SKRIPSI-SK141501

KAJIAN BIOMARKA HIDROKARBON ALIFATIK MINYAK MENTAH LAPANGAN CAMAR, BAWEAN DAN LAPANGAN CEMARA, JATIBARANG

MUHAMMAD NAQUIB 'IBADURRAHMAN
NRP 1412 100 104

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

Dosen Pembimbing II
Dra. Yulfi Zetra, MS.

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

SCRIPT-SK141501

STUDY OF ALIPHATIC HYDROCARBON BIOMARKER OF CRUDE OIL FROM CAMAR OILFIELD, BAWEAN AND CEMARA OILFIELD, JATIBARANG

MUHAMMAD NAQUIB 'IBADURRAHMAN
NRP 1412 100 104

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

Supervisor II
Dra. Yulfi Zetra, MS.

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

LEMBAR PENGESAHAN

KAJIAN BIOMARKA HIDROKARBON ALIFATIK MINYAK MENTAH LAPANGAN CAMAR, BAWEAN DAN LAPANGAN CEMARA, JATIBARANG

SKRIPSI

Disusun oleh:

MUHAMMAD NAQUIB 'IBADURRAHMAN
NRP 1412 100 104

Surabaya, 9 Agustus 2016

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I	Dosen Pembimbing II
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.	**Dra. Yulfi Zetra, MS**
NIP 19590215 198701 1 001	**NIP 19600727 198701 2 001**

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia

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

KAJIAN BIOMARKA HIDROKARBON ALIFATIK MINYAK MENTAH LAPANGAN CAMAR, BAWEAN DAN LAPANGAN CEMARA, JATIBARANG

Nama : Muhammad Naquib 'Ibadurrahman
NRP : 1412 100 104
Jurusan : Kimia FMIPA - ITS
Dosen Pembimbing I : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan , M.Sc.
Dosen Pembimbing II : Dra. Yulfi Zetra, MS.

Abstrak

Analisa kandungan senyawa organik sampel minyak mentah Lapangan camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang ini bertujuan untuk melakukan karakterisasi distribusi senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik. Sampel minyak mentah difraksinasi berdasarkan kepolaran dengan kromatografi kolom dan dilakukan karakterisasi dengan kromatografi gas–spektrokopi massa (KG-SM). Hasil karakteriasi diperoleh senyawa biomarka *n*-alkana (*n*-C_{13} – *n*-C_{27}), isoprenoid asiklik (iC_{14} – iC_{16} dan iC_{18}), bisiklik seskuiterpena (4β(H)-eudesmana; 8β(H)-driman; 8β(H)-homodriman; kadinana dan beberapa senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena). Hasil sebaran biomarka tersebut mengindikasikan dominasi tanaman tingkat tinggidengan adanya pengaruh alga pada minyak Lapangan Camar, Bawean dan tanaman darat yang berasal dari resin damar pada Lapangan Cemara, Jatibarang. Selain itu, hasil sebaran biomarka mengindikasikan kedua sampel minyak berasal dari lingkungan pengendapan fluvial dengan kualitas oksigen yang sangat tinggi. Perbedaan tingkat kematangan terlihat dari persebaran senyawa 8β(H)-homodriman yang menunjukkan bahwa minyak Lapangan Camar, Bawean lebih matang dibandingkan minyak Lapangan Cemara, Jatibarang.

Kata kunci: Minyak mentah Lapangan Camar, Bawean, minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang, biomarka, hidrokarbon alifatik, tanaman tingkat tinggi, fluvial, oksik.

STUDY OF ALIPHATIC HYDROCARBON BIOMARKER OF CRUDE OIL FROM CAMAR OILFIELD, BAWEAN AND CEMARA OILFIELD, JATIBARANG

Name : **Muhammad Naquib 'Ibadurrahman**
NRP : **1412 100 104**
Department : **Kimia FMIPA - ITS**
Supervisor I : **Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan , M.Sc.**
Supervisor II : **Dra. Yulfi Zetra, MS.**

Abstract

Analysis of organic compound composition of crude oil sample from Camar Oilfield, Bawean and Cemara Oilfield, Jatibarang aims to characterize the distribution of biomarker compounds of aliphatic hydrocarbon fraction. Crude oil samples were fractionated based on their polarity using column chromatography and were characterized using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The result shows that biomarker compounds *n*-alkane (*n*-C_{13} – *n*-C_{28}), isoprenoid asiklik (iC_{14} – iC_{16} dan iC_{18}), bicyclic sesquiterpene (4β(H)-eudesman; 8β(H)-drimane; 8β(H)-homodrimaen; cadinane dan other C_{15} bicycilc seskuiterpene compounds) were found. Furthermore, that result indicates the dominance of higher plants with the influence of algae oil samples from Camar Oilfield, Bawean and higher plants in dammar resin from Cemara Oilfield, Jatibarang. In addition, the result also reveals that two samples were derived from fluvial environment with high-quality of oxygen. Different maturity levels can be seen from the distribution of 8β(H)-homodrimane compound which indicates that Camar Oilfield, Bawean is more mature than Cemara Oilfield, Jatibarang.

Keywords: Crude oil from Camar Oilfield, Bawean, Crude oil from Cemara Oilfield, Jatibarang, biomarker, aliphatics hydrocarbon, higher plants, fluvial, oxic.

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR vii
DAFTAR ISI ix
DAFTAR GAMBAR xii
DAFTAR TABEL xv
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Rumusan Masalah 5
1.3. Tujuan 5
1.4. Manfaat 5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 7
2.1. Tinjauan Geologi Sampel Minyak 7
2.1.1. Tinjauan Geologi Minyak Mentah Jatibarang 7
2.1.2. Tinjauan Geologi Minyak Mentah Bawean 10
2.2. Minyak Bumi 14
2.3. Pembentukan Minyak Bumi 15
2.4. Geokimia Organik 16
2.5. Biomarka Sebagai Penanda Proses Geologi Bahan Organik 18
2.6. Biomarka Lingkungan Fluvial 21
2.7. Biomarka Hidrokarbon Alifatik 24
2.7.1. Biomarka *n*-alkana 24

2.7.2. Biomarka Alkana Bercabang 25
2.7.3. Biomarka Triterpen Pentasiklik 28
2.6. Analisa Biomarka..... 35
2.6.1. Ekstraksi 35
2.6.2. Kromatografi Kolom 36
2.6.3. Kromatografi Lapis Tipis..... 38
2.6.4. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa..... 39
BAB III METODOLOGI PENELITIAN 43
3.1. Alat dan Bahan..... 43
3.1.1. Alat 43
3.1.2. Bahan..... 43
3.2. Prosedur Kerja 43
3.2.1. Persiapan Awal 43
3.2.2. Fraksinasi Minyak Mentah 45
3.2.3. Pemisahan Fraksi Netral 46
3.2.4. Pemisahan Fraksi Hidrokarbon..... 48
3.2.5. Identifikasi Senyawa Biomarka dengan KG-SM 49
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 51
4.1. Pemisahan Minyak Mentah Bebas Aspalten 51
4.2. Fraksinasi Minyak Mentah..... 51
4.3. Fraksinasi Fraksi Netral 53
4.4. Fraksinasi Fraksi Hidrokarbon 53
4.5. Biomarka Senyawa Hidrokarbon Alifatik 54

4.5.1. Senyawa *n*-alkana 57
4.5.2. Senyawa Bisiklik Seskuiterpena 64
4.6. Rangkuman Biomarka 79
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 93
5.1. Kesimpulan 93
5.2. Saran 94
DAFTAR PUSTAKA 95
LAMPIRAN 107
Lampiran 1. Skema Kerja 107
BIODATA PENULIS 108

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Proyeksi kebutuhan energi final per jenis 1
Gambar 1.2 Neraca minyak bumi.....2

Gambar 2.1 Kolom Stratigrafi Cekungan Jawa Barat Utara.....9
Gambar 2.2 Lithostratigrafi Cekungan Jawa Timur Utara 13
Gambar 2.3 Proses Pembentukkan senyawa pristana dan fitana dari fitol.....26
Gambar 2.4 Proses Pembentukan senyawa hopana dari bakteriohopanotetrol.....30
Gambar 2.5 Kromatografi kolom 37
Gambar 2.6 Kromatografi lapis lipis preparatif.....39

Gambar 3.1 Kromatografi kolom 46
Gambar 3.2 Fraksinasi fraksi netral 47
Gambar 3.3 Fraksinasi fraksi hidrokarbon 49

Gambar 4.1 RIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Lapangan Camar, Bawean.....55
Gambar 4.2 RIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang.....56
Gambar 4.3 RIC seleksi untuk m/z 57 minyak mentah Lapangan Camar, Bawean.....58
Gambar 4.4 RIC seleksi untuk m/z 57 minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang.....59
Gambar 4.5 Biosintesis senyawa pristana dan fitana dari senyawa fitol 62
Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa pristana minyak mentah Lapangan Camar, Bawean 63

Gambar 4.7 Spektrum massa senyawa pristana minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang 63
Gambar 4.8 RIC seleksi untuk m/z 123 minyak mentah Lapangan Camar, Bawean 65
Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa 8β(H)-driman 66
Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa 8β(H)-homodriman 66
Gambar 4.11 Spektrum massa senyawa 4β(H)-eudesman.....67
Gambar 4.12 Biosintesis senyawa 4β(H)-eudesmana dari β-eudesmol 68
Gambar 4.13 Biosintesis senyawa 8β-driman dari senyawa drimenol 69
Gambar 4.14 Spektrum massa senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalin 71
Gambar 4.15 Spektrum massa senyawa 2,3,6,9,9-pentametil decalin 71
Gambar 4.16 RIC seleksi untuk m/z 123 minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang.....72
Gambar 4.17 Spektrum massa senyawa kadinana 74
Gambar 4.18 Spektrum massa senyawa 4β(H)-eudesmana 74
Gambar 4.19 Pembentukan senyawa kadinana melaui depolimerisasi senyawa polikadinana.....76
Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa 8β(H)-homodriman 78
Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa 4,4,9,9,10-pentametil decalin 78
Gambar 4.22 Spektrum massa senyawa 5,5,9,10,10-pentametil decalin.....79
Gambar 4.23 Lingkungan pemendaman pristana dengan kualtias oksigen yang baik.....88
Gambar 4.24 Illustrasi pemendaman sampel minyak Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang 89

Gambar 4.25 RIC seleksi m/z 123 sampel minyak Lapangan Camar, Bawean (a) dan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang (b) 91

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Macam-macam contoh biomarka yang meneragkan lingkungan dan umur bahan organik.....19
Tabel 2.2 Senyawa-senyawa hopana 33
Tabel 2.3 Senyawa-senyawa sterana 34
Tabel 2.4 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka hidrokarbon alifatik 41

Tabel 3.1 Nilai Rf dari fraksi netral.....47
Tabel 3.2 Nilai Rf fraksi dari fraksi hidrokarbon menurut larutan standar 48

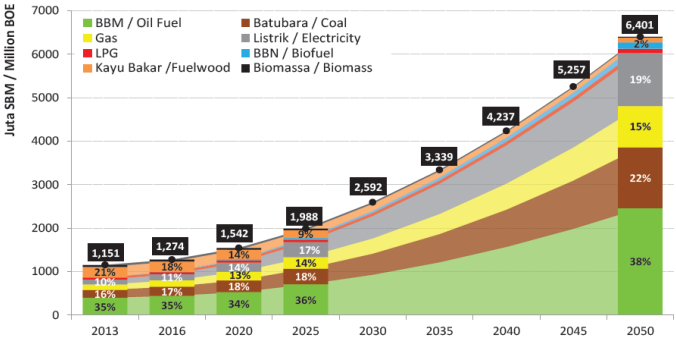
Tabel 4.1 Hasil pemisahan malten dan aspalten minyak mentah Lapangan Camar dan Lapangan Cemara.....51
Tabel 4.2 Hasil Fraksinasi minyak mentah Lapangan Camar dan Lapangan Cemara 53
Tabel 4 3 Hasil fraksinasi fraksi netral minyak Lapangan Camar dan Lapangan Cemara.....53
Tabel 4.4 Hasil fraksinasi fraksi hidrokarbon minyak Lapangan Camar dan Lapangan Cemara 54
Tabel 4.5 Senyawa biomarka minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang ..80

BAB I
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

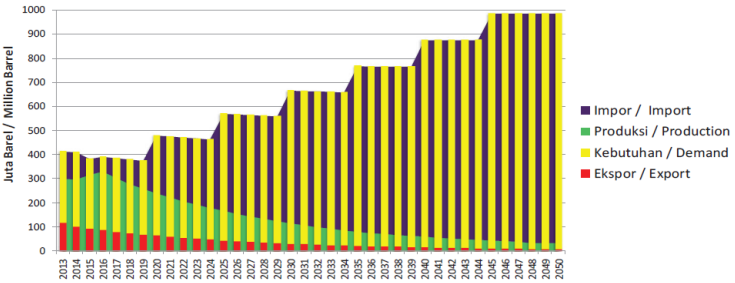
Indonesia masih menghadapi persoalan dalam pemenuhan kebutuhan energi. Persoalan pada ketergantungan terhadap energi fosil terutama minyak bumi dalam pemenuhan konsumsi di dalam negeri masih tinggi, yaitu sebesar 96% (minyak bumi 48%, gas 18% dan batubara 30%) dari total konsumsi (Zed dkk., 2014). Konsumsi energi final di Indonesia meningkat dari 1,151 juta SBM pada tahun 2013 menjadi 1,274 juta SBM pada tahun 2016 atau tumbuh rata-rata sebesar 3,56% per tahun, seperti yang dijelaskan pada Gambar 1.1. Selama kurun waktu 2013-2016, pertumbuhan konsumsi energi ini dibayangi oleh pemberian subsidi energi yang terus meningkat dan membebani anggaran belanja negara (Sugiyono dkk., 2015).

Kebutuhan energi nasional hingga tahun 2050 terus meningkat sesuai dengan perekonomian yang terus berkembang. Laju pertumbuhan PDB rata-rata selama kurun waktu 2013-2050 sebesar 6,9% mengakibatkan laju pertumbuhan energi final sebesar 4,7% per tahun.



Gambar 1.1 Proyeksi kebutuhan energi final per jenis

Pada kurun waktu 2013-2050 kebutuhan minyak mentah diperkirakan akan meningkat lebih dari 3 kali lipat dengan pertumbuhan rata-rata 3,3% per tahun dari 400 juta barel (2013) menjadi 980 juta barel (2050), seperti yang dijelaskan pada Gambar 1.2. Produksi minyak mentah akan terus menurun dengan rata-rata sebesar 5,8% per tahun, sehingga dengan kebutuhan minyak yang terus meningkat akan menyebabkan impor juga semakin meningkat. Pangsa impor minyak terhadap kebutuhan minyak meningkat dari 38% (2013) menjadi 97% (2050). Cadangan minyak yang terus menurun diperkirakan akan menyebabkan ekspor minyak juga terus menurun dari 117 juta barel (2013) menjadi 6,4 juta barel (2050) (Sugiyono dkk., 2015).



Gambar 1.2 Neraca minyak bumi

Salah satu solusi untuk menanggulangi impor minyak yang terus melonjak yang disebabkan oleh konsumsi minyak yang tinggi ini adalah dengan cara memaksimalkan produksi minyak yang ada. Salah satu sumur minyak berumur tua di Indonesia adalah sumur minyak Lapangan Camar, Jawa Timur dan sumur minyak Lapangan Cemara, Jawa Barat.

Sumur minyak Lapangan Camar terletak pada Blok Bawean, Cekungan Jawa Timur Utara. Sumur ini dioperasikan oleh PT. Camar Resource Canada dan PT.

Medco E&P Indonesia. Sementara sumur minyak Lapangan Cemara terletak pada Blok Jatibarang, Cekungan Jawa Barat Utara. Sumur ini dioperasikan oleh PT. Pertamina (Persero). Produksi masing-masing sumur minyak hanya mencapai angka 1.000 BOPD (Barrel Oil Per Day) untuk Lapangan Minyak Camar dan 268 BOPD (Barrel Oil Per Day) untuk Lapangan Minyak Cemara Timur menunjukkan masih adanya persoalan dalam produksi minyak pada kedua lapangan minyak ini.

Kegiatan eksplorasi minyak bumi yang didasarkan pada tinjauan geologi dan geofisika masih sering menemui banyak kerumitan dalam mengindentifikasi jenis suatu minyak, untuk itu maka dibutuhkan beberapa parameter guna mencapai tujuan eksplorasi yang optimal. Kelemahan-kelemahan dalam eksplorasi seperti dalam eksplorasi minyak, survei geologi, dan survei seismik, dapat didukung dengan informasi geokimia organik. Kajian geokimia organik ini memberikan informasi mengenai jenis dan komposisi minyak bumi.

Pengkajian geokimia organik dilakukan berdasarkan perilaku senyawa biomarka. Keberadaan senyawa biomarka ini memberikan informasi mengenai molekul kompleks yang terjadi dalam batuan sumber *(source rocks)*, dimana biomarka tersebut berasal dari prekursor senyawa organik yang terkandung dalam berbagai organisme hidup. Senyawa tersebut memberikan informasi mengenai kematangan, adanya biodegradasi, migrasi dalam sedimen dan minyak bumi (Grass, 1986), asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak (Hughes dkk, 1995). Asal-usul bahan organik tersebut diselidiki berdasarkan senyawa prekursor biologi. Hasil penelusuran senyawa perkursor biologi tersebut dapat memberikan informasi proses geokimia

yang berlangsung pada sedimen dalam berbagai tahap pematangan (Burhan dkk., 1997). Salah satu metode dalam menganalisa biomarka dalam minyak bumi adalah menggunakan metode McCarthy dan Duthie.

Metode McCarthy dan Duthie merupakan salah satu metode dalam melakukan fraksinasi minyak bumi. Prinsip yang digunakan pada metode ini dengan menggunakan kromatografi kolom yang bersifat basa, sehingga dapat memisahkan asam lemak bebas dengan asam lemak lainnya. Metode ini memecah fraksi tiap sampel minyak bumi menjadi lebih spesifik berdasarkan tingkat kepolarannya. Salah satu kelompok senyawa biomarka yang dapat diteliti pada metode ini adalah kelompok senyawa biomarka hidrokarbon alifatik.

Hidrokarbon alifatik merupakan salah satu kelompok senyawa biomarka yang sangat penting keberadaannya. Kelompok senyawa biomarka ini dapat memberikan informasi terkait karakteristik suatu minyak, seperti prekursor pembentukkan minyak yang berasal dari *naflagellates* dengan melihat dari kelimpahan yang tinggi dari cincin pendek alkana (Paul dkk., 2015), tingkat kematangan minyak yang matang dengan melihat kelimpahan yang besar pada senyawa 8β(H)-driman dibandingkan senyawa 8α(H)-driman (Weston dkk., 1989), menelusuri jenis lingkungan pengendapan minyak yang berasal dari lingkungan laut dengan ditunjukkan oleh persebaran unimodal senyawa normal alkana (*n*-C_{16} – *n*-C_{23}) (Hakimi, dkk., 2016), hingga keadaan lingkungan pengendapan minyak yang berasal dari lingkungan yang reduksi dengan menggunakan perbandingan senyawa pristana dan fitana (Al-Atta dkk., 2014).

1.2. Rumusan Masalah

Permasalahan yang dibahas pada penelitian ini adalah bagaimana karateristik senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik pada sampel minyak mentah Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang dan Lapangan Minyak Camar, Bawean serta bagaimana hubungannya dengan proses pembentukan kedua minyak tersebut.

1.3. Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik sampel minyak mentah Lapangan Minyak Cemara Timur, Jatibarang dan Lapangan Minyak Camar, Bawean serta hubungannya dengan proses pembentukan kedua minyak tersebut. Sehingga diperoleh informasi mengenai asal usul pembentukan minyak yang dapat digunakan untuk mendukung data geofisika dan data geologi dalam kegiatan eksploitasi minyak bumi.

1.4. Manfaat

Penelitian ini bermanfaat sebagai evaluasi maupun tambahan informasi dalam proses eksploitasi minyak di Lapangan Minyak Cemara Timur, Jatibarang dan Lapangan Camar, Bawean untuk terciptanya produksi minyak yang optimal.

“ Halaman ini sengaja dikosongkan “

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tinjauan Geologi Sampel Minyak

2.1.1. Tinjauan Geologi Minyak Mentah Jatibarang

Secara geografis Cekungan Jawa Barat Utara berada pada 106º 30' - 108º 40' BT dan 5º 00' - 6º 50' LS. Cekungan ini terletak di antara Paparan Sunda di Utara, Jalur Perlipatan – Bogor di Selatan, Daerah Pengangkatan Karimun Jawa di Timur dan Paparan Pulau Seribu di Barat. Cekungan Jawa Barat Utara dipengaruhi oleh sistem *block faulting* yang berarah Utara – Selatan. Patahan yang berarah Utara - Selatan membagi cekungan menjadi graben atau beberapa sub-cekungan, yaitu Jatibarang, Pasir Putih, Ciputat, Rangkas Bitung dan beberapa tinggian basement, seperti Arjawinangun, Cimalaya, Pamanukan, Kandanghaur – Waled, Rengasdengklok dan Tangerang subduksi. Daerah telitian berdasarkan dari keterangan di atas termasuk kedalam pembagian tinggian Rengasdengklok (Djuhaeni dan Martodjojo, 1989).

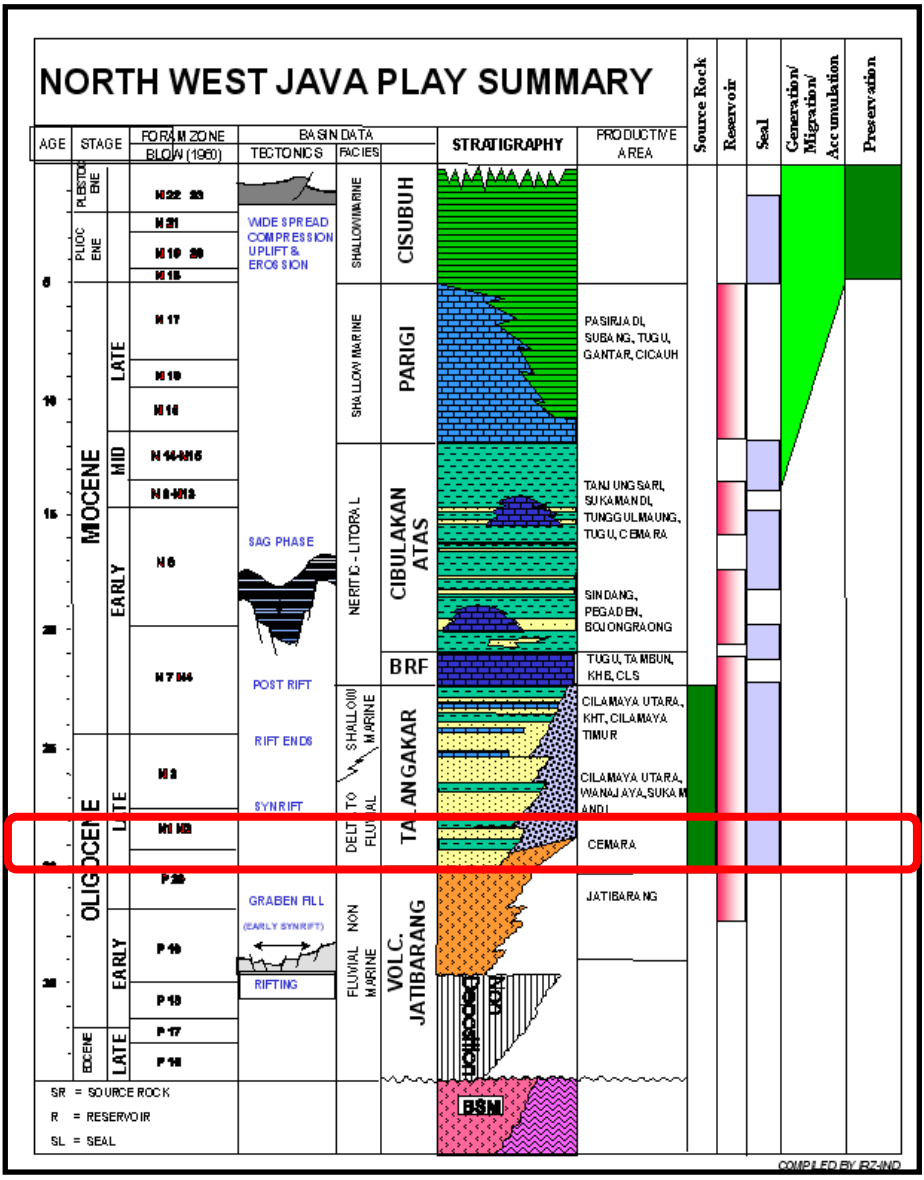
Menurut studi yang telah dilakukan pada *source rock* yang berasal dari Cekungan Jawa Barat Utara, didapatkan bahwa berasal dari *Lacustrin Shale*, *Fluvio Deltaic Coal & Shale*, dan *Marine Lacustrine*. *Fluvio* Formasi Talang Akar yang diendapkan selama *post rift sag*. Fasies ini dicirikan oleh *coal bearing sediment* yang terbentuk pada sistem fluvial pada Oligosen Akhir. Batuan induk tipe ini menghasilkan minyak dan gas. (Noble dkk., 1991).

Stratigrafi regional Sub-cekungan Jatibarang terdiri dari: Batuan dasar (Kapur Akhir), Formasi Jatibarang (Eosen Akhir), Kelompok Cibulakan Bawah yang terdiri dari Formasi

Talang Akar (Oligosen) dan Formasi Baturaja (Miosen Awal), Formasi Cibulakan Atas (Miosen Tengah), Formasi Parigi (Miosen Akhir), dan Formasi Cisubuh (Miosen Akhir hingga Pliosen). Kolom umum stratigrafi Cekungan Jawa Barat Utara dapat dilihat pada Gambar 2.1.

Struktur Cemara yang merupakan bagian di Lapangan Jatibarang, yang terletak dibagian barat laut Jawa sekitar 150 km sebelah timur Jakarta atau 70 km sebelah barat Cirebon. Struktur Cemara dibagi dalam 3 area yaitu : Cemara Barat (CMB), Cemara Timur (CMT) dan Cemara Selatan (CMS) dengan kondisi permukaan merupakan daerah perkampungan penduduk dan daerah persawahan. Stratigrafi Lapangan Minyak Cemara ditunjukkan pada Formasi Cibulakan Bawah. Kelompok Cibulakan Bawah terdiri dari dua formasi, yaitu Formasi Talang Akar dan Formasi Baturaja. Secara keseluruhan, Kelompok Cibulakan Bawah diendapkan secara tidak selaras di atas Formasi Jatibarang, dan di atas Kelompok Cibulakan Bawah diendapkan secara selaras Formasi Cibulakan Atas (Hidayat dkk., 2003).

Formasi Talang Akar bagian bawah, terdiri dari batupasir berbutir kasar dan sedang, batulempung, paleosol, dan tuff jatuhan. Batuan ini diendapkan secara tidak selaras di atas Formasi Jatibarang, menandai sistem *half graben* yang aktif. Adanya *alga lakustrin* mengindikasikan lingkungan pengendapan daerah kontinental. Berdasarkan studi nonfosil yang dilakukan pada Formasi Talang Akar bagian bawah, diketahui umurnya adalah Oligosen Awal (Limbong, 2008)



Gambar 2.1 Kolom Stratigrafi Cekungan Jawa Barat Utara (Wahyono, 2014)

Formasi Talang Akar bagian atas terdiri dari batupasir, batulempung, batubara, tuff dan batugamping. Interval bagian atas unit stratigrafi ini bersifat lebih ke arah laut dan mengandung lebih banyak fauna laut dibanding interval di bagian bawah, sehingga studi biostratigrafi dilakukan pada interval bagian atas, dimana hasil studi biostratigrafi menunjukkan umur Oligosen Awal bagian bawah. Interval bagian bawah mengindikasikan lingkungan paralik dengan hadirnya lapisan batubara dan jarangnya fosil laut, sedangkan interval bagian atas mengindikasikan lingkungan transisi sampai *inner neritic* dengan hadirnya batuan karbonat, foram besar dan fauna laut lainnya. Kehadiran Formasi Talang Akar pada Cekungan Jawa Barat utara mengindikasikan fase *syn-rift* pada siklus transgresi. Dapat diinterpretasikan, pada fase pengendapan Formasi Talang Akar, cekungan sudah mulai jauh dari sumber vulkanisma (Limbong, 2008).

2.1.2. Tinjauan Geologi Minyak Mentah Bawean

Cekungan Jawa Timur secara fisiografi terletak di antara pantai Laut Jawa dan sederetan gunung api yang berarah Barat-Timur di sebelah selatannya. Cekungan ini terdiri dari dua buah pegunungan yang berjalan sejajar dengan arah Barat-Timur dan dipisahkan oleh suatu cekungan diantaranya. Cekungan Jawa Timur merupakan zona pertemuan lempeng-lempeng Eurasian *(Sunda Craton)* dan Indo-Australian dan saat ini merupakan *back-arc basin* (Bemmelen, 1949).

Secara geologi Cekungan Jawa Timur terbentuk karena proses pengangkatan dan ketidakselarasan serta proses-proses

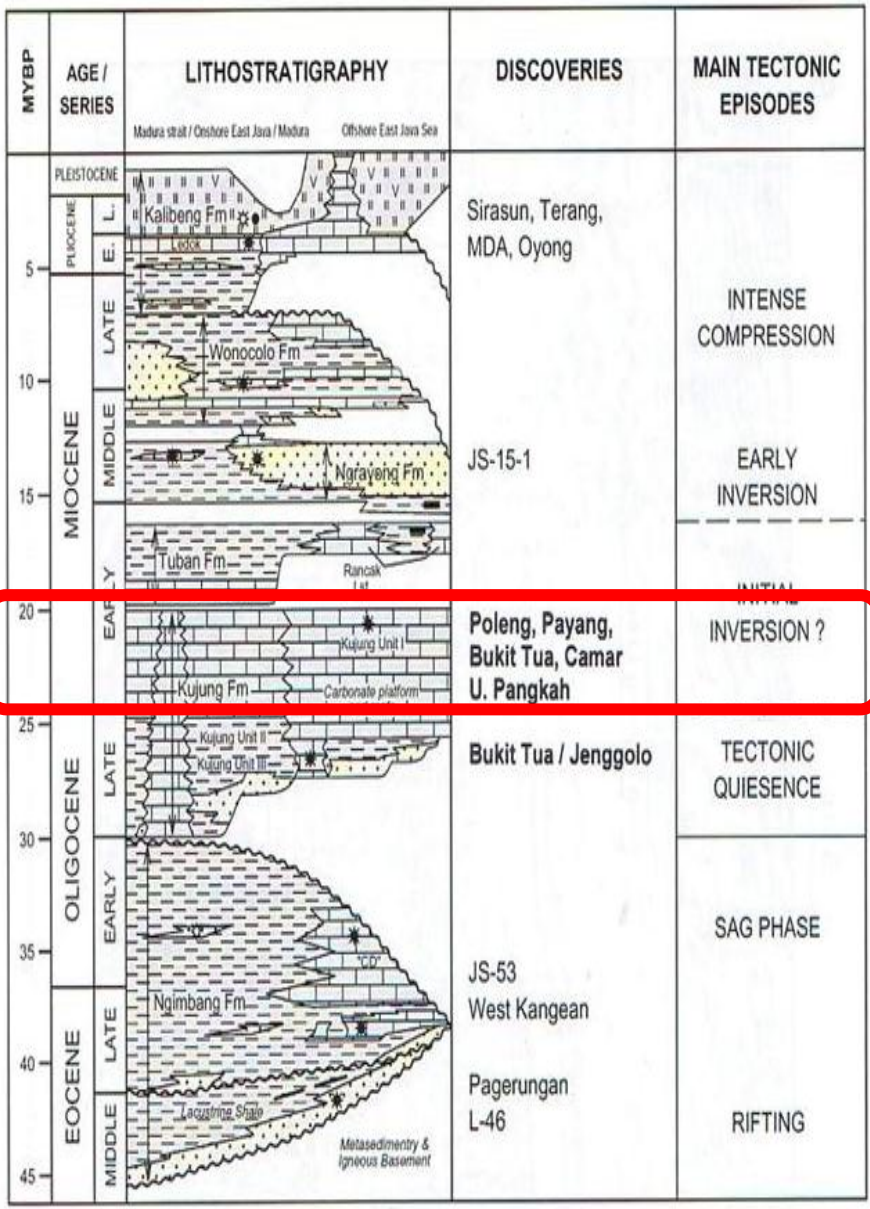
lain, seperti penurunan muka air laut dan pergerakan lempeng tektonik. Tahap awal pembentukan cekungan tersebut ditandai dengan adanya *half graben* yang dipengaruhi oleh struktur yang terbentuk sebelumnya. Tatanan tektonik yang paling muda dipengaruhi oleh pergerakan Lempeng Australia dan Sunda. Secara regional perbedaan bentuk struktural sejalan dengan perubahan waktu (PHE-WOM, 2008).

Cekungan Jawa Timur Utara dikelompokkan ke dalam tiga kelompok struktur utama dari arah utara ke selatan, yaitu *North Platform, Central High* dan *South Basin*. Perubahan struktur juga terjadi pada konfigurasi basement dari arah barat ke timur. Bagian barat pada Platform Utara dapat dikelompokkan menjadi *Muria Trough, Bawean Arc, JS-1 Ridge, Norhteast Java Platform, Central-Masalembo Depression, North Madura Platform dan JS 19-1 Depression*. Sedangkan pada *South Basin,* dari barat ke timur dapat dikelompokkan menjadi *North East Java* Madura Sub-Basin(Rembang-Madura Strait-Lombok Zone), *South Madura Shelf* (kelanjutan dari Zona Kendeng) dan *Solo Depression Zone*. Pada Central High tidak ada perubahan struktur yang berarti dari arah barat ke timur (Satyana, 2004).

Blok West Madura Offshore sebagai salah satu dari Cekungan Jawa Timur memiliki tren struktur dan sejarah pengendapan dari sedimentasi Tersier yang sebagian besar dikendalikan oleh konfigurasi batuan dasar yang dibentuk oleh peristiwa tektonik pada masa Kapur Akhir sampai dengan Tersier Awal. Blok Bawean yang termasuk dalam *Blok West Madura Offshore*. Pada blok tersebut terdapat banyak lapangan minyak, salah satunya adalah Lapangan Camar yang dioperasikan oleh PT. Camar Resource Canada dan PT. Medco Energy Indonesia (E&P).

Lapangan Minyak Camar berasal dari lapisan Formasi Kujung II. Kujung II secara selaras diendapkan diatas Formasi Ngimbang dan pada umumnya dapat dibedakan dari unit yang lebih muda dan tua berdasarkan fasiesnya yang didominasi oleh serpih, seperti yang dijelaskan pada Gambar 2.2. Litologi dan ketebalan dari unit ini bervariasi dari satu tempat ke tempat lainnya, tergantung dari konfigurasi paleo-basement. Batu gamping dan batu serpih mendominasi unit ini dengan sedikit kehadiran batu pasir dan batu lanau.

Patch reefs menjadi fitur yang umum terjadi pada waktu pengendapan Kujung II dan disekitar *paleo-highs* diindikasikan dari kehadiran yang lebih besar atas fragmen batugamping yang terdiri dari fragmen koral yang melimpah, alga, dan sedimen longsoran dari bioklastik dekat terumbu yang terdapat di dalam matriks mikritik. Sikuen ini diendapkan pada waktu kondisi transgresi yang besar, pada umumnya menebal ke arah cekungan, dan bervariasi antara 764 kaki hingga 2735 kaki (Satyana, 2004).



Gambar 2.2 Lithostratigrafi Cekungan Jawa Timur Utara (Satyana dkk., 2004)

2.2. Minyak Bumi

Minyak bumi (crude oil) atau lebih dikenal dengan minyak bumi ialah istilah untuk minyak yang baru keluar dari sumur eksplorasi (perut bumi) dan belum mendapatkan proses lebih lanjut. Minyak bumi merupakan campuran hidrokarbon yang terbentuk pada zaman geologi berjuta tahun yang lalu. Senyawa ini merupakan hasil dekomposisi tumbuhan dan hewan, berupa cairan kental berwarna hitam dan terdapat dalam jebakan/cekungan kerak bumi (Edward, 1997).

Sejarah singkat mengenai terjadinya minyak bumi awalnya berasal dari *source rock* yang secara geologi memungkinkan terjadinya pembentukan minyak bumi. Selanjutnya adanya migrasi hidrokarbon dari *source rock* menuju ke batuan reservoar (*reservoor rock*), umunya berupa *sandstone* atau *limestone* yang berpori-pori dan ukurannya cukup untuk menampung hidrokarbon tersebut. Pada tahap akhir, adanya cekungan geologis akibat struktur geologi kulit bumi yang tidak teratur bentuknya yang bergerak kaena pergerakan bumi, contohnya gempa bumi dan erupsi gunung berapi. Pergerakan tersebut menciptakan ruangan bawah tanah yang menjadi cekungan hidrokarbon. Apabila dalam prosesnya, cekungan tersebut memiliki selaput rapat, maka hidrokarbon akan terperangkap dan idak bisa bergerak. Temperatur dan tekanan bawah tanah yang kian tinggi akan membentuk hidrokarbon yang matang, dimana hidrokarbonjarang terbentuk pada temperatur $<65^{o}$C dan akan terurai pada suhu diatas temperatur 260^{o}C (Samperuru, 2003).

Minyak bumi berasal dari tumbuhan dan hewan yang tertimbun bersama endapan lumpur, pasir dan zat lainnya. Senyawa organik dari makhluk hidup tersebut mengalami perubuhan struktur kimia dalam waktu yang sangat lama

selama jutaan tahun karena mendapat tekanandan temperatur tinggi dalam perut bumi. Saat bersamaan pula, bakteri menguraikan senyawa kimia kompleksmenjadi hidrokarbon. Senyawa hidrokarbon yang terbentuk, terletak di berbagai tempat dan cenderung mengumpul di suatu tempat hingga membentuk suatu cekungan. Cekungan inilah sebagai bakal sumur minyak yang siap eksplorasi (Samperuru, 2004).

2.3. Pembentukan Minyak Bumi

Proses degradasi merupakan proses mulai terbentuknya minyak bumi. Proses ini terjadi akibat pengaruh tekanan, temperatur, dan mikroorganisme yang menguraikan sedimen. Tahapan proses degradasi senyawa organik terbagi atas diagenesis, katagenesis dan metageneis. Pada tahap diagenesis, bahan organik sedimen mengalami perubuhan biologi, fisika dan kimia yang disebabkan oleh panas bumi kurang dari 50^{o}C. Selain itu, pengaruh mikroorganisme sangat penting dalam transformasi bahan organik selama proses diagenesis (Tissot dan Welte, 1984).

Selama awal diagenesis dan proses sedimentasi, bahan organik yang terperangkap dalam sedimen mengalami proses kesetimbangan dan mikroorganisme menghancurkan senyawa kompleks. Hasil dari penghancuran tersebut terkumpul membentuk struktur geopolimer yang terkondensasi. Geopolimer merupakan prekursor kerogen, yaitu senyawa awal sebelum terbentuk minyak bumi, gas alam dan sebagainya. Pada fase akhir diagenesis ditujukan jumlah asam tanag berkurang dan terbentuk gugus alifatik dari bahan organik yang mengandung gugus karbonil (Tissot dan Welte, 1984).

Tahap kedua yang terjadi ialah katagenesis, bahan organik yang terpendam semakin ke dalamm, sehingga mengakibatkan tekanan dan suhu yang semakin besar. Bahan organik mengalami perubahan termal oleh pelapisan dan pemanasan pada suhu 50^oC – 150^oC dibawah kondisi tertentu selama jutaan tahun. Perubahan yang terjadi selama fase ini ialah evolusi kerogen menjadi minyak bumi, pembentukan gas dan kondensat dan terbentuk gas metana selama fase katagenesis. Pembentukan minyak bumi akan terhenti dan berakhirnya seiring berakhirnya fase ini (Tissot dan Welte, 1984).

Pada evolusi organik akhir terjadi fase metagenesis. Fase metagenesis merupakan fase akhir dalam evolusi bahan organik. Selama fase ini terjadi pemecahan molekul organik pada temperatur lebih dari 200^oC dan terbentuk gas metana serta reidu karbon. Pada tahap ini, senyawa organik akan direduksi karena ketidakstabilan pada kondisi tersebut. Umunya biomarka akan dapat bertahan dari proses biodegradasi. Biomarka tersebut mampu memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan, asal-usul bahan organik dan kematangan yang membantu dalam pengeksplorasian minyak bumi (Tissot dan Welte, 1984).

2.4. Geokimia Organik

Geokimia organik adalah salah satu cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang bahan organik sedimenter untuk mempelajari evolusi yang berlangsung pada tahapan-tahapan geologis di geosfer (Killops dan Killops, 1993). Ilmu geokimia organik yang mulai berkembang secara pesar sekitar 10 sampai 15 tahun terakhir ini, berawal saat Alfred Treibs pada awal tahun 1934 berhasil mengidentifikasikan

keberadaan porifirin dalam minyak mentah dan mampu menghubungakan adanya kontribusi bahan-bahan organik hewan menjadi minyak mentah (Ourisson dkk., 1984)

Seiring dengan perkembangan teknologi, pengetahuan geokimia ternyata mampu memberikan penjelasan tentang kondisi lingkungan pemendaman purba (*paleoenvironment*) dan kondisi ekologi (*paleoecological*) serta derajat kematangan (*maturity*) dari sedimen, batu bara dan minyak. Hal yang paling utama dari ilmu geokimia adalah seagai parameter organik terhadap komposisi lipid, sulfur dan pigmen organik yang lain terdapat dalam makhluk hidup (Didyk dkk., 1978).

Englington dan Calvin pada akhir tahun 1960an mampu menghubungkan geokimia organik dengan asal-usul dan evolusi biomarka dari bahan-bahan organik pada sedimen, batuan sumber dan sampel geologi yang lain (Philp, 1986). Beberapa manfaat geokimia organik adalah dapat mempelajari tentang bahan organik sedimenter untuk mempelajari evolusi yang berlangsung pada tahapan-tahapan geologis di geosfer dan asl-usul senyawa suatu fosil molekul organik (biomarka) serta sebagai data pendukung untuk mengurangi resiko kegagalan dalam eksplorasi minyak bumi (Tissot dan Welte, 1984) .

Diharapkan dari kajian ilmu ini diperoleh tujuan tentang informasi reka ulang sejarah pembentukan bahan-bahan organik pada sedimen yang terdapat pada geosfer, mulai dari tahap pengendapan hingga kepada penggunaannya pada bahan bakar fosil melaui pendekatan molekular, serta pemanfaatanya. Pendekatan molekular dilakukan dengan mempelajari senyawa-senyawa penanda biologi, yaitu senyawa makromolekul dari prekursor biologi. Berdasarkan

informasi strukturalnya, senyawa-senyawa penanda memberikan informasi hipotesis mengeni asal-usul bahan organik tersebut dan menggambarkan proses geokimia yang terjadi (Burhan dkk., 1997).

2.5. Biomarka Sebagai Penanda Proses Geologi Bahan Organik

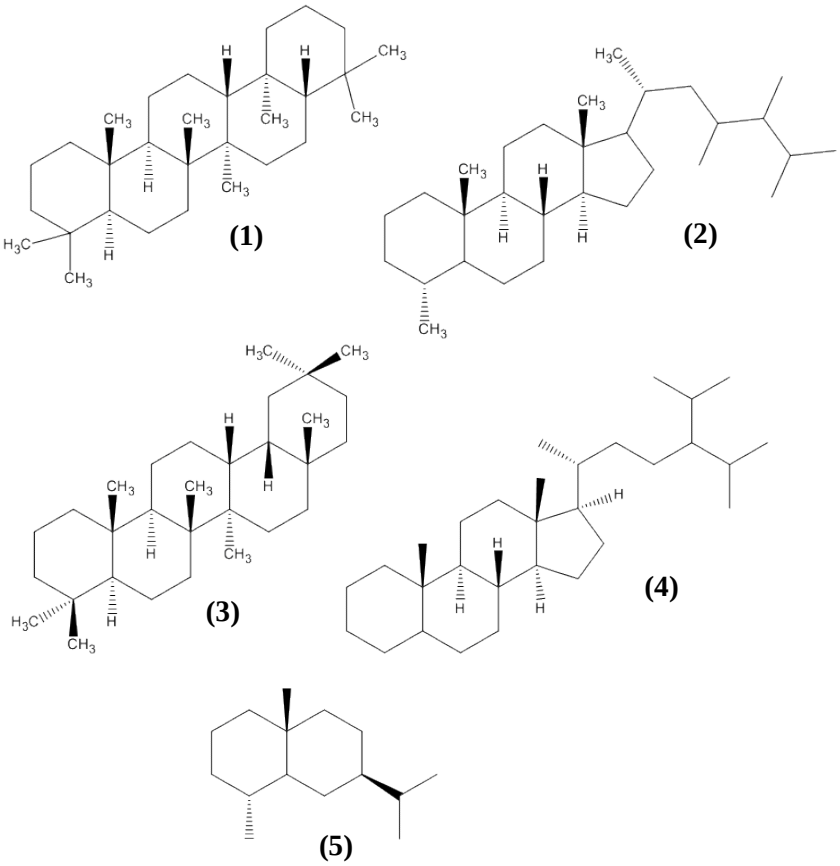
Biomarka (molekul fosil) merupakan turunan dari lemak dan produk alami lainnya seperti pigemen fotosintesis. Dalam proses sedimentasi, lemak dapat direduksi menjadi senyawa biomarka. Biomarka dapat ditemukan dalam sedimen dan minyak yang berumur ratusan hinggan ribuan tahun lamanya. Senyawa biomarka tersebut sangat berkaitan dengan prekursor pembentukkannya, seperti eukariotik, bakteri, dan archae. Beberapa biomarka secara spesifik dapat menunjukkan umur dari suatu bahan organik. Umur dari suatu bahan organik tersebut berguna sebagai informasi komposisitipe organisme selama proses geologi. Selanjutnya dari tiap organisme tersebut dapat menjelaskan kondisi lingkungan pemendamannya, seperti tingkat salinitas, suhu maupun tingkat oksgennya. Selain itu biomarka juga berguna dalam memberikan informasi dari tahapan degradasi dan kematangan termal (diagenesis, katagenesis, metagenesis) untuk melihat korelasi antara minyal-minyak dan minyak-sumber batuan (Brocks dan Grice, 2011). Seperti yang dijelaskan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Macam-macam contoh biomarka yang meneragkan lingkungan dan umur bahan organik

No.	Biomarka	Bahan Biologis	Interpretasi	Bahan Tambahan	Literatur
Biomarka Lingkungan					
1	Gammacerana **(1)**	Tetrahymanol dalam bakter	Termoklin air	Tetrahymanol dalam fungi	Sinninghe Damste dkk.,1995; ten Haven dkk., 1989
2	Dinosterana **(2)**	Dinoflagellata, haptofites	Laut		Moldowan dan Talyzina, 1998 ; Volkman, dan., 1993)
3	Oleanana **(3)**	angiospermae	Terrigenous		Moldowan dkk., 1994; Eiserbeck dkk., 2011

No.	Biomarka	Bahan Biologis	Interpretasi	Bahan Tambahan	Literatur
Bimarka Umur					
1	Dinosterana **(2)**	Dinoflagellata, haptofita	Marine, Mesozoic dan Cenozoic		Talyzina dkk., 2000; Volkman, dkk., 2003
2	24-isopropilcholestana **(4)**	demospongiae	Akhir neoproterozoic sampai ordovician		Kelly dkk., 2011; Love, dkk., 2009
3	4β-eudesmana **(5)**	Resin conifer	Akhir devonian		Otto dan Wilde, 2001; Zinniker, 2005
4	Konsentrasi yang tinggi dari *n*-C_{15}, *n*-C_{17} dan *n*-C_{19}	Marine alga, gloeocapsomorphaprisca	Awal paleozoic (cambrian-devonian)		Fowler, 1992 ; Blokker, 2001

(Grice dan Eiserbeck, 2014)



2.6. Biomarka Lingkungan Fluvial

Fluvial merupakan aktivitas aliran sungai yang dapat dibagi menjadi empat macam tipe sistem aliran sungai yaitu *straight, anastomosing, meandering* dan *braided*.

a) Straight

Suatu channel dengan bentuk straight didominasi oleh lempung dengan intensitas kelokan yang kecil,

terbentuk karana perpindahan arus pada pasir atau kelompok-kelompok bar, segmen channel jarang terbentuk pada jarak yang panjang.

b) *Anastomosing*

Sungai anastomosing dipisahkan pulau alluvial yang permanen dan ditutupi dengan tumbukan yang lebat yang distabilisasi oleh bank sungai. Braided (anyaman)juga naik dengan cepat, fluktuasi cepat pada pemberhentian sungai, kecepatan tinggi dari pasokan sedimen kasar dan mudah tererosi.

c) *Meander*

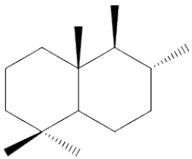
Sistem ini didominasi oleh material dengan butiran halus dan memperlihatkan distribusi butiran menghalus ke atas. Struktur sedimen yang berkembang merefleksikan berkurangnya arus yang bekerja, yaitu through cross bedding pada bagian bawah dan paralel laminasi pada bagian channel.

d) *Braided*

Braided dihasilkan oleh channel dengan intensitas kelokan yang kecil dan kaya akan material pasir yang terbentuk oleh tingkat intensitas aliran air yang kecil diantara bar-bar channel. Struktur sedimen yang terbentuk dan merefleksikan pengendapan pada saat itu antara lain : *tabular crossbedding*, punggungan bar yang lurus memanjang dan pada log menunjukkan bentuk blocky. Pada daerah ini, pengerosian terjadi dengan cepat dengan proses pengisian sedimen yang cepat dikarenakan sungai pada sistem ini mempunyai

kelebihan material sedimen. Sikuen sedimentasi pada sistem braided ini pada umumnya didominasi oleh material sedimen berbutir kasar dengan sedikit material sedimen berbutir halus pada bagian atasnya.

Pengkajian senyawa biomarka dari bahan organik yang berasal dari sistem lingkungan pengendapan fluvial telah banyak dilakukan. Salah satunya menurut Fleck dkk (2001), dalam menganalisa bahan organik yang tersimpan dari Daerah Lorraine, Prancis. Dengan menggunakan senyawa biomarka *n*-alkana yaitu yang didominasi oleh *n*-C_{14} – *n*-C_{20} alkana, diindikasikan bahwa bahan organik tersebut berasal dari lingkungan anoksik, reduksi yang tinggi dan lingkungan *hypersalin*. Kemudian digunakan juga senyawa biomarka bisiklik alkana seperti senyawa 8β-driman **(6)**, yang menunjukkan adanya aktifitas mikrobial selama proses pemendaman bahan organik.



(6)

Selain itu pengkajian mengenai biomarka dari lingkungan fluvial juga telah dilakukan oleh Yi Duan (2012), pada sampel minyak mentah Lapangan Minyak Maling, Cekungan Ordos, Cina. Dengan menggunaan distribusi biomarka sterana C_{27}, C_{28} dan C_{29}, maka dapat disumpulkan bahwa minyak tersebut terindikasi kontribusi yang dominan dari bahan organik terrigenous. Selain itu dengan

menggunakan rasio sterana dan hopana, maka diduga bahwa sampel berasal dari alga akuatik.

2.7. Biomarka Hidrokarbon Alifatik

2.7.1. Biomarka *n*-alkana

n-alkana, seperti heksadekana **(7)**, merupakan hidrokarbon yang paling melimpah pada semua nonbiodegradasi minyak dan bitumen matang. Potensi prekursor biologis mereka dapat ditemukan dalam hampir semua organisme. 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)

(7)

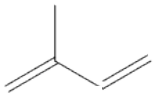
Peranan biomarka alkana telah banyak digunakan pada pengkajian bahan organik. Seperti yang telah dilakukan oleh Hakimi (2016) dalam menganalisa bahan organik Laut Merah, Yaman. Dengan menggunakan persebaran unimodal biomarka *n*-alkana rantai pendek (n-C_{16} – n-C_{23}) dan distribusi yang dominan pada biomarka *n*-alkana rantai panjang (>n-C_{23}), dapat disumpulakan bahwa bahan organik tersebut berasal dari lingkungan laut dengan adanya kontribusi yang tinggi dari bahan organk lingkungan akuatik dan terrigenous.

Selain itu pernana biomarka *n*-alkana telah banyak dilakukan dalam menyelesaikan karakteristik bahan organik. Seperti dengan dilihatnya konsentrasi yang tinggi pada n-C_{15}, n-C_{17} dan n-C_{19} pada batuan yang berumur akhir *paleozoic*,

yang menunjukkan bahwa berasal dari fitoplankton laut (Blokker, dkk., 2011).

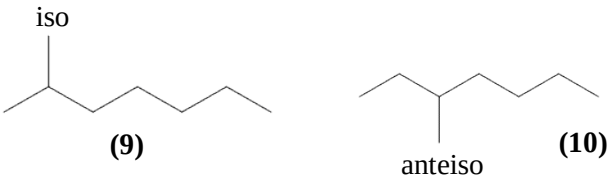
2.7.2. Biomarka Alkana Bercabang

Keberadaan senyawa biomarka alkana bercabang, seperti isoprenoid **(8)**, dalm sampel geologi dapat dideteksi dengan mudah menggunakan kromatografi gas sehinga kelompok senyawa ini secara luas digunakan dalam studi dengan berbagai tujuan seperti untuk karakteristik dan studi korelasi dan untuk mendpatakan informasi mengenai lingkungan pengendapan (Diasty dkk., 2014).

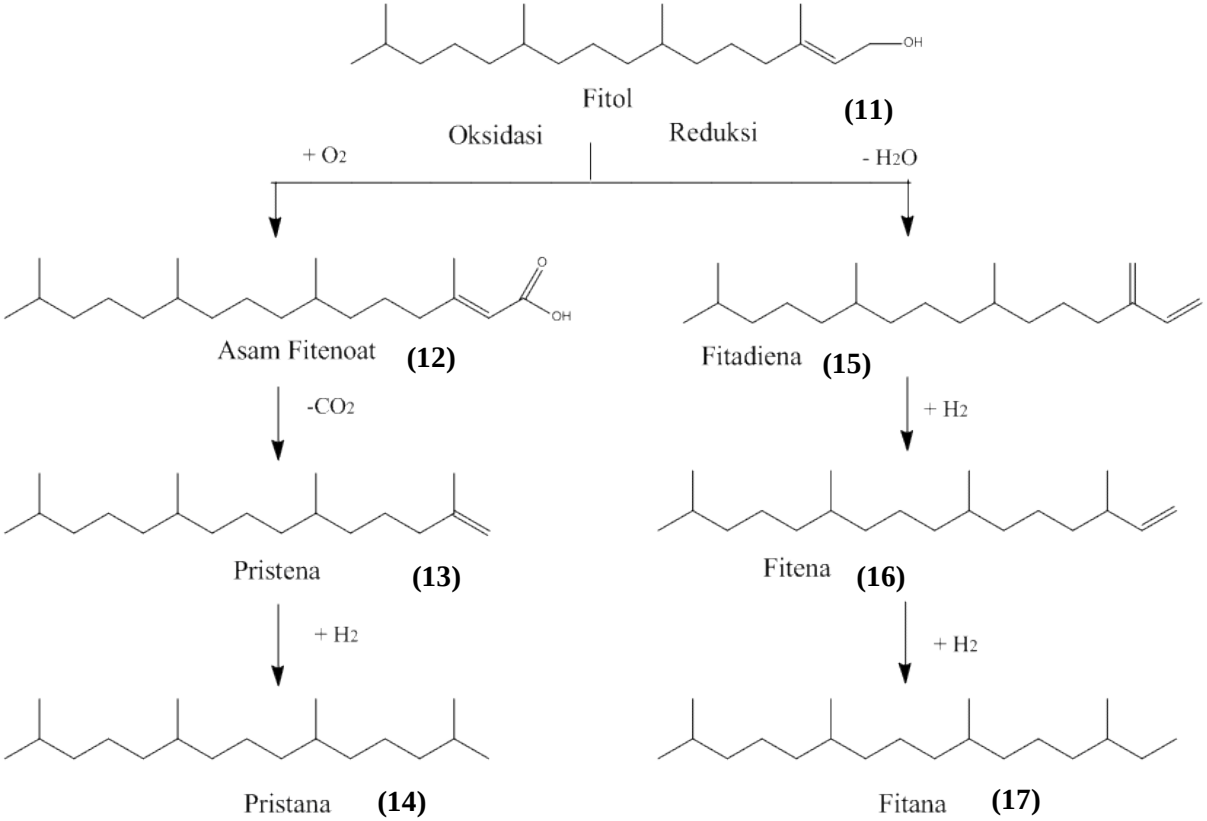


(8)

Senyawa iso (2-metil) **(9)** dan enteiso (3-metil) **(10)** alkana tergabung secara bersama-sama dengan *n*-alkana dalam lilin tanaman dan dapat tersusun dari jumlah karbon yang sama (sekitar 25-31) dengan domina pada jumlah C ganjil. Senyawa iso **(9)** dan anteiso **(10)** juga ditemukn dalam lilin bakteri dengan sebaran jumlah atom karbon yang lebih luas (Tissot dkk., 1978 ; Englington dkk., 1967).



(9) **(10)**

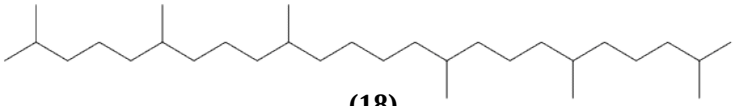


Gambar 2.3 Proses pembentukkan senyawa pristana dan fitana dari fitol

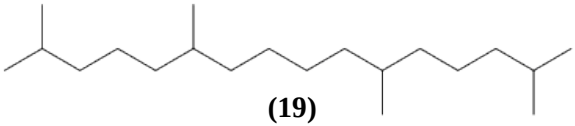
Senyawa pristana **(14)** dan fitana **(17)** merupakan biomarka yang dapat digunakan sebagai indikator kondisi lingkungan pengendapan. Keduanya termasuk dalam kelompok senyawa isoprenoid **(9)** yang berasal dari senyawa fitol **(11)**. Senyawa fitol **(11)** merupakan rantai samping dari klorofil yang terdapat pada organisme fototropik. Senyawa fitol **(11)** ini akan mengalami reaksi yang berbeda ketika berada pada kondisi lingkungan yang berbeda. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik akan mengakibatkan senyawa fitol **(11)** cenderung mengalami oksidasi membentuk asam fitenoat **(12)**. Reaksi dekarboksilasi selanjutnya akan membentuk senyawa pristena **(13)** dan diakhiri dengan hidrogenasi menghasilkan senyawa pristana **(14)**. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat anoksik, akan menyebabkan senyawa fitol **(11)** membentuk senyawa fitadiena **(15)** kemudian terjadi reaksi hidrogenasi membentuk senyawa fitena. **(16)** Senyawa fitana **(17)** kemudian terbentuk melaui rekasi hidrogenasi dari senyawa fitena **(16)**, seperti yang dijelaskan pada Gambar 2.3.

Perbandingan pr/ph < 1 mengindikasikan lingkungan pengendapan bersifat anoksik, sedangkan jika nilai pr/ph > 1 menunjukkan lingkungan pengendapan bersifat oksik (Didyk dkk., 1978). Perbandingan pr/ph yang rendah (<1) juga bisa menunjukkan adanya aktifitas mikroba pada sedimen (Gonzales-Villa, dkk., 2003). Salah pengkajian senyawa biomarka n-alkana bercabang yang telah dilakukan adalah menurut Xiujian Ding (2015), dengan menggunakan rasio pristana dan fitana sebesar 0,4 – 1,2 pada sumber batuan sub-cekungan Saihan, Cina, dapat disimpulkan sumber batuan tersebut terpendam dalam keadaan lingkungan reduksi.

Selain itu dengan menggunakan senyawa squalan **(18)** yaitu C_{30} asiklik isoprenoid, dapat menggambarkan bahwa bahan organik tersebut berasal dari kelompok *archae*. Dengan menggunakan crocetana **(19)** dapat menggambarkan bahwa bahan organik tersebut berasal dari archae pada keadaan anaerobik (Brocks dan Summons, 2004).



(18)

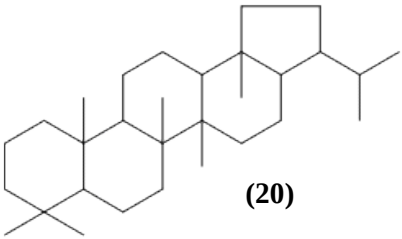


(19)

2.7.3. Biomarka Triterpen Pentasiklik

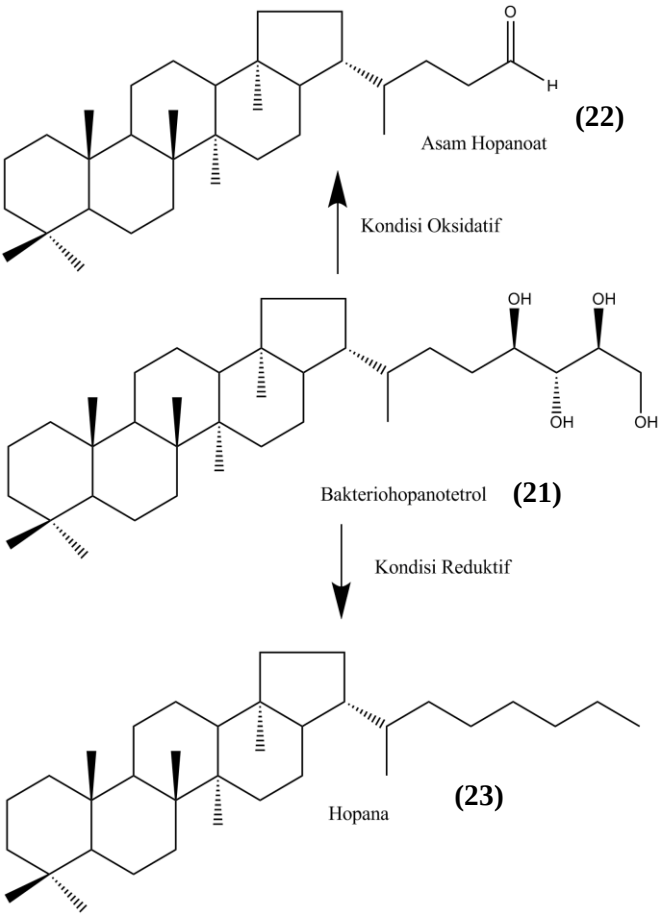
Triterpen pentasiklik dengan kerangka dasar hopan yaitu homohopana **(20)** merupakan kelompok biomarka yang digunakan secara luas dalam studi geokimia organik. Hopanoid merupakan kelompok senyawa biomarka yang terdapat melimpah dalam sedimen (Rohmer dkk., 1984). Hopanoid umunya berasal dari bakteri walaupun kelompok senyawa ini ditemukan juga pada lumut, jamur, alga dan berbagai macam tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985). Biomarka hopan secara luas ditemukan dalam sedimen tua maupun sedimen baru. Asal-usul sebagian besar senyawa hopan adalah bakteriohopanotetrol **(21)** yang mempunyai C_{35}. Hidrokarbon hopana yang ditemukan dalam sedimen umumnya C_{27} – C_{30} dan biasanya dominan pada isomer-isomer C_{30}.. Bakteriohopanotetrol **(21)** secara khusus 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 **(23)** memberi indikasi bahwa bahan organik berasal dari aktivitas bakteri (Zetra dan Burhan, 2006).



(20)

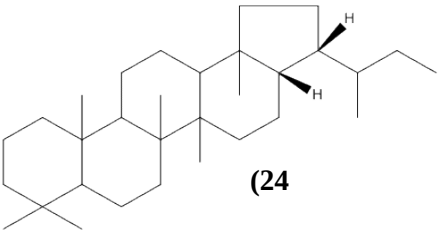
Selama sedimentasi bakteriohopanotetrol **(21)** mengalami degradasi geokimia dan perubahan stereokimia ke arah bentuk isomer yang lebih stabil. Pada kondisi anaerob bakteriohopanntetrol **(21)** akan mengalami perubahan membentuk asam hopanoat **(22)** dan pada kondisi aerob membentuk hopana **(23)**, seperti yang digambarkan Gambar 2.4.



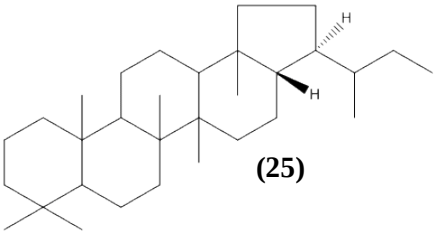
Gambar 2.4 Proses Pembentukan senyawa hopana dari bakteriohopanotetrol

Kerangka hopanoid dengan stereokimia 17β(H), 21β(H) homohopana **(24)** merupakan isomer yang paling kurang stabil, dan dibawah pengaruh proses fisikokimia selama diagenesis, seiring dengan bertambahnya derajat kematangan

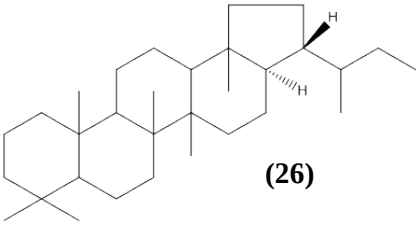
sedimen, akan mengalami perubahan menuju bentuk isomer yang lebih stabil yaitu 17β(H), 21α(H) homohopana **(25)** yang lebih stabil, lau kearah isomer 17α(H), 21β(H) homohopana **(25)** (Peters dan Moldowan, 1993). Melimpahnya isomer 17β(H), 21β(H) homohopana **(24)** dibandingkan dengan isomer 17β(H), 21α(H) homohopana **(25)** atau 17α(H), 21β(H) homohopana **(26)** menunjukkan ciri khas dari sedimen muda (Hakimi dan Abdullah, 2013).



(24



(25)



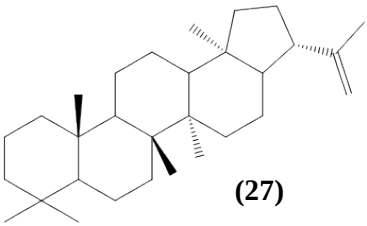
(26)

Hopanoid yang mempunyai kerangka lebih dari 30 atom karbon, secara ekslusif berasal dari bakteri dan biasa ditemukan dalam lingkungan sedimen (Ourisson dkk., 1984). 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

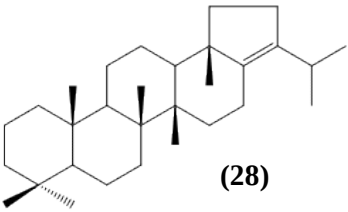
karakteristik untuk sedimen berkarbonat sedang melimpahnya homolog C_{35}, menunjukkan khasnya lingkungan yang reduktif. Terdapatnya kelimpahan yang tinggi dari hopan dengan stereoisomer 17α(H), 21β(H) **(26)**, mengindikasikan tingginya tingkat kematangan sedimen seperti yang ditemukan pada sedimen aspal Laut Mati (Burhan dkk., 1997).

Hopanoid berupa senyawa hopena dalam sedimen bisa berasal dari produksi laut yaitu alga, bakteri, bakterial plankton atau bakterial bentuk atau juga berasal dari tanaman vaskular yang terdapat di daratan dan masuk ke laut karena adanya erosi (Venkatesan dan Kaplan, 1987). Diplopten **(27)** dan senyawa diplopten yang bertalian dengan hopena seperti hop-17(21)-ena **(28)** dan neohop-13(18)-ena **(29)** ditemukan di sedimen laut sekitar daerah Muroto, Jepang. Senyawa-senyawa tersebut menunjukkan adanya aktifitas bakteri dalam sedimen, dimana bakteri tersebut memegang peranan penting dalam transformasi dan sirkulasi bahan organik (Saito dan Suzuki, 2007)

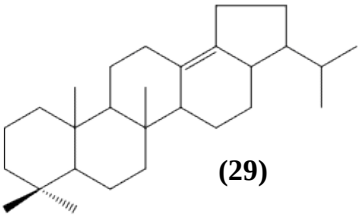
Diplopten **(27)** dan beberapa hopanoid lain ditemukan pula terdapat dalam planktomisetes (termasuk di dalmnya bakteri anaerobik), karena planktomisetes ditemukan tersebar luas di alam ini, maka terdapat kemungkinan bahwa planktomisetes merupakan sumber tambahan penghasil hopanoid di sedimen (Damsté dkk., 2004). Hopana **(23)** dikenal sebagai bahan organik yang melimpah jumlahnya pada semua sampel sedimen yang telah diteliti, pada masa akhir protozoik sampai saat ini (Summons dkk., 1988).



(27)



(28)



(29)

Tabel 2.2 Macam-macam senyawa-senyawa hopana

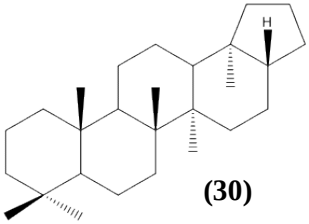
Nama Senyawa	**Rumus Molekul**	**Berat Molekul**
17α(H), 22, 29,30-Trisnorhopana **(30)**	$C_{27}H_{46}$	370
17α, 21β(H)-30-Norhopana **(31)**	$C_{29}H_{50}$	398
17α, 21β(H)-Hopana **(32)**	$C_{30}H_{52}$	412
(22S)-17α, 21β(H)-29-Homohopana **(33)**	$C_{31}H_{54}$	426
Gammacerane **(1)**	$C_{30}H_{52}$	412

(Abeed dkk., 2012)

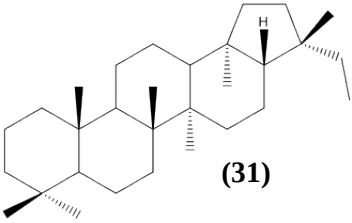
Tabel 2.3 Macam-macam senyawa-senyawa sterana

C_{no}	Nama Senyawa	Berat Molekul
C_{27} Sterana	(20S)-5α,14α,17α(H)-Cholestane **(34)**	372
C_{28} Sterana	(20S)-24-Methyl-5α,14α,17α(H)-Cholestane **(35)**	386
C_{29} Sterana	(20S)-24-Ethyl-5α,14α,17α(H)-Cholestane **(36)**	400

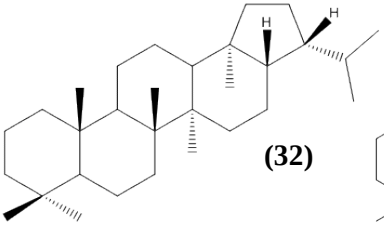
(Abeed dkk., 2012)



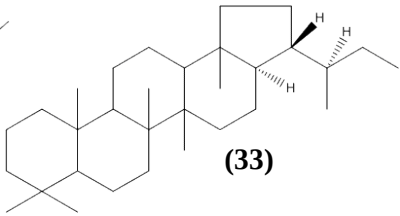
(30)



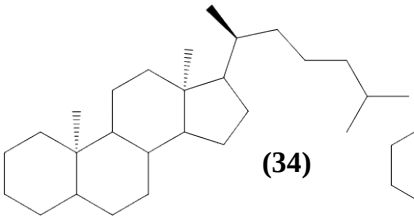
(31)



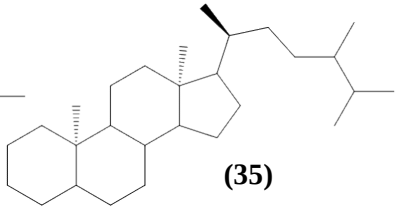
(32)



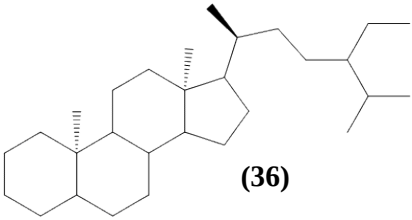
(33)



(34)



(35)



(36)

2.6. Analisa Biomarka

2.6.1. Ekstraksi

Diantara berbagai jenis metode pemisahan, ekstraksi pelarut atau disebut juga ekstraksi cair menggunakan metode yang paling baik dan populer. Alasan utamanya adalah bahwa pemisahan ini dapat dilakukan baik dalam tingkat makro maupun mikro. Seseorang tidak memerlukan alat canggih atau khusus kecuali corong pemisah. Prinsip metode ini didasarkan pad 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 jumalh yang berbeda dalam kedua fase pelarut (Khopkar, 2002).

Metode ekstraksi ini digunakan dalam analisa geokimia organik baik pada tahap awal ekstraksi sampel maupun pada tahap pemisahan hasil reaksi, seperti penggunaan pelarut n-

heksan 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).

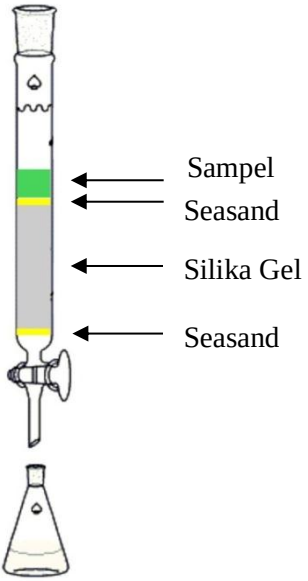
Metode ekstraksi yang lain yaitu ekstraksi padat cair (sokletasi). Cara ini banyak digunakan dalam isolasi senyawa organik (padat) dari bahan alam. Efisiensi cara ini terletak pada jumlah ekstraksi yang dilakukan dan bukan pada banyak nya volume pelarut yang digunakan (Day dan Underwood, 2001).

2.6.2. Kromatografi Kolom

Kromatografi adalah teknik pemisahan campuran berdasarkan perbdaan kecepatan perambatan komponen dalam medium tertentu. Pada kromatografi, komponen-komponennya akan dipisahkan antara dua buah fase yaitu fase diam dan fase gerak. Fase diam akan menahan komponen campuran sedangkan fase gerak akan melarutkan zat komponen campuran. Kompoenen yang mudah tertahan pada fase diam akan tertinggal. Sedangkan komponen yang mudah larut dalam fase gerak akan bergerak lebih cepat. Kunci pemisahan pada kromatografi adalah adanya gaya gabung yang berbeda antara analit, fase diam dan fase gerak (Gritter dkk., 1991).

Pada kromatografi kolom preparatif, persaingan sifat linarut (zat yang akan dipisahkan) memegang peranan yang penting. Sifat jerapnya cenderung menempelkannya pada fase gerak dan bergerak bersamanya. Pada kromatografi kolom preparatif campuran yang akan dipisahkan diletakkan berupa pita pada bagian atas kolom penjerap (fase diam) yang berada

dalam tabung kaca berdiameter 5-50 mm dan panjag 50-100 cm. Pelarut (fase gerak) dibiarkan mengalir melalui kolom karena pengaruh gaya gravitasi atau didorong denga tekanan, seperti yang dijelaskan pada Gambar 2.5. Kromatografi cair yang dilakukan di dalam kolom merupakan kromatografi terbaik utuk pemisahan karena dapat memisahkan senyawa dalam jumlah banyak dengan konsentrasi rendah (Hendayana, 2006).



Gambar 2.5 Kromatografi kolom

Metode kromatografi kolom dapat diterapkan pada pemisahan fraksi-fraksi biomarka dari ekstrak total yang diperoleh dari sampel sedimen. Metode ini pertama kali dilakukan oleh McCarthy dan Duthie (1962), untuk memisahkan asam lemak dengan asam lemak jenis lain yang terdapat dalam sampel lemak. Langkah awal pemisahan

dengan kromatografi kolom adalah menjenuhkan silika gel dengan larutan isopropanol-KOH, kemudian dituang dalam kolom kaca, sampel yang akan dipisahkan ditempelkan pada bagaian atas kolom dan dicuci menggunakan sejumlah kecil dietil eter. Metode pemisahakn ini juga dilakukan oleh Jaffe (1987), untuk melakukan isolasi asam karboksilat sebagai indikator migrasi minyak. Metode ini juga telah dilakukan oleh Burhan dkk (2002), untuk pemisahan sampel geologi daerah israel dengan bahan penyerap silika gel, dimana sampel akan terpisah menjadi tiga fraksi besar sesuai dengan eluen yang digunakan yaitu fraksi netrak diperoleh dari eluen dietil eter atau fraksi yang pertama kali keluar dari kolom, fraksi asam dengan eluen larutan campuran dietil eter : 2% asam format serta fraksi polar dengan eluen campuran pelarut $CHCl_3$/MeOH/H_2O (65:25:4).

2.6.3. Kromatografi Lapis Tipis

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

Gambar 2.6 Kromatografi lapis lipis

KLT preparatif merupakan cara ideal untuk pemisahan cuplikan dalam jumalh kecil dari campuran senyawa yang tidak mudah menguap. Metode ini juga digunakan oleh Burhan dkk (2002), untuk membagi fraksi netral hasil ekstraksi sampel geologi menjadi fraksi hidrokarbon, keton dan alkohol. Perilaku senyawa tertentu di dalam sistem kromatografi lapis tipis dinyatakan dengan nilai Rf yang nilai nya merupakan hasil perbandingan antara jarak yang ditempuh oleh bercak linarut dengan jarak yang ditempuh oleh garis depan pelarut, seperti yang digambarkan pada Gambar 2.6.

2.6.4. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa

Kromatografi gas-spektofotometer masa adalah metode kromatografi yang mengombinasikan anatar kromatografi gas – cair dan spektofotometer massa untuk menganalisa dan mengidentifikasi substansi – substansi dalam suatu sampel. Sistem kromatograsi gas terdiri dari beberapa komponen yaitu fase diam, gas pembawa, injektor, kolom pemisah, dan detektor. Fase diam pada KG biasanya berupa cairan yang disaputkan pada bahan penyangga padat yang lembam, sedang

fase gerak (gas pembawa) digunakan gas yang inert seperti helium, argon, nitrogen dan hidrogen (Hendayana, 2006).

Mekanisme kerja kromatografi gas adalah sebagai berikut. Gas dalam silinder baja yang bertekanan tinggi dialirkan melalui kolom yang berisi fase diam. Cuplikan yang dianalisa diinjeksikan kedalam aliran gas tersebut sehingga akan terbawa bersama gas pembawa masuk ke dalam kolm tempat terjadinya proses pemisahan. Komponen-komponen campuran yang sudah terpisah satu persatu meninggalkan kolom dan akan mengenai detektor diujung kolom sehingga masing-masing komponen campuran akan dapat terdeteksi. Rekaman hasil pendeteksian berupa kumuplan puncak *(peak)* dan disebut kromatogram.

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

KG-SM telah banyak dimanfaatkan untuk menganalisa senyawa biomarka pada sedimen laut (Yuanita, 2006). Identifikasi senyawa biomarka dilakukan dengan melihat data kromatogram yang digunakan dalam spektrometer massa yang akan memberikan fragmentasi ion pada kromatogramnya. Pola fragmentasi dan karakterisasi fragmen ion pada spektra massa dapat digunakan untuk membedakan berbagai jenis senyawa biomarka

Tabel 2.4 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka hidrokarbon alifatik

M^+	Kelompok Senyawa
57, 71, 85, 99	*n*-alkana
194	C_{14} Bisiklik sesquiterpena
208	C_{15} Bisiklik sesquiterpena
222	C_{16} Bisiklik sesquiterpena
276	Abietana
262	Fichtelita
234	C_{17} diterpena
248	C_{18} diterpena
262	C_{19} diterpena
276	C_{20} diterpena
290	C_{21} trisiklik terpena
304	C_{22} trisiklik terpena
412	Hopana
426	Homohopana
370	Trisnorhopana
410	Hopene
330	De-A-lupana

(Peters dan Moldowan, 1993; Philp, 1985)

“ Halaman ini sengaja dikosongkan “

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *glass beaker*, spatula, neraca digital, *chamber*, pipet *pasteur*, seperangkat alat sokhlet, oven, kolom tulip, corong pisah, statif, plat kromatografi lapis tipis 20 cm x 20 cm, seperangkat alat kromatografi kolom, seperangkat *rotary evaporator*, seperangkat instrumentasi KG-SM, seperangkat instrumentasi sentrifugasi.

3.1.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penilitian ini yaitu minyak mentah Blok Bawean dan Blok Jatibarang, kertas saring, alumunium foil, kapas, *seasand*, aquabides, dietil eter (Et_2O) p.a, diklorometan (CH_2Cl_2) p.a, aseton p.a, kloroform ($CHCl_3$) p.a, metanol (MeOH) p.a, *n*-Heksan p.a, silika gel GF_{254}, *cellite*, etil asetat, serbuk Cu, gas N_2, KOH, Isopropil Alkohol (IPA) p.a., Lupena, Lupenol, Lepenon, DBA (1,2,5,6-dibenzantrasen).

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1. Persiapan Awal

Pada tahap persiapan, membuat semua peralatan yang akan digunakan berada pada kondisi geokimia organik, yaitu :

a. Peralatan kaca (*glass beaker*, spatula, labu bulat)
   Peralatan kaca seperti *glass beaker*, spatula dan labu bulat dicuci menggunakan air sabun hingga bersih. Dibilas dengan aquades. Setelah kering, dilakukan

pembilasan menggunakan aseton. Setelah aseton, dilakukan pembilasan menggunakan diklorometan. Peralatan kaca kemudian dilakukan pembungkusan menggunakan alumunium foil.

b. Pipet pasteur

   Pipet Pasteur dilakukan sterilisasi menggunakan metode sokhletasi selama 48 jam dengan kloroform sebagai pelarutnya. Setelah 48 jam proses sokhletasi, pipet pasteur dibungkus dengan alumunium foil. Disimpan dalam botol kaca.

c. Silika gel

   Silika gel dilakukan sterilisasi menggunakan metode sokhletasi selama 48 jam dengan kloroform sebagai pelarutnya. Silika gel kemudian dibungkus dengan alumunium foil. Disimpan dalam botol kaca.

d. Plat KLTP

   Plat KLTP dilakukan elusi dalam pelarut etil asetat dalam *chamber*. Elusi dilakukan hingga tanda batas plat. Plat dikeluarkan dari *chamber*. Plat dikeringkan pada suhu kamar selama 1x24 jam. Plat yang telah kering, diaktifkan dalam oven seperti yang telah dilakukan oleh Fabiasnka (2013), dengan suhu 105^{o}C selama 45 menit.

e. Pelarut

   Pelarut dimasukkan ke dalam labu bundar. Dialirkan air. Dipanaskan pelarut sesuai titik didihnya

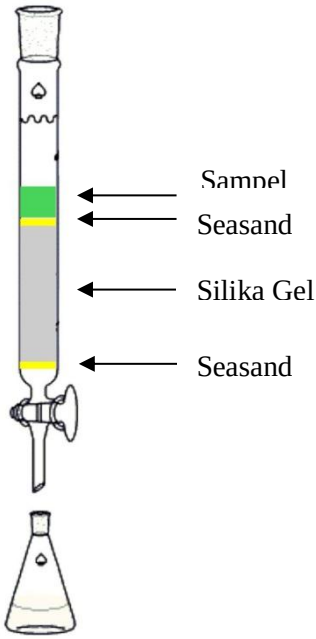
Sampel minyak mentah dilakukan pemisahan dengan air menggunakan corong pisah. Sampel minyak yang telah terpisah dengan air, diambil sebesar 2 gram, dilarutkan dalam 50 mL *n*-heksan (Anfindsen, dkk., 1995) dan disimpan selama

24 jam. Larutan disimpan dalam *glass beaker* yang tertutup rapat dan dibungkus oleh alumunium foil. Dilakukan pemisahan untuk membuat malten dengan aspaltan terpisah dengan menggunakan instrumentasi sentrifugasi. Dilakukan proses evaporasi untuk menghilangkan pelarut dalam malten maupun aspalten.

3.2.2. Fraksinasi Minyak Mentah

Fraksinasi minyak mentah dilakukan dengan kromatografi kolom berdasarkan metode McCarthy dan Duthie (1962), silika gel dijenuhkan dengan KOH dalam isopropanol sebagai fasa diam. Silika yang telah dijenuhkan, dimasukkan dalam kolom yang sebelumnya pada bagian dasar telah dimasukkan kapas dan *seasand*, seperti pada Gambar 3.1. Berdasarkan metode tersebut, diperoleh tiga fraksi utama, yaitu fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar.

Proses pemisahan ini menggunakan eluen yang berdasarkan tingkat kepolaran yang berbeda-beda. Fraksi netral difraksinasi menggunakan eluen dietil eter dan didapatkan eluat berwarna cokelat. Fraksi asam dengan menggunakan eluen dietil eter : asam format (98:2 v/v) diperoleh eluat berwana kuning. Fraksi polar dengan menggunakan eluen $CHCl_2$: MeOH : H_2O (65:25:4) dan didapatkan eluat berwarna coklat kehitaman.



Gambar 3.1 Kromatografi kolom

Setiap fraksi dilakukan penghilangan pelarut menggunakan instrumen *rotary evaporator* dan dipekatkan dengan dialiri gas N_2.

3.2.3. Pemisahan Fraksi Netral

Fraksi netral yang telah didapatkan, disiapkan sebesar 50 mg, dilarutkan menggunakan DCM dan dilakukan penotolan dengan menggunakan pipet pasteur pada batas bawah plat KLTP, seperti yang dijelaskan pada Gambar 3.2. Proses elusi dilakukan dalam *chamber* dengan eluen DCM. Elusi dhentikan jika eluen mencapai tanda batas atas plat KLTP. Pemisahan didasarkan pada pita noda serta perhitungan nilai Rf berdasarkan larutan standar lupena untuk

fraksi hidrokarbon, lupenon untuk fraksi keton dan lupenol untuk fraksi alkohol, seperti yang dijelaskan pada Tabel 3.1. (Hardianto dkk., 2014)

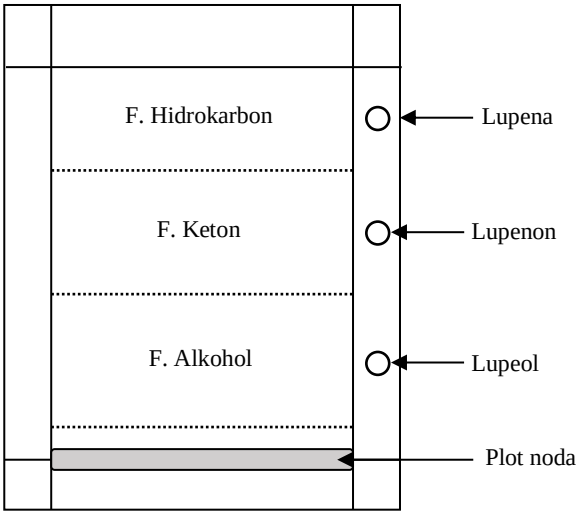
Setiap fraksi dikerok dan dilakukan ekstraksi menggunkan corong tulip dengan menggunakan eluen DCM. Pelarut tiap fraksinya dihilangkan dengan dialiri gas N_2.

$$\text{Nilai Rf} = \frac{\text{Jarak yang ditempuh oleh sampel}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}}$$

Tabel 3.1 Nilai Rf dari fraksi netral

Nilai Rf	**Jenis Fraksi**
1,0 – 0,8	Fraksi Hidrokarbon
0,8 – 0,5	Fraksi Keton
0,5 – 0,05	Fraksi Alkohol

(Hardianto dkk., 2014)



Gambar 3.2 Fraksinasi fraksi netral

3.2.4. Pemisahan Fraksi Hidrokarbon

Fraksi hidrokarbon yang telah didapatkan, dilakukan pemisahan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik menggunakan eluen *n*-heksan. Pertama, fraksi hidrokarbon ditimbang sebesar 50mg dan dilarutkan dengan menggunakan *n*-heksan dan dilakukan penotolan dengan pipet pasteur pada batas bawah plat KLTP, seperti yang dijelaskan pada Gambar 3.3. Dilakukan elusi dalam chamber dengan eluen *n*-heksana. Elusi dihentikan jika eluen mencapai tanda batas atas KLTP, sehingga diperoleh fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik. Pemisahan didasarkan pada pita noda serta perhitungan nilai Rf berdasarkan larutan standar lupena untuk fraksi hidrokarbon alifatik dan larutan standar DBA untuk fraksi hidrokarbon aromatik, seperti yang dijelaskan pada Tabel 3.2 (Hardianto, dkk., 2014).

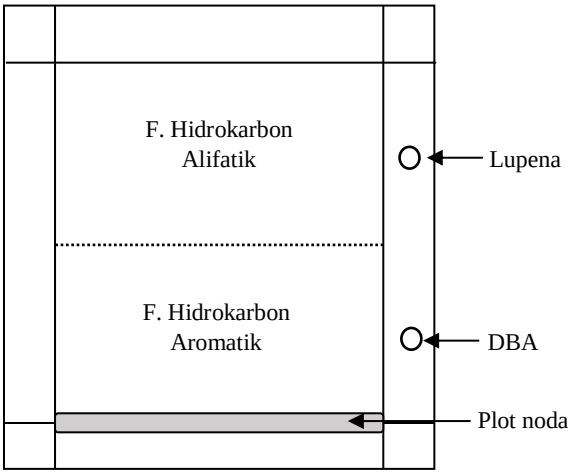
Setiap fraksi dikerok dan dilakukan ekstraksi menggunkan corong tulip dengan eluen *n*-heksana. Setiap fraksi dihilangkan pelarutnya dengan dialiri gas N_2.

$$\text{Nilai Rf} = \frac{\text{Jarak yang ditempuh oleh sampel}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}}$$

Tabel 3.2 Nilai Rf fraksi dari fraksi hidrokarbon menurut larutan standar

Nilai Rf	Jenis Fraksi
1,0 – 0,9	Fraksi Hidrokarbon Alifatik
0,1 – 0,9	Fraksi Hidrokarbon Aromatik

(Hardianto dkk., 2014)



Gambar 3.3 Fraksinasi fraksi hidrokarbon

3.2.5. Identifikasi Senyawa Biomarka dengan KG-SM

Fraksi hidrokarbon alifatik yang telah diperoleh, diidentifikasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa Agilent dengan kolom HP-5MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Gas Helium digunakan sebagai gas pembawa. *n*-heksan sebagai pelarutnya. Fraksi alifatik dilakukan injeksi ke dalam kolom KG-SM sebanyak 1 µL dengan metode pemrograman isothermal 70^{o}C (2 menit), 70^{o}C – 100^{o}C (10^{o}C/menit), 100^{o}C – 300^{o}C (4^{o}C/menit), dan 300^{o}C ditahan selama 20 menit.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Pemisahan Minyak Mentah Bebas Aspalten

Untuk mendapatkan minyak yang bebas aspaltaen, dilakukan pengendapan masing-masing 2,0683 gram dan 2,0574 gram sampel minyak Lapangan Camar dan Lapangan Cemara dalam 50 mL *n*-heksana. Perlakuan ini bertujuan untuk mengendapkan senyawa polar dengan berat molekul tinggi pada minyak mentah. Penggunaan pelarut *n*-heksana bertujuan untuk mengikat malten yang bersifat non-polar. Hal ini disebabkan *n*-heksana memilik tingkat kepolaran yang dapat mengikat malten, sehingga malten terpisah dari aspalten. Pemisahan tersebut menghasilkan minyak mentah bebas aspalten seperti yang dijelaskan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Hasil pemisahan malten dan aspalten minyak mentah Lapangan Camar dan Lapangan Cemara

	Lapangan Camar (2,0683 g sampel)	**Lapangan Cemara** (2,0574 g sampel)
Malten	1,7632 g (85,25%)	1,8473 g (89,79%)
Aspalten	0,0296 g (1,43%)	0,0504 g (2,45%)

4.2. Fraksinasi Minyak Mentah

Minyak mentah yang bebas aspalten sebanyak 1 gram dilakukan fraksinasi menggunakan kromatografi kolom metode McCarthy dan Duthie. Silika gel sebelumnya telah dilakukan penjenuhan dengan KOH dalam isopropanol. Fraksinasi ini bertujuan untuk memisahkan asam lemak bebas dengan asam lemak lainnya menurut tingkat kepolarannya.

Kolom kromatografi yang telah diisi oleh silika kemudian dielusi menggunakan dietil eter untuk menurunkan kelebihan isopropanol.

Elusi pertama menggunakan pelarut dietil eter sebagai eluen dan elusi dihentikan jika eluat yang turun telah berwarna bening dan tidak ditemukannya noda dibawah lampu UV. Penggunaan pelarut dietil eter didasarkan pada kepolaran kelompok fraksi netral. Dietil eter memiliki sifat non polar, sehingga fraksi netral yang bersifat non polar akan terikat oleh dietil eter. Elusi kedua untuk fraksi asam dilakuakan menggunakan eluen dietil eter : asam format (98 : 2). Penggunaan larutan dietil eter : asam format (98:2) untukk membuat fraksi asam tertarik dengan larutan tersebut. Larutan dietil eter : asam format (98:2) memiliki sifat semi polar, sehingga dapat mengikat fraksi asam. Elusi yang terahir yaitu fraksi polar menggunakan eluen kloroform : metanol : air (65 : 25 : 4). Penggunaan larutan kloroform : metanol : air bertujuan untuk mengikat fraksi polar yang memiliki sifat kepolaran yang tinggi. Pengggunaan larutan azeotrop ini juga bertujuan agar memudahkan proses penguapan pelarut, sehingga tidak perlu dibutuhkan suhu yang tinggi saat penguapan pelarut. Setiap fraksi yang didapatkan kemudian diuapkan pelarutnya menggunakan rotary evaporator dan dialiri oleh gas N_2. Hasil yang didapatkan adalah seperti yang dijelaskan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Fraksinasi minyak mentah Lapangan Camar dan Lapangan Cemara

	Lapangan Camar (1,1223 g malten)	**Lapangan Cemara** (1,0534 g malten)
Fraksi Netral	0,8515 g (75,87%)	0,9374 g (88,99%)
Fraksi Asam	0,0380 g (3,38%)	0,0088 g (0,84%)
Fraksi Polar	0,0046 g (0,41%)	0,0179 g (1,70%)

4.3. Fraksinasi Fraksi Netral

Fraksi netral yang telah didapatkan pada tahap sebelumnya, dilakukan fraksinasi untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon, fraksi keton, dan fraksi alkohol. Metode yang digunakan pada fraksinasi ini menggunakan kromatografi lapis tipis preparatif. Hasil dari fraksinasi fraksi netral dijelaskan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil fraksinasi fraksi netral minyak Lapangan Camar dan Lapangan Cemara

	Lapangan Camar (113,7 mg fraksi netral)	**Lapangan Cemara** (93,2 mg fraksi netral)
Fraksi Hidrokarbon	92,9 mg (81,71%)	66,6 mg (71,46%)
Fraksi Keton	10 mg (8,8%)	0,7 mg (0,75%)
Fraksi Alkohol	0,8 mg (0,7%)	1,8 mg (1,93%)

4.4. Fraksinasi Fraksi Hidrokarbon

Selanjutnya fraksi hidrokarbon dilakukan pemisahan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi

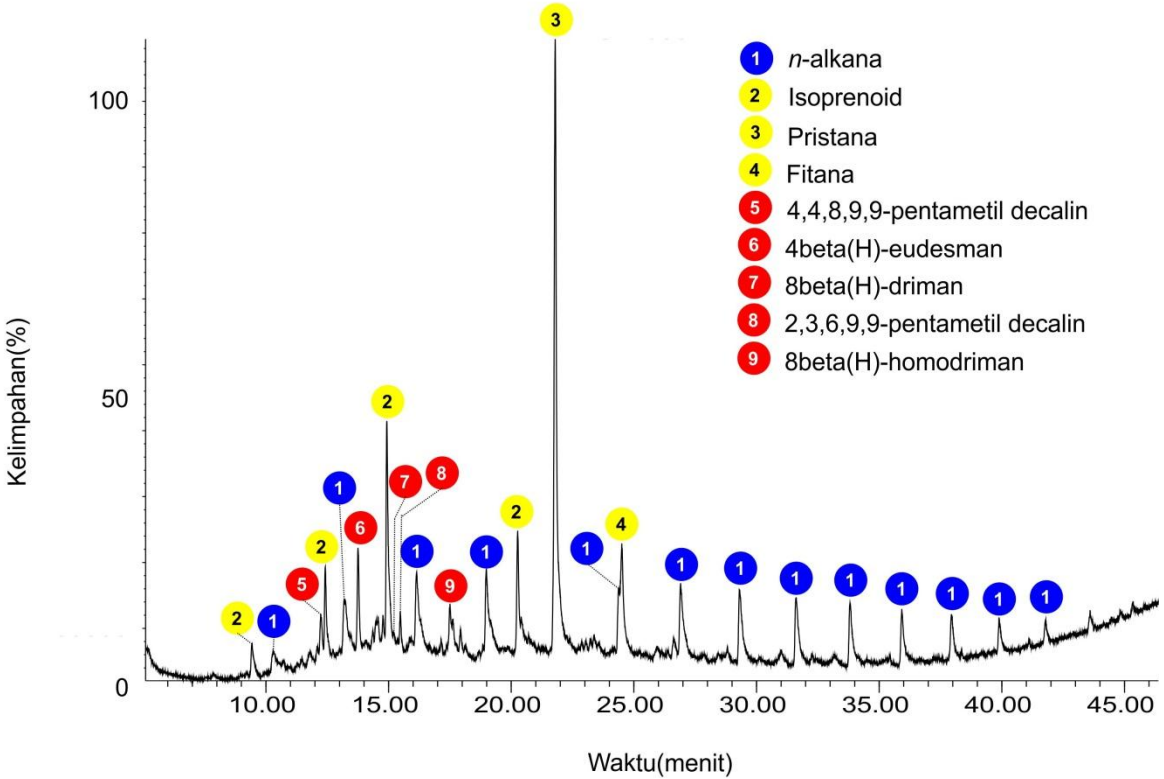
hidrokarbon aromatik. Metode yang digunakan pada pemisahan ini adalah menggunakan kromatografi lapis tipis preparatif, berikut hasilnya dijelaskan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil fraksinasi fraksi hidrokarbon minyak Lapangan Camar dan Lapangan Cemara

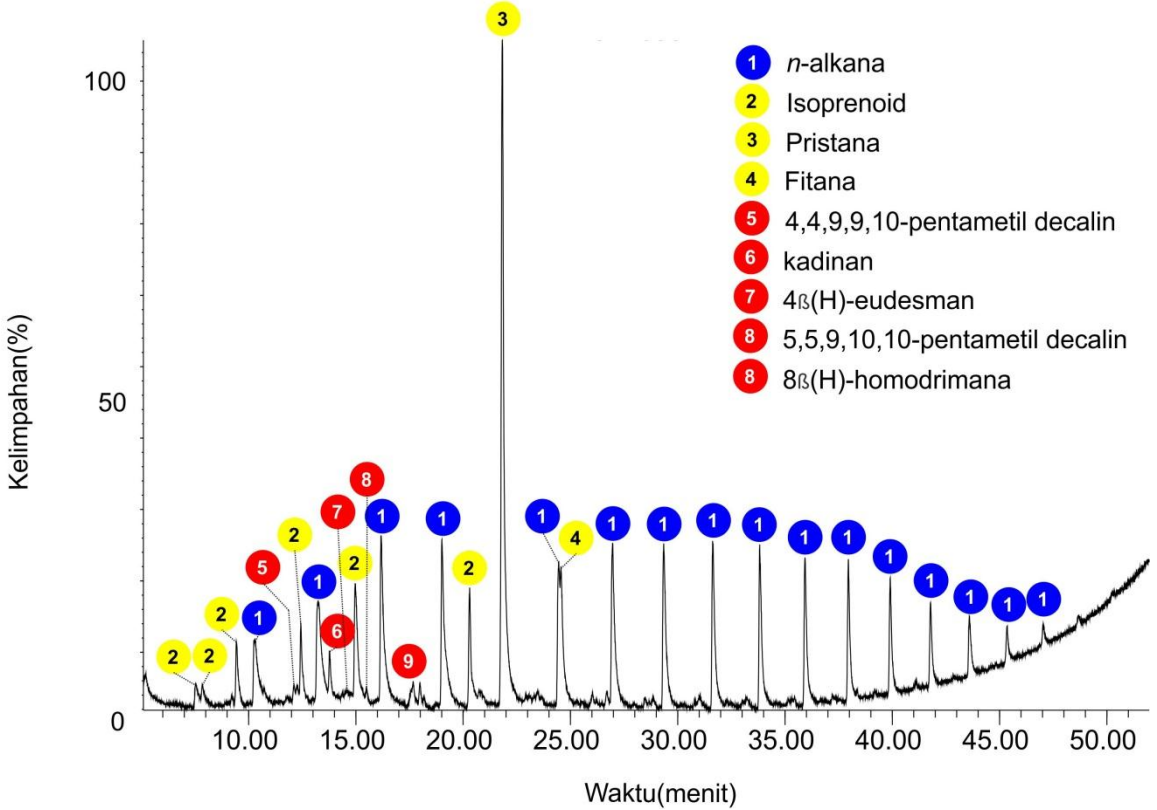
	Lapangan Camar (30 mg fraksi hidrokarbon)	**Lapangan Cemara** (30,2 mg fraksi hidrokarbon)
Fraksi Hidrokarbon Alifatik	11,1 mg	8,3 mg (27,48%)
Fraksi Hidrokarbon Aromatik	13,1 mg	15,3 mg (50,66%)

4.5. Biomarka Senyawa Hidrokarbon Alifatik

Fraksi hidrokarbon alifatik yang telah diperoleh selanjutnya dilakukan analisa menggunakan KG-SM dan didapatkan kromatogram seperti pada Gambar 4.1 dan Gambar 4.2.



Gambar 4.1 RIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Lapangan Camar, Bawean

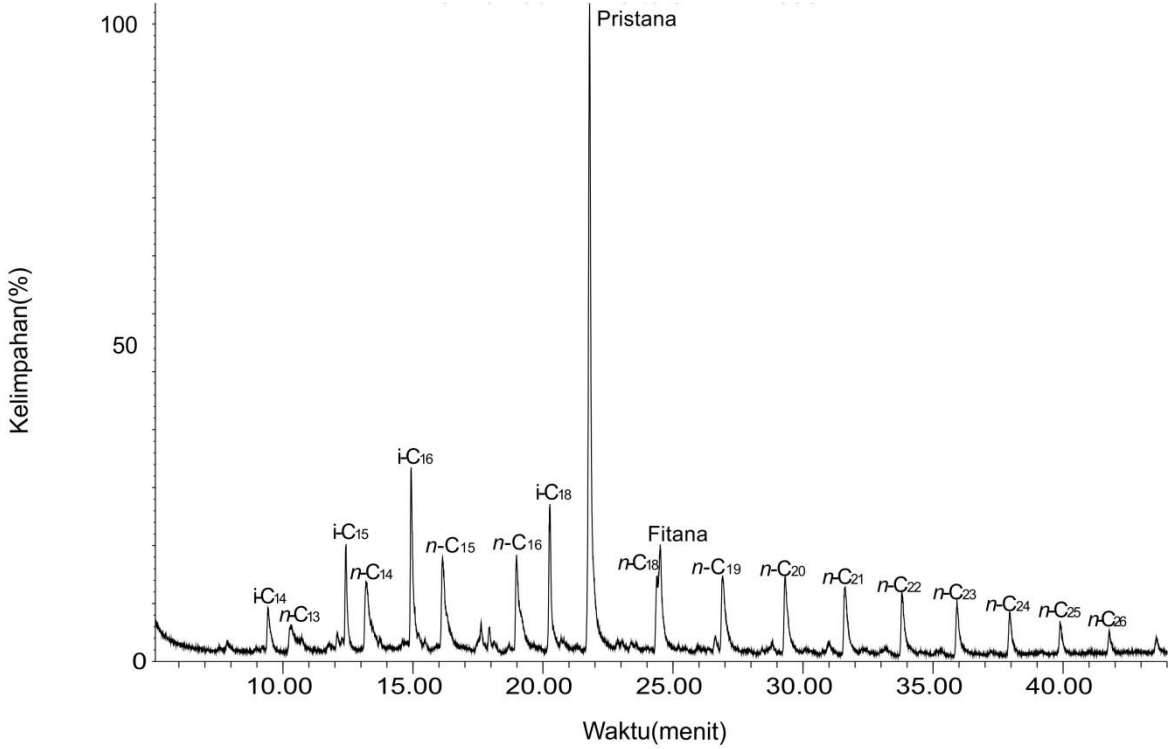


Gambar 4.2 RIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang

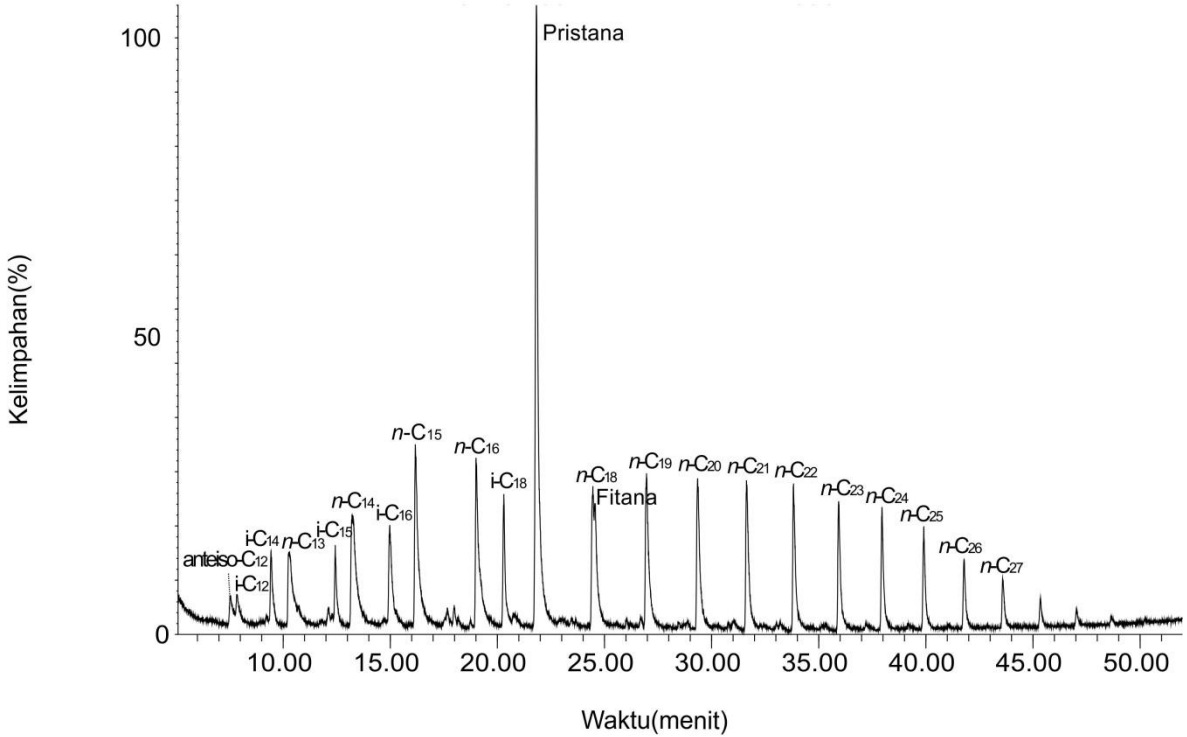
4.5.1. Senyawa *n*-alkana

Biomarka senyawa *n*-alkana dilakukan dengan menganalisa spektrum massa puncak fragmetogram *m/z* 57. Puncak ion *m/z* 57 muncul karena terlepasnya gugus $(C_4H_9)^+$. Fragmetogram *m/z* 57 fraksi hidrokarbon alifatik ditunjukkan oleh Gambar 4.3 dan Gambar 4.4. Pola distribusi kelompok senyawa biomarka *n*-alkana pada minyak mentah Lapangan Camar, Bawean ditunjukkan oleh persebaran unimodal *n*-C_{14} – *n*-C_{28}, pristana **(14)** sebagai senyawa dengan puncak tertinggi, lebih melimpahnya senyawa pristana **(14)** dibandingkan senyawa fitana **(17)**. Dominasi rantai pendek sangat terlihat pada minyak mentah Lapangan Camar, Bawean. Pola yang tidak jauh berbeda juga ditunjukkan pada kelompok senyawa biomarka *n*-alkana pada minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang. Persebaran unimodal *n*-C_{13} – *n*-C_{29}, pristana **(14)** sebagai senyawa dengan puncak tertinggi dan lebih melimpahnya senyawa pristana **(14)** dibandingkan senyawa fitana **(17)**.

Persebaran senyawa biomarka *n*-alkana pada minyak mentah Lapangan Camar dan Lapangan Cemara memiliki banyak kesamaan. Dominasi cincin pendek *n*-alkana hingga senyawa pristana **(14)** sebagai puncak tertingginya memberikan suatu informasi bahwa kedua sampel minyak ini memiliki informasi asal dari bahan organik yang sama serta jenis lingkungan pengendapan yang sama.



Gambar 4.3 RIC seleksi untuk m/z 57 minyak mentah Lapangan Camar, Bawean



Gambar 4.4 RIC seleksi untuk m/z 57 minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang

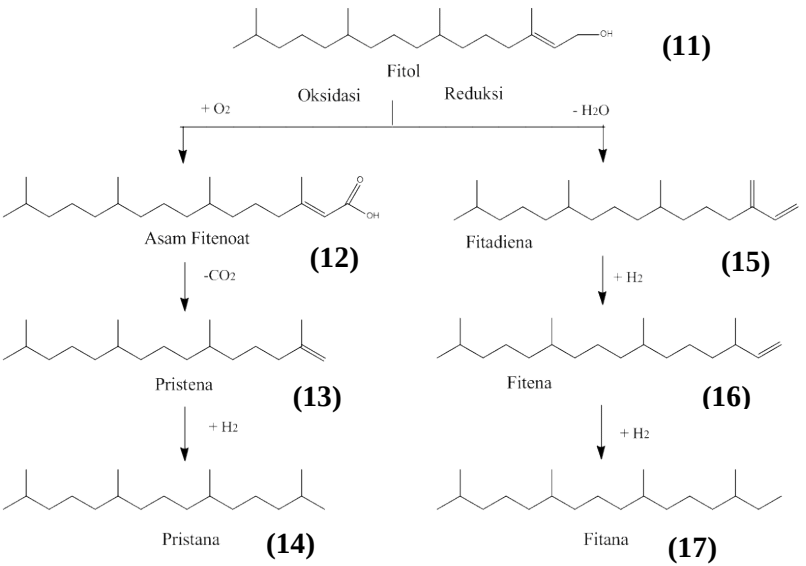
Pola distribusi homolog pada rentan seperti yang telah ditemukan pada minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang juga telah ditemukan pada sampel sumber batuan dari Cekungan SE Luzon, Filipina (Lee, 1994), sampel minyak mentah Lapangan Ujung Pangkah, Indonesia (Hardianto dkk., 2014) dan sampel sumber batuan yang berasal Cekungan Tarakan, Indonesia (Ahmad dan Samuel, 1984). Pola distribusi tersebut menunjukkan ke ciri khas dari beberapa bahan organik di Asia Tenggara yang berasal dari zaman pertengahan dengan jenis lingkungan pengendapan *fluvial-deltaic* (Murray dkk., 1994).

Dominasi alkana dengan berat molekul yang rendah ($C_{15} - C_{21}$) mengindikasikan suatu campuran bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi dari bahan *autochthonous* (Jaffe, dkk., 2001). *n*-alkana rantai pendek dapat juga menunjukkan bahwa berasal dari alga (Meyers, 1993). Dominasi *n*-alkana rantai pendek juga dapat memberikan informasi bahwa adanya kontribusi dari bahan organik yang berasal dari jenis plankton akuatik (Cranwell, 1984). Minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang diindikasikan berasal dari bahan organik tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi *autochthonous* yang berasal dari alga/akuatik plankton.

Pristana **(14)** sebagai puncak tertinggi pada persebaran senyawa biomarka *n*-alkana mengindikasikan bahwa sampel berasal dari bahan organik terrestrial dengan adanya kontribusi alga (Thompson dkk., 1994). Kelimpahan yang sangat tinggi dari senyawa pristana **(14)** juga dapat menunjukkan bahwa sampel berasal dari bahan organik tanaman tingkat tinggi (Eiserbeck dkk., 2012). Senyawa

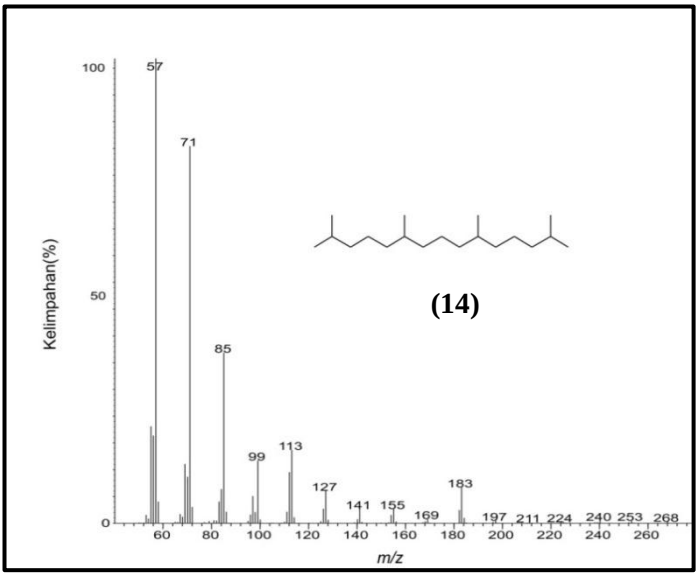
pristana **(14)** dengan puncak tertinggi juga dapat mengindikasikan bahwa sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang terbawa aliran sungai atau delta dan dipengaruhi oleh alga/plankton lingkungan delta (Murray dkk., 1994).

Senyawa pristana **(14)** dan fitana **(17)** merupakan biomarka yang dapat digunakan sebagai indikator kondisi lingkungan pengendapan. Keduanya termasuk dalam kelompok senyawa isoprenoid **(9)** yang berasal dari senyawa fitol **(11)**. Senyawa fitol **(11)** merupakan rantai samping dari klorofil yang terdapat pada organisme fototropik. Senyawa fitol **(11)** ini akan mengalami reaksi yang berbeda ketika berada pada kondisi lingkungan yang berbeda. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik akan mengakibatkan senyawa fitol **(11)** cenderung mengalami oksidasi membentuk asam fitenoat **(12)**. Reaksi dekarboksilasi selanjutnya akan membentuk senyawa pristena **(13)** dan diakhiri dengan hidrogenasi menghasilkan senyawa pristana **(14)**. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat anoksik, akan menyebabkan senyawa fitol **(11)** membentuk senyawa fitadiena **(15)** kemudian terjadi reaksi hidrogenasi membentuk senyawa fitena. **(16)** Senyawa fitana **(17)** kemudian terbentuk melaui rekasi hidrogenasi dari senyawa fitena **(16),** seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.5 (Killops dan Killops, 1993).

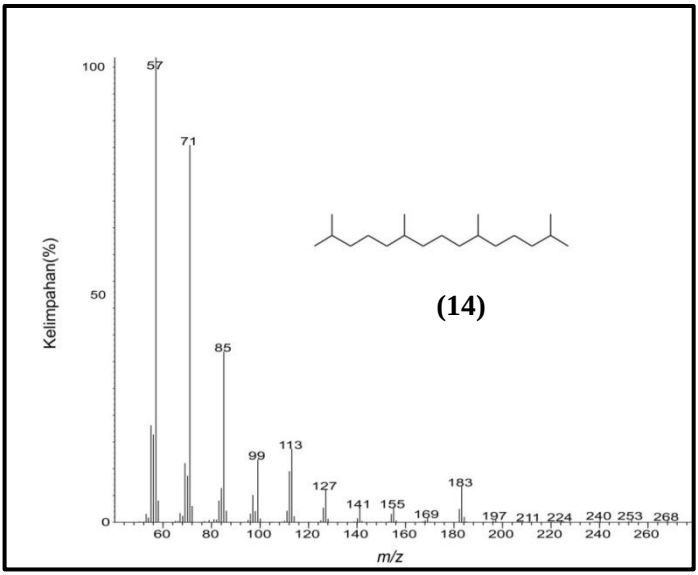


Gambar 4.5 Biosintesis senyawa pristana dan fitana dari senyawa fitol

Minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang memiliki rasio pristan **(14)** yang sangat tinggi dibandingkan fitana **(17)**. Rasio ini mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari kondisi lingkungan yang bersifat oksik. Rasio seperti ini juga telah ditemukan pada sampel minyak zaman *Eocene* dari Cekugan Taranaki, Selandia Baru (Killops dan Killops, 1993), sampel batubara dari Skotlandia (Romero-Sarmiento, 2011) dan sampel bahan organik zaman *Oligocene* Cekungan Myanmar (Eiserbeck dkk., 2012).



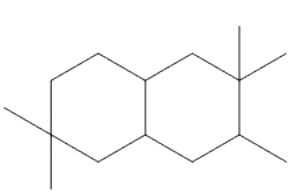
Gambar 4.6 Spektrum massa senyawa pristana minyak mentah Lapangan Camar, Bawean



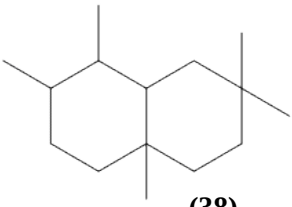
Gambar 4.7 Spektrum massa senyawa pristana minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang

4.5.2. Senyawa Bisiklik Seskuiterpena

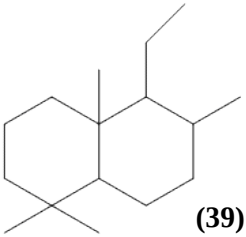
Biomarka senyawa bisiklik seskuiterpena dilakukan dengan menganalisa spektrum massapuncak fragmetogram *m/z* 123. Puncak ion *m/z* 123 muncul karena terlepasnya gugus $(C_9H_{15})^+$. Fragmetogram *m/z* 123 fraksi hidrokarbon alifatik sampel minyak mentah Lapangan Camar Bawean ditunjukkan oleh Gambar 4.8. Identifikasi struktur pada kelompok ini dilakukan berdasarkan data spektrum massa yang dibandingkan dengan spektrum massa yang dipublikasikan oleh Alexander (1983); Alexander (1988), Liming Ji (2015) dan Paul (2015). Keenam puncak dalam fragmetogram dari sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean diidentifikasi sebagai 4,4,8,9,9-pentametil decalin **(37)**; 4β(H)-eudesmana **(5)**; 8β(H)-driman **(6)**; 2,3,6,9,9-pentametil decalin **(38)**; 8β(H)-homodriman **(39)**. Pada sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean didominasi oleh senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpana.



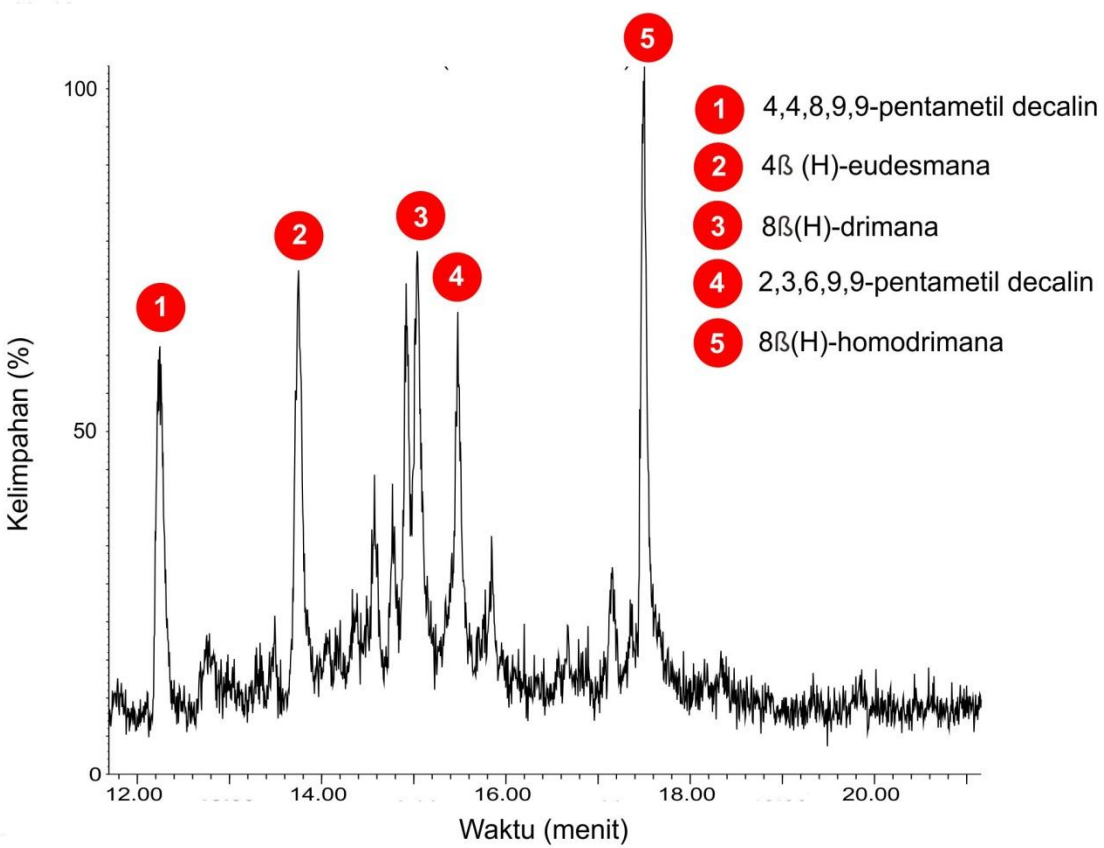
(37)



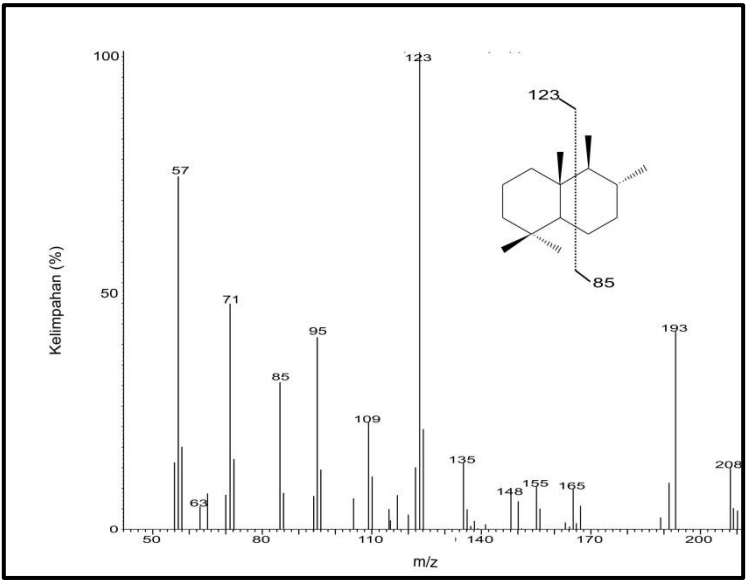
(38)



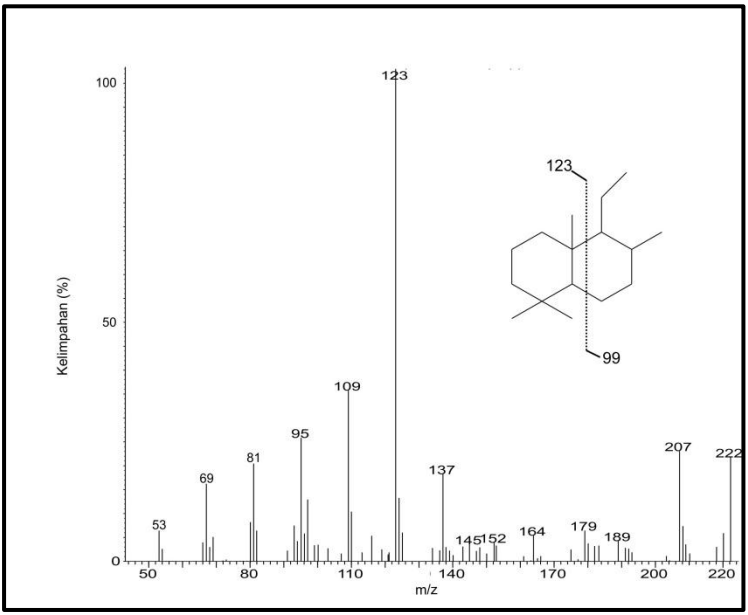
(39)



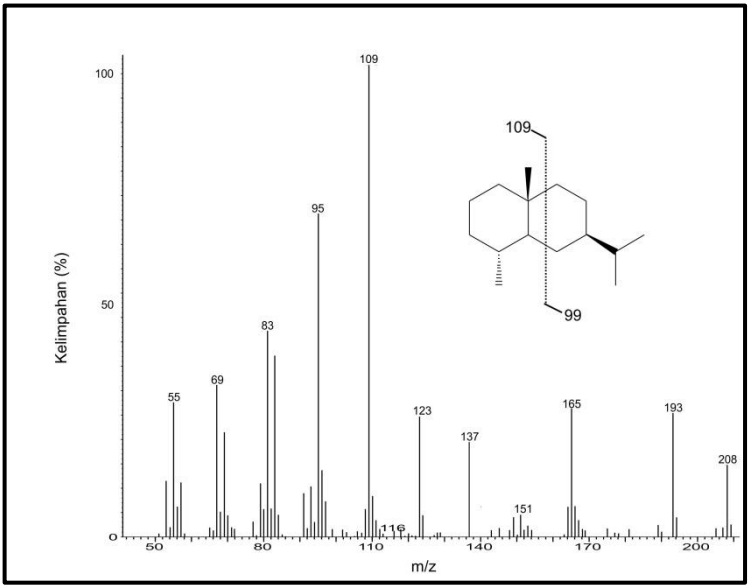
Gambar 4.8 RIC seleksi untuk m/z 123 minyak mentah Lapangan Camar, Bawean



Gambar 4.9 Spektrum massa senyawa 8β(H)-driman



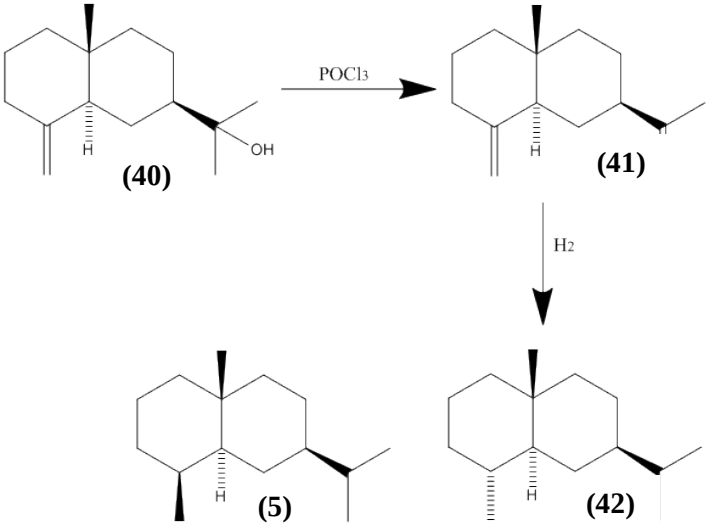
Gambar 4.10 Spektrum massa senyawa 8β(H)-homodriman



Gambar 4.11 Spektrum massa senyawa 4β(H)-eudesman

Ditemukannya senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman darat (Alexander dkk., 1983). Senyawa ini juga telah ditemukan dan digunakan sebagai indikasi dari bahan organik tanaman tingkat tinggi pada sampel minyak Zaman *Middle Miocene* dari Brunei Darussalam (Eiserbeck dkk., 2012). Senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** juga telah ditemukan pada sampel minyak Cekungan Taranaki, Selandia Baru dan digunakan dalam melihat keberadaan peranan tanaman tingkat tinggi pada pembentukan minyak (Weston dkk., 1989). Dalam pembentukannya, senyawa ini yang berasal dari β-eudesmol **(40)**. Pertama, β-eudesmol **(40)** akan membentuk (4aR,7R,8aS)-1,1,4a-trimethyl-7-(prop-1-en-2-yl) decahydro naphthalene **(41)** terlebih dahulu melalui reaksi eliminasi

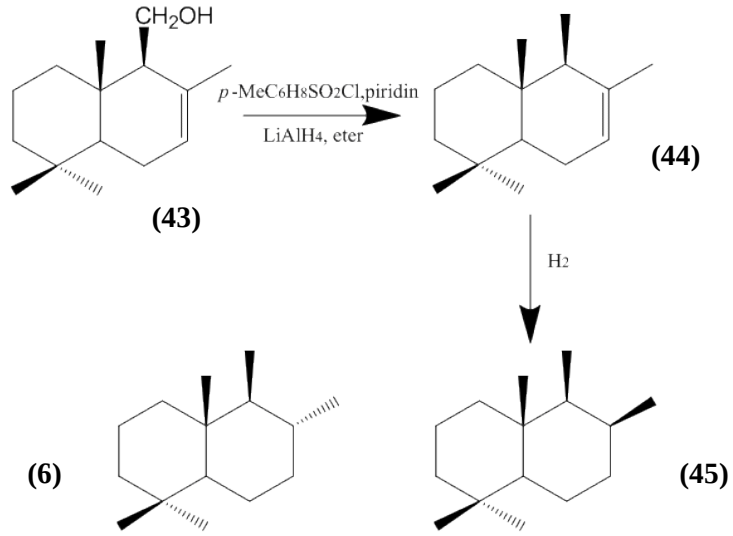
alkohol menjadi alkena. 4α(H)-eudesmana **(42)** kemudian terbentuk melalui rekasi hidrogenasi. 4β(H)-eudesmana **(5)** selanjutnya terbentuk setelah pembentukan 4α(H)-eudesmana **(42)**, karena 4β(H)-eudesmana (5) memilik konfigurasi yang lebih stabil, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.12 (Alexander dkk., 1983). Senyawa β-eudesmol **(40)**, yaitu prekursor pembentukan 4β(H)-eudesmana **(5)**, merupakan salah satu senyawa penyusun minyak eukaliptus (Sumardjo, 2009). Selain itu, senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** juga merupakan senyawa biomarka yang khas dari tumbuhan conifer yang tumbuh saat zaman akhir Devonian (Zinniker, 2005). Sehingga dapat dipastikan bahwa 4β(H)-eudesmana **(5)** mengindikasikan bahwa minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi.



(40) **(41)** **(5)** **(42)**

Gambar 4.12 Biosintesis senyawa 4β(H)-eudesmana dari β-eudesmol

Berdasarkan asal usul sumber senyawa organiknya, senyawa 8β-driman **(6)** berasal dari senyawa drimenol **(43)** yang merupakan senyawa kimia pada tanaman tingkat tinggi (Alexander, dkk., 1983). Dalam pembentukan senyawa 8β-driman **(6)**, drimenol **(43)** membentuk 1,1,4a,5,6-pentamethyl-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene **(44)** terlebih dahulu, selanjutnya terjadi reaksi adisi hingga terbentuk 8α-driman **(45)** dan akhirnya terbentuk 8β-driman **(6)** oleh proses kestabilan, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13 Biosintesis senyawa 8β-driman dari senyawa drimenol

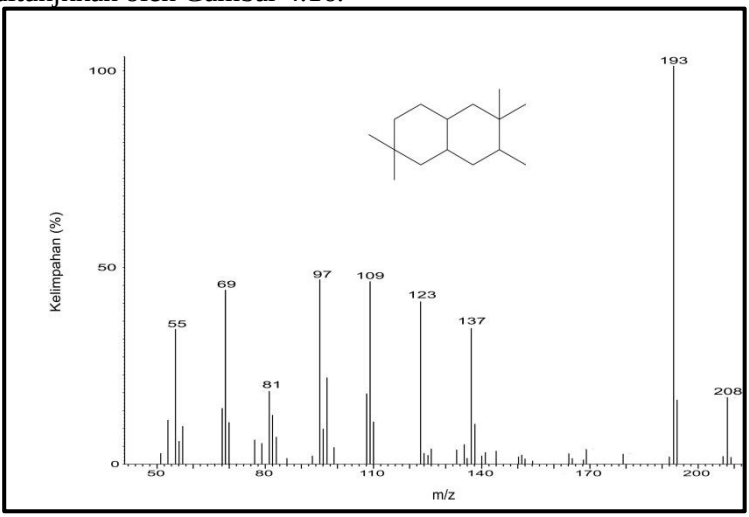
Senyawa 8β-driman **(6)** telah banyak ditemukan dan juga digunakan untuk menunjukkan karakteristik suatu bahan organik. Seperti yang telah ditemukan dan digunakan pada sampel batubara pada struktur Talang Akar, Indonesia untuk melihat adanya indikasi minrobial selama proses diagenesis (Noble dkk., 1991). Senyawa 8β-driman **(6)** juga telah

ditemukan pada sampel sumber batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina. Senyawa tersebut mengindikasikan bahan organik tersebut berasal dari tanaman tingkat tinggi. Selain itu, senyawa 8β-driman **(6)** juga mengindikasikan adanya pengaruh alga hijau, Botryococcus braunii (Ji dkk., 2016)

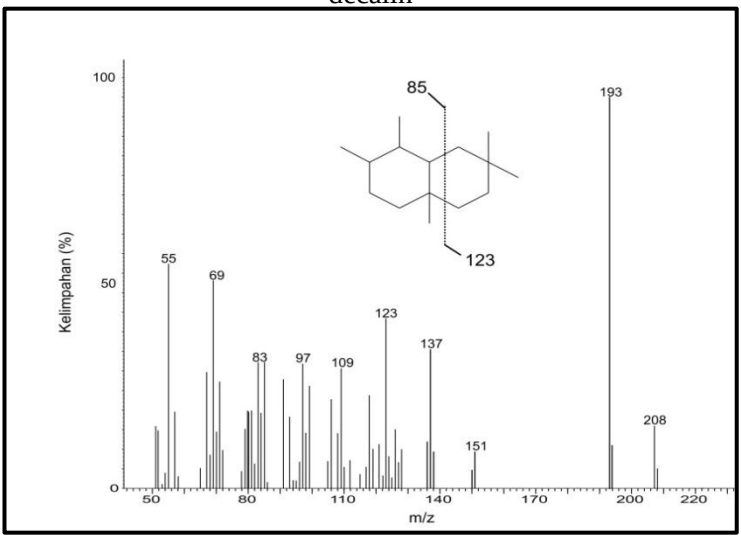
Sampel minyak mentah lapangan Camar, Bawean teridentifikasi mengandung senyawa 8β-driman **(6)**, 8β(H)-homodriman **(39)** serta beberapa senyawa C_{15} bisiklik sesquiterpena. Senyawa 8β-driman **(6)** ini mengindikasikan bahwa minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan adanya kontribusi dari alga maupun plankton. Melimpahnya senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** dibanidngkan senyawa 8β-driman **(6)** memberikan indikasi bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Noble dkk., 1987). Indikasi tersebut juga telah digunakan pada sampel sumber batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina. Sampel sumber batuan Zaman Tersier pada Cekungan Qaidam juga sama memberikan indikasi yang sama (Luo, 1991).

Senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena dengan struktur baru juga ditemuakn pada sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean. 4,4,8,9,9-pentametil decalin **(37)** dan 2,3,6,9,9-pentametil decalin **(38)** merupakan kelompok senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena C_{15} bisiklik seskuiterpena. Senyawa-senyawa ini juga telah ditemukan dan teridentifikasi pada sampel sumber batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina (Ji dkk., 2016). Senyawa-senyawa tersebut merupakan hasil proses diagenesis yang dipengaruhi oleh pengaruh katalis asam. Senyawa tersebut juga lebih mudah terbentuk dalam keadaan lingkungan oksik dibandingkan dalam keadaan anoksik (Farrimond dan Telnaes, 1996).

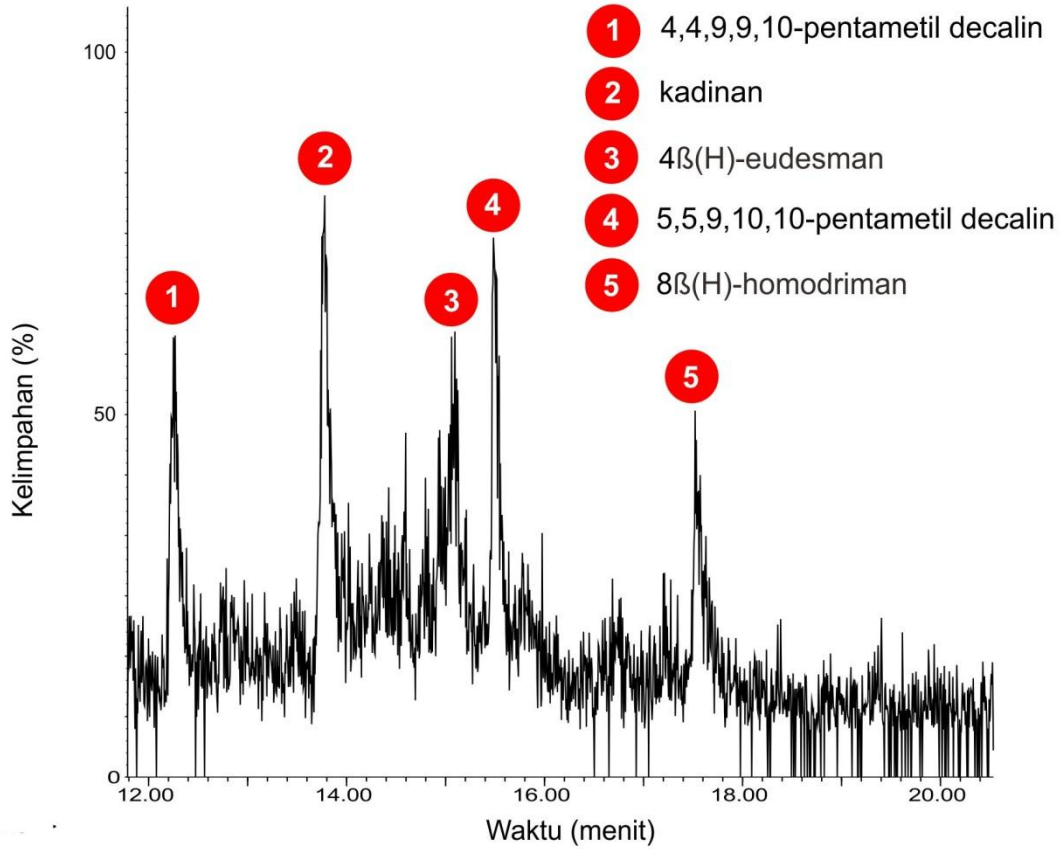
Sedangkan RIC seleksi m/z 123 untuk Lapangan Cemara ditunjkkan oleh Gambar 4.16.



Gambar 4.14 Spektrum massa senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalin

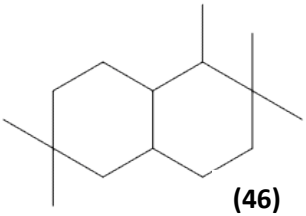


Gambar 4.15 Spektrum massa senyawa 2,3,6,9,9-pentametil decalin

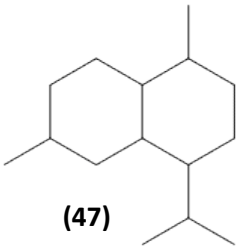


Gambar 4.16 RIC seleksi untuk m/z 123 minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang

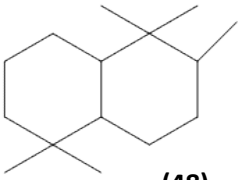
Identifikasi struktur pada kelompok ini dilakukan berdasarkan data spektrum massa yang dibandingkan dengan spektrum massa yang dipublikasikan oleh Alexander (1983); Alexander (1988), Liming Ji (2015) dan Paul (2015). Kelima puncak dalam fragmetogram dari sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean diidentifikasi sebagai 4,4,9,9,10-pentametil decalin **(46)**; kadinan **(47)**; 4β-eudesmana **(5)**; 5,5,9,10,10-pentametil decalin **(48)**; 8β-homodriman **(39)**. Pada sampel minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang juga didominasi oleh senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpana.



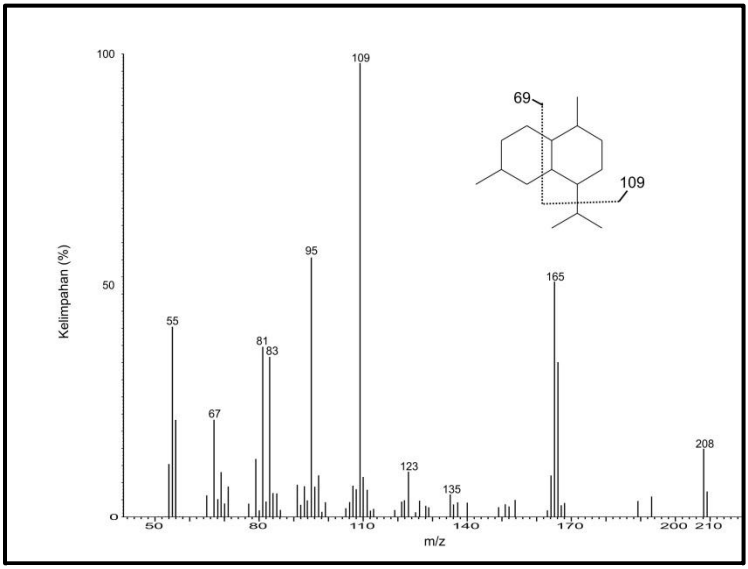
(46)



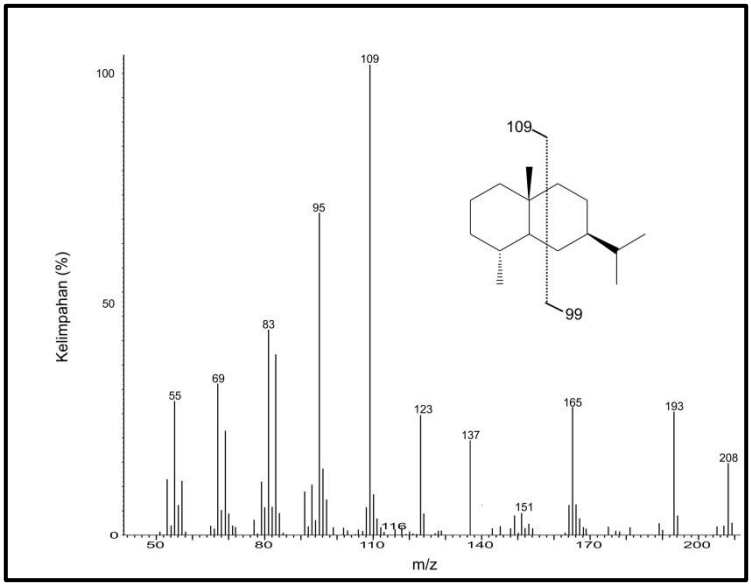
(47)



(48)



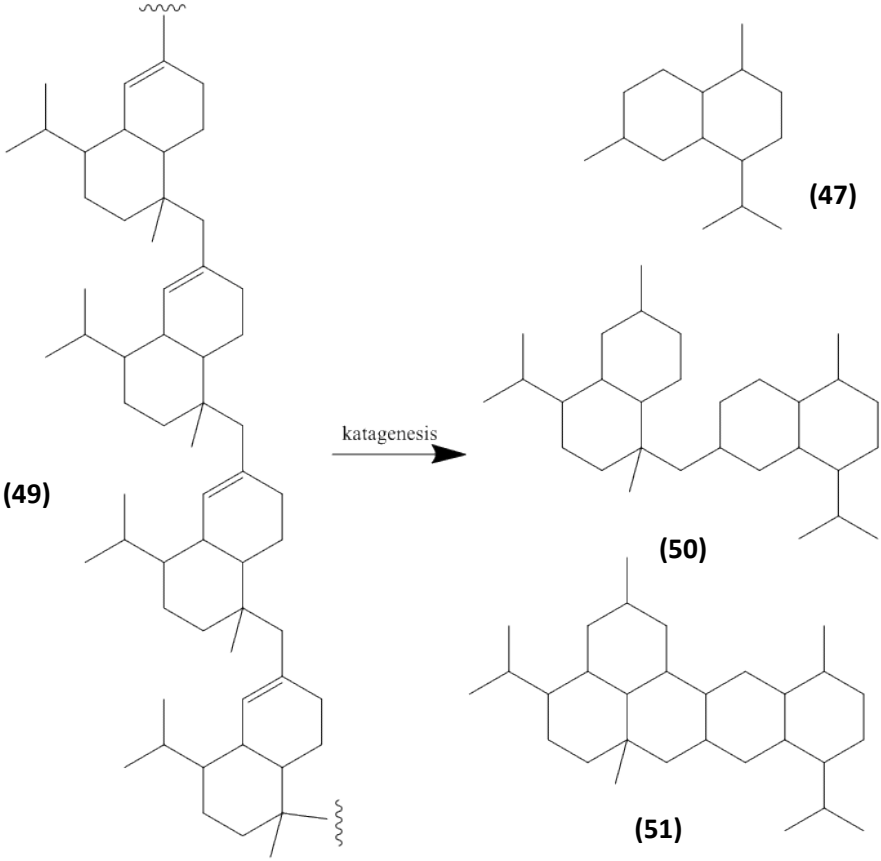
Gambar 4.17 Spektrum massa senyawa kadinana



Gambar 4.18 Spektrum massa senyawa 4β(H)-eudesmana

Senyawa kadinana merupakan biomarka yang sangat khas pada bahan organik yang berasal dari Zaman Tersier (Morley, 2000). Senyawa tersebut juga telah ditemukan pada sampel sumber batuan Zaman *Middle Miocene* dari Brunei Darussalam (Eiserbeck dkk., 2012). Sebaran senyawa kadinana menginformasikan sebagai hasil pirolisis yang berasal dari resin damar yang muncul dipermukaan bumi pada Zaman Miosen. Resin tersebut berasal dari *Dipterocarpacae* (Widodo dkk., 2009). Hasil tersebut juga telah diungkapkan oleh Van Aarssen (1993), melaporkan bahwa senyawa kadinana mengindikasikan masukan bahan biologis yang berasal dari *Dipterocarpaceae* yang termasuk *family Angyospermae*, hal ini menunjukkan kontribusi bahan organik yang berasal dari wilayah darat *(terrestrial)*. Hal ini juga didukung pada penelitian di Pantai Kerala-Konkan, India Barat yang melaporkan tanaman darat *Dipterocarpaceae* merupakan vegetasi tumbuhan yang produktif pada hutan hujan tropis selama Zaman Miosen (Dutta dkk., 2009).

Senyawa kadinana terbentuk sebagai hasil dari proses katagenesis. Proses pemendaman dan tingkat temperatur yang tinggi membuat terjadinya reaksi depolimerisasi pada senyawa polikadinana, sehingga terbentuk senyawa kadinana, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.19 (van Aarssen dkk., 1990).



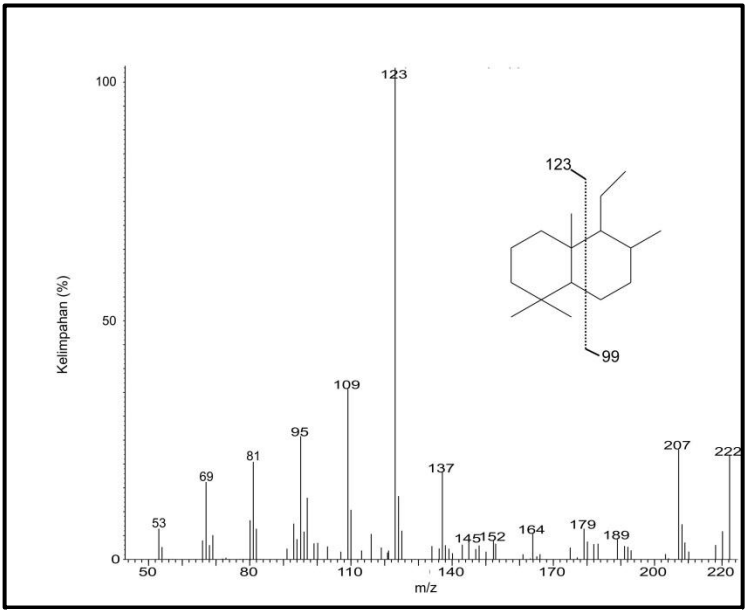
Gambar 4.19 Pembentukan senyawa kadinana melaui depolimerisasi senyawa polikadinana

Senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** juga ditemukan pada hasil fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang. Senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi (Alexander dkk., 1983). Senyawa 4β(H)-

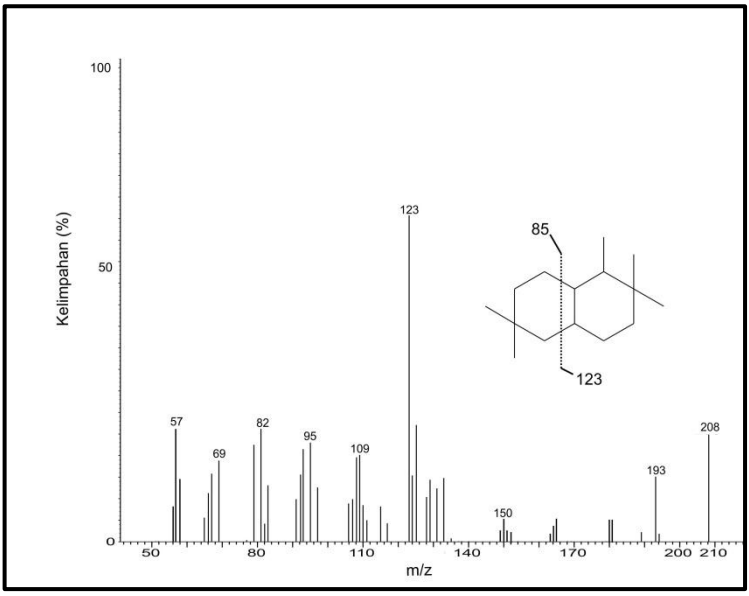
eudesmana **(5)** telah banyak ditemukan pada banyak penelitian sebelumnya, dan juga telah digunakan untuk mengidentifikasi sampel bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Eiserbeck dkk., 2012). Senyawa 4β(H)-eudesmana **(5)** merupakan hasil biosintesis senyawa β-eudesmol **(40)**, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.12 (Alexander dkk., 1983).

Senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** juga ditemukan pada sampel minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang. Senyawa ini mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi. Senyawa ini merupakan salah satu kelompok senyawa driman dengan beberapa pengaturulangan strutur. Senyawa driman **(6)** merupakan hasil biosintesis dari senyawa drimnol **(43)**, seperti pada Gambar 4.13 (Alexander dkk., 1983).

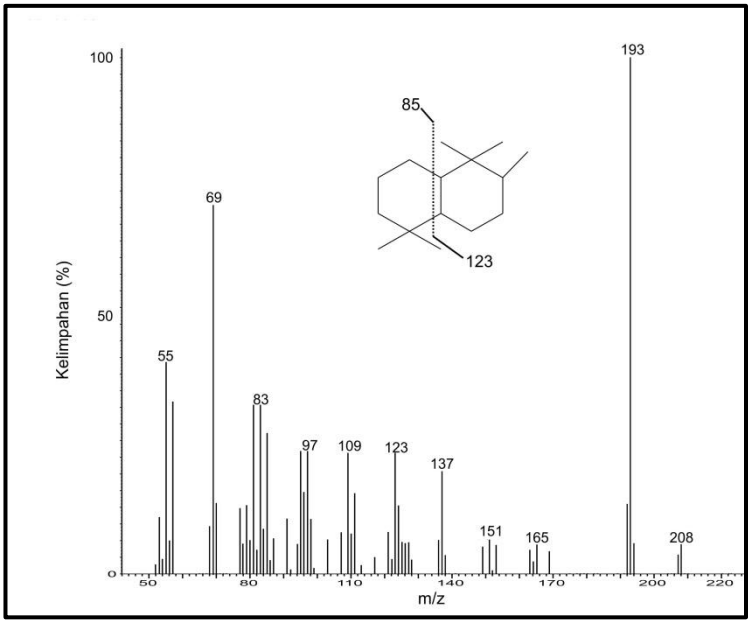
Senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena dengan struktur baru juga ditemuakn pada sampel minyak mentah Lapangan Cemara, Jatibarang. 4,4,9,9,10-pentametil decalin **(46)** dan 5,5,9,10,10-pentametil decalin **(48)** merupakan kelompok C_{15} bisiklik seskuiterpena. (Ji dkk., 2016). Senyawa-senyawa tersebut merupakan hasil proses diagenesis yang dipengaruhi oleh pengaruh katalis asam. Senyawa tersebut cenderung lebih mudah terbentuk dalam keadaan lingkungan oksik dibandingkan dalam keadaan anoksik (Farrimond dan Telnaes, 1996)



Gambar 4.20 Spektrum massa senyawa 8β(H)-homodriman



Gambar 4.21 Spektrum massa senyawa 4,4,9,9,10-pentametil decalin



Gambar 4.22 Spektrum massa senyawa 5,5,9,10,10-pentametil decalin

4.6. Rangkuman Biomarka

Berdasarkan hasil peniltian terhadap fraksi hidrokarbon alifatik sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang dapat disimpulkan bahwa kedua sampel minyak didominasi oleh *n*-alkana rantai pendek dengan distribusi *n*-alkana pada rentan *n*-C_{13} – *n*-C_{27}. Selain itu pada kedua senyawa juga terkandung senyawa pristana **(14)**; 4β-eudesmana **(5);** 8β-driman **(6);** 4,4,8,9,9- pentametil decalin **(37);** 1,5,6-trimetil-8- isopropil decalin **(38);** 8β-homodriman **(39)**; 4,4,9,9,10-pentametil decalin **(46)** dan 1,5,9-trimetil-8-isopropil decalin **(48)**, seperti pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Senyawa biomarka minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang

Kelompok Biomarka	Senyawa	Puncak Dasar	Fragmetogram	Informasi
Lapangan Minyak Camar, Bawean				
n-alkana	Tetradekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **198**	Pola distribusi tersebut menunjukkan ke khasan dari beberapa bahan organik di Asia Tenggara yang berasal dari zaman pertengahan dengan jenis lingkungan pengendapan *fluvial-deltaic* (Murray dkk., 1994). Mengindikasikan berasal dari bahan organik tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi *autochthonous* yang berasal dari alga/akuatik
	Pentadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **212**	
	Heksadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **226**	
	Heptadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **240**	
	Oktadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **254**	
	Nonadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **268**	
	Eikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **282**	
	Henikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **296**	
	Dokosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141;**310**	
	Trikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **324**	
	Tetrakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **338**	
	Pentakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **352**	
	Heksakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **366**	

				plankton (Cranwell, 1984).
Isoprenoid Asiklik	Pristana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 183; **268**	Senyawa pristana dengan puncak tertinggi juga dapat mengindikasikan bahwa sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang terbawa aliran sungai atau delta dan dipengaruhi oleh alga/plankton lingkungan delta (Murray dkk., 1994). Mengindikasikan sampel terpendam dalam kondisi yang oksik (Didyk dkk., 1978).
	Fitana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 183; **282**	
Bisiklik Seskuiterpena	4β(H)-eudesmana	109	55; 69; 83; 95; 109; 123; 137; 193;**208**	Mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi (Alexander dkk., 1983)
	8β(H)-driman	123	57; 71; 85; 95; 109; 123; 137; 193; **208**	. Senyawa 8β-driman **(6)**

	8β(H)-homodriman	123	53; 69; 81; 95; 109; 123; 137; 193; 207; **222**	ini mengindikasikan bahwa minyak berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan adanya kontribusi dari alga maupun plankton. Melimpahnya senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** dibanidngkan senyawa 8β-driman **(6)** memberikan indikasi bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi (Noble dkk., 1987)
	4,4,8,9,9-pentametil decalin	193	55; 69; 81; 97; 109; 123; 137; 193; **208**	Merupakan hasil proses diagenesis yang dipengaruhi oleh pengaruh katalis asam. Senyawa-senyawa tersebut cenderung lebih mudah terbentuk dalam keadaan
	2,3,6,9,9-pentametil decalin	193	55;69;83; 97; 109; 123; 137; 193; **208**	

				lingkungan oksik dibandingkan dalam keadaan anoksik (Farrimond dan Telnaes, 1996)
Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang				
n-alkana	Tetradekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **198**	Pola distribusi tersebut menunjukkan ke khasan dari beberapa bahan organik di Asia Tenggara yang berasal dari zaman pertengahan dengan jenis lingkungan pengendapan *fluvial-deltaic* (Murray dkk., 1994). Mengindikasikan berasal dari bahan organik tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi *autochthonous* yang
	Pentadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **212**	
	Heksadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **226**	
	Heptadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **240**	
	Oktadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **254**	
	Nonadekana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **268**	
	Eikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **282**	
	Henikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **296**	
	Dokosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141;**310**	
	Trikosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **324**	
	Tetrakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **338**	
	Pentakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **352**	
	Heksakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **366**	
	Heptakosana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 141; **380**	

				berasal dari alga/akuatik plankton (Cranwell, 1984).
Isoprenoid Asiklik	Pristana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 183; **268**	Senyawa pristana dengan puncak tertinggi juga dapat mengindikasikan bahwa sampel berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang terbawa aliran sungai atau delta dan dipengaruhi oleh alga/plankton lingkungan delta (Murray dkk., 1994). Mengindikasikan sampel terpendam dalam kondisi yang oksik (Didyk dkk., 1978).
	Fitana	57	57; 71; 85; 99; 113; 127; 183; **282**	
Bisiklik Seskuiterpena	Kadinana	109	55; 69; 83; 95; 109; 165; 193; 208	Menginformasikan sebagai hasil pirolisis yang berasal dari resin damar yang muncul dipermukaan bumi

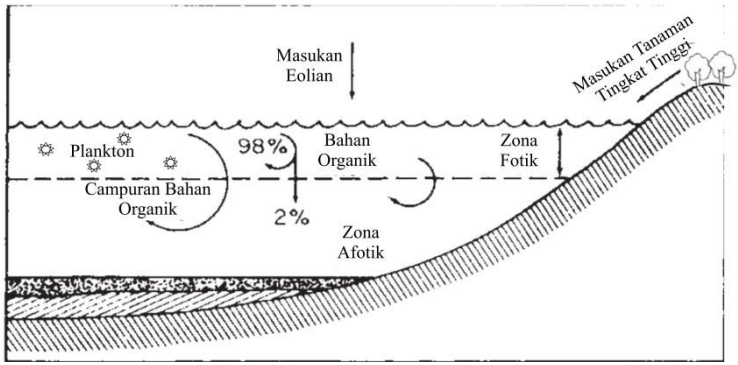
				pada Zaman Miosen. Resin tersebut berasal dari *jenis Dipterocarpacae* (Widodo dkk., 2009).
	4β(H)-eudesmana	109	55; 69; 83; 95; 109; 123; 137; 193;**208**	Mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi (Alexander dkk., 1983)
	8β(H)-homodriman	123	53; 69; 81; 95; 109; 123; 137; 193; 207; **222**	Mengindikasikan bahwa sampel minyak berasal dari tanaman tingkat tinggi. Senyawa ini merupakan salah satu kelompok senyawa driman **(6)** yang merupakan hasil biosintesis dari senyawa drimanol (Alexander dkk., 1983).
	4,4,9,9,10-pentametil decalin	123	55; 69; 81; 97; 109; 123; 137; 193; **208**	Merupakan hasil proses diagenesis yang

	5,5,9,10,10-pentametil decalin	193	55;69;83; 97; 109; 123; 137; 193; **208**	dipengaruhi oleh pengaruh katalis asam. Senyawa-senyawa tersebut cenderung lebih mudah terbentuk dalam keadaan lingkungan oksik dibandingkan dalam keadaan anoksik (Farrimond dan Telnaes, 1996)

Hasil identifikasi senyawa biomarka yang telah ditemukan ini memberikan informasi mengenai asal usul sampel minyak, lingkungan pengendapan sampel minyak, dan kondisi lingkungan pengendapan sampel minyak. Hasil kajian senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik kedua sampel minyak tersebut menunjukkan bahwa sampel minyak didominasi bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi. Hal ini didasarkan oleh ditemukannya senyawa 4β-eudesmana **(5)**; 8β-driman **(6)**; 8β-homodriman **(39)**; dan kadinana **(47)**. Bahan organik darat tersebut salah satunya adalah jenis *Dipterocarpaceae Angyospermae* yang tumbuh subur pada Zaman Miosen Awal, sehingga dapat dikoelasikan dengan sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang. Vegetasi tumbuhan ini diperkuat dengan ditemukannya sebaran senyawa kadinana **(47)**; 8β-driman **(6)**; 8β-homodriman **(39)**. Masukan dari jenis *family angyospermae* juga ditemukan pada kedua sampel minyak. Hal ini berdasarkan kelimpahan senyawa 4β-eudesmana **(5)** yang merupakan hasil biosintesis dari senyawa β-drimenol **(40)** yang dapat ditemukan pada tumbuhan eukaliptus. Selain itu, tidak menutup kemungkinan masukan dari bahan organik lain pada kudua sampel minyak. Berdasarkan melimpahnya senyawa *n*-alkana rantai pendek (*n*-C_{13}-*n*-C_{24}), diduga adanya konstribusi alga/plankton akuatik juga berperan pada pembentukan sampel minyak.

Hasil identifikasi senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik juga memberikan informasi terkait lingkungan pengendapan kedua sampel minyak ini. Kedua sampel minyak diduga terendapkan dalam lingkungan pengendapan fluvial. Hal ini berdasarkan sangat melimpahnya senyawa pristana **(14)** pada kedua sampel minyak. Pola distribusi hasil fraksi

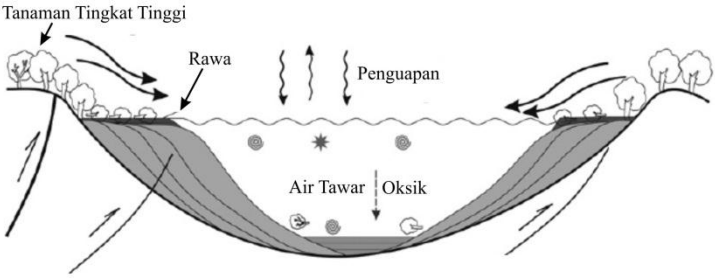
hidrokarbon alifatik dan senyawa pristana **(14)** sebagai puncak tertinggi juga menunjukkan kekhasan dari pola distribusi untuk lingkungan pengendapan fluvial, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.23. Selain itu, dominasi dari senyawa pristana (**14)** dibandingkan senyawa fitana **(17)** menunjukkan kekhasan dari lingkungan fluvial, yaitu keadaan pemendaman oksik. Berdasarkan keadaan oksik tersebut, diduga bahwa tanaman tingkat tinggi terpendam dalam keadaan dengan kualitas oksigen yang baik seperti pada lingkungan air tawar (sungai).



Gambar 4.23 Lingkungan pemendaman pristana dengan kualtias oksigen yang baik(Didyk dkk., 1978)

Berdasarkan kajian senyawa biomarka yang telah ditemukan pada fraksi hidrokarbon alifatik sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang, ditemukan bahwa kedua sampel minyak didominasi oleh bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi alga dalam pembentukannya. Sampel minyak terendapkan pada lingkungan dengan kualitas oksigen yang baik (oksik),

sehingga disimpulkan bahwa sampel minyak terpendam dalam lingkungan fluvial dengan lingkungan oksik, seperti yang dijelaskan pada Gambar 4.24.



Gambar 4.24 Illustrasi pemendaman sampel minyak Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang (Ma, 2015)

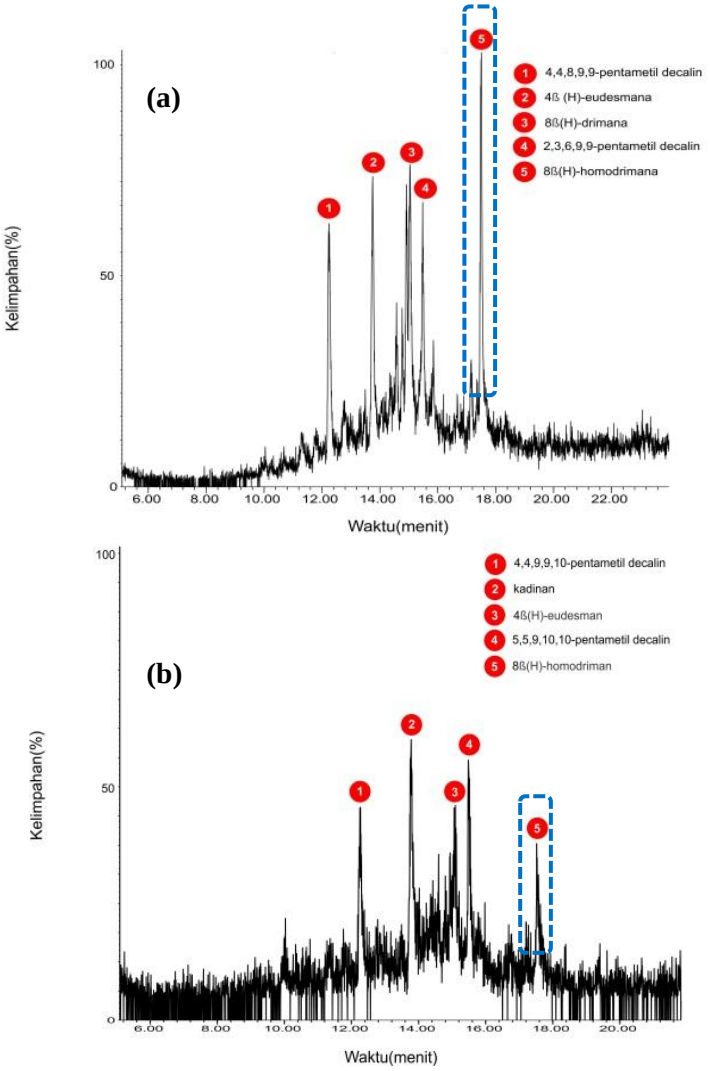
Walaupun kedua sampel ini memiliki kondisi pemendaman yang sama, tetapi kedua sampel ini memilik perbedaan pada proses pembentukan minyak oleh adanya pengaruh alga dan tingkat kematangannya. Pada RIC seleksi m/z 123 sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean ditemukan senyawa 8β-driman **(6)**. Senyawa ini tidak ditemukan pada Lapangan Cemara, Jatibarang. Senyawa ini sangat spesifik untuk kekhasan dari pengaruh alga hijau, *Botryococcus braunii*, saat pembentukkan minyak. Keberadaan senyawa 8β-driman **(6)** menujukkan adanya pengaruh alga pada pembentukan minyak Lapangan Camar, Bawean.

Sedangkan dengan tidak adanya senyawa 8β-driman **(6)** pada Lapangan Cemara, Jatibarangng, pada RIC seleksi m/z 123 ditemukan adanya senyawa kadinana **(47)**. Senyawa ini tidak ditemukan pada sampel minyak Lapangan Camar, Bawean. Senyawa kadinana **(47)** ini menunjukkan

pembentukkan minyak yang berasal dari tumbuhan angiospermae dari resin dammar. Secara spesifik senyawa kadinana **(47)** menunjukkan bahwa minyak berasal dari tumbuhan angiospermae dari *family Dipterocarpaceae* yang tumbuh pada kondisi tropis. Tumbuhan seperti saat khas pada lingkungan dan vegetasi di Indonesia. Sehingga bisa disimpulkan jika sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang berasal dari tanaman angiospermae yang hidup dengan konidis lingkungan tropis tanpa adanya pengaruh alga.

Selain perbedaan pada ada dan tidaknya pengaruh alga antara kedua sampel minyak tersebut, ditemukan juga adanya perbedaan tingkat kematangan. Hal ini berdasarkan perbedaan intensitas senyawa 8β-homodriman **(39)** pada kedua sampel minyak.

Senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** memilik hubungan dengan tingkat kematangan. Seperti yang telah dipelajari sebelumnya oleh Rohinton (1986), intensitas senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** akan semakin bertambah seiring dengan bertambahnya kedalaman sumber bahan organik ditemukan dan juga tingkat kematangannya. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.25, sampel minyak Lapangan Camar, Bawean memiliki intensitas senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang. Hal ini menunjukkan bahwa sampel minyak Lapangan Camar, Bawean berada lebih dalam dibandingkan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang. Perbedaan intensitas senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** antara kedua sampel minyak menunjukkan bahwa sampel minyak Lapangan Camar, Bawean memiliki kematangan termal yang lebih baik dibandingkan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang.

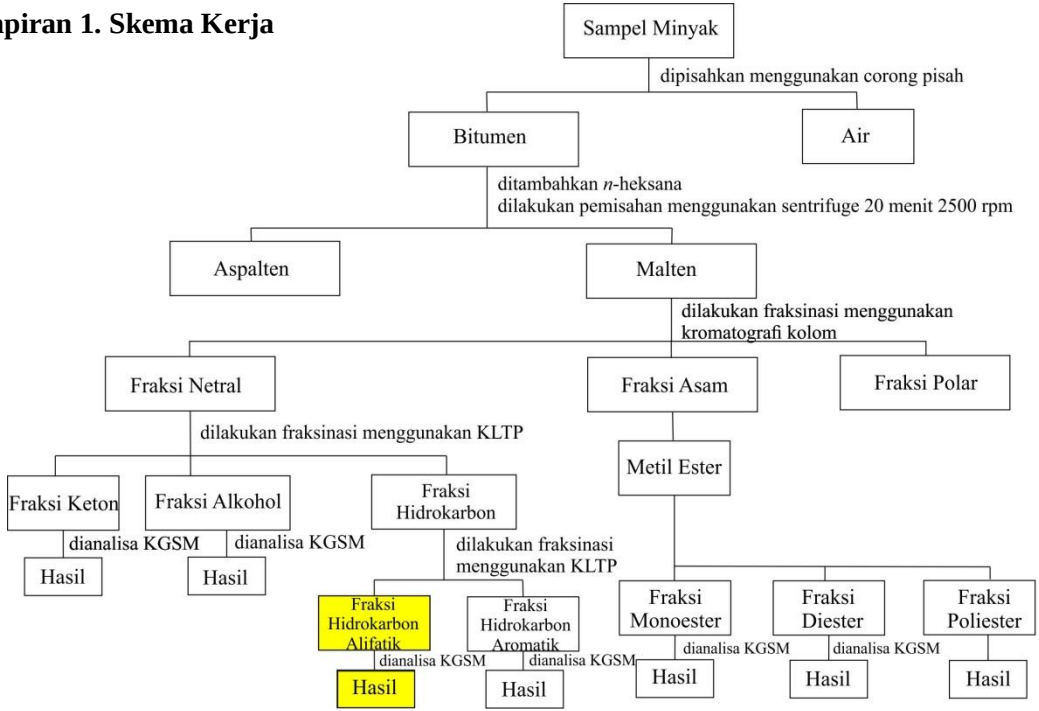


Gambar 4.25 RIC seleksi m/z 123 sampel minyak Lapangan Camar, Bawean (a) dan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang (b)

“ Halaman ini sengaja dikosongkan “

LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema Kerja



BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Pengkajian geokimia organik yang telah dilakukan terhadap senyawa biomarka dari sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang. Senyawa biomarka yang diperoleh adalah *n*-alkana (*n*-C_{13} – *n*-C_{27}), isoprenoid asiklik (iC_{14} – iC_{16} dan iC_{18}), bisiklik sesquiterpen (4β(H)-eudesmana **(5)**; 8β(H)-driman **(6);** 4,4,8,9,9- pentametil decalin **(37);** 1,5,6-trimetil-8- isopropil decalin **(38);** 8β(H)-homodriman **(39)**; 8β-homodriman **(39)**; 4,4,9,9,10-pentametil decalin **(46);** kadinana **(47)**; dan 1,5,9-trimetil-8-isopropil decalin **(48)**. Kajian senyawa biomarka tersebut memberikan informasi bahwa sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean berasal dari sumber bahan organik tumbuhan tingkat tinggi *(terrestrial)* dengan adanya pengaruh alga hijau (*Botryococcus braunii)*. Sedangkan sampel minyak Lapangan Cemara, Jatibarang berasal dari sumber bahan organik tumbuhan tingkat tinggi *(terrestrial)* seperti resin dammar (*Dipterocarpaceae)*. Kedua sampel minyak terpendam dalam lingkungan fluvial dengan kondisi lingkungan sangat oksik. Perbedaan kematangan termal antara kedua sampel terlihat dari intensitas senyawa 8β(H)-homodriman **(39)** yang menunjukkan tingkat kematangan termal yang lebih tinggi pada sampel minyak Lapangan Camar, Bawean dibandingkan dengan Lapangan Cemara, Jatibarang.

5.2. Saran

Karakteristik senyawa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik yang telah diteliti pada sampel minyak mentah Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara,Jatibarang masih belum sempurna guna melengkapi data geologi dan geofisika yang telah ada selama proses eksplorasi dan eksploitasi. Hal ini perlu didukung oleh penelitian lebih lanjut pada fraksi hidrokarbon aromatik, keton, alkohol, asam dan polar. Diharapkan dapat menjadi pengajian lebih lanjut terhadap data minyak Lapangan Camar, Bawean dan Lapangan Cemara, Jatibarang.

DAFTAR PUSTAKA

Abeed, Q., Leythaeuser, D., Littke, R. 2012. Geochemistry, origin and correlation of crude oils in Lower Cretaceous sedimentary sequences of the southern Mesopotamian Basin, southern Iraq. *Organic* Geochemistry, **46,** 113 - 126.

Ahmad, Z., Samuel, L. 1984. Stratigraphy and Depositional Cycles in the NE Kalimantan Basin. *Proceed. Indonesian Petroleum Association 13th Annual Conv.*, 109 - 120.

Al-Atta, M. A., Issa, G. I., Ahmed, M. A., Afife, M. M. 2014. Source Rock Evaluation and Organic Geochemistry of Belayim Marine Oil Field, Gulf of Suez, Egypt. *Egyptian Journal of* Petroleum, **23**, 285-302.

Alexander, R., Kagi, R. I., Noble, R., Volkman, J. K. 1984. Identification of some bicyclic alkanes in petroleum. *Organic* Geochemistry, **6**, 63-70.

Alexander, R., Kagi, R., Noble, R. 1983. Identification of the Bicyclic Sesquiterpenes Drimane and Eudesmane in Petroleum. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

Anfindsen, Hilde, Fadnes, Fin, Halsten, Fotland, Per. 1995. Methods for the Measurement of Presipitation of Asphaltene in Oil. *United Stated Patent 5420040*, 1 - 11.

Bemmelen, R. W. 1949. *The Geology of Indonesia, Volume IA : General Geology of Indonesia and Adjacent Archipelagos.* The Hague: Government Printing Office.

Bi, X., Simoneit, B., Sheng, G., Fu, J. 2008. Characterization of Molecular Markers in Smoke from Residential Coal Combustion in China. *Fuel*, **87**, 112-119.

Blokker, P., Bergen, P. V., Pancost, R., Colinson, M. E., Leeuw, J. W., Damste, J. S. 2011. The Chemical Structure of Gloeocapsomorpha Prisca Microfossils: Implications for Their Origin. *Geochimica et Cosmochimica* Acta, **6**, 885 – 900.

Brocks, Summons. 2014. Sedimentary hidrocarbon, biomarkers for early life. *Treatise on Geochemistry (Second Edition) Biogeochemistry*, **10**, 61-103.

Brocks, J., Grice, K. 2011. Biomarkers (Ancient Biomolecules, Evolution). *Encyclopedia of Earth Science Series*, 167 - 182.

Burhan, R.Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrect, P., Nissenbaum, A. 2002. Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seeps: Origin of Organic Matter from Be'eri Sulfur Deposit, Israel. *Geochim et Cosmochim.* Acta, **66**, 4085-4101.

Burhan, R.Y. Perry, Zetra, Yulfi., Albrecht P. 1997. Pengkajian Senyawa Penanda Biologis pada Aspal Laut Mati. *IPTEK*, **8**, 122 - 129.

Chandru, K., Zakaria, M., Anita, S., Shahbazi, A., Sakari, M., Bahry, P., 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.

Cranwell, P. 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry*, **7**, 25- 37.

Damsté, J. S., Rijpstra, W. C., Schouten, S., Fuerst, J. A., Jetten, M. S., Strous, M. 2004. The Occurrence of Hopanoids in Planctomycetes: Implications for The Sedimentary Biomarker Record. *Organic Geochemistry*, **35**, 561 - 566.

Day, J. R., Underwood, A. 2001. *Analisis Kimia Kuantitatif VI*. Jakarta: Erlangga.

Diasty, W. E., Ghonaim, A. A., Mostafa, A., Beialy, S. E., 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., Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, **272**, 216–222.

Djuhaeni, Martodjojo. 1989. Stratigrafi Daerah Majalengka dan Hubungannya dengan Tatanama Satuan Litostratigrafi di Cekungan Bogor. *Geologi Indonesia*, **12**, 227 - 252.

Dutta, S., Mallick, M., Bertram, N., Greenwood, P. F., Mathews, R. P. 2009. Terpenoid composition and class of Tertiary resins from India. *International Journal of Coal Geology*, **80**, 44 - 50.

Eiserbeck, C., Nelson, R. K., Grice, K., Curiale, J., Reddy, C. M. 2012. Comparison of GC–MS, GC–MRM-MS, and GCxGC to characterise higher plant biomarkers in Tertiary oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica*, **87**, 299 - 322.

Englington G, Hamilton R, J. 1967. Leaf Epicuticular Wax. *Science*, **156**, 1322-1335.

Fabiańska, M. J., Kurkiewicz, S. 2013. Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons and Polar Compounds in the Neogene Lignites and Gangue Sediments of The Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland) . *International Journal of Coal Geology*, **107**, 24 - 44.

Farrimond, P., Telnaes, N. 1996. Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy). *Organic Geochemistry*, **25**, 165 - 177.

Freese, E., Koster, J., Rullkotter. 2008. Origin and Composition of Organic Matter in Tidal Flat Sediments from the Germa Waadden Sea. *Organic Geochemistry*, **38**, 1083-1093.

Gonzales-Villa, J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D., de Andres, J. 2003. Biomarker pattern in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene Sedimentary sequence from the Guandiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemical*, **34**, 1601-1613.

Grass, V. G. 1986. Biomarker Distributions in Asphaltanes and Kerogens Analysed by Flash Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, **10**, 1127 - 1135.

Grice, K., Eiserbeck, C. 2014. The Analysis and Application of Biomarkers. *Treatise on Geochemistry (Second Edition) Organic Geochemistry*, **12**, 47-78

Gritter, R., Bobbit, J. M., Schwarting, A. E. 1991. *Pengantar Kromatograf*. Bandung: ITB Press.

Hakimi, M. H., Abdullah, W. H. 2013. Geochemical Characteristics of Some Crude Oils from Alif Field in The Marib-Shabowah Basin, and Source-Related Types. *Marine and Petroleum Geology*, **45**, 304 - 314.

Hakimi, M. H., Ahmed, A. F., 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 Paleoenvieromantal Conditions and Oil-Generation Potential. *International Journal of Coal Geology*, **154-155**, 193 - 204

Hardianto, Yoga, Burhan, R.Y. Perry, Wahyudi, Agus. 2014. Kajian Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik. *Jurnal Sains dan Seni*, **1**, 1 - 9.

Hendayana. 2006. *Kimia Pemisahan:Metode Kromatografi dan Elektroforesis Modern, edisi pertama.* Bandung: PT Remaja Rosdakarya.

Hidayat, R., Maulana, J., Asnanda, G., Kukuh, K. 2003. Peningkatan produksi minyak melalui hydraulic fracturing di Struktur Cemara, Pertamina DOH-JBB. *Simposium Nasional dan Kongres IATMI V*.

Hughes, W., Holba, A., Dzou, L. 1995. The Ratio of Dibenzothiophenes to Phenanthrene and Pristane to Phytane as Indicators of Depositional Environment and Lithology of Petroleum Source Rock. *Geochim. Cosmochim* Acta, **59**, 3581 - 1598.

Jaffe, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., DiGuida, O. A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical

estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic* Geochemistry, **32**, 507 - 526.

Ji, L., He, C., Zhang, M., Wu, Y., Li, X. 2016. Bicyclic alkanes in source rocks of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin and their inconsistency in oil-source correlation. *Marine and Petroleum Geology*, **72**, 359-373 .

Khopkar, S. 2002. *Konsep Dasar Kimia Analitik I.* Jakarta: UI Press.

Killops, Killops. 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry.* New York: John Wiley and Sons Inc.

Lee, T. 1994. An Assessment of 40Ar 39 Ar dating for the whole-rock volcanic samples from the Luzon Arc near Taiwan. *Chemichal Geology*, **114**, 157-178.

Limbong, H. 2008. Optimasi Produksi Lapisan Conglomerate di Struktur Cemara dengan Hydraulic Fracturing. *Paper Simposium Nasional dan Kongres X, Ikatan Ahli Teknik Perminyakan Indonesia* .

Luo, B. W. 1991. Geochemistry of bicyclic alkanes in sediments, coal and crude oil. *Science China B*, **34**, 363 - 376.

Ma, P., Wang, C., Lv, D., Li, Y., Yi, L. 2015. Controls on deposition of aquatic and terrestrial organic matter in the lacustrine Namling-Oiyug basin (Oligocene-Miocene, Southern Tibet). *International Journal of Coal Geology*, **149**, 108-117

McCarthy, R., Duthie, A. 1963. A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *The Journal of Lipid Research*, **3**, 117-119

Meyers, P. I. 1993. Lacustrine organic geochemistry—an overviewof indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, **20**, 867 - 900.

Morley, R. 2000. *Origin and evolution of tropical rain forest.* New York: Wiley-Blackwell.

Murray, A. P., Summons, R. E., Boreham, C. J., Dowling, L. M. 1994. Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting. *Organic Geochemistry***, 22**, 521 - 542.

Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I. 1987. Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Organic Geochemistry***, 11**, 151 - 156.

Noble, R. A., Wu, C. H., Atkinson, C. D. 1991. Petroleum Generation and Migration from Talang Akar Coals and Shales Offshore N.W. Java, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **17**, 363 - 374.

Ourisson, 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., Moldowan, J. 1993. *The biomarker guide : interpreting molecular fossils. In: Petroleum and Ancient Sediments.* New Jersey: Prentice Hall pp. 363.

PHE-WOM. 2008. Report PHE-WOM 2008. *Pertamina Hulu Energi West Offshore Madura*.

Philp. 1986. Geochemistry in the Search for Oil. *C&EN*, **10**, 28-43.

Philp. 1985. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometry Review*, **4**, 1–54.

Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G. 1984. Distribution of Hopanoid Triterpenes in Procaryotes . *Journal of General Microbiology*, **130**, 1137-1150.

Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Défarge, F., Versteegh, G. J. 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., 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.

Samperuru, D. 2003. *Dari mana datangnya minyak bumi ?*

Satyana, A. H., Erwanto, E., Prasetyadi, C. 2004. Rembang-Madura-Kangean-Sakala (RMKS) Fault Zone, East Java Basin : The Origin and Nature of a Geologic Border. *Indonesian Association of Geologist 33rd Annual Convention*.

Sugiyono, A., Anindhita, Boedoyo, M. S., Adiarso. 2015. *Outlook Energi Indonesia 2015.* Jakarta: BPPT.

Sumardjo, D. 2009. *Pengantar Kimia: Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran dan Program Strata 1 Fakultas Bioeksakta.* Jakarta: EGC.

Summons, R. E., Brassell, S. C., Eglinton, G., Evans, E., Horodyski, R. J., Robinson, N., Ward, D. M. 1988. Distinctive Hydrocarbon Biomarkers from Fossiliferous Sediment of The Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2625 - 2637.

Tegelaar, E. W., Leeuw, J. W., Derenne, S., Largeau, C. 1989. A Reappraisal of Kerogen Formation. *Geochimica et Cosmochimica*, **53**, 3103 - 3106.

Thompson, S., Cooper, B. S., Barnard, P. 1994. Some examples and possible explanations for oil generation from coals and coaly sequences.

Tissot, B., Welte, D. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence, second ed.* Berlin: Springer-Verlag 699 pp.

Tissot, B., Deroo, G., Hood, A. 1978. Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from Green River Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1469–1485.

van Aarssen, B. C., Hoogendoorn, P., Leeuw, J. W. 1990. A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochimica s Cmmochimica Acfa*, **54**, 3021 - 3031.

van Aarssen, B. H. 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from

southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica*, **56**, 1231 – 1246.

Venkatesan, M., Kaplan, I. 1987. The Lipid Geochemistry of Antarctic Marine Sediments: Bransfield Strait. *Marine Chemistry*, **21**, 347 - 375.

Wahyono, A. D. 2014. Analisis Inversi Elastik Impedansi (EI) dan Almda MU RHO (LMR) Untuk Identifikasi Penyebaran Reservoar Batupasir dan Fluida Hidrokarbon Pada Lapangan *"Jogging"* Cekungan Jawa Barat Utara. *Skripsi Universitas Gadjah Mada*.

Weston, R. J., Philp, R. P., Sheppard, C. M., Woolhouse, A. D. 1989. Sesquiterpanes, Diterpanes and other Higher Terpanes in Oils from the Taranaki Basin of New Zealand. *Organic Geochemistry*, **14**, 405 - 421.

Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., Püttmann, W. 2009. Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. *Organic Geochemistry*, **40**, 206 - 218.

Yuanita, E. 2006. *Kajian Lingkungan Purba Sedimen Laut Arafuru (core MD05-2969, kedalaman 300 cm dan 1500 cm)*. Surabaya: Tesis, Program Pasca Sarjana Kimia, ITS.

Zed, F., Suharyani, Y. D., Rasyid, A., Hayati, D., Rosdiana, D., Mohi, E., Nurohim, A. 2014. *Outlook Energi Indonesia 2014.* Jakarta: BPPT.

Zetra, Y., Burhan, R. P. 2006. Diterpenoid of Euphorbia Pulcherrima and Their Activities. *Majalah IPTEK*, **17**, 70 - 75.

Zinniker. 2005. *New Insights into Molecular Fossils: The Fate of Terpenoids and the Origin of gem-Dialkylalkanes in the Geological Environment.* Stanford University.

“ Halaman ini sengaja dikosongkan “

BIODATA PENULIS

Penulis bernama Muhammad Naquib Ibadurrahman. Penulis yang dilahirkan di Magelang, 1 Maret 1994 ini, merupakan anak kedua dari empat bersaudara pasangan Dr.Ir. Muhammad Nanang Prayudyanto, MSc. dan Dra. Ellis Nihayah. Penulis telah menempuh pendidikan formalnya di TK Al-Irsyad Bekasi (1997-2000), SD Islam Darussalam Pekayon Bekasi (2000-2006), SMP Islam Al-Azhar 8 Kemang Pratama Bekasi (2006-2009), dan SMA Negeri 6 Kota Bekasi (2009-2012). Penulis melanjutkan jenjang pendidikan S1 di Jurusan Kimia FMIPA melalui jalur SNMPTN mandiri dan terdaftar dengan Nomor Registrasi Pokok (NRP) 1412100104. Pada tahun kedua penulis aktif menjadi staf Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) pada Departemen Pengembangan Sumber Daya Manusia (PSDM). Kemudian pada tahun ketiga menjadi Kepala Departemen Pengembangan Sumber Daya Manusia (PSDM). Penulis pernah menjalani kerja praktik di PT. Medco E&P Lamatang Asset Palembang. Selama kerja praktik, penulis ditempatkan pada Departemen Proses. Penulis menyelesaikan program Sarjana dengan mengambil tugas akhir di bidang Geokimia Organik Molekular dibawah bimbingan Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc dan Dra. Yulfi Zetra, MS. Penulis dapat dihubungi melalui naquibmuhammad3@gmail.com.