



SKRIPSI-SK 184807

**ANALISIS BIOMARKA MINYAK MENTAH SUMUR TUA BLOK
CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**

**MIRANTI WIDI PUSPITA AYU
NRP. 01211640000089**

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

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



SCRIPT-SK 184807

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

**MIRANTI WIDI PUSPITA AYU
NRP. 01211640000089**

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

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF SCIENCES AND DATA ANALYTICS
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2020**

**ANALISIS BIOMARKA MINYAK MENTAH SUMUR TUA
BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**

SKRIPSI

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

Oleh:

MIRANTI WIDI PUSPITA AYU
NRP. 012116 40000 089

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

LEMBAR PENGESAHAN

ANALISIS BIOMARKA MINYAK MENTAH SUMUR TUA BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR

SKRIPSI

Disusun Oleh:

MIRANTI WIDI PUSPITA AYU

NRP. 01211640000 089

Surabaya, 19 Agustus 2020

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



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

NIP. 19590215 198701 1 001

Dosen Pembimbing II



Dr. Yulfi Zetra, M.S.

NIP. 19600727 198701 2 001

Mengetahui,
Kepala Departemen Kimia



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

NIP. 19740428 199802 1 001

*Karya ini saya persembahkan kepada
Orang Tua dan adik tersayang
Teman-teman CIN-TA Geokimia Molekular
yang saling membantu
Sahabat GG yang selalu menyemangati
Serta keluarga MAGNUMOPUS yang selalu kebersamai*

ANALISIS BIOMARKA MINYAK MENTAH SUMUR TUA BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR

Nama : Miranti Widi Puspita Ayu
NRP : 0121164000089
Departemen : Kimia FSAD - ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

ABSTRAK

Analisis biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik pada sampel minyak mentah Blok Cepu, formasi Wonocolo, Jawa Timur dilakukan untuk mengetahui implikasi geokimia organik. Analisis biomarka dilakukan melalui metode fraksinasi serta identifikasi struktur menggunakan instrumen Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Keberadaan senyawa *n*-alkana dengan distribusi bimodal pada analisis sampel minyak mentah Blok Cepu menunjukkan masukan sumber bahan organik lebih dari satu. Besarnya nilai $(\sum 2/\sum 1) = 1,19$, *wax index* = 0,75 serta ditemukannya senyawa aromatik heterosiklik mengindikasikan sumber bahan organik berasal dari alga, bakteri dan tumbuhan tingkat tinggi terestrial pada lingkungan pengendapan marin dan lakustrin. Nilai rasio Pr/Ph sebesar 4,89 dan Ts/Tm+Ts sebesar 0,36 serta keberadaan senyawa 1,2,7-TMN dan 1,2,5-TMN menunjukkan sampel minyak mentah Blok Cepu terendapkan dalam lingkungan oksik. Sedangkan, didapatkan nilai CPI sebesar 1,68 dan LHCPI sebesar 0,88 serta ditemukannya senyawa 1,6-DMN dan kadalena dengan kelimpahan tinggi menunjukkan kematangan termal yang rendah dari sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis.

Kata kunci: Minyak Mentah, Blok Cepu, Biomarka, alifatik, aromatik, KG-SM

BIOMARKER ANALYSIS OF OLD WELL CRUDE OIL IN CEPU BLOCK, WONOCOLO FORMATION, EAST JAVA

Name : Miranti Widi Puspita Ayu
NRP : 01211640000089
Departement : Kimia FSAD - ITS
Advisor : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.
Dr. Yulfi Zetra, M.S.

ABSTRACT

Biomarkers analysis of aliphatic and aromatic hydrocarbon fraction in Cepu Block crude oil samples, Wonocolo formation, East Java, was carried out to determine the implications of organic geochemistry. Biomarka analysis was carried out through the fractionation method and structural identification using the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (KG-SM) instrument. The existence of *n*-alkane compounds with bimodal distribution in Cepu Block crude oil samples, shows more than one input of organic material. The value of $(\sum 2 / \sum 1) = 1.19$, wax index = 0.75 and the discovery of heterocyclic aromatic compounds indicate the source of organic material derived from algae, bacterial and terrestrial plants in the marine and lacustrine depositional environment. Pr / Ph ratio values = 4.89 and $T_s / T_m + T_s = 0.36$ and the presence of 1,2,7-TMN and 1,2,5-TMN compounds indicate the Cepu Block oil sample is deposited in an oxidic environment. Meanwhile, a CPI value = 1.68, LHCPI = 0.88, the discovery of 1,6-DMN compounds and high abundance cadalene showed low thermal maturity from the Cepu Block crude oil sample analyzed

Keywords: *Crude Oil, Cepu Block, Biomarker, Alipathic, Aromatic, GC-MS*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan karunianya sehingga naskah skripsi dengan judul “**ANALISIS BIOMARKA MINYAK MENTAH SUMUR TUA BLOK CEPU, FORMASI WONOCOLO, JAWA TIMUR**” dapat terselesaikan dengan baik. Dalam penyusunan skripsi ini, penulis mendapatkan dukungan, doa dan bimbingan dari banyak pihak yang sudah membantu secara langsung maupun tidak langsung. Terima kasih sebesar-besarnya penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, MSc. dan Dr. Yulfi Zetra, M.S selaku dosen pembimbing yang selalu memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah skripsi ini.
2. Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, S.Si., M.Si. selaku Kepala Departemen Kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik
3. Drs. R. Djarot S.K.S., M.S. selaku dosen wali yang telah memberikan dukungan selama penulis menjadi mahasiswa Departemen Kimia ITS.
4. Para dosen dan karyawan Departemen Kimia ITS atas ilmu dan bantuan yang telah diberikan selama ini.
5. Mama, Papa, Adik, dan keluarga besar tersayang yang sudah memberikan banyak dukungan dan doa.
6. Penambang minyak Blok Cepu, atas kesediaannya memberikan sampel minyak untuk menjadi obyek penelitian dalam skripsi ini.
7. Teman-teman anggota Laboratorium Geokimia molekular dan teman-teman Kimia angkatan 2016 (Magnum Opus) yang sudah saling membantu.
8. Teman – teman TIM 5 dan Kabinet Nyala Asa BEM Fakultas Sains ITS yang selalu memberikan motivasi dalam penyelesaian skripsi ini.

9. Teman – teman GG yang sudah kebersamai dan memberikan semangat yang luar biasa.
10. Semua pihak yang membantu dalam penyelesaian skripsi ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan. Semoga tulisan ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca, terutama pihak-pihak yang menekuni bidang Geokimia organik.

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL.....	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Stratigrafi Regional Sumur Tua Blok Cepu	5
2.2 Pembentukan Minyak Bumi	6
2.3 Biomarka (Senyawa penanda)	6
2.3.1 Biomarka sebagai indikator sumber bahan organik.....	7
2.3.2 Biomarka sebagai indikator kematangan termal.....	8
2.3.3 Biomarka sebagai indikator lingkungan pengendapan	9
2.4 Analisis Biomarka	11

2.4.1 Ekstraksi.....	11
2.4.2 Kromatografi Kolom.....	11
2.4.2 Kromatografi Gas – Spektrometri Masa (KG-SM) ...	
.....	12
BAB III METODOLOGI.....	15
3.1 Alat dan Bahan Penelitian	15
3.1.1 Alat penelitian.....	15
3.1.2 Bahan penelitian	15
3.1.3 Persiapan alat dan bahan	15
3.2 Prosedur Kerja	16
3.2.1 Ekstraksi minyak Blok Cepu	16
3.2.2 Fraksinasi minyak Blok Cepu.....	16
3.2.3 Analisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM).....	18
3.2.4 Identifikasi struktur dan analisis data.....	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	19
4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Minyak Blok Cepu	19
4.2 Identifikasi dan Analisis Biomarka Minyak Blok Cepu	19
4.2.1 Biomarka sebagai indikator sumber bahan organik ..	
.....	21
4.2.2 Biomarka sebagai indikator lingkungan pengendapan.....	33
4.2.3 Biomarka sebagai indikator kematangan termal...37	
BAB V PENUTUP	45
5.1 Kesimpulan	45
5.2 Saran.....	45

DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN 1	64
LAMPIRAN 2	66
LAMPIRAN 3	68
BIODATA PENULIS	1

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 4.1 TIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Blok Cepu, dengan kondisi: KG-SM QP2010S. Program suhu: suhu isothermal 70°C (1 menit), 70°-150°C (10°C/menit), 150°-315°C (3°C/menit), suhu isothermal dipertahankan 315°C selama 7 menit....20
- Gambar 4.2 TIC fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Blok Cepu dengan kondisi : KG-SM QP2010S. Operasional suhu : suhu isothermal 70°C (1 menit), 70°-150°C (10°C/menit), 150°-315°C (3°C/menit), suhu isothermal dipertahankan 315°C selama 7 menit.
.....21
- Gambar 4.3 Diagram Hunt (rasio Pr/n-C₁₇ terhadap Ph/n-C₁₈) (modifikasi dari Hakimi dkk., 2017).....34

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Fragmen ion senyawa biomarka alifatik dan aromatik.	13
Tabel 4.1 Kelimpahan Senyawa <i>n</i> -alkana dan isoprenoid.....	22
Tabel 4.2 Parameter biomarka <i>n</i> -alkana dan isoprenoid asiklik ..	23
Tabel 4.3 Kelimpahan senyawa pentasiklik triterpana.....	35
Tabel 4.4 Hasil intrepetasi senyawa metil fenantrena pada sampel	43

“Halaman sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Energi merupakan sektor yang strategis dan mempunyai peranan penting dalam pencapaian tujuan sosial, ekonomi, dan lingkungan untuk pembangunan berkelanjutan serta merupakan pendukung bagi kegiatan ekonomi nasional. Kebutuhan energi Indonesia dari tahun ke tahun mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya pertumbuhan ekonomi dan jumlah penduduk Indonesia. Ketergantungan terhadap energi fosil, terutama minyak bumi dalam pemenuhan konsumsi di dalam negeri masih tinggi, yaitu sebesar 96% dari total konsumsi energi nasional (Sa'adah dkk., 2017; Firdaus dan Setianto, 2018).

Kebutuhan minyak Indonesia dimasa mendatang diprediksi akan terus meningkat hingga 1,93 juta BMPH (Nugroho dkk., 2019). Produksi minyak bumi cenderung menurun selama 10 tahun terakhir, dari 346 juta barel pada tahun 2009 menjadi sekitar 283 juta barel ditahun 2018. Ada banyak faktor yang membuat produksi minyak bumi menurun, salah satunya adalah kondisi lapangan minyak bumi itu sendiri. Tercatat, sebesar 72% produksi minyak bumi di Indonesia berasal dari lapangan - lapangan tua yang telah berproduksi lebih dari 30 tahun sementara produksi minyak di sumur baru relatif masih terbatas (Nugroho dkk., 2019; Suharyati dkk., 2019).

Terbatasnya produksi minyak bumi di sumur - sumur baru, menimbulkan beberapa solusi untuk memenuhi kebutuhan energi minyak bumi Indonesia. Salah satunya yaitu melakukan reaktivasi sumur - sumur tua yang sudah ditinggalkan (Firdaus dan Setianto, 2018). Indonesia memiliki banyak sumur tua yang dapat direaktivasi untuk meningkatkan dan mengoptimalkan produksi minyak bumi di dalam suatu wilayah kerja. Salah satu daerah yang dapat direaktivasi adalah sumur - sumur tua yang berada di Blok Cepu, formasi Wonocolo (Effendi dkk., 2017). Cekungan Jawa Timur bagian Utara dibagi menjadi tiga zona, yakni: Zona

Kendeng, Zona Pegunungan Selatan, dan Zona Rembang. Sumur - sumur tua di formasi Wonocolo, Blok Cepu, termasuk dalam Zona Rembang. Zona Rembang berada di perbukitan membentuk struktur jebakan atau perangkap dari hidrokarbon. Sehingga terdapat banyak titik sumur minyak bumi yang masih aktif di daerah tersebut (Sharaf dkk., 2005).

Upaya reaktivasi sumur tua, memerlukan beberapa informasi geokimia organik disamping informasi geologi dan geofisikanya. Kajian geokimia organik melalui analisis biomarka, dapat digunakan untuk mengetahui input sumber bahan organik, lingkungan pengendapan purba dan tingkat kematangan dari minyak mentah Blok Cepu formasi Wonocolo. Biomarka merupakan senyawa penanda biologi atau senyawa fosil yang mempunyai kerangka dasar sama dengan prekursornya pada makhluk hidup. Biomarka terdiri dari hidrokarbon alifatik, aromatik dan senyawa organik polar yang diidentifikasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) (Peters dkk., 2005)

Didapatkannya nilai *Carbon Preference Index* (CPI) melalui kelimpahan senyawa *n*-alkana, besar rasio T_s/T_m pada senyawa hopanoid serta keberadaan derivat naftalena dan fenantrena dari fraksi aromatik, dapat mengindikasikan tingkat kematangan dari sampel minyak mentah (Zhang dkk., 2011; Izart dkk., 2015; Lu dkk., 2018; Burhan dkk., 2019a). Kelimpahan senyawa pristana dan fitana pada fraksi alifatik serta derivat bifenil yang ditemukan pada fraksi aromatik, dapat menunjukkan lingkungan pengendapan sampel minyak mentah (Didyk dkk., 1978; Moustafa dan Anderson, 2013). Selain itu, keberadaan senyawa sesquiterpenoid dan sterana dalam fraksi alifatik serta senyawa aromatik heterosiklik dan poliaromatik triterpenoid pentasiklik dapat memberikan informasi tentang input sumber bahan organik dari sampel minyak mentah (Tissot dan Welte, 1984; Zetra, dkk., 2016b; Jiang dan George, 2018; Ogbesejana dkk., 2018). Kajian geokimia organik melalui analisis biomarka pada sampel minyak mentah ini, diharapkan dapat memberikan

informasi yang dibutuhkan dalam rangka rencana reaktivasi sumur - sumur tua di daerah Blok Cepu formasi Wonocolo, yang sudah ditinggalkan oleh perusahaan minyak sebelumnya.

1.2 Rumusan Masalah

Reaktivasi sumur tua memerlukan informasi mengenai sumber bahan organik, lingkungan pengendapan dan tingkat kematangan dari minyak mentah pada sumur tua tersebut. Informasi - informasi tersebut didapatkan melalui kajian geokimia organik yang diperoleh berdasarkan analisis biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik. Oleh karena itu, permasalahan pada penelitian ini adalah bagaimana karakteristik geokimia organik minyak mentah yang terdapat pada sumur tua Blok Cepu, Formasi Wonocolo ini.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik geokimia organik minyak mentah pada sumur tua Blok Cepu formasi Wonocolo, melalui analisis biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik.

1.4 Batasan Penelitian

Penelitian ini hanya membahas tentang analisis biomarka fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik dari sampel minyak mentah sumur tua Blok Cepu formasi Wonocolo. Hasil analisis digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan termal, sumber bahan organik dan lingkungan pengendapan sedimen minyak mentah sumur tua Blok Cepu formasi Wonocolo.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil analisis pada penelitian ini dapat mengungkapkan karakteristik geokimia organik minyak mentah sumur tua Blok Cepu terkait kematangan termal, sumber bahan organik, dan lingkungan pengendapan minyak mentah yang dianalisis. Karakteristik geokimia organik yang dilaporkan, diharapkan menjadi bahan pertimbangan dalam rangka reaktivasi sumur tua minyak mentah Blok Cepu formasi Wonocolo ini.

“Halaman sengaja dikosongkan”

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Stratigrafi Regional Sumur Tua Blok Cepu

Cekungan Jawa Timur Utara membentang dari arah Barat hingga Timur dengan panjang 250 km dan lebar 60-70 km. Cekungan Jawa Timur Utara tersusun oleh batuan silisiklastik dan karbonat yang berada di atas *accretionary basement*. *Basement* ini disusun oleh kuarsit, rijang, sabak, batuan metamorfik tingkat tinggi dan juga *ofiolit* (Matthews dan Bransden, 1992; Prasetyadi, 2007). Cekungan ini terbentuk pada Oligosen Akhir yang berada hampir sejajar dengan Pulau Jawa (Ariati dkk., 2019). Menurut Smyth dkk., (2005) Cekungan Jawa Timur Utara terbagi menjadi lima zona tektonostratigrafi. Kelima zona tersebut antara lain Zona Pegunungan Selatan (*Southern Mountain Zone*), Busur Vulkanik Paleogen, Busur Vulkanik Kenozoikum Akhir (*Late Cenozoic Volcanic Arc*), Zona Kendeng (*Kendeng Zone*), dan Zona Rembang (*Rembang Zone*).

Sumur tua minyak mentah Blok Cepu formasi Wonocolo terletak di zona Rembang, Cekungan Jawa Timur bagian Utara. Formasi Wonocolo tersusun oleh napal dan batulempung tidak berlapis. Bagian bawahnya tersusun oleh batu gamping pasiran yang secara umum menunjukkan gejala pengendapan transgresif (Prasetyadi, 2007). Formasi Wonocolo diendapkan pada kondisi laut terbuka dengan kedalaman antara 100 - 500 meter. Formasi Wonocolo diperkirakan berumur Miosen Akhir bagian tengah sampai Miosen Akhir bagian bawah (Prihutama dkk., 2018). Sumur minyak mentah Blok Cepu pada formasi Wonocolo yang berada di daerah Cekungan Jawa Timur bagian Utara ditemukan oleh Adrian Stoop pada tahun 1893, dan menjadi titik eksplorasi minyak bumi pertama di daerah tersebut (Sribudiyani dkk., 2003; Sari dkk., 2018)

2.2 Pembentukan Minyak Bumi

Minyak bumi terdiri dari campuran kompleks berbagai senyawa hidrokarbon jenuh maupun tak jenuh yang alifatik serta siklik dan sebagian besar seri alkana. Selain itu, juga ditemukan senyawa belerang, oksigen, nitrogen dan juga logam tetapi sangat bervariasi dalam penampilan, komposisi dan kemurniaanya (Tocco dan Margarita, 2000). Minyak bumi berasal dari batuan induk (*source rock*) yang secara geologi memungkinkan terjadinya pembentukan minyak bumi. Batuan induk tersebut kemudian menghasilkan hidrokarbon dan mengalami migrasi menuju ke batuan reservoir (*reservoir rock*). Minyak bumi (*Crude oil*) terbentuk akibat pemutusan rantai senyawa hidrokarbon panjang menjadi senyawa hidrokarbon yang lebih pendek (Aloisi dkk., 2013).

Senyawa - senyawa organik yang berasal dari jasad mikroorganisme jutaan tahun lalu, tertimbun oleh endapan pasir, lumpur, dan zat - zat lain dan mendapat tekanan serta panas bumi berkisar kurang dari 50°C secara alami. Selama proses tersebut, bakteri pengurai merombak senyawa - senyawa kompleks dalam jasad organik menjadi senyawa - senyawa hidrokarbon. Pembentukan minyak bumi membutuhkan waktu yang sangat lama, oleh karena itu minyak bumi disebut sebagai sumber daya alam tak terbarukan (Killops dan Killops, 1994).

2.3 Biomarka (Senyawa penanda)

Biomarka atau sering disebut sebagai senyawa fosil merupakan senyawa organik kompleks yang tersusun atas karbon, hidrogen, dan unsur lainnya. Biomarka terdapat dalam sedimen, batuan, batubara dan minyak mentah, serta mempunyai kerangka dasar sama dengan prekursornya pada makhluk hidup (Peters dan Moldowan, 1993; Peters dkk., 2005). Biomarka juga dapat digunakan sebagai petunjuk geokimia mengenai keberadaan minyak bumi, batubara ataupun sedimen organik lainnya. Berdasarkan analisis pembedaan secara geologis, parameter data biomarka dapat berperan dalam menjelaskan senyawa asal

pembentuk (*precursor*), kematangan cuplikan geologi (*maturity*), perpindahan cuplikan geologi (*migration*), dan biodegradasi biomarka (Philip, 1986).

Biomarka terpendam selama periode waktu geologi tertentu dan mengalami degradasi serta perubahan gugus fungsi namun kerangka dasarnya masih tetap sehingga memungkinkan untuk ditelusuri lebih lanjut guna memenuhi studi geokimia (Killops dan Killops, 2005; Edi, 2017). Biomarka dapat dikelompokkan menjadi dua golongan besar berdasarkan strukturnya sebagai senyawa hidrokarbon, dua golongan besar biomarka tersebut antara lain adalah fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik (Chang, 2004)

2.3.1 Biomarka sebagai indikator sumber bahan organik

Proses pembedaman yang berlangsung selama jutaan tahun membuat senyawa yang terdapat pada makhluk hidup mengalami perubahan akibat aktifitas mikroba, tekanan, dan panas bumi (Teichmuller dan Teichmuller, 1979; Waples, 2013). Namun kerangka dasar dari senyawa tersebut tidak akan berubah, sehingga keberadaannya pada sampel minyak bumi dapat dihubungkan dengan makhluk hidup asalnya (Hostettler dkk., 1999; Simoneit, 2004). Distribusi derivat naftalena (Sivan dkk., 2008), derivat dibenzofuran (Radke dkk., 2000), aromatik steroid dan hopanoid (Peters dkk., 2005) dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik. Menurut Burhan dkk., (2019) dalam penelitian biomarka hidrokarbon aromatik minyak mentah Tarakan, keberadaan senyawa 1,7-DMP dapat mengindikasikan sumber bahan organik tumbuhan tingkat tinggi. Hal ini dikarenakan senyawa tersebut berhubungan dengan prekursor alami asam pimaric yang ada dalam bahan resin tumbuhan tingkat tinggi. Derivat naftalena seperti 1,2,5- and 1,2,7- trimetilnaftalena (TMN) merupakan turunan senyawa triterpenoid pentasiklik β -amirin dari tumbuhan Angiospermae yang mengalami reaksi pembukaan cincin hingga terjadi aromatisasi (Sivan dkk., 2008; Burhan dkk., 2019).

Selain kelompok senyawa hidrokarbon aromatik, senyawa hidrokarbon alifatik juga dapat mengindikasikan sumber bahan organik sedimen. Menurut penelitian Gan dkk., (2018) pada sedimen di Cekungan Junggar Timur Cina, keberadaan senyawa hidrokarbon alifatik sterana merupakan turunan dari senyawa sterol dan diketahui bahwa C_{27} sterol utamanya berasal dari alga, C_{28} sterol didominasi oleh jamur, sedangkan C_{29} sterol umumnya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi.

2.3.2 Biomarka sebagai indikator kematangan termal

Transformasi senyawa organik di dalam sedimen dipengaruhi oleh temperatur dan tekanan selama pemendaman. Transformasi senyawa tersebut dapat diklasifikasikan kedalam tiga proses tahapan yaitu diagenesis, katagenesis dan metagenesis (Tissot dan Welte, 1984). Menurut Peters dan Moldowan (1993) kematangan termal ialah besarnya panas yang mendorong berlangsungnya reaksi sedimen senyawaan organik menjadi minyak. Kematangan termal dapat diklasifikasikan kedalam tiga kategori “belum matang”, “matang” dan “lewat matang” yang berkenaan dengan terbentuknya minyak. Sebagai contoh klasifikasi “belum matang” merujuk kepada senyawa organik pada batuan sumber yang mengalami pemutusan hidrokarbon < 10 %. Kategori kedua adalah batuan sumber “matang” dimana senyawa organik mengalami pemanasan yang cukup, kategori ini merupakan zona utama pembentukan minyak. Kategori yang terakhir adalah batuan sumber “lewat matang” merujuk pemutusan senyawa organik menjadi molekul-molekul kecil seperti metana. Tahapan ini disebut proses metagenesis.

Beberapa senyawa hidrokarbon alifatik dan aromatik yang diperoleh dari aromatisasi dan isomerisasi bahan organik sedimenter juga dapat digunakan untuk menentukan tingkat kematangan (Wan dkk., 2014). Misalnya senyawa pentasiklik triterpana melalui rasio Ts/Tm senyawa hopanoid didapatkan nilai perbandingan rasio $Ts/Tm < 1$ dapat mengindikasikan sampel minyak dengan kematangan rendah, sedangkan perbandingan rasio

$T_s/T_m+T_s < 1$ mengindikasikan lingkungan pengendapan oksik (Moldowan dkk, 1986; Amijaya dan Littke, 2006). Isomerisasi dari 22R/ $\alpha\beta$ homohopana paling sering digunakan sebagai parameter kematangan dalam satu reservoir. Dengan bertambahnya kematangan suatu sedimen maka konfigurasi 22R relatif berkurang terhadap diastereomernya yang lebih stabil yaitu 22S (Peters dkk., 2005). Selain itu, senyawa *n*-alkana dari fraksi hidrokarbon alifatik juga dapat dijadikan sebagai indikator kematangan melalui nilai *Carbon Preference Index* (CPI). Nilai CPI menunjukkan perbandingan antara karbon ganjil terhadap genap yang memiliki rentang nilai tertentu untuk mengetahui apakah sampel memiliki kematangan rendah atau tinggi. Nilai CPI > 1 menunjukkan bahwa sampel geologi memiliki tingkat kematangan yang rendah (El-Nady dkk., 2014; Kim dkk., 2017)

Senyawa hidrokarbon aromatik yang biasanya digunakan untuk mengetahui kematangan termal adalah derivat naftalena dan fenantrena. Tingkat kematangan berdasarkan kelimpahan fenantrena dan dimetilfenantrena diketahui melalui penentuan indeks metil fenantrena (MPI). Nilai MPI > 1,30 mengindikasikan sampel minyak mentah dengan kematangan termal yang tinggi (Othman dkk., 2001; Stojanović dkk., 2007). Sedangkan isomer dimetilnaftalena yang lebih stabil ditemukan lebih dominan seiring peningkatan kematangan. Semakin besar ruang antar substituen, semakin rendah interaksi sterik yang terjadi sehingga stabilitas semakin tinggi. Gugus metil pada posisi β terletak lebih jauh dari substituen tetangganya dibandingkan dengan pada posisi α , sehingga isomer DMN yang paling stabil adalah yang mengikat gugus metil pada C-2 dan C-6 atau C-7 (Killops dan Killops, 2005).

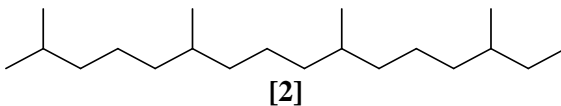
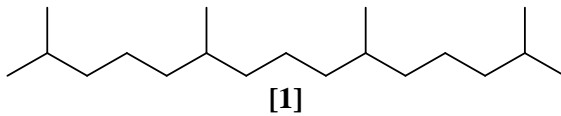
2.3.3 Biomarka sebagai indikator lingkungan pengendapan

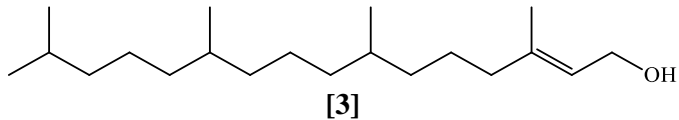
Keberadaan biomarka hidrokarbon alifatik isoprenoid dapat memberi informasi kondisi lingkungan pengendapan (Tewari dkk., 2017). Senyawa isoprenoid seperti pristana (Pr) [1] dan fitana (Ph) [2] merupakan turunan dari fitol [3]. Kondisi lingkungan pengendapan dapat dibedakan melalui produk yang dihasilkan oleh senyawa fitol selama diagenesis. Senyawa fitol [3] yang

merupakan rantai samping dari klorofil pada kondisi oksik akan mengalami oksidasi menjadi asam fitenat, dilanjutkan dekarboksilasi menjadi pristena (C₁₉), dan terakhir tereduksi menjadi pristana [1]. Sebaliknya, senyawa fitol [3] tereduksi membentuk dihidrofitol, kemudian terdehidrasi menjadi fitana (Ph) [2] pada kondisi reduksi (anoksik) (Peters dkk., 2005).

Melalui rasio pristana [1] terhadap fitana [2] (Pr/Ph) dapat diketahui kondisi lingkungan pengendapan selama diagenesis. lingkungan anoksik diketahui berdasarkan nilai rasio Pr/Ph < 1, sedangkan Pr/Ph > 1 menunjukkan kondisi lingkungan oksik (Zetra dkk., 2016a; He dkk., 2020). Diagram Hunt yang didapatkan dari rasio Pr/*n*-C₁₇ versus Ph/*n*-C₁₈, juga dapat digunakan sebagai parameter dalam mengetahui kondisi lingkungan pengendapan. Menurut penelitian yang dilakukan Hakimi dkk., (2017) pada sedimen Cekungan Sahyut, Yaman menunjukkan bahwa lingkungan pengendapan suatu sedimen dapat diketahui dari titik temu rasio Pr/*n*-C₁₇ versus Ph/*n*-C₁₈ pada diagram Hunt.

Selain itu, senyawa aromatik heterosiklik seperti fluorena dan dibenzotiofena pada fraksi aromatik juga dapat mengindikasikan lingkungan pengendapan sedimen minyak bumi dan batubara. Keberadaan senyawa fluorena menggambarkan lingkungan lakustrin (*fresh water lacustrine*). Sedangkan, senyawa dibenzotiofena menggambarkan lingkungan pengendapan marin (Asif dan Fazeelat, 2012; Li dkk., 2013)





2.4 Analisis Biomarka

2.4.1 Ekstraksi

Ekstraksi adalah suatu proses pemisahan substansi zat dari campurannya dengan menggunakan pelarut yang sesuai, yang didasarkan pada prinsip kelarutan. Seringkali campuran bahan padat dan cair tidak dapat atau sukar sekali dipisahkan dengan metode pemisahan mekanis atau termis. Misalnya komponen bercampur sangat erat, peka terhadap panas, perbedaan sifat fisik yang relatif terlalu kecil atau tersedia dalam konsentrasi yang terlalu rendah (Robinson dkk., 2005).

Ekstraksi cair - cair atau biasanya yang disebut sebagai ekstraksi pelarut (*solvent extraction*). Prinsip kerjanya adalah pemisahan berdasarkan perbedaan kelarutan. Pelarut melarutkan sebagian bahan padatan sehingga dapat diperoleh bahan terlarut yang diinginkan. Metode ekstraksi ini tidak memerlukan alat yang khusus, sehingga banyak digunakan untuk pemisahan makro maupun mikro (Harvey, 2000).

Metode ekstraksi cair - cair sudah banyak digunakan dalam ilmu geokimia dalam mengekstrak minyak untuk analisis biomarka. Nirmala dkk., (2019) telah melakukan penelitian terhadap minyak bumi Sekar Kurung, Gresik menggunakan metode ekstraksi cair-cair. Digunakan *n*-heksana dengan rasio 1:40 untuk memisahkan fase malten dari bitumen. Fase malten inilah yang akan difraksinasi untuk analisis biomarka pada minyak bumi.

2.4.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi merupakan salah satu metode untuk memisahkan komponen dalam suatu campuran. Kromatografi cair biasanya digunakan untuk memisahkan komponen minyak bumi berdasarkan partisi antara fase gerak dan fase diam dalam kolom

kromatografi (Skoog dkk., 2004; Pollard dkk., 2006). Kromatografi cair adalah proses pemisahan yang didasarkan pada interaksi antara larutan dengan gugus aktif pada adsorben padatan yang halus sebagai fase diam. Adsorben yang biasanya digunakan dalam kolom adalah alumina, arang kayu atau bisa juga menggunakan silika gel (Jeffery dkk., 1989). Metode klasik dari kromatografi cair adalah dengan menggunakan pipa gelas dengan diameter antara 10 sampai 50 mm dan panjang kolom biasanya 50 sampai 500 cm dengan menggunakan partikel padat sebagai fase diam (Skoog dkk., 1980).

Pada Analisis biomarka digunakan kromatografi kolom karena sampel geologi mengandung senyawa kompleks yang perlu dilakukan pemisahan terlebih dahulu untuk mempermudah proses analisis. Seperti yang dilakukan oleh Burhan dkk., (2002) dalam memisahkan sampel geologi wilayah Israel dengan silika gel. Adapun eluen yang digunakan adalah dietil eter untuk fraksi netral, campuran dietil eter dan 2% asam format untuk fraksi asam dan campuran $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (65:25:4) untuk fraksi polar.

2.4.2 Kromatografi Gas – Spektrometri Masa (KG-SM)

Kromatografi gas merupakan jenis kromatografi spesifik yang memanfaatkan fase gerak gas inert dan fase diam cair. Detektor pada GC hanya mencatat keberadaan analit, sehingga dibutuhkan *Mass Spectrometry* (MS) yang dapat memberikan informasi struktural mengenai komposisi kimia dari senyawa yang terdeteksi. (Sparkman dkk., 2011). Kromatografi Gas-Spektrometri Massa telah menjadi salah satu alat paling kuat yang tersedia untuk analisis campuran organik dan biokimia yang kompleks. Dalam aplikasi ini, spektrum dikumpulkan dari senyawa ketika mereka keluar dari kolom kromatografi. Spektrum ini kemudian disimpan di komputer untuk diproses selanjutnya (Fowlis, 1998).

Pada Kromatografi Gas-Spektrometri Massa, sampel yang diinjeksikan ke dalam Kromatografi Gas akan diubah menjadi fasa uap dan dialirkan melewati kolom kapiler dengan bantuan gas pembawa. Pemisahan senyawa campuran menjadi senyawa tunggal

terjadi berdasarkan perbedaan sifat kimia dan waktu yang diperlukan bersifat spesifik untuk masing - masing senyawa. Identifikasi senyawa berlangsung di dalam Spektrometri Massa yaitu dengan penembakan senyawa oleh elektron menjadi molekul terionisasi dan pencatatan pola fragmentasi yang terbentuk dibandingkan dengan pola fragmentasi senyawa standar yang diindikasikan dengan prosentase *Similarity Index* (SI). Setelah dari Spektrometri Massa, akan didapatkan informasi mengenai massa molekul relatif dari senyawa sampel tersebut, seperti yang terlihat pada **Tabel 2.1** (McNair dan Bonelli, 1988; Skoog dkk., 2004).

Tabel 2.1 Fragmen ion senyawa biomarka alifatik dan aromatik.

Biomarka Aromatik			
Senyawa	Fragmentogram (<i>m/z</i>)		Referensi
	BP	M ⁺	
Naftalena dan alkilnaftalena	128	128	Huang dkk. (2004), dan Romero- Sarmiento dkk. (2011)
	142	142	
	156	156	
	170	170	
	184	184	
Ionena	159	174	Amijaya dan Littke (2006)
Kadalena dan Isokadalena	183	198	Widodo dkk. (2009) dan Romero- Sarmiento dkk. (2011)
Fenantrena dan alkilfenantrena	178	178	Romero-Sarmiento dkk. (2011), Asif dan Fazelat (2012)
	192	192	
	206	206	
	220	220	
Krisena dan alkilkrisena	228	228	Li dkk. (2012), Myers dan Flesher (1991)
	242	242	
	256	256	

Bifenil dan alkilbifenil	168 182 196	168 182 196	Cumbers dkk. (1987) dan Alexander dkk. (1994)
Aromatik triterpenoid pentasiklik	324 342	324 342	Jacob dkk. (2007) dan Zetra dkk. (2016)a
Biomarka Alifatik			
Kelompok Senyawa	Fragmentogram (<i>m/z</i>)		Referensi
<i>n</i> -alkana	57		Peters dkk. (2005) dan Battacharya dkk. (2014)
Isoprenoid	57		Dydik dkk. (1978) dan Tewari dkk (2017)
Sesquiterpenoid	123		Stout (1992) dan Lu dkk. (2009)
Sterana	217		Philp, 1985 dan Gan, 2018
Pentasiklik Triterpana	191		Bechtel dkk. (2005) dan Huang dkk. (2008)

Keterangan: BP (*Base Peak/* puncak dasar); M⁺ (ion molekul)

BAB III METODOLOGI

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

3.1.1 Alat penelitian

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

3.1.2 Bahan penelitian

Sampel minyak pada penelitian ini diambil dari sumur tua Blok Cepu formasi Wonocolo, dengan kode sumur W-150 berada pada kedalaman 350 meter. Lokasi sumur tua Blok Cepu berada di desa Wonocolo, kecamatan Kedewan, kabupaten Bojonegoro, Jawa Timur seperti yang ditunjukkan pada **Lampiran 2**. Bahan yang digunakan antara lain kapas, pasir laut (*seasand*), silika gel GF254 ukuran 60 mesh untuk kromatografi kolom, *celite*, aluminium foil, serbuk Cu, parafilm, kertas saring, akuades, batu didih, gas nitrogen, pelarut organik yaitu *n*-heksana, diklorometana, aseton, dan metanol.

3.1.3 Persiapan alat dan bahan

Peralatan seperti labu evaporator, labu bulat soklet, kolom tulip, dan peralatan gelas lainnya dibersihkan di dalam alat ultrasonik yang telah diisi akuades dan sabun selama 15 menit. Alat dan bahan yang digunakan harus dipastikan dalam keadaan geokimia. Dimana peralatan yang telah bersih dibilas dengan air, kemudian dibilas lagi dengan pelarut aseton dan terakhir dibilas dengan pelarut diklorometana (dilakukan duplo) lalu dibiarkan

hingga kering. Setelah kering, semua peralatan dibungkus dan ditutup dengan aluminium foil untuk penyimpanan sebelum digunakan. Peralatan dan bahan lain seperti pipet Pasteur, kapas, pasir laut (*sea sand*), dan silika gel GF254 ukuran 60 mesh untuk kromatografi kolom dicuci dalam alat soklet menggunakan pelarut kloroform selama 10 jam, lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 65°C. Alat dan bahan yang telah kering disimpan dalam wadah kaca (toples) yang juga telah dicuci sesuai kondisi geokimia kemudian dibungkus dalam aluminium foil untuk penyimpanan sebelum digunakan.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Ekstraksi minyak Blok Cepu

Sampel minyak mentah diambil sebanyak 50 mL dipisahkan dari fraksi air menggunakan corong pisah hingga membentuk dua (2) lapisan, lapisan atas adalah minyak sedangkan lapisan bawah adalah air. Pisahkan lapisan atas yang merupakan lapisan minyak dari lapisan bawah yang merupakan air. Minyak hasil ekstraksi ditambahkan dengan pelarut *n*-heksana berlebih, kemudian didiamkan selama 24 jam. Endapan berupa bitumen yang terbentuk setelah 24 jam disaring dari filtrat yang berupa malten menggunakan kertas saring *Whatman* (Alboudwarej dkk., 2003). Filtrat yang merupakan malten diambil dan diuapkan pelarutnya menggunakan rotari evaporator vakum, menghasilkan ekstrak organik total atau disebut EOT. Proses pemisahan bitumen dari malten menghasilkan bitumen sebanyak 1,75 gram dan malten atau EOT sebanyak 2,10 gram. EOT yang diperoleh dilakukan analisis lebih lanjut yakni fraksinasi untuk pemisahan atas fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik.

3.2.2 Fraksinasi minyak Blok Cepu

Ekstrak organik total (EOT) dari sampel minyak Blok Cepu yang diperoleh, difraksinasi dengan metode kromatografi kolom untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik. Sebelum dilakukan fraksinasi, maka disiapkan terlebih dahulu

kolom yang akan digunakan dengan cara memasukkan kapas dan pasir laut (*sea sand*) ke dalam kolom. Selanjutnya dicampur 100 gram silika gel GF254 ukuran 60 mesh untuk kromatografi kolom dengan 150 mL pelarut *n*-heksana sebagai fasa diam dan dimasukkan ke dalam kolom yang telah dipersiapkan pada tahap sebelumnya. Fasa diam dalam kolom dipadatkan dengan cara dialiri pelarut *n*-heksana secara berulang, hingga fasa diam dalam kolom benar-benar sudah padat dan homogen. (Radke dkk., 1980; Prycek dkk., 2004).

EOT dari sampel minyak mentah sebanyak 2,10 gram dimasukkan ke dalam kolom dan dilakukan elusi secara bertingkat dengan pelarut *n*-heksana, diklorometana dan metanol sebagai fasa gerak. Pelarut *n*-heksana digunakan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik, pelarut diklorometana digunakan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon aromatik, sedangkan pelarut metanol untuk mendapatkan fraksi organik polar. Selanjutnya dilakukan proses penguapan pelarut menggunakan rotari evaporator vakum untuk ketiga fraksi yang didapatkan (Radke dkk., 1980; Burhan dkk., 2002). Fraksi hidrokarbon aromatik yang telah diuapkan pelarutnya didesulfurisasi dengan serbuk Cu (metode: Burhan dkk., 2002; Huang dkk., 2004). Desulfurisasi dilakukan dengan cara melarutkan ekstrak pekat hidrokarbon aromatik dalam 10 mL pelarut diklorometana, selanjutnya dialirkan ke dalam kolom kecil yang telah diisi dengan serbuk Cu dan ditampung filtratnya. Filtrat hidrokarbon aromatik yang sudah didesulfurasi dan fraksi hidrokarbon alifatik dikeringkan dari pelarutnya dengan cara meniupkan gas nitrogen ke dalamnya sehingga diperoleh ekstrak pekat masing - masingnya sebesar 0,83 gram untuk ekstrak organik fraksi hidrokarbon alifatik dan 0,61 gram untuk hidrokarbon aromatik. Fraksi hidrokarbon aromatik dan alifatik kemudian dianalisis menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) untuk mengidentifikasi struktur biomarka.

3.2.3 Analisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM)

Instrumen yang digunakan adalah KG-SM Agilent GCMSD5975C dengan tipe kolom HP-5MS (60 μm x 250 μm x 0,33 μm). Gas pembawa yaitu gas helium (He), spektrometri massa dioperasikan dengan energi elektron 70 eV. Analisis dilakukan dengan kondisi operasional yaitu suhu isothermal 70 °C dipertahankan selama 1 menit, dinaikkan menjadi 100 °C dengan kecepatan 10°C/menit dan dinaikkan kembali menjadi 180 °C dengan kecepatan 1°C/menit, kemudian dinaikkan lagi menjadi 315 °C dengan kecepatan 5 °C/menit. Suhu akhir isothermal 315 °C dipertahankan selama 7 menit.

3.2.4 Identifikasi struktur dan analisis data

Senyawa-senyawa diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z spesifik, pola waktu retensi dan fragmentasi spektrum massa yang diperoleh dan dibandingkan dengan hasil yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya. Kelimpahan senyawa dihitung menggunakan area puncak yang diperoleh dalam mode integrasi manual. Data kelimpahan digunakan untuk menentukan parameter geokimia, seperti Pr/Ph, Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈, CPI, LHCPI, *Index Wax*, Ts/Tm, Ts/Ts+Tm, MPI₃.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Minyak Blok Cepu

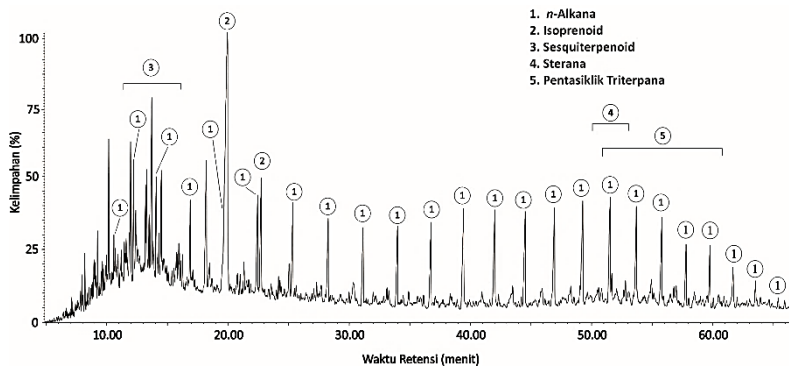
Minyak yang didapatkan dari hasil ekstraksi dalam corong pisah ditimbang dengan berat 18,99 gram. Minyak hasil ekstraksi tersebut ditambahkan dengan *n*-heksana dan disaring menggunakan kertas saring, menghasilkan filtrat berupa malten atau ekstrak organik total (EOT) dengan berat 2,10 gram dan endapannya berupa bitumen dengan berat 1,75 gram

Fraksi malten hasil dari proses ekstraksi, difraksinasi menggunakan kromatografi kolom silika gel GF254 ukuran 60 mesh dengan metode gradien pelarut. Fraksi hidrokarbon alifatik dielusi dengan pelarut *n*-heksana karena hidrokarbon alifatik bersifat non-polar, fraksi hidrokarbon aromatik dengan eluen diklorometana (DCM) karena hidrokarbon aromatik bersifat polar dan fraksi polar dielusi dengan metanol karena tingkat kepolarannya lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa hidrokarbon aromatik (Radke dkk., 1980; Prycek dkk., 2004). Sebelum fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik dianalisis menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa, fraksi hidrokarbon aromatik didesulfurasi menggunakan metode yang dilakukan oleh Burhan dkk. (2002) pada sampel geologi Israel sehingga menghasilkan fraksi hidrokarbon aromatik bebas dari senyawa belerang.

4.2 Identifikasi dan Analisis Biomarka Minyak Blok Cepu

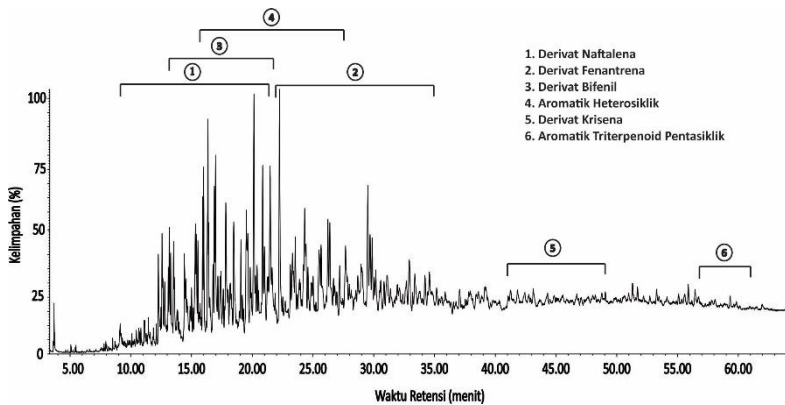
Analisis biomarka yang dilakukan terhadap fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik sampel minyak mentah Blok Cepu formasi Wonocolo, menggunakan metode Kromatografi Gas-Spektrometri Massa dan didapatkan hasil berupa *Total Ion Chromatogram* (TIC) seperti dilihat pada **Gambar** 4.1 dan 4.2. Analisis dilakukan berdasarkan fragmentogram *m/z* tertentu, pola waktu retensi dan membandingkan spektrum massa tiap puncak teridentifikasi dengan hasil penelitian yang telah dipublikasikan

oleh peneliti terdahulu (contoh: Philp, 1985; Burhan dkk., 2002; Petters, dkk., 2005; Tuo dan Philp, 2005; Zetra dkk., 2016b; Darilmaz, 2017; Gadelha dkk., 2019; Xu dkk., 2019)



Gambar 4.1 TIC fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Blok Cepu, dengan kondisi: KG-SM QP2010S. Program suhu: suhu isothermal 70°C (1 menit), 70°-150°C (10°C/menit), 150°-315°C (3°C/menit), suhu isothermal dipertahankan 315°C selama 7 menit.

Kelompok biomarka hidrokarbon alifatik yang teridentifikasi dalam sampel minyak mentah Blok Cepu antara lain *n*-alkana, isoprenoid, sesquiterpenoid, sterana, dan pentasiklik triterpana. Sedangkan, kelompok biomarka hidrokarbon aromatik yang teridentifikasi adalah derivat naftalena, derivat fenantrena, derivat bifenil, derivat krisena, aromatik heterosiklik dan aromatik triterpenoid pentasiklik. Hasil analisis biomarka yang teridentifikasi dapat digunakan untuk mengetahui sumber bahan organik, lingkungan pengendapan dan tingkat kematangan termal dari sampel minyak mentah Blok Cepu.



Gambar 4.2 TIC fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Blok Cepu dengan kondisi : KG-SM QP2010S. Operasional suhu : suhu isothermal 70°C (1 menit), 70°-150°C (10°C/menit), 150°-315°C (3°C/menit), suhu isothermal dipertahankan 315°C selama 7 menit.

4.2.1 Biomarka sebagai indikator sumber bahan organik

Biomarka alifatik dan aromatik pada bahan organik yang terbentuk selama proses geologi menggambarkan karakteristik struktur senyawa bahan alam, sehingga dapat digunakan sebagai penanda sumber bahan organik (Asif dan Fazeelat, 2012). Biomarka *n*-alkana pada sampel minyak mentah Blok Cepu, formasi Wonocolo diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 57 (Puttman dan Kalkreuth, 1989; Petters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016b; Gadelha dkk., 2019). Hasil identifikasi menunjukkan adanya deret homolog *n*-alkana (*n*-C₁₃-*n*-C₃₆), senyawa pristana (*i*-C₁₉) [1] dan senyawa fitana (*i*-C₂₀) [2] seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Senyawa hidrokarbon alifatik *n*-alkana yang terdapat pada sampel minyak mentah Blok Cepu, terdiri dari *n*-alkana rantai pendek (*n*-C₁₃ – *n*-C₁₅), *n*-alkana rantai medium (*n*-C₁₆ – *n*-C₂₆) dan *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₇ – *n*-C₃₆) dengan pola distribusi

bimodal. Distribusi bimodal ini menunjukkan bahwa senyawa organik minyak mentah Blok Cepu berasal dari tiga (3) sumber yang berbeda. Homolog n -alkana rantai pendek (n -C₁₃- n -C₁₅) menunjukkan sumber senyawa organik dari alga dan bakteri (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Zetra dkk., 2016b; Shanshan dkk., 2019). Keberadaan n -alkana rantai menengah (n -C₁₆- n -C₂₆) mengindikasikan adanya aktifitas bakteri dalam lingkungan pengendapan minyak Blok Cepu yang dianalisis serta n -alkana rantai panjang (n -C₂₇- n -C₃₆) menunjukkan sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Peters dkk., 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Zetra dkk., 2016b; Shanshan dkk., 2017; Shanshan dkk., 2019).

Dominasi karbon rantai panjang terhadap rantai pendek yang dinyatakan dengan ($\sum 2/\sum 1$) dalam homolog n -alkana juga potensial digunakan sebagai indikator sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial. Jika nilai rasio ($\sum 2/\sum 1$) > 1,0 menunjukkan sumber senyawa organik terestrial (Yunker dkk., 2011; Fabiańska dan Smółka-Danielowska, 2012; Zhang dkk., 2018; Shanshan dkk., 2019). Hal ini didukung dengan nilai *wax index* pada suatu sedimen. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Jiang dan George (2018), nilai *Wax Index* < 1 dapat mengindikasikan dominasi masukan bahan organik tumbuhan terestrial. Oleh sebab itu, dengan diperolehnya nilai ($\sum 2/\sum 1$) = 1,19 dan *wax index* = 0,75 (**Tabel 4.2**) dalam minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis, potensial untuk digunakan sebagai indikator sumber senyawa organik terestrial.

Tabel 4.1 Kelimpahan Senyawa n -alkana dan isoprenoid

Waktu Retensi (Menit)	Nama Senyawa	Intensitas (%)
10,59	n -C ₁₃	4,03
12,39	n -C ₁₄	5,68
14,49	n -C ₁₅	9,51
16,89	n -C ₁₆	11,59

19,49	<i>n</i> -C ₁₇	10,00
19,94	pristana	100,00
22,37	<i>n</i> -C ₁₈	15,97
25,35	<i>n</i> -C ₁₉	16,01
22,73	fitana	20,46
28,25	<i>n</i> -C ₂₀	13,91
31,14	<i>n</i> -C ₂₁	11,78
33,98	<i>n</i> -C ₂₂	11,99
36,74	<i>n</i> -C ₂₃	13,82
39,43	<i>n</i> -C ₂₄	17,25
42,02	<i>n</i> -C ₂₅	16,85
44,51	<i>n</i> -C ₂₆	15,10
46,93	<i>n</i> -C ₂₇	15,99
49,27	<i>n</i> -C ₂₈	15,42
51,53	<i>n</i> -C ₂₉	16,36
53,69	<i>n</i> -C ₃₀	13,36
55,78	<i>n</i> -C ₃₁	12,06
57,79	<i>n</i> -C ₃₂	7,72
59,77	<i>n</i> -C ₃₃	7,21
61,67	<i>n</i> -C ₃₄	6,15
63,53	<i>n</i> -C ₃₅	3,59
65,40	<i>n</i> -C ₃₆	1,15

Tabel 4.2 Parameter biomarka *n*-alkana dan isoprenoid asiklik

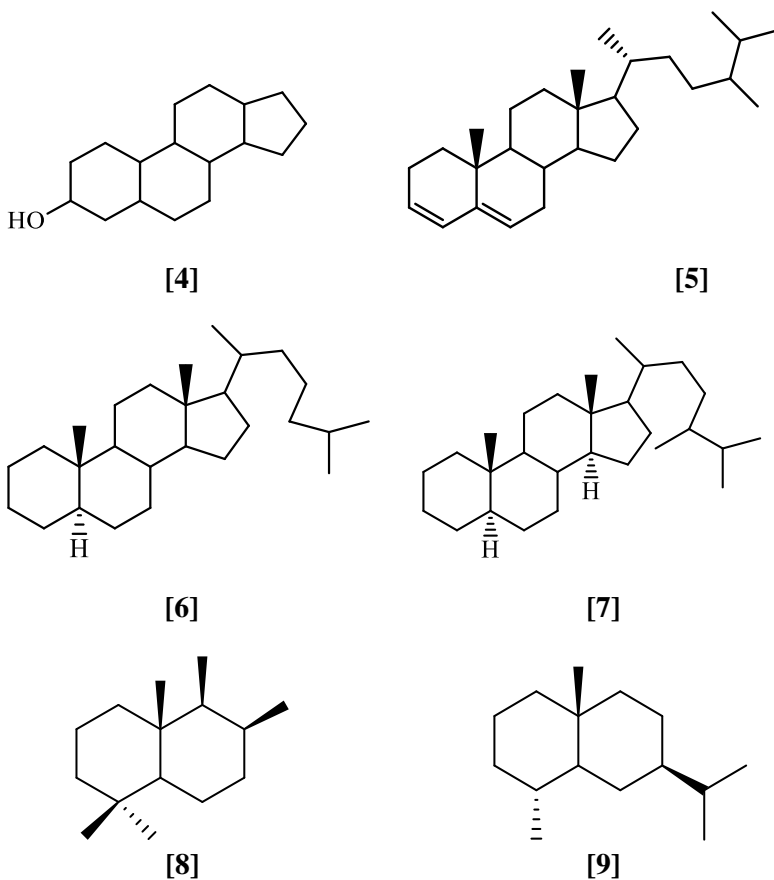
CPI ^a	$\sum 1/\sum 2^b$	LHCPI ^c	<i>Wax Index</i> ^d	Pr/Ph	Ph/ <i>n</i> -C ₁₈	Pr/ <i>n</i> -C ₁₇
1,68	1,19	0,88	0,75	4,89	1,28	10

^a $CPI = 0,5 \{ [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})] + [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})] \}$; *Carbon Preference Index*; $m/z = 57$; parameter kematangan termal (Kim dkk., 2017).

- ^b $\Sigma 2/\Sigma 1 = [\Sigma(\text{dari } n\text{-}C_{23} \text{ hingga } n\text{-}C_{36})]/[\Sigma(\text{dari } n\text{-}C_{13} \text{ hingga } n\text{-}C_{22})]$; $m/z = 57$; indikator sumber (Fabiańska dan Smółka-Danielowska, 2012).
- ^c $LHCPI = (n\text{-}C_{17} + n\text{-}C_{18} + n\text{-}C_{19})/(n\text{-}C_{27} + n\text{-}C_{28} + n\text{-}C_{29})$ (Peters dkk., 2005).
- ^d $Wax\ Index = (n\text{-}C_{21} + n\text{-}C_{22})/(n\text{-}C_{28} + n\text{-}C_{29})$ (Jiang dan George, 2018)

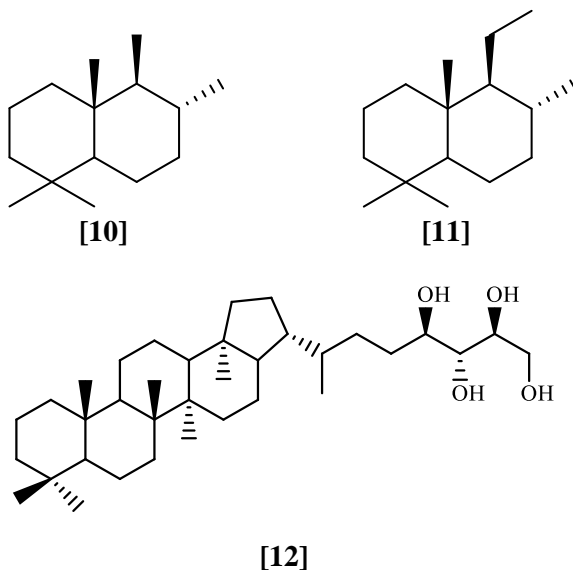
Kelompok biomarka sterana dalam sampel minyak Blok Cepu diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 217. Senyawa sterana umumnya digunakan sebagai indikator sumber batuan dari sampel minyak bumi (Gan dkk., 2018). Sterana berasal dari prekursor sterol [4] yang terdapat dalam membran eukariotik, terutama pada alga dan tanaman tingkat tinggi (Amo dkk., 2007; Gan dkk., 2018; Nirmala dkk., 2019). Identifikasi biomarka dalam sampel minyak mentah Blok Cepu, hanya ditemukan tiga (3) senyawa sterana yaitu: 24-metilkolestadiena [5]; 5 α (H)-7-kolestena [6] dan 24R-24-metil-5 α (H),14 β (H),17 β (H)-kolestana [7].

Biomarka C_{27} sterana merupakan indikator sumber bahan organik yang didominasi oleh alga, sedangkan C_{28} sterana didominasi oleh jamur (Peters dkk. 2005; Gan dkk. 2018; Gordadze dkk., 2020). Senyawa – senyawa sterana yang ditemukan pada minyak mentah Blok Cepu termasuk dalam golongan C_{27} sterana dan C_{28} sterana. Oleh sebab itu, ditemukannya biomarka C_{27} dan C_{28} sterana dalam sampel, mengindikasikan bahwa senyawa organik minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis berasal dari dua sumber berbeda, yakni alga dan bakteri eukariotik.



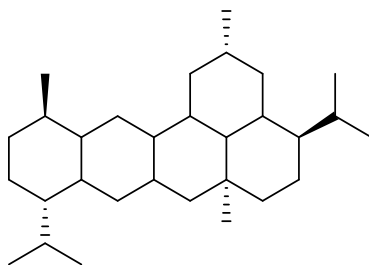
Kelompok senyawa biomarka sesquiterpenoid dalam sampel minyak mentah Blok Cepu diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 123. Senyawa sesquiterpenoid yang terindikasi dalam sampel minyak mentah Blok Cepu seperti: C_{14} -drimana **[8]**; $4\beta(H)$ -eudesmana **[9]**; $8\beta(H)$ -drimana **[10]** dan $8\beta(H)$ -homodrimana **[11]** juga dapat digunakan sebagai indikator sumber organik minyak mentah serta lingkungan pengendapannya (Zetra dkk., 2016b; Nirmala dkk., 2019; Yan dkk., 2019)

Senyawa 8 β (H)-drimana [10] dan 8 β (H)-homodrimana [11] menunjukkan adanya input bakteri pada pembentukan senyawa organik minyak mentah. Hal ini dikarenakan struktur dari biomarka tersebut berhubungan dengan prekursor bakteriohopanetetrol [12] yang dihasilkan oleh Archaeobacteria (Zetra dkk., 2016b; Jiang dan George, 2018; Yan dkk., 2019). Ditemukannya senyawa 4 β (H)-eudesmana [9] pada sampel minyak mentah Blok Cepu menggambarkan indikator tumbuhan tingkat tinggi darat jenis Angiospermae dikarenakan struktur senyawa eudesmana berhubungan dengan kerangka karbon terpenoid yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Philp, 1985; Peters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016b; Jiang dan George, 2018; Yan dkk., 2019). Hal ini didukung dengan keberadaan senyawa C₁₄-drimana [8] yang diturunkan dari senyawa drimenol berlimpah dan khas pada tumbuhan tingkat tinggi melalui reaksi reduksi dan hidrogenasi (Ji dkk., 2016; Zetra dkk., 2016b; Yan dkk., 2019).

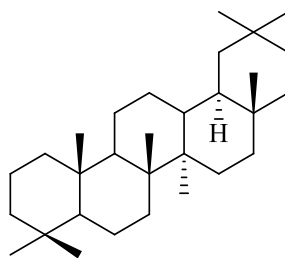


Biomarka hidrokarbon alifatik lainnya yang dapat digunakan sebagai sumber bahan organik minyak mentah Blok Cepu adalah senyawa pentasiklik triterpana yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191. Ditemukannya senyawa *trans-trans-trans*-bikadinana [13] dan $18\alpha(H)$ -oleanana [14] menunjukkan sumber bahan organik berasal dari tumbuhan Angiospermae.

Senyawa *trans-trans-trans*-bikadinana [13] berasal dari dammar resin, tumbuhan famili Dipterocarpaceae, pada Angiospermae dengan prekursor polikadinana (Aarsen dkk., 1992; Rudra dkk., 2017). Sedangkan senyawa $18\alpha(H)$ -oleanana [14] berasal dari prekursor β -amirin pada tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Huang dkk., 2008; Mahmoodi dan Bhattacharya, 2013).



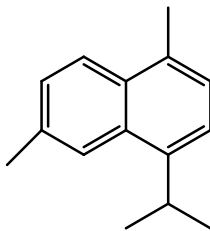
[13]



[14]

Selain biomarka hidrokarbon alifatik yang sudah disebutkan sebelumnya, senyawa hidrokarbon aromatik seperti derivat naftalena, fenantrena, krisena dan bifenil serta senyawa poliaromatik triterpenoid pentasiklik dan aromatik heterosiklik juga dapat mengindikasikan sumber bahan organik pada minyak mentah Blok Cepu. Ditemukannya senyawa 1,6-DMN digunakan sebagai indikator adanya input tumbuhan tingkat tinggi terestrial pada sampel. Hal ini dikarenakan, senyawa 1,6-DMN yang ditemukan terbentuk dari aromatisasi resin polikadinena yang ditemukan berlimpah dalam tumbuhan terestrial pada tahap

katagenesis bersama senyawa kadalena [15] (Peters dkk., 2005; Burhan dkk., 2019b).

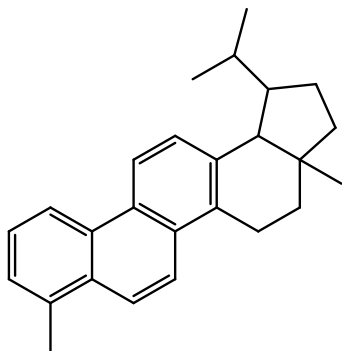


[15]

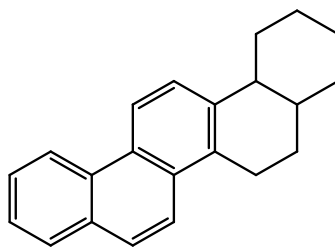
Keberadaan senyawa 1,2,7-TMN dan 1,2,5-TMN serta senyawa 1,2,5,6-TeMN mendukung adanya masukan sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi pada sampel minyak mentah yang dianalisis. Hal ini dikarenakan, senyawa 1,2,7-TMN dan 1,2,5-TMN diturunkan dari prekursor triterpenoid pentasiklik β -amirin yang ditemukan berlimpah pada tumbuhan Angiospermae (Armstroff dkk., 2006; Lian, 2014; Rontani dkk., 2017). Sedangkan senyawa 1,2,5,6-TeMN terbentuk karena reaksi aromatisasi senyawa β -amirin sebagai prekursor yang dihasilkan oleh tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Ogungbesan dan Adedosu, 2020). Ditemukannya ketiga senyawa alkil naftalena tersebut menunjukkan bahwa sumber bahan organik sampel minyak Blok Cepu berasal dari tumbuhan tingkat tinggi angiospermae.

Keberadaan senyawa poliaromatik triterpenoid pentasiklik juga dapat mengindikasikan sumber bahan organik minyak mentah Blok Cepu. Senyawa pentasiklik aromatik yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 342 dalam sampel minyak mentah Blok Cepu antara lain: 2,7-dimetil-1,2-(isopropilpenteno)-1,2,3,4-tetrahidrokrisena [16]; tetranor-oleana(ursa)1,3,5(10),6,8,11,13-heptaena [17] dan 1,2,4a,9-tetrametil-1,2,3,4,4a,5,6,14b-oktahidropisena [18]. Senyawa pentasiklik triaromatik ini

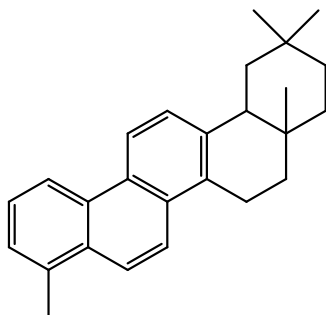
dihasilkan dari prekursor β -amirin dan α -amirin yang dihasilkan berlimpah pada tumbuhan Angiospermae (Loureiro dan Cardoso, 1990; Wang dan Simoneit, 1991; Widodo dkk., 2009; Zetra dkk., 2016a).



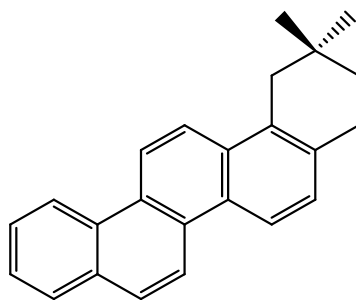
[16]



[17]



[18]

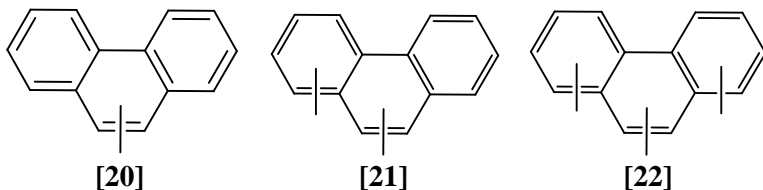


[19]

Senyawa tetraaromatik pentasiklik diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 324 dan ditemukan senyawa 1,2,9-trimetil-1,2,3,4-tetrahidropisena [19]. Senyawa tetraaromatik pentasiklik mengindikasikan adanya input vegetasi tanaman Angiospermae pada pembentukan senyawa organik minyak mentah (Amijaya dan Littke, 2006; Wakeham dkk., 2016; Zetra

dkk., 2016a). Oleh sebab itu, ditemukannya senyawa poliaromatik triterpenoid juga mendukung adanya input tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dalam pembentukan minyak mentah Blok Cepu.

Senyawa hidrokarbon aromatik lainnya yang dapat digunakan untuk mengetahui sumber bahan organik adalah derivat fenantrena antara lain senyawa metil fenantrena (MP) [20], dimetil fenantrena (DMP) [21] dan trimetil fenantrena (TMP) [22]. Senyawa metil fenantrena [20] dalam sampel minyak mentah Blok Cepu yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 192. Ditemukannya isomer 1-MP dan 2-MP mengindikasikan sumber bahan organik lakustrin dan terestrial. Sedangkan isomer 9-MP mengindikasikan sumber bahan organik marin (Sharaf dkk., 2005; Huang dkk., 2016; Surjono dan Gunawan, 2018).



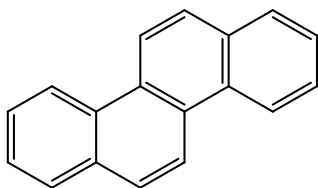
Senyawa dimetil fenantrena (DMP) [21] pada sampel minyak mentah Blok Cepu yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 206 menunjukkan keberadaan senyawa 1,7-DMP pada sampel minyak mentah tersebut, dan dapat mengindikasikan sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi. Hal ini dikarenakan isomer 1,7-DMP dihasilkan dari prekursor asam pimarat yang terdapat dalam resin tumbuhan tingkat darat (Budzinski dkk., 1995; Burhan dkk., 2019b). Senyawa DMP yang tersubstitusi gugus metil pada C9 dan C10 dapat mengindikasikan sumber bahan organik dari sebuah sampel minyak mentah. Kelimpahan isomer yang tersubstitusi gugus metil pada C9 dan C10 yaitu (1,3+2,10+3,9+3,10)-DMP yang tinggi,

menunjukkan indikator sumber bahan organik berasal dari lingkungan marin (George dkk., 2002; Volk dkk., 2005; Burhan dkk., 2019b).

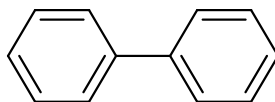
Senyawa derivat fenantrena lainnya yang dapat digunakan untuk mengetahui sumber bahan organik dari suatu sedimen adalah senyawa trimetil fenantrena (TMP) [22]. Keberadaan isomer trimetil fenantrena (TMP) [22] dengan kestabilan rendah seperti 1,6,9-TMP, 1,7,9-TMP dan 1,3,8-TMP dapat mendukung adanya sumber bahan organik dari lingkungan marin (Armstroff dkk., 2006; Burhan dkk., 2019b).

Ditemukannya derivat krisena [23] dan bifenil [24] dapat juga mengindikasikan sumber bahan organik minyak Blok Cepu. Senyawa krisena diturunkan dari prekursor β -amirin yang berlimpah dalam lilin epikutikular tumbuhan tingkat tinggi terestrial, melalui reaksi degradasi mikrobial (Garriguess dkk., 1995; Zheng dkk., 2004; Li, 2012; Ogbesejana dkk., 2018). Sedangkan, senyawa trimetil bifenil berhubungan dengan biodegradasi oleh aktifitas bakteri seperti yang telah dilaporkan oleh Trolio dkk., (1999) dan Bastow dkk., (2001), sehingga dengan ditemukannya senyawa - senyawa tersebut dalam sampel minyak mentah menunjukkan adanya aktifitas bakteri dalam proses pembentukan sedimen minyak mentah Blok Cepu.

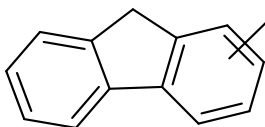
Senyawa aromatik heterosiklik antara lain fluorena, dibenzotiofena (DBT) dan dibenzofuran (DBF) dapat menunjukkan informasi tentang sumber bahan organik dari suatu sedimen (Radke dkk., 2000; Li dkk., 2013; Xu dkk., 2019). Senyawa fluorena beserta derivatnya diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 166, 180, 194. Senyawa fluorena dan derivatnya teridentifikasi sebagai metil fluorena (MF) [25] dan dimetil fluorena (DMF) [26]. Keberadaan senyawa fluorena dan derivatnya mengindikasikan lingkungan air, seperti delta, estuari atau muara sungai, danau air tawar (*fresh water lacustrine*), dan danau air payau (*brackish lacustrine*) (Asif dan Fazeelat, 2012; Li dkk., 2013).



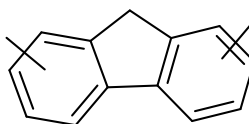
[23]



[24]

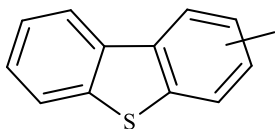


[25]

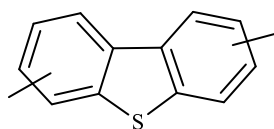


[26]

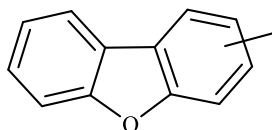
Senyawa dibenzotiofena (DBT) beserta derivatnya diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 198 dan 212. Distribusi senyawa dibenzotiofena dan derivatnya antara lain metil dibenzotiofena (MDBT) [27] dan dimetil dibenzotiofena (DMDBT) [28]. Keberadaan senyawa dibenzotiofena beserta turunannya mengindikasikan sumber senyawa organik dari lingkungan marin dan danau air asin (*saline lacustrine*) (Berthou dan Vignier, 1986; Huang dan Pearson, 1999; Asif dan Fazeelat, 2012; Li dkk., 2012; Li dkk., 2013). Biomarka aromatik heterosiklik selanjutnya yang ditemukan dalam sampel minyak mentah Blok Cepu adalah derivat dibenzofuran (DBF) yang diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 168, 182 dan 196. Didapatkan distribusi senyawa derivat dibenzofuran (DBF) yakni metil dibenzofuran (MDBF) [29] dan dimetil dibenzofuran (DMBF) [30]. Distribusi senyawa metil dibenzofuran adalah 4-MDBF; 2+3-MDBF dan 1-MDBF, sedangkan senyawa dimetil dibenzofuran belum teridentifikasi dalam penelitian ini. Keberadaan senyawa dibenzofuran beserta turunannya menggambarkan bahwa sampel minyak Blok Cepu berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Fang dkk., 2016; Yang dkk., 2017; Ogbesejana dkk., 2018).



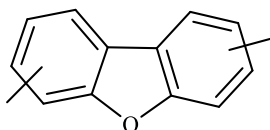
[27]



[28]



[29]



[30]

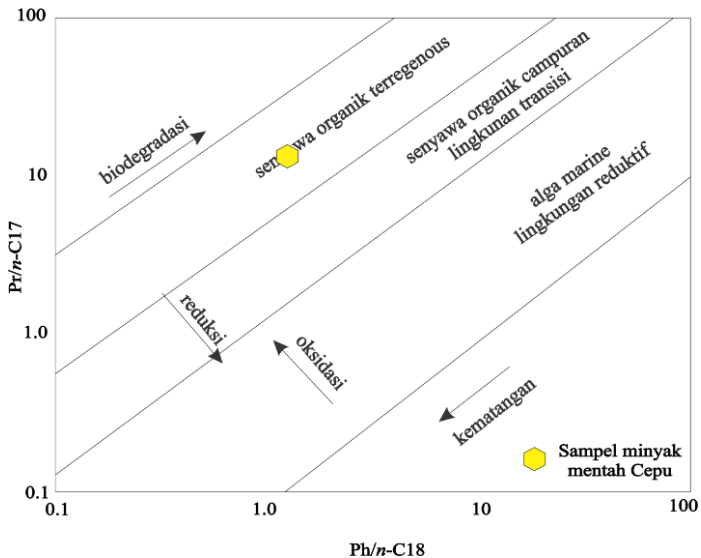
Dari hasil biomarka yang didapatkan pada analisis ini diketahui bahwa minyak Blok Cepu tidak hanya berasal dari sumber bahan organik tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae, tetapi terdapat sumber bahan organik lain seperti alga dan bakteri yang terendapkan dalam lingkungan terestrial, lakustrin dan marin.

4.2.2 Biomarka sebagai indikator lingkungan pengendapan

Senyawa hidrokarbon alifatik dan aromatik juga digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan. Dengan mengkaji biomarka yang ditemukan, dapat memberikan informasi berupa keadaan lingkungan pada saat suatu senyawa organik mengendap. Senyawa hidrokarbon alifatik isoprenoid asiklik pristana (Pr) [1] dan fitana (Ph) [2] yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 juga ditemukan dengan kelimpahan tinggi dalam sampel minyak mentah Blok Cepu ini seperti dilihat pada **Tabel 4.1** (terdapat pada halaman 25). Keberadaan senyawa pristana (Pr) [1] dan fitana (Ph) [2] dapat memberikan informasi lingkungan pengendapan melalui rasio Pr/Ph.

Jika rasio Pr/Ph >1 menunjukkan lingkungan pengendapan oksik, sedangkan rasio Pr/Ph <1 menunjukkan lingkungan anoksik (Vaezzadeh dkk., 2015; Tewari dkk., 2017). Hal ini dikarenakan pristana (Pr) [1] cenderung terbentuk pada lingkungan pengendapan oksidatif, sedangkan fitana (Ph) [2] pada lingkungan

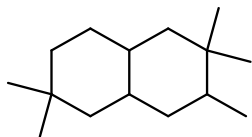
pengendapan anoksik (Didyk dkk., 1978; Peters dkk., 2005). diperolehnya nilai rasio Pr/Ph sebesar 4,89 dalam sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis seperti dilihat pada **Tabel 4.2** (terdapat pada halaman 26), menunjukkan lingkungan pengendapan oksik. Hasil ini juga didukung dengan diagram Hunt (rasio Pr/ n -C₁₇ versus Ph/ n -C₁₈) seperti dilihat pada **Gambar 4.3** yang menunjukkan bahwa sampel minyak mentah Blok Cepu berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrogenous yang terendapkan pada lingkungan oksik (Bağ dkk., 2016; Hakimi dkk., 2017).



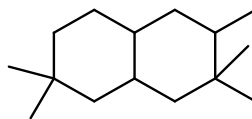
Gambar 4.3 Diagram Hunt (rasio Pr/ n -C₁₇ terhadap Ph/ n -C₁₈) (modifikasi dari Hakimi dkk., 2017)

Ditemukannya senyawa sesquiterpenoid yaitu senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalin [31] dan 4,4,8,8,9-pentametil decalin [32], mendukung hasil rasio Pr/Ph yang juga menunjukkan lingkungan oksik. Kedua senyawa tersebut merupakan kelompok senyawa C₁₅ bisiklik seskuiterpena yang secara biogenesis, lebih

mudah terbentuk dalam lingkungan oksik dibandingkan lingkungan anoksik. Sehingga adanya kedua biomarka ini dalam sampel minyak mentah Blok Cepu mengindikasikan lingkungan pengendapan oksik (Ji dkk., 2016; Burhan dkk., 2019a).



[31]



[32]

Salah satu parameter yang didapat dari senyawa pentasiklik triterpana juga dapat digunakan untuk menunjukkan lingkungan pengendapan dari minyak mentah Blok Cepu. Nilai perbandingan rasio $Ts/Tm+Ts$ didapatkan dari kelimpahan senyawa pentasiklik triterpana dapat dilihat pada **Tabel 4.3**. Dimana perbandingan rasio $Ts/Tm+Ts < 1$ mengindikasikan bahwa suatu sedimen mengendap pada lingkungan yang oksik (Amijaya dan Littke, 2006; Abogllila dkk., 2019; Fang dkk., 2019). Dari hasil analisis yang dilakukan pada minyak mentah Blok Cepu ini, didapatkan nilai rasio $Ts/Tm+Ts$ sebesar 0,36 (**Tabel 4.3**). Sehingga dapat mengindikasikan bahwa minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis terendapkan dalam lingkungan pengendapan oksik.

Tabel 4.3 Kelimpahan senyawa pentasiklik triterpana

Waktu Retensi (Menit)	Nama Senyawa	Intensitas (%)
51,13	18 α (H),21 β (H)-22, 29, 30-trisnorhopana (Ts)	14,40
51,67	trans-trans-trans-bikadinana	22,83

52,02	17 α (H),21 β (H)-22, 29, 30-trisnorhopana (Tm)	26,09
53,50	17 α (H),18 α (H),21 β (H)-28,30-bisnorhopana	16,45
54,98	17 α (H),21 β (H)-30-norhopana	55,79
55,43	18 α (H)-oleanana	6,66
56,51	17 α (H),21 β (H)-hopana	57,26
56,78	17 β (H),21 α (H)-hopana	100,00
58,59	22S-17 α (H),21 β (H)-30-homohopana	13,94
58,85	22R-17 α (H),21 β (H)-30-homohopana	26,42
59,10	17 β (H),21 α (H)-homohopana	18,13
60,45	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31 - bishomohopana	19,81
60,80	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31 - bishomohopana	13,92
Ts/Tm: 14.40/26.09 = 0.55		
Ts/(Tm+Ts): 14.40/(26.09+14.40) = 0.36		

Senyawa hidrokarbon aromatik juga dapat digunakan untuk mengetahui lingkungan pengendapan dari suatu sedimen. Ditemukan beberapa senyawa terimetil naftalena yaitu senyawa 1,2,7-TMN dan 1,2,5-TMN. Adanya kedua senyawa tersebut juga dapat mengindikasikan lingkungan pengendapan sampel dalam kondisi oksik (Armstroff dkk., 2006; Lian, 2014; Burhan dkk., 2019b). Sehingga dari beberapa biomarka yang dianalisis pada minyak mentah Blok Cepu. Diketahui bahwa minyak mentah Blok Cepu terendapkan pada lingkungan yang oksik.

4.2.3 Biomarka sebagai indikator kematangan termal

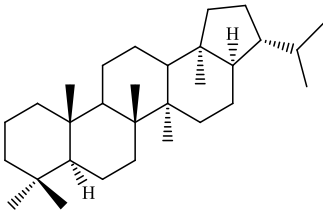
Selain digunakan sebagai indikator sumber bahan organik dan lingkungan pengendapan, biomarka hidrokarbon alifatik dan aromatik juga digunakan untuk indikator kematangan dari suatu sedimen. Seiring dengan lamanya pemendaman sisa - sisa makhluk hidup di dalam perut bumi, proses geotermal seperti tekanan dan panas bumi akan mempengaruhi perubahan senyawa prekursor makhluk hidup tersebut. Senyawa prekursor akan mengalami isomerisasi dari senyawa yang tidak stabil menjadi senyawa yang stabil (Killops dan Killops, 2005).

Beberapa hidrokarbon alifatik yang dianalisis dalam minyak mentah Blok Cepu mengindikasikan kematangan termal yang masih rendah. Kelimpahan biomarka *n*-alkana dapat mengindikasikan tingkat kematangan sampel sedimen melalui besar nilai CPI. Parameter CPI yang disingkat dari *Carbon Preference Index* merupakan perbandingan antara karbon ganjil terhadap karbon genap terutama pada *n*-alkana di atas C₂₅ (Kim dkk., 2017). Jika nilai CPI > 1 menunjukkan kematangan yang rendah pada sampel geologi (El-Nady dkk., 2014; Izart dkk., 2015; Kim dkk., 2017). Didapatkan nilai CPI sebesar 1,68 pada sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis seperti yang ditunjukkan dalam **Tabel 4.2** (terdapat pada halaman 26) mengindikasikan bahwa sampel minyak tersebut memiliki kematangan termal yang rendah. Hal ini didukung oleh nilai LHCPI yang didapat yakni sebesar 0,88 (**Tabel 4.2**). Sesuai dengan penelitian yang dilaporkan Schwarzbauer dkk., (2013) terhadap biomarka alifatik batubara pada zaman Palaeozoik Akhir bahwa nilai LHCPI < 1 mengindikasikan sampel minyak dengan kematangan termal yang rendah.

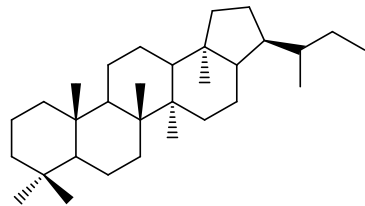
Keberadaan kelompok pentasiklik triterpana dalam sampel minyak Blok Cepu juga dapat digunakan untuk mengindikasikan tingkat kematangan dari sampel minyak mentah Blok Cepu. Pentasiklik triterpana diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 191. Ditemukannya senyawa 17 α (H),21 β (H)-hopana [**33**] dan 17 α (H),21 β (H)-30-homohopana konfigurasi (22S) [**34**] dengan

kelimpahan relatif rendah, menunjukkan sampel minyak mentah Blok Cepu memiliki kematangan termal yang rendah.

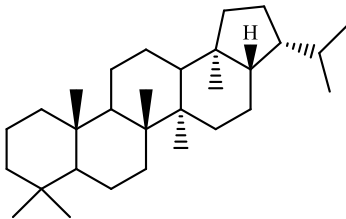
Kerangka hopana pada awalnya memiliki konfigurasi $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana [35] yang relatif kurang stabil dibandingkan isomernya yang lain. Seiring peningkatan suhu pada tahap diagenesis, kerangka akan berubah ke arah isomer yang lebih stabil $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -hopana [36] dan pada akhirnya akan mencapai isomer yang paling stabil yaitu $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana [33] (Seifert dan Moldowan, 1986). Suatu sampel yang dianalisis apabila terdapat senyawa $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana [33] dengan kelimpahan yang tinggi dapat menunjukkan bahwa sampel tersebut memiliki kematangan yang tinggi (Burhan dkk., 2002; Zetra dkk., 2016b; Nirmala dkk., 2019). Sedangkan, hal ini berbanding terbalik dengan sampel minyak mentah Blok Cepu yang telah dianalisis. Didapatkan hasil kelimpahan $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -hopana [36] lebih tinggi dibandingkan dengan $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana [33] seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.3** mengindikasikan sampel minyak mentah blok Cepu memiliki kematangan yang rendah.



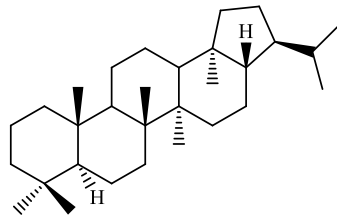
[33]



[34]



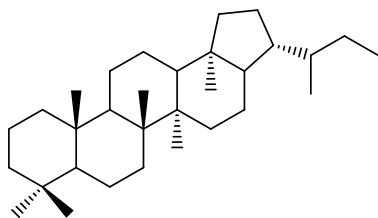
[35]



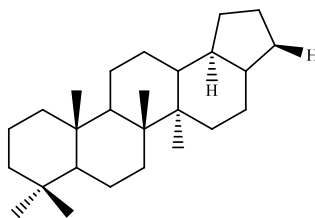
[36]

Senyawa homohopana dengan konfigurasi (22S) [34] yang lebih stabil, memiliki kelimpahannya lebih rendah dibanding dengan konfigurasi (22R) [37] yang kurang stabil (**Tabel 4.3**) Hal ini mendukung bahwa sampel minyak mentah Blok Cepu memiliki tingkat kematangan yang masih rendah (Peters dkk., 2005; Zetra dkk., 2016b; Nirmala dkk., 2019).

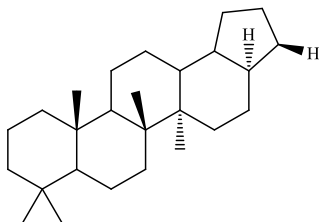
Selain ditemukannya keberadaan $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana [33] dan $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-homohopana konfigurasi (22S) [34], keberadaan senyawa $18\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Ts) [38] dan $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopana (Tm) [39] dalam sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis juga dapat dijadikan sebagai indikator kematangan melalui rasio Ts/Tm (Fabianska dan Kruszewska, 2003; Peters dkk., 2005; Zhang dkk., 2011). Nilai rasio Ts/Tm < 1 dapat mengindikasikan sampel minyak dengan kematangan rendah (Amijaya dan Littke, 2006; Aboglila dkk., 2019; Fang dkk., 2019). Oleh sebab itu, diperolehnya nilai rasio Ts/Tm sebesar 0,55 (**Tabel 4.3**) mengindikasikan sampel minyak mentah Blok Cepu memiliki kematangan termal yang rendah.



[37]



[38]

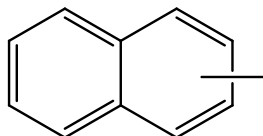


[39]

Tingkat kejenuhan suatu senyawa dapat digunakan untuk mengetahui tingkat kematangan termal dari sampel minyak mentah (Lu dkk., 2009; Jaroszewich dkk., 2019; Gordadze dkk., 2020). Senyawa sterana dengan m/z 217 ditemukan dalam sampel minyak Blok Cepu antara lain 24-metilkolestadiena [5]; $5\alpha(H)$ -7-kolestena [6] dan 24R-24-metil- $5\alpha(H)$, $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ -kolestana [7]. Senyawa 24-metilkolestadiena [5] termasuk dalam golongan sterana tak jenuh, memiliki kelimpahan yang tinggi dibanding dua senyawa sterana lainnya. Senyawa sterana yang memiliki ikatan tak jenuh, seperti 24-metilkolestadiena [5] dan $5\alpha(H)$ -7-kolestena [6], cenderung ditemukan pada sampel minyak mentah yang belum matang (Amo dkk., 2007; Lu dkk., 2009; Jaroszewich dkk., 2019; Gordadze dkk., 2020). Oleh sebab itu, teridentifikasinya kedua biomarka ini dalam sampel minyak yang dianalisis, membuktikan bahwa minyak mentah Blok Cepu ini memiliki kematangan rendah.

Selain itu, senyawa hidrokarbon aromatik seperti derivat naftalena, fenantrena, dan bifenil dapat mendukung indikator kematangan termal pada sampel minyak mentah Blok Cepu. Senyawa metil naftalena (MN) [40] yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 142 adalah 2-MN dan 1-MN. Senyawa 1-MN kurang stabil dibandingkan dengan 2-MN, karena senyawa 1-MN cenderung tersubstitusi pada posisi α (Krudge, 2000; Armstroff dkk., 2006; Asif dkk., 2010; Fabiańska dan Smólka-Danielowska, 2012; Burhan dkk., 2019b). Kelimpahan lebih tinggi isomer 1-MN yang kurang stabil strukturnya dibandingkan senyawa 2-MN yang lebih stabil mengindikasikan

kematangan rendah sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis.



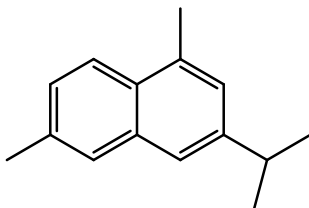
[40]

Senyawa dimetil naftalena (DMN) teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 156. Biomarka dimetil naftalena dapat digunakan sebagai indikator kematangan termal sampel minyak (Killops dan Killops, 2005; Romeo-Sarmiento dkk., 2011; Zetra, dkk., 2016a; Aboglila dkk., 2019). Diketahui bahwa senyawa 1,6-DMN memiliki kelimpahan paling tinggi dibandingkan dengan senyawa dimetil naftalena (DMN) lainnya. Jika ditinjau dari strukturnya, senyawa 1,6-DMN memiliki gugus metil yang tersubstitusi pada posisi α dengan kestabilan rendah. Kestabilan tersebut ditentukan oleh efek sterik yang dihasilkan antara gugus metil dengan atom H atau gugus metil lainnya pada atom C yang berdekatan dalam sistem cincin. Jika jarak antar gugusnya semakin besar, maka efek sterik yang terjadi akan semakin kecil, sehingga semakin tinggi kestabilannya (Killops dan Killops, 2005). Sehingga dapat mengindikasikan kematangan termal yang rendah pada sampel minyak Blok Cepu (Killops dan Killops, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Zetra dkk., 2016a; Burhan dkk., 2019b).

Ditemukannya senyawa 1,6,7-TMN yang tinggi, dapat mengindikasikan sampel minyak mentah Blok Cepu memiliki kematangan termal yang rendah. Hal ini dikarenakan, senyawa 1,6,7-TMN tersubstitusi $\alpha\beta\beta$ cenderung memiliki kestabilan yang lebih rendah dibandingkan isomer 2,3,6-TMN tersubstitusi $\beta\beta\beta$ yang lebih stabil (Killops dan Killops, 2005; Aboglila dkk., 2019).

Keberadaan biomarka tetrametil naftalena (TeMN) teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 184. Kelimpahan senyawa 1,2,3,5-TeMN yang lebih tinggi dibandingkan isomer lainnya juga mengindikasikan kematangan rendah minyak mentah. Hal ini dikarenakan senyawa 1,2,3,5-TeMN tersubstitusi metil pada posisi α cenderung membentuk senyawa yang kurang stabil (Killops dan Killops, 2005; Sonibare dkk., 2008; Romero-Sarmiento dkk., 2011; Zetra dkk., 2016a; Nádudvari dkk., 2020).

Derivat naftalena lain yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 183 dalam sampel minyak mentah Blok Cepu ini adalah kadalena [15] dan isokadalena [41]. Senyawa isokadalena [41] terbentuk dari hasil isomerisasi kadalena [15] pada suhu tinggi, sehingga isokadalena [41] cenderung lebih stabil dibandingkan kadalena [15] (Widodo dkk., 2009; Asif dan Fazeelat, 2012). Oleh sebab itu tingginya kelimpahan kadalena [15] dibandingkan isokadalena [41] mengindikasikan kematangan rendah sampel minyak mentah Blok Cepu.



[41]

Biomarka aromatik lain yang digunakan sebagai indikator kematangan adalah derivat fenantrena. Senyawa metil fenantrena dalam sampel minyak mentah Blok Cepu teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 192. Senyawa metil fenantrena (MP) [20] dapat digunakan sebagai indikator tingkat kematangan termal dari suatu sampel minyak bumi melalui rumusan indeks

metil fenantrena (MPI), yaitu dengan menentukan nilai rasio isomer metil fenantrena yang tersubstitusi β terhadap isomer tersubstitusi α (Krudge, 2000; Peter dkk., 2005; Lu dkk., 2018). Nilai MPI $>1,30$ mengindikasikan sampel minyak mentah dengan kematangan termal yang tinggi (Othman dkk., 2001; Stojanović dkk., 2007; Lu dkk., 2018).

Perhitungan nilai MPI minyak mentah Blok Cepu menunjukkan hasil 0,99 (**Tabel 4.4**) yang artinya lebih kecil dari 1.30, sehingga mengindikasikan minyak dengan kematangan rendah. Senyawa (1,3,7+2,6,9+2,7,9)-TMP yang ditemukan dalam sampel minyak Blok Cepu, menunjukkan kelimpahan tertinggi. Jika dilihat dari strukturnya, isomer (1,3,7+2,6,9+2,7,9)-TMP memiliki konformasi $\alpha\beta$. Keberadaan isomer dengan konformasi $\alpha\beta$ menunjukkan kestabilan struktur yang rendah, sehingga tingginya kelimpahan senyawa ini dalam sampel minyak mentah Blok Cepu mengindikasikan kematangan rendah.

Tabel 4.4 Hasil intrepetasi senyawa metil fenantrena pada sampel

Waktu Retensi (Menit)	Nama Senyawa	Intensitas (%)
25,48	3-Metil Fenantrena	62,95
25,66	2-Metil Fenantrena	53,63
26,23	9-Metil Fenantrena	90,18
26,38	1-Metil Fenantrena	100,00
MPI: $(2\text{-MP}+3\text{-MP})/(1\text{-MP}+9\text{-MP}) = 0,99$		

Keberadaan senyawa metil bifenil (MBP) dalam hasil analisis sampel minyak Blok Cepu mendukung indikator

kematangan termal pada sampel tersebut. Senyawa metil bifenil (MBP) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 168 (Krudge, 2000; Asif dkk., 2010; Ogbesejana dkk., 2018). Distribusi senyawa metil bifenil (MBP) yang ditemukan dalam sampel minyak Blok Cepu antara lain, 2-MBP, 3-MBP dan 4-MBP. Kelimpahan isomer 3-MBP relatif sangat rendah dibandingkan dengan dua isomer lainnya. Senyawa ini memiliki kestabilan struktur isomer yang lebih tinggi karena adanya gugus metil yang tersubstitusi pada posisi β (Krudge, 2000; Ogbesejana dkk., 2019; Xu dkk., 2019). Oleh sebab itu, rendahnya kelimpahan senyawa ini, mendukung indikator kematangan rendah sampel minyak mentah Blok Cepu yang dianalisis.

Keberadaan biomarka alifatik dan aromatik yang teridentifikasi pada sampel minyak Blok Cepu, menunjukkan bahwa sampel yang dianalisis memiliki tingkat kematangan termal rendah.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Hasil analisis biomarka hidrokarbon alifatik dan aromatik sampel minyak mentah Blok Cepu dari sumur W-150 kedalaman 350 meter adalah sebagai berikut:

1. Keberadaan biomarka hidrokarbon alifatik *n*-alkana dengan pola distribusi bimodal dan nilai $(\sum 2/\sum 1) = 1,19$ serta nilai *wax index* = 0,75 menunjukkan bahwa sumber bahan organik minyak mentah yang dianalisis menunjukkan senyawa organik minyak tidak hanya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial. Ditemukannya beberapa biomarka lain seperti 8 β (H)-drimana, 8 β (H)-homodrimana serta senyawa aromatik heterosiklik yaitu dibenzotiofena juga menunjukkan adanya input alga dan bakteri yang terendapkan dalam lingkungan marin dan lakustrin pada sampel minyak mentah Blok Cepu yang telah dianalisis.
2. Nilai rasio Pr/Ph sebesar 4,89 dari senyawa isoprenoid dan nilai rasio Ts/Tm+Ts sebesar 0,36 dari senyawa pentasiklik triterpana, serta keberadaan senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalin dan 4,4,8,8,9-pentametil decalin dalam sampel minyak mentah Blok Cepu yang telah dianalisis, menunjukkan sampel minyak Blok Cepu terendapkan dalam lingkungan yang oksik.
3. Nilai CPI sebesar 1,68 dan LHCPI sebesar 0,88 serta intensitas kelimpahan tinggi beberapa derivat naftalena, fenantrena dan bifenil dengan kestabilan rendah dalam sampel minyak mentah Blok Cepu, mengindikasikan minyak dengan kematangan termal yang rendah

5.2 Saran

Penelitian terhadap beberapa biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik dalam sampel minyak Blok Cepu sudah berhasil diselesaikan. Namun perlu juga dilakukan analisis biomarka lebih lanjut terhadap fraksi alkohol, keton dan asam sehingga implikasi geokimia organik minyak mentah sumur tua Blok Cepu, Formasi Wonocolo ini dapat diungkapkan.

“Halaman sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abogllila, S., Abdulgader, A., Albaghdady, A., Hlal, O., dan Farifr, E., 2019. "Biomarker Ratios and Stablecarbon Isotopes to Describe Crude Oils Characteristics in the Murzuq Basin (Libya)". **Advances in Research**, 18(3), 1-12.
- Albouwarej, H., Beck, J., Svrcek, W.Y., dan Yarranton, H.W. 2002. "Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques". **Energy and Fuel**, 16, 462-469.
- Alexander, R., Kagi, R., Singh, R., dan Sosrowidjojo, I., 1994. "The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia". **Organic Geochemistry**, 21(2), 112-120. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90148-1
- Aloisi, G., Baudrand, M., Lécuyer, C., Rouchy, J.M., Pancost, R.D., Aref, M.A.M., dan Grossi, 2013. "Biomarker and isotope evidence for microbially-mediated carbonate formation from gypsum and petroleum hydrocarbons". **Chemical Geology**, 347, 199–207.
- Amijaya, H., dan Littke, R., 2006. "Properties of thermally metamorphosed coal from Tanjung Enim Area, South Sumatra Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals". **International Journal of Coal Geology**, 66, 271-295.
- Amo, M., Suzuki, N., Shinoda, T., Ratnayake, N.P., dan Takahashi, K., 2007. "Diagenesis and distribution of sterenes in Late Miocene to Pliocene marine siliceous rocks from Horonobe (Hokkaido, Japan)". **Organic Geochemistry**, 38(7), 1132–1145.
- Ariati, V.R. Fahrudin, Hidayatillah, A.S., dan Widiartha, R., 2019. "Pemetaan Bawah Permukaan dan Analisis

Tektonostratigrafi, Blok Ariati, Cekungan Jawa Timur”.
Jurnal Geosains dan Teknologi, 2(1), 1-12.

Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., dan Horsfield, B., 2006. “Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age”.
Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 240(1-2), 253-274.

Asif, M., dan Fazeelat, T., 2012. “Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based on heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons”.
Applied Geochemistry, 27(8), 1655-1665.

Asif, M., Alexander, R., Fazeelat, T., dan Grice, K., 2010. “Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reactions”.
Organic Geochemistry, 41(5), 522-530.

Bastow, T., Singh, R., Van Aarssen, B., Alexander, R., dan Kagi, R., 2001. “2-Methylretene in sedimentary material: a new higher planter biomarker”.
Organic Geochemistry, 32, 1211–1217.

Bechtel, A., Sachsenhofer, R., Zdravkov, A., Kostova, I., dan Gratzner, R., 2005. “Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and Miocene Maritza-East lignite (Bulgary)”.
Organic Gechemistry, 36, 1498-1522.

Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., dan Oudins, J., 1995. “Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts”.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(10), 2043-2056.

- Burhan, R.Y.P., Zetra, Y., Pusparatu, dan Nugraheni, Z.V. 2019 (a). "Upaya re-Produksi Sumur Tua Cekungan Wonocolo Melalui Karakterisasi Geokimia Organik". **Akta Kimia Indonesia**, 4, 1-14.
- Burhan, R., Trendel, J., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A., 2002. "Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 66(23), 4085-4101.
- Burhan, R.Y.P., Chairacita, A.M., Zetra, Y., dan Mutiara, E., 2019 (b). "Biomarking Study of Aromatic Hydrocarbon Fraction Crude Oil Tarakan, North Kalimantan". **Jurnal Teknik ITS**, 8(2), 2301-9271.
- Chang, R., 2004. **Kimia Dasar Jilid 1 Edisi 3**. Erlangga, Jakarta. p.428
- Cumbers, K., Alexander, R., dan Kagi, R., 1987. "Methylbiphenyl, ethylbiphenyl and dimethylbiphenyl isomer distributions in some sediments and crude oils". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 51(12), 3105-3111.
- Darilmaz, E., 2017. "Aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Northern Cyprus (eastern mediterranean)". **Environmental Earth Sciences**, 76, 200.
- Dydik, B., Simoneit, B., Brassell, S., dan Eglinton, G., 1978. "Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation". **Nature**, 272, 216-222.
- Edi, E., 2017. "Karakterisasi Asal-Usul dan Tingkat Kematangan Biomarka Minyak Mentah Tarakan-Kalimantan Utara". **Saintekbu**, 9(2), 16-26.
- Effendi, M., dan Sudarmoyo, P.S., 2017. "Optimalisasi Pengusahaan Sumur Minyak Tua Dalam Rangka

Peningkatan Produksi Minyak Nasional Dan Kesejahteraan Masyarakat”. **Jurnal Mineral, Energi, dan Lingkungan**, 1(2), 16-25.

El-Nady, M.M., Harb, F.M., dan Mohamed, N.S., 2014. "Biomarker characteristics of crude oils from ashrafi and GH oilfields in the Gulf of Suez, Egypt: an Implication to Source Input an Paleoenvironmental Assesments" **Egyptian Journal of Petroleum**. 23(4).

Fabianska, M., dan Kruszewska, K., 2003. "Relationship between petrographic and geochemical characterisation of selected South African coals". **International Journal of Coal Geology**, 54(1-2), 95-114.

Fabiańska, M.J., dan Kurkiewicz, S., 2013. "Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons And Polar Compounds In The Neogene Lignites And Gangue Sediments Of The Konin And Turoszow Brown Coal Basins (Poland)". **International Journal Of Coal Geology**, 107, 24-44.

Fabiańska, M.J., dan Smólka-Danielowska, D., 2012. "Biomarker compound in ash from coal combustion in domestic furnaces (Upper Silesia Coal Basin, Poland)". **Fuel**, 102, 333-334.

Fang, R., Wang, T., Li, M., Xiao, Z., Zhang, B., Huang, S., Shi, S., Wang, D., dan Deng, W., 2016. "Dibenzothiophenes and benzo[b]naphthothiophenes: Molecular markers for tracing oil filling pathways in the carbonate reservoir of the Tarim Basin, NW China". **Organic Geochemistry**, 91, 68-80.

Firdaus, S., dan Setianto, A., 2018. "Interpretasin Struktur Geologi Berdasarkan Citra Landsat 8, SRTM dan Anomali Medan Gravitasi Satelit di Cekungan Jawa Timur Utara".

Prosiding Seminar Nasional Geotik 2019. ISSN: 2580-8796

- Fowlis, I.A., 1995. “**Gas Chromatography : Analytical Chemistry by Open Learning**”. J. Wiley & Sons, New York. p.258
- Gadelha, L.G., Morgana, F., Damasceno, F.C., Ewerton, S., Sant, A., Vinhas, M.A., Barreto, T.S.A., dan Alexandria, M.R., 2019. “Distribution patterns of aliphatic hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system”. **Marine Pollution Bulletin**, 149, 110-607.
- Gan, H., Wanga, H., Chena, J., Zhuanga, X., Cao, H., dan Jiang, S., 2018. “Geochemical characteristics of Jurassic coal and its paleoenvironmental implication in the eastern Junggar Basin, China”. **Journal of Geochemical Exploration**, 188, 73–86.
- Garriguess, P., Budzinski, H., Manitz, M., dan Wise, S., 1995. “Pyrolytic and Petrogenic Inputs in Recent Sediments: A Definitive Signature Through Phenanthrene and Chrysene Compound Distribution”. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 7(4), 275-284.
- Gordadze, G.N., Giruts, M.V., Poshibaeva, A.R., Alferova, A.A., dan Yusupova, A.A., 2020. “Change in Maturity of Coals of the Same Genotype Occurring at Different Depths, as Determined by Saturated Hydrocarbon Biomarkers”. **Petroleum Chemistry**, 60(3), 264–269.
- Hakimi, M.H., Al-Matary, dan Ahmeda, A.F., 2017. “Bulk geochemical characteristics and carbon isotope composition of oils from the Sayhut sub-basin in the Gulf of Aden with emphasis on organic matter input, age and maturity”. **Egyptian Journal of Petroleum**, 27(3), 361-370.
- Harvey, D., 2000. “**Modern Analutical Chemistry**”. McGraw Hill, United States of America. p.781

- He, T., Lua, S., Lia, W., Wang, W., Sun, D., Pan, W., dan Zhang, B., 2020. "Geochemical characteristics and effectiveness of thick, black shales in southwestern depression, Tarim Basin". **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 185, 106-607.
- Hostettler, F., Pereira, W., Kvenvolden, K., Van Geen, A., Louma, S., Fuller, C., dan Anima, R., 1999. "A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores". **Marine Chemistry**, 64(1-2), 115-127.
- Huang, C., Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., dan Li, Y., 2004. "Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids". **Energy and Fuels**, 18(6), 1862–1864.
- Huang, H., dan Pearson, M., 1999. "Source rock palaeoenvironments and controls on the distribution of dibenzothiophenes in lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, eastern China". **Organic Geochemistry**, 30(14), 55–70.
- Huang, S.Y., Li, M.J., Zhang, K., Wang, T.G., Xiao, Z.Y., Fang, R.H., Zhang, B.S., Wang, D.W., Zhao, Q., dan Yang, F.L., 2016. "Distribution and geochemical significance of phenylphenanthrenes and their isomers in selected oils and rock extracts from the Tarim Basin, NW China". **Petroleum Science**, 13, 183–191.
- Huang, X., Xie, S., Zhang, C., Jiao, D., Huang, J., Yu, J., dan Gu, Y., 2008. "Distribution of aliphatic des-A-triterpenoids in the Dajiuhu peat deposit, southern China". **Organic Geochemistry**, 39, 1765-1771.
- Izart, A., Suarez-Ruiz, I., dan Bailey, J., 2015. "Paleoclimate reconstruction from petrography and biomarker geochemistry from Permian humic coals in Sydney Coal

- Basin (Australia)". **International Journal of Coal Geology**, 138, 145-157.
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., dan Turcq, B., 2007. "Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Cac, o´ reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil". **Organic Geochemistry**, 38, 180–197.
- Jaroszewicza, E., Bojanowskia, M., Marynowski, L., dan Łozińskic, M., 2019. "Paleoenvironmental conditions, source and maturation of Neogene organic matter from the siliciclastic deposits of the Orava-Nowy Targ Basin". **International Journal of Coal Geology**, 196, 288–301.
- Jeffery, G.H., Basset, J., Mendham, J., dan Denney, R.C., 1989. "**Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis Fifth Edition**". Longman scientific & Technical, United Stated. p. 855
- Ji, L., He, C., Zhang, M., Wu, Y. dan Li, X., 2016. "Bicyclic alkanes in source rocks of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin dan their inconsistency in oil-source correlation." **Marine dan Petroleum Geology** 72, 359 - 373.
- Jiang, L., dan George, S. C., 2018. "Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons". **International Journal of Coal Geology**, 196, 29–42.
- Killops, S D., dan Killops, V, J., 2005. "**Introduction to Organic Geochemistry 2nd edition**". Blackwell Publishers Ltd, Oxford. 364pp.

- Killops, S. D. dan Killops, V. J., 1994. “**An Introduction to Organic Geochemistry**”, John Wiley & Sons, Inc., New York. p.265
- Kim, J.H., Lee, D.H., Yoon, S.H., Jeong, K.S., Choi, B., dan Shin, K.H., 2017. “Contribution of petroleum-derived organic carbon to sedimentary organic carbon pool in the eastern Yellow Sea (the northwestern Pacific)”. **Chemosphere**, 168, 1389-1399.
- Krudge, M., 2000. “Determination of thermal maturity and organic matter type by principal components analysis of the distributions of polycyclic aromatic compounds”. **International Journal of Coal Geology**, 43(1-4), 27-51.
- Li, M., Wang, T., Simoneit, B., Shi, S., Zhang, L., dan Yang, F., 2012. “Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts”. **Journal of Chromatography A**, 1233, 126–136.
- Li, M., Wang, T., Zhong, N., Zhang, W., Sadik, A., dan Li, H., 2013. “Ternary diagram of fluorenes, dibenzothiophenes and dibenzofurans: Indicating depositional environment of crude oil source rocks”. **Energy Exploration and Exploitation**, 31(4), 569–588.
- Loureiro, M.R.B., dan Cardoso, J.N., 1990. “Aromatic Hydrocarbons in The Paraibab Valley Oil Shale”. **Organic Geochemistry**, 15, 351-359.
- Lu, Z., Chen, S., He, Q., Li, Y., Zhang, J., dan Wu, Q., 2018. “Relationship between methylphenanthrene distribution and organic matter maturity: a case study of Yangchang Formation Chang 7 source rocks, Erdos Basin, China”. **Petroleum Science and Technology**. (online) 1532-2459.

- Matthews, S.J., dan Bransden, P.J.E., 1992. "Late Cretaceous and Cenozoic tectono-stratigraphic development of the East Java Sea Basin, Indonesia". **Marine and Petroleum Geology**. 12(5), 499-500.
- McNair, H., dan Bonelli, E.J., 1988. "**Basic Gas Chromatography. Penerjemah: K. Padmawinata. Dasar Kromatografi Gas. Edisi V**". Penerbit ITB, Bandung. p.7-14.
- Moldowan, J., Sundararaman, P., dan Schoell, M., 1986. "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany". **Organic Geochemistry**, 10(4-6), 915-926.
- Moustafa, N., dan Anderson, J., 2013. "Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Egyptian Petroleum Condensate Oils". **Polycyclic Aromatic Compounds**, 33(4), 396-417.
- Myers, S. R., dan Flesher, J. W., 1991. "Metabolism of Chrysene, 5-Methylchrysene, 6-Methylchrysene and 5,6-Dimethylchrysene in Rat Liver Cytosol, In Vitro, and In Rat Subcutaneous Tissue In Vitro". **Chemico-Biological Interactions**, 77, 203-221.
- Nádudvari, A., Fabiańska, M.J., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., dan Kowalski, A., 2020. "Correction to: Investigation of organic material self-heating in oxygen-depleted condition within a coal-waste dump in Upper Silesia Coal Basin, Poland". **Environmental Science and Pollution Research**, 27, 8308–8309.
- Nirmala D., Burhan, R.Y.P., Suprpto, dan Zetra, Y., 2019. "Aliphatic hydrocarbon biomarkers of Sekar Kurung

- Gresik crude oil". **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, 15(3), 426-431.
- Nugroho, A., Citara, A., Asmara, F.D., Wafira, R., Yuniati, R., dan Nuryadin, S., 2019. "**Buletin SKK MIGAS: Langkah-langkah strategis meningkatkan produksi minyak bumi**". Departemen Komunikasi SKK Migas Jakarta. p.24
- Ogbesejana, A., Ningning, Z., dan Bello, O., 2018. "Occurrence and distribution of dibenzofurans and benzo[b]naphthofurans in the crude oils from the Northern and offshore Niger Delta basin, Nigeria". **Petroleum Science and Technology**. 37(18), 1969-1977
- Ogungbesan, G.O., dan Adedosu, T.A., 2020. "Geochemical record for the depositional condition and petroleum potential of the Late Cretaceous Mamu Formation in the western flank of Anambra Basin, Nigeria". **Green Energy and Environment**. 5(1), 83-95.
- Othman, R., Arouri, K., Ward, C., dan McKirdy, D., 2001. "Oil generation by igneous intrusions in the northern Gunnedah Basin, Australia". **Organic Geochemistry**, 32(10), 1219-1232.
- Peters, K.E., dan Moldowan, S.M., 1993. "**The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment**". Prentice Hall, Inc., New Jersey, 363pp.
- Peters, K., Walters, C., dan Moldowan, J. 2005. "**The Biomarker Guide: Second Edition (Vol. 1)**". UK: Cambridge University Press, 702pp.
- Philp, R. 1985. "**Fossil fuel biomarker: applications and spectra**". *Methods in Geochemistry and Geophysics* 23, 294pp.

- Pollard, S.M., Parsons, M.J., Kamei, M., Kettleborough, R.N., Thomas, K.A., Pham, V.N., Bae, M.K., Scott, A., Weinstein, B.M., Stemple, D.L., 2006. "Essential and overlapping roles for laminin alpha chains in notochord and blood vessel formation". **Developmental Biology**, 289(1), 64-76.
- Prasetyadi, C., 2007. "Evolusi Tektonik Paleogen Jawa Bagian Timur". **Disertasi, Program Doktor Teknik Geologi**, Institut Teknologi Bandung.
- Prihutama, F.A., Danistya, A., dan Widada, S., 2018. "Karakteristik Geologi dan Skenario Reservoir Hidrokarbon Sebagai Rencana Pengembangan Zona Prospek Lapangan "Tesseract" Cekungan Jawa Timur Pada Zona Rembang, Jawa Timur". **Proceeding, Seminar Nasional Kebumihan ke-11**.
- Prycek, J., Ciganek, M., dan Simek, Z., 2004. "Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives". **Journal of Chromatography A**, 1030(1-2), 103-107.
- Puttman, W., dan Kalkreuth, W., 1989. "Comparison of hydrocarbon composition in a sequence of humic coals, cannel coals, and oil shales from the Pictou coalfield, Nova Scotia". **Atlantic Geology**, 25, 93-103.
- Radke, M., Vriend, S., dan Ramanampisona, L., 2000. "Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 64(2), 275-286.
- Radke, M., Willsch, H., dan Welte, D., 1980. "Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography". **Analytical Chemistry**, 52(3), 406-411.

- Robinson, James W., Frame, Eileen M. S., Frame II, dan George M., 2005. "**Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Edition**". Marcel Dekker, New York. p.1215
- Romero-Sarmiento, M., Riboulleau, A., Vecoli, M., dan Versteegh, G., 2011. "Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach". **Organic Geochemistry**, 42(6), 605-617.
- Rontani, J.F., Galeron, M.A., Amiraux, R., Artigue, L., dan Belt, S.T., 2017. "Identification of di- and triterpenoid lipid tracers confirms the significant role of autoxidation in the degradation of terrestrial vascular plant material in the Canadian Arctic". **Organic Geochemistry**, 108, 43-50.
- Rudra, A., Dutta, S., dan Raju, S.V., 2017. "Molecular Characterisation of Cenozoic Oils of Assam Basin, India". **Proceedings, 79th EAGE Conference and Exhibition 2017**
- Sa'adah, A.F., Fauzi, A., dan Juanda, B., 2017. "Prediction of Fuel Supply and Consumption in Indonesia with System Dynamics Model". **Jurnal Ekonomi dan Pembangunan Indonesia**, 17, 118-137.
- Sari, G., Trihadiningrum, Y., dan Ni'matuzahroh, 2018. "Petroleum Hydrocarbon Pollution in Soil and Surface Water by Public Oil Fields in Wonocolo Sub-district, Indonesia". **Journal of Ecological Engineering**, 19(2), 184-193.
- Schwarzbauer, J., Littke, R., dan Strauss, H., 2013. "Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals". **International Journal of Coal Geology**, 107, 127-140.
- Seifert, W.K., dan Moldowan, J.M., 1986. "**Use of Biological Markers in Petroleum Exploration**". Methods in

Geochemistry and Geophysics (24), Elsevier, Amsterdam, p.261-290.

- Shanshan, W., Guijian, L., Zijiao, Y., dan Chunnian, D., 2017. "Distribution, Origin, and Characteristics of n-Alkanes in Surface Soils from the Yellow River Delta Natural Reserve, China". **Soil Science Society of America Journal**, 81(4), 915-922.
- Shanshan, W., Guijian, L., Zijiao, Y., dan Chunnian, D., 2019. "*n*-Alkanes in sediments from the Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources and historical sedimentary record". **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 150, 199–206.
- Sharaf, E., Simo, T., Carroll, A., dan Shields, M., 2005. Stratigraphic evolution of Oligocene–Miocene carbonates and siliciclastics, East Java basin, Indonesia. **The American Association of Petroleum Geologists**, 89(6), 799–819.
- Simoneit, B., 2004. "Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life". **Advance in Space Research**, 33, 1255-1261.
- Sivan, P., Datta, G., dan Singh, R. 2008. "Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay Basin, India". **Organic Geochemistry**, 39(11), 1620-1630.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. dan Crouch, S.R., 2004. "**Fundamental of Analytical Chemistry, 8th ed**". Thomson Brooks/Cole, Canada. p.1048
- Skoog, D.A., dan West, D.M., 1980. "**Principles of Instrumental Analysis, Second Edition**". Saunders College. Philadelphia. p.769

- Smyt, H., Robert H., Joseph, H., dan Pete, K., 2005. East Java cenozoic Basins, Volcanoes and Ancient Basement". **Proceedings, Indonesian Petroleum Association ke – 30.**
- Sonibare, O., Alimi, H., Jarvie, D., dan Ehinola, O., 2008. "Origin and occurrence of crude oil in the Niger delta, Nigeria". **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 61(2-4), 99-107.
- Sparkman, O., Penton, Z., dan Kitson, F. 2011. "**Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide**". Academic Press, United State. p.632
- Sribudiyani, Muchsin, N., Ryacudu, R., Kunto, T., Astono, P., Prasetya, I., dan Yulianto, I., 2003. "The Collision of The East Java Micrplate rences in The East Java Basin". **Proceedings, Indonesian Petroleum Association.**
- Stout, S.A., 1992. "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in A Tertiary Angiospermous Lignite". **Organic Geochemistry**, 18, 51-56.
- Stojanovic, K., Jovancicevic, B., Vitorovi, Pevneva, G., Golovko, J., dan Golovko, A., 2007. "New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia)". **Geochemistry International**, 45(8), 781–797.
- Strachan, M., Alexander, R., dan Kagi, R., 1988. "Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 52(5), 1255-1264.
- Surhayati, Pambudi, S.H., Wibowo, J.L., dan Pratiwi, N.I., 2019. "**Indonesia Energy Outlook 2019**", Jakarta, Kemeterian ESDM. p.75.

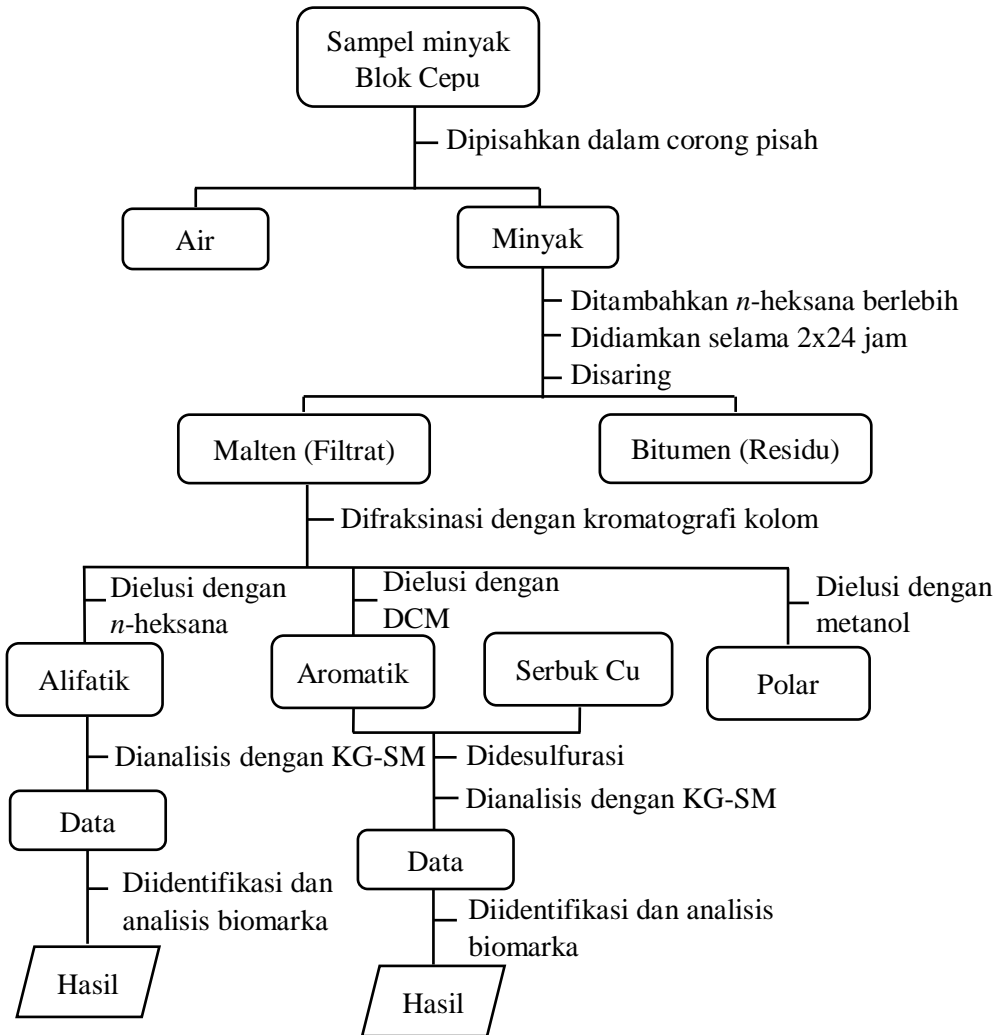
- Surjono, S., dan Gunawan, M., 2018. "Onshore-Offshore Facies Change of Ngrayong Sandstone in Madura Area, Indonesia". **ASEAN Engineering Journal**, 8(2), 1-15.
- Teichmuller, M., dan Teichmuller, R., 1979. "Chapter 5 Diagenesis of Coal (Coalification)". **Developments in Sedimentology**, 25: 207-246.
- Tissot, B.P., dan Welte, D.H., 1984. "**Petroleum Formation And Occurrence**". Germany: Springer-Verlag, p.679.
- Tocco, R., dan Margarita, A., 1999. "Geochemical Study of Misoa Formation Crude Oils, Centro Lago Field, Lake Maracaibo, Western Venezuelan Basin". **Marine and Petroleum Geology**, 16, 135-150.
- Trolio, R., Grice, K., Fisher, S., Alexander, R., dan Kagi, R., 1999. "Alkylbiphenyls and alkyl-diphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation". **Organic Geochemistry**, 30(10), 1241-1253.
- Tuo, J., dan Philp, R., 2005. "Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China". **Applied Geochemistry**, 20, 367-381.
- Vaezzadeh, V., Zakaria, M.P., Hwai, A.T.S.H, Ibrahim, Z.Z., Mustafa, S., Keshavarzifard, M., Magam, S.M., dan Alkhadher, S.A.A., 2015. "Source Type Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments from the Muar River and Pulau Merambong, Peninsular Malaysia", **Environmental Forensics**, 16(2), 135-142.
- Van Aarssen, B.G.K., Hessels, J.K.C., Abbink, O.A., dan de Leeuw, J.W., 1992. "The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadienene in crude oils from southeast Asia". **Geochemica et Cosmochimica Acta**, 56, 1231-1246.

- Volkman, J.K., 2005. "Sterols and Other Triterpenoids: Source Specificity and Evolution of Biosynthetic Pathways". **Organic Geochemistry**, 36, 139-159.
- Wakeham, S.G., dan Canuel, E.A., 2016. "Biogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sediments of the San Joaquin River in California (USA), and Current Paradigms on Their Formation". **Environmental Science and Pollution Research**, 23, 10426-10442.
- Wan, L., Liu, J., Mao, F., L., M., dan Liu, B., 2014. "The petroleum geochemistry of the Termit Basin, Eastern Niger". **Marine and Petroleum Geology**, 51, 167-183.
- Wang, T., dan Simoneit, B., 1991. "Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China: 3. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons". **Fuel**, 70(7), 819-829.
- Waples, D., 2013. "**Geochemistry in Petroleum Exploration**". D. Reidel Publishing Company, Dordrecht. p.232
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., dan Wilhelm, P., 2009. "Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter". **Organic Geochemistry**, 40, 206-218.
- Xu, H., George, S., dan Hou, D., 2019. "Algal-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in Paleogene lacustrine sediments from the Dongying Depression, Bohai Bay Basin, China". **Marine and Petroleum Geology**, 102, 402-425.
- Yan, G., Xu, Y.H., Liu, Y., Tang, P.H., dan Liu, W.B., 2019. "Evolution and organic geochemical significance of bicyclic sesquiterpanes in pyrolysis simulation experiments on immature organic-rich mudstone". **Petroleum Science**, 16,502–512.

- Yang, L., Li, M., Wang, T., Liu, X., Jiang, W., Fang, R., dan Lai, H., 2017. "Phenyldibenzofurans and Methylidibenzofurans in Source Rocks and Crude Oils, and Their Implications for Maturity and Depositional Environment". **Energy Fuels**, 31(3), 2513–2523.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R., dan Fowler, B.R., 2011. "Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments". **Organic Geochemistry**, 42, 1109-1146.
- Zetra, Y., Kholik, J., Burhan, R., Wahyudi, A., Nugraheni, Z., dan Putri, E., 2018. "Organic geochemistry characteristic of aliphatic hydrocarbon fraction of Sawahlunto coal, Ombilin Basin, West Sumatra". **The 3rd International Seminar on Chemistry. American Institute of Physics**.
- Zetra, Y., Sostrowidjojo, I., dan Burhan, R., 2016 (a). "Aromatic Biomarker from Brown Coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene Age". **Jurnal Teknologi**, 78(6), 229-238.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I., dan Burhan, R. 2016 (b). "Paleoenvironment Of Brown Coal from Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia". **Jurnal Teknologi**, 78(7), 121-129.
- Zhang, M., 2018. "Research Status and Progress of Genetic Mechanism of Abnormal Regular Sterane Distribution in Geological Bodies". **Open Journal of Yangtze Gas and Oil**, 3, 68-78.
- Zhang, S., Zhang, B., Zhu, G., Wang, H., dan Li, Z., 2011. "Geochemical evidence for coal-derived hydrocarbons and their charge history in the Dabei Gas Field, Kuqa Thrust Belt, Tarim Basin, NW China". **Marine and Petroleum Geology**, 28(7), 1364-1375.

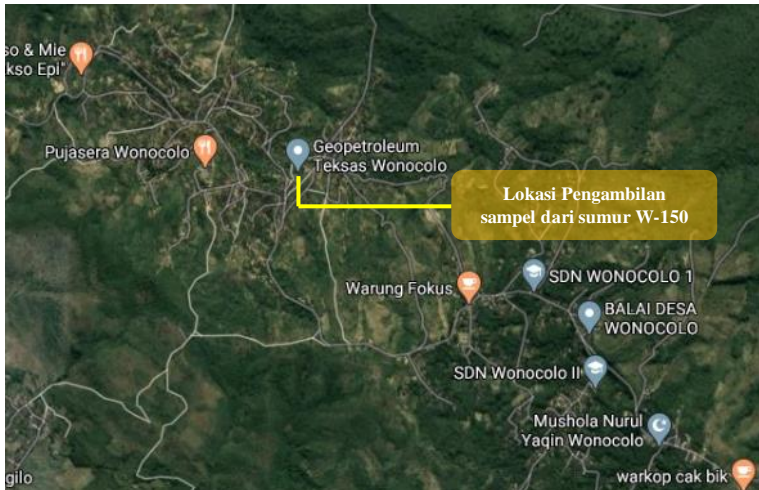
“Halaman sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN 1
SKEMA KERJA



“Halaman sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN 2
PETA LOKASI PENGAMBILAN SAMPEL MINYAK
MENTAH SUMUR TUA BLOK CEPU

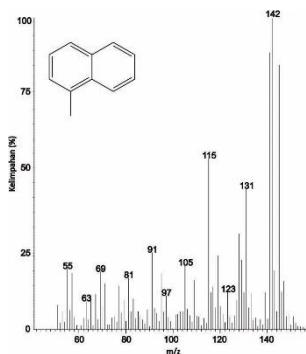


(Sumber: Google Maps)

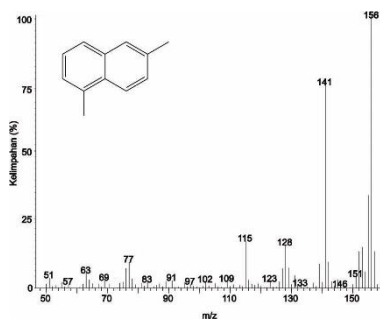
“Halaman sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN 3

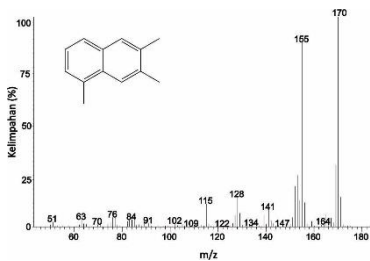
GAMBAR SPEKTRUM MASSA BIOMARKA ALIFATIK DAN AROMATIK SAMPEL MINYAK MENTAH SUMUR TUA BLOK CEPU



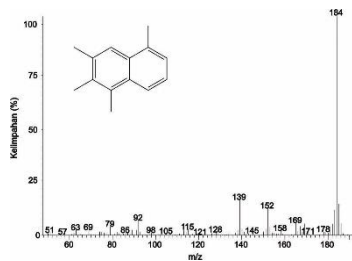
Spektrum massa 1-metil naftalena



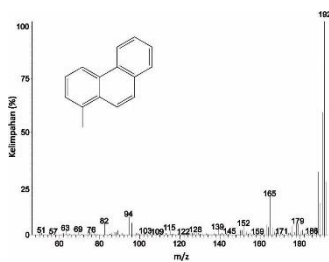
Spektrum massa 1,6-dimetil naftalena



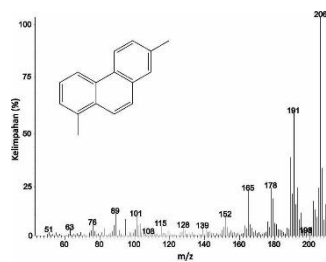
Spektrum massa 1,6,7-trimetil naftalena



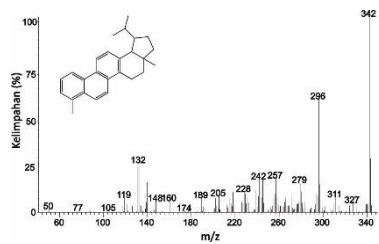
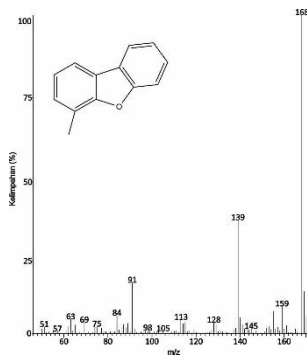
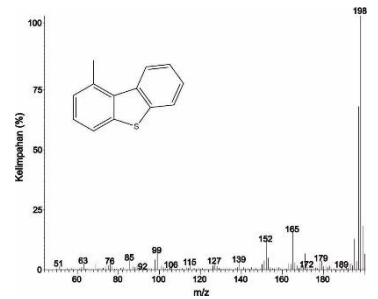
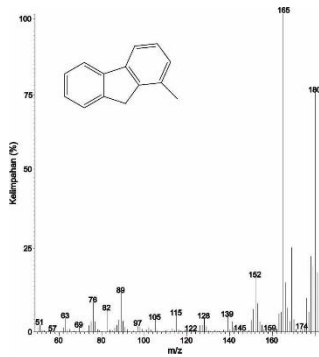
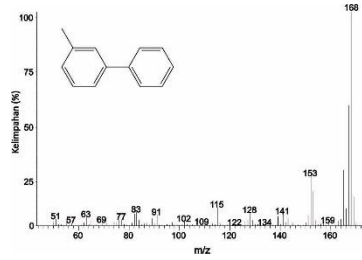
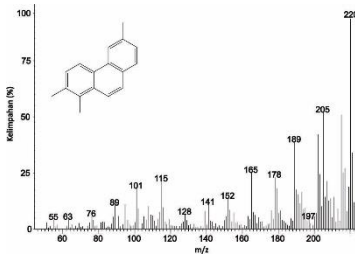
Spektrum massa 1,2,3,5-Tetrametil naftalena

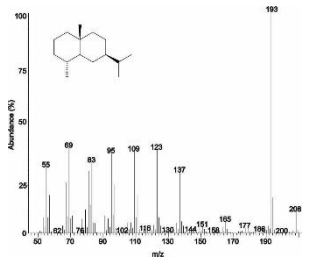
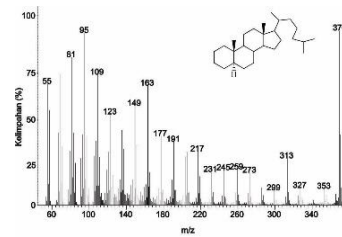
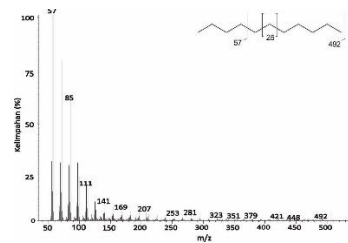
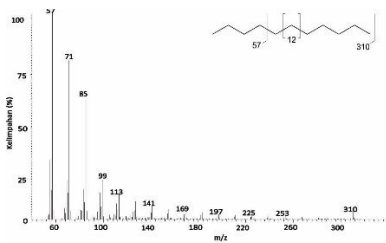
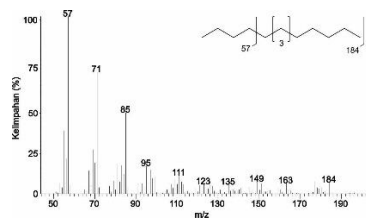
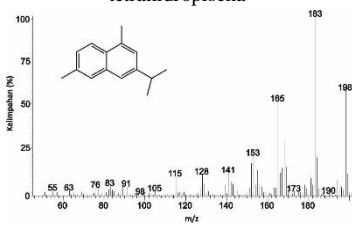
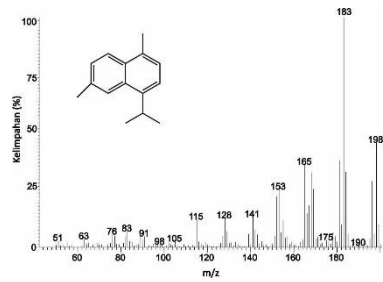
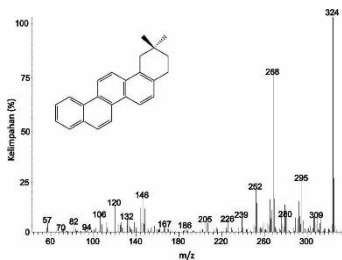


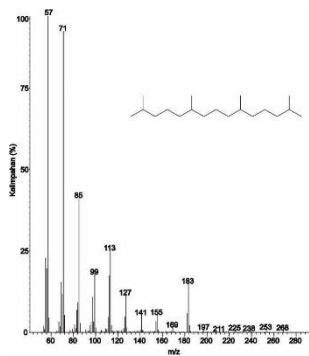
Spektrum massa 1-metil fenantrena



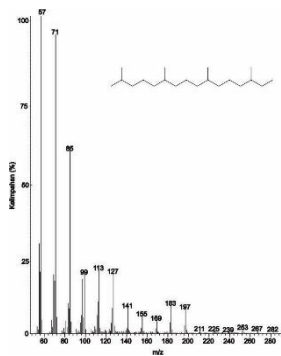
Spektrum massa 1,7-dimetil fenantrena



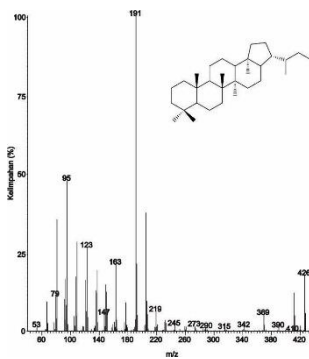
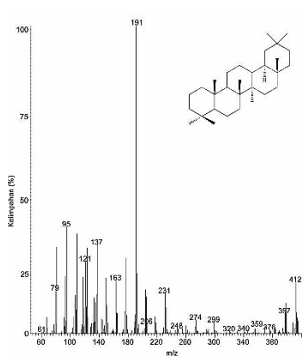




Spektrum massa pristana



Spektrum massa fitana

Spektrum massa 22R-17 α (H), 21
 β (H)-30-homohopanaSpektrum massa 18 α (H)-oleanana

“Halaman sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Miranti Widi Puspita ayu atau biasa dipanggil dengan nama Miranti dilahirkan di Gresik, 23 April 1998. Penulis merupakan anak pertama dari dua bersaudara pasangan bapak Sumarsono dan ibu Nani Apriliastiwi. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDN Pepelegi 1 Waru (2004-2010), SMP Negeri 1 Sidoarjo (2010-2013), dan SMA Negeri 1 Sidoarjo (2013-2016). Penulis diterima di Departemen Kimia FSAD-ITS pada tahun 2016 dengan nomor registrasi pokok (NRP) yaitu 01211640000089. Selama menempuh pendidikannya di Departemen Kimia FSAD-ITS, penulis mengambil bidang studi Geokimia Organik Molekuler dibawah bimbingan Bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. dan Ibu Dr. Yulfi Zetra, M.S. Penulis pernah aktif dalam kepanitian dan organisasi seperti Ini Lho ITS sebagai staff ahli Publikasi (2017/2018), *Chemistry Week 10* sebagai koordinator acara *Spectrum* (2018/2019), Badan Eksekutif Mahasiswa ITS sebagai staf kemetrian Akspo (2018/2019) dan menjadi Bendahara umum Badan Eksekutif Mahasiswa Fakultas Sains ITS (2019/2020). Penulis juga aktif mengikuti beberapa pelatihan seperti LKMM-Pra TD (2016), PKTI-TD (2016), dan *Leadership on Training HIMKA ITS* (2017). Penulis pernah menjadi satu dari sembilan delegasi ITS yang terpilih untuk mengikuti program *Winter School* di Universitas Aydin, Istanbul, Turki (2020).

Email: mirantiwidi23@gmail.com