



SKRIPSI - SK184807

**INVESTIGASI BIOMARKA SEBAGAI
INDIKATOR SUMBER SENYAWA ORGANIK DAN
KEMATANGAN TERMAL
BATUAN SEDIMEN POLAMAN 4 (PLM-4)
FORMASI NGRAYONG,
CEKUNGAN JAWA TIMUR UTARA**

**WAHYU DWI PUTRI
NRP 01211740000062**

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

**Departemen Kimia
Fakultas Sains Dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2021**



FINAL PROJECT REPORT - SK184807

**INVESTIGATION OF BIOMARKER AS
ORGANIC MATTER SOURCE AND
THERMAL MATURITY INDICATOR OF
POLAMAN 4 (PLM-4) SEDIMENTARY ROCK
NGRAYONG FORMATION,
NORTH EAST JAVA BASIN**

**WAHYU DWI PUTRI
NRP 01211740000062**

**Supervisor
Dr. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.**

**Chemistry Department
Faculty of Science and Data Analytics
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2021**

**INVESTIGASI BIOMARKA SEBAGAI
INDIKATOR SUMBER SENYAWA ORGANIK DAN
KEMATANGAN TERMAL
BATUAN SEDIMEN POLAMAN 4 (PLM-4)
FORMASI NGRAYONG,
CEKUNGAN JAWA TIMUR UTARA**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat kelulusan program studi S-1
di Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Disusun Oleh:

WAHYU DWI PUTRI
NRP 0121174000062

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2021**

LEMBAR PENGESAHAN

INVESTIGASI BIOMARKA SEBAGAI INDIKATOR SUMBER SENYAWA ORGANIK DAN KEMATANGAN TERMAL BATUAN SEDIMEN POLAMAN 4 (PLM-4) FORMASI NGRAYONG, CEKUNGAN JAWA TIMUR UTARA

SKRIPSI

Disusun oleh:

WAHYU DWI PUTRI
NRP 0121174000062

Surabaya, 24 Agustus 2021

Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II



Dr. Yulfi Zetra, M.S.
NIP. 19600727 198701 2 001



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

Mengetahui,

Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, M. Si.
NIP. 19740428 199802 1 001

**INVESTIGASI BIOMARKA SEBAGAI
INDIKATOR SUMBER SENYAWA ORGANIK DAN
KEMATANGAN TERMAL
BATUAN SEDIMEN POLAMAN 4 (PLM-4)
FORMASI NGRAYONG,
CEKUNGAN JAWA TIMUR UTARA**

Nama : Wahyu Dwi Putri
NRP : 0121174000062
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing : Dr. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

Abstrak

Investigasi biomarka untuk mengetahui karakteristik geokimia organik sedimen Polaman 4 (PLM-4) Formasi Ngrayong telah dilakukan menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Hasil analisis kromatogram menunjukkan adanya kelimpahan *n*-alkana rantai medium (*n*-C₁₉ – *n*-C₂₆) dan *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₇ – *n*-C₃₇), senyawa hopanoid, de-A-lupana, alkil benzena, serta kalamena. Dominasi *n*-alkana rantai panjang terhadap pendek, keberadaan senyawa de-A-lupana, kalamena, alkil benzena, hopanoid, serta rasio P_{aq} sebesar 0,4 mengindikasikan senyawa organik berasal dari berbagai sumber, antara lain tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, bakteri, serta makrofita akuatik. Keberadaan senyawa 17β(H)-22,29,30-Trisnorhopana, 17β(H), 21β(H)-Hopana, 17β(H), 21α(H)-30-Normoretana, nilai rasio C₂₉ββ/αβ > 0,15; C₃₁αβS/(S+R) < 1, serta nilai parameter CPI > 1 mengindikasikan sedimen memiliki tingkat kematangan yang rendah. Kelimpahan senyawa kalamena, senyawa de-A-lupana, dan beberapa senyawa hopanoid juga mengindikasikan lingkungan pengendapan bersifat oksik.

Kata kunci: biomarka, Formasi Ngrayong, kematangan, KG-SM, sedimen Polaman

**INVESTIGATION OF BIOMARKER AS
ORGANIC MATTER SOURCE AND
THERMAL MATURITY INDICATOR OF
POLAMAN 4 (PLM-4) SEDIMENTARY ROCK
NGRAYONG FORMATION,
NORTH EAST JAVA BASIN**

Name : Wahyu Dwi Putri
Student No. : 0121174000062
Department : Chemistry
Advisor : Dr. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc.

Abstract

Investigation of biomarker to determine the organic geochemistry characteristics of Polaman 4 (PLM-4) sedimentary rock Ngrayong Formation has been carried out using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The result of the chromatogram analysis showed the abundance of medium chain *n*-alkanes (*n*-C₁₉-*n*-C₂₆) and long chain *n*-alkanes (*n*-C₂₇ - *n*-C₃₇), hopanoid compounds, des-A-lupane, alkyl benzene, and calamene. The dominance of long chain to short chain *n*-alkanes, the presence of des-A-lupane, calamene, alkyl benzene, hopanoids, and P_{aq} ratio of 0.4 indicates organic compounds derived from various sources, including terrestrial higher plants, bacteria, and aquatic macrophytes. The presence of 17β(H)-22,29,30-Trisnorhopane, 17β(H), 21β(H)-Hopane, 17β(H),21α(H)-30-Normoretane, the ratio value of C₂₉ββ/αβ > 0,15; C₃₁αβS/(S+R) < 1, and the CPI parameter value > 1 indicates the sediment has low maturity level. The abundance of calamene, des-A-lupane, and some hopanoid compounds also indicates an oxic depositional environment.

Keywords: *biomarker, Ngrayong Formation, maturity, GC-MS, Polaman sediment*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin. Puji dan syukur penulis panjatkan atas kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah skripsi berjudul **“Investigasi Biomarka sebagai Indikator Sumber Senyawa Organik dan Kematangan Termal Batuan Sedimen Polaman 4 (PLM-4) Formasi Ngrayong, Cekungan Jawa Timur Utara ”**. terselesaikannya naskah ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan berbagai pihak, oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Dr. Yulfi Zetra, M.S. dan Bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan selama penulis menyelesaikan naskah skripsi ini.
2. Bapak Sulistyono, S.T., M.Si. selaku dosen Teknik Produksi Migas, PEM Akamigas, yang telah membantu penulis dalam pengambilan sampel dan memberikan arahan terkait tinjauan geologi.
3. Prof. Hamzah Fansuri, S.Si., M.Si., Ph.D selaku dosen wali yang telah memberikan bimbingan dan masukan selama penulis menjadi mahasiswa departemen Kimia ITS
4. Prof. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si. selaku Kepala Departemen Kimia ITS yang telah memberikan fasilitas sehingga skripsi ini dapat selesai dengan baik.
5. Anggota grub riset Geokimia Molekuler yang telah membantu dan memberikan pengetahuan selama proses penyusunan naskah skripsi ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa dalam penyusunan naskah ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran yang bersifat membangun terhadap naskah ini. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 24 Agustus 2021

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR TABEL.....	xii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Tinjauan Geologi.....	5
2.2 Tinjauan Sedimen Polaman.....	7
2.3 Biomarka dan Pembentukannya.....	9
2.4 Aspek Biomarka.....	10
2.4.1 Biomarka sebagai Indikator Asal Usul.....	10
2.4.2 Biomarka sebagai Indikator Lingkungan Pengendapan.....	14
2.4.3 Biomarka sebagai Indikator Kematangan Termal....	16
2.5 Metode Penelitian dan Analisis Biomarka.....	18
2.5.1 Ekstraksi.....	18
2.5.2 Fraksinasi.....	19
2.5.3 Analisis Biomarka.....	20
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	23
3.1 Alat.....	23
3.2 Sampel dan Bahan.....	23
3.3 Prosedur.....	23
3.3.1 Preparasi Alat dan Bahan.....	23
3.3.2 Ekstraksi Sampel Sedimen.....	24
3.3.3 Fraksinasi Ekstrak Sedimen.....	25
3.3.4 Analisis Kromatografi Gas–Spektrometri Massa....	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	29

4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Sedimen PLM-4	29
4.2 Identifikasi Biomarka Sedimen PLM-4.....	29
4.3 Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik	29
4.3.1 Biomarka <i>n</i> -alkana	30
4.3.2 Biomarka Triterpenoid	42
4.4 Biomarka Fraksi Hidrokarbon Aromatik.....	59
4.4.1 Biomarka Kalamena.....	59
4.4.2 Biomarka Alkil Benzena.....	63
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	73
5.1 Kesimpulan.....	73
5.2 Saran.....	74
DAFTAR PUSTAKA.....	75
LAMPIRAN I.....	91
LAMPIRAN II	92
LAMPIRAN III	93
BIODATA PENULIS.....	100

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Stratigrafi lintasan Polaman.....	6
Gambar 2. 2 Lokasi Pengambilan Sampel.....	8
Gambar 2. 3 Sampel sedimen PLM-4	9
Gambar 3. 1 Skema pita yang terbentuk pada plat KLT	25
Gambar 4. 1 TIC biomarka fraksi hidrokarbon alifatik.....	30
Gambar 4. 2 Fragmentogram m/z 57 yang menunjukkan adanya 19 puncak senyawa <i>n</i> -alkana.....	31
Gambar 4. 3 Spektrum massa puncak 1 m/z 57	32
Gambar 4. 4 Fragmentasi senyawa <i>n</i> -nonadekana	32
Gambar 4. 5 Spektrum massa puncak 9 m/z 57	33
Gambar 4. 6 Spektrum massa puncak 19 m/z 57	34
Gambar 4. 7 Fragmentogram m/z 57 yang menunjukkan kelimpahan homolog alkana <i>n</i> -C ₁₉ - <i>n</i> -C ₃₇	35
Gambar 4. 8 Fragmentogram m/z 191 yang menunjukkan kelimpahan biomarka triterpenoid	42
Gambar 4. 9 Spektrum massa puncak a m/z 191.....	43
Gambar 4. 10 Fragmen khas senyawa hopanoid	44
Gambar 4. 11 Spektrum massa puncak b m/z 191.....	45
Gambar 4. 12 Spektrum massa puncak c m/z 191.....	45
Gambar 4. 13 Fragmentasi senyawa 17 α (H),21 β (H)-30- Norhopana	46
Gambar 4. 14 Spektrum massa puncak d m/z 191.....	47
Gambar 4. 15 Spektrum massa puncak e m/z 191.....	48
Gambar 4. 16 Spektrum massa puncak f m/z 191	49
Gambar 4. 17 Spektrum massa puncak g m/z 191.....	50
Gambar 4. 18 Spektrum massa puncak h m/z 191.....	50
Gambar 4. 19 Degradasi lupeol menjadi de-A-lupana	52
Gambar 4. 20 TIC biomarka fraksi hidrokarbon aromatik	59
Gambar 4. 21 Spektrum massa senyawa kalamena.....	60
Gambar 4. 22 Fragmentasi senyawa kalamena	60
Gambar 4. 23 Fragmentogram m/z 91 yang menunjukkan kelimpahan biomarka alkil benzena	63

Gambar 4. 24 Spektrum massa puncak a m/z 91.....	64
Gambar 4. 25 Fragmentasi senyawa (4,5-dimetil)nonil benzena	65
Gambar 4. 26 Spektrum massa puncak c m/z 91.....	66
Gambar 4. 27 Spektrum massa puncak g m/z 91	66
Gambar 4. 28 Spektrum massa senyawa metil alkil benzena.....	69

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Titik Koordinat Pengambilan Sampel	8
Tabel 2. 2 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka	21
Tabel 4. 1 Kelimpahan biomarka <i>n</i> -alkana.....	35
Tabel 4. 2 Parameter biomarka <i>n</i> -alkana.....	37
Tabel 4. 3 Kelimpahan dan parameter biomarka triterpenoid	51
Tabel 4. 4 Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik	56
Tabel 4. 5 Kelimpahan biomarka alkil benzena	67
Tabel 4. 6 Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik.....	71

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah negara kepulauan yang memiliki 17.000 pulau dan memiliki beberapa bentuk cekungan darat dan cekungan lepas pantai yang kaya akan sumber daya alam, diantaranya adalah minyak bumi dan batubara. Total produksi batubara di daerah Kalimantan dan Sumatra, Indonesia, dari abad 19 hingga perang dunia II mencapai 40 megaton. Namun setelah perang dunia II mengalami penurunan (Belkin dkk, 2009). Begitu juga dengan produksi minyak bumi yang mengalami penurunan dari 346 juta barel di tahun 2009 menjadi 283 juta barel di tahun 2018 (Suharyati dkk, 2019). Oleh karena itu diperlukan penemuan sumber-sumber baru yang berpotensi dapat menghasilkan minyak bumi maupun batubara sehingga dapat meningkatkan kembali angka produksi di Indonesia.

Indonesia terdiri dari banyak Cekungan Tersier, dimana beberapa diantaranya telah terbukti produktif sebagai produsen minyak dan gas. Terdapat lebih dari 60 cekungan sedimen, baik yang ada di lepas pantai maupun di darat. Cekungan sedimen di Pulau Jawa terbentang mulai dari Zona Bogor di bagian barat sampai Zona Kendeng di bagian timur yang berkembang mulai awal Tersier (Praptisih, 2009). Salah satu Cekungan yang memiliki potensi akan kandungan hidrokarbonnya adalah Cekungan Jawa Timur bagian utara. Cekungan ini memiliki beberapa tipe batuan sumber yang telah dikenali, diantaranya adalah Formasi Ngimbang (Eosen) sebagai batuan sumber dengan tipe deltaik-lakustrin di daerah Kangean, Madura, dan Cepu. Selain itu, serpih Formasi Kujung serta serpih Formasi Ngrayong juga telah diyakini sebagai *secondary source rock* penghasil hidrokarbon. Formasi Ngrayong merupakan formasi yang tersusun oleh batugamping Orbitoid (*Cyclocypeus*) dan batulempung dibagian bawah, kemudian berubah menjadi batupasir dengan sisipan batugamping orbitoid dibagian atas. Dengan dominasi litologi berupa *clean sand*,

formasi ini menjadi reservoir utama di Zona Rembang khususnya daerah Cepu. Formasi Ngrayong dapat direpresentasikan dalam bentuk singkapan di Sungai Braholo dan singkapan Polaman. Singkapan Polaman terbentuk oleh fase transgresi yang terjadi pada Miosen Tengah dan membentuk beberapa fasies pengendapan (Dhamayanti dkk, 2016). Sejauh ini masih belum ada studi geokimia organik yang melaporkan karakteristik hidrokarbon batuan sedimen dari daerah Polaman, Formasi Ngrayong.

Geokimia organik merupakan salah satu cabang ilmu kimia yang mempelajari tentang bahan organik sedimenter, meliputi pengkajian terhadap bahan organik yang terdapat dalam sedimen, minyak bumi, dan batubara (Killops dan Killops, 2005). Geokimia organik mempelajari tentang unsur-unsur organik yang terdapat di dalam batuan dengan memahami komposisi, asal-usul, mekanisme pembentukan, lingkungan pengendapan, dan distribusi unsur organik tersebut (Durand, 2003). Kajian geokimia organik dapat digunakan untuk menentukan karakteristik senyawa organik sampel geologi, melalui analisis biomarka. Biomarka merupakan senyawa organik kompleks yang berasal dari fosil makhluk hidup yang terdapat dalam geosfer. Biomarka dapat memberikan informasi terkait sumber senyawa organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan sampel geologi (Peters dan Moldowan, 2005).

Sebanyak lima sampel sedimen diambil dari lima titik di Singkapan Polaman, Formasi Ngrayong, yang selanjutnya disebut sebagai sedimen Polaman (PLM 1-PLM 5). Sedimen PLM-4 adalah salah satu titik dari lima titik di Singkapan Polaman, Formasi Ngrayong yang akan dijadikan sampel dan dianalisis pada penelitian ini. Sedimen PLM 4 merupakan batuan serpih berwarna abu-abu kecoklatan yang diambil pada koordinat latitude $6^{\circ}54'11.28''$ S dan longitude $111^{\circ}26'30.11''$ E. Sedimen ini merupakan salah satu sampel yang dapat merepresentasikan sedimen dari Singkapan Polaman, Formasi Ngrayong, Cekungan Jawa Timur bagian utara, sehingga perlu diketahui karakteristiknya

secara geokimia, yaitu sumber senyawa organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan.

Kajian geokimia organik melalui analisis biomarka untuk mengetahui karakteristik batuan sedimen telah dilaporkan oleh beberapa peneliti terdahulu. Zetra dkk (2020) melakukan analisis biomarka pada batubara Wondama, Indonesia. Hasil analisis menunjukkan keberadaan senyawa *n*-alkana rantai panjang yang lebih dominan dibanding *n*-alkana rantai pendek sebagai indikasi sumber senyawa organik batubara Wondama berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial. Zhang dkk (2018) juga melakukan analisis biomarka pada sedimen permukaan danau di sepanjang hilir Sungai Yangtze (Cina Timur) menunjukkan senyawa organik berasal dari sumber biogenik termasuk fitoplankton, makrofit akuatik, bakteri dan tumbuhan darat. Masukan Cyanobacteria ditandai dengan distribusi rantai pendek *n*-alkana dalam sedimen, sedangkan distribusi *n*-alkana rantai panjang menunjukkan senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial. Input tumbuhan tingkat tinggi terrestrial sebagai sumber senyawa organik juga dapat diindikasikan dengan keberadaan senyawa retna, kadalena, simonelit, dan tetrahidroretena dalam sedimen (Fernanda dkk, 2011; Bechtel dkk, 2016; Jiang dan George, 2018). Keberadaan senyawa hopanoid seperti $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopana, $17\beta(\text{H}),21\alpha(\text{H})$ -hopana, $22\text{S}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-homohopana, $22\text{R}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-homohopana, $22\text{S}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30,31-bishomohopana, dan $22\text{R}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30,31-bishomohopana mengindikasikan adanya kontribusi bakteri selama proses pembentukan senyawa organik sedimen (Killops dan Killops, 2005; Sefein dkk, 2017; Simoneit dkk 2020). Selain sebagai indikator sumber, senyawa hopanoid juga dapat digunakan sebagai indikator kematangan termal suatu sedimen. Kelimpahan senyawa $22\text{R}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Homohopana yang lebih besar dibanding senyawa $22\text{S}-17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Homohopana mengindikasikan kematangan rendah suatu sedimen. Hal ini dikarenakan senyawa homohopana dengan konfigurasi struktur 22S lebih stabil dibandingkan 22R, sehingga rendahnya

senyawa homohopana dengan konfigurasi 22S dibanding 22R menunjukkan bahwa sedimen memiliki tingkat kematangan yang rendah (Sefein dkk, 2017; Jiang dan George, 2018; Zetra dkk, 2020). Sedangkan kondisi lingkungan pengendapan suatu sedimen dapat diketahui melalui distribusi senyawa pristana dan fitana (Jiang dan George, 2018; Qian dkk, 2020; Zetra dkk, 2020).

Berdasarkan referensi dari penelitian yang telah dipublikasikan sebelumnya, maka penelitian ini akan melaporkan bagaimana karakteristik geokimia organik yang meliputi sumber senyawa organik, kematangan termal, dan juga lingkungan pengendapan batuan sedimen PLM-4 sebagai representasi dari sedimen Polaman melalui analisis biomarka. Analisis biomarka dilakukan melalui metode ekstraksi sokletasi sampel sedimen PLM-4, fraksinasi dan identifikasi struktur biomarka menggunakan metode gabungan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa.

1.2 Permasalahan

Permasalahan dalam penelitian ini adalah belum adanya penelitian yang dilaporkan mengenai karakteristik geokimia organik batuan sedimen PLM-4 dari daerah Polaman, Formasi Ngrayong. Oleh karena itu, karakteristik geokimia organik yang meliputi sumber senyawa organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan sedimen PLM-4 melalui analisis biomarka perlu dipelajari dalam penelitian ini.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sumber senyawa organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan batuan sedimen PLM-4 dari daerah Polaman, Formasi Ngrayong, melalui analisis biomarka.

1.4 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat memberikan informasi terkait batuan sedimen sebagai sumber hidrokarbon yang berpotensi menghasilkan bahan bakar cair atau gas melalui kajian karakteristik geokimia organik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

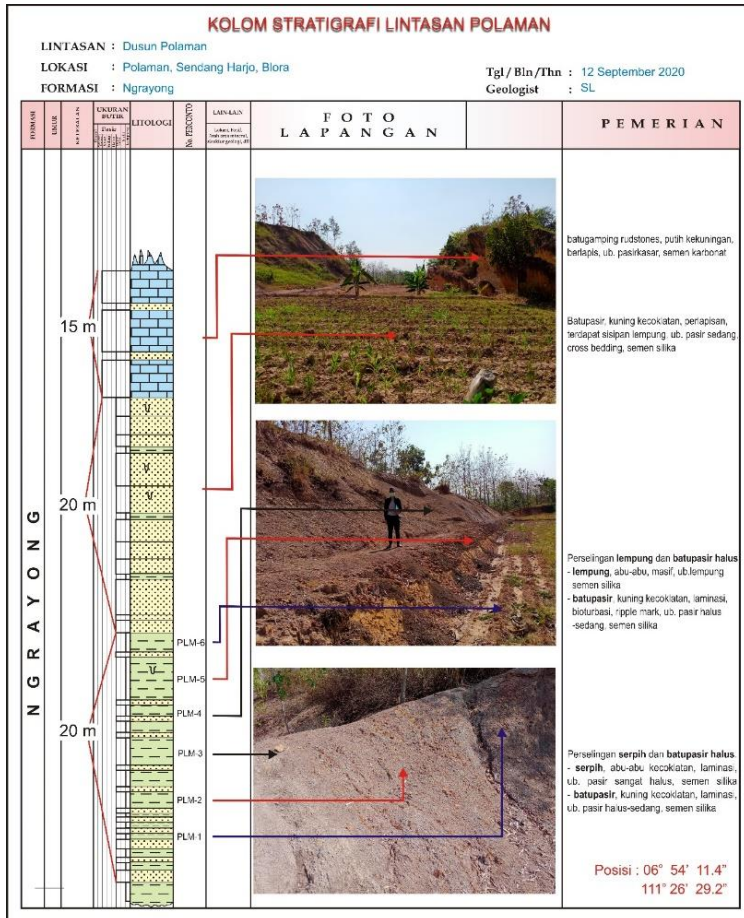
2.1 Tinjauan Geologi

Formasi Ngrayong merupakan salah satu formasi penting dalam dunia industri migas di Cekungan Jawa Timur bagian utara karena potensinya dalam menyimpan hidrokarbon atau sebagai *secondary source rock*. Formasi Ngrayong memiliki bagian bawah yang tersusun oleh batugamping Orbitoid (*Cycloclypeus*) dan batulempung, serta bagian atas tersusun oleh batupasir dengan sisipan batugamping orbitoid. Diantara per-lapisan batulempung dijumpai struktur sedimen yang khas yaitu gelembur (*ripple mark*) dan keping-keping gypsum. Formasi Ngrayong berumur Miosen Tengah dan diendapkan pada daerah pasang-surut yang mengalami transgresi menjadi lingkungan paparan tengah hingga luar. Batupasir Ngrayong merupakan reservoir utama pada lapangan-lapangan minyak di daerah sekitar Cepu. Ketebalan rata-rata mencapai 300 m tetapi menipis kearah selatan dan juga kearah timur karena terjadi perubahan fasies menjadi batulempung. Formasi Ngrayong dapat di-representasikan dalam bentuk sinkapan di Sungai Braholo dan sinkapan Polaman yang merupakan lokasi bekas tambang batupasir kuarsa (Husein dkk, 2016).

Sinkapan Polaman terjadi pada Miosen Tengah dan membentuk beberapa fasies pengendapan. Fasies tersebut adalah fasies supratidal, fasies intertidal, fasies subtidal, dan fasies karbonatan. Fasies supratidal berupa serpih dan dapat pula ditemukan sisipan gypsum dan amber, fasies intertidal berupa serpih yang berselang-seling dengan batupasir, fasies subtidal berupa batupasir, dan fasies karbonatan berupa batugamping *rudstone*. Pada perlapisan serpih dapat ditemukan struktur sedimen berupa gelembur arus yang asimetrik dan fosil jejak horizontal (Dhamayanti dkk, 2016).

Sinkapan Polaman memiliki bagian bawah yang tersusun oleh batulempung dan berubah kearah atas menjadi batulempung

berseling dengan batupasir dan *shale*. Batupasir pada perselingan menunjukkan penurunan ketebalan kearah atas. Batulempung memiliki warna abu-abu kehijauan dan semakin ke atas berubah menjadi batupasir dan secara gradasional batuan berubah menjadi batugamping Cycloclypeus (Husein dkk, 2016). Stratigrafi dari lintasan Polaman dapat dilihat pada **Gambar 2.1**



Gambar 2. 1 Stratigrafi lintasan Polaman

2.2 Tinjauan Sedimen Polaman

Pada singkapan Polaman terdapat beberapa fasies batuan yang dapat diamati, diantaranya adalah fasies serpih, fasies perselingan serpih dan batupasir, dan fasies batugamping *rudstone*. Fasies serpih tersusun atas serpih yang memiliki kenampakan lapangan berwarna abu-abu dengan ukuran butir lempung, memiliki sortasi yang baik, serta memiliki tekstur *grain supported* pada bagian bawah hingga bagian atas. Batuan pada fasies ini tersusun atas material silisiklastik berukuran lempung, gipsum, dan fosil daun (*mold*). Struktur sedimen yang ditemukan adalah gelembur arus asimetri (Dhamayanti dkk, 2016).

Fasies perselingan serpih dan batupasir tersusun atas perselang-selingan antara serpih dan batupasir. Kenampakan lapangan berwarna abu-abu untuk serpih dan coklat muda untuk batupasir (Dhamayanti dkk, 2016). Sedangkan fasies batugamping *rudstone* tersusun atas batupasir dan batugamping *rudstone*. Batupasir memiliki kenampakan lapangan berwarna coklat dengan ukuran butir pasir sangat halus. Komposisi batuan terdiri atas kuarsa dan fosil foraminifera besar *Lepidocyclina*. Pada batupasir juga ditemukan fosil moluska seperti gastropoda dan pelecypoda yang tidak terorientasi. Sedangkan batugamping *rudstone* memiliki kenampakan lapangan berwarna coklat kekuning-kuningan dengan ukuran fragmen 0,08 - 24 mm. Batugamping *rudstone* tersusun atas kalsit, sparit, dan fosil foraminifera besar berjenis *Cycloclypeus*, *Lepidocyclina*, dan *Amphistegina* (Dhamayanti dkk, 2016).

Singkapan Polaman berupa *hogback* yang memiliki kemiringan ke arah selatan. Pengambilan sampel sedimen Polaman dilakukan pada lima titik yang berbeda yang ditandai sebagai PLM 1 - PLM 5 seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.2**. Sedangkan untuk titik koordinat masing-masing sampel ditunjukkan pada **Tabel 2.1**



Gambar 2. 2 Lokasi Pengambilan Sampel

Tabel 2. 1 Titik Koordinat Pengambilan Sampel

No. Sampel	Koordinat	
	Latitute	Longitute
PLM-1	6°54'11.02"S	111°26'30.17"E
PLM-2	6°54'11.11"S	111°26'30.14"E
PLM-3	6°54'11.20"S	111°26'30.13"E
PLM-4	6°54'11.28"S	111°26'30.11"E
PLM-5	6°54'11.36"S	111°26'30.09"E

Sedimen PLM-4 diambil pada koordinat latitude $6^{\circ}54'11.28''$ S dan longitude $111^{\circ}26'30.11''$ E seperti yang dapat dilihat pada Tabel 2.1. Sedimen PLM-4 ini termasuk kedalam fasies serpih yang memiliki warna abu-abu kecoklatan seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.3**.



Gambar 2.3 Sampel sedimen PLM-4

2.3 Biomarka dan Pembentukannya

Biomarka merupakan senyawa organik kompleks yang tersusun dari karbon, hidrogen, dan unsur lain seperti oksigen, nitrogen, dan sulfur. Unsur-unsur penyusun biomarka berasal dari fosil makhluk hidup baik tumbuhan, ganggang, bakteri, jamur dan mikroorganisme lainnya yang terdapat dalam geosfer. Akibat kondisi pemendaman dalam proses geologi di dalam sedimen, struktur biomarka sedikit berubah atau bisa juga tidak berubah sama sekali dari kerangka senyawa organik asalnya (Peters dan Moldowan, 1993).

Selama pemendaman, sisa-sisa material organik yang telah mati mengalami perubahan akibat lingkungan oksidasi, reduksi, tekanan, panas, aktivitas katagenesis dan metagenesis. Diagenesis terjadi saat pengumpulan hidrokarbon dari organisme dan aktivitas bakteri. Diagenesis berakhir pada 50°C ketika litifikasi pada

batuan. Katagenesis terjadi saat terbentuk bitumen dari kerogen dan terbentuknya minyak dari bitumen. Sedangkan metagenesis dimulai sekitar 200°C seiring dengan meningkatnya jumlah gas yang terbentuk. Struktur biomarka akan mengalami perubahan selama proses geologi menuju produk akhir yang stabil di alam. Gugus fungsi yang mengandung oksigen terutama pada komponen lemak mengalami defungsionalisasi membentuk hidrokarbon baik jenuh maupun aromatik pada akhir diagenesis. Hidrokarbon aromatik juga dapat dihasilkan dari dehidrogenasi ikatan-ikatan dalam cincin enam (Killops dan Killops, 2005).

2.4 Aspek Biomarka

Sebagai senyawa penanda biologis, biomarka dapat memberikan informasi terkait asal usul, lingkungan pengendapan, dan kematangan termal sampel geologi. Metana dan grafit (karbon murni) kurang tepat digunakan sebagai penanda biologis karena semua senyawa organik akan menghasilkan produk tersebut apabila dipanaskan (Peters dkk, 2005).

2.4.1 Biomarka sebagai Indikator Asal Usul

Biomarka sebagai indikator sumber dapat dilihat dari hilangnya gugus fungsi dan perubahan stereokimia pada senyawa prekursor. Keberadaan *n*-alkana dalam sedimen dapat memberikan informasi mengenai asal usul senyawa organik sedimen tersebut. Adanya *n*-alkana rantai pendek (C_{13} - C_{16}) mengindikasikan bahan organik bersumber pada alga dan bakteri (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Bechtel dkk, 2016; Zetra dkk, 2016a). *n*-Alkana rantai medium (C_{17} - C_{26}) mengindikasikan bahan organik bersumber pada makrofita akuatik (Bechtel dkk, 2016; Kim dkk, 2017). Sedangkan adanya *n*-alkana rantai panjang (C_{27} - C_{37}) mengindikasikan bahwa sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial (Peters dkk., 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Kumar dkk, 2019).

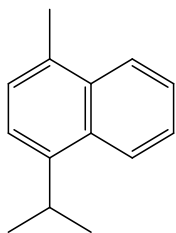
Kelimpahan senyawa *n*-alkana dalam suatu sedimen juga dapat memberikan informasi asal usul sumber senyawa organik melalui beberapa parameter, diantaranya ACL, P_{aq} , dan NAR. Parameter ACL digunakan untuk menentukan input sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang mempunyai lapisan kutikula atau berasal dari rumput dan herba (Bliedtner dkk, 2018). Kim dkk (2017) menyatakan bahwa ACL bernilai 26 hingga 30 mengindikasikan sumber senyawa organik berasal dari kutikula tumbuhan tingkat tinggi. Indikasi yang sama juga didapatkan dari rasio C_{31}/C_{19} *n*-alkana yang tinggi ($> 0,4$). Parameter C_{31}/C_{19} menunjukkan kontribusi hidrokarbon berasal dari terrestrial atau marine. Apabila nilai $C_{31}/C_{19} > 0,4$ mengindikasikan sumber berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, sedangkan nilai $C_{31}/C_{19} < 0,4$ mengindikasikan sumber berasal dari lingkungan marine (Sojinu dkk, 2012; Adeniji dkk., 2017; Darilmaz, 2017).

Parameter P_{aq} juga dapat digunakan untuk memperkirakan sumber senyawa organik suatu sedimen. Parameter ini membandingkan antara input tumbuhan tingkat tinggi terrestrial dan makrofita akuatik. Jika nilai $P_{aq} < 0,1$ maka input berasal dari tanaman terrestrial, nilai 0,1-0,4 menunjukkan input berasal dari *emergent macrophyte*, sedangkan nilai $> 0,4$ menunjukkan input dari *submerged/floating macrophyte* (Ficken dkk, 2000; Kim dkk, 2017; Kumar dkk, 2019; Bechtel dkk, 2020). *Emergent macrophyte* dapat didefinisikan sebagai tanaman berakar pada perairan dangkal yang sebagian besar vegetatifnya muncul di permukaan air, seperti tumbuhan bakau dan teratai. Sedangkan *submerged/floating macrophyte* adalah tanaman yang berakar di dasar air dan sebagian vegetatifnya terendam atau mengambang di permukaan air, seperti *Azolla sp* dan lemna (Hasan dkk, 2009).

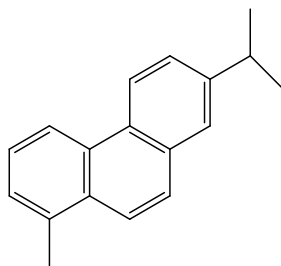
Parameter NAR digunakan untuk memperkirakan proporsi *n*-alkana yang diturunkan secara alami (dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial atau makrofita laut) dan *n*-alkana yang diturunkan dari minyak bumi (sebagai bahan pencemar). Jika nilai NAR mendekati nol maka mengindikasikan hidrokarbon *n*-alkana berasal dari turunan minyak bumi. Sedangkan nilai NAR mendekati 1

mengindikasikan hidrokarbon *n*-alkana berasal dari turunan tumbuhan tingkat tinggi terrestrial atau makrofit laut (Mille dkk, 2007; Darilmaz, 2017; Kim dkk, 2017).

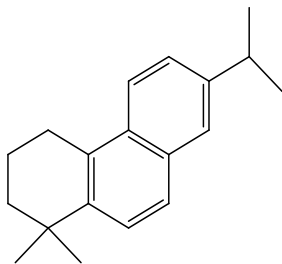
Adanya senyawa kadalena [1], retena [2], simonelit [3], de-A-lupana [4], kalamena [5], dan senyawa turunan alkil benzena dalam suatu sampel sedimen mengindikasikan adanya masukan tumbuhan tingkat tinggi (Gorchs dkk, 2003; Ulfaniyah dan Burhan, 2014; Bree dkk, 2016; Bechtel dkk, 2020). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Bechtel dkk (2016), Jiang dan George (2018) menunjukkan bahwa retena tidak hanya sebagai penanda tumbuhan tingkat tinggi, namun ada kemungkinan sebagai penanda distribusi dari alga. Senyawa lain yang dapat digunakan sebagai penanda tumbuhan tingkat tinggi adalah kelompok senyawa monoaromatik pentasiklik dengan kerangka oleanana dan ursana. Secara palaeoekologi, kelompok senyawa tersebut berasal dari α -amyrin dan β -amyrin yang umumnya diproduksi oleh tumbuhan dikotiledon seperti Angiospermae (Zetra, 2016a).



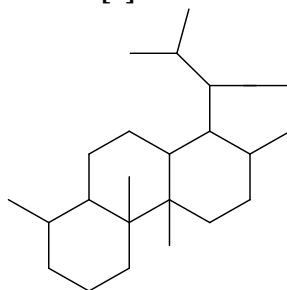
[1]



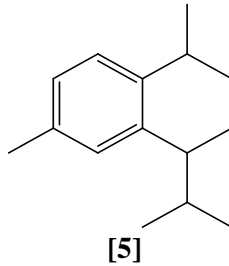
[2]



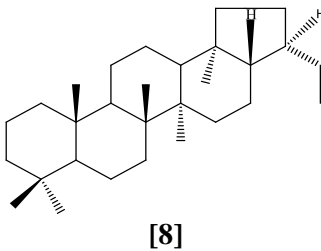
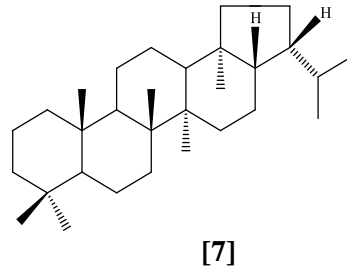
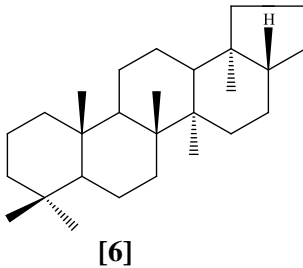
[3]



[4]

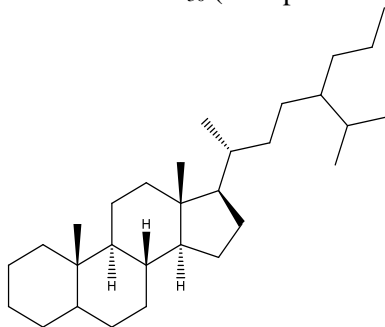


Senyawa hopana seperti 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopana [6], 17 β (H),21 β (H)-Hopana [7], dan 17 β (H),21 α (H)-30-Normoretana [8] merupakan biomarka dengan struktur siklik yang melimpah di dalam batuan sedimen, dan berasal dari bakteri dan eukariota. Adanya hopana dalam batuan sedimen menginformasikan bahwa terdapat aktivitas bakteri selama diagenesis (Ourisson dan Albrecht, 1992; Talbot dan Farrimond, 2007; Qian dkk, 2018).



2.4.2 Biomarka sebagai Indikator Lingkungan Pengendapan

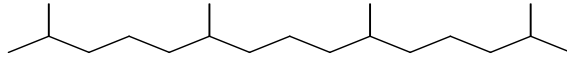
Senyawa yang ada dalam suatu sumber geologi mempunyai kerangka utama yang dapat dihubungkan dengan senyawa prekursor yang ada dalam suatu jenis makhluk hidup tertentu. Kerangka ini dapat digunakan untuk mengetahui karakteristik dan lingkungan pengendapan. Terdapat beberapa jenis lingkungan pengendapan yang masing-masing dipengaruhi oleh biomarka yang berbeda. Adanya biomarka yang bersifat sebagai pereduksi sulfat, 24-*n*-propilkolestana [9], dan keberadaan sterana C₃₀ yang rendah menunjukkan sedimen diendapkan pada lingkungan marin. Sedangkan pengendapan pada lingkungan lakustrin ditandai dengan adanya poliprenoid tetrasiklik C₃₀ (Killops dan Killops, 2005).



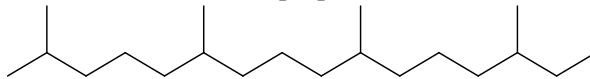
[9]

Fraksi hidrokarbon alifatik terdiri dari hidrokarbon alifatik rantai panjang (C₂₇ – C₃₇), hidrokarbon alifatik rantai medium (C₂₆-C₁₆) dan hidrokarbon alifatik rantai pendek (C₁₃-C₁₆). Keberadaan *n*-alkana rantai medium (C₁₆-C₂₆) dapat mengindikasikan adanya aktivitas bakteri dalam lingkungan pengendapan sedimen (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Bechtel dkk, 2020; Zetra dkk, 2020). Beberapa contoh biomarka hidrokarbon alifatik antara lain *n*-alkana (C₁₁ – C₃₃) yang beberapa diantaranya adalah alkana bercabang, yaitu pristana (Pr) [10], dan fitana (Ph) [11] (Peters dkk, 2005). Rasio pristana terhadap fitana dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan. Kondisi lingkungan anoksik diketahui berdasarkan nilai rasio Pr/Ph <1, sedangkan Pr/Ph >1

menunjukkan kondisi lingkungan oksik (Kim dkk, 2017; Kumar dkk, 2019; Bechtel dkk, 2020).

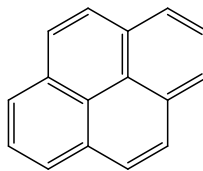


[10]



[11]

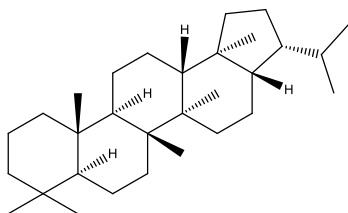
Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik juga dapat digunakan sebagai indikator lingkungan pengendapan, seperti keberadaan senyawa pirena [12] dalam sedimen. Senyawa pirena [12] diperkirakan berasal dari perengkahan panas (*Thermocracking*) dan penataan ulang radikal makromolekul batubara yang berasal dari kontribusi tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan Gymnospermae dalam lingkungan pemendaman anoksik (Yan dkk, 2012).



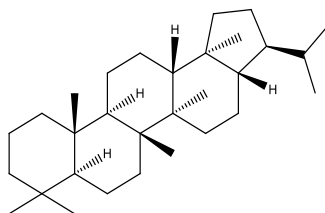
[12]

2.4.3 Biomarka sebagai Indikator Kematangan Termal

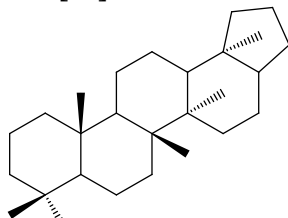
Kematangan termal diartikan sebagai suatu tingkatan reaksi dengan adanya pengaruh temperatur yang mengubah materi organik menjadi batubara, minyak bumi, ataupun gas. Kenaikan temperatur selama pemendaman mengakibatkan terjadinya isomerisasi menuju konfigurasi yang lebih stabil. Konfigurasi isomer mulai terjadi selama diagenesis. Beberapa biomarka dapat digunakan sebagai parameter kematangan, diantaranya adalah biomarka $17\alpha,21\beta(\text{H})$ -hopana [13] yang lebih stabil dibandingkan dengan $17\beta,21\alpha(\text{H})$ -moretana [14], sehingga apabila suatu sedimen mengandung senyawa $17\alpha,21\beta(\text{H})$ -hopana [13] lebih dominan maka sedimen tersebut memiliki tingkat kematangan yang lebih tinggi. Biomarka 17α -22,29,30-trisnorhopana (Tm) [15] memiliki tingkat kestabilan yang lebih rendah jika dibandingkan dengan biomarka 18α -22,29,30-trisnorneohopana (Ts) [16], sehingga sedimen yang mengandung senyawa Tm lebih dominan memiliki tingkat kematangan yang lebih rendah (Peters dkk, 2005; Amijaya dkk., 2006; Romero-Sarmiento dkk, 2011; Qian dkk, 2018).



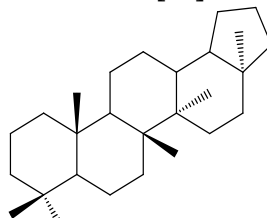
[13]



[14]

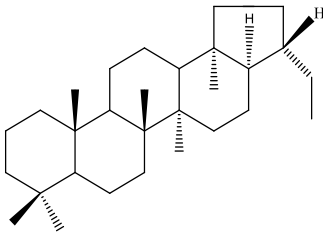


[15]

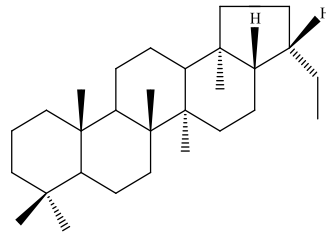


[16]

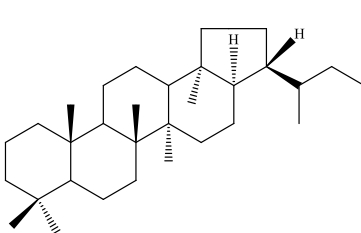
Rasio senyawa $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-Norhopana [17] dan $17\beta(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-Norhopana [18] dapat digunakan sebagai indikator kematangan. Rasio $\text{C}_{29}\beta\beta/\alpha\beta$ yang tinggi ($>0,15$) mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah suatu sampel sedimen (Peters dkk., 2005; Romero-Sarmiento, 2011; Hos-Cebi, 2017). Kelimpahan senyawa 22S - $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Homohopana [19] dengan kelimpahan senyawa 22R - $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Homohopana [20] juga dapat digunakan sebagai indikator kematangan. Senyawa homohopana yang memiliki konfigurasi struktur 22S lebih stabil dibandingkan 22R , sehingga rendahnya senyawa homohopana dengan konfigurasi 22S dibanding 22R menunjukkan kematangan rendah sampel yang dianalisis (Peters dkk, 2005; Fabiańska dan Danielowska, 2012; Zetra dkk, 2020). Peters dkk (2005) menyatakan apabila nilai perbandingan $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{S}/(\text{S}+\text{R}) < 1$ mengindikasikan kematangan yang rendah dari suatu sampel.



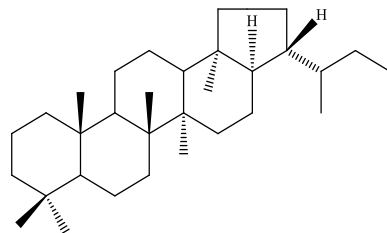
[17]



[18]



[19]



[20]

Keberadaan senyawa *n*-alkana dalam suatu sampel sedimen juga dapat digunakan untuk memperkirakan tingkat kematangan sedimen tersebut melalui parameter CPI. Nilai CPI menunjukkan perbandingan antara karbon ganjil terhadap genap yang memiliki rentang nilai tertentu untuk mengetahui apakah sampel memiliki kematangan rendah atau tinggi. Nilai CPI > 1 menunjukkan bahwa sampel geologi memiliki tingkat kematangan yang rendah (El-Nady dkk., 2014; Kim dkk., 2017; Kumar dkk, 2019).

2.5 Metode Penelitian dan Analisis Biomarka

Metode penelitian yang dilakukan pada penelitian ini antara lain adalah ekstraksi menggunakan metode sokletasi dan fraksinasi menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Sedangkan analisis biomarka dilakukan menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM).

2.5.1 Ekstraksi

Ekstraksi merupakan salah satu metode pemisahan senyawa dari suatu campuran padatan atau cairan berdasarkan prinsip kelarutan zat terhadap pelarutnya. Salah satu metode ekstraksi yang umum digunakan dalam kajian geokimia organik adalah ekstraksi soklet. Ekstraksi soklet merupakan ekstraksi padat-cair untuk memisahkan suatu senyawa yang terdapat dalam padatan dengan menggunakan pelarut organik (Azwanida, 2015). Prinsip kerja dari ekstraksi soklet adalah mengekstrak secara berulang dengan melibatkan kenaikan temperature tertentu sehingga senyawa yang diinginkan dapat terekstrak dengan sempurna (Raseem dkk, 2016).

Beberapa peneliti terdahulu yang menggunakan metode ini diantaranya Zhang dkk (2018) melakukan ekstraksi soklet pada sedimen menggunakan pelarut diklorometana dan methanol selama 72 jam, Qian dkk (2018) melakukan ekstraksi soklet pada batubara menggunakan pelarut kloroform selama 72 jam, serta Zetra dkk (2020) melakukan ekstraksi soklet pada batubara menggunakan pelarut diklorometana selama 48 jam.

2.5.2 Fraksinasi

Fraksinasi adalah proses pemisahan komponen – komponen dalam ekstrak berdasarkan tingkat kepolarannya. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk fraksinasi adalah kromatografi. Kromatografi merupakan salah satu metode pemisahan, identifikasi, dan penentuan komponen kimia dalam suatu campuran kompleks. Metode pemisahan pada kromatografi didasarkan atas tingkat kepolaran suatu senyawa. Senyawa yang memiliki tingkat kepolaran yang sama akan terbawa bersama eluen, sedangkan senyawa yang memiliki tingkat kepolaran berbeda akan tertinggal. Kromatografi mempunyai dua komponen utama dalam pemisahannya yaitu fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam adalah bagian yang menahan senyawa agar tidak larut bersama eluen dengan cara mengabsorpsi senyawa yang memiliki kepolaran sama dengan kepolaran fasa diam tersebut. Sedangkan fasa gerak adalah bagian yang membawa senyawa dengan kepolaran yang diinginkan (Skoog, 2014).

Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan kromatografi dengan fase diam berupa padatan dan fase gerak berupa cairan. Prinsip kerjanya berdasarkan kepolaran dari senyawa terhadap eluen. Fasa diam pada KLT terdistribusi pada media seperti kaca atau aluminium. Fasa diam yang sering digunakan pada KLT adalah silika gel, alumina, dan bubuk selulosa. Silika gel memiliki partikel yang mengandung gugus hidroksil pada permukaannya sehingga dapat mengikat senyawa yang bersifat polar. Sedangkan fasa gerak yang digunakan tergantung dari kepolaran senyawa yang akan dipisahkan. Semakin kecil perbedaan kepolaran antara senyawa dengan eluen maka akan semakin besar jarak perpindahan sampel (Stahl, 2013).

Metode pemisahan kromatografi lapis tipis ini telah banyak digunakan oleh penelitian terdahulu dalam analisis biomarka batubara maupun sedimen lain. Kara-Gülbay dkk (2019) menggunakan kromatografi lapis tipis untuk memisahkan fraksi hidrokarbon aromatik, fraksi hidrokarbon jenuh, dan fraksi polar pada batubara.

2.5.3 Analisis Biomarka

Salah satu metode yang umum digunakan dalam analisis biomarka adalah kromatografi gas – spektrometri massa (KG-SM). KG-SM merupakan gabungan antara kromatografi gas dengan spektrometri massa. Kromatografi gas memisahkan komponen-komponen dari sampel dengan mendistribusikan sampel di antara fase gerak (gas) dan fase diam (cair atau padat). Sedangkan spektrometri massa (SM) memberikan informasi tentang identitas senyawanya (Skoog, 2014). 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 sehingga struktur molekul dapat diketahui. Molekul mempunyai pola fragmentasi yang khas sehingga 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, pemisahan 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).

Analisis KG-SM dilakukan dengan menginjeksikan sampel ke kolom kromatografi gas. Selanjutnya sampel diuapkan dan dibawa menuju kolom kapiler dengan bantuan aliran gas inert. Kolom kapiler, yang biasanya memiliki panjang 10-30 m dan diameter 0.1-0.5 mm, terdapat pada sebuah ruang yang suhunya bervariasi sesuai volatilitas sampel yang dianalisis. Bagian dalam kolom kapiler terdapat fase diam dengan polaritas rendah. Laju aliran sampel menuju kolom kapiler tergantung pada titik didih dan derajat afinitas dari sampel tersebut. Semakin tinggi titik didih dan afinitasnya, semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk melewati

kolom. Lamanya waktu yang dibutuhkan oleh komponen senyawa untuk melewati kolom disebut dengan waktu retensi (Solomons, 2011).

Komponen-komponen dari senyawa selanjutnya memasuki spektrometer massa. Setiap senyawa yang memasuki spektrometer massa akan ditembak dengan elektron berenergi tinggi menghasilkan ion molekul yang bermuatan listrik, yaitu molekul yang hanya kehilangan 1 elektron dan menghasilkan molekul dengan berat molekul senyawa asal, yang biasa disebut dengan ion molekuler (M^+). Fragmen ion yang paling banyak terbentuk akan menghasilkan puncak yang paling tinggi pada spektrum massa, yang disebut puncak dasar (base peak). Puncak dasar tersebut dapat menggambarkan karakteristik dari golongan senyawa tertentu. Deteksi pada fragmen ion yang lain juga dapat digunakan untuk membantu mengidentifikasi struktur molekul karena masing-masing komponen akan membentuk pola fragmentasi yang berbeda (Pavia dkk, 2009; Tissue, 2013).

KG-SM dapat digunakan dalam bidang geokimia untuk menganalisis karakteristik berbagai fragmen dalam senyawa biomarka. Beberapa karakteristik fragmen ion dari berbagai senyawa biomarka dapat dilihat pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2. 2 Karakteristik fragmen ion senyawa biomarka

Fraksi Hidrokarbon Alifatik		
Kelompok Senyawa	Fragmentogram (m/z)	Referensi
<i>n</i> -Alkana	57	Battacharya dkk (2014), Tewari dkk (2017), Kumar dkk (2019)
Isoprenoid	57	
Seskuiterprenoid	123	
Sterana	217	Sutton dkk (2016), Kara-Gülbay dkk (2019)

Fraksi Hidrokarbon Alifatik			
Kelompok Senyawa	Fragmentogram (m/z)		Referensi
Hopana	191		Kara-Gülbay dkk (2019), Zetra dkk (2020)
Fraksi Hidrokarbon Aromatik			
Senyawa	Karakteristik Fragmen (m/z)		Referensi
	BP	M⁺	
Naftalena	128	128	Huang dkk. (2004), Sarmiento dkk. (2011)
Alkil naftalena	142	142	
	156	156	
	170	170	
Kadalena	183	198	Romero-Sarmiento dkk. (2011), Patra dkk (2018)
Isokadalena			
Fenantrena	178	178	
Pirena	204	204	
Retena	219	234	Jiang dan George (2019), Romero-Sarmiento dkk. (2011)
Ionena	159	174	Amijaya dan Littke (2006), Sonibari dkk. (2012), Patra dkk. (2018)
Metil ionena	173	188	
Kalamena	159	202	Sonibari dkk. (2012), Mallick dkk (2014)

Keterangan: BP (Base Peak/Puncak Dasar); M⁺ (ion molekuler)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah mortar dan alu, alat pengayak dengan ukuran pori 200 mesh, ultrasonik, seperangkat alat ekstraksi soklet, seperangkat alat rotari evaporator vakum Buchi R-210, pipet pasteur, gelas beker, spatula, pengaduk kaca, neraca analitik, kromatografi lapis tipis (KLT) silica gel GF₂₅₄, bejana pengembang (chamber), lampu UV 254 nm, pengerok, kolom tulip, oven, botol vial ukuran 2 ml, dan seperangkat instrumen kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM) Agilent D5975C.

3.2 Sampel dan Bahan

Sampel yang dianalisis pada penelitian ini yaitu batuan sedimen PLM-4 yang diambil dari singkapan Polaman, Sendang Harjo, Kabupaten Blora, Jawa Tengah. Sampel sedimen PLM-4 diambil pada koordinat latitute 6°54'11.28" S dan longitute 111°26'30.11" E. Sedimen ini berwarna abu-abu kecoklatan seperti yang ditunjukkan pada **Gambar** 2.3.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain aseton p.a, *n*-heksana p.a, diklorometana p.a., gas nitrogen, kapas, HCl, etil asetat, *seasand*, *cellite*, serbuk Cu, kertas saring, aquades, aluminium foil, dan parafilm.

3.3 Prosedur

3.3.1 Preparasi Alat dan Bahan

Peralatan yang hendak digunakan dicuci dengan sabun hingga bersih menggunakan ultrasonik kemudian dikeringkan dalam oven. Semua peralatan dibilas dengan air, aseton, dan diklorometana sehingga bebas dari lemak (kondisi geokimia). Peralatan tersebut dibungkus menggunakan aluminium foil sebelum digunakan.

Pipet pasteur, kapas, *seasand*, dan *cellite* dicuci menggunakan seperangkat soklet selama 6 jam dengan pelarut diklorometana kemudian dimasukkan kedalam oven pada suhu 60°C. Hal ini dilakukan untuk menguapkan pelarut yang tersisa. Selanjutnya peralatan tersebut dibungkus menggunakan aluminium foil sebelum digunakan.

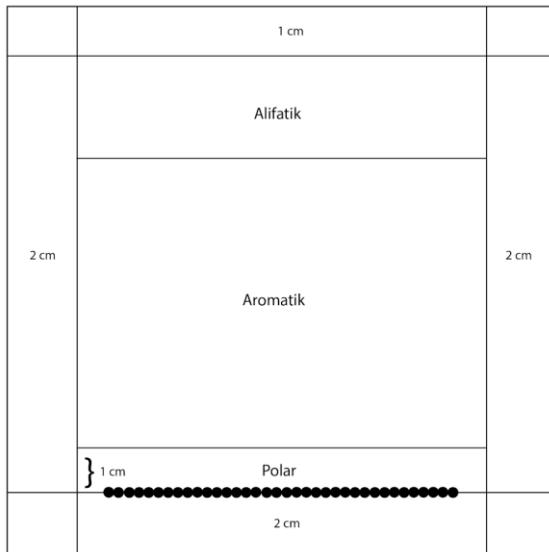
Plat KLT yang akan digunakan untuk fraksinasi diberi garis batas atas sepanjang 1 cm, sedangkan garis batas bawah, kanan, dan kiri masing-masing 2 cm. Selanjutnya plat KLT dielusi menggunakan etil asetat 70 mL didalam chamber. Elusi dilakukan hingga 0,5 cm di bawah batas atas. Kemudian plat KLT diambil dan diletakkan secara terbalik pada rak kayu dan dibiarkan hingga mengering pada suhu ruang. Selanjutnya plat KLT dibungkus menggunakan aluminium foil dan diaktivasi dalam oven pada suhu 100°C selama 4 jam sebelum digunakan. Hal ini dilakukan untuk menguapkan air atau pelarut yang tersisa sehingga plat KLT tidak terkontaminasi oleh pengotor.

3.3.2 Ekstraksi Sampel Sedimen

Sedimen PLM-4 dihaluskan menggunakan mortar dan alu kemudian disaring menggunakan pengayak 200 mesh. Sebanyak 100 gram sampel sedimen 200 mesh dibungkus menggunakan kertas saring lalu dimasukkan ke dalam seperangkat alat soklet dengan pelarut diklorometana 300 ml. Ekstraksi soklet dijalankan selama 36 jam. Hasil ekstraksi dievaporasi menggunakan rotari evaporator vakum pada suhu 50°C hingga ekstrak menjadi pekat. Selanjutnya ekstrak pekat sedimen dipindahkan ke dalam botol vial 2 ml dan dialiri gas nitrogen hingga mengering. Ekstrak kering sedimen yang dihasilkan ditimbang menggunakan neraca analitik.

3.3.3 Fraksinasi Ekstrak Sedimen

Ekstrak kering sedimen dilarutkan dalam diklorometana kemudian ditotolkan pada plat KLT, yang sebelumnya telah diaktivasi, tepat pada garis batas bawah. Selanjutnya plat KLT dielusi menggunakan eluen *n*-heksana sebanyak 70 mL hingga 0,5 cm di bawah garis batas atas. Kemudian plat KLT diangkat dan diletakkan dalam posisi terbalik (bagian atas berada di bawah) pada rak kayu dan dibiarkan mengering pada suhu ruang. Selanjutnya plat KLT diletakkan dibawah sinar UV dan diamati pita yang terbentuk. Pita-pita yang terbentuk ditandai sebagai fraksi polar, fraksi aromatik, dan fraksi alifatik dengan cara diberi garis tipis menggunakan pensil seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 3.1**. Selanjutnya plat KLT dikerok sesuai dengan garis masing-masing fraksi. Silika hasil pengerokan dibungkus menggunakan aluminium foil lalu dihaluskan hingga menjadi serbuk.



Gambar 3. 1 Skema pita yang terbentuk pada plat KLT

Prosedur selanjutnya adalah memisahkan masing-masing fraksi dari serbuk silika dengan cara diekstrak menggunakan kolom tulip. Kapas, *seasand*, dan *cellite* dimasukkan ke dalam kolom tulip, yang sebelumnya telah diperlakukan secara geokimia, lalu dialiri menggunakan pelarut diklorometana. Hal ini dilakukan untuk memadatkan kapas, *seasand*, dan *cellite* serta untuk memastikan kolom siap digunakan. Serbuk silika yang mengandung masing-masing fraksi dimasukkan ke dalam kolom kemudian dialiri dengan pelarut diklorometana. Ekstrak dari masing-masing fraksi ditampung dalam labu evaporator. Ekstrak masing-masing fraksi yang dihasilkan diuapkan pelarutnya menggunakan rotari evaporator vakum pada suhu 50°C hingga ekstrak menjadi pekat. Selanjutnya ekstrak pekat fraksi polar dan fraksi alifatik dipindahkan ke botol vial 2 ml dan dialiri gas nitrogen hingga mengering, kemudian ditimbang menggunakan neraca analitik. Sedangkan untuk fraksi aromatik dilakukan prosedur desulfurisasi dengan cara mengalirkan ekstrak pekat fraksi aromatik ke dalam pipet pasteur yang didalamnya telah dimasukkan kapas dan serbuk Cu. Sebelum digunakan serbuk Cu dicuci dengan HCl, aquades, aseton dan diklorometana secara berturut-turut. Hasil desulfurisasi fraksi aromatik ditampung dalam botol vial 2 ml dan dialiri gas nitrogen hingga mengering, kemudian ditimbang menggunakan neraca analitik.

3.3.4 Analisis Biomarka

Fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik dianalisis menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (KG-SM). Instrumen yang digunakan adalah KG-SM Agilent D5975C dengan tipe kolom HP-5MS (60 μm x 250 μm x 0,33 μm). Sampel dilarutkan dalam pelarut *n*-heksana, kemudian disuntikkan pada KG-SM dengan kolom HP-5MS. Gas helium sebagai gas pembawa dengan laju alir 1 mL/menit. Suhu awal diatur pada 70°C ditahan selama 3 menit agar pelarut dapat menguap dengan sempurna. Pada rentang 70-160°C, kenaikan suhu diatur 10°C/menit. Sedangkan pada rentang suhu 160-320°C, kenaikan

suhu diatur 3°C/menit. Suhu isothermal 320°C dipertahankan selama 20 menit. Spektrometer massa dioperasikan dengan energi elektron 70eV. Data yang diperoleh dianalisis lebih lanjut dengan *Enhanced Chemstation software*. Senyawa-senyawa diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z spesifik, pola waktu retensi, dan fragmentasi spektrum massa yang diperoleh, serta dibandingkan dengan hasil yang telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (misalnya : Romero-Sarmiento dkk, 2011; Battacharya dkk, 2014; Sutton dkk, 2016; Tewari dkk, 2017; Patra dkk, 2018; Kara-Gülbay, 2019; Kumar dkk, 2019).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi dan Fraksinasi Sedimen PLM-4

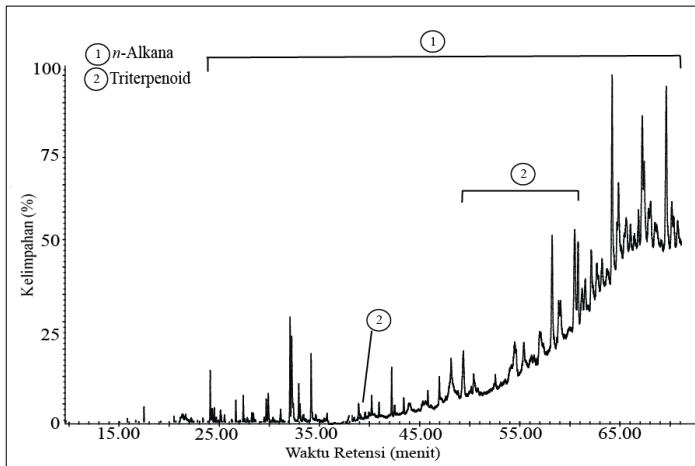
Ekstraksi terhadap sampel sedimen PLM-4 menggunakan pelarut diklorometana menghasilkan ekstrak organik total yang berwarna kuning pucat sebanyak 103,8 mg. Fraksinasi terhadap ekstrak sedimen menggunakan eluen *n*-heksana menghasilkan fraksi alifatik, aromatik, dan polar. Fraksi alifatik yang dihasilkan berwarna putih bening sebanyak 2 mg. Sedangkan fraksi polar yang dihasilkan berwarna kuning sebanyak 4,9 mg, serta fraksi aromatik bebas sulfur yang berwarna kuning bening sebanyak 1 mg.

4.2 Identifikasi Biomarka Sedimen PLM-4

Analisis KG-SM terhadap fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik menghasilkan total ion chromatogram (TIC) untuk masing-masing fraksi. Identifikasi biomarka dilakukan dengan mengekstrak kromatogram dalam program data KG-SM menggunakan beberapa fragmentogram yang spesifik. Beberapa fragmentogram *m/z* spesifik yang digunakan dalam analisis biomarka sedimen PLM-4 diantaranya *m/z* 57 untuk biomarka *n*-alkana, *m/z* 191 untuk biomarka triterpenoid, *m/z* 159 untuk biomarka kalamena, serta *m/z* 91 untuk biomarka alkil benzena.

4.3 Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik

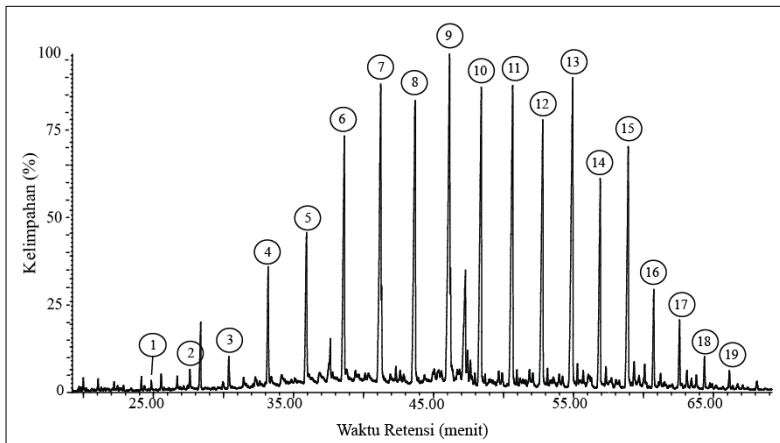
Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik yang teridentifikasi pada sedimen PLM-4 diantaranya adalah biomarka *n*-alkana, dan biomarka triterpenoid. Total ion chromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon alifatik dari sedimen PLM-4 ditunjukkan pada **Gambar 4.1**



Gambar 4. 1 TIC biomarka fraksi hidrokarbon alifatik

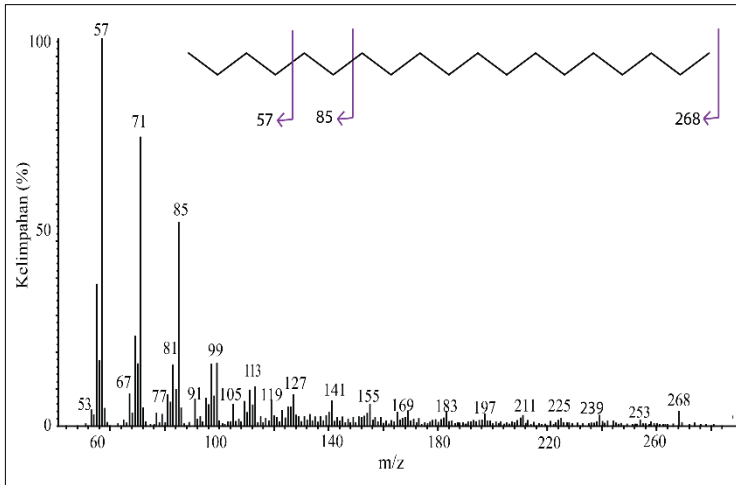
4.3.1 Biomarka *n*-alkana

Identifikasi biomarka *n*-alkana sampel sedimen PLM-4 dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 57 dan membandingkan pola waktu retensi serta spektrum massa tiap puncak dengan hasil penelitian yang telah dipublikasikan oleh peneliti terdahulu (misalnya: Kim dkk, 2017; Jiang dan George, 2018; Gadelhaa, 2019; Kumar dkk, 2019; Zetra dkk, 2020). Fragmentogram m/z 57 sedimen PLM-4 menunjukkan adanya 19 puncak senyawa *n*-alkana seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.2**. Puncak-puncak tersebut dianalisis lebih lanjut spektrum massanya untuk mengetahui struktur senyawa masing-masing puncak.



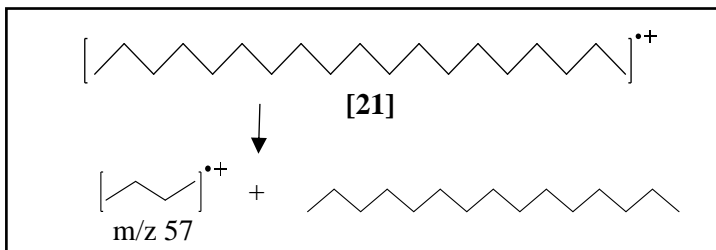
Gambar 4. 2 Fragmentogram m/z 57 yang menunjukkan adanya 19 puncak senyawa *n*-alkana

Spektrum massa senyawa *n*-alkana pada sedimen PLM-4 yang dianalisis mengikuti pola fragmentasi yang khas. Pola fragmentasi khas *n*-alkana yaitu menurun secara linier dari puncak m/z 57 sebagai puncak dasar, m/z 71, 85, 99, 113, dan seterusnya dengan penambahan 14 sebagai lepasnya gugus metilen ($-\text{CH}_2$) (Herod dkk, 1995). Spektrum massa puncak 1 pada m/z 57 ditunjukkan pada **Gambar 4.3**.



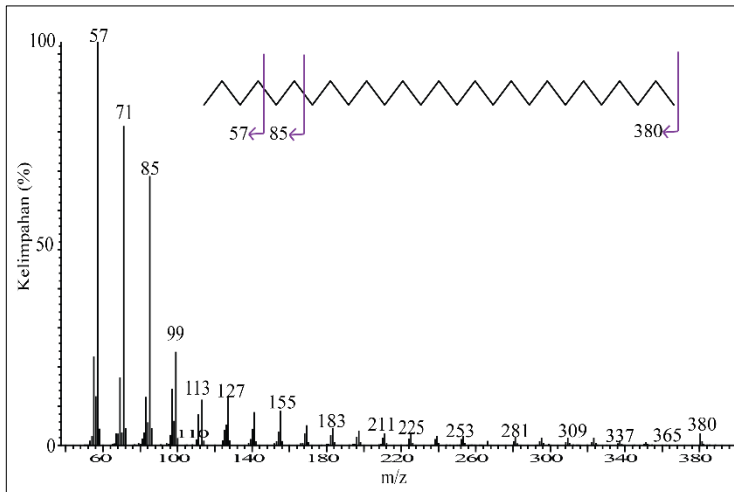
Gambar 4. 3 Spektrum massa puncak 1 m/z 57

Pola spektrum massa pada senyawa *n*-alkana puncak 1 (**Gambar 4.3**) menunjukkan fragmen ion m/z 57, 71, 85, 99, 113 dan seterusnya. Hal ini sesuai dengan penjelasan diatas bahwa penambahan 14 satuan sampai ion molekul m/z 268. Pada ujung fragmentogram ditandai dengan lepasnya gugus metil (-CH₃) atau melepas 15 satuan. Dengan demikian ion molekul m/z 268 adalah senyawa *n*-alkana yang memiliki 19 atom C dan 40 atom H. Senyawa tersebut adalah *n*-nonadekana [21]. Reaksi fragmentasi dari senyawa *n*-nonadekana ditunjukkan pada **Gambar 4.4**

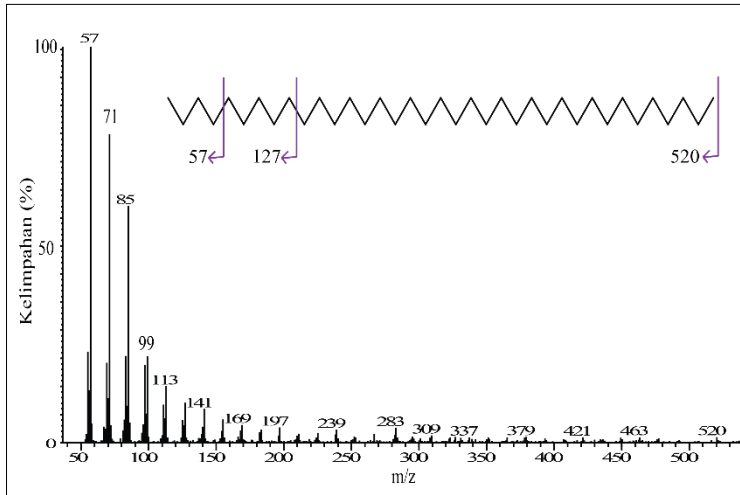


Gambar 4. 4 Fragmentasi senyawa *n*-nonadekana

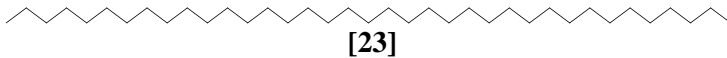
Interpretasi yang sama juga berlaku pada pola spektrum massa puncak 9 yang ditunjukkan pada **Gambar 4.5** dan puncak 19 yang ditunjukkan pada **Gambar 4.6**. Berdasarkan spektrum massanya senyawa tersebut juga memiliki fragmen m/z 57, 71, 85, 99, 113 dan seterusnya. Penambahan 14 satuan masing-masing sampai ion molekul m/z 380 dan ion molekul m/z 520 menunjukkan bahwa **Gambar 4.5** adalah senyawa *n*-heptakosana ($C_{27}H_{56}$) [22] sedangkan **Gambar 4.6** adalah senyawa *n*-heptatriakontana ($C_{37}H_{76}$) [23].



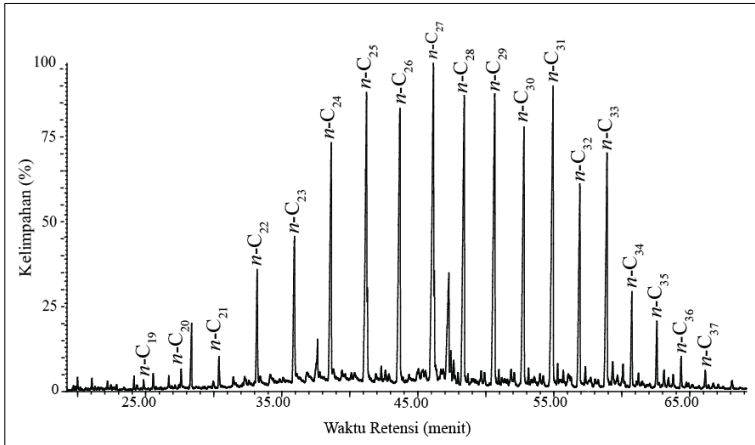
Gambar 4. 5 Spektrum massa puncak 9 m/z 57



Gambar 4. 6 Spektrum massa puncak 19 m/z 57



Berdasarkan pola interpretasi spektrum massa seperti ditunjukkan pada **Gambar 4.3**, **Gambar 4.5** dan **Gambar 4.6** tersebut, maka deret homolog *n*-alkana yang teridentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 dapat diketahui sebagai *n*-C₁₉-*n*-C₃₇. Fragmentogram m/z 57 yang menunjukkan kelimpahan *n*-alkana (*n*-C₁₉-*n*-C₃₇) ditunjukkan pada **Gambar 4.7**. Kelimpahan tertinggi senyawa *n*-alkana berturut-turut terdapat pada *n*-C₂₇, *n*-C₃₁, *n*-C₂₅ dan *n*-C₂₉ seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.1**



Gambar 4. 7 Fragmentogram m/z 57 yang menunjukkan kelimpahan homolog alkana $n\text{-C}_{19}\text{-}n\text{-C}_{37}$

Tabel 4. 1 Kelimpahan biomarka n -alkana

Kode Puncak	Rt (min)	M^+ (m/z)	Senyawa	Kelimpahan (%)
1	24,85	268	$n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	0,14
2	27,60	282	$n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$	0,3
3	30,39	296	$n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$	0,59
4	33,19	310	$n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$	2,42
5	35,93	324	$n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$	3,59
6	38,63	338	$n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$	6,57
7	41,23	352	$n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$	10,3
8	43,69	366	$n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$	9,43
9	46,15	380	$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$	11,44
10	48,41	394	$n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$	9,57
11	50,66	408	$n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$	10,15
12	52,80	422	$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$	8,17

Kode Puncak	Rt (min)	M ⁺ (m/z)	Senyawa	Kelimpahan (%)
13	54,95	436	<i>n</i> -C ₃₁ H ₆₄	10,68
14	56,91	450	<i>n</i> -C ₃₂ H ₆₆	5,52
15	58,91	464	<i>n</i> -C ₃₃ H ₆₈	7,16
16	60,73	478	<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	2,06
17	62,58	492	<i>n</i> -C ₃₅ H ₇₂	1,31
18	63,43	506	<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	0,19
19	66,13	520	<i>n</i> -C ₃₇ H ₇₆	0,4

Keterangan: Rt (waktu retensi dalam menit), M⁺ (ion molekuler)

Keberadaan *n*-alkana rantai medium (C₁₉-C₂₆) pada sedimen PLM-4 dapat mengindikasikan bahan organik bersumber pada makrofita akuatik (Kim dkk, 2017; Bechtel dkk, 2020) serta adanya aktivitas bakteri dalam lingkungan pengendapan sedimen (Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Bechtel dkk, 2020; Zetra dkk, 2020). Sedangkan adanya *n*-alkana rantai panjang (C₂₇-C₃₇) mengindikasikan bahwa sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terestrial (Peters dkk, 2005; Fabianska dan Kurkiewicz, 2013; Darilmaz, 2017; Qian dkk, 2018; Zetra dkk, 2020). Stojanovic dan Zivotic (2013), Bechtel dkk (2016), dan Simoneit dkk (2020) menyatakan apabila teridentifikasi *n*-alkana dengan rentang karbon C₂₁-C₃₀ pada suatu sedimen, dimana puncak maksimum berada pada C₂₇ atau C₂₉ secara signifikan menunjukkan kontribusi dari apikultikular lilin sebagai bahan organik sedimenter. Hal ini juga didukung dengan nilai *wax index* yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2**, yaitu sebesar 0,15. Nilai *wax index* didapatkan dari rasio penjumlahan senyawa *n*-alkana C₂₁ dan C₂₂ dengan penjumlahan C₂₈ dan C₂₉. Nilai *wax index* < 1 dapat mengindikasikan dominasi masukan bahan organik tumbuhan tingkat tinggi terestrial. Sedangkan, apabila nilai *wax index* >1 mengindikasikan bahwa sampel berasal dari lingkungan marine (Jiang dan George, 2018; Qian dkk, 2018).

Selain itu, rasio C_{31}/C_{19} juga menunjukkan adanya dominasi tumbuhan tingkat tinggi terrestrial dalam sumber senyawa organik. Seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** bahwa nilai rasio C_{31}/C_{19} dari sedimen PLM-4 sebesar 75,34. Parameter C_{31}/C_{19} menunjukkan kontribusi hidrokarbon dari terrestrial atau marine. Apabila nilai $C_{31}/C_{19} > 0,4$ mengindikasikan sumber berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, sedangkan nilai $C_{31}/C_{19} < 0,4$ mengindikasikan sumber berasal dari lingkungan marine (Sojinu dkk, 2012; Adeniji dkk., 2017; Darilmaz, 2017). Parameter lain yang dapat digunakan untuk memperkirakan sumber senyawa organik dari sedimen PLM-4 adalah OEP, CPI, NAR, P_{aq} dan ACL yang dapat dilihat pada **Tabel 4.2** (Mille dkk, 2007; Adeniji dkk., 2017; Kim dkk, 2017; Bliedtner dkk, 2018; Jiang dan George, 2018; Patra dkk, 2018; Kara-Gülbay dkk, 2019; Kumar dkk, 2019).

Tabel 4. 2 Parameter biomarka *n*-alkana

OEP ^a	CPI ^b	Wax Index ^c	C_{31}/C_{19} ^d	NAR ^e	P_{aq} ^f	ACL ^g
1,2	1,35	0,15	75,34	0,05	0,4	28,72

Keterangan:

$${}^a \text{OEP} = \left(\frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

indikator sumber (Bliedtner dkk., 2018; Patra dkk, 2018; Qian dkk, 2018)

$${}^b \text{CPI} = 0,5 \left\{ \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36})} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

indikator sumber dan kematangan termal (Kim dkk, 2017; Patra dkk, 2018; Kara-Gülbay dkk, 2019; Kumar dkk, 2019)

$${}^c \text{ Wax Index} = \frac{(C_{21}+C_{22})}{(C_{28}+C_{29})} \dots\dots\dots (3)$$

indikator sumber (Jiang dan George, 2018; Qian dkk, 2018)

^d C_{31}/C_{19} ; indikator sumber (Sojinu dkk, 2012; Adeniji dkk., 2017; Darilmaz, 2017)

$${}^e \text{ NAR} = \frac{\Sigma(C_{19}-C_{32})-2(\Sigma\text{genap } C_{20}-C_{32})}{\Sigma(C_{19}-C_{32})} \dots\dots\dots (4)$$

indikator sumber (Mille dkk, 2007; Darilmaz, 2017; Kim dkk., 2017)

$${}^f \text{ P}_{\text{aq}} = \frac{C_{23}+C_{25}}{C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31}} \dots\dots\dots(5)$$

indikator sumber (Kim dkk, 2017; Kumar dkk, 2019; Bechtel dkk, 2020)

$${}^g \text{ ACL} = \left(\frac{25 \times C_{25} + 27 \times C_{27} + 29 \times C_{29} + 31 \times C_{31} + 33 \times C_{33}}{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}} \right) \dots\dots\dots (6)$$

indikator sumber (Adeniji dkk, 2017; Kim dkk, 2017; Bliedtner dkk, 2018; Kumar dkk, 2019)

Odd Even Predominance merupakan salah satu parameter yang dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik sedimen PLM-4. OEP adalah rasio karbon ganjil terhadap karbon genap pada senyawa *n*-alkana. Apabila nilai OEP < 1 menunjukkan bahwa senyawa *n*-alkana yang terdapat pada suatu sampel didominasi oleh karbon genap. Sedangkan, nilai OEP > 1 menunjukkan adanya dominasi karbon ganjil yang dapat mengindikasikan bahwa senyawa *n*-alkana berasal dari lapisan kutikula tumbuhan tingkat tinggi (Bush dan Mcinerney, 2013; Patra dkk., 2018; Qian dkk, 2018). Nilai OEP dari sedimen PLM-4 seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** sebesar 1,2

menunjukkan adanya dominasi rantai ganjil terhadap genap. Hal ini menunjukkan adanya input dari kutikula tumbuhan tingkat tinggi dalam sumber senyawa organik. Dominasi karbon ganjil terhadap genap dapat juga dinyatakan dalam *Carbon Preference Index (CPI)*. CPI merupakan perbandingan antara karbon ganjil terhadap karbon genap terutama pada *n*-alkana di atas C_{25} (Bray dan Evans, 1961; Kim dkk., 2017). Jika nilai $CPI > 1$ maka mengindikasikan senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial. Sedangkan jika nilai $CPI < 1$ maka menandakan bahwa bahan organik sedimen berasal dari fitoplankton, alga, bakteri, jamur dan/atau adanya kontaminasi dengan minyak bumi (Fabińska dkk, 2013; Jiang dan George, 2018; Kumar dkk, 2019). Nilai CPI dari sedimen PLM-4 yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** sebesar 1,35. Hal ini menunjukkan bahwa sumber senyawa organik sedimen PLM-4 berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial. Selain sebagai indikator asal usul, nilai CPI juga dapat digunakan sebagai parameter kematangan sedimen. Nilai $CPI > 1$ menunjukkan kematangan yang rendah pada sampel geologi (El-Nady dkk, 2014; Izart dkk, 2015; Kim dkk, 2017). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa sedimen PLM-4 yang dianalisis memiliki tingkat kematangan yang rendah. Hasil serupa juga didapatkan pada batubara Wondama yang mempunyai nilai CPI sebesar 7,82 (Zetra dkk, 2020), batubara Gondwana dengan nilai CPI pada rentang 1,15-1,61 (Patra dkk, 2018), dan batubara dari cekungan Cenozoic dengan nilai CPI pada rentang 1,26-2,82 (Bechtel dkk, 2020). Hal ini merupakan indikasi kematangan yang rendah serta bahan organik bersumber dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial.

Parameter *Average Chain Length (ACL)* juga dapat digunakan untuk menentukan sumber senyawa organik sedimen PLM-4. ACL merupakan parameter yang dapat digunakan untuk menentukan sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi yang mempunyai lapisan kutikula atau berasal dari rumput dan herba (Bliedtner dkk, 2018). Kim dkk (2017) menyatakan bahwa ACL bernilai 26 hingga 30 mengindikasikan sumber

senyawa organik berasal dari kutikula tumbuhan tingkat tinggi. Nilai parameter ACL dari sedimen PLM-4 seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** sebesar 28,72. Hasil serupa juga ditemui pada sampel P6-P11 sedimen dari Teluk Guanabara yang mempunyai nilai ACL pada rentang 28,61-29,38 yang menunjukkan senyawa organik bersumber dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial (Ceccopieri dkk, 2018). Hal ini mendukung beberapa parameter yang sebelumnya telah dibahas.

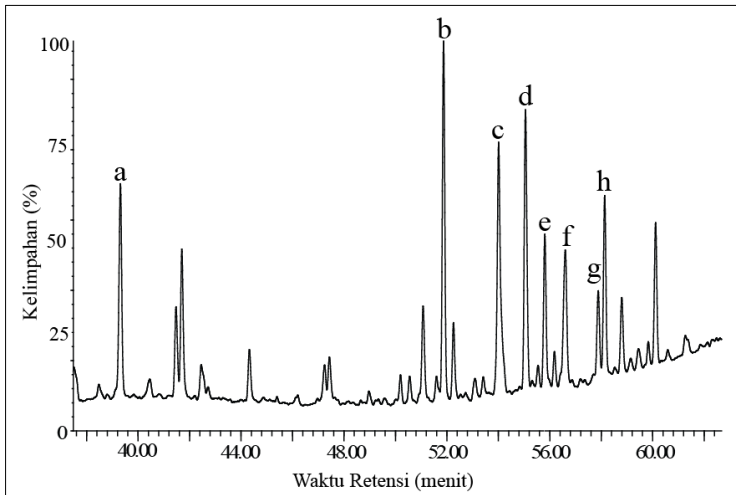
Parameter lain yang dapat memperkirakan sumber senyawa organik sedimen PLM-4 adalah parameter NAR. *Natural n-Alkanes Ratio* (NAR) adalah rasio yang digunakan untuk mengevaluasi sumber hidrokarbon dalam suatu sedimen. NAR dapat memperkirakan proporsi *n*-alkana yang diturunkan secara alami (dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial atau makrofita laut) dan *n*-alkana yang diturunkan dari minyak bumi (sebagai bahan pencemar). Jika nilai NAR mendekati nol maka mengindikasikan hidrokarbon *n*-alkana berasal dari turunan minyak bumi. Sedangkan jika nilai NAR mendekati 1 maka mengindikasikan hidrokarbon *n*-alkana berasal dari turunan tumbuhan tingkat tinggi terrestrial atau makrofita laut (Mille dkk, 2007; Darilmaz, 2017; Kim dkk, 2017). Nilai NAR dari sedimen PLM-4 yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2** sebesar 0,05 (nilai mendekati 0). Hasil serupa juga ditemukan pada sedimen di permukaan Sungai Han, Geum, dan Youngsan, Korea, yang mempunyai rentang nilai NAR sebesar 0.4 hingga 0 (mendekati 0) (Kim dkk, 2017). Hal ini menunjukkan adanya dominasi hidrokarbon *n*-alkana yang diturunkan dari bahan pencemar yaitu minyak bumi dibanding bahan organik yang diturunkan secara alami yaitu dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial atau tumbuhan laut. Namun, berdasarkan parameter-parameter lain yang telah dibahas sebelumnya (CPI, *wax index*, rasio C_{31}/C_{19} , serta kelimpahan *n*-alkana rantai panjang yang lebih dominan dibanding *n*-alkana rantai pendek) mengindikasikan bahwa sumber senyawa organik sedimen PLM-4 berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial serta makrofita akuatik. Selain itu, secara geologi, daerah Polaman tidak terdapat rembesan

minyak bumi. Oleh karena itu parameter ini tidak dapat dijadikan acuan.

Parameter P_{aq} juga dapat digunakan untuk memperkirakan sumber senyawa organik dari sedimen PLM-4. Parameter ini membandingkan antara input tumbuhan tingkat tinggi terrestrial dan makrofita akuatik. Nilai P_{aq} diperoleh dengan membandingkan keberadaan senyawa *n*-alkana yang ditunjukkan pada **Tabel 4.2**. Jika nilai $P_{aq} < 0,1$ maka input berasal dari tanaman terrestrial, nilai 0,1-0,4 menunjukkan input berasal dari *emergent macrophyte*, sedangkan nilai $> 0,4$ menunjukkan input dari *submerged/floating macrophyte* (Ficken dkk, 2000). *Emergent macrophyte* dapat didefinisikan sebagai tanaman berakar pada perairan dangkal yang sebagian besar vegetatifnya muncul di permukaan air, seperti tumbuhan bakau dan teratai. Sedangkan *submerged/floating macrophyte* adalah tanaman yang berakar di dasar air dan sebagian vegetatifnya terendam atau mengambang di permukaan air, seperti *Azolla sp* dan lemna (Hasan dkk, 2009). Nilai P_{aq} dari sedimen PLM-4 adalah 0,4 (**Tabel 4.2**). Hasil yang sama juga diperoleh pada sedimen P5 dari muara Potengi NE, Brazil yaitu sebesar 0,28 (Kumar dkk, 2019). Hal ini mengindikasikan sumber senyawa organik berasal dari *emergent macrophyte*.

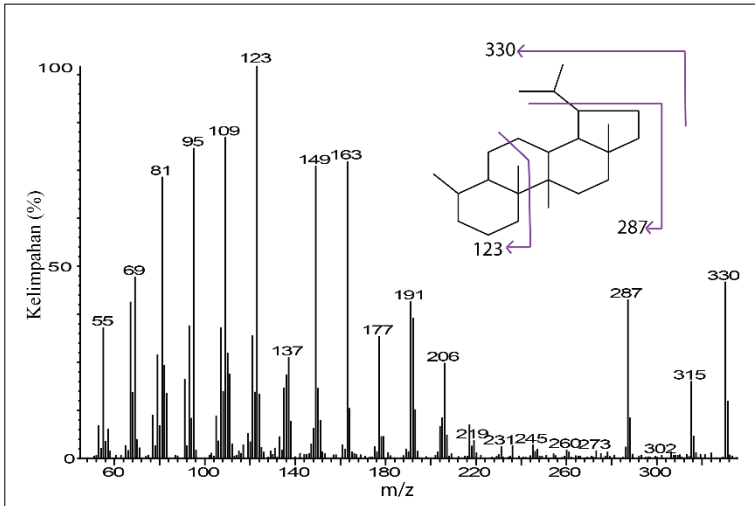
4.3.2 Biomarka Triterpenoid

Identifikasi biomarka triterpenoid pada sedimen PLM-4 dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 191 dan diperoleh fragmentogram seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.8**.



Gambar 4. 8 Fragmentogram m/z 191 yang menunjukkan kelimpahan biomarka triterpenoid

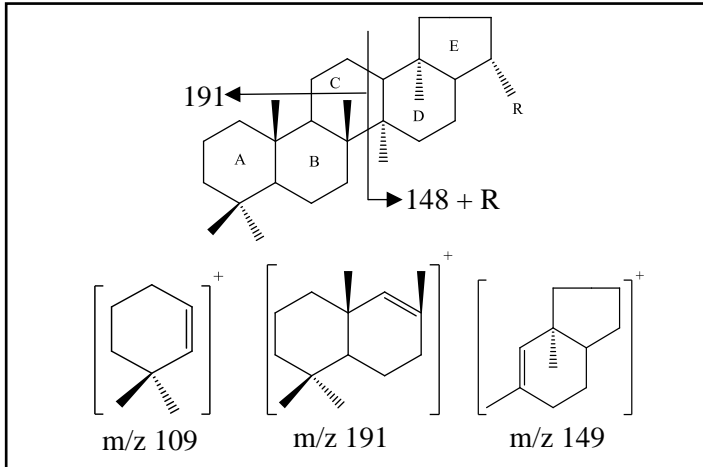
Puncak-puncak pada fragmentogram m/z 191 dianalisis lebih lanjut spektrum massanya untuk mengetahui struktur senyawa masing-masing puncak. Spektrum massa puncak a pada fragmentogram m/z 191 dapat dilihat pada **Gambar 4.9**.



Gambar 4. 9 Spektrum massa puncak a m/z 191

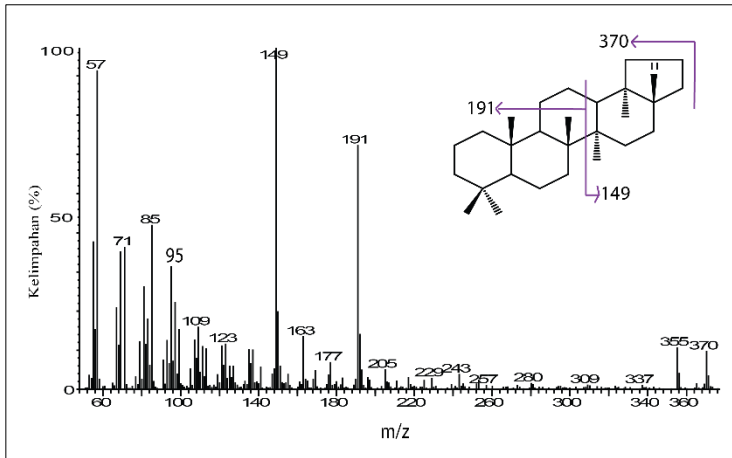
Identifikasi spektrum massa puncak a seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.9** menunjukkan fragmen ion pada m/z 95, 109, 123 (puncak dasar), 137, 149, 163, 177, 191, 206, 287, 315, dan 330. Ion molekuler 330 menunjukkan bahwa senyawa tersebut mempunyai rumus molekul $C_{24}H_{42}$ dengan nilai DBE sebesar 4 (4 derajat ketidakejenuhan). Nilai DBE menunjukkan bahwa senyawa ini diduga mempunyai 4 cincin. Fragmen ion 191 diperoleh dari fragmen $C_{14}H_{23}^+$, sedangkan fragmen 287 terbentuk dari lepasnya radikal dimetil. Berdasarkan analisis tersebut, diduga senyawa ini adalah de-A-lupana[4] (Jacob dkk, 2007).

Spektrum massa senyawa hopanoid memiliki beberapa fragmen ion yang khas, seperti fragmen ion pada m/z 109, 149, dan 191. Pola fragmentasi khas dari senyawa hopanoid ditunjukkan pada **Gambar 4.10**.



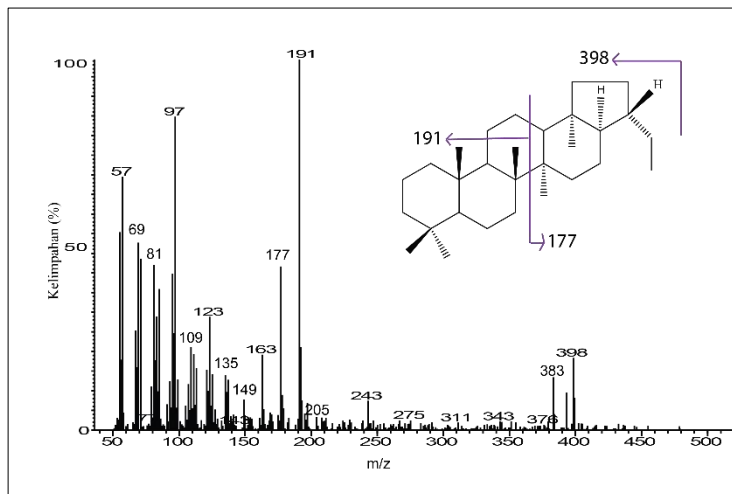
Gambar 4. 10 Fragmen khas senyawa hopanoid

Identifikasi spektrum massa pada puncak b m/z 191 seperti yang terlihat pada **Gambar 4.11** menunjukkan fragmen ion m/z 109 yang menggambarkan fragmen cincin A (**Gambar 4.10**), 123, 149 (puncak dasar) yang menggambarkan fragmen cincin D dan E (**Gambar 4.10**), 177, 191 yang menggambarkan fragmen cincin A dan B (**Gambar 4.10**), 355, dan ion molekuler (M^+) 370. Pada ujung fragmentogram ditandai dengan lepasnya gugus metil ($-CH_3$) atau melepas 15 satuan. Berdasarkan ion molekuler 370 diperoleh nilai DBE sebesar 5 yang menunjukkan adanya 5 cincin. Hal ini sesuai dengan kerangka senyawa hopanoid yang memiliki 5 cincin. Senyawa tersebut ialah C_{27} hopana yaitu $17\beta(H)-22,29,30$ -Trisnorhopana [**6**] dengan puncak ion molekuler pada m/z 370 dan puncak dasar pada m/z 149.



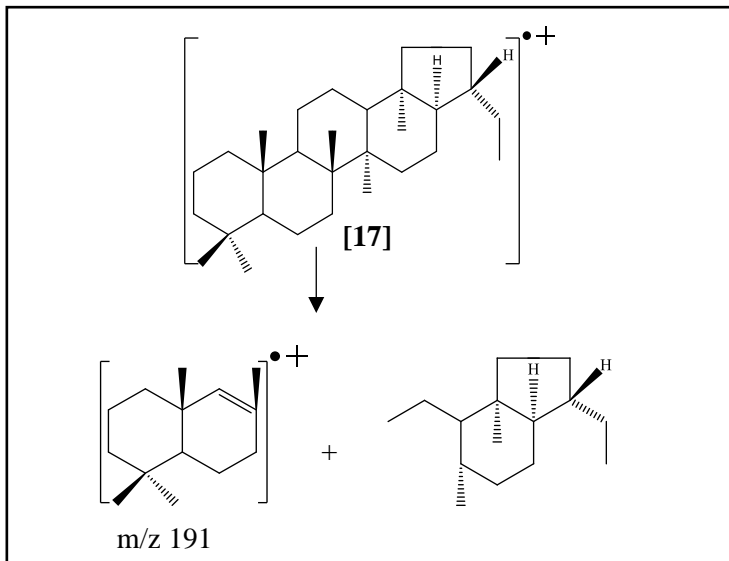
Gambar 4. 11 Spektrum massa puncak b m/z 191

Spektrum massa pada puncak c m/z 191 menunjukkan fragmen ion 149, 177, 191 (puncak dasar), 383, dan ion molekuler (M^+) 398 seperti yang terlihat pada **Gambar 4.12**.



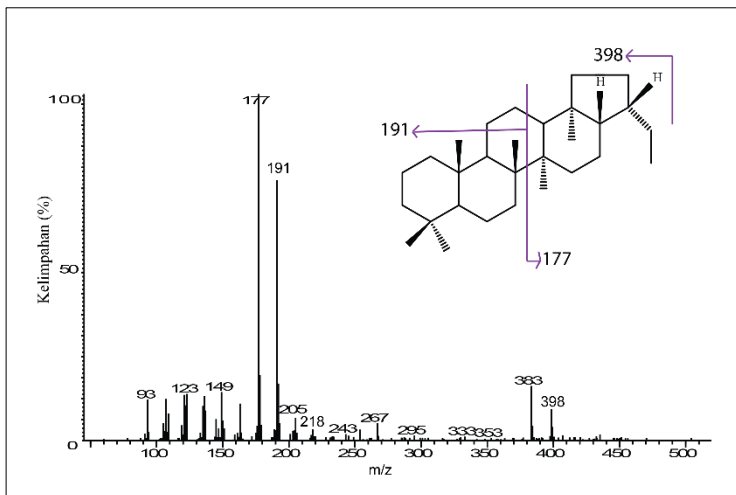
Gambar 4. 12 Spektrum massa puncak c m/z 191

Berdasarkan ion molekuler pada spektrum massa **Gambar 4.12** dapat diketahui nilai DBE sebesar 5 yang mengindikasikan adanya 5 cincin. Hal ini sesuai dengan kerangka senyawa hopanoid. Ion molekuler 398 menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki jumlah atom C sebanyak 29 dan atom H sebanyak 50 (C_{29} hopana). Konfigurasi α atau β untuk posisi H pada C nomor 17 dan 21 ditentukan oleh intensitas fragmen ion m/z 191 dan m/z 148 + R. Apabila intensitas fragmen m/z 191 > m/z 148 + R mengindikasikan konfigurasi 17α , 21β , sedangkan m/z 191 < m/z 148 + R mengindikasikan konfigurasi 17β , 21β (Philip, 1985). Fragmen ion utama m/z 191 dan m/z 177 yang menunjukkan 148 + R dimana R adalah C_2H_5 mengindikasikan bahwa spektrum massa pada **Gambar 4.12** adalah spektrum massa senyawa C_{29} hopana yaitu $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -30-Norhopana [17]. Reaksi fragmentasi dari senyawa $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -30-Norhopana [17] ditunjukkan oleh **Gambar 4.13**.



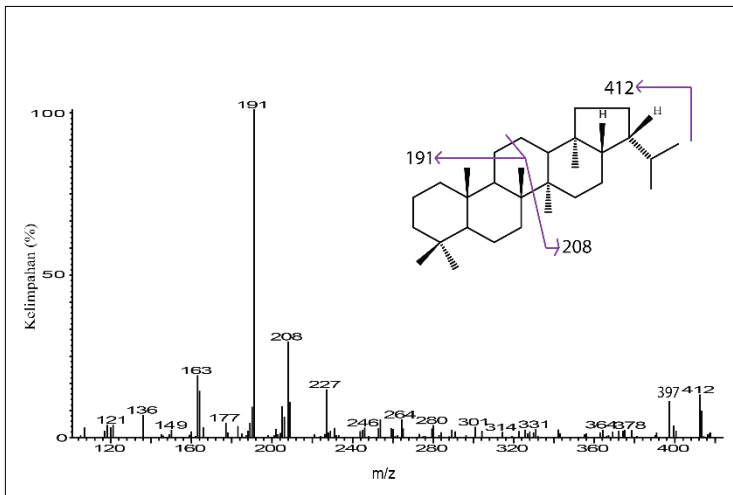
Gambar 4. 13 Fragmentasi senyawa $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -30-Norhopana

Analisis yang sama juga berlaku untuk spektrum massa pada puncak d m/z 191 (**Gambar 4.14**) yang menunjukkan fragmen ion 149, 177 (puncak dasar), 191, 383, dan ion molekuler (M^+) 398. Berdasarkan spektrum massa diketahui intensitas fragmen m/z 177 > 191 mengindikasikan senyawa mempunyai konfigurasi konfigurasi $17\beta, 21\beta$. Sehingga spektrum massa pada **Gambar 4.14** adalah spektrum massa senyawa C_{29} hopana yaitu $17\beta(H), 21\beta(H)$ -30-Norhopana [**18**].



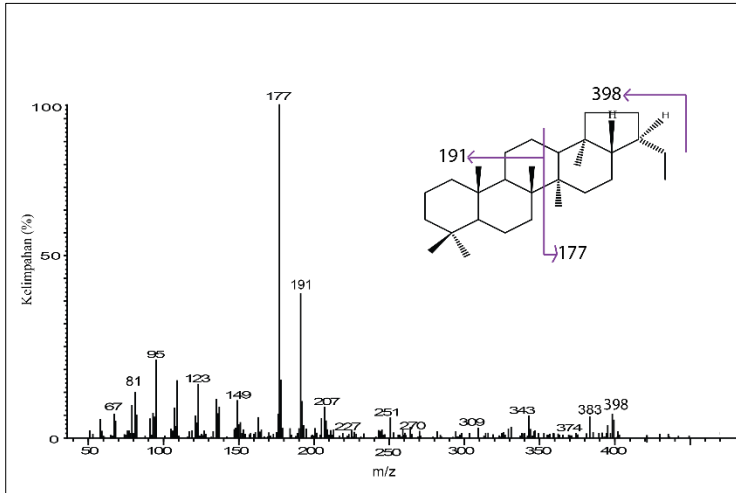
Gambar 4. 14 Spektrum massa puncak d m/z 191

Identifikasi spektrum massa pada puncak e m/z 191 seperti yang terlihat pada **Gambar 4.15** menunjukkan fragmen ion m/z 191 sebagai puncak dasar dengan ion molekuler 412. Berdasarkan ion molekuler diperoleh nilai DBE sebesar 5 yang menunjukkan adanya 5 cincin sesuai dengan kerangka senyawa hopanoid. Senyawa tersebut diduga adalah C₃₀ hopana yaitu 17β(H),21β(H)-Hopana [7].



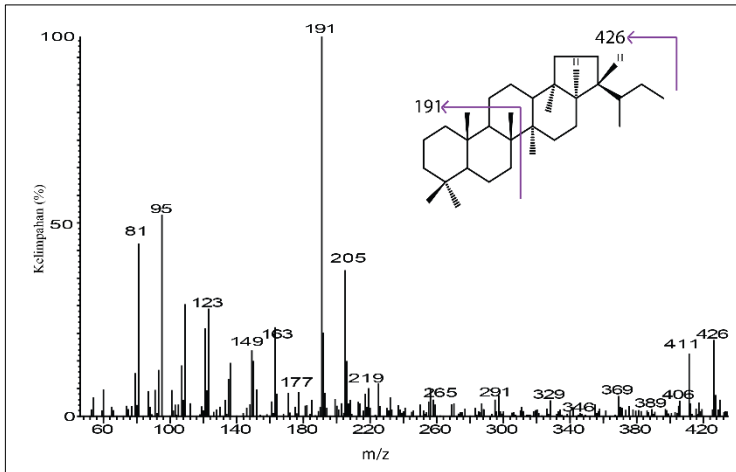
Gambar 4. 15 Spektrum massa puncak e m/z 191

Spektrum massa dengan puncak dasar pada m/z 177 diketahui pada puncak f (**Gambar 4.16**). Senyawa tersebut memiliki fragmen ion 177 (puncak dasar), 191, 343, dan ion molekuler (M⁺) 398 yang menunjukkan adanya 5 derajat ketidakteraturan. Hal ini sesuai dengan ciri khas senyawa hopanoid yang memiliki 5 cincin. Sehingga dapat diketahui spektrum massa pada **Gambar 4.16** adalah C₂₉ hopana yaitu 17β(H),21α(H)-30-Normoretana [8].

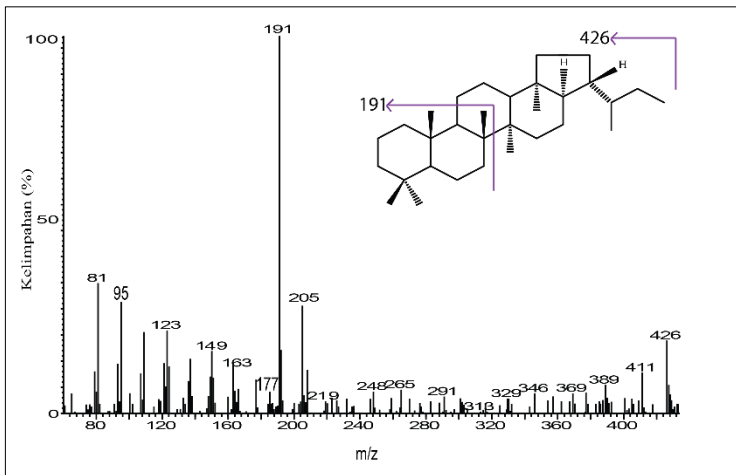


Gambar 4. 16 Spektrum massa puncak f m/z 191

Identifikasi spektrum massa pada puncak g seperti yang terlihat pada **Gambar 4.17** dan puncak h yang ditunjukkan oleh **Gambar 4.18** m/z 191 menunjukkan fragmen ion m/z 191 (puncak dasar) yang menggambarkan fragmen dari cincin A dan B (**Gambar 4.10** hal 44), 205, 219, serta memiliki ion molekuler (M^+) 426. Berdasarkan ion molekuler diperoleh nilai DBE sebesar 5 menunjukkan adanya 5 cincin yang sesuai dengan kerangka senyawa hopanoid. Hasil analisis berdasarkan fragmen ion dan pola waktu retensi menunjukkan bahwa spektrum massa pada **Gambar 4.17** dan **Gambar 4.18** adalah C_{31} hopana yaitu senyawa 22S-17 α (H),21 β (H)-Homohopana [**19**] dan 22R-17 α (H),21 β (H)-Homohopana [**20**].



Gambar 4. 17 Spektrum massa puncak g m/z 191



Gambar 4. 18 Spektrum massa puncak h m/z 191

Berdasarkan analisis spektrum massa masing-masing puncak pada fragmentogram m/z 191 sedimen PLM-4, diperoleh senyawa triterpenoid yang kelimpahannya dapat dilihat pada **Tabel 4.3**

Tabel 4. 3 Kelimpahan dan parameter biomarka triterpenoid

Kode Puncak	Rt (min)	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Nama Senyawa	Kelimpahan (%)
a	39,32	123	330	De-A-Lupana	13,16
b	51,87	149	370	17β(H)- 22,29,30- Trisnorhopana	18,59
c	54,01	191	398	17α(H),21β(H) -30- Norhopana	10,19
d	55,05	177	398	17β(H),21β(H) -30- Norhopana	22,78
e	55,81	191	412	17β(H),21β(H) -Hopana	8,85
f	56,55	177	398	17β(H),21α(H) -30- Normoretana	10,38
g	57,88	191	426	22S- 17α(H),21β(H) -Homohopana	5,68
h	58,13	191	426	22R- 17α(H),21β(H) -Homohopana	10,37
Parameter					Nilai
$C_{29}\beta\beta/\alpha\beta^h$					2,24
$C_{31}\alpha\beta S/(S+R)^i$					0,35

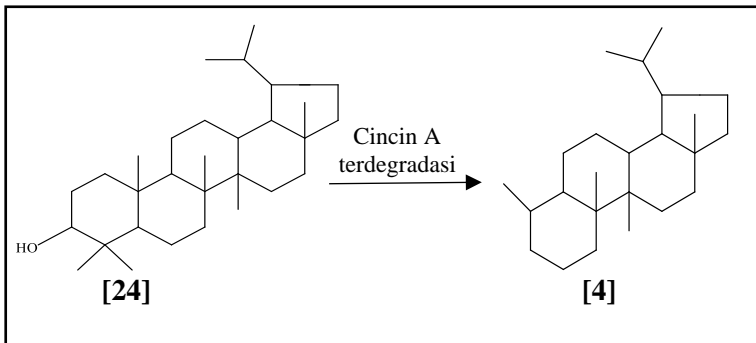
Keterangan: Rt (waktu retensi dalam menit), BP (base peak/puncak dasar), M⁺ (ion molekul)

$$^h C_{29}\beta\beta/\alpha\beta = \frac{17\beta(H),21\beta(H)-30-Norhopana}{17\alpha(H),21\beta(H)-30-Norhopana} \dots\dots\dots (7)$$

indikator kematangan (Peters dkk., 2005; Romero-Sarmiento, 2011; Hos-Cebi, 2017).

$^iC_{31}\alpha\beta S/(S+R) = 22S-17\alpha(H),21\beta(H)\text{-Homohopana}/(22S-17\alpha(H),21\beta(H)\text{-Homohopana} + 22R-17\alpha(H),21\beta(H)\text{Homohopana}) \dots\dots\dots (8)$
 indikator kematangan (Peters dkk, 2005; Fabiańska dan Danielowska, 2012; Zetra dkk, 2020).

Keberadaan senyawa lupana dalam bentuk de-A-lupana [4] mengindikasikan sumber utamanya berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae yang diturunkan dari senyawa lupeol [24] seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.19** (Nakamura dkk, 2010).



Gambar 4. 19 Degradasi lupeol menjadi de-A-lupana

Senyawa hidrokarbon de-A-triterpenoid merupakan hasil dari proses degradasi triterpenoid pada tahap awal diagenesis (Rullkotter dkk, 1994). Pada lingkungan oksik, triterpenoid mengalami transformasi seperti reaksi oksidasi, dehidrasi, hidrolisis, dekarboksilasi, dan terbukanya cincin (desiklisasi) serta reaksi aromatisasi (Simoneit, 1986). Perubahan oksidatif pada triterpenoid ditandai dengan adanya aromatisasi cincin yang biasanya dimulai dari cincin A, yaitu cincin yang mengandung gugus fungsi. Perubahan tersebut muncul selama proses diagenesis pada lingkungan pengendapan, atau proses transformasi termal (Versteegh dkk, 2004). Secara umum

senyawa de-A-triterpenoid ditemukan pada sedimen yang merupakan hasil degradasi fotokimia dan/atau mikrobial dari triterpenoid pentasiklik di bawah kondisi oksidatif yang ditandai dengan lepasnya cincin A (Stefanova dkk, 2008).

Keberadaan senyawa de-A-lupana [4] pada sedimen PLM-4 mengindikasikan sumber senyawa organik berasal dari tumbuhan Angiospermae dan adanya kontribusi mikroba pada lingkungan oksik dalam pembentukannya selama diagenesis. Senyawa de-A-lupana [4] juga ditemukan dalam sedimen Danau Challa di Afrika Timur (Regnery dkk, 2013), sedimen danau di Lüneburger Heide Jerman Utara (Bree dkk, 2016), dan batubara Sangata, Kalimantan Timur, Indonesia (Zetra dkk, 2016b) yang menunjukkan bahwa sumber bahan organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial Angiospermae dan adanya aktivitas bakteri selama pemendaman.

Senyawa hopanoid merupakan biomarka pentasiklik yang diturunkan dari berbagai macam organisme prokariotik. Prekursor utama dari senyawa hopanoid adalah bakteriohopanopoliol (BHPs) yaitu senyawa yang terkandung dalam membran sel lipid beragam bakteri (Talbot dan Farrimond, 2007). Bakteriohopanopoliol terdapat di dalam lapisan bakteri aerobik seperti sianobakter, dan bakteri heterotropik serta metanotropik atau hopena melalui reaksi dehidrasi dan isomerisasi (Talbot dkk., 2008). Selain itu, senyawa hopanoid juga dapat dihasilkan dari biosintesis bakteri pereduksi sulfat. Jenis bakteri tersebut mengandung senyawa hopanoid yang berupa diploten, diplopterol, bakteriohopanotetrol, 35-amino-triol, 35-aminotetrol dan 35-aminopentol. Kerangka dasar senyawa hopanoid yang pertama kali terbentuk berada dalam konfigurasi $\beta\beta$. Bentuk konfigurasi $\beta\beta$ sangat tidak stabil terhadap panas dan asam, sehingga seiring peningkatan suhu selama proses pemendaman pada tahap diagenesis, stereokimia senyawa hopana berotasi membentuk isomer yang lebih stabil, yaitu konfigurasi $\beta\alpha$, dan berlanjut hingga membentuk

konfigurasi paling stabil, yaitu konfigurasi $\alpha\beta$ (Seifert dan Moldowan, 1980; Goryl dkk, 2018).

Keberadaan senyawa hopanoid dalam sedimen PLM-4 mengindikasikan adanya kontribusi bakteri dalam sumber material organik. Adanya senyawa homolog C_{27} - C_{30} hopana yaitu $17\beta(H)$ -22,29,30-Trisnorhopana [6], $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana [17], $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana [18], $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -Hopana [7], serta $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -30-Normoretana [8] menunjukkan bahwa senyawa tersebut berasal dari biohopanoid diploten dan diplopterol karena memiliki 30 atom karbon atau kurang. Sedangkan adanya hopana C_{31} yaitu senyawa 22S- $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -Homohopana [19] dan senyawa 22R- $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -Homohopana [20] menunjukkan sumber senyawa berasal dari bakteriohopanetetrol yang terdapat dalam membran bakteri prokariotik (Peters dan Moldowan, 1993).

Senyawa hopanoid dapat digunakan sebagai parameter kematangan dari sedimen PLM-4. Keberadaan senyawa $17\beta(H)$ -22,29,30-Trisnorhopana [6], $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -Hopana [7], dan $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -30-Normoretana [8] pada sedimen PLM-4 dapat mengindikasikan kematangan yang rendah pada sedimen. Hal ini dikarenakan senyawa-senyawa tersebut memiliki tingkat kestabilan yang rendah (Seifert dan Moldowan, 1980; Jiang dan George, 2018; French, dkk, 2019).

Senyawa $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana [17] memiliki kestabilan yang lebih tinggi dibanding senyawa $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana [18], sehingga nilai rasio $C_{29\beta\beta}/\alpha\beta$ yang tinggi ($>0,15$) mengindikasikan tingkat kematangan yang rendah suatu sampel sedimen (Peters dkk., 2005; Romero-Sarmiento, 2011; Hos-Cebi, 2017). Nilai rasio $C_{29\beta\beta}/\alpha\beta$ dari sedimen PLM-4 diperoleh dengan membandingkan intensitas senyawa $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana dengan intensitas senyawa $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-Norhopana dan diperoleh rasio sebesar 2,24 seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.3**. Hal ini mengindikasikan sedimen PLM-4 memiliki tingkat kematangan yang rendah. Indikasi yang sama diperoleh dengan

membandingkan kelimpahan senyawa 22R-17 α (H),21 β (H)-Homohopana [20] dengan kelimpahan senyawa 22S-17 α (H), 21 β (H)-Homohopana [19]. Senyawa homohopana yang memiliki konfigurasi struktur 22S lebih stabil dibandingkan 22R, sehingga rendahnya senyawa homohopana dengan konfigurasi 22S dibanding 22R menunjukkan kematangan rendah sampel yang dianalisis. Apabila nilai perbandingan C31 $\alpha\beta$ S/(S+R) < 1 maka mengindikasikan kematangan yang rendah dari suatu sampel (Peters dkk, 2005). Nilai C31 $\alpha\beta$ S/(S+R) dari sedimen PLM-4 seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.3** sebesar 0,35 mengindikasikan sedimen memiliki tingkat kematangan yang rendah. Hasil serupa juga ditemukan pada penelitian terhadap batubara Wondama, Indonesia, yang memiliki nilai rasio C31 $\alpha\beta$ S/(S+R) sebesar 0,27 sebagai indikasi kematangan rendah (Zetra dkk, 2020).

Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dapat dijadikan sebagai indikator sumber senyawa organik, kematangan termal, dan juga lingkungan pengendapan. Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik yang teridentifikasi pada sedimen PLM-4 ditunjukkan pada **Tabel 4.4**.

Tabel 4. 4 Biomarka fraksi hidrokarbon alifatik

Nama Senyawa	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Rt (min)	Kelim. (%)	Indikator
<i>n</i> -C ₁₉	57	268	24,85	0,14	Senyawa organik berasal dari bakteri dan makrofitakuatik (Kim dkk, 2017; Bechtel dkk, 2020)
<i>n</i> -C ₂₀		282	27,60	0,3	
<i>n</i> -C ₂₁		296	30,39	0,59	
<i>n</i> -C ₂₂		310	33,19	2,42	
<i>n</i> -C ₂₃		324	35,93	3,59	
<i>n</i> -C ₂₄		338	38,63	6,57	
<i>n</i> -C ₂₅		352	41,23	10,3	
<i>n</i> -C ₂₆		366	43,69	9,43	
<i>n</i> -C ₂₇		380	46,15	11,44	
<i>n</i> -C ₂₈		394	48,41	9,57	
<i>n</i> -C ₂₉		408	50,66	10,15	
<i>n</i> -C ₃₀		422	52,80	8,17	
<i>n</i> -C ₃₁		436	54,95	10,68	
<i>n</i> -C ₃₂		450	56,91	5,52	
<i>n</i> -C ₃₃		464	58,91	7,16	
<i>n</i> -C ₃₄		478	60,73	2,06	
<i>n</i> -C ₃₅		492	62,58	1,31	
<i>n</i> -C ₃₆		506	63,43	0,19	
<i>n</i> -C ₃₇		520	66,13	0,4	

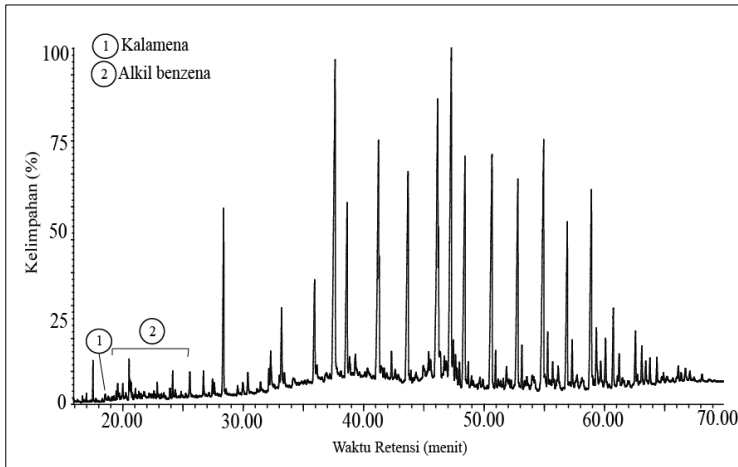
Nama Senyawa	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Rt (min)	Kelim. (%)	Indikator
De-A-Lupana	123	330	39,3	13,16	Senyawa organik berasal tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Regnery dkk, 2013; Bree dkk, 2016).
17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopana	149	370	51,9	18,59	Sumber bakteri dan kematangan rendah (Jiang dan George, 2018; French, dkk, 2019)
17 α (H),21 β (H)-30-Norhopana	191	398	54	10,19	
17 β (H),21 β (H)-30-Norhopana	177	398	55,1	22,78	
17 α (H),21 β (H)-Hopana	191	412	55,8	8,85	

Nama Senyawa	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Rt (min)	Kelim. (%)	Indikator
17 β (H),21 α (H)-30-Nor-moretana	177	398	56,6	10,38	
22S-17 α (H),21 β (H)-Homo-hopana	191	426	57,9	5,68	
22R-17 α (H),21 β (H)-Homo-hopana	191	426	58,1	10,37	

Keterangan: BP (base peak/puncak dasar), M⁺ (ion molekul), Rt (waktu retensi dalam menit), Kelim. (kelimpahan)

4.4 Biomarka Fraksi Hidrokarbon Aromatik

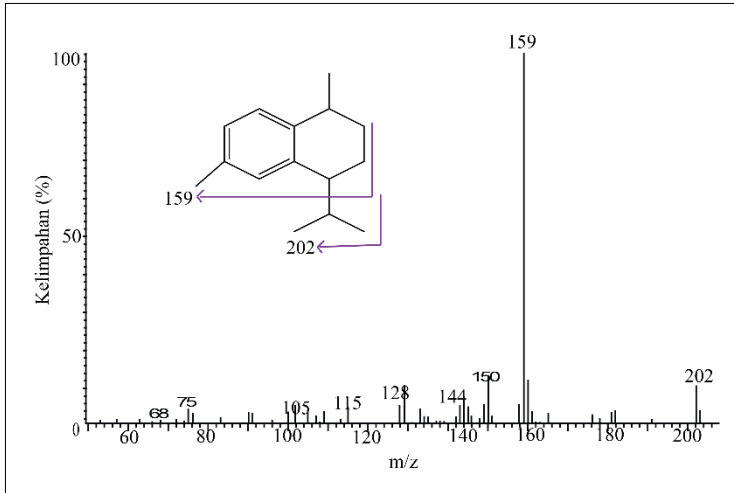
Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik yang teridentifikasi pada sedimen PLM-4 diantaranya adalah biomarka kalamena, dan biomarka alkil benzena. Total ion chromatogram (TIC) fraksi hidrokarbon aromatik dari sedimen PLM-4 ditunjukkan pada **Gambar 4.20**.



Gambar 4. 20 TIC biomarka fraksi hidrokarbon aromatik

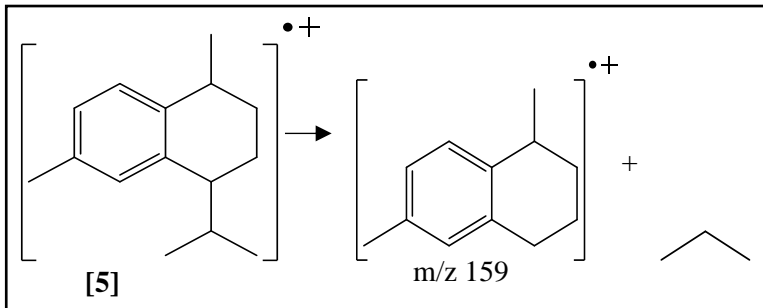
4.4.1 Biomarka Kalamena

Identifikasi senyawa kalamena [5] pada sedimen PLM-4 dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 159. Spektrum massa senyawa kalamena [5] ditunjukkan pada **Gambar 4.21**. Analisis spektrum massa pada **Gambar 4.21** menunjukkan fragmen ion m/z 159 sebagai puncak dasar dan ion molekuler (M^+) 202. Fragmen ion tersebut merupakan fragmen khas dari senyawa kalamena (Sonibari dkk, 2012; Mallick dkk, 2014).



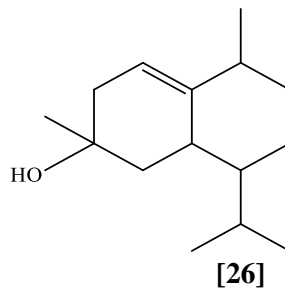
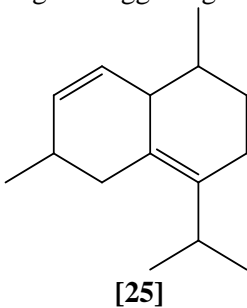
Gambar 4. 21 Spektrum massa senyawa kalamena

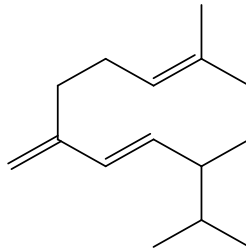
. Berdasarkan ion molekuler 202 diperoleh nilai DBE sebesar 5 yang merepresentasikan adanya 2 buah cincin dan 3 ikatan rangkap pada struktur kalamena [5]. Fragmen ion m/z 159 menandakan lepasnya gugus $C_{12}H_{15}^+$. Reaksi fragmentasi dari senyawa kalamena ditunjukkan pada **Gambar 4.22**.



Gambar 4. 22 Fragmentasi senyawa kalamena

Kalamena [5] merupakan turunan senyawa kelompok seskuiterpenoid yang ditemukan pada Compositae, Diptero-carpaceae dan Myrtaceae (famili Angiospermae), serta Cupres-saceae (famili Gynospermae) (Sonibare dkk, 2012). Senyawa tersebut merupakan hasil diagenesis dari kadinena [25] dan/atau kadinol [26] pada lingkungan oksidatif (Simoneit dkk., 1986), dimana kadinena [25] dapat diperoleh dari isomerisasi senyawa Germacrena D [27] pada kondisi asam. Germacrena D [27] merupakan prekursor dari beberapa kelompok seskuiterpenoid dan terdapat pada beberapa spesies tanaman. Germacrena D [27] pada tanaman berfungsi sebagai antimikroba dan feromon serangga (Bulow dan Konig, 2000; Mallick dkk., 2014). Selain itu, senyawa kalamena [5] juga dapat diturunkan dari resin damar tumbuhan Angiospermae melalui reaksi depolimerisasi polikadinena dan dilanjutkan dengan reaksi aromatisasi yang terjadi selama tahap diagenesis (van Aarssen, 1992). Oleh sebab itu, keberadaan biomarka kalamena dalam sedimen PLM-4 dapat mengindikasikan bahwa senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae.



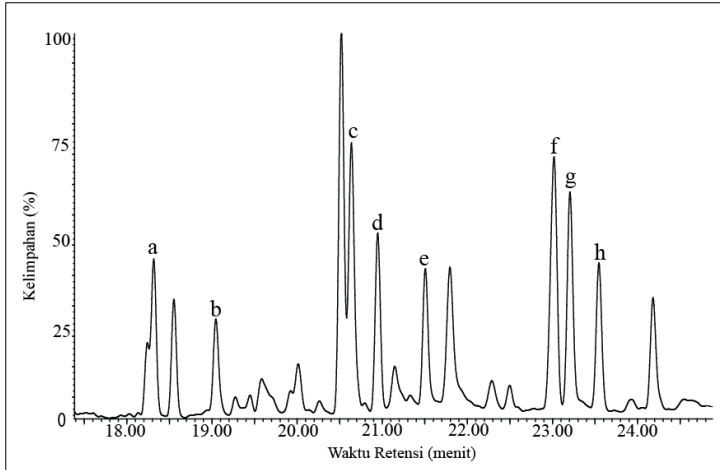


[27]

Keberadaan senyawa kalamena dalam sedimen PLM-4 mengindikasikan adanya kontribusi bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi serta mengindikasikan sedimen PLM-4 diendapkan dalam lingkungan oksik. Senyawa kalamena juga ditemukan pada sedimen Gangué, Polandia (Fabiańska dan Kurkiewicz, 2013), batubara Sangata, Cekungan Kutai, Kalimantan Timur (Zetra dkk, 2016a), dan batubara Cekungan Cenozoic, Rusia (Bechtel dkk, 2020).

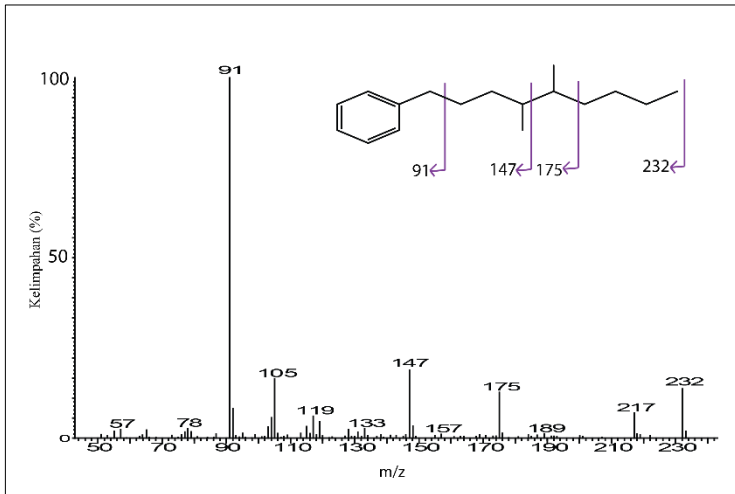
4.4.2 Biomarka Alkil Benzena

Identifikasi senyawa alkil benzena pada sedimen PLM-4 dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 91 seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 4.23**.



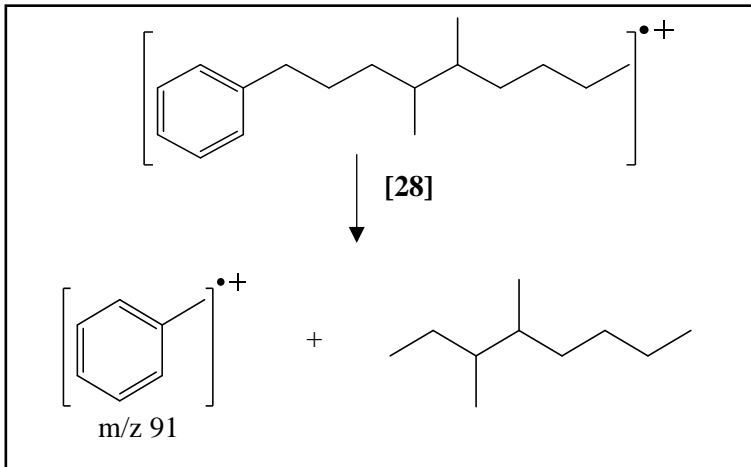
Gambar 4. 23 Fragmentogram m/z 91 yang menunjukkan kelimpahan biomarka alkil benzena

Puncak-puncak senyawa alkil benzena yang terdapat pada fragmentogram m/z 91 (**Gambar 4.23**) dieksplorasi lebih lanjut spektrum massanya sehingga dapat diketahui struktur senyawa dari masing-masing puncak. Spektrum massa dari puncak a pada fragmentogram m/z 91 dapat dilihat pada **Gambar 4.24**



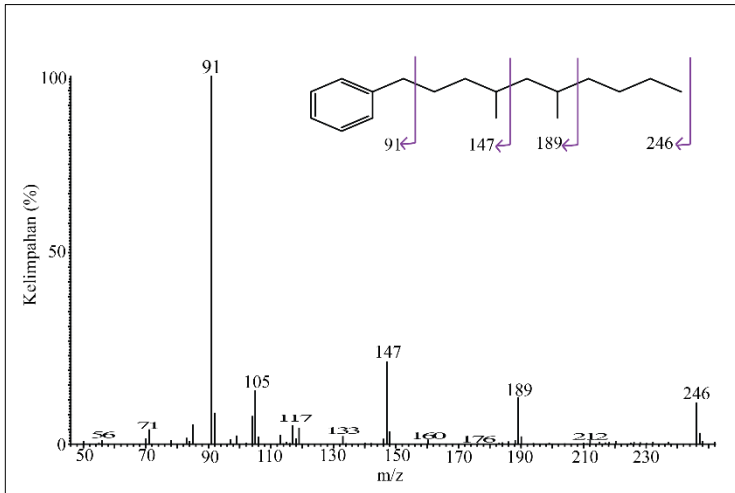
Gambar 4. 24 Spektrum massa puncak a m/z 91

Identifikasi spektrum massa puncak a m/z 91 sedimen PLM-4 (**Gambar 4.24**) menunjukkan fragmen ion pada m/z 91 (puncak dasar), 105, 119, 133 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga mencapai ion molekuler (M^+) yaitu 232. Pada akhir fragmentogram diketahui adanya penambahan 15 satuan yang menandakan lepasnya gugus metil ($-CH_3$). Berdasarkan ion molekuler didapatkan rumus molekul senyawa adalah $C_{17}H_{28}$ dengan nilai DBE sebesar 4. Nilai DBE merepresentasikan 3 ikatan rangkap dan 1 cincin dalam senyawa tersebut. Pada fragmen ion m/z 147 dan 175 diketahui terjadi kenaikan intensitas diduga karena adanya percabangan pada fragmen tersebut. Berdasarkan analisis fragmen pada spektrum massa **Gambar 4.24** diduga senyawa tersebut adalah (4,5-dimetil)nonil benzena [28]. Reaksi fragmentasi dari senyawa (4,5-dimetil)nonil benzena [28] dapat dilihat pada **Gambar 4.25**.

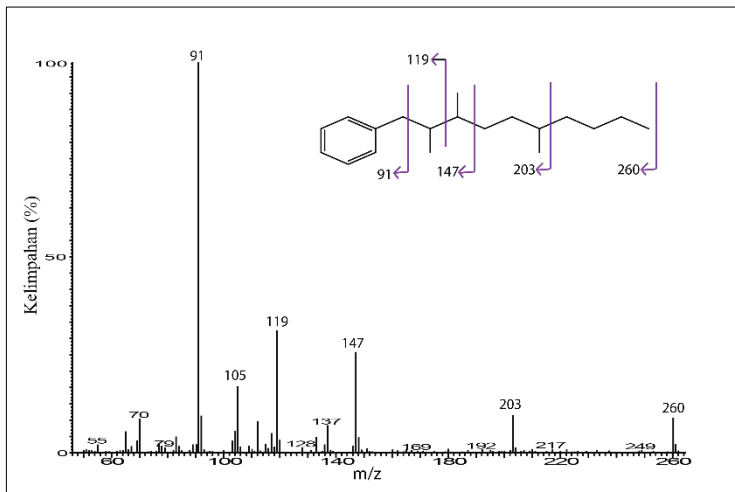


Gambar 4. 25 Fragmentasi senyawa (4,5-dimetil)nonil benzena

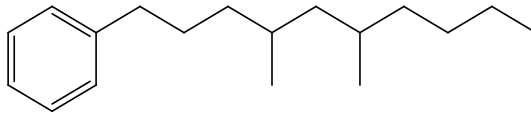
Identifikasi serupa juga dapat diterapkan pada spektrum massa puncak c (**Gambar 4.26**) serta puncak g (**Gambar 4.27**) m/z 91 sedimen PLM-4. Dimana **Gambar 4.26** memiliki ion molekuler 346 yang menunjukkan senyawa tersebut adalah (4,6-dimetil)dekil benzena ($C_{18}H_{30}$) [29]. Sedangkan **Gambar 4.27** memiliki ion molekuler 360 yang menunjukkan senyawa tersebut adalah (2,3,6-trimetil)undekil benzena ($C_{19}H_{32}$) [30].



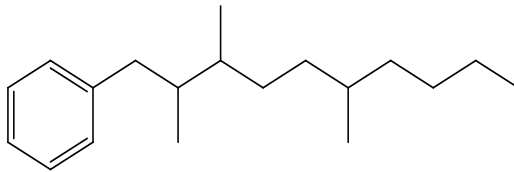
Gambar 4. 26 Spektrum massa puncak c m/z 91



Gambar 4. 27 Spektrum massa puncak g m/z 91



[29]



[30]

Berdasarkan hasil analisis spektrum massa masing-masing puncak fragmentogram m/z 91 diperoleh beberapa senyawa turunan alkil benzena yang kelimpahan dapat dilihat pada **Tabel 4.5**

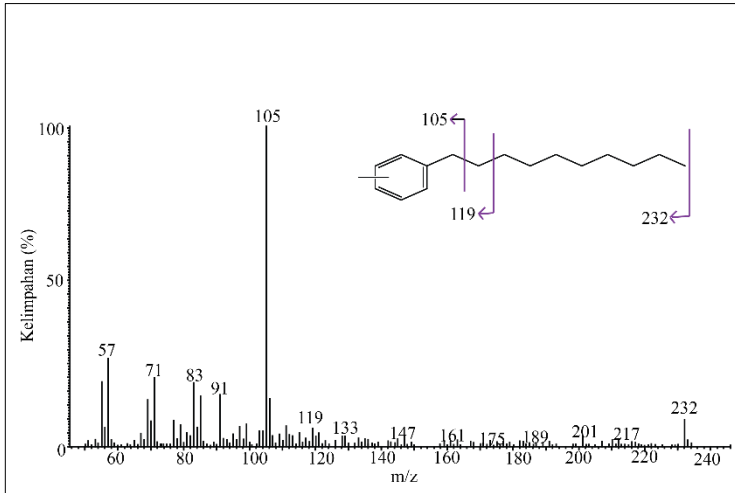
Tabel 4. 5 Kelimpahan biomarka alkil benzena

Kode Puncak	Rt (min)	M^+ (m/z)	RM	Nama Senyawa	Kelimp. (%)
a	18,32	232	$C_{17}H_{28}$	(4,5-dimetil) nonil benzena	9,20
b	19,05	232	$C_{17}H_{28}$	(2,7-dimetil) nonil benzena	6,44
c	20,64	246	$C_{18}H_{30}$	(4,6-dimetil) dekil benzena	19,05

Kode Puncak	Rt (min)	M ⁺ (m/z)	RM	Nama Senyawa	Kelimp. (%)
d	20,95	246	C ₁₈ H ₃₀	(3,6-dimetil) dekil benzena	10,86
e	21,51	246	C ₁₈ H ₃₀	(2,8-dimetil) dekil benzena	9,19
f	23,03	260	C ₁₉ H ₃₂	(5,6-dimetil) undekil benzena	19,89
g	23,21	260	C ₁₉ H ₃₂	(2,3,6-trimetil) dekil benzena	15,53
h	23,55	260	C ₁₉ H ₃₂	(3,8-dimetil) undekil benzena	9,83

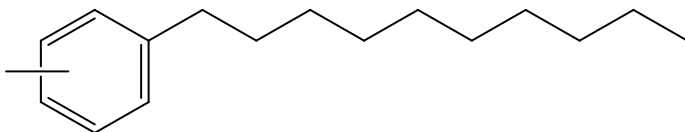
Keterangan: Rt (waktu retensi dalam menit); M⁺ (ion molekul); RM (rumus molekul); Kelimp. (kelimpahan)

Selain pada fragmentogram m/z 91, identifikasi terhadap senyawa biomarka turunan alkil benzena pada sedimen PLM-4 juga dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 105 yang menunjukkan kelimpahan senyawa metil alkil benzena. Spektrum massa salah satu puncak senyawa metil alkil benzena yang teridentifikasi pada sedimen PLM-4 ditunjukkan pada **Gambar 4.28**.



Gambar 4. 28 Spektrum massa senyawa metil alkil benzena

Identifikasi spektrum massa senyawa metil alkil benzena sedimen PLM-4 (**Gambar 4.28**) menunjukkan fragmen ion pada m/z 91, 105 (puncak dasar), 119, 133 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga mencapai ion molekuler (M^+) yaitu 232. Pada akhir fragmentogram diketahui adanya penambahan 15 satuan yang menandakan lepasnya gugus metil ($-CH_3$). Berdasarkan ion molekuler didapatkan rumus molekul senyawa adalah $C_{17}H_{28}$ dengan nilai DBE sebesar 4. Nilai DBE merepresentasikan adanya 3 ikatan rangkap dan 1 cincin dalam senyawa tersebut. Berdasarkan analisis fragmen pada spektrum massa **Gambar 4.28** diduga senyawa tersebut adalah metil dekil benzena ($C_{17}H_{28}$) [31].



[31]

Senyawa alkil benzena tidak disintesis secara langsung oleh organisme hidup, melainkan dibentuk melalui transformasi termokimia meliputi reaksi dehidrasi, siklisasi, dan aromatisasi dari senyawa precursor yang diturunkan dari lipid organisme hidup selama diagenesis (Hartgers dkk, 1994; Kissin, 1998; Pedentchouk, 2004; Zhang dkk, 2014). Senyawa alkil benzena berasal dari senyawa karotenoid diaromatik yang mengalami alterasi selama diagenesis. Degradasi karotenoid pada suhu rendah menghasilkan alkil benzena dan alkil naftalena (Haug dkk, 1971). Karotenoid merupakan senyawa yang dapat ditemukan pada sebagian besar organisme fotosintetik, seperti tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, alga, dan Cyanobacteria (Summons dan Powell, 1987; Dong dkk., 1993; Gorchs dkk, 2003).

Keberadaan senyawa alkil benzena pada sedimen PLM-4 menunjukkan bahan organik berasal dari precursor senyawa karotenoid yang diturunkan dari tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, alga, dan Cyanobacteria. Senyawa alkil benzena juga ditemukan pada batuan sumber dari Afrika Barat (Pedentchouk, 2004), sedimen dari Sabkha Moknine, Tunisia (Chairi dkk, 2010), dan minyak dari Cekungan Tarim, China (Zhang dkk, 2014).

Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik dapat dijadikan sebagai indikator sumber senyawa organik, kematangan termal, dan juga lingkungan pengendapan. Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik yang teridentifikasi pada sedimen PLM-4 ditunjukkan pada **Tabel 4.6**.

Tabel 4. 6 Biomarka fraksi hidrokarbon aromatik

Nama Senyawa	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Rt (min)	Kelimp. (%)	Indikator
Kalamena	159	202	16,02	100	Sumber tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae (Fabińska dan Kurkiewicz, 2013; Bechtel dkk, 2020)
(4,5-dimetil) nonil benzena	91	232	18,32	9,20	Sumber tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, alga, dan Cyanobacteria (Chairi dkk, 2010; Zhang dkk, 2014)
(2,7-dimetil) nonil benzena	91	232	19,05	6,44	
(4,6-dimetil) dekil benzena	91	246	20,64	19,05	
(3,6-dimetil) dekil benzena	91	246	20,95	10,86	

Nama Senyawa	BP (m/z)	M⁺ (m/z)	Rt (min)	Kelimp. (%)	Indikator
(2,8-dimetil) dekil benzena	91	246	21,51	9,19	Sumber tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, alga, dan Cyanobacteria (Chairi dkk, 2010; Zhang dkk, 2014)
(5,6-dimetil) undekil benzena	91	260	23,03	19,89	
(2,3,6-trimetil) dekil benzena	91	260	23,21	15,53	
(3,8-dimetil) undekil benzena	91	260	23,55	9,83	
metil dekil benzena	105	232	19,93	39,32	
metil undekil benzena	105	246	22,5	16,21	
metil dodekil benzena	105	260	25,24	44,46	

Keterangan: BP (base peak/puncak dasar), M⁺ (ion molekul), Rt (waktu retensi dalam menit), Kelimp. (kelimpahan)

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Investigasi biomarka untuk mengetahui karakteristik geokimia organik sedimen PLM-4 sebagai representasi dari sedimen Polaman, Formasi Ngrayong, Cekungan Jawa Timur Utara, telah dipelajari dalam penelitian ini. Berdasarkan analisis biomarka diketahui karakteristik geokimia organik sedimen yang meliputi sumber senyawa organik, kematangan termal, dan lingkungan pengendapan. Senyawa organik sedimen PLM-4 berasal dari beberapa sumber, diantaranya adalah tumbuhan tingkat tinggi terrestrial, bakteri, dan makrofita akuatik khususnya kelompok *emergent macrophyte*. Adanya *n*-alkana rantai panjang (*n*-C₂₇ – *n*-C₃₇) dengan karbon ganjil lebih mendominasi dibanding karbon genap, keberadaan senyawa de-A-lupana, kalamena, serta alkil benzena mengindikasikan bahwa senyawa organik bersumber pada tumbuhan tingkat tinggi terrestrial. Hal ini juga didukung oleh nilai parameter *wax index* < 1, CPI > 1, C₃₁/C₁₉ > 0,4 dan ACL yaitu 28,72. Input bakteri diindikasikan oleh kelimpahan senyawa hopanoid, sedangkan input dari makrofita akuatik diindikasikan dengan nilai parameter P_{aq} yaitu 0,4. Tingkat kematangan rendah dari sedimen ditunjukkan oleh keberadaan senyawa 17β(H)-22,29,30-Trisnorhopana, 17β(H),21β(H)-Hopana, dan 17β(H),21α(H)-30-Normoretana. Hal ini juga didukung oleh nilai rasio C₃₁αβS/(S+R) < 1, nilai rasio C₂₉ββ/αβ > 0,15; serta nilai parameter CPI > 1. Sedimen diendapkan pada lingkungan terrestrial dan perairan darat yang bersifat oksik. Hal ini ditunjukkan oleh keberadaan senyawa hopanoid, de-A-lupana, kalamena, dan ditemukannya biomarka sebagai penanda input makrofita akuatik, seperti homolog *n*-alkana rantai medium (*n*-C₁₉ - *n*-C₂₆).

5.2 Saran

Karakteristik geokimia organik sedimen PLM-4 sebagai representasi dari sedimen Polaman, Formasi Ngrayong, Cekungan Jawa Timur Utara, melalui analisis biomarka telah dipelajari dalam penelitian ini. Penelitian ini hanya membahas karakteristik geokimia berdasarkan analisis biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dan aromatik dalam sedimen. Sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terutama pada biomarka fraksi lain, seperti fraksi keton, alkohol, dan lain sebagainya sehingga dapat diperoleh karakteristik geokimia organik yang lebih detail.

DAFTAR PUSTAKA

- Adenji, A.O., Omobola, O.O. dan Anthony, I.O. 2017. Petroleum Hydrocarbon Profiles of Water and Sediment of Algoa Bay, Eastern Cape, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*.14(1):1-21. DOI: 10.3390/ijerph14101263
- Amijaya, H., dan Littke, R., 2006. Properties of thermally metamorphosed coal from Tanjung Enim Area, South Sumatra Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals. *International Journal of Coal Geology*, 66, 271-295. DOI: 10.1016/j.coal.2005.07.008
- Aurore, G.S., Rodin-bercion, S., Budzinski, H., Abaul, J., Bourgeois, P., 2006. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the smoke from six woods and comparative study of their distribution. *Journal Polycyclic Aromatic Compounds*. 13 (4), 345- 359. DOI: 10.1080/10406630008233850
- Azwanida NN. 2015. A Review on the Extraction Methods Use in Medicinal Plants, Principle, Strength and Limitation. *Med Aromat Plants* 4: 196. DOI: 10.4172/2167-0412.1000196
- Bechtel, A., Karayigit, A.I., Bulut, Y., Mastalerz, dan M., Sachsenhofer, R.F., 2016. Coal characteristics and biomarker investigations of Dombayova coals of Late Miocene–Pliocene age (Afyonkarahisar-Turkey). *Organic Geochemistry* 94, 52–67. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.12.008

- Bechtel, A., Chekryzhov, I.Y., Pavlyutkin, B.I., Nechaev, V.P., Dai, S., Vysotskiy, S.V., Velivetskaya, T.A., Tarasenko, I.A., dan Guo, W., 2020. Composition of lipids from coal deposits of the Far East: Relations to vegetation and climate change during the Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 538, 109479. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.109479
- Belkin, H.E., Tewalt, S.J., Hower, J.C., Stucker, J.D. dan O’Keefe, J.M.K. 2009. Geochemistry and Petrology of Selected Coal Samples from Sumatra, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia. *International Journal of Coal Geology*, 77, hal. 260-268. DOI: 10.1016/j.coal.2008.08.001
- Bliedtner, M., Schäfer, I.K., Zech, R., dan Suchodoletz, H.V., 2018. Leaf wax n-alkanes in modern plants and topsoils from eastern Georgia (Caucasus) – implications for reconstructing regional paleovegetation. *Biogeosciences*, 15, 3927–3936. DOI: 10.5194/bg-15-3927-2018
- Bray, E.E. dan Evans, D. 1961. .Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 22, 2-15. DOI: 10.1016/0016-7037(61)90069-2
- Bree, F.G.J., Rijpstra, W.I.C, Al-Dhabi, N.A., Verschuren, D., Damsté, J.S.S. 2016. Des-A-lupane in an East African lake sedimentary record as a new proxy for the stable carbon isotopic composition of C3 plants. *Organic Geochemistry* 101, 32–139. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.09.003
- Brock, T.D. 1974. Biology of Micro-organisms, 2nd edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

- BuÈlow, N., dan KoÈnig, W.A. 2000. The role of germacrene D as a precursor in sesquiterpene biosynthesis: investigations of acid catalyzed, photochemically and thermally induced rearrangements. *Phytochemistry* 55, 141-168. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)00266-1
- Ceccopieri, M., Scofield, A.L., Almeida, L., Wagener, A.L.R., 2018. Compound-Specific $\delta^{13}\text{C}$ of n-Alkanes: Clean-Up Methods Appraisal and Application to Recent Sediments of a Highly Contaminated Bay. *Journal of Brazillian Chemical Society*. 29(11), 2363-2377. DOI: 10.21577/0103-5053.20180114
- Chairi, R., Derenne, S., Largeau, C., 2010. Alkylbenzene Origin In Recent Sediments From The Hypersaline Environment Of Mognine Sebkh. Tunisia. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*,39
- Darilmaz, E. 2017. Aliphatic Hydrocarbons in Coastal Sediments of the Northern Cyprus (eastern Mediterranean), *Environmental Earth Science*, 76, 220, DOI: 10.1007/s12665-017-6537-5. DOI 10.1007/s12665-017-6537-5
- Dhamayanti, E., Raharjanti, N.A., Hartati, I.A.2016. Dinamika Sedimentasi Singkapan Formasi Ngrayong Dengan Analogi Lingkungan Pengendapan Modern, Studi Kasus Singkapan Polaman Dan Braholo Dengan Analogi Pesisir Pantai Utara Jawa. Proceeding, Seminar Nasional Kebumihan Ke-9. Departemen Teknik Geologi, Fakultas Teknik, UGM
- Dong, J.-Z., Vorkink, W. P. & Lee, M. L., 1993. Origin of long chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2141-2155. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90172-S

- Durand, B., 2003. A history of Organic Geochemistry. *Oil and Gas Science and Technology* 58., 203-231. DOI: 10.2516/ogst:2003014
- Eglinton, G. and Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322.
- El-Nady, M.M., Harb, F.M., dan Mohamed, N.S., 2014. Biomarker characteristics of crude oils from ashrafi and GH oilfields in the Gulf of Suez, Egypt: an Implication to Source Input an Paleoenvironmental Assesments. *Egyptian Journal of Petroleum*. 23(4). DOI: 10.1016/j.ejpe.2014.11.002
- El-Sabagh, S.M., El-Naggar, A.Y., El Nady, M.M., Badr, I.A., Ebiad, M.A., dan Abdullah, E.S. 2018. Fingerprinting of Biomarker Characteristics of Some Egyptian Crude Oils in Northern Western Desert as Evidence for Organic Matter Input and Maturity Level Assessment. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, 201–208, DOI: 10.1016/j.ejpe.2017.05.004.
- Fabiańska, M.J dan D. Smółka-Danielowska. 2012. Biomarker Compound in Ash from Coal Combustion in Domestic Furnaces (Upper Silesia Coal Basin, Poland). *Fuel*, 102, 333– 334, DOI: 10.1016/j.fuel.2012.07.012
- Fabiańska, M.J., dan Kurkiewicz, S., 2013. Biomarkers, Aromatic Hydrocarbons And Polar Compounds In The Neogene Lignites And Gangue Sediments Of The Konin And Turoszow Brown Coal Basins (Poland). *International Journal Of Coal Geology*, 107, 24-44. DOI: 10.1016/j.coal.2012.11.008

- Fernanda, M., Sarmiento, R., Riboulleau, A., Vecoli, M., Gerard, J., Versteegh, M. 2011. Aliphatic and aromatic biomarkers from Gondwanan sediments of Late Ordovician to Early Devonian age: An early terrestrialization approach. *Organic Geochemistry* 42, 605–617. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.04.005
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G. 2000. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–49. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00081-4
- French, K.L., Birdwell, J.E., Whidden, K.J., 2019. Geochemistry of a thermally immature Eagle Ford Group drill core in central Texas. *Organic Geochemistry*. 131, 19–33. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.02.007
- Gadelha, L.G., Morgana, F., Damasceno, F.C., Ewerton, S., Sant, A., Vinhas, M.A., Barreto, T.S.A., dan Alexandria, M.R., 2019. Distribution patterns of aliphatic hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110–607. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110607
- Gorchs, R., Olivella, M.A., de las Heras, F.X.C., 2003. New aromatic biomarkers in sulfur-rich coal. *Organic Geochemistry* 34, 1627–1633. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2003.08.002
- Goryl, M., Marynowski, L., Brocks, J.J., Bobrovskiy, I. 2018. Exceptional preservation of hopanoid and steroid biomarkers in Ediacaran sedimentary rocks of the East European Craton. *Precambrian Research*, 316, 38–47. DOI: 10.1016/j.precamres.2018.07.026

- Grantham, P., Posthuma, J., Baak, A. 1983. Teriterpanes in a number of Far-Eastern crude oils. Dalam M. Bjorey. *Advances in Organic Geochemistry*. Chichester: John Wiley and Sons.
- Hasan, M.R., Chakrabarti, R. 2009. Use of algae and aquatic macrophytes as feed in small-scale aquaculture. *Fao Fisheries And Aquaculture Technical Paper*, 531
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1994. Geochemical significance of alkylbenzene distributions in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1759–1775. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90535-5
- Herod, A.A., Hellenbrand, R., Xu, B., Zang, S. dan Kandiyoti, R.. 1995. Alkanes and Solvent Dimers in Successive Extract Fractions Released from Coal During Liquefaction in a Flowing-solvent Reactor. *Fuel*, 74, 1739-1752. DOI: 10.1016/0016-2361(95)80002-Y
- Hoş-Çebi, F. 2017. Organic geochemical characteristics and paleoclimate conditions of the Miocene coals at the ÇanDurali (Çanakkale). *Journal of African Earth Sciences*, 129, 117–135. DOI : 10.1016/j.jafrearsci.2016.12.003
- Huang, C., Chen, B., Zhang, J., Liu, Z., dan Li, Y., 2004. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy and Fuels*, 18(6), 1862–1864. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.08.002
- Husein, S., Titisari, A. D., Freski, Y. R., dan Utama, P. P. 2016. *Buku Panduan Ekskursi Geologi Regional, Jawa Timur Bagian Barat, Indonesia*. Yogyakarta: Departemen Teknik Geologi, Fakultas Teknik, UGM

- Izart, A., Suarez-Ruiz, I., dan Bailey, J., 2015. Paleoclimate reconstruction from petrography and biomarker geochemistry from Permian humic coals in Sydney Coal 64 Basin (Australia). *International Journal of Coal Geology*, 138, 145-157. DOI: 10.1016/j.coal.2014.12.009
- Jacob, J., Disnar, J.R., Boussafir, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B. 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Cacó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. *Organic Geochemistry* 38, 180–197. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.10.007
- Jiang, L., dan George, S. C., 2018. Biomarker signatures of Upper Cretaceous Latrobe Group hydrocarbon source rocks, Gippsland Basin, Australia: Distribution and palaeoenvironment significance of aliphatic hydrocarbons. *International Journal of Coal Geology*, 196, 29 – 42. DOI: 10.1016/j.coal.2018.06.025
- Kara-Gülbay, R., Yaylalı-Abanuz, G., Korkmaz, S., Erdoğan, M. S., Hos-Çebi, F., dan Çevik, S., 2019. Organic Matter Type, Maturity, Depositional Environmental Characteristics, and Liquid Hydrocarbon Potential of Late Carboniferous Kozlu Bituminous Coal and Coaly Shale Beds (Zonguldak-Amasra Basin, NW Anatolia, Turkey): An Application of Biomarker Geochemistry. *Energy Fuels*, 33, 9491–9509. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01528
- Killops, S dan Killops, V. 2005. Introduction to Organic Geochemistry, 2nd edition, Blackwell Publishers, Oxford

- Kim, J.H., Lee, D.H., Yoon, S.H., Jeong, K.S., Choi, B., dan Shin, K.H., 2017. Contribution of petroleum-derived organic carbon to sedimentary organic carbon pool in the eastern Yellow Sea (the northwestern Pacific). *Chemosphere*, 168, 1389-1399. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.110
- Kissin, Y.V., 1998. Catagenesis of light aromatic compounds in petroleum. *Organic Geochemistry* 29, 947-962. DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00144-2
- Kumar, M., Boski, T., Lima-Filho, F.P., Bezzera, F.H.R., Gonzalez -Vila, F.J., Bhuiyan, M.K.A., Gonzalez-Perez, J.A. 2019. Biomarkers as indicators of sedimentary organic matter sources and early diagenetic transformation of pentacyclic triterpenoids in a tropical mangrove ecosystem . *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 229, 106-403. DOI: 10.1016/j.ecss.2019.106403
- Liping, Z., Difan, H., Zhiqin L., 1999. High Concentration Retene and Methylretene in Silurian Carvonnate of Michigan Basin. *Chinese Science Bulletin*. Vol. 4, No. 22. DOI: 10.1007/BF02884927
- Mallick, M., Dutta, S., Greenwood, P. 2014. Molecular characterization of fossil and extant dammar resin extracts: Insights into diagenetic fate of sesqui- and triterpenoids. *International Journal of Coal Geology*, 121, 129-136. DOI: 10.1016/j.coal.2013.11.013
- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., Doumenq, P. 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin* 54, 566-575. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2006.12.009

- Moldowan, J., Sundararaman, P., dan Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10(4-6), 915- 926. DOI: 10.1016/S0146-6380(86)80029-8
- Moldowan, J., Dahl, J., Huizinga, B. 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265, 768-771. DOI: 10.1126/science.265.5173.768
- Nakamura, H., Sawada, K. dan Takahashi, M. 2010. Aliphatic and Aromatic Terpenoid Biomarkers in Cretaceous and Paleogene Angiosperm Fossils from Japan. *Organic Geochemistry*, Vol. 41, 975–980. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.03.007
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2141–2147. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90072-9
- Otto, A.,Wilde, V., 2001. Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematicmarkers in extant conifers-a review. *The Botanical Review*, 67, 141–238.
- Ourisson, G., Albrecht, P. 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of Chemical Research*, 25, 398-402. DOI: 10.1021/ar00021a003
- Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., Nachtrieb, N.H., 2003. Prinsip Prinsip Kimia Modern Jilid 2 Edisi Keempat. Jakarta : Erlangga.

- Patra, S., Dirghangi, S.S., Rudra, A., Dutta, S., Ghosh, S., Varma, A.K., Shome, D., dan Kalpana, M.S., 2018. Effects of thermal maturity on biomarker distributions in Gondwana coals from the Satpura and Damodar Valley Basins, India. *International Journal of Coal Geology* 196, 63–81. DOI: 10.1016/j.coal.2018.07.002
- Pavia, D., 2009. Introduction to Spectroscopy, Western Washington University, Washington
- Pedentchouk, N., Freeman, K.H., Harris, N.B., Clifford, D.J., Grice, K., 2004. Sources of alkylbenzenes in lower cretaceous lacustrine source rocks, West African rift basins. *Organic Geochemistry* 35, 33–45. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2003.04.001
- Peters, K.E., dan Moldowan, S.M., 1993. The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediment. Prentice Hall, Inc., New Jersey, 363pp.
- Peters, K., Walters, C., dan Moldowan, J. 2005. The Biomarker Guide: Second Edition (Vol. 1). UK: Cambridge University Press, 702p
- Philp, P.R. 1985. Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra. New York: Elsevier.
- Praptisih, Kamtono, Putra, P.S., Hendrizan, M. 2009. Karakteristik Batuan Sumber (Source Rock) Hidrokarbon pada Formasi Batuasih di daerah Sukabumi, Jawa Barat. *Jurnal Geologi Indonesia*, Vol. 4 No. 3 : 167-175. DOI: 10.17014/ijog.vol4no3.20092

- Qian, Y., Zhang, T., Wang, Z., Tuo, J., Zhang, M., dan Wu, C., Tian, C. 2018. Organic Geochemical Characteristics and Generating Potential of Source Rocks from the Lower-Middle Jurassic Coal-bearing Strata in the East Junggar Basin, NW China. *Marine Petroleum Geology*, 93, 113–126, DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2018.02.036.
- Rassem, H.H.A., Nour, A.H., dan Yunus, R.M., 2016. Techniques For Extraction of Essential Oils From Plants: A Review. *Australian Journal of Basic And Applied Science*, 10(16): 117- 127.
- Regnery, J., Püttmann, W., Koutsodendris, A., Mulch, A., Pross, J. 2013. Comparison of the paleoclimatic significance of higher land plant biomarker concentrations and pollen data: A case study of lake sediments from the Holsteinian interglacial. *Organic Geochemistry* 61, 73–84. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.06.006
- Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Défarge, F., & Versteegh, G. J. 2011. Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 309(3-4), 309-326. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.04.005
- Rullkötter, J., Peakman, T.M., dan Ten Haven, H.L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*. Vol. 21, No. 3/4, pp. 215-233. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90186-4

- Schwarzbauer, J., Littke, R., Meier, R., Strauss, H. 2013. Stable carbon isotope ratios of aliphatic biomarkers in Late Palaeozoic coals. *International Journal of Coal Geology* 107.127–140. DOI: 10.1016/j.coal.2012.10.001
- Sefein, K.J., Nguyen, Th. X., dan Philp, R.P., 2017. Organic Geochemical and Paleoenvironmental Characterization of the Brown Shale Formation, Kiliran sub-basin, Central Sumatra Basin. *Organic Geochemistry*, 112, 137–157, DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.06.017.
- Seifert, W.K. dan Moldowan, J.M. 1980. The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. *Physics and Chemistry of The Earth*, 12, 229-237. DOI: 10.1016/0079-1946(79)90107-1
- Simoneit, B.R.T., 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed), *Biological Markers in the Sedimentary Record*: Elsevier, Amsterdam, 43-99
- Simoneit, B.R.T., Oros, D.R., Karkowsky, L., Szendera, L., Smolarek-Lach, J., Goryl, M., Bucha, M., dan Rybicki, M. 2020. Terpenoid Biomarker of Ambers from Miocene Tropical Palaeoenvironments in Borneo and of their Potential Extant Plant Sources. *International Journal of Coal Geology*, 221, 103430, DOI: 10.1016/j.coal.2020.103430
- Skoog, D., West, D., Holler, F. and Crouch, S. 2014. *Skoog and West's fundamentals of analytical chemistry*. Andover: Cengage Learning
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B. 2011. *Organic Chemistry 10th ed.* John Wiley International Student Version

- Sonibaire, O., Hoffmann, T., Foley, S. 2012. Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria. *Organic Geochemistry*, 51, 55-62. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.08.003
- Stahl, E. 2013. Thin-Layer Chromatography: A Laboratory Handbook. Springer
- Suharyati, Pambudi, S. H., Wibowo, J. L., & Pratiwi, N. I. 2019. Outlook Energi Indonesia 2019
- Summons, E., Powell, T.G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 557–566. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90069-X
- Sutton, P.A. dan Rowland, J., 2016. Spectral and chromatographic characterisation of the onoceroid, ambrane: A potential novel biological marker. *Organic Geochemistry*, 102, 106-109. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.10.007
- Stefanova, M., Ivanov, D., Yaneva, N., Marinov, S., Grasset, L., dan Amblès, A., 2008. Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative off line thermochemolysis. *Organic Geochemistry* 39, 1589–1605. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.07.008
- Stojanovic dan Zivotic. 2013. Comparative study of Serbian Miocene coals — Insights from biomarker composition. *International Journal of Coal Geology* 107, 3–23. DOI: 10.1016/j.coal.2012.09.009

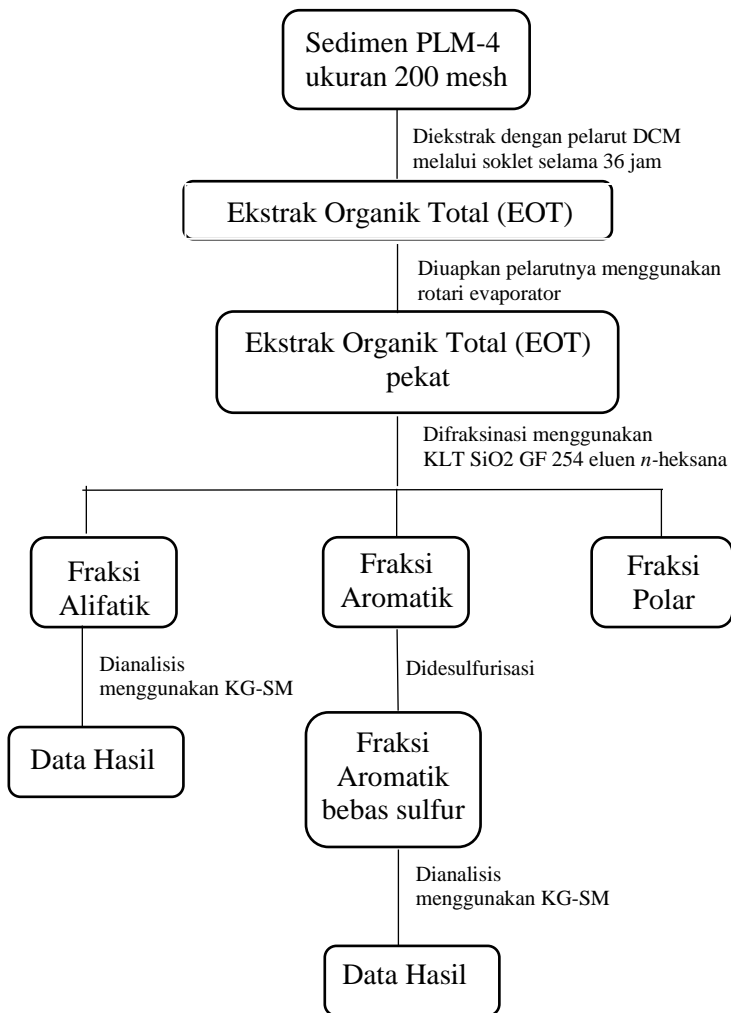
- Stout, S.A. 1992. Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary Angiospermous Lignite, *Organic Geochemistry*, 18, No. 1, hal. 51- 66. DOI: 10.1016/0146-6380(92)90143-L
- Talbot, H.M. dan Farrimond, P., 2007. Bacterial populations recorded in diverse sedimentary biohopanoid distributions. *Organic Geochemistry* 38 1212–1225. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.04.006
- Ten Haven, H. L., Rohmer, M., Rullkötter, J. and Bissret, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073–9. DOI: 10.1016/0016-7037(89)90186-5
- Tissot, B.P., dan Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation And Occurrence. Germany: Springer-Verlag, p.679.
- Tissue B. M. 2013. Basics of Analytical Chemistry and Chemical Equilibria., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J., Simoneit, B.R.T.2003. Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry* 34.1615–1625. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2003.08.004
- Ulfaniah, N.I., Burhan, R.Y.P., 2014. Karakterisasi Geokimia Organik Batubara Samarinda. *Sains dan Terapan Kimia*. 8, 57–68. DOI: 10.20527/jstkv8i2.2134

- Van Aarssen, B., Hessels, J., Abbink, O., de Leeuw, J. 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1231-1246. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90059-R
- Versteegh G. J. M, Blokker P, Wood G. D, Collinson M. E, Damste J. S. S, dan Leeuw J. W de. 2004. An example of oxidative polymerization of unsaturated fatty acids as a preservation pathway for dinoflagellate organic matter. *International Journal of Coal Geology* 107, 90–95. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.012
- Wen, Z., Ruiyong,W., Radke, M., Qingyu,W., Guoying, S., Zhili, L., 2000. Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry*, 31, 757–762. DOI : 10.1016/S0146-6380(00)00064-4
- Whitehead, E. 1973. The structure of petroleum pentacyclanes. Dalam B. Tissot, F. Biennet, Advances in Organic Geochemistry. Paris: Technip
- Yan, Z., Song, N., Cai, H., Tay, J.H., Jiang, H., 2012. Enhanced degradation of phenanthrene and pyrene in freshwater sediments by combined employment of sediment microbial fuel cell and amorphous ferric hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*. 199-200, 217-225. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.087
- Zetra, Y., Sostrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016a. Aromatic biomarker from brown coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of middle miocene to late miocene age. *Jurnal Teknologi*, 78(6), 229-238.

- Zetra, Y., Sostrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2016b. Paleoenvironment Of Brown Coal From Sangatta Coal Mines, East Borneo, Indonesia. *Jurnal Teknologi*, 78(7), 121–129
- Zetra, Y., Kusuma, H.S., Riandra, F., Sosrowidjojo, I.B., dan Burhan, R.Y.P., 2018. The Oxygenated Biomarker as an Indicator of Origin and Maturity of Miocene Brown Coal, Sangatta Coal Mines, East Kalimantan. Indonesian. *Journal on Geoscience*, 5 (2), p.105-116. DOI: 10.17014/ijog.5.2.107-116
- Zetra, Y., Burhan, R.Y.P., Pratama, A.D., Wahyudi, A., 2020. Origin and Maturity of Biomarker Aliphatic Hydrocarbon in Wondama Coal Indonesia. *Journal of the Indonesian Chemical Society*, 03(2), 107-116. DOI: 10.34311/jics.2020.03.2.107
- Zhang, S., Huang, H., Su, J., Liu, M., Zhang, H., 2014. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry* 77, 126-139. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2014.10.003
- Zhang, Y., Su, Y., Liu, Z., Kong, L., Yu, J., Jin, M.2018. Aliphatic hydrocarbon biomarkers as indicators of organic matter source and composition in surface sediments from shallow lakes along the lower Yangtze River, Eastern China. *Organic Geochemistry*. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.04.009

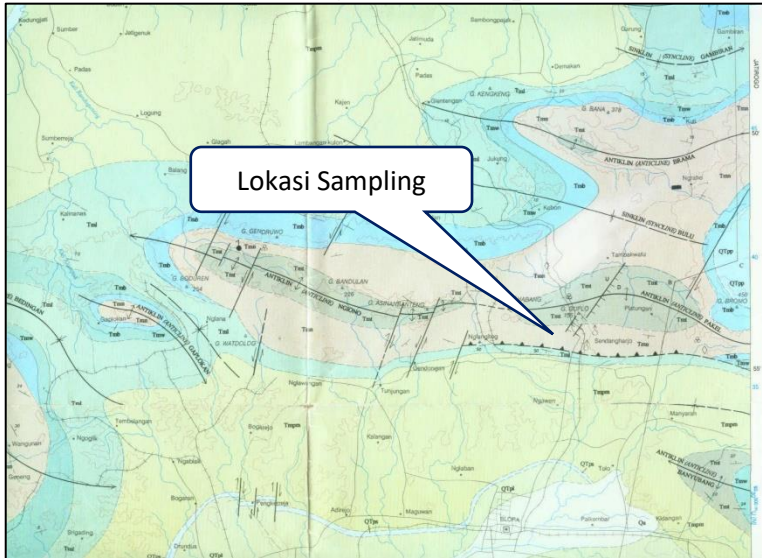
LAMPIRAN I

Skema Kerja



LAMPIRAN II

Lokasi Pengambilan Sampel

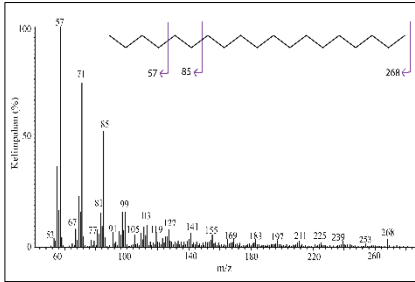
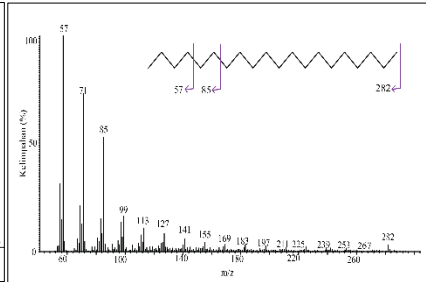
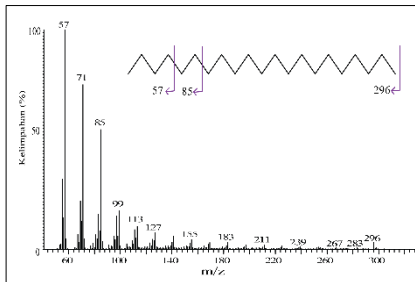
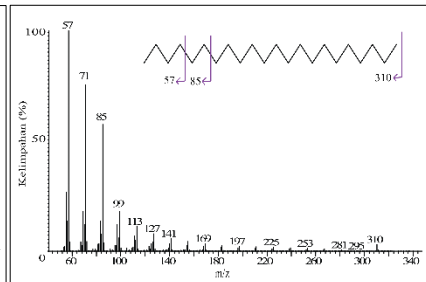
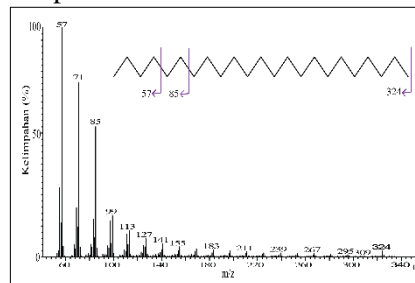
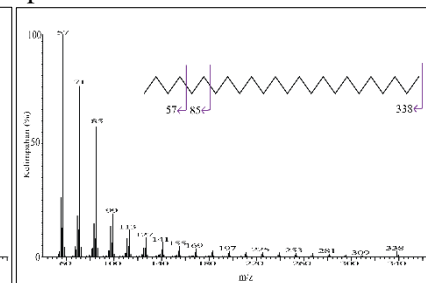


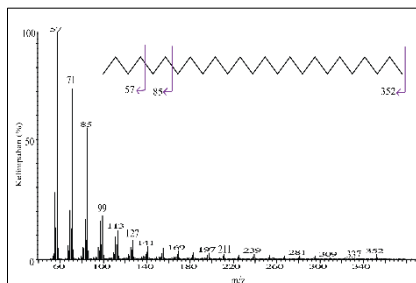
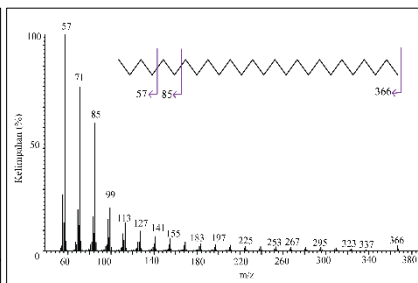
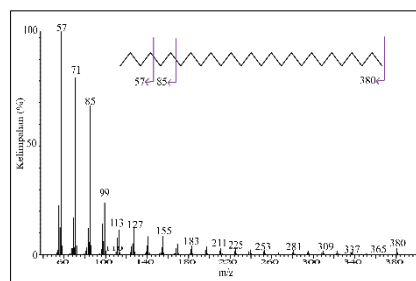
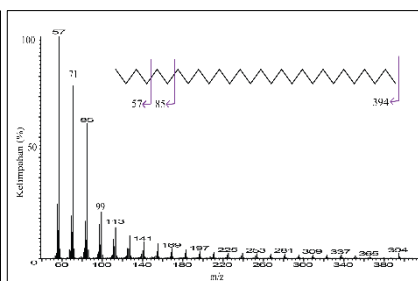
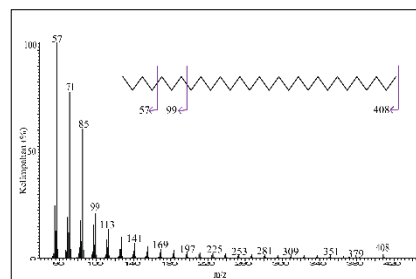
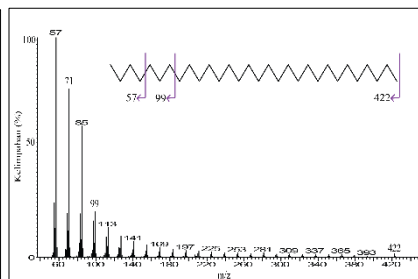
Peta Geologi Daerah Polaman dan sekitarnya

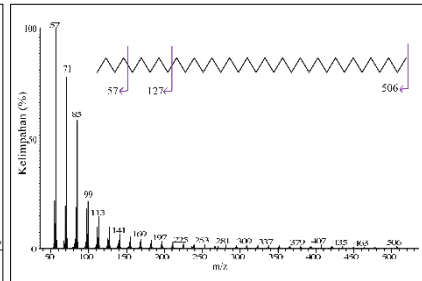
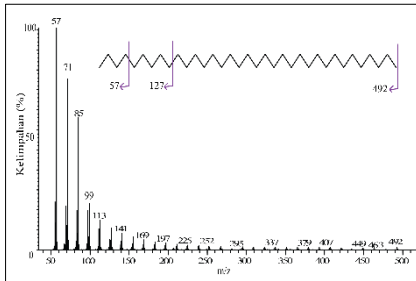
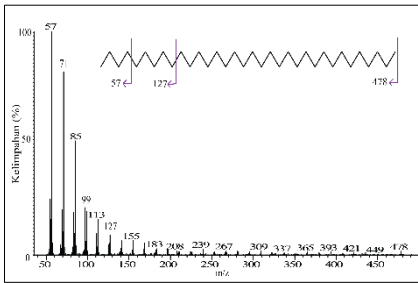
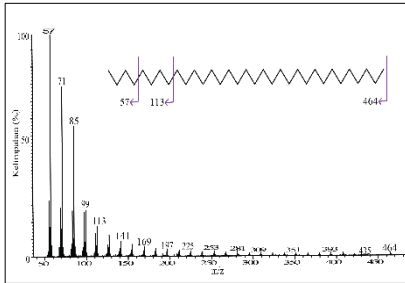
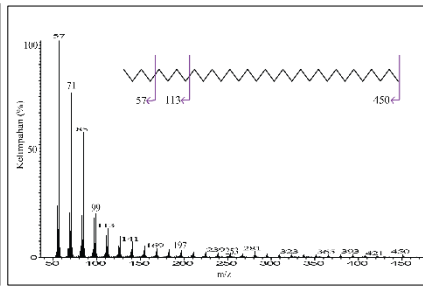
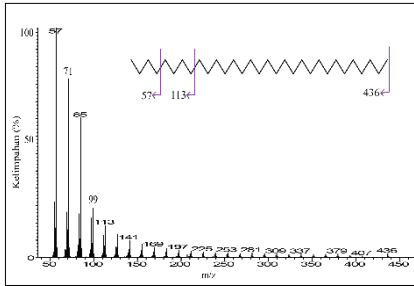
LEGENDA	
	FORMASI LEDOK <i>LEDOK FORMATION</i>
	FORMASI WONOCOLO <i>WONOCOLO FORMATION</i>
	FORMASI BULU <i>BULU FORMATION</i>
	ANGGOTA NGRAYONG, FORMASI TUBAN <i>NGRAYONG MEMBER,</i> <i>TUBAN FORMATION</i>
	ANGGOTA TAWUN, FORMASI TUBAN <i>TAWUN MEMBER,</i> <i>TUBAN FORMATION</i>

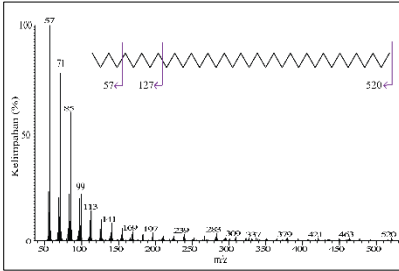
LAMPIRAN III

Spektrum Massa Biomarka yang Teridentifikasi

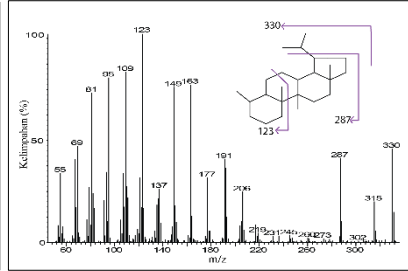
Spektrum massa $n\text{-C}_{19}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{20}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{21}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{22}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{23}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{24}$

Spektrum massa $n\text{-C}_{25}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{26}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{27}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{28}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{29}$ Spektrum massa $n\text{-C}_{30}$

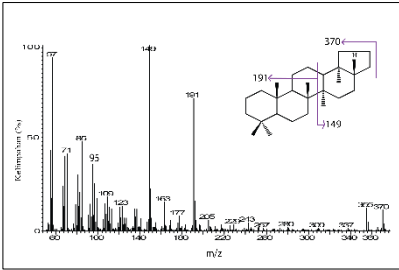




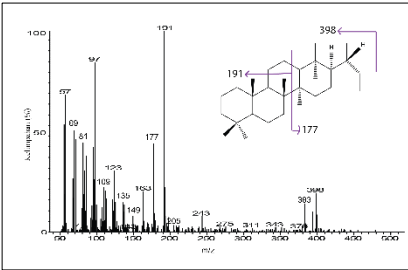
Spektrum massa *n*-C₃₇



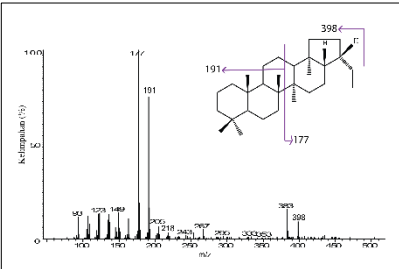
Spektrum massa de-A-lupana



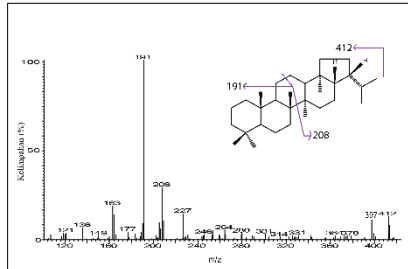
Spektrum massa 17 β (H)-
22,29,30-Trisnorhopana



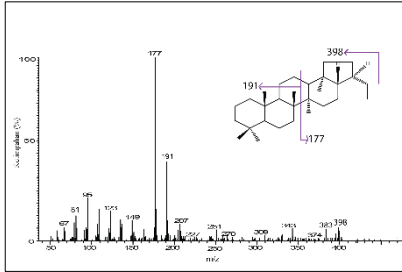
Spektrum massa 17 α (H),21 β (H)-
30-Norhopana



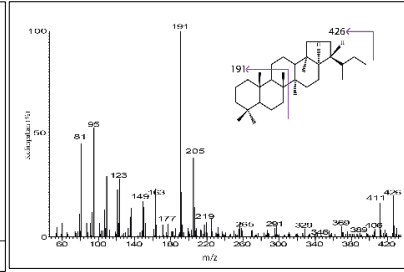
Spektrum massa
17 β (H),21 β (H)-30-Norhopana



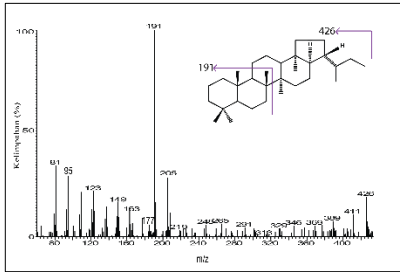
Spektrum massa
17 β (H),21 β (H)-Hopana



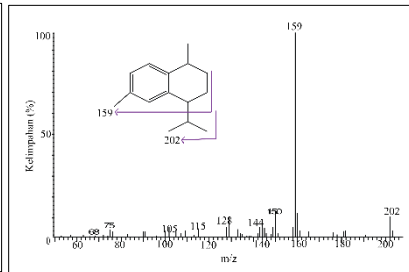
Spektrum massa 17 β (H),21 α (H)-30-Normoretana



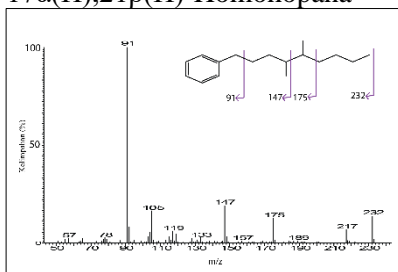
Spektrum massa 22S-17 α (H),21 β (H)-Homohopana



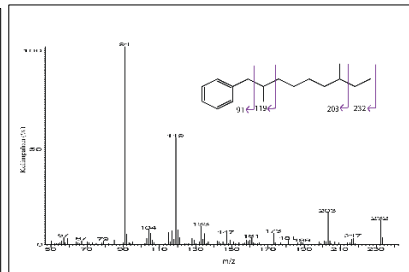
Spektrum massa 22S-17 α (H),21 β (H)-Homohopana



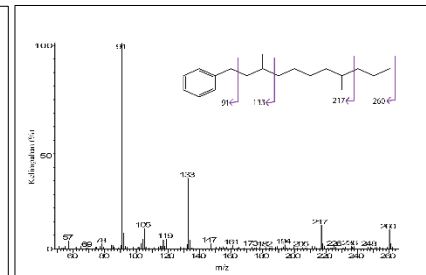
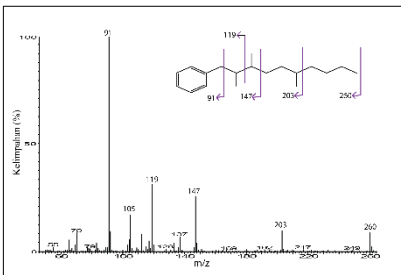
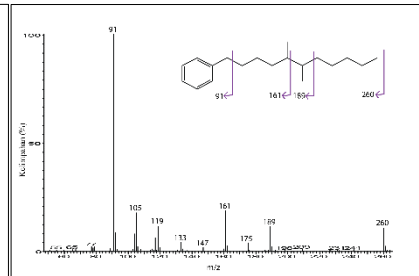
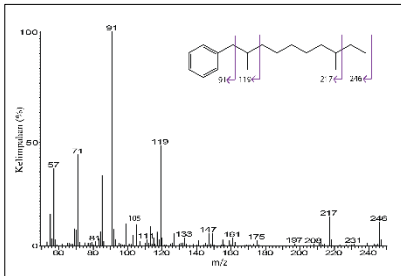
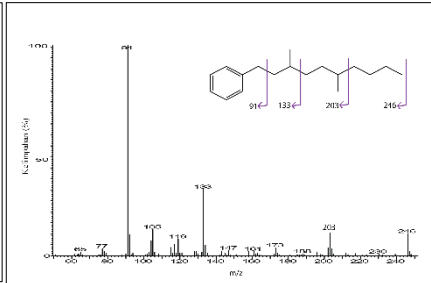
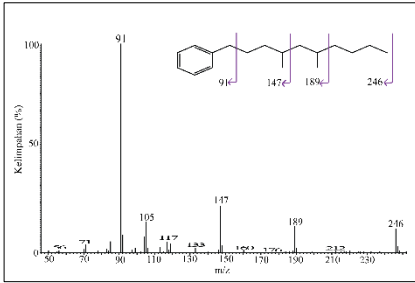
Spektrum massa kalamena

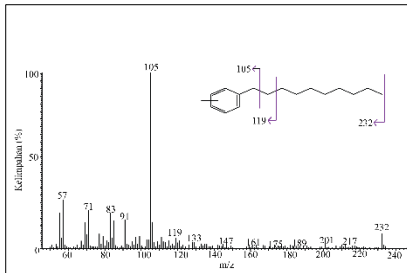


Spektrum massa (4,5-dimetil) nonilbenzena

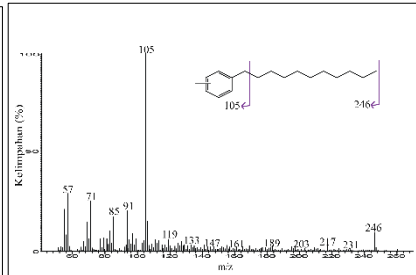


Spektrum massa (2,7-dimetil) nonilbenzena

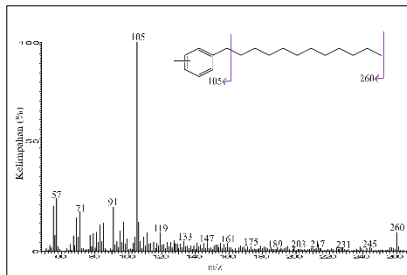




Spektrum massa metil dekil
benzena



Spektrum massa metil undekil
benzena



Spektrum massa metil dodekil
benzena

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Tulungagung, 06 Februari 1999, merupakan anak kedua dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Dharmawanita Sukodono, SDN 2 Sukodono, SMPN 1 Karangrejo dan SMAN 1 Kedungwaru. Setelah lulus dari SMA tahun 2017, Penulis mengikuti SBMPTN dan diterima di Departemen Kimia FSAD-ITS pada tahun 2017 dan terdaftar dengan NRP 01211740000062. Di Departemen Kimia ini, Penulis mengambil bidang penelitian Geokimia Molekuler dibawah bimbingan Ibu Dr. Yulfi Zetra, M.S. dan Bapak Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc. Penulis sempat aktif di Lembaga Minat Bakat ITS (LMB ITS) periode 2018/2019 sebagai staf Departmen Internal, serta sebagai Sekretaris 1 LMB ITS periode 2020. Selain itu penulis juga sempat aktif sebagai Sekretaris 1 UKM Bridge ITS periode 2019, dan juga aktif mengikuti berbagai kepanitiaan, diantaranya Chemistry Week 10, Chemistry Week 11, Chemistry Week 12, POMITS 2019, serta aktif mengikuti kejuaraan-kejuaraan Bridge baik tingkat regional, nasional, maupun internasional. Penulis pernah mendapatkan Medali Perunggu pada Kejuaraan Nasional Bridge Mahasiswa 2019 kategori beregu mahasiswi. Penulis pernah menjalani Kerja Praktik di Laboratorium Minyak Bumi PPSDM Migas, Cepu. Penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik (email) dengan alamat wahyudp1777@gmail.com