

KAJIAN BIOMARKER STEARANA UNTUK MENUNJUKKAN HUBUNGAN GENETIK MINYAK BUMI DURI RIAU, CEKUNGAN SUMATERA TENGAH

Emrizal Mahidin Tamboesai
Jurusan Sain Kimia Universitas Riau
Kampus Bina Widya Km 12,5 Simpang Panam, Pekanbaru-28293
emrizaltamboesai@gmail.com

Abstrak

Untuk mengetahui hubungan genetik minyak bumi yang diproduksi sumur tua (Sumur X, Y dan Z) dengan sumur baru (W) yang mempunyai kesamaan sifat fisik di WKP Chevron diperlukan pendekatan dengan resolusi tinggi. Studi biomarker stearana digunakan pada kajian geokimia minyak bumi ini. Sidik jari minyak bumi dari analisis GC-MS telah menunjukkan hubungan genetik yang positif diantara sample teranalisis. Akan tetapi minyak bumi dari sumur baru W menunjukkan hubungan genetik yang lebih dekat dengan sumur minyak Z dibanding sumur tua X dan Y.

Kata-kata kunci : biomarker, stearana, petroleum geochemistry, GC-MS

Abstarct

To understand genetically relation between the old oil well (X, Y and Z) production having the same physical properties in WKP Chevron and a new well (W). The biomarker Stearana studies were conducted using Petroleum Geochemistry. Fingerprint of crude oils from GC-MS Analysis show that the genetic correlation among them are positive. However the new oil well W had a higher positive correlation to the well Z compared to the old well X and Y.

Key words : biomarker, stearana, petroleum geochemistry, GC-MS

PENDAHULUAN

Biomarker stearana merupakan senyawa kompleks fosil molekular biologis, yang berasal dari suatu organisme makhluk hidup (Seifert & Moldowan 1981; Tissot & Welte 1984; Peters & Moldowan 1993; Hunt 1996), yang telah mengalami proses perubahan gugus fungsi, pemutusan ikatan dan perubahan stereokimia, namun masih menyimpan secara utuh kerangka atom karbon sehingga dapat ditelusuri asal usulnya. Oleh karena itu, biomarker stearana merupakan indikator yang penting untuk mengenal material organik

minyak bumi, kondisi perubahan geologi, kimia dan fisika terhadap organisme akibat perubahan yang signifikan oleh panas selama proses diagenesis, katagenesis serta derajat biodegradasinya.

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan kajian biomarker stearana pada minyak bumi Sumur W yang baru ditemukan terhadap minyak bumi sebelumnya dari beberapa sumur minyak bumi dalam satu lapangan produksi di cekungan Sumatera Tengah. Kajian biomarker ini akan dapat menunjukkan asal usul genetika sumur minyak bumi Duri yang baru ditemukan (W) dan juga

dapat menunjukkan dengan minyak bumi dari sumur produksi yang mana minyak bumi dari sumur baru tersebut berkorelasi genetik yang paling dekat.

Penelitian ini dilakukan dengan mengidentifikasi senyawa biomarker stearana di dalam minyak bumi dari masing-masing sample teranalisis, menentukan parameter geokimia molekular yang terdeteksi di dalam minyak bumi untuk selanjutnya digunakan untuk mengelompokkan minyak bumi berdasarkan hubungan genetiknya. Identifikasi senyawa biomarker dilakukan berdasarkan data yang diperoleh dari analisis kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS).

METODE

Fraksi saturat, aromatis dan polar didapat dengan cara fraksinasi minyak bumi untuk setiap percobaan. n-Heksana dituangkan pada beaker yang berisi silika dan aduk sampai rata, dan selanjutnya dituang ke kolom sambil digetarkan, sehingga didapat kolom yang padat. Teknik ini menggunakan kolom berdiameter 1 cm, tinggi kolom 20 cm. Lebih kurang 75 mg (50-100 mg) minyak ditimbang dalam *vial*, dengan perlahan lahan minyak diteteskan pada kolom yang telah disiapkan. Berturut-turut dituangkan 40 ml n-heksana, 40 ml 10% DCM dalam n-heksana, dan terakhir campurkan 20 ml DCM dan 20 ml metanol sehingga didapat fraksi saturat, aromatis dan polar. Masing-masing fraksi dihilangkan pelarutnya dengan memanaskan dalam bak pasir kuarsa pada pemanas listrik. Larutan dipindahkan ke *vial* 2 ml, dikeringkan dengan pemanas listrik sehingga diperoleh berat yang tetap untuk masing-masing fraksi, kemudian ditimbang. Percobaan ini dilakukan untuk masing-masing sampel minyak bumi.

Untuk mengisolasi alkana bercabang dan siklik, maka disediakan bubuk *silicalite* kering (0,5 g) dimasukkan dan dipadatkan dalam

sebuah pipet Pasteur yang didasarnya berisi katun bersih, kolom dibilas dengan n-heksana sebelum digunakan. Fraksi saturat dengan berat antara 2 – 15 mg dalam n-heksana dituangkan dalam kolom, 5 menit kemudian dielus dengan n-heksana sebanyak empat kali volume *silicalite*, eluen ditampung dalam vial, pelarutnya diuapkan pelan-pelan, residu *silicalite* berisi n-heksana yang ditampung mengandung alkana bercabang dan siklik.

Analisis GC-MS sampel minyak bumi dengan menggunakan instrument Hewlett Packard (HP) 6890 yang dilengkapi dengan kolom kapiler *fused silica* Ultra-1, panjang kolom = 50 m, tebal fasa diam = 0,33 μm . Gas Hidrogen digunakan sebagai gas pengembang dengan kecepatan 0.8ml/menit. Sampel diinjeksikan menggunakan *mode on column injector*, dengan temperatur inlet 250⁰ C, sedangkan pendeteksian digunakan detektor FID yang suhunya dipertahankan pada 325⁰ C. Temperatur awal dari oven adalah 30⁰ C dipertahankan selama 4 menit, lalu suhu dinaikkan dengan bertahap, yakni dengan kenaikan 3⁰ C/menit hingga suhu 40⁰ C, kemudian dinaikkan 5⁰ C/menit hingga tercapai 200⁰ C. Dengan demikian diperlukan waktu sekitar 70 menit untuk satu kali injeksi sampel. Untuk penentuan sidik jari *whole oil* diperlukan analisis hidrokarbon dalam kisaran C₂ - C₄₅. Untuk penentuan puncak biomarker stearana dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi dari data yang telah terpublikasikan (Alexander *et al*, 1992; Hunt 1996).

Analisis GC-MS dari fraksi saturat bercabang dan saturat siklik dilakukan dengan menggunakan GC kapiler seri HP 6890 yang dilengkapi dengan MSD (*Mass Selective Detector*) sistem seri HP 5973 – sistem data komputer (*HP Chemstation*). GC dilengkapi dengan

50 x 0,20 mm i.d Ulytra-1 kolom kapiler fused silica.

Salah satu hasil analisis sterana pada sample minyak bumi diperlihatkan pada Gambar 1. Pada Gambar ini terlihat kromatogram senyawa untuk golongan sterana pada fragmentasi ion $m/z = 217, 218$. Kunci untuk mengetahui makna dari simbol yang tertera pada Gambar 1 tersebut tercantum pada Tabel 1, sedangkan struktur molekul dari senyawa biomarker yang diamati tertera pada Gambar 2.

Ladang minyak Duri yang terletak di cekungan Sumatera Tengah adalah salah satu daerah penghasil minyak terpenting di Indonesia.

Dalam penelitian ini parameter geokimia yang diperoleh dari pengukuran kromatogram GC-MS ditabulasikan. Semua parameter geokimia yang diukur didapat dengan menghitung luas puncak yang sesuai dari kromatogramnya. Definisi dan teknik parameter geokimia yang diukur diberikan pada Tabel 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kromatogram massa m/z 217 & 218 sterana menunjukkan hasil sebagian yang ditabulasikan pada Tabel 3, sedangkan hasil perhitungan C_{27} , C_{28} , dan C_{29} sterana pada keempat sampel minyak yang dianalisis menunjukkan kelimpahan yang relatif lebih tinggi pada C_{27} dibanding C_{28} dan C_{29} yang mengindikasikan bahwa material organik batuan sumber maupun lingkungan pengendapan minyak bumi dari sumur produksi Sumatra Tengah ini memiliki kemiripan satu sama lain. fakta kelimpahan relatif yang terjadi pada C_{27} sterana pada keempat sumur produksi Sumatra Tengah ini menunjukkan tipe minyak bumi yang terdeposit pada lingkungan pengendapan yang hampir sama.

Kematangan sampel minyak bumi dapat ditentukan dengan perhitungan parameter sterana seperti ditunjukkan pada Tabel 3. Perhitungan sterana baik

Cekungan ini tersusun dari sediment Tersier (Koning *et al*, 1984), terletak diantara Bukit Barisan dengan sebelah barat daya sampai keselatan dibatasi oleh patahan sesar naik dari batuan *Pra-Tersier* sepanjang kaki Bukit Barisan dan dibatasi oleh Selat Malaka dari Utara sampai ke Timur. Luas cekungan ini diperkirakan sekitar 120.000 km². Sampel minyak bumi dari empat sumur produksi Duri Riau telah digunakan untuk keperluan studi ini. Pemilihan sampel minyak dari tiga sumur produksi (X, Y dan Z) terdahulu dan Sumur W yang baru ditemukan tahun 2001.

untuk $20S/20(S+R)$ maupun $20/(+)$ untuk masing-masing sampel dari sumur minyak ditunjukkan pada Tabel 2. Distribusi $20S/(S+R)$ pada penelitian ini berkisar 0.46 – 0.55 dimana sampel X dan Y menunjukkan nilai yang lebih rendah, sedangkan nilai yang lebih tinggi terlihat pada sampel dari Sumur Z dan Sumur W. Jika mengacu kepada parameter kematangan (Seifer dan Moldowan, 1991; Peters dan Moldowan) yang mencakup keseimbangan pada kisaran 0.50 – 0.55, maka keempat sampel minyak dari sumur produksi Sumatra Tengah in tergolong minyak yang matang. Perbedaan tipis angka kematangan masing-masing sampel sampel teranalisis berasal dari material organik yang tak berbeda jauh dan telah mengalami proses pematangan yang hampir sama.

Selain parameter kematangan $20S/20(S+R)$, isomer rasio $20/(+)$ juga dapat digunakan sebagai parameter cadangan (Peters dan Moldowan). Bila melihat kisaran $20/(+)$ –sterana pada Tabel 3 diatas, maka hasil yang diperoleh juga menunjukkan bahwa keempat sampel minyak dari sumur produksi Sumatra Tengah ini termasuk minyak yang matang, dimana angka kematangan masing-masing sampel minyak menunjukkan dua kelompok

yang lebih dekat korelasinya, yaitu sampel minyak X yang lebih dekat terhadap sampel minyak Y dan sampel minyak Z yang lebih dekat korelasinya dengan sampel minyak W.

Karakteristik minyak bumi sumur produksi Sumatra Tengah

Meskipun kelimpahan relatif C_{27} sterana lebih tinggi dari C_{28} dan C_{29} sterana, tapi tidak ditemukannya 24-n propil sterana, sebagaimana yang ditunjukkan dari kromatogram GC-MS masing-masing sampel minyak dari Sumur X,Y,Z dan W ini bukan berasal dari lingkungan marin, dan juga bukan berasal dari lingkungan daratan atau tumbuhan tinggi.

Kematangan termal ditunjukkan dari parameter $20S/20(S+R) = 0.46$ yang mengindikasikan sampel minyak keempat sumur yang dianalisis semuanya termasuk kategori minyak matang (Peters dan Woldowan, 1993).

Korelasi genetik minyak bumi antar sumur produksi.

Meskipun sampel minyak bumi dari keempat sumur produksi Sumatra Tengah tersebut menunjukkan Tipe minyak bumi dan lingkungan pengendapan yang sama, akan tetapi menunjukkan adanya dua korelasi yang sangat dekat, yaitu antara minyak bumi dari sumur produksi W dengan minyak bumi dari Sumur Produksi Z. Sedangkan minyak bumi dari Sumur Produksi X menunjukkan hubungan yang lebih dekat dengan minyak bumi dari Sumur Y.

Dari data diatas diyakini bahwa minyak bumi dari keempat sumur produksi Sumatra Tengah ini memiliki asal-usul batuan sumber yang sama dengan dua reservoir berbeda, atau juga mungkin awalnya dari reservoir sama namun karena adanya patahan baru menyebabkan hidrokarbonnya beremigrasi ketempat yang berbeda.

Perpindahan hidrokarbon kereservoir yang tidak terlalu jauh tersebut juga menyebabkan distribusi, biomarker yang tidak berbeda terlalu jauh pula. Juga diyakini bahwa perbedaan antar sampel dari Sumur Minyak Sumatra Tengah ini menjadi ketegori Grup M_1 dan Grup M_2 , dimungkinkan dari perpetaan kelimpahan relatif-input material organik yang berasal dari tumbuhan darat atau tumbuhan tinggi . Informasi yang ditunjukkan dari perolehan data pada penelitian ini selanjutnya dapat digunakan untuk eksplorasi lanjutan, misalnya untuk menunjukkan arah atau posisi eksplorasi lanjutan untuk mendapatkan minyak bumi yang termasuk M_1 atau kategori untuk grup M_2 yang berada pada satu reservoir dengan minyak bumi dari Sumur W.

Implikasi Geokimia

Dari hasil analisis pada masing-masing sampel yang menunjukkan adanya hubungan korelasi genetika yang positif antara sampel minyak X dan Y, sedangkan sampel minyak Z berkorelasi lebih dekat dengan sampel dari Sumur minyak W tersebut mengimplikasikan bahwa sampel minyak dari sumur X berada satu layer dengan sampel minyak dari sumur Y, sedangkan sampel minyak dari Sumur Z berada satu layer dengan sampel minyak dari sumur W, yang bermakna bahwa minyak bumi dari sumur W tersebut berkomunikasi lebih baik dengan minyak bumi dari Sumur Minyak Z dari pada minyak bumi dari sumur-sumur minyak lainnya.

Implikasi tersebut menunjukkan bahwa tindakan pengurusan lebih lanjut (*Enhance Oil Recovery*) terhadap minyak bumi dari Sumur Z dapat dilakukan dengan tehnik mendorong minyak bumi, yang dilakukan melalui sumur W, karena minyak bumi dari sumur W tersebut berkomunikasi lebih baik dengan minyak bumi yang ada pada Sumur W.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan :

1. Dari pola biomarker keempat sampel minyak teranalisis, diyakini bahwa minyak bumi dari keempat sumur produksi Sumatera Tengah ini memiliki asal usul batuan sumber dan lingkungan pengendapan yang sama, namun karena adanya perbedaan lapisan reservoir menyebabkan hidrokarbonnya bermigrasi ketempat yang berbeda dan juga dimungkinkan dari perbedaan kelimpahan relatif -input material organik yang berasal dari tumbuhan darat atau tumbuhan tinggi. Fakta tersebut menyebabkan keempat sampel teranalisis terbagi menjadi dua kelompok korelasi genetik, dimana sampel X berkorelasi genetik positif dengan sampel Y, sedangkan sampel minyak dari sumur W lebih dekat korelasi genetiknya dengan sampel dari sumur Z.

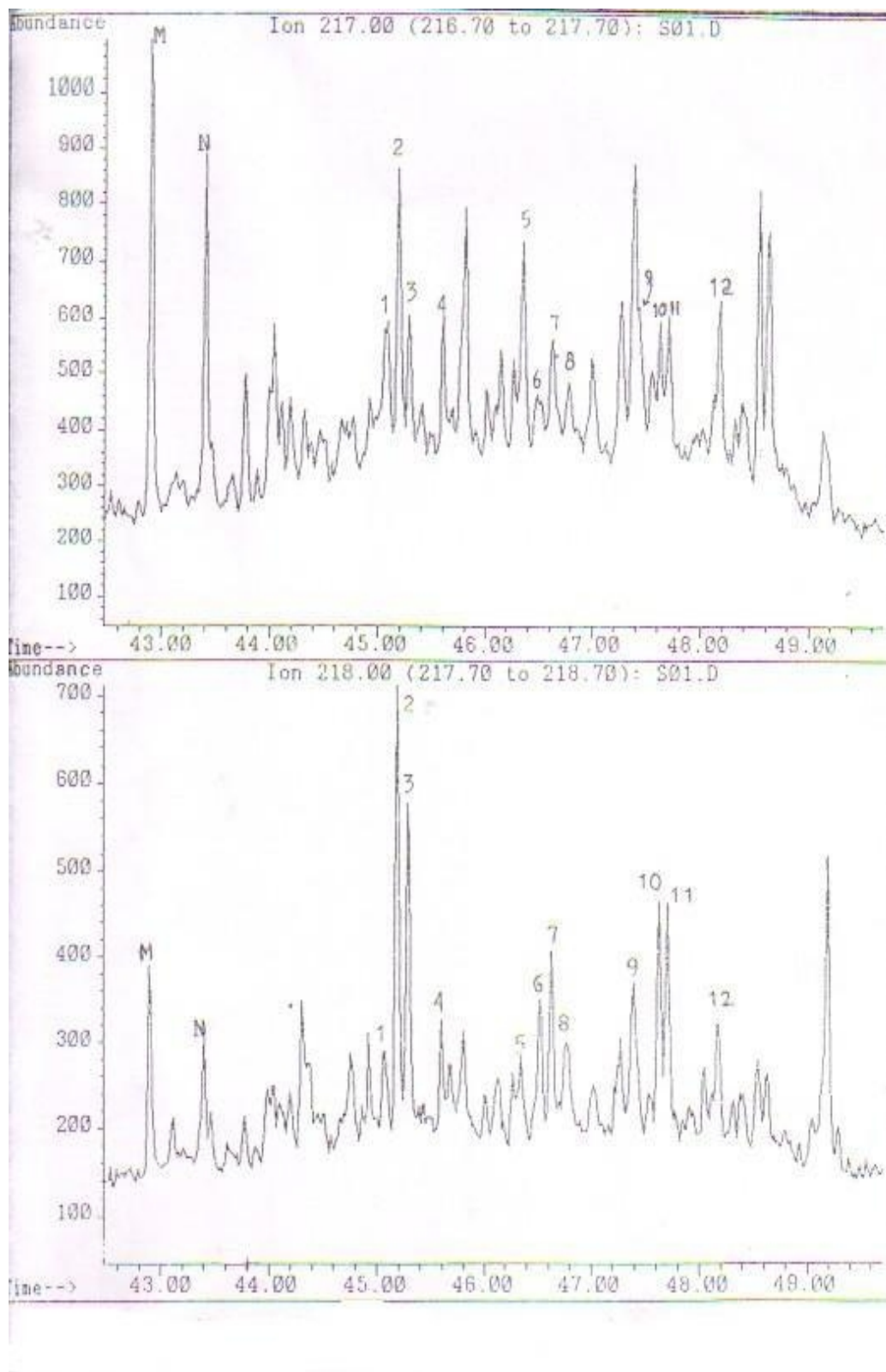
2. Korelasi antar sampel minyak tersebut mengimplikasikan bahwa sample minyak dari sumur W berada satu layer dengan sampel dari sumur Z, sedangkan sampel dari sumur minyak X berada satu layer dengan sampel dari sumur minyak Y, artinya sampel dari sumur minyak W tersebut berkomunikasi lebih baik dengan sampel dari sumur Z dibandingkan sampel dari sumur-sumur minyak lain.

Fakta adanya perbedaan korelasi genetik antar sampel tersebut, juga berimplikasi pada tehnik pengurusan lebih lanjut (enhance oil recovery), dimana untuk pengurusan lebih lanjut terhadap minyak bumi dari sumur Z dapat dilakukan dengan tehnik mendorong minyak bumi, yang dapat dilakukan dari sumur minyak W, karena adanya komunikasi yang lebih baik.

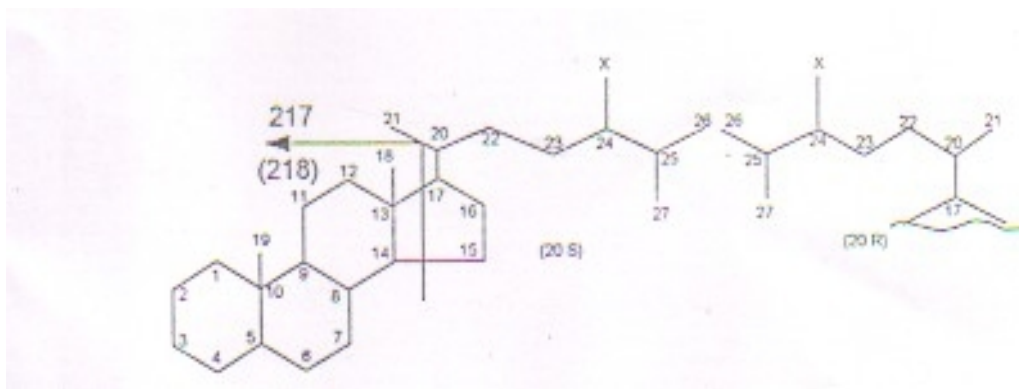
RUJUKAN

- Alexander R., Larcher A.V., Kagi R. I. & Price P.L. 1992. An oil source correlation study using age-specific plant-derived aromatic biomarker. Di dalam: Moldowan, J.M., Albrecht, P. & Philip, R.P. (ed). *Biological Markers in Sediment and Petroleum*. New Jersey: Prentice.
- Hunt, J.M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: Freeman.
- Kaufman, R.L., Ahmed, A.S. & Hempskins, W.B.A. 1995. New technique for the analysis of commingled oils and its application calculation. Di dalam: Schumacker, D. & Perkins, B.F (ed). *Proceedings of the Annual Research Conference of the Society of Economic Palaeontologists and Mineralogists* Chevron Oil Field Research Company.
- Koning, T. & Darmon, F.X. 1984. The geology of the Beruk Northeast field, Central Sumatra, oil production from pre-Tertiary basement rocks. *Proceeding of the Indonesia petroleum Association*. 13: 385 – 406.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide, Interpreting molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice.
- Schiefelben, et al. 1997. Petroleum System Of Far East. *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association*. 24th Annual Convention. Jakarta.
- Seifert, W.K. & Moldowan, J.M. 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 45: 783-794.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. 1984. *Petroleum Fomation and Occurrence*. New York: Springer-Verlag.

LAMPIRAN



Gambar 1. Kromatogram massa pada m/z 217 - 218



Gambar 2. Fragmentasi m/z 217 untuk golongan sterana

Tabel 1. Identifikasi puncak stearana, nomor puncak merujuk ke Gambar 1

No Puncak	Nama senyawaan	Jumlah Karbon
M	5 (H), 14 β (H), 17 (H) sterana (20S)	27
N	5 (H), 14 β (H), 17 (H) sterana (20R)	27
1	5 (H), 17 (H) sterana (20S)	27
2	5 β (H), 17 β (H) sterana (20R)	27
3	5 β (H), 17 β (H) sterana (20S)	27
4	5 (H), 17 (H) sterana (20R)	27
5	24-Metil-5 (H), 14 (H), 17 (H) sterana (20S)	28
6	24-Metil-5 (H), 14 β (H), 17 β (H) sterana (20R)	28
7	24-Metil-5 (H), 14 β (H), 17 β (H) sterana (20S)	28
8	24-Metil-5 (H), 14 (H), 17 (H) sterana (20R)	28
9	24-Etil-5 (H), 14 (H), 17 (H) sterana (20S)	29
10	24-Etil-5 (H), 14 β (H), 17 β (H) sterana (20R)	29
11	24-Etil-5 (H), 14 β (H), 17 β (H) sterana (20S)	29
12	24-Etil-5 (H), 14 (H), 17 (H) sterana (20R)	29

Tabel 3.3. Definisi parameter geokimia yang dipakai dalam penelitian

Parameter geokimia	Teknik Pengukuran	Definisi	Rujukan
Alkana Asiklik Pr/Ph Sterana	GC	<u>Pristana</u> Fitana	Dydik dkk.,1978; ten Haven dkk.,1988
20S/ (20S+20R) (20S+20R)	GC-MS m/z 217-218	<u>14α(H), 17αEtil sterana 20S</u> dan Moldowan, 1993	Mackenzie.,1980;Peters 14 α (H), 17 α Etil sterana
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	GC-MS m/z 217-218	<u>14α(H), 17(β) Etil sterana (20S+20R)</u> 14 α (H),17 β (H)+14 α (H)Etilsterana	Huang dkk.,1990 Waples dan Machicara, 1991 Huang dan Meinshein, 1979 Peters dan Moldovan, 1993
Pentasilko Terpana (22S/(22S+22R))	GC-MS m/z 191	<u>14α(H), 21β(H) Homohopana 22S</u> 17 β (H), 21 β (H) Homohopana 22(S+R)	Schiefelbein dkk.,1997 ten Haven dkk.,1995
C ₂₉ Hopana/C ₃₀ Hopana C ₃₀ Hopana/C ₃₀ Hopana Sterana/Hopana Indeks Oleanana	GC-MS m/z 19	18 α (H)+18 β (H) Oleanna/C ₃₀ hopana	Ekweozor dkk.,1990
Trisiklo Terpana C ₁₉ T/ ₂₁ T C ₂₃ T/C ₂₄ T C ₂₄ TET/C ₂₆ T C ₂₄ T/C ₃₀ hopana C ₂₆ T/C ₂₇ Hopana C ₂₆ T/C ₂₅ T	GC-MS m/z 191	C ₁₉ Trisiklo Terpana C ₂₁ Trisiklo Terpana	ten Haven dkk.,1995 Schiefelbein dkk.,1997
Indeks Botryococane	GC-MS m/z 183 m/z 191	Botryccone/C ₃₀ hopona Mc Kirdy dkk.,1986	Moldowan dkk.,1985
Diagram Bintang	GC	Sidikjari	Kaufman, 1990;199

Tabel 4.3 Data biomarker sterana minyak bumi sumur produksi Sumatera Tengah

Parameter	Sumur minyak			
	X	Y	Z	W
C ₂₇ sterana	7.92	8.43	10.07	10.23
C ₂₈ sterana	4.04	3.82	4.84	4.81
C ₂₉ sterana	5.02	5.17	5.92	6.38
20 S/(S+R)	0.46	0.44	0.50	0.55
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0.48	0.50	0.55	0.56

Defenisi, parameter dan perhitungan berdasarkan Tabel 3.3