



TESIS - SK2401

# **KARAKTERISASI GEOKIMIA ORGANIK MINYAK MENTAH JUWATA TARAKAN, KALIMANTAN UTARA**

EDUARDUS EDI  
1414201010

DOSEN PEMBIMBING I  
PROF. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc

DOSEN PEMBIMBING II  
Dr. Ir. ENDAH MUTIARA, M.P, MSi

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG GEOKIMIA ORGANIK  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016



TESIS - SK2401

## **CHARACTERIZATION GEOCHEMISTRI CRUDE OIL JUWATA TARAkan, NORTH KALIMANTAN**

EDUARDUS EDI  
1414201010

SUPERVISOR I  
PROF. Dr. R.Y. PERRY BURHAN, M.Sc

SUPERVISOR II  
Dr. Ir. ENDAH MUTIARA, M.P, MSi

MAGISTER PROGRAM  
DEPARTMENT OF ORGANIC GEOCHEMISTRY  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCE  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016

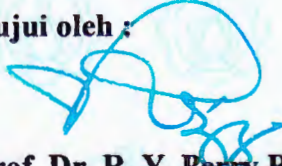
**Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Sains (M.Si)  
di**

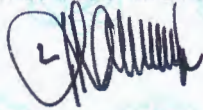
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

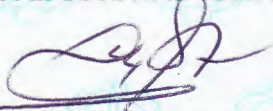
**Oleh :  
EDUARDUS EDI  
NRP. 1414 201 010**

**Tanggal Ujian : 05 Agustus 2016  
Periode Wisuda : September 2016**

**Disetujui oleh :**

  
**1. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc (Pembimbing)  
NIP. 19590215 198701 1 001**

  
**2. Dr. Ir. Endah Mutiara M.P., M.Si (Pembimbing)  
NIP. 19560102 198502 2 001**

  
**3. Prof. Mardi Santoso, Ph.D (Penguji)  
NIP. 19650131 198910 1 001**

  
**4. Dra. Ratna Edianti, MS, Ph.D (Penguji)  
NIP. 19600622 198603 2 002**



**Direktur Program Pascasarjana,**

  
**Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D  
NIP. 19601202 198701 1 001**

## **Karakterisasi Geokimia Organik Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara**

Nama Mahasiswa : Eduardus Edi  
NRP : 1414201010  
Pembimbing : 1. Prof. R.Y Perry Burhan, M.Sc  
2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P, MSi

### **ABSTRAK**

Karakterisasi minyak mentah(*crude oil*) dapat diketahui melalui kajian geokimia organik. Kajian geokimia organik dilakukan berdasarkan perilaku senyawa biomarka yang memberikan informasi mengenai komposisi bahan organik, asal – usulnya serta tingkat kematangan minyak dalam menunjang proses pengeksplorasian minyak. Karakterisasi geokimia organik Minyak mentah diekstraksi dengan menggunakan pelarut n-heksana : minyak mentah (50:2) selama 24 jam. Ekstrak yang diperoleh difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan metode Kromatografi Kolom McCharty. Analisa masing-masing ekstrak menggunakan Kromatografi Gas - Spektrometer Massa (KG-SM). Biomarka yang diidentifikasi pada minyak mentah Juwata Tarakan meliputi 5 fraksi yaitu fraksi Alifatik, fraksi Aromatik, fraksi Keton, fraksi Alkohol, dan fraksi Asam. Analisis biomarka minyak mentah Juwata Tarakan memberikan beberapa informasi yaitu minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara merupakan jenis minyak mentah yang memiliki kematangan tinggi, bahan organik minyak mentah berasal dari kontribusi tanaman tingkat tinggi Angiospermae dan damar, serta bakteri sebagai sumber bahan organik sedimenter. Bahan organik penyusun minyak mengalami pengendapan dan akumulasi pada lingkungan pengendapan oksidatif.

**Kata kunci :** Minyak mentah, geokimia organik, Juwata Tarakan, Kalimantan

## **Characterization Geochemistry Crude Oil Juwata Tarakan, North Kalimantan**

By : Eduardus Edi  
NRP : 1414201010  
Supervisor : 1. Prof. R.Y. Perry Burhan, M.Sc  
2. Dr. Ir. Endah Mutiara, M.P, MSi

### **ABSTRACT**

The characterization of the types of crude oil (crude oil) can be known through the study of organic geochemistry. Organic geochemistry studies conducted by behavioral biomarker compounds that provide information on the composition of organic matter, the origin -usulnya and maturity level in supporting the process of exploring oil. Characterization of organic geochemistry of crude oil extracted using n-hexane: crude oil (50: 2) for 24 hours. The extract obtained was fractionated by polarity with Chromatography Column McCharty. Analysis of each extract using Gas Chromatograph - Mass Spectrometer (GC-MS). The biomarker which will be identified on crude oil Juwata Tarakan, includes 5 fractions: Alifatic, Aromatic, Keton, Alcohol and Acid. Biomarker analysis of crude oil Juwata Tarakan, north Kalimantan information that a type of crude oil has a high maturity, crude oil organic matter derived from terrestrial plants, Angiospermae and resin damar, involving microbial activity in the process the burial of crude oil in environmental conditions are oxic.

**Keyword:** crude oil, organic geochemistry, Juwata Tarakan, Kalimantan

## DAFTAR ISI

|                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------|------|
| ABSTRAK .....                                                   | ii   |
| ABSTRACT .....                                                  | iii  |
| KATA PENGANTAR .....                                            | iv   |
| DAFTAR ISI .....                                                | v    |
| DAFTAR GAMBAR .....                                             | viii |
| DAFTAR TABEL .....                                              | xii  |
| DAFTAR LAMPIRAN .....                                           | xiii |
| BAB 1 PENDAHULUAN .....                                         | 1    |
| 1.1. Latar Belakang .....                                       | 1    |
| 1.2. Rumusan Permasalahan .....                                 | 3    |
| 1.3. Tujuan Penelitian .....                                    | 3    |
| 1.4. Manfaat Penelitian .....                                   | 4    |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA .....                                    | 5    |
| 2.1. Tinjauan Geologi Sampel .....                              | 5    |
| 2.2. Minyak Bumi .....                                          | 7    |
| 2.3. Peranan Geokimia Organik Pada Eksplorasi Minyak Bumi ..... | 8    |
| 2.4. Biomarka .....                                             | 9    |
| 2.4.1. Biomarka Asam Karboksilat .....                          | 10   |
| 2.4.2. Biomarka Bisiklik Terpenoat .....                        | 11   |
| 2.4.3. Biomarka asam Trisiklik dan Asam Hopanoat .....          | 11   |
| 2.4.4. Biomarka Asiklik Bifitan dan Bifitan .....               | 12   |
| 2.4.5. Biomarka <i>n</i> -Alkana .....                          | 12   |
| 2.4.6. Biomarka Hidrokarbon Alifatik .....                      | 13   |
| 2.4.7. Biomarka Hidrokarbon Aromatik .....                      | 14   |

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.8. Biomarka Alkohol .....                                               | 14        |
| 2.4.9. Biomarka Keton.....                                                  | 16        |
| 2.5. Analisa Biomarka.....                                                  | 17        |
| 2.5.1. Kromatografi Kolom .....                                             | 17        |
| 2.5.2 Kromatogram Lapis Tipis.....                                          | 18        |
| 2.5.3. Kromatografi Gas –spektrometer (KG-SM).....                          | 20        |
| <b>BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....</b>                                     | <b>23</b> |
| 3.1 Alat dan Bahan.....                                                     | 23        |
| 3.1.1. Alat .....                                                           | 23        |
| 3.1.2. Bahan .....                                                          | 23        |
| 3.2 Prosedur Penelitian.....                                                | 23        |
| 3.2.1. Preparasi Bahan dan Alat.....                                        | 23        |
| 3.2.2. Preparasi Sampel Minyak Mentah.....                                  | 24        |
| 3.2.3. Fraksinasi.....                                                      | 24        |
| 3.2.3.1 Pemisahan Ekstrak Minyak Mentah.....                                | 24        |
| 3.2.3.2. Pemisahan Fraksi Netral .....                                      | 26        |
| 3.2.3.3. Esterifikasi Fraksi Alkohol .....                                  | 28        |
| 3.2.4. Analisis Kromatografi Gas - Spektrofotometri Massa (KG-SM).....      | 28        |
| <b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>                                      | <b>31</b> |
| 4.1 Preparasi Sampel Minyak Mentah .....                                    | 31        |
| 4.2 Fraksinasi Ekstrak Minyak Mentah .....                                  | 31        |
| 4.3 Refraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Netral .....   | 32        |
| 4.4 Fraksinasi dengan Kromatografi Lapis Tipis dari Fraksi Hidrokarbon..... | 33        |
| 4.5 Pemisahan Fraksi Asam .....                                             | 33        |
| 4.6 Biomarka Minyak Mentah.....                                             | 34        |

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7 Identifikasi Biomarka Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....                         | 35 |
| 4.7.1 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Alifatik Minyak Mentah<br>Juatatarakan, Kalimantan Utara ..... | 35 |
| 4.7.2 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Aromatik Minyak Mentah<br>Juatatarakan, Kalimantan Utara ..... | 53 |
| 4.7.3 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Minyak Mentah Juatatarakan,<br>Kalimantan Utara .....    | 68 |
| 4.7.4 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Alkohol Minyak Mentah<br>Juatatarakan, Kalimantan Utara .....  | 72 |
| 4.7.5 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Asam Minyak Mentah Juatatarakan,<br>Kalimantan Utara .....     | 76 |
| <br>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN .....                                                                   | 85 |
| 5.1 Kesimpulan .....                                                                                   | 85 |
| 5.2 Saran.....                                                                                         | 86 |
| DAFTAR PUSTAKA .....                                                                                   | 87 |
| LAMPIRAN .....                                                                                         | 95 |

## Daftar Tabel

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| Tabel 2.2. Kelas Penting Biomarka..... | 10 |
|----------------------------------------|----|

## DAFTAR GAMBAR

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 2.1. Peta Cekungan Tarakan.....                                                                                                              | 5  |
| Gambar 2.2. Struktur Asam Alkil Sikloheksan dan Sikloheksil Alkanoat .....                                                                          | 10 |
| Gambar 2.3. Struktur Asam Bisiklik Terpenoat.....                                                                                                   | 10 |
| Gambar 2.4. Struktur Asam Trisiklik dan Asam Hopanoit.....                                                                                          | 11 |
| Gambar 2.5. Struktur Dari Senyawa Asiklik dan Siklik Bifitan Polar .....                                                                            | 12 |
| Gambar 2.6. Struktur dari senyawa <i>n</i> -alkana , <i>n</i> -alkena , isoprenoid<br>Seskueterpen , Triterpen , Stereana dan Diterpenoid .....     | 13 |
| Gambar 2.8. Struktur dari kerangka Oleanan dan Lupanon .....                                                                                        | 13 |
| Gambar 2.9. Struktur Dibenzenantrasen .....                                                                                                         | 14 |
| Gambar 2.9. Struktur <i>n</i> -Alkanol.....                                                                                                         | 14 |
| Gambar 2.10. Struktur Dari Senyawa Lipeol dan Sterol .....                                                                                          | 15 |
| Gambar 2.11. Struktur dari senyawa Hopanon .....                                                                                                    | 17 |
| Gambar 2.12. Alat kromatografi kolom.....                                                                                                           | 17 |
| Gambar 2.13. Skema alat kromatografi lapis tipis .....                                                                                              | 18 |
| Gambar 2.14. Skema Alat Kromatografi Gas .....                                                                                                      | 20 |
| Gambar 3.1. Lapisan Kolom Kromatografi .....                                                                                                        | 21 |
| Gambar 3.2. Fraksinasi KLTP fraksi hidrokarbon.....                                                                                                 | 22 |
| Gambar 3.3. Hasil KLTP fraksi netral .....                                                                                                          | 24 |
| Gambar 4.1. Kromatogram Total Fraksi Hidrokarbon Alifatik Minyak Mentah<br>Juwata Tarakan.....                                                      | 40 |
| Gambar 4.2 Fragmentogram <i>m/z</i> 57 senyawa <i>n</i> -alkana fraksi hidrokarbon alifatik<br>Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Uatra ..... | 41 |
| Gambar 4.3. Spektrum massa puncak C <sub>17</sub> fraksi hidrokarbon alifatik minyak<br>mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....               | 41 |

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 4.4. Spektrum massa puncak C <sub>29</sub> fraksi hidrokarbon alifatik alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....  | 42 |
| Gambar 4.5. Spektrum massa puncak C <sub>33</sub> fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....           | 42 |
| Gambar 4.6. Spektrum massa puncak C <sub>19</sub> (Pristan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara..... | 45 |
| Gambar 4.7. Spektrum massa puncak C <sub>20</sub> (Fitan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....   | 45 |
| Gambar 4.8. Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan dengan fitol sebagai senyawa prekursor .....                                     | 46 |
| Gambar 4.9. Spektrum massa senyawa Seskuiterpen pada fraksi hidrokarbon alifatik Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....       | 47 |
| Gambar 4.10. Spektrum massa senyawa Eudesmana fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....               | 47 |
| Gambar 4.11. Proses sintesis senyawa Eudesmana pada Eudesmanol .....                                                                        | 48 |
| Gambar 4.12. Spektrum massa senyawa trimana fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                 | 48 |
| Gambar 4.13. Spektrum massa senyawa homodrimana fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....             | 49 |
| Gambar 4.14. Fragmentogram <i>m/z</i> 191 senyawa hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ..... | 50 |
| Gambar 4.15. Spektrum massa normahopan fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                     | 50 |
| Gambar 4.16. Spektrum massa hopan fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara .....                         | 51 |
| Gambar 4.17. Spektrum massa homohopan fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                      | 51 |
| Gambar 4.18. Beberapa pola fragmentasi kerangka senyawa hopanoid.....                                                                       | 52 |
| Gambar 4.19. Spektrum massa cis trans bikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....              | 53 |

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 4.20 Spektrum massa trans- trans bikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                     | 53 |
| Gambar 4.21. Spektrum massa R bikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                              | 54 |
| Gambar 4.22. Kromatogram total fraksi Aromatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                                                  | 57 |
| Gambar 4.23. Fragmentogram $m/z$ 105 senyawa aromatik alkil metil benzena hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara ..... | 58 |
| Gambar 4.24. Fragmentogram $m/z$ 119 dimetil alkil benzene hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                 | 58 |
| Gambar 4.25 Fragmentogram $m/z$ 113 trimetil benzena hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                       | 59 |
| Gambar 4.26. Spektrum massa alkil metil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                      | 59 |
| Gambar 4.27. Spektrum massa dimetil alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                    | 60 |
| Gambar 4.28. Spektrum massa trimetil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                         | 60 |
| Gambar 4.29 Fragmentogram senyawa turunan naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....                 | 61 |
| Gambar 4.30 Spektrum massa dimetil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                         | 62 |
| Gambar 4.31. Spektrum massa trimetil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                       | 62 |
| Gambar 4.32. Depolimerisasi Polikadiena.....                                                                                                         | 64 |
| Gambar 4.33. Fragmentogram senyawa turunan fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....                | 65 |
| Gambar 4.34. Spektrum massa dimetil fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik ..... minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....                 | 65 |

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 4.35. Spektrum massa trimetil fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                          | 65 |
| Gambar 4.36. Fragmentogram senyawa kadalena dan turunnya fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .....               | 66 |
| Gambar 4.37. Spektrum massa senyawa norkadalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                         | 67 |
| Gambar 4.38. Spektrum massa senyawa kadalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                            | 67 |
| Gambar 4.39. Pembentukan Senyawa Kadalena.....                                                                                                          | 70 |
| Gambar 4.40. Kromatogram Total Fraksi Keton Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                                                         | 72 |
| Gambar 4.41 Spektrum massa puncak C <sub>18</sub> senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on fraksi keton minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara . | 71 |
| Gambar 4.42. Spektrum massa puncak C <sub>23</sub> keton trisiklik terpen fraksi Keton minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....              | 71 |
| Gambar 4.43. Kromatogram total fraksi Alkohol minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara.....                                                      | 74 |
| Gambar 4.44. Spektrum massa puncak C <sub>17</sub> , fraksi hidrokarbon monoalkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                 | 75 |
| Gambar 4.45. Spektrum massa puncak C <sub>25</sub> , fraksi hidrokarbon monoalkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                 | 76 |
| Gambar 4.46. Kromatogram total fraksi Asam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                                                          | 78 |
| Gambar 4.47. Spektrum massa puncak C <sub>22</sub> senyawa ent-kaurenol fraksi alkohol batubara Pulau Seram, Maluku.....                                | 76 |
| Gambar 4.48. Spektrum massa puncak C <sub>17</sub> , fraksi hidrokarbon monoester minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                   | 80 |
| Gambar 4.49. Spektrum massa puncak C <sub>27</sub> , fraksi hidrokarbon monoester minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.....                   | 80 |
| Gambar 4.49. Reaksi pembentukan asam karboksilat dari alkana .....                                                                                      | 82 |

## **DAFTAR LAMPIRAN**

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| Lampiran 1. Skema Kerja Ekstraksi Sampel Minyak Mentah ..... | 95 |
| Lampiran 2. Pemisahan Fraksi Netral .....                    | 96 |

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Minyak bumi merupakan sumber energi yang vital, tidak dapat diperbaharui dan memiliki nilai ekonomis yang sangat tinggi, banyak digunakan untuk industri, transportasi, rumah tangga, dan merupakan sumber devisa bagi negara. Kebutuhan terhadap energi minyak bumi tiap tahun mengalami peningkatan yang tidak diimbangi dengan peningkatan produksinya menyebabkan Indonesia terancam krisis energi dan harus mengimpor 20%-30% dari luar negeri. Oleh karena itu, perlu dilakukan upaya eksplorasi untuk mencari sumber minyak baru sehingga ancaman krisis energi dapat teratasi (Ilham, 2014).

Potensi energi dari minyak bumi di Indonesia diperkirakan mencapai 86,90 milyar barel, hampir 70% diantaranya terdapat di lepas pantai. Cadangan minyak bumi terbukti sampai tahun 2012 hanya mencapai 3,74 milyar barel (1 barrel setara dengan 159 liter). Menurut perkiraan, masih ada sekitar 5,024 milyar barel lagi sebagai cadangan potensial, namun belum terbukti karena belum dieksplorasi. Prospek untuk pengembangan dan pemanfaatan potensi sumber-sumber migas baru, melalui eksplorasi dan eksploitasi cekungan-cekungan migas, masih memungkinkan karena telah tersedianya teknologi eksploitasi migas (Sutarno, 2013).

Proses eksplorasi menghasilkan minyak mentah (*crude oil*) berbeda-beda pada setiap lapangan atau sumur, maka perlu dilakukan karakterisasi dan klasifikasi untuk mengetahui kandungan kimia pada minyak bumi tersebut. (Purwono, 2008). Berdasarkan kandungan bahan dasarnya, minyak mentah (*crude oil*) dibagi atas 3 jenis yakni minyak mentah asphaltik, minyak mentah parafinik dan minyak mentah campuran dari asphaltik serta parafinik. Berdasarkan tiga jenis minyak bumi tersebut, sumur Juwata Tarakan digolongkan pada jenis minyak bumi parafinik karena memiliki ciri khas berbau atau beraroma harum (Yusriani, 2009).

Tujuan karakterisasi minyak bumi adalah untuk mengetahui kematangan minyak, adanya biodegradasi, migrasi dalam sedimen dan minyak bumi, asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak.

Pengkarakterisasian jenis-jenis minyak mentah (*crude oil*) dapat diketahui melalui kajian geokimia organik. Kajian geokimia organik ini memberikan informasi mengenai komposisi minyak bumi, sehingga akan dapat diketahui asal-usul bahan organik yang terkandung dalam minyak melalui senyawa prekursornya, kualitas dan karakteristik serta tingkat kematangannya . (Peters dan Moldowan, 1993; Hunt, 1994;Hobson, 1984). Kajian geokimia organik juga dapat diaplikasikan untuk membuat sistem dan menangani resiko yang terjadi pada proses eksplorasi serta meningkatkan efisiensi produksi (Peters, 2002). Karakterisasi geokimia organik dapat dikelompokkan menjadi fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar. Di dalam fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar terdapat senyawa biomarka yang berfungsi untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi minyak (Burhan dkk, 2002)

Karakterisasi geokimia organik dilakukan berdasarkan perilaku senyawa biomarka. Keberadaan senyawa biomarka ini memberikan informasi mengenai molekul kompleks yang terjadi dalam batuan sumber (*source rocks*), dimana biomarka tersebut berasal dari prekursor senyawa organik yang terkandung dalam berbagai organisme hidup. Senyawa tersebut memberikan informasi mengenai kematangan minyak, adanya biodegradasi, migrasi dalam sedimen dan minyak bumi, asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak. Asal-usul bahan organik tersebut diselidiki berdasarkan senyawa prekursor biologi. Hasil penelusuran senyawa prekursor biologi maka dapat juga diinformasikan mengenai gambaran proses geokimia yang berlangsung pada sedimen dalam berbagai tahap pematangan .

Adapun beberapa biomarka yang menggambarkan tujuan dari karakterisasi geokimia organik yaitu pentasiklik triterpena digunakan sebagai parameter kematangan termal, asam karboksilat untuk menentukan adanya biodegradasi dengan jumlah C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, asiklik bifitan dan siklik bifitan digunakan untuk menentukan lingkungan pengendapan terdektesi pada puncak kromatogram dengan m/z 57 dan n-alkana digunakan sebagai penunjuk geologi sumber bahan

organik dengan jumlah atom  $C < 20$  berasal dari organisme laut dan  $C > 20$  sebagai penanda untuk tanaman terestrial (Yuanita, 2007)

Juwata merupakan salah satu ladang minyak bumi dari sub- Cekungan Tarakan, secara geografis terletak sekitar 240 Km arah Utara-sampai timur laut dari Balikpapan (Yoga, 2014) . Pengeksplorasian minyak bumi pada sumur Juwata Tarakan Kalimantan oleh PT Pertamina unit V Tarakan telah melalui penyelidikan awal antara lain menyangkut survei geologi dan geofisika. Penyelidikan geokimia organik yang merupakan parameter baru belum dilakukan sehingga informasi mengenai komposisi bahan organik, asal-usulnya serta tingkat kematangan minyak belum bisa dilaporkan untuk menunjang proses pengeksplorasian selanjutnya. Oleh karena itu, perlu dilakukan karakterisasi geokimia organik melalui profil senyawa biomarka untuk mengetahui kematangan minyak, adanya biodegradasi, migrasi dalam sedimen dan minyak bumi, asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Belum dilakukannya karakterisasi geokimia organik melalui senyawa biomarka pada minyak mentah Juwata Tarakan sehingga informasi mengenai tingkat kematangan minyak, adanya biodegradasi, asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak dalam menunjang proses pengeksplorasian belum bisa dilaporkan.

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan mengkarakterisasi senyawa biomarka untuk menjelaskan, kematangan minyak, adanya biodegradasi, asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak dalam menunjang proses pengeksplorasian minyak.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

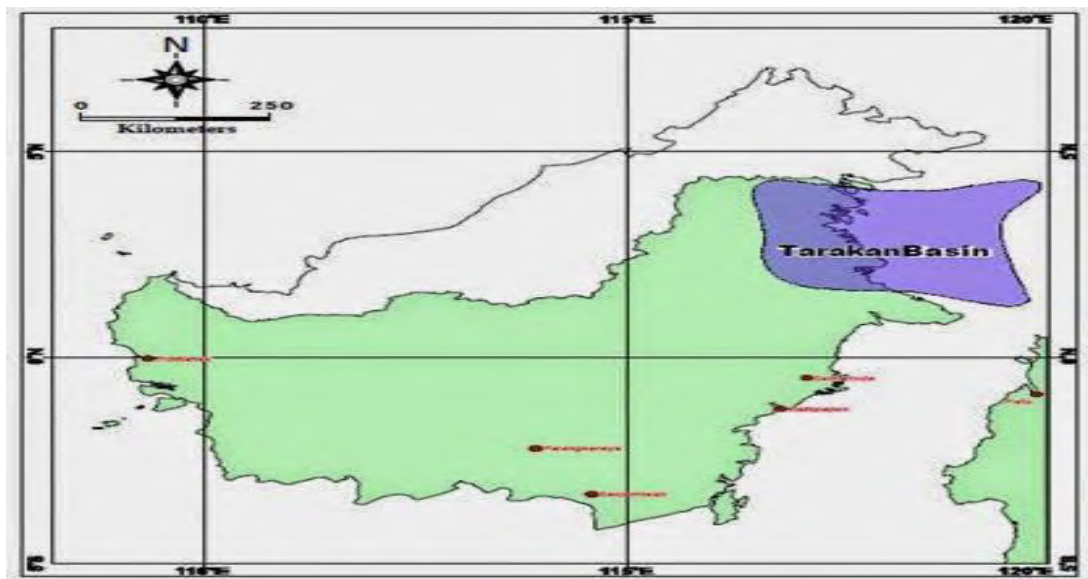
Penelitian ini diharapkan dapat membuka peluang yang tidak terbatas bagi peneliti-peneliti terbaru untuk pengembangan ilmu pengetahuan geokimia organik di Indonesia dan referensi bagi penelitian di bidang yang sama serta sebagai alat pendukung dalam perencanaan eksplorasi sumur-sumur yang ada disekitarnya.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Geologi Sampel

Sumur minyak mentah Juwata pulau Tarakan secara administratif terletak di Kalimantan Utara kota Tarakan dan secara geografi terletak pada koordinat  $3^{\circ} 22' 25,2''$  LU  $117^{\circ} 34' 23,2''$  BT pada sub cekungan Tarakan (Gambar 2.1). Cekungan Tarakan merupakan salah satu dari tiga cekungan tersier utama yang terdapat di bagian timur *continental margin* Kalimantan (dari utara ke selatan: Cekungan Tarakan, Cekungan Kutai dan Cekungan Barito), yang dicirikan dengan hadirnya batuan sedimen klastik sebagai penyusunnya yang dominan dari ukuran halus hingga kasar dengan beberapa endapan karbonat (Hidayati, 2007).



**Gambar 2.1** Cekungan Tarakan

Secara fisiografis, Cekungan Tarakan berada pada bagian utara dari Pulau Kalimantan yang luasnya mencapai  $68.000 \text{ km}^2$ . Cekungan Tarakan meliputi kawasan daratan dan sebagiannya lagi kawasan lepas pantai. Di bagian utara dibatasi oleh tinggian Samporna yang terletak sedikit di utara perbatasan Indonesia-Malaysia, di sebelah selatan oleh Punggungan Mangkalihat yang memisahkan Cekungan Tarakan dan Cekungan Kutai. Ke arah barat dari cekungan meliputi kawasan daratan sejauh 60 sampai 100 km dari tepi pantai

hingga Tinggian Kuching, ke bagian timur batas cekungannya diketahui melewati kawasan paparan benua dari Laut Sulawesi.

Proses pengendapan Cekungan Tarakan dimulai dari proses pengangkatan. Transgresi yang diperkirakan terjadi pada Kala Eosen sampai Miosen awal bersamaan dengan pengangkatan gradual pada Tinggian Kuching dari barat ke timur. Pada kala Miosen tengah terjadi penurunan (regresi) pada Cekungan Tarakan, yang dilanjutkan dengan terjadinya pengendapan progradasi ke arah timur dan membentuk endapan delta, yang menutupi endapan prodelta dan batial. Cekungan Tarakan mengalami proses penurunan secara lebih aktif lagi pada Kala Miosen sampai Pliosen. Proses sedimentasi delta yang tebal relatif bergerak ke arah timur terus berlanjut selaras dengan waktu (Ellen, 2008).

Pada dasarnya, wilayah Cekungan Kalimantan terbagi menjadi 4 grup Sub cekungan: Sub Cekungan Tidung, Sub Cekungan Berau, Sub Cekungan Muara, dan Sub Cekungan Tarakan.

1. Sub Cekungan Tidung : terletak paling utara dan untuk sebagian besar berkembang di daratan, terisi sedimen berumur Oligosen sampai Miosen Akhir. Dipisahkan dengan sub cekungan Berau di bagian selatan oleh Sekatak *Ridge*.
2. Sub Cekungan Berau : terletak pada bagian selatan dan sebagian besar berkembang di daratan, terisi oleh sedimen berumur Eosen Akhir hingga Miosen Akhir.
3. Sub Cekungan Muara: merupakan deposenter paling selatan dan perkembangan arah sedimennya ke arah lepas pantai di utara Tinggian Mangkalihat. Dipisahkan dengan sub cekungan Berau, di utaranya oleh *Suikerbrood Ridge* yaitu suatu Tinggian yang berarah Barat-Timur.
4. Sub Cekungan Tarakan : terletak pada bagian tengah dan merupakan sub cekungan paling muda. Perkembangan ke arah utara lepas pantai dan terisi dengan Formasi Tarakan-Bunyu yang berumur Miosen Akhir (Biantoro dkk., 1996).

## **2.2 Minyak Bumi**

Minyak bumi berasal dari pelapukan sisa-sisa organisme sehingga disebut bahan bakar fosil. Minyak bumi berasal dari jasad renik lautan, tumbuhan

dan hewan Sisa- sisa organisme itu mengendap kemudian ditutupi oleh lumpur. Lapisan lumpur tersebut lambat laun berubah menjadi batuan karena pengaruh suhu dan tekanan lapisan di atasnya. Sementara itu, dengan meningkatnya tekanan dan suhu, bakteri anaerob menguraikan sisa-sisa jasad renik itu dan mengubahnya menjadi minyak dan gas. Proses pembentukan minyak dan gas ini memakan waktu jutaan tahun (Harish, 2014). Minyak bumi merupakan senyawa yang kompleks terdiri dari ikatan atom Hidrogen (H) dan Karbon (C) dengan beberapa variasi yang terbentuk secara alamiah dari ekstraksi material organik (kerogen) yang terpengaruh oleh suhu dan tekanan. Minyak mentah (*crude oil*) pada umumnya tersusun oleh senyawa hidrokarbon yang lebih kompleks dari pada gas. Berdasarkan atas kandungan bahan dasarnya, minyak mentah dibagi menjadi 3 golongan (Yusriani, 2009) yaitu:

1. Minyak Mentah Asphaltik

Merupakan minyak mentah yang mengandung sejumlah kecil “*Parafinik Wack*” dan sisanya berupa aspal. Pada umumnya persentase kandungan nitrogen, oksigen, dan belerang cukup tinggi yang berakibat menimbulkan bau yang tidak enak (*sour oil*). Setelah diproses di penyulingan, minyak jenis ini akan menghasilkan bensin dengan kualitas tinggi

2. Minyak Mentah Parafinik

Merupakan minyak mentah yang mengandung sejumlah kecil (atau tidak sama sekali) material asphaltik. Minyak mentah jenis ini biasanya mempunyai bau yang harum (*sweet oil*) dengan kualitas tinggi karena kandungan nitrogen–oksigen dan belerangnya sangat kecil. Pada umumnya minyak jenis ini terbentuk dengan kematangan tinggi (*highly matured oil*) dengan derajat API lebih dari 40. Hasil penyulingan dari minyak jenis parafinik ini antara lain, minyak pelumas dan minyak tanah kualitas prima.

3. Minyak Mentah Campuran dari Asphaltik dan Parafinik

Mempunyai sifat yang merupakan campuran dari kedua jenis penyusunnya. Pada senyawa hidrokarbon dengan kandungan atom karbon antara 6-10 merupakan peralihan antara cair dan gas. Pada kondisi tekanan dan suhu tinggi di dalam batuan pengumpul di dalam bumi maka fase dari minyak mentah jenis ini akan berupa gas. Namun apabila mengalir ke permukaan yang memiliki

suhu dan tekanan rendah, fasenya akan berubah menjadi cair. Senyawa hidrokarbon jenis ini disebut kondensat, yang merupakan variasi paling tinggi dari minyak mentah jenuh (*saturated oil*). Kondensat ini di permukaan akan berwarna jernih serta mudah sekali menguap. Kondensat mempunyai berat jenis lebih dari 500 API dan terkadang dapat langsung dipergunakan untuk menjalankan motor dan dipasaran tidak mempunyai harga patokan seperti minyak mentah. Walaupun begitu harga kondensat ini selalu lebih tinggi dari harga minyak mentah terbaik sekalipun. Sedangkan senyawa hidrokarbon yang memiliki atom karbon 5 atau lebih kecil akan berada dalam fase gas.

### **2.3 Peranan Geokimia Organik Pada Eksplorasi Minyak Bumi**

Geokimia mempelajari sejarah unsur kimia dalam kerak dan bumi perilakunya di bawah kondisi alam fisikokimia yang berbeda. Geokimia berkaitan dengan hukum yang mengatur distribusi unsur kimia dan isotop mereka di seluruh bumi. Geokimia minyak bumi adalah cabang dari geokimia dan mempelajari penerapan prinsip-prinsip kimia untuk mempelajari asal-usul, dan perubahan minyak bumi selain itu juga peranan geokimia petroleum sangat penting untuk meningkatkan efisiensi eksplorasi terutama akumulasi dan migrasi hidrokarbon pada suatu cekungan, kematangan minyak dan menangani resiko dalam eksplorasi minyak bumi serta alat evaluasi untuk membantu dalam pengembangan produk dan mengetahui masalah dalam produksi melalui analisis biodegradasi. Proses biodegradasi bertujuan untuk mengetahui kandungan sulfur dan logam yang terkandung pada minyak. Kandungan sulfur yang tinggi dan logam yang tinggi sangat berpengaruh terhadap kualitas produk suatu minyak, selain itu juga peranan geokimia membantu menjelaskan terjadinya pencemaran pada minyak selama proses migrasi, pengeboran dan pengambilan suatu sampel (Peters, 2002).

Analisis geokimia dalam dunia perminyakan bertujuan untuk (Udianto, 2009) :

1. Untuk mengidentifikasi *source rock* dan menentukan jumlah, tipe dan tingkat kematangan material organik.
2. Mengevaluasi perkiraan kapan migrasi minyak dan gas bumi dari *source rock*.
3. Memprediksi jalur migrasi

4. Korelasi komposisi minyak dan gas bumi yang berada di dalam reservoir, rembesan (*seeps*) untuk mengetahui keberadaannya.

## 2.4 Biomarka

Biomarka merupakan fosil molekul yakni senyawa yang berasal dari organisme yang hidup pada zaman dahulu yang terdiri dari karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Senyawa tersebut dapat mengalami perubahan gugus fungsi selama proses diagenesis maupun katagenesis, namun kerangka karbonnya masih tersimpan secara utuh sehingga bisa ditelusuri asal-usulnya (Peters dan Moldowan, 1993).

Biomarka merupakan penanda biota yang ditemukan dalam sedimen, minyak bumi, maupun batubara. Keberadaan suatu biota dapat diketahui dari molekul atau senyawa yang mengalami proses deposisi selama proses sedimentasi. Proses deposisi dapat terjadi akibat proses biologis dari bakteri pengurai dan juga proses geologi seperti tekanan dan suhu yang menghasilkan berbagai jenis biomarker dan sumbernya seperti pada Tabel 2.1. Senyawa biomarka dapat digunakan untuk menentukan organisme yang terlibat selama proses sedimentasi serta kondisi lingkungan deposisi. Sumber bahan organik dari senyawa biomarka dapat berasal dari bakteri maupun tanaman tingkat tinggi (Killops dan Killops, 1993 ; Tissot dan Welte, 1984)

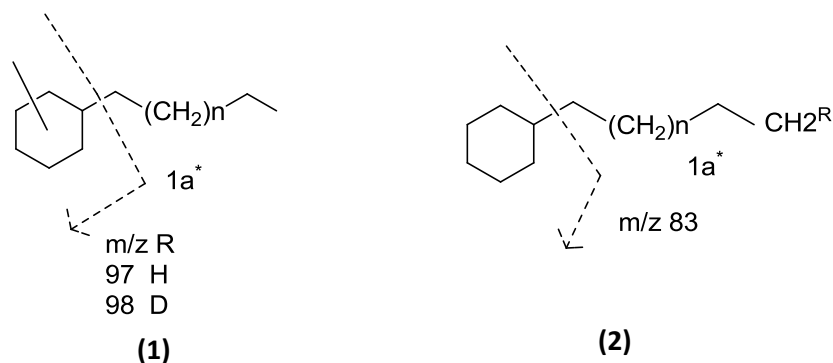
**Tabel 2.1.**Kelas penting biomarker dan sumber (Waples & Machihara, 1985)

| BIOMARKA                            | SUMBER                                   |
|-------------------------------------|------------------------------------------|
| Normal alkana (> C <sub>22</sub> )  | Lilin tumbuhan darat                     |
| Normal alakana (< C <sub>22</sub> ) | Lipid Alga                               |
| Isoprenoid (< C <sub>20</sub> )     | Berbagai macam klorofil                  |
| Isoprenoid (> C <sub>20</sub> )     | Lipid atau klorofil dari alga hipersalin |
| Triterpana                          | Triterpenoid bakteri                     |

### 2.4.1 Biomarka Asam Karboksilat

Biomarka asam karboksilat dideteksi sebagai turunan metil esternya. Biomarka asam karboksilat asiklik dapat diketahui dari analisa KG-SM dengan

adanya fragmen ion yang khas pada  $m/z$  74. Rantai cabang dapat diketahui dengan adanya fragmen pada ion  $m/z$  74 (100%),  $m/z$  101 (50-90%),  $m/z$  87 (10%) (Nascimento, 1999). Keberadaan asam karboksilat asiklik seperti asam 3-metil alkanoat dapat diprediksi berasal dari masukan eubakter (Summon dkk, 1998). Biomarka asam karboksilat juga terdapat dalam bentuk siklik (Gambar 2.2) seperti pada senyawa (1) asam alkil sikloheksanakarboxilat dan pada senyawa (2) asam sikloheksil alkanoat.

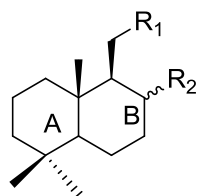


**Gambar 2.2** Struktur dari Asam Alkil Sikloheksana karboxilat (1) dan Asam Sikloheksil Alkanoat (2) (Meredith dkk, 2000)

Biomarka asam karboksilat dapat digunakan sebagai indikator adanya biodegradasi pada minyak. Kelimpahan asam  $n$ -alkanoat dengan jumlah  $C_{12}$ - $C_{20}$  menunjukkan minyak tersebut mengalami biodegradasi. Kelimpahan asam karboksilat siklik (asam naftenoat) yang tinggi menunjukkan adanya biodegradasi. Hal ini disebabkan oleh adanya aktivitas bakteri karena asam alkil sikloheksil merupakan komponen membran sel dari bakteri (Nascimento dkk, 1999).

#### 2.4.2 Biomarka Bisiklik Terpenoat

Asam bisiklik terpenoat (Gambar 2.3) pada senyawa (3) dengan jumlah karbon  $C_{14}$ -  $C_{16}$ , senyawa ini diketahui dari analisa fragmen ion yang khas pada  $m/z$  123. Adanya puncak dasar tersebut menunjukkan bahwa gugus karbonil tidak berada pada puncak A. keberadaan biomarka asam bisiklik terpenoat menunjukkan tingkat biodegradasi yang tinggi yang ditandai hilangnya asam  $n$ -alkanoat dan asam isoprenoat. Senyawa ini mendedikasikan masukan yang minor dari resin tanaman tingkat tinggi.

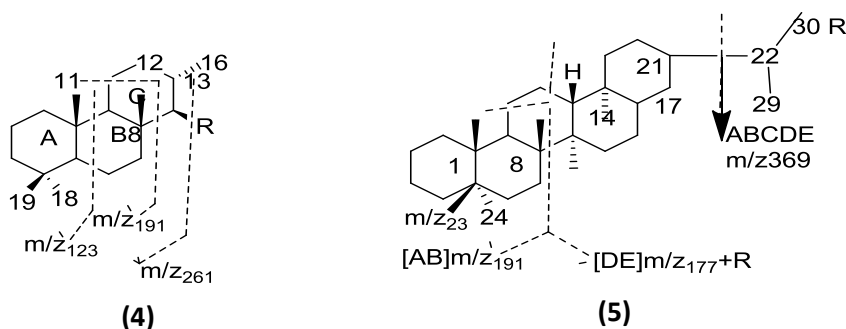


(3)

**Gambar 2.3** Struktur dari Asam Bisiklik Terpenoat (Shuifu dkk, 2015).

#### 2.4.3 Asam Trisiklik dan Asam Hopanoat

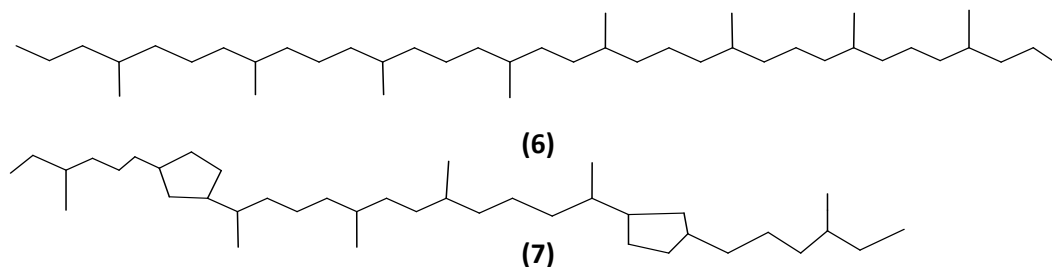
Asam trisiklik (4) dan asam hopanoat (5) pada Gambar 2.4 yang ada dalam di dalam minyak mentah dideteksi sebagai turunan metil ester dan sebagai turunan hidrokarbon melalui pengamatan fragmen ion yang sama yakni pada  $m/z$  191 asam trisiklik dan asam hopanoat ditemukan hampir semua pada minyak mentah dengan rentang  $C_{30}$ - $C_{33}$  dalam tiga macam diastereomerisasi yakni  $17\alpha$  (H),  $21\beta$ (H) dan  $17\beta$ (H),  $21\alpha$ (H) (moretana). Karakter asam trisiklik dan asam hopanoat ini digunakan sebagai parameter kematangan minyak.



**Gambar 2.4** Struktur dari Asam Trisiklik Hopanoat (5) (Nascimento dkk, 1999).

#### 2.4.4 Asiklik Bifitan dan Siklik Bifitan

Dalam sejumlah sedimen, asiklik bifitan (6) dan siklik bifitan (7) pada Gambar 2.5 merupakan konstituen utama yang didapat dari fraksi ekstrak polar. Hal ini disebabkan senyawa tersebut bukan merupakan senyawa bebas yang terikat dalam struktur makromolekul. Adanya senyawa tersebut dapat diketahui dari adanya puncak dasar pada  $m/z$  57. Senyawa ini dihasilkan dari proses biosintesis oleh archaeobakter yakni *sulfolobus solfataricus*. Oleh karena itu senyawa ini digunakan sebagai penanda lingkungan pengendapan dalam analisa sedimen (Stojanovic dkk, 2001)



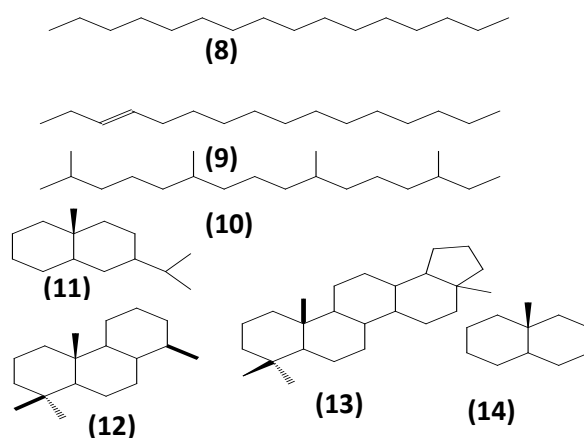
**Gambar 2.5** Struktur dari senyawa Asiklik dan Siklik bifitanpolar (Schoutendkk, 1998.)

#### 2.4.5 Biomarka *n*-Alkana

Distribusi senyawa *n*-alkana secara luas terdapat pada berbagai jenis tanaman dan organisme dan merupakan biomarka paling umum dieksploitasi sebagai penunjuk geologi sumber bahan organik dan tingkat kematangan sedimen. Sebaran *n*-alkana rantai pendek dengan jumlah atom C<20 berasal dari organisme laut seperti alga/ganggang dan plankton (El Nady dkk, 2014). Biomarka *n*-alkana dengan jumlah atom C>20 adalah penanda untuk tanaman terestrial. Keberadaan *n*-alkana rantai panjang yang didominasi pada jumlah atom C ganjil biasanya diturunkan dari lapisan lilin kutikula tanaman berkayu daratan dan menunjukkan bahwa bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Nabil, 2015). Dominasi hidrokarbon rantai panjang atas rantai pendek mengidentifikasi bahan organiknya berasal dari proses sedimentasi yang berlangsung sejak jaman kuartener periode *Pleistocene*, karena tanaman tingkat tinggi maupun *gymnospermae* mulai dijumpai pada zaman tersier akhir dan makin berkembang pada zaman Kuartener periode *Pleistocene* (Thomas, 2014).

#### 2.4.6 Biomarka Hidrokarbon Alifatik

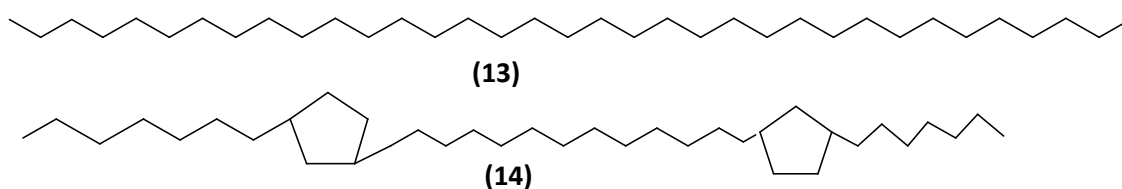
Biomarka hidrokarbon yang umum ditemukan adalah senyawa hidrokarbon pada Gambar 2.6 dengan berbagai kerangka dasar antara lain: *n*-alkana (6), *n*-alkena (7), isoprenoid (8), seskueterpen (9), diterpen (10), tetrasiklikterpen (11), dan terpen pentasiklik (12).



**Gambar 2.6** Struktur dari senyawa *n*-alkana (6), *n*-alkena (7), isoprenoid (8), Seskueterpen (9), Triterpen (11), Stereana dan Diterpenoid (12) (Philip, 1985).

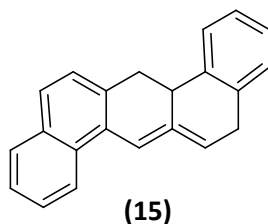
#### 2.4.7 Hidrokarbon Aromatik

Biomarka hidrokarbon aromatik pada minyak sebagian besar berupa senyawa hopanoid aromatik yang berasal dari preskusor bakteri membentuk tetra dan pentasiklik aromatik pada Gambar 2.7 dengan kerangka oleanan (13) dan lupanon (14) yang menunjukkan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Peters dan Moldawan, 1993)



**Gambar 2.7** Struktur dari kerangka Oleanan dan Lupanon

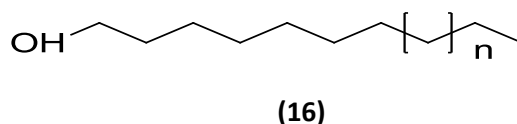
Senyawa aromatik yang merupakan bagian utama dari minyak dan ekstrak dari sedimen organik tua. Senyawa-senyawa yang paling banyak adalah mono diaromatik sedangkan senyawa triaromatik dan tetraaromatik hanya beberapa yang tidak diidentifikasi. Biomarka aromatik digunakan untuk menghubungkan sampel minyak pada batuan terhadap lingkungan purba. Senyawa aromatik pada gambar 2.8 diidentifikasi dengan pembanding senyawa (15) DBA (dibenzenantrasena).



**Gambar 2.8** Struktur dibenzenantrasen (Peters dan Moldowan, 1993 ; Radke, 1987).

#### 2.4.8 Biomarka Alkohol

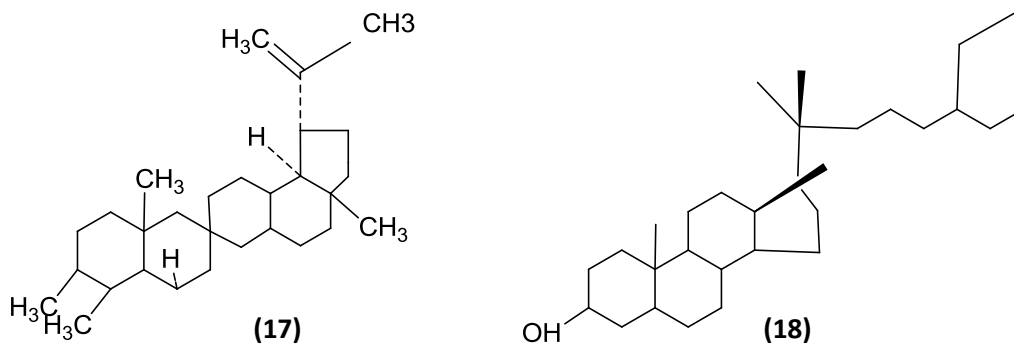
Biomarka alkohol terdiri dari alkohol siklik dan alkohol asiklik pada. Alkohol asiklik (*n*-alkanol) pada Gambar 2.9 terbagi dalam alkohol rantai lurus jenuh dan tak jenuh.



**Gambar 2.9** Struktur *n*-alkanol (Duhalt, 2000).

Ditribusi senyawa *n*-alkanol dapat digunakan untuk memperkirakan sumber asal usul dan tingkat degradasi senyawa *n*-alkanol. Perbandingan senyawa alkanol rantai pendek dan rantai panjang ( $\sum C_{14}-C_{20}$ ), ( $\sum C_{22}-C_{35}$ ) dapat digunakan untuk membedakan asal-usul sampel jika nilai tersebut  $>1$ . Merupakan indikasi bahwa senyawa *n*-alkanol rantai panjang merupakan senyawa yang dominan berasal dari tanaman tingkat tinggi (Parish, 2000). Biomarka bergugus alkohol siklik lainnya yang banyak ditemukan adalah jenis fitol. Sumber utama dari fitol adalah klorofil dan dilepaskan dari proses hidrolisis yang terjadi dalam kolom air. Alkohol bentuk siklik pada minyak berasal dari substansi biogenik beroksigen pada Gambar 2.10 contohnya lipeol (17) dan sterol (18) juga merupakan senyawa biomarka yang penting karena strukturnya yang stabil dan bermacam-macam.

Sterol juga dikenal sebagai penanda biologi memiliki struktur kerangka yang khas seperti posisi ikatan dalam eukariot dan material laut. Adanya biomarka sterol mengindikasikan minyak bumi berasal dari laut.

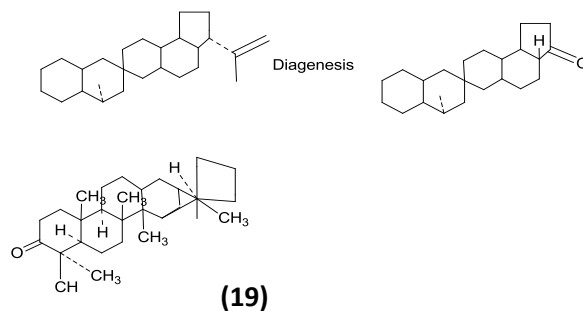


**Gambar 2.10** Struktur dari senyawa Lipeol (17), sterol (18) (Duhalt, 2000).

#### 2.4.9 Biomarka Keton

Biomarka keton terdiri dari alkohol (keton rantai lurus) dan triterpen pentasiklik keton. Senyawa keton biasanya diidentifikasi dengan menggunakan pembandingan lupenon. Keberadaan senyawa keton digunakan sebagai indikator sumber dan kondisi lingkungan pengendapan bahan organik. Senyawa alkenon dapat berupa senyawa metil keton dan etil keton. Biomarka metil keton merupakan hasil oksidasi alkana oleh mikroba yang banyak terdapat di tanah. Kebanyakan minyak terdiri dari bahan organik laut yang mengandung n-alkana rantai pendek, metil steran dan keton. Keberadaan di-tri atau tetra tak jenuh metil keton,  $C_{37}$ - $C_{40}$  atau yang dikenal juga dengan alkenol rantai panjang juga mengidentifikasi (Cannel dan Martens dkk, 1996).

Senyawa triterpen pentasiklik keton pada Gambar 2.11 yaitu senyawa hopanon (19) menunjukkan asal-usul bahan organik serta kondisi lingkungan yang oksidatif. Adanya senyawa hopanon akibat aktivitas bakteri aerobik seperti metilotrop. Selain itu, hopanon juga biasa dipakai untuk menunjukkan tingkat kematangan termal suatu sedimen. Hal ini karena proses pembentukan hopanon isomerisasi diploten melalui proses diagenesis. Senyawa hopanon merupakan jaringan penguat membran prokariotik pada bakteri maupun sianobakteri.



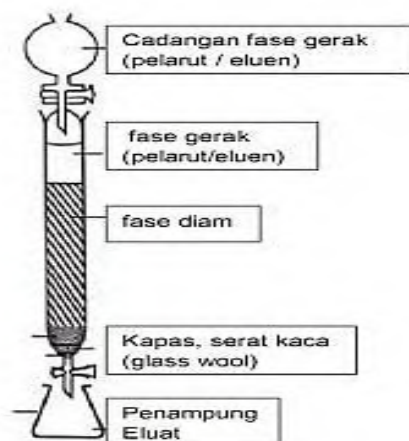
**Gambar 2.11** Struktur dari senyawa Hopanon (19)(ourisson, dkk, 1979).

## 2.5 Analisa Biomarka

Penentuan biomarka dari suatu cuplikan dapat dilakukan dengan beberapa cara. Pertama dilakukan pemisahan fraksi hidrokarbon dengan metode ekstraksi dan kromatografi, kemudian proses analisa menggunakan kromatografi gas spektroskopi massa dan perbandingan isotop untuk menentukan senyawa yang terdapat dalam cuplikan tersebut (Li , 1995)

### 2.5.1 Kromatografi Kolom

Kromatografi kolom merupakan metode kromatografi padat-cair. Pada kromatografi kolom fasa diam diletakkan dalam kolom kaca dan eluen dilewatkan melawan gravitasi (Harvey, 2000). Skema alat kromatografi kolom dapat dilihat pada Gambar 2.12.



**Gambar 2.12** Alat kromatografi kolom (Gauglitz dan Vo-Dinh, 2003).

Fasa diam yang sering digunakan dalam kromatografi kolom adalah silika gel ataupun alumina. Sedangkan fasa gerak didasarkan pada kepolaran

senyawa yang ingin dipisahkan. Contohnya untuk memisahkan senyawa yang bersifat polar maka digunakan eluen yang bersifat polar seperti etanol. Sedangkan untuk senyawa semipolar dapat menggunakan diklorometana atau campuran eluen polar dan nonpolar dengan perbandingan tertentu. Kromatografi kolom digunakan dalam analisa biomarka pada batubara karena senyawa di dalamnya merupakan senyawa kompleks, sehingga untuk memisahkannya diperlukan suatu cara pemisahan dengan kromatografi kolom. Metode pemisahan secara kromatografi kolom digunakan (McCarthy dan Duthie, 1962) untuk memisahkan asam lemak bebas dari asam lemak jenis lainnya yang terdapat dalam sampel campuran lemak. Proses pemisahan kromatografi kolom dilakukan dengan kolom basah yaitu menggunakan fasa diam yang telah diimpregnasi dengan larutan KOH dalam isopropanol (IPA). Sampel tersebut dipisahkan dalam tiga fraksi besar yaitu fraksi netral, asam dan polar. Eluen yang dipakai untuk menurunkan fraksi netral ialah dietil eter, fraksi asam dengan 2 % asam format dalam dietil eter, dan fraksi polar dengan campuran  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$  (65:25:4). Fraksi-fraksi tersebut akan dianalisa lebih lanjut menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi yang diinginkan (Burhan dkk., 2002; McCarthy dan Duthie, 1962).

Metode kromatografi kolom juga digunakan untuk memisahkan senyawa biomarka dalam fraksi hidrokarbon jenuh, aromatik, dan komponen hetero (senyawa yang mengandung N,S, atau O). Fraksi hidrokarbon jenuh diturunkan dengan menggunakan eluen petroleum eter, fraksi aromatik dengan sikloheksana:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:2), dan fraksi komponen hetero dengan metanol:kloroform (1:1) (Devic dan Popovic, 2013 ; Strong dkk., 2012 )

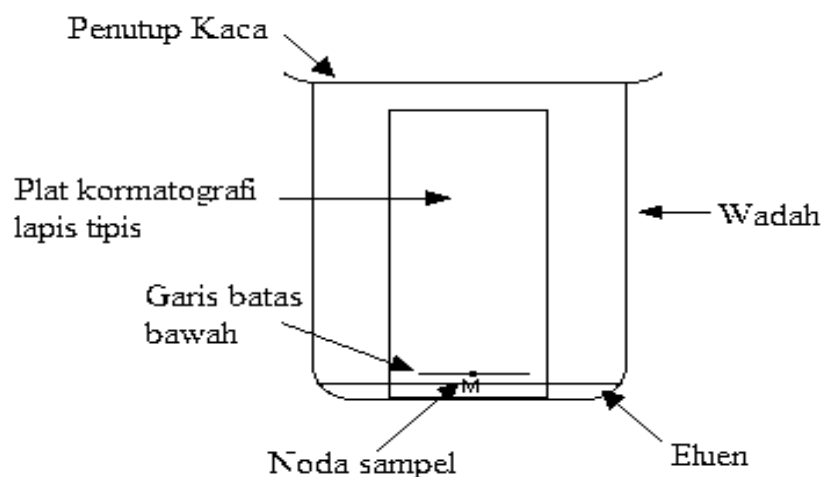
### **2.5.2 Kromatografi Lapis Tipis**

Kromatografi lapis tipis merupakan kromatografi yang banyak digunakan untuk analisa kualitatif. Fasa diam pada kromatografi lapis tipis terdistribusi sempurna pada media support seperti kaca atau plat alumunium. Sampel diletakkan pada plat bagian bawah, kemudian terbawa bersama eluen yang merupakan fasa gerak dari kromatografi lapis tipis. Prinsip kerjanya berdasarkan kepolaran dari senyawa terhadap eluen. Jarak perpindahan sampel yang terbawa eluen dibandingkan jarak eluen pada plat disebut faktor retardasi ( $R_f$ ) (Christian,

2004) yang dituliskan pada Persamaan 2.1. Faktor retardasi berguna dalam analisa minyak untuk menentukan batas pemisahan senyawa biomarka (Priyanti, 2014; Saputri, 2014; Subandi, 2014).

$$Rf = \frac{\text{jaraknoda}}{\text{jarakeluen}} \dots\dots\dots(2.1)$$

Fasa diam dari kromatografi lapis tipis yang paling sering digunakan yaitu silika gel, alumina, dan bubuk selulosa. Silika gel memiliki partikel yang mengandung gugus hidroksil pada permukaannya yang akan mengikat molekul yang bersifat polar. Fasa gerak atau eluen dari kromatografi lapis tipis didasarkan pada senyawa yang akan dipisahkan. Senyawa yang nonpolar biasanya menggunakan eluen n-heksana. Hasil pemisahan dari kromatografi lapis tipis dapat dideteksi dengan sinar ultraviolet untuk senyawa aromatik ataupun menggunakan reagen pewarna untuk senyawa nonfluoresen (Christian, 2004). Skema alat kromatografi dapat dilihat pada Gambar 2.13.

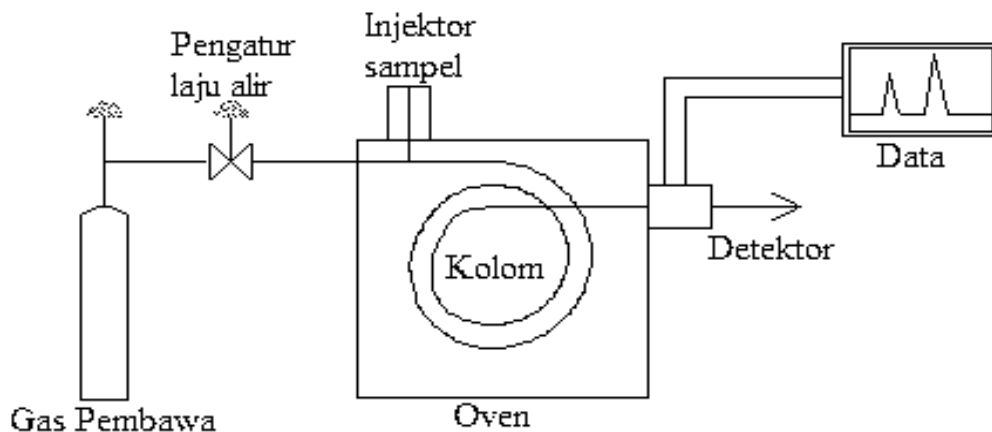


**Gambar 2.13** Skema alat kromatografi lapis tipis (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013).

Metode pemisahan dengan kromatografi lapis tipis telah diterapkan oleh beberapa peneliti dalam analisa biomarka minyak bumi. Fabiańska dan Kurkiewicz, (2013) melakukan pemisahan ekstrak minyak bumi menjadi fraksi alifatik, aromatik, dan polar dengan eluen aseton menggunakan kromaografi lapis tipis silika gel (*Merck*), Kieselgel 60F<sub>254</sub>, 20×20 cm yang diaktivasi pada suhu 105°C.

### 2.5.3 Kromatografi Gas-spektrometer Massa (KG-SM)

Kromatografi gas merupakan metode pemisahan kromatografi gas-cair. Metode ini berdasarkan pada partisi zat terlarut dalam gas sebagai fasa gerak dan zat cair dalam fasa diam yang dilapisi oleh material padat. Fasa diam yang digunakan diletakkan dalam pipa kolom yang sangat kecil. Fasa diam yang digunakan harus bersifat inert, stabil secara termal, dan tidak bereaksi dengan cuplikan. Fasa diam yang dapat digunakan yaitu squalena untuk hidrokarbon alifatik dengan titik didih yang rendah. Sedangkan fasa gerak merupakan senyawa yang bergerak bersama gas pembawa dan dideteksi oleh detector. Skema alat kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.14.



**Gambar 2.14** Skema alat kromatografi gas (Gaughlitz dan Vo-Dinh, 2003).

Spektrometer massa merupakan instrument yang digunakan untuk mengubah atom atau molekul menjadi fragmen yang bermuatan dengan adanya pengaruh medan listrik dan medan magnet. Alat tersebut dirancang dengan menggunakan perbedaan pada rasio perubahan massa ( $m/z$ ) untuk memisahkan fragmen yang satu dengan yang lainnya untuk mengetahui struktur molekul. Molekul mempunyai pola fragmentasi yang khas yang dapat memberikan informasi secara struktural dari komponen yang diidentifikasi. Penggunaan spektrometri massa sebagai detektor dari kromatografi gas menjadi sangat berguna untuk membantu menentukan karakteristik komponen yang terpisah. Secara umum, proses yang terjadi dalam spektrometer massa meliputi perubahan gas menjadi fase ion, memisahkan ion dalam suatu ruang atau waktu berdasarkan perbandingan massa terhadap perubahannya ( $m/z$ ) serta pengukuran jumlah ion dari masing-masing perbandingan massa terhadap perubahannya ( $m/z$ ) (Tissue,

2013). Sistem kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) yang umum digunakan dalam analisa biomarka minyak bumi terdiri atas kolom kromatografi gas yang terhubung dengan spektrometer massa serta perangkat komputer. Hasil analisa biomarka dengan KG-SM berupa data kromatogram ion. Informasi keberadaan senyawa dalam biomarka diinterpretasi dari spektrum massa melalui ion fragmen yang khas pada senyawa. Seiring perkembangan zaman, alat KG-SM mulai dilengkapi dengan database sehingga memudahkan analisa biomarka minyak bumi.

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

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

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat peralatan *soxhlet extractor*, seperangkat alat distilasi fraksinasi, seperangkat alat kromatografi kolom, seperangkat alat *rotary evaporator*, gelas piala, corong tulip, gelas ukur, cawan, spatula, botol vial, pipet tetes, pipet Pasteur, neraca analitik, oven, *chamber* Kromatografi Lapis Tipis (KLT), seperangkat alat *Gas Chromatography* (GC) yang digabung dengan Spektroskopi Massa (MS) Agilent 5890.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan antara lain sampel minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara, gas nitrogen, kertas saring, alumunium foil, kapas, gunting, *seasand*, silika gel GF<sub>254</sub> untuk kromatografi kolom, aquabides, *cellite*, 1,2,5,6-dibenzantrasena (DBA) sebagai senyawa pembanding, dan beberapa pelarut organik yaitu n-heksana p.a, diklorometan p.a, aseton p.a, kloroform p.a, metanol p.a, dietileter p.a, etil asetat p.a.

#### **3.2 Prosedur Penelitian**

##### **3.2.1 Preparasi Bahan dan Alat**

Semua peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dikondisikan dalam keadaan geokimia.

- Peralatan yang terbuat dari kaca (*glass*) yaitu peralatan Soxhlet, corong tulip, gelas ukur, dll. dihilangkan sisa lemaknya dengan ultrason lalu dibilas menggunakan aquades. Setelah alat kering, pembilasan dilanjutkan dengan menggunakan aseton serta yang terakhir diklorometana. Semua alat yang telah dicuci dibungkus dengan alumunium foil pada bagian yang akan bersentuhan langsung dengan bahan.

- Semua pelarut yang digunakan dimurnikan dengan metode distilasi fraksional dan selama proses distilasi digunakan *molecular sieve* sebagai penyerap molekul air  
sedangkan untuk pipet, kapas, *seasand*, *cellite* dan silika gel dicuci dengan pelarut kloroform menggunakan soklet ekstraktor selama 48 jam, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Setelah kering disimpan dalam botol kaca yang telah dikondisikan geokimia.
- Plat Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (KLTP) yang digunakan pada penelitian ini dicuci dari kotoran yang melekat dengan cara mengelusnya dalam pelarut etil asetat dalam *chamber*. Setelah elusi selesai hingga tanda batas, plat KLTP dikeluarkan dari *chamber* dan dibiarkan kering pada suhu kamar selama 1 x24 jam. Plat KLTP yang telah kering, diaktifkan dalam oven bersuhu 105-110°C selama 2 jam.

### 3.2.2 Preparasi Sampel Minyak Mentah

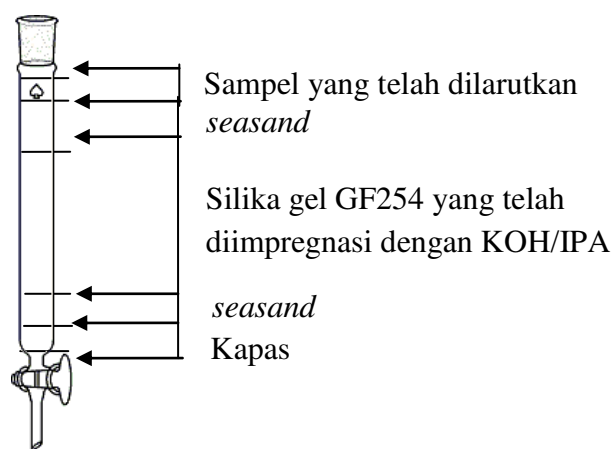
Sampel minyak mentah diambil dari sumur dengan menggunakan mangkuk kaca dan dimasukkan dalam botol kaca. Sampel minyak mentah yang diambil terdiri dari dual lapisan yaitu lapisan air dan minyak, lapisan minyak terlebih dahulu dipisahkan dari air dengan menggunakan corong pisah. Sampel minyak yang bebas air dilarutkan dengan menggunakan pelarut n-heksan dengan perbandingan v:v (50:2) selama 24 jam untuk memisahkan aspalten dan minyak. Apabila hasil endapan tidak sempurna maka dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 2400 rpm dalam waktu 20 menit untuk mendapatkan ekstrak minyak. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya menggunakan *rotary evaporator* vakum lalu dipindahkan dalam botol vial. Ekstrak kering tersebut ditimbang dan disimpan untuk analisis selanjutnya (Farhaduzzaman dkk, 2012)

### 3.2.3 Fraksinasi

#### 3.2.3.1. Pemisahan Ekstrak Minyak Mentah

Fraksinasi dilakukan menggunakan metode kromatografi kolom Silika Gel GF<sub>254</sub> yang telah diimpregnasi dengan KOH dalam IPA sebagai fasa diam dan beberapa pelarut organik sebagai fasa gerak. Pencampuran dilakukan di dalam labu evaporator, kemudian pelarutnya diuapkan. Proses pembuatan kolom

dilakukan sebagai berikut: langkah pertama yang dilakukan adalah memasukan kapas sebagai dasar dari lapisan kolom lalu diikuti oleh *seasand*. Setelah terbentuk dua lapis, kolom diisi dengan dietileter lalu diikuti dengan Silika Gel GF<sub>254</sub> yang telah diimpregnasi sebelumnya. Langkah selanjutnya adalah ditambahkan *seasand* sebagai lapisan akhir hingga ketinggian  $\pm 2$  cm, elusi dilakukan menggunakan dietil eter hingga 3 kali penuangan (Mc Carthy dan Duthie, 1962). Gambaran lapisan kolom yang digunakan untuk kromatografi kolom adalah sebagai berikut:



**Gambar 3.1** Lapisan kolom kromatografi

Ekstrak kering yang didapatkan dilarutkan dalam campuran diklorometan dan kloroform hingga larut. Setelah kolom siap, pelarut (eluen) pertama yang digunakan adalah dietileter yang bersifat non polar. Senyawa organik yang memiliki sifat yang sama dengan dietileter dalam sampel akan ikut turun melewati silika gel dan terakumulasi sebagai fraksi netral.

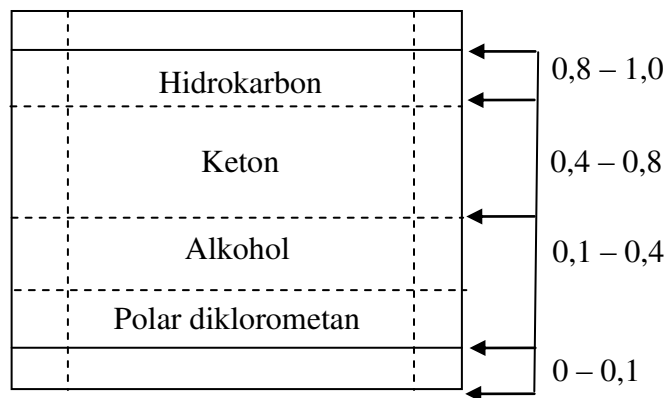
Eluen kedua yang digunakan dalam proses fraksinasi kromatografi kolom ini adalah campuran dietileter dan asam format 2% yang memiliki sifat sedikit asam. Senyawa organik yang memiliki sifat yang sama dengan campuran dietileter dan asam format 2% dalam sampel akan ikut turun melewati silika gel dan terakumulasi sebagai fraksi asam.

Fraksi akhir yang tertinggal adalah fraksi polar yang didapatkan dengan menggunakan eluen kloroform:metanol:air (65%:25%:4% v/v). Fraksi asam kemudiandiesterifikasi menggunakan *diazomethane*, ester yang terbentuk

difraksinasi lebih lanjut menggunakan plat KLTP dengan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  menghasilkan tiga fraksi yaitu monoester, diester dan poliester dengan menggunakan referensi  $R_f$  0,9 – 0,5 sebagai monoester (asam stearat metil ester),  $R_f$  0,5 – 0,25 sebagai diester (asam ftalat metil ester) dan  $R_f$  0,25 – 0,05 (asam piromalitat metil ester). Fraksi netral difraksinasi lebih lanjut dengan metode KLTP menggunakan n-heksan menghasilkan fraksi alifatik ( $R_f$  1,0 – 0,9) dan aromatik ( $R_f$  0,9 – 0,1 dengan referensi 1,2,5,6-*dibenzathracene*). Sedangkan untuk fraksi polar dilakukan degradasi terlebih dahulu menggunakan katalis.

### 3.2.3.2. Pemisahan Fraksi Netral

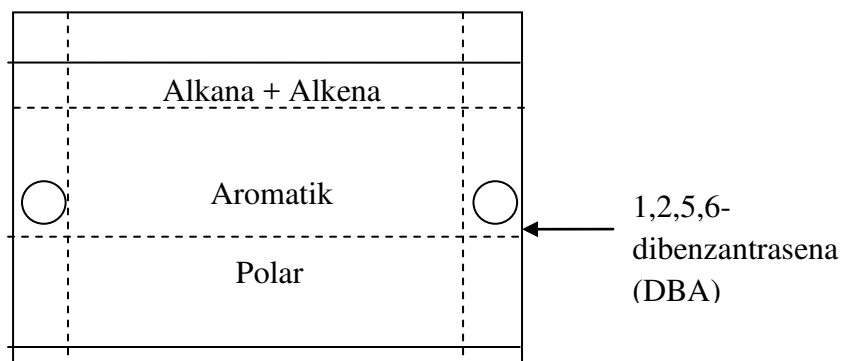
Pemisahan terhadap fraksi netral bertujuan untuk mendapatkan fraksi alifatik, aromatik, keton, alkohol dan polar menggunakan metode kromatografi lapis tipis (KLTP). Adsorben yang digunakan adalah Silika gel GF<sub>254</sub> sebagai fasa diam dan beberapa pelarut organik sebagai fasa gerak. Pemisahan pertama terhadap fraksi netral adalah dengan menggunakan fasa gerak diklorometan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon, keton, alkohol dan polar diklorometan. Langkah pertama yang dilakukan adalah fraksi netral yang telah kering dilarutkan dalam diklorometan. Siapkan plat KLTP 20 x 20 cm dengan ketebalan 0,25 cm yang telah dipreparasi dan diaktifasi. Fraksi netral yang telah dilarutkan dalam diklorometan ditotolkan disepanjang garis awal yang telah dibuat pada plat KLTP. Disamping itu diklorometan dijenuhkan dalam *chamber* (ruang elusi). Setelah fraksi netral telah ditotolkan pada plat, langkah selanjutnya plat tersebut dimasukkan dalam *chamber* hingga proses elusi mencapai garis akhir yang telah dibuat. Setelah elusi telah berakhir, plat diambil dari *chamber* dan didiamkan hingga kering. Plat yang telah kering ditandai dengan pensil sesuai  $R_f$ , yaitu 0-0,1 untuk polar diklorometan ; 0,1-0,4 untuk fraksi alkohol; 0,4-0,8 untuk fraksi keton dan 0,8-1,0 untuk fraksi hidrokarbon. Berikut gambaran plat KLTP untuk fraksinasi fraksi netral:



**Gambar3.2** Rf fraksinasi KLTP fraksi netral

Langkah selanjutnya adalah mengekstrak fraksi yang ada dalam silika gel. Fraksi hidrokarbon, keton, alkohol, dan polar diklorometan diekstraksi menggunakan corong tulip dengan pelarut diklorometan. Fraksi yang ada dalam silika gel akan larut dalam diklorometan dan terlepas dari silika gel. Hasil ekstraksi diuapkan pelarutnya dengan menggunakan *rotary evaporator* lalu dipindahkan ke botol vial. Pemindahan ke botol vial dengan cara melarutkan fraksi dengan diklorometan lalu dikeringkan dengan dialiri gas nitrogen sehingga dihasilkan ekstrak kering. Ekstrak kering yang didapatkan ditimbang dan disimpan untuk analisa selanjutnya. Hasil yang didapatkan dari tahap ini adalah fraksi hidrokarbon, alkohol, keton, dan polar diklorometan.

Pemisahan kedua yaitu terhadap fraksi hidrokarbon dengan metode KLTP menggunakan *n*-heksana sebagai fasa gerak. Pemisahan ini bertujuan untuk mendapatkan fraksi alifatik, aromatik dan polar heksana. Proses elusi yang dialami oleh fraksi hidrokarbon sama dengan fraksi netral sebelumnya, namun proses pemisahan kali ini menggunakan pembanding DBA (1,2,5,6-dibenzantracen) yang ditotolkan pada sisi kanan dan kiri plat KLTP. Berikut penggambaran pada plat KLTP:



**Gambar 3.3** Fraksinasi KLTP Fraksi Hidrokarbon

Setelah proses elusi selesai, silika gel yang mengandung fraksi alifatik, aromatik dan polar *n*-heksana diekstrak menggunakan corong tulip dengan pelarut diklorometan seperti langkah yang sebelumnya dilakukan terhadap fraksi hidrokarbon, keton, alkohol, dan polar diklorometan. Proses ekstraksi ini menghasilkan fraksi kering alifatik, aromatik, dan polar *n*-heksana dalam vial.

#### **3.2.3.3. Esterifikasi Fraksi Alkohol**

Fraksi alkohol yang diperoleh selanjutnya di asetilasi dengan cara melarutkan fraksi tersebut dalam piridin. Kemudian ditambahkan asam asetat anhidrat sebanyak piridin yang ditambahkan di awal (1:1), dan di diamkan selama 2 hari pada suhu kamar. Asam asetat dan piridin yang masih tertinggal dikeringkan dengan aliran gas  $N_2$  hingga diperoleh fraksi alkohol kering.

#### **3.2.4 Analisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM)**

Hasil fraksinasi (fraksi alifatik, fraksi aromatik, fraksi keton, fraksi asam, fraksi dan fraksi alkohol) ditambahkan pelarut yang sesuai. Setelah larut, diambil 1  $\mu$ l dengan menggunakan *syringe* untuk diinjek ke kromatografi gas spektroskopi massa Agilent 122 - 5561. Kromatografi gas menggunakan kolom DB-5MS, 60m $\times$ 0,25mm $\times$ 0,1 $\mu$ m, 70eV. Gas pembawa yang digunakan yaitu Helium dengan laju alir 40mL/menit. Kontrol temperature isothermal pada 40°C selama 5 menit. Kenaikan temperature dari 40-100°C deprogram dengan laju 10°C/menit, dari 100 - 290°C dengan laju 4°C/menit, dan 290°C temperatur ditahan pada suhu tersebut selama 10 menit. Hasil kromatografi gas spektroskopi massa berupa kromatogram yang selanjutnya diinterpretasikan sebagai biomarka dari minyak mentah.

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1. Preparasi Sampel Minyak Bumi**

Preparasi sampel minyak awal yaitu pemisahan air dan minyak dengan corong pemisah, kemudian dilarutkan 2 gram minyak dengan 50 mL pelarut n-heksan selama 24 jam pada suhu kamar untuk memisahkan aspalten dan minyak, pada proses pengendapan masih ada aspalten yang tidak terpisah dengan sempurna maka dilakukan sentrifugasi. Minyak hasil sentrifugasi berupa larutan berwarna coklat terang dan masih bercampur dengan pelarut. Campuran minyak dan pelarut yang didapatkan kemudian dimasukkan dalam labu evaporasi dan diuapkan dengan *vacum rotary evaporator*. Hasil minyak yang telah pekat selanjutnya dipindahkan ke dalam botol vial dan diuapkan pelarutnya. Hasil pemisahan minyak yang diperoleh sebanyak 1,24 gram (62,%), merupakan Ekstrak Organik Total (EOT).

#### **4.2. Fraksinasi Ekstrak Minyak Mentah**

Ekstrak Organik Total (EOT) minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara selanjutnya difraksinasi dengan kromatografi kolom. Fasa diam yang digunakan adalah silikagel GF<sub>254</sub>. Pemisahan secara fraksinasi ini menggunakan eluen yang berbeda tingkat kepolarannya, hal tersebut bertujuan untuk memperoleh fraksi yang senyawanya akan terdistribusi pada masing-masing eluen sesuai kepolarannya. Minyak murni untuk difraksinasi menggunakan kromatografi kolom sebanyak 1,24 gram. Hasil fraksi yang diperoleh yaitu fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar. Fraksinasi dilakukan dengan metode kromatografi kolom dimana silika gel yang akan digunakan sebelumnya telah dijenuhkan dengan KOH dan isopropil alkohol. Silika gel yang bersifat polar digunakan sebagai penjerat dikolom karena memiliki luas permukaan yang cukup besar dengan aktifitas kimia yang kecil. KOH digunakan untuk menciptakan suasana basa agar fraksi asam yang terdapat pada ekstrak minyak mentah dapat terikat. Padatan KOH yang digunakan dilarutkan terlebih dahulu dalam isopropil alkohol. Alasan pemilihan isopropil alkohol dikarenakan kelarutannya yang mendekati kelarutan dietil eter sehingga diakhir proses impregnasi isopropil

alkohol dapat dikeluarkan kembali dengan pencucian berulang menggunakan dietil eter yang merupakan eluen pertama untuk menurunkan fraksi netral.

Elusi pertama menggunakan eluen dietil eter untuk menurunkan fraksi netral dan dihentikan setelah eluen yang turun telah bening. Fraksi netral secara penampakan warna biasanya berwarna cokelat kekuningan, oleh karena itu ketika warna tetesan dari fraksi netral mulai bening, elusi bisa dihentikan. Kontrol lainnya juga dapat dilakukan dengan menggunakan KLTP sampai noda eluen yang turun tidak dapat menimbulkan warna lagi atau warnanya sama dengan noda pelarut yang digunakan sebagai eluen (bening) dibawah sinar UV. Fraksi netral yang diperoleh berwarna cokelat kekuningan dan semakin pudar seiring bertambahnya pelarut.

Elusi kedua menggunakan eluen berupa larutan asam format 2% dalam dietil eter untuk menurunkan fraksi asam. Fraksi asam yang semula terikat pada basa, yaitu KOH membentuk garam kalium karboksilat ( $\text{RCOOK}$ ). Garam tersebut tidak dapat larut dalam dietileter sehingga tidak ikut turun bersama fraksi netral saat dielusi dengan dietileter. Gugus-OK pada garam yang terbentuk dikembalikan menjadi gugus-OH dengan penambahan asam format sebagai donor  $\text{H}^+$  (McCarthy and Duthie, 1962). Fraksi asam yang diperoleh berwarna kuning bening semakin pudar seiring bertambahnya pelarut.

Fraksi-fraksi yang diperoleh diuapkan pelarutnya untuk mendapatkan fraksi dalam keadaan kering. Sebanyak 1,24 gram ekstrak organik total yang fraksinasi dalam kolom menghasilkan masing-masing fraksi yaitu fraksi netral sebanyak 815 mg (24,5%) dan fraksi asam 18 mg (11,1%) .

#### **4.3. Refraksinasi Fraksi Netral dengan Kromatogram Lapis Tipis**

Fraksi netral yang didapat dari hasil fraksinasi kromatografi kolom dipisahkan kembali dengan kromatografi lapis tipis (KLT) untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon, keton, dan alkohol. Sebanyak 45 mg ekstrak fraksi netral ditotolkan pada plat KLTP. Eluen yang digunakan yaitu diklorometana. Fraksi hidrokarbon diperoleh berdasarkan senyawa pembanding 1,2,5,6-dibenzantrasena (DBA), fraksi keton dengan fridelin, dan fraksi alkohol dengan lupeol (Boonck, 1975). Hasil dari fraksinasi dengan nilai  $R_f$  yaitu 0-0,1 merupakan fraksi polar diklorometana,  $R_f$  0,1-0,4 merupakan fraksi alkohol,  $R_f$  0,4-0,8

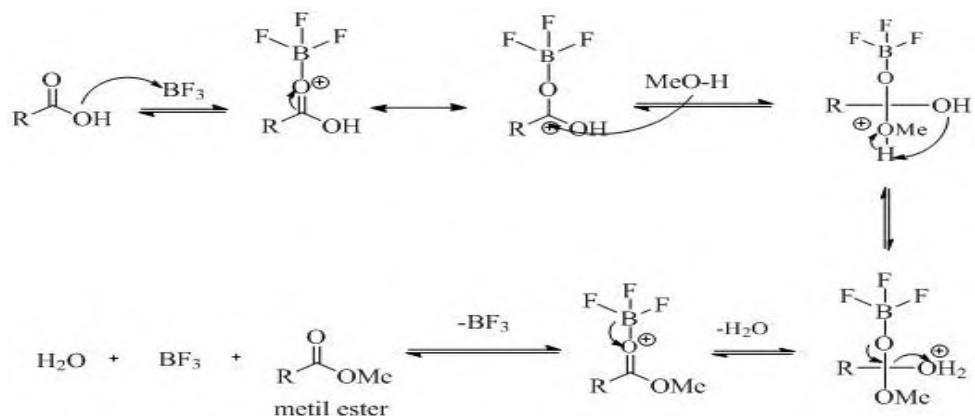
merupakan fraksi keton, dan  $R_f$  0,8-1,0 merupakan fraksi hidrokarbon. Proses pemisahan fraksi netral dilakukan pengulangan sebanyak 3 kali agar mendapatkan hasil fraksi yang lebih banyak. Hasil fraksi hidrokarbon total yang didapatkan dari 3 kali pengulangan yaitu 0,0685 g, fraksi keton 0,0233 g dan fraksi alkohol 0,0235 g.

#### **4.4. Fraksinasi Dengan Kromatografi Lapis Tipis Dari Fraksi Hidrokarbon**

Hasil fraksinasi hidrokarbon ditampung dan dipindahkan ke dalam botol vial. Hasil fraksinasi dikeringkan sehingga didapatkan fraksi kering berupa fraksi hidrokarbon sebanyak 0,0685 g. Metode kromatografi lapis tipis preparatif dilakukan kembali terhadap fraksi hidrokarbon yang telah didapatkan. Langkah fraksinasi sama halnya seperti fraksinasi sebelumnya yang dilakukan terhadap fraksi netral, namun eluen yang digunakan adalah *n*-heksana. Selain itu, pada fraksinasi hidrokarbon ini digunakan pembanding 1,2,5,6-dibenzantrasena (DBA). Batas antara fraksi aromatik dan fraksi alifatik akan terlihat jelas dibawah sinar UV, pada fraksi aromatik pita yang dihasilkan akan berwarna hijau kekuningan sedangkan alifatik berada sekitar 2 cm pada bagian atas plat KLTP dan tidak berwarna. Fraksinasi dengan kromatografi lapis tipis preparatif ini menghasilkan fraksi aromatik sebanyak 0,045 g berupa padatan kuning kehijauan dan fraksi alifatik sebanyak 0,027 g berupa minyak bening. Fraksi aromatik dan fraksi alifatik yang didapatkan selanjutnya dianalisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

#### **4.5. Pemisahan Fraksi Asam**

Pada proses fraksinasi kolom dihasilkan fraksi asam 18 mg. Pada tahap selanjutnya, fraksi asam tersebut di re-fraksinasi menggunakan metode kromatografi lapis tipis preparatif (KLTP) dengan eluen *n*-heksana : etilasetat (1:1 v/v) untuk memisahkan fraksi mono-, di-/tri- dan poliester. Sebelum di fraksinasi, perlu dilakukan esterifikasi terlebih dahulu untuk mempermudah proses identifikasi. Proses esterifikasi dilakukan dengan menambahkan 25 tetes  $\text{BF}_3$ -metanol ke dalam 0.183 gram fraksi asam dan didiamkan selama 12 jam pada suhu kamar. Hasil esterifikasi, diperoleh fraksi ester sebesar 0.175 gram. Reaksi esterifikasi pada fraksi asam ditunjukkan pada Gambar 4.1.



**Gambar 4.1** Reaksi Esterifikasi Fraksi Asam (Rudianto, 2008)

Pemisahan fraksi asam dilakukan dengan metode KLTP, sebagai senyawa pembanding untuk fraksi mono-, di-/tri- dan poliester secara berturut-turut digunakan metil stearat, metil ftalat dan metil-fenil-1,2,4,5-tetrakarboksilat. Pada proses pemisahan dihasilkan fraksi monoester yang bening tidak berwarna sebanyak 0.0050 gram, fraksi di-/triester yang berwarna kuning jernih sebanyak 0.01 gram dan fraksi poliester yang berwarna kuning pekat sebanyak 0.015 gram. Fraksi monoester yang didapatkan selanjutnya dianalisa Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

#### 4.6. Biomarka Minyak Mentah

Biomarka dapat digunakan untuk mengevaluasi kematangan termal dan biodegradasi. Biomarka juga dapat dijadikan acuan untuk mengevaluasi distribusi dan produktivitas batubara dan minyak bumi dalam suatu cekungan. Biomarka merupakan senyawa organik yang kompleks tersusun atas karbon, hidrogen dan elemen yang lain (Peters and Moldowan, 1993). Senyawa biomarka terdistribusi secara luas dalam sedimentasi organik, diantaranya dalam minyak mentah, batubara, dan kerogen. Selama proses diagenesis, biomarka mengalami berbagai reaksi seperti senyawa lain yaitu defungsionalisasi membentuk senyawa hidrokarbon baik jenuh maupun aromatik (Killops, 1991). Senyawa biomarka merupakan senyawa yang secara struktural jelas dikaitkan dengan senyawa yang terbentuk secara alami dalam tumbuhan dan hewan.

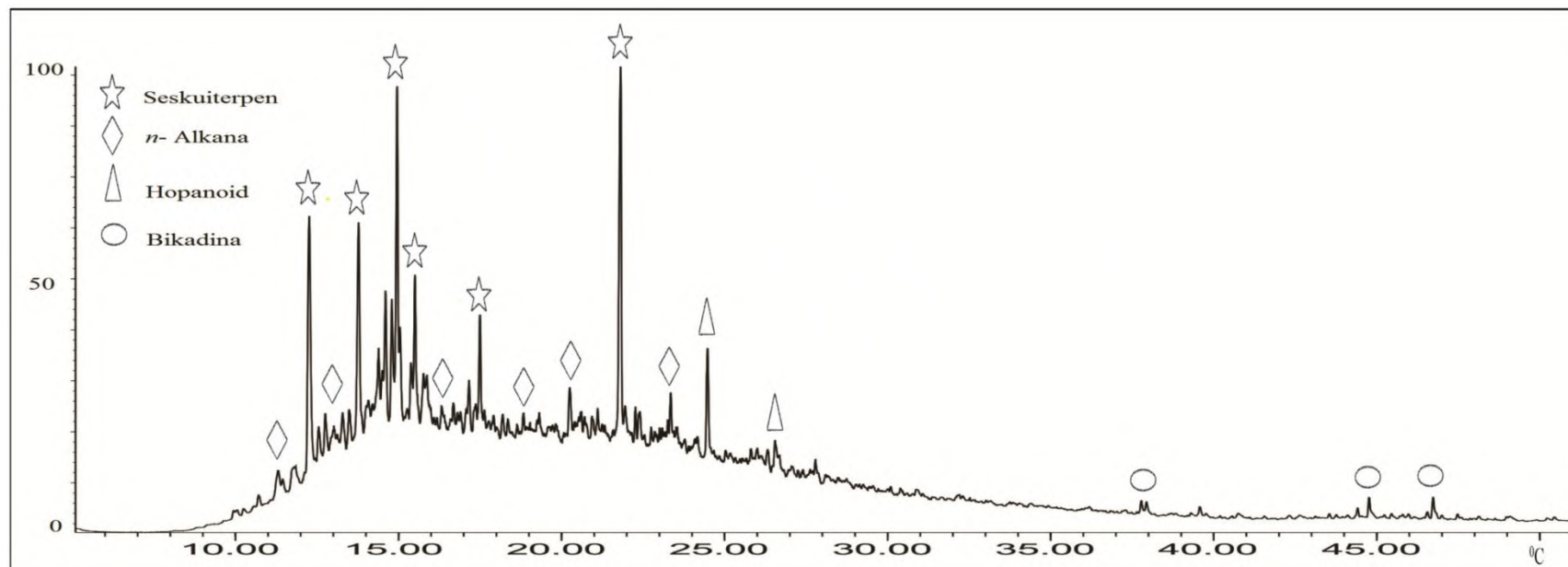
#### **4.7 Identifikasi Senyawa Biomarka Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara**

Komposisi senyawa biomarka pada fraksi alifatik, aromatik, keton, alkohol dan asam dianalisa menggunakan KG-SM Agilent 5890, dengan pelarut dikloro metan (DCM) dan kondisi operasi alat meliputi program temperatur oven 40°C (ditahan 2 menit), 40 - 100°C (10°C/menit), 100 - 290°C (4°C/menit) dan ditahan pada 290°C selama 10 menit. Spektrometer massa dioperasikan dalam *electron Ionization mode* (70 eV, pemindaian penuh) dan pemindaian massa dari 50 sampai 650 Da. Senyawa diidentifikasi dengan spektra massa, serta interpretasi dari pola fragmentasi MS dan data literatur. Hasil analisis KG-SM diperoleh berupa suatu kromatogram, yang selanjutnya dielusidasi untuk mengetahui komponen penyusunnya.

##### **4.7.1 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Alifatik Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara**

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ditunjukkan kromatogram yang tertera pada Gambar 4.2 berikut:

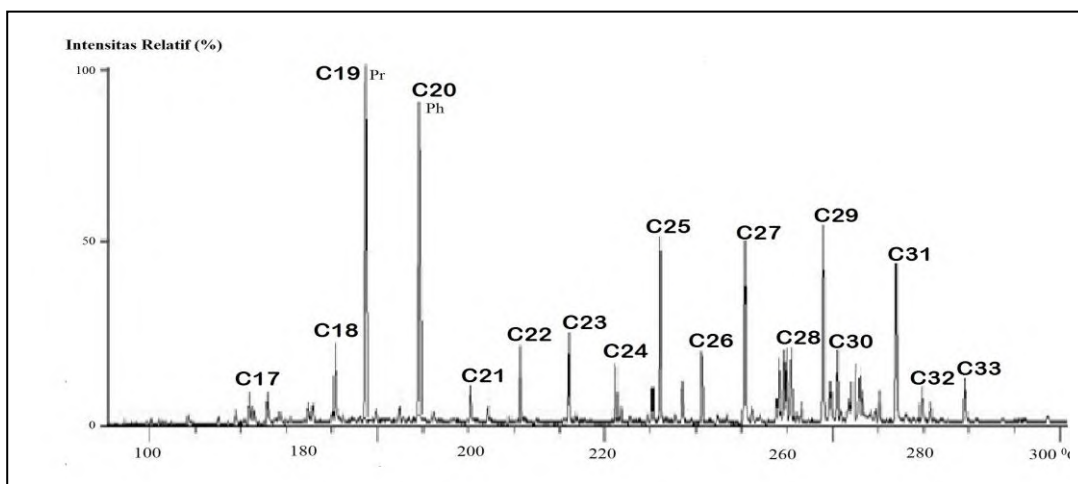
IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.2.** Kromatogram total fraksi hidrokarbon alifatik Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit.

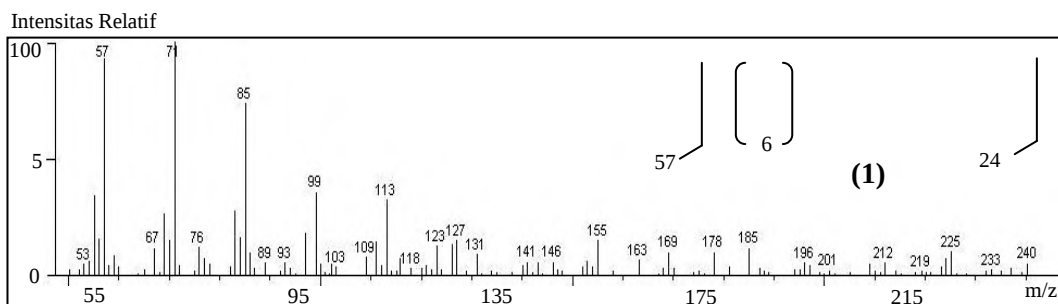
### Senyawa *n*-alkana

Keberadaan senyawa *n*-alkana pada fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  57, yang merupakan puncak dasar dari senyawa alkana. Puncak dasar pada  $m/z$  57 teridentifikasi sebagai akibat lepasnya gugus  $(C_4H_9)^+$ . Fragmentogram  $m/z$  57 fraksi hidrokarbon alifatik ditunjukkan pada Gambar 4.3.

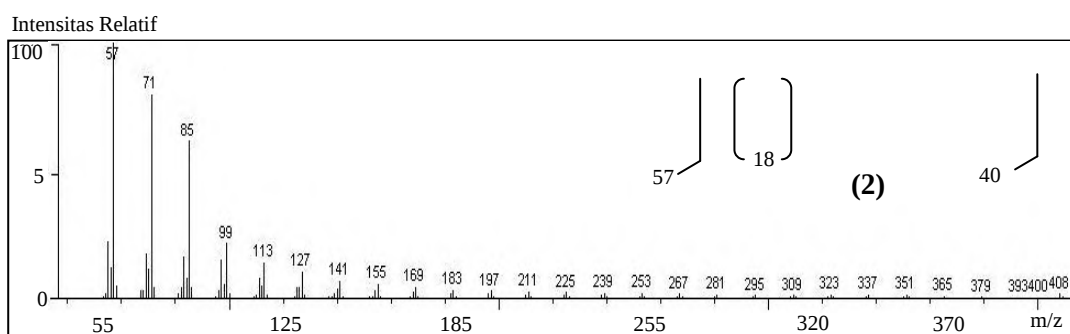


**Gambar 4.3** Fragmentogram  $m/z$  57 senyawa *n*-alkana fraksi hidrokarbon alifatik Minyak MentahJuwata Tarakan, KalimantanUtara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit

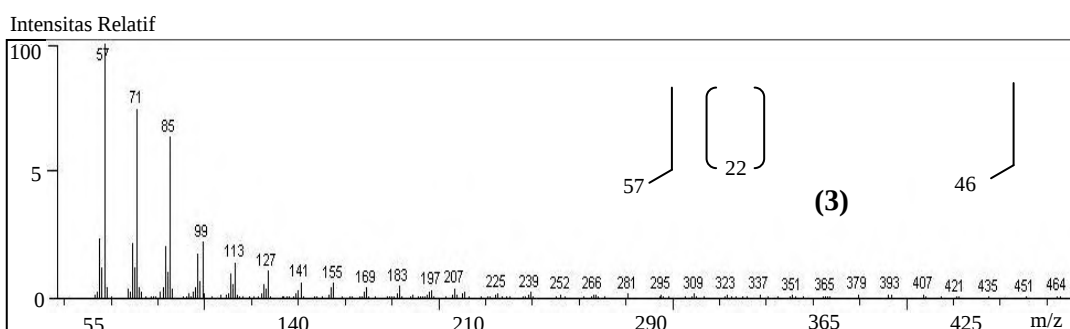
Spektrum massa pada senyawa hidrokarbon *n*-alkana ini mengikuti pola yang khas yaitu menurun secara linier dari puncak  $m/z$  57 sebagai puncak dasar, selanjutnya terjadi pola penurunan intensitas puncak secara linier pada  $m/z$  71, 85, 99 dan seterusnya dengan penambahan 14 (sebagai lepasnya gugus metilen,  $(-CH_2-)$ ) (Herod dkk, 1995). Beberapa spektra massa senyawa *n*-alkana ditunjukkan pada Gambar 4.4, Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.



**Gambar 4.4.** Spektrum massa puncak  $C_{17}$  fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.



**Gambar 4.5.** Spektrum massa puncak  $C_{29}$  fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara .



**Gambar 4.6.** Spektrum massa puncak  $C_{33}$  fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan Kalimantan Utara.

Elusidasi spektrum massa *n*-alkana pada puncak  $C_{17}$  yang ditunjukkan oleh Gambar 4.4 menghasilkan fragmen ion  $m/z$  57, 71, 85, 99 dan seterusnya. Analog dengan penjelasan di atas bahwa dengan penambahan 14 satuan sampai ion molekul  $m/z$  240. Pada ujung fragmentogram ditandai dengan lepasnya gugus metil ( $CH_3$ ) atau melepas 15 satuan. Dengan demikian, ion molekul  $m/z$  240 merupakan senyawa *n*-alkana yang memiliki 17 atom karbon dan 36 atom hidrogen. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah *n*-heptadekana ( $C_{17}H_{36}$ ) **(1)**. Interpretasi yang sama juga dilakukan pada elusidasi spektrum massa puncak  $C_{29}$  dan puncak  $C_{33}$  yang ditunjukkan oleh Gambar 4.5 dan 4.6. Berdasarkan spektrum massanya senyawa tersebut juga memiliki fragmen ion  $m/z$  57, 71, 85, 99 dan seterusnya. Penambahan 14 satuan masing-masing sampai ion molekul  $m/z$  408 dan ion molekul  $m/z$  464 menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah *n*-nonakosana ( $C_{29}H_{60}$ ) **(2)** dan *n*-tritriakontana ( $C_{33}H_{68}$ ) **(3)**.

Pada sampel Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara pola distribusi dari *n*-alkana yang terdiri dari rentang C-17 sampai C-33. Distribusi karbon dengan rentang C-17 sampai C-19 ( $C < 20$ ) memberikan informasi adanya

kontribusi bahan organik berasal dari ganggang dan bakteri (Yuanita, 2007) dan distribusi karbon dengan rentang C-20 sampai C-33 ( $C > 20$ ), mengindikasikan masukan bahan organik dari terestrial darat yang berasal dari komponen lilin tumbuhan tingkat tinggi. Pola distribusi alkana ini juga biasanya dominan pada minyak yang berada pada kedalaman lebih dari 100 m dari permukaan laut (Tissot dan Walte, 1984; Tuo dkk, 2003)

Keberadaan senyawa *n*-alkana pada minyak mentah dapat memberikan informasi tentang asal-usul bahan organik pembentuk sedimen. Senyawa ini secara meluas ditemukan dalam fraksi alifatik dan merupakan salah satu biomarka yang paling umum dieksploitasi sebagai petunjuk geologi dari suatu sampel (Philp, 1985). Alkana rantai bercabang tidak mudah terdegradasi dibandingkan alkana rantai lurus. *Alcanivorax* adalah salah satu jenis bakteri yang dapat mendegradasi alkana bercabang menjadi pristan dan fitan (Rojo, 2009). Jika pada suatu sedimen teridentifikasi homolog *n*-alkana dengan rentang karbon  $C_{17}$ - $C_{20}$  dan puncak maksimum berada pada  $C_{17}$ , maka sumber bahan organik sedimen tersebut berasal dari *phytoplankton* laut dan alga namun jika puncak maksimum berada pada  $C_{19}$ , maka sebagian besar kontribusi bahan organik sedimen tersebut berasal dari bakteri. Pada Gambar kromatogram total 4.3 menunjukkan bahwa homolog *n*-alkana karbon  $C_{15}$  –  $C_{20}$  tinggi puncak yang dominan terdapat pada  $C_{18}$  bukan  $C_{17}$ , hal ini menunjukkan adanya kontribusi bakteri sebagai sumber bahan organik pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara (Zivotic dkk, 2013).

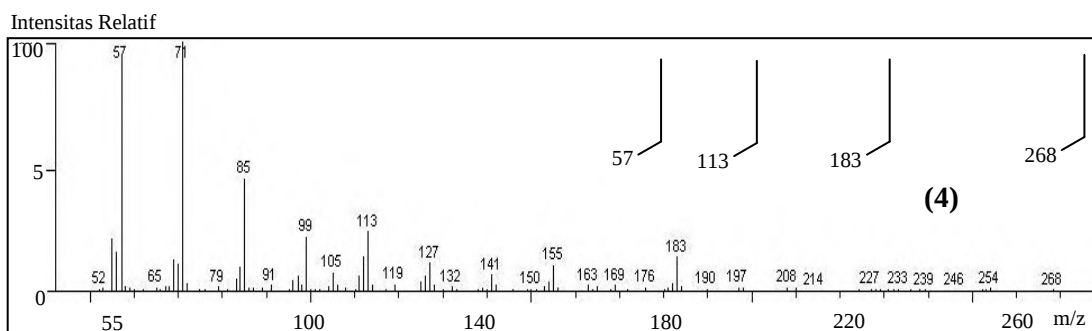
Pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara juga ditemukan senyawa homolog *n*-alkana rantai panjang  $C_{21}$ - $C_{33}$  yang didominasi oleh atom karbon ganjil dan puncak maksimum berada pada  $C_{29}$ . Stojanovic dan Zivotic (2013) menyatakan bahwa apabila teridentifikasi *n*-alkana dengan rentang karbon  $C_{21}$ - $C_{30}$  pada suatu sedimen, dimana puncak maksimum berada pada  $C_{27}$  atau  $C_{29}$  serta terdapat dominasi karbon ganjil terhadap karbon genap, secara signifikan menunjukkan kontribusi dari apikultikular lilin sebagai bahan organik sedimenter. Berbeda dengan distribusi *n*-alkana rantai panjang yang didominasi oleh  $C_{21}$ - $C_{25}$ , sumber bahan organik sedimen tersebut berasal dari tumbuhan vaskular, mikroalga, sianobakteri, *sphagnum* dan mikroorganisme akuatik, terutama

makrofita. Tissot dan Welte (1984) juga menyatakan bahwa senyawa homolog *n*-alkana C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub> merupakan senyawa penanda bagi sumber bahan organik sedimenter yang berasal dari lapisan lilin tanaman tingkat tinggi. Hal yang sama juga dinyatakan oleh Eglinton dan Hamilton (1967) dalam penelitiannya yang menyatakan bahwa hidrokarbon *n*-alkana C<sub>29</sub>-C<sub>31</sub> merupakan senyawa penanda bagi tanaman terestrial. Pada penelitiannya juga disebutkan jika keberadaan *n*-alkana rantai panjang dengan kelimpahan maksimum pada C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> dan C<sub>31</sub>, serta adanya dominasi pada atom karbon ganjil, mengindikasikan bahwa secara umum sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan (Stojanovic dan zivotic, 2013; Diefendorf dkk, 2014).

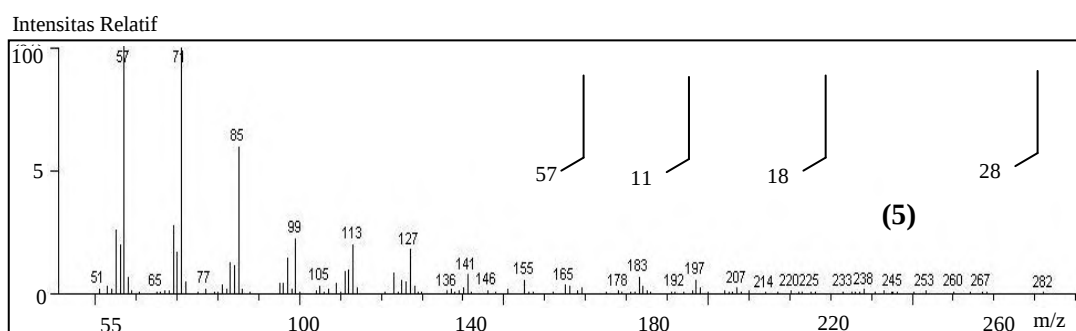
Pola sebaran senyawa *n*-alkana juga dapat menunjukkan kematangan dari suatu sedimen. Sedimen tua, seperti sedimen yang terendapkan pada akhir *Miosen*, umumnya memiliki distribusi *n*-alkana yang didominasi homolog *n*-alkana rantai pendek. Ekstrak dari sedimen yang belum matang biasanya memiliki kelimpahan jumlah karbon genap yang sangat rendah, namun seiring dengan meningkatnya level kematangan, jumlah atom karbon genap akan terbentuk melalui proses diagenetik dari hidrokarbon alifatik yang terdapat pada kerogen atau alkohol, ester dan alkana lain (Stout, 1992). Pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara teridentifikasi *n*-alkana pada rentang C<sub>17</sub>-C<sub>33</sub> yang didominasi oleh atom karbon rantai panjang dimana karbon ganjil dominan terhadap karbon genap, maka dapat disimpulkan minyak mentah tersebut merupakan minyak yang memiliki tingkat kematangan tinggi. (Tissot and Welte, 1984).

### ***Senyawa Alkana Bercabang***

Hasil analisa puncak lain Fragmentogram *m/z* 57 juga ditemukan senyawa alkana bercabang, pola fragmentasi spektrum massa senyawa alkana bercabang ini menyerupai senyawa *n*-alkana, akan tetapi adanya percabangan menaikkan intensitas puncak-puncak fragmen tertentu pada spektrum massa ( Philp, 1985). Spektrum massa alkana bercabang ditunjukkan pada Gambar 4.7 dan Gambar 4.8.



**Gambar 4.7.** Spektrum massa puncak C<sub>19</sub> (Pristan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara



**Gambar 4.8.** Spektrum massa puncak C<sub>20</sub> (Fitan) fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Interpretasi dilakukan melalui elusidasi spektrum massa puncak alkana bercabang yang ditunjukkan oleh Gambar 4.7 dan Gambar 4.8 dihasilkan ion molekuler  $m/z$  268 dan 282. Kedua senyawa tersebut teridentifikasi sebagai Pristan (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>) (4) dan Fitan (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) (5). Senyawa isoprenoid pristan dan fitan secara umum bersumber dari fitol yang merupakan rantai samping dari klorofil dalam organisme fototropik serta bakterioklorofil a dan b dalam bakteri sulfur ungu sesuai dengan jalur biosintesis pada Gambar 4.8 (Volkman, 1986; Peter dan Moldowan, 1993).

Distribusi biomarka dari isoprenoid dapat menunjukkan karakteristik dari suatu sedimen. Senyawa Pristan (4) pada minyak mentah merupakan produk diagenesis yang dihasilkan dari reaksi oksidasi dan dekarboksilasi fitol sebagai hasil hidrolisis dari klorofil (Gambar 4.9) (Didyk dkk, 1978). Sumber prekursor pembentuk pristan (4) tidak hanya dari tumbuhan tingkat tinggi, namun juga dapat berasal dari sel fitoplankton. Ditinjau berdasarkan tempat pembentukan minyak bumi Juwata Tarakan yang pola *n*-alkananya lebih didominasi oleh tumbuhan

tingkat tinggi yang berada pada daratan, maka sumber prekursor senyawa pristan (4) berasal dari tanaman tingkat tinggi bukan dari sel fitoplankton.



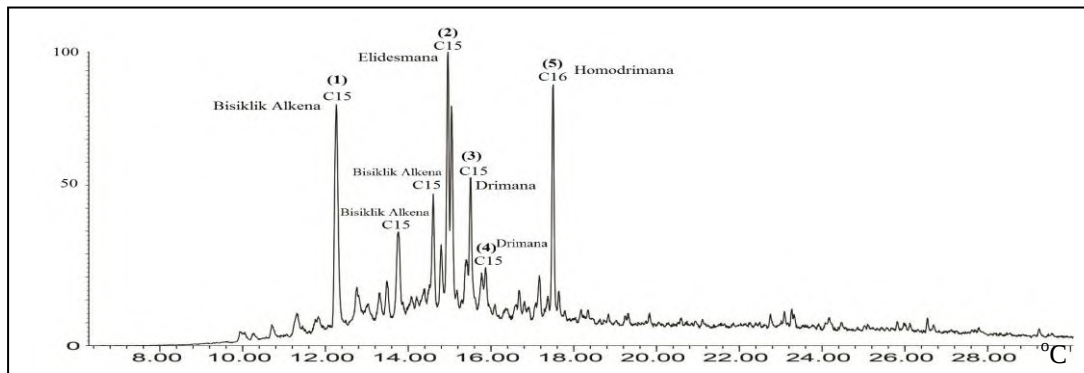
**Gambar 4.9.**Jalur biogenesis pembentukan pristan dan fitan dengan fitol sebagai senyawa prekursor

Apabila pada ekstrak sedimen minyak mentah ditemukan rasio  $Pr/Ph > 1$ , maka mengindikasikan bahwa lingkungan pengendapan sedimen minyak tersebut berada pada kondisi yang oksik seperti daerah pengendapan rawa. Sebaliknya jika rasio  $Pr/Ph < 1$ , maka lingkungan pengendapan sedimen minyak tersebut bersifat anoksik (Stojanovic dan Zivotic, 2013). Analisa fragmentogram  $m/z$  57 diperoleh rasio  $Pr/Ph = 3$  pada fraksi Alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara yang menunjukkan bahwa minyak mentah tersebut terendapkan dalam lingkungan yang bersifat oksik. Rasio  $Pr/Ph$  ini tidak dapat digunakan sebagai indikator tunggal dalam penentuan lingkungan pengendapan suatu sedimen. Hal ini dikarenakan senyawa Pristan selain berasal dari klorofil tumbuhan juga dapat dihasilkan melalui kombinasi bakterial aerobik degradasi dan autooksidasi trimerik dalam sedimen anoksik. Senyawa tersebut akan menghasilkan  $\alpha$ -tokoferol dalam sel fitoplankton yang banyak terkandung dalam sedimen anoksik (Havelcova dkk, 2012; Rotani dkk, 2010). Rasio  $Pr/Ph$  minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara menunjukkan bahwa lingkungan pengendapan berada pada kondisi yang oksik, dimana sumber bahan organiknya berasal dari klorofil tumbuhan yang mengalami proses degradasi oleh bakterial aerobik.

### **Bisiklik Sesquiterpenoid**

Keberadaan senyawa sesquiterpen pada fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara berdasarkan fragmentogram  $m/z$  123, yang ditunjukkan pada Gambar 4.10 berikut:

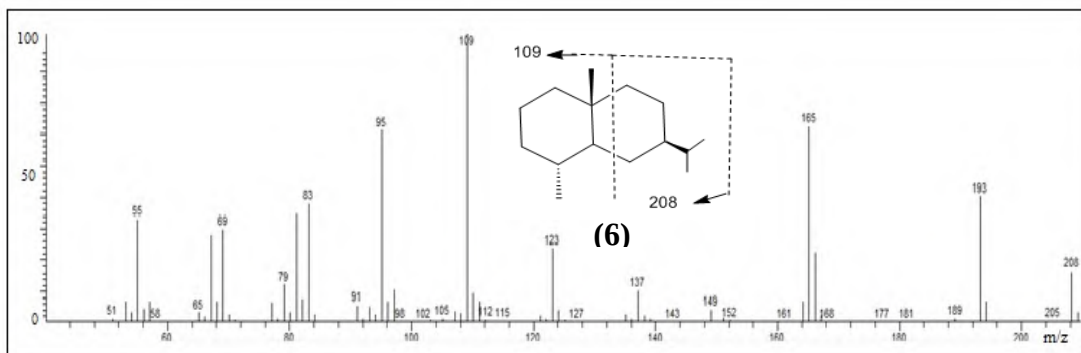
Intensitas Relatif (%)



**Gambar 4.10** Sebaran senyawa bisiklik sesquiterpen pada fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit

#### **a. Eudesman**

Intensitas Relatif (%)



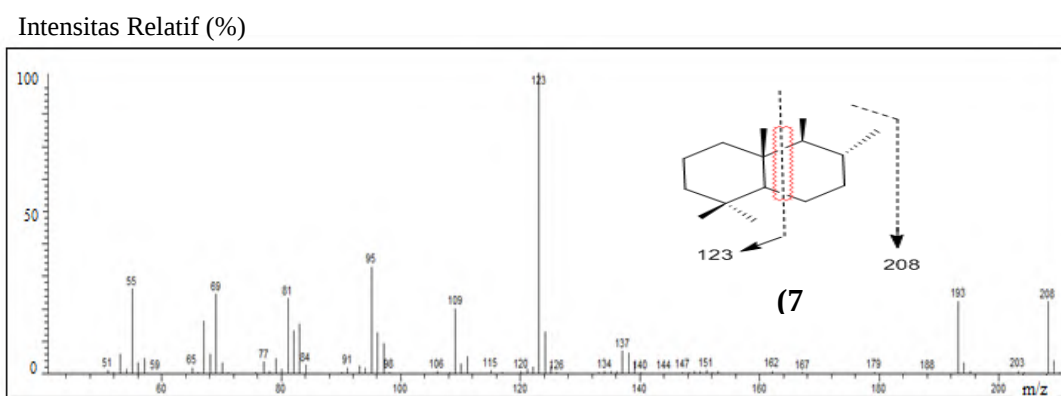
**Gambar 4.11.** Spektrum massa Eudesmana fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Identifikasi terhadap spektrum massa pada Gambar 4.11 didapatkan fragmen ion pada  $m/z$  95, 109 (sebagai puncak dasar), 123, 137, 165, 193, 208 yang merupakan fragmen khas untuk senyawa eudesman (6). Terbentuknya biomarka eudesmana pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara berasal dari prekursor eudesmanol dalam tumbuhan tingkat tinggi daratan.

**Gambar 4.12.** Proses sintesis senyawa eudesman pada eudesmanol (Alexander Robert dkk, 1983)

Pada proses sintesis eudesman (Gambar 4.12) ditandai dengan lepasnya gugus OH pada atom C sekunder membentuk eudesmana. Kehadiran senyawa biomarka eudesman pada minyak mentah Juwata Tarakan Kalimantan Utara, mengindikasikan minyak mentah tersebut berasal dari masuknya bahan organik Tanaman tingkat tinggi daratan

#### b. Driman



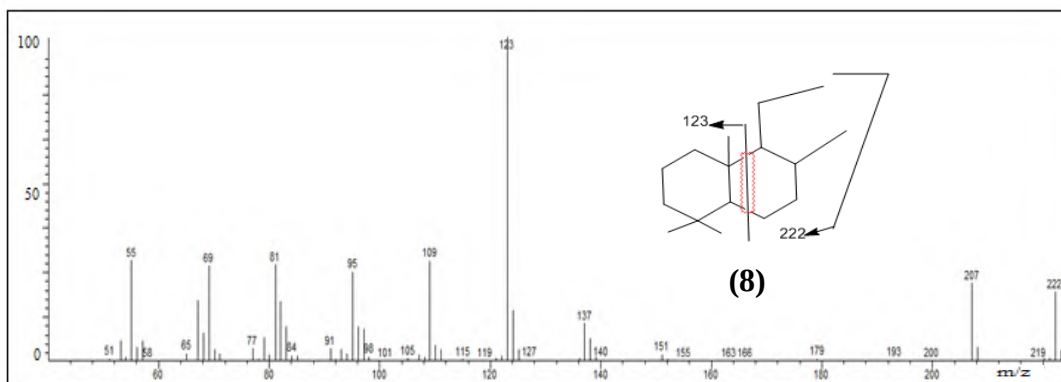
**Gambar 4.13.** Spektrum massa Drimana fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Elusidasi spektrum massa yang ditunjukkan oleh Gambar 4.13 menghasilkan fragmen ion  $m/z$  123 (*base peak*), 137, 151, 179, 193 dengan berat molekul  $m/z$  208 merupakan fragmen ion khas biomarka driman. Distribusi fragmen ion  $m/z$  123 karena terlepasnya fragmen  $(C_9H_{15})^+$  dan memiliki ketidakjenuhan 2 buah, sebagai indikasi memiliki 2 siklik. Terbentuknya biomarka drimana melalui proses reduksi drimenol yang diturunkan dari mikrobial dan dari proses reduksi sekohopan yang terdapat pada tumbuhan tingkat tinggi (Noble dan Alexander, 1989).

Keberadaan senyawa drimana (7) pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara memberikan informasi bahwa bahan organik minyak mentah berasal dari kontribusi tumbuhan tingkat tinggi (Alexander dkk, 1984).

### c. Homodrimana

Intensitas Relatif (%)



**Gambar 4.14.** Spektrum massa Homodrimana fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

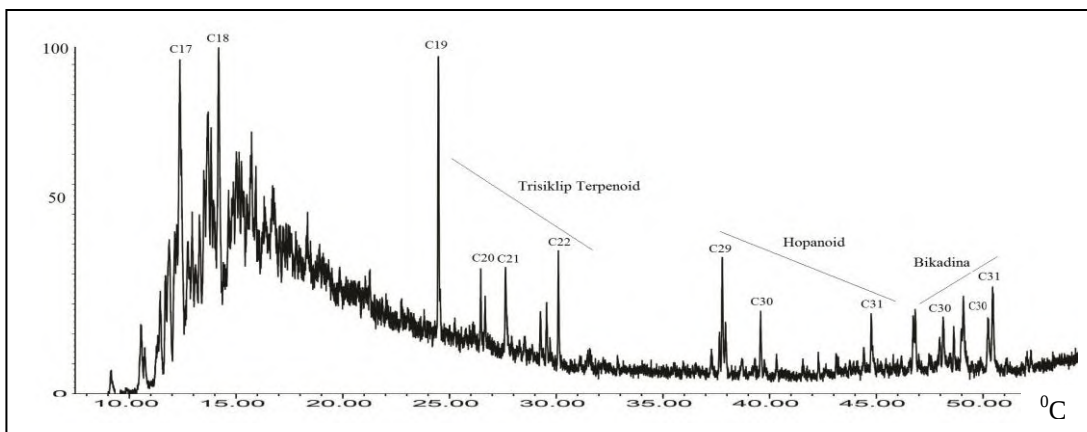
Elusidasi spektrum massa yang ditunjukkan oleh Gambar 4.14 menghasilkan fragmen ion  $m/z$  123 (base peak) 137, 151, 179, 193, 207 dengan berat molekul  $m/z$  222 merupakan fragmen ion khas biomarka homodrimna. Kelimpahan relatif biomarka homodrimana merupakan puncak terbesar dikarenakan minyak mentah dapat bercampur dengan hidrokarbon dari batuan luar sumber formasi Tarakan dan telah mengalami interkonversi stereokimia sebagai hasil diagenesis (Liming dkk, 2016) .

Terbentuknya biomarka homodrimana (8) berasal dari hasil perpecahan termal dari triterpen yang lebih tinggi yaitu  $\beta$ -amirin merupakan komponen khas tumbuhan tingkat tinggi daratan. Berdasarkan proses terbentuknya biomarka homodriman maka dindikasikan sumber bahan organik dari minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan utara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi *teritesrial*.

### Hopanoid

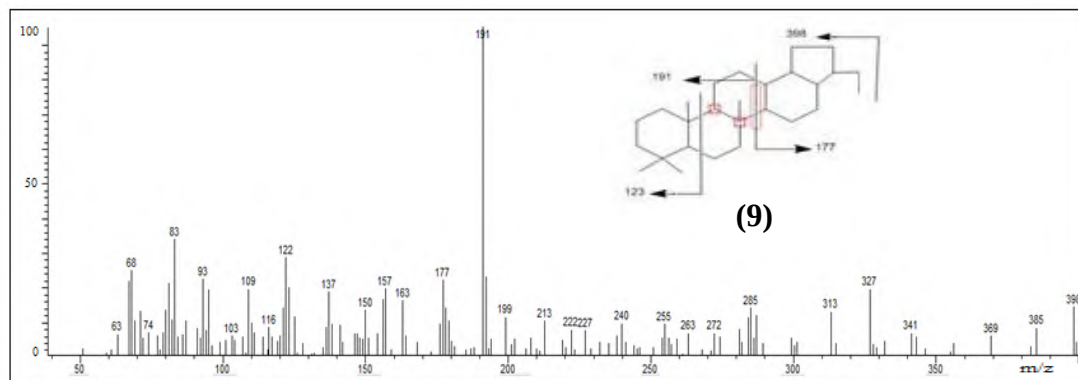
Keberadaan turunan senyawa hopanoid dalam fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dianalisis berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191 (Stefanofa dkk, 2013) yang ditunjukkan pada Gambar 4.15.

Intensitas Relatif (%)



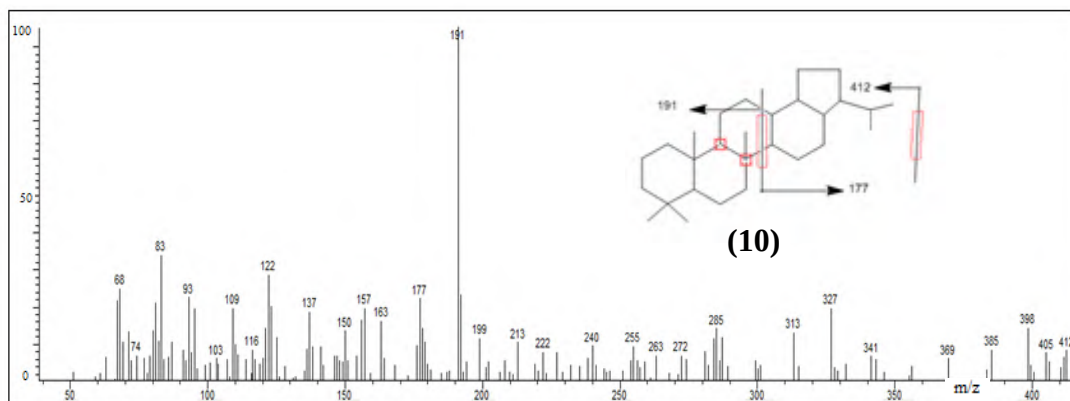
**Gambar 4.15** Fragmentogram  $m/z191$  senyawa hopanoid fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperature program  $40^{\circ}\text{C}$  (ditahan 2 menit),  $40-100^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ),  $100-290^{\circ}\text{C}$  dengan laju  $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  ditahan selama 10 menit

Intensitas Relatif (%)



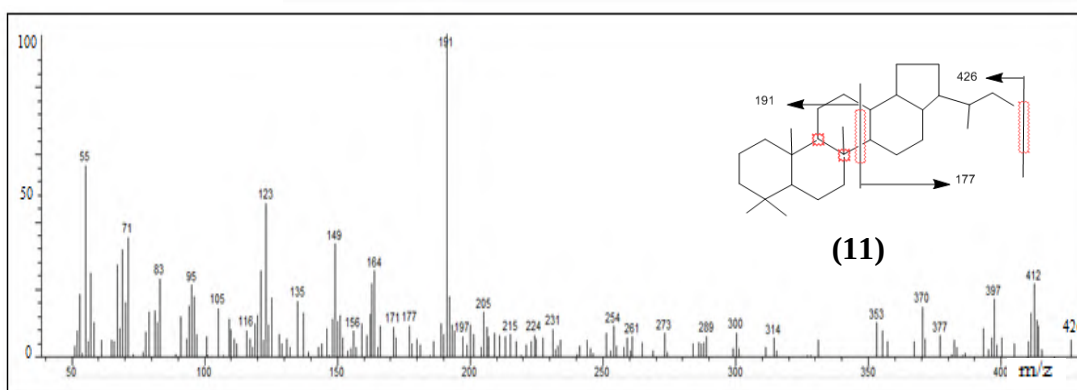
**Gambar 4.16.** Spektrum massa normahopan  $\text{C}_{29}$  fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara

Intensitas Relatif (%)



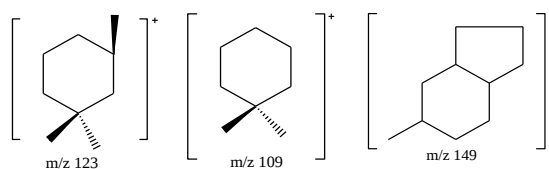
**Gambar 4.17.** Spektrum massa hopan C<sub>30</sub> fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

Intensitas Relatif (%)



**Gambar 4.18.** Spektrum massa homohopane C<sub>31</sub> fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

Elusidasi spektrum massa senyawa Hopanoid yang ditunjukkan oleh Gambar 4.16 menghasilkan fragmen ion m/z 191 (*base peak*) yang menggambarkan fragmen dari cincin A/B, m/z 148+ R dari fragmen cincin D/E, dan m/z 369 fragmen cincin A/B/C/D. Konfigurasi  $\alpha$  atau  $\beta$  untuk posisi H pada C nomor 17 dan 21 ditentukan oleh intensitas fragmen ion m/z 191 dan m/ 148 + R. Apabila intensitas fragmen m/z 191 > m/z 148 + R mengindikasikan konfigurasi 17  $\alpha$ , 21 $\beta$ , m/z 191 > m/z 148 + R konfigurasi 17 $\beta$ ,21 $\beta$  dan m/z 191= m/z 148 + R konfigurasi 17 $\beta$ , 21 $\alpha$  (Philip, 1985).



**Gambar 4.19** Beberapa pola fragmentasi kerangka senyawa hopanoid

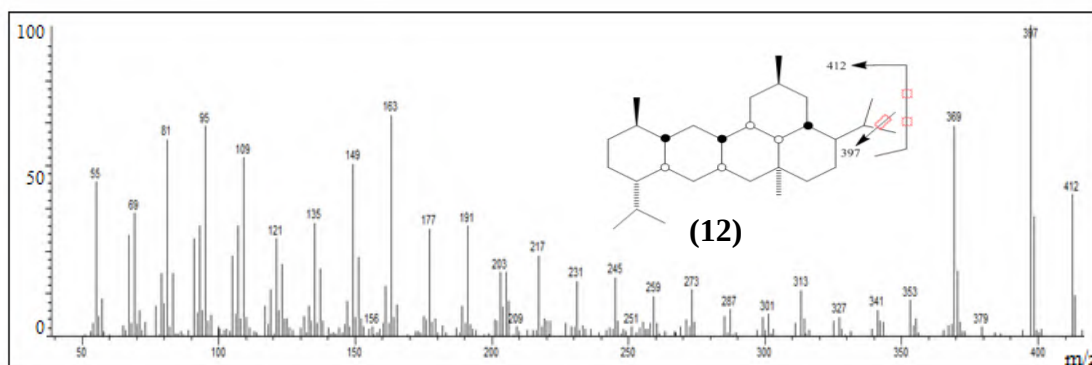
Spektrum massa pada Gambar 4.16, Gambar 4.17 dan Gambar 4.18 menunjukkan fragmen ion molekul 398, 412 dan 426 diindikasikan terjadi derajat ketidakjenuhan 5 yang berarti mempunyai 5 buah cincin sesuai dengan kerangka dasar hopan. Ion fragmen utama  $m/z$  91 dan  $m/z$  149 yang menunjukkan  $148 + R$  dimana  $R$  merupakan atom H. Kelimpahan ion fragmen  $191 < 149$ , mengindikasikan posisi  $\beta$ . Berdasarkan pengamatan pola spektrum massa Gambar 4.16, 4.17 dan 4.18 maka senyawa hopanoid yang ditemukan pada minyak mentah Juwata, Tarakan adalah  $17\alpha$  (H),  $21\beta$ -norhopan pada senyawa **(9)** Gambar 4.16,  $17\alpha$  (H),  $21\beta$ -hopan senyawa **(10)** pada Gambar 4.17 dan  $17\alpha$  (H),  $21\beta$ -homohopan pada senyawa **(11)** Gambar 4.18.

Hopanoid merupakan kelompok senyawa biomarka yang terdapat dalam sedimen (Rohmer dkk, 1984). Senyawa ini umumnya berasal dari bakteri, meskipun senyawa ini juga ditemukan pada lumut, jamur, alga dan berbagai jenis tanaman tingkat tinggi (Philp, 1985). Keberadaan homolog senyawa ini pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik sedimenter yang berasal dari bakteri heterotrof dan sianobakteri fototrofik (De Rosa dkk, 1971). Senyawa hopanoid merupakan produk biosintesis dari bakteri pereduksi sulfat, senyawa hopanoid yang berupa diplothen, diplopterol, bakteriohopanetetrol, 35-aminotriol, 35-aminotetrol dan 35-aminopentol. Teridentifikasinya senyawa homolog hopan rantai panjang ( $>C_{30}$ ) berasal dari bakteriohopanetetrol yang terdapat dalam membran bakteri prokariotik (Peters dan Moldowan, 1993), sedangkan homolog hopan  $C_{29}$ - $C_{31}$

menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari biohopanoid diploten dan diplopterol karena memiliki 30 atom karbon atau kurang. Analisa lebih lanjut mengenai keberadaan senyawa hopan dalam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dapat memberikan informasi bahwa selama sedimentasi pada tahap diagenesis senyawa tersebut mengalami degradasi dan perubahan stereokimia ke arah bentuk isomer yang stabil. Perubahan konfigurasi  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  selama proses diagenesis ke isomer yang stabil yaitu  $17\alpha(\text{H})$ ,  $21\beta(\text{H})$  atau  $21\beta(\text{H})$ ,  $17\alpha(\text{H})$  mengindikasikan bahwa minyak tersebut berasal dari sedimen tua dan sudah matang (Ries-Kautt dan Albercht,1998).

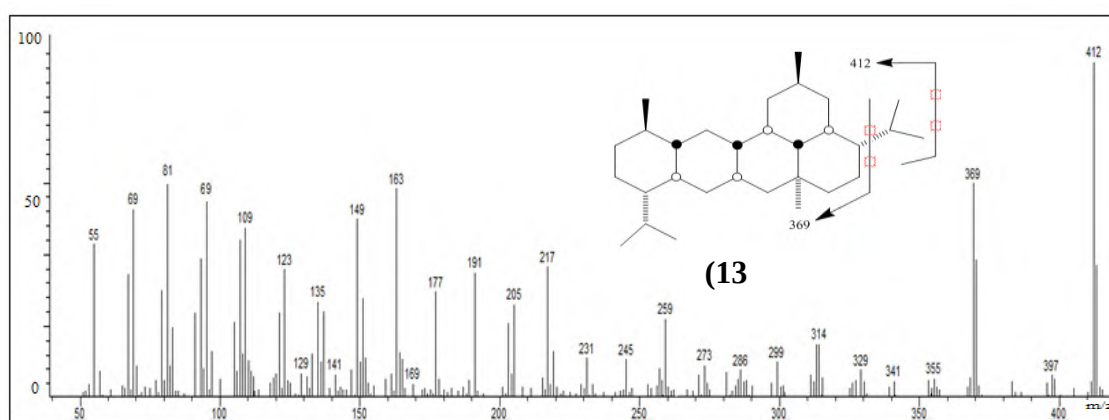
### ***Bikadina***

Intensitas Relatif (%)



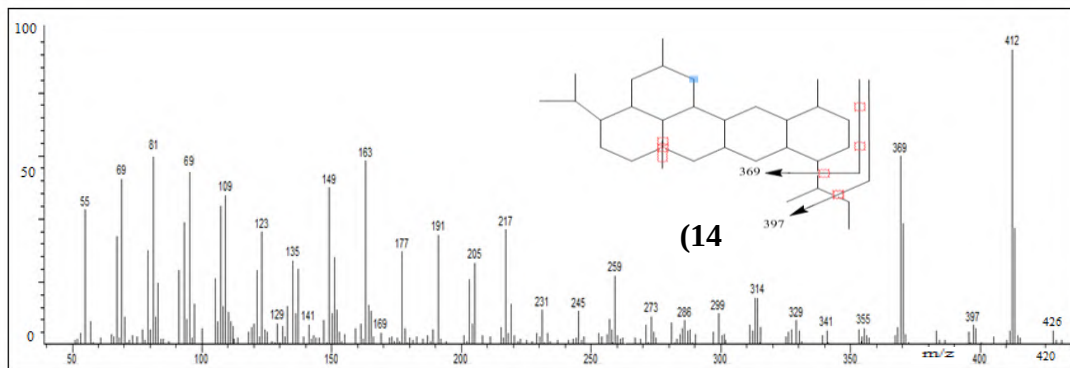
**Gambar 4.20.** Spektrum massa cis transbikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

Intensitas Relatif (%)



**Gambar 4.21.** Spektrum massa tran-transbikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara

Intensitas Relatif (%)



**Gambar 4.22.** Spektrum massa Rbikadina fraksi hidrokarbon alifatik minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara

Analisa senyawa biomarka bikadina diidentifikasi sesuai fragmentogram  $m/z$  191 seperti pada Gambar 4.15 dan dieksplotasi puncak-puncak kromatogramnya diperoleh hasil interpretasi spektrum massa yang ditunjukkan spektrum massa pada Gambar 4.20, Gambar 4.21 dan Gambar 4.22 . Hasil interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.20, Gambar 4.21 dan 4.22 terlihat beberapa fragmen ion  $m/z$  109,191, 369, 397 dan ion molekuler  $m/z$  412. Ion fragmen tersebut menunjukkan karakteristik fragmen senyawa bikadinana. Hal ini terlihat pada ion molekuler  $m/z$  412, yang mengindikasikan 5 derajat ketidakjenuhan, menginformasikan adanya 5 siklik sesuai dengan karakteristik struktur bikadinana pada senyawa (12) , (13) dan senyawa (14) yang tersusun dari cincin sikloheksana. Sebaran biomarka bikadina nampak pada fragmentogram Gambar 4.15 dalam bentuk tiga isomer senyawa bikadinana (Alam dan Person, 1993). Sebaran 3 isomer senyawa biomarka bikadina ini memberikan informasi bahan organik dari satu sumber yang sama yaitu dari resin damar *Dipterocarpaceae* family *Angiospermae*, dimana komposisi dalam resin tersebut berupa biopolimer polikadidane (Armanios dkk, 1995). Senyawa polikadinena ini mengalami depolimerasi menghasilkan monomer, dimer, trimer kadinena yang mengalami hidrogenasi dan siklisasi. Hal ini dilaporkan oleh Widodo dkk (2009) dengan ditemukannya senyawa kadina dan bikadina sebagai indikator masukan bahan organik dari wilayah darat (*terrestrial*). Resin dammar *Dipterocarpaceae* ini dapat tumbuh subur di iklim hangat (tropis) selama zaman Miosen, dimana

iklim tersebut sesuai dengan iklim wilayah Asia Tenggara, termasuk di Indonesia (Dutta dan Malick, 2010).

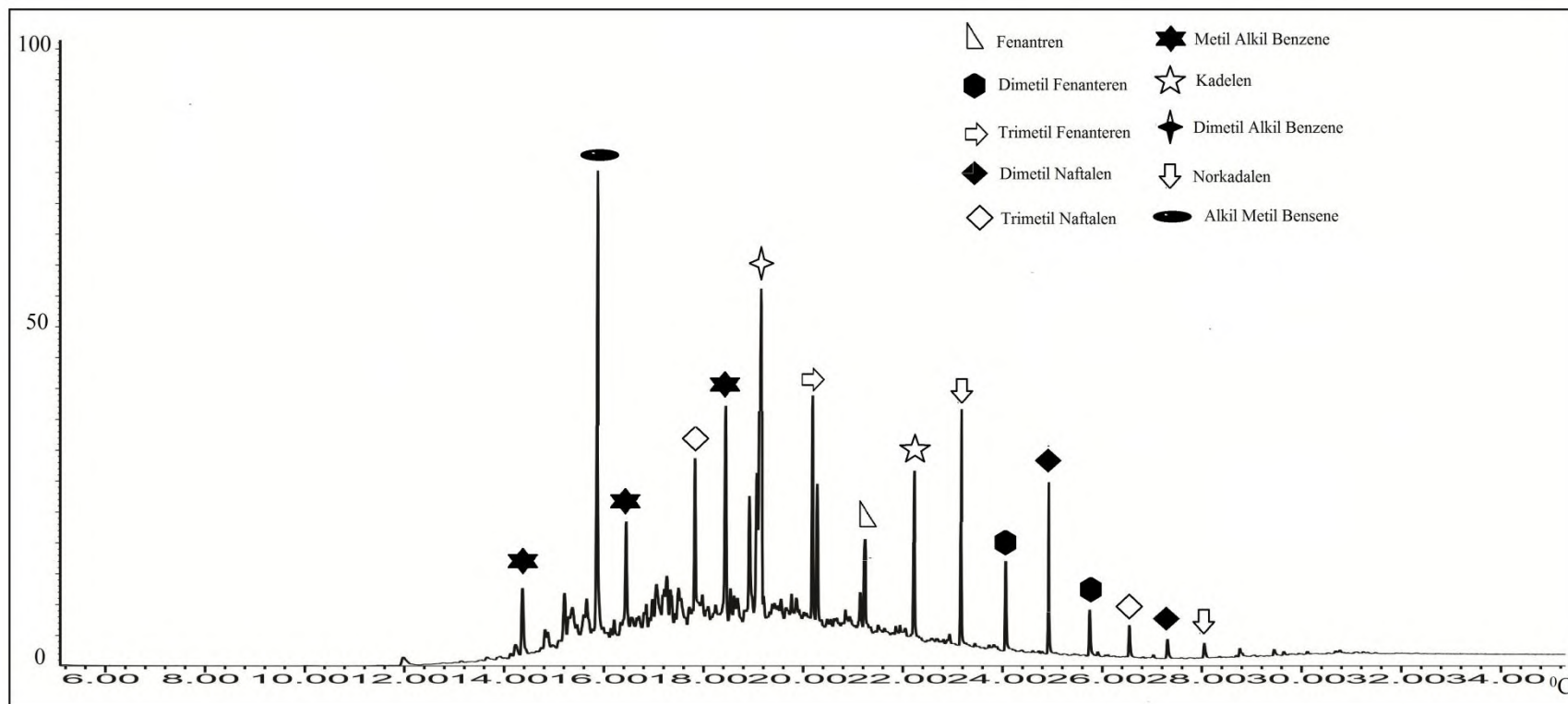
Hasil kajian dan hasil identifikasi biomarka bikadina pada senyawa (12), (13) dan (14) maka dapat diinformasikan masukan bahan organik wilayah *terrestrial*, khususnya *Dipterocarpaceae family Angyospermae* pada minyak mentah Tarakan, Kalimantan Utara dan tahap pembentukannya diperkirakan di zaman miosen. Senyawa bikadina merupakan senyawa alifatik ( $C_{30}H_{52}$  non-hopanoid pentasiklik triterpen) diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  191 dengan berat molekul  $[M]^+$  412 (121),  $[M]^+$  412 (13) dan  $[M]^+$  426 (14). Sebagaimana interpretasi keberadaan senyawa turunan hopanoid (Orfali, 2005), fragmen ion yang dihasilkan ketiganya memiliki kemiripan pola yaitu  $m/z$  369, 383, 397 dan 412. Pada ketiga senyawa bikadina ini hanya dibedakan masing-masing intensitas dari senyawanya hal ini menggambarkan terjadi isomerisasi. Struktur tiga bikadina yang ditemukan pada minyak menta Juwata, Tarakan, adalah trans-trans bikadina Gambar 4.20 dengan ion molekul yang spesifik 369, 383, 397, 412, cis-trans bikadina Gambar 4.21 dengan ion molekul yang spesifik 369, 397 (*base peak*), 412 dan isomer bikadina Gambar 4.22 dengan ion molekul yang spesifik 369, 383, 412 (*base peak*) dan 426 seperti dilaporkan pada minyak mentah Indonesia oleh Grantham dkk (1983), dan telah ditentukan nama oleh Cox dkk (1986) dan van Aarssen dkk (1990) senyawa trans-trans bikadina dan senyawa cis-trans-bikadina serta isomer bikadina. Bikadina adalah produk siklisasi kadines dimer terbentuk di bawah permukaan dari makromolekul polikadina melalui depolimerisasi dan penutupan cincin reaksi yang disebabkan oleh suhu yang tinggi. Polikadina telah diisolasi (Van Aarssen dkk, 1990) dari resin damar pohon tropis, keluarga *angiospermae*.

Keberadaan senyawa bikadina pada fraksi alifatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara mengindikasikan bahwa sampel minyak ini mendapat masukan dari resin tumbuhan tingkat tinggi damar. Penelitian yang pernah dilakukan oleh Person dkk (1990) melaporkan bahwa senyawa bikadina tergolong dalam golongan pentasiklik triterpenoid. Senyawa ini banyak terkandung dalam getah damar.

#### **4.7.2. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Aromatik minyak mentah Juwata Tarakan Kalimantan Utara**

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara, ditunjukkan oleh kromatogram yang tertera pada Gambar 4.23 berikut.

IntensitasRelatif (%)

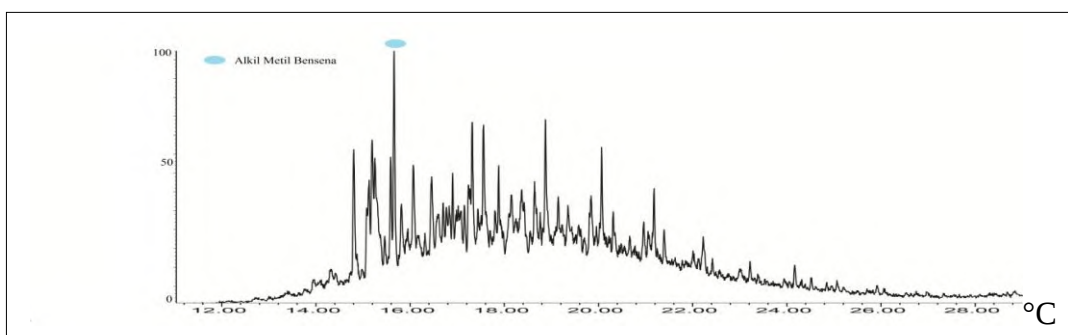


**Gambar 4.23** Kromatogram total fraksi Aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit

## Senyawa Alkil Benzena dan Turunanya

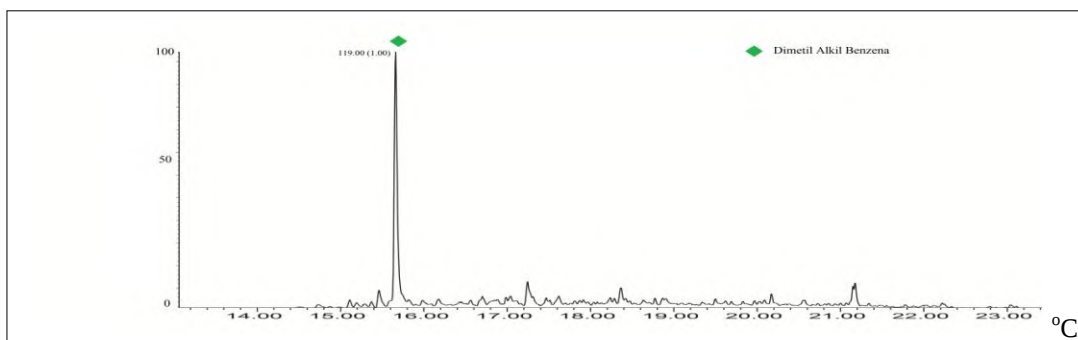
Keberadaan senyawa aromatik alkil benzena dan turunanya pada fraksi aromatik diidentifikasi berbeda-beda berdasarkan fragmentogram  $m/z$  105 (alkil metil benzena),  $m/z$  119 (dimetil alkil benzena) dan  $m/z$  133 (trimetil alkil benzena). Perbedaan fragmentogram alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terletak pada jumlah metil yang tersubsitusi dalam benzena ditunjukkan pada Gambar 4.24 dan Gambar 4.25. dan Gambar 4.26

Intensitas Relatif (%)



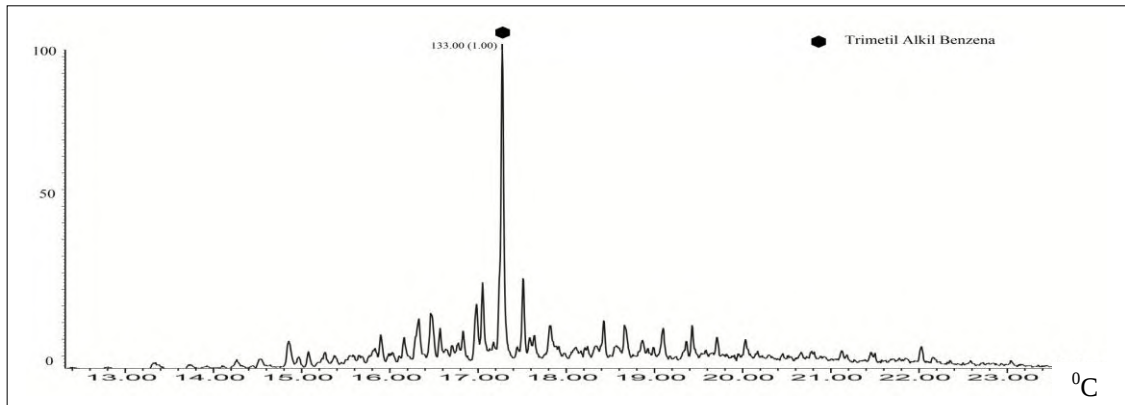
**Gambar 4.24** Fragmentogram  $m/z$ 105 senyawa aromatik alkil metil benzena hidrokarbon aromatik minyak menta Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40 °C (ditahan 2 menit), 40-100 °C (10 °C/ menit), 100-290 °C dengan laju 4 °C/menit ditahan selama 10 menit.

Intensitas Relatif (%)



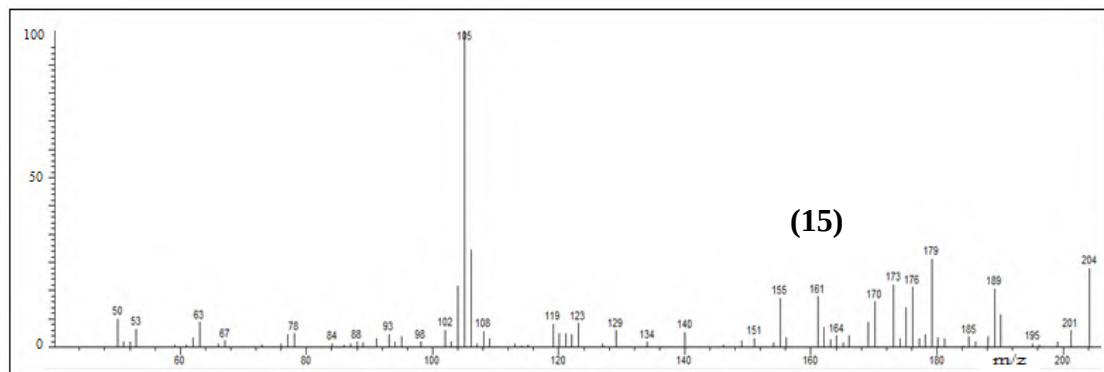
**Gambar 4.25.** Fragmentogram  $m/z$  119 dimetil alkil benzena senyawa hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40 °C (ditahan 2 menit), 40-100 °C (10 °C/ menit), 100-290 °C dengan laju 4 °C/menit ditahan selama 10 menit.

IntensitasRelatif (%)



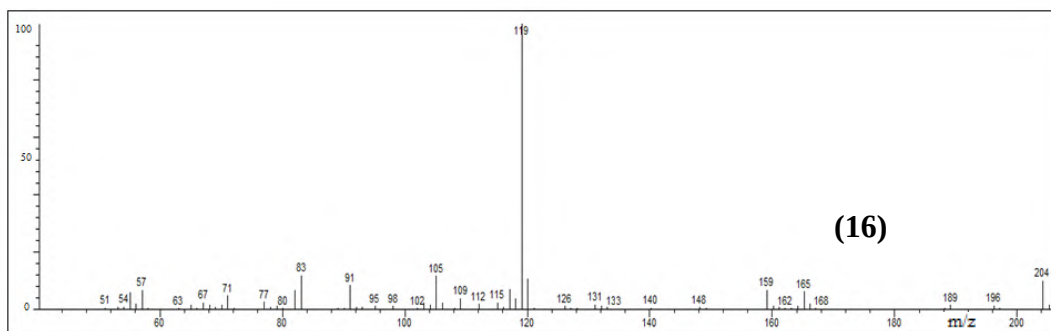
**Gambar 4.26.** Fragmentogram  $m/z$ 113 senyawa aromatik trimetil benzena hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit.

IntensitasRelatif



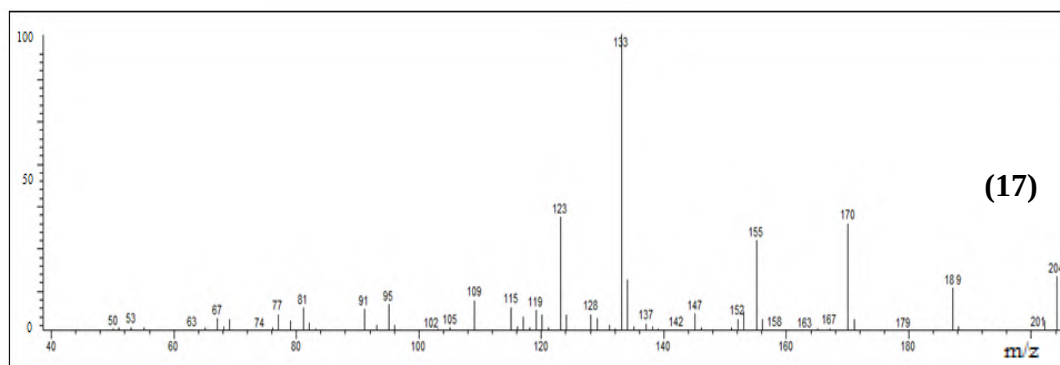
**Gambar 4.27.** Spektrum massa alkil metil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.28** Spektrum massa dimetil alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.29.** Spektrum massa Trimetil alkil benzena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Puncak-puncak pada masing-masing fragmentogram dieksploitasi spektrum massanya ditunjukkan pada Gambar 4.24, Gambar 4.25 dan Gambar 4.26. Hasil interpretasi masing-masing spektrum massa menunjukkan puncak dasar yang berbeda-beda akibat perbedaan jumlah metil yang tersubstitusi pada senyawa alkil benzena. Secara berturut-turut, puncak dasar yang ditunjukkan pada Gambar 4.27, Gambar 4.28 dan Gambar 4.29 yakni pada  $m/z$  105 (metil alkil benzena), 119 (dimetil alkil benzena) dan 133 (trimetil alkil benzena). Keberadaan senyawa benzena ini terlihat dari ion molekuler  $m/z$  204 (Gambar 4.27),  $m/z$  204 (Gambar 4.28) dan  $m/z$  204 (Gambar 4.29) yang menunjukkan adanya 4 derajat ketidakjenuhan yang tersusun dari 1 senyawa benzena yang memiliki 3 ikatan rangkap, maka diindikasikan terdapat 1 cincin benzena yang sesuai dengan

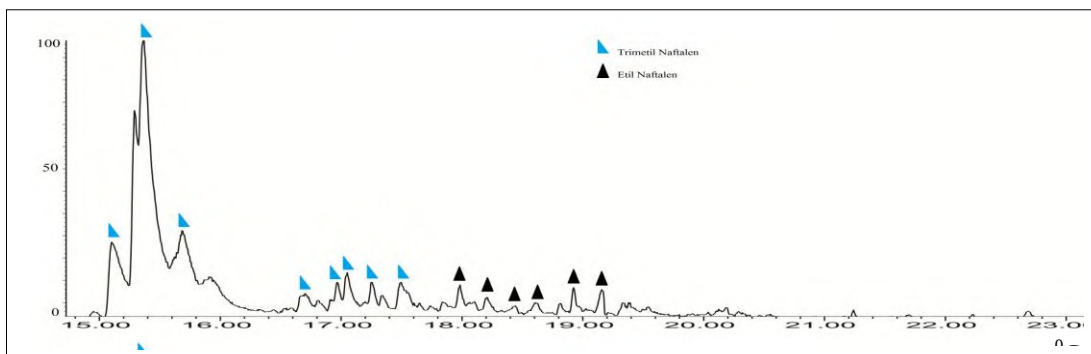
karakteristik tersebut. Terdeteksinya fragmen ion  $m/z$  105 menunjukkan terlepasnya fragmen ion  $C_9H_9^+$ , sebagai indikasi senyawa alkil benzena dan turunannya. Hasil eksploitasi spektrum massa Gambar 4.27, Gambar 4.28 dan Gambar 4.29 diperoleh fragmen ion  $m/z$  105, 119, 133 dan 147 menunjukkan pola penambahan fragmen ion  $CH_2^+$  secara konstan, hal ini menggambarkan rantai alkil. Disinyalir bahwa spektrum massa Gambar 4.27 ialah senyawa alkil metil benzena  $C_{15}H_{24}$  (1- metil- 4-oktilbenzena) pada senyawa **(15)**, sedangkan pada spektrum massa Gambar 4.28 ialah senyawa dimetil alkil benzena (5-heptil-1,2-trimetil benzena) pada senyawa **(16)** dan untuk spektrum massa Gambar 4.29 ialah senyawa trimetil alkil benzena (5-heksil-1,2,3-trimetil benzena) pada senyawa **(17)**.

Biomarka alkil benzena telah diteliti oleh Zegouah (1999) yang melaporkan kontribusi bahan organik berasal dari turunan *pegiastur* alganean. Distribusi senyawa hidrokarbon aromatik ini indikasi sebagai hasil pirilosis kemungkinan merupakan turunan asli dari fenilalanin yang merupakan bahan penyusun protein. Untuk kelimpahan senyawa trimetil alkil benzena merupakan petunjuk minyak bumi terbentuk dari senyawa diaromatik spesifik karetenoid *Chlorobiaceae* dari hasil penataan ulang, siklisasi, dan degradasi produk dari bakteri belerang fototropik, dimana bakteri ini hidup dalam zona fotik dan lingkungan perolehan oksi-anoksik. Selain itu, bakteri ini dapat berkembangbiak pada lingkungan dengan salinitas normal. Distribusi senyawa tetrametil benzena dalam sampel minyak bumi menginformasikan terjadinya perembesan air dari kandungan sulfat dari zona fotik selama proses deposit dari minyak bumi yang memungkinkan pertumbuhan dari bakteri *Chlorobiaceae* (Sun dkk, 2003). Hasil kajian dan identifikasi biomarka alkil benzena maka diperkirakan terdapat masukan dari bakteri *Chlorobiaceae* pada pembentukan bahan organik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

## Senyawa Turunan Naftalena

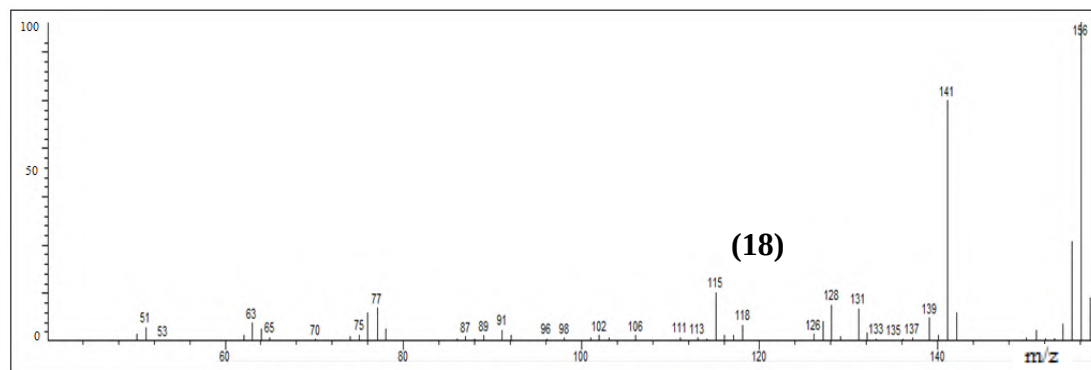
Kehadiran turunan senyawa naftalena (**17**) dan (**18**) pada fraksi aromatik diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$ 156 dan  $m/z$ 170 yang ditunjukkan pada Gambar 4.30.

IntensitasRelatif (%)



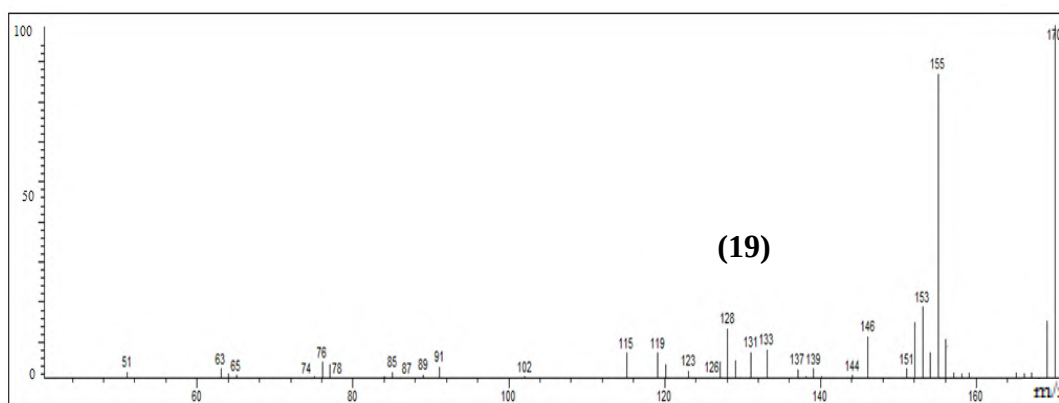
**Gambar 4.30** Fragmentogram senyawa turunan naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit.

IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.31.** Spektrum massa dimetil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

IntensitasRelatif (%)

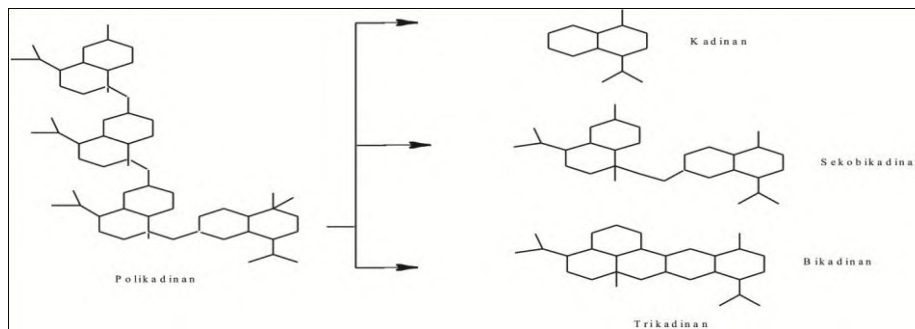


**Gambar 4.31** Spektrum massa trimetil naftalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Pucak-puncak fragmentogram dieksploitasi spektrum massanya dan hasil interpretasi berdasarkan  $m/z$  156 dan  $m/z$  170 yang tertera pada Gambar 4.30. Hasil eluisidasi spektrum masa terdeteksi ion molekuler  $m/z$  156 (Gambar 4.31), dan  $m/z$  170 (Gambar 4.31) menandakan memiliki derajat ketidakjenuhan 8 yang indikasinya tersusun dari 5 ikatan rangkap dan ada 2 siklik. Hal ini sesuai dengan karakterisasi senyawa naftalena dan turunannya yang tersusun atas 2 cincin benzena. Gambar 4.30 dan Gambar 4.31 menunjukkan spektra massa yang menghasilkan fragmen ion  $m/z$  141 (puncak dasar dan ion molekuler) dan terdeteksinya fragmen ion  $m/z$  156, terlihat pengurangan 15 satuan ini mengindikasikan terlepasnya fragmen  $\text{CH}_3^+$ , hal ini sebagai petunjuk adanya gugus metil. Hasil identifikasi pada Gambar 4.30, maka diduga senyawa tersebut merupakan senyawa dimetil naftalena **(18)**. Untuk spektra massa Gambar 4.31 menghasilkan fragmen ion  $m/z$  155, sebagai indikasi terlepasnya fragmen  $\text{CH}_3^+$ , serta terdeteksinya fragmen ion  $m/z$  170 (puncak dasar dan ion molekuler). Hasil identifikasi spektra massa Gambar 4.31, diduga senyawa tersebut ialah senyawa trimetil naftalena **(19)**. Eksploitasi spektrum massa juga dilakukan pada puncak fragmentogram Gambar 4.30 lainnya, sehingga diperoleh hasil sebaran senyawa naftalena dan turunannya, antara lain: 2 isomer dimetil naftalena.

Keberadaan senyawa naftalena dan turunannya memberikan informasi asal usul bahan organik dan indikator kematangan sampel geologi. Petunjuk kematangan tersebut diperlihatkan Gambar 4.31, dimana pola sebaran senyawa trimetil naftalena dapat menunjukkan kematangan sampel geologi (Arsen, 1999). Asal usul bahan organik biomarka senyawa naftalena ini terlihat pada penelitian (Widodo dkk, 2009) melaporkan bahwa naftalena dan turunannya berasal dari hasil depolimerisasi senyawa polikadena yang terkandung di dalam resin damar *dipterocarpaceae* family *angyospermae*. Hal ini dibuktikan senyawa naftalena sebagai hasil *cracking* senyawa kadinana yang merupakan produk utama dari polikadinena pada tahap katagenesis. Pada tahap tersebut terjadi proses depolimerisasi dan aromatisasi polikadinena karena panas dan temperatur tinggi (Radkedkk, 1994). Selain itu, produk lain dari depolimerisasi dan aromatisasi tersebut (terlihat pada Gambar 4.20), berupa senyawa, bikadinana dan senyawa aromatik (Eudsmana). Vegetasi tanaman jenis *angyospermae Dipterocarpaceae* dapat tumbuh pada hutan hujan tropis di zaman Miosen (Dutta dan Mallick, 2010).

Berdasarkan proses terbentuknya biomarka naftalena dari hasil depolimerisasi resin damar, maka diperoleh gambaran bahwa pembentukan minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terdapat masukan bahan organik dari keluarga *angyospermae Dipterocarpaceae* pada zaman Miosen. Hal ini diperkuat kajian dan identifikasi sebaran biomarka anatara lain : bikadina dan eudesmana yang menginformasikan terdapat kontribusi pembentukan bahan organik berasal dari tanaman *Dipterocarpaceae* sehingga mempertegas adanya dominasi kontribusi bahan organik dari wilayah darat (*terrestrial*). Informasi lain yang diperoleh dari sebaran trimetil naftalena pada sampel memiliki pola yang serupa (Gambar 4.32) yang mengindikasikan minyak mentah Juwata Tarakan dalam kondisi matang. Tahap pembentukan minyak diperkirakan pada zaman Miosen.

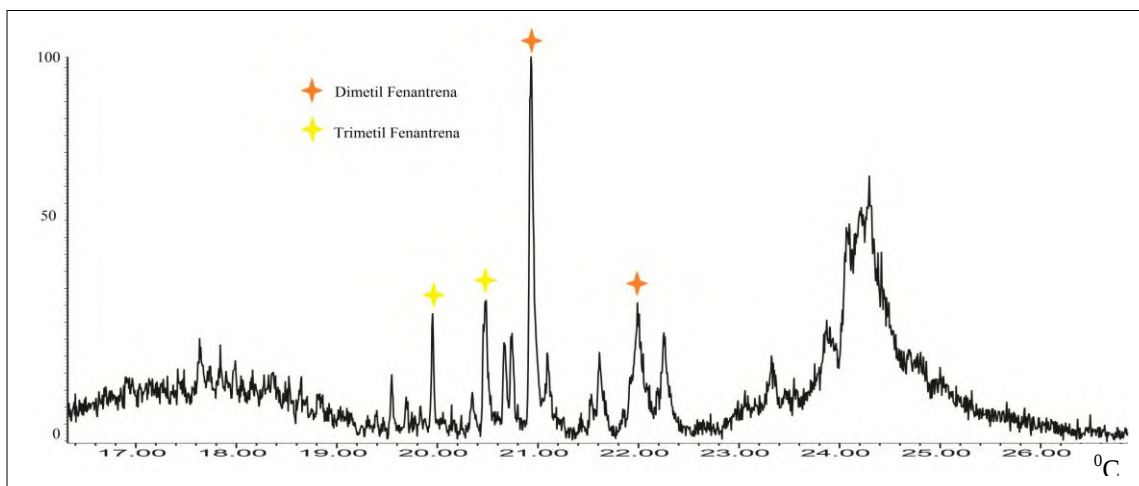


**Gambar 4.32** Depolimerisasi Polikadinena (Arsen, 1990).

### Senyawa Turunan Fenantrena

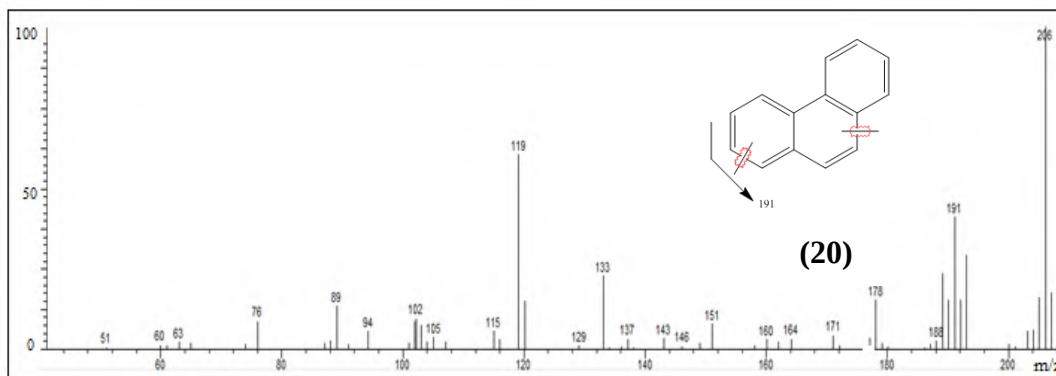
Indikasi biomarka senyawa hidrokarbon aromatik selanjutnya adalah senyawa fenantrena dan turunannya dengan mengelusidasi fragmentogram,  $m/z$  206 dan  $m/z$  220. Fragmentogram tersebut diekstraksi dari kromatogram total dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.33.

IntensitasRelatif (%)



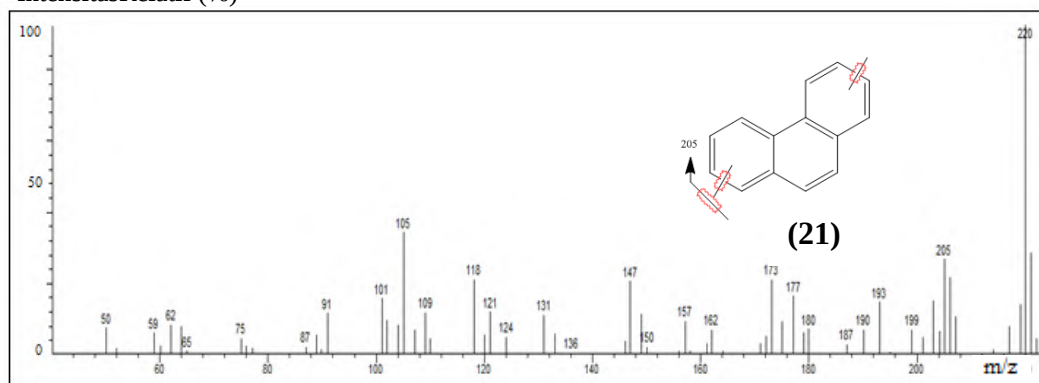
**Gambar 4.33** Fragmentogram senyawa turunan fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperature program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit.

IntensitasRelatif (%)



**Gambar4.34.** Spektrum massa dimetil fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.35.** Spektrum massa trimetil fenatrena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Puncak-puncak fragmentogram Gambar 4.34 dieksploitasi spektrum massanya dan interpretasinya tertera pada Gambar 4.34 dan Gambar 4.35. Kedua spektra massa tersebut dielusidasi dan terdeteksi nilai ion molekuler  $m/z$  206 (Gambar 4.34),  $m/z$  dan  $m/z$  220 (Gambar 4.35) yang menunjukkan derajat ketidakjenuhan sebesar 10, mengindikasikan terdapat 3 siklik dan 7 ikatan rangkap. Hal ini sesuai dengan karakteristik senyawa fenantrena yang tersusun dari 3 cincin benzena. Karakteristik senyawa fenantrena dan turunan ini ditunjukkan spektrum massa Gambar 4.34 dan teridentifikasinya puncak dasar dan ion molekuler  $m/z$  206 merupakan karakteristik fragmentasi untuk senyawa dimetil fenantrena (20). Distribusi sebaran hidrokarbon aromatik teralkilasi,

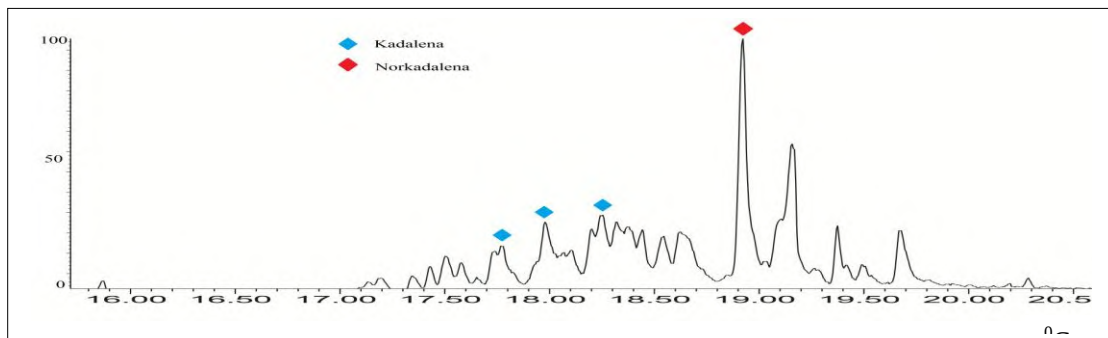
contohnya fenantrena merupakan sumber umum yang terdapat dalam minyak bumi dan sedimen, selain itu rasio isomer metil fenantrena memberikan informasi mengenai kematangan termal pada batuan sumber (*source rock*) (Eglinton dkk, 2006). Pada isomer tertentu pada senyawa DMP dan TMP dapat dihubungkan dengan asal usul bahan organik, hal ini diperlihatkan dengan keberadaan senyawa 2,6-DMP mengindikasikan adanya masukan bahan organik dari wilayah *terrestrial*, hal ini menandakan masuknya tanaman darat (Budzinski dkk, 1995). Pada penelitian oleh Widodo dkk (2009) yang melaporkan senyawa fenantrena dan turunannya merupakan produk diagenesis dan tanaman konifer family *Gymnospermae*. Tahap pembentukannya dilaporkan oleh Simoneit dkk (1986), dimana keberadaan senyawa fenantrena dan turunannya berasal dari asam abietat yang mengalami aromatisasi. Selain itu juga dapat berasal dari isomer asam abietat, yakni asam pimarat. Keberadaan senyawa fenantrena ini memberikan gambaran bahwa vegetasi tanaman konifer hidup di zaman Miosen (Widodo dkk, 2009).

Hasil kajian dan identifikasi biomarker fenantrena, maka dapat disimpulkan distribusi senyawa fenantrena dan turunannya memberikan informasi kontribusi bahan organik dari konifer family *Gymnospermae*. Hal ini memperkuat kajian bikadinana (20), kadalena (23), norkadalena (22) serta naftalena dan turunannya yang menindikasikan dominasi kontribusi bahan organik wilayah *terrestrial* pada minyak mentah Juwata, Tarakan dan tahap pembentukan di zaman Miosen

### ***Senyawa Kadalena Dan Turunannya***

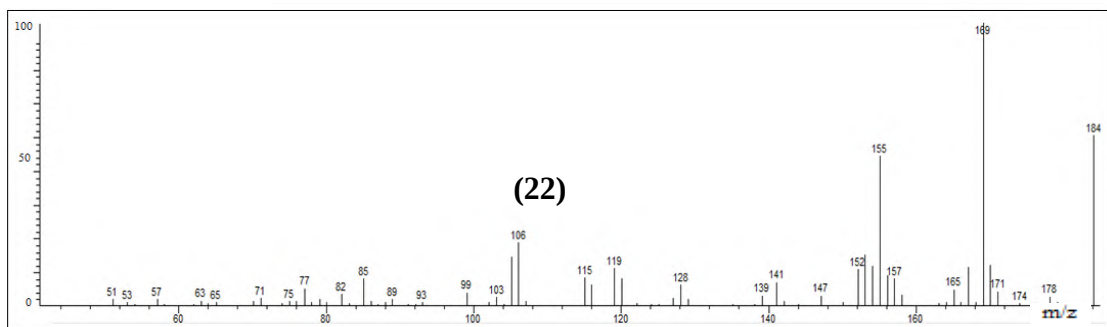
Analisis kromatografi gas-spektrokopi massa untuk biomarker senyawa turunan kadalena dengan menganalisa fragmentogram  $m/z$  169 dan  $m/z$  183. Fragmentogram  $m/z$  169 dan  $m/z$  183 diekstraksi dari kromatogram total dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.36.

IntensitasRelatif (%)



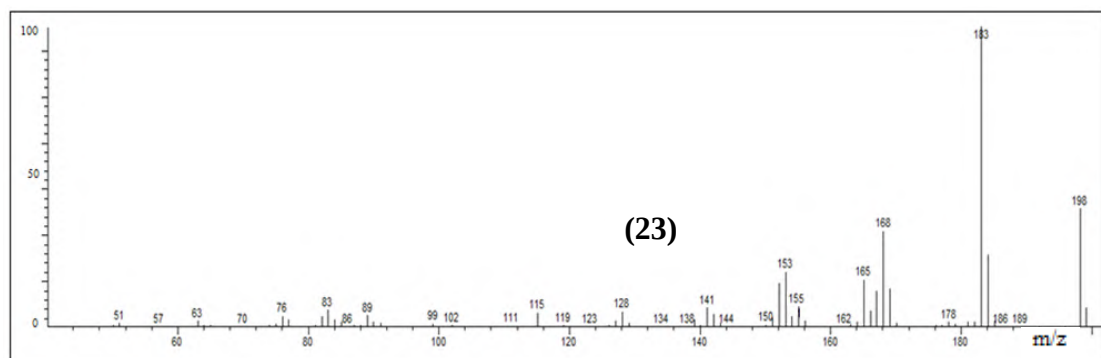
**Gambar 4.36** Fragmentogram senyawa kadalena dan turunannya fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperature program  $40^{\circ}\text{C}$  (ditahan 2 menit),  $40\text{-}100^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ),  $100\text{-}290^{\circ}\text{C}$  dengan laju  $4^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  ditahan selama 10 menit.

IntensitasRelatif (%)



**Gambar 4.37.** Spektrum massa senyawanorkadalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

IntensitasRelatif (%)



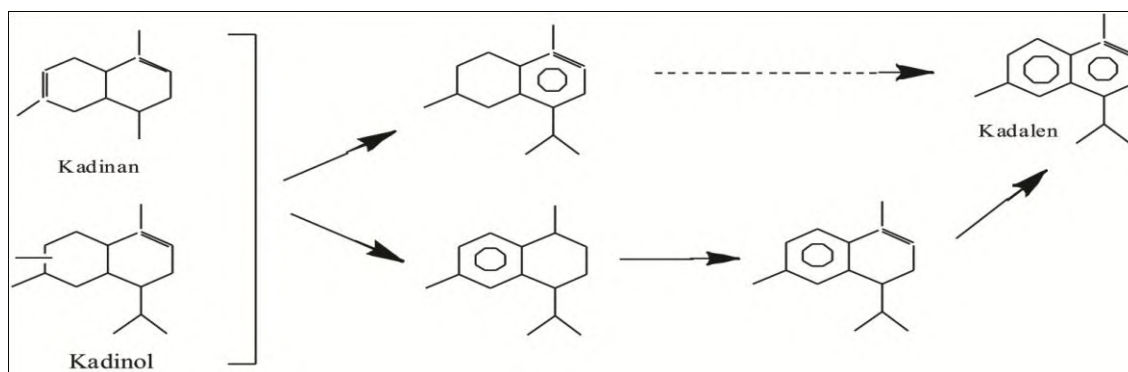
**Gambar 4.38.** Spektrum massa senyawa kadalena fraksi hidrokarbon aromatik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Puncak-puncak fragmentogram Gambar 4.36 dieksploitasi spektrum massanya dan interpretasi ditunjukkan pada Gambar 4.37 dan Gambar 4.38. Hasil eksploitasi tersebut menunjukkan terdeteksinya masing-masing ion molekuler  $m/z$  184 (Gambar 4.37), 198 (Gambar 4.38) yang mengindikasikan derajat ketidakjenuhan sebesar 7 berarti memiliki 5 ikatan rangkap dan 2 siklik. Hal ini sesuai dengan karakteristik senyawa kadalena dan turunannya yang tersusun dari 2 cincin benzena. Bukti lain dari senyawa kadalena dan turunannya ialah terdeteksinya fragmen ion 183/184 yang menindikasikan terlepasnya fragmen  $(C_{15}H_{18})^+$ . Selain itu, hasil eksplorasi spektrum massa menunjukkan fragmen ion yang terbesar pada  $m/z$  155, 169 dan 183, dimana pola fragmentasi ini merupakan karakteristik senyawa kadalena dan turunannya. Jadi, dapat digambarkan senyawa pada spektra massa Gambar 4.37 adalah narkodalena (**22**), sedangkan senyawa pada spektra massa Gambar 4.38 ialah kadalena (**23**). Hasil eksploitasi spektrum massa dilakukan diperoleh sebaran senyawa 2 isomer narkodalena dan 1 isomer kadalena.

Keberadaan senyawa narkodalena (**22**) memiliki kerangka dasar yang serupa dengan senyawa kadinana, dimana prekursor utama dari senyawa ini berasal dari minyak atsiri dan resin tanaman tingkat tinggi. Biomarka ini memiliki struktur yang sama dengan senyawa kadalena sebagai petunjuk masukan bahan biologis dari tanaman tingkat tinggi, *byrophita* dan *fungi* (Sing dkk, 1994). Petunjuk prekursor tanaman tingkat tinggi pun ditunjukkan pada senyawa kadalena (**23**) dan turunannya, dimana senyawa kadalena memiliki struktur yang serupa dengan biopolimer resin tumbuhan tropis *Angyospermae* (Brocks dan Summons, 2003). Hal ini dibenarkan oleh Radke dkk (1994) melaporkan senyawa biomarka kadalena memberikan informasi bahwa adanya masukan bahan biologis yang berasal dari turunan resin fosil. Hal ini dijelaskan pada Gambar 4.39 mengenai jalur pembentukan senyawa kadalena (**23**) dengan terlepasnya kadinol dari kerogen yang diikuti aromatisasi yang mengindikasikan adanya masukan dari

wilayah *terrestrial* pun dilaporkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Dutta dan Mallick (2010).

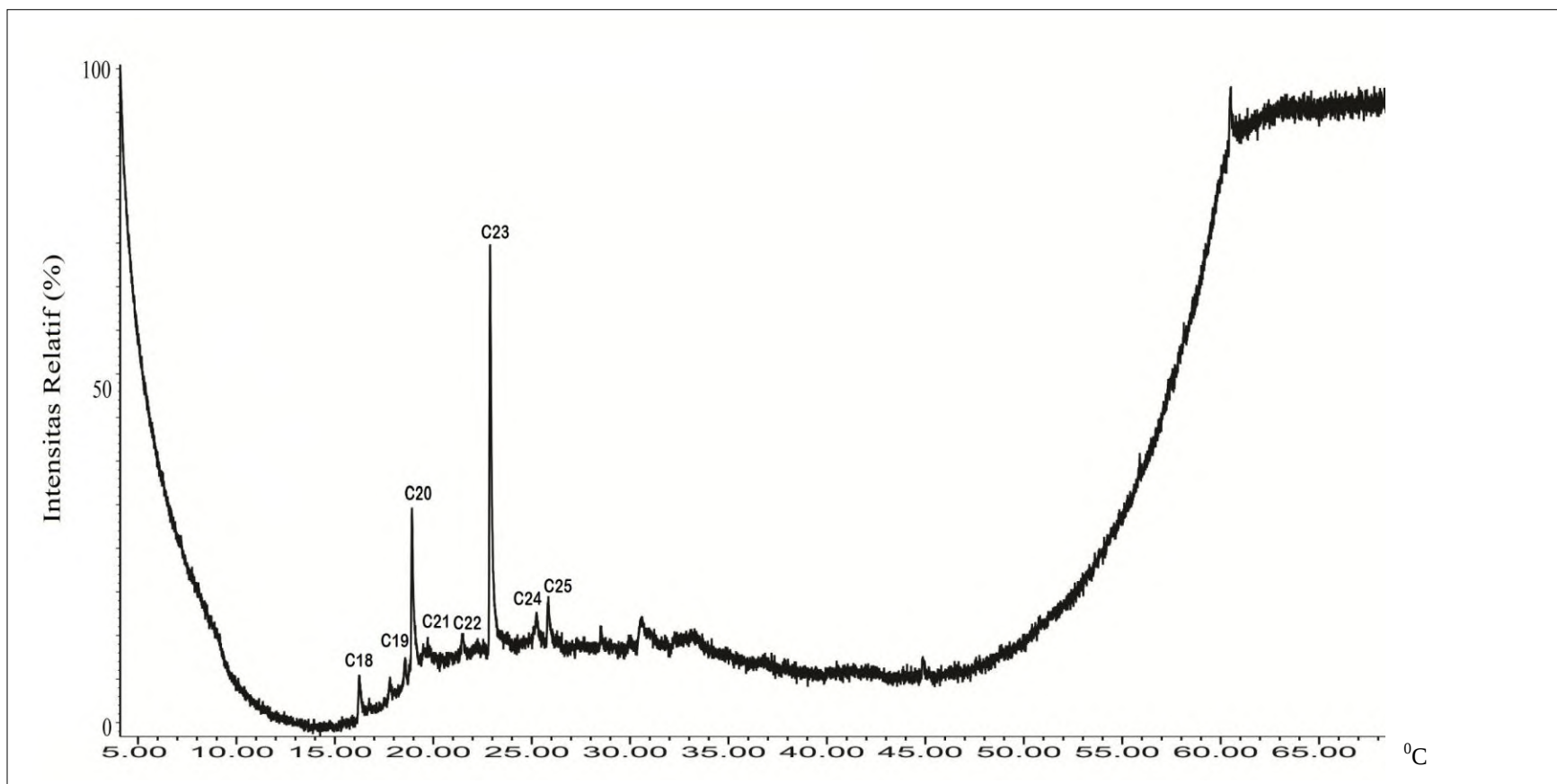
Hasil kajian dan identifikasi biomarka narkodalena (22) dan kadalena (23) menunjukkan bahan organik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara didominasi dari vegetasi tanaman *Dipetrocarpaceae*(*Angyospermae*) pada zaman Miosen. Hal ini diperkuat pada penemuan biomarka sebelumnya, seperti: bikadinana, eudesmana dan senyawa naftalena dan turunannya yang diperkirakan adanya kontribusi bahan organik dari tanaman *Dipetrocarpaceae* pada minyak mentah Juwata, Tarakan. Selain itu, pembentukkan bahan organik sampel minyak mentah disinyalir didominasi dari wilayah *terrestrial*. Tahap pembentukkan minyak diperkirakan berasal dari zaman Miosen.



**Gambar 4.39** Pembentukan Senyawa Kadalena (Simoneit, 1986).

#### 4.7.3. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Minyak Mentah Juwata Tarakan Kalimantan Utara

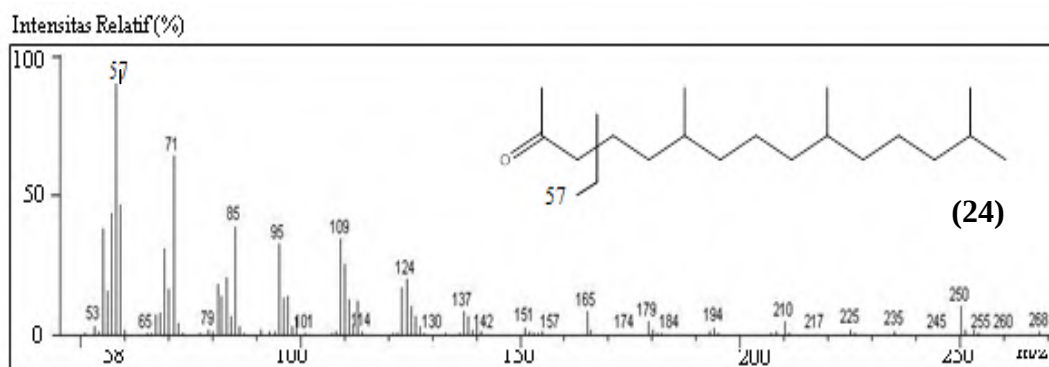
Biomarka keton dalam Minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara diidentifikasi dengan menggunakan KG-SM. Hasil detifikasi tersebut berupa kromatogram ion total yang menunjukkan komponen senyawa penyusun keton, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.40 berikut:



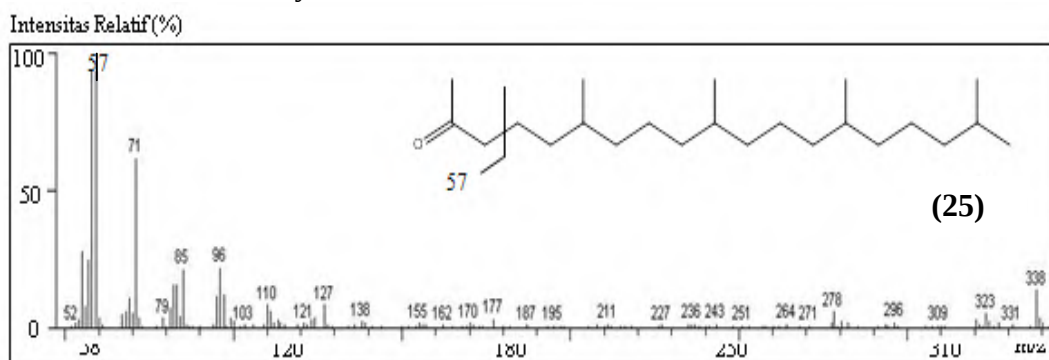
**Gambar 4.40** Kromatogram Total Fraksi Keton Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperature program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit

## Senyawa Keton

Hasil analisa KG-SM terhadap keberadaan senyawa keton bercabang  $m/z$  58 minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ditunjukkan oleh Gambar 4.40 dari kromatogram total dimana terdapat dua senyawa keton bercabang  $C_{18}$  dan  $C_{23}$  seperti pada Gambar 4.41 dan Gambar 4.42 berikut:



**Gambar 4.41.** Spektrum massa puncak  $C_{18}$  senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara



**Gambar 4.42.** Spektrum massa puncak  $C_{23}$  keton trisiklik terpen fraksi Keton minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

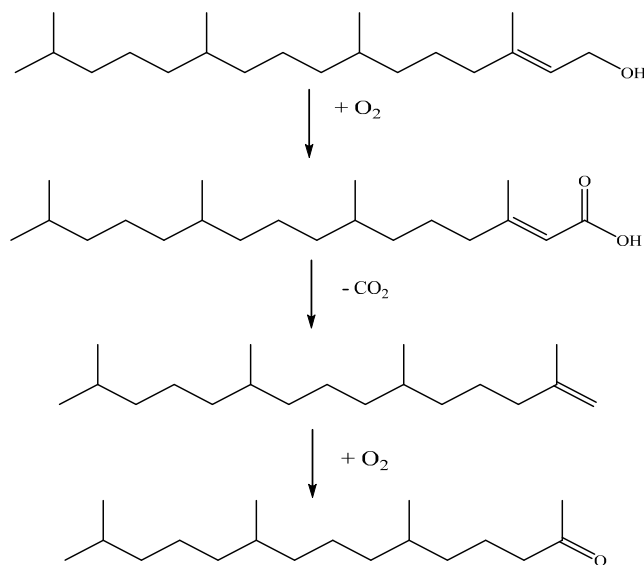
Keberadaan 2-alkanon dapat diidentifikasi oleh fragmentogram  $m/z$  57 untuk keton alifatik rantai lurus dan  $m/z$  83 untuk keton siklik (TuodanLi, 2005). Elusidasi spektrum massa senyawa 2-alkanon ditunjukkan oleh Gambar 4.31 dan Gambar 4.32 yang masing-masing menghasilkan pola fragmen ion  $m/z$  58 (base peak), 71, 85, 95, 109 dan seterusnya. Dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan pelepasan gugus-gugus  $(CH_2)^+$ , serta penambahan 15 satuan diujung rantai akibat terlepasnya gugus  $(CH_3)^+$ . Ion fragmen  $m/z$  57 terbentuk akibat penataan ulang McLafferty (Paviadkk.,2009). Berdasarkan interpretasi spektrum massa, senyawa 2-alkanon yang ditemukan dalam bentuk rantai keton

bercabang. Fragmen ion pada  $m/z$  268 dan  $m/z$  338 merupakan ion molekuler khas untuk senyawa keton bercabang puncak  $C_{18}$  dan  $C_{23}$  (24) dan (25).

Sumber senyawa isoprenoid yang terkandung dalam sedimen, minyak dan batubara bisa berasal dari beberapa sumber bahan organik ataupun hasil proses degradasi kimia. Biomarka isoprenoid tidak spesifik hanya berasal dari *archaea* ataupun bakteri. Isoprenoid keton juga tidak dapat digunakan sebagai senyawa penanda sumber bahan organik yang hanya berasal dari laut ataupun lingkungan terestrial, hal ini disebabkan karena senyawa isoprenoid juga dapat dihasilkan dari proses degeradasi kimia. Produk degeradasi mikroba dari fitol dapat menghasilkan produk samping seperti pristan yang merupakan hasil oksidasi fotosintesis hidrokarbon, dapat pula berasal dari oksidasi ikatan rangkap pada sisi samping rantai trisiklooktataprenol atau trisiklooktaprenen (Rotani dan Volkman, 2003). Menurut Leif (1995) isoprenoid keton dapat berasal dari jalur hasil reaksi pembentukan *n*-alkenon selama proses pirolisis dari pembentukan alifatik berlangsung. Hasil penelitiannya memperkirakan bahwa *n*-alkenon diproduksi dari kerogen alifatik yang bereaksi dengan pemecahan radikal dan hasil hidrasi dari *n*-alkena dapat membentuk *n*-alkenol. Reaksi selanjutnya terjadi proses penghilangan air dalam lingkungan bebas oksigen kemudian membentuk senyawa *n*-alkenon (Shigenori, 2008). Biomarka metil keton juga merupakan hasil oksidasi alkana oleh mikroba yang banyak terdapat ditanah (Jaraula dkk,2010; Ourisson dkk,1979;Tuodan Li, 2005). Adanya kandungan lilin pada tumbuhan tingkat tinggi juga menghasilkan alkanon dengan panjang rantai atom  $C_{23}$  sampai  $C_{25}$  dan didominasi oleh atom C ganjil (Tuodan Li,2005). Kemungkinan lain menunjukkan bahwa senyawa alkanon tersebut dapat disintesis melalui reaksi perpanjangan dari prekursor asam lemak yang mengalami reaksi dekarboksilasi (Volkmandkk,1980). Terjadinya dekarboksilasi oksidatif pada *n*-asam lemak atau oksidasi alkohol juga bisa menghasilkan metil keton (Lehtonen dan Ketola, 1990; Smith dan March, 2007).

Komponen keton bercabang (isoprenoid keton) yang teridentifikasi dalam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terdiri adalah komponen 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on (24) dan 6,10,14,18-tetrametilnonadekan-2-on (25). Senyawa ini cukup umum di alam dan menyebar secara luas dalam sampel

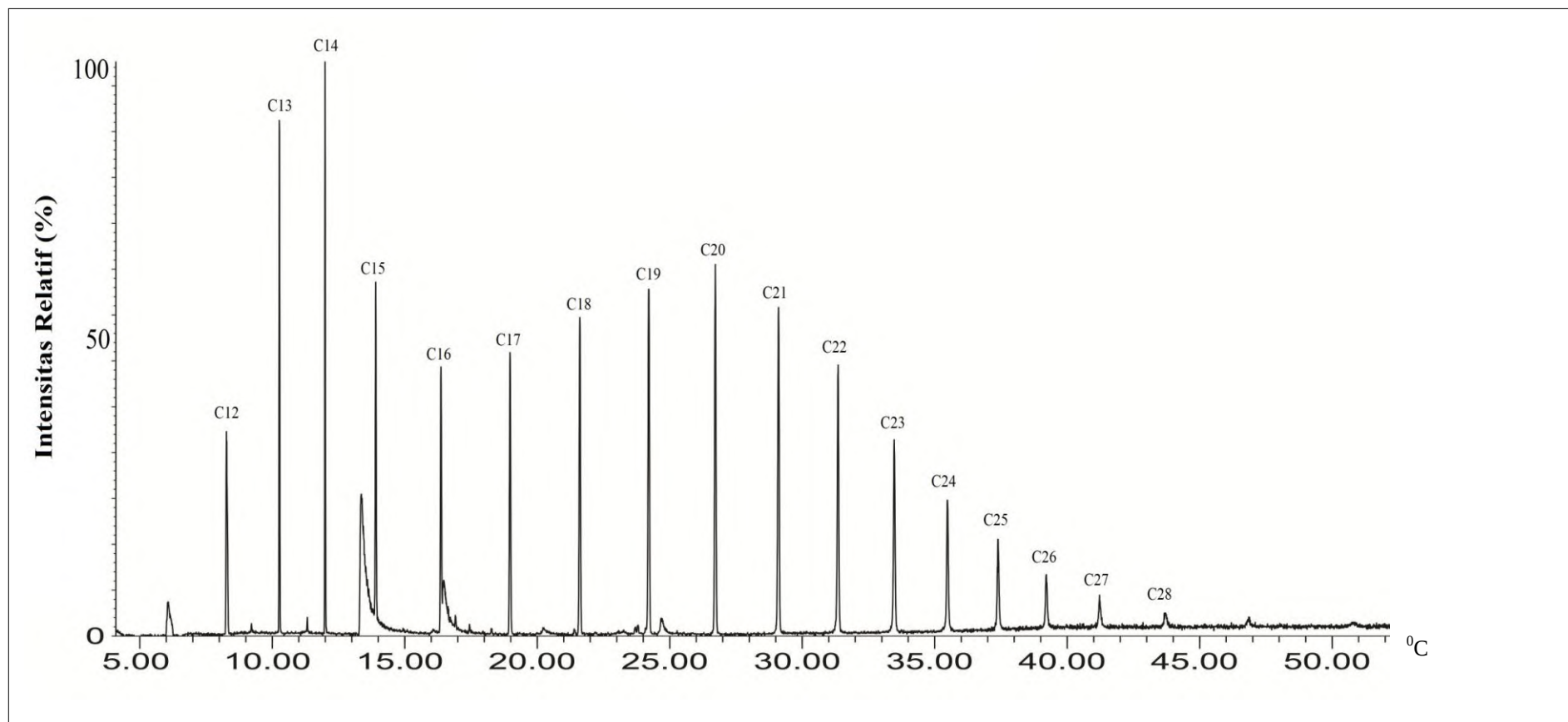
sedimen juga bahan partikulat. Rontani(1992) mengusulkan keton isoprenoid ini dapat diproduksi dari fitol bebas oleh degradasi bakteri dan oksidasi *photosensitized*. Jalur pembentukan keton yang lainnya itu oleh oksidasi *photosensitized* beberapa isoprenoid hidrokarbon seperti pristana dan fitana. Pada kondisi lingkungan yang oksidatif senyawa fitol akan membentuk asam fitanoat. Dekarboksilasi pada asam fitanoat menghasilkan pristan yang selanjutnya akan membentuk senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on (**24**) (Gambar 2.41) (Rontani dkk., 1992).



Reaksi pembentukan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on dari fitol

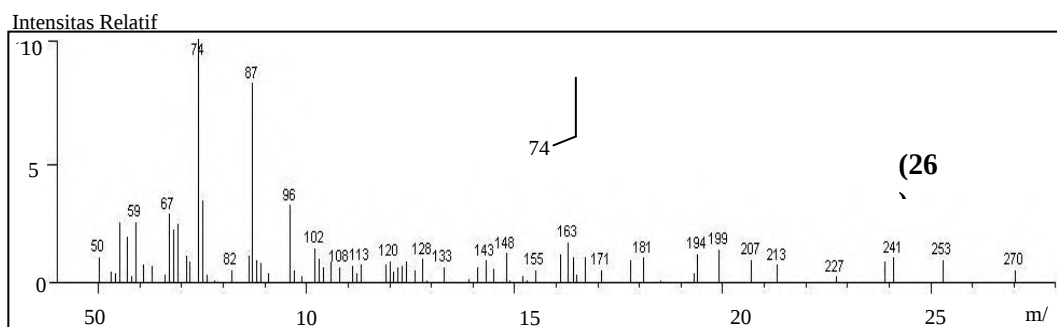
#### 4.7.4. Komposisi Senyawa Biomarker Fraksi Alkohol Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi alkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ditunjukkan oleh kromatogram yang tertera pada Gambar 4.43 .

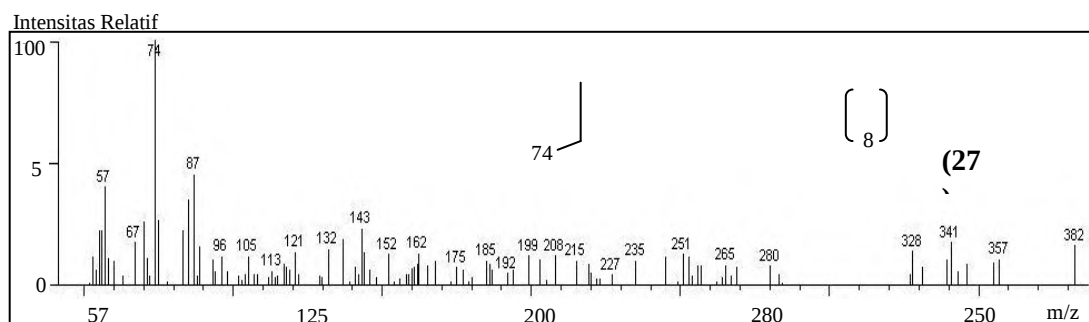


**Gambar 4.43** Kromatogram total fraksi Alkohol minyak mentah Juwata Tarakan , Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40<sup>0</sup>C (ditahan 2 menit), 40-100<sup>0</sup>C (10<sup>0</sup>C/ menit), 100-290<sup>0</sup>C dengan laju 4<sup>0</sup>C/menit ditahan selama 10 menit

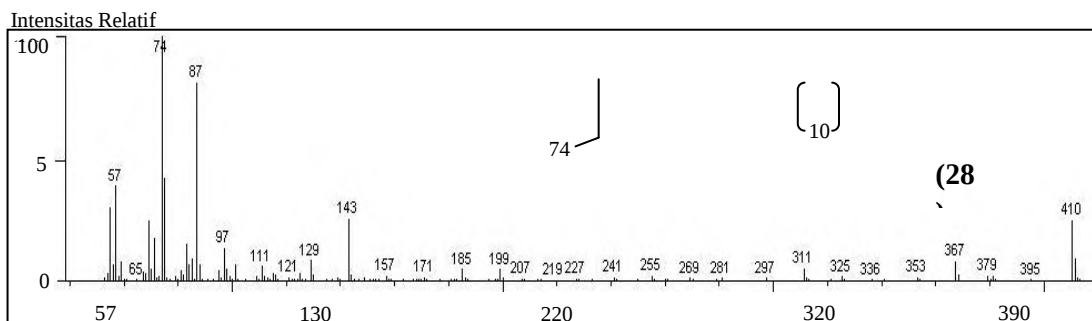
Fraksi alkohol dianalisis menggunakan KG-SM dalam bentuk turunan asetilnya. Asetilasi pada fraksi alkohol dilakukan melalui pembentukan ester menggunakan asetat anhidrat sebagai nukleofil dengan piridin sebagai pelarutnya. Keberada senyawa alkohol yang terasetilasi pada minyak mentah juwata Tarakan, Kalimantan Utara teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 74 dalam bentuk senyawa ester.



**Gambar 4.45** Spektrum massa puncak C<sub>17</sub>, senyawa n-alkanoat, fraksi hidrokarbon alkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara



**Gambar 4.46** Spektrum massa puncak C<sub>25</sub>, senyawa n-alkanoat, fraksi hidrokarbon alkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara



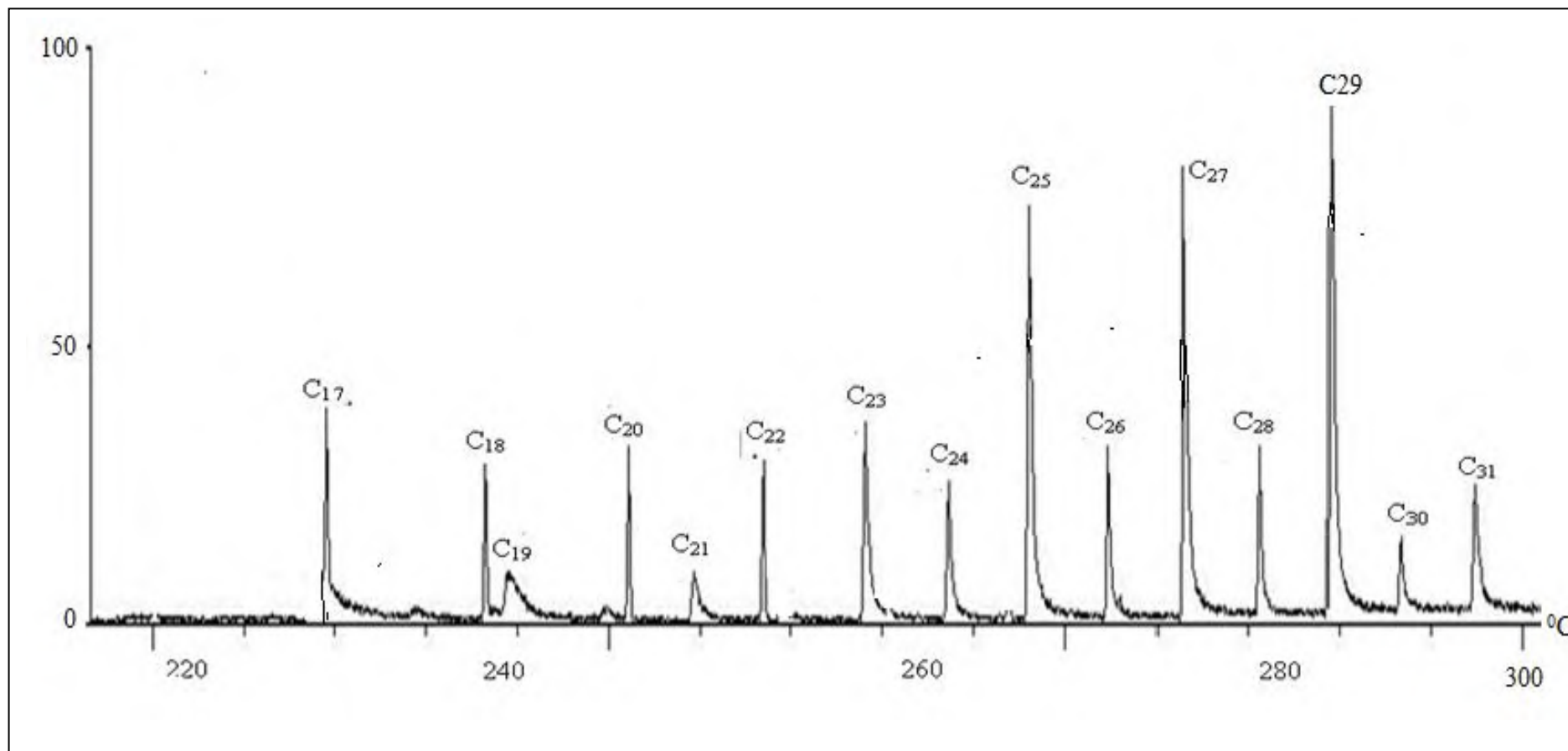
**Gambar 4.47** Spektrum massa puncak C<sub>27</sub>, senyawa n-alkanoat, fraksi hidrokarbon alkohol minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Elusidasi spektrum massa yang ditunjukkan pada Gambar 4.45 ( $C_{17}$ ) menghasilkan fragmen ion dari rantai metil pada  $m/z$  74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan yang mengindikasikan penambahan gugus metilen dan membentuk suatu pola yang linier hingga  $m/z$  270, sedangkan interpretasi spektrum masa pada gambar 4.46 ( $C_{25}$ ) diperoleh fragmen ion pada  $m/z$  382 dan interpretasi spektrum masa pada gambar 4.47 ( $C_{27}$ ) diperoleh fragmen ion pada  $m/z$  410 maka senyawa alkohol yang teridentifikasi pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara adalah senyawa heptadekanol ( $C_{17}H_{32}O$ ), pentaoksanol ( $C_{25}H_{52}O$ ) dan heptakosanol ( $C_{27}H_{36}$ ). Keberadaan senyawa *n*-alkohol rantai pendek ( $<nC_{22}$ ) pada minyak mentah menunjukkan bahwa adanya kontribusi sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan alga dan menunjukkan adanya aktivitas bakteri (Fruman, 2003). Sedangkan senyawa *n*-alkohol dengan rantai panjang ( $>C_{23}$ ) menunjukkan bahwa adanya kontribusi bahan organik dalam minyak mentah berasal dari tumbuhan tingkat tinggi (Eglinton dan Halminton, 1967).

Ditemukan tiga senyawa *n*- alkonol rantai jenuh yaitu heptadekanol ( $C_{17}H_{32}O$ ), pentaoksanol ( $C_{25}H_{52}O$ ) dan heptakosanol ( $C_{27}H_{36}$ ) pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik dalam minyak mentah berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dan kontribusi sumber bahan organik yang berasal dari tumbuhan alga serta adanya aktivitas bakteri.

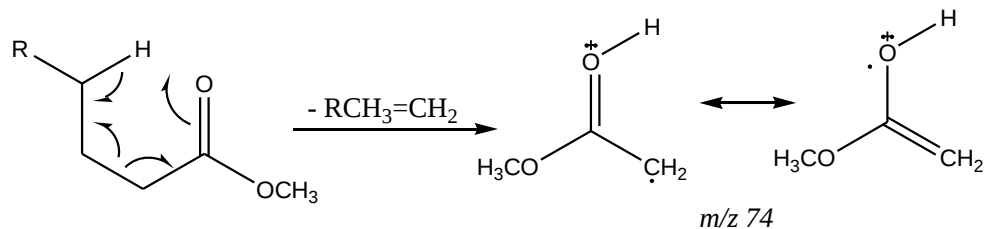
#### **4.7.5. Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Asam Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara**

Hasil analisa KG-SM terhadap fraksi asam karboksilat minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara diidentifikasi dalam bentuk monoester (*n*-metil alkanoat). Hal ini disebabkan oleh sifat dari ester yang volatil, sedangkan asam karboksilat merupakan asam lemak yang sulit menguap sehingga akan menyumbat kolom GC-MS saat analisa. Keberadaan senyawa *n*-metil alkanoat pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara, diidentifikasi berdasarkan fragmentogram  $m/z$  74. Fragmentogram  $m/z$  74 pada fraksi asam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ditunjukkan pada Gambar 4.48

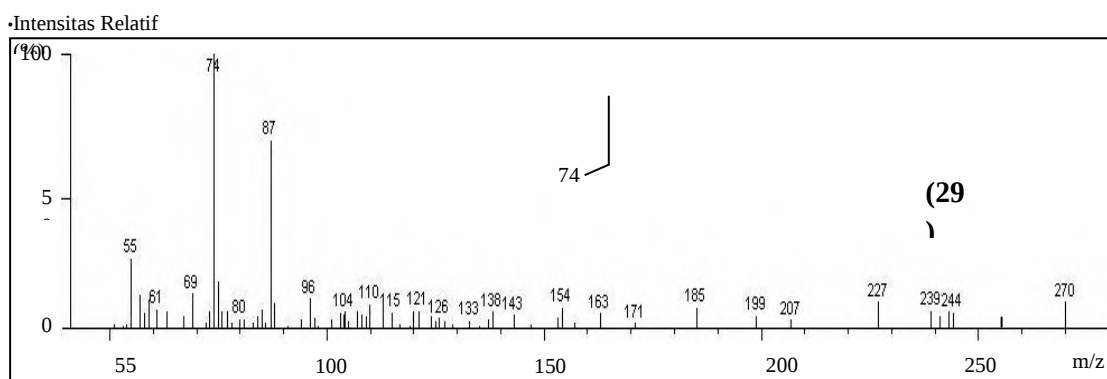


**Gambar 4.48** Kromatogram total fraksi Asam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara dengan kondisi operasi alat meliputi temperatur program 40°C (ditahan 2 menit), 40-100°C (10°C/ menit), 100-290°C dengan laju 4°C/menit ditahan selama 10 menit

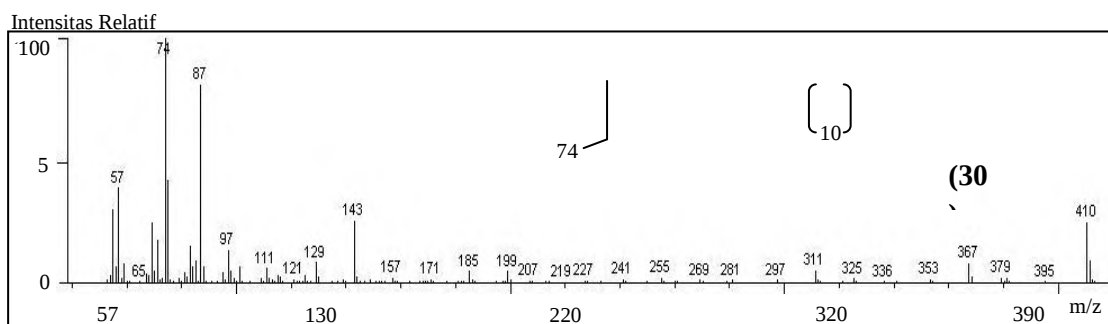
Biomarka fraksi asam dalam bentuk monoester teridentifikasi sebagai senyawa metil alkanoat pada fragmen ion  $m/z$  74. Hal itu terjadi akibat proses penataan ulang McLafferty. Mekanisme reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Metil ester pada fraksi asam karboksilat menghasilkan pola fragmentasi pada gugus karbonil yaitu  $(C_nH_{2n-1}O)^+$  ( $m/z$  59, 74, 87, 101,...), dimana pada masing-masing ion berselang 14 satuan. Puncak yang mewakili ion  $(C_2H_4COOCH_2)^+$  selalu memiliki fragmentasi yang lebih kuat dari homolognya (Silverstein, 1986). Spektrum massa senyawa  $n$ -metil alkanoat pada  $m/z$  74 ditunjukkan pada Gambar 4.49 dan Gambar 4.50



**Gambar 4.49** Spektrum massa puncak  $C_{17}$ , fraksi hidrokarbon monoester minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara



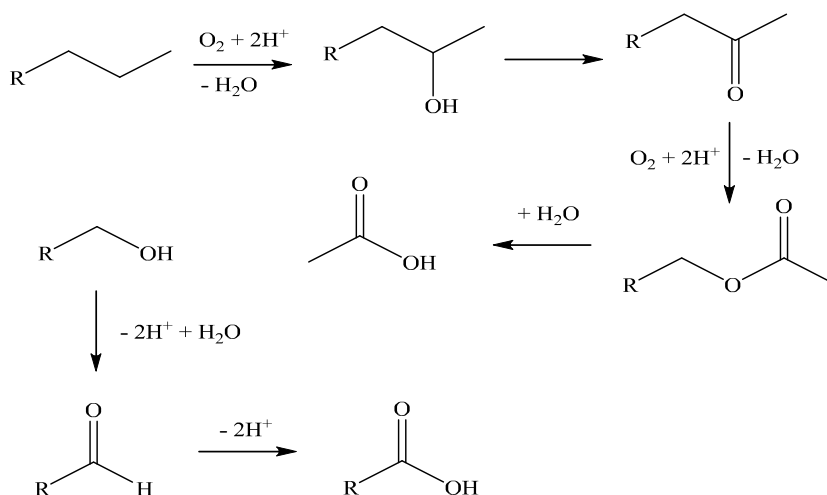
**Gambar 4.50** Spektrum massa puncak  $C_{27}$ , fraksi hidrokarbon monoester minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Elusidasi spektrum massa *n*-alkanoat pada puncak  $C_{17}$  yang ditunjukkan oleh Gambar 4.49 menghasilkan fragmen ion 59, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan. Hal tersebut menunjukkan adanya penambahan gugus metilen yang membentuk suatu pola linier hingga  $m/z$  270. Fragmentasi tersebut khas untuk senyawa metil heptadekanoat ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) (29). Fragmen ion  $m/z$  255 menunjukkan adanya pelepasan gugus metil di ujung rantai *n*-alkanoat. Interpretasi yang sama juga dilakukan pada elusidasi spektrum massa puncak  $C_{27}$  yang ditunjukkan oleh Gambar 4.50. Berdasarkan spektrum massanya, senyawa tersebut memiliki fragmen ion pada  $m/z$  59, 74 (puncak dasar), 87, 101 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga  $m/z$  410. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah metil heptakosanoat ( $C_{27}H_{54}O_2$ ) (30). Analog terhadap spektrum massa Gambar 4.49 dan Gambar 4.50 yang merupakan senyawa metil heptadekanoat dan metil heptakosanoat, maka spektrum massa pada puncak  $C_{17}$ - $C_{31}$  adalah deret homolog *n*-alkana  $C_{17}H_{34}O_2$ -  $C_{31}H_{62}O_2$  pada fraksi asam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

Senyawa alkanoat rantai lurus yang diidentifikasi yaitu asam karboksilat rantai panjang dengan rantai karbon dari *n*-C16 sampai *n*-C30. Senyawa karboksilat dengan jumlah rantai karbon genap lebih dominan dibandingkan asam karboksilat dengan jumlah rantai karbon ganjil. Informasi ini menunjukkan bahwa sumber bahan organik diperkirakan berasal dari tumbuhan darat tingkat tinggi (Fabiańska dan Kurkiewicz,

2013;Simoneit, 1977). Senyawa karboksilat yang terdapat dalam biomarka minyak mentah Juwata, Tarakan tidak jauh berbeda dengan yang ditemukan pada lilin tanamannya itu asam lemak dengan rantai karbon genap yang lebih dominan sesuai dengan alur pembentukan asam lemak dalam tumbuhan (Simoneit,1977). Hal ini dapat memberikan informasi bahwa senyawa yang terdapat dalam minyak mentah tidak mengalami banyak perubahan dari sumber bahan organiknya.

Senyawa karboksilat rantai lurus yang terdapat pada minyak mentah juga diperkirakan berasal dari *n*-alkana yang membentuk asam lemak pada lingkungan pengendapan oksidatif yang melibatkan mikroorganisme pendegradasi. Senyawa *n*-alkana dioksidasi membentuk alkohol sekunder kemudian menjadi asam karboksilat melalui pembentukan senyawa aldehid dengan terjadinya dehidrogenasi (Okoh, 2006).



**Gambar 4.51** Reaksipembentukan asamkarboksilat dari alkana.

Berdasarkan uraian diatas maka informasi yang diperoleh dari keberadaan senyawa karboksilat rantai lurus menunjukkan bahwa sumber bahan organik dari minyak mentah Juwata Tarakan, berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan lingkungan pengendapan oksidatif.

#### 4.8. Aspek Geokimia Organik Minyak Mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara

Analisis biomarka minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara menghasilkan beberapa kelompok senyawa yang teridentifikasi. Senyawa yang teridentifikasi pada minyak mentah ini meliputi *n*-alkana dan turunan hidrokarbon hopanoid pada fraksi alifatik, fraksi aromatik, fraksi keton, fraksi alkohol dan fraksi asam. Analisis biomarka sangat penting pada perkembangan geokimia minyak bumi seperti yang telah diungkapkan oleh Petersa E. Ken dan Fowlerb (2002), dimana analisis biomarka memberikan informasi mengenai asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kematangan minyak.

Hasil analisis biomarka yang diperoleh pada sebaran senyawa hidrokarbon alifatik yang terkandung dalam minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara, seperti: *n*-alkana ( $C_{12}$ - $C_{33}$ ), isopenoid asiklik ( $C_{19}$ - $C_{20}$ ) drimana, homodrimana, eudesmana, hopana ( $C_{29}$ - $C_{31}$ ) dan bikadinana. Untuk distribusi senyawa hidrokarbon aromatik mengandung biomarka antara lain: senyawa alkil metil benzena, dimetil alkil benzena, trimetil alkil benzena, senyawa turunan naftalena, senyawa turunan fenantrena, senyawa turun kadalena. Pada sebaran biomarka yang terkandung dalam fraksi hidrokarbon keton ialah 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on, keton isoprenoid( $C_{12}$ - $C_{14}$ ) dan 9-fluorenona, sebaran fraksi biomarka alkohol ialah heptadekanol ( $C_{17}H_{32}O$ ), pentaoksanol ( $C_{25}H_{52}O$ ) dan heptakosanol ( $C_{27}H_{36}$ ) serta sebaran biomarka fraksi asam ialah metil heptadekanoat ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) dan metil heptakosanoat ( $C_{27}H_{54}O_2$ ).

Hasil identifikasi biomarka yang terdeteksi ini memberikan informasi mengenai asal-usul bahan organik sampel minyak mentah. Hal ini ditunjukkan dengan masukan bahan organik dari berbagai sumber contohnya: sumber laut, darat, dan mikroorganisme. Hasil kajian dari berbagai biomarka minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara yang terdeteksi didominasi bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dari wilayah *terrestrial*. Kontribusi bahan organik darat ini ditunjukkan dari sebaran biomarka rantai *n*-alkana rantai panjang ( $C>20$ ), senyawa drimana, eudesmana, bikadina, naftalena, fenantrena, kadalena, dan senyawa

homolog *n*-alkan-2-on. Bahan organik darat tersebut salah satunya didominasi jenis tanaman *Dipterocarpaceae Angyospermae* yang tumbuh subur di masa miosen awal, sehingga dapat dikorelasi minyak bumi Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terbentuk pada zaman ini. Vegetasi tumbuhan ini diperkuat dengan ditemukannya sebaran biomarka kadina, bikadina, drimana, kadalena, dan naftalena pada minyak mentah Juwata, Tarakan Kalimantan Utara. Selain masukan jenis tanaman *angyospermae* terdapat masukan tanaman darat lain yaitu tanaman *gymnospermae* (konifer). Masukkan tanaman tersebut ditunjukkan senyawa turunan fenantrena memberikan informasi bahan organik wilayah darat. Masukan bahan organik *terrestrial* tersebut dimungkinkan terbawa oleh aliran sungai dan angin kemudian terakumulasi dan terendapkan di laut. Selain itu, tidak menutup kemungkinan juga adanya masukan bahan organik lain pada minyak ini yang berasal dari prekursor biogenik, contohnya alga dan bakteri. Masukan bahan organik dari prekursor biogenik ditunjukkan pola sebaran senyawa alkil benzene yang mengindikasikan masukan bahan organik berasal dari aktivitas mikroba yaitu bakteri *cholorobiceae*. Sedangkan pada sebaran senyawa hopana mengindikasikan masukan bakteri metanotropik. Keberadaan senyawa metanotropik mengindikasikan lingkungan sulfat pada zona fotik. Hal ini diperkuat dengan ditemukannya bakteri *cholorobiceae* yang hidup juga pada lingkungan tersebut. Tidak hanya itu, masukan bahan organik juga dilaporkan berasal dari lingkungan laut diibuktikan dengan sebaran biomarka *n*-alkana rantai pendek ( $C < 20$ ). Jadi dari kajian asal-usul biomarka diperoleh kesimpulan bahwa masukan tanaman tingkat tinggi mendominasi pembentukan bahan organik minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara.

Hasil kajian dan identifikasi biomarka menerangkan masukan tanaman darat lebih dominan dari pada masukan dari mikroorganisme dan lingkungan laut. Hal ini dibuktikan dengan keberadaan biomarka eudesmana dan dimana yang menginformasikan bahwa masukan tumbuhan berasal dari daratan dan digunakan sebagai indikator bahan organik dari wilayah *terrestrial* sebagai masukan untuk lingkungan laut. Jadi dapat dikatakan bahwa minyak mentah Juwata Tarakan,

Kalimantan Utara memberikan informasi bahwa kontribusi bahan organik didominasi berasal dari wilayah darat(*terrestrial*).

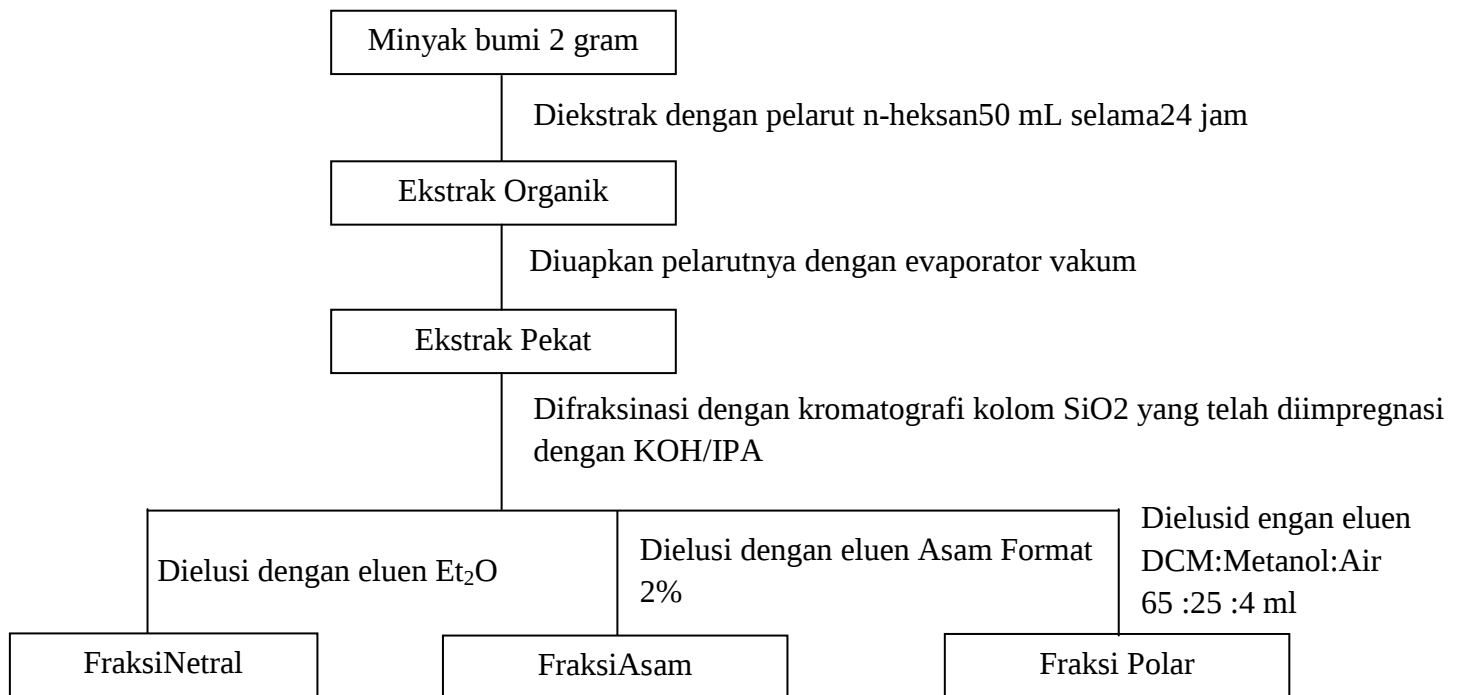
Hasil identifikasi profil senyawa biomarka dapat juga memberikan informasi mengenai lingkungan pengendapan sampel. Umumnya senyawa biomarka yang digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan ialah senyawa pristana dan phitana. Tingginya nilai rasio pristan/fitan ( $Pr/Ph > 3$ ) menunjukkan lingkungan pengendapan bersifat oksidatif juga ditunjukkan pada besarnya kelimpahan pristan dibandingkan fitan. Keberadaan senyawa alkil benzena menunjukkan bahwa kondisi lingkungan bahan organik adalah laut dengan salinitas normal, karena bakteri *Chlorobiceae* yang merupakan prekursor senyawa alkil benzena dapat berkembangbiak pada lingkungan tersebut.

Hasil identifikasi profil biomarka dapat digunakan sebagai penunjuk kematangan suatu sampel geologi. Hal ini nampak pada terdeteksinya konfigurasi stabil pada senyawa hopana dan norhopana yang ditunjukkan pada konfigurasi  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ . Konfigurasi tersebut menunjukkan minyak mentah dalam kondisi matang. Indikasi kematangan juga ditunjukkan pada sebaran senyawa naftalena yang berasal dari produk dipolimerisasi polikadinena yang mengalami aromatisasi. Proses ini membutuhkan suhu yang tinggi dan terjadi pada tahap katagenesi. Selain itu, pola sebaran trimetil naftalena yang dideteksi pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara menunjukkan minyak dalam kondisi matang.

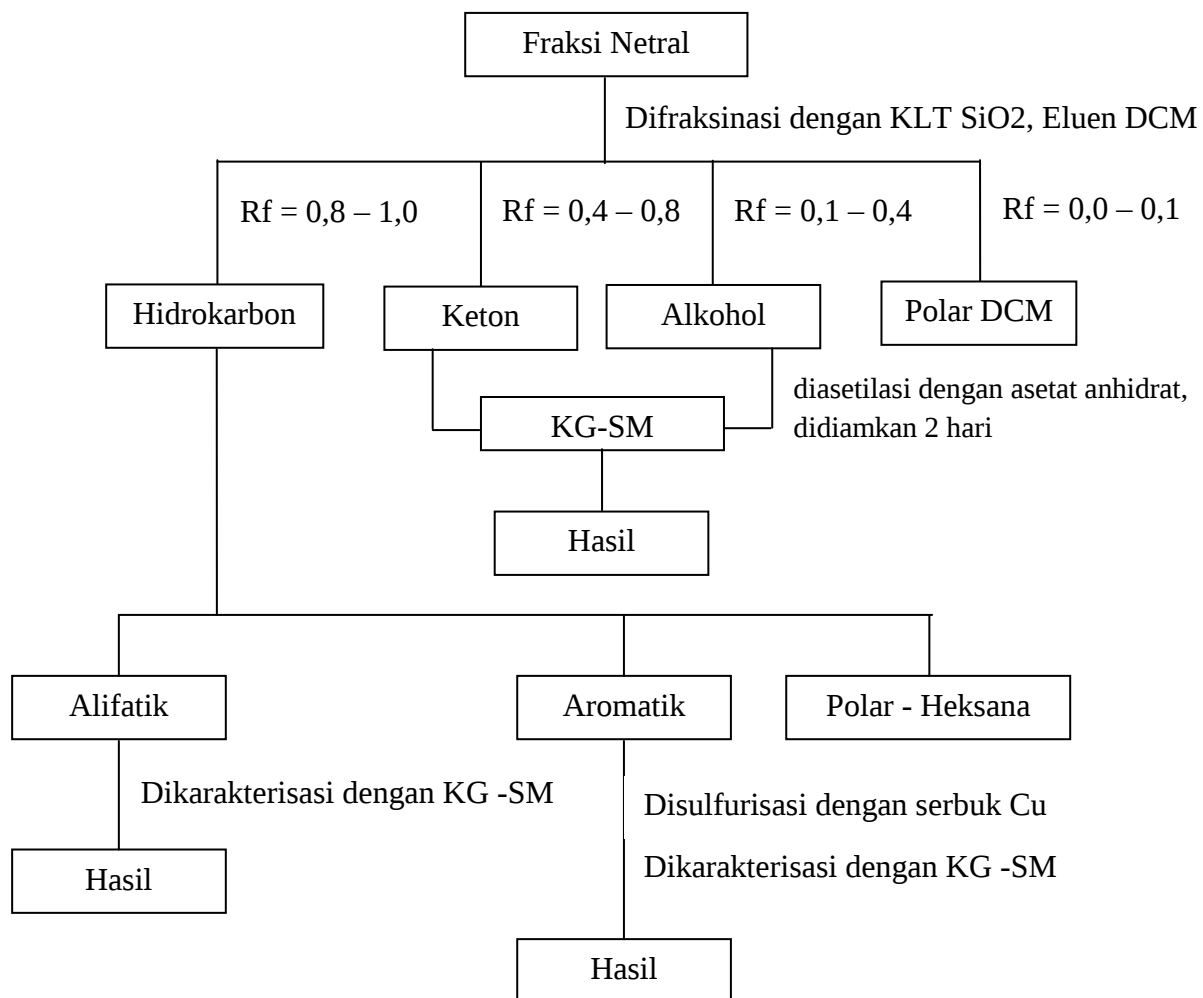
**“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”**

## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Skema Kerja Ekstraksi Sampel Minyak Mentah



## Lampiran 2. Pemisahan Fraksi Netral



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Karakterisasi geokimia organik yang telah dilakukan terhadap biomarka dari minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara ini diperoleh beberapa senyawa biomarka fraksi alifatik, fraksi aromatik, fraksi keton, fraksi alkohol dan fraksi asam. Biomarka fraksi alifatik yang diperoleh antara lain: *n*-alkana ( $C_{17}$ - $C_{33}$ ), isoprenoid asiklik( $C_{19}$ - $C_{20}$ ), drimana, homodrimana ( $C_{15}$ - $C_{16}$ ), senyawa hopana ( $C_{29}$ - $C_{31}$ ), senyawa bikadinana dan senyawa eudesmana. Pada biomarka fraksi aromatik yang diperoleh antara lain: senyawa alkil benzena tersubstitusi, naftalena, fenatrena dan kadalena. Biomarka fraksi keton diperoleh antara lain : sebaran senyawa *n*-alkan-2-on ( $C_{18}$ - $C_{25}$ ), keton isoprenoid ( $C_{18}$ - $C_{23}$ ), biomarka fraksi alkohol antara lain:  $C_{18}$ ,  $C_{25}$  dan  $C_{27}$ . Biomarka fraksi asam antara lain: metil heptadekanoat ( $C_{17}H_{34}O_2$ ) dan heptakosanoat ( $C_{27}H_{54}O_2$ ). Kajian dari senyawa biomarka diatas memberikan informasi bahwa minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara didominasi bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dari wilayah *terrestrial*. Bahan organik darat tersebut salah satunya didominasi jenis tanaman *Dipterocarpaceae Angyospermae*, selain masukan jenis tanaman *angyospermae* terdapat masukan tanaman darat lain yaitu tanaman *Gymnospermae* (konifer) dan masukan bahan organik dari prekursor biogenik seperti alga dan bakteri.

Lingkungan pengendapan minyak ini bersifat oksidatif juga ditunjukkan pada besarnya kelimpahan pristan dibandingkan phitan. Indikasi kematangan minyak ditunjukkan pada konfigurasi senyawa hopan  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  dan sebaran senyawa naftalena yang terjadi pada tahap katagenesis. Berdasarkan karakterisasi geokimia organik melalui profil senyawa biomarka, maka minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara layak dilakukan pengesplorasian selanjutnya.

## **5.2 Saran**

Karakteristik senyawa biomarka fraksi alifatik, aromatik, keton, alkohol dan asam yang telah diteliti pada minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara terlihat masih belum sempurna guna melengkapi data geologi dan geofisika yang telah ada selama proses eksplorasi dan eksploitasi minyak bumi. Hal ini perlu didukung oleh penelitian geokimia lebih lanjut pada fraksi polar, sehingga diharapkan dapat menjadi pembuktian dan pengkajian lebih lanjut terhadap data minyak mentah Juwata Tarakan, Kalimantan Utara. Hasil penelitian tersebut diharapkan dapat melengkapi dan memberikan kontribusi besar yang dibutuhkan selama kegiatan eksplorasi dan eksploitasi, khususnya untuk perkembangan ilmu geokimia organik.

## DAFTAR PUSTAKA

- Armanious, C., dan Robert, A., Sosrowidjojo, IB., Kagi, R.I (1995), "Identification of bicadines in jurasic organic matter from the Eromanga Basin, Australia". *Organic Geochemistry* **23**, 837-843
- Alexander dan James Lucky, (1983), Identification of the Bicyclic Sesquiterpenes Drimane and Eudesmane in Petroleum.
- Berhar, F. H., Albrecht, P., (1984), Correlations Between Carboxylic Acids and Hydrocarbons in Several Crude oils. *Org. Geochem.*, **35**, 1513-1525.
- Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P. dan Nissenbaum, A. (2002), "Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seeps: Origin of Organic Matter from Be'erli Sulfur Deposit, Israel", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 23, hal. 4085-4101.
- Bintaro, (2011), Pembagian Sub Cekungan Tarakan. Prosiding hasil kegiatan pusat Sumber Daya Geologi Tahun 2011.
- Budzinski, H., Garrigues, P.H., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., d J. L Oudin, and Picraka and Picra Lucky . (1995), "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 2043-2056
- Christian Gordy Dalima, (2004), *Analytical Chemistry.*, John Wiley & Sons, Inc., Washington DC.
- Devic, G. J. dan Popovic Z. V. (2013), n- Biomarker and micropetrographic Investigations of coal from the Krepoljin Brown Coal Basin Serbia. *Int. J. Coal Geol.* **105**, 48–59.
- Duan, Y, (2000), "Organic Geochemistry of Recent Marine Sediments From Nansha Sea-China" *Org. Geochem*, **31**, 159-167
- Dutta, S dan Mallick, M, (2010), " Chemical composition and paleobotanical origin of Moicene resin from Krela-Konka Coast, western India". *J Earth Syst. Science* **119**, 711-716.

- Didyk, B. M., B. R. I., Brassell, S. C. dan Eglinton, G. (1978), "Organik geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, Vol. 272, hal. 216-222.
- Elen, (2008), Proses Terbentuknya Cekungan Tarakan Skripsi. Universitas Indonesia.
- Eglinton, G., & Hamilton, R. J. (1967), "Leaf epicuticular waxes", *Science*, 156 (3780), 1322-1335.
- Fabiańska, M. J. dan Kurkiewicz S. (2013), Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *Int. J. Coal Geol.***107**, 24–44.
- Farhaduzzaman, M., Abdullah W. H. dan Islam M. A. (2012), "Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Permian Gondwana crude oil from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh", *International Journal of Coal Geology*.**90-91**, 162–179
- Gaiglitz, G. dan Vo-Dinh T. (2003), *Handbook of Spectroscopy.*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro, J., (1970), "Hydrocarbon of geochemical significance in microscopic algae. Pthytochemistry 9, 603-612
- Hardianto Yoga (2014), filosofi cekungan Tarakan, Kalimantan Utara
- Havelcová, M., Sýkorová, I., Trejtnarová, H., Šulc, A. (2012), "Identification of organic matter in lignite samples from basins in the Czech Republic: geochemical and petrographic properties in relation to lithotype". *Fuel* 99, 129–142
- Harvey, D. (2000), *Modern Analytical Chemistry.*, Mc graw Hill, Boston.
- Hobson, G. D., (1984), "Modern Petroleum Technology" The Institute Of Petroleum, London
- Hunt, J. M, Kvenvolden, K. A,(1994),"Early Development in Petroleum Geochemistry". *Org. Geochem.*, **33**, 1025-1052.

- Killops, S. D., Killops, V. J., (1994), “ An Introduction to Organic Geochemistry”, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York.
- Herod, A. A., Hellenbrand, R., Xu, B., Zhang, S., & Kandiyoti, R. (1995), “Alkanes and solvent dimers in successive extract fractions released from coal during liquefaction in a flowing-solvent reactor”, *Fuel*, 74(12), 1739-1752
- Harish, (2014), “The formation process of crude oil in the basin” *fuel* 53, 100-250
- Liming Ji, dkk (2016), Bicyclic alkanes in source rocks of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin and their inconsistency in oil-source correlation
- Kashirtsev, dkk(2013), Biomarkers and adamantanes in crude oils from Cenomanian deposits of northern West Siberia.
- Mahaboob Alam dan M. J. Pearson (1993), “Bicadinanes In Oils From The Surma Basin Bangladesh”, Department Of Geology And Petroleum Geology, The University, Marischal College. 15, 461—464.
- McCarthy, R. D. dan Duthie A. H. (1962), A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *J Lipid Res.* 3, 117–119.
- Meredith, W., Kelland, S. J., JONES, D. M., (2000), “Influensa of Biodegradation on Crude Oil Acidity and Carbocyclic Acid Composition”, *Org. Geochem.*, 31, 1059-1037.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., Carlson, R.M.K., Young, D.C., Dwyne, G. V., Clardy, J., Schoell, M., Pillinger, C.T., Watt, D. S., (1991), Rearranged Hopanes in Sediments and Petroleum”, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 55, 3333-3353.
- Nascimento, L.R., Rebou, L.M.C., Koike, L., Reisa, F.deA.M, Soldan, A.L., Cerqueira, J.R., M arsaoli, A.J., (1999), “Acidic Biomarkers From Albacora Oils, Campos Basin, Brazil”, *Org. Geochem.*, 30 , 1175-1191
- El Nady, (2014), “Molecular Compositions, n-alkanes and Isoprenoids Characteristics Of Some Egyptian Crude oil In The North Western Desert” *Energi and Power*, 4, 1-4

- Okoh, A.I, (2006), "Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants", *Biotechnol.Mol.Biol.* **1**, 38–50
- Pavia, D. (2009), *Introduction to Spectroscopy*, Fifth Edition, Western Washington University, Washington.
- Peters, K.E., Moldowan, S.M., (1993), "The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment", Prentice Hall. Inc, New Jersey
- Philp, R. P., (1986), "Geochemistry in the Search for Oil", *C & EN*, **10**, 28-43
- Priyanti M. H. (2014), *Komposisi Kimia Fraksi Light Oil Produk Pencairan Batubara Pit Bintang BD-MD Sangatta*,
- Philip, C.V., Anthony R.G. dan Cui Z.D. (1984), *Structure and liquefaction reaction of Texas lignite*. In: Schobert HH, editor. *The chemistry of low-rank coals*. ACS symposium series; 264. Washington, DC: American Chemical Society. p. 287–302.
- Philp, R.P. (1985), *Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra*. New York: Elsevier
- Purwono, S. (2008), *Peranan Sumber Daya Alam Berbasis Fosil bagi Kehidupan Manusia dan Cara Mengatasi Kekurangannya dengan Enhanced Oil Recovery*. Pidato Pengukuhan untuk Guru Besar. Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Radke, M., dan Rullkotter, J., Vriens vriend, S.P. (1994), "Distribution of naphthalenes in crude oils from Java sea : source maturation effects." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3675-3689.
- Rojo Fernando, (2009), "Degradation of alkanes by bacteria", *Environmental Microbiology*, 11(**10**), 2477–2490
- Rontani, J.F., Nassiry, M., Michotey, V., Guasco, S., dan Bonin, P. (2010), "Formation Of Pristane From A-Tocopherol Under Simulated Anoxic Sedimentary Conditions: A Combination of Biotic And Abiotic Degradative Processes", *Geochimistry*, Vol. 74, hal. 252-263.
- Rotani, J.F. and Volkman, J. K. (2003), "Phytol degradation products as biological tracers in aquatic environments", *Organic Geochemistry*. **34**. 1-35

- Ries-Kautt M. dan Albrecht P. (1989), "Hopane derived triterpenoids in soils", *Chem. Geol.*, Vol. 76, hal. 143-151.
- Rudianto Yoga, (2008), "Kajian Biomarka Minyak Mentah Madura. Skripsi Jurusan Kimia ITS, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Saputri, E. D. (2014), *Analisa Biomarka Asam Karboksilat sebagai Indikator Kematangan, Biodegradasi dan Migrasi Minyak Mentah Lapangan Ujung Pangkah, Gresik*. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Schouten, S., Hoefs, Marcel J.L., Koopmans, M.P., Bosch, Hendrik-Jan, Damste, J.S.S, (1998), "Structural Characterization, Occurrence And Fate Of Archaeal Ether-Bound Acyclic And Cyclic And Cyclic Biphytanes And Corresponding Diols In Sediments ", *Org. Geochem.* **29**, 1305-1319
- Stojanovic, K., Johanc, B.,Pevneva, G.S., Golovco , A.K., Pfendt, P., (2001), "Maturity Assesment of Oils From The Sakhalin Oil Fields In Russia: Phenanthrene Content As A Tool", *Org. Geochem.*, **32**, 721-731
- Strong, D. J., Flecker R., Valdes P. J., Wilkinson I. P., Rees J. G., Zong Y. Q., Lloyd J. M., Garrett E. dan Pancost R. D. (2012), Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Org. Geochem.***49**, 68–82.
- Sutarno, (2013), *Sumberdaya Energi*, Graha Ilmu, Yogyakarta Buku Panduan Penggunaan Energi fosil Indonesia 7-9.
- Subandi, L. N. P. (2014), *Karakteristik geokimia Organik Fraksi Netral Batubara Pit Bintang BD-MD Sangatta, Kalimantan Timur*. Skripsi. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Summons, R.E., Powell, T.G., Boreham, C.J.,(1988), "Petroleum Geology and Geochemistry of The Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of Extractable Hydrocarbons", *Geochem. Et Cosmochim. Acta*, **52**, 1747-1763.
- Stojanović, K., & Životić, D. (2013), "Comparative study of Serbian Miocene coals—Insights from biomarker composition", *International Journal of Coal Geology*, **107**, 3-23

- Stout, S.A. (1992), "Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in Tertiary Angiospermous Lignite", *Organic Geochemistry*, Vol. 18, hal. 51-66.
- Stefanova, M., Magnier, C. dan Velinova, D. (1995), "Biomarker Assemblage of some Miocene-aged Bulgarian Lignite Lithotypes", *Organic Geochemistry*, Vol. 23, hal. 1067-1084.
- Sun, Y.G., dan Xu S.P., Lu, H., Cuai P.X. (2003), "Source Facies of the paleozonic Petroleum System in the Tabei Uplift, Tarim Basin, NW China: Implications from Aryl Isoprenoids in crude oils". Elsevier Science Ltd **34**, 629-634
- Tissot, P.B. dan Walte, H.D. (1984), *Petroleum Formation and Occurance 2<sup>nd</sup> edition*. Berlin : Springer-Verlag.
- Tissue, B. M. (2013) *Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria.*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Thomas, B.P. Oldenburg Melisa Brown, Barry Bennett and Stephen R. Larter (2014), "The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry" *Organic Geochemistry* **75** ,151–168
- Tuo, Jincai, Wang, Xianbin, Chen, Jianfa dan Simoneit, B.R.T. (2003), "Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope composition in coals from the Liaohé Basin, China", *Organic Geochemistry*, Vol. 34, hal. 1615-1625
- Ilham, (2014), "peranan energy fosil minyak bumi", hal. 1-7.
- Li M., Larter S. R., Taylor P., Jones D. M., Bowler B. dan Bjorøy M. (1995), Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Org. Geochem.***23**, 159–167.
- Lehtonen, K. dan Ketola M.(1990), "Occurrence of long-chain acyclic methyl ketones in Sphagnum and Carex peat of various degrees of humification", *Organic Geochemistry*, **15**, 275–280

- Yuanita, (2007), biomarka hidrokarbon alifatik Sedimen laut arafuru. Akta kimia Indonesia 2. 99-102
- Yusriani. (2009), Sidik jari biomarker minyak bumi wilayah Indonesia bagian barat skripsi. Universitas Indonesia, Jakarta.
- Tissot, P.B. dan Walte, H.D. (1984), *Petroleum Formation and Occurance 2<sup>nd</sup> edition*. Berlin : Springer-Verlag.
- Widodo, S., dan Bechtel A., Anggayana K., Puttmann W. (2009), “Recontruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut from Kutai Basins, Mahkam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotop ratios of organic matter”. *Organic Geochemistry* **40**, 206-218
- Van Arsen, B.G.K, dan Hessels, J.K.C., O.A Abbink, J. W De Leeuw. (1992), “The occurrence of polycyclic sesqui-IS-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia.” *Geochimia et Cosmodrimica Acta*, **56**, 1231-1246
- Van Arsen, B.G.K., Bastow T.P., Alexander R and Kagi R. I. (1999), “Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing”. *Organic Geochemistry* **30**, 1213-1227
- Volkman, J.K. (1986), “A Review of Sterol Markers for Marine and terrigenous Organic Matter”, *Organic Geochemistry*, Vol. 9, hal. 83-99.

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

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis bernama Eduardus Edy, lahir di Koker, Kabupaten Sikka, Nusa Tenggara Timur pada tanggal 19 Januari 1984, sebagai putera tunggal. Penulis menyelesaikan pendidikan formal pertama pada tahun 1998 di SDK 025 Kloangrotat Kabupaten Sikka, kemudian melanjutkan

Pendidikan ke SLTP Swasta Salib Suci Kloangrotat pada tahun 1998 – 2002 dan SMA Katolik St. Gabriel Maumere pada tahun 2002 – 2005. Setelah lulus dari pendidikan SMA, penulis langsung melanjutkan studi Strata Satu (S1) di Universitas Widya Mandira Kupang Nusa Tenggara Timur, Jurusan MIPA dengan peminatan bidang studi Pendidikan Kimia.

Selama menjadi mahasiswa S-1 penulis pernah menjadi asisten dosen selama satu tahun dan aktif dalam organisasi program studi pendidikan kimia dengan melakukan kegiatan yang berhubungan dengan program studi di masyarakat khususnya di sekolah Menengah Pertama dan Menengah Atas. Sebelum mendapat bantuan beasiswa Pra S2 3T dari DIKTI selama 1 tahun, penulis bekerja sebagai tenaga pengajar pada Sekolah Menengah Atas di Kabupaten Timor Tengah Utara.

Pada studi pascasarjan penulis mengambil konsentrasi Kimia Organik khususnya Geokimia Organik Molekuler sebagai bidang penelitian tugas akhir Tesis. Dibawah bimbingan Prof. R.Y. Perry Burhan, M.Sc dan Dr. Ir. Endah Mutiara M. P, M.Si., penulis menyelesaikan studi dengan tesis berjudul “Karakterisasi Geokimia Organik Minyak Mentah Juwata Tarakan Kalimantan Utara” dan dipublikasikan pada ISOC (*International Seminar on Science Chemistry*) tahun 2016 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Penulis menerima kritik, saran dan diskusi melalui email [edieduardus@gmail.com](mailto:edieduardus@gmail.com).