



**SKRIPSI-SK 184807**

# **ANALISA BIOMARKA MINYAK MENTAH BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**

**A. TAUFIQ HIDAYAT**  
**NRP. 0121154000094**

**Dosen Pembimbing I**  
**Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.**

**Dosen Pembimbing II**  
**Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

**DEPARTEMEN KIMIA**  
**FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2020**



**SCRIPT-SK 184807**

**ANALYSIS OF BLOCK CEPU CRUDE OIL  
BIOMARKER, WONOCOLO FORMATION, EAST  
JAVA**

**A. TAUFIQ HIDAYAT  
NRP. 0121154000094**

**Supervisor I  
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.**

**Supervisor II  
Dr. Yulfi Zetra, M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCE AND DATA ANALYTICS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

**ANALISA BIOMARKA MINYAK MENTAH BLOK CEPU,  
FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**

**SKRIPSI**

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh Gelar  
Sarjana Sains pada Program Studi S-1  
Departemen Kimia  
Fakultas Sains dan Analitika Data  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh:

**A. TAUFIQ HIDAYAT**  
NRP. 012115 40000 094

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

LEMBAR PENGESAHAN

ANALISA BIOMARKA MINYAK MENTAH BLOK CEPU,  
FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR

SKRIPSI

Disusun Oleh

**A. TAUFIQ HIDAYAT**

NRP. 012115 40000 094

Surabaya, 15 Januari 2020

Menyetujui,

Dosen Pembimbing



Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

NIP. 19590215 198701 1 001



Dr. Yulfi Zetra, M.S.

NIP. 19600727 198701 2 001

Mengetahui,

Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, M.Si

NIP. 19740428 199802 1 001

*Karya ini ku persembahkan kepada  
Ibu, Ayah, adik dan kakak tercinta  
Teman-teman Warnet yang saling mendukung  
Teman-teman Geochemie Squad yang saling membantu  
Teman-teman GOLDSCHMIDT yang saling memberikan semangat*

## **ANALISA BIOMARKA MINYAK MENTAH BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**

**Nama** : A. Taufiq Hidayat  
**NRP** : 0121154000094  
**Departemen** : Kimia  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. /  
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

### **ABSTRAK**

Penelitian tentang aspek geokimia organik sumur tua minyak mentah kurang produktif, yang berlokasi di Blok Cepu, Formasi Wonocolo, Jawa Timur telah dilakukan. Aspek geokimia organik dilakukan melalui analisa biomarka yang terdapat dalam ekstrak organik total minyak, meliputi fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik. Identifikasi struktur biomarka dilakukan dengan metoda gabungan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa. Keberadaan biomarka *n*-alkana dengan nilai CPI 1,16 dan nilai LHCPi 1,18 serta tingginya kelimpahan isokadalenadi dibanding kadalenadi menunjukkan sampel sudah matang. Pristana (Pr) dan fitana (Ph) dengan rasio Pr/Ph sebesar 4,44 dan  $Ts/(Ts+Tm) = 0,56$  mengindikasikan lingkungan pengendapan yang bersifat oksidatif. Rasio *n*-alkana rantai panjang terhadap rantai pendek 1,13 dengan distribusi bimodal menunjukkan indikator sumber senyawa organik minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial, bakteri dan alga. Kelimpahan 1-MP yang lebih tinggi dibanding 9-MP mengindikasikan lingkungan terestrial lebih dominan daripada lingkungan marin. Adanya senyawa hopanoid menunjukkan sumber senyawa organik berasal dari mikroorganisme. Hal ini menunjukkan keberagaman asal usul senyawa organik minyak Cepu yang sangat unik dan variatif.

***Kata kunci: minyak mentah Blok Cepu, alifatik, aromatik, geokimia organik, biomarka, KG-SM.***

**ANALYSIS OF CEPU BLOCK CRUDE OIL  
BIOMARKER, WONOCOLO FORMATION, EAST  
JAVA**

**Name** : A. Taufiq Hidayat  
**Identity Number** : 0121154000094  
**Department** : Chemistry  
**Supervisor** : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. /  
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

**ABSTRACT**

Research on aspects of organic geochemistry for an unproductive old crude oil well, located in Cepu Block, Wonocolo Formation, East Java has been carried out. Organic geochemical aspects was done through the analysis of biomarker contained in the total organic extracts of oil, including aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions. Identification of the biomarker structure was done by a combination method of Gas Chromatography-Mass Spectroscopy. Ripe samples were shown in the presence of *n*-alkane biomarkers with CPI value at 1.16 and an LHCPI value at 1.18 and greater abundance of isocadalene than cadalene. Pristane (Pr) and phytane (Ph) with a Pr/Ph ratio at 4.44 and  $Ts/(Ts+Tm) = 0.56$  showed an oxidative depositional environment. The ratio of *n*-alkane long chains to 1.13 short chains with bimodal distribution showed a higher indicator source of organic oil compound derived from plants, bacteria, and algae. An abundance of 1-MP higher than 9-MP indicated that the terrestrial environment was more dominant than the marine environment. The presence of hopanoid compounds indicates the source of organic compounds came from microorganisms. It showed that the diversity of Cepu oil organic compounds that were very unique and variation.

***Keyword: Block Cepu crude oil, aliphatic, aromatic, organic geochemistry, biomarker, GC-MS.***

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillah rabbil 'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul **“ANALISA BIOMARKA MINYAK MENTAH BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR“** dapat diselesaikan dengan baik. Skripsi ini dibuat sebagai syarat untuk mendapatkan gelar Sarjana di Departemen Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Dalam penyusunan dan penyelesaian skripsi ini, penulis menghadapi banyak kendala. Akan tetapi, penulis mendapatkan banyak dukungan dan bantuan dari banyak pihak yang membantu secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih dengan segala ketulusan dan kerendahan hati kepada:

1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Dr. Yulfi Zetra, M.S selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
2. Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik
3. Dr. Yatim Lailun Ni'mah, S.Si., M.Si. selaku dosen wali yang telah memberikan dukungan dan bimbingan selama penulis menjadi mahasiswa departemen Kimia ITS.
4. Bapak-bapak dan ibu-ibu dosen di Laboratorium Geokimia Molekuler yang telah memberikan pengetahuan selama penyusunan
5. Ayah dan Ibu tercinta yang selalu memberi dukungan dan doa
6. Teman-teman anggota Laboratorium Geokimia molekuler dan teman-teman Goldschmidt Kimia angkatan 2015



7. Semua pihak yang membantu dalam penyelesaian skripsi ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan. Semoga naskah tugas akhir ini dapat membantu penulis dan pembaca.

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan masalah.....	3
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Tinjauan Geologi blok Cepu.....	5
2.2 Minyak Bumi dan Pembentukannya.....	7
2.3 Biomarka Hidrokarbon Alifatik.....	8
2.3.2 Biomarka Alkana Bercabang.....	8
2.3.1 Biomarka <i>n</i> -Alkana.....	10
2.3.3 Biomarka Triterpen Pentasiklik.....	10
2.4 Biomarka Hidrokarbon Aromatik.....	13
2.4.1 Derivat Naftalena.....	14
2.4.2 Derivat Fenantrena.....	17
2.4.3 Triterpenoid Pentasiklik Aromatik.....	19
2.5 Analisa Biomarka.....	20
2.5.1 Ekstraksi.....	20
2.5.2 Kromatografi Kolom.....	21
2.5.3 Kromatografi Gas – Spektrometer Massa (KG-SM).....	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	27
3.1 Alat dan Bahan Penelitian.....	27
3.1.1 Alat.....	27
3.1.2 Bahan.....	27
3.2 Prosedur Kerja.....	27
3.2.1 Ekstraksi Minyak Cepu.....	27
3.2.2 Fraksinasi Minyak Cepu.....	28

3.2.3 Analisa dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).....	28
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>31</b>
4.1 Ekstraksi .....	31
4.2 Fraksinasi.....	31
4.3 Desulfurisasi .....	32
4.4 Identifikasi Biomarka Hidrokarbon Alifatik .....	32
4.4.1 Biomarka <i>n</i> -Alkana.....	33
4.4.2 Biomarka Isoprenoid Asiklik .....	36
4.4.3 Biomarka Seskuiterpana Bisiklik .....	37
4.4.4 Biomarka Triterpana Pentasiklik.....	38
4.5 Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik ..	41
4.5.1 Derivat Naftalena .....	42
4.5.2 Derivat Fenantrena.....	45
4.5.3 Aromatik Heterosiklik.....	48
4.5.4 Turunan Bifenil.....	51
4.5.5 Derivat Krisena .....	53
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>55</b>
5.1 Kesimpulan .....	55
5.2 Saran .....	55
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>57</b>
<b>LAMPIRAN 1 .....</b>	<b>73</b>
<b>LAMPIRAN 2.....</b>	<b>74</b>
<b>LAMPIRAN 3.....</b>	<b>76</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Statigrafi Zona Rembang (Pringgoprawiro, 1983).	6
<b>Gambar 2.2</b>	Proses pembentukan senyawa pristana dan fitana dari fitol.....	9
<b>Gambar 2.3</b>	Proses pembentukan senyawa hopana dari bakteriohopanotetrol.....	12
<b>Gambar 2.4</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada naftalena. ....	15
<b>Gambar 2.5</b>	Pembentukan beberapa senyawa derivat naftalena dari prekursor $\beta$ -amyrin (Strachan dkk., 1988)....	16
<b>Gambar 2.6</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada fenantrena. ....	19
<b>Gambar 2.7</b>	Proses pemisahan dengan kromatografi kolom (Harvey, 2000) .....	21
<b>Gambar 2.8</b>	Proses pemisahan sampel pada kromatografi gas (Peters dkk., 2005).....	22
<b>Gambar 2.9</b>	Komponen KG-SM (Peters dkk., 2005) .....	23
<b>Gambar 2.10</b>	Spektrum massa Pristana .....	24
<b>Gambar 4.1</b>	TIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak cepu.....	32
<b>Gambar 4.2</b>	TIC fraksi hidrokarbon aromatik minyak cepu .....	42
<b>Gambar 4.3</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada flourena .....	49
<b>Gambar 4.4</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada dibenzotiofena .....	49
<b>Gambar 4.5</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada dibenzofuran.....	50
<b>Gambar 4.6</b>	Penomoran dan posisi gugus metil pada bifenil...	51
<b>Gambar 4.7</b>	Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada krisena. ....	53

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Hasil Interpretasi Senyawa <i>n</i> -Alkana dan Isoprenoid.....	35
Tabel 4.2 Parameter Molekuler Minyak .....	36
Tabel 4.3 Kelimpahan senyawa fragmentogram triterpen pentasiklik .....	40



# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Produksi minyak bumi di Indonesia selama 10 tahun terakhir menunjukkan kecenderungan menurun, dari 346 juta barel (949 ribu bph) pada tahun 2009 menjadi sekitar 283 juta barel (778 ribu bph) di tahun 2018 (745.097 bph produksi rata-rata tahunan pada 31 Desember 2019 (sumber data KESDM, 2019). Penurunan produksi tersebut salah satunya disebabkan oleh sumur-sumur produksi utama minyak bumi yang umumnya sudah tua, sementara produksi sumur baru relatif masih terbatas. Indonesia mengimpor minyak bumi terutama dari Timur Tengah untuk memenuhi kebutuhan kilang sehingga ketergantungan terhadap impor mencapai sekitar 35% (Siswanto dkk., 2019).

Salah satu sumur minyak yang sudah tua yaitu sumur yang berada di Blok Cepu yang termasuk dalam zona Rembang. Zona Rembang tersusun atas sepuluh formasi yaitu formasi Ngimbang, Kujung, Prupuh, Tuban, Ngrayong, Bulu, Wonocolo, Ledok, Mundu, dan Lidah (Sharaf dkk., 2005; Surjono dan Gunawan, 2018). Area eksplorasi Blok Cepu dibagi menjadi lima lapangan minyak yaitu lapangan minyak Kawengan, Ledok, Nglobo, Semanggi, Wonocolo dan satu lapangan gas yaitu Balun (Soeparyono dan Lennox, 1990). Sumur minyak Blok Cepu terdapat pada formasi Wonocolo yang merupakan tipe formasi terkenal sebelumnya dikarenakan perannya cukup besar dalam menyumbang produksi minyak di daerah Cekungan Jawa Timur bagian utara sejak tahun 1940an (Sari dkk., 2018). Namun saat ini, banyak sumur minyak tua di daerah Cepu terutama ladang Wonocolo telah ditinggalkan karena dianggap sudah tidak berpotensi (Sharaf dkk., 2005; Sari dkk., 2018). Ladang Wonocolo terdiri dari 2 Desa yaitu Wonocolo dan Dandangilo. Walaupun dianggap sudah tidak potensial, masyarakat di desa Wonocolo mengambil alih sumur tua yang telah ditinggalkan tersebut dengan menambangnya secara tradisional (Sharaf dkk., 2005).

Kebanyakan dari masyarakat Wonocolo bahkan telah mengubah mata pencaharian mereka dari bertani menjadi penambang minyak tradisional (Sharaf dkk., 2005; Sari dkk., 2018).

Sumur minyak yang ada di Ladang Wonocolo, Blok Cepu hingga saat ini masih ditambang oleh warga sekitar, sehingga perlu dilakukan penelitian mengenai aspek geokimia organik terhadap sumur yang ada di daerah tersebut. Aspek geokimia organik melalui analisa biomarka hidrokarbon alifatik, aromatik, dan senyawa organik polar, dapat memberikan informasi terkait lingkungan pengendapan, sumber asal usul senyawa organik dan kematangan minyak (Peters dkk., 2005). Distribusi dan kelimpahan biomarka hidrokarbon aromatik dan alifatik lazim digunakan untuk mengidentifikasi sumber bahan organik, lingkungan pengendapan, dan kematangan termal batuan sumber atau minyak bumi (Asif dan Fazeelat, 2012; Paul dkk., 2015; Hakimi, dkk., 2016).

Kelompok senyawa aromatik heterosiklik seperti dibenzotiofena, dibenzofuran dan fluorena telah diaplikasikan sebagai indikator kematangan dan indikator lingkungan terestrial dan marin pada penelitian sebelumnya (Petersen dan Hickey, 1987; Chakhmakhchev dkk., 1997; Li dkk., 2013). Sedangkan pada hidrokarbon alifatik, adanya indeks karbon ganjil terhadap karbon genap atau nilai CPI (*Carbon Preference Index*) pada rentang nilai tertentu memberikan informasi mengenai tingkat kematangan sampel (Peters dan Moldowan, 1993). Biomarka alifatik melalui rasio pristana/fitana (Pr/Ph) digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan (Peters dkk., 2005). Indikator lingkungan pengendapan pada fraksi aromatik salah satunya yaitu ditemukannya biomarka naftalena dan derivatnya (Killops dan Killops, 2005; Armstroff dkk., 2006). Pada penelitian sebelumnya, senyawa kelompok alkilnaftalena, seperti 1,6-dimetilnaftalena (1,6-DMN), 1,2,5-trimetilnaftalena (1,2,5-TMN), 1,7-dimetilnaftalena (1,7-DMN), dan kadalena digunakan sebagai indikator sumber bahan organik untuk tumbuhan terestrial (Radke



dkk, 1994; van Aarssen, dkk, 2000; Marynowski dkk, 2007; Asif dan Fazeelat, 2012; Zetra dkk., 2016). Keberadaan senyawa isoheksil alkil naftalena juga dapat digunakan sebagai penanda sumber bahan organik untuk tumbuhan tingkat tinggi (Ellis dkk., 1996).

Karakteristik geokimia minyak mentah Blok Cepu terutama mengenai sumber bahan organik hingga saat ini belum diteliti secara menyeluruh, sehingga pada penelitian ini dilakukan analisa biomarka terhadap minyak mentah tersebut melalui fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik. Analisa yang dilakukan terhadap sampel minyak mentah Blok Cepu diharapkan dapat memberi informasi mengenai sumber organik, kematangan dan lingkungan pengendapan minyak.

## **1.2 Rumusan masalah**

Sejauh ini belum ada laporan tentang analisa biomarka pada minyak mentah Blok Cepu secara menyeluruh, sehingga pada penelitian ini dilakukan analisa biomarka terhadap fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik minyak mentah Blok Cepu formasi Wonocolo (kode sumur D90) untuk dapat menjelaskan tentang lingkungan pengendapan, sumber asal usul bahan organik minyak dan kematangan termal dari minyak mentah tersebut. Informasi yang diperoleh ini dapat memberikan kontribusi terhadap karakteristik minyak mentah yang berada pada Blok Cepu, formasi Wonocolo.

## **1.3 Tujuan**

Analisa biomarka minyak mentah Blok Cepu, formasi Wonocolo (kode sumur D90), untuk mengetahui biomarka yang terdapat dalam fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik sehingga dapat menjelaskan hubungan antara keberadaan biomarka tersebut dengan lingkungan pengendapan, kematangan termal, dan asal sumber organik minyak.

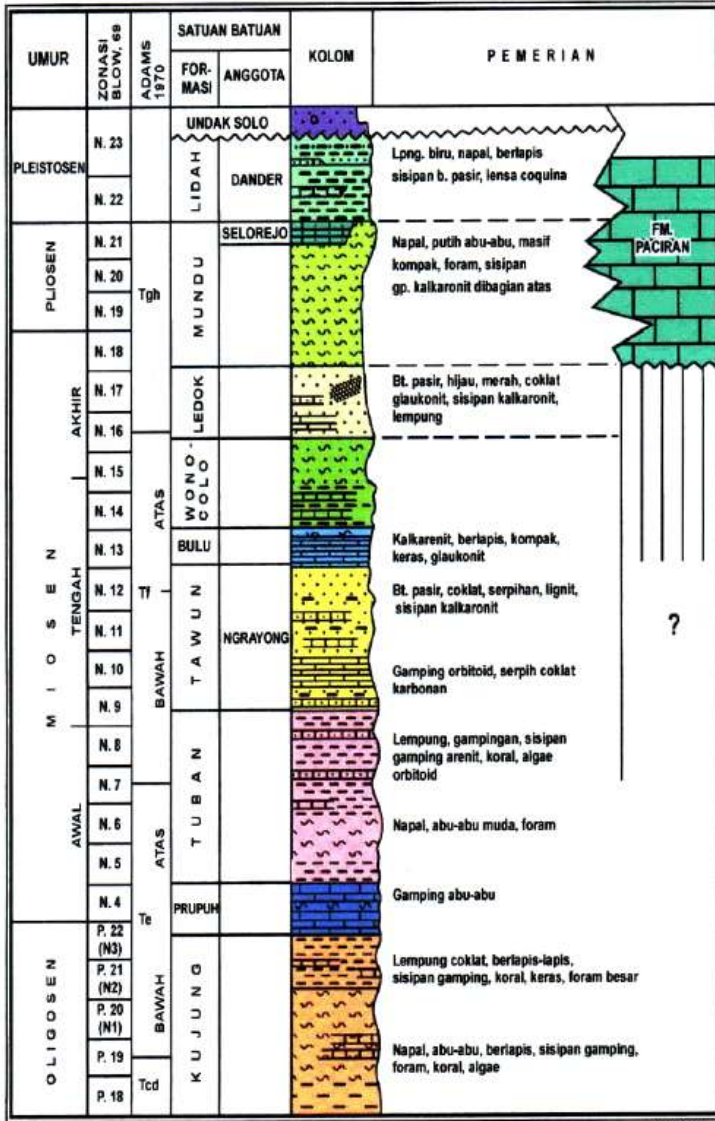
#### **1.4 Manfaat**

Memberikan data mengenai kematangan termal, lingkungan pengendapan dan sumber asal usul senyawa organik minyak, sumur tua Blok Cepu, Formasi Wonocolo, Jawa Timur.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Tinjauan Geologi blok Cepu

Blok Cepu terletak di perbatasan Jawa Timur dan Jawa Tengah yang meliputi tiga wilayah yaitu Kabupaten Bojonegoro - Jawa Timur, Kabupaten Blora - Jawa Tengah, dan Kabupaten Tuban - Jawa Timur. Secara umum daerah Cepu dan sekitarnya terletak di Zona Rembang, Cekungan Jawa Timur Utara (Bemmelen, 1949). Stratigrafi di daerah ini termasuk ke dalam stratigrafi mandala Rembang (Harsono, 1983) seperti ditunjukkan pada **Gambar 2.1**. Zona Rembang terdiri atas 12 Formasi, secara berurutan dari tua ke muda yaitu Formasi Kujung, Prupuh, Tuban, Tawun, Ngrayong, Bulu, Wonocolo, Ledok, Mundu, Selorejo, Lidah, dan Paciran (Pringgoprawiro, 1983). Secara fisiografi Zona Rembang merupakan bagian dari cekungan sedimentasi Jawa Timur bagian utara (*East Java Geosyncline*) (Sutarso dan Suyitno, 1976). Zona ini merupakan suatu Zona tektonik yang terbentang diantara Zona Paparan Laut Jawa di utara dan Zona Depresim Randu Blatung di selatan. Zona Rembang terbentuk pada kala Zaman Pleistosen, dengan arah timur–barat dan diikuti dari sebelah timur Semarang menerus sampai Pulau Madura. Zona Rembang dapat digolongkan ke dalam cekungan belakang busur (*retro arc back arc*) yang terisi oleh sedimen-sedimen berumur Kenozoikum yang tebal dan menerus mulai dari Eosen hingga Pleistosen, menurut sistem tektonik. Endapan berumur Eosen dapat diketahui dari data sumur bor (Pringgoprawiro, 1983). Zona Rembang direpresentasikan oleh perbukitan yang didominasi oleh antiklin dan membentuk struktur jebakan atau perangkap hidrokarbon (Sharaf dkk., 2005). Struktur ini terbentuk akibat aktivitas tektonik dan perubahan konfigurasi kemiringan lapisan batuan selama periode zaman Oligosen Akhir hingga Miosen Awal (Surjono dan Gunawan, 2018). Hidrokarbon bermigrasi dan terperangkap hingga terakumulasi di dasar antiklin selama periode Pliosen-Pleistosen.



Gambar 2.1 Statigrafi Zona Rembang (Pringgoprawiro, 1983)

## 2.2 Minyak Bumi dan Pembentukannya

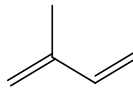
Minyak bumi (*crude oil*) merupakan campuran kompleks dari beberapa molekul dan mengandung sejumlah bahan kimia yang bervariasi yang keluar dari sumur eksplorasi (perut bumi) dan belum mendapatkan proses lebih lanjut. Hidrokarbon jenuh, olefin dan aromatik merupakan 97% komposisi penyusun dari minyak bumi (Turner dan Renegar, 2017). Pada awal abad ke 20, minyak bumi dianggap sebagai salah satu substansi penting dalam perkembangan kimia organik dikarenakan sebagai sarana dalam menerapkan prinsip-prinsip kimia organik untuk geologi minyak bumi termasuk asal usulnya, migrasi, akumulasi dan tujuannya dalam meningkatkan eksplorasi minyak bumi (Hunt dkk., 2002). Kombinasi taktis dari kimia minyak bumi dan geologi ini kemudian dikenal sebagai geokimia minyak bumi.

Pembentukan minyak bumi berasal dari batuan induk (*source rock*) yang secara geologi memungkinkan terjadinya pembentukan minyak bumi. Batuan induk tersebut kemudian menghasilkan hidrokarbon dan mengalami migrasi menuju ke batuan reservoir (*reservoir rock*), yang umumnya berupa batuan pasir atau batuan kapur yang berpori dan mampu menampung hidrokarbon tersebut. Tahap akhir pembentukan minyak bumi ditandai adanya pembentukan cekungan geologis akibat struktur geologi kulit bumi yang tidak teratur bentuknya yang bergerak karena pergerakan bumi, contohnya gempa bumi dan erupsi gunung berapi. Pergerakan tersebut menciptakan ruangan bawah tanah yang menjadi cekungan hidrokarbon. Pada prosesnya, cekungan tersebut memiliki selaput rapat, maka hidrokarbon akan terperangkap dan tidak bisa bergerak. Temperatur dan tekanan bawah tanah yang semakin tinggi akan membentuk hidrokarbon yang matang, dimana hidrokarbon jarang terbentuk pada temperatur <65 °C dan akan terurai pada temperatur diatas 260 °C (Samperuru, 2003).

## 2.3 Biomarka Hidrokarbon Alifatik

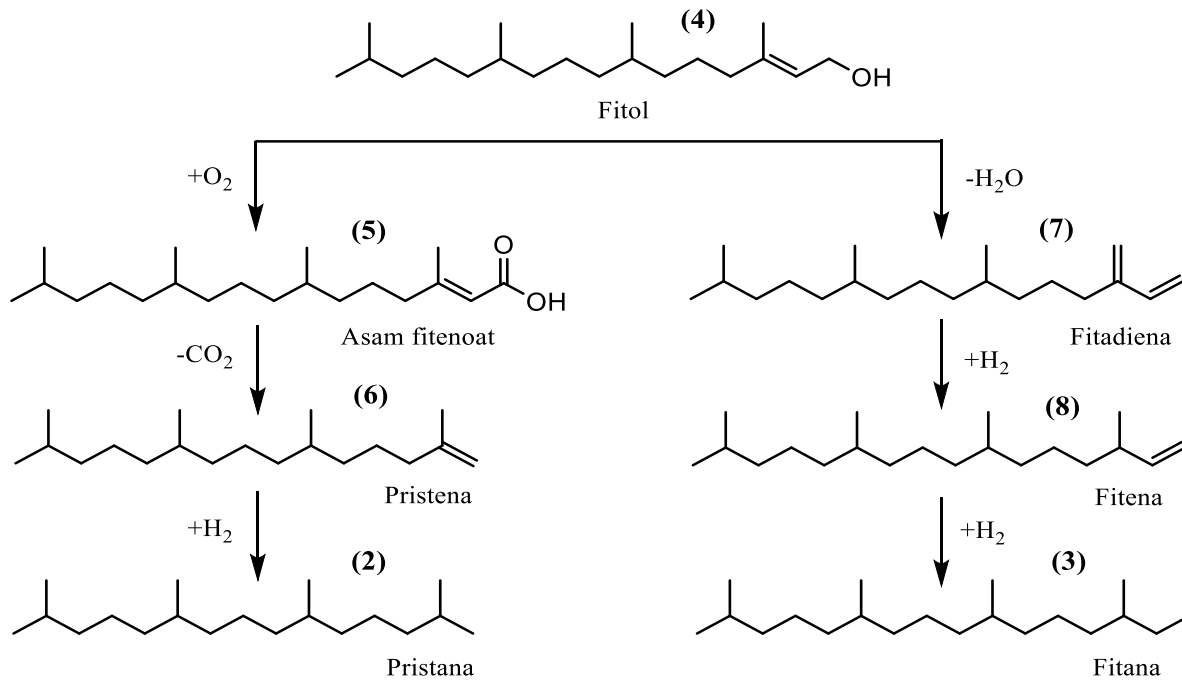
### 2.3.2 Biomarka Alkana Bercabang

Keberadaan biomarka alkana bercabang, seperti isoprenoid (1), dalam sampel geologi dapat dideteksi dengan mudah menggunakan kromatografi gas sehingga kelompok senyawa ini secara luas digunakan dalam studi dengan berbagai tujuan seperti untuk karakteristik dan studi korelasi dan untuk mendapatkan informasi mengenai lingkungan pengendapan (Diasty dkk., 2014).



(1)

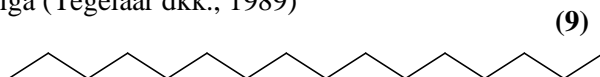
Senyawa pristana (2) dan fitana (3) berasal dari senyawa fitol (4), termasuk dalam kelompok senyawa isoprenoid (1) dan merupakan biomarka yang dapat digunakan sebagai indikator kondisi lingkungan pengendapan. Senyawa fitol (4) merupakan rantai samping dari klorofil yang terdapat pada organisme fototropik. Senyawa fitol (4) ini akan mengalami reaksi yang berbeda dengan lingkungan yang berbeda. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik akan mengakibatkan senyawa fitol (4) cenderung mengalami oksidasi membentuk asam fitenoat (5). Reaksi dekarboksilasi selanjutnya akan membentuk senyawa pristena (6) dan diakhiri dengan hidrogenasi menghasilkan senyawa pristana (2). Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat anoksik, akan menyebabkan senyawa fitol (4) membentuk senyawa fitadiena (7) kemudian terjadi reaksi hidrogenasi membentuk senyawa fitena (8). Senyawa fitana (3) kemudian terbentuk melalui reaksi hidrogenasi dari senyawa fitena (8), **Gambar 2.2** menjelaskan mekanisme reaksi fitol menjadi pristana dan fitana.



**Gambar 2.2** Proses pembentukkan senyawa pristana dan fitana dari fitol

### 2.3.1 Biomarka *n*-Alkana

Biomarka *n*-alkana, seperti heksadekana (9), merupakan hidrokarbon yang paling melimpah pada semua nonbiodegradasi minyak dan bitumen matang. Sebagian besar *n*-alkana pada bitumen *Fanerozoikum* berasal dari komponen membran seperti fosfolipid dan sphingolipids yang diproduksi oleh bakteri dan ganggang, biopolimer polymethylenic seperti biosintesis alga dari mikroalga (Tegelaar dkk., 1989)



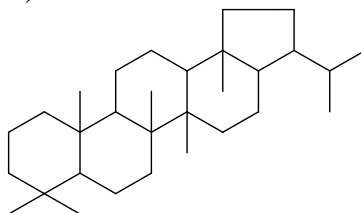
Peranan biomarka alkana telah banyak digunakan pada pengkajian bahan organik, seperti yang telah dilakukan oleh Hakimi (2016) dalam menganalisa bahan organik Laut Merah, Yaman. Persebaran unimodal biomarka *n*-alkana rantai pendek ( $n\text{-C}_{16} - n\text{-C}_{23}$ ) dan biomarka *n*-alkana rantai panjang ( $>n\text{-C}_{23}$ ), dapat memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan dan asal mula bahan organik suatu minyak. Peranan biomarka *n*-alkana telah banyak dilakukan dalam menyelesaikan karakteristik bahan organik. Seperti dengan dilihatnya konsentrasi yang tinggi pada  $n\text{-C}_{15}$ ,  $n\text{-C}_{17}$  dan  $n\text{-C}_{19}$  pada batuan yang berumur Palezoic Akhir yang menunjukkan bahwa berasal dari fitoplankton laut (Blokker, dkk., 2011).

### 2.3.3 Biomarka Triterpen Pentasiklik

Triterpen pentasiklik merupakan kelompok biomarka yang digunakan secara luas dalam studi geokimia organik terutama homohopana (10) yang merupakan triterpen pentasiklik dengan kerangka dasar hopan. Hopanoid umumnya berasal dari bakteri, disisi lain kelompok senyawa ini ditemukan juga pada lumut, jamur, alga dan berbagai macam tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985). Asal-usul sebagian besar senyawa hopan adalah bakteriohopanotetrol (11) yang mempunyai  $C_{35}$ . Hidrokarbon hopana umumnya ditemukan dalam sedimen  $C_{27} - C_{30}$  dan biasanya dominan pada isomer-isomer  $C_{30}$ . Bakteriohopanotetrol (11) disintesis oleh organisme prokariotik sebagai penstabil



membran. Senyawa ini terdapat secara melimpah dalam bakteri aerobik seperti metanotrop, heterotrop, dan sianobakteri (Damsté dkk., 2004). Keberadaan senyawa hopana (**12**) memberi indikasi bahwa bahan organik berasal dari aktivitas bakteri (Philp, 1985; Comet dkk., 1989; Zetra dan Burhan, 2006; Huang dkk., 2007; Soares dkk., 2013).

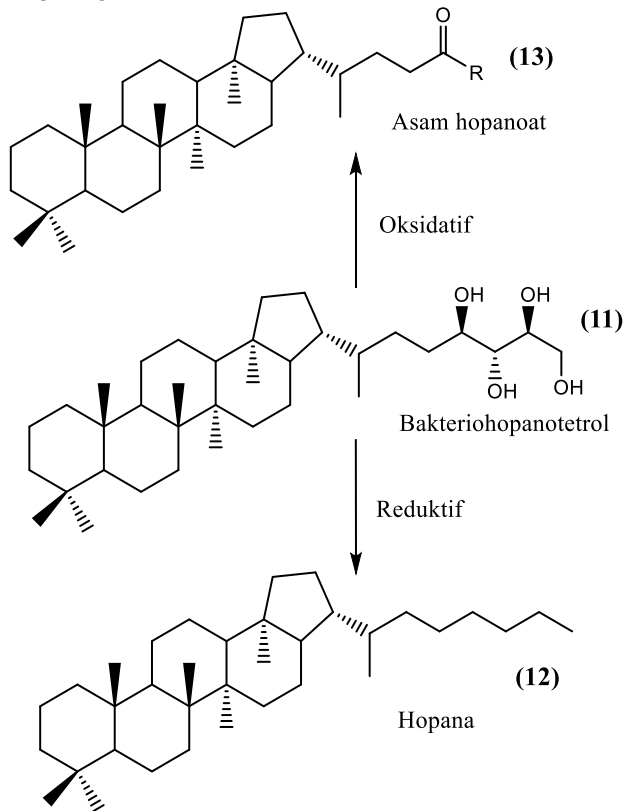


(10)

Selama sedimentasi bakteriohopanotetrol (**11**) mengalami degradasi geokimia dan perubahan stereokimia ke arah bentuk isomer yang lebih stabil. Pada kondisi anaerob bakteriohopanotetrol (**11**) akan mengalami oksidasi membentuk asam hopanoat (**13**) dan pada kondisi aerob mengalami reduksi membentuk hopana (**12**), seperti yang digambarkan pada **Gambar 2.3**. Oleh sebab itu, adanya senyawa hopana dapat memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan suatu sedimen.

Kerangka hopanoid dengan stereokimia  $17\beta(H), 21\beta(H)$  homohopana (**14**) merupakan isomer yang kurang stabil, dan dibawah pengaruh proses fisikokimia selama diagenesis, seiring dengan bertambahnya derajat kematangan sedimen, akan mengalami perubahan menuju bentuk isomer yang lebih stabil yaitu  $17\beta(H), 21\alpha(H)$  homohopana (**15**) yang lebih stabil, lalu kearah isomer  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  homohopana (**16**) (Peters dan Moldowan, 1993). Melimpahnya isomer  $17\beta(H), 21\beta(H)$  homohopana (**14**) dibandingkan dengan isomer  $17\beta(H), 21\alpha(H)$  homohopana (**15**) atau  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  homohopana (**16**) menunjukkan ciri khas dari sedimen muda (Hakimi dan Abdullah, 2013). Oleh sebab itu, adanya senyawa hopanoid dapat memberikan informasi mengenai tingkat kematangan suatu sampel. Hopanoid yang mempunyai kerangka lebih dari 30 atom

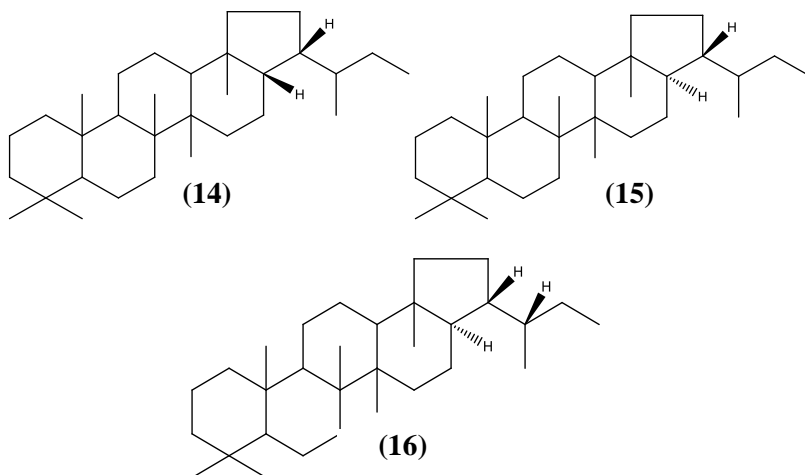
karbon, secara eksklusif berasal dari bakteri dan biasa ditemukan dalam lingkungan sedimen (Ourisson dkk., 1984).



**Gambar 2.3** Proses pembentukan senyawa hopana dari bakteriohopanotetrol

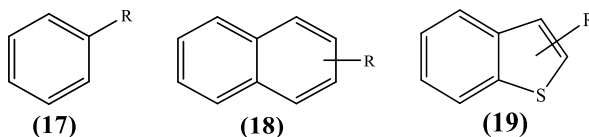
Senyawa golongan hopanoid ditemukan dalam sedimen dengan gugus fungsi yang sangat berbeda, yakni dalam bentuk hidrokarbon jenuh atau dalam bentuk yang beroksigen yang sangat informatif pada analisa geokimia organik. Keberadaan hopana beratom 28 biasanya termasuk karakteristik untuk sedimen berkarbonat sedang melimpahnya homolog C<sub>35</sub>, menunjukkan

khasnya lingkungan yang reduktif. Terdapatnya kelimpahan yang tinggi dari hopan dengan stereoisomer  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  (**16**), mengindikasikan tingginya tingkat kematangan sedimen seperti yang ditemukan pada sedimen aspal Laut Mati (Burhan dkk., 1997).



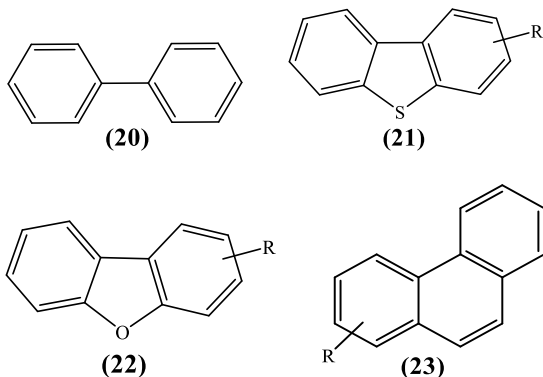
## 2.4 Biomarka Hidrokarbon Aromatik

Biomarka hidrokarbon aromatik terdiri dari senyawa penanda biologi yang mengandung satu atau lebih cincin dengan ikatan  $\pi$  terkonjugasi dan mengikuti formula  $C_nH_{2n-6y}$  dengan  $y$  adalah jumlah cincin aromatik (Solomon dan Fryhle, 2000; Peters dkk., 2005).



Senyawa ini terbentuk melalui aromatisasi senyawa prekursor yang terjadi selama proses diagenesis (Ellis dkk., 1996). Senyawa biomarka aromatik yang umum ditemukan pada sampel

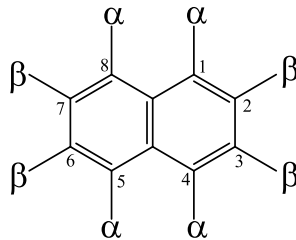
geologi adalah alkil benzena (17), alkil naftalena (18), alkil benzotiofena (19), bifenil (20), alkil dibenzotiofena (21), alkil dibenzofuran (22), alkil fenantrena (23) dan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (Killops dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005).



#### 2.4.1 Derivat Naftalena

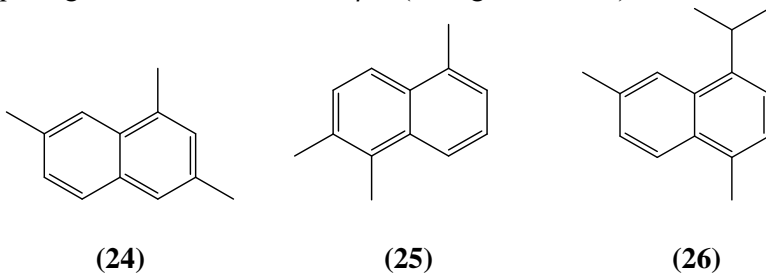
Keberadaan senyawa naftalena berasal dari  $\beta$ -amyrin yang dapat ditemukan pada tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Pembentukan senyawa naftalena dengan prekursor  $\beta$ -amyrin sebagaimana terlihat pada **Gambar 2.4** terbentuk pada lingkungan pengendapan yang bersifat asam, biasanya pada lingkungan delta dan laut transgresif (Strachan dkk., 1988). Kelompok derivat naftalena yang biasa digunakan dalam analisa biomarka yaitu metilnaftalena (MN), dimetilnaftalena (DMN), trimetilnaftalena (TMN), dan tetrametilnaftalena (TeMN). Kelimpahan senyawa DMN digunakan untuk menentukan kematangan termal sedimen. Tingkat kematangan ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi isomer DMN pada sampel (Peters dkk., 2005). Terdapat 10 kemungkinan isomer DMN yaitu 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 2,3; 2,6; dan 2,7-DMN seperti dilihat pada Gambar 2.4. Tingkat kestabilan isomer ditentukan berdasarkan interaksi sterik substituen pada atom C yang berbatasan langsung dengan sistem cincin. Semakin besar ruang antar substituen, semakin rendah interaksi sterik yang terjadi sehingga stabilitas semakin

tinggi. Gugus metil pada posisi  $\beta$  yang dapat dilihat pada **Gambar 2.4**, terletak lebih jauh dari substituen tetangganya dibandingkan dengan pada posisi  $\alpha$ , sehingga isomer DMN yang paling stabil adalah yang mengikat gugus metil pada C-2 dan C-6 atau C-7 (Killops dan Killops, 2005).

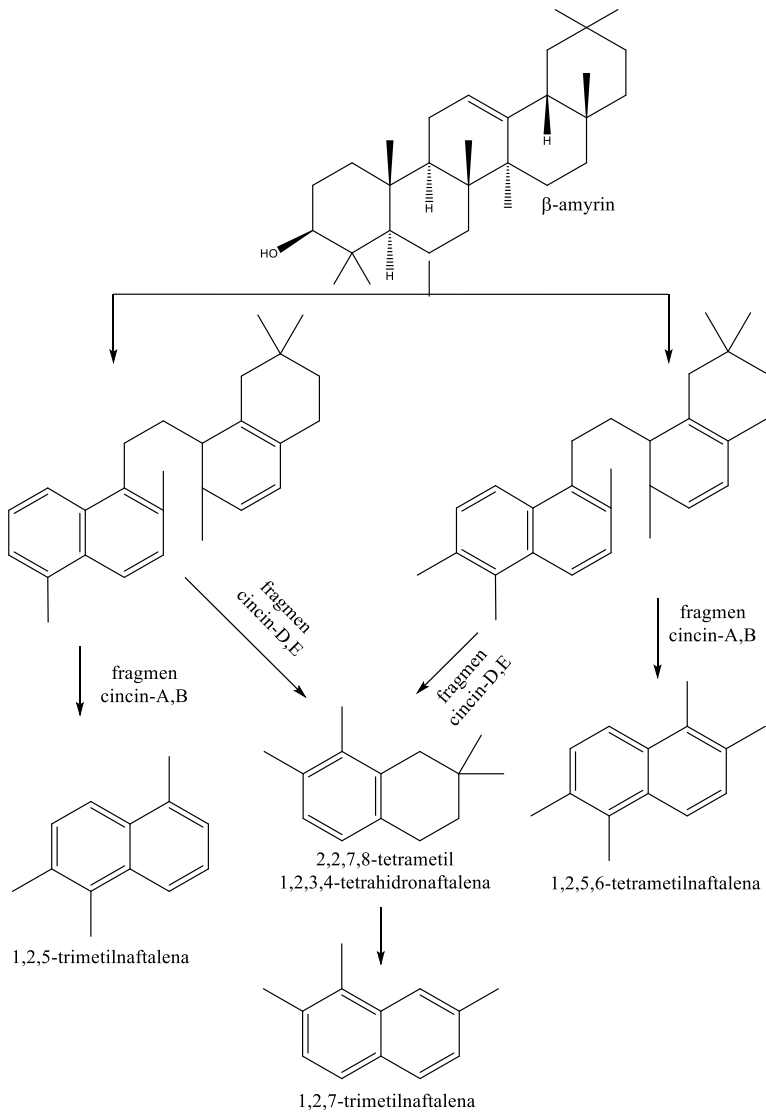


**Gambar 2.4** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada naftalena.

Senyawa TMN juga digunakan untuk menentukan kematangan termal. Tingkat kematangan ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi senyawa 1,3,7-TMN (**24**) dan 1,2,5-TMN (**25**) yang secara berurutan tersubstitusi pada posisi  $\alpha\beta\beta$  dan  $\alpha\beta\alpha$ . Peningkatan tingkat kematangan umumnya sebanding dengan peningkatan rasio konsentrasi  $\beta/\alpha$  (Zhang dkk., 2015).

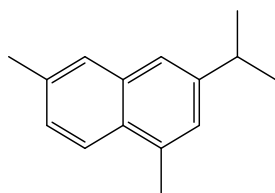
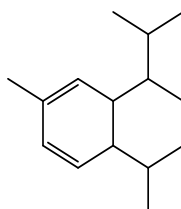
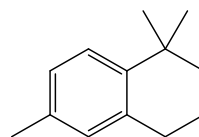


Derivat naftalena yang juga umum digunakan dalam analisa biomarka yaitu kadalena (**26**) dan isokadalena (**27**). Kadalena dan isokadalena berasal dari kadinena dan kadinol yang merupakan senyawa sesquiterpenoid aromatik yang paling banyak ditemukan pada resin tumbuhan damar (Amijaya dkk., 2006).



**Gambar 2.5** Pembentukan beberapa senyawa derivat naftalena dari prekursor  $\beta$ -amyrin (Strachan dkk., 1988)

Senyawa isokadalena dapat digunakan juga sebagai indikator kematangan. Senyawa isokadalena mengalami peningkatan kelimpahan seiring dengan bertambahnya kematangan (Alexander dkk., 1983). Keberadaan senyawa kadalena (**26**) dan isokadalena (**27**) bersamaan dengan kalamena (**28**) dan ionena (**29**) mengindikasikan adanya masukan dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae karena keempat senyawa ini berasal dari prekursor hidrokarbon aromatik seskuiterpenoid (Dev, 1989). Senyawa kadalena merupakan produk aromatisasi sempurna sedangkan kalamena merupakan produk aromatisasi sebagian (Amijaya dkk., 2006).

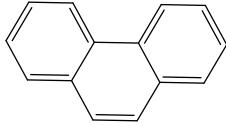
**(27)****(28)****(29)**

### 2.4.2 Derivat Fenantrena

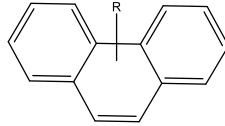
Fenantrena (**30**) merupakan produk diagenetik dari diterpenoid yang terdapat pada resin tumbuhan, umumnya Gymnospermae (Widodo dan Bechtel, 2009). Namun keberadaan fenantrena juga dapat mengindikasikan adanya masukan dari tumbuhan Angiospermae yang didukung oleh hasil penelitian beberapa batubara pada era Miosen di Sumatera dan Kalimantan Timur. Senyawa derivat fenantrena yang biasa digunakan dalam analisa biomarka yaitu alkilfenantrena (**31**), alkilantrasena (**32**), dan retena (**33**) (Peters dkk., 2005).

Senyawa 9-metilfenantrena (9-MP) (**34**), 1,7-dimetilfenantrena (1,7-DMP) (**35**), dan retena (**33**) diperoleh melalui aromatisasi kelompok terpenoid (Ellis dkk., 1996) yang umumnya diperoleh dari tumbuhan konifer (Gymnospermae) (Sonibare dkk., 2012). Sehingga, adanya senyawa ini

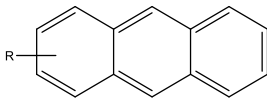
mengindikasikan masukan bahan organik dari tumbuhan Gymnospermae.



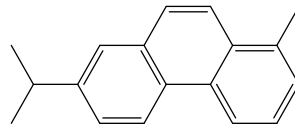
(30)



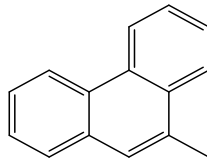
(31)



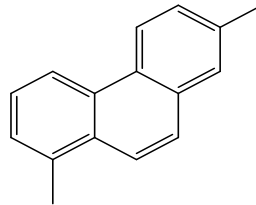
(32)



(33)



(34)



(35)

Fenantrena dapat digunakan sebagai indikator kematangan sedimen melalui penentuan indeks metil fenantrena (MPI, *Methyl Phenanthrene Index*). Adapun rumus MPI yang biasa digunakan yaitu:

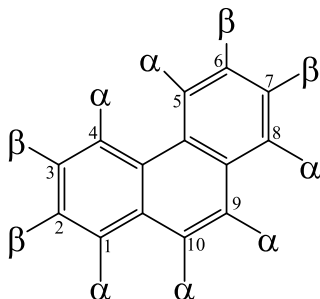
$$\text{MPI} = \frac{(2\text{-MP}+3\text{-MP})}{(1\text{-MP}+9\text{-MP})} \dots\dots\dots (2.1)$$

(Stojanovic dkk., 2001).

Nilai MPI semakin meningkat seiring dengan peningkatan kematangan sampel. Hal ini diakibatkan oleh adanya perbedaan



laju pembentukan fenantrena dan metilfenantrena yang tersubstitusi pada posisi  $\beta$  dan  $\alpha$  seperti yang dapat dilihat pada **Gambar 2.6**. Metilfenantrena dengan gugus metil pada posisi  $\beta$  lebih stabil dibandingkan posisi  $\alpha$  sehingga peningkatan rasio  $\beta/\alpha$  menunjukkan kematangannya yang lebih tinggi (Radke dkk., 1984; Hofmann dkk., 2012).

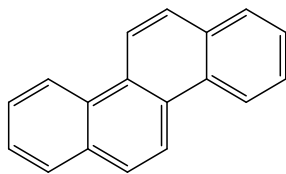


**Gambar 2.6** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada fenantrena.

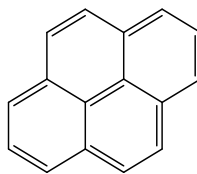
Keberadaan senyawa retena mengindikasikan adanya input dari alga dan bakteri (Wen dkk., 2000). Senyawa retena berasal dari prekursor asam abietat yang merupakan komponen utama resin konifer (Peters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016). Senyawa turunan retena yang biasanya ditemukan dalam sampel geologi adalah 2-metilretena yang mengindikasikan adanya input dari tumbuhan tingkat tinggi (Bastow dkk., 2001).

### 2.4.3 Triterpenoid Pentasiklik Aromatik

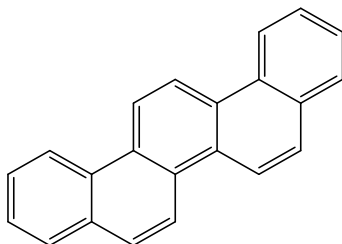
Senyawa triterpenoid pentasiklik aromatik berasal dari resin tanaman. Tiga komponen utama triterpenoid yang terdapat pada tanaman adalah oleanoid, ursanoid, dan lupanoid (Killops dan Killops, 2005).



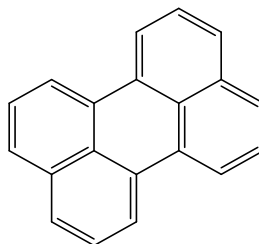
(36)



(37)



(38)



(39)

## 2.5 Analisa Biomarka

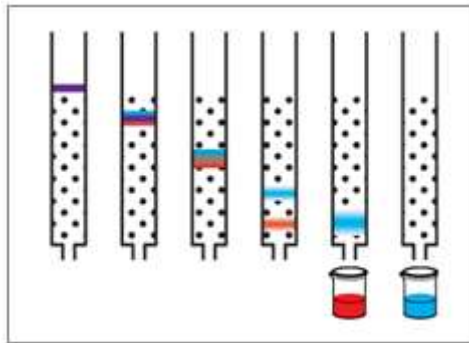
### 2.5.1 Ekstraksi

Ekstraksi pelarut atau disebut juga ekstraksi cair merupakan metode yang paling baik diantara berbagai jenis metode pemisahan. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling campur, seperti benzena, karbon triklorida, atau kloroform. Batasannya adalah zat terlarut ditransfer pada jumlah yang berbeda dalam kedua fase pelarut (Khopkar, 2002).

Metode ekstraksi biasanya digunakan dalam analisa geokimia organik baik pada tahap awal ekstraksi sampel maupun pada tahap pemisahan hasil reaksi, seperti penggunaan pelarut n-heksana dan diklorometana (DCM) sebagai eluen untuk membebaskan silika (Chandru dkk., 2008), campuran toluena-metanol (3:1), kloroform-metanol (3:1) (Burhan dkk., 2002), heksana/dietil eter (Saito dan Suzuki, 2007), DCM (Freese, dkk., 2008), DCM-MeOH (Bi, dan, 2008).

### 2.5.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom termasuk jenis kromatografi cair yang terdiri dari fasa diam berupa zat padat yang disusun merata di dalam kolom dan fasa gerak berupa cairan yang dilewatkan melalui fasa diam berdasarkan gaya gravitasi (Harvey, 2000 dan Skoog dkk., 2004). Pada kromatografi kolom, fasa diam dapat berupa silika gel, sedangkan fasa geraknya dapat dimulai dari pelarut nonpolar, kemudian kepolaran pelarut ditingkatkan secara bertahap sesuai dengan tingkat kepolaran yang dibutuhkan. Metode kromatografi kolom umumnya digunakan dalam bidang geokimia untuk memisahkan fraksi alifatik, aromatik, dan fraksi polar (Pollard dkk., 2006).



**Gambar 2.7** Proses pemisahan dengan kromatografi kolom (Harvey, 2000)

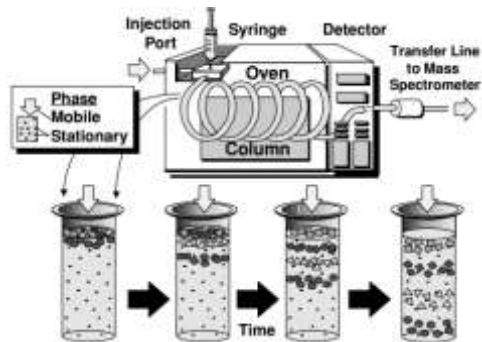
Sampel pada kromatografi kolom merupakan lapisan terpisah yang diletakkan di atas fasa diam. Selama elusi, komponen sampel akan terpisah akibat adanya perbedaan distribusi pada fase diam dan fase gerak. Komponen yang memiliki interaksi yang lemah atau tidak terikat dengan fase diam akan keluar terlebih dahulu dan diikuti oleh komponen lainnya (**Gambar 2.7**).

McCarty dan Duthie (1962) melakukan fraksinasi asam lemak bebas pada lipid menggunakan metode kromatografi dengan kolom basa. Fraksinasi dilakukan dengan menggunakan fasa diam berupa silika gel yang dipreparasi dengan KOH dan isopropanol

sehingga diperoleh fasa diam dalam keadaan basa. Hasil fraksinasi berupa asam lemak diperoleh dengan elusi sampel menggunakan asam format 2% dalam dietil eter. Analisa 26 sampel campuran asam lemak menunjukkan rata-rata asam lemak yang diperoleh sebesar 98,3%. Burhan dkk. (2002) menentukan sumber bahan organik batuan dari tambang Be'eri, Israel berdasarkan analisis biomarka yang difraksinasi dengan menggunakan metode kromatografi kolom McCharty dan Duthie (1962). Senyawa biomarka yang terkandung dalam batuan difraksinasi menjadi fraksi netral, asam, dan fraksi polar.

### 2.5.3 Kromatografi Gas – Spektrometer Massa (KG-SM)

Kromatografi gas terdiri dari sampel, berupa gas atau cair yang diinjeksikan ke dalam fasa gerak berupa gas (gas pembawa) dan di lewatkan pada fasa diam di dalam kolom sehingga terjadi pemisahan komponen pada sampel berdasarkan pada kemampuan partisi sampel di antara fasa diam dan fasa gerak (Harvey, 2000). Proses pemisahan pada kromatografi gas ditunjukkan pada **Gambar 2.8**.

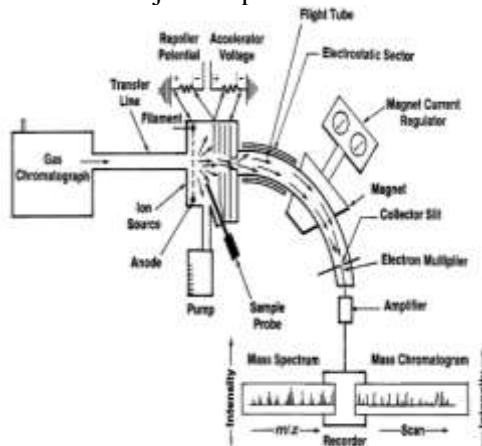


**Gambar 2 8** Proses pemisahan sampel pada kromatografi gas (Peters dkk., 2005)

Sejumlah sampel dilarutkan dengan pelarut volatil kemudian diinjeksikan ke dalam injektor dengan menggunakan *syringe*. Selanjutnya sampel yang dipanaskan pada kenaikan temperatur tertentu di dalam oven akan mengalami penguapan

sehingga bercampur dengan gas pembawa dan bergerak menuju kolom. Komponen-komponen di dalam sampel mengalami pemisahan berdasarkan pada perbedaan volatilitas dan kemampuan partisi setiap komponen pada fasa diam dan fasa gerak (Peters dkk., 2005; Pollard dkk., 2006).

Sampel yang telah dipisahkan diidentifikasi dengan metode spektrometri massa. Spektrometri massa merupakan teknik identifikasi untuk mendapatkan massa relatif suatu molekul. Prinsip dasar spektrometri massa adalah ionisasi suatu molekul sehingga terbentuk ion. Proses ionisasi dapat dilakukan dengan tumbukan elektron sehingga terbentuk ion molekul ( $M^+$ ). Ion molekul yang tidak stabil selanjutnya mengalami fragmentasi menjadi fragmen yang lebih kecil (Pine dkk., 1988). Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) merupakan instrumen utama yang digunakan untuk menganalisis atau mengevaluasi senyawa biomarka. Komponen KG-SM dan proses yang terjadi pada sampel di dalam instrumen ditunjukkan pada **Gambar 2.9**.

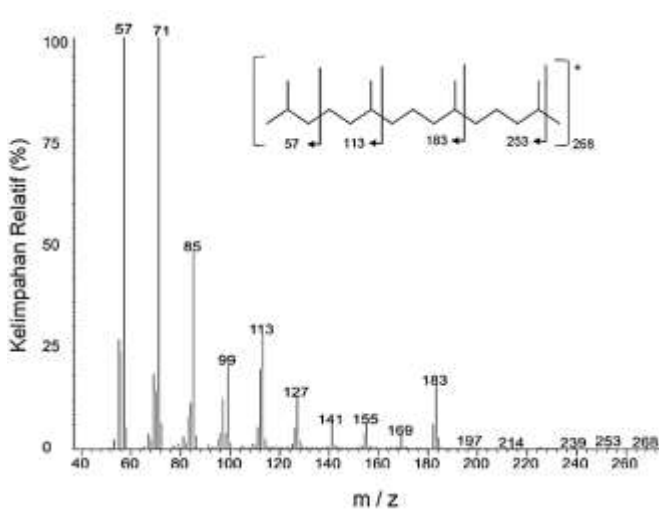


Gambar 2.9 Komponen KG-SM (Peters dkk., 2005)

Komponen yang telah dipisahkan pada kromatografi gas diteruskan ke dalam ruang pengion. Sampel diuapkan di bawah vakum dan diionkan menggunakan berkas elektron. Ion sampel

dipercepat menggunakan medan listrik memasuki tabung penganalisis dan dilakukan dalam medan magnet, sehingga hanya ion-ion positif dan radikal positif yang akan difokuskan pada ke detektor, sedangkan radikal netral akan dibelokkan ke dinding tabung. Ion dengan  $m/z$  yang lebih besar akan mencapai detektor terlebih dahulu diikuti  $m/z$  yang lebih kecil. Arus listrik yang diterima detektor akan diperkuat dan spektrum massa sampel akan direkam (Peters dkk., 2005).

Senyawa-senyawa diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  spesifik, waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa yang diperoleh dan dibandingkan dengan hasil yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya, seperti contoh pada **Gambar 2.9** yang dilakukan oleh philp (1985).



**Gambar 2.10** Spektrum massa Pristana

Terbentuknya ion fragmen pada  $m/z$  253 adalah merupakan ciri lepasnya ion metil ( $M^+ - 15$ ) dan  $m/z$  239 sebagai ciri lepasnya ion etil ( $M^+ - 29$ ). Pola pelepasan ion fragmen ini mengindikasikan adanya metil pada rantai alkana posisi C-2 (iso-alkana) dan C-3 (anteiso-alkana). Terjadi peningkatan kelimpahan

pada fragmen-fragmen tertentu seperti pada puncak  $m/z$  113 dan 183 yang mengakibatkan tidak lagi terbentuk pola yang linier, menunjukkan pola khas untuk isoprena (Philp, 1985). Metode identifikasi seperti yang dilakukan oleh Philp (1985) dilakukan pada penelitian ini, untuk mengetahui keberadaan biomarka yang terkandung dalam fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik pada sampel minyak mentah Blok Cepu.

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



## **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

### **3.1 Alat dan Bahan Penelitian**

#### **3.1.1 Alat**

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu seperangkat alat soklet, seperangkat alat rotari evaporator vakum Buchi R-210, lampu UV 254 nm, neraca analitik, mortar, peralatan gelas seperti: kolom tulip, bejana pengembang (*chamber*), pipet pasteur, labu, gelas beker, erlenmeyer, pengaduk kaca, kromatografi lapis tipis (KLT), botol vial, gelas ukur, serta seperangkat instrumentasi Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) Agilent GCMSD5975C.

#### **3.1.2 Bahan**

Sampel minyak pada penelitian ini diambil dari sumur tua Blok Cepu dengan kode D90, formasi Wonocolo yang berada pada kedalaman 450 meter. Bahan yang digunakan antara lain kapas, pasir laut (*seasand*), silika gel, aluminium foil, *celite*, serbuk Cu, parafilm, kertas saring, akuades, batu didih, gas nitrogen, pelarut organik seperti *n*-heksana, diklorometana, aseton, dan metanol.

### **3.2 Prosedur Kerja**

#### **3.2.1 Ekstraksi Minyak Cepu**

Pemisahan minyak dan air dilakukan dengan memasukkan 50 mL sampel minyak ke dalam corong pisah lalu dikocok dan dibiarkan hingga terbentuk 2 lapisan. Lapisan atas adalah air sedangkan lapisan bawah adalah minyak. Minyak bebas air hasil ekstraksi kemudian ditimbang dengan berat 2,21 gram.

Hasil ekstrak ditambahkan dengan *n*-heksana berlebih, kemudian didiamkan selama 2x24 jam sehingga terpisah antara malten dan aspalten (Alboudwarej dkk., 2003). Setelah itu, dilakukan penyaringan dan didapatkan filtrat berupa malten atau ekstrak organik total (EOT) dengan berat 0,72 gram, sedangkan endapan berupa aspalten dengan berat 0,28 gram. Malten yang didapatkan difraksinasi menggunakan kromatografi kolom.

### 3.2.2 Fraksinasi Minyak Cepu

Fraksinasi minyak Cepu pada penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik, aromatik dan senyawa organik polar. Tahapan fraksinasi diawali dengan preparasi kolom. Sebanyak 100 gram silika gel yang telah diaktivasi ditambahkan dengan 150 mL *n*-heksana. Silika gel yang telah dijenuhkan dengan *n*-heksana dimasukkan ke dalam kolom kromatografi yang telah diisi dengan kapas dan *sea sand*. Selanjutnya kolom dielusi dengan *n*-heksana (McCarthy dan Duthie, 1962).

Sampel atau EOT dengan berat 0,72 gram dimasukkan ke dalam kolom kromatografi dan dilakukan elusi secara bertingkat. Elusi dengan *n*-heksana untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik yang dilanjutkan dengan elusi menggunakan diklorometana untuk mendapatkan fraksi aromatik, kemudian dielusi kembali menggunakan metanol untuk mendapatkan fraksi organik polar. Selanjutnya dilakukan proses evaporasi menggunakan *rotatory evaporator* vakum (McCarthy dan Duthie, 1962 dan Burhan dkk., 2002), untuk ketiga fraksi yang didapatkan. Fraksi yang telah dievaporasi dialiri dengan gas nitrogen, kecuali untuk fraksi hidrokarbon aromatik yang terlebih dahulu didesulfurisasi dengan serbuk Cu (Burhan dkk., 2002; Huang dkk., 2004). Desulfurisasi dilakukan dengan melewati larutan fraksi hidrokarbon aromatik ke dalam kolom kecil yang berisi serbuk Cu. Hasil yang didapatkan kemudian dialiri gas nitrogen. Fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik yang telah dialiri gas nitrogen dianalisa menggunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) untuk mengidentifikasi struktur biomarka.

### 3.2.3 Analisa dengan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM)

Instrumen yang digunakan adalah KG-SM Agilent GCMSD5975C dengan tipe kolom HP-5MS (60  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$  x

0,33  $\mu\text{m}$ ). Gas pembawa yaitu gas helium (He), spektrometer massa dioperasikan dengan energi elektron 70 eV.

Kondisi operasional untuk fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik yaitu suhu isothermal 70°C dipertahankan selama 1 menit, dinaikkan menjadi 100°C dengan kecepatan 10°C/menit dan dinaikkan kembali menjadi 180°C dengan kecepatan 1°C/menit, kemudian dinaikkan lagi menjadi 315°C dengan kecepatan 5°C/menit. Suhu akhir isothermal 315°C dipertahankan selama 7 menit.

Senyawa-senyawa diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  spesifik, waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa yang diperoleh dan dibandingkan dengan hasil yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya. Informasi mengenai sumber bahan organik, kematangan termal dan lingkungan pengendapan didapatkan dari senyawa-senyawa tersebut. Kelimpahan senyawa dapat dihitung menggunakan area puncak yang diperoleh dalam mode integrasi manual. Informasi kelimpahan dapat digunakan untuk perhitungan parameter geokimia, antara lain Pr/Ph, Pr/ $n$ -C<sub>17</sub>, Ph/ $n$ -C<sub>18</sub>, CPI, LHCPI, *Index Wax*, Ts/Tm, Ts/Ts+Tm, MPI<sub>3</sub>.

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

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Ekstraksi**

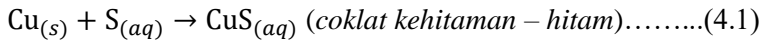
Pemisahan minyak dan air dilakukan dengan tujuan agar tidak mengganggu proses fraksinasi menggunakan eluen *n*-heksana. Adanya air mengakibatkan terbawanya senyawa-senyawa polar yang seharusnya tidak ada ketika proses elusi menggunakan *n*-heksana, sebab tujuan elusi menggunakan *n*-heksana yaitu memisahkan senyawa-senyawa non-polar dengan senyawa polar. Penambahan *n*-heksana berlebih terhadap minyak bebas air bertujuan untuk memisahkan antara aspalten dengan malten. Malten yang terlarut dalam pelarut *n*-heksana akan tetap tinggal sebagai fraksi yang larut dalam *n*-heksana. Aspalten yang hanya larut dalam *n*-heksana berlebih akan terdapat dalam bentuk endapan ketika proses pemisahan dibiarkan selama 2 x 24 jam pada suhu kamar. Malten berupa filtrat yang diperoleh setelah dilakukan penyaringan dengan kertas saring Whatman dianalisa lebih lanjut pada proses berikutnya.

#### **4.2 Fraksinasi**

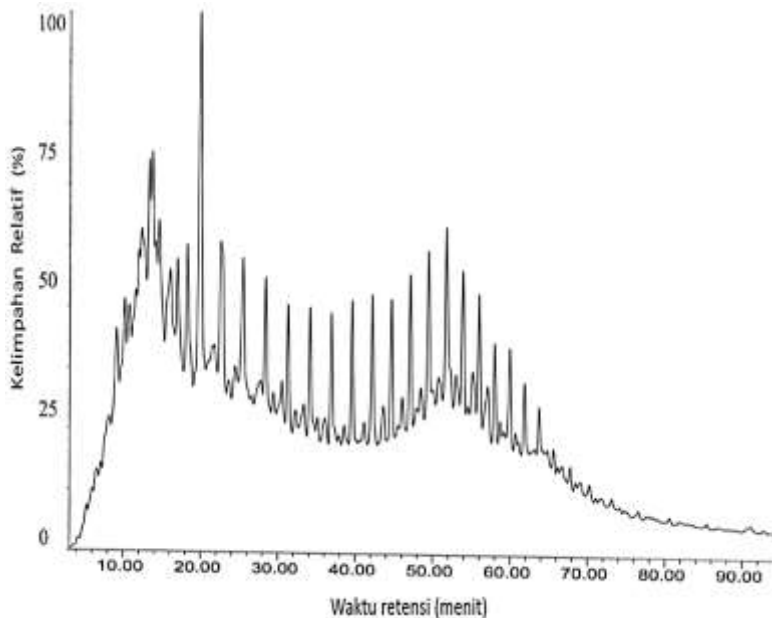
Malten yang didapatkan selanjutnya difraksinasi menggunakan kromatografi kolom. Pemisahan kromatografi kolom berdasarkan pada perbedaan kepolaran dan distribusi sampel pada fasa diam dan fasa gerak (Harvey, 2000). Fraksinasi ini dilakukan dengan tujuan memisahkan antara fraksi hidrokarbon alifatik, aromatik dan polar. Eluen *n*-heksana yang bersifat non-polar digunakan pada elusi pertama untuk mengikat fraksi hidrokarbon alifatik, sebab fraksi hidrokarbon alifatik merupakan senyawa non-polar. Fraksi aromatik dielusi menggunakan larutan diklorometana (DCM) yang bersifat polar sebab fraksi aromatik merupakan senyawa yang relatif lebih polar dibandingkan fraksi hidrokarbon alifatik. Fraksi yang relatif lebih polar lagi dielusi menggunakan larutan metanol, sebab metanol memiliki tingkat kepolaran yang lebih tinggi dibandingkan DCM dan *n*-heksana.

### 4.3 Desulfurisasi

Desulfurisasi fraksi hidrokarbon aromatik bertujuan untuk menghilangkan sulfur bebas. Desulfurisasi dilakukan dengan melewatkan fraksi hidrokarbon aromatik pada serbuk Cu (Burhan dkk., 2002; Huang dkk., 2004), sehingga Cu akan berikatan dengan sulfur bebas yang ada pada fraksi hidrokarbon aromatik membentuk CuS berdasarkan prinsip reaksi reduksi-oksidasi. Berikut reaksi pengikatan sulfur oleh Cu menjadi CuS.



### 4.4 Identifikasi Biomarka Hidrokarbon Alifatik



**Gambar 4.1** TIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak cepu

Identifikasi senyawa fraksi hidrokarbon alifatik dilakukan berdasarkan fragmentogram  $m/z$  spesifik. Identifikasi juga dilakukan melalui perbandingan data waktu retensi dan spektrum

massa yang diperoleh dengan yang telah dipublikasikan oleh peneliti terdahulu (Philp, 1985; Wang, dkk., 1994; Wang dan Stout, 2016). Hasil identifikasi diperoleh berupa *Total Ion Chromatogram* (TIC) seperti dilihat pada **Gambar 4.1**. Hasil identifikasi menunjukkan adanya kelompok biomarka *n*-alkana, seskuiterpana bisiklik dan triterpana pentasiklik.

#### 4.4.1 Biomarka *n*-Alkana

Distribusi kelompok biomarka *n*-alkana diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 57. Identifikasi senyawa dilakukan melalui perbandingan antara spektrum massa senyawa dan waktu retensi masing-masing puncak yang diperoleh dengan spektrum massa senyawa telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Seifert dan Moldowan, 1978; Philp, 1985; Stout, 1992; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Stojanovic dan Zivotic, 2013). Hasil identifikasi dan distribusi biomarka *n*-alkana dari sampel minyak Cepu dapat dilihat **Tabel 4.1**. Kelompok biomarka *n*-alkana ditemukan dalam rentang homolog *n*-alkana (*n*-C<sub>10</sub> hingga *n*-C<sub>35</sub>) dengan distribusi bimodal sebagai indikator sumber senyawa organik tidak hanya berasal dari satu sumber makhluk hidup. Keberadaan *n*-alkana rantai pendek (<C<sub>15</sub>) mengindikasikan bahwa senyawa organik berasal dari fitoplankton, zooplankton, bakteri laut, dan alga (Peters dkk., 2005; Massone dkk., 2013).

Teridentifikasinya kelompok *n*-alkana rantai medium (*n*-C<sub>20</sub>-*n*-C<sub>24</sub>) mengindikasikan adanya aktivitas mikrobial (bakteri dan fungi) pada lingkungan pengendapan purba minyak cepu (Peters dkk., 2005; Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013). Keberadaan *n*-alkana rantai panjang (*n*-C<sub>25</sub>-*n*-C<sub>35</sub>) menunjukkan sumber senyawa organik berasal dari lapisan lilin tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Tissot dan Welte, 1984). Hal yang sama ditemukan pada penelitian Bakar dkk. (2011) dengan sebaran rantai panjang *n*-alkana pada rentang *n*-C<sub>25</sub>-*n*-C<sub>37</sub>. Pada penelitian tersebut mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari tanaman tingkat tinggi daratan (Englington dan Hamilton R, 1967; Tissot dan Welte, 1984). Distribusi biomarka dalam sampel minyak Cepu yang dianalisa juga menunjukkan dominasi *n*-alkana rantai panjang

terhadap *n*-alkana rantai pendek. Hal ini ditunjukkan oleh nilai rasio intensitas karbon rantai panjang terhadap karbon rantai pendek ( $\Sigma 2/\Sigma 1$ ) yang diperoleh yaitu 1,13 seperti dilihat pada **Tabel 4.2**. Nilai  $\Sigma 2/\Sigma 1 > 1$  menunjukkan bahwa karbon rantai panjang lebih dominan dari pada rantai pendek yang mengindikasikan sumber senyawa organik minyak dari sumur tua Cepu berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Yunker, 2011).

Analisa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik terhadap minyak Cepu juga menunjukkan dominasi karbon ganjil terhadap karbon genap, terutama mulai dari *n*-C<sub>29</sub> - *n*-C<sub>35</sub>. Namun, hal ini tidak terlalu signifikan pada *n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>28</sub>. Rasio karbon ganjil terhadap karbon genap ini ditunjukkan oleh nilai CPI (carbon preference index) yang potensial digunakan sebagai indikator kematangan minyak. Hasil perhitungan menunjukkan nilai CPI adalah 1,16. Nilai CPI > 1,5 mengindikasikan kematangan rendah sampel sedimen, sedangkan jika nilai CPI < 1,5 mengindikasikan kematangan tinggi (Peters dan Moldowan, 1993; Onojake dkk., 2014; Onojake dkk., 2015). Oleh sebab itu, nilai CPI = 1,16 yang diperoleh, mengindikasikan kematangan tinggi minyak dari sumur tua blok Cepu yang dianalisa. Selain nilai CPI, nilai LHCPI juga diperoleh sebagai indikator kematangan minyak. Jika nilai LHCPI > 1,0, maka mengindikasikan minyak yang sudah matang. Hasil analisa menunjukkan nilai LHCPI adalah 1,18 atau > 1,0, sehingga mengindikasikan minyak blok Cepu telah matang. Hal ini didukung dengan parameter lain yaitu LHCPI, dimana nilai LHCPI > 1,0 mengindikasikan tingkat kematangan yang tinggi (Schwarzbauer, dkk., 2013). Diperolehnya nilai LHCPI minyak mentah Cepu yang besar dari 1,0, yakni 1,18 mendukung pernyataan bahwa sampel minyak yang dianalisa memiliki tingkat kematangan tinggi. Distribusi *n*-alkana dalam fraksi hidrokarbon alifatik juga ditunjukkan oleh nilai index wax yang potensial digunakan sebagai sumber asal usul senyawa organik minyak. Hasil analisa menunjukkan nilai index wax adalah 0,98 atau < 1,0. Nilai index wax < 1,0 mengindikasikan sumber senyawa organik



berasal dari jaringan kutikula tumbuhan tingkat tinggi (Peters dkk., 2005)

**Tabel 4.1.** Hasil interpretasi senyawa *n*-alkana dan isoprenoid

Waktu Retensi (menit)	Nama Senyawa	Kelimpahan (%)
5,04	<i>n</i> -C <sub>10</sub>	1,41
7,61	<i>n</i> -C <sub>11</sub>	14,30
8,02	<i>n</i> -C <sub>12</sub>	2,18
10,64	<i>n</i> -C <sub>13</sub>	7,14
12,47	<i>n</i> -C <sub>14</sub>	20,59
14,59	<i>n</i> -C <sub>15</sub>	12,25
17,01	<i>n</i> -C <sub>16</sub>	32,24
19,88	<i>n</i> -C <sub>17</sub>	26,72
22,60	<i>n</i> -C <sub>18</sub>	34,92
25,53	<i>n</i> -C <sub>19</sub>	27,32
28,45	<i>n</i> -C <sub>20</sub>	27,09
31,34	<i>n</i> -C <sub>21</sub>	24,61
34,18	<i>n</i> -C <sub>22</sub>	23,65
36,94	<i>n</i> -C <sub>23</sub>	23,87
39,63	<i>n</i> -C <sub>24</sub>	30,05
42,22	<i>n</i> -C <sub>25</sub>	26,87
44,72	<i>n</i> -C <sub>26</sub>	28,47
47,15	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	26,10
49,49	<i>n</i> -C <sub>28</sub>	28,95
51,77	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	26,71
53,92	<i>n</i> -C <sub>30</sub>	25,38
56,02	<i>n</i> -C <sub>31</sub>	19,02
58,02	<i>n</i> -C <sub>32</sub>	17,43
60,00	<i>n</i> -C <sub>33</sub>	12,46
61,89	<i>n</i> -C <sub>34</sub>	12,03
20,05	Pristana (Pr)	100,00
22,87	Fitana (Ph)	22,50

**Tabel 4.2.** Parameter Molekuler Minyak

CPI <sup>a</sup>	$\Sigma 2/\Sigma 1^b$	Pr/Ph	Pr/n- C <sub>17</sub>	Ph/n- C <sub>18</sub>	LHCPI <sup>c</sup>	Wax Index <sup>d</sup>
1,16	1,13	4,44	3,74	0,64	1,18	0,98

Keterangan :

$${}^a\text{CPI} = \frac{1}{2} \left( \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}+C_{35})}{(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})} + \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}+C_{35})}{(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})} \right)$$

(Bray dan Evans, 1961)

$${}^b\Sigma 2/\Sigma 1 = \frac{(n-C_{23} \text{ hingga } n-C_{35})}{(n-C_{13} \text{ hingga } C_{22})} \text{ (Fabiańska dan Smółka-}$$

Danielowska, 2012)

$${}^c\text{LHCPI} = \frac{(C_{17}+C_{18}+C_{19})}{(C_{27}+C_{28}+C_{29})} \text{ (Littke, dkk., 1988)}$$

$${}^d\text{Wax Index} = \frac{(C_{21}+C_{22})}{(C_{28}+C_{29})} \text{ (Stojanovic, dkk., 2007)}$$

#### 4.4.2 Biomarka Isoprenoid Asiklik

Identifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 menunjukkan adanya biomarka isoprenoid asiklik dalam sampel minyak blok Cepu yang dianalisa. Identifikasi struktur dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan reaksi fragmentasi dari spektrum massa antara kromatogram yang diperoleh dengan data yang telah dipublikasikan oleh para peneliti sebelumnya (Izart dkk., 2015; Lv dkk., 2016; Zetra dkk., 2016a). Salah satu senyawa isoprenoid yang dilaporkan pada hasil penelitian ini adalah pristana (iC<sub>20</sub>). Keberadaan pristana ditandai oleh adanya puncak ion molekul pada m/z 268.

Terbentuknya ion fragmen pada m/z 253 adalah merupakan ciri lepasnya ion metil (M<sup>+</sup> - 15) dan m/z 239 sebagai ciri lepasnya ion etil (M<sup>+</sup> - 29). Pola pelepasan ion fragmen ini mengindikasikan adanya metil pada rantai alkana posisi C-2 (iso-alkana) dan C-3 (anteiso-alkana). Terjadi peningkatan kelimpahan pada fragmen-fragmen tertentu seperti pada puncak m/z 113 dan 183 yang mengakibatkan tidak lagi terbentuk pola yang linier, menunjukkan pola khas untuk isoprena (Philp, 1985). Melalui metode identifikasi spektrum massa yang sama seperti hal nya pada

senyawa pristana ini, maka keberadaan biomarka lain yang terkandung dalam fraksi hidrokarbon alifatik dapat juga diketahui.

Distribusi isoprenoid asiklik menunjukkan adanya senyawa pristana (Pr) dan fitana (Ph) seperti dilihat pada **Tabel 4.1**. Keberadaan pristana dan fitana dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan minyak melalui nilai rasio Pr/Ph, Pr/*n*-C<sub>17</sub> dan Ph/*n*-C<sub>18</sub>. Pristana cenderung terbentuk pada lingkungan pengendapan oksidatif yang ditandai dengan nilai Pr/Ph > 1, sedangkan fitana pada lingkungan reduktif yang ditandai dengan Pr/Ph < 1 (Dydik, dkk., 1978; Peters, dkk., 2005; Burhan, dkk., 2014; Zetra, dkk., 2016b). Oleh sebab itu, diperolehnya nilai rasio Pr/Ph sebesar 4,44 atau > 1 seperti dilihat pada **Tabel 4.2** dalam sampel minyak Cepu yang dianalisa, mengindikasikan lingkungan pengendapan oksik. Rasio Pr/*n*-C<sub>17</sub> sebesar 3,74 dan Ph/*n*-C<sub>18</sub> sebesar 0,64 seperti ditunjukkan pada **Tabel 4.2** potensial digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan dan tingkat kematangan termal sampel geologi (Peters dan Moldowan, 1993; Al-Rawi, dkk., 2014). Rasio Pr/*n*-C<sub>17</sub> dan Ph/*n*-C<sub>18</sub> dapat diaplikasikan dalam Diagram Hunt.

Diagram Hunt yang diperoleh, menunjukkan minyak dari sumur tua Blok Cepu sudah dalam kondisi matang yang terendapkan dalam lingkungan oksik dan senyawa organik minyak dihasilkan oleh tumbuhan tingkat tinggi terestrial serta merupakan bahan organik campuran. Lingkungan pengendapan oksik, kematangan termal tinggi dan sumber senyawa organik pembentukan minyak seperti ditunjukkan oleh Diagram Hunt ini juga didukung oleh distribusi *n*-alkana, pristana dan fitana seperti yang telah dibahas pada kalimat sebelumnya.

#### **4.4.3 Biomarka Seskuiterpene Bisiklik**

Keberadaan senyawa seskuiterpene dalam sampel minyak Cepu, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 123. Identifikasi struktur masing-masing senyawa dilakukan berdasarkan reaksi fragmentasi dan dengan membandingkan spektrum massa yang diperoleh dengan spektrum massa senyawa yang telah dipublikasikan (Seifert dan Moldowan, 1978; Philp,

1985; Lu dan Kaplan, 1992; Chattopadhyay dan Dutta, 2014). Salah satu contoh identifikasi senyawa pada salah satu spektrum massa pada golongan sesquiterpana bisiklik yaitu C<sub>15</sub> bisiklik sesquiterpana. Spektrum massa tersebut menunjukkan adanya puncak ion fragmen  $m/z$  193 dan 208. Puncak ion fragmen tersebut merupakan puncak ion fragmen khas untuk C<sub>15</sub> bisiklik sesquiterpana yang dipublikasikan oleh Philp (1985). Terdeteksinya ion fragmen pada  $m/z$  193 sebagai puncak dasar disebabkan lepasnya gugus (CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Puncak ion molekuler terdapat pada  $m/z$  208. Hasil analisa ditemukan empat (4) senyawa sesquiterpen bisiklik yaitu C<sub>14</sub> drimana; 8 $\beta$ (H)-drimana; C<sub>15</sub> bisiklik sesquiterpana dan 8 $\beta$ (H)-homodrimana.

Keberadaan senyawa C<sub>14</sub> dan C<sub>15</sub> bisiklik sesquiterpana mengindikasikan bahan organik berasal dari resin tanaman tingkat tinggi daratan dan bakteri prokariotik (Puttman dan Kalkreuth, 1989; Vliex dkk., 1994; Zetra dkk., 2016; Ji dkk., 2016). Keberadaan senyawa 8 $\beta$ (H)-Drimana bersamaan dengan 8 $\beta$ (H)-Homodrimana menunjukkan adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik minyak, sebab struktur biomarka tersebut ada hubungannya dengan prekursor bakteriohopanetetrol yang dihasilkan oleh Archaeobacteria, sehingga dapat dihubungkan dengan adanya input bakteri dalam pembentukan minyak (Alexander dkk., 1983; Zetra dkk., 2016; Rudra dkk., 2017; Jiang dan George, 2018). Oleh sebab itu, teridentifikasinya empat (4) senyawa sesquiterpenoid dalam sampel minyak Cepu yang dianalisa, mengindikasikan bahan organik minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial dan bakteri prokariotik.

#### 4.4.4 Biomarka Triterpana Pentasiklik

Kelompok biomarka triterpana pentasiklik dalam sampel minyak cepu yang dianalisis teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191. Identifikasi struktur dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa senyawa yang diperoleh dengan pola waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa senyawa yang telah dipublikasikan oleh para peneliti sebelumnya (Philp, 1985; Comet dkk., 1989;

Wang dkk., 1994; Wang dkk., 2006; Huang dkk., 2007; Soares dkk., 2013; Zetra dkk., 2016a). Spektrum massa senyawa C<sub>30</sub> hopana menunjukkan adanya puncak  $m/z$  191 sebagai puncak dasar dan  $m/z$  412 sebagai puncak ion molekul, hilangnya gugus metil (-CH<sub>3</sub>) ditunjukkan oleh fragmen  $m/z$  397. Ada sepuluh (10) biomarka yang ditemukan dalam fraksi hidrokarbon alifatik yang berasal dari minyak blok Cepu, cekungan Wonocolo, Jawa Timur. Kesembilan biomarka tersebut, teridentifikasi sebagai 18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Ts); 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Tm); C<sub>29</sub>-norhopana; C<sub>30</sub>-oleanana; C<sub>30</sub>-hopana; C<sub>30</sub>-moretana; 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22S); 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22R); 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana dan 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopana.

Kebudayaan triterpenoid pentasiklik dalam sampel geologi mengindikasikan bahwa senyawa organik dapat berasal dari dua (2) jenis makhluk yang berbeda, yakni tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan bakteri. Senyawa hopana dihasilkan oleh prekursor bakteriohopanetetrol yang berlimpah dalam bakteri Archaea (Ourisson dkk., 1984; Alexander dkk., 1983; Burhan dkk., 2002; Peters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016a). Adanya C<sub>30</sub>-oleanana pada sampel minyak Cepu juga mengindikasikan sumber senyawa organik berasal dari prekursor  $\beta$ -amirin yang berlimpah dalam tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Villar dkk., 1988; De Laras Heras dkk., 1991; Tuo dan Philp, 2005; Zetra dkk., 2016a). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa oleanana dalam sampel minyak Cepu, mengindikasikan sumber senyawa organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Senyawa C<sub>30</sub>-moretana dan senyawa C<sub>30</sub>-hopana, dapat digunakan untuk memberikan informasi mengenai tingkat kematangan sampel minyak Cepu yang dianalisa. Struktur senyawa 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopana lebih stabil daripada 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretana. Terjadinya peningkatan suhu selama proses diagenesis akan menyebabkan kelimpahan senyawa 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopana akan lebih besar dibandingkan 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretana (Killops dan Killops, 2005). Oleh sebab itu, ditemukannya kelimpahan 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-

hopana > 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-moretana, mengindikasikan minyak Cepu yang sudah matang. Senyawa C<sub>31</sub>-17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22S) ditemukan berserta isomernya (22R) diduga terbentuk melalui reaksi oksidasi yang dilanjutkan dengan reaksi dekarboksilasi dari bakteriohopanetetrol (Killops dan Killops, 2005) sehingga keberadaan senyawa homohopana mengindikasikan adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik minyak pada lingkungan pengendapan oksik (Seifert dan Moldowan, 1978; Killops dan Killops, 2005; Huang dkk., 2007; Han dkk., 2019).

**Tabel 4.3** Kelimpahan senyawa fragmentogram triterpen pentasiklik

Waktu retensi (menit)	Nama senyawa	Kelimpahan (%)
51,94	18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Ts)	26,28
52,28	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Tm)	20,26
54,38	C <sub>29</sub> -norhopana	16,36
54,63	C <sub>30</sub> -oleanana	20,79
55,23	C <sub>30</sub> -hopana	59,96
55,70	C <sub>30</sub> -moretana	10,92
56,78	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22S)	63,02
57,05	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22R)	100,0
59,08	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana	26,27
60,68	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopana	18,57
$C_{31}\alpha\beta S/(S + R) = 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopana (22S)} / [17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopana (22S)} + 17\alpha(H),21\beta(H)\text{-homohopana (22R)}] = 63.02 / (63.02 + 100) = 0,49$		
$Ts/Tm = 26.28 / 20.26 = 1,27$		
$Ts/(Tm+Ts) = 26.28 / (20.26 + 26.28) = 0,56$		

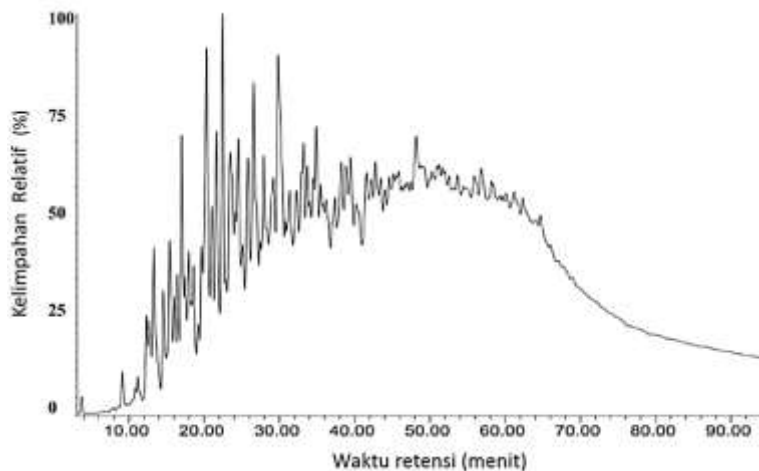
Nilai  $C_{31\alpha\beta S}/(S + R)$  yang diperoleh pada penelitian ini dapat dilihat pada **Tabel 4.3**, dimana dihasilkan  $C_{31\alpha\beta S}/(S + R) = 0,49$ . Nilai rasio  $C_{31\alpha\beta S}/(S + R) < 1$ , menunjukkan bahwa isomer 22R lebih dominan daripada isomer 22S yang mengindikasikan kematangan sampel sedimen yang rendah (Seifert dan Moldowan, 1978; Peters dkk., 2005; Fabiańska dan Smółka-Danielowska, 2012; Zetra dkk., 2016a). Adanya senyawa  $C_{27-17\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30}$ -trisorhopana (Tm) dan ditemukannya senyawa  $C_{27-18\alpha(H),21\beta(H)-22,29,30}$ -trisorhopana (Ts), menghasilkan rasio perbandingan Ts/Tm sebesar 1,27, dimana jika  $Ts/Tm > 1$  menunjukkan sampel minyak sudah matang, serta dari kedua senyawa tersebut juga dihasilkan  $Ts/Tm+Ts = 0,56$ , dimana nilai  $Ts/Tm+Ts < 1$  menunjukkan lingkungan pengendapan oksik (Moldowan, dkk., 1986; Amijaya dan Littke., 2006; Peters, dkk., 2005). Kedua perhitungan dapat dilihat pada **Tabel 4.3**. Keberadaan senyawa  $C_{31}$ -homohopana dalam minyak cepu terbentuk melalui reaksi oksidasi dan dekarboksilasi dari prekursor bakteriohopanetetrol, sehingga biomarka homohopana dapat dijadikan sebagai indikator lingkungan pengendapan oksik (Killops dan Killops, 2005). Keberadaan senyawa triterpana pentasiklik sebagai indikator lingkungan pengendapan oksik ini juga didukung oleh keberadaan senyawa *n*-alkana dan isoprenoid asiklik seperti telah dibahas sebelumnya

#### **4.5 Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik**

Identifikasi yang dilakukan berdasarkan fragmentogram yang khas terhadap biomarka fraksi hidrokarbon aromatik pada minyak blok Cepu menunjukkan adanya kelompok senyawa naftalena, derivat fenantrena, derivat bifenil, derivat krisena, aromatik heterosiklik dan aromatik triterpenoid pentasiklik. Distribusi biomarka ini dapat dilihat berupa Total Ion Chromatogram (TIC) seperti pada **Gambar 4.2**.

Identifikasi dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan reaksi fragmentasi data spektrum massa masing-masing puncak dengan data senyawa yang telah dipublikasikan oleh

peneliti sebelumnya (Li dan Johns, 1990; Killops, 1991; Trolio dkk., 1999; Otto dkk., 2002; Tuo dan Philp, 2005; Zetra dkk., 2016a).



**Gambar 4.2** TIC fraksi hidrokaron aromatik minyak cepu

#### 4.5.1 Derivat Naftalena

Naftalena dan derivatnya diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  128, 142, 156, 170 dan 184. Derivat naftalena ditemukan sebagai metilnaftalena ( $m/z$  142), dimetilnaftalena ( $m/z$  156), trimetilnaftalena ( $m/z$  170) dan tetrametilnaftalena ( $m/z$  184). Identifikasi terhadap derivat naftalena dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan fragmentasi data spektrum massa dari masing-masing puncak dengan data senyawa yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Romeo-Sarmiento dkk., 2011; Fabiańska dan Smółka-Danielowska, 2012; Fabiańska dkk., 2013; Zetra dkk., 2016).

##### 4.5.1.1 Metil Naftalena

Spektrum massa senyawa metilnaftalena (MN) teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  142. Spektrum massa senyawa metilnaftalena menunjukkan adanya puncak ion



$m/z$  142 sebagai puncak molekul. Puncak ion  $m/z$  127 dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Distribusi senyawa metilnaftalena menunjukkan adanya 2 isomer senyawa yaitu 2-metilnaftalena (2-MN) dan 1-metilnaftalena (1-MN).

Senyawa 2-MN yang telah diidentifikasi memiliki kestabilan struktur lebih rendah daripada 1-MN, sebab gugus metil pada isomer senyawa 2-MN terletak pada posisi  $\alpha$ , sedangkan 1-MN memiliki gugus metil yang terletak pada posisi  $\beta$  (Zetra., 2016). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa 1-MN dengan kelimpahan yang lebih tinggi dari 2-MN mengindikasikan sampel minyak Blok Cepu yang sudah matang (Radke dkk., 1982; Krudge, 2000; Zetra dkk., 2016)

#### 4.5.1.2 Dimetil Naftalena

Identifikasi terhadap isomer senyawa dimetilnaftalena menghasilkan spektrum massa dengan fragmen  $m/z$  156 sebagai puncak molekul dan fragmen  $m/z$  141 menunjukkan adanya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ) yang hilang. Keberadaan biomarka dimetilnaftalena (DMN) hasil analisa sampel minyak cepu menunjukkan adanya 9 isomer, diantaranya 2,6-DMN, 1,3-DMN, 1,7-DMN, 1,6-DMN, 2,3-DMN, 1,4-DMN, 1,5-DMN dan 2-EN. Analisa terhadap DMN menunjukkan bahwa isomer 2,3-DMN yang ditemukan, memiliki kelimpahan tertinggi. Isomer dengan kestabilan tinggi dimiliki oleh 2,3-DMN dibandingkan dengan DMN lain seperti 2,6 DMN dan beberapa isomer lain yang teridentifikasi dalam sampel minyak, sebab posisi 2 dan 3 berada pada posisi  $\beta$  seperti yang ditunjukkan pada **Gambar** 2.4. Oleh sebab itu, dengan tingginya kelimpahan senyawa tersebut dapat memberikan informasi bahwa sampel minyak Cepu memiliki tingkat kematangan tinggi sebab isomer 2,3-DMN memiliki kelimpahan tertinggi.

Senyawa 1,6-DMN berasal dari aromatisasi resin polikadinena tumbuhan terestrial pada tahap katagenesis bersama senyawa kadalena (Radke dkk., 1994; Peters dkk., 2005). Sehingga

adanya senyawa 1,6-DMN mengindikasikan input tumbuhan terestrial pada minyak cepu.

#### 4.5.1.3 Trimetil Naftalena

Spektrum massa yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  170, dengan  $m/z$  170 sebagai puncak molekul dan  $m/z$  155 sebagai puncak dasar yang menunjukkan golongan senyawa trimetilnaftalena (TMN). Isomer lain pada golongan senyawa TMN diidentifikasi menggunakan cara yang sama.

Distribusi dan kelimpahan senyawa trimetilnaftalena TMN berdasarkan  $m/z$  170. Hasil analisa sampel minyak yang dilakukan mengidentifikasi 9 senyawa isomer trimetil naftalena, diantaranya yaitu 1,3,7-TMN, 1,2,6-TMN, 1,4,5-TMN, 1,3,5-TMN, 2,3,6-TMN, 1,2,7-TMN, 1,6,7-TMN, 1,2,6-TMN dan 2,6-DMN.

#### 4.5.1.4 Tetrametil Naftalena

Senyawa tetrametilnaftalena (TeMN) pada sampel minyak cepu diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  184. Distribusi TeMN menunjukkan adanya 1,3,5,7-TeMN, 1,3,6,7-TeMN, 1,2,5,7-TeMN, 1,2,3,7-TeMN, 1,2,5,6-TeMN dan 1,2,3,5-TeMN. Adanya senyawa 1,2,5,6-TeMN yang teridentifikasi, menunjukkan sampel minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi darat sebab senyawa tersebut dihasilkan dari proses aromatisasi senyawa  $\beta$ -amirin pada Angiospermae (Strachan dkk., 1998).

Senyawa kadalena dan isokadalena yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  183. Spektrum massa tersebut menunjukkan fragmen 198 sebagai puncak molekul dan 183 sebagai puncak hasil hilangnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Distribusi senyawa kadalena dan isokadalena dapat dilihat pada **Gambar 4.20**, yang menunjukkan kelimpahan isokadalena yang lebih tinggi dari kadalena.

Senyawa kadalena dan isokadalena mengindikasikan bahwa senyawa organik sampel minyak cepu yang dianalisis berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial, khususnya Angiospermae. Senyawa isokadalena dihasilkan melalui isomerisasi kadalena melalui peningkatan termal bumi. Semakin

dalam lingkungan pemendaman minyak maka semakin tinggi pula kelimpahan senyawa isokadalena (Zetra dkk., 2016b). Oleh sebab itu, tingginya kelimpahan isokadalena dibandingkan kadalena dalam sampel minyak cepu yang dianalisis mengindikasikan sampel yang sudah matang. Senyawa isokadalena dihasilkan melalui isomerisasi kadalena melalui peningkatan termal bumi. Semakin dalam lingkungan pemendaman minyak maka semakin tinggi pula kelimpahan senyawa isokadalena (Zetra dkk., 2016b). Oleh sebab itu, tingginya kelimpahan isokadalena dibandingkan kadalena dalam sampel minyak cepu yang dianalisis mengindikasikan sampel yang sudah matang.

#### 4.5.2 Derivat Fenantrena

Fenantrena dan derivatnya dalam sampel minyak cepu diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  178,  $m/z$  192 (metilfenantrena),  $m/z$  206 (dimetilfenantrena),  $m/z$  220 (trimetilfenantrena) dan  $m/z$  234 (retena). Senyawa-senyawa ini diidentifikasi dengan membandingkan data spektrum massa yang diperoleh dan data yang telah dipublikasikan oleh peneliti sebelumnya (Telnaes dkk., 1987; Radke dkk., 1990; Budzinski dkk., 1995; Amijaya dkk., 2006; Romero-Sarmiento dkk., 2011).

##### 4.5.2.1 Metil Fenantrena

Spektrum massa hasil identifikasi terhadap metilfenantrena (MP) dapat dilihat pada **Gambar 4.21** sebagai salah satu contoh. Hasil elusidasi salah satu puncak pada fragmen  $m/z$  192 tersebut menunjukkan adanya puncak molekul  $m/z$  192 dan puncak lain pada  $m/z$  127 yang dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Distribusi senyawa metilfenantrena lain diidentifikasi dengan cara yang sama, berdasarkan fragmentogram  $m/z$  192. Distribusi senyawa MP menunjukkan adanya empat (4) isomer yakni 3-MP, 2-MP, 9-MP dan 1-MP. Adanya 9-MP juga menunjukkan pengendapan pada lingkungan *marine* (Budzinski dkk., 1995). Keberadaan 1-MP mengindikasikan sumber senyawa organik berasal dari lingkungan darat, sehingga tingginya kelimpahan 1-MP dibandingkan 9-MP mengindikasikan bahwa

sampel minyak cepu lebih dominan terbentuk dari lingkungan pengendapan terrestrial dibandingkan lingkungan marin (Budzinski dkk., 1995; Maslen dkk., 2011).

#### 4.5.2.2 Dimetil Fenantrena

Dimetil Fenantrena (DMP) diidentifikasi berdasarkan puncak frgmentogram  $m/z$  206. Hasil spektrum massa menunjukkan adanya puncak fragmen  $m/z$  206 sebagai puncak molekul dan puncak fragmen  $m/z$  191 yang dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-CH_3$ ). Identifikasi senyawa lain pada golongan dimetilfenantrena dilakukan dengan cara yang sama, dengan membandingkan waktu retensi dan spektrum massa yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya (Budzinski dkk., 1995; Amijaya dkk., 2006; Romero-Sarmiento dkk., 2011). Beberapa isomer DMP ditemukan dari sampel minyak yang dianalisa, diantaranya 3,6-DMP, 2,6-DMP, 2,7-DMP, 1,3-DMP, 2,10-DMP, 3,9-DMP, 3,10-DMP, 1,6-DMP, 2,9-DMP, 1,7-DMP, 2,3-DMP, 1,9-DMP, 1,4-DMP, 1,8-DMP, 2,5-DMP dan 9-EP.

Senyawa 1,7-DMP dihasilkan dari prekursor asam pimarat yang terdapat dalam resin tumbuhan tinggi darat (Simoneit dkk., 1986; Budzinski dkk., 1995) sehingga keberadaan senyawa 1,7-DMP mengindikasikan sumber bahan organik sampel minyak cepu berasal dari tumbuhan tinggi darat. Adanya isomer DMP yang tersubstitusi gugus metil pada C9 dan C10 yang teridentifikasi pada sampel minyak cepu yaitu 1,3+2,10+3,9+3,10-DMP, dimana adanya senyawa dengan konfigurasi tersebut menunjukkan indikasi pengendapan lingkungan marin seperti juga halnya dengan 9-MP (Budzinski dkk., 1995).

#### 4.5.2.3 Trimetil Fenantrena

Trimetilfenantrena (TMP) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  220. Hasil elusidasi puncak tersebut menunjukkan adanya puncak fragmen  $m/z$  220 sebagai puncak molekul dan puncak fragmen 205 yang dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-CH_3$ ). Distribusi senyawa trimetilnaftalena yang ditemukan pada analisa minyak diantaranya 1,3,6+2,6,10+1,3,10-

TMP, 1,3,7+2,6,9+2,7,9-TMP, 1,3,9+2,3,6-TMP, 1,6,9+1,7,9+2,3,7-TMP, 1,3,8-TMP, 2,3,10-TMP, 1,6,7-TMP, 1,2,7+1,2,9-TMP, dan 1,2,8-TMP. Keberadaan isomer dengan konformasi  $\alpha\beta\beta$  yang dapat dilihat pada **Gambar 2.6**, mengindikasikan sumber masukan bahan organik terestrial (Budzinski dkk., 1995; Armstroff dkk., 2006).

Isomer TMP dengan kestabilan rendah seperti 1,6,9-TMP, 1,7,9-TMP, dan 1,3,8-TMP yang mengindikasikan lingkungan marin menunjukkan kelimpahan yang sedikit lebih rendah dibandingkan 1,3,7+2,6,9+2,7,9-TMP sebagai indikator lingkungan terestrial. Oleh sebab itu, rendahnya kelimpahan 1,6,9-TMP, 1,7,9-TMP, dan 1,3,8-TMP dibandingkan 1,3,7+2,6,9+2,7,9-TMP mendukung bahasan sebelumnya yang menunjukkan bahwa lingkungan terestrial lebih dominan daripada lingkungan marine pada pengendapan minyak Blok Cepu yang dianalisis (Budzinski dkk., 1995; Armstroff dkk., 2006).

#### 4.5.2.4 Retena

Senyawa retena yang diidentifikasi berdasarkan fragmen  $m/z$  234. Spektrum massa senyawa retena memberikan puncak ion molekul  $m/z$  234 dan puncak fragmen  $m/z$  219 sebagai hasil dari lepasnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Senyawa retena yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  234, diturunkan dari prekursor asam abietat yang ditemukan berlimpah dalam tumbuhan konifer Gymnospermae (Romero-Sarmiento dkk., 2011). Senyawa retena dihasilkan melalui reaksi aromatisasi dari dehidroabietana menghasilkan simonellite, dilanjutkan aromatisasi menghasilkan retena dapat digunakan sebagai indikator kematangan sampel sedimen (Killops dan Killops, 2005; Romero-Sarmiento dkk., 2011). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa retena dan tidak ditemukan dehidroabietana serta simonellite, mengindikasikan sampel minyak Cepu sudah matang dan adanya indikasi sumber senyawa organik berasal dari input vegetasi tumbuhan Gymnospermae pada lingkungan pengendapan minyak (Fabianska dkk., 2013; Chatopadhyay dan Dutta, 2014).

### 4.5.3 Aromatik Heterosiklik

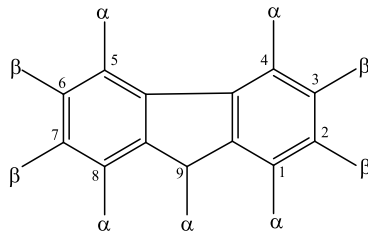
Identifikasi berdasarkan fragmentogram yang spesifik terhadap biomarka fraksi hidrokarbon aromatik menunjukkan adanya senyawa aromatik heterosiklik. Distribusi senyawa aromatik heterosiklik menunjukkan adanya tiga (3) kelompok utama yakni Flourena (FL), Dibenzotiofena (DBT) dan Dibenzofuran (DBF). Fluorena, DBT, dan DBF diperkirakan berasal dari prekursor bifenil, namun terbentuk pada lingkungan yang berbeda-beda (Xia dan Zhang, 2002; Asif dkk., 2010). Ketiga senyawa tersebut memiliki fungsi penting yaitu memberikan informasi mengenai keadaan geokimia minyak bumi (Li dkk., 2013).

#### 4.5.3.1 Flourena

Senyawa derivat Flourena yang telah teridentifikasi pada sampel minyak cepu yaitu metilflourena (MF) dan dimetilflourena (DMF). Struktur dan penomoran senyawa flourena dapat dilihat pada **Gambar 4.3**. Metilflourena teridentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik  $m/z$  180, sedangkan DMF teridentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik  $m/z$  196. Spektrum massa salah satu senyawa metilflourena menunjukkan adanya puncak fragmen  $m/z$  180 sebagai puncak molekul dan puncak fragmen  $m/z$  165 yang dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-CH_3$ ). Keberadaan senyawa flourena pada sampel minyak cepu yang telah teridentifikasi mengindikasikan sumber senyawa organik minyak Cepu terbentuk pada lingkungan air, seperti delta, estuari atau muara sungai, danau air tawar (*fresh water lacustrine*) dan danau air payau (*brackish lacustrine*) (Li dkk., 2013; Xu dkk., 2019).

Distribusi senyawa MF dalam sampel minyak cepu ditemukan beberapa isomer diantaranya 3-MF, 2-MF, 1-MF dan 4-MF dimana kelimpahan 1-MF dengan kestabilan struktur tertinggi menunjukkan kelimpahan yang lebih besar dibandingkan isomer 3-MF, 2-MF dan 4-MF. Tingginya kelimpahan 1-MF dibandingkan isomer yang lain potensial digunakan sebagai indikator tingginya kematangan sampel sedimen minyak Cepu yang dianalisa, seperti

yang juga telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Li dkk., 2013; Xu dkk., 2019).

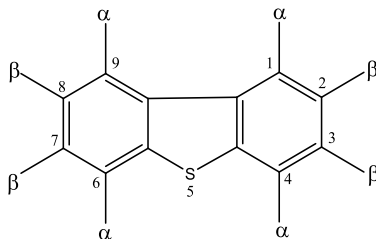


**Gambar 4.3** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada flourena

Identifikasi struktur yang dilakukan terhadap DMF berdasarkan fragmentogram m/z 196 menunjukkan adanya enam (6) puncak, namun baru satu (1) puncak yang teridentifikasi, yakni 1,7-DMF yang mengindikasikan lingkungan air, seperti delta, estuari atau muara sungai, danau air tawar (*fresh water lacustrine*), dan danau air payau (*brackish lacustrine*) (Chang dkk., 2011; Asif dan Fazeelat, 2012; Li dkk., 2013; Xu dkk., 2019).

#### 4.5.3.2 Dibenzotiofena

Identifikasi struktur dibenzotiofena (DBT) berdasarkan fragmentogram m/z 184 menunjukkan adanya kelompok isomer metildibenzotiofena (MDBT) dan dimetildibenzotiofena (DMDBT).



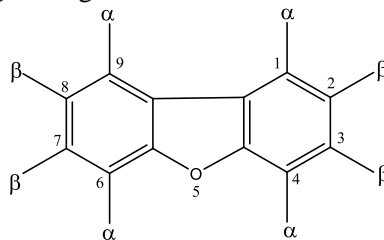
**Gambar 4.4** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada dibenzotiofena

Struktur dan penomoran gugus metil (-CH<sub>3</sub>) pada senyawa dibenzotiofena dapat dilihat pada **Gambar 4.4**. Puncak fragmen  $m/z$  212 ditemukan sebagai puncak ion molekul, sedangkan puncak fragmen 197 dihasilkan dari lepasnya gugus metil (-CH<sub>3</sub>). Puncak fragmen  $m/z$  198 ditemukan sebagai puncak ion molekul, sedangkan puncak fragmen  $m/z$  183 dihasilkan dari lepasnya gugus metil (-CH<sub>3</sub>). Kelompok biomarka DMDBT dan EDBT yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  212 dalam sampel minyak Cepu. Senyawa isomer DMDBT dan EDBT yang ditemukan diantaranya yaitu 4-EDBT, 4,6-DMDBT, 2,4-DMDBT, 2,6-DMDBT, 3,6-DMDBT, 2,8-DMDBT, 2,3+3,7-DMDBT, dan 1,6+1,4-DMDBT.

Isomer 4,6-DMDBT memiliki tingkat kestabilan tertinggi relatif terhadap isomer DMDBT lain yang teridentifikasi pada sampel minyak cepu, karena posisinya yang terletak pada posisi  $\beta$  (Li dkk., 2012a), sehingga menunjukkan bahwa minyak cepu yang dianalisa sudah matang sebab kelimpahan 4,6-DMDBT tertinggi terhadap isomer DMDBT lain yang teridentifikasi pada sampel minyak cepu.

#### 4.5.3.3 Dibenzofuran

Distribusi senyawa dibenzofuran beserta homolognya dalam sampel minyak Cepu, menunjukkan adanya metil dibenzofuran (MDBF) yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  182 dan dimetildibenzofuran (DMDBF) berdasarkan fragmentogram  $m/z$  196.



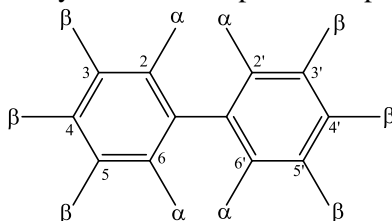
**Gambar 4.5** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada dibenzofuran



Struktur dan penomoran gugus metil pada senyawa dibenzofuran dapat dilihat pada **Gambar 4.5**. Spektrum massa salah satu senyawa yang ditemukan pada golongan senyawa dibenzofuran menunjukkan adanya puncak ion molekul pada fragmen  $m/z$  182. MDBF dan DMDBF ditemukan sebagai petunjuk sumber senyawa organik minyak cepu yang dianalisa berasal dari lumut (Radke dkk., 2000). Beberapa isomer senyawa MDBF yang teridentifikasi, diantaranya yaitu 4-MDBF, 3+2-MDBF dan 1-MDBF, namun distribusi isomer DMDBF belum berhasil diidentifikasi pada penelitian ini (Li dkk., 2013; Xu dkk., 2019). Isomer MDBF yang telah diidentifikasi menunjukkan bahwa 4-MDBF memiliki kelimpahan tertinggi diikuti 3+2-MDBF kemudian 1-MDBF. Tingginya kelimpahan 4-MDBF dan 3+2-MDBF dibandingkan isomer yang lain, menunjukkan indikator sumber bahan organik dihasilkan dari lingkungan terestrial (Yang dkk., 2017; Ogbesejana dkk., 2018). Hal ini juga didukung dengan data sebelumnya dimana dengan ditemukannya 1,6-DMN mengindikasikan adanya masukan sumber bahan organik dari lingkungan terestrial sampel minyak Cepu.

#### 4.5.4 Turunan Bifenil

Turunan bifenil yang ditemukan pada sampel minyak cepu dalam penelitian ini yaitu metil bifenil (MBP) dimetilbifenil (DMBP) dan trimetilbifenil (TMBP). Struktur dan penomoran gugus metil pada senyawa bifenil dapat dilihat pada **Gambar 4.6**.



**Gambar 4.6** Penomoran dan posisi gugus metil pada bifenil

Identifikasi struktur dilakukan dengan membandingkan pola waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa senyawa yang

diperoleh dengan pola waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa senyawa yang telah dipublikasikan oleh para peneliti sebelumnya (Romeo-Sarmiento dkk., 2011; Fabiańska dan Smółka-Danielowska, 2012; Fabiańska dkk., 2013).

#### 4.5.4.1 Metil Bifenil

Distribusi senyawa metilbifenil (MBP) yang teridentifikasi berdasarkan fragmentasi spesifik  $m/z$  168. Identifikasi menunjukkan adanya 2-MBP, 3-MBP dan 4-MBP, dengan kelimpahan tertinggi dimiliki oleh isomer 3-MBP. Isomer 3-MBP memiliki tingkat kestabilan tertinggi dari ketiga isomer tersebut, sebab tersubstitusi pada posisi  $\beta$ . Oleh sebab itu, tingginya kelimpahan 3-MBP dalam sampel minyak cepu menunjukkan bahwa sampel minyak sudah matang (Trolio dkk., 1999; Jinggui dkk., 2005; Asif dkk., 2009).

#### 4.5.4.2 Dimetil Bifenil

Distribusi senyawa dimetilbifenil (DMBP) diidentifikasi menggunakan spektrum massa. Puncak ion molekul ditemukan pada fragmen  $m/z$  182 dan puncak fragmen  $m/z$  167 dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Analisa minyak cepu yang dilakukan telah mengidentifikasi beberapa isomer DMBP, diantaranya 2,2'-DMBP, 2,6'-DMBP, 2,3'-DMBP, 2,5-DMBP, 2,4-DMBP, 2,3-DMBP, 3,5-DMBP, dan 3,3'-DMBP.

Senyawa 2,4-DMBP memiliki kestabilan tertinggi, sebab posisi 2 dan 4 dalam isomer DMBP tersubstitusi pada posisi  $\beta$ , sehingga 2,4-DMBP memiliki kestabilan tertinggi diantara isomer lain yang teridentifikasi pada sampel minyak. Oleh sebab itu, tingginya kelimpahan 2,4-DMBP diantara isomer lain yang teridentifikasi, menunjukkan sampel minyak cepu yang dianalisa sudah matang (Trolio dkk., 1999; Jinggui dkk., 2005; Asif dkk., 2009).

#### 4.5.4.3 Trimetil Bifenil

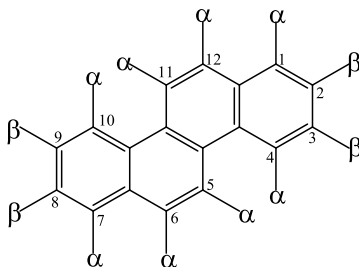
Trimetilbifenil (TMBP) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik  $m/z$  196. Puncak ion molekul ditemukan pada fragmen  $m/z$  196, pada spektrum massa tersebut juga terdapat

puncak fragmen  $m/z$  181 yang dihasilkan dari lepasnya gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Analisa minyak cepu menghasilkan beberapa isomer senyawa TMBP, diantaranya 2,4,2'-TMBP, 2,6,3'-TMBP, 2,4,6-TMBP, 2,3,2'-TMBP, 2,5,2'-TMBP, 2,4,3'-TMBP, 2,4,2'-TMBP, 3,5, 3'-TMBP, 3,4,3'-TMBP. Keberadaan senyawa TMBP ada hubungannya dengan biodegradasi oleh aktifitas bakteri seperti yang telah dilaporkan oleh Trolio dkk (1999) dan Bastow dkk (2001), sehingga dengan ditemukannya beberapa isomer TMBP dalam sampel minyak cepu menunjukkan adanya aktifitas bakteri dalam proses pembentukannya.

#### 4.5.5 Derivat Krisena

Derivat krisena ditemukan dalam sampel minyak cepu berupa metil krisena dan dimetil krisena. Adanya senyawa krisena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  228.



**Gambar 4.7** Penomoran karbon dan posisi gugus metil pada krisena.

Krisena, diturunkan dari prekursor triterpena pentasiklik seperti  $\alpha$ - dan  $\beta$ -amyrin yang berlimpah dalam lilin epikutikular tumbuhan tingkat tinggi terestrial melalui reaksi degradasi mikrobial (Zheng dkk., 2004). Struktur dan penomoran gugus metil pada senyawa krisena dapat dilihat pada **Gambar 4.7**.

#### 4.5.5.1 Metil Krisena

Distribusi senyawa metil krisena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  242. Puncak fragmen  $m/z$  242 diidentifikasi sebagai puncak ion molekul, sedangkan adanya puncak pada fragmen  $m/z$  227 dihasilkan dari lepasnya gugus (-CH<sub>3</sub>). Berdasarkan data analisa yang diperoleh, diidentifikasi beberapa isomer senyawa MChy, diantaranya 3-MChy, 2-MChy, 6-MChy dan 1-MChy. Dari keempat isomer tersebut 3-MChy memiliki tingkat kestabilan tertinggi, sebab tersubstitusi pada posisi  $\beta$  (Li dkk., 2012b).

Hal ini dapat memberikan informasi mengenai tingkat kematangan sampel minyak, dimana senyawa 3-MChy memiliki kelimpahan tertinggi, sehingga dengan tingginya kelimpahan senyawa tersebut dapat disimpulkan bahwa sampel minyak cepu yang dianalisa sudah matang (Garrigues dkk., 1995; Lian dkk., 2009; Li dkk., 2012).

#### 4.5.5.2 Dimetil Krisena

Dimetil krisena (DMChy) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram spesifik  $m/z$  256. Keberadaan DMChy ditandai dengan spektrum massa salah satu puncak yang sesuai dengan spektrum massa DMChy. Fragmen yang muncul pada spektrum massa DMChy menunjukkan adanya puncak fragmen  $m/z$  256 sebagai puncak ion molekul, sedangkan puncak fragmen  $m/z$  241 dihasilkan dari lepasnya gugus metil (-CH<sub>3</sub>). Penelitian mengenai minyak Cepu memberikan hasil kromatogram yang menunjukkan adanya (6) enam puncak senyawa DMChy, namun keberadaan enam puncak tersebut belum teridentifikasi pada penelitian ini. Keberadaan DMChy selalu ditemukan bersama dengan krisena yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial diturunkan dari prekursor triterpena pentasiklik seperti  $\alpha$ -amyrin dan  $\beta$ -amyrin (Garrigues dkk., 1995). Oleh sebab itu, keberadaan DMChy bersama krisena mendukung adanya input tumbuhan terrestrial.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

- Tingginya kelimpahan isokadalena dibanding kadalena serta tingginya kelimpahan biomarka dengan kestabilan tinggi pada fraksi hidrokarbon aromatik, seperti 2,6-DMN pada derivat naftalena menunjukkan sampel sudah matang. Hal ini didukung dengan diperolehnya nilai CPI = 1,16 dan LHCPI = 1,18 pada biomarka alifatik yang menunjukkan minyak Blok Cepu sudah matang.
- Perbandingan karbon ganjil terhadap karbon genap  $\Sigma 2/\Sigma 1 = 1,13$  dengan distribusi bimodal, menunjukkan sumber organik minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial, bakteri dan alga. Kelimpahan 1-MP yang lebih tinggi dibanding 9-MP mengindikasikan lingkungan terestrial lebih dominan daripada lingkungan marin.
- Rasio Pr/Ph = 4,44 dan Ts/(Ts+Tm) = 0,56 serta adanya biomarka 1,2,5-TMN dan 1,2,7-TMN menunjukkan indikator lingkungan pengendapan oksik.

#### **5.2 Saran**

Penelitian lebih lanjut terhadap biomarka fraksi polar bergugus fungsi oksigen, seperti alkohol, keton dan asam perlu dilakukan, untuk mengetahui aspek geokimia organik minyak mentah yang berasal dari sumur tua minyak Blok Cepu, formasi Wonocolo, Jawa Timur.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## DAFTAR PUSTAKA

- Alboudwarej, H., Akbarzadeh, K., Beck, J., Svrcek, W., dan Yarranton, H. 2003. "Regular Solution Model for Asphaltene Precipitation from Bitumens and Solvents". *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **49**(11), 2948-2956.
- Alexander, R., Kagi, R. dan Noble, R. 1983. "Identification of the Bicyclic Sesquiterpenes Drimane dan Eudesmane in Petroleum." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **5**, 226.
- Alexander, R., Kagi, R., Singh, R., dan Sosrowidjojo, I. 1994. "The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia". *Organic Geochemistry*, **21**(2), 112-120.
- Al-Rawi, F., Al-Ameri, T., dan Awadh, S. 2014. "Petroleum geochemistry of oil samples from shallow boreholes at Sakran site, western Iraq". *Arab Journal Geoscience*, **7**, 545-558.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J. dan Littke, R. 2006. "Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological dan thermal metamorphism implications". *Organic Geochemistry*, **37**, 261-279.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., dan Horsfield, B. 2006. "Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240**(1-2), 253-274.
- Asif, M., dan Fazeelat, T. 2012. "Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based on heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons". *Applied Geochemistry*, **27**(8), 1655-1665.

- Asif, M., Alexander, R., Fazeelat, T., dan Grice, K. 2010. "Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reactions". *Organic Geochemistry*, **41**(5), 522-530.
- Bąk, K., Fabiańska, M., Bąk, M., Misz-Kennan, M., Zielińska, M., Dulemba, P., Bryndal, T., dan Naglik, B., 2016. "Organic matter in upper Albian marine sediments in the High-Tatric units, central western Carpathians related to Oceanic Anoxic Event 1d-Geochemistry, microfacies and palynology". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **454**, 212-227.
- Bakar, N. A., Tay, K. S., Omar, N. Y. M. J. B. Abas, M. R., dan Simoneit, B. R. T. 2011. "The geochemistry of aliphatic dan polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia". *Applied Geochemistry*, **26**, 1433 – 1445.
- Bastow, T. P., Singh, R. K., van Aarsen, B. K. G., Alexander, R., dan Kagi, R. I. 2001. "2-Methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker". *Organic Geochemistry*, **32**(10), 1211 - 1217.
- Bemmelen, R.W. 1949. "*The Geology of Indonesia*" Vol. 1A, Government Printing Office, Netherland.
- Blokker, P., Bergen, P. V., Pancost, R., Colinson, M. E., Leeuw, J. W., Damste, J. S. 2011. "The Chemical Structure of Gloecapsomorpha Prisca Microfossils: Implications for Their Origin". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **6**, 885 – 900.
- Bray, E.E., dan Evans, E.D. 1961. "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **22**, 2-15.
- Budzinski, H, Radke, M., Garrigues, P., Wise, S.A., Bellocq, dan Willsch, H. 1992. "Gas chromatographic retention behaviour of alkylated phenanthrenes on a smectic liquid



- crystalline phase: Application to organic geochemistry". *Journal of Chromatography*, **627**(1-2), 227-239.
- Budzinski, H. G., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., dan Oudins, J. L. 1995. "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(10), 2043-2056.
- Burhan, R., Hardianto, Y., dan Wahyudi, A., 2014. "Kajian Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik". *Jurnal Sains dan Seni*, **1**, 1-9.
- Burhan, R., Trendel, J., 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**(23), 4085-4101.
- Burhan, R. Y. P., Zetra, Y., dan Albrecht, P. 1997. "Pengkajian Senyawa Penanda Biologis pada Aspal Laut Mati". *IPTEK*, **8**, 122 - 129.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., dan Takayama, K. 1997. "Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments". *Organic Geochemistry*, **26**(7-8), 483-489.
- Chandru, K., Zakaria, M., Anita, S., Shahbazi, A., Sakari, M., Bahry, P., dan Mohamed, C. 2008. "Characterization of Alkanes, Hopanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in tar-balls Collected from the East Coast of Peninsular Malaysia". *Marine Pollution Bulletin*, **56**, 950-962.
- Chang, X., Han, Z., Shang, X., dan Yan, C. 2011. "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons in crude oils from

- the Linnan Subbasin, Shandong Province, China". *Chinese Journal of Geochemistry*, **30**, 132–137.
- Chattopadhyay, A., dan Dutta, S. 2014. "Higher plant biomarker signatures of Early Eocene sediments of North Eastern India." *Marine and Petroleum Geology*, **57**, 51 - 67.
- Comet, P.A., Tin, O.S., dan Bee, Y.A., 1989. "GC-MS and its application to crude oil analysis". *Geological Society Malaysia Bulletin*, **25**, 1-25.
- Damsté, J. S., Rijpstra, W. C., Schouten, S., Fuerst, J. A., Jetten, M. S., dan Strous, M. 2004. "The Occurrence of Hopanoids in Planctomycetes: Implications for The Sedimentary Biomarker Record". *Organic Geochemistry*, **35**, 561 - 566.
- Dev, S. 1989. "*Terpenoids In Natural products of woody plants I*", diedit oleh J. W. Rowe, 691 - 807. Berlin: Springer.
- Diasty, W. E., Ghonaim, A. A., Mostafa, A., Beialy, S. E., dan Edwards, K. 2014. "Biomarker Characteristics of The Turonian–Eocene Succession, Belayim Oilfields, Central Gulf of Suez, Egypt". *Journal of The Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, **19**, 91-100.
- Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., dan Eglinton, G. 1978. "Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation." *Nature*, **272**, 216–222.
- Dutta, S., Saxena, R., dan Singh, H. 2014. "Exceptional preservation of angiosperm markers in Miocene and Eocene ambers". *Geology*, **42**(2), 155-158.
- Ellis, L., Singh, R. K., Alexander, R. dan Kagi. R. I. 1996. "Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbon from aromatization-rearrangement of terpenoid in the sedimentary environment: A new class of biomarker". *Geochimica et Cosmochimica*, **60**, 4747 - 4763.

- Englington G, Hamilton R, J. 1967. "Leaf Epicuticular Wax". *Science*, 156, 1322-1335.
- Fabiańska, M.J., dan Kurkiewicz, S., 2013. "Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons And Polar Compounds In The Neogene Lignites And Gangue Sediments Of The Konin And Turossow Brown Coal Basins (Poland)". *International Journal Of Coal Geology*, **107**, 24-44.
- Fabiańska, M.J., dan Smólka-Danielowska, D., 2012. "Biomarker compound in ash from coal combustion in domestic furnaces (Upper Silesia Coal Basin, Poland)". *Fuel*, **102**, 333-334.
- Furmann, A., Mastalerz, M., Brassell, S.C., Schimmelmann, A., dan Picardal, F., 2013. "Extractability of biomarkers from high- and low-vitrinite coals and its effect on the porosity of coal". *International Journal of Coal Geology*, **107**, 141-151.
- Garrigues, P., Sury, R., Angelin, M., Bellocq, J., dan Ewald, M. 1988. "Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**(2), 375-384.
- Garrigues, P., Budzinski, H., Manitz, M., dan Wise, S. 1995. "Pyrolytic and Petrogenic Inputs in Recent Sediments: A Definitive Signature Through Phenanthrene and Chrysene Compound Distribution". *Polycyclic Aromatic Compounds*, **7**(4), 275-284.
- Hakimi, M. H., Ahmed, A. F., dan Abdullah, W. H. 2016. "Organic Geochemical and Petrographic Characteristics of The Miocene Salif Organic-Rich Shales in The Tihama Basin, Red Sea of Yemen: Implications for Paleoenvironmental Conditions and Oil-Generation Potential". *International Journal of Coal Geology*, **154-155**, 193–204.

- Harsono, P., 1983. "*Biostratigrafi North East Java Basin. Disertasi Doktor*", ITB – Bandung
- Hofmann, A. I., Grice, K., Jaraula, C. M. B., Schimmelmann, A. dan Brocks, J. J. 2012. "Efficiency of extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Paleoproterozoic Here's Your Chance Pb/Zn/Ag ore deposit dan implications for a study of Bitumen II". **Organic Geochemistry**, **52**, 81 - 87.
- Huang, C., Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., dan Li, Y. 2004. "Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids". *Energy and Fuels*, **18**(6), 1862–1864.
- Huang, X.Y., Jiao, D., Lu, L.Q., Xie, S.C., Huang, J.H., Wang, Y.B., Yin, H.F., Wang, H.M., Zhang, K.X., dan Lai, X.L., 2007. "The fluctuating environment associated with the episodic biotic crisis during the Permo/Triassic transition: evidence from microbial biomarkers in Changxing, Zhejiang Province". *Science in China Series D*, **50**, 1052-1059.
- Izart, A., Suarez-Ruiz, I., dan Bailey, J., 2015. "Paleoclimate reconstruction from petrography and biomarker geochemistry from Permian humic coals in Sydney Coal Basin (Australia)". *International Journal of Coal Geology*, **138**, 145-157.
- Ji, L., He, C., Zhang, M., Wu, Y. dan Li, X. 2016. "Bicyclic alkanes in source rocks of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin dan their inconsistency in oil-source correlation." *Marine and Petroleum Geology*, **72**, 359 - 373.
- Jinggui, L., Philp, P., Zifang, M., Wenhui, L., Jianjing, Z., Guojun, C., dan Zhaoyun, W. 2005. "Aromatic compounds in crude oils and source rocks and their application to oil–source rock correlations in the Tarim basin, NW China". *Journal of Asian Earth Sciences*, **25**(2), 251-268.

- Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral. 2019 *Pemerintahan Republik Indonesia Kabinet Kerja*.
- Khopkar, S. 2002. "*Konsep Dasar Kimia Analitik I*". Jakarta: UI Press.
- Killops, K. 1993. "*An Introduction to Organic Geochemistry*". New York: John Wiley and Sons Inc.
- Killops, S. 1991. "Novel aromatic hydrocarbons of probable bacterial origin in a Jurassic lacustrine sequence". *Organic Geochemistry*, **17**, 25–36.
- Killops, S., dan Killops, V. 2005. "*Introduction to organic geochemistry*". 2nd Edition. United Kingdom: Blackwell Publishing.
- Lee, T., dan Lawyer, L. 1995. "Cenozoic plate reconstruction of Southeast Asia". *Tectonophysics*, **25**(1-4), 85-138.
- Li, M., dan Johns, R. 1990. "Kerogen extract interrelationship of terpenoid biomarkers from a Jilin brown coal". *Organic Geochemistry*, **15**, 109–121.
- Li, M., Wang, T., Simoneit, B., Shi, S., Zhang, L., dan Yang, F. 2012 (a). "Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts". *Journal of Chromatography*, **1233**, 126– 136.
- Li, M., Shi, S., dan Wang, T. 2012 (b). "Identification and distribution of chrysene, methylchrysenes and their isomers in crude oils and rock extracts". *Organic Geochemistry*, **52**, 55-66.
- Li, M., Wang, T., Zhong, N., Zhang, W., Sadik, A., dan Li, H. 2013. "Ternary diagram of fluorenes, dibenzothiophenes and dibenzofurans: Indicating depositional environment of crude oil source rocks". *Energy Exploration & Exploitation*, **31**(4), 569–588.

- Littke, R., Luckge, A., dan Wilkes, H. 1988. "Organic matter in Neogene sediments of the Southern Canary Channel, Canary Islands (Sites 955 and 956)". *Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results*, **157**, 361–372.
- Lu, S., dan Kaplan, I. R. 1992. "Diterpanes, triterpanes, steranes, dan aromatic hydrocarbons in natural bitumens dan pyrolysates from different humic coals". *Gaxhimica er Cosmochimica Acta*, **56**, 2761 - 2788.
- Lv, J.H., Wei, X.Y., Wang, Y.H., Wang, T.M., Liu, J., Zhang, D.D., Zong, Z.M., Ma, F.Y., dan Liu, J.M., 2016. "Mass spectrometric analyses of biomarkers and oxygen-containing species in petroleum ether extractable portions from two Chinese coals". *Fuel*, **173**, 260-267.
- Maslen, E., Grice, K., Le Metayer, P., Dawson, D., dan Edwards, D. 2011. "Stable carbon isotopic compositions of individual aromatic hydrocarbons as source and age indicators in oils from western Australian basins". *Organic Geochemistry*, **42**(4), 387-398.
- Massone, C. G., Wagener, A. L. R. D. A. H. M., dan Veiga, A., 2013. "Revisiting Hydrocarbon Source Appraisal In Sediments Exposed To Multiple Inputs". *Marine Pollution Buletin*, **73**, 345-354.
- McCarthy, R.D. dan Duthie, A.H., 1962. "A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids". *Journal Lipid Research*, **3**(1), 117-119.
- Ogbesejana, A., Ningning, Z., dan Bello, O. 2018. "Occurrence and distribution of dibenzofurans and benzo[b]naphthofurans in the crude oils from the Northern and offshore Niger Delta basin, Nigeria". *Petroleum Science and Technology*.
- Onojake, Chukunedum, M., Leo, O., Chigbu, Abrakasa, dan Selegha. 2014. "Geochemical Appraisal of Crude Oils

- from Umutu and Bomu Fields in the Niger Delta". *Bulletin of Earth Sciences of Thailand*, **6**(1), 31-39.
- Onojake, M., Osuji, L., dan Abrakasa, S. 2015. "Source, depositional environment and maturity levels of some crude oils in southwest Niger Delta, Nigeria". *Chinese Journal of Geochemistry*, 224-232.
- Otto, A., Simoneit, B., Wilde, V., Kunzmann, L., dan Puttmann, W. 2002. "Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers". *Review of Palaeobotany and Palynology*, **120**(3-4), 203-215.
- Ouirsson, Albrecht, Rohmer, M. 1984. "The Hopanoids-The Palaeochemistry and biochemistry of a group natural product". *Pure and Applied Chemistry*, **51**, 709-729.
- Paul, S., Sharma, J., Singh, B. D., Saraswati, P. K., Dutta, S. 2015. "Early Eocene Equatorial Vegetation and Depositional Environment: Biomarker and Palynological Evidences from a Lignite-Bearing Sequence of Cambay Basin, Western India". *International Journal of Coal Geology*, **149**, 77 - 92.
- Peters, K. E., Walters, C. C. dan Moldowan, J. M. 2005. "The Biomarker Guide: I. Biomarkers dan Isotopes in the Environment and Human History". *2nd Edition. USA: Cambridge University Press*.
- Peters, K., Moldowan, J. 1993. "The biomarker guide: interpreting molecular fossils. In: Petroleum and Ancient Sediments". *New Jersey: Prentice Hall*, 363.
- Peters, K.E., dan Fowler, M.G., 2002. "Application of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management". *Organic Geochemistry*, **33**(1), 5-36.
- Petersen, N., dan Hickey, P. 1987. "California Plio-Miocene Oils: Evidence of Early Generation: Section III. Geological Environments and Migration. In SG 25: Exploration for

- Heavy Crude Oil and Natural Bitumen". *American Association of Petroleum Geologists*, 351-359.
- Philp, R.P. 1985. "*Fossil Fuel Biomarkers*". New York: Elsevier Science Publisher.
- Pollard, A.M., Batt, C.M., Stern, B. dan Young, S.M.M., 2006. "Analytical Chemistry in Archaeology". United States of America: *Cambridge University Press*.
- Pringgoprawiro. 1983. "*Biostratigrafi dan Paleogeografi Cekungan Jawa Timur: Suatu Pendekatan Baru, Thesis Doktor*", ITB, Bandung.
- Puttman, W., dan Kalkreuth, W. 1989. "Comparison of hydrocarbon composition in a sequence of humic coals, cannel coals, and oil shales from the Pictou coalfield, Nova Scotia". *Atlantic Geology*, **25**, 93-103.
- Radke, M., Garrigues, P., dan Willsch, H. 1990. "Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia". *Organic Geochemistry* **15**(1), 17-34.
- Radke, M., Leythaeuser, D. dan Teichmüller, M. 1984. "Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins". *Organic Geochemistry*, **6**, 423-430.
- Radke, M., Rullkotter, J., dan Vriend, S. 1994. "Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(17), 3675-3689.
- Radke, M., Vriend, S., dan Ramanampisona, L. 2000. "Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(2), 275-286.



- Radke, M., Welte, D., dan Willsch, H. 1982. "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**(1), 1-10.
- Romero-Sarmiento, M.F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Défarge, F., dan Versteegh, G.J.M., 2011. "Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **309**, 309-326.
- Saito, H., dan Suzuki, N. 2007. "Distribution and Sources of Hopanes, Hopanoic Acids and Hopanols in Miocene to Recent Sediments from ODP Leg 190 Nankai Trough". *Organic Geochemistry*, **38**, 1715-1728.
- Sari, G., Trihadiningrum, Y., dan Ni'matuzahroh. 2018. "Petroleum Hydrocarbon Pollution in Soil and Surface Water by Public Oil Fields in Wonocolo Sub-district, Indonesia". *Journal of Ecological Engineering*, **19**(2), 184-193.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., dan Strauss, H. 2013. "Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals". *International Journal of Coal Geology*, **107**, 127-140.
- Seifert, W., dan Moldowan, J. 1978. "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 77-95.
- Sharaf, E., Simo, T., Carroll, A., dan Shields, M. 2005. "Stratigraphic evolution of Oligocene–Miocene carbonates and siliciclastics, East Java basin, Indonesia". *The American Association of Petroleum Geologists*, **89**(6), 799–819.

- Simoneit, B., Grimalt, J., Wang, T., Cox, R., Hatcher, P., dan Nissenbaum, A. 1986. "Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals". *Organic Geochemistry*, **10**(4-6), 877-889.
- Siswanto, D., Mujiyanto, S., dan Suharyati. 2019. "Outlook Energi Indonesia 2019", *Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral*, Jakarta
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. dan Crouch, S.R., 2004. "*Fundamental of Analytical Chemistry*" 8th ed. Canada: Thomson Brooks/Cole.
- Soares, R.F., Pereira, R., Silva, R.S.F., Mogollon, L., dan Azevedo, D.A., 2013. "Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry: new biomarker parameter proposition for the characterization of biodegraded oil". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **24**, 1570-1581.
- Soeparyono, N., dan Lennox, P. 1990. "Structural development of hydrocarbon traps in the Cepu oil fields, northeast Java, Indonesia". *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, **4**, 281-291.
- Solomon, T.W.G. dan Fryhle, C.B., 2000. "*Organic Geochemistry*". USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Sonibare, O. O., Hoffmann, T. dan Foley, S. F. 2012. "Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria". *Organic Geochemistry*, **51**, 55 - 62.
- Sonibare, O., Alimi, H., Jarvie, D., dan Ehinola, O. 2008. "Origin and occurrence of crude oil in the Niger delta, Nigeria". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **61**(2-4), 99-107.
- Stojanovic, K., dan Zivotic, D. 2013. "Comparative study of Serbian Miocene coal insight from biomarker

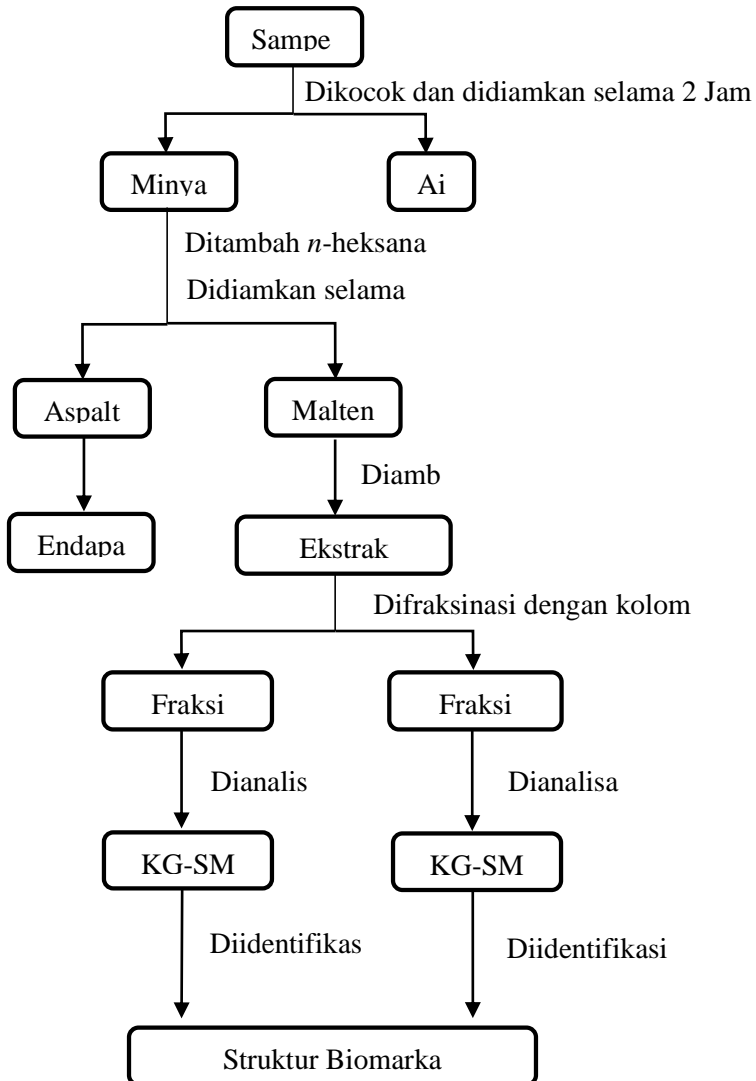
- composition". *International Journal of Coal Geology*, **107**, 3-23.
- Stojanovic, K., Jovancevic, B., Vitorovi, Pevneva, G., Golovko, J., dan Golovko, A. 2007. "New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia)". *Geochemistry International*, **45**(8), 781–797.
- Stout, S.A., 1992. "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in A Tertiary Angiospermous Lignite". *Organic Geochemistry*, **18**, 51-56.
- Strachan, M. G., Alexander, R. dan Kagi, R. I. 1988. "Trimethynaphthalenes in crude oils and sediments: Effect of source and maturity." *Geochimica et Cosmochimica*, **52**, 1255 - 1264.
- Surjono, S., dan Gunawan, M. 2018. "Onshore-Offshore Facies Change of Ngrayong Sandstone In Madura Area, Indonesia". *ASEAN Engineering Journal*, **8**(2), 1-15.
- Sutarso, B., and Suyitno, P. 1976. "The diapiric structure and its relation to the occurrence of hydrocarbon in Northeast Java basin", paper presented at 5th annual meeting *IAGI (Ikatan Ahli Geologi Indonesia)*, 46.
- Tegelaar, E. W., Leeuw, J. W., Derenne, S., Largeau, C. 1989. "A Reappraisal of Kerogen Formation". *Geochimica et Cosmochimica*, **53**, 3103 - 3106.
- Telnaes, N., Bjorseth, A., Christy, A., dan Kvalheim, O. 1987. "Interpretation of multivariate data: Relationship between phenanthrenes in crude oils". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2**(1-3), 149-153.

- Tissot, B., Welte, D. 1984. "*Petroleum Formation and Occurrence, second edition*". Berlin: Springer-Verlag, 699.
- Trolio, R., Grice, K., Fisher, S., Alexander, R., & Kagi, R. 1999. "Alkylbiphenyls and alkylidiphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation". *Organic Geochemistry*, **30**(10), 1241-1253.
- Tuo, J., dan Philp, R. 2005. "Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China". *Applied Geochemistry*, **20**, 367–381.
- Turner, N.R., Renegar, D.A., 2017. "Petroleum hydrocarbon toxicity to corals: A review". *Marine Pollutan Bulletin*, **119**, 1–16.
- Van Aarssen, B. C., Hoogendoorn, P. dan Leeuw, J. W. 1990. "A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes dan bicadinanes in crude oils from South East Asia." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 3021 – 3031.
- Van Aarssen, B., Alexander, R., dan Kagi, R. 2000. "Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(8), 1417-1424.
- Vliex, M., Hagemann, H. dan Püttmann, W. 1994. "Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(21), 4689 - 4702.
- Wan, L., Liu, J., Mao, F., Lv, M., Liu, B. 2014. "The petroleum geochemistry of the Termit Basin, Eastern Niger". *Marine and Petroleum Geology*, **51**, 167-183.
- Wang, Z., dan Stout, S. 2016. "Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics, Second Edition: Fingerprinting

- and Source Identification". London: *Academic Press. Seifert*.
- Wang, Z., Fingas, M., dan Sergy, G. 1994. "Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by GC/MS". *Environmental Science and Technology*, **28**(9), 1733–1746.
- Wang, Z., Stout, S.A., dan Fingas, M., 2006. "Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification". *Environmental Forensics*, **7**, 105-146.
- Wen, Z., Ruiyong, W., Radke, M., Qingyu, W., Guoying, S. dan Zhili, L. 2000. "Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter." *Organic Geochemistry*, **31**(7-12), 757–762.
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., dan Wilhelm, P. 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.
- Xia, Y., dan Zhang, G. 2002. "Investigation of mechanisms of formation of biphenyls and benzonaphthothiophenes by simulation experiment". *Science in China Series D: Earth Series*, **45**(5), 392–398.
- Xu, H., George, S., dan Hou, D. 2019. "Algal-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in Paleogene lacustrine sediments from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China". *Marine and Petroleum Geology*, **102**, 402-425.
- Yang, L., Li, M., Wang, T., Liu, X., Jiang, W., Fang, R., dan Lai, H. 2017. "Phenyldibenzofurans and Methylidibenzofurans in Source Rocks and Crude Oils, and Their Implications

- for Maturity and Depositional Environment". *Energy Fuels*, **31**(3), 2513–2523.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R., dan Fowler, B.R., 2011. "Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments". *Organic Geochemistry*, **42**, 1109-1146.
- Zetra, Y. 2016. "Peranan karakter geokimia organik batubara muda dalam pencairan batubara." *Disertasi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 129.
- Zetra, Y. dan Burhan, R. Y. P. 2006. "Diterpenoid of Euphorbia Pulcherrima dan Their Activities." *Majalah IPTEK*, **17**, 70 - 75.
- Zetra, Y., Kholik, J., Burhan, R., Wahyudi, A., Nugraheni, Z., dan Putri, E. 2018. "Organic geochemistry characteristic of aliphatic hydrocarbon fraction of Sawahlunto coal, Ombilin Basin, West Sumatra". *The 3rd International Seminar on Chemistry. American Institute of Physics*.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016 (a). "Paleoenvironment of Brown Coal from Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia". *Jurnal Teknologi*, **78**, 121-129.
- Zetra, Y., Sostrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016 (b). "Aromatic Biomarker from Brown Coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene Age". *Jurnal Teknologi*, **78**, 229-238.
- Zhang, S., Huang, H., Su, J., Liwu, M., Wang, X. dan Hu, J. 2015. "Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR dan mixing on the occurrence dan distribution of alkylidibenzothiophenes." *Organic Geochemistry*, **86**, 5-18.

## LAMPIRAN 1 SKEMA KERJA



**LAMPIRAN 2**

Tabel Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik dan Kelimpahannya

m/z	Rt	Nama Senyawa	Intensitas (%)
57	5.04	<i>n</i> -C <sub>10</sub>	1.41
	7.61	<i>n</i> -C <sub>11</sub>	14.30
	8.02	<i>n</i> -C <sub>12</sub>	2.18
	10.64	<i>n</i> -C <sub>13</sub>	7.14
	12.47	<i>n</i> -C <sub>14</sub>	20.59
	14.59	<i>n</i> -C <sub>15</sub>	12.25
	17.01	<i>n</i> -C <sub>16</sub>	32.24
	19.88	<i>n</i> -C <sub>17</sub>	26.72
	22.6	<i>n</i> -C <sub>18</sub>	34.92
	25.53	<i>n</i> -C <sub>19</sub>	27.32
	28.45	<i>n</i> -C <sub>20</sub>	27.09
	31.34	<i>n</i> -C <sub>21</sub>	24.61
	34.18	<i>n</i> -C <sub>22</sub>	23.65
	36.94	<i>n</i> -C <sub>23</sub>	23.87
	39.63	<i>n</i> -C <sub>24</sub>	26.05
	42.22	<i>n</i> -C <sub>25</sub>	27.19
	44.72	<i>n</i> -C <sub>26</sub>	25.37
	47.15	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	26.10
	49.49	<i>n</i> -C <sub>28</sub>	24.50
	51.77	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	24.88
53.92	<i>n</i> -C <sub>30</sub>	21.08	



	56.02	<i>n</i> -C <sub>31</sub>	20.02
	58.02	<i>n</i> -C <sub>32</sub>	14.43
	60	<i>n</i> -C <sub>33</sub>	14.46
	61.89	<i>n</i> -C <sub>34</sub>	11.83
	63.74	<i>n</i> -C <sub>35</sub>	8.30
	20.05	Pristana (Pr)	100.00
	22.87	Fitana (Ph)	22.50
123	11.684	C <sub>14</sub> dirmana	24.08
	12.299	8 $\beta$ (H)-drimana	100.00
	13.405	C <sub>15</sub> bisiklik sesquiterpana	55.37
	14.192	8 $\beta$ (H)-homodrimana	63.51
191	51,94	18 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Ts)	26,28
	52,28	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22,29,30-trisnorhopana (Tm)	20,26
	54,38	C <sub>29</sub> -norhopana	16,36
	54,63	C <sub>30</sub> -oleanana	20,79
	55,23	C <sub>30</sub> -hopana	59,96
	55,70	C <sub>30</sub> -moretana	10,92
	56,78	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22S)	63,02
	57,05	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana (22R)	100,0
	59,08	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopana	26,27
	60,68	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopana	18,57

**LAMPIRAN 3**

Tabel Biomarka Fraksi Hidrokarbon Aromatik dan Kelimpahannya

<b>m/z</b>	<b>Rt</b>	<b>Nama Senyawa</b>	<b>Intensitas (%)</b>
142/142	10,84	2-Metil Naftalena	65,94
	11,14	1-Metil Naftalena	100,00
156/156	12,63	2,6-Dimetil Naftalena	42,14
	12,70	1,3-Dimetil Naftalena	15,89
	12,86	1,7-Dimetil Naftalena	75,69
	13,16	1,6-Dimetil Naftalena	55,06
	13,25	2,3-Dimetil Naftalena	100,00
	13,59	1,4-Dimetil Naftalena	46,07
	13,67	1,5-Dimetil Naftalena	24,58
	13,93	2-Etil Naftalena	11,11
170/170	14,96	1,3,7-Trimetil Naftalena	11,35
	15,08	1,3,6-Trimetil Naftalena	11,17
	15,49	1,4,5+1,3,5-Trimetil Naftalena	40,84
	15,61	2,3,6-Trimetil Naftalena	40,87
	16,01	1,2,7-Trimetil Naftalena	39,30
	16,20	1,6,7-Trimetil Naftalena	44,87
	16,43	1,2,6-Trimetil Naftalena	100,00
	17,09	1,2,5-Trimetil Naftalena	40,76
184/169	19,18	1,3,5,7-Tetrametil Naftalena	15,84

	19,64	1,3,6,7-Tetrametil Naftalena	12,91
	19,76	1,2,5,7-Tetrametil Naftalena	10,80
	21,01	1,2,3,7-Tetrametil Naftalena	16,38
	21,65	1,2,5,6+1,2,3,5-Tetrametil Naftalena	100,00
192/192	25,70	3-Metil Fenantrena	54,56
	25,88	2-Metil Fenantrena	48,74
	26,47	9-Metil Fenantrena	100,00
	26,63	1-Metil Fenantrena	81,69
206/206	28,37	9-Etil Fenantrena	4,44
	28,92	3,6-Dimetil Fenantrena	24,65
	29,21	2,6-Dimetil Fenantrena	22,30
	29,33	2,7-Dimetil Fenantrena	14,68
	29,79	1,3+2,10+3,9+3,10-Dimetil Fenantrena	100,00
	29,97	1,6+2,9-Dimetil Fenantrena	44,38
	30,15	1,7-Dimetil Fenantrena	42,54
	30,31	2,3-Dimetil Fenantrena	17,85
	30,44	1,9+1,4-Dimetil Fenantrena	23,65
	30,82	1,8-Dimetil Fenantrena	12,49
	31,27	4,5-Dimetil Fenantrena	7,20
220/220	32,95	1,3,6+1,3,10+2,6,10-Trimetil Fenantrena	78,85
	33,21	1,3,7+2,6,9+2,7,9-Trimetil Fenantrena	100,00
	33,49	1,3,9+2,3,6-Trimetil Fenantrena	29,67

	33,66	1,6,9+1,7,9+2,3,7-Trimetil Fenantrena	66,37
	33,91	1,3,8-Trimetil Fenantrena	10,56
	34,01	2,3,10-Trimetil Fenantrena	18,11
	34,28	1,6,7-Trimetil Fenantrena	16,06
	34,49	1,2,6-Trimetil Fenantrena	26,99
	34,71	1,2,7+1,2,9-Trimetil Fenantrena	16,49
	35,45	1,2,8-Trimetil Fenantrena	18,32
242/242	44,56	3-Metilkrisena	100,00
	44,82	2-Metilkrisena	52,40
	45,14	6-Metilkrisena	39,10
	45,52	1-Metilkrisena	32,90
256/256	47,42	Dimetilkrisena	57,20
	47,95		100,00
	48,26		24,80
	48,43		44,40
	48,60		29,40
	48,86		25,30
	49,29		12,00
	49,74		13,80
234/219	36,51	Retena	15,90
	36,62		20,60
	36,80		7,10
	37,04		17,60

	37,35		50,10
	37,62		7,00
	37,81		21,00
	39,45		100,00
	39,89		7,80
	40,08		19,90
	40,70		11,30
180/165	17,48	3-Metil Fluorena	10,09
	19,99	2-Metil Fluorena	27,45
	20,32	1-Metil Fluorena	100,00
	20,57	4-Metil Fluorena	14,76
194/179	22,85	Dimetil Fluorena	24,00
	23,35		111,00
	23,50		58,00
	23,60		54,00
	23,76		100,00
	24,17		81,00
	24,65		34,00
168/168	12,65	2-MetilBifenil	8,44
	13,35	3-Metil Bifenil	100,00
	14,49	4-Metil Bifenil	96,96
182/182	16,60	2,2'-Dimetil Bifenil	11,29
	16,91	2,6'-Dimetil Bifenil	21,39

	17,00	2,3'-Dimetil Bifenil	32,81
	17,27	2,5-Dimetil Bifenil	24,83
	17,93	2,4-Dimetil Bifenil	100,00
	17,98	2,3-Dimetil Bifenil	16,87
	18,29	3,5-Dimetil Bifenil	65,99
	18,59	3,3'-Dimetil Bifenil	59,89
196/196	21,00	2,4,2'-Trimetil Bifenil	24,70
	21,14	2,6,3'-Trimetil Bifenil	72,51
	21,47	2,4,6-Trimetil Bifenil	86,30
	21,58	2,3,2'-Trimetil Bifenil	100,00
	21,70	2,5,2'-Trimetil Bifenil	44,57
	21,78	2,4,3'-Trimetil Bifenil	65,34
	21,88	3,5,3'-Trimetil Bifenil	46,61
	22,01	3,4,3'-Trimetil Bifenil	30,40
198/183	25,08	Kadalena	100,00
	25,20	Isokadalena	40,50
198/198	24,52	4-Metil Dibenzotiofena	100,00
	25,08	2-Metil Dibenzotiofena	43,00
	25,20	3-Metil Dibenzotiofena	17,00
	25,76	1-Metil Dibenzotiofena	24,00
212/212	26,82	4-Etil Dibenzotiofena	8,83
	27,40	4,6-Dimetil Dibenzotiofena	70,31
	27,83	2,4-Dimetil Dibenzotiofena	50,52

	27,98	2,6-Dimetil Dibenzotiofena	0,02
	28,06	3,6-Dimetil Dibenzotiofena	100,00
	28,49	2,8-Dimetil Dibenzotiofena	2,76
	28,59	2,3+3,7-Dimetil Dibenzotiofena	59,91
	28,76	1,6+1,4-Dimetil Dibenzotiofena	46,42
182/182	17,27	4-Metil Dibenzofuran	25,47
	17,92	3-Metil Dibenzofuran	100,00
	18,29	2-Metil Dibenzofuran	60,08
	18,59	1-Metil Dibenzofuran	50,32
196/196	20,89	Dimetil Dibenzofuran	42,40
	21,00		62,00
	21,14		100,00
	21,47		88,70
	21,58		89,40
	21,70		36,70
	21,78		50,60
	21,88		29,10
	22,01		14,00

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap A. Taufiq Hidayat, dilahirkan di Kota Pasuruan, 17 Agustus 1997, merupakan anak kedua dari empat bersaudara pasangan Amirulloh dan Masfiah. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Nahdlatul Wathon (2003-2009), MTs Nahdlatul Wathon (2009-2012) dan SMAN 1 Sampang (2012-2015). Penulis diterima di Departemen Kimia FSAD-ITS melalui Jalur SBMPTN dan terdaftar dengan Nomor Registrasi Pokok (NRP) 012115 40000 094. Di Departemen Kimia, Penulis mengambil bidang Geokimia Organik Molekuler dibawah bimbingan Ibu Dr. Yulfi Zetra, M.S. dan Bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. Penulis pernah aktif dalam kepanitiaan *Chemistry Week* 8 periode 2015/2016 dan *Chemistry Week* 9 periode 2016/2017, Organisasi Forum Mahasiswa Sampang di Surabaya (FORMAS) sebagai anggota. Penulis pernah menjalani Kerja Praktik di PT Pupuk Kalimantan Timur di Departemen Laboratorium bagian Laboratorium Uji Kualitas. Penulis dapat dihubungi melalui alamat email sebagai berikut

[th9004345@gmail.com](mailto:th9004345@gmail.com).