapangan Rambutan, Muaraenim, Sumatra Selatan. Disamping itu, keberadaan beberapa biomarka yang teridentifikasi dalam CBM-3 menunjukkan adanya lingkungan oksik pada proses pembedaman batubara di zaman purba serta dengan kecenderungan gas dan kerogen tipe III (Peters, dkk., 2005; Killops dan Killops, 2005).



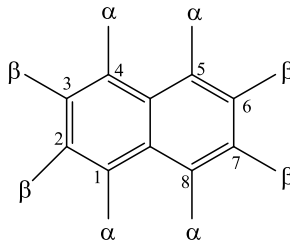
#### 4.4 Identifikasi Biomarka Fraksi Hidrokarbon Aromatik

Analisis biomarka fraksi hidrokarbon aromatik pada sampel *Coal Bed Methane* (CBM) menunjukkan adanya kelompok senyawa naftalena, fenantrena dan triterpenoid pentasiklik poliaromatik seperti ditunjukkan oleh *total ion chromatogram* (TIC) **Gambar 4.2**. Identifikasi struktur masing-masing komponen dilakukan berdasarkan fragmentogram spesifik yang diberikan dan dengan membandingkan data fragmentasi spektrum massa yang diperoleh dengan spektrum massa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Adam, dkk., 2006; Stefanova dan Simoneit, 2008; Tian, dkk., 2012; Siswoyo, 2013; Renery, dkk., 2013; Zetra, dkk., 2016). Senyawa-senyawa seskuiterpena dengan kerangka naftalena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  spesifik seperti metilnaftalena (MN,  $m/z$  142), dimetilnaftalena (DMN,  $m/z$  156), trimetilnaftalena (TMN,  $m/z$  170), tetrametilnaftalena (TeMN,  $m/z$  184), kalamena ( $m/z$  159), kadalena dan isokadalena ( $m/z$  183) teridentifikasi pada sampel. Kelompok senyawa fenantrena seperti metilfenantrena (MP,  $m/z$  192), dimetilfenantrena (DMP,  $m/z$  206), trimetilfenantrena (TMP,  $m/z$  220) dan retena ( $m/z$  219) teridentifikasi dengan kelimpahan rendah dalam sampel. Kelimpahan terbesar ditemukan pada kelompok senyawa triterpenoid pentasiklik poliaromatik seperti  $C_{27}$  triaromatik-8,14-sekotriterpenoid yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  169,  $C_{28}$  triaromatik-8,14-sekotriterpenoid ( $m/z$  183), dimetilpisena ( $m/z$  306), trimetilpisena ( $m/z$  320); 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena ( $m/z$  324); 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena ( $m/z$  324); senyawa triaromatik C-ring *cleaved* hidrokarbon  $m/z$  145, serta beberapa turunan pisena dan krisena, berdasarkan fragmentogram parsial  $m/z$  257,  $m/z$  310 dan  $m/z$  324).



**Gambar 4.2** Total ion kromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon aromatik yang memperlihatkan distribusi senyawa hidrokarbon aromatik. Kondisi: KG-SM QP2010S. Program temperatur: isothermal 70°C selama 1 menit, kenaikan temperatur dari 70°C-150°C diprogram dengan laju 10°C/menit, dari 150°C-315°C dengan laju 3°C/menit, dan temperatur isothermal pada 315°C selama 30 menit.

Keberadaan alkilnaftalena dalam sampel CBM-3 dihasilkan melalui prekursor  $\beta$ -amirin yang dapat berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Keberadaan alkilnaftalena yang diturunkan dari prekursor  $\beta$ -amirin ini, mengindikasikan senyawa organik CBM-3 berasal dari tumbuhan tinggi Angiospermae (Killops dan Killops, 2005). Identifikasi senyawa metilnaftalena berdasarkan fragmentogram  $m/z$  142 menunjukkan adanya senyawa 2-MN dan 1-MN, dimana kelimpahan 1-MN terlihat lebih tinggi dibandingkan 2-MN. Secara struktural, kestabilan 1-MN yang tersubstitusi  $\alpha$  lebih rendah dibandingkan 2-MN yang tersubstitusi  $\beta$  (**Gambar 4.3**) sehingga tingginya kelimpahan 1-MN dibandingkan 2-MN menunjukkan rendahnya kematangan sampel CBM yang dianalisa (Killops dan Killops, 2005; Armstroff, dkk., 2006; Nabbefeld, dkk., 2010; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013).



**Gambar 4.3** Kerangka dasar Naftalena

Tingginya kelimpahan isomer 1-MN dibandingkan 2-MN yang mengindikasikan sampel batubara yang belum matang juga telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Zetra, 2016). Namun untuk mengetahui karakter geokimia organik, seperti kematangan, sumber senyawa organik CBM-3 dan lingkungan pengendapannya perlu dilakukan analisa biomarka yang lain dalam sampel CBM-3 ini.

Analisa biomarka berikutnya yang dilakukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  156 menunjukkan adanya senyawa dimetilnaftalena (DMN) yang diidentifikasi sebagai (2,6+2,7)-DMN; (1,3+1,7)-DMN; 1,6-DMN; (1,4+2,3+1,5)-DMN; dan 1,2-DMN. Perbedaan intensitas isomer dalam senyawa DMN, berhubungan dengan indikator kematangan batubara (Killops dan Killops, 2005). Kelimpahan senyawa 1,6-DMN dalam batubara CBM terlihat sangat mendominasi dibandingkan puncak DMN yang lain seperti (2,6+2,7)-DMN dan 1,2-DMN. Kestabilan struktur berhubungan dengan intensitas puncak relatif suatu senyawa, sehingga perbedaan kelimpahan suatu isomer dapat dihubungkan dengan kematangan termal sampel yang dianalisa (Killops dan Killops, 2005; Armstropp, 2007). Tingginya intensitas puncak 1,6-DMN yang merupakan isomer yang kurang stabil dibandingkan (2,6+2,7)-DMN dan 1,2-DMN yang relatif lebih stabil, mengindikasikan batubara muda yang belum matang (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013).



Oleh sebab itu, dominasi senyawa 1,6-DMN terhadap (2,6+2,7)-DMN dan 1,2-DMN dalam sampel CBM, merupakan indikator batubara CBM yang belum matang (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Zetra, 2016).

Keberadaan senyawa alkilnaftalena berikutnya dalam sampel CBM-3 yang dianalisa adalah trimetilnaftalena (TMN). Senyawa yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 170 menunjukkan adanya isomer 1,3,7-TMN; 1,3,6-TMN; (1,4,6+1,3,5)-TMN; 2,3,6-TMN; 1,2,7-TMN; (1,6,7+1,2,6)-TMN; 1,2,4-TMN; dan 1,2,5-TMN (**Tabel 4.4**), dimana kelimpahan isomer 1,2,4-TMN dan 1,2,7-TMN terlihat lebih tinggi dibandingkan puncak isomer yang lain.

**Tabel 4.4** Kelimpahan trimetilnaftalena

No.	Nama senyawa	Kelimpahan (%)
1	1,3,7-TMN	0.13%
2	1,3,6-TMN	26.24%
3	(1,4,6+1,3,5)-TMN	13.48%
4	2,3,6-TMN	13.48%
5	1,2,7-TMN	39.89%
6	(1,6,7+1,2,6)-TMN	0.32%
7	1,2,4-TMN	59.01%

$$\text{Indikator TNy} = \frac{1,3,6\text{-TMN} + 1,3,7\text{-TMN}}{(1,4,6+1,3,5)\text{-TMN}} = \frac{26.24\% + 0.13\%}{13.48\%} = 1.95$$

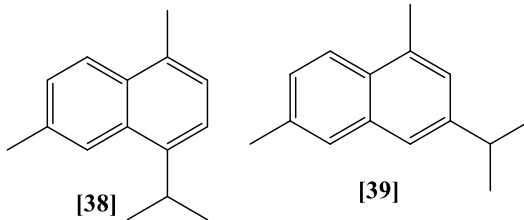
(Stojanovic`, dkk., 2007)

Tingginya kelimpahan isomer yang stabil mengindikasikan kematangan sampel sedimen yang dianalisa (Armstroff, 2007). Hasil analisis rasio kelimpahan isomer dari TMN terhadap sampel CBM-3 menghasilkan nilai rasio TNy = 1.95. Nilai rasio TNy yang rendah (<2,00) mengindikasikan kematangan yang rendah (Stojanovic`, dkk., 2007). Oleh sebab itu, nilai TNy yang rendah

dalam sampel CBM-3 mengindikasikan sampel dengan kematangan rendah.

Senyawa 1,2,4-TMN dan 1,2,7-TMN merupakan isomer yang kurang stabil dibandingkan 1,2,5-TMN, sehingga dominasi 1,2,4-TMN dan 1,2,7-TMN terhadap 1,2,5-TMN mengindikasikan sampel CBM-3 yang belum matang ( $T_{Ny} = 1.95$ ). Indikasi batubara CBM-3 yang belum matang ini, juga didukung oleh tingginya kelimpahan 1-MN dan 1,6-DMN yang telah dibahas sebelumnya. Namun kelimpahan 1,3,6-TMN yang lebih tinggi dari 2,3,6-TMN menunjukkan adanya proses menuju kematangan termal oleh batubara CBM-3. Keberadaan isomer 1,2,5-TMN dan 1,2,7-TMN dalam sampel CBM-3 yang dianalisa juga mengindikasikan lingkungan pemendaman yang oksik (Heppenheimer, dkk., 1992; Armstroff, dkk., 2006; Marpaung, 2017) serta dihasilkan melalui degradasi senyawa  $\beta$ -amirin sebagai prekursor yang ditemukan melimpah dalam tumbuhan Angiospermae (Strachan, dkk., 1988; Puttman dan Villar, 1987; Heppenheimer, dkk., 1992). Terbentuknya senyawa 1,2,5-TMN dan 1,2,5,6-TeMN dalam batubara CBM-3 juga mengindikasikan adanya input bakteri melalui prekursor bakteriohopanetetrol disamping prekursor  $\beta$ -amirin sebagai sumber asal usul senyawa organik CBM-3 (Alexander, dkk., 1992).

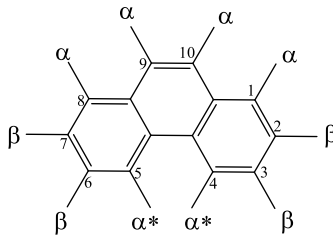
Senyawa kadalena [38] dan isokadalena [39] yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  184 merupakan derivat naftalena yang terbentuk melalui depolimerisasi polikadinena yang berasal dari resin damar tumbuhan tingkat tinggi (Widodo, dkk., 2009; Zetra, 2016).



Kedua isomer kadalena [38] dan isokadalena [39] potensial digunakan sebagai indikator kematangan batubara. Senyawa isokadalena [39] yang ditemukan dalam konsentrasi rendah berasal dari isomerisasi kadalena [38] melalui peningkatan termal bumi. Semakin dalam lingkungan pemendaman batubara maka senyawa isokadalena [39] akan memiliki kelimpahan yang lebih tinggi (Alexander, dkk., 1994). Oleh sebab itu, tingginya kelimpahan kadalena [38] dibandingkan isokadalena [39] dalam batubara CBM mengindikasikan batubara yang belum matang (Alexander, dkk., 1994; Zetra, 2016). Sampel CBM-3 yang dianalisa dengan kematangan rendah menunjukkan bahwa gas metana yang dihasilkan oleh batubara (CBM-3) terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Killops dan Killops, 2005; Sosrowidjojo dan Saghafi, 2009).

Distribusi senyawa pentametilnaftalena (PMN) yang ditemukan dalam sampel CBM-3 teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  198. Distribusi PMN menunjukkan kelimpahan senyawa 1,2,3,5,7 dan 1,2,3,5,6-PMN relatif tinggi terhadap 1,2,3,6,7 dan 1,2,4,6,7-PMN. Senyawa 1,2,3,5,6-PMN berasal dari penataan ulang senyawa 1,2,2,5,6-PMN dari prekursor drimana (Alexander, dkk., 1992). Batubara yang memiliki distribusi senyawa 1,2,3,5,7-PMN tinggi memiliki kematangan yang tinggi pula. Namun tingginya 1,2,3,5,6-PMN mengindikasikan bahwa batubara tersebut belum matang (Bastow, dkk., 1998). Sampel CBM-3 memiliki kelimpahan 1,2,3,5,7-PMN dan 1,2,3,5,6-PMN yang tidak berbeda jauh, dimana kelimpahan 1,2,3,5,7-PMN sedikit lebih tinggi daripada 1,2,3,5,6-PMN. Hal ini menunjukkan bahwa sampel CBM-3 adalah batubara muda yang masih menuju proses kematangan.

Selanjutnya distribusi fenantrena yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  192 menunjukkan adanya senyawa 1-MP; 2-MP; 3-MP dan 9-MP sedangkan kerangka dasar fenantrena **Gambar 4.4**.



**Gambar 4.4** Kerangka dasar fenantrena

Puncak 2-MP menunjukkan kelimpahan tertinggi, sedangkan 9-MP dan 1-MP memiliki kelimpahan yang hampir sama. Posisi metilasi suatu senyawa ditentukan oleh kestabilan isomernya. Isomer  $\beta$  merupakan isomer yang lebih stabil daripada isomer  $\alpha$  (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Menurut Stojanovic (2001), bahwa kelimpahan 2-MP dan 3-MP (isomer  $\beta$ ) yang lebih tinggi daripada 1-MP dan 9-MP (isomer  $\alpha$ ) mengindikasikan bahwa material organik dalam sampel telah matang.

Penentuan kematangan sedimen juga dapat dilakukan melalui indikator *Methyl Phenanthrene Index* (MPI). MPI merupakan indikator kematangan secara kuantitatif yang dihitung melalui kelimpahan isomer MP (**Tabel 4.5**) dalam sedimen organik (Radke, dkk., 1982; Budzinski, dkk., 1995; Stojanovic, dkk., 2001). Nilai MPI  $<0.8$  mengindikasikan sedimen dengan kematangan rendah, MPI  $0.8-1.0$  menunjukkan sedimen kematangan sedang dan MPI  $>1.0$  mengindikasikan sedimen kematangan tinggi (Radke, dkk., 1982; Budzinski, dkk., 1995; Stojanovic, dkk., 2001). Perhitungan yang dilakukan berdasarkan luas area puncak kromatogram masing-masing isomer, menghasilkan nilai MPI sebesar 0.99 yang mengindikasikan bahwa sampel CBM-3 dalam kematangan sedang (Garrigues, dkk., 1988; Stojanovic, dkk., 2001).

**Tabel 4.5** Kelimpahan senyawa metilfenantrena

No.	Nama Senyawa	Kelimpahan (%)
1	1-MP	68.55
2	2-MP	100
3	3-MP	25.81
4	9-MP	58.87

$$\text{Indikator MPI}_3 = \frac{2\text{-MP} + 3\text{-MP}}{1\text{-MP} + 9\text{-MP}} = \frac{100 + 25.81}{68.55 + 58.87} = 0.99$$

Jika dikaitkan dengan tipe kerogen menurut Van Krevelen, keberadaan isomer 1-MP, 2-MP, 3-MP dan 9-MP dapat dihubungkan dengan kecenderungan suatu CBM, apakah cenderung gas (gas prone) atau cenderung minyak (oil prone) melalui tipe kerogen yang dihasilkan. Kerogen tipe I dan II merupakan oil prone, sedangkan kerogen tipe III merupakan gas prone (Budzinski, dkk., 1995). Kelimpahan 1-MP mengindikasikan kecenderungan kerogen tipe III (Heppenheimer, dkk., 1992), 9-MP mengindikasikan kecenderungan kerogen tipe II dan I (Budzinski, dkk., 1995) serta 2-MP dan 3-MP mengindikasikan kecenderungan kerogen tipe II dan I (Radke, dkk., 1986). Dengan ditemukannya biomarka 2-MP dan 1-MP dalam kelimpahan yang relatif tinggi, maka mengindikasikan CBM yang dianalisa cenderung menghasilkan minyak dan gas, karena masuk dalam kerogen tipe II dan III (Heppenheimer, dkk., 1992; Budzinski, dkk., 1995). Namun tingginya kandungan vitrinit CBM-3 seperti dilaporkan oleh (Sosrowidjojo, 2013) mengindikasikan CBM-3 yang dianalisa lebih cenderung tergolong kerogen tipe III, yang bersifat gas-prone dibandingkan oil-prone. Kecenderungan suatu batubara CBM yang berpotensi gas prone dan oil prone ini juga pernah dilaporkan oleh beberapa peneliti sebelumnya (Dehmer, 1995).

Selanjutnya keberadaan 1-MP dan 1,7-DMP dapat juga digunakan sebagai indikator sumber asal usul senyawa organik dari tumbuhan Gymnospermae dalam jumlah kecil. Oleh sebab

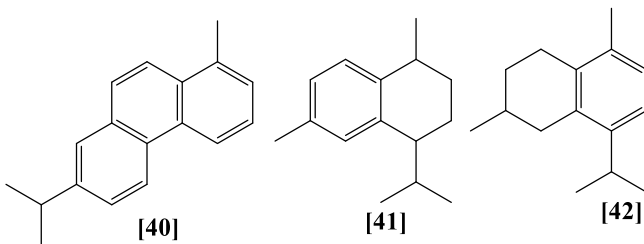
itu, ada suatu indikasi input tumbuhan Gymnospermae disamping Angiospermae pada pembentukan senyawa organik batubara CBM di Muaraenim, Sumatera Selatan (Wakeham, dkk., 1980; Killops, dkk., 1995). Distribusi senyawa DMP yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  206 dalam sampel CBM-3 menunjukkan adanya beberapa isomer, dimana kelimpahan tertinggi ditunjukkan oleh isomer-isomer dengan posisi  $\alpha$  seperti 1,6-DMP dan 1,7-DMP. Isomer  $\alpha$  memiliki kestabilan yang rendah sehingga kelimpahannya yang tinggi merupakan indikasi kematangan sampel yang rendah (Budzinski, dkk., 1993; Budzinski, dkk., 1995). Sedangkan kelimpahan 1,6-DMP dan 1,7-DMP dalam CBM-3 yang dianalisa, juga menunjukkan batubara CBM yang diendapkan dalam lingkungan terestrial (Simoneit, 1977; Laflamme dan Hites, 1979; Budzinski, dkk., 1995).

Kematangan yang rendah dari CBM-3 yang dianalisa juga didukung oleh keberadaan senyawa TMP yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  220. Rendahnya intensitas puncak 2,3,6-TMP yang merupakan isomer yang stabil, mendukung rendahnya kematangan sampel CBM-3 yang dianalisa. Disamping sebagai indikator kematangan, keberadaan isomer TMP juga dapat digunakan sebagai indikator sumber asal usul dalam penentuan karakter geokimia organik sampel sedimen (Budzinski, dkk., 1993; Romero-Sarmiento, dkk., 2011). Isomer dengan kelimpahan tertinggi, yakni 1,2,8-TMP dihasilkan oleh prekursor  $\beta$ -amirin yang berlimpah dalam tumbuhan tingkat tinggi terestrial, sehingga kelimpahan isomer ini dalam sampel sedimen merupakan indikator lingkungan terestrial (Carruthers dan Douglas, 1967; Laflamme dan Hites, 1979; Budzinski, dkk., 1993).

Senyawa retena [40] yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  220 juga terlihat keberadaannya dalam sampel CBM-3 yang dianalisa seperti dilihat pada (Amijaya, dkk., 2006; Romero-Sarmiento, dkk., 2011). Senyawa retena [40] secara spesifik digunakan sebagai indikator tumbuhan Gymnospermae, karena senyawa ini dihasilkan oleh asam abietat

sebagai prekursor yang berlimpah dalam tumbuhan konifer, Gymnospermae (Romero-Sarmiento, dkk., 2011; Zetra, 2016). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa retena [40] dengan intensitas rendah mengindikasikan adanya sedikit input tumbuhan Gymnospermae disamping Angiospermae dalam pembentukan senyawa organik (Demchuck dan Moore, 1993; Amijaya, dkk., 2006; Romero-Sarmiento, dkk., 2011).

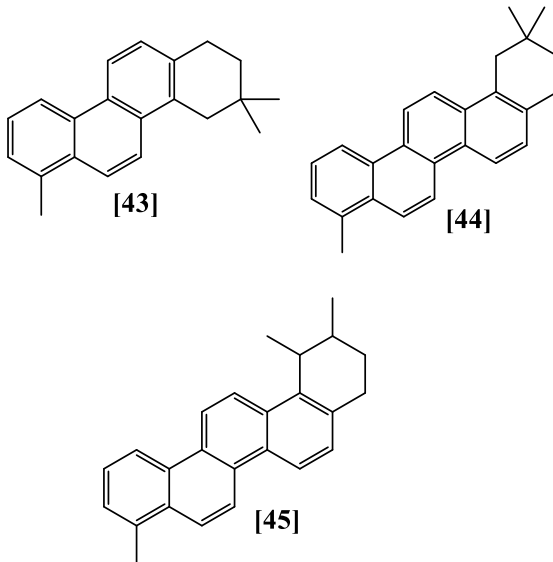
Berdasarkan fragmentogram  $m/z$  159 ditemukan pula senyawa kalamena [41] dalam sampel CBM-3 yang dianalisa. Senyawa kalamena [41] merupakan biomarka yang dihasilkan dari resin damar tanaman Angiospermae khususnya pada famili Dipterocarpaceae. Tumbuhan Dipterocarpaceae menghasilkan polikadinena [22] yang mengalami degradasi dan aromatisasi membentuk monomer kadalena [38], kadinana, kalamena [41] dan tetrahidrokadalena [42] (van Aarssen, dkk., 1992; van aarssen, dkk., 1990; van aarssen, dkk., 1994; Wang dan Simoneit, 1990).



Identifikasi struktur berikutnya berdasarkan fragmentogram  $m/z$  169 menunjukkan adanya senyawa  $C_{27}$  triaromatik-secotriterpenoid dan  $m/z$  183 menunjukkan  $C_{28}$  triaromatik-8,14-sekotriterpenoid (Zetra, 2016). Keberadaan biomarka ini mengindikasikan sumber senyawa organik terestrial, karena dihasilkan oleh  $\beta$ -amirin sebagai prekursor yang khas untuk tumbuhan Angiospermae (Villar, dkk., 1988; De Laras Heras, dkk., 1991; Tuo dan Philp, 2005). Oleh sebab itu, senyawa  $C_{27}$  triaromatik-8,14-sekotriterpenoid dan  $C_{28}$  triaromatik-8,14-sekotriterpenoid yang ditemukan dalam sampel CBM-3 periode

Miosen ini dianggap terbentuk sebagai hasil alterasi, diikuti dengan reaksi aromatisasi triterpenoid yang terjadi pada tahap diagenesis, sehingga potensial digunakan sebagai indikator kematangan rendah suatu sampel batubara (Laflamme dan Hites, 1979; Wakeham, dkk., 1980; Tuo dan Philp, 2005).

Adanya senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [43] (fragmentogram m/z 274 parsial) serta 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena [44] dan 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena [45] (fragmentogram m/z 324, Tabel 4.6) sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae juga teridentifikasi dalam sampel CBM-3 yang dianalisa (Villar, dkk., 1988; De Laras Heras, dkk., 1991; Tuo dan Philp, 2005). Biomarka yang ditemukan dalam sampel CBM ini mengindikasikan adanya pengaruh vegetasi besar tumbuhan Angiospermae pada periode Miosen (Loureiro dan Cardoso, 1990; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992; Amijaya, dkk., 2006; Zetra, dkk., 2016).

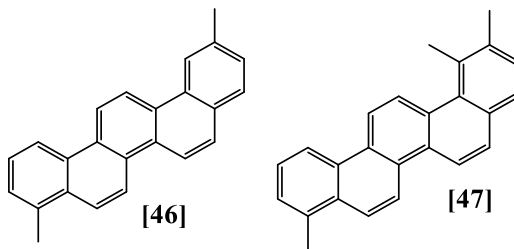




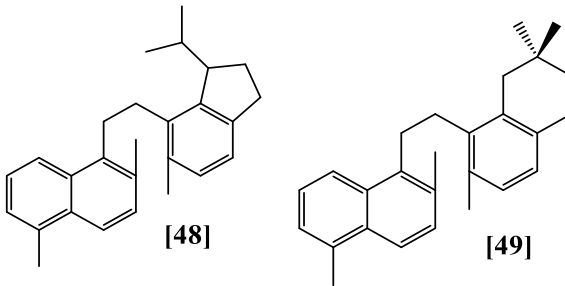
**Tabel 4.6** Kelimpahan senyawa turunan picena

No	m/z	Senyawa	Kelimpahan (%)
1	324	1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena	100%
2		2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena	68%
3	306	2,9-dimetilpicena	4.8%
4	320	1,2,9-trimetilpicena	3.8%

Identifikasi berikutnya yang dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 306, menunjukkan adanya senyawa 2,9-dimetilpicena [46] dan 1,2,9-trimetilpicena (m/z 320) [47], dimana kelimpahan 2,9-dimetilpicena [46] lebih tinggi dari 1,2,9-trimetilpicena [47] (Tabel 4.6) (Villar, dkk., 1987). Kedua senyawa yang teridentifikasi dalam sampel CBM ini berasal dari dua prekursor yang berbeda dimana senyawa 1,2,9-trimetilpicena [47] berasal dari aromatisasi penuh  $\alpha$ -amirin sedangkan 2,9-dimetilpicena [46] berasal dari aromatisasi penuh  $\beta$ -amirin (Killops dan Killops, 2005). Senyawa-senyawa ini boleh jadi juga dihasilkan dari aromatisasi triterpenoid secara mikrobial pada tahap diagenesis. Hal ini memberi petunjuk bahwa reaksi dehidrogenasi triterpenoid menghasilkan senyawa hidrokarbon poliaromatik tidak memerlukan waktu yang panjang dan temperatur tinggi (Dehmer, 1995). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa triterpenoid pentasiklik poliaromatik dalam sampel CBM-3 Muaraenim yang dianalisa, dianggap sebagai indikator tumbuhan Angiospermae dengan kematangan rendah (imatur).



Keberadaan senyawa triaromatik yang mengalami pembukaan cincin C dan triterpenoid pentasiklik monoaromatik yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  145 parsial menunjukkan adanya senyawa 8,14-triaromatik sekolupana [48] dan 8,14-triaromatik sekooleanana [49] dalam sampel CBM-3 yang dianalisa (Wang dan Simoneit, 1991). Senyawa yang ditemukan dalam sampel CBM yang terbentuk pada periode Miosen ini, dianggap terbentuk sebagai hasil alterasi kerangka hopanoid oleh bakteri diikuti dengan reaksi aromatisasi yang terjadi pada tahap diagenesis, sehingga keberadaan senyawa ini merupakan indikator sampel CBM imatur (Hussler, dkk., 1984).



Biomarka sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae juga didukung oleh keberadaan senyawa 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena [50] yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  257 dengan intensitas tinggi (Wang dan Simoneit, 1991) dan senyawa 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [51] dengan kerangka triaromatik ursana ( $m/z$  257 parsial).



***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Analisis biomarka pada sampel CBM-3 menunjukkan,

- Nilai Pr/Ph = 7.78 dan Ts/Tm = 0.21 serta keberadaan 1,2,5-TMN dan 1,2,7-TMN, mengindikasikan lingkungan pengendapan sampel CBM-3 yang oksik
- Distribusi kelompok senyawa sterana, hopanoid dan oleanoid tak jenuh; nilai CPI = 4.42, MPI = 0.99 dan T<sub>Ny</sub> = 1.95 menunjukkan batubara muda sehingga gas metana yang terjebak didalamnya terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis
- Dominasi hidrokarbon ganjil terhadap hidrokarbon genap ( $\sum_2/\sum_1 = 8.84$ ) serta kelimpahan C<sub>27</sub> triaromatik-8,14-secotriterpenoid dan C<sub>28</sub> triaromatik-8,14-sekotriterpenoid dalam CBM-3 mengindikasikan input tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Selanjutnya tingginya kelimpahan senyawa 2-metilfenantrena (2-MP) serta hasil plot Pr/n-C<sub>17</sub> dan Ph/n-C<sub>18</sub> menunjukkan potensi kerogen tipe III dengan kecenderungan gas (gas prone) dari sampel CBM-3.

#### **5.2 Saran**

Kajian biomarka fraksi alifatik dan aromatik telah dilakukan pada sampel CBM-3 batubara Muaraenim, Lapangan Rambutan, Cekungan Sumatra Selatan. Namun adanya penelitian tersebut masih jauh dari kata sempurna, sehingga untuk mendukung penelitian ini diharapkan dilakukan penelitian geokimia lebih lanjut untuk melengkapi dan membahas fraksi lain seperti fraksi polar, fraksi asam maupun fraksi keton.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Adam, P., Schaeffer, P. dan Albrecht, P., 2006. "C40 Monoaromatic Lycopane Derivatives As Indicators Of The Contribution Of The Alga *Botryococcus Braunii* Race L To The Organic Matter Of Messel Oil Shale (Eocene, Germany)". **Organic Geochemistry**, 37, pp. 584-596.
- Affouri, H., Montacer, M. dan Disnar, J. R., 2013. "Organic Geochemistry Of The Cenomanian–Turonian Bahloul Formation Petroleum Source Rock, Central And Northern Tunisia". **Resource Geology**, 63, pp. 262–287.
- Ageta, H. dkk., 1994. "NMR Spectra Of Triterpenoids, Hopenes And Migrated Hopenes". **Chemical And Pharmaceutical Bulletin**, 42, pp. 39-44.
- Ageta, H., Shiojima, K. dan Y., A., 1987. "Acid induced Rearrangement Of Triterpenoid Hydrocarbons Belonging To The Hopane And Migrated Hopane Series". **Chemical And Pharmaceutical Bulletin**, 35, pp. 2705-2716.
- Alexander, R., Bastow, T., Kagi, R. dan Singh, R., 1992. "Identification Of 1,2,2,5-Tetraethyltetralin And 1,2,2,3,4-Pentamethyltetralin As Racemates In Petroleum". **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communication**, 1906, pp. 1712-1714.
- Alexander, R., Kagi, R. I., Singh, R. K. dan Sosrowidjojo, I. B., 1994. "The Effect Of Maturity On The Relative Abundances Of Cadalene And Isocadalene In Sediments From The Gippsland Basin, Australia". **Organic Geochemistry**, 21, pp. 115-120.
- Alexander, R., Kagi, R., Noble, R. dan Volkman, J., 1994. "Identification Of Some Bicyclic Alkanes In Petroleum". **Organic Geochemistry**, 6, pp. 6370.

- Alexandr, R., Kagi, R. I. dan Noble, R., 1983. "Identification Of The Bicyclic Sesquiterpens Drimane And Eudesmane In Petroleum". **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communication**, 23, pp. 53-63.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J. dan Littke, R., 2006. "Organic Geochemistry Of The Lower Suban Coal Seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological And Thermal Metamorphism Implications". **Organic Geochemistry**, 37, pp. 261-279.
- Ardianingsih, R., 2009. "Penggunaan High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Dalam Proses Analisa Deteksi Ion". **Berita Dirgantara**, 10, pp. 101-104.
- Armstroff, A. W. H. S. J. L. R. dan. H. B., 2007. "The Potential Role Of Redox Reactions For The Distribution Of Alkyl Naphthalenes And Their Oxygenated Analogues In Terrestrial Organic Matter Of Late Palaeozoic Age". **Organic Geochemistry**, 38, pp. 1692-1714.
- Armstroff, A. dkk., 2006. "Aromatic Hydrocarbon Biomarkers In Terrestrial Organic Matter Of Devonian To Permian Age". **Paleogeography, Paleocimatoogy, And Paleocology**, 240, pp. 253-274.
- Bao, Y. dkk., 2016. "Microbial Enhancing Coal-Bed Methane Generation Potential, Constraints And Mechanism E A Mini-Review". **Journal Of Natural Gas Science And Engineering**, 35, pp. 68-78.
- Bastow, T., Alexander, R. dan Sosrowidjojo, I., 1998. "Pentamethylnaphtalenes And Related Compounds In Sedimentary Organic Matter". **Organic Geochemistry**, 28, pp. 585-595.
- Bechtel, A. dkk., 2004. "Paleoenvironment Of The Upper Oligocene Trovlje Coal Seam (Sloveinia)". **International Journal Of Cl Geology**, 57, pp. 23-48.



- Bechtel, A. dkk., 2002. "Organic Geochemistry Of The Lower Miocene Oberdorf Lignite (Styrian Basin, Austria): Its Relation To Petrography, Palynology And The Palaeoenvironment". **International Journal Of Coal Geology**, 51, pp. 31-57.
- Bechtel, A. dkk., 2005. "Influence Of Floral Assemblage, Facies And Diagenesis On Petrography And Organic Geochemisry Of The Eocene Bourgas Coal And The Miocene Maritza-East Lignite (Bulgaria)". **Organic Geochemistry**, 36, pp. 1498-1522.
- Belkin, H. dkk., 2009. "Geochemistry And Petrology Of Selected Coal Samples From Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, And Papua, Indonesia". **International Journal Of Coal Geology**, 77, pp. 260-268.
- Bray, E. E. dan Evans, E. D., 1961. "Distribution Of N-Parafins As A Clue To Recognition Of Source Beds". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 22, pp. 2-15.
- Brocks, J. J. dan Summons, R. E., 2003. **Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers For Early Life**. pp. 63-115.
- Budzinski, H. dkk., 1993. "Thermodynamic Calculations On Alkylated Phenanthrenes: Geochemical Applications To Maturity And Origin Hydrocarbon". **Organic Geochemistry**, 20, pp. 917-926.
- Budzinski, H. G. P. dkk., 1995. "Alkylated Phenanthrene Distributions As Maturity And Origin Indicators In Crude Oils And Rock Extracts". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 59, pp. 2043-2056.
- Burhan, R. Y. P. dkk., 2002. "Fossil Bacterial Ecosystem At Methane Seeps: Origin Of Organic Matter From Be'eri Sulfur Deposit, Israel". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 66, pp. 4085-4101.
- Bush, R. T. dan Mcinerney, F. T., 2015. "Influence Of Temperature And C4 Abundance On N-Alkane Chain

- Length Distributions Across The Central USA. **Organic Geochemistry**, 79, pp. 65-73.
- Carruthers, W. dan Douglas, A. G., 1967. "The Constituents Of High Boiling Petroleum Distillates. Part Iv. Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In A Kuwait Oil". **Journal Chemistry Society**, pp. 278-281.
- Chaffe, A. dan Fookes, C., 1988. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon In Australian Coals--Iii. Structural Elucidation By Photon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". **Organic Geochemistry**, 12, pp. 261-271.
- Chattopadhyay, A. dan Duta, S., 2014. "Higher Plant Biomarker Signatures Of Early Eocene Sediments Of North Eastern India". **Marine And Petroleum Geology**, 57, pp. 51-67.
- Chen, Z. dkk., 2017. "Biomarker Signatures Of Sinian Bitumens In The Moxi-Gaoshiti Bulge Of Sichuan Basin, China: Geological Significance For Paleo-Oil Reservoirs". **Precambrian Research**, 296, pp. 1-19.
- Curiale, J., Lin, R. dan Decker, J., 2005. "Isotopic And Molecular Characteristics Of Miocene-Reservoired Oils Of The Kutei Basin, Indonesia". **Organic Gheochemistry**, 36, pp. 405-424.
- De Laras Heras, F., Grimalt, G. O. dan Albaiges, J., 1991. "Novel C-Ring Cleaved Triterpenoid Derived Aromatic Hydrocarbons In Tertiary Brown Coals". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 55, pp. 3379-3385.
- Dehmer, J., 1995. "Petrographical And Organic Geochemical Investigation Of Recents Peat With Known Environment Of Deposition". **International Journal Of Coal Geology**, 28, pp. 111-138.
- Demchuck, T. dan Moore, T. A., 1993. "Palynofloral And Organic Characteristic Of A Miocene Bog Forest, Kalimantan, Indonesia". **Organic Geochemistry**, 20, pp. 119-134.

- Devic, G. D. dan Popovic, Z. V., 2013. "Biomarker And Micropetrographic Invesigaation Of Coal From The Krepoljin Brown Coal Basin Serbia". **International Journal Of Coal Geology**, 105, pp. 48-59.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. C. dan Eglinton, G., 1978. "Organik Geochemical Indicators Of Paleoenvironmental Condition Of Sedimentation". **Nature**, 272, pp. 216-222.
- Durand, B., 2003. "A History Of Organic Geochemistry". **Oil dan Gas Science And Technology**, 58, pp. 203-231.
- Edress, N. dan Abdel-Fatah, A., 2017. "Fuel Analyses And Rank Determination Of The Egyptian Maghara Main Coal Seam, North Central Sinai, Egypt". **Egyptian Journal Of Petroleum**, 27, pp. 477-484.
- Ekweozor, C. M., Okogun, J. I., Ekong, D. E. U. dan Maxwell, J. R., 1981. "C24 – C27 Degraded Triterpanes In Nigerian Petroleum: Novel Molecular Markers Of Source/Input Or Organic Maturation". **Journal Of Geochemical Exploration**, 15, pp. 653-662.
- Fabianska, M. J. dan Kurkiewicz, S., 2013. "Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons And Polar Compounds In The Neogene Lignites And Gangue Sediments Of The Konin And Turoszow Brwon Coal Basins (Poland)". **International Journal Of Coal Geology**, 107, pp. 24-44.
- Faiz, M. dan Hendry, P., 2006. "Significance Of Microbial Activity In Australian Coal Bed Methane Reservoirs". **Bulletin Of Canadian Petroleum Geology**, 54, pp. 261-272.
- Filho, J. G. M. dkk., 2012. **Organic Facies: Palynofacies And Organic Geochemistry Approaches**, pp. 211-248.
- Foscolos, A. E. dan Powell, T., 1979. "Catagenesis In Shales And Occurrence Of Authigenic Clays In Sandstones, North

- Sabine H-49 Well, Canadian Arctic Islands”. **National Research Council Of Canada**, 16, pp. 1309-1314.
- Garrigues, P. dkk., 1988. “Reaction Of The Methylated Aromatic Hydrocarbon Distribution Pattern To The Maturity Of Organic Matter In Ancient Sediments From the Mahakam Delta”. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 52, pp. 375-384.
- Grafka, O., Werra, D. H. dan Siuda, R., 2015. “Analysis Of Organic Compounds: Application In Archaeology And Earth Science”. **Litikum**, 3, pp. 26-37.
- Grantham, P. J. dan Wakefield, L. L., 1988. “Variations In The Sterane Carbon Number Distributions Of Marine Source Rocks Derived Crude Oils Through Geological Time”. **Organic Geochemistry**, 12, pp. 61-73.
- Halim, A. S., C. W., Zenith, A. dan Sarino, 2006. **Inventarisasi Dan Evaluasi Mineral Non Logam Di Kabupaten Teluk Wondama Dan Teluk Bintuni, Provinsi Irian Jaya Barat**. Irian Jaya, Pusat Sumber Daya Geologi.
- Hanan, N., 2006. **Tinjauan Terhadap Infrastruktur Transportasi Batubara Kalimantan**, Jakarta: Bappenas, Edisi 03/Th Xi.
- Han, L. dkk., 2018. “Effect Of Simulated Diagenesis On The Compositions, Chemical Stability And Sorption Properties Of Natural And Engineered Organic Matter With Different Mineral Contents”. **Organic Geochemistry**, 120, pp. 1-11.
- Heppenheimer, H., Steffens, K., Puttmann, W. dan Kalkeruth, W., 1992. “Comparison Of Resinite-Related Aromatic Biomarkers Distributions In Cretaceous-Tertiary Coals From Canada And Germany”. **Organic Geochemistry**, 18, pp. 273-287.

- Huang, X. dkk., 2008. "Distribution Of Aliphatic Des-A-Tripenoids In The Dajuh Peat Deposit Southern China". **Organic Geochemistry**, 39, pp. 1765-1771.
- Hussain, S. dan. M. K., 2014. "GC-MS: Principle, Technique And Its Application In Food Science". **International Journal Of Current Science**, 13, pp. 116-126.
- Hussler, G., Connan, J. dan Albrecht, P., 1984. "Novel Families Of Tetra- And Hexacyclic Aromatic Hopanoids Predominant In Carbonate Rocks And Crude Oils". **Organic Geochemistry**, 6, pp. 39-49.
- Jiang, L. dan George, S. C., 2018. "Biomarker Signatures Of Upper Cretaceous Latrobe Group Hydrocarbon Source Rock, Gippslan Basin, Australia: Distribution And Palaeoenvironment Significance Of Aliphatic Hydrocarbons". **International Journal Of Geology**, 196, pp. 29-42.
- Ji, L. dkk., 2016. "Bicyclic Alkanes In Source Rocks Of The Triassic Yanchang Formation In The Ordos Basin And Their Inconsistency In Oil Source Correlation". **Marine And Petroleum Geology**, 72, pp. 359-373.
- Keming, C., Weiming, J., Zhongua, H. dan Jianping, C., 1991. "Application Of Sesquiterpanes To The Study Of Oil Gas Source The Gas Rock Correlation In The Qiongdongnan Basin". **Journal Of Southeast Asian Earth Sciences**, 5, pp. 189-195.
- Kennedy, J. H., 1990. **Analytical Chemistry: Principles, 2nd Edition**. New York: John Wiley And Sons, Inc..
- Kholik, J. dan Zetra, Y., 2018. "Karakteristik Geokimia Organik Fraksikarakteristik Geokimia Organik Fraksi Hidrokarbon Alifatik Batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin, Sumatra Barat". **Jurnal Sains Dan Seni**, 7, pp. 2337-3520 .

- Killops, S. dan Killpos, V., 2005. **Introduction To Organic Geochemistry**. Victoria, Australia: Blackwell Publishing.
- Killops, S., Raine, J., Woolhouse, A. dan Weston, R., 1995. "Chemostratigraphic Evidence Of Higherplant Evolution In The Taranaki Basin, Newzealand". **Organic Geochemistry**, 23, pp. 429-445.
- Kurnely, K., Tamtomo, B., Aprilian, S. dan Doria, I., 2003. "A Preliminary Study Of Development Of Coalbed Methane (CBM) In South Sumatra. **Paper Spe 80518**.
- Kvenvolden, K., 2008. "Origins Of Organic Geochemistry". **Organic Geochemistry**, 39, pp. 905-909.
- Laflamme, R. E. dan Hites, R. A., 1979. "Tetra- And Pentacyclic Naturally-Occurring Aromatic Hydrocarbons In Recent Sediments". **Geochimica Cosmochimica Acta**, 43, pp. 1687 - 169.
- Littke, R., Luckge, A. dan Wikes, H., 1998. "Organic Matter In Neogene Sediments Of The Souithern Canary Channel, Cannary Island". **Proceedings Of The Odp Sciencetiic Results**, 157, pp. 361-372.
- Loureiro, M. dan Cardoso, J., 1990. "Aromatic Hydrocarbons In The Paraibab Valley Oil Shale". **Organic Geochemistry**, 15, pp. 351-359.
- Marpaung, B. C., 2017. **Analisa Komposisi Biomarka Minyak Bumi Dari Sampel Minyak Mentah Pulau Bunyu Kabupaten Bulungan, Lokasi B1316 Sumur 162, Kalimantan Utara**, Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Massone, C. G., Wagener, A. L. R. D. A. H. M. dan Veiga, A., 2013. "Revisiting Hydrocarbon Source Appraisal In Sediments Exposed To Multiple Inputs". **Marine Pollution Buletin**, 73, pp. 345-354.
- Maweikere, C. S. I. dan Burhan, R. Y. P., 2015. "Aromatic Hydrocarbons Of Wondama Coal, Papua Barat". **The 1st**

- International Seminar On Science And Technology**, pp. 197-198.
- Mayumi, D. dkk., 2016. "Methane Production From Coal By A Single Methanogen". **Microbial Physiology**, 354, pp. 221-225.
- Mclafferty, F. dan Turecek, F., 1993. **Intrepretation Of Mass Spectra**. Sausalito, California: Science Books.
- Meloan, C. E., 1999. **Chemical Separation: Principle, Techniques And Experiment**. New York: John Wiley And Sons, Inc..
- Meyers, P. A., Wang, C. dan Pu, Y., 2017. "Origins Of Biomarker Aliphatic Hydrocarbons In Sediments Of Alpine Lake Ximencuo, China". **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 475, pp. 106-114.
- Mizwar, A. dan Trihadiningrum, Y., 2014. **Potensi Bioremediasi Tanah Terkontaminasi Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Dari Batubara Dengan Composting**. Surabaya, Prosiding Seminar Nasional Waste Management.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. dan Gallegos, E. J., 1985. "Relationship Between Petroleum Composition And Depositional Environment Of Petroleum Source Rocks". **American Association Of Petroleum Geologists Bulletin**, 69, pp. 1225-1268.
- Muharyani, R., Pratiwi, D. dan Asip, F., 2012. "Pengaruh Suhu Serta Komposisi Campuran Arang Jerami Padi Dan Batubara Subbituminus Pada Pembuatan Briket Bioarang". **Jurnal Teknik Kimia**, 1, pp. 47-53.
- Muri, G., Wakeham, S. G., Pease, T. K. dan Faganeli, J., 2004. "Evaluation Of Lipid Biomarkers As Indicators Of Changes In Organic Matter Delivery To Sediments From Lake Planina, A Remote Mountain Lake In New Slovenia". **Organic Geochemistry**, 35, pp. 1083-1093.

- Nabbefeld, B. dkk., 2010. "A Comparison Of Thermal Maturity Parameters Between Freely Extracted Hydrocarbon (Bitumen I) And A Second Extract (Bitumen Ii) From Within The Kerogen Matrix Of Permian And Triassic Sedimentary Rocks". **Organic Geochemistry**, 41, pp. 78-87.
- Nurhasnawati, H. D., 2017. "Perbandingan Metode Ekstraksi Maserasi Dan Sokletasi Terhadap Aktivitas Antioksidan Ekstrak Etanol Daun Jambu Bol (*Syzygium Malaccense* L.)". **Jurnal Ilmiah Manuntung**, pp. 91-95.
- Obermajera, M. dkk., 2002. "Delineating Compositional Variabilities Among Crude Oils From Central Montana, Usa, Using Light Hydrocarbon And Biomarker Characteristics". **Organic Geochemistry**, 33, pp. 1343-1359.
- Onojake, dkk., 2014. "Geochemical Appraisal Of Crude Oils From Umutu And Bomu Fields In The Niger Delta". **Bulletin Of Earth Sciences Of Thailand**, 9, pp. 31-39.
- Orem, W. dan Finkelman, R., 2003. "Coal Formation And Geochemistry" dalam **Treatise On Geochemistry Volume 1: Meteorites, Comets, And Planets**. Pp. 191-222.
- Osborne, D., 2013. **The Coal Handbook: Towards Cleaner Production. In: Queensland: Woodhead Publishing Limited**, Pp. 200-219.
- 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**, 65, pp. 3505-3527.
- Peakman, T. dan. M. J., 1988. "Early Diagenetic Pathways Of Steroid Alkenes". **Organic Geochemistry**, pp. 583-592.



- Petersen, H. dan Nytoft, H., 2005. "Aliphatics Chains In Coal Of Different Age: Controls On Ability To Generate Liquid Hydrocarbon". **Organic Geochemistry**, 1, pp. 552-553.
- Peters, K. E. dan Moldowan, J. M., 2005. **The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils In Petroleum And Ancient Sediments**. United States.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M. dan Sundararaman, P., 1990. "Effects Of Hydrous Pyrolysis On Biomarker Thermal Maturity Parameters: Monterey Phosphatic And Siliceous Members". **Organic Geochemistry**, 15, pp. 249-265.
- Peters, K., Walters, C. dan Moldowan, J., 2005. **Biomarkers dan Isotopes In The Environment dan Human History**. Cambridge: Cambridge University Press.
- Petrov, A. A., Vorobieva, N. S. dan Zemskova, Z. K., 1985. "Sterenes And Triterpenes In Brown Coal". **Organic Geochemistry**, 8, pp. 269-273.
- Philp, R. P., 1985. **Fossil Fuel Biomarkers Application And Spectra**. Amsterdam: Elsevier Science Publisher..
- Pratiwi, I., 2009. **Uji Antibakteri Ekstrak Kasar Daun Aca;Ypha Indica Terhadap Bakteri Salmonella Choleraesuis Dan Salmonella Typhimurium**, Surakarta: Jurusan Biologi Fmipa Uns.
- Premovic, P., Tonsa, I., Đorđević, D. dan Premović, M., 2000. "Incorporation Of Vanadyl Porphyrins Into Kerogen Structures During Catagenesis". **Fuel**, 79, pp. 1089–1094.
- Puttman, W. dan Villar, H., 1987. "Occurrence And Geochemical Significance Of 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalene". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 51, pp. 3023-3029.
- Radke, M., Welte, D. H. dan Willsch, H., 1982. "Geochemical Study On A Well In The Western Canada Basin : Relation Of The Aromatic Distribution Pattern To

- Atturity Of Organic Matter”. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 46, pp. 1-10.
- Radke, M., Welte, D. H. dan Willsch, H., 1986. “Maturity Parameters Based On Aromatic Hydrocarbons: Influence Of The Organic Matter Type”. **Organic Geochemistry**, 10, pp. 5 I-63..
- Renery, J. dkk., 2013. “Comparison Of The Paleoclimatic Significance Of Higher Land Plant Biomarker Concentration And Pollen Data: A Case Study Of Lake Sediments From The Holsteinian Interglacial”. **Organic Geochemistry**, 61, pp. 73-84.
- Rohmer, M. dan Bisseret, P., 1994. “Hopanoid And Other Polyterpenoid Biosynthesis In Eubacteria”. **American Chemical Society**, 562, pp. 31-43.
- Romero-Sarmiento, M. F., Riboulleu, A., Vecoli, M. dan Versteegh, 2011. “Aliphatic And Aromatic Biomarkers From Gondwanan Sediments Of Late Ordovician To Early Devonian Age: An Early Terrestrialization Approach”. **Organic Geochemistry**, 42, pp. 605-617.
- Sari, N., 2009. “Potensi Batubara Indonesia”. **Jurnal Lingkungan Hidup**.
- Sasongko, W., Buha Doli, F. dan Mahendra, F. H. M., 2018. “Kajian Hubungan Diagenesis Dan Sikuen Stratigrafi Formasi Nanggulan Berdasarkan Analisis Petrografi Batupasir”. **Kurvatek**, 3, pp. 71-82.
- Schoell, M., Simoneit, B. R. T. dan Wang, T. G., 1994. “Organic Geochemistry And Coal Petrology Of Tertiary Brown Coal In The Zhoujing Mine, Baise Basin, South China--- 4. Biomarker Sources Inferred From Stable Carbon Isotope Compositions Of Individual Compounds”. **Organic Geochemistry**, 21, pp. 713-719.

- Sefein, K. J., Nguyen, T. X. dan Philp, R. P., 2017. "Organic Geochemical And Paleoenvironmental Characterization Of The Brown Shale Formation, Kiliran Sub-Basin, Central Sumatra Basin, Indonesia". **Organic Geochemistry**, 112, pp. 137-157.
- Seifert, W. K. dan Moldowan, J. M., 1978. "Application Of Steranes, Terpanes, And Monoaromatics To The Maturation, Migration And Source Of Crude Oils". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 42, pp. 77-95.
- Simoneit, B. R. T., 1977. "Diterpenoid Compounds And Other Lipids In Deep-Sea Sediments And Their Geochemical Significance". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 41, pp. 463-476.
- Sinninghe Damste, J. S. dkk., 1995c. "Evidence For Gmmacerane As An Indicaator Of Water Column Straatification". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 59, pp. 1895-1900.
- Sinninghe Damste, J. S., Schouen, S. dan Volkman, J. K., 2014. "C27-C30 Neohop-13(18)-Enes And Their Saturated And Aromatic Derivatives In Sediments Indicators For Diaagenesis And Water Column Stratificaton". **Geochimia Et Cosmochimica Acta**, 13, pp. 402-442.
- Siswoyo, A., 2013. "Karakterisasi Geokimia Organik Khusus Fraksi Hc-Aromatik Batubara Medium Rank Samarinda Kalimantan Timur". **Jurnal ESDM**, 5, pp. 1-10.
- Sosrowidjojo, I., 2006. Coalbed Methane Potential In The South Palembang Basin,. **Jakarta, Proceedings Of The International Geosciences Conference And Exhibition, IPA, 33th Annual Convention**.
- Sosrowidjojo, I. B., 2013. "Coal Geochemistry Of The Unconventional Muaraenim Coalbed Reservoir, South Sumatera Basin: A Case Study From The Rambutan Field". **Indonesian Mining Journal**, 16, pp. 71-81.

- Sosrowidjojo, I. dan Saghafi, A., 2009. "Development Of The First Coal Seam Gas Exploration Program In Indonesia: Reservoir Properties Of The Muaraenim Formation, South Sumatra". **International Journal Of Coal Geology**, 79, pp. 145-156.
- Stefanovaa, M., Markovab, K., Marinova, S. dan Simoneitc, B. R., 2005. "Molecular Indicators For Coal-Forming Vegetation Of The Miocene Chukurovo Lignite, Bulgaria". **Fuel**, 84, pp. 1830–1838.
- Stefanova, M. dan Simoneit, B. R., 2008. "Polar Aromatic Biomarkers Of Miocene-Aged Chukurovo Resinite And Correlation With A Progenitor Macrofossil". **International Journal Of Coal Geology**, 75, pp. 166-174.
- Stefanova, M. dan Simoneit, B. R., 2008. "Polar Aromatic Biomarkers Of Miocene-Aged Chukurovo Resinite And Correlation With A Progenitor Macrofossil". **International Journal Of Coal Geology**, 75, pp. 166–174.
- Stevens, S. dan Hadiyanto, 18-20 October 2004. "Indonesia: Coalbed Methane Indicators And Basin Evaluation, Spe. Perth, Australia". **Spe Asia Pacific Oil And Gas Conference**.
- Stevens, S., Sani, K. dan Hardjosuwiryo, S., 2001. "Indonesia's 337 tcf CBM Resource, A Low-Cost Alternative To Gas, LNG". **Oil And Gas Journal**, 99, pp. 40-45.
- Stojanovic`, K., Jovancicevic, B., Vitorovic, D. dan Pevneva, G. S., 2007. "New Maturation Parameter Based On Naphtalene And Phenanthrene Isomerization And Dealkylation Processes Aimed At Improved Classification Of Crude Oil (Southeasten Pannonian Basin, Serbia)". **Geochemistry International**, 45, pp. 781-7977.

- Stojanovic, K. dkk., 2001. "Maturity Assessment Of Oils From The Sakhalin Oil Fields In Russia: Penanthrene Content As A Tool". **Organic Geochemistry**, 32, pp. 721-731.
- Stojanovic, K. dan Zivotic, D., 2013. "Comparative Study Of Serbian Miocene Coal-Insight From Biomarker Composition". **International Journal Of Coal Geology**, 107, pp. 3-23.
- Stout, S. A., 1992. "Aliphatic And Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons In A Tertiary Angiospermous Lignite". **Organic Geochemistry**, 18, Pp. 51-56.
- Strachan, M., Alexander, R. dan Kagi, R., 1988. "Trimethylnaphthalenes In Crude Oils And Sediments: Effects Of Source And Maturity". **Geochemica Et Cosmochimica Acta**, 52, pp. 1255-1264.
- Susanto, H., Sondakh, K., Sitaresmi, R. dan Hananda, R., 2018. "Evaluation Of Initial Gas Volume Of Coalbed Methane Using Four Method". **Journal Of Mechanical Engineering And Mechatronics**, 3, pp. 28-39.
- Susilawati, R., Esterlea, J. S., Golding, S. D. dan Mares, T. E., 2015. "Microbial Methane Potential For The South Sumatra Basin Coal: Formation Water Screening And Coal Substrate Bioavailability". **Energy Procedia**, Volume 65, pp. 282 – 291.
- Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W. dan Schenck, P. A., 1985. "Organic Geochemical Studies Of A Messinian Evaporitic Basin, Northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon Biological Markers For A Hypersaline Environment". **Geochemica Et Cosmochimica Acta**, 49, pp. 2181-2191.
- Ten Haven, H. L., Rohmer, M., Rulkotter, J. dan Bissetet, P., 1989. "Tetrahymanol The Most Likely Precursor Of Gammacerane Occurs Ubiquitously In Mrine Sediments". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 53, pp. 3073-307.

- Theuerkorn, K. dkk., 2008. "A Reproducible And Linear Method For Separating Asphaltenes From Crude Oil". **Organic Geochemistry**, 39, pp. 929–934.
- Tian, H. dkk., 2012. "A Complete Series Of C31–C34 25-Norbenzohopanes In The Devonian And Jurassic Bitumen Sands, Nw Sichuan Basin". **Organic Geochemistry**, 45, pp. 1-6.
- Tissot, B. P. dan Welte, D. H., 1984. **Petroleum Formation And Occurrence**. Germany: Springer-Verlag.
- Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. dan Albrecht, P., 1982. "Identification Of Novel Series Of Tetracyclic Terpene Hydrocarbon C24-C27 In Sediments And Petroleums". **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communication**, 5, pp. 304-306.
- Tulipani, S. dkk., 2015. "Changes Of Paleoenvironmental Conditions Recorded In Late Devonian Reef Systems From The Canning Basin Western Australia: A Biomarker And Stable Isotope Approach". **Gondwana Research**, 28, pp. 1500-1515.
- Tuo, J. dan Philp, R., 2005. "Saturated And Aromatic Diterpenoids And Triterpenoids In Eocene Coals And Mudstones From China". **Applied Geochemistry**, 20, pp. 367-381.
- Van Aarssen, B., Cox, H., Hoogendoorn, P. dan De Leeuw, J., 1990. "A Cadinene Biopolymer In A Fossil And Extant Dammar Resins As A Source For Cadinanes And Bicadinanes In Crude Oils From Southeast Asia". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 54, pp. 3021-3031.
- Van Aarssen, B. dkk., 1994. "Occurrence Of Polycadinene In Fossil And Recent Resins". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 58, pp. 223-229.

- Van Aarssen, B. G. K., Cox, H. C., Hoogendoorn, P. dan De Leeuw, J. W., 1990. "A Cadinene Biopolymer In Fossil And Extant Dammar Resins As A Source For Cadinanes And Bicadinanes In Crude Oils From South East Asia". **Geochimica's Cosmochimica Acta**, 5, pp. 3021-3031.
- Van Aarssen, B. G. K. dkk., 1993. "Occurrence Of Polycadinene In Fossil And Recent Resins". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 58, pp. 223-229.
- Van Aarssen, B., Hessels, J., Abbink, O. dan De Leeuw, J., 1992. "The Occurrence Of Polycyclic Sesqui-, Di-, Tri-, And Oligoterpenoids Derived From A Resinous Polymeric Cadinene In Crude Oils From Southeast Asia". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 56, pp. 1231-1246.
- Villar, H. J., Puttmann, W. dan Wolf, M., 1988. "Organic Geochemistry And Petrography Of Tertiary Coals And Carbonaceous Shales From Argentina". **Organic Geochemistry**, 13, pp. 1011-1021.
- Volkman, J. K., Zhirong, Z., Xiaomin, X. J. Q. dan Tenger, B., 2015. "Biomarker Evidence For Botryococcus And A Methane Cycle In The Eocene Huadian Oil Shale, Ne China". **Organic Geochemistry**, 78, pp. 121-134.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. dan Giger, W., 1980. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Recent Lake Sediments-Ii. Compounds Derived From Biogenic Precursors During Early Diagenesis". **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, 44, pp. 415-429.
- Wang, T. dan Simoneit, B., 1990. "Organic Geochemistry And Coal Petrology Of Tertiary Brown Coal In The Zhoujijing Mine: Baise Basin, South China". **Fuel**, 109, pp. 12-20.
- Wang, T. dan Simoneit, B., 1991. "Organic Geochemistry And Coal Petrology Of Tertiary Brown Coal In The Zhoujijing Mine, Baise Basin, South China. 3 Characteristics Of

- Polycyclic Aromatic Hydrocarbon”. **Fuel**, 70, pp. 819-829.
- Wang, Z., A. Stout, S. dan Fingas, M., 2006. “Forensic Fingerprinting Of Biomarkers For Oil Spill Characterization And Source Identification”. **Environmental Forensics**, 7, pp. 105-146.
- Wang, Z., Fingas, M. dan Li, K., 1994. “Fractionation Of A Light Crude Oil And Identification And Quantitation Of Aliphatic, Aromatic, And Biomarker Compounds By Gc-Fid And Gc-MS, Part II”. **Journal Of Chromatographic Science**, 32, pp. 367-382.
- Waples, D. W. dan Machihara, T., 1991. “Biomarkers For Geologist”. **American Association Of Petroleum Geologists Aapg Methods In Exploration**, 9, pp. 91-99.
- Wh Orem And Rb Finkelman, 2003. “Coal Formation And Geochemistry”. **Elsevier**, 7, pp. 191-222.
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K. dan Puttmann, W., 2009. “Reconstruction Of Floral Changes During Deposition Of The Miocene Embalut Coal From Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia By Use Of Aromatic Hydrocarbon Composition And Stable Carbon Isotope Ratios Of Organic Matter”. **Organic Geochemistry**, 40, pp. 206-218.
- Wilhelms, A., Telnes, N., Steen, A. dan Augustson, J., 1998. “A Quantitative Study Of Aromatic Hydrocarbons In A Natural Maturity Shale Sequence-The 3-Methylphenanthrene/Retene Ratio, A Pragmatic Maturity Parameter”. **Organic Geochemistry**, 29, pp. 97-105.
- Zetra, Y., 2016. **Peranan Karakter Geokimia Organik Batubara Muda Dalam Pencairan Batubara**, Disertasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

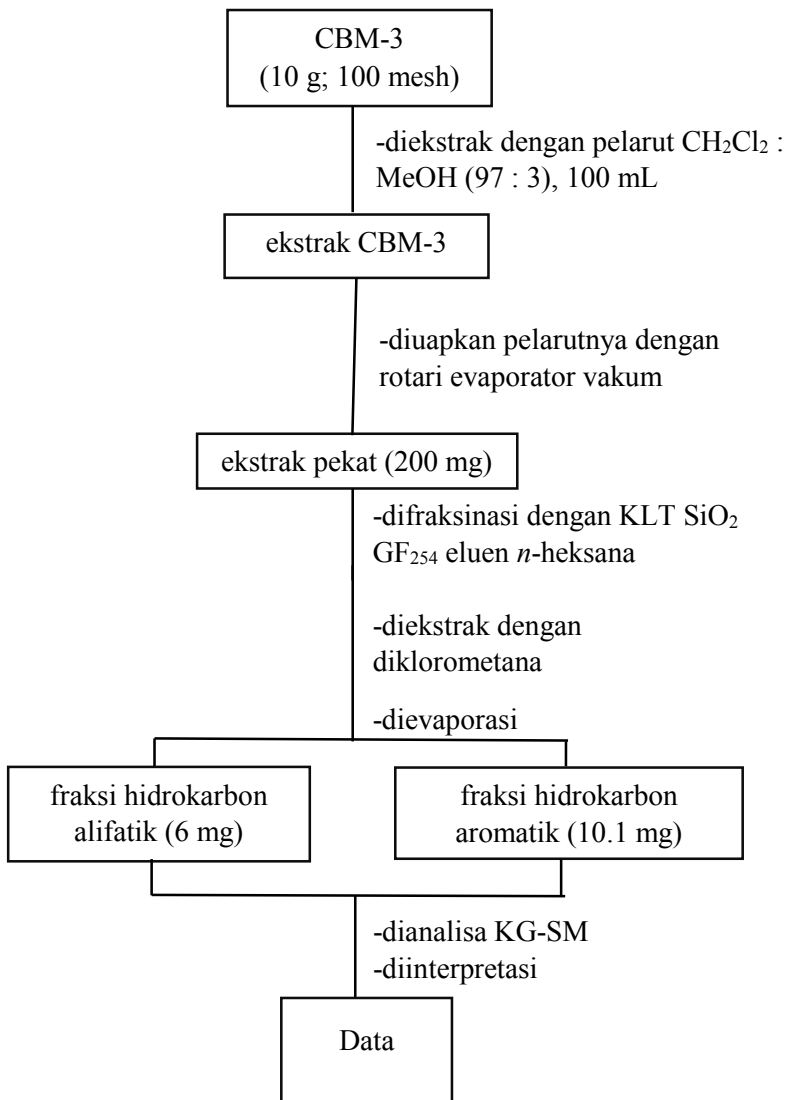


- Zetra, Y., Amirotul, U., Nugraheni, Z. dan Burhan, R. P., 2017. "Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Keton Batubara Sawahlunto, Sumatera Barat". **Akta Kimia**, 2, pp. 79-87.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I. B. dan Burhan, R. Y. P., 2016. "Aromatic Biomarker From Brown Coal, Sangatta Coalfield, East Borneo Of Middle Miocene To Late Miocene Age". **Jurnal Teknologi**, 78, pp. 229-238.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I. B. dan Burhan, R. Y. P., 2016. "Paleoenvironment of brown coal from Sanggatta coal mines, East Borneo, Indonesia". **Jurnal Teknologi**, 78, pp. 121-129.
- Zivotic, D. dkk., 2014. "Petrological And Organic Geochemical Properties Of Lignite From The Kolubara And Kostlak Basin Serbia: Implication On Grindability Index". **International Journal Of Coal Geology**, 31, pp. 344-362.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## LAMPIRAN

### Lampiran A: Skema Kerja



**Lampiran B: Biomarka dalam CBM-3**

No.	FRAKSI HIDROKARBON ALIFATIK	
	Fragmen ion	Nama Senyawa
1	57	<i>n</i> -C <sub>16</sub> (Heksadekana)
2		<i>n</i> -C <sub>17</sub> (Heptadekana)
3		Pr (Pristana)
4		<i>n</i> -C <sub>18</sub> (Oktadekana)
5		Ph (Fitana)
6		<i>n</i> -C <sub>19</sub> (Nonadekana)
7		<i>n</i> -C <sub>20</sub> (Kosana)
8		<i>n</i> -C <sub>21</sub> (Henikosana)
9		<i>n</i> -C <sub>22</sub> (Dokosana)
10		<i>n</i> -C <sub>23</sub> (Trikosana)
11		<i>n</i> -C <sub>24</sub> (Butakosana)
12		<i>n</i> -C <sub>25</sub> (Pentakosana)
13		<i>n</i> -C <sub>26</sub> (Heksakosana)
14		<i>n</i> -C <sub>27</sub> (Heptakosana)
15		<i>i</i> -C <sub>27</sub> (Heptakosana)
16		<i>n</i> -C <sub>28</sub> (Oktakosana)
17		<i>n</i> -C <sub>29</sub> (Nonakosana)
18		<i>n</i> -C <sub>30</sub> (Triakontana)
19		<i>n</i> -C <sub>31</sub> (Hentriakontana)
20		<i>n</i> -C <sub>32</sub> (Dotriakontana)
21		<i>n</i> -C <sub>33</sub> (Tritriakontana)

22	123	C14-drimana
23		trans-kadinana
24		$\alpha$ -kadinena
25		4 $\beta$ (H)-eudesmana
26		des-A-lupane
27		17,21-secohopana
28		8,14-secogammacerane
29		191
30	Tm: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopane	
31	neohop-13(18)-ene	
32	22S-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-Homohopane	
33	22R-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-Homohopane	
34	218	olean-13(18)ena
35		olean-12-ena
36		olean-18-ena
37	257	13 $\beta$ (H)-diakolest-24-ena
38		24-diaastigmastena
39	313	des-E-friedohop-8-ena
No.	<b>FRAKSI HIDROKARBON AROMATIK</b>	
	<b>Fragmen ion</b>	<b>Nama Senyawa</b>
1	128	Naftalena
2	142	2-MN
3		1-MN
4	156	(2+1)-EN
5		(2,6+2,7)-DMN

6		(1,3+1,7)-DMN
7		1,6-DMN
8		(1,4+2,3+1,5)-DMN
9		1,2-DMN
10	159	Kalamena
11	170	1,3,7-TMN
12		1,3,6-TMN
13		(1,4,6+1,3,5)-TMN
14		2,3,6-TMN
15		1,2,7-TMN
16		(1,6,7+1,2,6)-TMN
17		1,2,4-TMN
18		1,2,5-TMN
19	178	Fenantrena
20	184	1,2,2,5-tetrametiltetralin
21		2,3,6,7-TeMN
22		Kadalena
23		Isokadalena
24		1,2,6,7-TeMN
25		1,2,3,7-TeMN
26		1,2,3,6-TeMN
27		1,2,5,6-TeMN
28	192	3-MP
29		2-MP
30		9-MP
31		1-MP
32	198	1,2,4,6,7-PMN
33		1,2,3,5,7-PMN
34		1,2,3,6,7-PMN

35		1,2,3,5,6-PMN
36	202	Flouroanthena/pirena
37	206	2,6-DMP
38		(1,3+2,10+3,9+3,10)-DMP
39		(1,6+2,9)-DMP
40		1,7-DMP
41		2,3-DMP
42		(1,9+1,4)-DMP
43		1,8-DMP
44		220
45	(1,3,6+1,3,10+2,6,10)-TMP	
46	(1,3,7+2,6,9+2,7,9)-TMP	
47	Retena	
48	(1,3,9+2,3,9)-TMP	
49	(1,6,9+1,7,9+2,7,3)-TMP	
50	1,3,8-TMP	
51	2,3,10-TMP	
52	1,6,7-TMP	
53	1,2,8-TMP	
54	306	2,9-dimetilpicena
55	320	1,2,9-trimetilpicena
56	324	1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena
57		2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropicena
58	145	8,14-triaromatiksekolupana
59		8,14-triaromatiksekooleanana

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***



## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Shindy Eka Fitriani, dilahirkan di Sidoarjo, 30 Mei 1997, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal, yaitu SDN Kenongo 1 (2003-2009), SMPN 1 Tulangan (2009-2012) dan SMAN 2 Sidoarjo (2012-2015). Penulis diterima di Departemen Kimia-ITS Surabaya melalui jalur undangan SNMPN dan terdaftar dengan NRP 0121144000032. Selama kuliah penulis aktif dalam organisasi kemahasiswaan yaitu Forum Perempuan BEM ITS (2016-2017) dan Pengurus Paguyuban Beasiswa Karya Salemba Empat-ITS (2017-2019). Selain itu penulis merupakan Peserta aktif LKMM PraTD FMIPA ITS (2015). Penulis pernah menjalani kerja praktik di lingkungan PT. Petrokimia Gresik. Bidang minat yang ditekuni oleh penulis adalah Geokimia Molekuler yang meliputi biomarka sedimen organik sebagai penelitian Tugas Akhir di bawah bimbingan Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M. Sc. dan Dr. Yulfi Zetra, M.S. dalam Laboratorium Geokimia Molekuler Departemen Kimia ITS. Kritik dan saran dapat disampaikan kepada penulis melalui e-mail [shindyekaf30@gmail.com](mailto:shindyekaf30@gmail.com).