



SKRIPSI - SK 184807

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK
COAL BED METHANE-2 (CBM-2) FORMASI
MUARA ENIM, CEKUNGAN SUMATERA
SELATAN**

ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP. 01211540000030

Dosen Pembimbing I
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
Dosen Pembimbing II
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019



SCRIPT- SK 184807

ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC COAL BED METHANE-2 (CBM-2) MUARA ENIM FORMATION, SOUTH SUMATERA BASIN

ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP. 01211540000030

Advisor I
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
Advisor II
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2019

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK
*COAL BED METHANE-2 (CBM-2) FORMASI MUARA
ENIM, CEKUNGAN SUMATERA SELATAN***

SKRIPSI

Disusun untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh
Gelar Sarjana Program Studi S-1
Departemen Kimia
Fakultas Sains
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Disusun Oleh:

ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP. 01211540000030

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

LEMBAR PENGESAHAN

KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK COAL BED METHANE-2 (CBM-2) FORMASI MUARA ENIM, CEKUNGAN SUMATERA SELATAN

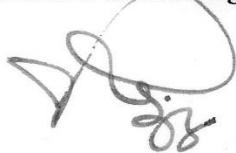
SKRIPSI

Disusun oleh :

ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP. 01211540000030

Menyetujui,
Surabaya, 12 Juli 2019

Dosen Pembimbing I



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

Dosen Pembimbing II



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



**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK
COAL BED METHANE-2 (CBM-2) FORMASI MUARA
ENIM, CEKUNGAN SUMATERA SELATAN**

Nama	: ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP	: 01211540000030
Jurusan	: Kimia FS-ITS
Dosen Pembimbing	: Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. Dr. Yulfi Zetra, M.S.

Abstrak

Telah dilakukan kajian biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik batubara *Coal Bed Methane-2* (CBM-2) Lapangan Rambutan, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan melalui analisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM). Hasil analisis menunjukkan nilai CPI 6,02 dan adanya biomarka alkilnaftalena yang mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah dari sampel dan terbentuknya gas metana pada CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis. Keberadaan *de-A-lupana*; 2,3,6,7-TeMN; 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dan nilai *wax index* 0,15 mengindikasikan bahwa sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Indikasi dari hasil Pr/nC_{17} terhadap Ph/nC_{18} , rasio Pr/Ph 7,96 dan kelimpahan 1,6-DMN serta krisena menunjukkan dominasi input tumbuhan terestrial serta lingkungan pengendapan darat yang bersifat oksik. Identifikasi biomarka metilfenantrena menunjukkan peringkat batubara rendah sub-bituminous dan dikelompokkan pada kerogen tipe III yang berpotensi menjadi gas (*gas prone*).

Kata kunci: Biomarka, CBM Muara Enim, KG-SM

ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF COAL BED METHANE-2 (CBM-2) MUARA ENIM FORMATION, SOUTH SUMATERA BASIN

Name	: ABDUH MUHARRAM CHAIRACITA
NRP	: 01211540000030
Department	: Chemistry FS-ITS
Advisors	: Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. Dr. Yulfi Zetra, M.S.

Abstract

A study of the biomarkers of aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions of Coal Bed Methane-2 (CBM-2) in Rambutan Field, Muara Enim Formation, South Sumatera Basin through analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) has been done. Identification of results showed the valued CPI 6.02 and alkylnaphtalene biomarker indicated low maturity of sample and formation of methane gases in CBM-2 through a short carbon cycle at the diagenesis stage. The presence of *de-A-lupane*; 2,3,6,7-TeMN; 3,3,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene and wax index valued of 0.15 indicated that the source of organic material was from high level of Angiosperms. Ratio of Pr/*n*C₁₇ to Ph/*n*C₁₈, ratio of Pr/Ph 7.96 and abundance of 1,6-DMN and chrysene indicated the dominance of terrestrial plant input the oxic deposition environment. Identification of methylphenanthrene biomarker showed the rank of low sub-bituminous coal and was grouped in type III kerogen which has been potential to become gas (gas prone).

Keywords: Biomarker, CBM Muara Enim, GC-MS

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT. Atas berkat akal, kesehatan, dan kekuatan-Nya sehingga skripsi dengan judul “**Karakteristik Geokimia Organik Coal Bed Methane-2 (CBM-2) Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan,**” dapat diselesaikan. Naskah ini tidak dapat diselesaikan dengan baik tanpa adanya dukungan, dorongan, dan bimbingan dari berbagai pihak. Terima kasih tiada terhingga penulis mengucapkan kepada:

1. Ibu Dr. Yulfi Zetra, M.S., dan bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc., selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan arahan selama proses penggeraan dan penyelesaian skripsi ini.
2. Bapak Dr. Hendro Juwono, M.Si. selaku dosen wali yang telah memberikan arahan selama kuliah.
3. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc. selaku kepala Departemen Kimia ITS yang telah memberikan fasilitas yang memadai dalam penyelesaian skripsi ini.
4. Para dosen dan karyawan Kimia ITS, atas ilmu dan bantuan yang telah diberikan.
5. Keluarga tercinta, atas nasihat, dukungan, dan doa yang tak pernah putus.
6. Kawan-kawan squad laboratorium geokimia molekuler, atas bimbingan dan kerjasamanya.
7. Teman-teman Goldschmidt Kimia 2015, atas bantuan yang telah diberikan selama penyelesaian skripsi ini.

Semoga tulisan ini dapat memberikan pengetahuan dan inspirasi bagi pembaca, terutama pihak-pihak yang menekuni bidang yang relevan. Penulis mengharapkan saran yang membangun atas segala kekurangan dalam penulisan naskah ini.

Surabaya, Juni 2019

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	IV
ABSTRAK	V
ABSTRACT	VI
KATA PENGANTAR	VII
DAFTAR GAMBAR	X
DAFTAR TABEL	XI
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Geologi Regional	5
2.2 Coal Bed Methane (CBM)	6
2.3 Kerogen	7
2.4 Biomarka	9
2.4.1 Biomarka sebagai Penanda Sumber Bahan Organik ..	9
2.4.2 Biomarka sebagai Penanda Tingkat Kematangan ...	11
2.4.3 Biomarka sebagai Penanda Lingkungan Pengendapan	14
2.5 Teknik Analisa Biomarka	15
2.5.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)	15
2.5.2 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) ..	15
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	19
3.1 Alat dan Bahan	19
3.1.1 Alat	19
3.1.2 Bahan	19
3.2 Prosedur Kerja	19
3.2.1 Perlakuan Geokimia	19

3.2.2	Uji Kalori.....	20
3.2.3	Ekstraksi CBM	20
3.2.4	Pemisahan Aspalten.....	21
3.2.5	Fraksinasi CBM.....	21
3.2.6	Desulfurisasi fraksi aromatik	22
3.2.7	Identifikasi dengan KG-SM.....	22
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1	Hasil Ekstraksi dan Fraksinasi CBM-2	23
4.2	Hasil Uji Kalori CBM-2	23
4.3	Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Alifatik	23
4.3.1	Biomarka Kelompok <i>n</i> -Alkana dan Isoprenoid.....	24
4.3.2	Biomarka Kelompok Bisiklik Sesquiterpenoid	29
4.3.3	Biomarka Kelompok Triterpenoid Pentasiklik	30
4.4	Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik	33
4.4.1	Biomarka Kelompok Naftalena	35
4.4.2	Biomarka Kelompok Fenantrena	41
4.4.3	Biomarka Kelompok Triterpenoid Pentasiklik	47
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	53
5.1	Kesimpulan.....	53
5.2	Saran.....	53
DAFTAR PUSTAKA	55	
LAMPIRAN.....	71	

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Pembagian Cekungan Sumatera Selatan	6
Gambar 2.2 Diagram Van Krevelen	8
Gambar 2.3 Proses diagenetik pristana dan fitana yang berhubungan dengan lingkungan oksik dan anoksik	14
Gambar 4.1 Total ion kromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon alifatik yang memperlihatkan distribusi senyawa hidrokarbon alifatik. Kondisi: KG-SM Agilent 122-5561. Gas pembawa Helium dengan laju alir 1,2 mL/menit. Program suhu: isotermal pada 70°C (1 menit), 70°C-150°C (10°C/menit), 150°C-290°C (2°C/menit), 290°C-315°C (5°C/menit) dan ditahan pada suhu 315°C selama 6 menit.....	24
Gambar 4.2 Plot rasio $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ dan $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$	28
Gambar 4.3 Total ion kromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon aromatik yang memperlihatkan distribusi senyawa hidrokarbon aromatik. Kondisi: KG-SM Agilent 122-5561. Gas pembawa Helium dengan laju alir 1,0 mL/menit. Program suhu: isotermal pada 70°C (1 menit), 70°C-150°C (10°C/menit), 150°C-180°C (1°C/menit), 180°C-300°C (5°C/menit) dan ditahan pada suhu 300°C selama 7 menit.....	34
Gambar 4.4 Struktur dasar Naftalena dan turunannya	35
Gambar 4.5 Struktur dasar Fenantrena dan turunannya.....	41

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka.....	16
Tabel 4.1 Kelimpahan kelompok <i>n</i> -alkana dan isoprenoid	25
Tabel 4.2 Data molekuler CBM-2	27
Tabel 4.3 Intensitas kelompok metilnaftalena (MN)	36
Tabel 4.4 Intensitas kelompok dimetilnaftalena (DMN).....	36
Tabel 4.5 Intensitas kelompok trimetilnaftalena (TMN).....	37
Tabel 4.6 Intensitas kelompok tetrametilnaftalena (TeMN)	39
Tabel 4.7 Intensitas kadalena dan isokadalena	39
Tabel 4.8 Intensitas kelompok metil fenantrena (MP).....	42
Tabel 4.9 Intensitas kelompok dimetilfenantrena (DMP)	44
Tabel 4.10 Intensitas kelompok trimetilfenantrena (TMP).....	45
Tabel 4.11 Intensitas senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dan 3,4,7- trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	46
Tabel 4.12 Intensitas kelompok metilkrisena (MC).....	47
Tabel 4.13 Intensitas kelompok pentasiklik triaromatik	49
Tabel 4.14 Intensitas kelompok tetraaromatik pentasiklik.....	50
Tabel 4.15 Intensitas kelompok tetraaromatik pentasiklik.....	51

*Karya ini kupersembahkan untuk
Ayah, Ibu dan, Mas Ruli tercinta
Kimia ITS angkatan 2015
Kawan-kawan Geochemie Squad
Sahabat-sahabat Ngajari Bos
Bhawikarsu 2015
serta Pembaca*

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah salah satu negara penghasil batubara dengan tingkat produksi sebesar 417 juta ton (Yudiartono dkk., 2018). Batubara yang ada di Indonesia dapat dikategorikan sebagai batubara peringkat rendah pada tingkat lignit hingga sub-bituminous (Belkin dkk., 2009). Keberadaan batubara dapat dipengaruhi oleh keadaan geografis dan gejala geologi pada daerah tersebut. Perbedaan lingkungan pemendaman dapat memberikan informasi berupa ciri khas dan gambaran kondisi pada batubara tersebut.

Salah satu batubara yang menjadi perhatian untuk diteliti adalah *Coal Bed Methane* (CBM). *Coal Bed Methane* adalah batubara yang memiliki kandungan gas metana pada lapisan poriporinya (Chen, 2017). Secara pembentukan, CBM berasal dari hasil degradasi senyawa batubara yang dilakukan oleh bakteri metanogen (Chen, 2017). Menurut Faiz dan Hendry (2006), CBM dikategorikan kedalam penghasil *sweet gas* karena selama proses pembatubaraan tidak terdapat H_2S yang mampu mengganggu pembatubaraan proses tersebut.

Salah satu tambang batubara yang memiliki potensi CBM di Indonesia adalah di Sumatera Selatan. Cekungan di Sumatera Selatan dibatasi oleh Formasi Lahat yang terbentuk saat zaman Tersier pertama, Formasi Talangakar yang terbentuk dari zaman Oligosen akhir dan Formasi Muara Enim yang terbentuk dari zaman Miosen akhir dan Pliosen awal (Sosrowidjojo, 2013). Formasi Muara Enim memiliki potensi yang tepat untuk dilakukannya eksplorasi CBM.

Penelitian yang telah dilakukan oleh Sosrowidjojo (2013), menunjukkan analisa proksimat batubara CBM-2 Lapangan Rambutan, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan berada di kedalaman 1642-1645 kaki yang memiliki kadar vitrinit yang tinggi (58,9-83%), *volatile matter* 29,3-45,8% dan vitrinit

reflectance (Ro) 0,31-0,49%. Kategori batubara CBM-2 lapangan Rambutan, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan mengindikasikan batubara peringkat rendah dan termasuk dalam kelompok lignit sub-bituminous (batubara muda) yang memiliki nilai R_v max 0,40-0,50%. Tingginya kandungan vinitrit yang berkisar antara 58,9-83% menunjukkan bahwa batubara Muara Enim dapat digunakan sebagai penghasil gas metana batubara (Amijaya dan Littke, 2005).

Selain merujuk pada hasil analisa proksimat yang dilakukan oleh Sosrowidjojo (2013) sebagai dasar penentuan batubara yang berpotensi sebagai CBM, dapat juga dilakukan kajian geokimia organik melalui analisa biomarka. Tetapi, saat ini belum ada penelitian lebih lanjut mengenai kajian geokimia organik CBM-2, Lapangan Rambutan, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatra Selatan. Kajian geokimia organik dilakukan melalui analisis biomarka pada suatu sedimenter tertentu. Senyawa biomarka (*biological marker*) atau yang biasanya disebut senyawa penanda biologi ialah merupakan fosil molekul pada sedimen, batuan dan minyak bumi yang telah menunjukkan sedikit perubahan pada struktur dari senyawa asal organisme hidup yang berdasarkan pada geologi yang terjadi. Senyawa penanda biologi ini diidentifikasi melalui analisis dengan instrumen Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) (Peters dkk., 2005).

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 β (2-metilfenantrena dan 3-metilfenantrena) terhadap isomer α (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).

Penelitian ini akan melaporkan karakteristik geokimia organik dan analisa biomarka pada CBM-2 yang meliputi sumber asal usul bahan organik, lingkungan pengendapan, kematangan dan siklus karbon pembentukan serta tipe kerogen sehingga potensi CBM-2 ini dapat diketahui.

1.2 Rumusan Masalah

Belum ada kajian geokimia organik melalui analisa biomarka yang membahas karakteristik geokimia organik *Coal Bed Methane-2* (CBM-2) Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan untuk mengetahui siklus karbon pembentukan CBM-2 dan kecenderungan CBM-2 menghasilkan gas (*gas-prone*) atau minyak (*oil-prone*).

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik geokimia organik *Coal Bed Methane-2* (CBM-2) Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan.

1.4 Batasan Penelitian

Batasan dari penelitian ini adalah analisis karakteristik geokimia organik *Coal Bed Methane-2* (CBM-2) Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan hanya untuk mengetahui siklus karbon pembentukan CBM-2 dan kecenderungan CBM menghasilkan gas (*gas-prone*) atau minyak (*oil-prone*) melalui biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah tentang karakteristik geokimia organik CBM-2 dalam kaitannya dengan siklus karbon dan tipe kerogen sebagai gas (*gas-prone*) atau minyak (*oil-prone*).

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

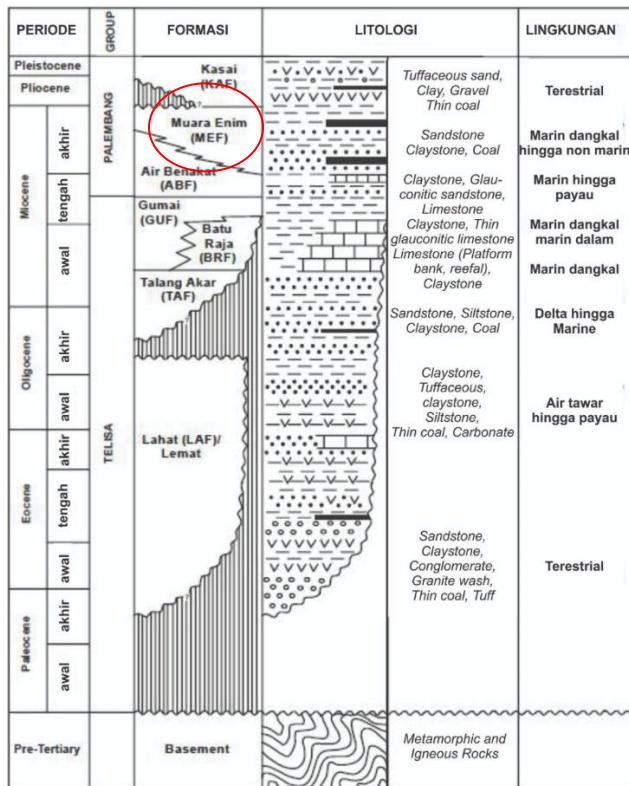
2.1 Geologi Regional

Muara Enim berada di bagian Selatan dari Pulau Sumatera yang meliputi kawasan daratan tinggi di bagian barat daya, merupakan bagian dari rangkaian pegunungan Bukit Barisan, meliputi Kecamatan Semende Darat Laut, Semende Darat Ulu, Semende darat Tengah dan Kecamatan Tanjung Agung. Daerah dataran rendah, berada di bagian tengah (Muara Enim, Ujan Mas, Benakat, Gunung Megang, Rambah Dangku, Rambah, Lubai) terus ke utara-timur laut, terdapat daerah rawa yang berhadapan langsung dengan daerah aliran Sungai Musi, meliputi Kecamatan Gelumbang, Sungai Rotan, dan Muara Belida (Amijaya dan Littke, 2005; Amijaya, 2006).

Muara Enim memiliki luas wilayah 7.483,06 km² dan terletak antara 4° sampai 6° Lintang Selatan dan 104° sampai 106° Bujur Timur. Formasi Muara Enim yang terdekomposisi pada akhir periode awal Miozene hingga Pleitocene (Gambar 2.1) yang pembentukan formasinya terjadi akibat tabrakan antara lempeng Indo-Australia yang mengakibatkan terjadinya lipatan ataupun patahan dan menghasilkan magma sebagai bahan pembentukan batubara. Sehingga pembentukan batubara Muara Enim Sumatera Selatan terjadi karena adanya magma akibat patahan lempengan (Amijaya dan Littke, 2005).

Patahan yang terjadi akibat tubrukannya lempengan tersebut mempengaruhi proses pembentukan batubara Muara Enim cekungan Sumatera Selatan, dimana batubara Muara Enim terbagi menjadi 2 kelompok besar, yaitu batubara sub-bituminous yang memiliki nilai R_v maksimal 0,40-0,50%, sedangkan yang merupakan batubara bituminous dengan nilai R_v maksimalnya sekitar 0,60-2,60. Dengan tingginya kandungan vinitrit yang berkisar antara 69,6-86,2% menunjukkan bahwa batubara Muara Enim dapat digunakan sebagai penghasil gas metana batubara (Amijaya dan Littke, 2005). Sosrowijidjojo (2013), juga

menjelaskan bahwa dengan tingginya kandungan vinitrit dan tinggi kandungan air yang mencapai 21%, mengindikasikan batubara Muara Enim merupakan penghasil gas metana batubara.



Gambar 2.1 Pembagian Cekungan Sumatera Selatan (Amijaya, 2006)

2.2 Coal Bed Methane (CBM)

Coal bed methane (CBM) adalah merupakan gas metana (CH_4) dari batubara yang teradsorbsi ke dalam matriks batubara dan membentuk fluida dengan air. Gas metana batubara ini dihasilkan dari lapisan batubara yang terdekomposisi dalam

batubara pada kedalaman yang cukup dangkal dengan kandungan air yang tinggi, dan gas metana batubara tersebut terbentuk dari hasil degradasi senyawa organik batubara yang dilakukan oleh bakteri metanogen (Chen, 2017).

Pembentukan gas metana di lapisan batubara terjadi pada kedalaman jarak pemendaman yang cukup dekat, dimana kedalaman yang dapat dicapai gas metana dalam proses pemendaman ialah sekitar 300 sampai dengan >1000 meter di bawah permukaan bumi. Hal ini membuktikan bahwa gas metana batubara terbentuk bersama-sama dengan kandungan air cukup tinggi pada batubara yang terakumulasi ditahapan diagenesis (Chen, 2017).

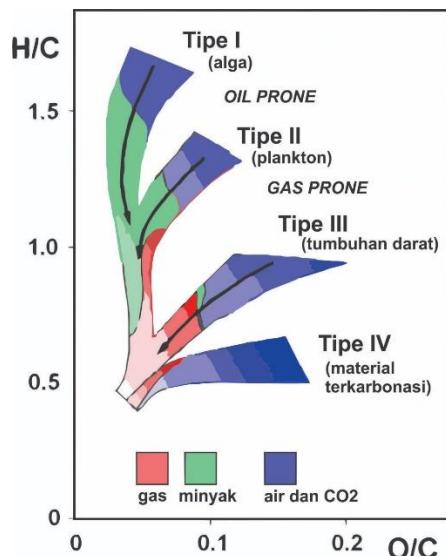
Advanced Resources Internasional (ARI) memperkirakan bahwa endapan batubara di Indonesia berpotensi menghasilkan dan sekaligus menyimpan CBM yang diperkirakan sebesar 450 TCF (*Trillion Cubic Feet*). Sumatera Selatan dan Kalimantan Timur adalah 2 daerah yang paling berpotensi yaitu secara berturut-turut sebesar 180 TCF dan 100 TCF. Namun, potensi CBM pada kedua daerah ini belum dikembangkan secara ekonomis karena kepastian sumber daya dan cadangan CBM masih belum teridentifikasi dengan baik. Untuk mengidentifikasi dan mendefinisikan sumber daya dan cadangan CBM pada lapisan-lapisan batubara di Sumatera Selatan dan Kalimantan Timur diperlukan suatu kajian mendasar tentang geologi, karakteristik batubara, keterdapatannya dan kelakuan gas metana di dalam lapisan batubara, serta teknologi produksi CBM (Mayumi, dkk., 2016; Chen, 2017).

2.3 Kerogen

Kerogen adalah bagian dari bahan organik dalam batuan sedimen yang terbentuk melalui proses diagenesis. Pada proses ini, mikrorganisme mendegradasi senyawa-senyawa seperti protein, karbohidrat, dan lemak pada sisa makhluk hidup yang telah menumpuk di tanah dalam kurun waktu lama. Degradasi terjadi secara homolitik di kedalaman tanah 100-600 meter dan suhu rendah <50°C (Killops dan Killops, 2005). Molekul-molekul hasil

degradasi kemudian mengalami polimerisasi membentuk molekul besar yaitu kerogen. Kerogen memiliki beberapa tipe yang dapat memberikan petunjuk potensi terbentuknya minyak bumi, batubara, dan gas bumi. Tipe dari kerogen telah banyak menjadi acuan penelitian untuk menentukan apakah batubara dapat berpotensi untuk menjadi minyak (*oil prone*) dan gas (*gas prone*) (Durand dan Paratte, 1983; Bertrand, 1984; Isaksen dkk., 1998; Petersen dkk., 2006). Tipe kerogen juga dapat memberikan informasi tentang hubungan batubara-minyak dan batubara-batubara (Behar dkk., 1995; Killops dan Killops, 2005).

Tipe kerogen terbagi menjadi 4 jenis seperti pada Gambar 2.2 dibawah yang berdasarkan plot H/C dan O/C yaitu *oil prone* (tipe I), *gas prone* (tipe II), *oil-gas prone* (tipe III) dan inert (tipe IV). Keempat tipe kerogen tersebut, memiliki ciri khusus yang memberi indikasi dan spesialisasi pada lingkungan pengendapan, sumber bahan organik yang khas, dan kematangan sampel (Killops dan Killops, 2005).



Gambar 2.2 Diagram Van Krevelen (Killops dan Killops, 2005)

2.4 Biomarka

Biomarka terdiri dari 2 kata, *bio* dan *marka*. *Bio* adalah yang berarti makhluk hidup dan *marka* adalah suatu penanda. Sehingga arti secara keseluruhan adalah senyawa penanda biologi. Biomarka merupakan suatu senyawa organik kompleks yang tersusun dari atom karbon (C), hidrogen (H) dan atom-atom lain yang berasal dari fosil makhluk hidup yang juga termasuk tumbuh-tumbuhan, ganggang, alga, bakteri, jamur dan mikroorganisme lainnya yang terdapat pada geosfer. Struktur pada biomarka sedikit berubah atau tidak mengalami perubahan sama sekali dari kerangka senyawa organik asalnya dalam kehidupan organisme yang disebabkan oleh kondisi pemendaman dalam proses geologi di dalam sedimen tanah (Peters dan Moldowan, 1993; Killops dan Killops, 2005).

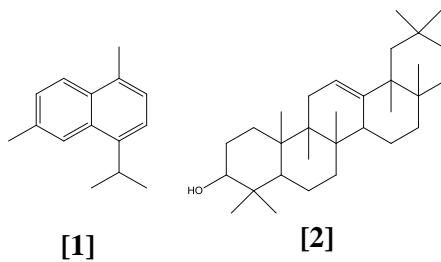
Sisa dari material organik yang telah mati mengalami perubahan selama proses pemendaman akibat adanya pengaruh lingkungan oksidasi, reduksi, tekanan tinggi, suhu tinggi, aktivitas diagenesis, katagenesis dan metagenesis. Selama proses diagenesis terjadi, senyawa yang terbawa oleh bahan organik akan mengalami reaksi kimia seperti perubahan gugus fungsi, aromatisasi dan isomerisasi. Senyawa-senyawa tersebut memiliki gugus fungsi oksigen dalam lipid akan mengalami suatu reaksi dehidrasi dan dehidrogenasi yang pada akhirnya diagenesis akan membentuk hidrokarbon alifatik atau aromatik (Killops dan Killops, 2005).

Biomarka mampu digunakan untuk mengetahui maupun mendapatkan informasi tentang kandungan bahan organik batuan sumber, kondisi lingkungan selama pemendaman dan pengendapan (diagenesis), tingkat kematangan termal batuan atau minyak bumi (katagenesis), aspek mineralogi batuan (litologi), dan tingkat kematangan atau usia (maturisasi) (Peters dkk., 2005).

2.4.1 Biomarka sebagai Penanda Sumber Bahan Organik

Biomarka aromatik pada bahan organik yang terbentuk selama proses geologi menggambarkan karakteristik struktur senyawa bahan alam, sehingga dapat digunakan sebagai penanda

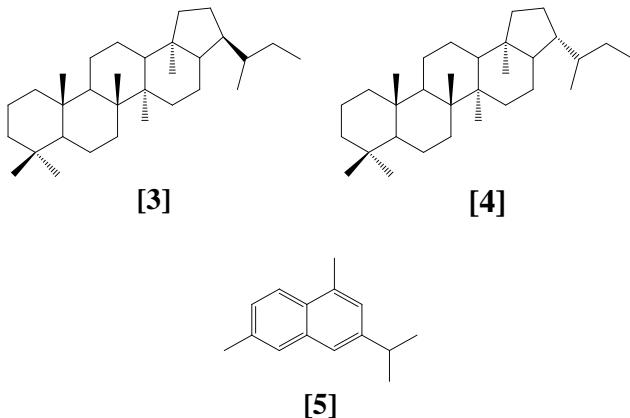
sumber bahan organik (Asif dan Fazeelat, 2012). Distribusi derivat naftalena (Sivan dkk., 2008), derivat dibenzofuran (Radke dkk., 2000), aromatik steroid dan hopanoid (Peters dkk., 2005) dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik. Sivan dkk. (2008) menyebutkan bahwa sumber bahan organik batubara dari cekungan Cambay Utara, India berasal dari tumbuhan tingkat tinggi berdasarkan kelimpahan 1,6-DMN, 1,2,5-TMN, 1,2,7-TMN dan kadalena [1]. Senyawa 1,2,5- dan 1,2,7-TMN dapat diperoleh melalui aromatisasi β -amirin [2] yang merupakan senyawa kelompok triterpenoid. Selain itu, biomarka fraksi alifatik juga memberikan informasi masukan sumber bahan organik. Beberapa biomarka hidrokarbon alifatik yang sering ditemui dalam batubara yaitu kelompok senyawa *n*-alkana. Senyawa *n*-alkana terbagi menjadi 3 jenis yaitu, *n*-alkana rantai pendek (*n*-C₁ – *n*-C₁₈), rantai menengah (*n*-C₁₉ – *n*-C₂₄) dan rantai panjang (>*n*-C₂₅) (Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk., 2005). Kelimpahan *n*-alkana rantai panjang terhadap *n*-alkana rantai pendek mengindikasikan sumber senyawa organik batubara dominan berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Stout, 1992; Amijaya dkk., 2006). Kelimpahan *n*-alkana rantai menengah pada batubara juga menunjukkan adanya input bakteri (Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk., 2005). Dan kelimpahan *n*-alkana rantai pendek menunjukkan adanya input sumber senyawa organik yang berasal dari alga dan bakteri (Gao dkk., 2013).



2.4.2 Biomarka sebagai Penanda Tingkat Kematangan

Tingkat kematangan termal menunjukkan tingkat temperatur yang terjadi pada proses geologi untuk mengonversi bahan organik sedimenter menjadi batuan. Selama proses pematangan, senyawa biomarka mengalami degradasi membentuk senyawa yang lebih stabil (Peters dkk., 2005). Tingkat kematangan bitumen diidentifikasi berdasarkan keberadaan senyawa biomarka melalui perbandingan kelimpahan isomer yang lebih stabil dan kurang stabil (Radke dkk., 1994; Huang dkk., 2004). Keberadaan beberapa senyawa alifatik dan aromatik yang diperoleh dari aromatisasi bahan organik sedimenter juga dapat digunakan untuk menentukan tingkat kematangan (Wan dkk., 2014). Beberapa indikator biomarka alifatik yang digunakan untuk menentukan tingkat kematangan adalah senyawa *n*-alkana dan $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [3].

Senyawa *n*-alkana dapat memberi kematangan sampel dilihat dari nilai *Carbon Preference Index* (CPI) (Peters dan Moldowan, 1993; Bi dkk, 2008). *Carbon Preference Index* merupakan perbandingan karbon ganjil terhadap genap yang memiliki rentang nilai tertentu untuk mengetahui apakah sampel memiliki kematangan rendah atau tinggi (Peters dan Moldowan, 1993). Nilai CPI $>1,5$ menandakan kematangan rendah dari sampel yang dianalisis, sedangkan CPI $<1,5$ menandakan kematangan yang tinggi (Peters dan Moldowan, 1993; Bi dkk, 2008; Tewari dkk., 2017). Senyawa (22S) $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [3] memiliki struktur yang lebih stabil dibandingkan dengan (22R) $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [4] (Peters dan Moldowan, 1991; Peters dkk., 2005). Dan beberapa indikator biomarka aromatik yang digunakan untuk menentukan tingkat kematangan adalah kadalenalena [1] dan isokadalenalena [5], dimetilnaftalena, trimetilnaftalena dan derivat fenantrena.



a. Kadalena dan Isokadalena

Kadalena [1] dan isokadalena [5] digunakan sebagai parameter kematangan untuk *oil-window* (Peters dkk., 2005). Alexander dkk. (1994) menentukan tingkat kematangan beberapa sampel batubara yang diperoleh dari cekungan Gippsland, Australia pada kedalaman yang berbeda berdasarkan kelimpahan senyawa kadalena [1] dan isokadalena [5]. Kelimpahan senyawa kadalena [1] dan isokadalena [5] ditemukan semakin melimpah seiring dengan meningkatnya kedalaman sampel yang berkaitan dengan tingkat kematangan. Senyawa kadalena [1] dan isokadalena [5] ditemukan melimpah bersama dengan senyawa 1,6-DMN. Hal ini diakibatkan oleh adanya reaksi dealkilasi dan isomerisasi pada kadalena [1] yang dikonfirmasi melalui pemanasan kadalena [1] pada temperatur 160°C.

b. Fenantrena dan Dimetilfenantrena

Tingkat kematangan berdasarkan kelimpahan fenantrena dan dimetilfenantrena diketahui melalui penentuan indeks metil fenantrena (MPI, *Methyl Phenanthrene Index*). MPI digunakan sebagai indikator kematangan dengan adanya kalibrasi untuk setiap sistem perminyakan. Kalibrasi MPI dengan reflaktansi vitrinit pada batubara dan serpihan yang terdiri dari bahan organik tipe III

menunjukkan korelasi positif untuk *oil window* dan korelasi negatif untuk tingkat kematangan yang lebih tinggi (Radke dkk., 1982 dan Peters dkk., 2005). Persamaan penentuan MPI yang umum digunakan pada eksplorasi batubara dapat dilihat pada persamaan 2.1.

$$\text{MPI} = 1,5 \frac{(2\text{-MP} + 3\text{-MP})}{(\text{Fenantrena} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})} \dots \quad (2.1)$$

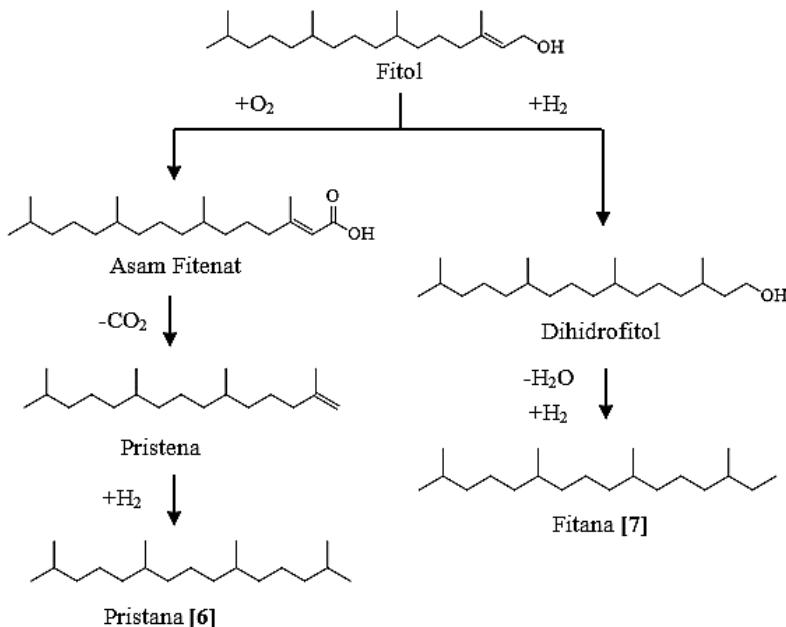
Nilai MPI semakin meningkat seiring dengan peningkatan kematangan sampel dari belum matang hingga *oil window* dan mengalami penurunan pada pembentukan gas (tingkat kematangan lebih tinggi). Hal ini diakibatkan oleh adanya perbedaan laju pembentukan fenantrena dan metilfenantrena yang tersubtitusi pada posisi α dan β . Fenantrena lebih stabil dibandingkan metilfenantrena. Metilfenantrena yang terdiri dari gugus metil pada posisi β lebih stabil dibandingkan posisi α , sehingga peningkatan rasio β/α menunjukkan kematangan yang lebih tinggi (Radke dkk., 1982 dan Hofmann dkk., 2012).

c. Dimetilnaftalena

Kelimpahan senyawa dimetilnaftalena (DMN) digunakan sebagai parameter kematangan untuk batubara dengan tingkat kematangan yang tinggi. Tingkat kematangan ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi isomer dimetilnaftalena pada sampel (Peters dkk., 2005). Isomer dimetilnaftalena yang lebih stabil ditemukan lebih dominan seiring peningkatan kematangan. Stabilitas isomer ditentukan berdasarkan interaksi sterik substituen pada atom C yang berbasaran langsung dengan sistem cincin. Semakin besar ruang antar substituen, semakin rendah interaksi sterik yang terjadi sehingga stabilitas semakin tinggi. Gugus metil pada posisi β terletak lebih jauh dari substituen tetangganya dibandingkan dengan pada posisi α , sehingga isomer DMN yang paling stabil adalah yang mengikat gugus metil pada C-2 dan C-6 atau C-7 (Killops dan Killops, 2005).

2.4.3 Biomarka sebagai Penanda Lingkungan Pengendapan

Keberadaan biomarka hidrokarbon alifatik yaitu kelompok senyawa isoprenoid seperti pristana (Pr) [6] dan fitana (Ph) [7] dapat memberi informasi kondisi lingkungan pengendapan (Dylik dkk., 1978; Tewari dkk., 2017). Rasio Pr/Ph digunakan sebagai parameter untuk mengetahui apakah kondisi lingkungan pengendapan purba dari batubara bersifat oksik atau anoksik (reduktif). Rasio $\text{Pr}/\text{Ph} > 1$ menandakan lingkungan pengendapan oksik, sedangkan $\text{Pr}/\text{Ph} < 1$ menandakan lingkungan pengendapan anoksik (Dylik dkk., 1978; Peters dan Moldowan, 1993; Ryder dkk., 2014; Zetra dkk., 2016; Tewari dkk., 2017). Hubungan lingkungan oksik dengan rasio Pr/Ph dapat dilihat dari reaksi pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Proses diagenetik pristana dan fitana yang berhubungan dengan lingkungan oksik dan anoksik (Dylik dkk., 1978)

2.5 Teknik Analisa Biomarka

2.5.1 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan metode kromatografi cair yang sederhana, dimana fase diamnya berupa lapisan tipis yang terdiri atas bahan padat yang dilapiskan pada permukaan penyangga datar yang biasanya terbuat dari kaca dan fasa geraknya mengalir karena gaya kapiler. Sebelum dilakukan penotolan, plat KLT diaktifkan di dalam oven pada suhu 105°C selama 45 menit (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013). Kemudian, campuran yang akan dipisahkan dilarutkan dalam pelarut yang sesuai dan ditotolkan pada lapisan dekat salah satu ujung (2 cm dari ujung). Pada KLT preparatif penotoloan cuplikan membentuk garis lurus yang seragam menyerupai pita dengan lebar 1 – 5 mm (Gritter dkk., 1991).

KLT merupakan cara ideal untuk pemisahan cuplikan dalam jumlah kecil dari campuran senyawa yang tidak mudah menguap. Metode ini juga digunakan oleh Burhan dkk (2002), untuk membagi fraksi netral hasil ekstraksi sampel geologi menjadi fraksi hidrokarbon, keton dan alkohol. Perilaku senyawa tertentu di dalam sistem kromatografi lapis tipis dinyatakan dengan nilai Rf. Nilai Rf adalah jarak yang ditempuh oleh pelarut yang merupakan hasil perbandingan antara jarak yang ditempuh oleh bercak dengan jarak yang ditempuh oleh garis depan pelarut.

2.5.2 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM)

Kromatografi gas-spektrofotometer massa adalah metode kromatografi yang mengombinasikan antara kromatografi gas – cair dan spektrofotometer massa untuk menganalisa dan mengidentifikasi substansi – substansi dalam suatu sampel. Sistem kromatografi gas terdiri dari beberapa komponen yaitu fase diam, gas pembawa, injektor, kolom pemisah, dan detektor. Fase diam pada KG biasanya berupa cairan yang disaputkan pada bahan penyangga padat yang lembam, sedang fase gerak (gas pembawa) digunakan gas yang inert seperti helium, argon, nitrogen dan hidrogen (Hendayana, 2006).

Kromatografi gas merupakan metode yang tepat dan cepat untuk menganalisa dan memisahkan campuran yang sangat rumit (Gritter dkk., 1991). Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu tambat (waktu retensi) yang khas pada kondisi yang tepat. Pada KG-SM, spektrometer massa mampu menganalisa cuplikan yang jumlahnya sangat kecil dan masing-masing puncak dari data kromatogram yang diperoleh dapat memberi informasi mengenai struktur dan identitas senyawa berdasarkan pada ion fragmen karakteristik.

Kromatografi gas-spektrofotometer massa telah banyak dimanfaatkan untuk menganalisa senyawa biomarka pada sedimen laut (Yuanita, 2006). Identifikasi senyawa biomarka pada KG-SM dilakukan berdasarkan waktu retensi, pola elusi, dan pola fragmentasi spektrum massa (Peters dkk., 2005). Beberapa karakteristik fragmen senyawa biomarka aromatik yang umum ditemukan pada sampel geologi seperti pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka

Senyawa	Karakteristik fragmen (m/z)		Referensi
	BP	M^+	
Naftalena dan turunannya	128 142 156 170 184	128 142 156 170 184	Huang dkk. (2004)
Fenantrena dan turunannya	178 192 206 220	178 192 206 220	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Krisena dan turunannya	228 242 256	228 242 256	Garrigues dkk., (1995); Li dkk., (2012)
Ionena	159	174	Achari dkk. (1973)

Lanjutan **Tabel 2.1**

Senyawa	BP	M ⁺	Referensi
Kadalena	183	198	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Triaromatik sterana	231	231	Lopez (2014); Kiepper dkk. (2014)
<i>n</i> -alkana	57 71 85 99	57 71 85 99	Philp, (1985); Peters dan Moldowan, (1993)
De-A-lupana	123	330	Philp, (1985); Peters dan Moldowan, (1993)
17 α (H), 22, 29,30-Trisnorhopana	191	370	Philp, (1985); Peters dan Moldowan, (1993)
17 α , 21 β (H)-30-Norhopana	191	398	Philp, (1985); Peters dan Moldowan, (1993)
17 α , 21 β (H)-29-Homohopana	191	426	Philp, (1985); Peters dan Moldowan, (1993)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu perangkat gelas (Erlenmeyer, gelas ukur, gelas kimia, batang pengaduk, kolom tulip, seperangkat alat ekstraksi sokslet, pipet pasteur, labu destilasi, dan corong), plat kromatografi lapis tipis 20 cm x 20 cm, chamber, toples kaca serta instrumentasi (neraca analitik, ultrasonik, bom kalorimeter, seperangkat *rotary evaporator*, dan seperangkat alat Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM)).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu sampel CBM-2 Formasi Muara Enim kedalaman 1642-1645 *feet* (500,5-501,4 meter), gas nitrogen, alumunium foil, kertas saring, kapas, *seasand*, silika gel GF254, *celite*, akuades, aseton (CH_3COCH_3) p.a, diklorometana (CH_2Cl_2) p.a, kloroform (CHCl_3) p.a, *n*-heksana p.a, metanol (CH_3OH) p. a., *molecular sieve*, etil asetat, serbuk Cu, lupena, dan DBA (1,2,5,6-dibenzoantrasena).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Perlakuan Geokimia

Semua peralatan gelas serta bahan yang akan digunakan dalam kromatografi kolom terlebih dahulu diberi perlakuan geokimia yaitu:

a. Peralatan gelas

Peralatan gelas dimasukkan ke dalam ultrasonik selama 15 menit kemudian dibilas berturut-turut dengan akuades, aseton, dan diklorometana. Peralatan gelas kemudian ditutup dengan alumunium foil.

b. Pipet pasteur

Pipet pasteur disterilisasi dengan metode soksletasi. Pipet pasteur dibungkus dengan kertas saring kemudian disokslet selama 24 jam dengan pelarut kloroform. Selanjutnya, pipet yang telah steril dikeringkan pada suhu ruang dan diberi kapas pada ujungnya. Kemudian disimpan di dalam toples kaca dalam keadaan tertutup.

c. Silika gel

Silika gel disterilisasi dengan metode soksletasi. Silika gel dibungkus dengan kertas saring kemudian disokslet selama 24 jam dengan pelarut kloroform. Selanjutnya, silika gel yang telah steril dikeringkan pada suhu ruang dan disimpan di dalam toples kaca dalam keadaan tertutup.

d. Plat KLT

Plat KLT dielusi dalam pelarut etil asetat dalam chamber. Elusi dilakukan hingga tanda batas plat. Plat dikeluarkan dari chamber kemudian dikeringkan pada suhu ruang selama 1x24 jam. Plat yang telah kering, diaktifkan dalam oven seperti yang telah dilakukan oleh Fabianska (2013), dengan suhu 105°C selama 45 menit.

e. Pelarut

Semua pelarut yang digunakan dimurnikan dengan metode distilasi. Digunakan *molecular sieve* sebagai penyerap air pada proses destilasi pelarut.

3.2.2 Uji Kalori

Sebanyak 1 gram sampel CBM-2 Muara Enim yang telah ditumbuk halus. Diayak dengan ayakan berukuran 100 mesh. Lalu, dilakukan pengujian nilai kalori dengan bomb kalorimeter.

3.2.3 Ekstraksi CBM

10 gram sampel CBM-2 dilakukan ekstraksi dengan metode sokslet. Pelarut yang digunakan adalah campuran diklorometana dan metanol dengan perbandingan volume 97 mL : 3 mL (Chen dkk., 2017). Proses ekstraksi berlangsung selama 16 jam. Kemudian hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya menggunakan

rotary evaporator. Ekstrak pekat yang diperoleh ditimbang dan disimpan dalam botol vial untuk analisis selanjutnya.

3.2.4 Pemisahan Aspalten

Ekstrak pekat mengandung sebagian besar resin dan aspalten yang dimungkinkan dapat mengganggu proses fraksinasi terhadap ekstrak pekat. Oleh sebab itu harus dipisahkan aspalten dari bitumen yang akan difraksinasi. Pemisahan aspalten dan resin dari dapat dilakukan dengan 4 tahapan yaitu melarutkan sampel dalam pelarut diklorometana:methanol (97:3, 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).

3.2.5 Fraksinasi CBM

Sebanyak 200 mg ekstrak pekat bitumen dilarutkan dalam kloroform hingga larut sempurna. Kemudian dilakukan pemisahan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik menggunakan eluen *n*-heksana. Ekstrak yang telah dilarutkan ditotolkan pada batas bawah plat KLT menggunakan pipet Pasteur. Dilakukan elusi dalam chamber dengan eluen *n*-heksana. Elusi dihentikan jika eluen mencapai tanda batas atas KLT, sehingga diperoleh fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik. Pemisahan didasarkan pada larutan standar yang digunakan. Larutan standar lupena digunakan untuk fraksi hidrokarbon alifatik dan larutan standar DBA untuk fraksi hidrokarbon aromatik.

Setiap fraksi dikerok dengan spatula dari lapisan penyangganya dan dilakukan ekstraksi dari fasa diamnya menggunakan corong tulip dengan pelarut diklorometana. Setiap

fraksi dihilangkan pelarutnya dengan dialiri gas N₂. Masing-masing fraksi aromatik dan alifatik kemudian ditimbang.

3.2.6 Desulfurisasi fraksi aromatik

Fraksi aromatik yang telah diperoleh didesulfurisasi dengan serbuk Cu. Desulfurisasi dilakukan untuk menghilangkan senyawa belerang bebas yang kemungkinan terdapat dalam fraksi aromatik. Serbuk Cu dimasukkan kedalam pipet yang telah diisi dengan kapas dan seasand. Lalu sampel fraksi hidrokarbon aromatik dialirkan kedalam pipet tersebut dan ditampung dalam botol vial. Filtrat yang diperoleh diuapkan pelarutnya melalui peniupan dengan gas N₂.

3.2.7 Identifikasi dengan KG-SM

Fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik diidentifikasi menggunakan KG-SM Agilent 122-5561. Kromatografi gas menggunakan kolom DB-5 MS, 60 m x 0,25 mm x 0,1 µm. Spektrometer massa dioperasikan dengan energi elektron 70eV. Kondisi operasional untuk fraksi hidrokarbon alifatik adalah sebagai berikut: gas pembawa yang digunakan adalah Helium dengan laju alir 1,2 mL/menit; kontrol suhu isotermal pada 70°C (1 menit), 70°C-150°C (10°C/menit), 150°C-290°C (2°C/menit), 290°C-315°C (5°C/menit) dan ditahan pada suhu 315°C selama 6 menit. Senyawa hidrokarbon fraksi alifatik dan aromatik diidentifikasi berdasarkan waktu retensi, spektrum massa, dan perbandingan dengan literatur.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Ekstraksi dan Fraksinasi CBM-2

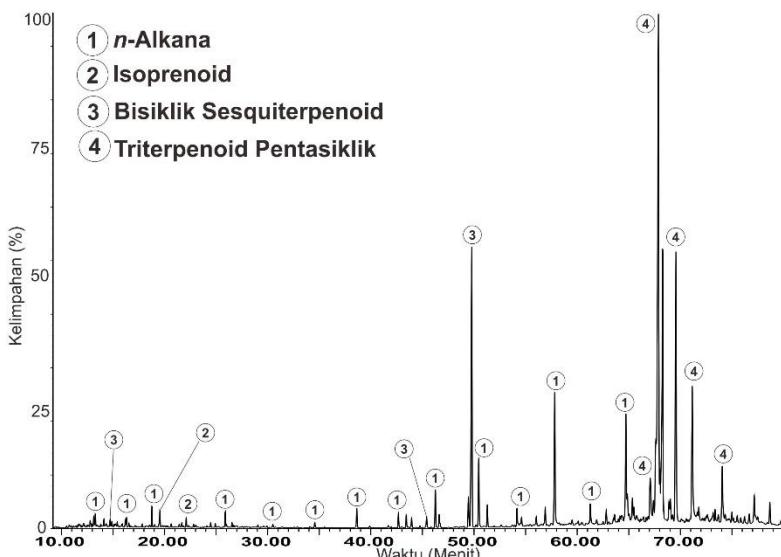
Dalam penelitian ini didapatkan ekstrak organik total sebesar 0,6698 gram. Ekstrak kental dilakukan untuk pemisahan aspaltena. Ekstrak organik total yang bebas aspaltena (bitumen) difraksinasi menggunakan KLT untuk memisahkan fraksi alifatik dan fraksi aromatik. Hasil yang didapatkan fraksi alifatik 4,2 mg dan fraksi aromatik 2,9 mg.

4.2 Hasil Uji Kalori CBM-2

Sampel CBM-2 diuji nilai kalori menggunakan bom kalorimeter. Nilai kalori batubara dapat digunakan sebagai salah satu penentuan tingkat kematangan melalui klasifikasi batubara. Hasil uji menunjukkan nilai kalori batubara CBM-2 sebesar 4393 kalori/gram. Nilai kalori tersebut menunjukkan bahwa sampel CBM-2 dikategorikan sebagai batubara peringkat sub-bituminus (Stach, 1982; Ward, 1984).

4.3 Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Alifatik

Analisa kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) terhadap fraksi hidrokarbon alifatik CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan dapat dilihat pada *Total Ion Chromatogram* (TIC) Gambar 4.1. Identifikasi struktur berdasarkan fragmentogram m/z spesifik, waktu retensi dan melalui pembandingan antara spektrum massa yang diperoleh dengan spektrum massa yang telah dipublikasikan pada penelitian terdahulu (Gelpi dkk., 1970; Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk., 2005; Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013; Massone dkk., 2013; Zetra dkk., 2016) menunjukkan adanya tiga kelompok senyawa yakni: *n*-alkana, bisiklik sesquiterpenoid serta kelompok triterpenoid pentasiklik.



Gambar 4.1 Total ion kromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon alifatik yang memperlihatkan distribusi senyawa hidrokarbon alifatik. Kondisi: KG-SM Agilent 122-5561. Gas pembawa Helium dengan laju alir 1,2 mL/menit. Program suhu: isotermal pada 70°C (1 menit), 70°C-150°C (10°C/menit), 150°C-290°C (2°C/menit), 290°C-315°C (5°C/menit) dan ditahan pada suhu 315°C selama 6 menit

4.3.1 Biomarka Kelompok *n*-Alkana dan Isoprenoid

Senyawa *n*-alkana teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 dan dengan membandingkan antara pola waktu retensi dan spektrum massa senyawa yang diperoleh dengan senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Seifert dan Moldowan, 1978; Philp, 1985; Stout, 1992; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Stojanovic dan Zivotic, 2013; Zetra dkk., 2016). Keberadaan senyawa *n*-alkana yang teridentifikasi dan hasil interpretasinya ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Kelimpahan kelompok *n*-alkana dan isoprenoid

Senyawa	Rt (Menit)	Kelimpahan (%)
<i>nC</i> ₁₅	13,31	2,9
<i>nC</i> ₁₆	16,55	1,9
<i>nC</i> ₁₇	19,45	1,4
<i>nC</i> ₁₈	22,81	1,6
<i>nC</i> ₁₉	26,54	2,4
<i>nC</i> ₂₀	30,50	1,9
<i>nC</i> ₂₁	34,56	2,8
<i>nC</i> ₂₂	38,65	9,8
<i>nC</i> ₂₃	42,67	7,5
<i>nC</i> ₂₄	46,62	7,0
<i>nC</i> ₂₅	50,46	26,4
<i>nC</i> ₂₆	54,16	10,2
<i>nC</i> ₂₇	57,84	100,0
<i>nC</i> ₂₈	61,27	12,2
<i>nC</i> ₂₉	64,73	72,0
<i>nC</i> ₃₀	67,91	16,5
<i>nC</i> ₃₁	71,16	86,8
<i>nC</i> ₃₂	74,15	8,3
<i>nC</i> ₃₃	77,16	19,1
Pristana	19,56	7,7
Fitana	23,04	0,9

Senyawa *n*-alkana pada CBM-2 yang terdeteksi memiliki tipe distribusi bimodal dengan persebaran *n*-C₁₅-*n*-C₃₃. Tipe distribusi bimodal mengindikasikan senyawa organik dalam CBM-2 berasal dari 2 sumber yang berbeda. Homolog *n*-alkana rantai pendek (*n*-C₁₄-*n*-C₁₆) ditemukan sebagai indikasi adanya sumber senyawa organik dari alga dan bakteri. Homolog *n*-alkana rantai menengah (*n*-C₁₇-*n*-C₂₄) ditemukan sebagai indikasi adanya aktifitas bakteri selama lingkungan pengendapan dan homolog *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₅-*n*-C₃₃) ditemukan sebagai indikasi adanya sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat

tinggi darat (Gelpi dkk., 1970; Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk., 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Kelimpahan tertinggi ditunjukkan oleh *n*-C₂₇ pada *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₅-*n*-C₃₃) daripada *n*-alkana rantai pendek (*n*-C₁₄-*n*-C₁₆). Rendahnya intensitas *n*-alkana rantai pendek (*n*-C₁₄-*n*-C₁₆) menunjukkan rendahnya input plankton pada pembentukan bahan organik CBM-2 (Stout, 1992; Armstroff dkk., 2006; Massone dkk., 2013). Dominasi atom karbon ganjil terhadap atom karbon genap, terutama pada *n*-C₂₅, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, dan *n*-C₃₁ dengan puncak tertinggi *n*-C₂₇ mengindikasikan bahwa sumber senyawa organik CBM-2 berasal dari tumbuhan tingkat tinggi darat (Gelpi dkk., 1970; Tissot dan Welte, 1984; Peters dkk., 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013).

Senyawa *n*-alkana juga dapat digunakan sebagai indikator kematangan pada batubara. Batubara dengan kematangan rendah memiliki kelimpahan jumlah karbon ganjil yang lebih dominan dari karbon genap, namun seiring dengan meningkatnya kematangan, jumlah atom karbon genap akan terbentuk melalui proses diagenetik dari hidrokarbon alifatik yang terdapat pada kerogen atau alkohol, ester dan alkana lain (Stout, 1992). Distribusi rantai karbon ganjil terhadap rantai karbon genap pada *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₅-*n*-C₃₃) terutama *n*-C₂₅, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, dan *n*-C₃₁ dalam CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan tingkat kematangan yang rendah dan lingkungan pengendapan yang oksik (Bechtel dkk., 2004; Peters dkk., 2005). Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Hal tersebut didukung melalui nilai CPI pada CBM-2 yaitu 6,02 seperti dilihat pada Tabel 4.2. Nilai *Carbon Preference Indeks* (CPI) merupakan perbandingan karbon ganjil terhadap genap yang memiliki rentang nilai tertentu untuk mengetahui apakah sampel memiliki kematangan rendah atau tinggi (Bray dan Evans, 1961; Marzi dkk., 1993). Nilai CPI >1,5 mengindikasikan bahwa sedimen memiliki tingkat kematangan yang rendah dan berasal

dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi darat, sedangkan nilai CPI <1,5 mengindikasikan bahwa sedimen memiliki tingkat kematangan yang tinggi (Waples dan Machihara, 1991; Peters dan Moldowan, 1993; Onojake dkk., 2014; Onojake dkk., 2015). CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang diidentifikasi memiliki nilai CPI sebesar 6,02 sehingga hal ini mengindikasikan bahwa CBM-2 memiliki tingkat kematangan yang rendah. Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Selain itu, kelimpahan senyawa *n*-alkana C₂₇, C₂₉, dan C₃₁ juga dapat menunjukkan bahan organik CBM-2 berasal dari kutikula tumbuhan tingkat tinggi (Vogts dkk., 2009; Tarasov dkk., 2013; Bush dan McInerney, 2015; Meyers dkk., 2017).

Tabel 4.2 Data molekuler CBM-2

CPI ^a	LHCPI ^b	Wax Index ^c	Pr/Ph	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈
6,02	0,03	0,15	7,96	5,45	0,61

Keterangan :

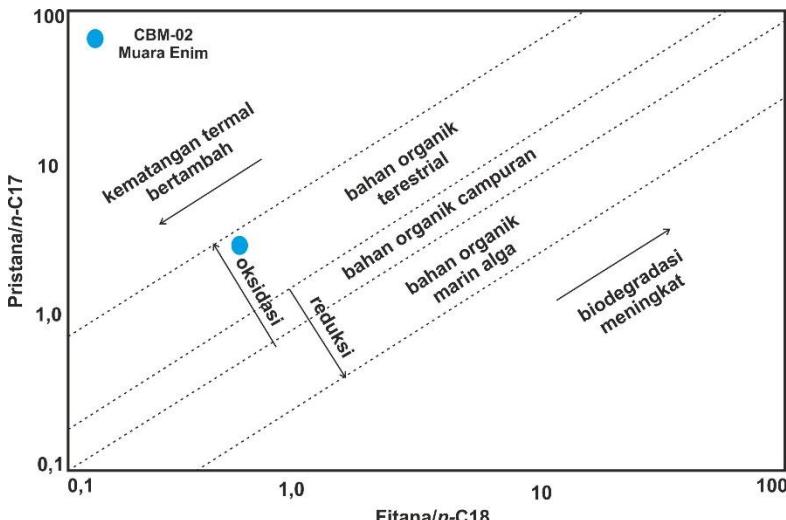
$$^a \text{CPI} = \frac{1}{2} \left(\frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})}{(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})} + \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})}{(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})} \right)$$

$$^b \text{LHCPI} = \frac{C_{17}+C_{18}+C_{19}}{C_{27}+C_{28}+C_{29}}$$

$$^c \text{Wax Index} = \frac{C_{21}+C_{22}}{C_{28}+C_{29}}$$

Senyawa isoprenoid teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 dan dengan membandingkan antara pola waktu retensi dan spektrum massa senyawa yang diperoleh dengan senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Didyk dkk., 1978; Peters dan Moldowan, 1993; Peters dkk., 2005; Al-Rawi dkk., 2014). Senyawa isoprenoid yang teridentifikasi

yaitu pristana (Pr) [6] dan fitana (Ph) [7]. Kelimpahan pristana [6] dan fitana [7] pada Tabel 4.1 menunjukkan rasio Pr/Ph sebesar 7,96 dan rasio Pr/nC₁₇ sebesar 5,45 serta Ph/nC₁₈ sebesar 0,61. Selain dapat melihat lingkungan pengendapan, Pr/nC₁₇ dan Ph/nC₁₈ juga dapat menentukan sumber bahan organik melalui plot yang dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Plot rasio Pr/nC₁₇ dan Ph/nC₁₈

Keberadaan senyawa pristana [6] dan fitana [7] yang merupakan kelompok isoprenoid dapat memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan. Pristana [6] cenderung terbentuk pada lingkungan pengendapan oksidatif, sedangkan fitana [7] cenderung terbentuk pada lingkungan pengendapan reduktif (Didyk dkk., 1978; Peters dkk., 2005). Rasio Pr/Ph >1 menunjukkan lingkungan pengendapan oksik, sedangkan rasio Pr/Ph <1 menunjukkan lingkungan pengendapan bersifat anoksik/reduktif (Burhan dkk., 2014). Hal ini menunjukkan bahwa hasil rasio Pr/Ph sebesar 7,96 pada CBM-2 Formasi Muara Enim mengindikasikan lingkungan pengendapan bersifat oksidatif.

4.3.2 Biomarka Kelompok Bisiklik Sesquiterpenoid

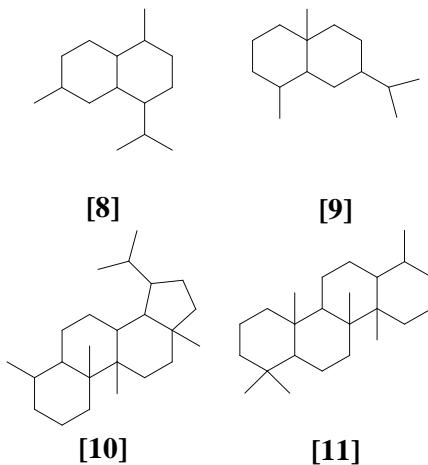
Kelompok bisiklik sesquiterpenoid dalam sampel CBM-2 diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 123 dan dengan membandingkan antara pola waktu retensi dan spektrum massa senyawa yang diperoleh dengan senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Trendel dkk., 1982; Philp, 1985; Stout, 1992; Peters dkk., 2005; Stojanovic dan Zivotic, 2013; Zetra dkk., 2016) fragmentogram m/z 123.

Kelompok bisiklik sesquiterpenoid pada CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang terdeteksi antara lain kadinana [8], 4 β (H)-eudesmana [9], de-A-lupana [10] dan 17,21-secohopana [11]. Senyawa ini merupakan hidrokarbon heksanortriterpana tetrasiklik yang umum dijumpai pada batubara (Neto dkk., 1983). Senyawa kadinana [8] berasal dari prekusor polikadinena yang terdapat dalam resin damar tumbuhan Angiospermae khususnya family Dipterocarpaceae yang mengalami reaksi depolimerisasi (van Aarsen dkk., 1990). Hal ini didukung dengan ditemukannya senyawa 4 β (H)-eudesmana [9] dalam CBM-2 dimana senyawa ini dapat ditemukan dalam fosil jaringan tanaman. Struktur senyawa eudesmana berhubungan dengan rangka karbon terpenoid yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Alexander dkk., 1983; Philp, 1985; Peters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016; Jiang dan George, 2018). Oleh karena itu, keberadaan senyawa kadinana [8] dan 4 β (H)-eudesmana [9] pada CBM-2 sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi darat jenis Angiospermae.

Senyawa de-A-lupana [10] berasal dari kelompok de-A-triterpenoid yang memiliki M⁺ 330. Senyawa de-A-lupana [10] diidentifikasi berdasarkan pembandingan data fragmentasi spektrum massa yang diperoleh dengan data yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Philp, 1985; Stout, 1992). Senyawa de-A-lupana [10] ini mengidentifikasikan bahwa sumber senyawa organik pada CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan berasal dari aktivitas bakteri dan

tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Stojanovic dan Zivotic, 2013).

Senyawa 17,21-secohopana [11] berasal dari hasil degradasi cincin E-hopanoid yang berlangsung secara termal ataupun mikrobial yang mengindikasikan sebagai indikator sumber bahan organik dari bakteri dan berasal dari tumbuhan darat (Trendel dkk., 1982; Peters dkk., 2005). Aktivitas bakteri pada pembentukan senyawa organik CBM-2 juga didukung oleh keberadaan senyawa 17,21-secohopana [11] dan dominasi *n*-C₂₇ pada senyawa *n*-alkana. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa 17,21-secohopana [11] pada CBM-2 mengindikasikan adanya input sumber bahan organik dari bakteri dan tumbuhan darat.



4.3.3 Biomarka Kelompok Triterpenoid Pentasiklik

Kelompok pentasiklik triterpenoid dalam sampel CBM-2 diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 dan dengan membandingkan antara pola waktu retensi dan spektrum massa senyawa yang diperoleh dengan senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Philp, 1985; Bechtel dkk., 2005; Killops dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005; Huang dkk., 2008; Zetra dkk., 2016) fragmentogram m/z 191.

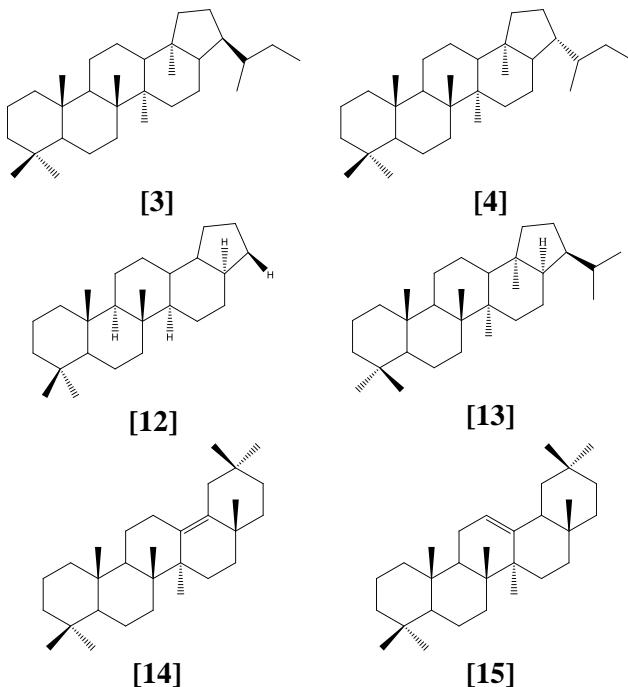
Hasil identifikasi CBM-2 Formasi Muara Enim menunjukkan dua kelompok senyawa pentasiklik triterpenoid, yaitu kelompok senyawa hopanoid dan oleanoid. Distribusi senyawa hopanoid yang diidentifikasi antara lain, $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Homohopana (22S) [3], $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Homohopana (22R) [4], $17\alpha(H),21\beta(H)$ -22,29,30-Trisnorhopana [12] dan neohop-13(18)ena [13] dengan kelimpahan tertinggi pada senyawa neohop-13(18)ena [13]. Senyawa hopanoid mengindikasikan adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik batubara CBM-2 Formasi Muara Enim (Philp, 1985).

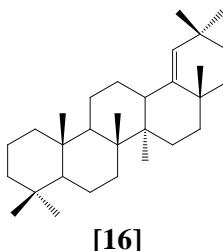
Senyawa neohop-13(18)-ena [13] pada CBM-2 Formasi Muara enim terbentuk melalui degradasi dan penataan ulang dari senyawa prekursor C_{30} hopanoid (Sinninghe-Damste dkk., 2014). Ikatan pada senyawa ini mengalami ketidakjenuhan yang merupakan indikator tingkat kematangan batubara yang rendah (Bechtel dkk., 2005; Peters dkk., 2005). Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan senyawa neohopena pada CBM-2 Formasi Muaraenim mengindikasikan tingkat kematangan rendah dan hal ini didukung oleh nilai CPI $> 1,5$ sebagai indikator kematangan rendah.

Senyawa $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [4] dengan konfigurasi (22R) pada CBM-2 Formasi Muara Enim memiliki kelimpahan yang lebih tinggi daripada senyawa $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [3] konfigurasi (22S). Senyawa $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana [3] dengan konfigurasi 22S lebih stabil daripada konfigurasi 22R (Peters dkk., 2005). Sampel CBM-2 menunjukkan kelimpahan isomer 22S lebih kecil daripada 22R. (Peters dkk., 2005). Hal ini menunjukkan bahwa, kelimpahan senyawa $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana (22R) [4] yang lebih tinggi daripada $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana (22S) [3] mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah pada CBM-2.

Senyawa oleanoid yang diidentifikasi pada CBM-2 Formasi Muara Enim adalah olean-13(18)-ena [14], olean-18-ena [15] dan olean-12-ena [16] yang merupakan indikator senyawa organik yang berasal dari turunan β -amirin [2] pada tumbuhan tingkat

tinggi Angiospermae dan lingkungan pengendapan pada daerah muara (Ekweozor dkk., 1981; Huang dkk., 2008). Senyawa oleanena yang merupakan kelompok triterpenoid tak jenuh dalam CBM-2 Formasi Muara Enim menunjukkan kematangan yang rendah. Hal itu disebabkan karena pembentukan senyawa organik tak jenuh masih berlangsung pada tahap diagenesis (Peters dkk., 2005). Kematangan suatu sedimen akan menyebabkan senyawa organik berubah menjadi triterpenoid jenuh yang berlangsung pada tahap katagenesis (Killops dan Killops, 2005). Hal ini menunjukkan bahwa, senyawa olean-13(18)-ena [14], olean-18-ena [15] dan olean-12-ena [16] pada CBM-2 mengindikasikan kematangan yang rendah.



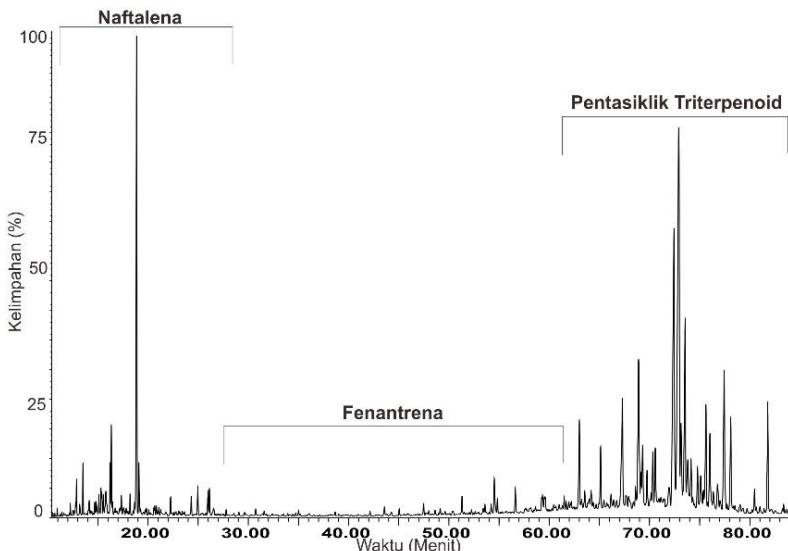


Hasil analisis senyawa hidrokarbon alifatik dari sampel CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan kondisi batubara muda dengan tingkat kematangan rendah, sumber masukan bahan organik dari bakteri dan tumbuhan terestrial serta lingkungan pengendapan yang oksidatif. Sumber masukan bahan organik tumbuhan terestrial lebih dominan daripada input bakteri pada sampel CBM-2. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Sosrowidjojo (2013) yang menginformasikan kandungan vinitrit tinggi pada CBM Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan. Kandungan vinitrit identik dengan masukan sumber bahan organik tumbuhan terestrial. Hasil rasio Pr/Ph 7,96 menunjukkan lingkungan yang oksik. Hasil indikasi kematangan rendah pada CBM-2 ini sesuai dengan hasil uji kalori CBM-2 yang dikategorikan sebagai peringkat sub-bituminus. Rendahnya kematangan sampel CBM-2 mengindikasikan bahwa gas metana terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002; Killops dan Killops, 2005).

4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik

Analisa kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) terhadap fraksi hidrokarbon aromatik CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan dapat dilihat pada *Total Ion Chromatogram* (TIC) Gambar 4.3. Identifikasi struktur berdasarkan fragmentogram m/z spesifik, waktu retensi dan melalui pembandingan antara spektrum massa yang diperoleh

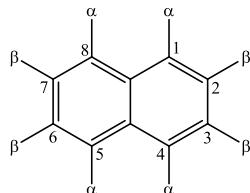
dengan spektrum massa yang telah dipublikasikan pada penelitian terdahulu (Strachan dkk., 1988; Radke dkk., 1994; Van Aarssen dkk., 1999; Burhan dkk., 2002; Huang dkk., 2004; Killos dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005; Tuo dan Philip, 2005; Armstrong dkk., 2006; Sivan dkk., 2008; Sonibare dkk., 2008; Romero-Sarmiento dkk., 2011; Regnery dkk., 2013; Zetra dkk., 2016). Hasil identifikasi menunjukkan adanya tiga kelompok senyawa yakni: naftalena dan turunannya, fenantrena dan turunannya, serta kelompok triterpenoid pentasiklik.



Gambar 4.3 Total ion kromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon aromatik yang memperlihatkan distribusi senyawa hidrokarbon aromatik. Kondisi: KG-SM Agilent 122-5561. Gas pembawa Helium dengan laju alir 1,0 mL/menit. Program suhu: isotermal pada 70°C (1 menit), 70°C-150°C (10°C/menit), 150°C-180°C (1°C/menit), 180°C-300°C (5°C/menit) dan ditahan pada suhu 300°C selama 7 menit

4.4.1 Biomarka Kelompok Naftalena

Senyawa naftalena dan derivatnya dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 128, 142, 156, 170 dan 184, serta pembandingan data spektrum massa yang diperoleh dengan data spektrum massa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Borrego dkk., 1997; Peters dkk., 2005; Tuo, 2005; Romero-Sarmiento dkk., 2011; Regnery dkk., 2013; Zetra dkk., 2016). Keberadaan naftalena dan turunannya teridentifikasi sebagai naftalena (m/z 128), metilnaftalena (MN, m/z 142), dimetilnaftalena (DMN, m/z 156), trimetilnaftalena (TMN, m/z 170), dan tetrametilnaftalena (TeMN, m/z 184). Keberadaan senyawa naftalena dan derivatnya dapat memberi informasi mengenai sumber bahan organik (Peters dkk., 2005; Romero-Sarmiento dkk., 2011), tingkat kematangan termal (Radke dkk., 1994; Killops dan Killops, 2005), dan lingkungan pengendapan (Killops dan Killops, 2005; Armstroff dkk., 2006).



Gambar 4.4 Struktur dasar Naftalena dan turunannya

Senyawa metilnaftalena (MN) yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 142, menunjukkan isomer 2-MN dan 1-MN (Borrego dkk., 1997; Killops dan Killops, 2005; Armstroff dkk., 2006; Zetra dkk., 2016). Kelimpahan senyawa 2-MN lebih rendah daripada 1-MN seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.3. 2-MN yang tersubtitusi gugus metil pada posisi β memiliki ketstabilitan yang lebih tinggi daripada 1-MN yang tersubtitusi gugus metil pada posisi α (Radke dkk., 1982; Krudge, 2000). Kelimpahan antara 2-MN dan 1-MN mengindikasikan

batubara dengan kematangan yang rendah (Killops dan Killops, 2005). Namun, indikasi kematangan CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan tidak hanya ditinjau berdasarkan keberadaan senyawa metilnaftalena saja, melainkan juga keberadaan biomarka lainnya dalam sampel yang dianalisa.

Tabel 4.3 Intensitas kelompok metilnaftalena (MN)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
2-MN	10,70	44
1-MN	10,95	100

Senyawa dimetilnaftalena (DMN) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 156 menunjukkan adanya isomer struktur 2,6+2,7, 1,3+1,7 1,6-DMN dan 1,4+2,3-DMN (Alexander dkk., 1994; Widodo dkk., 2009; Fabianska dkk., 2013; Zetra dkk., 2016). Distribusi senyawa DMN pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan intensitas paling tinggi adalah 1,6 DMN, sedangkan intensitas paling rendah adalah 1,3+1,7-DMN (Tabel 4.4). Tingginya kelimpahan 1,6-DMN disebabkan oleh adanya sumber masukan bahan organiknya yang melimpah. 1,6-DMN berasal dari aromatisasi resin polikadinena pada tahap katagenesis yang menghasilkan senyawa 1,6-DMN (van Aarsen dkk., 1994; Peters dkk., 2005). Ditemukannya senyawa 1,6-DMN dengan kelimpahan tertinggi pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan, menunjukkan batubara yang dihasilkan dari tumbuhan terestrial (Radke dkk., 1994).

Tabel 4.4 Intensitas kelompok dimetilnaftalena (DMN)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
2,6+2,7-DMN	12,56	19
1,3+1,7-DMN	12,78	33
1,6-DMN	12,87	100
1,4+2,3-DMN	13,18	14

Senyawa trimetilnaftalena (TMN) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 170 dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan 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-TMN, 1,2,6-TMN, 1,2,4-TMN dan 1,2,5-TMN (Strachan dkk., 1988; Armstroff dkk., 2006; Zetra dkk., 2016). Senyawa TMN dapat digunakan sebagai indikator sumber bahan organik , kematangan termal dan lingkungan pengendapan (Strachan dkk., 1988; Peters dkk., 2005). Kelimpahan isomer 1,2,7-TMN dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\alpha\beta\beta$ yang kurang stabil dibandingkan 2,3,6-TMN dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\beta\beta\beta$ yang lebih stabil mengindikasikan kematangan yang rendah pada sampel CBM-2. Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Keberadaan isomer 1,2,7-TMN yang ditemukan dengan intensitas paling tinggi dan diikuti kelimpahan 1,4,6+1,3,5-TMN dan 1,2,6-TMN dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan (Tabel 4.5) merupakan indikator masukan sumber bahan organik dari hasil degradasi senyawa triterpenoid tipe oleanana yang berlimpah pada tumbuhan tingkat tinggi, khususnya Angiospermae (Strachan dkk., 1988; Sonibare dkk., 2008). Disamping itu, keberadaan biomarka ini juga mengindikasikan lingkungan pengendapan oksik, sehingga dapat dikatakan bahwa pembentukan CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan terendapkan pada lingkungan oksik (Armstroff dkk., 2006).

Tabel 4.5 Intensitas kelompok trimetilnaftalena (TMN)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
1,3,7-TMN	14,55	6
1,3,6-TMN	14,93	22
1,4,6+1,3,5-TMN	15,10	93
2,3,6-TMN	15,43	33
1,2,7-TMN	15,79	100

Lanjutan **Tabel 4.5**

1,6,7-TMN	15,91	30
1,2,6-TMN	16,47	49
1,2,4-TMN	16,90	11
1,2,5-TMN	17,90	8

Senyawa tetrametilnaftalena (TeMN) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 184 dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan adanya isomer 1,3,5,7-TeMN, 1,3,6,7-TeMN, 1,2,4,6+1,2,4,7+1,4,6,7-TeMN, 1,2,5,7-TeMN, 2,3,6,7-TeMN, 1,2,6,7+1,2,3,7-TeMN, 1,2,3,6-TeMN, 1,2,5,6-TeMN dan 1,2,3,5-TeMN (Püttmann dan Villar, 1987; Alexander dkk., 1992; Armstroff dkk., 2006; Zetra dkk., 2016). Isomer 1,2,4,6+1,2,4,7+1,4,6,7-TeMN menunjukkan intensitas tertinggi diikuti dengan 1,2,6,7+1,2,3,7-TeMN dan 1,2,3,5-TeMN (Tabel 4.6).

Kelimpahan isomer 1,2,4,6+1,2,4,7+1,4,6,7-TeMN dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\alpha\beta\alpha\beta/\alpha\alpha\beta\beta$ yang kurang stabil dibandingkan isomer 2,3,6,7-TeMN dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\beta\beta\beta\beta$ yang lebih stabil mengindikasikan kematangan yang rendah pada sampel CBM-2. Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Strachan dkk., 1988 mengatakan bahwa isomer 2,3,6,7-TeMN dan 1,2,5,6-TeMN diperoleh dari proses aromatisasi β -amirin pada tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Disamping itu, senyawa 1,2,5,6-TeMN ini juga dihasilkan dari prekursor hopanoid yang dihasilkan oleh bakteri, sehingga keberadaan senyawa ini menunjukkan adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang dianalisa (Alexander dkk., 1992).

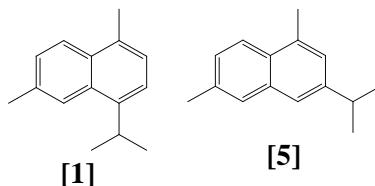
Tabel 4.6 Intensitas kelompok tetrametilnaftalena (TeMN)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
1,3,5,7-TeMN	15,55	42
1,3,6,7-TeMN	15,71	40
1,2,4,6+1,2,4,7+1,4,6,7-TeMN	16,34	100
1,2,5,7-TeMN	17,25	25
2,3,6,7-TeMN	17,67	17
1,2,6,7+1,2,3,7-TeMN	18,67	68
1,2,3,6-TeMN	19,26	31
1,2,5,6-TeMN	20,08	28
1,2,3,5-TeMN	20,57	66

Senyawa kadalena [1] dan isokadalena [5] diidentifikasi dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan berdasarkan fragmentogram m/z 183 (Sosrowidjojo dkk., 1994; Stojanovic dkk., 2007; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Senyawa kadalena [1] menunjukkan intensitas yang lebih tinggi dibandingkan isokadalena [5] (Tabel 4.7). Isomer isokadalena [5] merupakan isomer yang lebih stabil dibandingkan kadalena [1]. Oleh sebab itu, ditemukannya isokadalena [5] dengan intensitas yang rendah (8%) dibandingkan kadalena [1] (100%) mengindikasikan CBM-2 yang rendah (Stojanovic dkk., 2007). Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Semakin tinggi kematangan suatu batubara, maka intensitas isokadalena [5] akan lebih lebih tinggi dari kadalena [1] (Sosrowidjojo dkk., 1994; Stojanovic dkk., 2007).

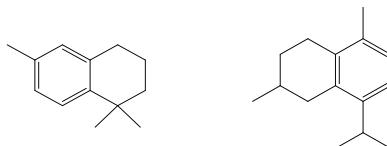
Tabel 4.7 Intensitas kadalena dan isokadalena

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
Kadalena	18,86	100
Isokadalena	19,09	8



Senyawa ionena [17] dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 159 sebagai puncak dasar dan m/z 174 sebagai puncak ion molekul (Otto dkk., 2002; Pereira dkk., 2009; Dutta dkk., 2011; Sonibari dkk., 2012; Zetra dkk., 2016). Keberadaan senyawa ionena [17] tidak spesifik, karena dapat terbentuk dari degradasi karotenoid (Wang dan Simoneit, 1990; Amijaya dkk., 2006) namun juga dapat dihasilkan melalui degradasi diterpenoid labdana yang merupakan komponen utama resin konifer pada lingkungan oksidatif (Otto dkk., 2002; Yamamoto dkk., 2006; Pereira dkk., 2009; Menor-Salvan dkk., 2010). Oleh karena itu, keberadaan ionena [17] tidak dapat digunakan sebagai indikator geokimia karena struktur dasarnya yang telah mengalami perubahan selama reaksi oksidasi pada tahap diagenesis (Otto dkk., 2002).

Senyawa 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [18] teridentifikasi dalam sampel yang dianalisa berdasarkan fragmentogram m/z 187 (Otto dkk., 2002; Pereira dkk., 2009; Dutta dkk., 2011; Sonibari dkk., 2012). Senyawa ini lazim ditemukan pada jenis tumbuhan tingkat tinggi Compositae, Dipterocarpaceae dan Myrtaceae dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae, serta Cupressaceae dari tumbuhan tingkat tinggi Gymnospermae (Sonibari dkk., 2012). Oleh sebab itu, keberadaan biomarka ini tidaklah spesifik digunakan sebagai indikator asal usul senyawa organik dari tumbuhan Angiospermae maupun Gymnospermae.

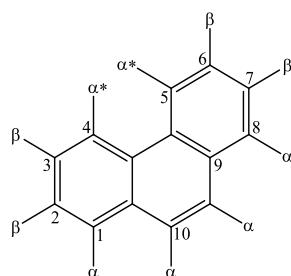


[17]

[18]

4.4.2 Biomarka Kelompok Fenantrena

Fenantrena dan derivatnya dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 178, 192, 206, 220. Identifikasi struktur dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dan data spektrum massa yang diperoleh dengan data spektrum massa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Wang dan Simoneit, 1991; Budzinski dkk., 1995; Killops dkk., 1995; Otto dkk., 2005; Peter dkk., 2005; Tuo dan Philp, 2005; Amijaya dkk., 2006; Widodo dkk., 2009; Romero-Sarmiento dkk., 2011; Zetra dkk., 2016). Fenantrena dan turunannya teridentifikasi sebagai metil fenantrena (MP, m/z 192), dimetil fenantrena (DMP, m/z 206) dan trimetil fenantrena (TMP, m/z 220).



Gambar 4.5 Struktur dasar Fenantrena dan turunannya

Senyawa metilfenantrena (MP) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 192 menunjukkan adanya senyawa 3-MP, 2-MP, 9-MP dan 1-MP (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Puncak 2-MP menunjukkan kelimpahan tertinggi, sedangkan 3-MP memiliki kelimpahan yang rendah (Tabel 4.8).

Tabel 4.8 Intensitas kelompok metil fenantrena (MP)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
3-MP	26,22	27
2-MP	26,42	100
9-MP	27,06	45
1-MP	27,27	48

$$\text{MPI} = 1,5 \frac{(2\text{-MP} + 3\text{-MP})}{(\text{Fenantrena} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})} \dots \dots \dots \quad (\text{Bab 2.1})$$

Posisi metilasi suatu senyawa ditentukan oleh kestabilan isomernya. Isomer β merupakan isomer yang lebih stabil daripada isomer α (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013). Menurut Stojanovic (2001), jika kelimpahan 2-MP (isomer β) terlihat lebih tinggi daripada 1-MP dan 9-MP (isomer α) mengindikasikan bahwa material organik dalam sampel telah matang. Tetapi, terlihat juga sangat rendahnya intensitas 3-MP yang merupakan isomer β dibandingkan 1-MP dan 9-MP yang merupakan isomer α , sehingga mengindikasikan batubara muda yang belum matang. Maka dari itu, indikator kematangan berikutnya dapat dilakukan dengan nilai *Methyl Phenanthrene Index* (MPI) (Stojanovic dkk., 2001). Nilai MPI merupakan indikator kematangan secara kuantitatif yang dihitung melalui kelimpahan isomer MP dalam sedimen organik. 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 0,25 yang mengindikasikan bahwa CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan dalam kematangan rendah (Garrigues dkk., 1988; Stojanovic dkk., 2001).

Keberadaan senyawa MP juga dapat digunakan untuk menentukan tipe kerogen dari sedimen organik. Isomer yang paling melimpah dalam sampel CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan adalah 2-MP dan 1-MP. Melimpahnya senyawa 2-MP mengindikasikan kecenderungan kerogen tipe II (Radke dkk., 1986) yang cenderung menjadi minyak (*oil prone*) (Budzinski dkk., 1995). Sedangkan melimpahnya senyawa 1-MP mengindikasikan kecenderungan kerogen tipe III (Heppenheimer dkk., 1992) yang cenderung menjadi gas (*gas prone*). Penentuan tipe kerogen CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan ke dalam tipe kerogen II atau III didukung dengan analisis maseral yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya yang menunjukkan kandungan vitrinit yang tinggi (Sosrowidjojo, 2013). Tingginya vitrinit ini mengindikasikan bahwa CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan tergolong dalam kerogen tipe III yang cenderung menghasilkan gas (*gas-prone*).

Senyawa dimetilfenantrena (DMP) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 206 menunjukkan adanya isomer 3,6-DMP, 2,7-DMP, 1,6+2,9-DMP, 2,6-DMP, 1,3+2,10+3,9+3,10-DMP, 1,7-DMP dan 2,3-DMP (Budzinski dkk., 1995; Killops dkk., 1995; Otto dkk., 2005; Peter dkk., 2005; Tuo dan Philp, 2005). Isomer 2,7-DMP (Tabel 4.9) menunjukkan intensitas yang tinggi dan isomer 3,6-DMP dan 1,6+2,9-DMP yang rendah. Kelimpahan isomer 2,7-DMP dengan gugus metil yang tersubstitusi pada posisi $\beta\beta$ yang lebih stabil mengindikasikan sampel CBM-2 yang sudah matang. Namun, rendahnya intensitas DMP pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan batubara yang belum matang. Isomer DMP yang tersubstitusi gugus metil pada C₉ dan C₁₀ yaitu 1,3+2,10+3,9+3,10-DMP mengindikasikan lingkungan marine

seperti yang juga pernah dilaporkan oleh peneliti lain sebelumnya (Alexander dkk., 1995; Budzinski dkk., 1995; George dkk., 2002; Volk dkk., 2005). Kelimpahan isomer 1,7-DMP (piman trena), dianggap memiliki hubungan dengan prekursor alam asam pimarat dalam resin tumbuhan daratan (Budzinski dkk., 1995). Oleh sebab itu, keberadaan isomer DMP dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang dianalisa ini menunjukkan sumber asal usul senyawa organik dari lingkungan terestrial dan marin.

Tabel 4.9 Intensitas kelompok dimetilfenantrena (DMP)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
3,6-DMP	30,67	5
2,6-DMP	31,34	19
2,7-DMP	31,58	100
1,3+2,10+3,9+3,10-DMP	31,80	45
1,6+2,9-DMP	32,15	5
1,7-DMP	32,76	17
2,3-DMP	33,34	13

Senyawa trimetilfenantrena (TMP) dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 220, menunjukkan distribusi isomer (1,3,6+1,3,10+2,6,10)-TMP; (1,3,7+2,6,9+2,7,9)-TMP; (1,3,9+2,3,6)-TMP; (1,6,9+1,7,9+2,3,7)-TMP; 1,3,8-TMP; 2,3,10-TMP; 1,6,7-TMP dan 1,2,6-TMP (Budzinski dkk., 1995; Kruge, 2000; Novakovic dkk., 2012). Isomer 1,2,6-TMP memiliki intensitas yang tinggi seperti dilihat pada Tabel 4.10. Senyawa TMP digunakan sebagai informasi indikator sumber asal usul senyawa organik dan kematangan termal (Wang dan Simoneit, 1991; Budzinski dkk., 1995; Kruge, 2000; Guo dan Sheng, 2009). Kelimpahan isomer 1,2,6-TMP dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\alpha\beta\beta$ yang kurang stabil dibandingkan isomer 2,3,6-TMP dengan gugus metil tersubtitusi pada posisi $\beta\beta\beta$ yang lebih stabil mengindikasikan

CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang rendah. Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Disamping itu, keberadaan isomer yang tersubstitusi $\alpha\beta\beta$ memberikan informasi adanya sumber masukan bahan organik terestrial (Budzinski dkk., 1995; Kruge, 2000; Armstroff dkk., 2006). Sementara isomer TMP lain seperti 1,6,9-TMP; 1,7,9-TMP dan 1,3,8-TMP merupakan indikator sumber lingkungan marin (Budzinski dkk., 1995; Kruge, 2000; Armstroff dkk., 2006). Oleh sebab itu, keberadaan isomer TMP dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan, mengindikasikan batubara yang belum matang dan terendapkan dalam lingkungan terestrial dan marin.

Tabel 4.10 Intensitas kelompok trimetilfenantrena (TMP)

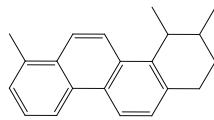
Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
1,3,6+1,3,10+2,6,10-TMP	35,66	31
1,3,7+2,6,9+2,7,9	36,00	91
1,3,9+2,3,6	37,05	18
1,6,9+1,7,9+2,3,7	37,45	2
1,3,8-TMP	37,77	62
2,3,10-TMP	38,00	36
1,6,7-TMP	38,54	18
1,2,6-TMP	39,02	100

Senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [19] dan 3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [20] yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 274 dalam sampel CBM-2 dapat dilihat pada Tabel 4.11 (Wang dan Simoneit, 1991; Tuo dan Philip 2005). Keberadaan senyawa ini potensial digunakan sebagai indikator tanaman Angiospermae. Hal ini disebabkan karena 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [19] dihasilkan dari prekursor β -amirin yang mengalami biodegradasi atau geodegradasi selama

tahap awal diagenesis (Wang dan Simoneit, 1991; Tuo dan Philip 2005; Strobl dkk., 2014).



[19]



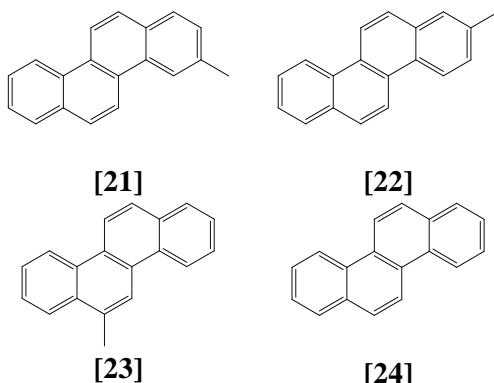
[20]

Tabel 4.11 Intensitas senyawa 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dan 3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	53,45	31
3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	54,21	100

Senyawa metilkrisena (MC) dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 243 dengan distribusi isomer 3-MC [21], 2-MC [22] dan 6-MC [23], seperti dilihat pada Tabel 4.12 (Garrigues dkk., 1995; Lian dkk., 2009; Li dkk., 2012; John dkk., 2014). Isomer 3-MC [21] dan 2-MC [22] memiliki kestabilan paling tinggi dibandingkan isomer lainnya. Tetapi, pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan didominasi oleh isomer 6-MC [23] yang tidak stabil mengindikasikan sampel CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang rendah. Dari hasil indikasi kematangan rendah tersebut, dapat diasumsikan terbentuknya gas metana pada sampel CBM-2 melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002). Selain metilkrisena (MC), juga ditemukan senyawa krisena [24] yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 228 (Garrigues dkk., 1995; Lian dkk., 2009; Li dkk., 2012; John dkk., 2014). Krisena [24] adalah senyawa turunan dari prekursor

triterpene pentasiklik α - dan β -amirin [2] yang ditemukan berlimpah dalam lilin epikutikular tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Zheng dkk., 2004). Disamping itu, krisena [27] juga merupakan produk degradasi hopana pada tahap diagenesis, dilanjutkan dengan reaksi aromatisasi (Borrego dkk., 1997; Li dkk., 2012). Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan krisena [24] merupakan indikator batubara dengan input bahan organik berasal dari tumbuhan terestrial serta adanya input bakteri yang dianalisa.



Tabel 4.12 Intensitas kelompok metilkrisena (MC)

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
3-MC	52,05	43
2-MC	52,80	17
6-MC	53,29	100

4.4.3 Biomarka Kelompok Triterpenoid Pentasiklik

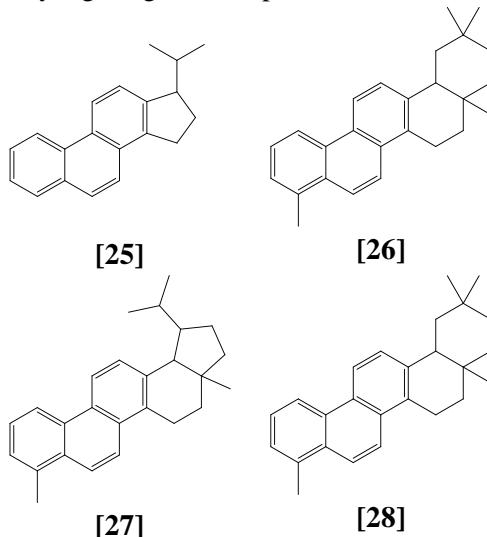
Kelompok triterpenoid pentasiklik dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 231, 342, 324 dan 376. Identifikasi dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan data spektrum massa senyawa dengan hasil yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Simoneit dkk., 1986; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992; Tuo dan Philip, 2005;

Amijaya dkk., 2006; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Keberadaan triterpenoid pentasiklik dan turunannya teridentifikasi sebagai triaromatik sterana (m/z 231), pentasiklik aromatik (m/z 342), tetraaromatik pentasiklik (m/z 324) dan triaromatik pentasiklik (m/z 376).

Senyawa triaromatik sterana [25] diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 231 (Wang dan Simoneit, 1991; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Senyawa triaromatik sterana atau C_{20} -triaromatik sterana [25] dihasilkan dari senyawa turunan sterol yang terbentuk selama proses diagenesis, katagenesis, dan pematangan. Aromatik steroid hanya dapat ditemukan pada tingkat biodegradasi yang tinggi (Widodo dkk., 2009). Prekursor dari aromatik steroid yang umum ditemukan pada sedimen adalah stenol dan stanol (Killops dan Killops, 2005). Senyawa ini mengalami transformasi pada tahap diagenesis dan katagenesis sehingga menghasilkan aromatik steroid (Killops dan Killops, 2005). Aromatisasi yang sempurna pada tiga cincin steroid menandakan tingkat kematangan termal yang tinggi (Mackenzie dkk., 1981; Barakat dkk., 2002). Namun, rendahnya intensitas C_{20} -triaromatik sterana [25] pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan batubara yang belum matang.

Senyawa pentasiklik triaromatik dan kelimpahannya yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 342 menunjukkan distribusi 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena [26], 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [27] dan 2,3,4a,9-tetrametil-1,la,2,3,4,4a,5,6-oktahidropisena (triaromatik ursana) [28] seperti dilihat pada Tabel 4.13 (Loureiro dan Cardoso, 1990; Wang dan Simoneit, 1991; Tuo dan Philip, 2005; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Senyawa 2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena [29] ditemukan dengan intensitas yang lebih tinggi daripada senyawa 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [30]. Senyawa pentasiklik triaromatik ini dihasilkan dari prekursor β -amirin [2] dan α -amirin yang dihasilkan berlimpah dalam tumbuhan

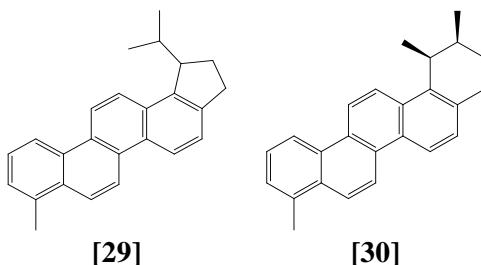
Angiospermae (Loureiro dan Cardoso, 1990; Wang dan Simoneit, 1991; Widodo dkk., 2009). Oleh sebab itu, keberadaan biomarka pentasiklik triaromatik pada CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang dianalisa menunjukkan sampel yang belum matang dan dihasilkan dari vegetasi tumbuhan Angiospermae yang sangat berlimpah.



Tabel 4.13 Intensitas kelompok pentasiklik triaromatik

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropsena	72,44	100
2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	72,95	45
2,3,4a,9-Tetrametil-1,1a,2,3,4,4a,5,6-oktahidropsena	73,15	9

Keberadaan senyawa tetraaromatik pentasiklik (Tabel 4.14) telah diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 324. Dua puncak yang teridentifikasi ditunjukkan sebagai 1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilkrisena [29] dan 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropsisena [30] (Simoneit dkk., 1986; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992; Tuo dan Philip, 2005; Amijaya dkk., 2006; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Kelimpahan senyawa 1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilkrisena [29] terlihat lebih mendominasi dalam fragmentogram ini. Ditemukannya senyawa ini dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang dianalisa mengindikasikan adanya input vegetasi tumbuhan Angiospermae yang sangat berlimpah pada pembentukan batubara CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan.

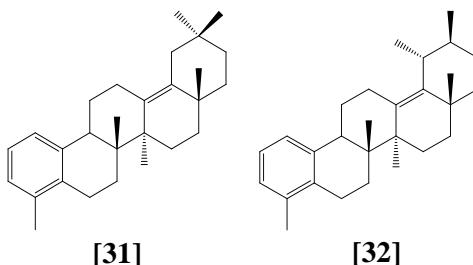


Tabel 4.14 Intensitas kelompok tetraaromatik pentasiklik

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilkrisena	77,45	100
1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropsisena	78,11	79

Senyawa triaromatik pentasiklik (Tabel 4.15) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 376 menunjukkan adanya dua senyawa, yakni dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena [31] dan dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena [32] (Simoneit dkk.,

1986; Wang dan Simoneit, 1991; Stout, 1992; Tuo dan Philip, 2005; Amijaya dkk., 2006; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016). Kedua senyawa yang memiliki kerangka oleanana dan ursana ini dihasilkan oleh prekursor β -amirin [2] pada tumbuhan Angiospermae dan hanya sebagian kecil dari tanaman Gymnospermae yang dapat menghasilkan senyawa ini (Simoneit dkk., 1986; Dev, 1989; Otto, 2005; Stefanova, 2005). Oleh sebab itu, keberadaan senyawa triaromatik pentasiklik dalam CBM-2, Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan yang dianalisa potensial digunakan sebagai indikator tumbuhan Angiospermae.



Tabel 4.15 Intensitas kelompok tetraaromatik pentasiklik

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena	67,29	66
dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena	68,91	100

Hasil analisis senyawa hidrokarbon aromatik dari sampel CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan kondisi batubara muda dengan tingkat kematangan rendah serta sumber masukan bahan organik dari bakteri dan tumbuhan terestrial. Sumber masukan bahan organik tumbuhan terestrial lebih dominan daripada input bakteri pada sampel CBM-2. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Sosrowidjojo (2013) yang menginformasikan kandungan vinitrit

tinggi pada CBM Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan. Kandungan vinitrit identik dengan masukan sumber bahan organik tumbuhan terrestrial sehingga sampel CBM-2 Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan dikelompokkan kerogen tipe III yang lebih cenderung menghasilkan gas (*gas-prone*). Hasil indikasi kematangan rendah pada CBM-2 ini sesuai dengan hasil uji kalori CBM-2 yang dikategorikan sebagai peringkat sub-bituminus. Kematangan rendah yang dianalisis menunjukkan bahwa gas metana terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis (Thomas dan Thomas, 2002; Killops dan Killops, 2005).

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kajian geokimia *Coal Bed Methane-2* (CBM-2) Formasi Muara Enim, Cekungan Sumatera Selatan untuk mengkaji lingkungan pengendapan purba telah dilakukan melalui analisa biomarka. Beberapa biomarka yang teridentifikasi digunakan sebagai indikator sumber asal usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kematangan termal CBM-2. Beberapa biomarka tersebut adalah:

- Biomarka *de-A-lupana*; 2,3,6,7-TeMN; 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena dan triaromatik pentasiklik potensial sebagai indikator sumber bahan organik dari tumbuhan Angiospermae. Disamping itu juga ditemukan biomarka 1,2,5,6-TeMN dan 17,21-secohopana sebagai indikator adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik CBM-2 dan MPI 0,25 menunjukkan kelompok kerogen tipe III yang berpotensi sebagai gas (*gas prone*).
- Nilai CPI 6,02 dan biomarka alkilnaftalena sebagai indikator CBM-2 dengan kematangan termal yang rendah. Kematangan rendah yang dianalisis menunjukkan bahwa gas metana terbentuk melalui siklus karbon pendek pada tahap diagenesis.
- Biomarka 1,6-DMN; DMP; TMP dan krisena sebagai indikator lingkungan pengendapan terestrial dan marin. Biomarka *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₅ - *n*-C₃₃); TMN dan nilai rasio Pr/Ph 7,96 sebagai indikator lingkungan pengendapan yang bersifat oksik.

5.2 Saran

Perlu adanya penelitian lebih lanjut untuk mengetahui biomarka dalam fraksi keton, alkohol, dan asam sehingga aspek geokimia organik dapat dipelajari lebih detail.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Achari, R.G., Shaw, G., dan Holleyhead, R., 1973. "Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of Sporopollenins derived from some Pollen exines, a spore coal and the Green river shale". **Chemical Geology** 12, 229-234.
- Al-Rawi, F., Al-Ameri, T., dan Awadh, S., 2014. "Petroleum geochemistry of oil samples from shallow boreholes at Sakran site, western Iraq". **Arab Journal Geoscience** 7, 545–558.
- Alexander, 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, 53-63.
- 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** 19, 1712-1714.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.J., 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, 112-120.
- Alexander, R., Kagi, R., Noble, R. dan Volkman, J., 1994. "Identification Of Some Bicyclic Alkanes In Petroleum". **Organic Geochemistry** 6, 6370.
- Amijaya, H., dan Littke, R., 2006. "Properties of thermally metamorphosed coal from Tanjung Enim Area, South Sumatra Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals". **International Journal of Coal Geology** 66, 271-295.

- Aquino Neto, F., Trendel, J., Restle, A., Albrecht, P., dan Connan, J., 1983. "Occurrence of extended tetracyclic polyprenoid series in crude oils". **Organic Geochemistry** 118, 27-35.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., dan Horsfield, B., 2006. "Aromatic Hydrocarbon Biomarkers In Terrestrial Organic Matter Of Devonian To Permian Age". **Paleogeography, Paleoclimatology, and Paleoecology** 240, 253-274.
- Asif, M., dan Fazeelat, T., 2012. "Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based in heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons". **Applied Geochemistry** 27, 1655-1665.
- Barakat, A.O., Qian, Y., Kim, M., dan Kennicutt, M.C., 2002. "Compositional changes of aromatic steroid hydrocarbon in naturally weathered oil residues in the Egyptian Western Desert". **Environmental Forensics** 3, 219-225.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R., Zdravkov, A., Kostova, I., dan Gratzer, R., 2004. "Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia)". **International Journal of Coal Geology** 57, 23-48.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R., Zdravkov, A., Kostova, I., dan Gratzer, R., 2005. "Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and Miocene Maritza-East lignite (Bulgary)". **Organic Geochemistry** 36, 1498-1522.
- Behar, F., Vandebroucke, M., Teermann, S., Hatcher, P., Lelblond, C., dan Lerat, O., 1995. "Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen". **Chemical Geology** 126, 247-260.
- Belkin, H. Tewalt, S. J., Hower, J. C., Stucker J. D., dan O'Keefe, J. M. K., 2009. "Geochemistry And Petrology Of Selected Coal Samples From Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, And Papua, Indonesia". **International Journal Of Coal Geology** 77, 260-268.

- Bertrand, P. 1984. "Geochemical and Petrographic Characterization of Humic Coals Considered as Possible Oil Source Rocks". **Organic Geochemistry** 6, 481-488.
- Bi, X., Simoneit, B., Sheng, G., dan Fu, J., 2008. "Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China". **Fuel** 87, 112-119.
- Borrego, A. G., Blanco, C. G., dan Püttmann, W., 1997. "Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain". **Organic Geochemistry** 26, 219–228.
- Bray, E., dan Evans, E., 1961. "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 22, 2-15.
- Budzinski, H., Radke, M., Garrigues, P., Wise, S., Bellocq, dan Willsch, H., 1992. "Gas chromatographic retention behaviour of alkylated phenanthrenes on a smectic liquid crystalline phase: Application to organic geochemistry". **Journal of Chromatography A** 627, 227-239.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Radke, M., Connan, J., dan Oudin, J. L., 1993. "Thermodynamic Calculations On Alkylated Phenanthrenes: Geochemical Applications To Maturity And Origin Hydrocarbon". **Organic Geochemistry** 20, 917-926.
- Budzinski, H. G., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., dan Oudins, J. L., 1995. "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 59, 2043-2056.
- Burhan, R.Y.P., Trendel, J.M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A., 2002. "Fossil bacterial ecosystem a tmethane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 66, 4085-4101.

- Burhan, R., Hardianto, Y., dan Wahyudi, A., 2014. "Kajian Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik". **Jurnal Sains dan Seni** 1, 1-9.
- Bush, R., dan McInerney, F., 2015. "Influence of temperature and C₄ abundance on n-alkane chain length distributions across the central USA". **Organic Geochemistry** 79, 65-73.
- Chen, L., Yang, X., dan Zhen, G., 2017. "Potential of Sentinel-2 data for alteration extraction in coal-bed methane reservoirs". **Ore Geology** 108, 134-146.
- Dev, S. 1989. "Terpenoids. In J. Rowe, Natural Products of Woody Plants". **Phytochemistry** 30, 373-374.
- Durand, B., dan Paratte, M., 1983. "Oil Potential of Coals: A Geochemical Approach". 12, 255-265.
- Dutta, S., Mallick, M., Kumar, K., Mann, U., dan Greenwood, P.F., 2011. "Terpenoid composition and botanical affinity of Cretaceous resins from India and Myanmar". **International Journal of Coal Geology** 85, 49-55.
- Dydik, B., Simoneit, B., Brassell, S., dan Eglinton, G., 1978. "Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation". **Nature** 272, 216–222.
- Ekweozor, C., Okogun, J., Ekong, D., dan Maxwell, J., 1981. "C₂₄ – C₂₇ degraded triterpanes in Nigerian petroleum: Novel molecular markers of source/input or organic maturation". **Journal of Geochemical Exploration** 15, 653-662.
- Fabianska, M., dan Kurkiewicz, S., 2013. "Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)". **International Journal of Coal Geology** 107, 24-44.
- Faiz, M. dan Hendry, P., 2006. "Significance Of Microbial Activity In Australian Coal Bed Methane Reservoirs". **Canadian Petroleum Geology** 54, 261-272.

- Gao, L., Brassell, S., Mastalerz, M., dan Schimmelmann, A., 2013. "Microbial degradation of sedimentary organic matter associated with shale gas and coalbed methane in eastern Illinois Basin (Indiana), USA". **International Journal of Coal Geology** 107, 152-164.
- Garrigues , P., Sury, R., Angelin, M., Bellocq, J., dan Ewald, M., 1988. "Relation 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, 375-384.
- Garriguess, P., Budzinski, H., Manitz, M., dan Wise, S., 1995. "Pyrolytic and Petrogenic Inputs in Recent Sediments: A Definitive Signature Through Phenanthrene and Chrysene Compound Distribution". **Polycyclic Aromatic Compounds** 7, 275-284.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., dan Oro, J., 1970. "Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae". **Phytochemistry** 9, 603-612.
- Gritter, R., Bobbit, J. M., Schwarting, A. E., 1991. **Pengantar Kromatografi**. Bandung: ITB Press.
- Guo, X., dan Sheng, H., 2009. "Aromatic Hydrocarbons as Indicators of Origin and Maturation for Light Oils from Panyu Lower Uplift in Pearl River Mouth Basin". **Journal of Earth Science** 20, 824–835.
- Hardianto, Y., Burhan, R. Y. P., dan Wahyudi, A., 2014. "Kajian Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik". **Jurnal Sains dan Seni** 1, 1-9.
- Hendayana. 2006. **Kimia Pemisahan: Metode Kromatografi dan Elektroforesis Modern, edisi pertama**. Bandung: PT Remaja Rosdakarya.

- 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, 273-287.
- Hofmann, A.I., Grice, K., Jaraula, C.M.B., Schimmelmann, A., dan Brocks, J.J., 2012. "Efficiency of extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Paleoproterozoic Here's Your Chance Pb/Zn/Ag ore deposit and implications for a study of Bitumen II". **Organic Geochemistry** 52, 81-87.
- Huang, H., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T. B. P., dan Larter, S. R., 2004. "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbon in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China". **Organic Geochemistry** 35, 1619-1634.
- Huang, X., Xie, S., Zhang, C., Jiao, D., Huang, J., Yu, J., dan Gu, Y., 2008. "Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajihu peat deposit, southern China". **Organic Geochemistry** 39, 1765-1771.
- Ibadurrahman, M., N. 2016. **Kajian Biomarka Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang**. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. p. 124.
- Isaksen, G., Curry, D., Yeakel, J., dan Janssen, A., 1998. "Controls on the oil and gas potential of humic coals". **Organic Geochemistry** 29, 23-44.
- Jiang, L., dan George, S. C., 2018. "Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons". **International Journal of Coal Geology** 196, 29–42.

- John, G., Yin, F., Mulabagal, V., Hayworth, J., dan Clement, T., 2014. "Development and application of an analytical method using gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry for characterizing alkylated chrysene in crude oil samples". **Rapid Communications in Mass Spectrometry** 28, 948–956.
- Li, M., Shi, S., dan Wang, T., 2012. "Identification and distribution of chrysene, methylchrysene and their isomers in crude oils and rock extracts". **Organic Geochemistry** 52, 55-66.
- Lian, J.-j., Ren, Y., Chen, J.-m., Wang, T., dan Cheng, T., 2009. "Distribution and source of alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Shanghai, China: the effect on the coastal area". **Journal of Environmental Monitoring** 11, 187-192.
- Lopez, L. 2014. "Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales". **Organic Geochemistry** 66, 60-69.
- Loureiro, M. dan Cardoso, J., 1990. "Aromatic Hydrocarbons In The Paraibab Valley Oil Shale". **Organic Geochemistry** 15, 351-359.
- Khatimah, H. 2016. **Kajian Biomarka Aromatik Minyak Bumi dari Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang dan Lapangan Minyak Camar, Bawean**. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. p. 122.
- Kiepper, A.P., Casili, A., dan Azevedo, D. A., 2014. "Depositional palaeoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time flight mass spectrometry". **Organic Geochemistry** 70, 62-75.
- Killops, S D., dan Killops, V, J., 2005. **Introduction to Organic Geochemistry 2nd edition**. Blackwell Publishers Ltd, Oxford.

- Krudge, M. 2000. "Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds". **International Journal of Coal Geology** 43, 27-51.
- Mackenzie, A. S., Hoffman, C. F., dan Maxwell, J. R., 1981. "Molecular parameter of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - III. Changes in aromatic steroid hydrocarbon". **Geochimica et Cosmochimica** 45, 1345-55.
- Marzi, R., Torkelson, B., dan Orson, R., 1993. "A revised carbon preference index". **Organic Geochemistry** 20, 1303-1306.
- Massone, C. G., Wagener, H. M., dan Veiga, A., 2013. "Revisiting Hydrocarbon Source Appraisal In Sediments Exposed To Multiple Inputs". **Marine Pollution Buletin** 73, 345-354.
- Menor-Salvan, C., Najarro, M., Velasco, F., Rosales, I., Tornos, F., dan Simoneit, B., 2010. "Terpenoids in extracts of Lower Cretaceous ambers from the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Spain): Paleochemotaxonomic aspects". **Organic Geochemistry** 41, 1089-1103.
- Meyers, P., Wang, C., dan Pu, Y., 2017. "Origins of biomarker aliphatic hydrocarbons in sediments of alpine Lake Ximencuo, China". **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 475, 106-114.
- Novakovic, M., Ramadan, M., Knudsen, T., Antic, M., Beskoski, V., Gojgic-Cvijovic, G., dan Jovancicevic, B., 2012. "Degradation of methyl-phenanthrene isomers during bioremediation of soil contaminated by residual fuel oil". **Environmental Chemistry Letters** 10, 287–294.
- Onojake, Chukunedum, M., Leo, O., Chigbu, Abrakasa, dan Selegha. 2014. "Geochemical Appraisal of Crude Oils from Umutu and Bomu Fields in the Niger Delta". **Bulletin of Earth Sciences of Thailand** 6, 31-39.

- Onojake, M., Osuji, L., dan Abrakasa, S., 2015. "Source, depositional environment and maturity levels of some crude oils in southwest Niger Delta, Nigeria". **Chinese Journal of Geochemistry** 24, 224-232.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V., Kunzmann, L., dan Puttmann, W., 2002. "Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers". **Review of Palaeobotany and Palynology** 120, 203-215.
- Otto, A., Simoneit, B., dan Rember, W., 2005. "Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA". **Organic Geochemistry** 36, 907-922.
- Pereira, R., Calvahro, I.S., Simoneit, B.R.T., dan Azevedo, D. A., 2009. "Molecular Composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Reconvanco basins, Brazil". **Organic Geochemistry** 40, 863-875.
- Peters, K., dan Moldowan, J., 1991. "Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum". **Organic Geochemistry** 17, 47-61.
- Peters, K. E. dan Moldowan, S. M. 1993. **The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment**. Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- Peters, K. E., Walters, C. C dan Moldowan, J. M., 2005 a. **The Biomarker Guide: and Isotopes in the Environment and Human History**. Second Edition, Vol. 1, Cambridge University Press, United Kingdom.
- Peters, K. E., Walters, C. C dan Moldowan, J. M. 2005 b. **The Biomarker Guide: and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History**. Second Edition, Vol. 2, Cambridge University Press, United Kingdom.

- Petersen, H. 2006. "The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age". **International Journal of Coal Geology** 67, 221-248.
- Philp, R. 1985. "Fossil fuel biomarker : application and spectra". **Methods in Geochemistry and Geophysics** 23, 294.
- Pratama, E. 2017. **Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Aromatik Batubara Sawahlunto, Cekungan Ombilin, Sumatera Barat**. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. p. 114.
- Pu, F., Philp, R.P., Zhenxi, L. dan Guangguo, Y., 1989. "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments". **Advances in Organic Geochemistry** 16, 427-435.
- Puttman, W., dan Villar, H., 1987. "Occurrence And Geochemical Significance Of 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalene". **Geochemica Et Cosmochimica Acta** 51, 3023-3029.
- Radke, M., Willsch, H. dan Leythaeuser, D., 1982. "Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 46, 1831-1848.
- Radke, M., Welte, D. H., dan Willsch, H., 1986. "Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type". **Organic Geochemistry** 10, 51-63.
- Radke, M., Rullkotter, J. dan Vriend, S.P., 1994. "Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 58, 3675-3689.
- Radke, M., Vriend, S.P. dan Ramanampisoa, L.R., 2000. "Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation effects". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, 275-286.

- Regnery, J., Püttmann, W., Koutsodendris, A., Mulch, A., dan Pross, J., 2013. "Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial". **Organic Geochemistry** 61, 73–84.
- Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Defarge, F., dan Versteegh, G. J. M., 2011. "Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance". **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 309, 309-326.
- Ryder, R., Harris, D., Gerome, P., Hainsworth, T., Burruss, R., Lillis, P., dan Pawlewicz, M., 2014. **Coal and petroleum resources in the Appalachian basin: distribution, geologic framework, and geochemical character**. Kentucky, West Virginia: u.s Geological Survey.
- Seifert, W., dan Moldowan, J., 1978. "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 42, 77-95.
- Simoneit, B., Grimalt, J., Wang, T., Cox, R., Hatcher, P., dan Nissenbaum, A., 1986. "Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals". **Organic Geochemistry** 10, 877-889.
- Sinninghe-Damste, J., Schouten, S., dan Volkman, J., 2014. "C27-C30 neohop-13(18)enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: indicators for diagenesis and water column stratification". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 133, 402-442.
- Sivan, P., Datta, G.C. dan Singh, R. R., 2008. "Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay basin, India". **Organic Geochemistry** 39, 1620-1630.

- Sonibare, O., Alimi, H., Jarvie, D., dan Ehinola, O., 2008. "Origin and occurrence of crude oil in the Niger delta, Nigeria". **Journal of Petroleum Science and Engineering** 61, 99-107.
- Sonibare, O.O., Hoffmann, T. dan Foley, S. F., 2012. "Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria". **Organic Geochemistry** 51, 55-62.
- Sosrowidjojo, I. B., Alexander, R., dan Kagi, R. I., 1994. "The biomarker composition of some crude oils from Sumatra". **Organic Geochemistry** 21, 303–312.
- Sosrowidjojo, I. B. 2013. "Coal Geochemistry of the Unconventional Muaraenim Coal Bed Reservoir, South Sumatera Basin: A Case Study From The Rambutan Field". **Indonesian Mining Journal** 16, 71-81.
- Stach, E. 1982. **Stach's Textbook of Coal Petrology**. Berlin: Gebruder Borntraeger.
- Stefanova, M., Markova, K., Marinov, S., dan Simoneit, B., 2005. "Molecular indicators for coal-forming vegetation of the Miocene Chukurovo lignite, Bulgaria". **Fuel** 84, 1830-1838.
- Stojanovic, K., Jovancicevic, B., Pevneva, G., Golovko, J., dan Pfendt, P., 2001. "Maturity assessment of oils from the Sakhalin oil fields in Russia: phenanthrene content as a tool". **Organic Geochemistry** 32, 721-731.
- Stojanović, K., Jovančićević, B., Vitorović, D., Golovko, J., Pevneva, G., dan Golovko, A., 2007. "Hierarchy of maturation parameters in oil-source rock correlations. Case study: Drmno depression, Southeastern Pannonian Basin, Serbia and Montenegro". **Journal of Petroleum Science and Engineering** 55, 237–251.
- Stojanovic, K., dan Zivotic, D., 2013. "Comparative Study of Serbian Miocene Coals-Insights from Biomarker Composition". **International Journal of Coal Geology** 107, 3-23.

- Stout, S. A. 1992. "Aliphatic And Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons In A Tertiary Angiospermous Lignite". **Organic Geochemistry** 18, 51-56.
- Strachan, M., Alexander, R., dan Kagi, R., 1988. "Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 52, 1255-1264.
- Strobl, S.A.I., Sachsenhofer, R.F., Bechtel, A., Gratzer, R., Gross, D., Bokhari, S.N.H., Liu, R., Liu, Z., Meng, Q., dan Sun, P., 2014. "Depositional environment of oil shale within the Eocene Jijuntun Formation in the Fushun Basin (NE China)". **Marine and Petroleum Geology** 56, 166-183.
- Tarasov, P., Müller, S., Zech, M., Andreeva, D., Diekmann, B., dan Leipe, C., 2013. "Last glacial vegetation reconstructions in the extreme-continental eastern Asia: Potentials of pollen and n-alkane biomarker analyses". **Quaternary International** 290-291, 253-263.
- Tewari, A., Dutta, S., dan Sarkar, T., 2017. "Biomarker signatures of Permian Gondwana coals from India and their palaeobotanical significance". **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 468, 414-426.
- Thomas, L., dan Thomas, L., 2002. **Coal Geology**. Hoboken, USA: John Wiley dan Son, LTD.
- Tissot, B. P. dan Welte, D. H., 1984. **Petroleum Formation And Occurrence**. Germany: Springer-Verlag.
- Trendel, J., Restle, A., Connan, J., dan Albrecht, P., 1982. "Identification of novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons(C24-C27) in sediments and petroleum". **Journal of the Chemical Society Chemical Communications** 23, 304-306.
- Tuo, J., dan Philp, R., 2005. "Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China". **Applied Geochemistry** 20, 367-381.

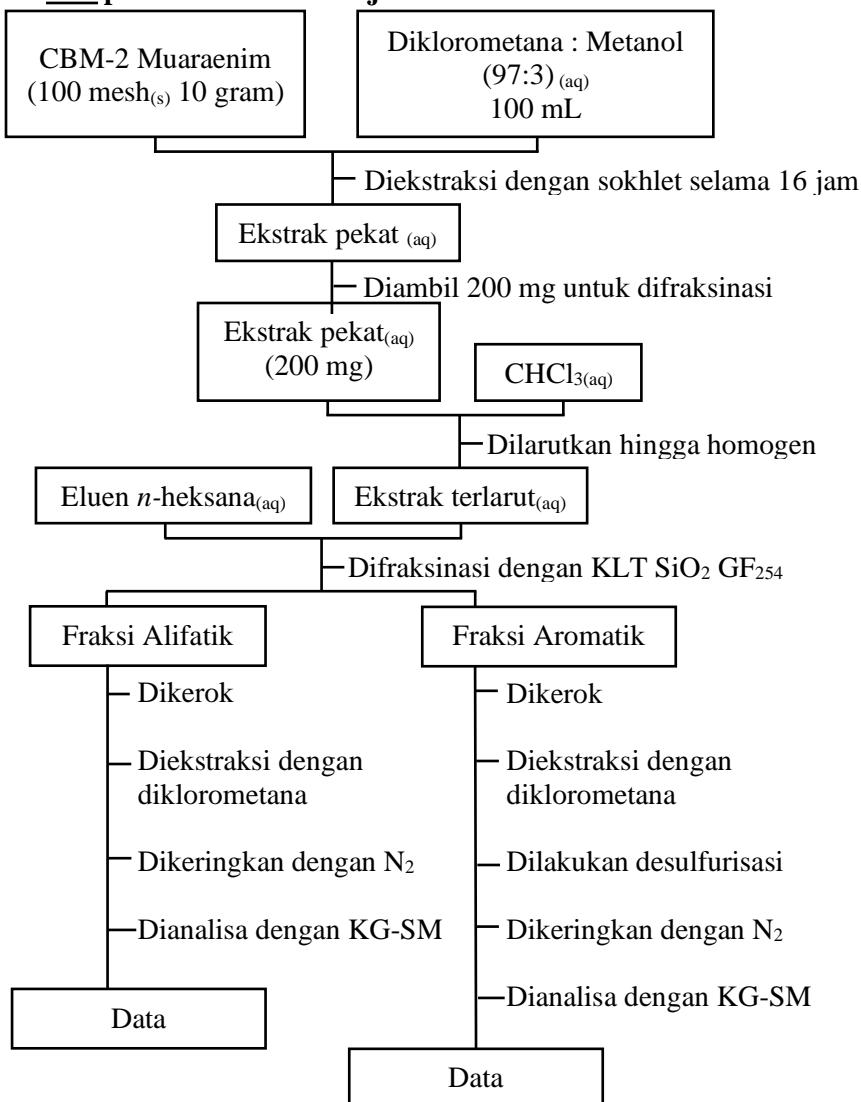
- Van Aarsen, B., Cox, H., Hoogendoorn, P. dan De Leeuw, J., 1990. "A Cadinene Biopolymer In A Fossil And Extant Dammar Resins As A Source For Cadinanes And Bicadinanes In Crude Oils From Southeast Asia". **Geochimica Et Cosmocimica Acta** 54, 3021-3031.
- Van Aarsen, B.K.G., Bastow, T.P., Alexander, R. dan Kagi, R.I., 1994. "Occurrence Of Polycadinene In Fossil And Recent Resins". **Geochimica Et Cosmochimica Acta** 58, 223-229.
- Van Aarsen, B.K.G., Bastow, T.P., Alexander, R., dan Kagi, R.I., 1999. "Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing". **Organic Geochemistry** 30, 1213-1227.
- Van Aarsen, B.G.K., Alexander, R., dan Kagi, R.I., 2000. "Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times". **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, 1417-1424.
- Van Krevelen, D. W. 1984. "Organic geochemistry old and new". **Organic Geochemistry** 6, 1-10.
- Vogts, A., Moosse, H., Rommerskirchen, F., dan Rullkötter, J., 2009. "Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of African rain forest and savanna C3 species". **Organic Geochemistry** 40, 1037-1054.
- Volk, H., Ahmed, M., Gong, S., Boreham, C., Tingate, P., Sherwood, N., dan Edwards, D., 2011. "Distribution of land plant markers in oils from the Gippsland Basin". **Journal of the Australian Petroleum Production and Exploration Association (APPEA)** 51, 740-748.
- Wan, L., Liu, J., Mao, F., Lv, M., dan Liu, B., 2014. "The petroleum geochemistry of the Termit Basin, Eastern Niger". **Marine and Petroleum Geology** 51, 167-183.

- Wang, T., dan Simoneit, B. R. T., 1990. "Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China: 2. Biomarker assemblage and significance". **Fuel** 69, 12-20.
- Wang, T. G., dan Simoneit, B. R. T. 1991. "Organic Geochemistry and Coal Petrology of Tertiary Brown Coal in the Zhoujing Mine, Baise Basin, South China: 3. Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". **Fuel** 70, 819-829.
- Waples, D., dan Machihara, T., 1991. "Biomarkers for geologist". **American Association of Petroleum Geologists AAPG Methods in Exploration** 9, 91-99.
- Ward, C.R. 1984. **Coal Geology and Coal Technology**. Melbourne: Blackwell Scientific.
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K. dan Puttmann, W., 2009. "Reconstruction Of Floral Changes During Deposition Of The Miocen Embalut Coal From Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia By Use Of Aromatic Hydrocarbon Composition And Stable Carbon Isotope Ratios Of Organic Matter". **Organic Geochemistry** 40, 206-218.
- Yamamoto, S., Otto, A., Krumbiegel, G., dan Simoneit, B. R. T., 2006. "The natural product biomarkers in succinate, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany". **Palaeobotany and Palynology** 140, 27-49.
- Yuanita, E. 2006. **Kajian Lingkungan Purba Sedimen Laut Arafuru. Surabaya**: Tesis, Program Pasca Sarjana Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Yudiartono, Anindhita, Sugiyono, A., Wahid, L. M. A., dan Adiarso., 2018. **Outlook Energi Indonesia 2018**. Jakarta: BPPT.

- Zhang, S., Huang, H., Su, J., Liu, M., Wang, X., dan Hu, J., 2015. “Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkylbenzothiophenes”. **Organic Geochemistry** 86, 5-18.
- Zetra, Y. 2016. **Peranan Karakter Geokimia Organik Batubara Muda dalam Pecairan Batubara**. Disertasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. p. 128.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016 a. “Aromatic biomarker from brown coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene age”. **Jurnal Teknologi** 78, 229-238.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016 b. “Paleoenvironment of Brown From Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia”. **Jurnal Teknologi** 78, 121-129.

LAMPIRAN

Lampiran I : Skema Kerja



Lampiran II : Data Kelimpahan Fraksi Hidrokarbon Alifatik

Senyawa	Rt (Menit)	Kelimpahan (%)
<i>nC</i> ₁₅	13,31	2,9
<i>nC</i> ₁₆	16,55	1,9
<i>nC</i> ₁₇	19,45	1,4
<i>nC</i> ₁₈	22,81	1,6
<i>nC</i> ₁₉	26,54	2,4
<i>nC</i> ₂₀	30,50	1,9
<i>nC</i> ₂₁	34,56	2,8
<i>nC</i> ₂₂	38,65	9,8
<i>nC</i> ₂₃	42,67	7,5
<i>nC</i> ₂₄	46,62	7
<i>nC</i> ₂₅	50,46	26,4
<i>nC</i> ₂₆	54,16	10,2
<i>nC</i> ₂₇	57,84	100
<i>nC</i> ₂₈	61,27	12,2
<i>nC</i> ₂₉	64,73	72
<i>nC</i> ₃₀	67,91	16,5
<i>nC</i> ₃₁	71,16	86,8
<i>nC</i> ₃₂	74,15	8,3
<i>nC</i> ₃₃	77,16	19,1
Pristana	19,56	7,7
Fitana	23,04	0,9
Kadinana	12,79	0,3
4 β (H)-eudesmana	13,27	1,2
<i>de-A-lupana</i>	46,25	12,1
17,21-secohopana	49,78	100
17 α (H),21 β (H)-22,29,30-Trisnorhopana	64,87	4,1
neohop-13(18)ena	67,88	100
olean-18-ena	68,28	24,2
olean-12-ena	69,57	23,5
17 α (H),21 β (H)-homohopana (22S)	73,20	1,1

$17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopana (22R)	74,05	13,4
---	-------	------

Lampiran III : Data Kelimpahan Fraksi Hidrokarbon Aromatik

Senyawa	Rt (Menit)	Intensitas (%)
2-MN	10,70	44
1-MN	10,95	100
2,6+2,7-DMN	12,56	19
1,3+1,7-DMN	12,78	33
1,6-DMN	12,87	100
1,4+2,3-DMN	13,18	14
1,3,7-TMN	14,55	6
1,3,6-TMN	14,93	22
1,4,6+1,3,5-TMN	15,10	93
2,3,6-TMN	15,43	33
1,2,7-TMN	15,79	100
1,6,7-TMN	15,91	30
1,2,6-TMN	16,47	49
1,2,4-TMN	16,90	11
1,2,5-TMN	17,90	8
1,3,5,7-TeMN	15,55	42
1,3,6,7-TeMN	15,71	40
1,2,4,6+1,2,4,7+1,4,6,7-TeMN	16,34	100
1,2,5,7-TeMN	17,25	25
2,3,6,7-TeMN	17,67	17
1,2,6,7+1,2,3,7-TeMN	18,67	68
1,2,3,6-TeMN	19,26	31
1,2,5,6-TeMN	20,08	28
1,2,3,5-TeMN	20,57	66
Kadalena	18,86	100
Isokadalena	19,09	8
Ionena	12,25	100
5,6,7,8-tetrahidrokadalena	16,21	100

3-MP	26,22	27
2-MP	26,42	100
9-MP	27,06	45
1-MP	27,27	48
3,6-DMP	30,67	5
2,6-DMP	31,34	19
2,7-DMP	31,58	100
1,3+2,10+3,9+3,10-DMP	31,80	45
1,6+2,9-DMP	32,15	5
1,7-DMP	32,76	17
2,3-DMP	33,34	13
1,3,6+1,3,10+2,6,10-TMP	35,66	31
1,3,7+2,6,9+2,7,9	36,00	91
1,3,9+2,3,6	37,05	18
1,6,9+1,7,9+2,3,7	37,45	2
1,3,8-TMP	37,77	62
2,3,10-TMP	38,00	36
1,6,7-TMP	38,54	18
1,2,6-TMP	39,02	100
3,4,7- trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	53,45	31
3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	54,21	100
Krisena	47,68	100
3-MC	52,05	43
2-MC	52,80	17
6-MC	53,29	100
C ₂₀ -triaromatik sterana	66,30	100
2,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena	72,44	100
2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena	72,95	45
2,3,4a,9-Tetrametil-1,1a,2,3,4,4a,5,6-oktahidropisena	73,15	9

1,2-(1'-isopropilpropano)-7-metilkrisena	77,45	100
1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena	78,11	79
dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena	67,29	66
dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena	68,91	100

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama **Abduh Muhamarram Chairacita**. Penulis yang dilahirkan di Malang, 17 Mei 1997 ini, merupakan anak kedua dari dua bersaudara pasangan Dr. Abdul Aziz S. R. dan Dra. Hakimah. Penulis telah menempuh pendidikan formalnya di TK B. A. Restu 1 Malang (2001-2003), SD Laboratorium UM Malang (2003-2009), SMP Negeri 6 Malang (2009-2012), dan SMA Negeri 3 Malang (2012-2015). Penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 di Departemen Kimia FSains tahun 2015 melalui jalur SNMPTN mandiri

dan terdaftar dengan Nomor Registrasi Pokok (NRP) 01211540000030. Pada tahun kedua penulis aktif menjadi staf Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) pada Departemen Hubungan Luar periode 2016-2017 dan Staf Komunikasi dan Informasi IKAHIMKI periode 2016-2018. Kemudian pada tahun ketiga menjadi Ketua Dewan Perwakilan Angkatan periode 2017-2018, *Internasional Volunteer to Pingtung*, Taiwan 2017-2018, menjadi staf *Quality and Development Division of Incoming Global Volunteer AIESEC LC Surabaya* 2018-2019, lolos Program Karya Mahasiswa (PKM) hingga Monev 2018 dan menjadi panitia *Eco Green Metric UI* di ITS 2018. Penulis pernah menjalani kerja praktik di *Research and Technology Center*, Pertamina Persero, Jakarta. Selama kerja praktik, penulis ditempatkan pada Analisis proses dan produk I. Penulis pernah melakukan seminar di Internasional Seminar on Science and Technology 2019 di Surabaya. Penulis menyelesaikan program Sarjana dengan mengambil tugas akhir di bidang Geokimia Organik Molekular dibawah bimbingan Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Dr. Yulfi Zetra, M. S.

Email: abduhmc17@gmail.com