



SKRIPSI-SK 141501

**KAJIAN BIOMARKA HIDROKARBON AROMATIK
MINYAK BUMI DARI LAPANGAN MINYAK CEMARA,
JATIBARANG DAN LAPANGAN MINYAK CAMAR,
BAWEAN**

**HUSNUL KHATIMAH
NRP 1412100105**

**Pembimbing I
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc
Pembimbing II
Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

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



SCRIPT-SK 141501

**STUDY OF AROMATIC BIOMARKER OF CRUDE OIL
FROM CEMARA OILFIELD, JATIBARANG
AND CAMAR OILFIELD, BAWEAN**

**HUSNUL KHATIMAH
NRP 1412100105**

**Supervisor I
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc
Supervisor II
Drs. Agus Wahyudi, M.S.**

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

LEMBAR PENGESAHAN
KAJIAN BIOMARKA
HIDROKARBON AROMATIK MINYAK BUMI
DARI LAPANGAN MINYAK CEMARA, JATIBARANG DAN
LAPANGAN MINYAK CAMAR, BAWEAN

SKRIPSI

Disusun Oleh:

HUSNUL KHATIMAH
NRP 1412 100 105

Surabaya, 28 Juli 2016

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I



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

Dosen Pembimbing II



Drs. Agus Wahyudi, M.S.
NIP 19600815 198803 1 004

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia



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

KAJIAN BIOMARKA HIDROKARBON AROMATIK MINYAK BUMI DARI LAPANGAN MINYAK CEMARA, JATIBARANG DAN LAPANGAN MINYAK CAMAR, BAWEAN

Nama Mahasiswa : HUSNUL KHATIMAH
NRP : 1412 100 105
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc
Drs. Agus Wahyudi, M.S.

Abstrak

Kajian biomarka hidrokarbon aromatik minyak bumi zaman *Oligocene* yang diperoleh dari Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang dan Lapangan Minyak Camar, Bawean melalui analisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) telah dilakukan. Hasil yang diperoleh menunjukkan distribusi biomarka aromatik yang serupa. Distribusi hidrokarbon aromatik pada kedua sampel menunjukkan adanya dominasi derivat naftalena dan beberapa kelompok seskuiterpenoid lainnya, dengan keberadaan kelompok diterpenoid dan triterpenoid pada konsentrasi yang sangat rendah. Sampel Jatibarang terdiri dari senyawa 1,6-dimetilnaftalena (1,6-DMN) dengan kelimpahan paling tinggi, sedangkan pada sampel Bawean adalah kadalena. Kelimpahan senyawa 1,6-DMN dan kadalena menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi pada sampel Jatibarang dibandingkan dengan sampel Bawean. Keberadaan senyawa kadalena, 1,2,5-trimetilnaftalena (1,2,5-TMN), 1,2,7-TMN, 1,2,5,6-tetrametilnaftalena (1,2,5,6-TeMN), ionena, kalamena, 5,6,7,8-tetrahidrokadalena, dan bisnorsimonelit menunjukkan adanya masukan sumber bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi, *Angiospermae* dan *Gynosperrmae*. Distribusi derivat naftalena pada kedua sampel menunjukkan adanya pengendapan pada lingkungan terestrial dengan suasana oksik.

Kata kunci: derivat naftalena, kadalena, minyak bumi, Jatibarang, Bawean, terestrial, oksik

**STUDY OF AROMATIC BIOMARKER OF CRUDE OIL
FROM CEMARA OILFIELD, JATIBARANG
AND CAMAR OILFIELD, BAWEN**

Name : HUSNUL KHATIMAH
NRP : 1412 100 105
Department : Kimia FMIPA-ITS
Supervisor : Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc
Drs. Agus Wahyudi, M.S.

Abstract

Analysis of aromatic biomarker of *Oligocene* crude oils from Cemara oilfield, Jatibarang and Camar oilfield, Bawean using Gas Chromatography-Spectrometer Mass (GC-MS) showed considerably similar distribution. The distribution of aromatic biomarker showed the dominance of naphthalene derivatives and some other sesquiterpenoids over diterpenoids and triterpenoids which present in lower concentration. The sample from Jatibarang showed maximum concentration in 1,6-dimethylnaphthalene (1,6-DMN), whereas cadalene showed higher concentration in Bawean samples. The presence of 1,6-DMN and cadalene indicated higher maturity of Jatibarang compared to Bawean samples. The existence of cadalene, 1,2,5-trimethylnaphthalene (1,2,5-TMN), 1,2,7-TMN, 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene (1,2,5,6-TeMN), ionene, calamenene, 5,6,7,8-tetrahydrocadalene, and bisnorsimonellite indicated source of organic matter from higher plant, *Angiospermae* and *Gymnospermae*. The distribution of naphthalene derivatives in both samples indicated terrestrial and oxic depositional environment.

Keywords: naphthalene derivatives, cadalene, crude oil, Jatibarang, Bawean, terrestrial, oxic

DAFTAR ISI

ABSTRAK	V
ABSTRACT.....	VI
DAFTAR ISI.....	IX
DAFTAR GAMBAR.....	XII
DAFTAR TABEL.....	XIV
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan	4
1.4 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Tinjauan Geologi	5
2.1.1 Lapangan Minyak Camar, Bawean.....	5
2.1.2 Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang.....	5
2.2 Minyak Bumi.....	8
2.3 Senyawa Biomarka Aromatik	9
2.3.1 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Sumber Bahan Organik	11
2.3.2 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Tingkat Kematangan	16
2.3.3 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Lingkungan Pengendapan	22
2.4 Kromatografi	24
2.4.1 Kromatografi Kolom	25
2.4.2 Kromatografi Lapis Tipis	26
2.4.3 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM)	28
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	35
3.1 Peralatan dan Bahan	35

3.2	Preparasi Alat dan Bahan.....	35
3.2.1	Peralatan Gelas	35
3.2.2	Pipet Pasteur	36
3.2.3	Kapas, <i>Sea Sand</i> , Silika Gel, dan <i>Cellite</i>	36
3.2.4	Pelarut Organik.....	36
3.2.5	Plat Kromatografi Lapis Tipis	36
3.3	Ekstraksi dan Fraksinasi	37
3.3.1	Pemisahan Air dan Bitumen	37
3.3.2	Ekstraksi Malten dan Aspalten	37
3.3.3	Fraksinasi dengan Kromatografi Kolom.....	38
3.3.4	Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)	39
3.3.5	Desulfurisasi Fraksi Aromatik	39
3.4	Analisa dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (KG- SM).....	40
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		41
4.1	Fraksinasi	41
4.1.1	Fraksinasi Malten dan Aspalten.....	41
4.1.2	Fraksinasi dengan Kromatografi Kolom.....	42
4.1.3	Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif.....	43
4.1.4	Desulfurisasi Fraksi Aromatik	45
4.2	Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik	45
4.2.1	Derivat naftalena	48
4.2.2	Seskuiterpenoid	66
4.2.3	Diaromatik dan Aromatik Heterosiklik.....	73
4.2.4	Diterpenoid dan Triterpenoid.....	75
4.3	Implikasi Geokimia	81
4.3.1	Sumber Bahan Organik.....	82
4.3.2	Tingkat Kematangan.....	85

4.3.3	Lingkungan Pengendapan.....	85
4.3.4	Hubungan antara Kondisi Geologi dan Karakteristik Geokimia.....	86
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		89
5.1	Kesimpulan.....	89
5.2	Saran.....	89
DAFTAR PUSTAKA		91
LAMPIRAN.....		105

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi unsur dalam minyak bumi	8
Tabel 2.2 Senyawa biomarka aromatik dan sumber bahan organiknya	15
Tabel 2.3 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka aromatik	30
Tabel 3.1 Titik didih beberapa pelarut organik.....	37
Tabel 4.1 Hasil pemisahan aspalten dan malten	42
Tabel 4.2 Hasil fraksinasi dengan kromatografi kolom	43
Tabel 4.3 Hasil pemisahan fraksi netral dengan KLTP	44
Tabel 4.4 Hasil pemisahan fraksi hidrokarbon dengan KLTP	45
Tabel 4.5 Senyawa biomarka aromatik pada sampel Jatibarang dan Bawean dan sumber bahan organiknya.....	82

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Stratigrafi Cekungan Jawa Timur Utara dan Cekungan Jawa Barat Utara	7
Gambar 2.2 Pembentukan 1,2,5-, 1,2,7-TMN, dan 1,2,5,6-TeMN melalui degradasi β -amirin.....	14
Gambar 2.3 Dealkilasi dan isomerisasi kadalena.....	18
Gambar 2.4 Posisi gugus metil pada fenantrena	20
Gambar 2.5 Posisi gugus dimetilnaftalena (DMN).....	21
Gambar 2.6 Distribusi 1,3,7-TMN dan 1,2,5-TMN pada minyak bumi	22
Gambar 2.7 Reaksi pembentukan flourena, dibenzofuran, dan karbazol.....	24
Gambar 2.8 Proses pemisahan dengan kromatografi kolom	25
Gambar 2.9 Ilustrasi pemisahan dengan kromatografi lapis tipis	27
Gambar 2.10 Proses pemisahan sampel pada kromatografi gas	29
Gambar 2.11 Komponen KG-SM.....	30
Gambar 3.1 Skema kromatografi kolom.....	38
Gambar 3.2 Skema plat KLTP	39
Gambar 3.3 Skema desulfurisasi fraksi aromatik	40
Gambar 4.1 Hasil pemisahan malten dan aspalten	41
Gambar 4.2 Proses fraksinasi dengan kromatografi kolom	42
Gambar 4.3 Proses ekstraksi fraksi hidrokarbon	44
Gambar 4.4 Proses desulfurisasi fraksi aromatik.....	45
Gambar 4.5 Kromatogram ion total fraksi hidrokarbon aromatik Jatibarang.....	46
Gambar 4.6 Kromatogram ion total fraksi hidrokarbon aromatik Bawean	47
Gambar 4.7 Fragmentogram derivat naftalena	49
Gambar 4.8 Distribusi senyawa metilnaftalena (MN) pada sampel Jatibarang	50

Gambar 4.9 Spektrum massa dimetilnaftalena (DMN) dan etilnaftalena (EN).....	52
Gambar 4.10 Distribusi senyawa dimetilnaftalena.....	53
Gambar 4.11 Depolimerisasi dan aromatisasi resin polikadinena	55
Gambar 4.12 Pembentukan kadalena dan 1,6-DMN	57
Gambar 4.13 Spektrum massa trimetilnaftalena (TMN).....	58
Gambar 4.14 Distribusi senyawa trimetilnaftalena (TMN)	59
Gambar 4.15 Isomerisasi 1,2,5-TMN	62
Gambar 4.16 Spektrum massa tetrametilnaftalena (TeMN)	62
Gambar 4.17 Distribusi senyawa tetrametilnaftalena (TeMN) ...	64
Gambar 4.18 Distribusi senyawa seskuiterpenoid	67
Gambar 4.19 Spektrum massa ionena	68
Gambar 4.20 Spektrum massa metilionena	68
Gambar 4.21 Skema degradasi pirolisis β -karoten pada temperatur 700°C.....	69
Gambar 4.22 Degradasi diterpenoid labdan.....	71
Gambar 4.23 Jalur diagenetik pembentukan senyawa seskuiterpenoid tipe kadinena	73
Gambar 4.24 Distribusi senyawa kadalena dan isokadalena.....	74
Gambar 4.25 Distribusi kelompok senyawa diterpenoid dan triterpenoid	77
Gambar 4.26 Diagenesis dan katagenesis steroid	79
Gambar 4.27 Spektrum massa aromatik de-A-triterpenoid	80
Gambar 4.28 Ilustrasi pengendapan sumber bahan organik pada lingkungan rawa dalam suasana oksik	86

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Potensi energi fosil Indonesia cukup beragam, yaitu minyak bumi, gas bumi, dan batubara dengan cadangan terbukti minyak bumi sebesar 3,6 miliar barel, gas bumi 100,3 TCF dan batubara sebesar 31,35 miliar ton. Pada kurun waktu 2013-2050 kebutuhan minyak mentah diperkirakan akan meningkat lebih dari 3 kali lipat dengan pertumbuhan rata-rata 3,3% per tahun dari 297 juta barel (2013) menjadi 980 juta barel (2050). Hal ini mengakibatkan produksi minyak mentah akan terus menurun dengan rata-rata sebesar 5,8% per tahun dan akan menyebabkan impor semakin meningkat akibat kebutuhan minyak yang terus meningkat (Sugiyono dkk., 2015).

Indonesia terdiri dari banyak cekungan tersier, dimana beberapa diantaranya telah terbukti produktif sebagai produsen minyak dan gas, diantaranya cekungan Jawa Barat yang mencakup lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan cekungan Jawa Timur yang mencakup lapangan minyak Camar, Bawean yang terbentuk pada zaman *Oligocene* (Doust dan Noble, 2008). Akan tetapi, kedua wilayah tersebut diketahui telah mengalami penurunan produksi. Produksi minyak bumi lapangan Jatibarang pada tahun 2015 mengalami penurunan, yaitu dari target 9.107 *barrel minyak per day* (BOPD) menjadi 8.653 (BOPD). Hal ini dapat diakibatkan oleh aset sumur-sumur minyak pada lapangan tersebut sudah tergolong *mature* (matang) (Pertamina, 2015). Pada tahun 2013, produksi minyak dari lapangan minyak Camar, Bawean juga mengalami penurunan menjadi 802,70 BOPD dari sebelumnya sebesar 1.296,00 BOPD (2012) (Medco Energy, 2013).

Salah satu upaya peningkatan produksi minyak bumi adalah dengan penggalakan kegiatan eksplorasi guna mencari sumber minyak baru dan memaksimalkan hasil eksplorasi dari

lapangan minyak yang sudah ada. Pengoptimalan eksplorasi dan produksi minyak bumi dapat ditingkatkan melalui penerapan ilmu geokimia (Peters dan Fowler, 2002) sebagai pelengkap data geologi (Kvenvolden, 2008). Karakteristik geokimia dapat digunakan untuk mengetahui hubungan antara minyak bumi dan sumber batuan, memetakan kondisi geografis sistem perminyakan dan sumber batuan, serta menaksir waktu pembentukan, migrasi, dan akumulasi (Peters dan Fowler, 2002).

Kajian geokimia organik dilakukan melalui kajian senyawa biomarka pada bahan sedimenter. Senyawa biomarka (*biological marker*) atau senyawa penanda biologi merupakan fosil molekul pada sedimen, batuan, dan minyak bumi yang menunjukkan sedikit perubahan struktur dari senyawa asal pada organisme hidup berdasarkan proses geologi yang terjadi. Senyawa penanda biologi ini dapat berupa hidrokarbon alifatik, aromatik, dan polar yang diidentifikasi melalui analisis dengan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM), setelah dilakukan pemisahan (Peters dkk., 2005).

Distribusi dan kelimpahan senyawa biomarka hidrokarbon aromatik dapat digunakan untuk mengidentifikasi sumber bahan organik, lingkungan pengendapan, dan kematangan termal batuan sumber atau minyak bumi (Asif dan Fazeelat, 2012). Benzen teralkilasi, naftalena, dan fenantrena merupakan kelompok senyawa aromatik yang banyak ditemukan pada minyak bumi (Peters dkk., 2005). Tingkat kematangan dapat diidentifikasi berdasarkan penentuan indeks metil fenantrena (Wan dkk., 2014) dan perbandingan senyawa yang merupakan isomer. Tingkat kematangan berdasarkan penentuan indeks metil fenantrena dilakukan berdasarkan perbandingan konsentrasi fenantrena dan metil fenantrena yang dianalisis pada m/z 178 dan 192 (Peters dkk., 2005), sedangkan penentuan tingkat kematangan melalui perbandingan senyawa yang merupakan isomer salah satunya dapat diketahui melalui distribusi senyawa alkilnaftalena. Xiao dkk. (2014) menentukan tingkat kematangan beberapa sampel minyak bumi dari cekungan Junggar, China

berdasarkan perbandingan konsentrasi alkil naftalena yang tersubstitusi pada posisi berbeda. Perbandingan konsentrasi 2,3,6-trimetilnaftalena (2,3,6-TMN) dan 1,2,5-TMN menunjukkan cekungan Junggar terdiri dari minyak bumi dengan tingkat kematangan yang berbeda, dimana sampel N₁s menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi dibandingkan K₁q dan J₁b. Rasio 2,3,6-(2,3,6+1,2,5)-TMN untuk sampel N₁s; K₁q; dan J₁b adalah 0,65; 0,31; dan 0,26. Peningkatan rasio TMN sebanding dengan peningkatan kematangan.

Biomarka hidrokarbon aromatik digunakan untuk menentukan sumber bahan organik sampel melalui kelimpahan senyawa biomarka yang spesifik untuk prekursor tertentu. Beberapa senyawa kelompok alkilnaftalena, seperti 1,6-dimetilnaftalena (1,6-DMN), 1,2,5-trimetilnaftalena (1,2,5-TMN), 1,7-dimetilnaftalena (1,7-DMN), dan kadalena dapat digunakan sebagai indikator sumber bahan organik untuk tumbuhan terestrial (Radke dkk, 1994; van Aarssen, dkk, 2000; Marynowski dkk, 2007; Asif dan Fazeelat, 2012; Zetra dkk., 2016). Keberadaan senyawa isoheksil alkil naftalena juga dapat digunakan sebagai penanda sumber bahan organik untuk tumbuhan tingkat tinggi (Ellis dkk., 1996).

Sumber batuan dari Cekungan Jawa Barat-Utara dan Jawa Timur-Utara menunjukkan umur dan tingkatan cekungan yang sama (*late synrift*). Akan tetapi kedua cekungan tersebut menunjukkan potensi hidrokarbon dan produksi minyak yang berbeda. Potensi hidrokarbon dan produksi minyak bumi untuk Cekungan Jawa Barat Utara adalah 3.500 MMboe dan 2.330 MMbo, sedangkan untuk Cekungan Jawa Timur Utara adalah 1.830 MMboe dan 730 MMbo (Doust dan Noble, 2008). Perbedaan potensi hidrokarbon dan minyak bumi pada kedua cekungan tersebut dapat diakibatkan oleh adanya perbedaan kondisi geologi selama proses pembentukan minyak bumi. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dibahas mengenai karakteristik geokimia minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean dan

hubungannya dengan kondisi geologi dan aspek yang memengaruhi proses pembentukan minyak bumi berdasarkan distribusi senyawa biomarka hidrokarbon aromatik.

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan yang dibahas pada penelitian ini adalah bagaimana hubungan antara karakteristik geokimia dan kondisi geologi serta faktor yang memengaruhi proses pembentukan minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawen berdasarkan distribusi senyawa hidrokarbon aromatik.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. mengetahui karakteristik geokimia minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean sehingga diperoleh informasi mengenai sumber bahan organik, lingkungan pengendapan, dan kematangan termal berdasarkan kajian biomarka hidrokarbon aromatik dari sumber material geologi yang berada di geografi yang berbeda;
2. mengetahui perbedaan karakteristik geokimia minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean;
3. mengetahui hubungan antara karakteristik geokimia dan kondisi geologi pembentukan minyak bumi tersebut.

1.4 Manfaat

Penelitian ini bermanfaat untuk memberikan informasi tambahan mengenai karakteristik geokimia sampel minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean, sehingga dapat mengoptimalkan proses produksi dan eksplorasi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tinjauan Geologi

2.1.1 Lapangan Minyak Camar, Bawean

Sumur minyak Bawean dikelompokkan ke dalam Formasi Kujung yang terletak di Cekungan Jawa Timur-Utara (Satyana dan Purwaningsih, 2003). Cekungan Jawa Timur-Utara merupakan cekungan Tersier belakang busur (*back arch basin*) dengan gradien geotermal sebesar 7,73-25,97°C/km (Mudjiono dan Pireno, 2002) dan terletak di bagian tenggara dari lempeng mikro Sunda dan dibatasi oleh rangkaian pegunungan (*volkanik arch*) dan tujaman Tersier Indo-Australia di bagian selatannya. Cekungan ini merupakan zona lemah akibat tumbukan atau penujaman Lempeng Samudera Australia ke arah barat laut di bawah lempeng Asia. Cekungan Jawa Timur Utara menempati luas ±50.000 km² yang melingkupi daratan sebelah timur Jawa Tengah, Jawa Timur, serta lepas pantai di sekitar Laut Jawa Utara hingga Selat Madura (Walidah, 2011).

Stratigrafi Cekungan Jawa Timur Utara terdiri dari batuan dasar, Formasi Ngimbang, Kujung, Prupuh, Tuban, Tawun, Ngayong, Bulu, Wonocolo, Ledok, Mundu, Selorejo dan Lidah (Triwibowo dan Santoso, 2007).

Formasi Kujung terbentuk pada zaman Oligosen Akhir. Formasi ini merupakan endapan *late synrift* yang terdiri dari batuan lempung dari napal bagian bawah dan sisipan gamping di bagian atas. Bagian atas Formasi Kujung menutup selaras Formasi Prupuh (Gambar 2.1).

2.1.2 Lapangan Minyak Cemara, Jatibarang

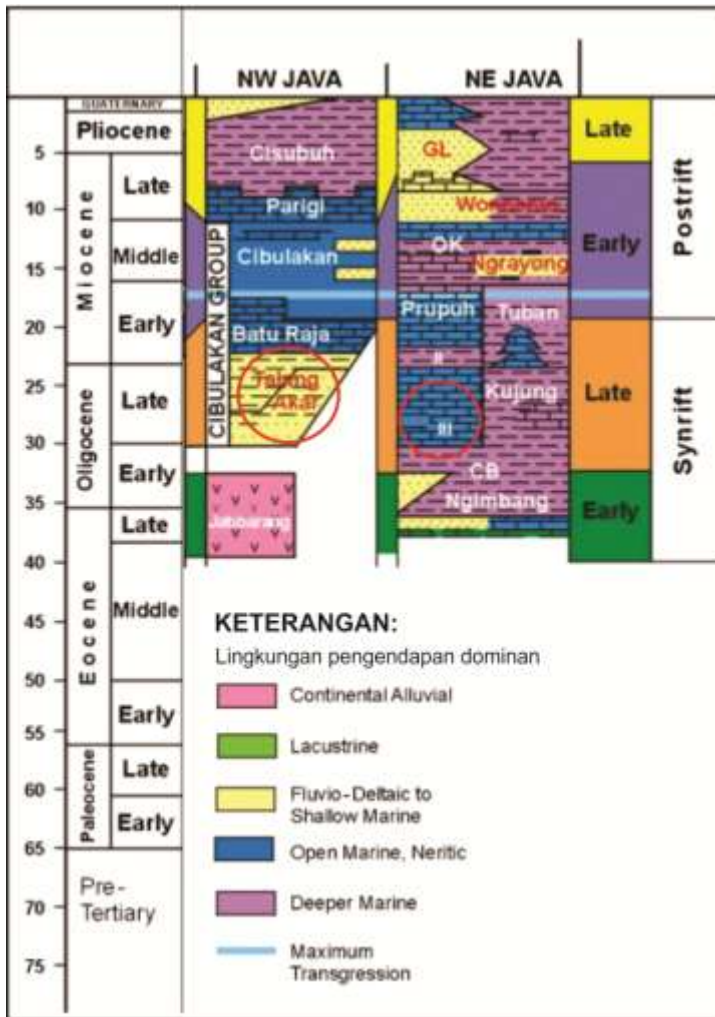
Struktur Cemara merupakan bagian dari lapangan minyak Jatibarang, yang termasuk dalam sub-Cekungan Jatibarang, cekungan Jawa Barat-Utara. Lapangan minyak ini terletak di

bagian barat laut Jawa sekitar 150 km sebelah timur Jakarta atau 70 km sebelah barat Cirebon (Limbong, 2008).

Sub-cekungan Jatibarang terletak tepat di bagian barat laut Pulau Jawa dan Sub-cekungan Jatibarang terdapat paling timur pada cekungan Jawa Barat-Utara. Cekungan ini memiliki penyebaran dari wilayah daratan dan lepas pantai Serang di sebelah barat membentang ke arah timur hingga Cirebon. Secara geodinamik, cekungan Jawa Barat-Utara berada pada posisi belakang busur dari jalur vulkanik Jawa yang merupakan hasil dari subduksi lempeng India-Australia di selatan terhadap lempeng Eurasia (Paparan Sunda) di utara.

Stratigrafi cekungan Jawa Barat-Utara terdiri dari batuan dasar, Formasi Jatibarang, Formasi Talang Akar, Formasi Cibulukan, Formasi Parigi, Formasi Parigi, dan Formasi Cisubuh (Paryoto dkk., 2006).

Formasi Talang Akar terletak tidak selaras di atas Formasi Jatibarang. Formasi ini merupakan endapan *late synrift* dengan gradien geotermal sebesar 27.3-45.5°C/km (Woodside, 1987) dan terdiri dari serpih gampingan, batulanau dengan sisipan batupasir dan batubara, serta konglomerat yang terkadang dijumpai secara lokal. Pada bagian atas disusun oleh batuan karbonat. Formasi Talang Akar diendapkan pada lingkungan delta (Gambar 2.1).



Gambar 2.1 Stratigrafi Cekungan Jawa Timur Utara dan Cekungan Jawa Barat Utara

2.2 Minyak Bumi

Minyak bumi merupakan campuran kompleks yang terdiri dari senyawa hidrokarbon dan beberapa senyawa karbon yang mengandung unsur N, S, dan O. Komposisi dan sifat minyak bumi tergantung pada asal-usul, umur, dan kondisi geologi pembentukannya (Lin dan Tjeerdema, 2008) Komposisi unsur dalam minyak bumi ditunjukkan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi unsur dalam minyak bumi

Unsur	Kelimpahan (%)
C	82,2 – 87,1
H	11,8 – 14,7
S	0,1 – 5,5
O	0,1 – 4,5
N	0,1 – 1,5
Unsur lainnya	≤ 0,1

(Sumber: Killops dan Killops, 2005)

Berdasarkan kandungan hidrokarbonnya, minyak bumi dapat diklasifikasikan menjadi:

1. minyak parafinik, umumnya terdiri dari alkana asiklik dengan kandungan Sulfur < 1%
2. minyak parafinik-naftanik, umumnya terdiri dari alkana asiklik dan sikloalkana dengan kandungan Sulfur < 1%
3. minyak aromatik-intermediet, terdiri dari senyawa hidrokarbon aromatik > 50% dengan kandungan Sulfur > 1%.

(Killops dan Killops, 2005)

Minyak bumi berasal dari organisme hidup yang mati dan tertimbun kemudian mengalami pengendapan membentuk lapisan yang kaya zat organik. Tahapan pembentukan minyak bumi terdiri atas tahap diagenesis, katagenesis, dan metagenesis.

a. Diagenesis

Diagenesis dapat diartikan sebagai perubahan bahan organik secara biologi, fisika, dan kimia sebelum terjadi perubahan secara signifikan akibat panas. Tahapan ini terjadi pada suhu $<50^{\circ}\text{C}$ (Peters dkk., 2005). Selama tahap diagenesis, terjadi perubahan suhu dan pH yang mengakibatkan terjadinya perubahan pada bahan organik menjadi kerogen dan bitumen dalam jumlah kecil (Rice dan Claypool, 1981).

b. Katagenesis

Katagenesis merupakan proses perubahan bahan organik akibat pemendaman dan panas. Proses ini terjadi pada temperatur $\sim 50\text{--}150^{\circ}\text{C}$ dan membutuhkan waktu jutaan tahun. Selama tahap katagenesis, biomarka mengalami perubahan struktur yang dapat digunakan untuk menentukan tingkat pemanasan yang terjadi, serta dapat digunakan untuk menentukan korelasi antara batuan sumber dan minyak yang kemungkinan telah mengalami migrasi (Peters dkk., 2005).

c. Metagenesis

Metagenesis terjadi pada temperatur $\sim 150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ yang mengakibatkan terjadinya pemecahan molekul organik pada kerogen menjadi gas metana, residu karbon, dan gas non hidrokarbon, seperti CO_2 , N_2 , dan H_2S . Pada tahapan ini, kelimpahan senyawa biomarka menjadi sangat berkurang akibat adanya ketidakstabilan biomarka pada kondisi ini (Peters dkk., 2005).

2.3 Senyawa Biomarka Aromatik

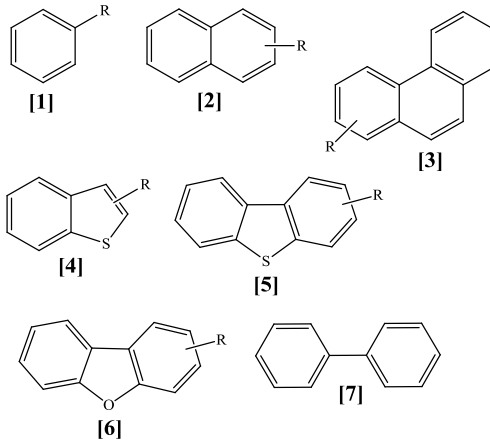
Senyawa biomarka (*biological marker*) atau senyawa penanda biologi merupakan fosil molekul atau senyawa yang berasal dari makhluk hidup yang telah mati jutaan tahun lalu. Senyawa biomarka terdiri dari atom karbon, hidrogen, dan beberapa unsur lainnya. Senyawa yang ditemukan pada sedimen, batuan, dan minyak mentah ini (Peters dkk., 2005) dapat digunakan untuk menentukan sumber dan proses geologi yang pernah terjadi pada fosil molekul (Simoneit, 1999).

Karakteristik senyawa biomarka adalah sebagai berikut.

- a. Memiliki struktur yang terdiri dari sub unit berulang yang menunjukkan bahwa prekursornya merupakan komponen dalam organisme hidup.
- b. Senyawa biomarka berasal dari organisme tertentu yang tersedia dalam keadaan luas dan melimpah.
- c. Secara kimiawi, struktur senyawa biomarka bersifat stabil selama proses pembedaman dan sedimentasi.

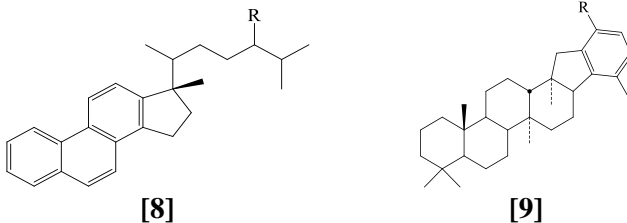
(Peters dkk., 2005)

Senyawa biomarka dapat berupa senyawa hidrokarbon alifatik dan aromatik. Senyawa biomarka aromatik terdiri dari senyawa penanda biologi yang mengandung satu atau lebih cincin dengan ikatan π terkonjugasi dan mengikuti formula C_nH_{2n-6y} dengan y adalah jumlah cincin aromatik (Solomons dan Fryhle, 2000; Peters dkk., 2005). Senyawa ini terbentuk melalui aromatisasi senyawa prekursor yang terjadi selama proses diagenesis (Ellis dkk., 1996). Senyawa biomarka aromatik yang umum ditemukan pada sampel geologi adalah alkil benzena [1], alkil naftalena [2], alkil fenantrena [3], alkil benzotiofena [4], alkil dibenzotiofena [5], alkil dibenzofuran [6], bifenil [7] dan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (Killops dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005).



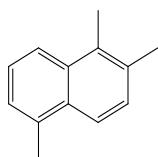
2.3.1 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Sumber Bahan Organik

Senyawa biomarka aromatik pada bahan organik yang terbentuk selama proses geologi menggambarkan karakteristik struktur senyawa bahan alam, sehingga dapat digunakan sebagai penanda sumber bahan organik (Asif dan Fazeelat, 2012). Distribusi alkilnaftalena [2] (Sivan dkk., 2008), alkildibenzofuran [6] (Radke dkk., 2000), aromatik steroid [8] dan hopanoid [9] (Peters dkk., 2005) dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik.

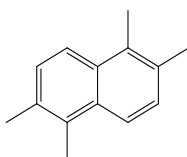


Beberapa senyawa aromatik seperti 1,2,5-TMN [10], 1,2,5,6-TeMN [11], 9-metilfenantrena (MP) [12], 1,7-dimetilfenantrena (DMP) [13], dan retena [14] diperoleh melalui aromatisasi kelompok terpenoid (Ellis dkk., 1996). Kelompok

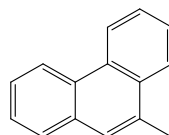
triterpenoid yang banyak ditemukan pada tanaman tingkat tinggi adalah triterpenoid pentasiklik yang terdapat pada resin tanaman. Tiga komponen utama triterpenoid yang terdapat pada tanaman adalah oleanoid (misalnya β -amirin [15]), ursanoid (misalnya α -amirin [16]), dan lupanoid (misalnya lupeol [17]) (Killops dan Killops, 2005), sedangkan kelompok senyawa diterpenoid umumnya diperoleh dari tumbuhan konifer (*Gymnospermae*) (Sonibari dkk., 2012).



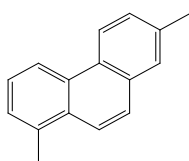
[10]



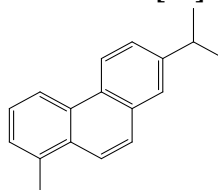
[11]



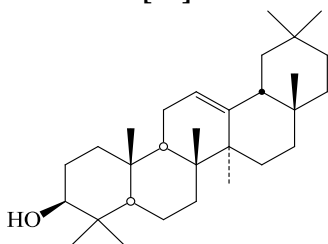
[12]



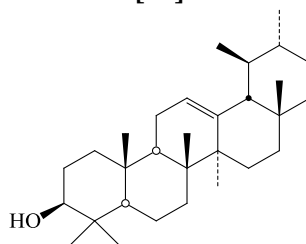
[13]



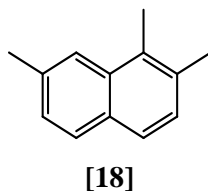
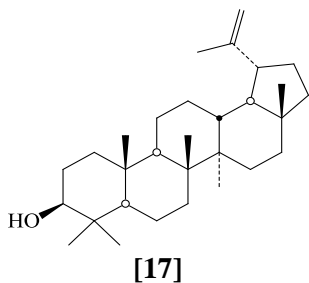
[14]



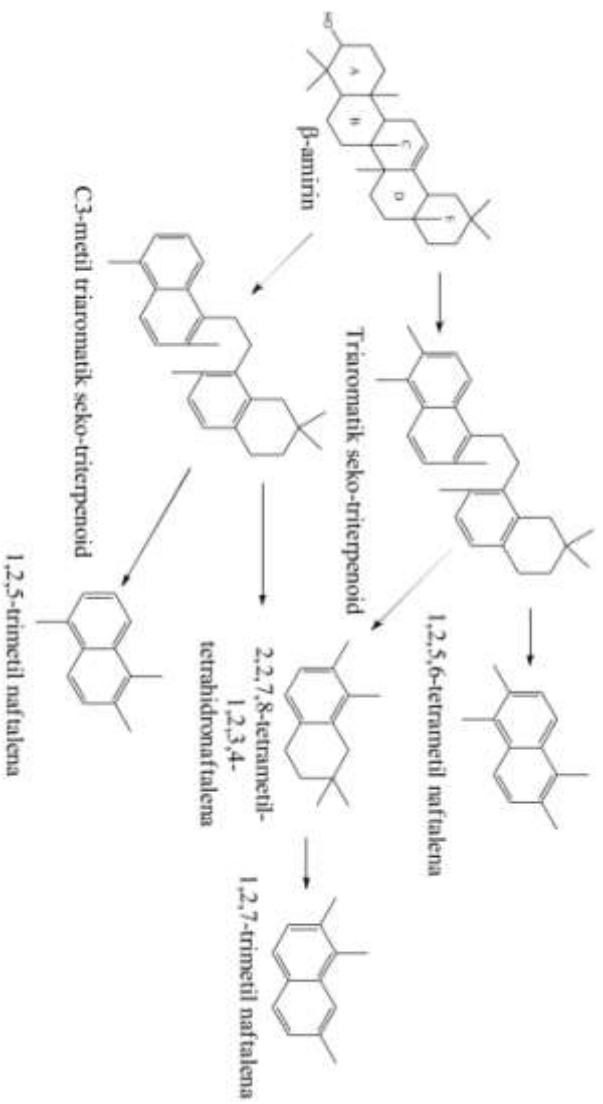
[15]



[16]



Sivan dkk. (2008) menyebutkan bahwa sumber bahan organik minyak bumi dari cekungan Cambay Utara, India berasal dari tumbuhan tingkat tinggi berdasarkan kelimpahan 1,2,5-TMN **[10]** dan 1,2,7-TMN **[18]**. Senyawa 1,2,5- dan 1,2,7-TMN dapat diperoleh melalui aromatisasi β -amirin **[15]** yang merupakan senyawa kelompok triterpenoid, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2.



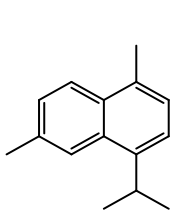
Gambar 2.2 Pembentukan 1,2,5-, 1,2,7-TMN, dan 1,2,5,6-TeMN melalui degradasi β -amirrin (Putmann dan Villar, 1987)

Beberapa senyawa biomarka aromatik spesifik untuk sumber bahan organik tertentu adalah sebagai berikut.

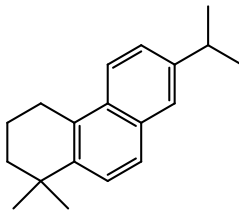
Tabel 2.2 Senyawa biomarka aromatik dan sumber bahan organiknya

Senyawa Biomarka	Sumber Bahan Organik	Referensi
Retena [14]	Semua famili tumbuhan konifer	Van Aarssen dkk. (2000)
Kadalena [19]	Tumbuhan tingkat tinggi (tidak spesifik)	Asif dan Fazeelat (2012); Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Simonelit [20]	Semua famili konifer	Van Aarssen dkk. (2000)
Tetrahidroretena [21]	Semua famili konifer	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
1,6-DMN [22]	Tumbuhan terestrial (tidak spesifik)	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
1,2,5-TMN [10]	Tumbuhan terestrial (tidak spesifik)	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Ionena [23]	β -karoten	Achari dkk. (1973); Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Metildibenzofuran [24]	Tumbuhan lumut	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Isoheksil	Tumbuhan tingkat	Ellis dkk. (1996)

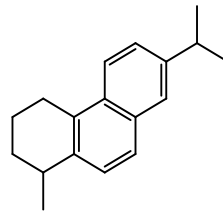
Senyawa Biomarka	Sumber Bahan Organik	Referensi
alkilnaftalena [25]	tinggi (tidak spesifik)	
1,7-DMP [13]	Tumbuhan terestrial (tidak spesifik)	Romero-Sarmiento dkk. (2011)



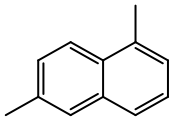
[19]



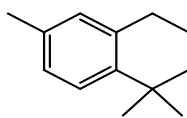
[20]



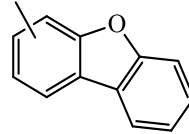
[21]



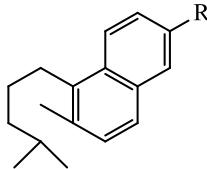
[22]



[23]



[24]

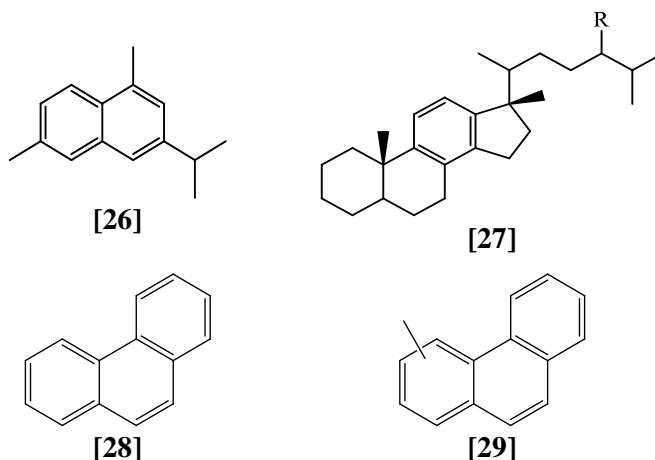


[25]

2.3.2 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Tingkat Kematangan

Kematangan termal menunjukkan tingkat temperatur yang terjadi pada proses geologi untuk mengkonversi bahan organik sedimenter menjadi minyak bumi. Selama proses pematangan, senyawa biomarka mengalami degradasi membentuk senyawa yang lebih stabil (Peters dkk., 2005).

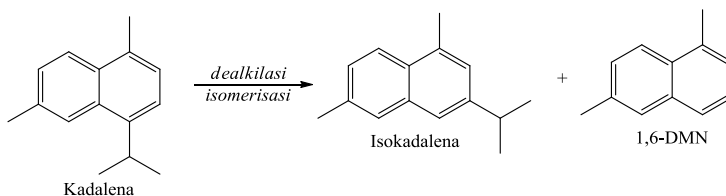
Tingkat kematangan bitumen dan minyak bumi diidentifikasi berdasarkan keberadaan senyawa biomarka melalui perbandingan kelimpahan isomer yang lebih stabil dan kurang stabil (Radke dkk., 1994; Huang dkk., 2004). Keberadaan beberapa senyawa aromatik yang diperoleh dari aromatisasi bahan organik sedimenter juga dapat digunakan untuk menentukan tingkat kematangan (Wan dkk., 2014). Beberapa senyawa biomarka aromatik yang digunakan untuk menentukan tingkat kematangan adalah kadalena [19] dan isokadalena [26], monoaromatik [27] dan triaromatik steroid [8], monoaromatik hopanoid [9], fenantrena [28] dan metilfenantrena [29], dimetil naftalena dan trimetil naftalena. Keberadaan senyawa yang lebih stabil menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi (Peters dkk., 2005).



a) *Kadalena dan Isokadalena*

Kadalena [19] dan isokadalena [26] digunakan sebagai parameter kematangan untuk *oil-window* (Peters dkk., 2005). Alexander dkk. (1994) menentukan tingkat kematangan beberapa sampel minyak bumi yang diperoleh dari cekungan Gippsland, Australia pada kedalaman yang

berbeda berdasarkan kelimpahan senyawa kadalena [19] dan isokadalena [26]. Kelimpahan senyawa kadalena [19] dan isokadalena [26] ditemukan semakin melimpah seiring dengan meningkatnya kedalaman sampel yang berkaitan dengan tingkat kematangan. Senyawa kadalena [19] dan isokadalena [26] ditemukan melimpah bersama dengan senyawa 1,6-DMN [22]. Hal ini diakibatkan oleh adanya reaksi dealkilasi dan isomerisasi pada kadalena [19] yang dikonfirmasi melalui pemanasan kadalena [19] pada temperatur 160°C dengan penambahan aluminium *smectite* (Gambar 2.3).



Gambar 2.3 Dealkilasi dan isomerisasi kadalena

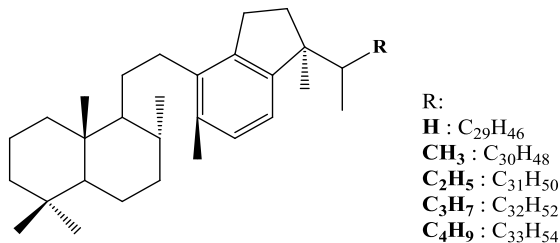
b) Monoaromatik dan Triaromatik Steroid

Kelimpahan senyawa aromatik steroid dapat digunakan sebagai parameter kematangan untuk sampel yang belum matang hingga matang. Keberadaan senyawa tersebut dapat diidentifikasi berdasarkan m/z 253 untuk monoaromatik (MA) [27] dan m/z 231 untuk triaromatik (TA) steroid [8]. Selama proses pematangan monoaromatik steroid mengalami aromatisasi menjadi triaromatik steroid, sehingga rasio TA/(MA+TA) meningkat seiring dengan peningkatan kematangan (Peters dkk., 2005 dan Mackenzie dkk., 1981).

c) Monoaromatik Hopanoid

Kelimpahan senyawa monoaromatik hopanoid digunakan untuk menentukan tingkat kematangan melalui rasio 8,14-sekohopanoid/(8,14-sekohopanoid + benzohopana). Hal ini berdasarkan pada pembentukan 8,14-sekohopanoid [30] yang terjadi selama proses pematangan, sedangkan

benzohopana kemungkinan terbentuk pada awal pemendaman (Wei dan Songnian, 1990).



[30]

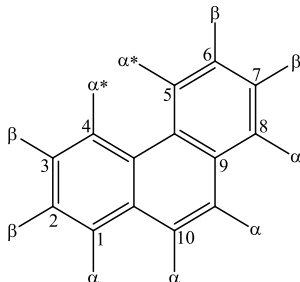
d) *Fenantrena dan Dimetil fenantrena*

Tingkat kematangan berdasarkan kelimpahan fenantrena [28] dan dimetilfenantrena [29] diketahui melalui penentuan indeks metil fenantrena (MPI, *Methyl Phenanthrene Index*). MPI digunakan sebagai indikator kematangan dengan adanya kalibrasi untuk setiap sistem perminyakan. Kalibrasi MPI dengan reflaktansi vitrinit pada batubara dan serpihan yang terdiri dari bahan organik tipe III menunjukkan korelasi positif untuk *oil window* dan korelasi negatif untuk tingkat kematangan yang lebih tinggi (Peters dkk., 2005; Radke dkk., 1982). Penentuan MPI yang umum digunakan pada eksplorasi minyak bumi adalah:

$$\text{MPI} = \frac{1,5(2 - \text{MP} + 3 - \text{MP})}{\text{fenantrena} + 1 - \text{MP} + 9 - \text{MP}}$$

Nilai MPI semakin meningkat seiring dengan peningkatan kematangan sampel dari belum matang hingga *oil window* dan mengalami penurunan pada pembentukan gas (tingkat kematangan lebih tinggi). Hal ini diakibatkan oleh adanya perbedaan laju pembentukan fenantrena [28] dan metilfenantrena [29] yang tersubstitusi pada posisi α dan β (Gambar 2.4). Fenantrena [28] lebih stabil dibandingkan metilfenantrena [29]. Metilfenantrena [29] yang terdiri dari gugus metil pada posisi β lebih stabil dibandingkan posisi

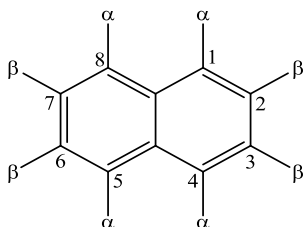
α , sehingga peningkatan rasio β/α menunjukkan kematangan yang lebih tinggi (Radke dkk., 1982 dan Hofmann dkk., 2012).



Gambar 2.4 Posisi gugus metil pada fenantrena

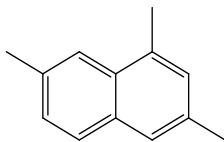
e) Dimetilnaftalena

Kelimpahan senyawa dimetilnaftalena (DMN) digunakan sebagai parameter kematangan untuk tingkat kematangan yang tinggi. Tingkat kematangan ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi isomer dimetilnaftalena pada sampel (Peters dkk., 2005). Terdapat sepuluh kemungkinan isomer DMN, yaitu 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 2,3; 2,6; dan 2,7 (Gambar 2.5). Isomer dimetilnaftalena yang lebih stabil ditemukan lebih dominan seiring peningkatan kematangan. Stabilitas isomer ditentukan berdasarkan interaksi sterik substituen pada atom C yang berbatasan langsung dengan sistem cincin. Semakin besar ruang antar substituen, semakin rendah interaksi sterik yang terjadi sehingga stabilitas semakin tinggi. Gugus metil pada posisi 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).



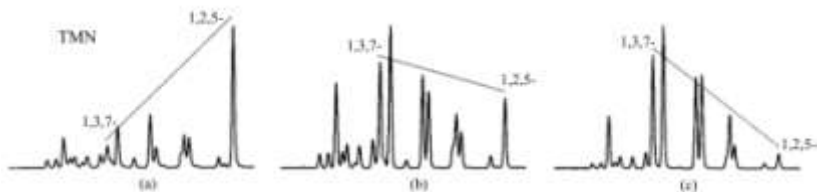
Gambar 2.5 Posisi gugus dimetilnaftalena (DMN)

f) Trimetilnaftalena



[31]

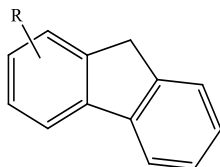
Keberadaan senyawa trimetilnaftalena (TMN) digunakan sebagai parameter kematangan untuk tingkat kematangan yang relatif tinggi (Peters dkk., 2005). Zhang dkk. (2015) menentukan tingkat kematangan minyak bumi dan kondensat gas dari Cekungan Tarim, China berdasarkan distribusi isomer TMN dan dibenzotiofena [5]. Tingkat kematangan ditentukan berdasarkan perbandingan konsentrasi senyawa 1,3,7-TMN [31] dan 1,2,5-TMN [10] yang secara berurutan tersubstitusi pada posisi $\alpha\beta\beta$ dan $\alpha\beta\alpha$. Peningkatan tingkat kematangan umumnya sebanding dengan peningkatan rasio konsentrasi β/α . Rasio $TMN = 1,3,7-(1,2,5+1,3,7)-TMN$ pada sampel yang dianalisis adalah 0,54 – 0,95 yang menunjukkan tingkat kematangan yang berbeda pada beberapa sampel. Tingkat kematangan sampel berdasarkan distribusi 1,3,7- [31] dan 1,2,5-TMN [10] adalah sebagai berikut.



Gambar 2.6 Distribusi 1,3,7-TMN dan 1,2,5-TMN pada minyak bumi. (a) Kematangan rendah; (b) medium; (c) kematangan tinggi (van Aarssen dkk., 1999)

2.3.3 Biomarka Aromatik sebagai Penanda Lingkungan Pengendapan

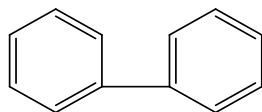
Distribusi dan kelimpahan senyawa hidrokarbon aromatik dapat digunakan untuk menentukan lingkungan pengendapan batuan dan minyak bumi. Keberadaan senyawa flourena [32] dan aromatik heterosiklik, seperti dibenzotiofena [5] dan dibenzofuran [6] yang menunjukkan kerangka struktur yang serupa, berkaitan dengan lingkungan pengendapan sumber bahan organik (Asif dan Fazeelat, 2012).



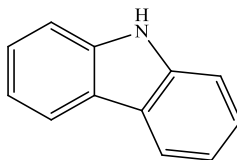
[32]

Pu dkk. (1989) mengemukakan bahwa minyak yang berasal dari lingkungan *marine* dan danau salin didominasi oleh senyawa dibenzotiofena [5], sedangkan minyak yang berasal dari danau tawar dan payau didominasi oleh senyawa dibenzofuran [6]. Dibenzotiofena [5] dapat terbentuk akibat adanya mikroorganisme pada lingkungan reduktif karena adanya kandungan H_2S yang tinggi, sedangkan flourena [32],

dan dibenzofuran [6] terbentuk pada lingkungan air tawar dengan kandungan H₂S yang rendah.

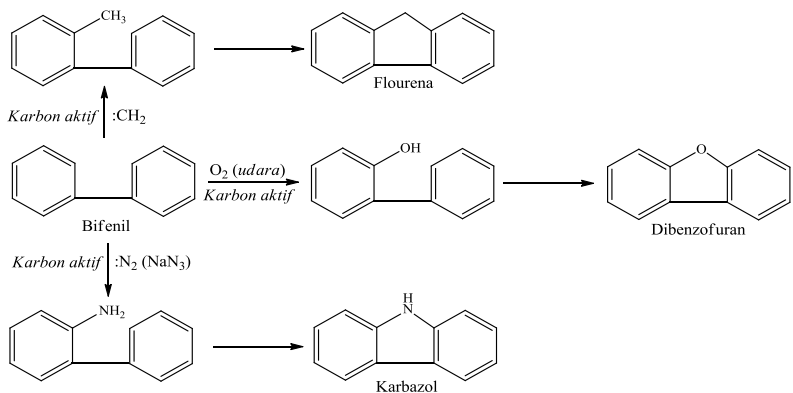


[33]



[34]

Dibenzotiofena [5], dibenzofuran [6], dan flourena [32] diperkirakan berasal dari prekursor yang sama yaitu bifenil [33], akan tetapi terbentuk pada lingkungan yang berbeda. Asif dkk. (2010) melakukan simulasi reaksi bifenil dengan karbon aktif dan beberapa prekursor alkil, berupa tetrametilbenzena, asetonitril (H₃C-CN), natrium azida (NaN₃), dan oksigen (O₂) membentuk flourena, dibenzofuran, dan karbazol. Pembentukan ketiga senyawa pada temperatur 270°C dan 300°C selama 15-16 jam tersebut melibatkan reaksi radikal. Hasil reaksi bifenil dan karbon aktif dengan tetrametil benzena atau asetonitril menunjukkan terbentuknya senyawa flourena, sedangkan reaksi dengan oksigen dan natirum azida, secara berurutan menunjukkan terbentuknya senyawa dibenzofuran dan karbazol, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Reaksi pembentukan fluorena, dibenzofuran, dan karbazol

2.4 Kromatografi

Kromatografi merupakan salah satu teknik pemisahan campuran yang didasarkan pada perbedaan distribusi komponen-komponen campuran di antara dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam dapat berupa zat padat atau cair dan fasa gerak dapat berupa zat cair atau gas (Skoog, 2002). Pada fraksinasi dengan metode kromatografi terjadi partisi pada komponen sampel akibat adanya interaksi dengan fasa diam dan fasa gerak. Metode kromatografi dapat dikelompokkan menjadi:

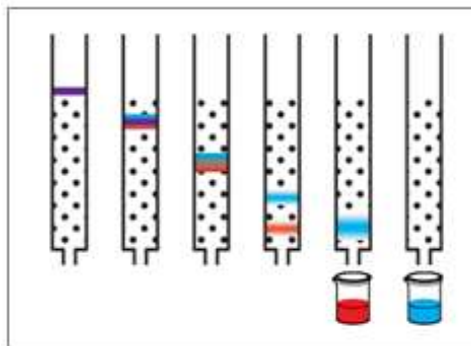
1. Berdasarkan jenis fase gerak dan fase diam: kromatografi cair dan kromatografi gas
2. Berdasarkan interaksi antara fase gerak dan fase diam: kromatografi kolom dan kromatografi planar
3. Berdasarkan interaksi sampel dan fase gerak: kromatografi adsorpsi dan kromatografi partisi.

(Harvey, 2000)

2.4.1 Kromatografi Kolom

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

Sampel pada kromatografi kolom merupakan lapisan terpisah yang diletakkan di atas fasa diam. Selama elusi, komponen sampel akan terpisah akibat adanya perbedaan distribusi pada fase diam dan fase gerak. Komponen yang memiliki interaksi yang lemah atau tidak terikat dengan fase diam akan keluar terlebih dahulu dan diikuti oleh komponen lainnya (Gambar 2.8).



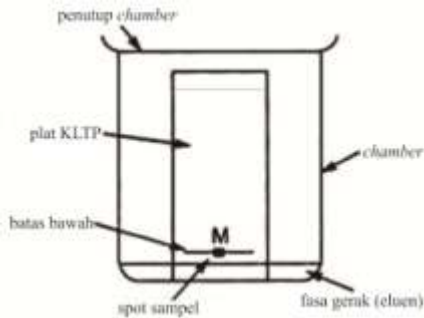
Gambar 2.8 Proses pemisahan dengan kromatografi kolom (Harvey, 2000)

McCharty dan Duthie (1962) melakukan fraksinasi asam lemak bebas pada lipid menggunakan metode kromatografi dengan kolom basa. Fraksinasi dilakukan dengan menggunakan fasa diam berupa silika gel yang dipreparasi dengan KOH dan isopropanol sehingga diperoleh fasa diam dalam keadaan basa. Hasil fraksinasi berupa asam lemak diperoleh dengan elusi sampel menggunakan asam format 2% dalam dietil eter. Analisa 26 sampel campuran asam lemak menunjukkan rata-rata asam lemak yang diperoleh sebesar 98,3%.

Burhan dkk. (2002) menentukan sumber bahan organik batuan dari tambang Be'eri, Israel berdasarkan analisis biomarka yang difraksinasi dengan menggunakan metode kromatografi kolom McCharty dan Duthie (1962). Senyawa biomarka yang terkandung dalam batuan difraksinasi menjadi fraksi netral, asam, dan fraksi polar.

2.4.2 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis terdiri fasa diam berupa padatan pada gelas inert dan fasa gerak berupa cairan. Fasa diam yang umum digunakan adalah silika gel dan alumina. Aktivasi plat KLTP dilakukan dengan pemanasan pada suhu 100-110°C untuk menghilangkan air dan komponen volatil lainnya pada fasa diam. Selain itu, preparasi plat juga dapat dilakukan dengan mengelusi plat menggunakan pelarut polar, seperti etil asetat. Fasa gerak umumnya berupa campuran pelarut organik dengan kemurnian tinggi. Proses elusi dilakukan hingga mencapai batas atas (Pollard dkk., 2006).



Gambar 2.9 Ilustrasi pemisahan dengan kromatografi lapis tipis

Pemisahan sampel terjadi ketika eluen mengenai spot sampel yang ditotolkan pada batas bawah fasa diam. Fasa diam ditempatkan di dalam chamber yang telah dijenuhkan dengan fasa gerak yang terdiri dari pelarut organik atau campuran pelarut organik (Gambar 2.9). Komponen pada sampel mengalami migrasi akibat interaksi dengan fasa diam dan fasa gerak, sehingga komponen senyawa akan terdistribusi di antara kedua fasa dengan perbandingan tertentu, tergantung pada besarnya afinitas senyawa pada masing-masing fasa (Sherma, 2003). Komponen yang telah dipisahkan dapat diidentifikasi dengan pengamatan di bawah sinar lampu UV jika komponen terdiri dari senyawa yang berpendar atau berdasarkan penentuan R_f (*retention factor*) senyawa standar. Nilai R_f ditentukan berdasarkan perbandingan jarak noda atau komponen yang telah dipisahkan dengan jarak fasa gerak (eluen) dari batas bawah fasa diam (Sherma, 2003 dan Pollard dkk., 2006).

$$R_f = \frac{\text{Jarak noda atau komponen yang dipisahkan}}{\text{jarak eluen (fasa gerak)}}$$

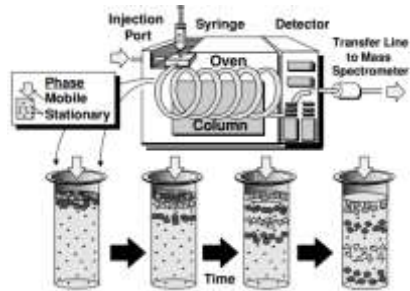
Fabiańska dan Kurkiewicz (2013) melakukan fraksinasi dengan metode Kromatografi Lapis Tipis Preparatif

(KLTP) pada fraksinasi sampel dari cekungan Turoszów, Polandia. Ektstrak sampel difraksinasi atas fraksi alifatik, aromatik, dan fraksi polar dengan menggunakan *n*-heksana sebagai fase gerak (eluen) dan silika gel (Merck, Kieselgel 60F254, 20×20cm) yang telah diaktivasi sebagai fasa diam. Hasil fraksinasi diamati dibawah sinar lampu UV serta perbandingan Rf senyawa standar berupa *n*-eikosana, Rf = 0,95 untuk fraksi alifatik, fenantrena, Rf = 0,47 untuk fraksi aromatik, dan kuinolina, Rf = 0,09 untuk fraksi polar.

2.4.3 Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM)

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

Proses pemisahan pada kromatografi gas ditunjukkan pada Gambar 2.10. Sejumlah sampel dilarutkan dengan pelarut volatil kemudian diinjeksikan ke dalam injektor dengan menggunakan *syringe*. Selanjutnya sampel yang dipanaskan pada kenaikan temperatur tertentu di dalam oven akan mengalami penguapan sehingga bercampur dengan gas pembawa dan bergerak menuju kolom. Komponen-komponen di dalam sampel mengalami pemisahan berdasarkan pada perbedaan volatilitas dan kemampuan partisi setiap komponen pada fasa diam dan fasa gerak (Peters dkk., 2005; Harvey, 2000; Pollard dkk., 2006).

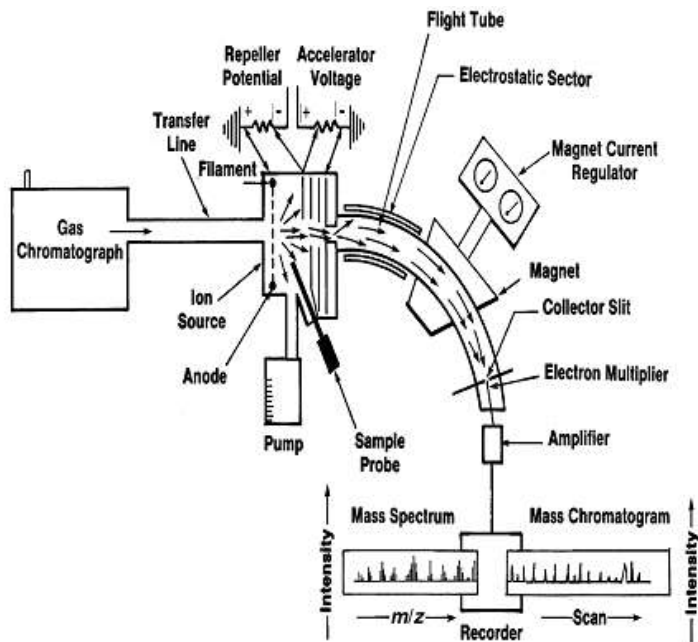


Gambar 2.10 Proses pemisahan sampel pada kromatografi gas (Peters dkk., 2005)

Sampel yang telah dipisahkan diidentifikasi dengan metode spektrometri massa. Spektrometri massa merupakan teknik identifikasi untuk mendapatkan massa relatif suatu molekul. Prinsip dasar spektrometri massa adalah ionisasi suatu molekul sehingga terbentuk ion. Proses ionisasi dapat dilakukan dengan tumbukan elektron sehingga terbentuk ion molekul (M^+). Ion molekul yang tidak stabil selanjutnya mengalami fragmentasi menjadi fragmen yang lebih kecil (Pine dkk., 1988).

Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) merupakan instrumen utama yang digunakan untuk menganalisis atau mengevaluasi senyawa biomarka. Komponen KG-SM dan proses yang terjadi pada sampel di dalam instrumen ditunjukkan pada Gambar 2.11. Komponen yang telah dipisahkan pada kromatografi gas diteruskan ke dalam ruang pengion. Sampel diuapkan di bawah vakum dan diionkan menggunakan berkas elektron. Ion sampel dipercepat menggunakan medan listrik memasuki tabung penganalisis dan dilakukan dalam medan magnet, sehingga hanya ion-ion positif dan radikal positif yang akan difokuskan pada ke detektor, sedangkan radikal netral akan dibelokkan ke dinding tabung. Ion dengan m/z yang lebih besar akan mencapai detektor terlebih dahulu diikuti m/z yang lebih kecil. Arus listrik yang diterima detektor akan diperkuat dan

spektrum massa sampel akan direkam (Harvey, 2000; Peters dkk., 2005)



Gambar 2.11 Komponen KG-SM (Peters dkk., 2005)

Identifikasi senyawa biomarka pada KG-SM dilakukan berdasarkan waktu retensi, pola elusi, dan pola fragmentasi spektrum massa (Peters dkk., 2005). Beberapa karakteristik fragmen senyawa biomarka aromatik yang umum ditemukan pada sampel geologi adalah sebagai berikut.

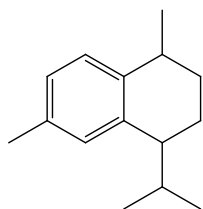
Tabel 2.3 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka aromatik

Senyawa	Karakteristik fragmen (m/z)		Referensi
	BP	M^+	
Kalamenena [35]	159	202	Sonibari dkk. (2012)
Antrasena [36]	178	178	Radke dkk. (1982)

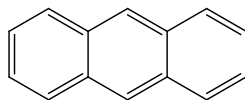
Senyawa	Karakteristik fragmen (m/z)		Referensi
	BP	M ⁺	
Naftalena dan alkilnaftalena [2]	128	128	Huang dkk. (2004)
	142	142	
	156	156	
	170	170	
	184	184	
Isoheksil alkil aromatik [37]	133	204	Ellis dkk. (1996)
	155	226	
	169	240	
	183	254	
	197	268	
Ionena [23] dan metilionena [38]	159	174	Achari dkk. (1973) dan Sonibari dkk. (2012)
	173	188	
Kadalena [19]	183	198	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Dibenzofuran dan alkil dibenzofuran [6]	168	168	Sephton dkk. (1999)
	182	182	
	196	196	
	210	210	
Fenantrena [28] dan alkilfenantrena [3]	178	178	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
	192	192	
	206	206	
	220	220	
Benzoantrasena [39]	228	228	Romero-Sarmiento dkk. (2011b)
Dibenzotiofena dan alkil dibenzotiofena [5]	184	184	Lopez (2014)
	198	198	
Monoaromatik steroid [27]	253	253	Kiepper dkk. (2014)
Retena [14]	219	234	Romero-Sarmiento dkk. (2011)

Senyawa	Karakteristik fragmen (m/z)		Referensi
	BP	M^+	
Triaromatik steroid [8] dan metil triaromatik steroid	231 245	sesuai alkil	Lopez (2014); Kiepper dkk. (2014)
2-metil retena [40]	233	248	Bastow dkk. (2001)
Tetrahidroretena [21]	223	238	Nakamura (2010)
Dehidroabietana [41]	255	270	Nakamura (2010)
de-A-triterpenoid [42]	187 159 172 322	306 310 308 322	Stout (1992)
C_{14} aril isoprenoid [43]	133/134	190	Summons dan Powell (1987)
Benzohopana [9]	191	sesuai alkil	Kiepper dkk. (2014)
Perilena [44]	252	252	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Pirena [45]	204	204	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Flourantena [46]	202	202	Romero-Sarmiento dkk. (2011)
18,19-bisnorsimonelit [47]	209	224	Otto dkk. (2002)

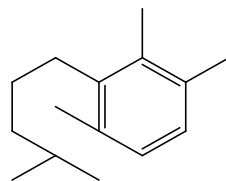
Keterangan: BP (*Base Peak*/ puncak dasar); M^+ (ion molekul)



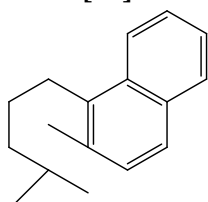
[35]



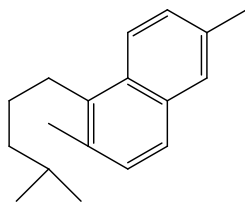
[36]



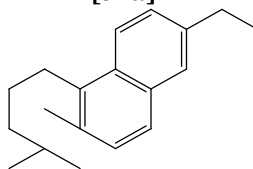
[37a]



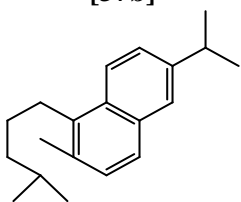
[37b]



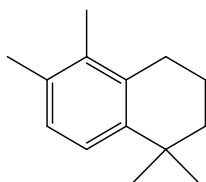
[37c]



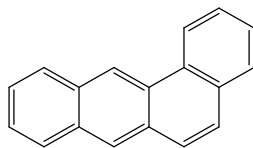
[37d]



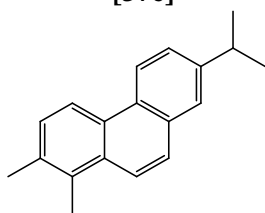
[37e]



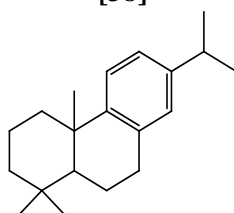
[38]



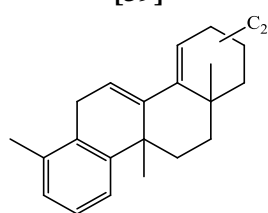
[39]



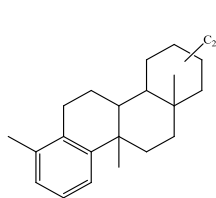
[40]



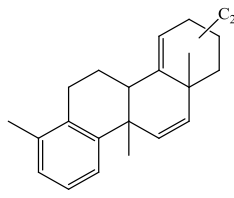
[41]



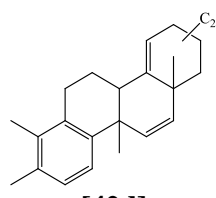
[42a]



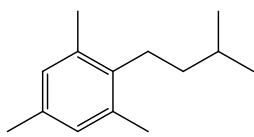
[42b]



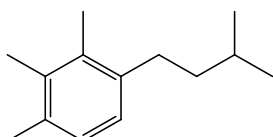
[42c]



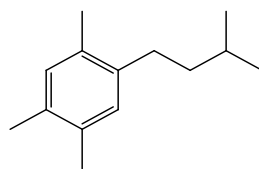
[42d]



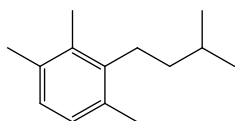
[43a]



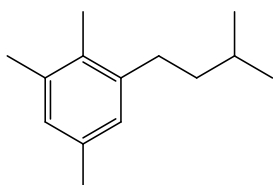
[43b]



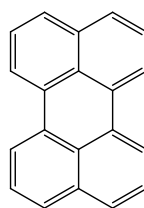
[43c]



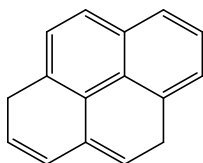
[43d]



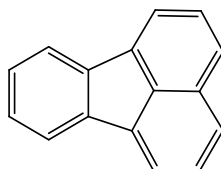
[43e]



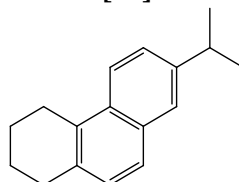
[44]



[45]



[46]



[47]

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Peralatan dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat distilasi, seperangkat alat soxhlet, *centrifuge* IEC CL40R, seperangkat alat *rotatory evaporator* vakum, oven, corong pisah, kolom kromatografi, corong tulip, labu bulat, pipet pasteur, tabung sentrifugasi, *chamber*, botol vial, pinset, pemotong, jarum, pengaduk, neraca analitik, plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) silika gel 60 F₂₅₄, dan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM).

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sampel minyak mentah (*crude oil*) yang diperoleh dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean, KOH, isopropanol, silika gel, *sea sand*, kapas, *cellite*, aseton ((CH₃)₂CO), diklorometana/DCM (CH₂Cl₂), etil asetat (CH₃COOC₂H₅) *n*-heksana, dietil eter ((C₂H₅)₂O), asam format (HCOOH), kloroform (CHCl₃), metanol (CH₃OH), aquabidest (H₂O), serbuk Cu, dan HCl pekat.

3.2 Preparasi Alat dan Bahan

3.2.1 Peralatan Gelas

Peralatan gelas yang digunakan dikondisikan dalam keadaan geokimia. Peralatan gelas dicuci dengan sabun kemudian dibilas dengan air. Selanjutnya peralatan dibilas kembali dengan aseton dan DCM kemudian dikeringkan pada temperatur ruang. Peralatan yang telah kering segera dibungkus dengan aluminium foil sebelum digunakan.

3.2.2 Pipet Pasteur

Pipet pasteur yang digunakan dibilas dengan kloroform menggunakan alat soxhlet selama 48 jam. Selanjutnya, pipet dikeringkan pada suhu ruang dengan dibungkus menggunakan aluminium foil untuk menghindari adanya kontaminasi pengotor. Pipet yang telah kering ditutup dengan kapas dan diletakkan di dalam bejana penyimpanan dalam keadaan tertutup.

3.2.3 Kapas, *Sea Sand*, Silika Gel, dan *Cellite*

Kapas, *sea sand*, silika gel, dan *cellite* dibungkus dengan kertas saring kemudian dibilas dengan kloroform menggunakan alat soxhlet selama 48 jam. Selanjutnya, bahan yang telah dibilas dikeringkan pada suhu ruang dengan dibungkus menggunakan aluminium foil untuk menghindari adanya kontaminasi dengan pengotor. Bahan-bahan yang telah kering dikeluarkan dari kertas saring kemudian disimpan di dalam alat gelas dalam keadaan tertutup.

3.2.4 Pelarut Organik

Pelarut organik, seperti isopropanol, aseton, kloroform, diklorometana, etil asetat, *n*-heksana, dietil eter, dan metanol dimurnikan dengan metode distilasi. Pelarut didistilasi berdasarkan titik didih (Tabel 3.1) dan sesuai dengan proses pemurnian pelarut organik.

3.2.5 Plat Kromatografi Lapis Tipis

Plat yang akan digunakan untuk pemisahan dengan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) dipreparasi dengan elusi menggunakan etil asetat. Plat dikeringkan pada suhu ruang setelah proses elusi berakhir. Plat yang telah kering diamati di bawah sinar lampu UV kemudian ditandai batas pengotor sebagai batas atas. Selanjutnya plat KLTP dibungkus dengan aluminium foil kemudian disimpan pada

suhu ruang. Plat KLTP diaktivasi di dalam oven pada temperatur 105°C selama 45 menit (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013).

Tabel 3.1 Titik didih beberapa pelarut organik

Pelarut Organik	Titik Didih (°C)
Isopropanol	82,5
Aseton	56,5
Diklorometana	39,6
Etil asetat	77,0
<i>n</i> -heksana	68,7
Dietil eter	34,6
Kloroform	61,2
Metanol	64,7

(Sumber: Solomons dan Fryhle, 2000)

3.3 Ekstraksi dan Fraksinasi

3.3.1 Pemisahan Air dan Bitumen

Bitumen dan kandungan air pada cuplikan minyak bumi dipisahkan dengan menggunakan corong pisah sehingga terbentuk fasa air dan bitumen. Fasa air yang berada di bagian bawah dikeluarkan terlebih dahulu sehingga diperoleh bitumen sampel.

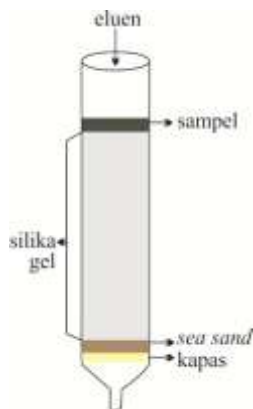
3.3.2 Ekstraksi Malten dan Aspalten

Sebanyak 2 gram bitumen sampel ditambahkan dengan 50 mL *n*-heksana kemudian didiamkan. Selanjutnya campuran disentrifugasi selama 20 menit, 2500 rpm. Fasa yang mengendap merupakan aspalten dan fasa yang larut dalam *n*-heksana merupakan malten. Selanjutnya, pelarut diuapkan dengan menggunakan *rotatory evaporator* vakum. Malten yang diperoleh difraksinasi dengan kromatografi kolom.

3.3.3 Fraksinasi dengan Kromatografi Kolom

Tahapan fraksinasi diawali dengan preparasi kolom. Sebanyak 0,5 gram KOH dilarutkan dengan isopropanol kemudian dicampur dengan 70 gram silika gel yang telah diaktivasi terlebih dahulu. Silika gel yang telah dijenuhkan dengan KOH-isopropanol dimasukkan ke dalam kolom kromatografi yang telah diisi dengan kapas dan *sea sand* (Gambar 3.1). Selanjutnya kolom dielusi dengan dietil eter (McCarthy dan Duthie, 1962).

Sebanyak 1 gram malten dilarutkan dengan dietil eter kemudian dimasukkan ke dalam kolom kromatografi dan dilakukan elusi secara bertingkat. Elusi dengan dietil eter untuk mendapatkan fraksi netral, dietil eter/asam format (98/2, v/v) untuk fraksi asam, dan kloroform/metanol/H₂O (65/25/4, v/v/v) untuk mendapatkan fraksi polar. Fraksi-fraksi yang telah diperoleh dipekatkan dengan menggunakan *rotatory evaporator* vakum (McCarthy dan Duthie, 1962 dan Burhan dkk., 2002).



Gambar 3.1 Skema kromatografi kolom

3.3.4 Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP)

Sebanyak 100 mg fraksi netral yang diperoleh dari kromatografi kolom dilarutkan dengan menggunakan DCM kemudian ditotolkan pada batas bawah plat KLTP (Gambar 3.2). Selanjutnya dilakukan elusi di dalam chamber yang telah dijenuhkan dengan menggunakan DCM hingga mencapai batas atas. Plat dikeringkan setelah elusi dihentikan kemudian diamati di bawah sinar lampu UV. Selanjutnya dilakukan ekstraksi untuk ketiga fraksi yang diperoleh dengan menggunakan DCM sehingga diperoleh fraksi hidrokarbon, fraksi keton, dan fraksi alkohol. Fraksi hidrokarbon yang telah diperoleh difraksinasi kembali dengan metode KLTP. Sebanyak 30 mg fraksi hidrokarbon difraksinasi dengan menggunakan *n*-heksana sebagai eluen.

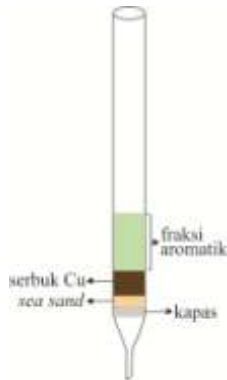


Gambar 3.2 Skema plat KLTP

3.3.5 Desulfurisasi Fraksi Aromatik

Fraksi aromatik yang telah diperoleh didesulfurisasi dengan serbuk Cu. Serbuk Cu dicuci dengan HCl kemudian didiamkan selama 15-20 menit. Selanjutnya Cu dicuci dengan aquabidest hingga pH netral dan dicuci dengan aseton dan DCM. Serbuk Cu yang telah kering dimasukkan kedalam pipet yang telah diisi dengan kapas dan *seasand* (Gambar 3.3)

kemudian dilakukan desulfurisasi dengan melewati fraksi aromatik yang telah diperoleh pada serbuk Cu.



Gambar 3.3 Skema desulfurisasi fraksi aromatik

3.4 Analisa dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (KG-SM)

Analisa dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa (KG-SM) dilakukan dengan Agilent GCMSD5975C, tipe kolom HP-5MS (30 m x 250 μm x 0,2 μm) dengan 5% *phenyl methyl silox* dan gas helium (He) sebagai gas pembawa. Pengaturan suhu kolom adalah 70°C (ditahan selama 2 menit) kemudian dinaikkan suhunya hingga 100°C dengan laju 10°C/menit dan dinaikkan kembali hingga 300°C, laju 4°C/menit dengan ditahan selama 20 menit.

Senyawa fraksi aromatik diidentifikasi berdasarkan waktu retensi, spektrum massa, dan perbandingan dengan literatur (Gallegos, 1973; Radke dkk, 1994; Ellis dkk, 1996; Sephton dkk, 1999; vanAarrssen dkk, 2000; Grice dkk, 2001; Huang dkk, 2004; Romero-Sarmiento dkk, 2011; Sonibari dkk, 2012; Achari dkk, 1973; Asif dkk, 2009; Singh dkk, 1994)

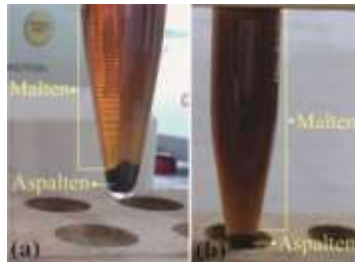
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Fraksinasi

4.1.1 Fraksinasi Malten dan Aspalten

Proses fraksinasi diawali dengan pemisahan bitumen dan kandungan air pada sampel minyak bumi. Bitumen yang telah dipisahkan dengan air difraksinasi kembali dengan *n*-heksana menggunakan *centrifuge* IEC CL40R selama 20 menit (2500 rpm) sehingga diperoleh malten dan aspalten. Malten terdiri dari komponen yang bersifat nonpolar sehingga cenderung larut dengan *n*-heksana, sedangkan aspalten yang bersifat polar tidak larut dalam *n*-heksana dan mengendap di dasar tabung (Gambar 4.1).



Gambar 4.1 Hasil pemisahan malten dan aspalten. (a) Sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean

Kedua komponen dipisahkan dari tabung dan diuapkan pelarutnya dengan *rotatory evaporator* vakum, sehingga diperoleh ekstrak pekat aspalten dan malten sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Hasil pemisahan aspalten dan malten

	Jatibarang	Bawean
Bitumen (gram)	2,0574	2,0683
Malten (gram)	1,8473 (89,79%)	1,7632 (85,25%)
Aspalten (gram)	0,0504 (2,45%)	0,0296 (1,43%)

4.1.2 Fraksinasi dengan Kromatografi Kolom

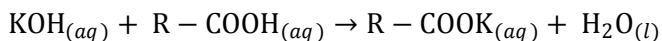
Malten yang diperoleh difraksinasi kembali dengan metode kromatografi kolom. Pemisahan pada kromatografi kolom berdasarkan pada perbedaan kepolaran dan distribusi sampel pada fasa diam dan fasa gerak (Harvey, 2000). Fasa diam yang digunakan adalah silika gel yang dijenuhkan dengan KOH-isopropanol. Silika gel yang bersifat polar digunakan untuk menjerat fraksi polar, sedangkan KOH-isopropanol digunakan untuk menjerat fraksi asam. Proses fraksinasi dengan kromatografi kolom ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Proses fraksinasi dengan kromatografi kolom
(a) Preparasi kolom; (b) Elusi fraksi netral;
(c) Elusi fraksi asam; (d) Elusi fraksi polar

Elusi pertama dilakukan dengan dietil eter untuk menurunkan fraksi netral. Elusi dilanjutkan dengan penambahan dietil eter/asam format 98/2, v/v untuk menurunkan fraksi asam. Fraksi asam semula terikat dengan

KOH membentuk garam R-COOK berdasarkan persamaan reaksi berikut.



Penambahan asam akan mengakibatkan fraksi asam pada fasa diam terelusi dengan eluen. Elusi terakhir dilakukan dengan penambahan kloroform/metanol/H₂O 65/25/4, v/v/v untuk menurunkan fraksi polar. Fraksi polar dan eluen yang memiliki kepolaran yang sama mengakibatkan fraksi polar terelusi dengan eluen sehingga diperoleh fraksi polar. Hasil fraksinasi dengan kromatografi kolom ditunjukkan dalam Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil fraksinasi dengan kromatografi kolom

	Jatibarang	Bawean
Berat malten (gram)	1,0534	1,1223
Fraksi netral (gram)	0,9374 (88,99%)	0,8515 (75,87%)
Fraksi asam (gram)	0,0088 (0,84%)	0,0380 (3,38%)
Fraksi polar (gram)	0,0179 (1,70%)	0,0046 (0,41%)

4.1.3 Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis Preparatif

Fraksi netral yang diperoleh difraksinasi atas fraksi hidrokarbon, keton, dan fraksi alkohol dengan metode Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) menggunakan DCM sebagai eluen. Pemisahan komponen pada fraksi netral terjadi berdasarkan perbedaan distribusi diantara kedua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak (Sherma, 2003). Hasil fraksinasi dipisahkan berdasarkan pengamatan di bawah sinar lampu UV dan penentuan R_f berdasarkan senyawa standar (standar fraksi hidrokarbon adalah lupena, R_f = 1,0 – 0,8; fraksi keton, lupenon, R_f = 0,8 – 0,5; fraksi alkohol, lupeol, R_f = 0,5 – 0,05) (Hardianto dkk., 2014). Fraksi yang telah dipisahkan diekstrak dari silika gel dengan menggunakan

DCM (Gambar 4.3). Hasil pemisahan fraksi netral disajikan pada Tabel 4.3.



Gambar 4.3 Proses ekstraksi fraksi hidrokarbon

Tabel 4.3 Hasil pemisahan fraksi netral dengan KLTP

	Jatibarang	Bawean
Fraksi netral (mg)	93,2	113,7
Fraksi hidrokarbon (mg)	66,6 (71,46%)	92,9 (81,71%)
Fraksi keton (mg)	0,7 (0,75%)	10,0 (8,79%)
Fraksi alkohol (mg)	1,8 (1,93%)	4,9 (4,31%)

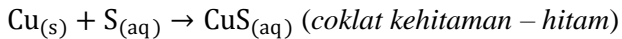
Fraksi hidrokarbon yang diperoleh difraksinasi kembali dengan metode KLTP sehingga diperoleh fraksi hidrokarbon alifatik dan hidrokarbon aromatik menggunakan *n*-heksana sebagai eluen. Fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik diperoleh berdasarkan penentuan R_f senyawa standar (standar fraksi hidrokarbon alifatik adalah lupena, $R_f=1,0 - 0,9$; hidrokarbon aromatik, dibenzoantrasena (DBA), $R_f = 0,9 - 0,1$) (Hardianto dkk., 2014) dan pengamatan di bawah sinar lampu UV pada panjang gelombang 254 nm. Fraksi hidrokarbon aromatik akan berpendar pada pengamatan di bawah sinar lampu UV akibat adanya ikatan π terkonjugasi. Hasil pemisahan fraksi hidrokarbon disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Hasil pemisahan fraksi hidrokarbon dengan KLTP

	Jatibarang	Bawean
Fraksi hidrokarbon (mg)	30,2	30
Fraksi alifatik (mg)	8,3 (27,48%)	11,1 (37%)
Fraksi aromatik (mg)	15,3 (50,66%)	13,1 (43,67%)

4.1.4 Desulfurisasi Fraksi Aromatik

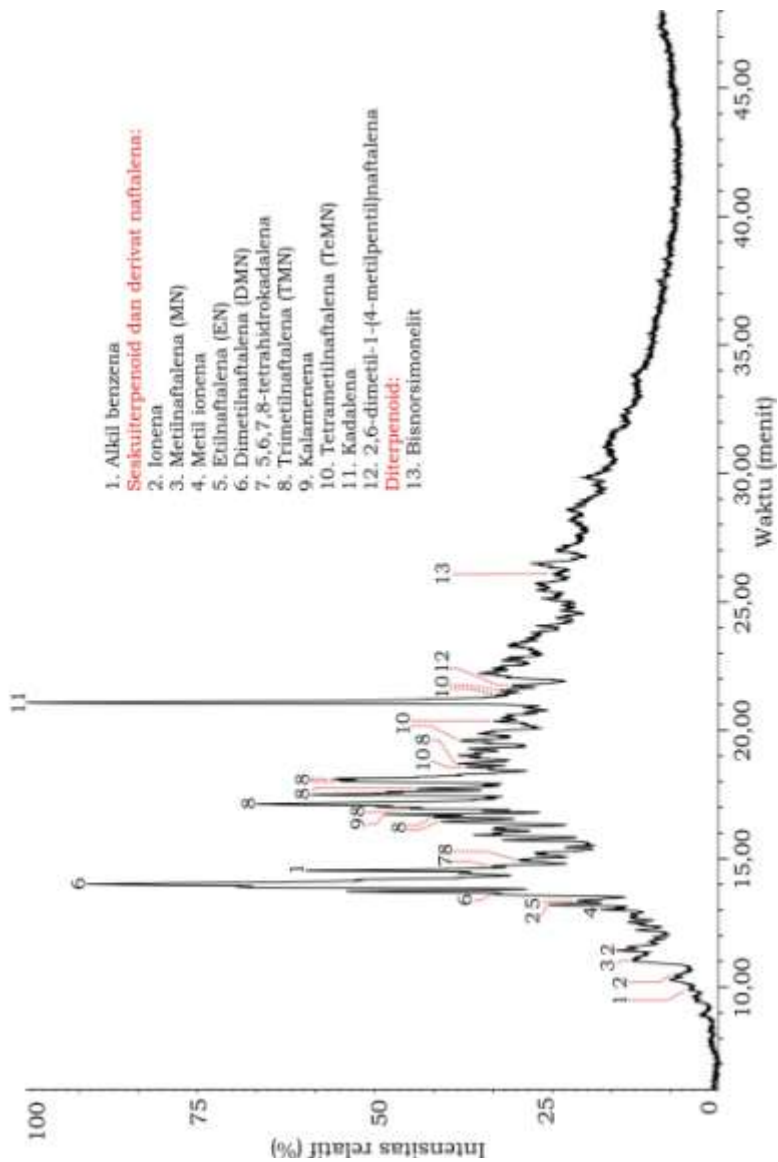
Desulfurisasi fraksi aromatik bertujuan untuk menghilangkan sulfur bebas pada fraksi aromatik. Desulfurisasi dilakukan dengan melewati fraksi aromatik pada serbuk Cu (Gambar 4.4), sehingga Cu akan berikatan dengan sulfur bebas membentuk CuS berdasarkan prinsip reaksi reduksi-oksidasi.



Gambar 4.4 Proses desulfurisasi fraksi aromatik

4.2 Identifikasi Senyawa Biomarka Hidrokarbon Aromatik

Analisa biomarka fraksi hidrokarbon aromatik minyak bumi yang diperoleh dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean menunjukkan kromatogram ion total (*Total Ion Chromatogram, TIC*), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.



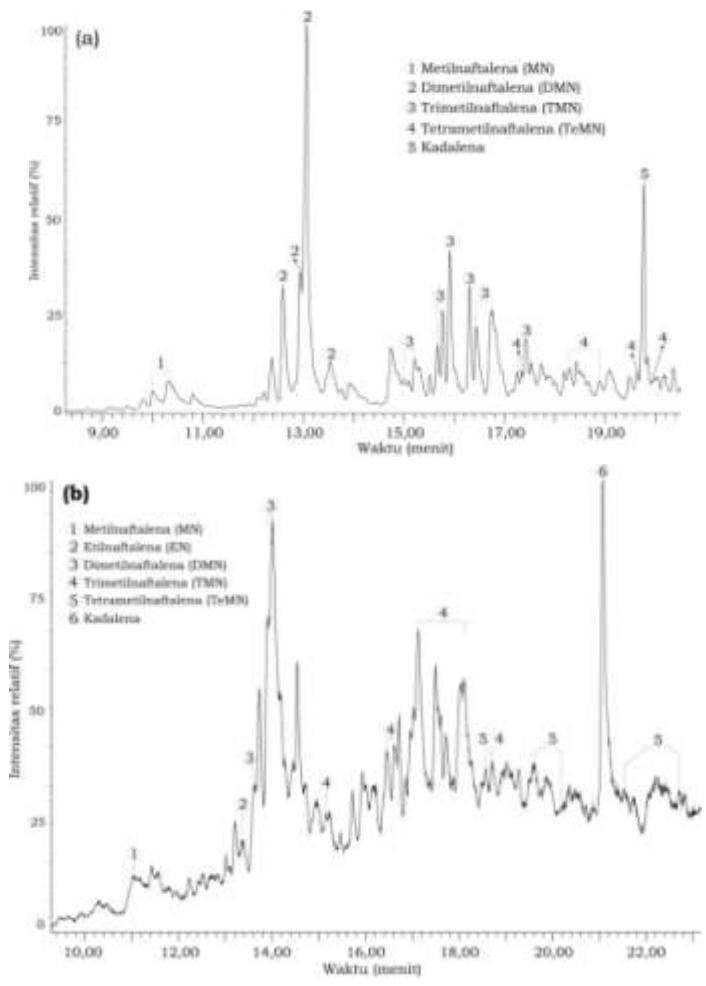
Gambar 4.6 Kromatogram ion total fraksi hidrokarbon aromatik Bawean Program tempatur oven 70°C (ditahan 2 menit), 70-100°C (10°C/menit), 100-300°C (4°C/menit), dan temperatur isothermal pada 300°C selama 20 menit

Kromatogram ion total pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6 menunjukkan fraksi aromatik minyak bumi dari lapangan Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean terdiri dari kelompok alkil benzena, derivat naftalena, seskuiterpenoid, senyawa aromatik heterosiklik, serta diterpenoid dan triterpenoid. Senyawa dengan kelimpahan paling tinggi pada sampel Jatibarang adalah dimetil naftalena (DMN), sedangkan pada sampel Bawean adalah 1,6-dimetil-4-isopropilnaftalena (kadalena) [19].

4.2.1 Derivat naftalena

Identifikasi derivat naftalena dilakukan berdasarkan fragmentasi senyawa pada puncak dasar m/z 142, 141, 156, 170, dan 184 yang secara berurutan menunjukkan keberadaan senyawa metilnaftalena (MN), etilnaftalena (EN), dimetilnaftalena (DMN), trimetilnaftalena (TMN), dan tetrametilnaftalena (TeMN). Fragmentogram derivat naftalena tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.7.

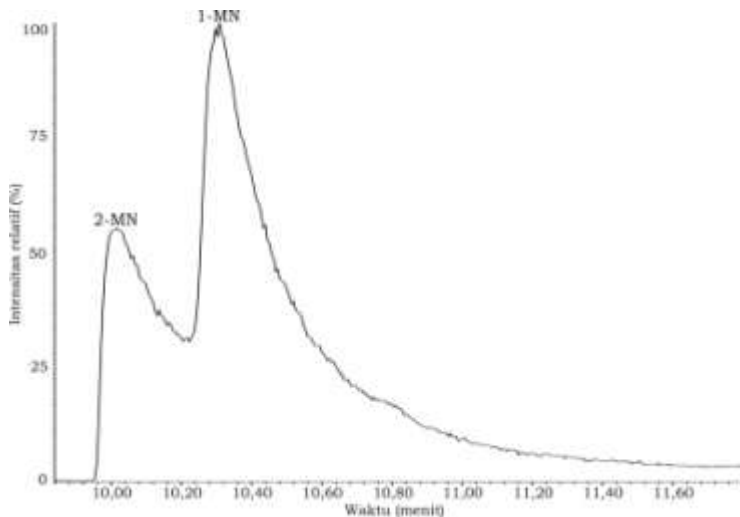
Senyawa DMN yang diidentifikasi berdasarkan m/z 156 menunjukkan intensitas paling tinggi pada sampel Jatibarang dibandingkan dengan derivat naftalena lainnya, sedangkan pada sampel Bawean, senyawa kadalena ditemukan dengan intensitas paling tinggi. Kedua sampel menunjukkan distribusi derivat naftalena yang serupa, yaitu kelimpahan $DMN > TMN > TeMN > MN$ (relatif terhadap DMN). Intensitas DMN yang paling tinggi pada kedua sampel serupa dengan minyak bumi dari cekungan Turpan, China. Min dan Philp (2010) mengemukakan bahwa minyak bumi dari cekungan Turpan yang diendapkan pada lingkungan terestrial (danau *saline* atau rawa) menunjukkan konsentrasi naftalena yang relatif tinggi.



Gambar 4.7 Fragmentogram derivat naftalena (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean

Keberadaan alkilnaftalena dalam sampel geologi dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik (Sivan dkk., 2008), tingkat kematangan (Killops dan Killops, 2005; Peters dkk., 2005), dan lingkungan pengendapan

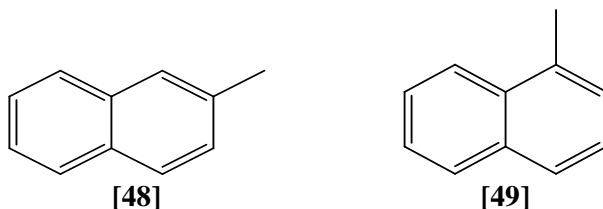
(Strachan dkk., 1988). Senyawa metilnaftalena (MN) pada sampel Jatibarang diidentifikasi sebagai 2-metilnaftalena (2-MN) [48] dan 1-metilnaftalena (1-MN) [49] dengan intensitas lebih tinggi pada 1-MN [49], sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.8.



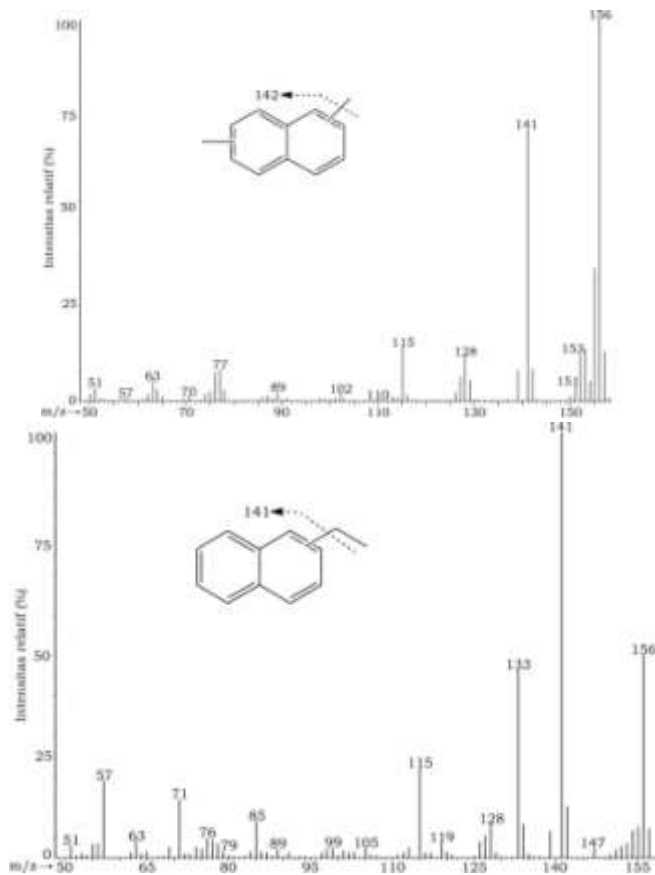
Gambar 4.8 Distribusi senyawa metilnaftalena (MN) pada sampel Jatibarang

2-MN [48] terdiri dari gugus metil yang tersubstitusi pada posisi β , sedangkan pada 1-MN [49] gugus metil tersubstitusi pada posisi α . Posisi substituen tersebut menunjukkan stabilitas termal 2-MN [48] lebih tinggi dibandingkan 1-MN [49]. Keberadaan isomer yang lebih stabil menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi (Killops dan Killops, 2005), sehingga peningkatan tingkat kematangan umumnya sebanding dengan rasio konsentrasi isomer β/α (Peters dkk., 2005). Berdasarkan perbandingan konsentrasi 2-MN [48] dan 1-MN [49], sampel Jatibarang menunjukkan tingkat kematangan yang rendah. Akan tetapi, intensitas 1-MN [49] yang tinggi juga dapat diakibatkan oleh sumber masukan

bahan organik yang melimpah. 1-MN [49] umumnya ditemukan pada sedimen yang berasal dari resin konifer (Alexander dkk., 1992; Heppenheimer dkk., 1992). Hal ini mengakibatkan beberapa indikator tingkat kematangan, seperti perbandingan rasio 2-MN [48] dan 1-MN [49] menunjukkan perilaku yang tidak menentu pada sedimen yang mengandung tumbuhan yang terdapat pada zaman Jurasik atau zaman yang lebih muda (Alexander dkk., 1992). Oleh karena itu, dibutuhkan perbandingan dengan parameter lain untuk menentukan tingkat kematangan sampel.

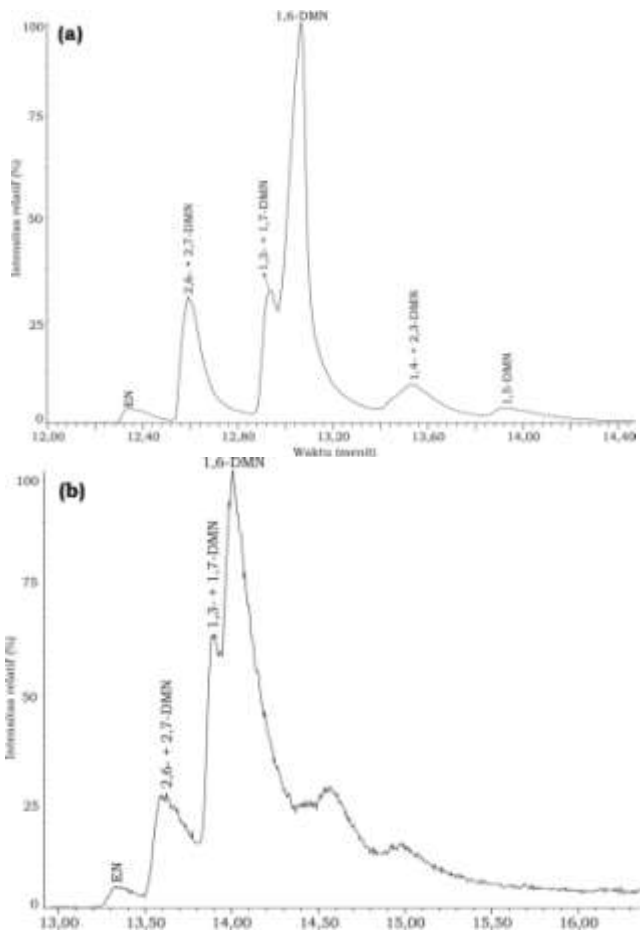


Senyawa etilnaftalena (EN) dan dimetilnaftalena (DMN) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram pada m/z 141 dan 156. Elusidasi puncak 2 pada Gambar 4.7(a) dan puncak 3 pada Gambar 4.7(b) menghasilkan spektrum massa dengan dengan fragmen ion pada m/z 141 dan 156 (puncak dasar), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.9. Puncak pada m/z 156 merupakan ion molekul (M^+) yang terbentuk akibat adanya pelepasan satu elektron pada kulit valensi. Puncak m/z 141 terbentuk pada fragmentasi ion molekul menjadi $(C_{11}H_9)^+$ dan radikal $\bullet CH_3$. Elusidasi puncak 2 pada Gambar 4.7(b) menghasilkan spektrum massa dengan dengan fragmen ion pada m/z 141 (puncak dasar) dan 156, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.9. Puncak pada m/z 156 merupakan ion molekul (M^+) yang terbentuk akibat adanya pelepasan satu elektron pada kulit valensi. Puncak m/z 141 terbentuk pada fragmentasi ion molekul menjadi $(C_{11}H_9)^+$ dan radikal $\bullet CH_3$.



Gambar 4.9 Spektrum massa dimetilnaftalena (DMN) dan etilnaftalena (EN)

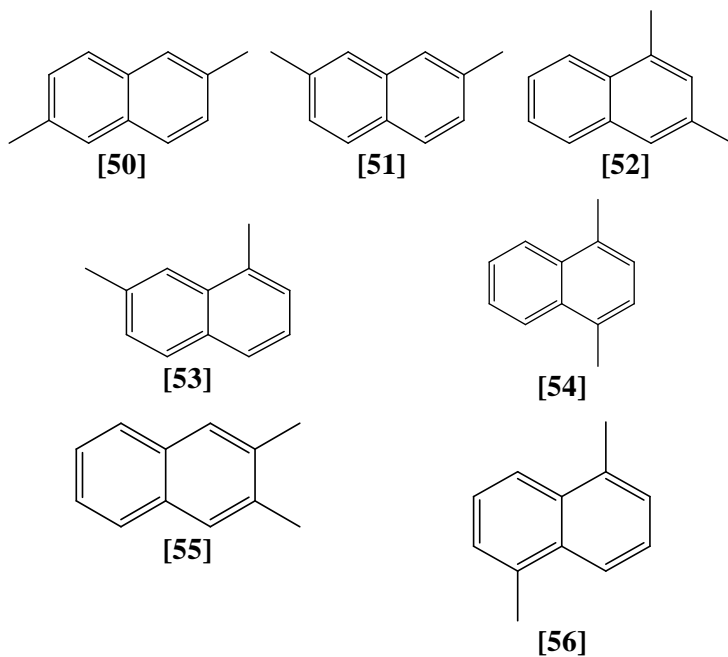
Identifikasi senyawa DMN pada kedua sampel menunjukkan adanya isomer 2,6- [50] + 2,7-DMN [51], 1,3- [52] + 1,7-DMN [53], 1,6-DMN [22], 1,4- [524] + 2,3-DMN [55], dan 1,5-DMN [56] (Gambar 4.10).

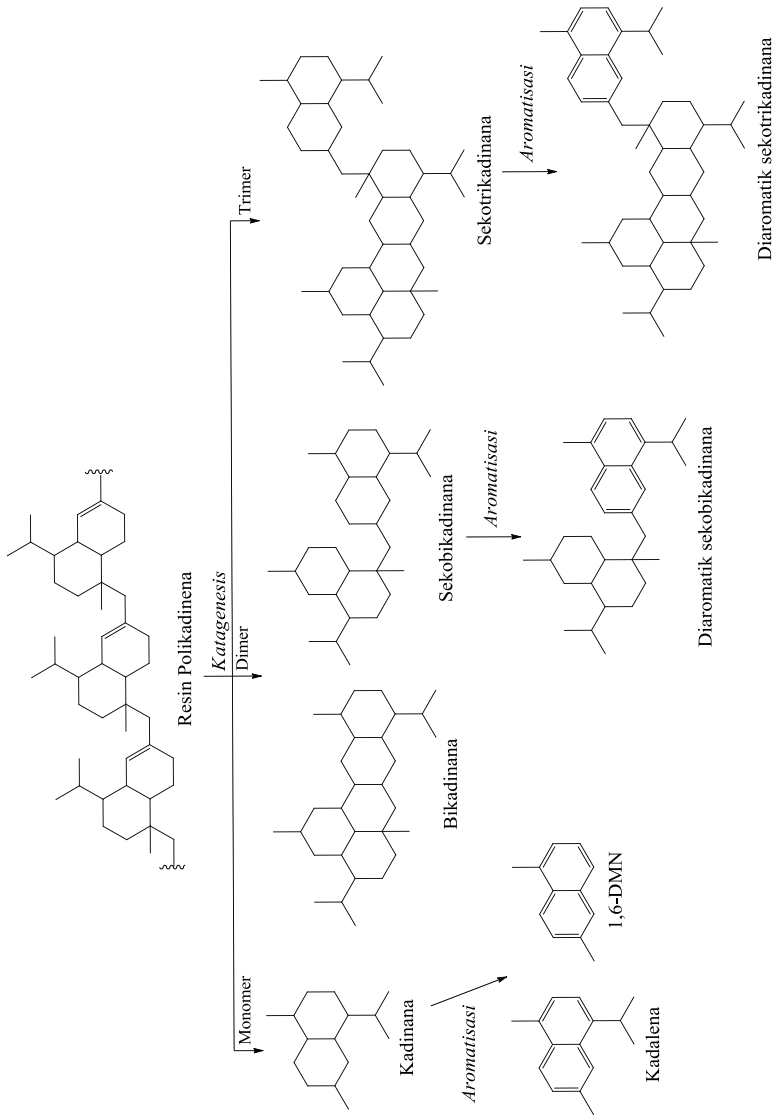


Gambar 4.10 Distribusi senyawa dimetilnaftalena (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean

Distribusi senyawa DMN dan EN pada kedua sampel menunjukkan pola yang serupa dengan intensitas paling tinggi adalah 1,6-DMN [22], sedangkan intensitas paling rendah adalah EN. Senyawa dengan stabilitas termal yang rendah, yaitu 1,4- [54] dan 1,5-DMN [56] ditemukan dengan

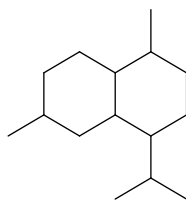
intensitas yang rendah pada sampel Jatibarang dan tidak ditemukan pada sampel Bawean. 2,6- [50] dan 2,7-DMN [51] yang merupakan kelompok DMN dengan stabilitas termal paling tinggi (Killops dan Killops, 2005) ditemukan lebih rendah dibandingkan 1,6-DMN [22] pada kedua sampel. Kelimpahan 1,6-DMN [22] yang tinggi dapat diakibatkan oleh sumber masukan bahan organiknya yang melimpah. 1,6-DMN [22] dapat berasal dari dealkilasi dan isomerisasi kadalena pada kondisi asam (Alexander dkk., 1994). Selain itu, senyawa ini juga dapat diperoleh dari depolimerisasi dan aromatisasi resin polikadinena pada tahap katagenesis (Engel dan Macko, 1993; Peters dkk., 2005; van Aarsen dkk., 1994). Hasil aromatisasi monomer kadinana [57] berupa 1,6-DMN [22] dan kadalena [19]. Depolimerisasi dan aromatisasi resin polikadinena ditunjukkan pada Gambar 4.11.



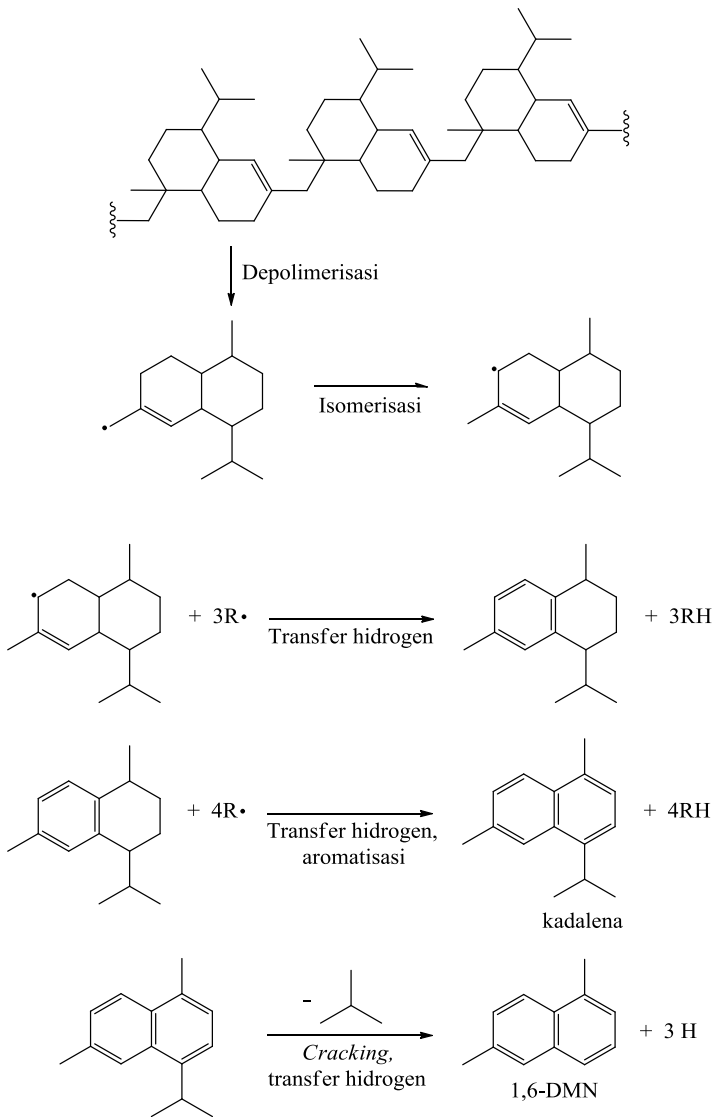


Gambar 4.11 Depolimerisasi dan aromatisasi resin polikadinana

1,6-DMN [22] ditemukan melimpah pada kedua sampel bersama dengan kadalena [19]. Kelimpahan kedua senyawa tersebut dapat menunjukkan perbedaan tingkat kematangan pada kedua sampel. Michels dkk. (2000) mengemukakan bahwa selama peningkatan kematangan kelimpahan kadalena menurun, sedangkan kelimpahan 1,6-DMN ditemukan meningkat. Hal ini dapat diakibatkan oleh kadalena [19] yang merupakan hasil aromatisasi senyawa kadinana [57], lebih lanjut mengalami *cracking* (pemutusan) pada gugus isopropil, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.12. Depolimerisasi dan aromatisasi polikadinena yang berlangsung pada temperatur tinggi, mengakibatkan terbentuknya 1,6-DMN [22] pada tingkat kematangan yang tinggi (Radke dkk., 1994). Oleh karena itu, distribusi 1,6-DMN [22] dan kadalena [19] pada kedua sampel menunjukkan bahwa sampel Jatibarang memiliki tingkat kematangan yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel Bawean.

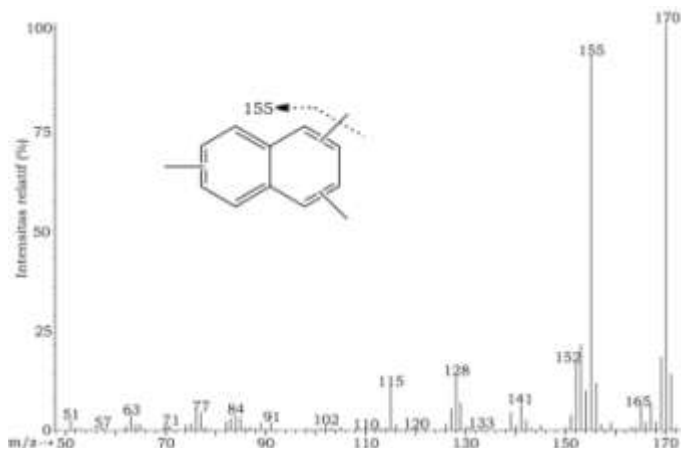


[57]



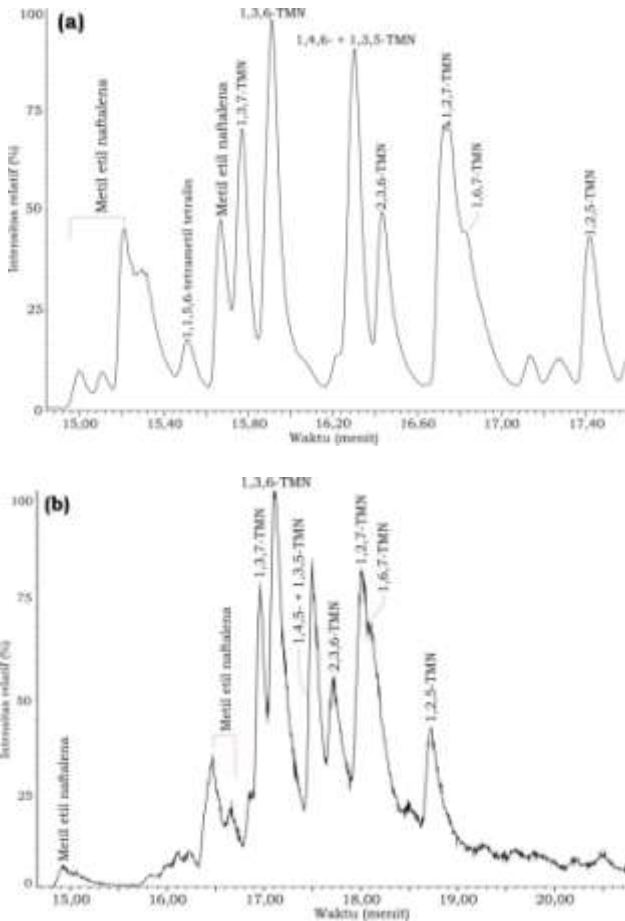
Gambar 4.12 Pembentukan kadalena dan 1,6-DMN (Michels dkk., 2000)

Derivat naftalena lainnya yang ditemukan pada kedua sampel adalah trimetilnaftalena (TMN). Senyawa TMN diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 170. Elusidasi puncak 3 pada Gambar 4.7(a) dan puncak 4 pada Gambar 4.7(b) menghasilkan spektrum massa dengan fragmen ion pada m/z 155 dan 170 (puncak dasar), sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.13. Puncak pada m/z 170 merupakan ion molekul (M^+) yang terbentuk akibat adanya pelepasan satu elektron pada kulit valensi. Puncak m/z 155 terbentuk pada fragmentasi ion molekul menjadi $(C_{12}H_{11})^+$ dan radikal $\bullet CH_3$.



Gambar 4.13 Spektrum massa trimetilnaftalena (TMN)

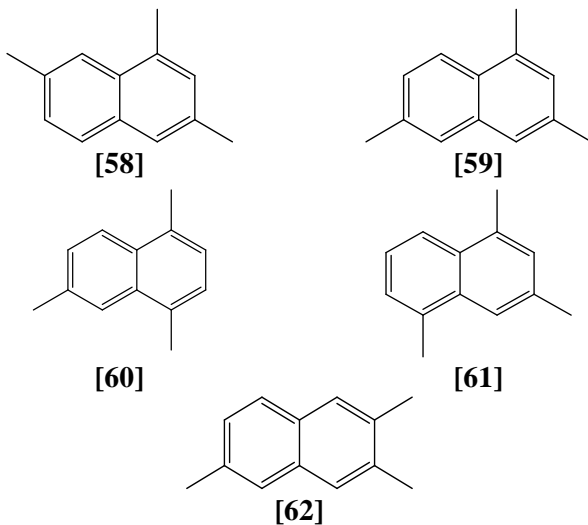
Identifikasi senyawa trimetilnaftalena (TMN) pada kedua sampel menunjukkan adanya isomer 1,3,7-TMN [58], 1,3,6-TMN [59], 1,4,6- [60] + 1,3,5-TMN [61], 2,3,6-TMN [62], 1,2,7-TMN [18], dan 1,2,5-TMN [10], sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Distribusi senyawa trimetilnaftalena (TMN) (a) sampel Jatibatang; (b) sampel Bawean

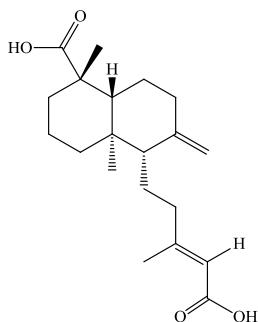
Keberadaan senyawa trimetilnaftalena (TMN) digunakan untuk menentukan tingkat kematangan, sumber bahan organik (Peters dkk., 2005), dan lingkungan pengendapan (Strachan dkk., 1988). Senyawa TMN merupakan hasil degradasi dan aromatisasi senyawa triterpenoid yang terdapat pada tumbuhan tingkat tinggi. Senyawa TMN pada umumnya

terbentuk pada lingkungan rawa dengan suasana asam (Strachan dkk., 1988).



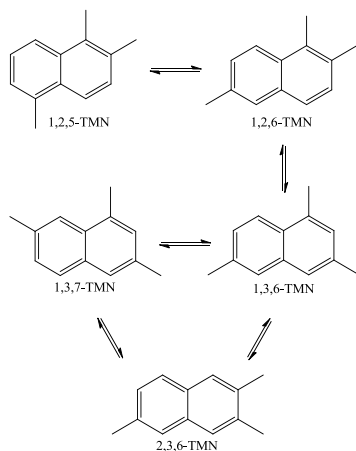
1,2,5-TMN [10] ditemukan dengan intensitas paling rendah dibandingkan dengan isomer TMN lainnya pada kedua sampel. Senyawa ini dapat terbentuk dari beberapa prekursor bahan alam pada tumbuhan tingkat tinggi. Senyawa bisiklik diterpenoid yang ditemukan pada tumbuhan konifer mengalami aromatisasi membentuk 1,2,5-TMN [10] dibawah kondisi laboratorium, misalnya asam agatat [63] yang dipanaskan dengan selenium menghasilkan 1,2,5-TMN [10]. Asam agatat [63] ditemukan pada resin *Araucariaceae* (Strachan dkk., 1988). 1,2,5-TMN [10] bersama dengan 1,2,7-TMN [18] yang juga ditemukan pada kedua sampel dengan intensitas yang lebih tinggi dapat diperoleh dari kelompok triterpenoid dengan kerangka oleanoid melalui aromatisasi cincin D/E, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2. Kelimpahan senyawa ini menunjukkan adanya masukan sumber bahan organik dari kelompok triterpenoid dengan

kerangka oleanoid yang ditemukan pada tumbuhan *Angiospermae* (Strachan dkk., 1988; Puttmann dan Villar, 1987).



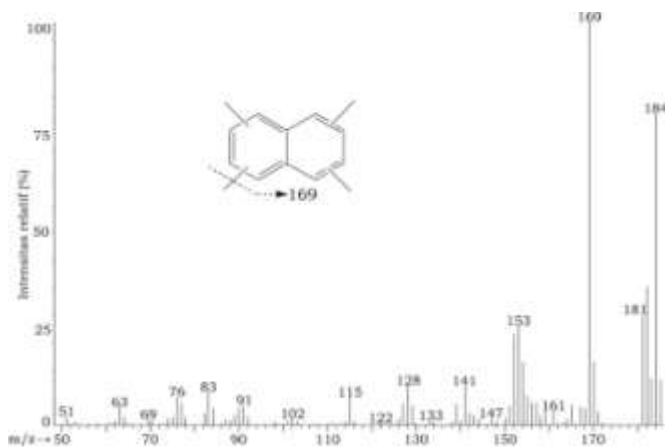
[63]

Keberadaan 1,3,6-TMN [59] yang ditemukan dengan intensitas paling tinggi, diikuti kelimpahan 1,2,7- [18] ($\alpha\beta\beta$), 1,3,7- [58] ($\alpha\beta\beta$), dan 2,3,6-TMN [62] ($\beta\beta\beta$) pada kedua sampel dapat diperoleh dari isomerisasi 1,2,5-TMN [10], sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.15. Strachan dkk. (1988) mengemukakan bahwa peningkatan kematangan sampel sebanding dengan peningkatan konsentrasi TMN yang tersubstitusi pada posisi β yang dikonfirmasi melalui pemanasan 1,2,5-TMN [10] pada temperatur 200°C selama 15 menit dan 1 jam. Hasil pemanasan 1,2,5-TMN [10] yang tersubstitusi pada posisi $\alpha\beta\alpha$ menunjukkan penurunan konsentrasi 1,2,5-TMN seiring dengan peningkatan isomer yang tersubstitusi pada posisi $\alpha\beta\beta$ dan $\beta\beta\beta$. Peningkatan kematangan mengakibatkan 1,2,5-TMN [10] mengalami isomerisasi membentuk isomer yang lebih stabil, yaitu $\alpha\beta\beta$ dan $\beta\beta\beta$ (Strachan dkk., 1988; Radke dkk., 1994).



Gambar 4.15 Isomerisasi 1,2,5-TMN (Strachan dkk., 1988)

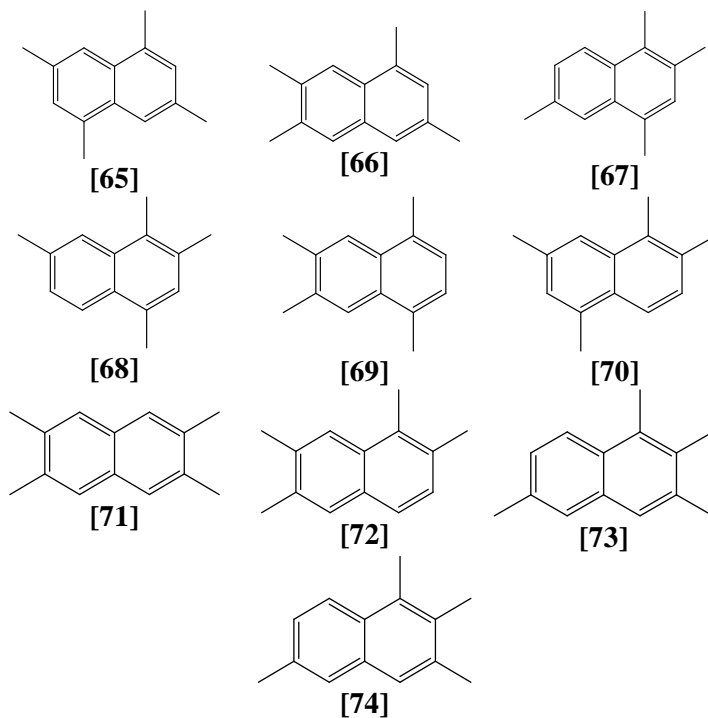
Selanjutnya diidentifikasi senyawa tetrametilnaftalena (TeMN) berdasarkan fragmen ion m/z 169. Elusidasi puncak 4 pada Gambar 4.7(a) dan puncak 5 pada Gambar 4.7(b) menunjukkan spektrum massa dengan fragmen ion m/z 169 (puncak dasar) dan 184, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.16.

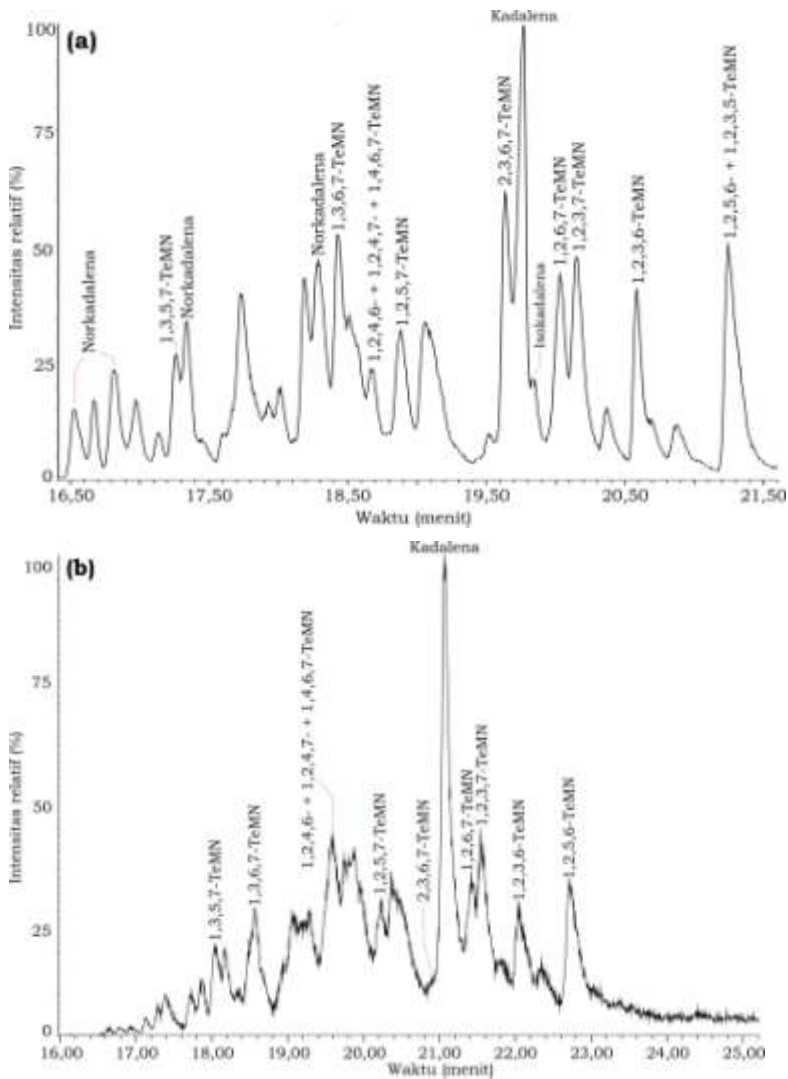


Gambar 4.16 Spektrum massa tetrametilnaftalena (TeMN)

Identifikasi senyawa TeMN menunjukkan adanya isomer 1,3,5,7- [65], 1,3,6,7- [66], 1,2,4,6- [67] + 1,2,4,7- [68] + 1,4,6,7- [69], 1,2,5,7- [70], 2,3,6,7- [71], 1,2,6,7,- [72], 1,2,3,7- [73], 1,2,3,6- [74], dan 1,2,5,6-TeMN [11]. Distribusi senyawa TeMN pada kedua sampel ditunjukkan pada Gambar 4.17. TeMN ditemukan dengan intensitas yang cukup rendah pada kedua sampel jika dibandingkan dengan derivat naftalena yang lainnya. Senyawa ini diperoleh melalui aromatisasi pada suasana asam (Strachan dkk., 1988).

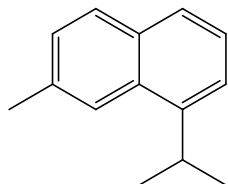
1,2,5,6-TeMN [11] ditemukan dengan intensitas yang cukup tinggi dibandingkan dengan isomer TeMN yang lainnya pada kedua sampel. Senyawa ini dapat diperoleh dari aromatisasi β -amirin, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2.



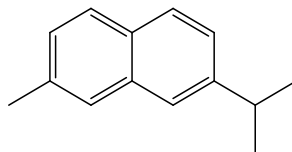


Gambar 4.17 Distribusi senyawa tetrametilnaftalena (TeMN) (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean

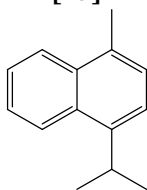
Selain itu ditemukan pula senyawa norkadalena pada sampel Jatibarang, berupa 1-isopropil-7-metilnaftalena [75], 2-isopropil-7-metilnaftalena [76], 1-isopropil-4-metilnaftalena [77], dan 1,6-dimetil-4-etilnaftalena [78].



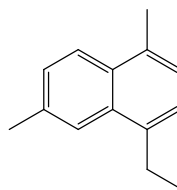
[75]



[76]



[77]

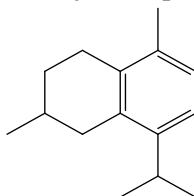


[78]

Senyawa norkadalena ditemukan pada sampel Jatibarang dengan intensitas 1,6-dimetil-4-etilnaftalena [78] > 1-isopropil-4-metilnaftalena [77] > isopropil-7-metilnaftalena [76] > 1-isopropil-7-metilnaftalena [75]. Singh dkk. (1994) mengemukakan bahwa 1-isopropil-7-metilnaftalena [75] dan 2-isopropil-7-metilnaftalena [76] ditemukan dengan intensitas tinggi pada sampel yang berasal dari lingkungan terestrial dan *marine* serta ditemukan dengan konsentrasi rendah pada sampel yang berasal dari alga dan bakteri. Sedangkan 1-isopropil-4-metilnaftalena [77] dan 1,6-dimetil-4-etilnaftalena [78] ditemukan dengan intensitas rendah pada sampel yang berasal dari lingkungan terestrial, *marine*, alga, dan bakteri. Keberadaan senyawa norkadalena pada sampel Jatibarang menunjukkan adanya kontribusi alga dan bakteri selama pembentukan minyak bumi.

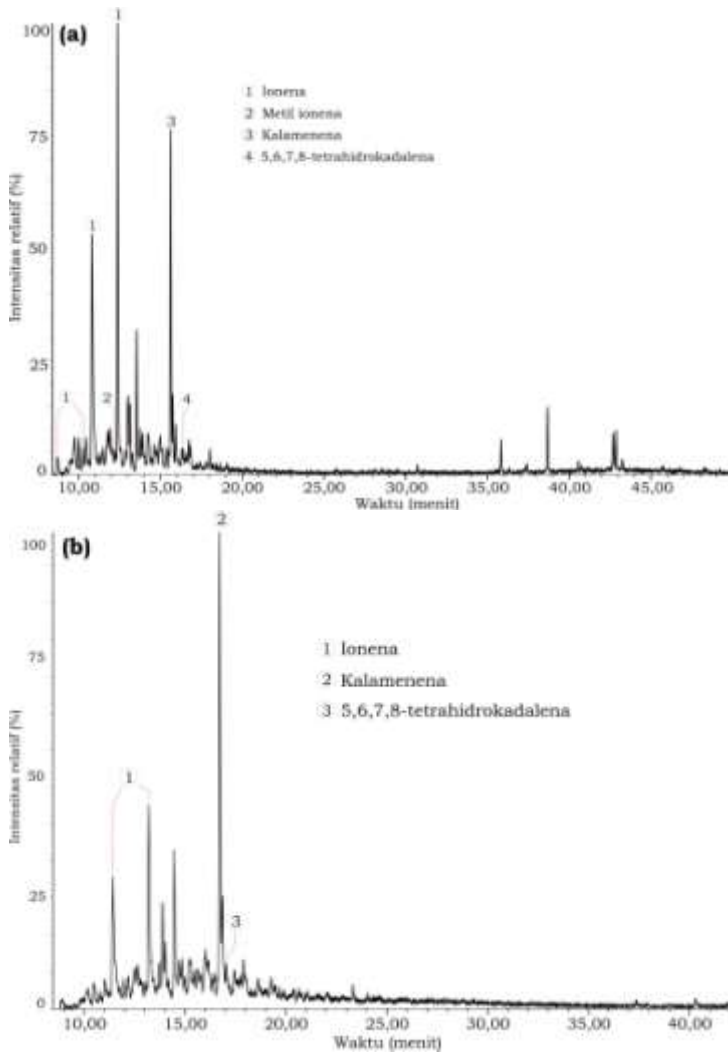
4.2.2 Seskuiiterpenoid

Identifikasi senyawa seskuiiterpenoid berdasarkan fragmentogram pada m/z 159, 173, 187, dan 183 yang secara berurutan menunjukkan senyawa ionena [23], kalamenena [35], metilionena [38], 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [79], serta kadalena [19] dan isokadalena [26]. Kelimpahan senyawa ionena [23], kalamenena [35], metilionena [38], dan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [79] ditunjukkan pada Gambar 4.18.



[79]

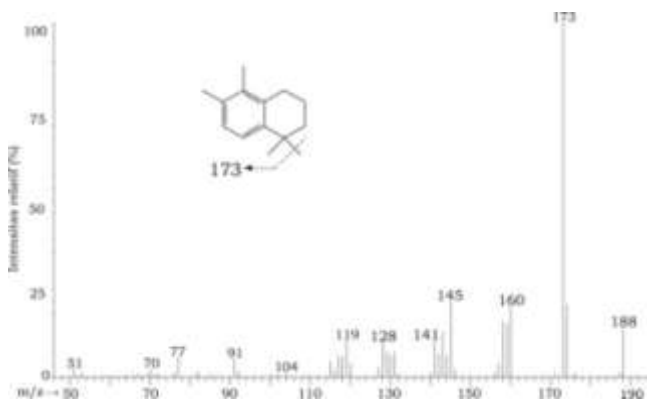
Sampel Jatibarang menunjukkan adanya senyawa ionena [23] dan metilionena [38], sedangkan pada sampel Bawean hanya ditemukan senyawa ionena [23] (Gambar 4.17). Keberadaan senyawa ionena [23] dan metilionena [38] ditunjukkan oleh spektrum massa dengan fragmen ion pada m/z 159, 174 untuk ionena [23] (Gambar 4.19) dan pada m/z 173, 188 untuk metilionena [38] (Gambar 4.20).



Gambar 4.18 Distribusi senyawa sesquiterpenoid (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean



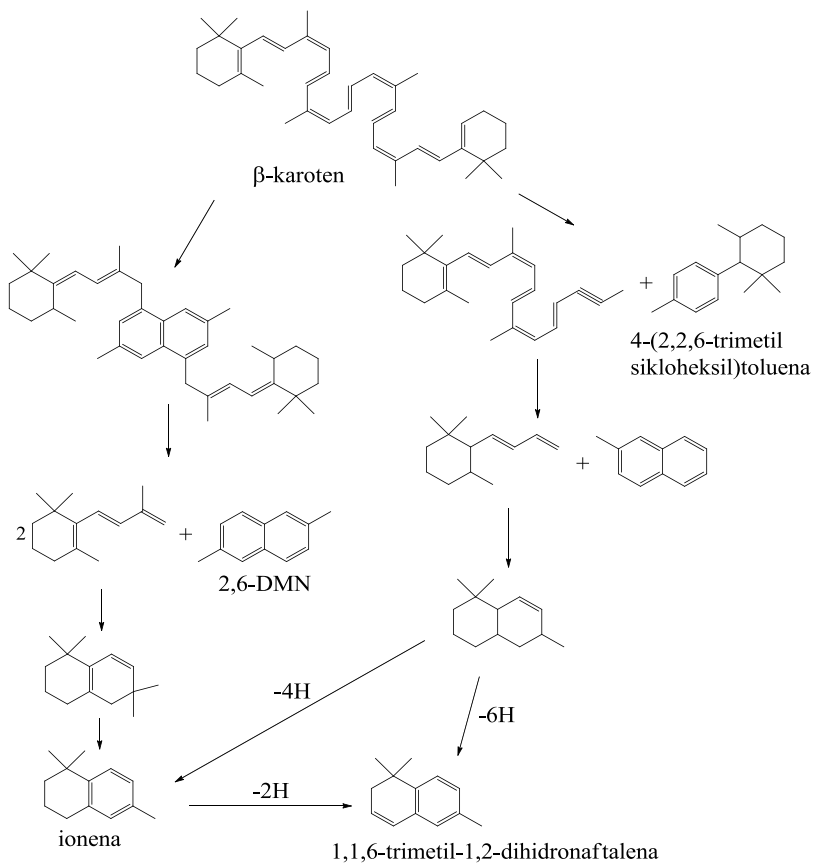
Gambar 4.19 Spektrum massa ionena



Gambar 4.20 Spektrum massa metilionena

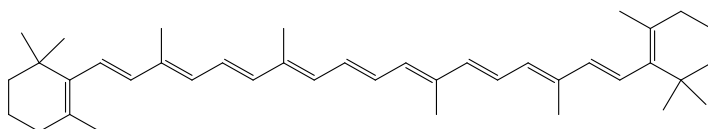
Ionena [23] dan metilionena [38] ditemukan sebagai hasil degradasi kelompok seskuiterpenoid dan diterpenoid (Sonibare dkk., 2012; Dutta dkk., 2011; Otto dkk., 2002; Pereira dkk., 2009). Achari dkk. (1973) mengemukakan bahwa ionena ditemukan sebagai komponen utama hasil pirolisis β -karoten [80] dan *sporopollenin* yang diperoleh dari tumbuhan *Pinus montana*, *Picea canadensis*, dan *Fagus sylvatica*. Senyawa ionena [23] dan beberapa senyawa

aromatik lainnya diperoleh sebagai hasil pirolisis β -karoten [80] sesuai dengan skema degradasi β -karoten [80], sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.21.

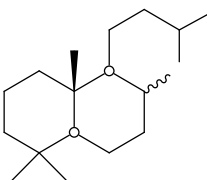


Gambar 4.21 Skema degradasi pirolisis β -karoten pada temperatur 700°C (Achari dkk., 1973)

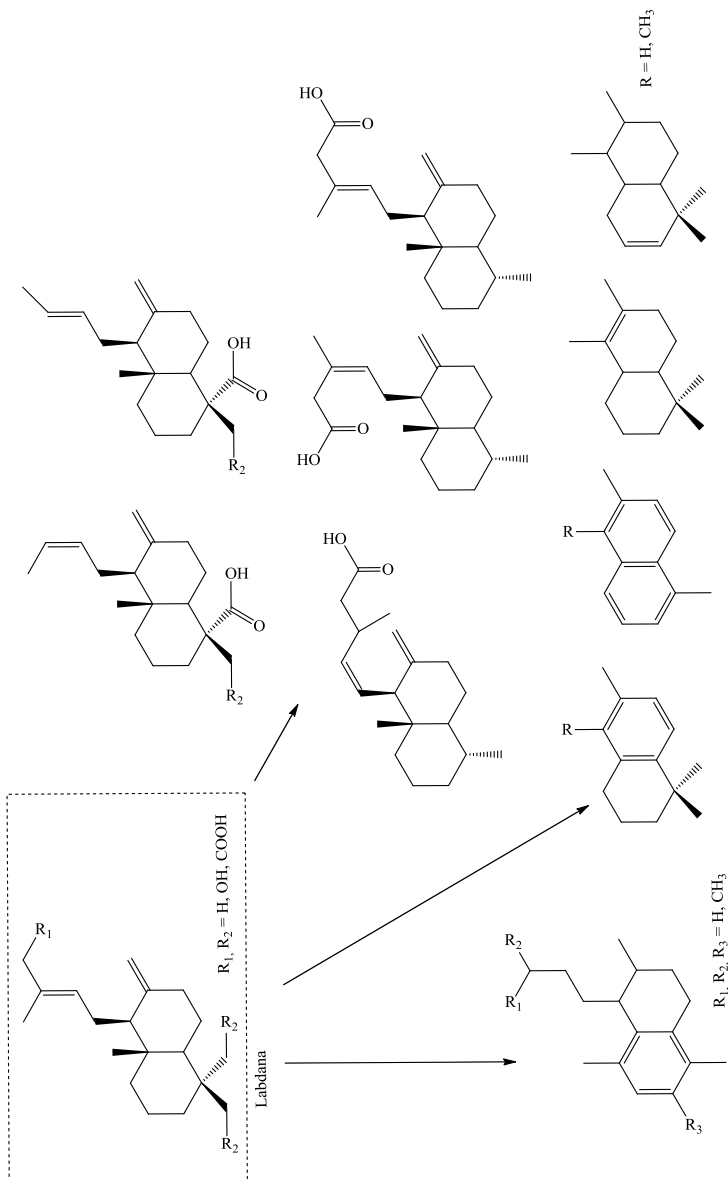
Pereira dkk. (2009) mengemukakan bahwa, ionena [23] dan metilionena [38] juga dapat diperoleh melalui degradasi diterpenoid labdan [81] yang merupakan komponen utama resin konifer pada lingkungan oksidatif (Gambar 4.22). Oleh karena itu, keberadaan ionena [23] dan metilionena [38] tidak dapat digunakan untuk menentukan sumber prekursor terpenoid secara spesifik karena struktur dasarnya yang telah mengalami perubahan selama reaksi oksidasi pada tahap diagenesis (Otto dkk., 2002).



[80]



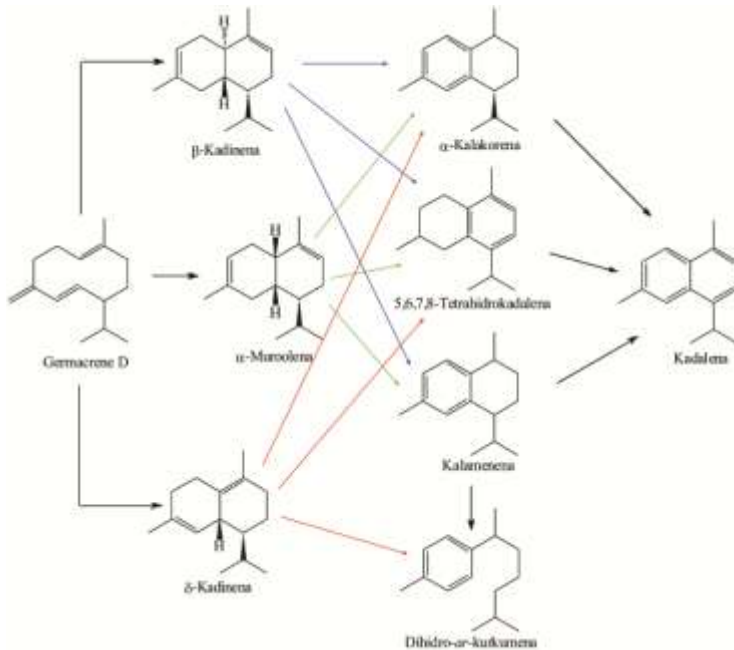
[81]



Gambar 4.22 Degradasi diterpenoid labdan (Pereira dkk., 2009)

Kalamena [35], 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [79], serta kadalena [19] ditemukan pada kedua sampel, dimana kadalena [19] ditemukan dengan intensitas yang tinggi (Gambar 4.5 dan Gambar 4.6). Kadalena [19], kalamenena [35], dan 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [79] merupakan turunan senyawa kelompok seskuiterpenoid yang ditemukan pada *Compositae*, *Dipterocarpaceae* dan *Myrtaceae* (famili *Angiospermae*), serta *Cupressaceae* (famili *Gynospermae*) (Sonibare dkk., 2012). Senyawa tersebut merupakan hasil diagenesis dari kadinena dan/atau kadinol pada lingkungan oksidatif (Simoneit dkk., 1986), dimana kadinena dapat diperoleh dari isomerisasi *Germacrene D* pada kondisi asam. *Germacrene D* merupakan prekursor dari beberapa kelompok seskuiterpenoid dan terdapat pada beberapa spesies tanaman, dimana pada tanaman berfungsi sebagai antimikroba dan feromon serangga (Bulow dan Konig, 2000; Mallick dkk., 2014). Jalur diagenetik pembentukan kalamenena [33], 5,6,7,8-tetrahidrokadalena [72], dan kadalena [19] ditunjukkan pada Gambar 4.23.

Selain itu, kadalena [19] juga dapat diperoleh dari depolimerisasi polikadinena yang ditemukan pada damar resin, diikuti dengan reaksi aromatisasi pada tahap katagenesis, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.11. Senyawa dengan kerangka kadalena [19] juga ditemukan pada tumbuhan, *bryophyta*, dan fungi (Bordoloi dkk., 1989), akan tetapi ditemukan melimpah pada resin tumbuhan, fosil resin, dan minyak esensial (Grantham dkk., 1983; Alexander dkk., 1994). Oleh karena itu, keberadaan senyawa dengan kerangka kadalena [19] mengindikasikan sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan. Keberadaan senyawa isokadalena [26] yang merupakan isomer kadalena [19] dapat diperoleh melalui isomerisasi kadalena pada lingkungan asam (Alexander dkk., 1994) (Gambar 2.3). Kelimpahan senyawa kadalena dan isokadalena pada sampel Jatibarang dan Bawean ditunjukkan pada Gambar 4.24.

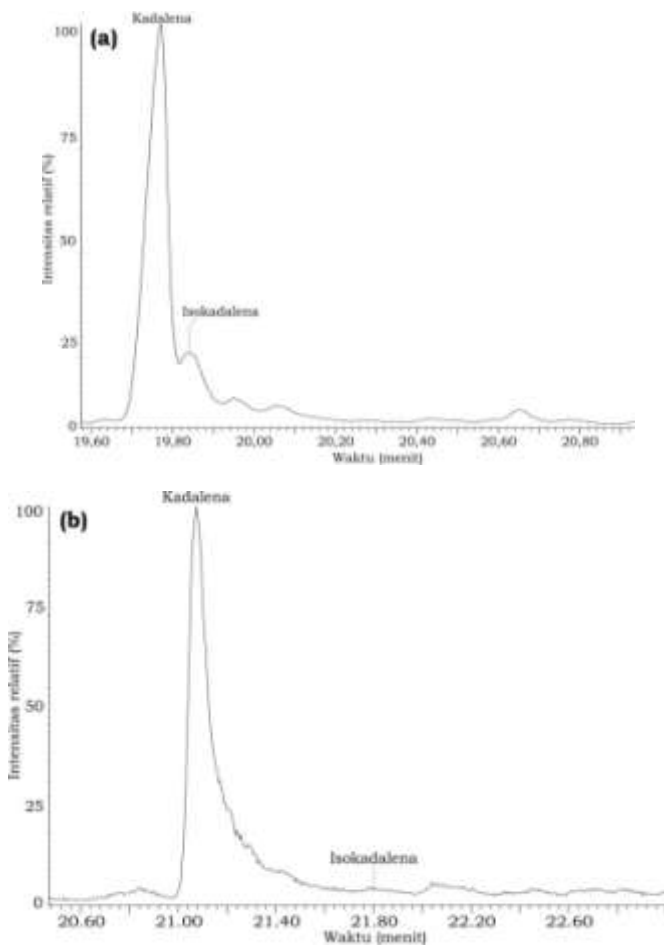


Gambar 4.23 Jalur diagenetik pembentukan senyawa sesquiterpenoid tipe kadinena (Simoneit dkk., 1986; Bulow dan Konig, 2000; Mallick dkk., 2014)

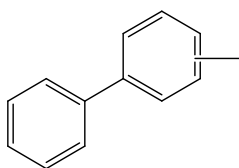
4.2.3 Diaromatik dan Aromatik Heterosiklik

Senyawa diaromatik dan aromatik heterosiklik hanya diidentifikasi pada sampel Jatibarang berdasarkan m/z 154, 168, 182, dan 196 yang secara berurutan mengindikasikan senyawa bifenil [7], metilbifenil [82], dimetilbifenil [83] dan dimetildibenzofuran [84]. Bifenil [7], alkilbifenil [85], dan alkildibenzofuran [6] ditemukan pada intensitas yang rendah pada sampel Jatibarang (Gambar 4.5). Kelimpahan senyawa dibenzofuran dan alkildibenzofuran [6] menunjukkan adanya degradasi pada lingkungan oksidatif (Hayatsu dkk., 1978) dan sumber bahan organik dari tumbuhan vaskular, jamur, dan

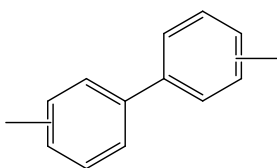
lumur (Radke dkk., 2000). Alkildibenzofuran [6] dapat diperoleh melalui oksidasi bifenil [7], sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.7.



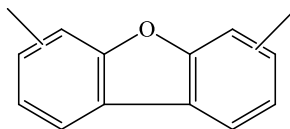
Gambar 4.24 Distribusi senyawa kadalena dan isokadalena (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean



[82]



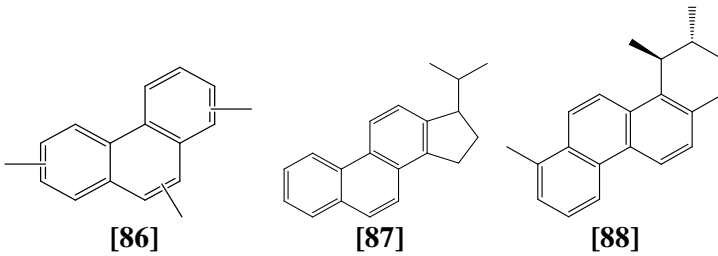
[83]



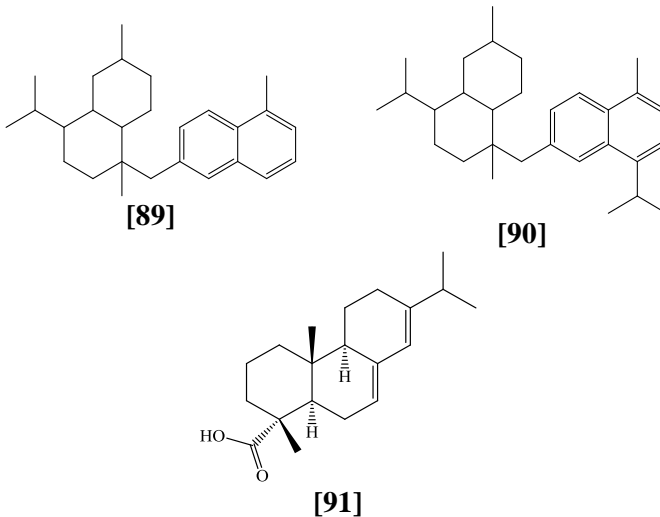
[84]

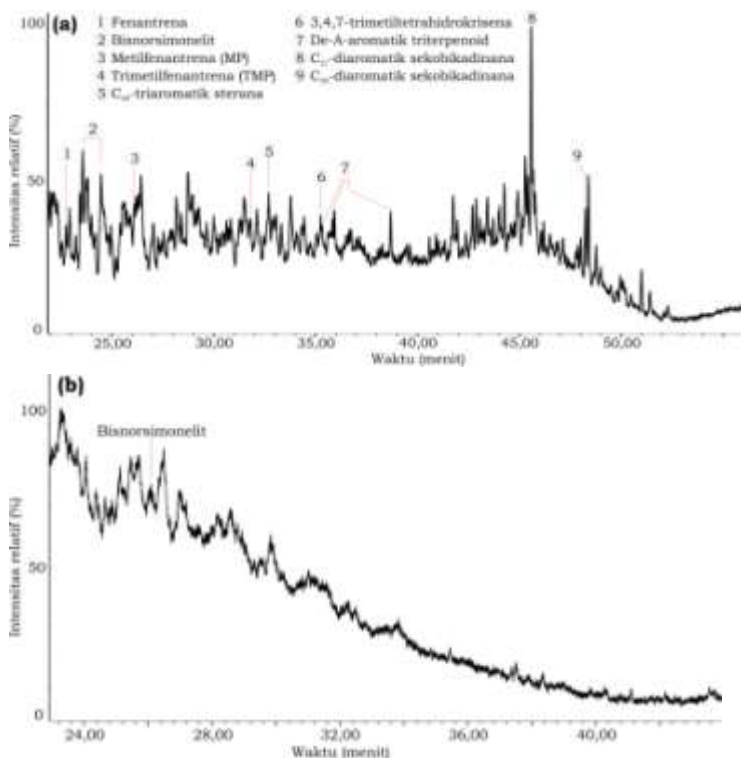
4.2.4 Diterpenoid dan Triterpenoid

Sampel Jatibarang menunjukkan keberadaan senyawa diterpenoid dan triterpenoid pada intensitas rendah, sedangkan pada sampel Bawean hanya ditemukan senyawa diterpenoid berupa bisnorsimonelit [47] dengan intensitas rendah. Identifikasi kelompok diterpenoid berdasarkan m/z 178, 192, 220, 209, dan 231 yang secara berurutan mengindikasikan senyawa fenantrena [28], metilfenantrena (MP) [29], trimetilfenantrena (TMP) [86], bisnorsimonelit [47], dan C_{20} -triaromatik sterana [87]. Kelompok triterpenoid pada sampel Jatibarang diidentifikasi berdasarkan m/z 274, 187 dan 159, 156, serta 198 yang secara berurutan mengindikasikan senyawa 3,4,7-trimetil tetrahidrokrisena [88], aromatik de-A-triterpenoid [42], C_{27} -diaromatik sekobikadanana [89], serta C_{30} -diaromatik sekobikadinana [90]. Distribusi senyawa kelompok diterpenoid dan triterpenoid pada kedua sampel ditunjukkan pada Gambar 4.25.



Fenantrena [28], dimetilfenantrena [29], dan trimetilfenantrena [86] merupakan kelompok triaromatik diterpenoid yang ditemukan dengan intensitas rendah pada sampel Jatibarang. Diterpenoid merupakan komponen utama resin tumbuhan tingkat tinggi, khususnya tumbuhan *Gymnospermae* (Amijaya dkk., 2006), akan tetapi ditemukan juga pada beberapa famili *Angiospermae*, seperti *Burseraceae* (Dev, 1989).



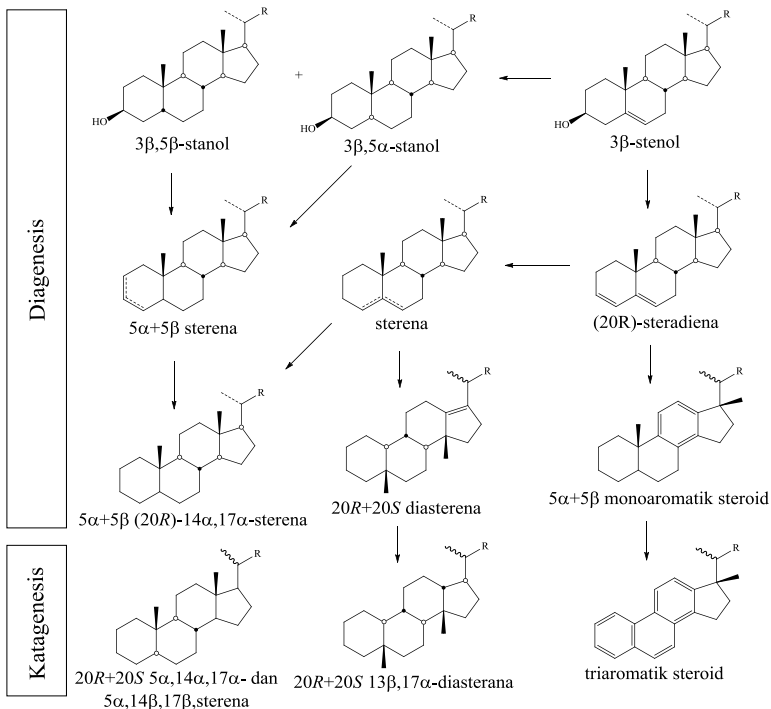


Gambar 4.25 Distribusi kelompok senyawa diterpenoid dan triterpenoid (a) sampel Jatibarang; (b) sampel Bawean

Kelompok senyawa diterpenoid lain yang ditemukan pada kedua sampel adalah bisnorsimonelit [47]. Bisnorsimonelit [47] ditemukan melimpah pada fosil resin zaman *Cretaceous* dari India dan Myanmar. Senyawa ini merupakan hasil diagenesis dari asam abietat [91] yang ditemukan melimpah pada tumbuhan *Pinaceae* (Dutta dkk., 2011; Otto dan Wilde, 2001). Senyawa ini juga ditemukan dengan konsentrasi rendah pada tumbuhan *Tritaenia linkii*

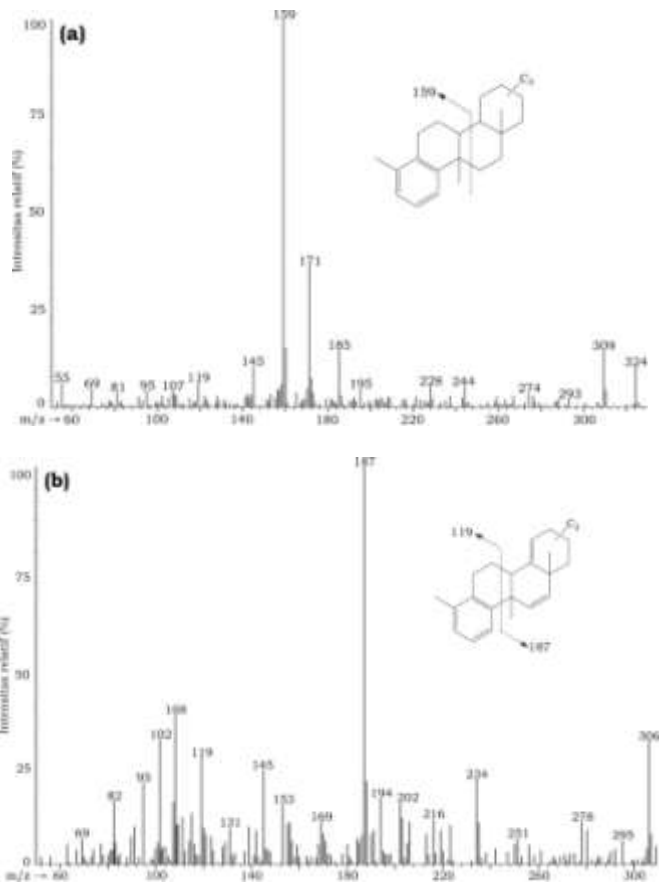
dari zaman *Cretaceous* akhir yang merupakan tumbuhan konifer (Otto dkk., 2002).

Selain itu ditemukan pula senyawa triaromatik sterana pada sampel Jatibarang. C₂₀-triaromatik sterana [87] merupakan turunan sterol yang terbentuk selama proses diagenesis, katagenesis, dan pematangan. Aromatik steroid hanya ditemukan pada tingkat biodegradasi yang tinggi. Prekursor aromatik steroid yang umum ditemukan pada sedimen adalah stenol dan stanol. Senyawa ini mengalami diagenesis dan katagenesis membentuk aromatik steroid, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.26 (Killops dan Killops, 2005). Aromatisasi pada tiga cincin steroid menandakan tingkat kematangan yang tinggi (Barakat dkk., 2002; Mackenzie dkk., 1981).



Gambar 4.26 Diagenesis dan katagenesis steroid

Kelompok senyawa triterpenoid hanya ditemukan pada sampel Jatibarang dengan intensitas yang rendah. Aromatik de-A-triterpenoid pada sampel Jatibarang diidentifikasi berdasarkan m/z 159 dan 187, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.27. Senyawa ini dapat diperoleh dari degradasi dan aromatisasi tumbuhan *Angiospermae*. Aromatik de-A-triterpenoid terdiri dari kerangka oleanoid yang kehilangan satu cincin (pada cincin A) dan mengalami aromatisasi pada cincin B (Stout, 1992).

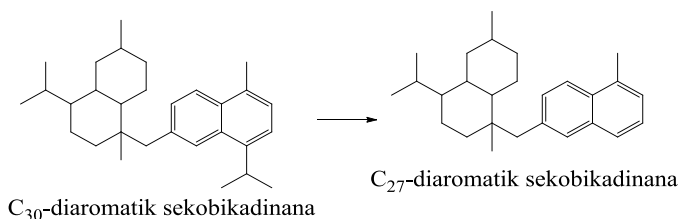


Gambar 4.27 Spektrum massa aromatik de-A-triterpenoid (a) $C_{24}H_{36}$; (b) $C_{23}H_{30}$

Selain itu, diidentifikasi pula senyawa 3,4,7-trimetil tetrahidrokrisena [88] dengan konsentrasi yang rendah pada sampel Jatibarang. Senyawa ini merupakan turunan ursana yang merupakan kelompok senyawa triterpenoid (Tuo dan Philp, 2005). Keberadaan senyawa ini menunjukkan adanya

kontribusi tumbuhan *Angiospermae* pada pembentukan minyak bumi (Strobl dkk., 2014).

C_{27} - [89] dan C_{30} -diaromatik sekobikadinana [90] menunjukkan adanya kontribusi resin dari tumbuhan *Angiospermae*. Senyawa ini merupakan hasil depolimerisasi dan aromatisasi dari polikadinena yang ditemukan pada resin damar tumbuhan *Dipterocarpaceae*. Tumbuhan ini ditemukan pada batuan dari zaman *Oligocene* hingga zaman yang lebih mudah (van Aarssen dkk., 1992; Armanios dkk., 1995). C_{27} -diaromatik sekobikadinana [89] dapat terbentuk dari C_{30} -diaromatik sekobikadinana [90] yang mengalami kehilangan gugus isopropil (des-isopropil). Perbandingan konsentrasi kedua senyawa tersebut dapat dikaitkan dengan tingkat kematangan. Pembentukan C_{27} -diaromatik sekobikadinana [89] melalui dealkilasi C_{30} -diaromatik sekobikadinana [90] dipengaruhi oleh temperatur, sehingga peningkatan rasio C_{27} - [89] terhadap C_{30} -diaromatik sekobikadinana [90] sebanding dengan peningkatan kematangan (Sosrowidjojo dkk., 1996).



Kedua senyawa tersebut ditemukan pada intensitas yang rendah pada sampel Jatibarang (Gambar 4.25a), dengan intensitas C_{27} - > C_{30} -diaromatik sekobikadinana, menunjukkan sampel yang matang.

4.3 Implikasi Geokimia

Kajian biomarka hidrokarbon aromatik pada sampel Jatibarang dan Bawean menunjukkan distribusi yang serupa. Perbedaan yang paling signifikan dapat diamati dari

kelimpahan senyawa yang paling tinggi pada kedua sampel, serta keberadaan senyawa kelompok diterpenoid, triterpenoid, dan senyawa aromatik heterosiklik. 1,6-DMN [22] ditemukan paling melimpah pada sampel Jatibarang, sedangkan pada sampel Bawean berupa kadalena [19]. Kedua senyawa tersebut dilaporkan berasal dari sumber bahan organik yang sama. Perbedaan kelimpahan kedua tersebut menunjukkan adanya perbedaan tingkat kematangan minyak bumi.

4.3.1 Sumber Bahan Organik

Distribusi senyawa hidrokarbon aromatik pada sampel Jatibarang dan Bawean menunjukkan adanya dominasi derivat naftalena dan kelompok seskuiterpenoid pada kedua sampel. Selain itu, ditemukan pula turunan diterpenoid dan triterpenoid pada sampel Jatibarang dengan intensitas yang rendah, sedangkan pada sampel Bawean hanya ditemukan bisnorsimonelit [47] yang merupakan turunan diterpenoid. Distribusi hidrokarbon aromatik pada kedua sampel (Tabel 4.5) menunjukkan masukan sumber bahan organik sampel didominasi oleh tumbuhan tinggi, *Gymnospermae* dan *Angiospermae*, dengan adanya kontribusi alga dan bakteri pada sampel Jatibarang yang ditandai dengan ditemukannya senyawa alkildibenzofuran [6] dan norkadalena [75, 76, 77, 78].

Tabel 4.5 Senyawa biomarka aromatik pada sampel Jatibarang dan Bawean dan sumber bahan organiknya

Senyawa Biomarka	Sumber Bahan Organik	Referensi	Ket.
1,6-DMN	Resin polikadinena pada tumbuhan <i>Dipterocarpaceae</i> (<i>Angiospermae</i>)	Engel dan Macko (1993); van Aarssen dkk. (1994); Peters dkk. (2005)	1, 2

Senyawa Biomarka	Sumber Bahan Organik	Referensi	Ket.
Kadalena	<i>Compositae</i> , <i>Dipterocarpacea</i> , dan <i>Myrtacea</i> (<i>Angiospermae</i>), <i>Cupressaceae</i> (<i>Gymnospermae</i>), serta beberapa jenis tumbuhan tingkat tinggi lainnya	Engel dan Macko (1993); van Aarssen dkk. (1994); Sonibare dkk. (2012)	1, 2
Alkil- dibenzofura n	Tumbuhan vaskular, jamur, dan lumut	Radke dkk. (2000)	1
1,2,5-TMN	β -amirin pada tumbuhan <i>Angiospermae</i> , dapat pula diperoleh dari tumbuhan <i>Gymnospermae</i>	Puttmann dan Villar (1987); Strachan dkk. (1988); Sivan dkk. (2008)	1, 2
1,2,7-TMN	β -amirin pada tumbuhan <i>Angiospermae</i>	Puttmann dan Villar (1987); Sivan dkk. (2008)	1, 2
1,2,5,6- TeMN			1, 2
Ionena	β -karoten, <i>Pinus montana</i> dan <i>Picea canadensis</i> (<i>Gymnospermae</i>), <i>Fagus sylvatica</i> (<i>Angiospermae</i>)	Achari dkk. (1973); Otto dkk. (2002); Pereira dkk. (2009)	1, 2
Bisnorsimo nelit	Asam abietat pada <i>Pinaceae</i> (<i>Gymnospermae</i>), ditemukan pula pada <i>Tritania linkii</i> (<i>Gymnospermae</i>)	Otto dan Wilde (2001); Otto dkk. (2002); Dutta dkk. (2011)	1, 2

Senyawa Biomarka	Sumber Bahan Organik	Referensi	Ket.
Norkadalen a	Tumbuhan terestrial, alga, dan bakteri	Singh dkk. (1994)	1
Kalamenena	<i>Compositae</i> , <i>Dipterocarpaceae</i> , dan <i>Myrtaceae</i> (<i>Angiospermae</i>), <i>Cupressaceae</i> (<i>Gymnospermae</i>), serta beberapa jenis tumbuhan tingkat tinggi lainnya	Bulow dan Konig (2000); Sonibari dkk. (2012); Mallick dkk. (2014)	1, 2
5,6,7,8-tetrahidrokadalena			1, 2
Fenantrena dan alkilfenantrena	Tumbuhan <i>gynospermae</i> , ditemukan pula pada beberapa famili <i>Angiospermae</i> , seperti <i>Burseraceae</i>	Dev, 1989; Amijaya dkk. (2006)	1
Diaromatik sekobikadina	Resin polikadinena pada tumbuhan <i>Dipterocarpaceae</i> (<i>Angiospermae</i>)	Van Aarssen dkk. (1992); Armanios dkk. (1995)	1
Monoaromatik de-A-triterpenoid	<i>Tumbuhan Angiospermae</i>	Stout (1992)	1
3,4,7-trimetil tetrahidrokrisena	<i>Tumbuhan Angiospermae</i>	Tuo dan Philp (2005); Strobl dkk. (2014)	1
C ₂₀ -triaromatik steroid	Stenol dan stanol (jenis steroid)	Killops dan Killops (2005)	1

Keterangan: 1 (ditemukan pada sampel Jatibarang); 1,2 (ditemukan pada kedua sampel)

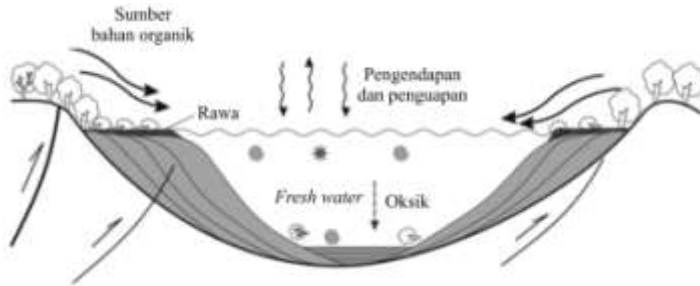
4.3.2 Tingkat Kematangan

Senyawa 1,6-DMN [22] dan kadalena [19] ditemukan dengan intensitas yang tinggi pada kedua sampel. 1,6-DMN [22] ditemukan lebih melimpah dibandingkan dengan kadalena pada sampel Jatibarang, sedangkan pada sampel Bawean ditemukan kadalena [19] dengan intensitas lebih tinggi. Keberadaan kedua senyawa yang berasal dari resin polikadinena ini menunjukkan adanya perbedaan tingkat kematangan pada kedua sampel. Depolimerisasi dan aromatisasi polikadinena membentuk kadalena [19], lebih lanjut mengalami dealkilasi membentuk 1,6-DMN [22] pada temperatur tinggi, sehingga peningkatan konsentrasi 1,6-DMN [22] menunjukkan kematangan yang lebih tinggi (Michels dkk., 2000). Oleh karena itu, sampel Jatibarang menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel Bawean. Hal ini juga dapat dikonfirmasi dari keberadaan C₂₀-triaromatik steroid [87] pada sampel Jatibarang yang menunjukkan kondisi termal yang relatif tinggi (Mackenzie dkk., 1981; Barakat dkk., 2002).

4.3.3 Lingkungan Pengendapan

Kelimpahan derivat naftalena yang ditemukan relatif tinggi pada kedua sampel menunjukkan adanya pengendapan pada lingkungan terestrial (danau *saline* atau rawa) selama pembentukan minyak bumi (Min dan Philp, 2010). Selain itu, keberadaan senyawa TMN dan TeMN pada kedua sampel menunjukkan pengendapan pada suasana asam (Strachan dkk., 1988). Keberadaan senyawa alkildibenfuran pada sampel Jatibarang juga menunjukkan adanya lingkungan oksidatif selama pembentukan minyak bumi (Hayatsu dkk., 1978). Ilustrasi pengendapan sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan tinggi pada lingkungan rawa dengan suasana oksik selama pembentukan minyak bumi dari

lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean ditunjukkan pada Gambar 4.28.



Gambar 4.28 Ilustrasi pengendapan sumber bahan organik pada lingkungan rawa dalam suasana oksik (Ma dkk., 2015)

4.3.4 Hubungan antara Kondisi Geologi dan Karakteristik Geokimia

Cekungan Jawa Barat yang mencakup lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan cekungan Jawa Timur yang mencakup lapangan minyak Camar, Bawean terbentuk pada zaman *Oligocene* (Doust dan Noble, 2008). Zaman *Oligocene* yang termasuk dalam periode Tersier terdiri dari tumbuhan vaskular dengan keberadaan beberapa jenis alga (Killops dan Killops, 2005). Hal ini sesuai dengan karakteristik geokimia kedua sampel yang menunjukkan kelimpahan yang sangat rendah pada kelompok diterpenoid, dan didominasi oleh kelompok seskuiterpenoid. Amijaya dkk. (2006) menyebutkan bahwa kelompok diterpenoid umumnya ditemukan pada tumbuhan *Gymnospermae*. Kelompok seskuiterpenoid yang diidentifikasi pada kedua sampel pada umumnya menunjukkan adanya masukan dari tumbuhan *Angiospermae*.

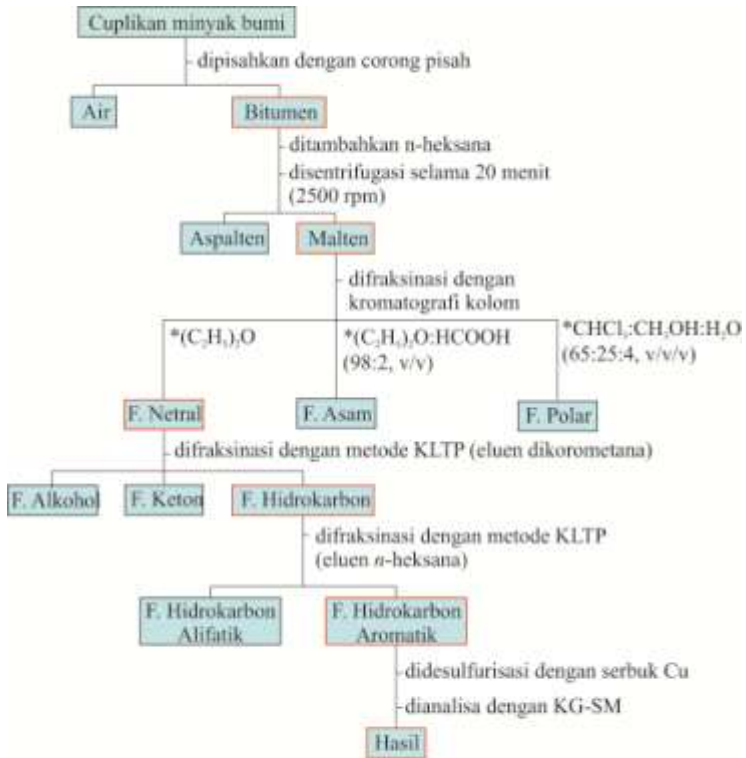
Selain itu, kedua cekungan merupakan cekungan Tersier belakang busur (*back-arc basin*) yang mengandung

sedimen karbonat dengan gradien geotermal (laju peningkatan temperatur terhadap peningkatan kedalaman) yang berbeda (Riva, 1983). Gradien geotermal formasi Talang Akar yang mencakup lapangan minyak Cemara, Jatibarang adalah 27,3-45,5°C/km (Woodside, 1987), sedangkan cekungan Jawa Timur yang mencakup lapangan minyak Camar, Bawean adalah 1,4-2,4 F/100 kaki (7,73-25,97°C/km) (Mudjiono dan Pireno, 2002). Perbedaan gradien geotermal dapat mengakibatkan terjadinya perbedaan kematangan. Hal ini sesuai dengan karakteristik geokimia kedua sampel yang menunjukkan intensitas relatif yang berbeda pada 1,6-DMN dan kadalena. Sampel Jatibarang menunjukkan intensitas yang lebih tinggi pada 1,6-DMN dan sampel Bawean pada kadalena yang menunjukkan kematangan yang lebih tinggi pada sampel Jatibarang.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

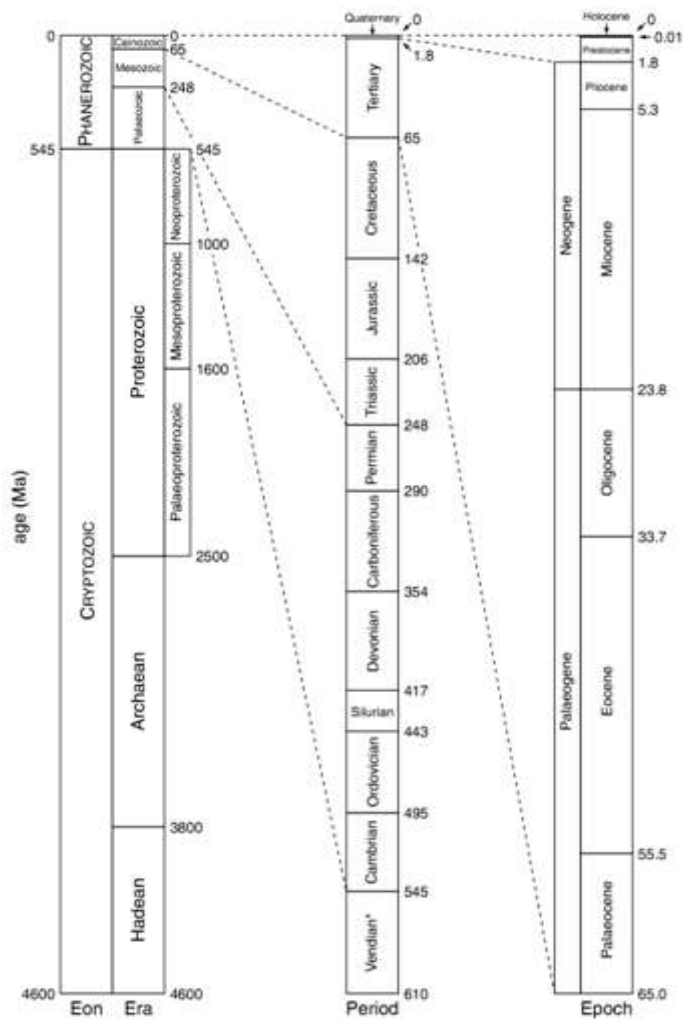
LAMPIRAN

Lampiran 1 Skema Kerja



Keterangan:
(*) eluen

Lampiran 2 Periode Zaman Geologi



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kajian biomarka hidrokarbon aromatik pada minyak bumi yang diperoleh dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean menunjukkan adanya distribusi derivat naftalena, kelompok seskuiterpenoid, diterpenoid, dan triterpenoid yang hanya diidentifikasi pada sampel Jatibarang. Kedua sampel menunjukkan sumber masukan bahan organik yang didominasi oleh tumbuhan tingkat tinggi (*Gymnospermae* dan *Angiospermae*) dengan adanya kontribusi alga dan bakteri pada sampel Jatibarang. Distribusi derivat naftalena menunjukkan sampel diendapkan pada lingkungan terestrial dengan suasana asam. Keberadaan senyawa 1,6-DMN dan kadalena pada kedua sampel dengan intensitas yang berbeda menunjukkan tingkat kematangan yang lebih tinggi pada sampel Jatibarang dibandingkan dengan sampel Bawean. Perbedaan kematangan pada kedua sampel dapat diakibatkan oleh adanya perbedaan gradien geotermal selama proses pembentukan minyak bumi.

5.2 Saran

Kajian biomarka hidrokarbon aromatik minyak bumi dari lapangan minyak Cemara, Jatibarang dan lapangan minyak Camar, Bawean menunjukkan tingkat kematangan yang tinggi. Tingkat kematangan tersebut dapat memengaruhi produksi minyak, sehingga disarankan untuk dilakukan evaluasi lebih lanjut untuk memaksimalkan produksi minyak. Selain itu, disarankan pula untuk dilakukan analisis biomarka fraksi lainnya, seperti fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi polar untuk melengkapi data geokimia.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Achari, R.G., Shaw, G., dan Holleyhead, R., 1973. "Identification of ionene and other carotenoid degradation products from the pyrolysis of Sporopollenins derived from some Pollen exines, a spore coal and the Green river shale." **Chemical Geology** 12, 3: 229-234.
- Alexander, R., Larcher, A.V., Kagi, R.I., dan Price, P.L., 1992. "An oil-source correlation study using age-specific plant-derived aromatic biomarkers. In J.M. Moldowan, P.Albrecht dan R.P. Philp, eds. *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice-Hall. pp. 201-221.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Singh, R.J., dan Sosrowidjojo, I.B., 1994. "The effect of maturity on the relative abundances of cadalene and isocadalene in sediments from the Gippsland Basin, Australia." **Organic Geochemistry** 21, 2: 112-120.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., dan Littke, R., 2006. "Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and thermal metamorphism implications." **Organic Geochemistry** 37, 3: 261-279.
- Armano, C., Alexander, R., Sosrowidjojo, I.B., dan Kagi, R.I., 1995. "Identification of bicadinanes in Jurassic organic matter from the Eromangan Basin, Australia." **Organic Geochemistry** 23, 9: 837-843.
- Asif, M., Alexander, R., Fazeelat, T., dan Grice, K., 2010. "Sedimentary processes for the geosynthesis of heterocyclic aromatic hydrocarbons and fluorenes by surface reaction." **Organic Geochemistry** 41, 5: 522-530.

- Asif, M., dan Fazeelat, T., 2012. "Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: II – Oil classification based in heterocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons." **Applied Geochemistry** 27, 8: 1655-1665.
- Asif, M., Grice, K., dan Fazeelat, T., 2009. "Assessment of petroleum biodegradation using stable hydrogen isotopes of individual saturated hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in oils from the Upper Indus Basin, Pakistan." **Organic Geochemistry** 40, 3: 301-311.
- Barakat, A.O., Qian, Y., Kim, M., dan Kennicutt, M.C., 2002. "Compositional changes of aromatic steroid hydrocarbon in naturally weathered oil residues in the Egyptian Western Desert." **Environmental Forensics** 3, 3-4: 219-225.
- Bastow, T.P., Singh, R.K., van Aarssen, B.K.G., Alexander, R., Kagi, R.I., 2001. "2-Methylretene in sedimentary material: a new higher plant biomarker." **Organic Geochemistry** 32, 10: 1211-1217.
- Bordoloi, M., Shukla, V.S., Nath, S.C., dan Sharma, R.P., 1989. "Naturally occurring cadinenes." **Phytochemistry** 28, 8: 2007-2037.
- Bulow, N., dan Konig, W.A., 2000. "The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigation of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangement." **Phytochemistry** 55, 2: 141-168.
- Burhan, R.Y.P., Trendel, J.M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A., 2002. "Fossil bacterial ecosystem a methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 66, 23: 4085-4101.

- Dev, S., 1989. "Terpenoids." In **Natural Product of Woody Plants I**. Berlin: Springer. pp. 691-807.
- Doust, H., dan Noble, R.A., 2008. "Petroleum system of Indonesia." **Marine and Petroleum Geology** 25, 2: 103-129.
- Dutta, S., Mallick, M., Kumar, K., Mann, U., Greenwood, P.F., 2011. "Terpenoid composition and botanical affinity of Cretaceous resins from India and Myanmar." **International Journal of Coal Geology** 85, 1: 49-55.
- Ellis, L., Singh, R.K., Alexander, R. dan Kagi, R.I., 1996. "Formation of isoheptyl alkylaromatic hydrocarbon from aromatization-rearrangement of terpenoid in the sedimentary environment: A new class of biomarker." **Geochimica et Cosmochimica** 60, 23: 4747-4763.
- Engel, M.H. dan Macko, S.A., 1993. **Organic Geochemistry-Principles and Application**. New York: Springer.
- Fabiańska, M.J. dan Kurkiewicz, S., 2013. "Biomarkers ,aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland)." **International Journal of Coal Geology** 107, 1: 24-44.
- Gallegos, E.J., 1973. "Identification of Phenylcycloparaffin Alkanes and Other Monoaromatics in Green River Shale by Chromatography-Mass Spectrometry." **Analytical Chemistry** 45, 8: 1399-1403.
- Grantham, P.J., Posthuma, J. dan Baak, A., 1983. "Triterpanes in a number of far-eastern crude oils." **Advances in Organic Geochemistry**, 675-683.
- Grice, K., Audino, M., Boreham, C.J., Alexander, R., dan Kagi, R.I., 2001. "Distributions and stable carbon isotopic compositions of biomarkers in torbanites from

- different palaeogeographical locations.” **Organic Geochemistry** 32, 10: 1195-1210.
- Hardianto, Y., Burhan, R.Y.P., dan Wahyudi, A., 2014. “Kajian biomarka fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah lapangan Ujung Pangkah, Gresik.” **Jurnal Seni dan Sains** 1, 1: 1-9.
- Harvey, D., 2000. **Modern Analytical Chemistry**. McGraw-Hill Companies.
- Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P., Studier, M.H., 1978. “Trapped organic compounds and aromatic units in coals.” **Fuel** 57, 9: 541-548.
- Heppenheimer, H., Steffens, K., Puttmann, W. dan Kalkreuth, W., 1992. “Comparison of resinite-related aromatic biomarkers distribution in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany.” **Organic Geochemistry** 18, 3: 273-287.
- Hofmann, A.I., Grice, K., Jaraula, C.M.B., Schimmelmann, A., Brocks, J.J., 2012. “Efficiency of extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from the Paleoproterozoic Here’s Your Chance Pb/Zn/Ag ore deposit and implications for a study of Bitumen II.” **Organic Geochemistry** 52, 81-87.
- Huang, H., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T.B.P. dan Larter, S.R., 2004. “The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbon in reservoired oils from the Liaohe basin, NE China.” **Organic Geochemistry** 35, 1619-1634.
- Kiepper, A.P., Casili, A. dan Azevedo, D.A., 2014. “Depositional palaeoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time flight mass spectrometry.” **Organic Geochemistry** 70, 62-75.

- Killops, S. dan Killops, V., 2005. **Introduction to organic geochemistry**. 2nd ed. United Kingdom: Blackwell Publishing.
- Kvenvolden, K.A., 2008. "Origins of organic geochemistry." **Organic Geochemistry** 39, 8: 905-909.
- Limbong, H., 2008. "Optimasi Produksi Lapisan Conglomerate di Struktur Cemara dengan Hydraulic Fracturing." In *Simposium Nasional dan Kongres X*. Jakarta, 2008. Ikatan Ahli Teknik Perminyakan Indonesia.
- Lin, C.Y. dan Tjeerdema, R.S., 2008. "Crude Oil, Oil, Gasoline and Petrol." **Earth Systems and Environmental Sciences**, 797-805.
- Lopez, L., 2014. "Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales." **Organic Geochemistry** 66, 60-69.
- Ma, P., Wang, C., Lv, D., Li, Y. Dan Yi, L., 2015. "Controls of deposition of aquatic and terrestrial organic matter in the lacustrine Namling-Oiyug basin (Oligocene-Miocene, southern Tibet)." **International Journal of Coal Geology** 149, 108-117.
- Mackenzie, A.S., Hoffman, C.F. & Maxwell, J.R., 1981. Molecular parameter of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - III. Changes in aromatic steroid hydrocarbon. **Geochimica et Cosmochimica** 45, 8: 1345-55.
- Mallick, M., Dutta, S. dan Greenwood, P.F., 2014. "Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insight into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoid." **International Journal of Coal Geology** 121, 1: 129-35.

- Marynowski, L., Zaton, M., Simoneit, B.R.T., Otto, A., Jedrysek, M.O., Grelowski, C., Kurkiewicz, S., 2007. "Compositions, sources and depositional environments of organic matter from the Middle Jurassic clays of Poland." **Applied Geochemistry** 22, 11: 2456-2485.
- McCarthy, R.D. dan Duthie, A.H., 1962. "A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids." **J. Lipid Research** 3, 1: 117-119.
- MedcoEnergy, 2013. **Mengejar Pertumbuhan**. Laporan Tahunan 2013. Medco energy.
- Michels, R., Burkle, V., Mansuy, L., Langlois, E., Ruau, O. dan Landais, P., 2000. "Role of polar compounds as source of hydrocarbons and reactive medium during the artificial maturation of Mahakam coal." **Energy & Fuels** 14, 5: 1059-1071.
- Min, Z. dan Philp, P., 2010. "Geochemical characterization of aromatic hydrocarbons in crude oil from the Tarim, Qaidam and Turpan Basin, NW China." **Springer-Verlag Berlin** 7, 448-457.
- Mudjiono, R. dan Pireno, G.E., 2002. "Exploration of the North Madura Platform, offshore East Java, Indonesia." **Indonesian Petroleum Association**.
- Nakamura, H., Sawada, K., dan Takahashi, M., 2010. "Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan." **Organic Geochemistry** 41, 975-980.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V., Kunzmann, L., dan Puttmann, W., 2002. "Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers." **Review of Palaeobotany and Palynology** 120, 3-4: 203-215.

- Otto, A. dan Wilde, V., 2001. "Sesqui-, di-, triterpenoid as chemosystematic markers in extant conifers-a review." **Botanical Review** 67, 2: 141-238.
- Paryoto, S., Satriawan, O. dan Limbong, H.B., 2006. "Stimulasi dengan Surfactant sebagai Alternatif Meningkatkan Produksi di Lapisan Vulkanik Jatibarang PT Pertamina EP Region Jawa." In *Simposium Nasional & Kongres IX Ikatan Ahli Teknik Perminyakan Indonesia*. Jakarta, 2006. Ikatan Ahli Teknik Perminyakan Indonesia.
- Pertamina, 2015. *Field Jatibarang: Menjaga Kinerja Tetap Cemerlang*. [Online] Pertamina Available at: <http://www.pertamina.com/news-room/seputar-energi/field-jatibarang-menjaga-kinerja-tetap-cemerlang/> [diakses pada 19 Mei 2016].
- Pereira, R., Calvandro, I.S., Simoneit, B.R.T., dan Azevedo, D.A., 2009. "Molecular Composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Reconvanco basins, Brazil." **Organic Geochemistry** 40, 863-875.
- Peters, K.E., dan Fowler, M.G., 2002. "Application of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management." **Organic Geochemistry** 33, 1: 5-36.
- Peters, K.E., Walters, C.C. dan Moldowan, J.M., 2005. **The Biomarker Guide: I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. 2nd ed. USA: Cambridge University Press.
- Pine, S., Hendrickson, J., Cram, D. dan Hammond, G., 1988. **Kimia Organik I**. 4th ed. Bandung: Penerbit ITB.
- Pollard, A.M., Batt, C.M., Stern, B. dan Young, S.M.M., 2006. **Analytical Chemistry in Archaeology**. United States of America: Cambridge University Press.

- Pu, F., Philp, R.P., Zhenxi, L. dan Guangguo, Y., 1989. "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments." **Advances in Organic Geochemistry** 16, 1-3: 427-435.
- Puttmann, W. dan Villar, H., 1987. "Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene." **Geochimica et Cosmochimica** 51, 11: 3023-29.
- Radke, M., Rullkotter, J. dan Vriend, S.P., 1994. "Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects." **Geochimica et Cosmochimica** 58, 17: 3675-3689.
- Radke, M., Vriend, S.P. dan Ramanampisoa, L.R., 2000. "Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: influence of organic facies and maturation effects." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, 2: 275-286.
- Radke, M., Welte, D.H. dan Willsch, H., 1982. "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 46, 1: 1-10.
- Radke, M., Willsch, H. dan Leythaeuser, D., 1982. "Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 46, 10: 1831-1848.
- Rice, D.D. dan Claypool, G.E., 1981. "Generation, Accumulation, and Resource Potential of Biogenic Gas." **AAPG Bulletin** 65, 1.
- Riva, J.P. 1983. "Assessment of Undiscovered Conventionally Recoverable Petroleum Resources of Indonesia." USA: U.S. Geological Survey.

- Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Defarge, F., Versteegh, G.J.M., 2011. "Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance." **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 309, 3-4: 309-326.
- Satyana, A.H. dan Purwaningsih, M.E.M., 2003. "Geochemistry of the East Java Basin: New observation of oil grouping, genetic gas type and trend of hydrocarbon habitats." **Indonesian Petroleum Association**.
- Sephton, M.A., Looy, C.V., Veeffkind, R.J., Visscher, H., Brinkhuis, H., de Leeuw, J.W., 1999. "Cyclic diaryl ethers in Late Permian sediment." **Organic Geochemistry** 30, 4: 267-273.
- Sherma, J., 2003. "Basic TLC Techniques, Materials, and Apparatus. In J. Sherma & B. Fried, eds." **Handbook of Thin-Layer Chromatography**. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 1-61.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G. dan Cox, R.E., 1986. "Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and fossil woods, ambers and coals." **Advanced in Organic Geochemistry** 10, 4-6: 877-889.
- Simoneit, B.R.T., 1999. "A review of biomarker compounds as source indicator and tracers for air pollution." **ESPR** 6, 3: 159-169.
- Singh, R.K., Alexander, R. dan Kagi, R.I., 1994. "Identification and occurrence of norcadalenes and related compounds in crude oils and sediments." **Organic Geochemistry** 21, 3-4: 249-256.

- Sivan, P., Datta, G.C. dan Singh, R.R., 2008. "Aromatic biomarkers as indicators of source, depositional environment, maturity and secondary migration in the oils of Cambay basin, India." **Organic Geochemistry** 39, 11: 1620-1630.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. dan Crouch, S.R., 2004. **Fundamental of Analytical Chemistry**. 8th ed. Canada: Thomson Brooks/Cole.
- Solomon, T.W.G. dan Fryhle, C.B., 2000. **Organic Geomchemistry**. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Sonibari, O.O., Hoffmann, T. dan Foley, S.F., 2012. "Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria." **Organic Geochemistry** 51, 55-62.
- Sosrowidjojo, I.B., Murray, A.P., Alexander, R., Kagi, R.I., Summons, R.E., 1996. "Bicadinanes and related compounds ad maturity indicators for oils and sediments." **Organic Geochemistry** 24, 1: 43-55.
- Strachan, M.G., Alexander, R. dan Kagi, R.I., 1988. "Trimethynaphthalenes in crude oils and sediments: Effect of source and maturity." **Geochimica et Cosmochimica** 52, 1255-1264.
- Stout, S.A., 1992. "Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite." **Organic Geochemistry** 18, 1: 51-66.
- Strobl, S.A.I., Sachsenhofer, R.F., Bechtel, A., Gratzner, R., Gross, D., Bokhari, S.N.H., Liu, R., Liu, Z., Meng, Q., dan Sun, P., 2014. "Depositional environment of oil shale within the Eocene Jijuntun Formation in the Fushun Basin (NE China)." **Marine and Petroleum Geology** 56, 166-183.

- Sugiyono, A., Anindhita., Boedoyo, M.A., dan Adiarso., 2015. **Indonesia Energi Outlook 2015 - Pengembangan Energi untuk Mendukung Pembangunan Berkelanjutan.** Jakarta: BPPT.
- Summons, R.E. dan Powell, T.G., 1987. "Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 51, 3: 557-566.
- Triwibowo, B. dan Santoso, K., 2007. "Potensi dan Kualitas Batuan Formasi Kujung sebagai Batuan Induk, pada Lintasan Kali Wungkal, Tuban, Jawa Timur." In *Symposium Nasional IATMI*. Yogyakarta, 2007. IATMI.
- Tuo, J. dan Philp, R.P., 2005. "Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China." **Applied Geochemistry** 20, 2: 367-381.
- Van Aarssen, B.K.G., Bastow, T.P., Alexander, R. Dan Kagi, R.I., 1999. "Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing." **Organic Geochemistry** 30, 10: 1213-1227.
- Van Aarssen, B.K.G., de Leeuw, J.W., Collinson, M., Boon, J.J., Goth, K., 1994. "Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 58, 1: 223-229.
- 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 cadinene in crude oils from southeast Asia." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 56, 3: 1231-1246.

- Van Aarssen, B.G.K., Alexander, R. dan Kagi, R.I., 2000. "Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times." **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, 8: 1417-1424.
- Walidah, I.F., 2011. **Penentuan struktur bawah permukaan berdasarkan analisa dan pemodelan data gaya berat untuk melihat potensi hidrokarbon pada daerah "FW1807" Cekungan Jawa Timur Utara.** Skripsi. Depok: Universitas Indonesia FMIPA UI.
- Wan, L., Liu, J., Mao, F., Lv, M., Liu, B., 2014. "The petroleum geochemistry of the Termit Basin, Eastern Niger." **Marine and Petroleum Geology** 51, 167-183.
- Wei, H. dan Songnian, L., 1990. "A new maturity parameter based on monoaromatic hopanoids." **Organic Geochemistry** 16, 4-6: 1007-1013.
- Woodside, P.R., 1987. "**Petroleum Geology of South Sumatra, Indonesia.**" California: AAPG.
- Xiao, F., Liu, L., Zhang, Z., Wu, K., Xu, Z., Zhou, C., 2014. "Conflicting sterane and aromatic maturity parameters in Neogene light oils, eastern Chepaizi High, Junggar Basin, NW China." **Organic Geochemistry** 76, 48-61.
- Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016. "Aromatic biomarker from brown coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene age." **Jurnal Teknologi** 78, 6: 229-238.

Zhang, S., Huang, H., Su, J., Liu, M., Wang, X., Hu, J., 2015. "Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkyldibenzothiophenes." **Organic Geochemistry** 86, 5-18.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Husnul Khatimah, lahir di Limbung, 1 Februari 1994. Penulis yang sering disapa Husnul ini merupakan anak ke empat dari 6 bersaudara dari pasangan bapak Irwan Akib dan ibu Najmah Ma'ruf. Penulis telah menempuh pendidikan formalnya di TK Aisyiyah Bustanul Atfal (1997-2000), SDN Bontomaero I (2000-2006), MTs PP. Sultan Hasanuddin (2006-2009), dan SMA Negeri 5 Parepare, Sulawesi Selatan (2009-2012). Penulis melanjutkan pendidikannya di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, jurusan Kimia dan mengambil bidang minat Geokimia Molekuler pada pengerjaan Tugas Akhir. Selama menjadi mahasiswa, penulis pernah aktif di Lembaga Dakwah Kampus, JMMI sebagai staff Badan Khusus Keputrian dan Kepala Bidang Kaderisasi, Anggota Komisi Pemilihan Umum ITS 2014, serta Ketua Divisi Humas dan Media Lembaga Dakwah Jurusan, *Chemistry Islamic Studies* (CIS). Selain itu, penulis pernah menjadi *volunteer* pada kegiatan *Lapindo We Care* dan Forum Perempuan ITS. Pada bidang keilmiah penulis pernah mengikuti kegiatan Program Kreativitas Mahasiswa (PKM) bidang Penelitian dan Kewirausahaan.

Email: husnulkhatimah52@gmail.com