



SKRIPSI

ANALISA BIOMARKA BATUBARA MUARAENIM, SUMATERA SELATAN SEBAGAI BATUBARA SUMBER *COAL- BED METHANE*

TAUFAN FARIZQO YUNIAR
NRP 1412 100 014

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
Dra. Yulfi Zetra, M.S.

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



UNDERGRADUATE THESES

**BIOMARKER ANALYSIS OF MUARAENIM COAL, SOUTH
SUMATERA AS COAL SOURCE OF COAL-BED METHANE**

TAUFAN FARIZQO YUNIAR
NRP 1412 100 014

SUPERVISOR
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.
Dra. Yulfi Zetra, M.S.

CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

**ANALISA BIOMARKA BATUBARA MUARAENIM,
SUMATERA SELATAN SEBAGAI BATUBARA SUMBER *COAL-
BED METHANE***

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk menyelesaikan
Program S-1 di Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh :

TAUFAN FARIZQO YUNIAR
NRP. 1412 100 014

Surabaya, 2016

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

**ANALISA BIOMARKA BATUBARA MUARAENIM,
SUMATERA SELATAN SEBAGAI BATUBARA SUMBER COAL-
BED METHANE**

SKRIPSI

Oleh :

TAUFAN FARIZQO YUNIAR
NRP. 1412 100 014

Surabaya, 5 Agustus 2016

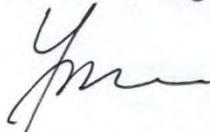
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



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

Dosen Pembimbing II



Dra. Yulfi Zetra, MS.
NIP. 19600727 198701 2 001

Mengetahui :

Ketua Jurusan Kimia,



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

**ANALISA BIOMARKA BATUBARA MUARAENIM,
SUMATERA SELATAN SEBAGAI BATUBARA SUMBER *COAL-
BED METHANE***

Nama : Taufan Farizqo Yuniar
NRP : 1412 100 014
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing I : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
Pembimbing II : Dra. Yulfi Zetra, M.S.

ABSTRAK

Studi yang mendetail tentang karakteristik batubara seperti kematangan, sumber senyawa organik, dan lingkungan pengendapan menjadi sangat penting dalam eksplorasi CBM untuk mengetahui karakteristik dari reservoir batubara CBM. Kematangan, sumber senyawa organik, dan lingkungan pengendapan dapat diketahui melalui analisa senyawa biomarka dari batubara tersebut. Sampel batubara dihaluskan dan diekstraksi. Ekstrak yang diperoleh dari batubara dipisahkan berdasarkan kepolarannya menjadi fraksi alifatik dan aromatik dengan menggunakan metode Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP). Analisa senyawa biomarka dilakukan dengan menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Hasil karakterisasi fraksi alifatik diperoleh senyawa n-alkana (C₁₅-C₃₃), alkana bercabang pristana dan fitana, seskiterpenoid, dan triterpenoid. Sedangkan fraksi aromatik diperoleh senyawa seri naftalena (naftalena hingga tetrametil naftalena), seskiterpenoid aromatik, dan triterpenoid aromatik. Teridentifikasinya senyawa kadinana, oleanena, kadalena dan naftalena menunjukkan adanya masukan dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae famili Dipterocarpaceae. Adanya senyawa hopanoid menandakan adanya masukan dari bakteri. Nilai rasio pristan dan fitan yang bernilai >1 menunjukkan lingkungan pengendapan yang bersifat oksik. Terdeteksinya senyawa hopanoid dengan konfigurasi $\beta\alpha$ dan juga senyawa prekursor naftalena mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah. Tingkat kematangan yang rendah tersebut membuat batubara Muaraenim Sumatera Selatan berpotensi dimanfaatkan sebagai sumber batubara coalbed methane (CBM).

Kata kunci : Geokimia organik, batubara, biomarka, Muaraenim, Sumatera Selatan, Coalbed Methane

BIOMARKER ANALYSIS OF MUARAENIM COAL, SOUTH SUMATERA AS COAL SOURCE OF COAL-BED METHANE

Name : Taufan Farizqo Yuniar
NRP : 1412 100 014
Department : Chemistry ITS
Supervisor I : Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc.
Supervisor II : Dra. Yulfi Zetra, M.S.

ABSTRACT

Detailed studies on the coal characteristics such as maturity, the source of organic compounds, and the depositional environment becomes very important in CBM exploration to determine the characteristics of the coal reservoir. Maturity, the source of organic compounds, and the depositional environment can be known through the analysis of biomarker compounds of the coal. Muaraenim coal sample is crushed and extracted. Extracts obtained from coal is separated into fractions based on the polarity into aliphatic and aromatic fraction using Preparative Thin Layer chromatography (TLCp). Biomarker analysis performed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The characterization results of aliphatic fraction obtained n-alkanes (C₁₅-C₃₃), branched alkanes pristane and phytane, sesquiterpenoids,. While the aromatic fraction obtained naphthalene series compounds (naphthalene to tetramethyl naphthalene), sesquiterpenoid aromatic, and triterpenoids aromatic. Compounds cadinane, oleanene, cadalene and naphthalene showed input from higher plants Angiospermae Dipterocarpaceae. Hopanoid compounds indicate input from bacteria. pristane and phytane ratios of >1 shows that the coal is deposited in oxic depositional environment. Hopanoid with the β α configuration and precursor compound of naphthalene also indicates a low level of maturity. The low level of maturity that makes coal Muaraenim South Sumatra potential to be used as a source of coal for coal-bed methane (CBM).

Keywords : organic geochemistry, coal, biomarker, Muaraenim, Sumatera Selatan, Coalbed Methane

DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	4
1.3 Tujuan	4
BAB II	5
TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Geokimia Organik	5
2.2 Batubara	5
2.2.1 Pembentukan Batubara	7
2.2.2 Jenis-jenis Batubara	9
2.3 Coal Bed Methane (CBM)	13
2.4 Geologi Cekungan Sumatera Selatan	14
2.5 Biomarka	17
2.6 Biomarka Hidrokarbon Alifatik	18
2.6.1 <i>n</i> -alkana	18
2.6.2 Isoprenoid <i>n</i> -alkana	20
2.6.3 Alkil sikloheksana	21
2.6.4 Bisiklik seskuiterpena	22
2.6.5 Diterpenoid	24
2.6.6 Triterpenoid	25
2.7 Biomarka Aromatik	28
2.7.1 Naftalena	28
2.7.2 Retena	30
2.7.3 Fenantrena	31
2.7.4 Pisena	32
2.7.5 Perilena	32
2.7.6 Kadalena	33

2.8 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)	34
2.9 Analisis dengan menggunakan KG-SM	34
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	37
3.1 Alat dan Bahan	37
3.1.1 Alat	37
3.1.2 Bahan	37
3.2 Prosedur Kerja	37
3.2.1 Preparasi Alat dan Bahan	37
3.2.2 Ekstraksi Batubara	39
3.2.3 Fraksinasi Ekstrak Batubara	39
3.2.4 Pemisahan Fraksi Alifatik dan Aromatik	39
3.2.5 Desulfurisasi Fraksi Aromatik	41
3.3 Analisa senyawa biomarka fraksi alifatik, aromatik dengan KG-SM	42
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	43
4.1 Ekstraksi Batubara	43
4.2 Pemisahan Fraksi Netral	43
4.3 Fraksi Hidrokarbon Alifatik	44
4.3.1 Biomarka <i>n</i> -alkana	46
4.3.2 Biomarka Alkana Isoprenoid	48
4.3.3 Biomarka Seskiterpenoid	51
4.3.4 Biomarka Triterpenoid	55
4.4 Fraksi Hidrokarbon Aromatik	64
4.4.1 Biomarka Naftalena dan turunannya	67
4.4.2 Biomarka Seskiterpenoid aromatik	71
4.4.3 Biomarka Triterpenoid aromatik	78
4.5 Aspek Geokimia	88
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	93
5.1 Kesimpulan	93
5.2 Saran	93
DAFTAR PUSTAKA	95
LAMPIRAN	105
BIODATA PENULIS	109

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Makromolekul batubara (dimana X: heteroatom) (Shin, 1996)	7
Gambar 2.2 Skema Pembentukan Batubara (Tissot dan Walte, 1984)	10
Gambar 2.3 Batubara lignit	11
Gambar 2.4 Batubara Sub-bituminus.....	12
Gambar 2.6 Batubara Antrasit.....	13
Gambar 2.7 Peta lokasi Cekungan Sumatera Selatan	16
Gambar 2.8 Stratigrafi Cekungan Sumatera Selatan	17
Gambar 2.9 Pembentukan senyawa <i>n</i> -alkana dari prekursor asam lemak yang terjadi pada tahap awal diagenesis	19
Gambar 2.10 Skema pembentukan senyawa pristana dan fitana (Tissot dan Welte, 1984).....	22
Gambar 2.11 Tahap pembentukan alkil sikloheksana dan alkil benzena dari senyawa prekursor berupa asam lemak dan alkohol	23
(Dong, 1993) Gambar 2.12 Depolimerisasi polikadinena pada tahap katagenesis	24
Gambar 2.13 Pembentukan senyawa sterana C ₂₇ yang berasal dari sterol C ₂₇	28
Gambar 2.14 Jalur penurunan β amirin hingga membentuk naftalena (Strachan et al., 1988)	31
Gambar 2.15 Pembentukan kadalena dari kadinana	35
Gambar 3.1. Preparasi plat KLTP.....	39
Gambar 3.3 Susunan alat ekstraksi dengan corong tulip	40
Gambar 3.5 Plat KLTP Pemisahan Fraksi Hidrokarbon	41
Gambar 3.5 Susunan pipet untuk desulfurisasi fraksi aromatik.....	42
Gambar 4.2 Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam), GC-MS Agilent 122-5561, dengan	

kondisi operasi terdiri dari suhu awal 70°C isothermal selama 1 menit, 70-150°C (10°C/menit), 150-290°C (2°C/menit), 290-315°C (5°C/menit), dan isothermal pada suhu 315°C selama 6 menit.....	46
Gambar 4.2 Fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)	48
Gambar 4.3 Spektrum masa senyawa puncak (2).....	49
Gambar 4.4 Spektrum massa senyawa puncak (4)	49
Gambar 4.5 Spektrum massa senyawa puncak (5)	51
Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa puncak (7)	51
Gambar 4.7 Fragmentogram m/z 123 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam).....	54
Gambar 4.8 Spektrum massa senyawa puncak (1)	55
Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa puncak (2)	56
Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa puncak (3)	57
Gambar 4.11 Spektrum massa senyawa puncak (4)	58
Gambar 4.12 Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)	59
Gambar 4.13 Fragmentasi khas senyawa hopanoid	60
Gambar 4.14 Spektrum massa senyawa puncak (1)	61
Gambar 4.15 Spektrum massa senyawa puncak (2)	62
Gambar 4.16 Spektrum massa senyawa puncak (5)	62
Gambar 4.17 pembentukan senyawa hopena dari diplopterol... ..	63
Gambar 4.18 Spektrum massa senyawa puncak (6)	64
Gambar 4.19 Spektrum massa senyawa puncak (7)	65
Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa puncak (8)	65
Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa puncak (3)	66
Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa puncak (4)	67
Gambar 4.22 Proses pembentukan senyawa oleanena	68
Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa puncak (9)	68

Gambar 4.22	Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	70
Gambar 4.23	Fragmentogram m/z 128, 142 dan 156 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	72
Gambar 4.24	Fragmentogram m/z 170 dan 184 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	73
Gambar 4.25	Spektrum massa senyawa puncak (1)	74
Gambar 4.26	Spektrum massa senyawa puncak (3)	74
Gambar 4.27	Spektrum massa senyawa puncak (6)	75
Gambar 4.28	Spektrum massa senyawa puncak (5)	75
Gambar 4.29	Spektrum massa senyawa puncak (7)	76
Gambar 4.30	Fragmentogram m/z 183 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	78
Gambar 4.31	Spektrum massa senyawa puncak (1)	79
Gambar 4.32	Spektrum massa senyawa puncak (2)	79
Gambar 4.33	Fragmentogram m/z 159 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	81
Gambar 4.34	Spektrum massa senyawa puncak (3)	82
Gambar 4.35	Spektrum massa senyawa puncak (5)	83
Gambar 4.36	Spektrum massa senyawa puncak (7)	84
Gambar 4.37	Fragmentogram m/z 306 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	86
Gambar 4.38	Spektrum massa senyawa puncak (1)	87
Gambar 4.39	Fragmentogram m/z 169 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam.	88
Gambar 4.40	Spektrum massa senyawa puncak (1)	89
Gambar 4.41	Spektrum massa senyawa puncak (2)	89

Gambar 4.42	Fragmentogram m/z 145 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam).	91
Gambar 4.43	Spektrum massa senyawa puncak (1)	92
Gambar 4.44	Spektrum massa senyawa puncak (2)	92
Gambar 4.45	Fragmentogram m/z 257 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam).....	94
Gambar 4.46	Spektrum massa senyawa puncak (1)	95
Gambar 4.47	Spektrum massa senyawa puncak (2)	95
Gambar 4.48	Fragmentogram m/z 324 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam).	97
Gambar 4.49	Spektrum massa senyawa puncak (1)	98
Gambar 4.50	Spektrum massa senyawa puncak (2)	98

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi batubara berdasarkan ASTM <i>Coal Rank</i> (Wood, 1983)	14
Tabel 2.2 Distribusi n-alkana pada bakteri, alga dan tumbuhan...	20
Tabel 2.3 Karakterisasi fragmen ion senyawa biomarka	38

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia memiliki potensi energi fosil yang cukup beragam yaitu minyak bumi, gas bumi dan batubara. Cadangan terbukti minyak bumi sebesar 3,6 miliar barel, gas bumi sebesar 100,3 TCF (*Trillion Cubic Feet*) dan cadangan batubara sebesar 31,35 miliar ton. Bila diasumsikan tidak ada penemuan cadangan baru maka minyak bumi akan habis dalam 13 tahun, gas bumi 34 tahun dan batubara 72 tahun. Energi fosil telah menjadi penggerak pertumbuhan ekonomi Indonesia dimasa lalu dan saat ini, dimasa depan masih ada potensi energi lainnya seperti *coal bed methane*(CBM), *shale gas*, dan energi baru terbarukan yang perlu dioptimalkan pemanfaatannya (Sugiyono et al., 2015).

Cadangan batubara utama di Indonesia berada di Pulau Sumatera (42%) dan Kalimantan (57%). Dari total 13 milyar ton batubara Pulau Sumatera, 91% cadangan batubara berada di Provinsi Sumatera Selatan yang berada dalam Cekungan Sumatera Selatan (Sugiyono et al., 2015). Batubara Cekungan Sumatera Selatan terdapat pada tiga formasi, yakni formasi Lahat, Talangakar dan Muaraenim. Menurut data dari Badan Geologi Indonesia (2012) diperkirakan terdapat 120 TCF cadangan CBM pada Cekungan Sumatera Selatan dimana cadangan utamanya berada pada formasi Muaraenim. Formasi tersebut terbentuk pada akhir Miosen hingga awal Pliosen. Batubara yang terdapat pada formasi tersebut kebanyakan merupakan batubara peringkat rendah (kalori rendah) atau lignit hingga peringkat sedang (kalori sedang) atau sub-bituminus. Menurut penelitian yang sebelumnya (Sosrowijoyo, 2006) diperkirakan bahwa batubara peringkat rendah-sedang ini merupakan batubara yang paling prospektif untuk memproduksi gas metana batubara, atau dikenal sebagai *coal bed methane* (CBM).

Coal bed methane (CBM) merupakan gas hidrokarbon nonkonvensional yang bersumber dari batubara dan tersimpan

dalam reservoir batubara. Reservoir CBM sangat berbeda dengan reservoir minyak pada umumnya. CBM atau *coalbed gas* adalah gas yang tersimpan karena adsorpsi dalam *micropore* batubara. Pada saat ini CBM telah banyak dikembangkan (umumnya digunakan untuk menggerakkan turbin pembangkit listrik) oleh beberapa negara seperti Amerika, Rusia, China dan Australia. Walaupun dari energi fosil yang tidak terbaharukan, tetapi gas metana terus terproduksi selama lapisan batubara tersebut masih ada. CBM merupakan sumber energi yang relatif masih baru yang merupakan salah satu energi alternatif yang dapat diperbaharui penggunaannya. Selain itu, CBM ini termasuk salah satu sumber energi yang ramah lingkungan (Kristadi, 2012). Meskipun terdapat indikasi adanya sumber CBM yang menjanjikan, belum ada eksplorasi secara sistematis di Indonesia, khususnya Cekungan Sumatera Selatan (Sosrowidjoyo, 2013).

Eksplorasi CBM memerlukan integrasi beberapa ilmu pengetahuan seperti geologi, geofisika, dan geokimia. Studi yang mendetail tentang karakteristik batubara seperti kematangan, sumber senyawa organik, dan lingkungan pengendapan menjadi sangat penting dalam eksplorasi CBM untuk mengetahui karakteristik dari reservoir batubara CBM (Boruah, 2013). Kematangan, sumber senyawa organik, dan lingkungan pengendapan dapat diketahui melalui analisa senyawa biomarka dari batubara tersebut.

Biomarka merupakan senyawa kompleks molekular biologis yang berasal dari organisme hidup yang telah mati. Senyawa tersebut tetap menyimpan kerangka dasar dari sumber biosintesis pada makhluk hidup asal, tetapi telah mengalami perubahan gugus fungsi, pemutusan ikatan serta perubahan stereokimia akibat kondisi yang terjadi di dalam perut bumi, seperti adanya perubahan termal maupun tekanan. Oleh karena itu, identifikasi biomarka dapat memberikan banyak informasi mengenai sumber bahan organik dan perubahan-perubahan yang terjadi selama proses geologi perut bumi, sehingga dapat ditelusuri senyawa prekursornya dan dihubungkan dengan senyawa yang ada pada

organisme hidup zaman purba (Simoneit, 2004). Selama proses pembentukan batubara sebagian biomakromolekul dari organisme yang mati akan berubah menjadi batubara, sedangkan sebagian kecil lainnya akan tetap mengendap menjadi biomarka. Kandungan senyawa biomarka batubara lebih didominasi oleh senyawa-senyawa hidrokarbon aromatik dibandingkan dengan hidrokarbon alifatiknya. Rantai hidrokarbon alifatik dapat ditemukan berikatan pada cincin aromatik atau berikatan silang dalam matrik batubara (Hunt, 2002; Peters dan Moldowan, 1993).

Penelitian tentang biomarka batubara Cekungan Sumatera Selatan telah dilakukan sebelumnya salah satunya oleh Amijaya (2006) pada batubara dari Tambang Air Laya Sumatera Selatan yang merupakan batubara peringkat rendah. Analisa KG-SM yang dilakukan pada batubara peringkat rendah tersebut menunjukkan variasi distribusi dari biomarka *n*-alkana, isoprenoid, dan aromatik yang menggambarkan variasi sumber bahan organik dan kondisi lingkungan pengendapan. Biomarka terpenoid seperti kadinana, seskuiterpen eudesman dan triterpenoid oleanan dan ursan, mengindikasikan sumber bahan organik tanaman *Angiospermae*, terutama famili *Dipterocarpaceae*. Biomarka aromatik seperti turunan naftalena, fenantrena dan kadalena juga teridentifikasi pada batubara tersebut. Famili *Dipterocarpaceae* merupakan tanaman yang mendominasi pada zaman Miosen sehingga menguatkan penelitian sedimentologi dari Boyd (1986) mengenai asal dari batubara Sumatera Selatan yang berasal dari zaman Miosen.

Pengetahuan mengenai biomarka mempunyai banyak fungsi yaitu dapat digunakan untuk mengetahui sumber senyawa pembentuk batubara, kondisi pengendapan dan zaman pembentukan batubara tersebut. Pengetahuan akan hal tersebut akan sangat membantu karakterisasi batubara dan eksplorasi CBM dari Cekungan Sumatera Selatan.

1.2 Permasalahan

Permasalahan yang akan dibahas pada penelitian ini adalah bagaimana karakteristik senyawa biomarka dari batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan yang dapat digunakan sebagai parameter dalam penentuan sampel batubara yang berpotensi sebagai sumber *coalbed methane*. Melalui karakteristik senyawa biomarka batubara tersebut dapat diketahui asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan, dan tingkat kematangannya sehingga dapat dipergunakan untuk mendukung usaha eksplorasi dan eksploitasi potensi CBM di Cekungan Sumatera Selatan.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik senyawa biomarka dari batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan yang dapat digunakan sebagai parameter dalam penentuan sampel batubara yang berpotensi sebagai sumber *coalbed methane*. Informasi dari hasil penelitian diharapkan dapat menjadi bahan pertimbangan industri migas dalam usaha eksplorasi dan eksploitasi potensi CBM di Cekungan Sumatera Selatan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

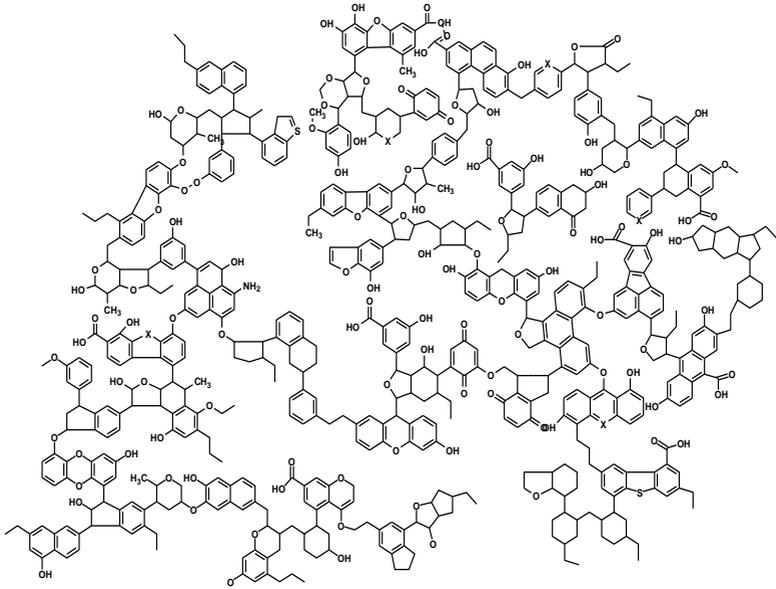
2.1 Geokimia Organik

Geokimia organik merupakan cabang ilmu kimia yang mempelajari mengenai pembentukan, distribusi, asal-usul, tingkat kematangan serta perubahan-perubahan yang terjadi terhadap bahan organik akibat adanya aktivitas mikrobial, kenaikan temperatur dan juga tekanan selama berada di dalam perut bumi (Walther, 2009). Hal yang paling utama dari ilmu geokimia adalah sebagai parameter organik terhadap komposisi lipid, sulfur dan pigmen organik yang lain yang terdapat dalam makhluk hidup (Didyk, dkk., 1978).

Geokimia organik ini mempelajari unsur organik yang terdapat dalam batuan dengan memahami komposisi, asal, mekanisme pembentukan, model pengendapan dan distribusinya, sebagaimana hubungan satu dengan yang lain dengan mineral yang ada di bumi (Durand, 2003). Komposisi bahan organik dalam sampel geologi dapat dilaporkan melalui identifikasi terhadap profil senyawa biomarka (Amijaya, 2006).

2.2 Batubara

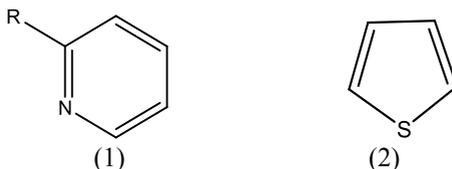
Batubara merupakan salah satu sumber energi fosil yang terbentuk dari senyawa-senyawa organik hasil sedimentasi makhluk hidup seperti tumbuhan, bakteri, spora, dan makhluk hidup lainnya selama berjuta-juta tahun. Makhluk hidup yang telah mati akan mengalami berbagai proses alam seperti pembusukan dan pengendapan yang terakumulasi dalam suatu cekungan hingga membentuk batubara. Batubara mulai terbentuk sejak periode Carboniferous (periode pembentukan karbon atau batubara) yang dikenal sebagai zaman batubara pertama yang berlangsung antara 360 juta sampai 290 juta tahun yang lalu (Le Clus, 2005).



Gambar 2.1 Makromolekul batubara (dimana X: heteroatom) (Shin, 1996)

Komponen pokok yang terkandung dalam batubara antara lain karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, dan belerang. Unsur karbon dan hidrogen berada dalam bentuk hidrokarbon yang merupakan senyawa utama penyusun batubara. Unsur oksigen yang terkandung dalam batubara berasal dari karboksil, keton, hidroksil, dan gugus metoksi. Unsur nitrogen yang terkandung di dalam batubara ditemukan dalam bentuk amina ($-NH_2$) dan dalam cincin aromatik (contoh: piridil (1)). Belerang ditemukan dalam bentuk tiol ($R-SH$), sulfida dan cincin aromatik (contoh: tiopen (2)) (Killops dan Killops, 1993). Senyawa –senyawa polisiklik-heteroatom, aromatik dan cincin hidroaromatik umumnya terikat oleh hidrokarbon rantai pendek seperti $-CH_2-$ dan $-CH_2-CH_2-$,

atom oksigen, sulfur dan nitrogen membentuk struktur makromolekul batubara seperti pada Gambar 2.1.



2.2.1 Pembentukan Batubara

Proses pembentukan batubara membutuhkan waktu berjuta-juta tahun, dimana tumbuhan yang telah mati akan mengalami berbagai macam proses alam sebelum menjadi batubara. Tumbuhan, baik berupa tumbuhan tingkat tinggi maupun tingkat rendah yang telah mati akan mengalami proses pembusukan. Sumber bahan organik tersebut akan mengendap dan terakumulasi di suatu cekungan (Sukandarumidi, 1995).

Pembentukan batubara terdiri dari dua fase utama yakni penggambutan (peatification) dan pembentukan batubara (coalification). Proses penggambutan akan menghasilkan lignin yang mengalami depolimerisasi dan defungsionalisasi atau kehilangan gugus fungsinya. Lignin merupakan biopolimer yang degradasinya cenderung terjadi dibawah kondisi aerobik oleh jamur dan beberapa bakteri dengan menghasilkan komponen aromatik, fenolat, dan asam karboksilat. Proses pembentukan batubara dibagi menjadi proses biokimia dan proses geokimia. Proses biokimia melibatkan peranan bakteri sebagai faktor utama. Selama perubahan biokimia ini diperoleh hasil gas seperti CH_4 , NH_3 , N_2O , H_2S , dan CO_2 . Bakteri berfungsi untuk memadatkan residu bahan organik yang telah kehilangan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Pada akhir tahap ini akan diperoleh residu bahan organik yang mengandung atom karbon sebesar 50-70% dan atom hidrogen 5-7%. Proses geokimia dipengaruhi oleh temperatur dan tekanan. Selama proses geokimia ini kandungan

karbon dalam sedimen akan meningkat seiring dengan menurunnya kandungan oksigen (Killops dan Killops, 1993).

Proses pembentukan batubara jika berdasarkan suhu dan kedalaman dibagi menjadi tiga tahap, yaitu:

a. Diagenesis

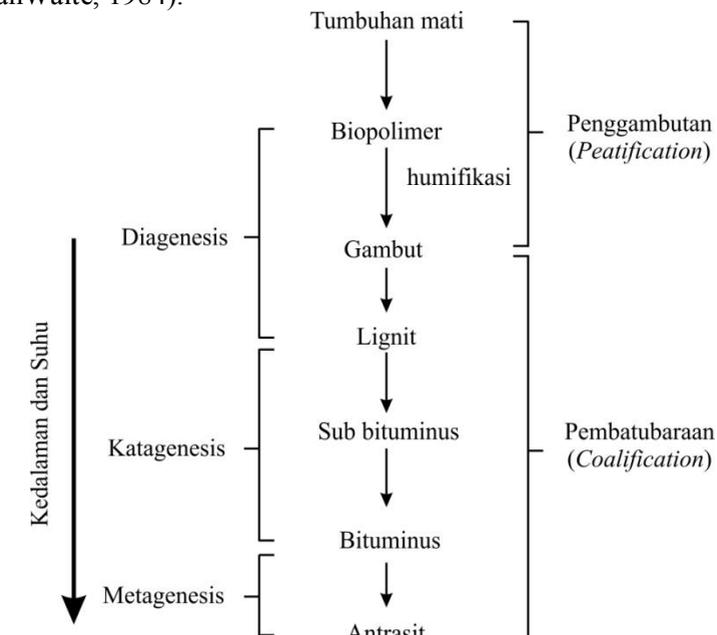
Diagenesis merupakan tahap awal pada proses degradasi bahan-bahan organik (biopolimer) dari makhluk hidup yang berlangsung pada kedalaman kurang dari 700 m dengan kenaikan suhu hingga mencapai 50°C, dan disertai dengan kenaikan tekanan secara perlahan. Proses yang terjadi adalah polikondensasi konstituen organik menjadi geopolimer (kerogen) yang ditandai dengan pemutusan ikatan heteroatom, beberapa gugus fungsi molekul CO₂ dan H₂O. Selain itu bahan humat (asam humat, asam fulfat) yang telah mati akan menjadi komponen yang lebih sederhana dengan bantuan mikroorganisme sebagai agen transformasi. Humat dan kerogen akan mengalami evolusi yang berbeda selama proses perkembangannya pada tahap akhir diagenesis (Tissot and Walte, 1984).

b. Katagenesis

Katagenesis merupakan tahap sedimentasi yang terjadi pada kedalaman sekitar 700-6000 m dengan kenaikan suhu dari 50-200°C disertai dengan kenaikan tekanan mulai dari 300-1500 bar. Modifikasi senyawa organik, pemadatan (*compaction*) sedimen, pengurangan kadar air, penurunan porositas dan permeabilitas, berkurangnya kadar garam, serta peningkatan kejenuhan dari ikatan hidrogen terjadi selama tahap ini. Kerogen akan berevolusi membentuk minyak dan gas bumi, sedangkan bahan humat akan membentuk batubara muda (*brown coal*) yang akhirnya menjadi batubara antrasit pada akhir katagenesis. Pembentukan hidrokarbon alifatik dari kerogen dapat diketahui melalui indeks vitrinit *reflectance*. (suatu angka yang menunjukkan derajat kematangan batubara melalui refleksi vitrinit), nilainya bekisar antara 2.0 (Tissot and Walte, 1984).

c. Metagenesis

Tahap metagenesis ini terjadi pada kedalaman 6000 m dengan kondisi suhu yang sangat tinggi ($>200^{\circ}\text{C}$) akibat pengaruh hidrotermal dan magma dari dalam perut bumi. Batubara bertransformasi membentuk antrasit. Residu karbon (grafit) dan gas metana (CH_4) dihasilkan pada tahap akhir metagenesis (Tissot dan Walte, 1984).



Gambar 2.2 Skema Pembentukan Batubara (Tissot dan Walte, 1984)

2.2.2 Jenis-jenis Batubara

Batubara dapat dikelompokkan menjadi beberapa jenis berdasarkan proses pembentukan batubara yang ditentukan oleh faktor fisik meliputi lamanya pemendaman serta naiknya suhu dan tekanan. Perbedaan tingkat batubara ini dikarenakan adanya perbedaan pada proses pematangan batubara yang awalnya

berupa gambut menjadi lignit (batubara muda, kemudian mengalami perubahan secara bertahap menambah kematangan bahan organiknya menjadi batubara sub-bituminus. Perubahan kimia dan fisika terus berlangsung hingga batubara menjadi lebih keras dan warnanya lebih hitam membentuk batubara bituminus dan kemudian menjadi batubara antrasit (Le Cluse, 2005).

a. Lignit

Jenis batubara lignit atau yang biasa disebut sebagai batubara muda, terbentuk pada tahap awal setelah bahan-bahan organik mengalami sedimentasi dalam waktu yang relatif lama. Butiran-butiran yang terbentuk belum teratur sehingga memiliki sifat rapuh, sehingga biasanya juga dikenal sebagai *soft brown coal* (Killops and Killops, 1993).



Gambar 2.3 Batubara lignit (Wicks, 2005)

Kandungan karbon yang umumnya ditemukan sekitar 65% dan bahan-bahan yang mudah menguap (*volatile matter*) sebesar 52% (Othmer, 2004). Beberapa Contoh batubara jenis ini ditemukan di Cekungan Kutai, Kalimantan Timur (Widodo, 2009) dan Cekungan Sumatera Selatan (Amijaya, 2006). Kedua batubara cekungan ini merupakan batubara yang terbentuk pada zaman Miosen.

b. Sub-bituminus

Batubara sub-bituminus terbentuk pada waktu pemendaman yang lebih lama dibandingkan dengan batubara lignit. Batubara sub-bituminus memiliki butiran yang lebih lembut daripada

bituminus dengan materi yang rapuh meskipun materialnya telah terkompaksi. Tingkat kelembaman pada batubara ini cukup tinggi tetapi kandungan karbon dan kalorinya rendah (Killops dan Killops, 1993). Beberapa contoh batubara jenis ini ditemukan pada cekungan Tarakan Kalimantan Timur dengan nilai reflaktan vitrinit berkisar 0.38-0.45%, dan tambang batubara di daerah gunung Timang Barito, Kalimantan Tengah dengan nilai reflaktan vitrinit sebesar 0.42% (Singh, 2010).



Gambar 2.4 Batubara Sub-bituminus (Wicks, 2005)

c. Bituminus

Batubara bituminus terbentuk melalui pemendaman bahan-bahan organik dalam jangka waktu yang lebih lama pada suhu dan tekanan yang lebih tinggi sehingga butiran batubara yang terbentuk lebih padat dan mulai mengeras. Kandungan karbon pada jenis batubara ini lebih tinggi yakni mencapai 85%, tetapi kandungan oksigennya menurun hingga 5%, dan kandungan air mencapai 10% dari total beratnya. Hal ini menandakan batubara mulai mencapai pematangan (Killops dan Killops, 2013). Beberapa contoh batubara jenis ini adalah batubara bituminus *high volatile* A dan batubara bituminus *high volatile* C. Batubara bituminus *high volatile* A dieksplorasi oleh PT. Bukit Asam (PTBA) di cekungan Ombilin, Sumatera Barat sedangkan batubara bituminus *high volatile* C dieksplorasi oleh PT. Kaltim Prima Coal (KPC), Kalimantan Timur dan PT. Arutmin Indonesia, Kalimantan Selatan (Belkin, 2009).



Gambar 2.5 Batubara Bituminus (Wicks, 2005)

d. Antrasit

Antrasit atau *hard coal* terbentuk pada tahap akhir proses pembentukan batubara yang dimulai pada tahap katagenesis hingga awal metagenesis. Batubara ini telah mengalami pematangan yang sempurna, dengan kandungan karbon yang stabil, butiran yang keras dan kompak. Batubara antrasit berwarna hitam berkilau (*luster*) metalik dan memiliki kadar kalor yang tinggi dibandingkan dengan jenis batubara yang lain, kandungan *volatile matter* yang rendah, kandungan batubara karbon yang berkisar 86-98% dengan kadar air kurang dari 8%. Salah satu contoh batubara antrasit adalah batubara pada daerah Timika, Papua yang memiliki nilai reflektan vitrinit sebesar 4.94% (Killops dan Killops, 1993).



Gambar 2.6 Batubara Antrasit (Wicks, 2005)

Perbandingan karakteristik jenis batubara dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Klasifikasi batubara berdasarkan ASTM *Coal Rank* (Wood, 1983)

Sifat	Kelas			
	Lignit	Sub-bituminus	Bituminous	Antrasit
Bahan volatil (%)	60	46	33-25	13-4
Indeks Vitritinit (%)	0.3	0.4-0.6	0.7-1.5	1.5-4
Komposisi Karbon (%)	70	75	80-87	90-94
Kalori (kkal/kg)	4000-5500	5500-7000	7000-8650	>8650
Peringkat Kematangan	Rendah	Sedang	Tinggi	Sangat Tinggi

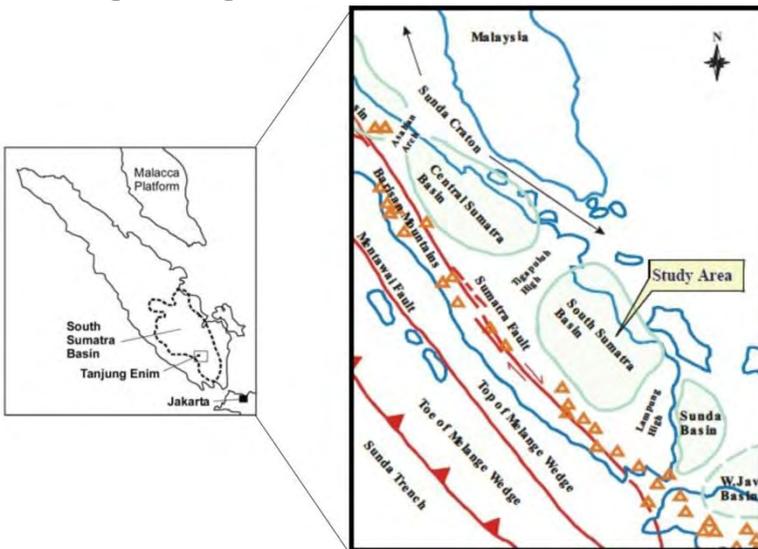
2.3 Coal Bed Methane (CBM)

Gas Metana Batubara atau *Coalbed methane* (CBM) adalah gas bumi (hidrokarbon) yang komposisi utamanya merupakan gas metana yang terbentuk dalam proses pembentukan batubara (*coalification*) dalam kondisi terperangkap dan terserap pada lapisan batubara. Proses terbentuknya CBM berasal dari material organik tumbuhan tinggi, melalui beberapa proses kimia dan fisika (dalam bentuk panas dan tekanan secara menerus) yang berubah menjadi gambut dan akhirnya terbentuk batubara. Selama berlangsungnya proses pemendaman dan pematangan, material organik akan mengeluarkan air, CO₂, gas metana dan gas lainnya. Selain melalui proses kimia, CBM dapat terbentuk dari aktivitas bakteri metanogenik dalam air yang terperangkap dalam batubara khususnya lignit. Kandungan gas pada CBM sebagian besar berupa gas metana dengan sedikit gas hidrokarbon lainnya dan gas non-hidrokarbon.

Keberadaan gas metana pertama kali dikenal pada tambang batubara bawah tanah yang mengeluarkan gas berbahaya.

Sebelum tahun 1980-an, gas metana yang dihasilkan dari tambang batubara dikenal sebagai salah satu bahaya yang paling ditakuti oleh para pekerja tambang bawah permukaan, karena jika terakumulasi dan terbakar dapat menimbulkan ledakan yang membahayakan keselamatan jiwa para pekerja tambang. Cara untuk menanggulangi bahaya tersebut adalah dengan mengalirkan gas metana dari dalam tambang ke udara bebas dengan sistem pipa ventilasi dan pemompaan udara. Dalam sejarah dunia tambang batubara, penggunaan lubang pemboran vertikal untuk mengalirkan gas metana dilakukan pertama kali pada tahun 1943 di daerah tambang batubara Mansfield Colliery, Nottinghamshire, Inggris (Kristadi, 2012).

2.4 Geologi Cekungan Sumatera Selatan



Gambar 2.7 Peta lokasi Cekungan Sumatera Selatan

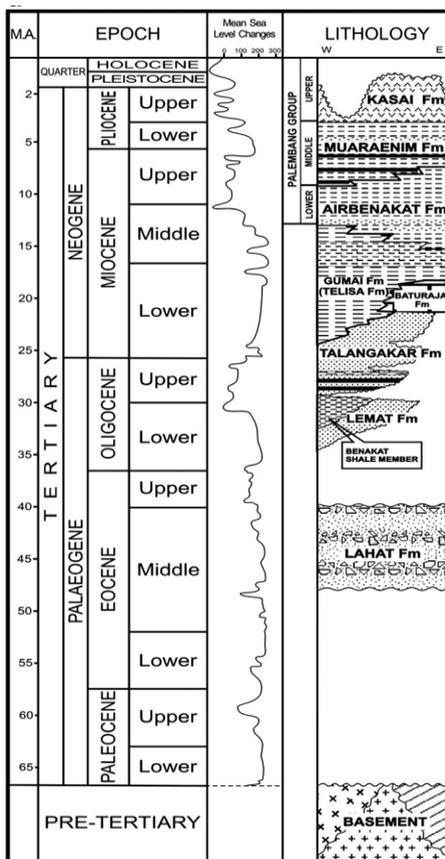
Cekungan Sumatera Selatan (Gambar 2.7) dianggap sebagai tanjung (*back-arc*) yang dibatasi oleh Pegunungan Barisan di barat daya dan Paparan Sunda di timur laut. Cekungan tersebut

terbentuk oleh perpanjangan dari barat ke timur selama akhir Zaman Kapur hingga awal Tersier. Aktivitas orogenik selama akhir Zaman Kapur ke Eosen membagi cekungan menjadi empat sub-cekungan. Ciri struktur yang terdapat pada cekungan merupakan hasil dari tiga peristiwa tektonik utama yakni, orogeni pertengahan Mesozoik, aktivitas tektonik akhir Zaman Kapur hingga Eosen, dan orogeni Plio-Pleistosen. Dua kejadian pertama membentuk konfigurasi *basement* dari cekungan termasuk formasi *graben*, *horsts* dan patahan. Peristiwa terakhir, orogeni Plio-Pleistosen, mengakibatkan terbentuknya formasi barat daya hingga timur laut yang ada saat ini dan depresi ke arah timur laut (Boyd et al., 1986).

Sedimen Cekungan Sumatera Selatan terdiri dari *basement* batuan pre-Tersier. Sedimentasi Tersier yang pertama terjadi selama pertengahan Miosen dan mengakibatkan kenaikan pada formasi Lahat yang sebagian besar terdiri dari batuan vulkanis, tanah liat dan serpihan yang tersimpan pada area *graben*. Formasi Talang Akar akhir Oligosen dan awal Miosen terdapat dalam *basement* dimana tidak adanya formasi Lahat. Hal tersebut merupakan urutan transgresif yang diakibatkan oleh penurunan pada akhir Oligosen hingga awal Miosen. Sedimentasi selanjutnya selama pertengahan Miosen hingga saat ini menghasilkan urutan yang regresif termasuk formasi Muaraenim. Lapisan batubara ditemukan dalam formasi Muaraenim yang terbentuk selama akhir Miosen dan awal Pliosen. Stratigrafi secara umum dari grup Palembang dari Cekungan Sumatera Selatan dapat dilihat pada Gambar 2.8 dimana ditunjukkan lapisan batubara formasi Muaraenim.

Formasi Muaraenim kemungkinan merupakan *coal-bearing* pada keseluruhan formasinya atau mungkin hanya sebagian saja, tergantung dari areanya, dengan total ketebalan baubara pada kisaran 0 hingga 120 m. Lapisan batubara biasanya merupakan 10% hingga 20% dari keseluruhan ketebalan Formasi Muaraenim. Formasi inilah yang menjadi target utama dari perusahaan tambang yang didalamnya terdapat batubara coklat atau lignit

yang melimpah dari wilayah Sumatera Selatan. Ketebalan dari formasi tersebut bervariasi dari 200 hingga 800 m dan secara umum berkurang, bersamaan dengan presentase batubara dari selatan (depresi Palembang Selatan) hingga utara (wilayah Jambi) di sepanjang cekungan, mencerminkan transisi dari lingkungan delta hingga *marine*. Formasi tersebut terdapat disepanjang sub-cekungan Palembang dan sepanjang pantai barat Sumatera dimana lapisan *marine* lebih dominan (Stein-Hauser, 1973).



Gambar 2.8 Stratigrafi Cekungan Sumatera Selatan

Menurut Amijaya (2005), deposisi dari batubara tersebut dan kandungan mineralnya yang sangat rendah dapat dijelaskan oleh geomorfologi *paleo-peat doming* dari deposisi tersebut. Dengan analogi dari kondisi yang ada sekarang, kondisi morfologi membatasi masuknya sedimen dari air sungai sehingga mencegah penimbunan mineral pada *overbank*, sehingga gambut yang terbentuk tidak diperkaya oleh mineral.

2.5 Biomarka

Biomarka merupakan senyawa kompleks fosil molekular biologis, berasal dari suatu makhluk hidup yang telah mengalami proses perubahan gugus fungsi, pemutusan ikatan dan perubahan stereokimia, namun masih menyimpan secara utuh kerangka karbon sehingga dapat ditelusuri asal-usulnya. Selama proses pembentukan batubara sebagian biomakromolekul dari organisme yang mati akan berubah menjadi gas dan minyak, sedangkan sebagian lain akan tetap dan mengendap menjadi biomarka (Killops dan Killops, 1993; Peters dan Moldowan, 1993). Beberapa karakteristik biomarka antara lain adalah :

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

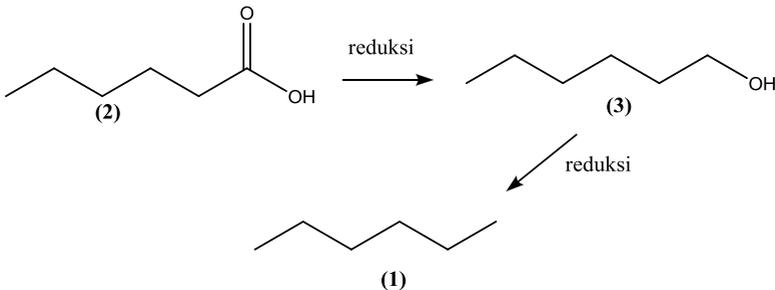
(Killops dan Killops, 1994).

Jenis hidrokarbon yang umum ditemukan yaitu hidrokarbon alifatik dan aromatik. Selama proses diagenesis biomarka mengalami berbagai reaksi seperti senyawa organik yang lain yaitu defungsionalisasi, aromatisasi dan isomerisasi. Proses defungsionalisasi membentuk hidrokarbon baik jenuh maupun aromatik. Biomarka juga mengalami isomerisasi selama diagenesis dan katagenesis (Wang dan Simoneit, 1990; Stout, 1992; Killops dan Killops, 1993).

2.6 Biomarka Hidrokarbon Alifatik

2.6.1 *n*-alkana

Biomarka *n*-alkana (1) ditemukan pada fraksi hidrokarbon alifatik dari ekstrak minyak atau sedimen. Distribusi *n*-alkana ditunjukkan pada Tabel 2.2. Kandungan *n*-alkana dapat ditentukan dengan spektrometri massa, sedangkan untuk distribusi biomarka mudah dideteksi dengan kromatografi gas karena konsentrasinya yang relatif tinggi pada sampel geologi (Philip, 1985). Pembentukan senyawa *n*-alkana dapat berasal dari prekursor *n*-alkanoat (2) yang mengalami dekarboksilasi. Senyawa *n*-alkana yang didominasi oleh karbon ganjil dapat ditemukan pada lingkungan yang sangat reduktif. Tahap pembentukannya berasal dari reduksi *n*-alkanoat dan *n*-alkohol (3) (Havelcova, 2012).



Gambar 2.9 Pembentukan senyawa *n*-alkana dari prekursor asam lemak yang terjadi pada tahap awal diagenesis (Tissot dan Welte, 1984)

Ekstrak sedimen yang belum matang biasanya mempunyai konsentrasi jumlah karbon *n*-alkana rantai genap yang sangat rendah, tetapi saat level kematangan meningkat, jumlah karbon alkana rantai genap akan dibentuk oleh reaksi diagenetik dari molekul alifatik yang terdapat pada kerogen atau alkohol, ester atau alkana lain. Distribusi dari senyawa *n*-alkana dapat memberikan informasi mengenai asal-usul senyawa biomarka.

Seperti yang diungkapkan oleh Philp (1985) pada Tabel 2.2. Contohnya pada organisme bakteri fotosintesis. Pada kromatogram dari bahan geologi yang mengandung bakteri tersebut daerah karbon yang muncul adalah dari karbon C₁₄-C₂₉ dimana karbon C₁₇ dan C₂₆ akan memiliki puncak yang tinggi atau lebih dominan terhadap puncak yang lainnya. Nilai CPI mewakili perbandingan antara karbon ganjil dan genap. Nilai dianggap rendah apabila nilainya berada dibawah 1.0 dan tinggi bila diatas 1.0.

Tabel 2.2 Distribusi n-alkana pada bakteri, alga dan tumbuhan

Organisme	Lingkungan	Karbon dominan	CPI	Daerah no. Karbon
Bakteri fotosintesis	Akuatik (pelagik)	C ₁₇ , C ₂₆	Rendah	14-29
Bakteri non fotosintesis	Akuatik	C ₁₇ -C ₂₀ C ₁₇ dan C ₂₅	Rendah	15-28 25-29
Jamur	Akuatik	C ₁₇	Tinggi	25-29
Sianobakteri	Akuatik	C ₁₇	Tinggi	14-19
Alga	Akuatik	C ₁₅	Tinggi	15-21
Zooplankton	Akuatik	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	Rendah	18-34
Tanaman Tingkat Tinggi	Terestial	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁	Tinggi	15-37

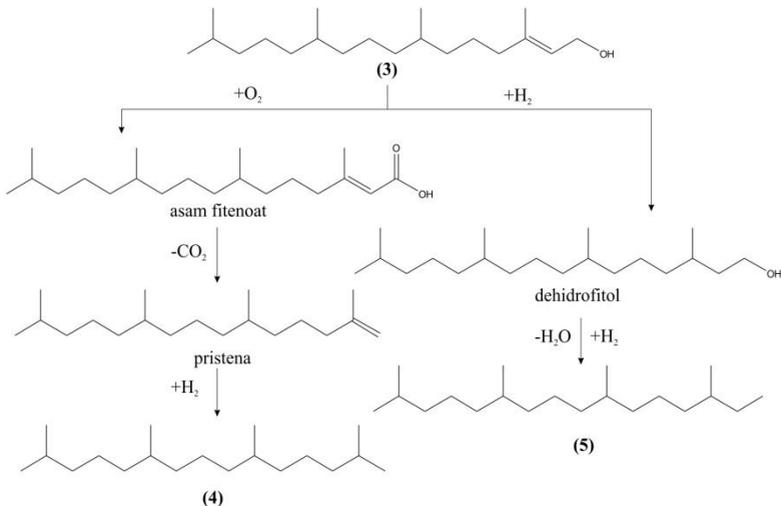
(Philp,1985)

Selain digunakan sebagai indikator asal-usul bahan organik pada sampel geologi, keberadaan senyawa *n*-alkana juga dapat

dijadikan sebagai indikator lingkungan pengendapan. Misalnya senyawa *n*-alkana C₂₂ yang dapat dijadikan indikator lingkungan pengendapan hipersalin (Summons, 1987). Senyawa *n*-alkana juga dapat dijadikan sebagai indikator tingkat kematangan. Apabila konsentrasi senyawa polar lebih rendah daripada hidrokarbon *n*-alkana yang relatif tinggi, maka menunjukkan tingkat kematangan yang tinggi (Zhillin, 1994).

2.6.2 Isoprenoid *n*-alkana

Isoprenoid merupakan senyawa *n*-alkana bercabang yang umum ditemukan dalam sampel geologi. Senyawa asiklik isoprenoid yang umum ditemukan dalam sampel geologi adalah senyawa turunan dari fitol (3) yang merupakan rantai samping klorofil pada organisme fototropik yakni senyawa pristana (4) dan fitana (5). (Amijaya, 2006).

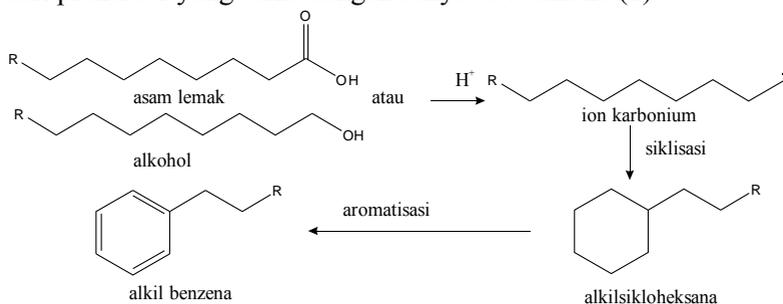


Gambar 2.10 Skema pembentukan senyawa pristana dan fitana (Tissot dan Welte, 1984)

Rasio keduanya dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan, senyawa pristana (4) akan cenderung terbentuk ketika lingkungan pengendapannya bersifat oksik. Sebaliknya, senyawa fitana (5) akan cenderung terbentuk ketika lingkungan pengendapannya bersifat anoksik. Perbandingan rasio Pr/Ph > 1 dapat menginformasikan lingkungan pengendapan yang bersifat oksik, sedangkan jika Pr/Ph < 1 , maka dapat menginformasikan bahwa kondisi lingkungan pengendapan bersifat anoksik (Dydk, 1978). Pembentukan senyawa pristana (4) dan fitana (5) dapat dilihat pada Gambar 2.9.

2.6.3 Alkil sikloheksana

Distribusi senyawa *n*-alkil sikloheksana (6) dapat menginformasikan asal-usul bahan organik pada sampel geologi. Keberadaan senyawa *n*-alkil sikloheksana diketahui juga berasal dari prekursor yang sama dengan senyawa *n*-alkana (1).



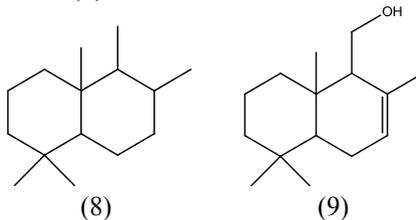
Gambar 2.11 Tahap pembentukan alkil sikloheksana dan alkil benzena dari senyawa prekursor berupa asam lemak dan alkohol (Dong, 1993)

Seperti yang ada pada penelitian batubara danau Salt, Utah, Amerika Serikat yang memiliki kemiripan antara distribusi senyawa *n*-alkil sikloheksana dengan distribusi *n*-alkana. Pembentukan senyawa *n*-alkil sikloheksana berasal dari senyawa

n-alkanoat (2) yang mengalami siklisasi dan diikuti dengan dekarboksilasi membentuk *n*-alkil sikloheksana atau dengan dekarboksilasi senyawa *n*-alkanoat yang diikuti siklisasi. Jalur pembentukannya ditunjukkan oleh Gambar 2.10 (Dong, 1993). Senyawa ini merupakan senyawa yang banyak ditemukan pada minyak mentah seperti pada penelitian Volkman et al. (2015) di Haudian, Cina.

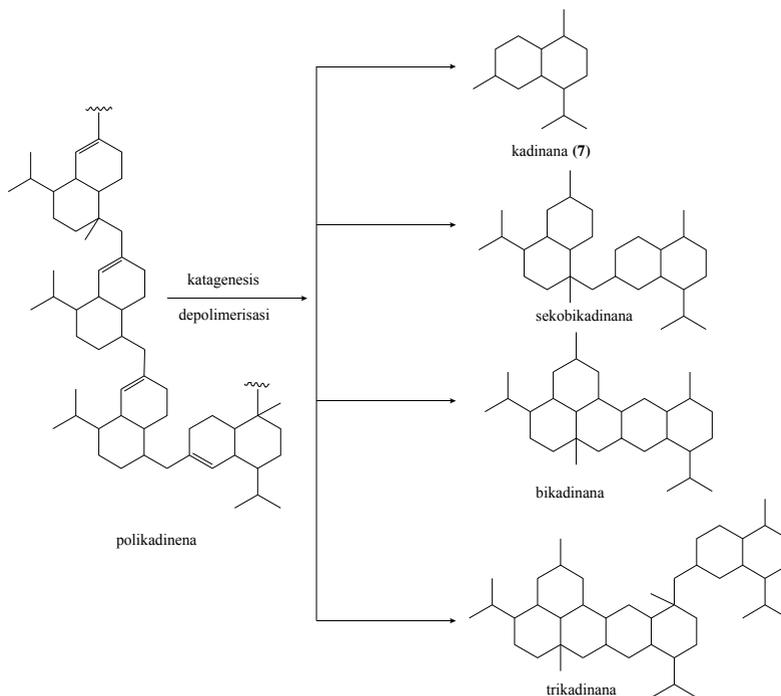
2.6.4 Bisiklik seskuiterpena

Bisiklik seskuiterpen merupakan golongan senyawa yang mengandung 2 buah siklik dengan jumlah atom karbon C_{15} dan terdiri dari 3 unit isopren. Senyawa bisiklik seskuiterpen yang umum ditemukan dalam sampel geologi adalah senyawa kadinana (7). Keberadaan senyawa kadinana dapat mengindikasikan adanya masukan dari resin tumbuhan. Prekursor dari senyawa kadinana adalah polikadinena yang merupakan komponen resin damar Angiospermae famili Dipterocarpaceae (van Aarsen, 1990). Tumbuhan jenis ini ditemukan hidup di habitat Asia Tenggara, khususnya di Sumatera dan Kalimantan (Amijaya, 2006). Pembentukan senyawa kadinana (7) berasal dari depolimerisasi polikadinena yang menghasilkan unit-unit monomer-, dimer-, trimer kadinena dan seterusnya. Unit monomer kadinena selanjutnya akan mengalami hidrogenasi membentuk kadinana (7) Gambar 2.11.



Senyawa bisiklik seskuiterpen lain yang dapat ditemukan dalam sampel geologi adalah senyawa drimana (8). Penelitian Alexander (1984) terhadap senyawa alkana minyak mentah, menemukan adanya senyawa drimana (8). Keberadaan senyawa

ini diduga berasal dari senyawa prekursor berupa drimenol (9) yang merupakan komponen dari tanaman tingkat tinggi. Pembentukan senyawa drimana (8) diawali dengan reaksi reduksi yang diikuti hidrogenasi dari ikatan rangkap, sehingga membentuk drimana (8). Senyawa drimana juga ditemukan pada minyak dari Delta di Nigeria oleh Nytoft et. al. (2009).

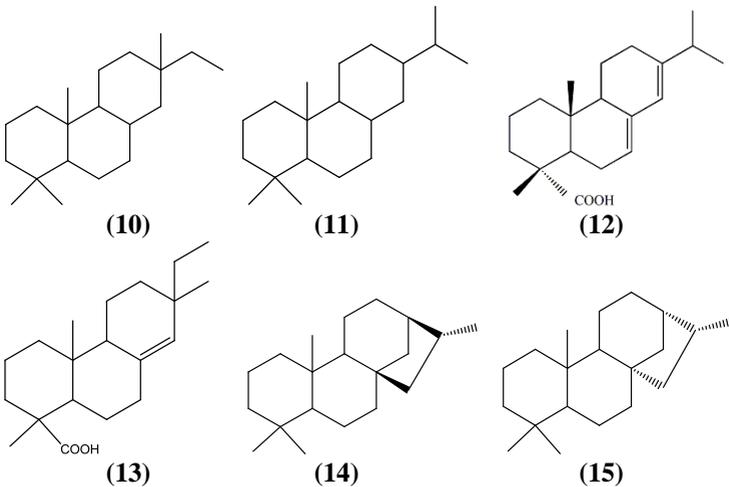


Gambar 2.12 Depolimerisasi polikadinena pada tahap katagenesis

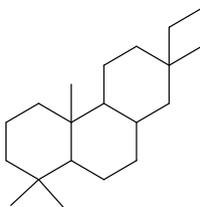
(van Aarssen, 1990)

2.6.5 Diterpenoid

Senyawa dengan kerangka diterpenoid umumnya dibiosintesis dari tumbuhan tingkat tinggi, seperti pimarane (10) dan abietane (11). Senyawa ini berasal dari asam abietat (12) dan asam pimarat (13) yang merupakan komponen pada tumbuhan Gymnospermae (konifer) (Miranda, 1999).



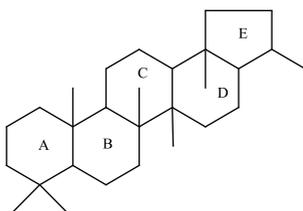
Senyawa diterpenoid tetrasiklik yang juga umum ditemukan yakni 16 α (H)-pikladiol (14) dan ent-16 β (H)-kaurane (15). Keberadaan senyawa-senyawa tersebut mengindikasikan adanya masukan dari tumbuhan konifer podocarpaceae dan Araucariceae. Senyawa ini dapat diidentifikasi melalui fragmentogram m/z 123 (puncak dasar) dan m/z 274 (ion molekul). Banyaknya senyawa dengan kerangka kauran (16) mengindikasikan adanya masukan dari Pteridophytes (Miranda, 1999). Beberapa penelitian yang menemukan senyawa dengan kerangka kauran diantaranya adalah penelitian dari Romero-Sarmiento et. al (2010) pada sedimen di Afrika Utara dan Pereira et. al. (2009) di Cekungan Amazon, Brasil.



(16)

2.6.6 Triterpenoid

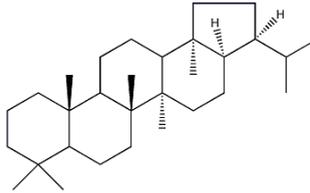
Jenis senyawa triterpenoid pentasiklik yang umum ditemukan dalam sampel geologi adalah golongan hopana (17). Senyawa hopana atau biasa disebut dengan bakteriohopanoid merupakan biomarka lipid yang terdistribusi secara meluas pada sedimen (Coolen, 2008). Senyawa ini dapat terbentuk dari prekursor seperti hopanoid C_{30} dan dari hasil reduksi bakteri hopanotetrol pada kondisi anaerob selama proses diagenesis berlangsung. Senyawa hopana juga ditemukan sebagai jaringan penguat pada membran organisme prokariotik (Ourison, 1979).



(17)

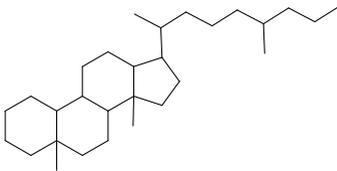
Keberadaan senyawa hopana dapat menginformasikan tingkat kematangan. Berdasarkan penelitian terhadap batubara Cekungan Sumatera Selatan, Indonesia. Kandungan senyawa hopana pada sampel batubara tersebut berada pada kisaran C_{27} - C_{33} . Keberadaan senyawa hopana dengan konfigurasi $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -hopana (18) mengindikasikan bahwa sampel batubara Cekungan Sumatera Selatan, Indonesia mempunyai tingkat kematangan yang rendah. Senyawa ini sering ditemukan dengan jumlah melimpah

pada batubara yang berasal dari gambut yang diendapkan pada lingkungan asam (Amijaya, 2006).

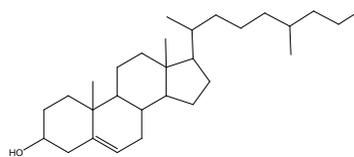


(18)

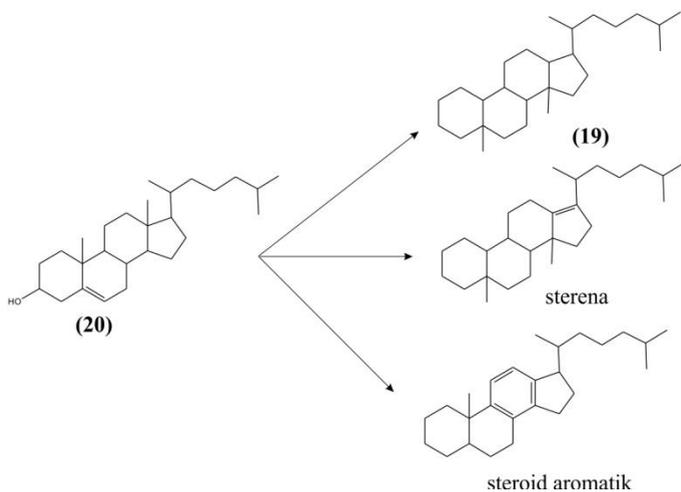
Senyawa triterpenoid lain yang sering ditemukan dalam sampel geologi adalah senyawa sterana (19). Keberadaan senyawa ini berasal dari reduksi sterol (20). Distribusi sterana dapat menginformasikan asal-usul bahan organik, sehingga dapat dihubungkan dengan senyawa prekursor yang ada pada makhluk hidup. Misalnya, jumlah sterana C_{29} (21) yang lebih melimpah dibandingkan sterana C_{27} (19) dapat mengindikasikan bahwa prekursor bahan organik dalam sampel geologi tersebut didominasi masukan dari tumbuhan. Hal ini dikarenakan senyawa sterol C_{29} (22) merupakan karakteristik dari tanaman vaskular, sedangkan distribusi sterol C_{27} (20) menunjukkan adanya masukan dari plankton (Muri, 2004). Pembentukan senyawa sterana dapat ditunjukkan melalui Gambar 2.12.



(21)

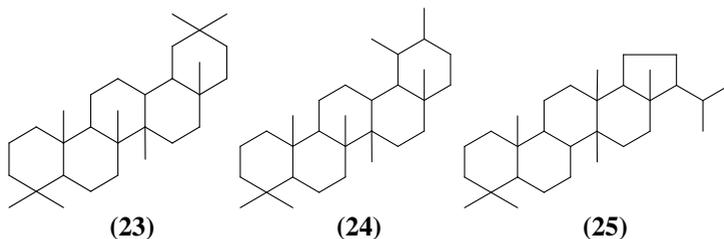


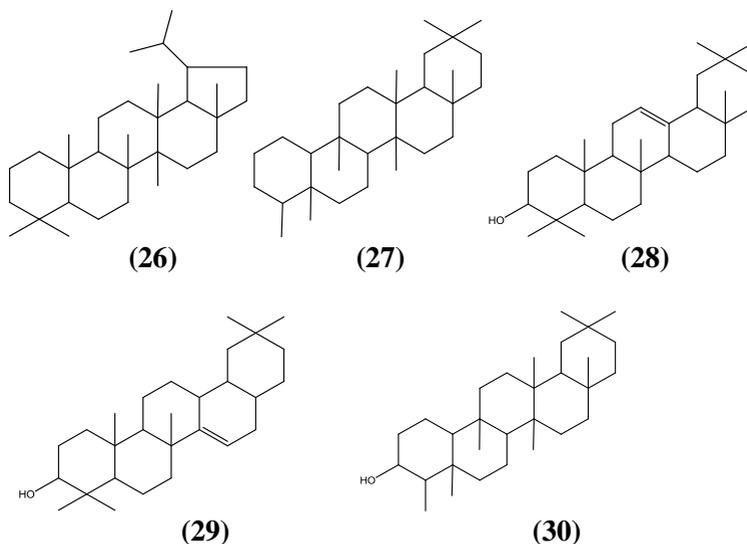
(22)



Gambar 2.13 Pembentukan senyawa sterena C₂₇ yang berasal dari sterol C₂₇

Senyawa triterpenoid lain yang umum ada pada sampel geologi adalah oleanana (23). Keberadaan senyawa ini bersamaan dengan ursana (24), fernana (25), lupana (26), dan fridelana (27) menunjukkan adanya masukan Angiospermae dikotil (Stout, 1992). Ekweozor dan Telnaes (1990) menyatakan bahwa prekursor senyawa ini adalah β -amirin (28), tarakserol (29), dan fridelina (30) yang tergolong dalam pentasiklik triterpenoid beroksigen.

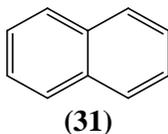




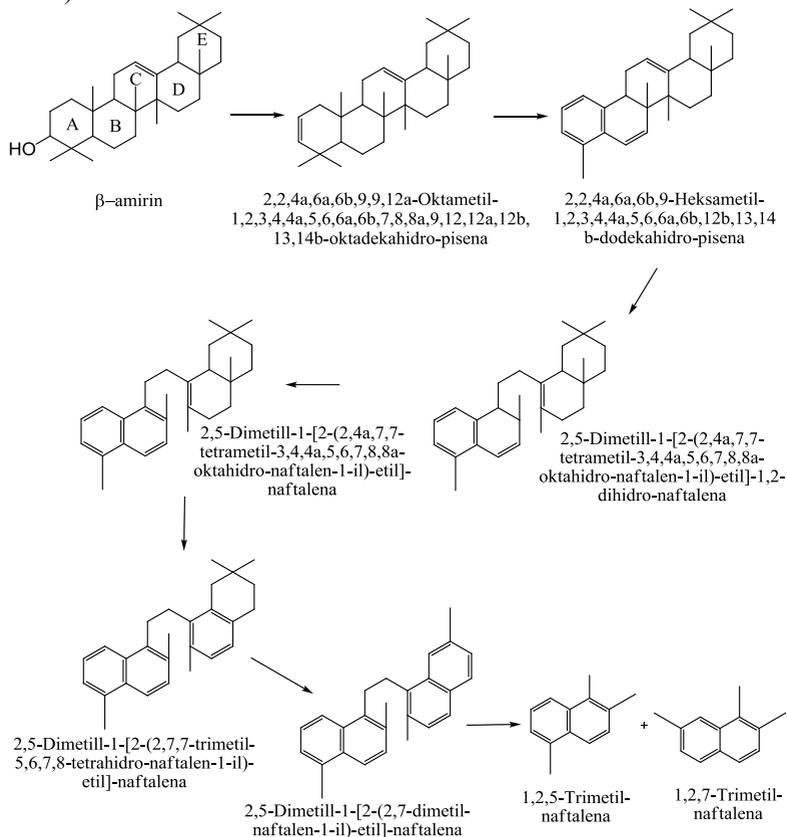
2.7 Biomarka Aromatik

2.7.1 Naftalena

Keberadaan senyawa naftalena (31) termasuk metil naftalena, dimetil naftalena, trimetil naftalena, dan tetrametil naftalena terdistribusi secara meluas pada sedimen bahan organik. Senyawa naftalena dapat mengalami metilasi hingga mencapai enam grup metil pada kerangka karbonnya (Bastow, 1998). Distribusi dari naftalena termetilasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yakni efek sumber, thermal stres dan biodegradasi. Keberadaan senyawa ini dapat memberikan informasi mengenai tingkat kematangan (van Aarssen, 1999).



Keberadaan senyawa dimetil naftalena telah diusulkan berasal dari damar resin Angiospermae famili Dipterocarpaceae. Pembentukan senyawa ini berasal dari depolimerisasi polikadinena membentuk monomer-, dimer-, trimer kadinana dan seterusnya, diikuti dengan aromatisasi membentuk kadalena dan hilangnya gugus isopropil membentuk dimetil naftalena (Radke, 1994).



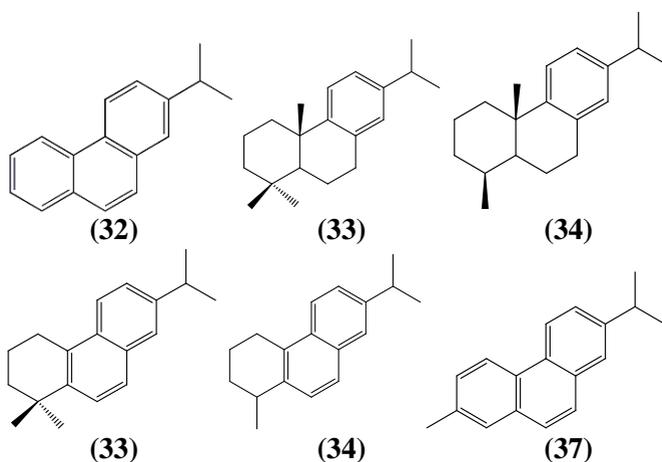
Gambar 2.14 Jalur penurunan β amirin hingga membentuk naftalena

(Strachan et al., 1988)

Jenis tumbuhan Dipterocarpaceae terdapat pada habitat Asia Tenggara, Indonesia termasuk dalam salah satu habitatnya, terutama di Sumatera dan Kalimantan (Amijaya, 2006). Senyawa lain yang diusulkan sebagai prekursor senyawa naftalena adalah β -amirin yang dapat ditemukan pada tanaman tingkat tinggi Angiospermae. Pembentukan senyawa naftalena diusulkan berasal dari pembukaan cincin C dan juga aromatisasi dari senyawa β -amirin yang terjadi dalam tahap diagenesis. Pembentukan senyawa naftalena dengan prekursor β -amirin terjadi pada lingkungan pengendapan yang bersifat asam, seperti delta dan laut transgresif yang mendukung terjadinya aromatisasi (Stratchan, 1988). Pembentukan senyawa ini ditunjukkan pada Gambar 2.14.

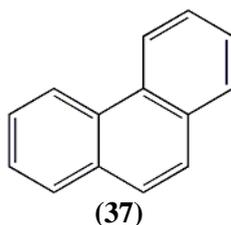
2.7.2 Retena

Keberadaan senyawa retena (32) dapat mengindikasikan adanya masukan tumbuhan konifer yang memiliki prekursor retena berupa asam abietat (12). Hasil penelitian Miranda (1999) terhadap batubara Candiota, Brasil juga menemukan keberadaan senyawa retena. Terbentuknya senyawa ini telah diusulkan berasal dari produk diagenetik asam abietat yang merupakan komponen umum pada resin Gymnospermae konifer. Pembentukan senyawa retena terjadi akibat dehidrogenasi asam abietat menghasilkan senyawa intermediet berupa dehidroabietan (33), dehidroabietin (34), simonelit (35), tetrahidroretena (36) (Wakeham, 1980). Penelitian Bastow et al (2001) pada sedimen zaman Permian hingga tersier menemukan keberadaan 2-metil retena (37). Adanya senyawa tersebut mengindikasikan adanya masukan dari tumbuhan tingkat tinggi.



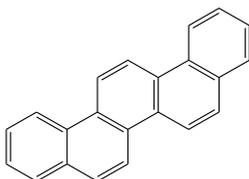
2.7.3 Fenantrena

Keberadaan senyawa fenantreana (37) beserta turunannya diduga berasal dari resin tanaman tingkat tinggi yang mengalami proses diagenetik. Tanaman tingkat tinggi yang mengandung senyawa prekursor dari fenantreana ini biasanya ditemukan pada tanaman Gymnospermae (Widodo et al, 2009). Vegetasi ini juga memberikan kontribusi terhadap bahan organik, disamping Angiospermae famili Dipterocarpaceae yang mendominasi sebagai prekursor sedimen pada era Miosen (Anggayana, 1996).



2.7.4 Pisena

Senyawa triterpenoid aromatik pentasiklik dengan struktur pisena (38) merupakan senyawa biomarka yang berasal dari prekursor berupa senyawa β -amirin (28). Senyawa β -amirin merupakan komponen yang ditemukan pada tumbuhan Angiospermae (Stout, 1992). Hal tersebut juga dikemukakan oleh Widodo (2009) yang melakukan penelitian pada batubara di Cekungan Kutai, Kalimantan Timur yang didalamnya juga terdapat pisena.

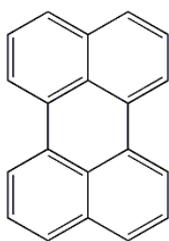


(38)

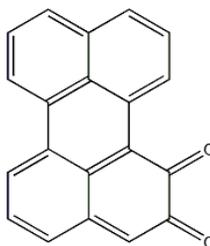
Selain itu, juga ditemukan pada batubara muda zaman Miosen di Jerman (Dehmer, 1988). Maka jika batubara mengandung senyawa pisena ini, dapat diartikan bahwa batubara tersebut termasuk dalam batubara zaman Miosen.

2.7.5 Perilena

Senyawa perilena (39) merupakan salah satu contoh senyawa hidrokarbon aromatik. Adanya senyawa perilena (40) di dalam batubara memberikan informasi adanya masukan dari tumbuhan darat, jamur dan serangga dengan pigmen perilenequinon (40) sebagai prekursornya. Jiang et al. (2000) melakukan penelitian terhadap sampel batuan zaman Triassic dan Jurassic di sumur Brigadier-1 dan Gandara-1 pada cekungan Carnocan, Australia Barat dan ditemukan senyawa pirelana (Jiang, 2000).



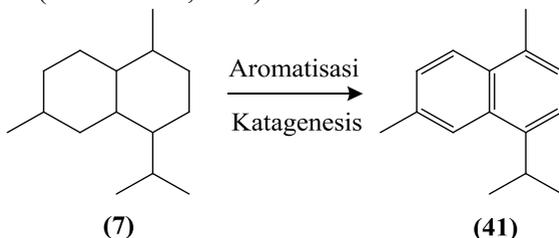
(39)



(40)

2.7.6 Kadalena

Keberadaan senyawa kadalena (**41**) dengan intensitas yang tinggi memberikan informasi bahwa senyawa kadalena berasal dari resin dammar tanaman sub divisi Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae. Penemuan kadalena di Cekungan Kutai pada batubara di Delta Mahakam Kalimantan Timur dapat diindikasikan bahwa pemendaman batubara terjadi pada zaman Miosen. Hal ini dikarenakan vegetasi dari Dipterocarpaceae yang sangat melimpah di Cekungan Kutai selama zaman Miosen (Widodo, 2009; Prasad, 1993; Appanah and Turnbull, 1998). Keberadaan senyawa kadalena juga dapat menginformasikan mengenai kematangan suatu batubara. Adanya senyawa kadalena menandakan bahwa batubara tersebut telah matang, karena proses aromatisasi pada kerangka kadinana (**7**) berlangsung pada tahap katagenesis (Radke et al., 1994).



(7)

(41)

Gambar 2.15 Pembentukan kadalena dari kadinana

2.8 Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis merupakan metode kromatografi dimana pelarut berfungsi sebagai eluen dan senyawa yang dianalisa dielusikan melalui fasa padat. Prinsip pemisahan pada KLT dilakukan dengan cara melewati campuran melalui sistem dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Pengumpulan komponen-komponen yang telah terpisah dikerjakan dengan mengerok adsorben (bahan penyerap) menggunakan spatula. Hasil kerokan dikumpulkan didalam corong tulip, lalu diekstrak dengan pelarut yang sesuai (fraksi netral dengan diklorometana sedangkan fraksi aromatik dan alifatik dengan *n*-heksana) untuk melarutkan secara kuantitatif.

Metode ini telah diterapkan oleh beberapa peneliti untuk penelitian lebih lanjut mengenai sedimen dan minyak bumi. Salah satu penelitian adalah seperti yang telah dilakukan oleh Schefuss (2011), yaitu metode KLT digunakan untuk fraksinasi bahan organik terlarut setelah sampel organik dalam batuan diekstraksi dengan berbagai campuran pelarut organik. Penelitian ini dapat dilakukan dengan melakukan pemisahan menggunakan pelarut heksana, sehingga senyawa terpisah berdasarkan R_f -nya. Dalam pemisahan fraksi hidrokarbon, Alkana-alkena berada pada R_f 1,0-0,9 dengan pembanding lupena dan fraksi aromatik berada pada R_f 0,9 -0,1 dengan pembanding DBA (1,2,5,6-dibenzantransena) (Simoneit,1983).

2.9 Analisis dengan menggunakan KG-SM

Prinsip dasar pemisahan dan pemurnian senyawa kromatografi gas adalah partisi antara fasa diam dan gerak serta sifat volatilitas dari suatu senyawa. Senyawa yang lebih volatil akan terpisahkan terlebih dahulu. Adsorben silika terdapat di sepanjang kolom pemisah yang bersifat inert, artinya tidak bereaksi dengan sampel yang dipisahkan. Kromatogram yang dihasilkan merupakan puncak-puncak senyawa dimana satu puncak mewakili satu kelompok senyawa dengan intensitas tertentu. Instrumen kromatografi gas berupa oven yang berisi kolom gelas atau logam

panjang, salah satu ujung kolom yang lain dihubungkan dengan alat detektor yang memantau senyawa-senyawa yang keluar dari kolom. Sebelum mulai pengerjaan, oven harus dipanaskan terlebih dahulu dengan tujuan untuk memperbaiki, menyederhanakan, atau mempercepat pemisahan, identifikasi dan penentuan komponen sampel (McNair dan Bonelli, 1998).

Senyawa yang telah terpisah akan ditangkap oleh detektor spektrometer massa dan akan menjadi fragmen ion yang bermuatan listrik. Elektron berenergi yang cukup besar ditembakkan ke molekul, sehingga mengakibatkan eksitasi molekul dan menghasilkan ion molekul (M^+). Ion molekul masih dapat terpecah lagi menjadi fragmen-fragmen yang lebih kecil. Pada spektrum massa dari suatu fragmen akan diperoleh puncak dasar (*base peak*). Puncak dasar tersebut menggambarkan karakteristik suatu golongan senyawa hidrokarbon tertentu. Berdasarkan hal tersebut, proses identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan cara interpretasi spektra berdasarkan fragmen-fragmen khas yang dihasilkan (Pavia, 2001). Puncak dasar dari beberapa senyawa dapat dilihat pada tabel 2.3.

Tabel 2.3 Karakterisasi fragmen ion senyawa biomarka

Ion (m/z)	Senyawa
57, 71, 85, 99	<i>n</i> -alkana
113, 183, 197	Isoprenoid asiklik
123, 163, 191	Trisiklik terpen, tetrasiklik terpen
149, 163, 177, 191, 205, 219, 235	Pentasiklik hopan
217	Steran
231, 245	Triaromatik steran
253	Monokromatik steran
257	Diasteran
183	kadalena
142	metil naftalena
156	dimetil naftalena

Ion (m/z)	Senyawa
170	trimetil naftalena
178	Fenantrena
278	Pisena
219	Retena

(Peter dan Moldowan, 1993)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *soxhlet extractor*, seperangkat alat distilasi fraksinasi, seperangkat alat *rotary evaporator*, alat penggerus (penumbuk), alat pengayak 100 mesh, labu bundar, gelas ukur, botol vial, gelas beker, klem, statif, pinset, pipa pasteur, botol semprot, spatula, pipet tetes, neraca analitik, oven, corong tulip, erlenmeyer, dan seperangkat alat KLTP, Karakterisasi senyawa menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM).

3.1.2 Bahan

Bahan geologi yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel batubara dengan kode CBM 1 S-3 BLM-17 pada kedalaman 537-538 m dari Bukit asam, formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan. Bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah aseton p.a, *n*-heksana p.a, diklorometana p.a., metanol p.a., kloroform p.a., gas nitrogen, kapas, HCl, etil asetat, *seasand*, *cellite*, serbuk Cu, aquabides, aluminium foil, parafilm, dan senyawa pembanding lupena dan dibenzaasentrana (DBA).

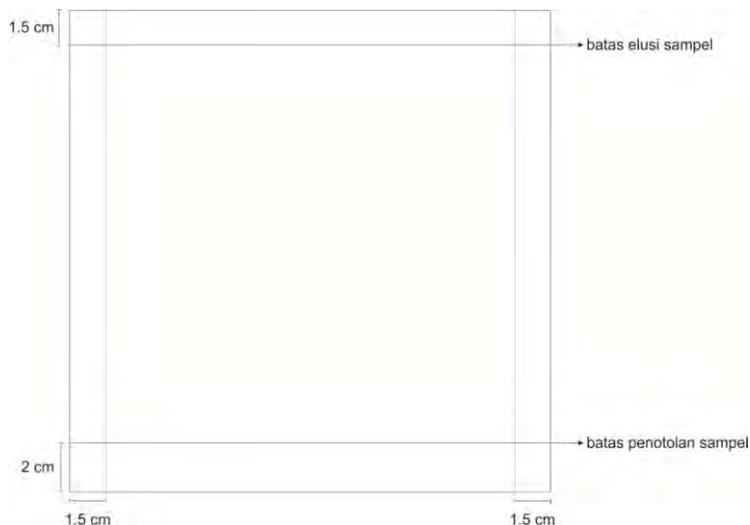
3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Preparasi Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan dalam keadaan geokimia yaitu keadaan yang bebas dari kontaminan organik, pengotor polar dan nonpolar. Awalnya, peralatan dari kaca (glassware) dicuci dengan air sabun hingga bersih dan dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110°C untuk menghilangkan air. Pengondisian lebih lanjut dilakukan secara geokimia dengan cara dibilas secara berturut-

turut dengan aseton dan diklorometana, setelah itu dibungkus dengan alumunium foil sebelum digunakan.

Semua pelarut yang digunakan dalam penelitian ini memenuhi standar pro analisa (p.a) dan sebelum dipakai dilakukan destilasi sesuai dengan titik didih masing-masing pelarut. Pipet pasteur, pipet tetes, kapas, *cellite* dan seasand dicuci dengan kloroform yang telah didestilasi ulang. Pencucian tersebut dilakukan dengan alat soklet selama 48 jam lalu dikeringkan dalam oven selama 24 jam untuk menguapkan air dan kloroform yang masih tersisa. Plat KLTP yang akan digunakan untuk fraksinasi diberi batas terlebih dahulu dengan menggunakan pensil dengan ukuran seperti pada Gambar 3.1. Plat setelah itu dielusui dengan etil asetat hingga batas 0,5 cm dari tepi atas, kemudian diletakkan pada tempat plat dengan posisi terbalik (bagian ujung atas plat dibawah) dan dibiarkan kering pada suhu kamar. Sebelum digunakan, plat tersebut diaktifkan dalam oven pada 105 °C selama 4-5 jam.



Gambar 3.1. Preparasi plat KLTP

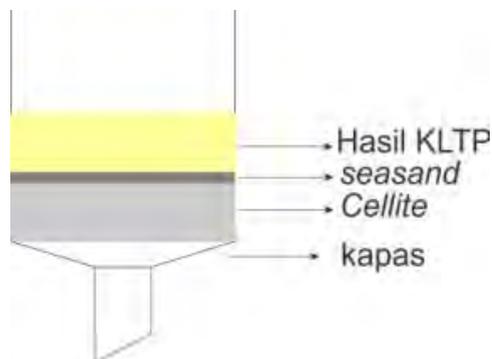
3.2.2 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara dihaluskan hingga berukuran 100 mesh. Sampel yang telah halus diambil sebanyak 10 gram untuk diekstraksi. Kemudian batubara diekstraksi dengan metode sokletasi menggunakan alat soklet ekstraktor dengan pelarut diklorometana:metanol (97:3) sebanyak 100 mL selama 1 X 16 jam. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya menggunakan rotary evaporator vakum lalu dipindahkan dalam botol vial. Ekstrak dalam botol vial selanjutnya dikeringkan dengan cara dialiri gas nitrogen. Ekstrak kering tersebut ditimbang untuk analisis selanjutnya.

3.2.3 Fraksinasi Ekstrak Batubara

3.2.4 Pemisahan Fraksi Alifatik dan Aromatik

- Persiapan plat KLTP, *chamber*, corong tulip dan sampel



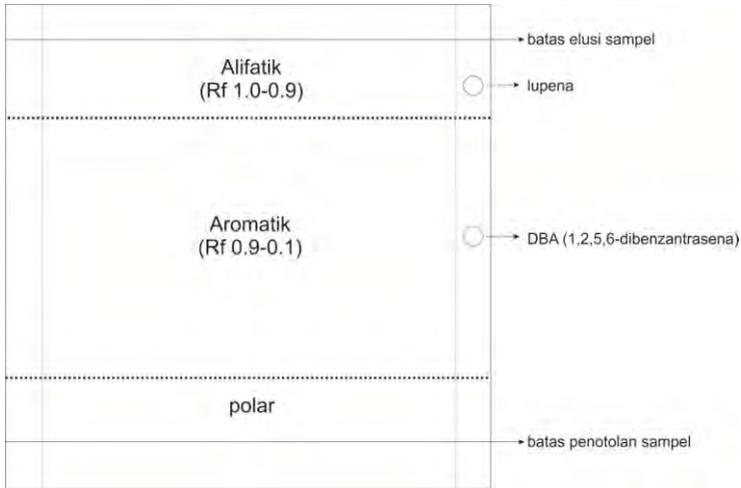
Gambar 3.2 Susunan alat ekstraksi dengan corong tulip

Plat KLTP (ukuran 20x20 cm dengan ketebalan 0,25cm) yang telah dielusi dengan menggunakan etil asetat, diaktifkan dengan cara dioven pada temperatur 105 °C selama 2-4 jam. *Chamber* yang akan digunakan diisi dengan 40 mL diklorometana (sebagai eluen), kemudian ditutup dengan tutup chamber dan didiamkan ±15 menit untuk menjenuhkan

chamber. hasil KLTP diekstraksi menggunakan corong tulip dengan susunan didalamnya : kapas, seasand cellite dan silika beserta sampel seperti pada Gambar 3.2. Ekstrak organik total yang akan digunakan ditimbang ± 200 mg dan dilarutkan dengan sedikit kloroform.

- Pemisahan Fraksi Alifatik dan Aromatik

Ekstrak organik total (EOT) yang diperoleh sebelumnya difraksinasi dengan metode KLTP untuk memisahkan fraksi alifatik dan aromatik. Proses fraksinasi dilakukan dengan melarutkan 200 mg EOT dalam kloroform dan ditotolkan pada plat KLTP. Elusi dilakukan di dalam *chamber* yang telah berisi *n*-heksana dengan keadaan tertutup hingga batas. Pemisahan fraksi hidrokarbon menggunakan senyawa pembanding lupena untuk fraksi alifatik dengan nilai R_f 1.0-0.9 dan DBA untuk fraksi aromatik dengan nilai R_f 0.9-0.1. Plat KLTP kemudian dikerok sesuai dengan batas senyawa pembanding dan nilai R_f seperti Gambar 3.3.

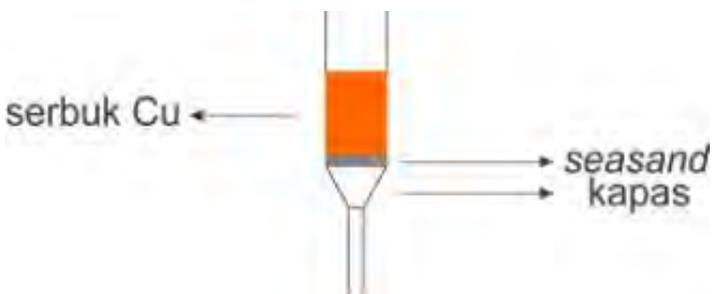


Gambar 3.3 Plat KLTP Pemisahan Fraksi alifatik dan aromatik

Hasil KLTP diekstraksi menggunakan corong tulip. Eluen yang digunakan pada proses penyaringan ini adalah *n*-heksana. Eluat yang keluar pada masing-masing fraksi ditampung pada labu bundar, lalu diuapkan pelarutnya dan dikeringkan dengan gas nitrogen. Akan tetapi untuk fraksi aromatik, dilakukan desulfurisasi terlebih dahulu sebelum dikeringkan.

3.2.5 Desulfurisasi Fraksi Aromatik

Desulfurisasi fraksi aromatik dilakukan dengan menggunakan serbuk Cu yang bertujuan untuk melepaskan unsur belerang dari dalam senyawa aromatik. Awalnya serbuk Cu dicuci dengan menggunakan HCl pekat dengan cara diaduk. Selanjutnya HCl bekas cucian serbuk Cu dipisahkan dengan cara didekantasi. Cu dibilas dengan aquabides hingga HCl benar-benar hilang. Pembilasan dilanjutkan dengan aseton dan diklorometan. Serbuk Cu yang telah dicuci dan kering dimasukkan ke dalam pipet yang telah disusun seperti Gambar 3.4. Senyawa aromatik yang telah diperoleh sebelumnya, dilarutkan dalam diklorometan dan dilewatkan dalam pipet yang telah berisi serbuk Cu untuk proses desulfurisasi. Fraksi yang telah didesulfurisasi kemudian dikeringkan dengan gas nitrogen dan disimpan.



Gambar 3.4 Susunan pipet untuk desulfurisasi fraksi aromatik

3.3 Analisa senyawa biomarka fraksi alifatik, aromatik dengan KG-SM

Fraksi alifatik dan fraksi aromatik (yang telah didesulfurisasi) diidentifikasi dengan KG-SM. Setiap fraksi kering yang diperoleh dilarutkan sebanyak 1 mg/1 mL dalam *n*-heksana lalu diinjeksikan kedalam kolom kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM). Sampel yang berupa cairan diubah menjadi gas melalui pemanasan oleh injektor agar dapat terbawa gas pembawa ke dalam kolom. Setelah sampel masuk dalam kolom maka senyawa-senyawa yang berbeda akan terpisah menurut waktu retensinya dan terbawa bersama gas pembawa menuju spektrometer massa. Spektrometer massa akan menunjukkan spektrum massa dan fragmentasi untuk setiap senyawa sehingga dapat diketahui jenis senyawa yang akan dianalisa.

Analisa dilakukan dengan menggunakan GC-MS Agilent 122-5561, kolom DB-5 MS, 60 m x 0.25 mm x 0.1 μ m dengan gas pembawa helium dengan laju 1.2 mL/menit. Program oven terdiri dari suhu awal 70°C isothermal selama 1 menit, 70-150°C dengan laju pemanasan 10°C/menit, 150-290°C dengan laju pemanasan 2°C/menit dan dari 290-315°C dengan laju pemanasan 5°C/menit, kemudian dibiarkan isothermal pada suhu 315°C selama 6 menit. Hasil kromatografi gas spektrometer massa berupa kromatogram yang selanjutnya diinterpretasikan sebagai biomarka dari batubara.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Batubara

Batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam) yang telah dihaluskan hingga berukuran 100 mesh ditimbang sebanyak 10 gram. Kemudian batubara diekstraksi dengan metode sokletasi menggunakan alat soklet ekstraktor dengan pelarut diklorometana:metanol (97:3). Proses ekstraksi berlangsung selama 1 X 16 jam dengan total pelarut yang digunakan sebanyak 100 mL. Ekstrak yang diperoleh berupa cairan berwarna kuning kecoklatan. Ekstrak ini kemudian diuapkan pelarutnya dengan rotary evaporator. Ekstrak pekat tersebut kemudian dipindahkan ke dalam botol vial. Ekstrak dikeringkan, ditimbang, dan diperoleh ekstrak kering sebanyak 1,2224 gram (12.22%). Ekstrak kering yang didapatkan dianggap sebagai ekstrak organik total (EOT).

4.2 Pemisahan Fraksi Netral

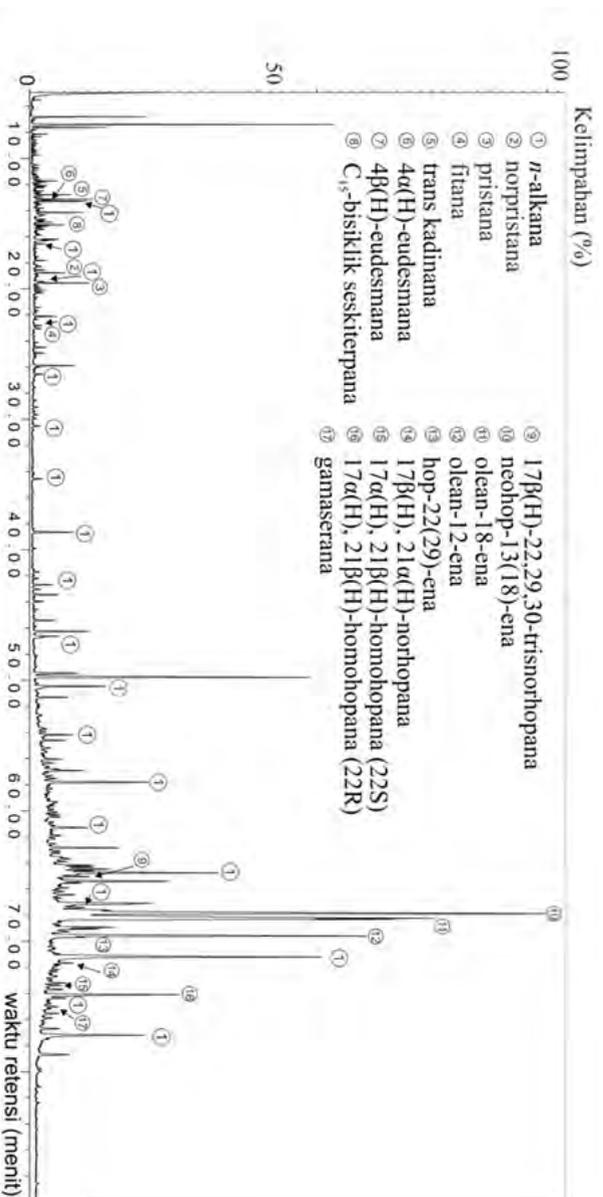
Fraksi netral difraksinasi kembali dengan metode kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) menggunakan plat KLTP (20 X 20 cm) (Fabianska, 2013). EOT sebanyak 200 mg dilarutkan dalam diklorometana kemudian ditotolkan disepanjang garis awal yang telah dibuat yaitu berjarak 2 cm dari bagian bawah plat. Proses elusidasi fraksi netral dengan eluen *n*-heksana berlangsung hingga eluen mencapai garis akhir. Proses fraksinasi ini dilakukan dengan menggunakan pembanding yaitu lupena untuk penanda fraksi hidrokarbon alifatik dan DBA untuk fraksi hidrokarbon aromatik. Hasil dari fraksinasi tersebut didapatkan nilai R_f yaitu 0-0,4 merupakan fraksi polar diklorometana, R_f 0,4-0,8 merupakan fraksi aromatik, dan R_f 0,8-1,0 merupakan fraksi alifatik. Senyawa yang telah terpisah diekstrak kembali menggunakan corong tulip dengan eluen *n*-heksana untuk fraksi alifatik dan fraksi aromatik, sedangkan fraksi polar *n*-heksana

dengan aseton. Hasil fraksinasi ini ditampung dalam botol vial dan dikeringkan dengan gas N_2 . Hasil fraksinasi EOT diperoleh fraksi kering berupa fraksi alifatik sebanyak 0,0060 gram (3%) yang berupa cairan tidak berwarna, fraksi aromatik sebanyak 0,0101 gram (5.05%) berupa padatan kekuningan, dan polar diklorometana sebanyak 0,0641 gram (32.05%) berupa padatan coklat kekuningan. Fraksi alifatik dan aromatik yang didapatkan selanjutnya dianalisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

4.3 Fraksi Hidrokarbon Alifatik

Fraksi alifatik diidentifikasi senyawa biomarkanya menggunakan KG-SM. Dari hasil KG-SM akan diperoleh Kromatogram total dari fraksi alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan. Kromatogram total yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.1.

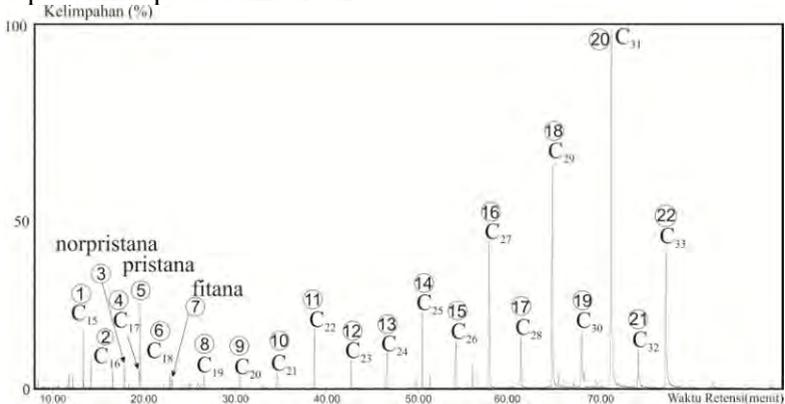
Dari analisa senyawa biomarka berdasarkan spektrum massa dan penelitian sebelumnya diperoleh senyawa biomarka yang terkandung didalam batubara Muaraenim Sumatera Selatan adalah *n*-alkana (C_{15} - C_{33}), alkana bercabang pristana (C_{19}) (**4**) dan fitana (C_{20}) (**5**), seskiterpenoid (kadinana(**44**), 4α (H)-eudesmana (**45**), 4β (H)-eudesmana (**46**), drimana (C_{15} bisiklik seskiterpana) (**47**)), triterpenoid (17β (H)-22,29,30-trisnorhopana (**48**); neohop-13(18)-ena (**49**); hop-22(29)-ena (**50**); olean-18-ena (**55**), olean-12-ena (**56**); 17β (H), 21α (H)-norhopana (**51**); 17α (H), 21β (H)-homohopana (22S) (**52**); 17α (H), 21β (H)-homohopana (22R) (**53**) dan gamaserana (**54**))



Gambar 4.1 Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukti Asam), GC-MS Agilent 122-5561, dengan kondisi operasi terdiri dari suhu awal 70°C isothermal selama 1 menit, 70-150°C (10°C/menit), 150-290°C (2°C/menit), 290-315°C (5°C/menit), dan isothermal pada suhu 315°C selama 6 menit.

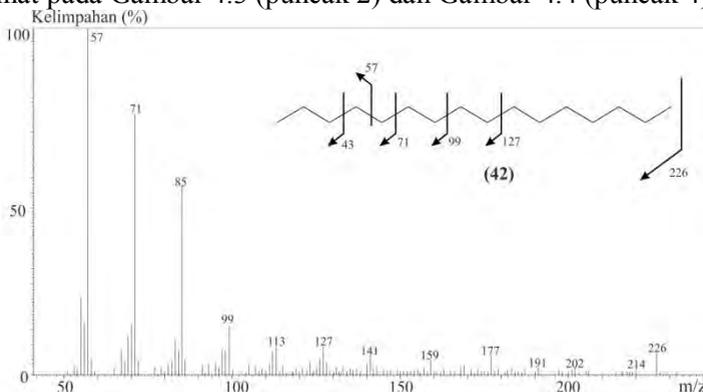
4.3.1 Biomarka *n*-alkana

Distribusi senyawa *n*-alkana sampel batubara Muaraenim, Sumatera Selatan, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 yang merupakan ciri senyawa alkana. Fragmentogram m/z 57 dapat dilihat pada Gambar 4.2.

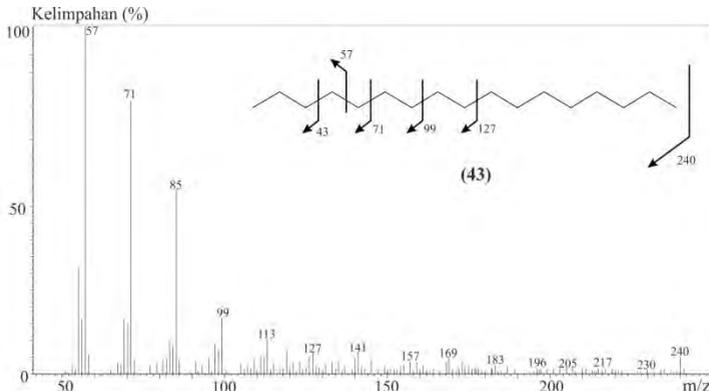


Gambar 4.2 Fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Puncak-puncak fragmentogram m/z 57 (Gambar 4.2) dieksploitasi spektrum massanya dan diantaranya dapat dilihat dilihat pada Gambar 4.3 (puncak 2) dan Gambar 4.4 (puncak 4).



Gambar 4.3 Spektrum masa senyawa puncak (2)



Gambar 4.4 Spektrum massa senyawa puncak (4)

Hasil eksploitasi spektra massa pada masing-masing puncak fragmentogram dilakukan berdasarkan puncak dasar yang sama yaitu pada fragmen ion m/z 57. Puncak ion m/z 57 merupakan puncak dasar yang muncul sebagai akibat lepasnya gugus $(C_4H_9)^+$. Hasil eksploitasi spektra massa pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4 menunjukkan adanya pola ion fragmen pada m/z 57, 71, 85, begitu seterusnya dengan penambahan berkelipatan 14 yang menunjukkan adanya penambahan gugus metilen $(-CH_2-)$ dengan intensitas yang semakin menurun. Pola fragmen ini merupakan ciri khas dari senyawa n -alkana. Terdeteksinya m/z 226 pada Gambar 4.3 dan m/z 240 pada Gambar 4.4 sebagai ion molekuler menunjukkan kejenuhan dari senyawa pada dua gambar tersebut yang merupakan ciri senyawa n -alkana. Sehingga senyawa yang terdeteksi pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4 secara berturut-turut adalah senyawa heksadekana ($C_{16}H_{34}$)(42) dan heptadekana ($C_{17}H_{36}$)(43).

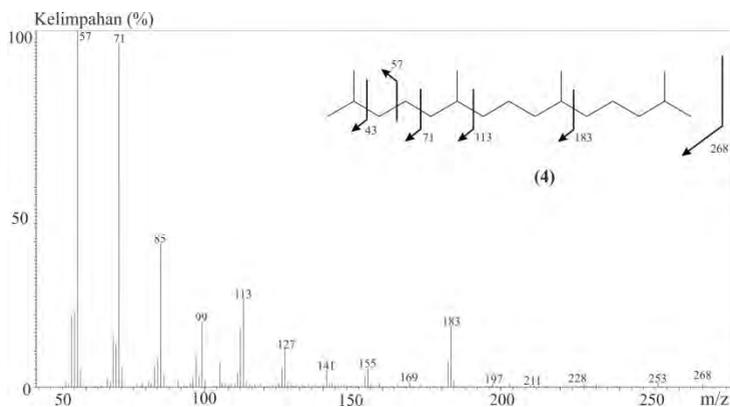
Distribusi senyawa alkana dapat memberikan informasi asal-usul senyawa biomarka. Kelimpahan yang tinggi pada senyawa n -alkana rantai pendek ($< C_{20}$) menunjukkan adanya kontribusi dari alga atau sianobakteri (Gelpi et al, 1970). Sedangkan untuk n -alkana rantai panjang ($> C_{20}$) mengindikasikan adanya kontribusi dari tanaman tingkat tinggi (Tissot dan Welte, 1984).

Senyawa *n*-alkana dapat berasal dari prekursor asam lemak rantai lurus yang mengalami dekarboksilasi (Gambar 2.9).

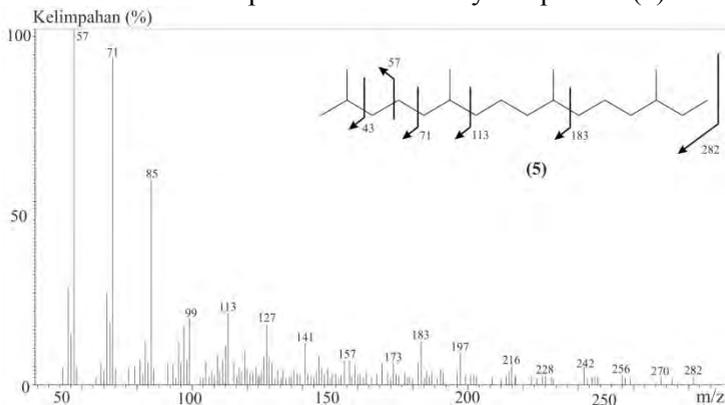
Hasil interpretasi puncak-puncak pada fragmentogram *m/z* 57 menunjukkan adanya distribusi homolog senyawa *n*-alkana pada rentang C_{15} - C_{33} dengan kelimpahan yang tinggi pada *n*-alkana rantai panjang terutama *n*- C_{29} dan *n*- C_{31} . Kelimpahan yang tinggi pada *n*-alkana rantai panjang tersebut menunjukkan bahwa sumber senyawa organik batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan berasal dari tanaman tingkat tinggi. Keberadaan *n*-alkana pada rentang tersebut juga ditemukan pada sedimen di danau Bera, Malaysia (Bakar et al, 2011) dan juga batubara dari Polandia (Fabianska, 2013). Keberadaan senyawa biomarka juga dapat digunakan sebagai indikator kematangan pada suatu sampel geologi dari dominasi karbon ganjil atau genapnya. Hasil interpretasi puncak pada fragmentogram *m/z* 57 didapatkan bahwa karbon ganjil lebih mendominasi, terutama pada *n*- C_{29} dan *n*- C_{31} . Dominasi tersebut menunjukkan bahwa sampel batubara yang dianalisis memiliki tingkat kematangan yang rendah (Peters dan Moldowan, 1993).

4.3.2 Biomarka Alkana Isoprenoid

Identifikasi terhadap senyawa biomarka alkana isoprenoid juga dilakukan berdasarkan fargmentogram *m/z* 57 (Gambar 4.2). Hasil eksploitasi puncak pada fragmentogram *m/z* 57 untuk senyawa biomarka alkana isopreoid ditunjukkan oleh Gambar 4.5 (puncak 5) dan 4.6 (puncak 7).



Gambar 4.5 Spektrum massa senyawa puncak (5)



Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa puncak (7)

Hasil eksploitasi spektra massa pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6 berdasarkan fragmentoram m/z 57 menunjukkan pola fragmentasi yang hampir sama dengan n -alkana yakni pada m/z 57 dan diikuti dengan penambahan nilai sebesar 14 yang menunjukkan lepasnya gugus metilen ($-CH_2-$). Tetapi, terdapat perbedaan pada pola intensitas spektra massa Gambar 4.5 dan 4.6. Berbeda dengan n -alkana yang memiliki pola fragmentasi yang menurun secara konstan pada kelimpahan ionnya, spektra massa Gambar 4.5 dan 4.6 mengalami kenaikan kelimpahan pada

beberapa ion fragmen. Kenaikan tersebut menunjukkan adanya percabangan yang disebabkan oleh adanya fragmen ion karbon sekunder atau tersier yang memiliki tingkat kestabilan lebih tinggi dibandingkan dengan fragmen ion karbon primer. Pada Gambar 4.5 terdeteksi ion molekuler (M^+) 268 dan pada Gambar 4.6 terdeteksi ion molekuler (M^+) 282. Nilai ion tersebut menandakan bahwa senyawa pada masing-masing gambar tersebut merupakan senyawa hidrokarbon jenuh. Sehingga dari interpretasi tersebut senyawa pada Gambar 4.6 merupakan senyawa 2,6,10,14-tetrametilpentadekana atau dikenal sebagai pristana (4) dan senyawa pada Gambar 4.7 merupakan senyawa 2,6,10,14-tetrametilheksadekana atau dikenal sebagai fitana (5). Kedua senyawa tersebut merupakan senyawa isoprenoid yang berasal dari senyawa fitol (3) yang merupakan rantai samping dari klorofil. prekursor kedua senyawa tersebut tidak hanya bersumber dari tanaman tingkat tinggi akan tetapi juga dapat berasal dari fitoplankton ataupun organisme fototropik lainnya (Rontani, 2011).

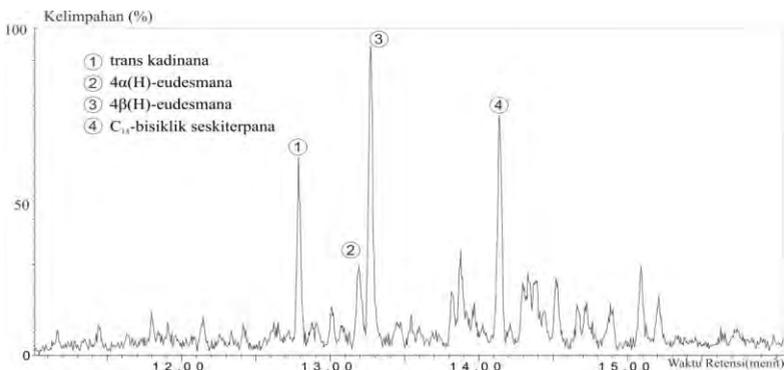
Senyawa fitol akan mengalami reaksi yang berbeda tergantung pada lingkungannya, sehingga senyawa turunannya, yakni pristana dan fitana, dapat digunakan sebagai indikator kondisi lingkungan pengendapan batubara. Apabila kondisi lingkungannya anoksik, fitol akan cenderung mengalami reaksi hidrogenasi pada ikatan rangkapnya membentuk dehidrofitol dan dilanjutkan dengan reaksi dehidrasi membentuk senyawa fitana. Sedangkan pada apabila kondisi lingkungannya anoksik, fitol akan cenderung mengalami reaksi oksidasi membentuk asam fitenoat dilanjutkan dengan reaksi dekarboksilasi membentuk senyawa pristana dan terakhir mengalami reaksi hidrogenasi membentuk senyawa pristana. Untuk jalur pembentukan senyawa pristana dan fitana dapat dilihat pada Gambar 2.9. Rasio Pr/Ph dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan batubara. Rasio $Pr/Ph < 1$ atau dengan kata lain pristana lebih dominan, mengindikasikan lingkungan pengendapan yang bersifat anoksik. Sedangkan rasio $Pr/Ph > 1$ atau dengan kata lain

fitana lebih dominan, mengindikasikan lingkungan pengendapan yang bersifat oksik (Dydik et al, 1978). Seperti pada penelitian dari Rodriguez (2012) pada sampel geologi Sumatera Tengah, dimana ditemukan senyawa pristana yang lebih dominan dari fitana ($Pr/Ph > 1$) yang mengindikasikan bahwa lingkungan pengendapan sampel tersebut bersifat oksik atau oksidatif.

Hasil interpretasi senyawa isoprenoid dan ulasan diatas menunjukkan bahwa keberadaan senyawa pristana dan fitana pada sampel batubara formasi Muaraenim, Sumatera Selatan berasal dari tanaman tingkat tinggi dengan kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik dengan senyawa pristana yang lebih dominan. Hal tersebut juga didukung dengan hasil interpretasi senyawa biomarkan *n*-alkana dimana didominasi oleh senyawa biomarka *n*-alkana rantai panjang yang juga berasal dari tanaman tingkat tinggi.

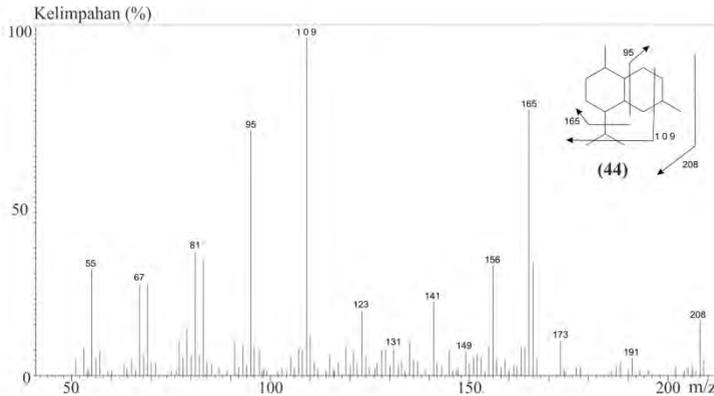
4.3.3 Biomarka Seskiterpenoid

Identifikasi senyawa biomarka seskiterpenoid dapat dilakukan melalui fragmentogram m/z 123 sebagai fragmen utama senyawa tersebut. Fragmentogram m/z 123 dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Fragmentogram m/z 123 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam).

Hasil eksploitasi terhadap puncak pada fragmentogram Gambar 4.7 dapat dilihat pada Gambar 4.8; 4.9; 4.10; dan 4.11.



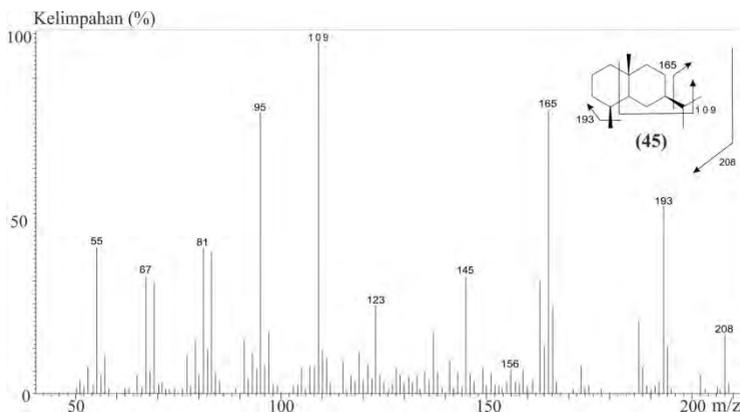
Gambar 4.8 Spektrum massa senyawa puncak (1)

Hasil eksploitasi spektra massa Gambar 4.8 menunjukkan adanya ion fragmen m/z 95, 109 (puncak dasar), 165 dan 208 (ion molekuler). Ion fragmen tersebut merupakan ion fragmen yang khas untuk senyawa kadinana (44). Puncak dasar m/z 109 muncul karena lepasnya gugus $(C_8H_{13})^+$. Terdeteksinya ion molekuler 208 menunjukkan adanya 2 derajat ketidakjenuhan. Hal tersebut sesuai dengan senyawa kadinana yang memiliki 2 siklik. Hasil interpretasi tersebut menunjukkan bahwa senyawa pada Gambar 4.8 merupakan senyawa kadinana (44).

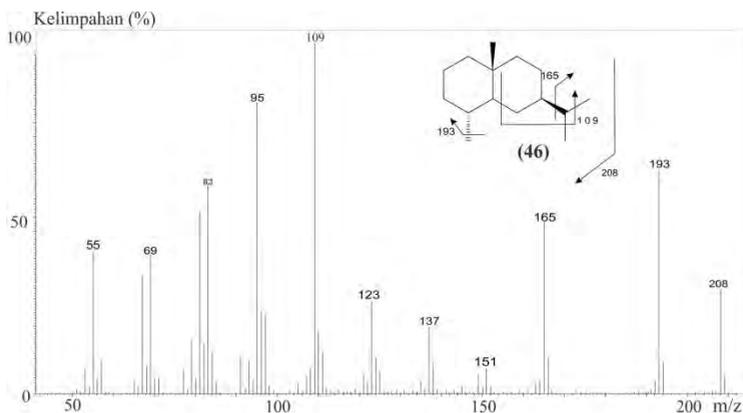
Keberadaan senyawa kadinana mengindikasikan adanya masukan dari resin damar tumbuhan Angiospermae keluarga Dipterocarpaceae (van Aarssen et al, 1990). Senyawa ini merupakan produk depolimerisasi dari polikadinena yang menghasilkan monomer, dimer dan trimer dari senyawa polikadinena (Gambar 2.11). Tumbuhan Angiospermae keluarga Dipterocarpaceae merupakan senyawa yang banyak ditemukan di daerah tropis seperti di Asia Tenggara (Appannah dan Turnbull, 1998). Tumbuhan ini hidup pada zaman Tersier sehingga keberadaannya dapat mengindikasikan umur dari sampel batubara

Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan yakni pada zaman Tersier.

Selain senyawa kadinana ditemukan pula dua puncak pada fragmentoram yang memiliki puncak dasar m/z 109. Hasil eksploitasi spektrum massa dua puncak tersebut ada pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10.



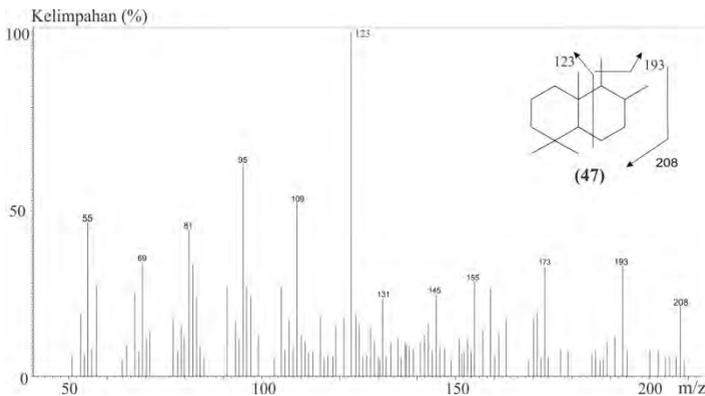
Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa puncak (2)



Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa puncak (3)

Pola ion fragmen pada dua spektrum massa tersebut menyerupai kadinana yakni dengan puncak dasar m/z 109 dengan ion molekuler 208. Perbedaannya yakni terdapat ion fragmen m/z 193 pada dua spektrum massa tersebut. Adanya pola ion fragmen 95, 109 (puncak dasar), 165, 193 dan 208 merupakan pola ion fragmen khas untuk senyawa eudesmana.

Adanya pola ion fragmen tersebut serta perbandingan waktu retensi dan spektrum massa dengan penelitian Lu (2013) menunjukkan bahwa spektrum massa pada Gambar 4.9 merupakan senyawa $4\alpha(H)$ -eudesmana (45) dan Gambar 4.10 merupakan senyawa $4\beta(H)$ -eudesmana (46). Keberadaan senyawa eudesmana merupakan indikasi adanya masukan dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Alexander et al, 1983).



Gambar 4.11 Spektrum massa senyawa puncak (4)

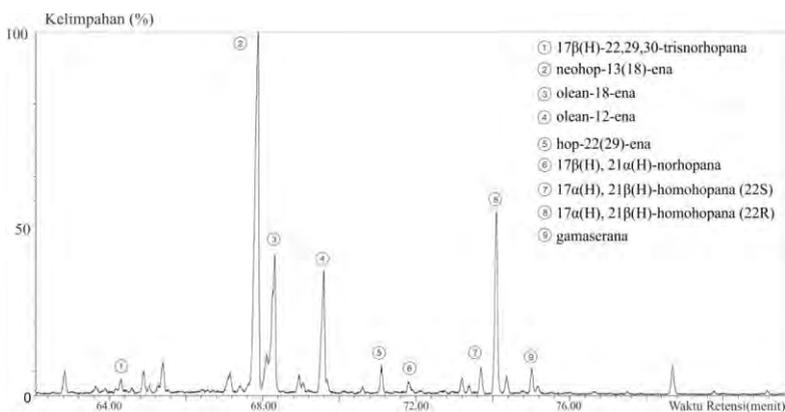
Senyawa seskiterpenoid lain juga ditemukan namun dengan puncak dasar m/z 123 namun masih memiliki ion fragmen m/z 109 yang merupakan ciri senyawa seskiterpenoid. Spektrum massanya ada pada Gambar 4.11.

Hasil eksploitasi spektrum massa pada Gambar 4.11 menunjukkan adanya ion fragmen m/z 95, 109, 123 (puncak dasar) dan ion molekuler 208. Pola fragmentasinya menyerupai kadinana, namun memiliki puncak dasar yang berbeda. Terdeteksinya ion fragmen m/z 123 dikarenakan lepasnya gugus

($C_9H_{15}^+$) yang merupakan ciri senyawa drimana. Ion molekuler pada m/z 208 menunjukkan adanya 2 derajat ketidakjenuhan yang mengindikasikan adanya dua siklik. Sehingga senyawa pada spektrum massa Gambar 4.11 merupakan senyawa drimana (C_{15} bisiklik seskiterpana) (47). Keberadaan senyawa drimana mengindikasikan adanya masukan dari resin damar tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Havelcova et al, 2012).

4.3.4 Biomarka Triterpenoid

Identifikasi senyawa biomarka seskiterpenoid dapat dilakukan melalui fragmentogram m/z 191 sebagai fragmen utama senyawa tersebut. Fragmentogram m/z 191 dapat dilihat pada Gambar 4.7 berikut ini.

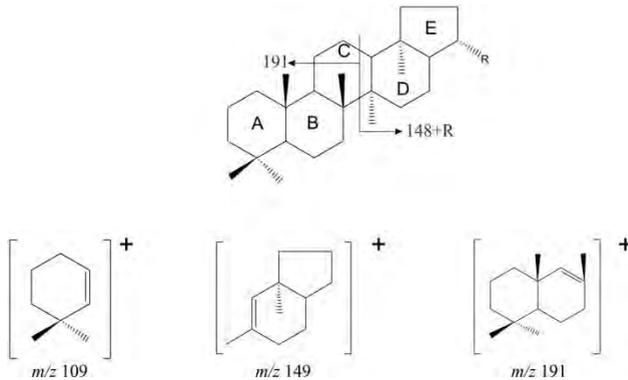


Gambar 4.12 Fragmentogram m/z 191 fraksi hidrokarbon alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Hasil eksploitasi terhadap puncak pada fragmentogram m/z 191 didapatkan beberapa senyawa sebagai berikut.

Hopanoid

Keberadaan senyawa hopana yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 dan spektrum massa yang telah dipublikasikan sebelumnya (Stout, 1992; Philp, 1985). Spektrum massa senyawa hopanoid memiliki beberapa ion fragmen khas seperti m/z 109, 149 dan 191. Berikut adalah fragmentasi khas dari senyawa hopanoid.

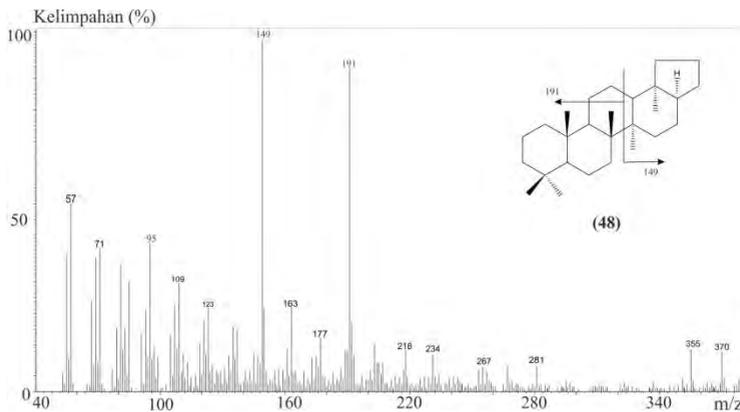


Gambar 4.13 Fragmentasi khas senyawa hopanoid

Senyawa hopanoid yang dapat teridentifikasi diantaranya adalah 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopana (48); neohop-13(18)-ena (49); hop-22(29)-ena (50); 17 β (H), 21 α (H)-norhopana (51); 17 α (H), 21 β (H)-homohopana (22S) (52); 17 α (H), 21 β (H)-homohopana (22R) (53) dan gamaserana (54).

Spektrum massa pada Gambar 4.14 memiliki puncak dasar m/z 149 yang menggambarkan fragmen ion dari cincin D dan E. Fragmen m/z 191 menggambarkan fragmen dari cincin A dan A. Perbandingan intensitas fragmen ion dari cincin A dan B (m/z 191) dengan D dan E (m/z 148+R) mengakibatkan perbedaan konfigurasi. Apabila ion fragmen m/z 191 lebih tinggi dibandingkan fragmen ion m/z 148+R hal ini menunjukkan senyawa tersebut berkonfigurasi $\alpha\beta$. Namun apabila ion fragmen m/z 191 lebih rendah dibandingkan dengan ion fragmen m/z

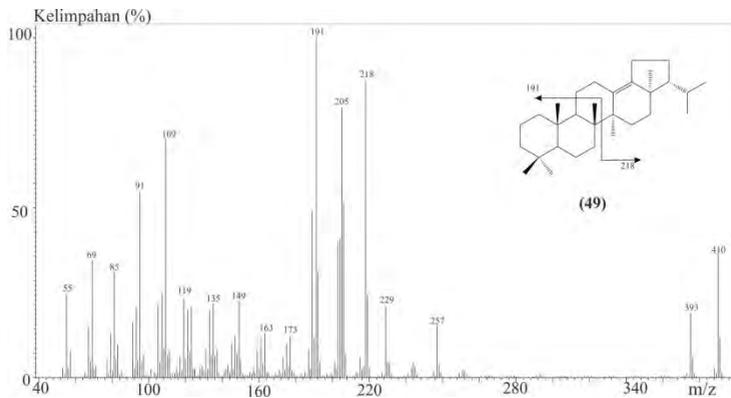
148+R hal ini menunjukkan senyawa tersebut berkonfigurasi β seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.14 (Philp, 1985).



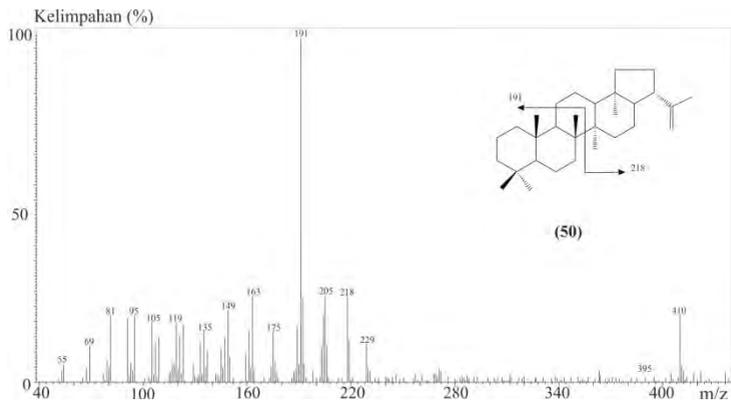
Gambar 4.14 Spektrum massa senyawa puncak (1)

Nilai ion molekul 370 pada Gambar 4.14 menunjukkan adanya 5 derajat ketidakjenuhan. Hal tersebut sesuai dengan ciri khas dari senyawa hopanoid yang memiliki 5 siklik. Hasil analisa pada spektrum massa pada Gambar 4.14 menunjukkan senyawa dengan nama $17\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) (48).

Keberadaan senyawa $17\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) dan tidak ditemukannya senyawa senyawa $18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorneohopana (Ts) pada sampel batubara Muaraenim, Sumatera Selatan mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah hal tersebut dikarenakan tingkat kestabilan dari Tm yang lebih rendah daripada Ts selama proses katagenesis (Seifert dan Moldowan, 1978).

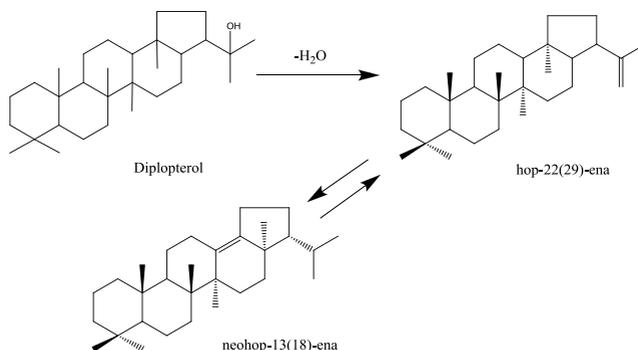


Gambar 4.15 Spektrum massa senyawa puncak (2)



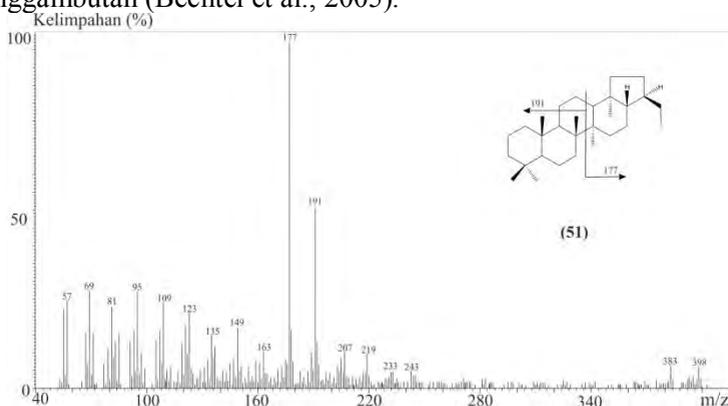
Gambar 4.16 Spektrum massa senyawa puncak (5)

Spektrum massa pada Gambar 4.15 dan 4.16 memiliki puncak dasar m/z 191 yang menggambarkan fragmen ion dari cincin A dan D. Nilai ion molekul 410 pada Gambar 4.15 dan 4.16 menunjukkan senyawa hopanoid tak jenuh. Hasil analisa pada spektrum massa pada Gambar 4.15 dan 4.15 secara berturut-turut menunjukkan senyawa dengan nama neohop-13(18)-ena (49) dan hop-22(29)-ena (50).



Gambar 4.17 pembentukan senyawa hopena dari diplopterol

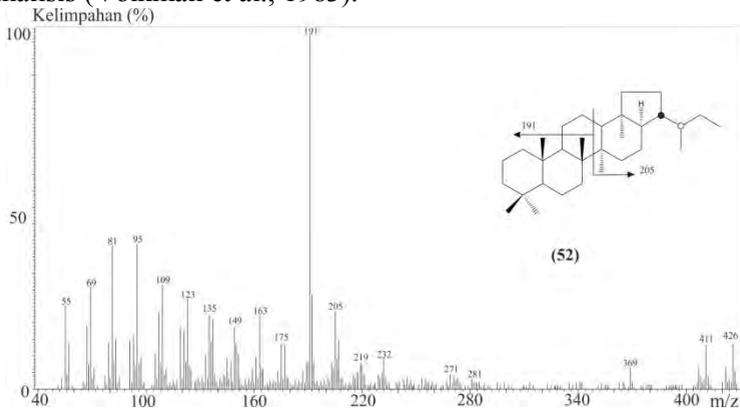
Keberadaan senyawa hopena dengan kelimpahan tinggi mengindikasikan tingkat kematangan batubara yang rendah (Peters et al., 2005). Senyawa golongan hopena diduga berasal dari diplopterol yang ditemukan dalam beberapa organisme eukariotik, seperti halnya bakteri yang menghasilkan hopanoid (Bottari et al., 1972; Ourisson et al., 1979; Rohmer and Bisseret, 1994). Diplopterol diperkirakan merupakan prekursor pembentuk senyawa hopena seperti ditunjukkan pada Gambar 4.17 (Sabel, et al., 2005). Kemungkinan senyawa ini terbentuk akibat aktivitas mikrobial pada tahap pematubaraan selama proses pengangkutan (Bechtel et al., 2005).



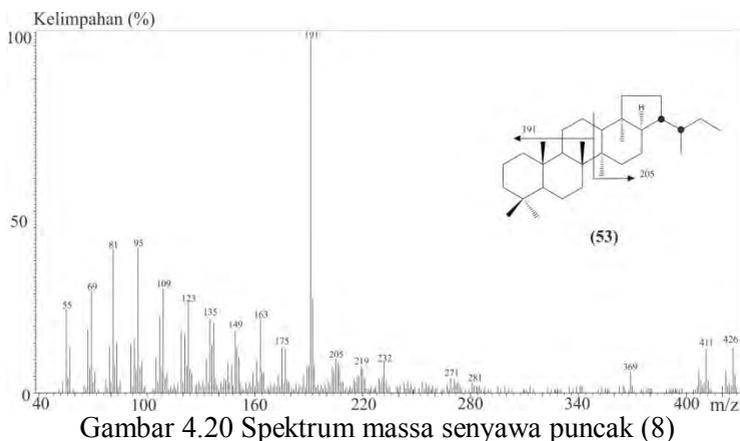
Gambar 4.18 Spektrum massa senyawa puncak (6)

Spektrum massa pada Gambar 4.18 memiliki ion fragmen m/z 177 (sebagai puncak dasar) yang menggambarkan fragmen dari cincin D dan E. Pada spektrum massa Gambar 4.18, ion fragmen m/z 191 lebih rendah dibandingkan dengan ion fragmen m/z 148+R hal ini menunjukkan senyawa tersebut berkonfigurasi $\beta\alpha$ (Philp, 1985). Nilai ion molekul (M^+) 398 menunjukkan adanya 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini sesuai untuk dengan struktur senyawa hopanoid yang mempunyai 5 buah siklik. Hasil analisa fragmen tersebut menunjukkan spektrum massa pada Gambar 4.18 merupakan senyawa hopana C_{29} dengan nama struktur norhopana yakni $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -norhopana (51).

Konfigurasi isomer dari senyawa hopana mempunyai tingkat kestabilan yang berbeda. Senyawa hopana dengan konfigurasi $\beta\beta$ tergolong dalam konfigurasi isomer yang kurang stabil, sehingga akan mengalami isomerisasi kearah $\beta\alpha$ dan pada akhirnya akan mencapai konfigurasi kearah yang paling stabil, yakni $\alpha\beta$ (Seifert dan Moldowan, 1980). Keberadaan hopana dengan konfigurasi $\beta\alpha$ ini mengindikasikan rendahnya kematangan dari sampel yang dianalisis (Volkman et al., 1983).



Gambar 4.19 Spektrum massa senyawa puncak (7)



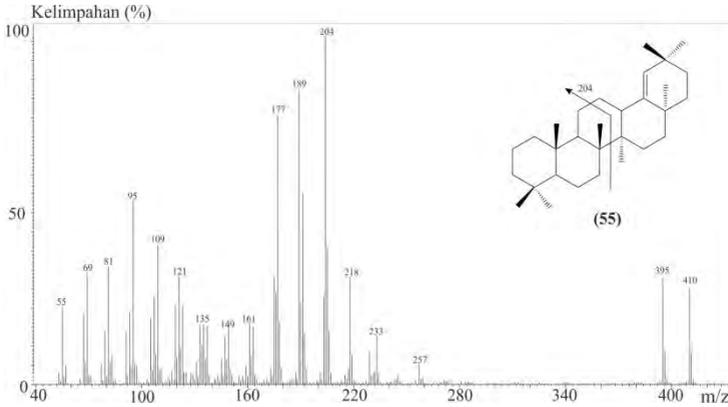
Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa puncak (8)

Spektrum massa pada Gambar 4.19 dan 4.20 memiliki ion fragmen m/z 191 (sebagai puncak dasar) yang menggambarkan fragmen dari cincin A dan B. Nilai ion molekul (M^+) 426 menunjukkan adanya 5 derajat ketidakjenuhan. Hal ini sesuai untuk dengan struktur senyawa hopanoid yang mempunyai 5 buah siklik. Hasil analisa ion fragmen dan dari waktu retensi menunjukkan spektrum massa pada Gambar 4.19 dan 4.20 merupakan senyawa hopana C_{31} dengan nama $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -homohopana (22R) dan $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -homohopana (22S).

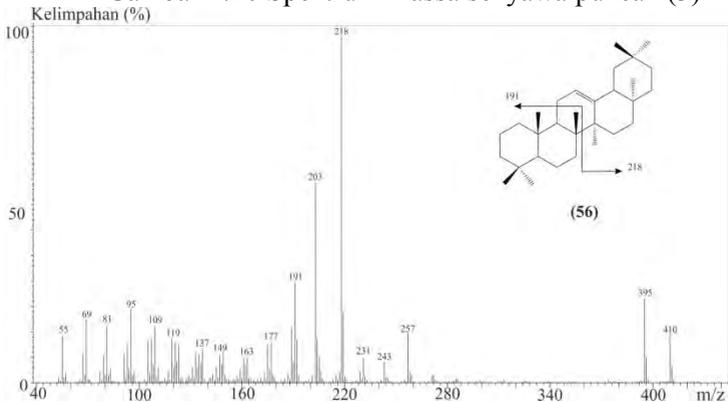
Senyawa $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -homohopana (22R), $C_{31}H_{54}$ beserta isomernya $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -homohopana (22S), $C_{31}H_{54}$ juga teridentifikasi pada sampel batubara Muaraenim, Sumatera Selatan. Keberadaan senyawa ini diduga terbentuk melalui reaksi oksidasi yang diikuti dengan dekarboksilasi dari prekursornya bakteriohopanetetrol (Kilops and Kilops, 2005). Tingginya kelimpahan homohopana, mengindikasikan adanya lingkungan suboksik pada pembentukan senyawa organik batubara (Hunt, 1995), hal tersebut sesuai dengan rasio Pr/Ph yang rendah pada pembahasan sebelumnya. Rendahnya kelimpahan 22S terhadap 22R pada sampel batubara Muaraenim, Sumatera Selatan menunjukkan tingkat kematangan yang rendah (Philp, 1992; Peters et al., 2005).

Oleana

Analisa senyawa biomarka oleana dapat diidentifikasi melalui fragmentogram m/z 191 yang ada pada Gambar 4.12. Eksploitasi dari spektrum massanya ditunjukkan oleh Gambar 4.20 dan 4.21 berikut.



Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa puncak (3)



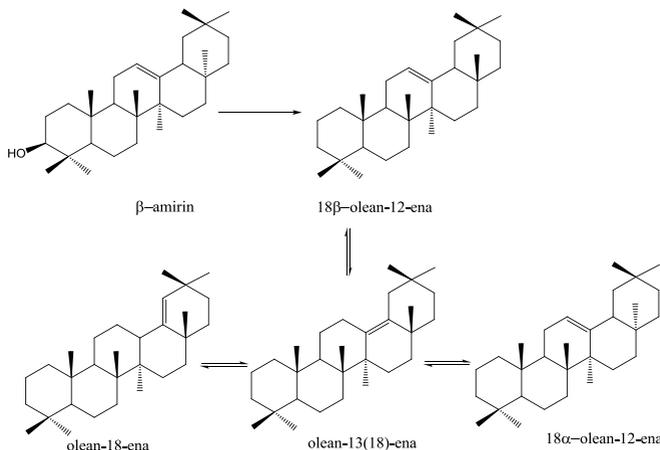
Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa puncak (4)

Hasil eksploitasi spektrum massa pada Gambar 4.11 menunjukkan adanya ion fragmen m/z 177, 189, 204 (puncak dasar) dan ion molekuler 410. Nilai ion molekuler 410 menunjukkan adanya 6 derajat ketidakejenuhan. Hal tersebut

menandakan bahwa terdapat 5 siklik dengan 1 ikatan rangkap, dan dengan puncak dasar m/z 204, maka diduga senyawa tersebut merupakan $C_{30}H_{50}$, olean-18-ena (55).

Hasil eksploitasi spektrum massa pada Gambar 4.11 menunjukkan adanya ion fragmen m/z 191, 203, 218 (puncak dasar) dan ion molekuler 410. Nilai ion molekuler 410 menunjukkan adanya 6 derajat ketidakjenuhan. Hal tersebut menandakan bahwa terdapat 5 siklik dengan 1 ikatan rangkap, dan dengan puncak dasar m/z 218, maka diduga senyawa tersebut merupakan $C_{30}H_{50}$, olean-12-ena (56).

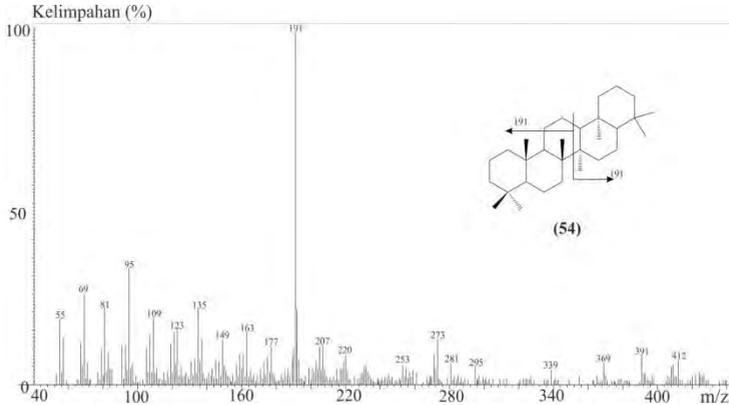
Keberadaan senyawa ini mengindikasikan senyawa organik yang berasal dari prekursor β -amirin dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Hills et al., 1970). Pentasiklik terpenoid ini terbentuk dari proses defungsionalisasi β -amirin yang terjadi pada tahap awal diagenesis. Triterpenoid pada tumbuhan tingkat tinggi sering kali mengandung cincin karbon dengan ikatan rangkap yang dapat berpindah pada kerangka pentasiklik. Proses terbentuknya senyawa olenena dapat dilihat pada Gambar 4.22.



Gambar 4.22 Proses pembentukan senyawa olenena (Killops and Killops, 2005)

Gamaserana

Analisa senyawa biomarka oleana dapat diidentifikasi melalui fragmentogram m/z 191 yang ada pada Gambar 4.12. Eksploitasi dari spektrum massanya ditunjukkan oleh Gambar 4.23berikut.



Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa puncak (9)

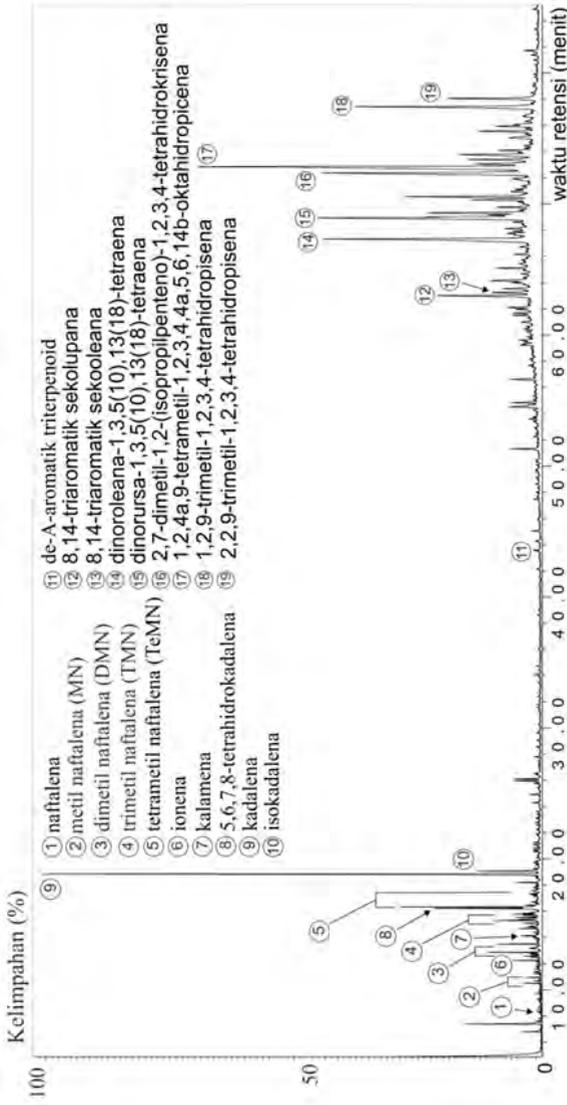
Hasil eksploitasi spektrum massa pada Gambar 4.21 menunjukkan adanya ion fragmen m/z 95, 191 (puncak dasar) dan ion molekuler 412. Nilai ion molekuler 412 menunjukkan adanya 5 derajat ketidakjenuhan. Hal tersebut menandakan bahwa terdapat 5 siklik, dan dengan puncak dasar m/z 191, maka diduga senyawa tersebut merupakan gamaserana.

Asal dari senyawa gamaserana kemungkinan berasal dari reduksi dari tetrahimanol (gamaseran-3 β -ol)(Venkatsesan, 1989; ten Haven et al., 1989). Konversi diagenetis tetrahimanol menjadi gamaserana kemungkinan besar berlangsung melalui dehidrasi untuk membentuk gamaser-2-ena, diikuti dengan hidrogenasi. Tetrahimanol merupakan lipid yang menggantikan steroid pada membran organisme protozoa tertentu (Ourisson et al., 1987). Tetrahimanol pertama teridentifikasi dari organisme protozoa Tetrahimena (Mallory et al., 1963). Sehingga keberadaan gamaserana pada batubara menandakan adanya input dari protozoa.

4.4 Fraksi Hidrokarbon Aromatik

Fraksi alifatik diidentifikasi senyawa biomarkanya menggunakan KG-SM. Dari hasil KG-SM akan diperoleh Kromatogram total dari fraksi alifatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan. Kromatogram total yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.22.

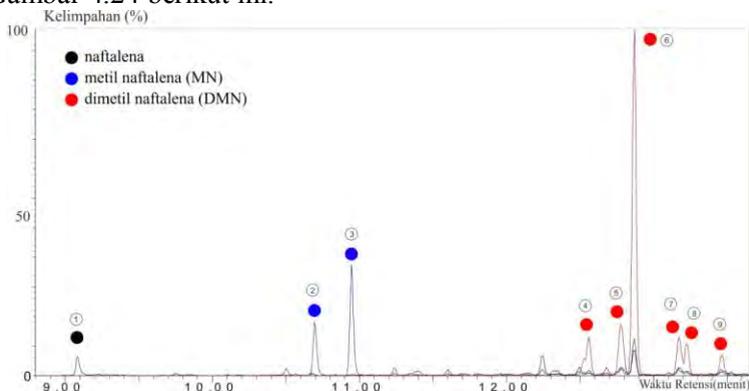
Dari analisa senyawa biomarka berdasarkan spektrum massa dan penelitian sebelumnya diperoleh senyawa biomarka yang terkandung didalam batubara Muaraenim Sumatera Selatan adalah seri naftalena (naftalena (**55**) hingga tetrametil naftalena (**57**)), seskiterpenoid aromatik (kadalena(**41**), isokadalena (**60**), ionena (**61**), kalamena (**62**), 5,6,7,8-tetrahidrokadalena (**63**)), dan triterpenoid aromatik (de-A-triterpenoid aromatik (**64**); 8,14-triaromatik sekolupana (**65**); 8,14-triaromatik sekooleana (**65**); dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena (**67**); dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena (**68**); 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena; 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena; 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena; 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena).



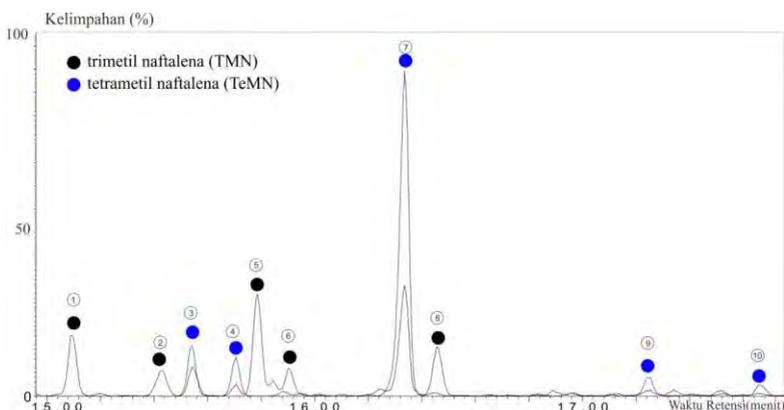
Gambar 4.2 Kromatogram total fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam), GC-MS Agilent 122-5561, dengan kondisi operasi terdiri dari suhu awal 70°C isothermal selama 1 menit, 70-150°C (10°C/menit), 150-290°C (2°C/menit), 290-315°C (5°C/menit), dan isothermal pada suhu 315°C selama 6 menit.

4.4.1 Biomarka Naftalena dan turunannya

Identifikasi senyawa biomarka Naftalena dan turunannya dapat dilakukan melalui fragmentogram m/z 128, 142, 156 170 dan 184. Fragmentogram m/z 128, 142 dan 156 dapat dilihat pada Gambar 4.23 dan Fragmentogram m/z 170 dan 184 pada Gambar 4.24 berikut ini.

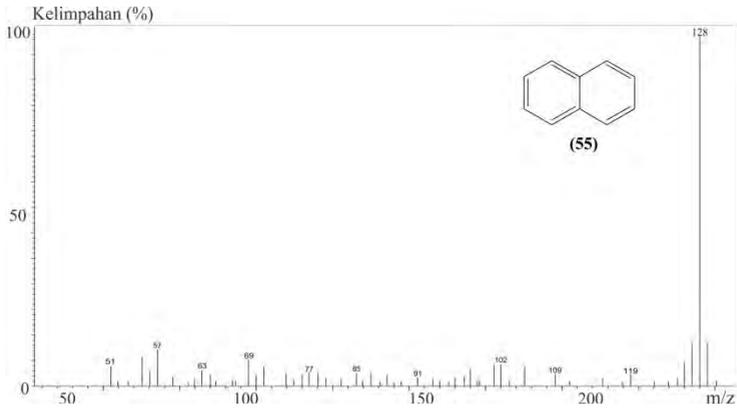


Gambar 4.23 Fragmentogram m/z 128, 142 dan 156 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

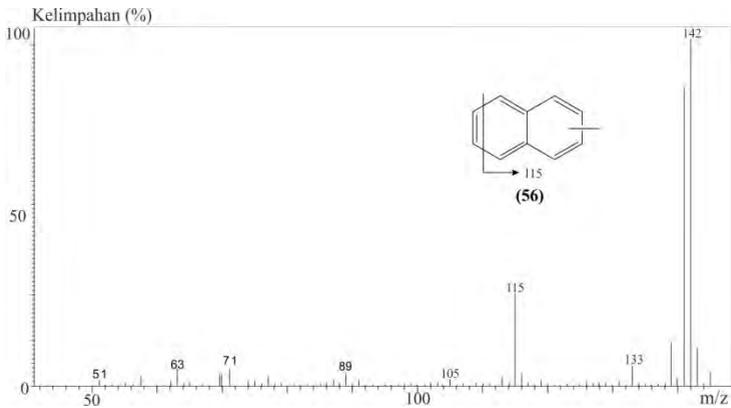


Gambar 4.24 Fragmentogram m/z 170 dan 184 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

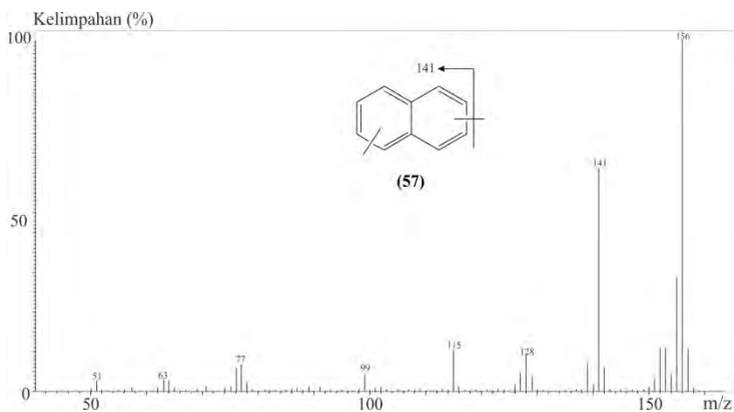
Hasil eksploitasi terhadap puncak pada fragmentogram m/z 128, 142 dan 156 pada Gambar 4.24 sebagian dapat dilihat pada Gambar 4.25; 4.26; dan 4.27.



Gambar 4.25 Spektrum massa senyawa puncak (1)

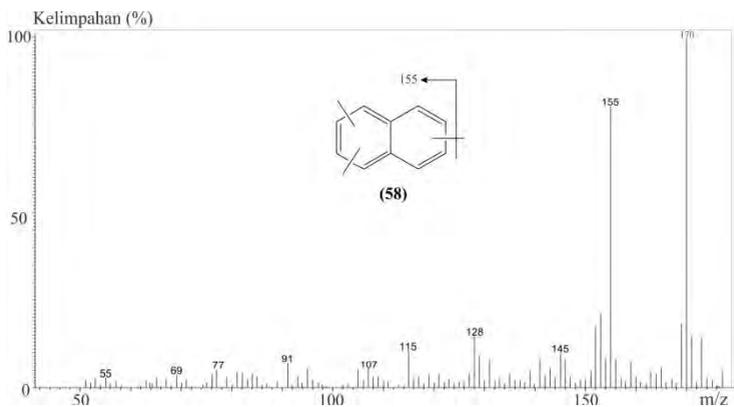


Gambar 4.26 Spektrum massa senyawa puncak (3)

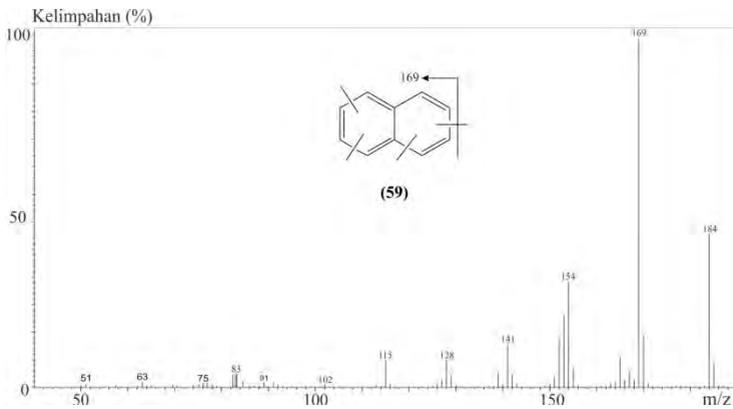


Gambar 4.27 Spektrum massa senyawa puncak (6)

Hasil eksploitasi terhadap puncak pada fragmentogram m/z 128, 142 dan 156 pada Gambar 4.24 sebagian dapat dilihat pada Gambar 4.28 dan 4.29.



Gambar 4.28 Spektrum massa senyawa puncak (5)



Gambar 4.29 Spektrum massa senyawa puncak (7)

Analisa terhadap spektrum massa Gambar 4.25 menunjukkan bahwa m/z 128 berlaku sebagai puncak dasar dan juga ion molekul. Fragmen ion tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa naftalena (**55**). Spektrum massa Gambar 4.26 menunjukkan bahwa m/z 142 berlaku sebagai puncak dasar dan juga ion molekul. Fragmen ion tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa metil-naftalena (**56**). Senyawa metil naftalen yang ditemukan dalam penelitian ini diduga dalam 2 posisi metil yang berbeda. Hal ini disebabkan adanya 2 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 142. Spektrum massa Gambar 4.27 menunjukkan bahwa m/z 156 berlaku sebagai puncak dasar dan juga ion molekul. Fragmen ion tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa dimetil naftalena (**57**). Senyawa dimetil naftalen yang ditemukan dalam penelitian ini diduga dalam 6 posisi metil yang berbeda. Hal ini disebabkan adanya 6 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 156.

Spektrum massa pada Gambar 4.28 bahwa m/z 170 berlaku sebagai puncak dasar dan juga ion molekul. Fragmen ion tersebut adalah fragmen khas untuk trimetil naftalena (**57**). Keberadaan senyawa trimetil naftalena diduga ditemukan sebanyak 5 macam, Hal ini disebabkan adanya 5 spektra massa yang mempunyai pola

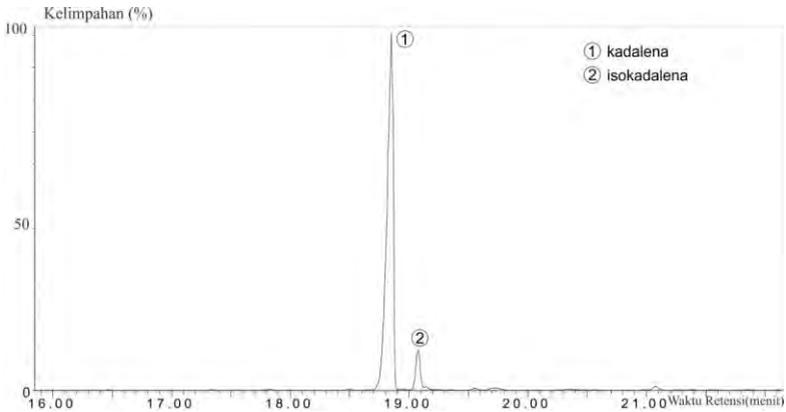
yang sama dengan puncak dasar pada m/z 170. Spektrum massa pada Gambar 4.29 memiliki puncak dasar m/z 169 dengan ion molekul (M^+) 184. Fragmen ion tersebut adalah fragmen khas untuk tetrametil naftalena (**57**). Keberadaan senyawa tetrametil naftalena diduga ditemukan sebanyak 5 macam, Hal ini disebabkan adanya 5 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 169.

Keberadaan senyawa dengan kerangka naftalena (**55**) memiliki 2 jenis asal-usul yang berbeda. Penemuan naftalen dengan jumlah karbon 15 atau lebih, diduga berasal dari kadalena (**41**) yang memiliki prekursor kadinana (**7**). Penemuan naftalena (**55**) dengan jumlah total karbon kurang dari 15 diduga berasal dari β -amirin (**28**) yang mengalami proses degradasi yang dapat ditemukan dalam tanaman Angiospermae (Widodo et al, 2009). Senyawa naftalena yang ditemukan diduga berasal dari senyawa β -amirin yang terdapat pada tanaman Angiospermae. Senyawa β -amirin akan mengalami dehidrogenasi secara bertahap sehingga terbentuklah cincin aromatik pada cincin A, B, D, dan E secara berturut-turut. Proses aromatisasi pada cincin D diikuti dengan proses pemutusan cincin C sehingga pada akhir jalur penurunan didapatkan dua senyawa trimetil naftalena (Gambar 2.13) (Strachan et al, 1988).

4.4.2 Biomarka Seskiterpenoid aromatik

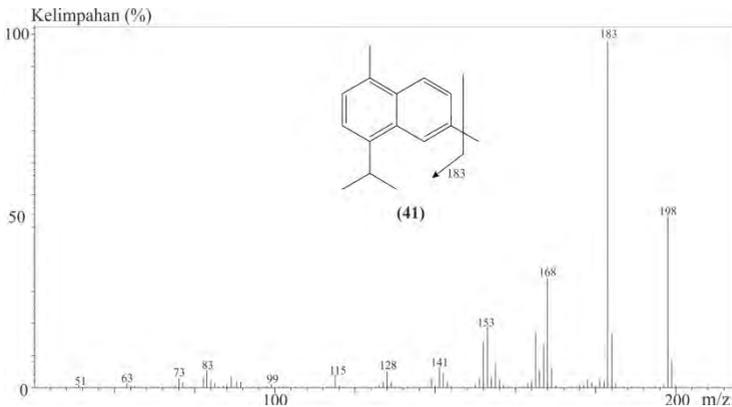
Kadalena

Identifikasi terhadap senyawa biomarka kadalena dilakukan berdasarkan m/z dan 183, sehingga diperoleh fragmentogram pada Gambar 4.30 (Widodo et al, 2009).

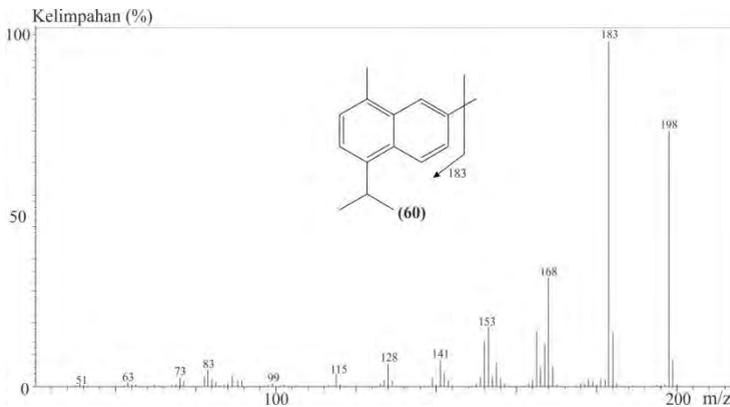


Gambar 4.30 Fragmentogram m/z 183 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari kedua puncak tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.31 dan 4.32 berikut ini:



Gambar 4.31 Spektrum massa senyawa puncak (1)



Gambar 4.32 Spektrum massa senyawa puncak (2)

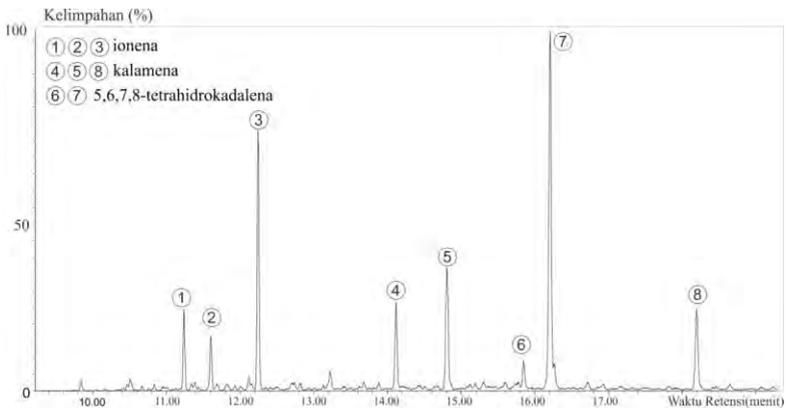
Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.32 menunjukkan bahwa m/z 183 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 198. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa kadalena (**41**). Fragmen ion m/z 183 merupakan akibat lepasnya gugus $(C_{14}H_{15})^+$. Nilai ion molekuler (M^+) 198 menunjukkan adanya 7 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur kadalena yang mempunyai 2 buah cincin dengan 5 ikatan rangkap didalamnya sehingga Gambar 4.32 teridentifikasi sebagai kadalena (**41**). Spektrum massa pada Gambar 4.32 memiliki ion fragmen yang hampir sama dengan spektrum massa senyawa kadalena. Perbedaannya terdapat pada ion fragmen m/z 198 yang lebih tinggi pada Gambar 4.32. Berdasarkan perbedaan tersebut dan juga waktu retensi maka senyawa pada Gambar 4.32 adalah senyawa isokadalena (**60**).

Keberadaan senyawa kadalena (**41**) dengan intensitas yang tinggi mengindikasikan masukan dari resin dammar tanaman Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae. Vegetasi dari famili Dipterocarpaceae yang sangat melimpah juga ditemukan di Cekungan Kutai selama zaman Miosen (Widodo et al, 2009). Berdasarkan analisa tersebut disimpulkan bahwa senyawa kadalena dan turunannya pada batubara Muaraenim Sumatera Selatan merupakan senyawa yang berasal dari resin dammar

tanaman Angiospermae khususnya famili Dipterocarpaceae pada zaman Miosen. Penemuan kadar kadalena yang tinggi juga pernah didapatkan pada batubara di cekungan Kutai, Delta Mahakam Kalimantan Timur yang diteliti oleh Widodo et al., 2009.

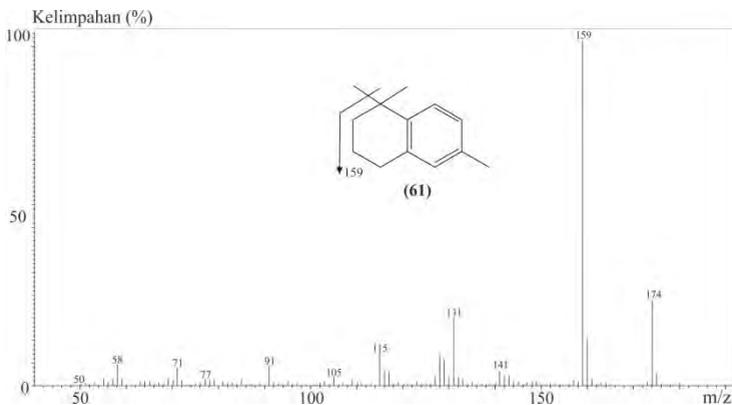
Ionena

Identifikasi terhadap senyawa biomarka ionena, dilakukan berdasarkan m/z dan 159, sehingga diperoleh fragmentogram pada Gambar 4.33..



Gambar 4.30 Fragmentogram m/z 183 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.34 berikut



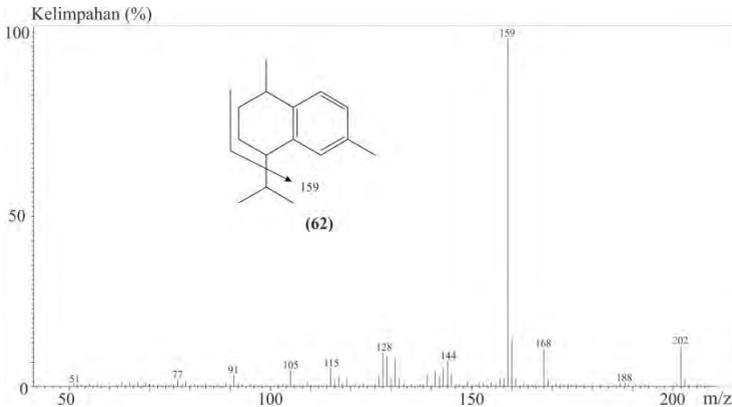
Gambar 4.34 Spektrum massa senyawa puncak (3)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.34 menunjukkan bahwa m/z 159 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 178. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa ionena (61). Ion fragmen m/z 159 merupakan akibat lepasnya gugus $(C_{12}H_{15})^+$. Nilai ion molekuler (M^+) 178 menunjukkan adanya 5 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur ionena yang mempunyai 2 buah cincin dengan 3 ikatan rangkap didalamnya sehingga Gambar 4.34 teridentifikasi sebagai ionena (61). Keberadaan senyawa ionena diduga ditemukan sebanyak 3 macam, Hal ini disebabkan adanya 3 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 159.

Senyawa biomarka ionena dalam sampel batubara kemungkinan diturunkan dari degradasi dan siklisasi karotenoid yang berasal dari serbuk sari tumbuhan tingkat tinggi. Oleh sebab itu, keberadaan ionena mengindikasikan adanya masukan senyawa organik yang berasal dari serbuk sari tumbuhan tingkat tinggi (Wang and Simoneit, 1990; Achari et al., 1973; Amijaya et al., 2006).

Kalamena

Identifikasi terhadap senyawa biomarka kalamena, dilakukan berdasarkan m/z dan 159 (Gambar 4.33). Eksploitasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.35 berikut.



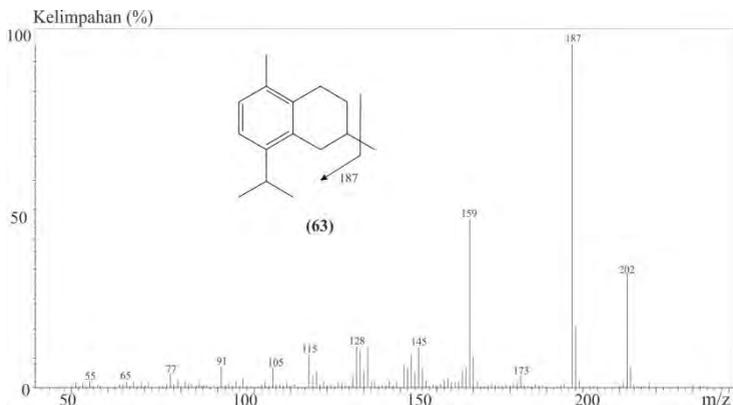
Gambar 4.35 Spektrum massa senyawa puncak (5)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.35 menunjukkan bahwa m/z 159 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 202. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa kalamena (**62**). Ion fragmen m/z 159 merupakan akibat lepasnya gugus $(C_{12}H_{15})^+$. Nilai ion molekul (M^+) 202 menunjukkan adanya 5 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur kalamena yang mempunyai 2 buah cincin dengan 3 ikatan rangkap didalamnya sehingga Gambar 4.35 teridentifikasi sebagai kalamena (**62**). Keberadaan senyawa kalamena diduga ditemukan sebanyak 3 macam, Hal ini disebabkan adanya 3 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 159.

Senyawa kalamena diturunkan dari prekursor resin damar tumbuhan Angiospermae melalui reaksi depolimerisasi polikadinena dan dilanjutkan dengan reaksi aromatisasi yang terjadi selama tahap katagenesis (van Aarssen, 1992).

5,6,7,8-tetrahidrokadalena

Identifikasi terhadap senyawa biomarka 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, dilakukan berdasarkan m/z dan 159 (Gambar 4.33). Eksploitasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.36 berikut.



Gambar 4.36 Spektrum massa senyawa puncak (7)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.36 menunjukkan bahwa m/z 187 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 202. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa 5,6,7,8-tetrahidrokadalena (63). Ion fragmen m/z 187 merupakan akibat lepasnya gugus $(C_{14}H_{19})^+$. Nilai ion molekuler (M^+) 202 menunjukkan adanya 5 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur kalamena yang mempunyai 2 buah cincin dengan 3 ikatan rangkap didalamnya sehingga Gambar 4.36 teridentifikasi sebagai kalamena (62). Keberadaan senyawa kalamena diduga ditemukan sebanyak 2 macam, Hal ini disebabkan adanya 2 spektra massa yang mempunyai pola yang sama dengan puncak dasar pada m/z 187.

Senyawa ini dihasilkan oleh polikadinena sebagai prekursor dari resin tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (van Aarssen et al., 1992). Reaksi depolimerisasi polikadinena, yang diikuti oleh reaksi aromatisasi yang terjadi pada tahap katagenesis,

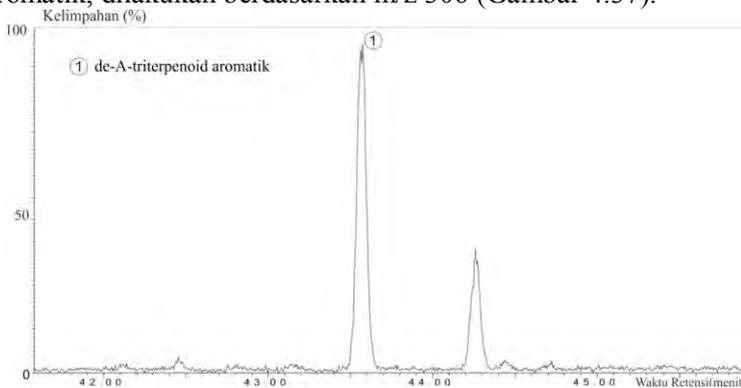
menghasilkan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena dan kalamena yang teraromatisasi sebagian, serta kadalena yang teraromatisasi sempurna (van Aarssen et al., 1992; Amijaya et al., 2006; Widodo et al., 2009). Ditemukannya senyawa ini secara bersamaan, sering digunakan sebagai indikator kematangan batubara. kadalena yang teraromatisasi sempurna akan lebih dominan dalam sampel batubara dengan kematangan yang tinggi, sedangkan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena akan didapatkan dalam konsentrasi yang sedikit. Dalam sampel batubara Muaraenim, Sumatera Selatan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena diperoleh dengan konsentrasi yang relatif tinggi sehingga dapat mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah dari batubara tersebut.

4.4.3 Biomarka Triterpenoid aromatik

Identifikasi senyawa biomarka triterpenoid dapat dilakukan melalui beberapa fragmentogram. Senyawa yang berhasil identifikasi adalah sebagai berikut :

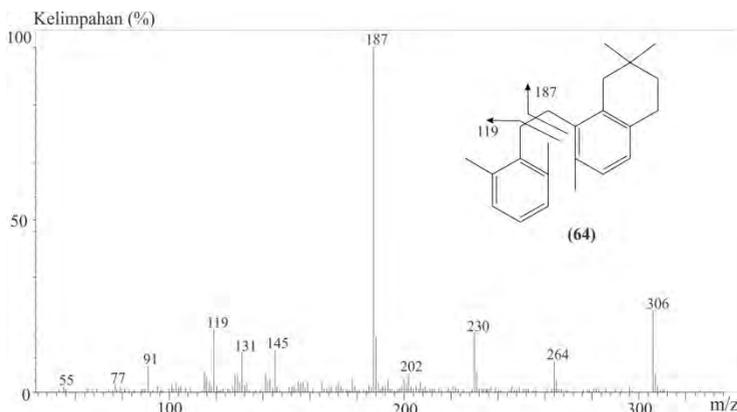
De-A-triterpenoid aromatik

Identifikasi terhadap senyawa biomarka de-A-triterpenoid aromatik, dilakukan berdasarkan m/z 306 (Gambar 4.37).



Gambar 4.37 Fragmentogram m/z 306 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.38 berikut.



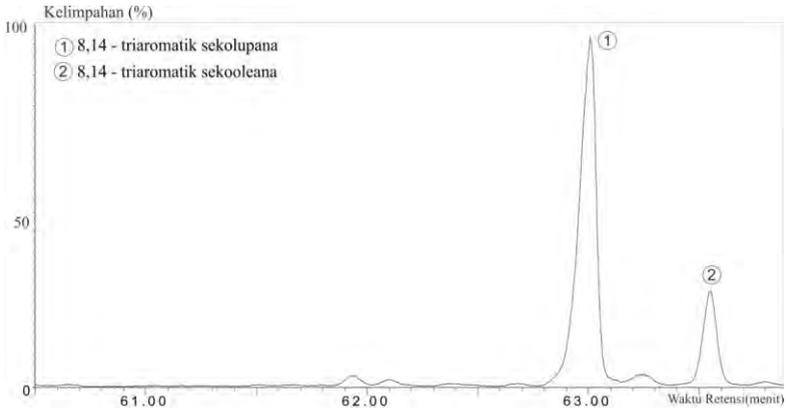
Gambar 4.38 Spektrum massa senyawa puncak (1)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.38 menunjukkan bahwa m/z 187 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 306. Nilai ion molekul (M^+) 306 menunjukkan adanya 9 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur de-A-triterpenoid aromatik yang mempunyai 3 buah cincin dengan 6 ikatan rangkap didalamnya sehingga Gambar 4.38 teridentifikasi sebagai de-A-triterpenoid aromatik (64).

Senyawa triterpenoid de-A-aromatik adalah triterpena aromatik yang telah mengalami penghilangan cincin-A dan reaksi dearomatisasi (Stout et al., 1992; Amijaya et al., 2006; Nakamura et al., 2010). Senyawa ini memiliki prekursor senyawa aromatik pisenen (38) yang berasal dari β -amirin dari tumbuhan angiospermae (Wang and Simmoneit, 1991).

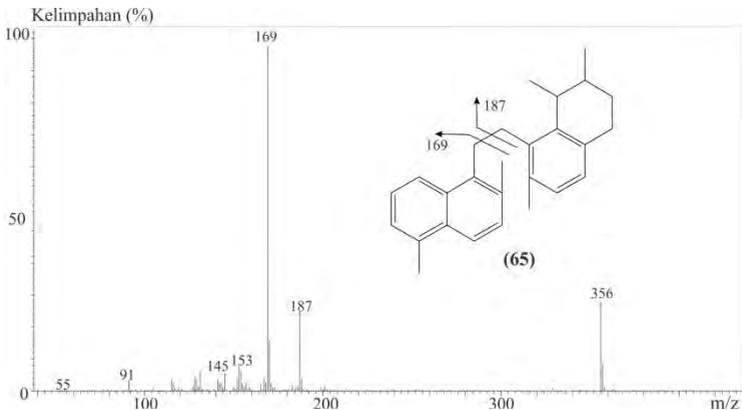
Triterpenoid pentasiklik pentaaromatik

Identifikasi senyawa berdasarkan m/z 169 (Gambar 4.39) diperoleh dua senyawa triterpenoid pentasiklik pentaaromatik.

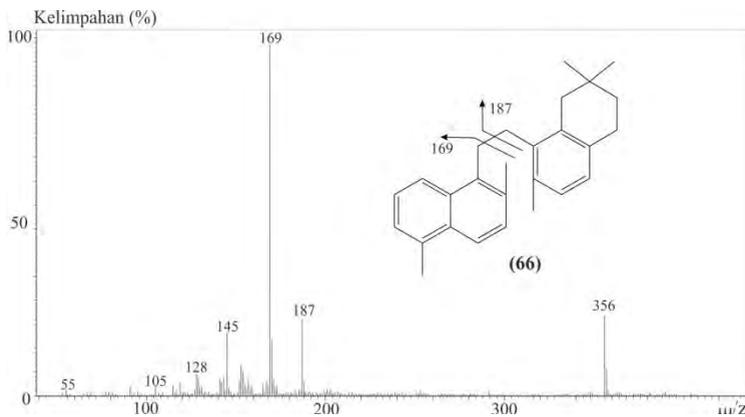


Gambar 4.39 Fragmentogram m/z 169 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.40 dan 4.41 berikut.



Gambar 4.40 Spektrum massa senyawa puncak (1)



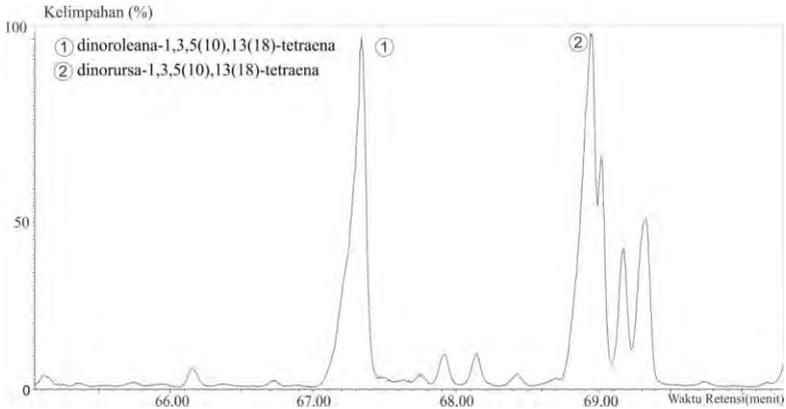
Gambar 4.41 Spektrum massa senyawa puncak (2)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.40 dan 4.30 menunjukkan bahwa m/z 169 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 356. Kedua senyawa yang merupakan triaromatik yang mempunyai spektrum massa yang mirip satu dengan yang lain. Perbedaannya hanya terdapat pada intensitas fragmen m/z 145 yang lebih tinggi pada puncak senyawa 2 dibandingkan puncak senyawa 1. Berdasarkan ion fragmen dan waktu retensi spektrum massa pada ambar 4.40 dan 4.41 berturut-turut teridentifikasi sebagai 8,14-triaromatik sekolupana (65) dan 8,14-triaromatik sekooleana (65).

Fragmen m/z 145 berhubungan dengan lepasnya gugus C_3H_6 dari ion m/z 187 (fragmen tetrahidronaftalena). Karakteristik ini menunjukkan bahwa kedua senyawa adalah isomer satu dengan yang lain dan berasal dari β -amirin atau prekursor tipe oleanana yang sama. Tingginya intensitas puncak dasar pada m/z 169 menunjukkan adanya fragmen trimetilnaftalena. Senyawa triterpenoid yang diturunkan dari β -amirin ini adalah ciri khas tumbuhan Angiospermae (Sukh Dev, 1989; Otto et al., 2005).

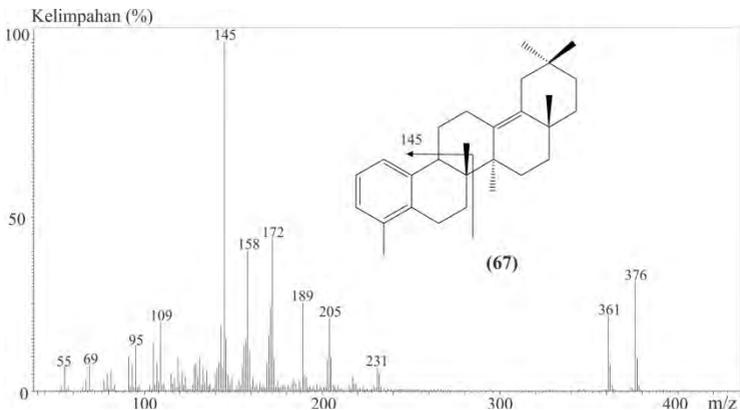
Triterpenoid pentasiklik diaromatik

Identifikasi senyawa berdasarkan m/z 145 (Gambar 4.42) diperoleh dua senyawa triterpenoid pentasiklik diaromatik.

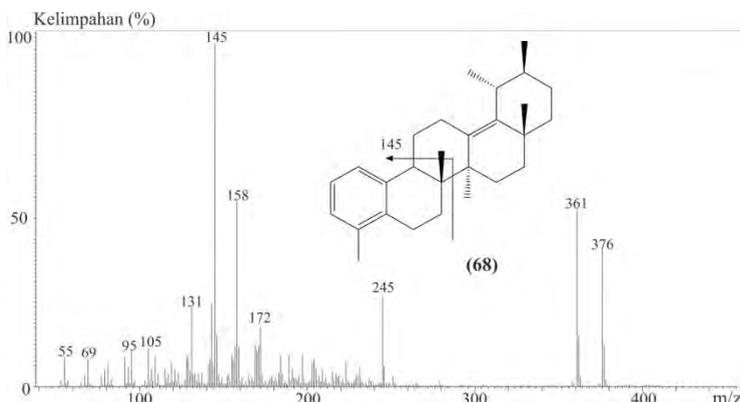


Gambar 4.42 Fragmentogram m/z 145 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.43 dan 4.44 berikut.



Gambar 4.43 Spektrum massa senyawa puncak (1)



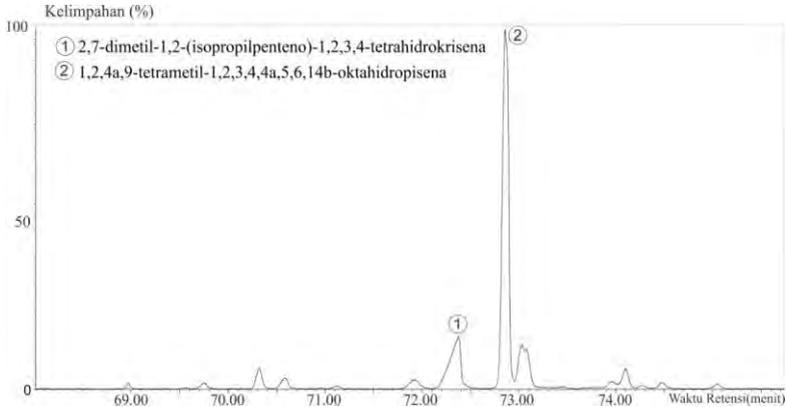
Gambar 4.44 Spektrum massa senyawa puncak (2)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.43 menunjukkan bahwa m/z 145 berlaku sebagai puncak dasar dan memiliki ion molekuler 376. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena ($C_{28}H_{40}$) (67). Ion. Nilai ion molekul (M^+) 376 menunjukkan adanya 9 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur kalamena yang mempunyai 5 buah cincin dengan 4 ikatan rangkap. spektrum massa pada Gambar 4.44 memiliki pola fragmentasi yang hampir sama dengan Gambar 4.43, namun terdapat perbedaan. Perbedaannya terdapat pada fragmen m/z 361 yang lebih tinggi pada Gambar 4.43 dibandingkan dengan Gambar 4.44. oleh karena hal tersebut dan perbedaan waktu retensi maka spektrum massa Gambar 4.43 dan 4.44 berturut-turut teridentifikasi sebagai dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena ($C_{28}H_{40}$) (67) dan dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena ($C_{28}H_{40}$) (68).

senyawa triterpen pentasiklik diaromatik dengan kerangka oleana dan ursan ini diturunkan dari α - and β -amyrin yang dihasilkan oleh tumbuhan Angiospermae (Otto et al., 2005). Oleh sebab itu, keberadaan senyawa triterpenpentasiklik diaromatik ini dapat digunakan sebagai indikator tumbuhan dikotiled, terutama Angiospermae pada pembentukan senyawa organik batubara.

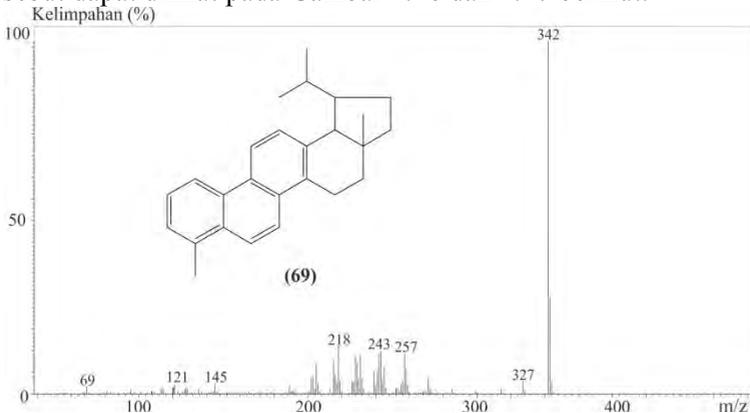
Triterpenoid pentasiklik triaromatik

Identifikasi senyawa berdasarkan m/z 257 (Gambar 4.45) diperoleh dua senyawa triterpenoid pentasiklik triaromatik.

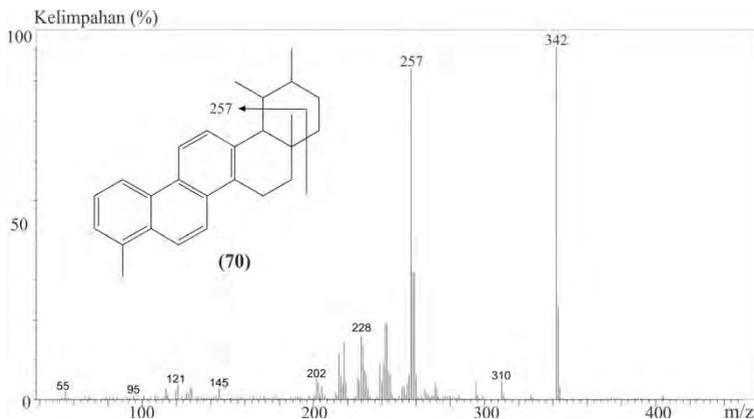


Gambar 4.45 Fragmentogram m/z 257 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.46 dan 4.47 berikut.



Gambar 4.46 Spektrum massa senyawa puncak (1)



Gambar 4.47 Spektrum massa senyawa puncak (2)

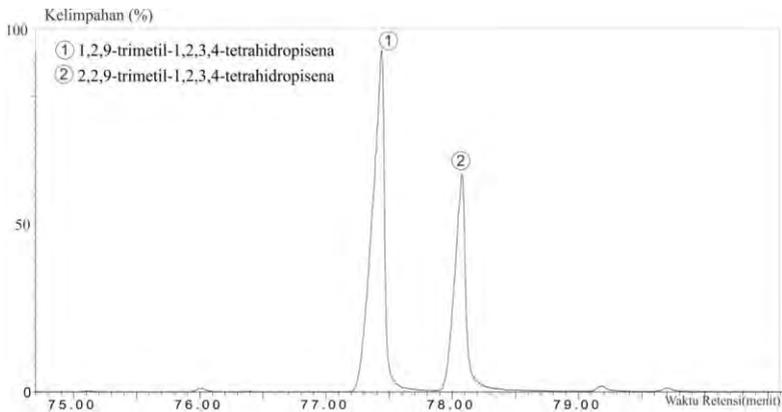
Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.46 menunjukkan bahwa m/z 342 berlaku sebagai puncak dasar sekaligus ion molekuler. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena ($C_{26}H_{30}$) (69). Nilai ion molekuler (M^+) 342 menunjukkan adanya 12 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur senyawa tersebut yang mempunyai 5 buah cincin dengan 7 ikatan rangkap. Spektrum massa pada Gambar 4.46 memiliki pola fragmentasi yang hampir sama dengan Gambar 4.47, namun terdapat perbedaan. Perbedaannya terdapat pada fragmen m/z 257 yang lebih tinggi pada Gambar 4.47 dibandingkan dengan Gambar 4.46. oleh karena hal tersebut dan perbedaan waktu retensi maka spektrum massa Gambar 4.47 teridentifikasi sebagai 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena ($C_{26}H_{30}$) (70).

Senyawa triterpena pentasiklik triaromatik ini diturunkan dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Loureiro and Cardoso, 1990) yang berasal dari β -amirin (Wang and Simoneit, 1991). Keberadaan triterpena pentasiklik triaromatik yang sangat dominan dalam sampel batubara ini, terutama triterpena

triaromatik dengan kerangka ursana ini, menunjukkan dominannya vegetasi tumbuhan Angiospermae pada masa Miosen. Dominasi senyawa triterpenoid pentasiklik triaromatik ini juga ditemukan dalam batubara dari cekungan Kutai di Kalimantan (Widodo et al., 2009).

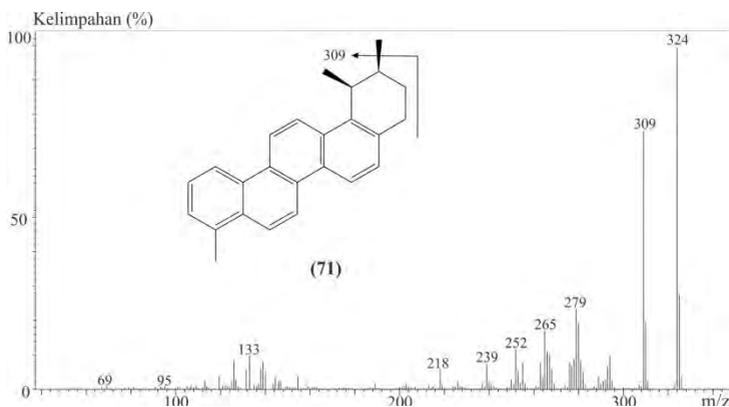
Triterpenoid pentasiklik tetraaromatik

Identifikasi senyawa berdasarkan m/z 324 (Gambar 4.48) diperoleh dua senyawa triterpenoid pentasiklik tetraaromatik.

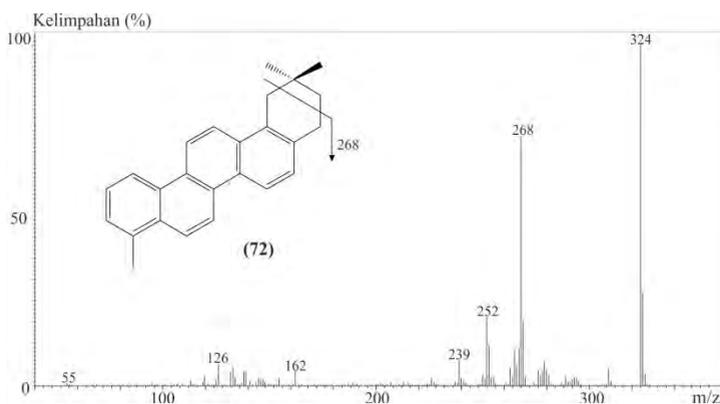


Gambar 4.48 Fragmentogram m/z 324 fraksi hidrokarbon aromatik batubara Muaraenim, Sumatera Selatan (Bukit Asam)

Eksplorasi lebih lanjut dari puncak pada fragmentogram tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.49 dan 4.50 berikut.



Gambar 4.48 Spektrum massa senyawa puncak (1)



Gambar 4.49 Spektrum massa senyawa puncak (2)

Analisa terhadap spektrum massa pada Gambar 4.48 menunjukkan bahwa m/z 324 berlaku sebagai puncak dasar sekaligus ion molekuler. Ion fragmen tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena (71). Nilai ion molekuler (M^+) 324 menunjukkan adanya 14 derajat ketidak jenuhan, hal ini sesuai dengan struktur senyawa tersebut yang mempunyai 5 buah cincin dengan 9 ikatan rangkap. Spektrum massa pada Gambar 4.49 memiliki pola fragmentasi

yang hampir sama dengan Gambar 4.48, namun terdapat perbedaan. Perbedaannya terdapat pada munculnya ion fragmen m/z 268 dan menurunnya intensitas ion fragmen m/z 309 pada Gambar 4.46. oleh karena hal tersebut dan perbedaan waktu retensi maka spektrum massa Gambar 4.46 teridentifikasi sebagai 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena (72).

Keberadaan senyawa ini mengindikasikan adanya masukan vegetasi tumbuhan Angiospermae pada pembentukan senyawa organik batubara (Stout, 1992). Senyawa yang juga diidentifikasi dalam deposit gambut di Indonesia ini, kemungkinan dihasilkan dari aromatisasi mikrobial senyawa triterpenoid, yang mengindikasikan bahwa dehidrogenasi senyawa triterpenoid dapat menghasilkan senyawa hidrokarbon polisiklik aromatic (Dehmer, 1988).

4.5 Aspek Geokimia

Berdasarkan hasil penelitian terhadap fraksi hidrokarbon alifatik ekstrak batubara Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan dapat disimpulkan bahwa senyawa biomarka yang terkandung didalamnya adalah *n*-alkana (C_{15} - C_{33}), alkana bercabang pristana (C_{19}) (4) dan fitana (C_{20}) (5), seskiterpenoid (kadinana (44), 4 α (H)-eudesmana (45), 4 β (H)-eudesmana (46), drimana (C_{15} bisiklik seskiterpana) (47)), triterpenoid (17 β (H)-22,29,30-trisnorhopana (48); neohop-13(18)-ena (49); hop-22(29)-ena (50); olean-18-ena (55), olean-12-ena (56); 17 β (H), 21 α (H)-norhopana (51); 17 α (H), 21 β (H)-homohopana (22S) (52); 17 α (H), 21 β (H)-homohopana (22R) (53) dan gamaserana (54)). Analisa terhadap fraksi aromatik dapat disimpulkan bahwa senyawa biomarka yang terkandung didalamnya adalah seri naftalena (naftalena (55) hingga tetrametil naftalena (57)), seskiterpenoid aromatik (kadalena (41), isokadalena (60), ionena (61), kalamena (62), 5,6,7,8-tetrahidrokadalena (63)), dan triterpenoid aromatik (de-A-triterpenoid aromatik (64); 8,14-triaromatik sekolupana (65); 8,14-triaromatik sekooleana (65); dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraena (67); dinorursa-1,3,5(10),13(18)-tetraena (68); 2,7-

dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena; 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropicena; 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena; 2,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena).

Senyawa biomarka yang ditemukan dalam semua fraksi memberikan berbagai informasi, diantaranya adalah bahan organik penyusunnya. Informasi yang telah didapatkan memberitahukan bahwa batubara batubara Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan memiliki senyawa penyusun yang didominasi oleh senyawa yang berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan. Pernyataan ini dibuktikan dengan adanya dominasi rantai *n*-alkana diatas C₂₀. Rantai *n*-alkana diatas C₂₀ diduga berasal dari lapisan kutikula yang berada pada lapisan terluar daun.

Tanaman tingkat tinggi darat juga berkontribusi dalam memberikan senyawa biomarka pristana (**4**) dan fitana (**5**) akibat dari klorofil yang ada pada daun yang jatuh. Daun yang jatuh akhirnya menjadi fosil yang terakumulasi dan bagian klorofil mengalami hidrolisis rantai samping sehingga menghasilkan fitol (**8**). Fitol (**8**) inilah yang jika teroksidasi akan menjadi pristana dan jika mengalami dehidrasi menjadi fitan. Proses pembentukannya batubara berada pada lingkungan pengendapan bersifat oksik(oksidatif). Pernyataan ini dibuktikan dengan rasio pristana/fitana yang memberikan nilai >1 (Didyk et al., 1978). Akibatnya senyawa pristana ditemukan lebih banyak, karena pembentukan pristana yang melalui proses oksidasi.

Senyawa β amirin(**22**) dalam proses pemendaman akan mengalami proses degradasi. Senyawa β amirin yang mengalami pemutusan cincin dan aromatisasi dapat menjadi senyawa turunan pisena dan seri naftalena. Selain β amirin, senyawa lainnya adalah polikadinana. Senyawa polikadinana saat proses pemendaman diduga mengalami depolimerisasi sehingga menghasilkan senyawa kadinana (**44**) dan turunannya yaitu kadalena(**41**) (van Aarsen et al.,1990). Senyawa kadinana dan kadalena khususnya resinnya berasal dari tanaman tingkat tinggi angiospermae famili *Depterocarpaceae* karena tanaman ini sangat melimpah di Asia tenggara termasuk pada cekungan kutai Kalimantan Timur dan

dapat dimungkinkan senyawa lain yaitu turunan pisenana (**38**), naftalena (**55**) maupun drimana yang diduga berasal dari tanaman tingkat tinggi angioptermae juga berasal dari tanaman famili tersebut (Widodo et al.,2009).

Bahan organik yang menjadi sumber senyawa biomarka selain dari tanaman tingkat tinggi daratan namun juga dari bakteri. Keberadaan peran bakteri dalam proses pembentukan batubara dibuktikan dengan adanya senyawa *n*-alkana rantai pendek (C₁₅-C₁₉) dan hopanoid. Senyawa hopanoid sendiri diduga berasal dari senyawa diplopterol (**50**) yang dalam bakteri diubah menjadi senyawa turunan hopanoid (Ries-Kautt and Albrecht,1989).

Informasi selanjutnya yang dapat diketahui adalah mengenai asal-usul penyusun batubara Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan, senyawa biomarka yang didapatkan juga memberikan informasi mengenai zaman pembentukannya. Pembentukan batubara ini diduga dimulai pada zaman Miosen. Pernyataan ini diperkuat dengan adanya senyawa kadinana sebagai senyawa khas dari zaman Crestasius hingga akhir Tersier(termasuk Miosen) karena sumber bahan organik senyawa kadinana sangat melimpah pada zaman Miosen di Cekungan Sumatera Selatan. Senyawa sebagai penanda zaman Miosen lainnya yaitu senyawa kadalena dan pisenana yang diduga berasal dari tanaman Dipterocarpaceae yang melimpah pada zaman miosen (Widodo et al.,2009).

Informasi terakhir yang didapatkan dari analisa senyawa batubara Muaraenim Cekungan Sumatera Selatan adalah kematangan. Berdasarkan analisa dari dominasi *n*-alkana karbon ganjil terhadap *n*-alkana karbon genap memberikan informasi bahwa batubara tersebut kematangannya rendah. Tingginya intensitas dari senyawa triterpenoid berikatan rangkap dan senyawa hopana berkonfigurasi $\beta\alpha$ juga menguatkan hipotesis bahwa tingkat kematangan batubara yang rendah dari batubara Formasi Muaraenim Cekungan Sumatera Selatan. Selain itu, ditemukannya senyawa biomarka aromatik turunan β -amirin

seperti triterpenoid aromatik yang merupakan prekursor dari senyawa naftalena menguatkan dugaan rendahnya tingkat kematangan batubara tersebut.

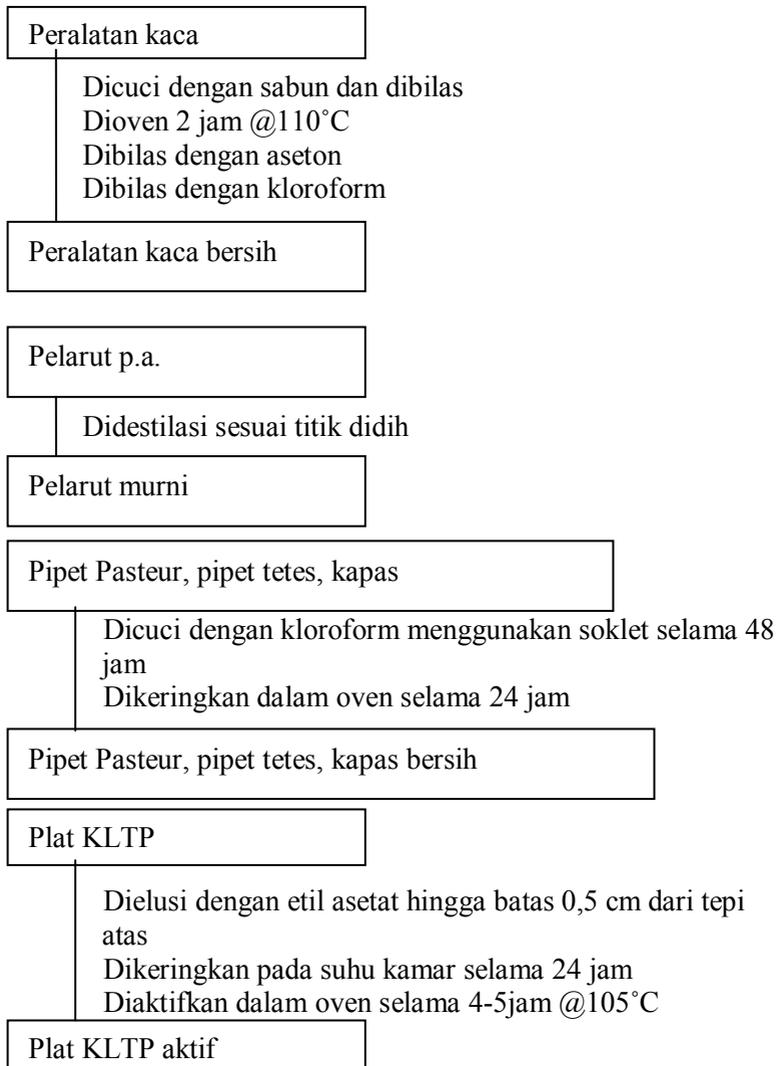
Batubara yang dimanfaatkan sebagai sumber CBM merupakan batubara dengan tingkat kematangan yang relatif rendah, yakni termasuk batubara lignit hingga sub-bituminus. Analisa biomarka batubara Formasi Muaraenim Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan tingkat kematangan yang rendah. Dari hipotesis tersebut, maka batubara Formasi Muaraenim Cekungan Sumatera Selatan memiliki potensi untuk dimanfaatkan sebagai batubara sumber CBM.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

Lampiran 1 Skema Penelitian

- Perlakuan Awal



- **Ekstraksi Batubara**

Batubara 100 mesh 10 g

Diekstraksi soklet 1x16 jam dengan pelarut diklorometana:metanol (97:3) 100 mL
Divaporasi dengan rotary evaporator
Dikeringkan dengan gas N₂
Ditimbang

Ekstrak organik total (EOT) pekat

- **Fraksinasi Ekstrak Organik Total**

Ekstrak organik total (EOT) 200mg

Dilartukan dengan
Ditotolkan pada plat KLTP
Dielusi dengan n-heksana
Dikerok sesuai tanda batas (sesuai dengan tanda batas senyawa pembanding, lupena untuk alifatik (Rf= 1.0-0.9) dan DBA untuk aromatik (Rf=0.9-0.1))

Fraksi alifatik

Fraksi aromatik

Fraksi alifatik

Disaring dengan corong tulip dengan eluen diklorometana
Dikeringkan dengan gas N₂
Ditimbang massanya

Fraksi alifatik pekat

Dilartukan dengan diklorometana 1mg:1mL
Dianalisa dengan KG-SM

Hasil

Fraksi aromatik

Disaring dengan corong tulip dengan eluen diklorometana
Didesulfurisasi dengan serbuk Cu
Dikeringkan dengan gas nitrogen

Fraksi aromatik pekat

Dilarutkan dengan diklorometana 1mg:1mL
Dianalisa dengan KG-SM

Hasil

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Hasil analisa biomarka batubara dari fraksi alifatik dan aromatik yang didapatkan memberikan informasi bahwa sumber masukan bahan organik batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan mikroorganisme (bakteri). Prekursor senyawa organik batubara tersebut didominasi oleh tanaman tingkat tinggi angiospermae famili *Dipterocarpaceae* yang mendominasi vegetasi pada zaman Miosen awal hingga akhir di Formasi Muaraenim.

Bahan organik penyusun batubara mengalami pengendapan dan akumulasi pada lingkungan pengendapan oksik serta batubara mempunyai kematangan yang relatif rendah. Hal tersebut ditandai dengan senyawa hopana yang memiliki konfigurasi $\beta\alpha$, tingginya intensitas senyawa hopana dan masih ditemukannya prekursor senyawa naftalena. Rendahnya kematangan dari batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan menunjukkan bahwa batubara tersebut memiliki potensi untuk dijadikan sebagai batubara sumber CBM.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian ini, senyawa biomarka yang ditemukan dapat dijadikan data pendukung untuk eksplorasi CBM pada batubara Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan. Akan tetapi, masih banyak aspek lain yang patut dipertimbangkan dalam eksplorasi tersebut seperti aspek geologi, fisika dan juga ekonomi. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut meliputi berbagai aspek tersebut, agar eksplorasi CBM di Formasi Muaraenim, Cekungan Sumatera Selatan dapat dilakukan dengan maksimal.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Alexander, R., Kagi, R.I., Volkman, J.K., Woodhouse, G.W., 1983. The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *Australia Petroleum Exploration Journal* 23, 53-63.
- Amijaya, H., 2005. Paleoenvironmental, paleoecological and thermal metamorphism implications on the organic petrography and organic geochemistry of Tertiary Tanjung Enim coal, South Sumatra Basin, Indonesia. PhD Thesis, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen, 170 .
- Amijaya, H. and 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.
- Anggayana, K., 1996. Mikroskopische und organisch-geochemische Untersuchungen an Kohlen aus Indonesien, ein Beitrag zur Genese und Fazies verschiedener Kohlenbecken. Dissertation, RWTH Aachen, Germany, 224.
- Appanah, S., Turnbull, J.M., 1998. A review of Dipterocarps taxonomy ecology and silviculture. Center for International Forestry Research. Bogor, Indonesia.
- van Aarsen, R.G.K., Chox, H.C., Hoogendoorn, P., dan De Leeuw, D.W., 1990. A cadinan biopolymer in Fossil and Extract Dammar Resins as a Source for Cadianes and Bicadianes in Crude Oils from South East Asia. *Geochimica et Chosmochimica Acta* 54,3021-3031

- Bakar N. A., Tay K. S., Omar N. Y. M. J., Abas, M. R. B., Simoneit B. R. T., 2011. The geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia. *Applied Geochemistry* 26:1433-1455.
- Bastow T.P., Alexander R., Sosrowidjojo I.B., Kagi R. I., 1998. Pentamethylnaphthalenes And Related-Compounds In Sedimentary Organic-Matter. *Organic geochemistry* 10, 585-595.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., Gratzner, R., 2005. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry* 36, 1498–1522.
- Belkin, H. E., Tewalt, S J., Hower, J C., Stucker, J.D., dan O'Keefe, J.M.K., 2009. Geochemistry and Petrology of selected coal samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia. *International Journal of Coal Geology* 77, 260-268.
- Bottari, F., Marsili, A., Morelli, I., Pacchiani, M., 1972. Aliphatic and triterpenoid hydrocarbons from ferns. *Phytochemistry* 11, 2519-2523.
- Boruah A., Kumar B., Rao P. H., Harinarayana T., 2013. Integrated Development Of Both Conventional And Unconventional Coal Fuels In India. *The International Journal Of Science & Technoledge* 5, 11-17.
- Boyd, J.D. and Peacock, S.G., 1986. Sedimentological Analysis of a Miocene Deltaic Systems: Airbenakat and Muaraenim Formations, Central Merangin block, South Sumatra. *Proceedings, IPA, 15th Annual Convention.*, 245-258.

- Burhan, R.Y.P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P. Dan Nissenbaum, A., 2002. Fossil bacterial ecosystem at methane seeps : Origin of Organic Matter from Be'eri sulfur deposit, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 , 4085–4101.
- Cebi, F.H., Korkmaz, S., 2013. Organic geochemistry and depositional environments of Eocene coals in northern Anatolia, Turkey. *Fuel* 113, 481-496.
- Dehmer, J., 1988. Petrographisch und organisch-geochemische Untersuchungen an rezenten Torfen und tertiären Braunkohlen-Ein Beitrag zur Fazies und Genese gebänderter Braunkohlen. Dissertation. RWTH Aachen, Germany 340.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Dong, J.-Z., Vorkink, W. P. & Lee, M. L., 1993. Origin of long chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141-2155.
- Durand, B., 2003. A history of Organic Geochemistry. *Oil and Gas Science and Technology* 58., 203-231.
- Duta, S., 2014. Higher plant biomarker signatures of Early Eocene sediments of North Eastern India. *Marine and Petroleum Geology* 57, 51-67.
- Ekweozor, C. M. and Telnaes, N., 1990. Oleanane parameter: verification by quantitative study of the biomarker

occurrence in sediments of the Niger Delta. *Organic Geochemistry* 16, 401–13.

Fabiańska, M. J., Cmiel, R. S., Kennan, M. S. 2013. Biomarkers And Aromatic Hydrocarbons In Bituminous Coals Of Upper Silecian Coal Basin : Example From 405 Coal Seam Of The Zaleskie Beds (Poland). *International Journal of Coal Geology* 107, 96-111.

Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in Microscopic Algae. *Phytochemistry* 9, 603-612.

Havelcova, M, Sykorova, I, Trejtnarova, H, dan Sulc,A., 2012. Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic: Geochemical and Petrographic Properties in relation to lithotype. *Fuel* 99, 129-142.

Hills, I. R., Smith G.W., & Whitehead E.V.1970. Hydrocarbons from fossil fuels and their relationship to living organism. *Journal of the Institute of Petroleum London* 56 ,27-137.

Hunt, J.M., 2002. Petroleum Geochemistry and Geology, second ed. W.H. Freeman and Company, New York.

Jiang,C., Alexander,R., Kagi,R.I., Murray,A,P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significane. *Organic Geochemistry* 31, 1545-1559

Killops S.D., Killops V.J., 1993. An Introduction to Organic Geochemistry. John Wiley and Sons Inc., New York.

Kristadi H. J., Dati D. W., 2006. Gas Metana Batubara : Energi Baru untuk Rakyat. Lemigas, Jakarta.

- Le Cluse, C., 2005. *The Coal Resource: a Comprehensive Overview of Coal*. World Coal Institute, London.
- Mallory, F. B., Gordon, J. T. and Conner, R. L., 1963. The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. *Journal of the American Chemical Society* 85, 1362–3.
- McCarthy, R.D., dan Duthie, A.H., 1962. A Rapid Quantitative Method for The Separation of Free FattyA from Other Lipids. *Journal Lipid Research* 3, 117-119.
- McNair, H. M. dan E. J. Bonelli., 1988. *Dasar Kromatografi Gas*. ITB Press, Bandung.
- Miranda, A. C. M. L., Loureiro, M. R. B., Cardoso, J. N., 1999. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in Candiota coal samples: novel series of bicyclic compounds. *Organic Geochemistry* 30, 1027-1038.
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K., Faganeli, J., 2004. Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry* 35, 1083–1093.
- Otto, A., Simoneit, B. R. T., Rember, W. C. 2005. Conifer And Angiosperm Biomarker In Clay Sediments And Fossil From The Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Organic Geochemistry* 36, 907-922.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M., 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry* 51, 709–29.

- Ourisson, G., Rohmer, M. and Poralla, K., 1987. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 41, 301–33.
- Prasad, M., 1993. Siwalik Middle Miocene woods from the Kalagarh area in the Himalayan foot hills and their bearing on palaeoclimate and phytogeography. *Review of Paleobotany and Palynology* 76, 49–82.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, New Jersey.
- Philp, R. P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra. Elsevier, New York.
- Radke, M., dan Rullkotter, J., 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.
- Rodriguez, N. D., Philp, R. P., 2012. Productivity and paleoclimatic controls on source rock character in the Aman Trough, north central Sumatra, Indonesia. *Organic Geochemistry* 45, 18–28.
- Rohmer, M., Bisseret, P., 1994. Hopanoid and other polyterpenoid biosynthesis in eubacteria. *American Chemical Society. Symposium Series* 562, 31-43.
- Rontani, J F, Nassiry, M Michotey, V, Guasco, S, dan Bonin, P. (2011). Formation of pristane from α -tocopherol under simulated anoxic sedimentary conditions: A

combination of biotic and abiotic degradative processes
Geochimica et cosmochimica acta 74, 252-263.

Schefuss, E., H. Kuhlmann, G. Mollenhauer, M. Prange, and J. Patzold, 2011. Forcing of wet phases in southeast Africa over the past 17,000 years. *Nature* 480, 509–512.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of Earth* 12, 229-237.

Shinn, J. H., 1996. Visualization of complex hydrocarbon reaction systems. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 41, 510–520.

Simoneit B.R.T. Simoneit, M.A. Mazurek, W.E. Reed .1983 .Characterization of organic matter in aerosols over rural sites: phytosterols. *Advances in Organic Geochemistry*, 355–361.

Simoneit B. R. T., 2004. Biomarkers molecular fossils as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255-1261.

Steinhauser, N.R. and van Delden J.M., 1973. A Geological study of the coal deposits in South Sumatra. Shell EP Report No. 45138.

Singh P. K., Singh M. P., Singh A. K., M. Arora., A. S. Naik.2013.The Prediction of the Liquefaction Behavior of the East Kalimantan Coals of Indonesia: An Appraisal through Petrography of Selected Coal Samples. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 35, 1728-1740.

- Stevens, S.H. and Hadiyanto.2004. Indonesia: coalbed methane indicators and Basin evaluation. SPE 88630. SPE Asia Pacific oil and gas conference, 18-20 October 2004, Perth, Australia.
- Stevens, S.H., Sani, K. and Hardjosuwiryo, S., 2001. Indonesia's 337 Tcf CBM Resource, a Low-cost alternative to Gas. LNG. *Oil and Gas Journal* , 40-45.
- Sugiyono, A., Boedoyo, S., Fitriana, I., Niode, N., Siregar, E., Paminto, A. K., Suarna, E., Yudiartono, Wahid, L.O.M.A., Wijaya, P.T., Suryani, Anindhita, Yudiartono, 2015. Outlook Energi Indonesia 2015. BPPT, Jakarta.
- Sosrowidjojo, I.B., 2006. Coalbed Methane Potential in The South Palembang Basin. Proceedings of the International Geosciences Conference and Exhibition, IPA, 33th Annual Convention. In CD publication, Jakarta. file # CH-05, 5p.
- Sosrowidjojo, I.B., 2013. Coal Geochemistry Of The Unconventional Muaraenim Coalbed Reservoir, South Sumatera Basin: A Case Study From The Rambutan Field. *Indonesian Mining Journal* 16, 71 – 81.
- Stout, S. A., 1992. Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary angiospermae Lignite. *Organic Geochemistry* 18, 51 – 66.
- Strachan, M. G., Alexander, R., Kagi, R. I., 1988. A comparison of selected biological marker compounds in some natural and synthetic liquid fuels. *Fuel* 68, 641-647.
- Suk D., 1989. Terpenoids In: Rowe, J. W. (Ed.). *Natural Products Of Woody Plants* 1, 691-807.

- Sukandarumidi, 1995. Batubara dan Gambut. Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Summons, R. E., 1987. Branched alkanes from ancient and modern sediments: isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring. *Organic Geochemistry 11*, 281–9.
- Ten Haven, H. L., Rohmer, M., Rullkötter, J. and Bissert, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta 53*, 3073–9.
- Tissot, P.B., dan Walte, H.D., 1984. Petroleum Formation and Occurance 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin.
- Venkatesan, M. I. (1989) Tetrahymanol: its widespread occurrence and geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta 53*, 3095–101.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., 1983. GC-MS characterisation of C₂₇ and C₂₈ triterpanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta 47*, 1033–1040.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. and Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta 44*, 415–29.
- Walther, John V., 2009. Essentials of Geochemistry second edition. Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, Massachusetts.

- Wang, T. G. and Simoneit, B. R. T., 1990. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China Biomarker assemblage and significance. *Fuel* 69, 12–20.
- Widodo S., Beethel A., Anggayans K., Puttmann W., 2009. Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. *Organic Geochemistry* 40, 206-218.
- Wood. G. H.; Kehn. T. M.; Carter. M. D.; Culbertson, W. C., 1983. Coal resource classification system of the U.S. Geological Survey. L'S. Geological Survey. U.S. Geological Survey Circular.
- Zhilin C., Guangjia Z., and Alexander, R., 1994. A biomarker study of immature crude oils from the Shengli oil field. *People's Republic of China: Chemical Geology* 113, 117–132.

BIODATA PENULIS



Taufan Farizqo Yuniar lahir di Banyuwangi tanggal 14 Juni 1994 anak terakhir dari 3 bersaudara. Riwayat pendidikan dimulai dari SDN 2 Rogojampi (2006), SMPN 1 Rogojampi (2009), SMAN 1 Rogojampi (2012) dan akhirnya tercatat sebagai mahasiswa Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dengan NRP 1412100014 melalui jalur SNMPTN Undangan. Mahasiswa yang hobi fotografi ini juga aktif di bidang organisasi. Diantaranya adalah sebagai staff Hubungan Luar dan Staff Ahli bidang Kominfo dan IKAHIMKI Himpunan Mahasiswa Kinia. Penulis juga pernah mengikuti kerja praktek di PT IPMOMI, Paiton, Probolinggo di bagian Safety and Enviromental. Saat ini penulis telah menyelesaikan tugas akhir di bidang Geokimia Organik di bawah bimbingan Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Dra. Yulfi Zetra, M.S. Penulis bisa dihubungi melalui e-mail farizqo14@gmail.com.