

PREDIKSI KUALITATIF MATURITAS MATERIAL ORGANIK DI DALAM SEDIMEN SUMUR MINYAK BUMI DENGAN RESONANSI SPIN ELEKTRON

Suhardjo Poertadji, Lingga Hermanto dan Budhy Kurniawan

Departemen Fisika FMIPA Universitas Indonesia

Jl. Salemba Raya No. 4, Jakarta

ABSTRAK

PREDIKSI KUALITATIF MATURITAS MATERIAL ORGANIK DI DALAM SEDIMEN SUMUR MINYAK BUMI DENGAN RESONANSI SPIN ELEKTRON. Dengan metode Resonansi Spin Elektron (RSE) dapat dideteksi adanya kandungan bahan paramagnetik dan radikal bebas di dalam sedimen sumur minyak bumi. Pengukuran konsentrasi radikal bebas sebagai fungsi kedalaman sumur atau suhu dapat memberikan informasi tentang maturitas material organik di dalam sedimen. Hasil pengamatan RSE menunjukkan bahwa sedimen dari Tuban (kedalaman 1450 m) mengandung ion Mn^{+2} , sedangkan sedimen dari Kalimantan Timur (1310 m) tidak mengandung ion paramagnet. Sampel memberikan signal radikal bebas kerogen dengan faktor Lande $g = 2,002$. Diprediksi bahwa sedimen dari Kalimantan Timur berasal dari kedalaman sumur yang belum mencapai kondisi maturitas maksimal.

Kata kunci : Material organik, sumur minyak bumi, resonansi spin elektron

ABSTRACT

QUALITATIF PREDICTION OF ORGANIC MATTER MATURITY IN OIL SOURCE ROCKS BY ELECTRON SPIN RESONANCE. Free radicals and paramagnetic contents in oil source rocks could be detected easily by Electron Spin Resonance (ESR) method. Free radicals concentration measured as a function of the depth of oil source well or temperature could inform the organic material maturity in the rocks. ESR measurement showed that the oil source rocks from Tuban (1450 m depth) contain Mn^{+2} ions, but there is no paramagnetic content in the sample from East Borneo (1310 m depth). Kerogen free radicals with Lande factor of $g = 2.002$ were detected. Further experiments indicate that the samples from East Borneo were extracted from a well depth that is not achieving a maximum maturity conditions yet.

Key words : Organic matter, oil source rock, electron spin resonance

PENDAHULUAN

Sedimen dari sumur minyak bumi (*oil well source rocks*) yang mengandung hidrokarbon sebagian besar terdiri dari material organik yang tidak mudah larut dalam pelarut organik [1]. Bahan ini dikenal sebagai *kerogen*. Bagian lain yang mudah larut (disebut *bitumen*) biasanya sedikit mengandung hidrokarbon atau bahkan non-hidrokarbon. Struktur kerogen terdiri dari semacam struktur aspal, yaitu cincin-cincin aromatik yang tersusun pada suatu bidang, membentuk lapisan-lapisan aromatis atau membentuk rantai polimer. Atom-atom tertentu (*heteroatoms*) seperti N, S, O, dan unsur-unsur paramagnetik, mungkin tersisip di antara lapisan-lapisan aromatik, membentuk ketidak sempurnaan lapisan. Komponen organik lain seperti rantai parafin, dapat juga terikat pada tepi lapisan aromatik.

Akibat pemanasan dan tekanan geologi terhadap sedimen di bawah permukaan tanah dalam waktu yang sangat lama (proses *catagenesis*), terjadi perpecahan atau *cracking* pada rantai parafin dan kerogen. *Thermal*

cracking ini menimbulkan terbentuknya radikal bebas, yaitu molekul-molekul yang memiliki elektron yang tidak berpasangan (*unpaired electron*). Radikal bebas pada kerogen terbentuk sebagai akibat lepasnya *heteroatoms* dari lapisan aromatik. Radikal juga terbentuk di dalam bitumen dan fraksi parafin, akan tetapi radikal ini mudah ternetralisir oleh ion hidrogen di sekitarnya. Sedangkan di dalam kerogen, elektron radikalnya terikat di dalam struktur molekul yang kompleks, sehingga stabil.

Konsentrasi radikal di dalam kerogen yang terbentuk dari proses *catagenesis* sebanding dengan suhu dan lamanya pemanasan geologi. Pembentukan hidrokarbon di dalam sedimen juga ditentukan oleh suhu dan lamanya proses *catagenesis*. Oleh karena itu konsentrasi radikal di dalam kerogen berbanding lurus dengan konsentrasi hidrokarbon di dalam sedimen. Berdasarkan asumsi ini, maka maturitas material organik di dalam sedimen sumur minyak bumi dapat diukur berdasarkan variasi konsentrasi radikal yang terbentuk

di dalam sedimen tersebut. Konsentrasi radikal bebas dapat diukur dengan metode Resonansi Spin Elektron (RSE) [2,3]. Pengukuran ini tidak membutuhkan sampel dalam jumlah besar, cukup beberapa gram, dan tidak memerlukan preparasi atau perlakuan sampel yang rumit.

Di dalam artikel ini akan dipaparkan hasil pengukuran RSE sedimen sumur minyak bumi dari Kalimantan Timur (kedalaman sekitar 1310 meter) dan dari Kawangan/Tuban (kedalaman sekitar 1450 meter).

TEORI

Dalam metode RSE, sampel yang diteliti ditaruh di dalam medan magnet statis H_0 dan diradiasi dengan gelombang mikro yang energinya $h\nu$. Resonansi terjadi apabila terpenuhi kondisi:

$$h\nu = g \beta H_0$$

dengan h = konstanta Planck = $6,62 \times 10^{-34}$ Joule-detik; ν = frekuensi radiasi gelombang mikro, β (konstanta magneton Bohr) = $9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$, dan g disebut faktor Lande, yang nilainya dipengaruhi oleh lingkungan atom/molekul di sekitar elektron.

Dengan mengetahui kuat medan magnet pada saat terjadi resonansi, harga faktor Lande g dari sampel dapat dihitung. Luas kurva absorpsi memberikan informasi mengenai jumlah spin elektron atau konsentrasi radikal bebas di dalam sampel. Beberapa informasi yang diharapkan diperoleh dari pengukuran RSE antara lain:

Pendeteksian Unsur-Unsur Paramagnet

Untuk mendeteksi unsur-unsur paramagnet yang mungkin terkandung di dalam sedimen dengan metode RSE, tidak diperlukan pemurnian sampel. Bisa terjadi, signal RSE didominasi oleh spektrum dari ion-ion paramagnet yang terkandung di dalam sampel. Dalam hal ini jenis unsur paramagnet di dalam sedimen dapat secara langsung dikenal atau diidentifikasi, karena spektrum RSE dari setiap unsur paramagnet sangat khas [2,3].

Pengamatan kandungan unsur transisi di dalam sedimen (misalnya ion VO_2^+ , Cu^{2+} , dll) dapat digunakan untuk mengidentifikasi turunan-turunan kimia dari kerogen [1, 4].

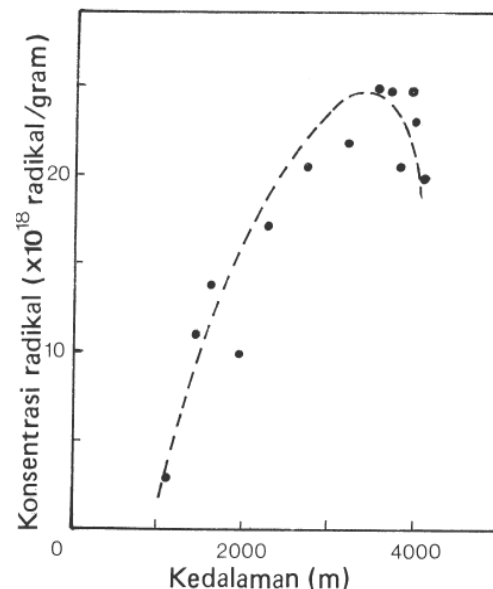
Estimasi Potensi Kandungan Hidrokarbon

Jumlah radikal kerogen sebanding dengan jumlah hidrokarbon di dalam sedimen. Maka potensi kandungan hidrokarbon dapat diprediksi dengan mengukur konsentrasi radikalnya. Dalam metode RSE, jumlah radikal di dalam sampel dinyatakan dengan jumlah penyerapan energi radiasi pada saat terjadi resonansi. Besarnya penyerapan ini sama dengan luas kurva absorpsi, atau sama dengan integral dua kali dari turunan kurva absorpsinya. Jumlah radikal atau konsentrasi spin

per gram kerogen dapat dikorelasikan dengan *oil yield* (dinyatakan dalam satuan *gallon* per ton atau *kg/ton* [5]).

Penentuan Maturitas Sedimen

Semakin lama sedimen mengalami proses *catagenesis*, akan semakin banyak jumlah radikal bebas yang terbentuk. Apabila konsentrasi radikal bebas terus bertambah, maka kerapatan spin per satuan volumenya akan naik, dan mengakibatkan jarak antara tiap-tiap radikal menjadi semakin pendek. Ketika jarak ini menjadi sangat dekat (sekitar 30-40 Å [1]), maka dapat terjadi rekombinasi langsung, dan menyebabkan konsentrasi radikal menurun. Peristiwa ini menandai bahwa kerogen telah *matur* (matang). Dengan demikian, maturitas hidrokarbon di dalam satu sumur minyak dapat diprediksi dengan cara mengukur konsentrasi radikal sebagai fungsi kedalaman sumur. Gambar 1 menunjukkan contoh hasil pengukuran konsentrasi radikal kerogen sebagai fungsi kedalaman sumur, dari sedimen yang tidak dimurnikan [5].



Gambar 1. Konsentrasi radikal kerogen sebagai fungsi kedalaman sumur [5]

Maturitas kerogen dapat juga dievaluasi dengan proses *catagenesis* tiruan (*artificial catagenesis*), yaitu dengan memanaskan sampel di laboratorium [6]. Pada proses alami, hidrokarbon di dalam sedimen terbentuk karena pemanasan yang berlangsung selama waktu geologi jutaan tahun. Maka *thermal cracking* buatan hanya terjadi pada pemanasan yang lebih tinggi daripada pemanasan di alam. Kerogen dipanaskan pada suhu tertentu selama selang waktu tertentu, kemudian diukur perubahan konsentrasi radikalnya pada suhu kamar. Pemanasan sampel dilakukan secara bertahap pada berbagai suhu. Selanjutnya, dengan mengevaluasi kurva perubahan konsentrasi radikal kerogen sebagai fungsi

suhu pemanasan, dapat diprediksi maturitas kerogen tersebut. Dengan cara ini, tidak diperlukan sampel dari berbagai kedalaman sumur, dan tidak diperlukan juga pengukuran konsentrasi radikal secara mutlak. Namun, diperlukan waktu yang cukup lama, apabila fasilitas laboratorium terbatas.

Karakterisasi Sedimen

Parameter yang dapat diperoleh dari pengukuran RSE antara lain:

- * Luas kurva absorpsi;
- * Bentuk kurva resonansi;
- * Lebar kurva dari puncak ke puncak (ΔH_{pp});
- * Faktor lande (g).

Untuk memprediksi potensi kandungan hidrokarbon atau maturitas kerogen hanya digunakan satu parameter RSE yang diperoleh, yaitu luas kurva absorpsi. Parameter lain seperti bentuk kurva dan lebar puncak-ke-puncak dapat dimanfaatkan untuk mengamati pengaruh lingkungan kimia di sekitar radikal. Dari pengamatan ini dapat diperoleh indikasi tentang adanya unsur logam (misalnya Fe atau pyrite) di dalam kerogen. Faktor Lande g dipengaruhi oleh interaksi spin-orbit antara elektron paramagnet dengan inti atom di sekitarnya. Dengan demikian, kandungan oksigen atau unsur-unsur tertentu (N, P, S, dll) berpengaruh terhadap faktor g. Selanjutnya, dengan membuat kurva perubahan faktor g terhadap konsentrasi radikal kerogen, dapat ditentukan jenis kerogen yang diperiksa [1, 7].

METODE PERCOBAAN

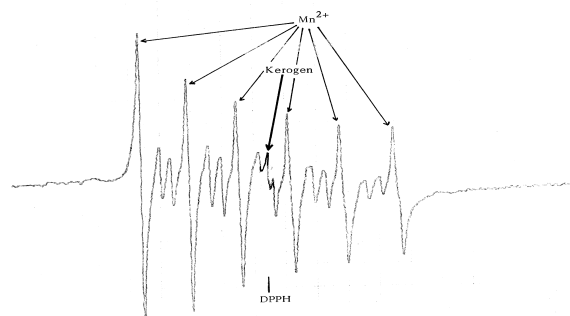
Sampel dalam bentuk batuan sedimen diperoleh dari Lemigas (Cipulir, Jakarta) dalam jumlah yang terbatas, yaitu satu jenis dari Kalimantan Timur (kedalaman sekitar 1310 meter) dan satu jenis dari Kawengan/Tuban (kedalaman sekitar 1450 meter). Batuan ditumbuk dan dimasukkan ke dalam tabung RSE (diameter dalam tabung = 3 mm; masa sampel sekitar 20 mg).

Dalam penelitian ini RSE digunakan untuk mengamati perubahan-perubahan jumlah radikal bebas yang terdapat di dalam sedimen sumur minyak bumi. Pengukuran RSE dilakukan di Laboratorium Resonansi Magnetik, Departemen Fisika FMIPA-UI, Depok. Peralatan utama yang digunakan adalah Spektrometer RSE JES-RE2X buatan JEOL, Jepang, dengan menggunakan radiasi gelombang elektromagnet (*microwave*) pada daerah pita X (frekuensi antara 8,2 sampai 12,4 GHz). Pengukuran faktor g dilakukan dengan memberikan modulasi medan magnet statis H dengan medan magnet sinusoidal $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$, sehingga diperoleh kurva turunan pertama absorpsi energi.

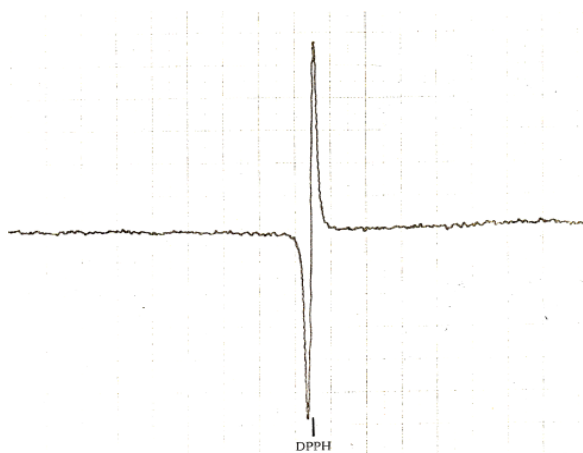
Karena tidak tersedia sampel sedimen dari satu sumur dengan variasi kedalaman, maka digunakan cara pemeriksaan maturitas kerogen dengan pemanasan buatan (pemanasan sedimen di laboratorium). Untuk batuan dari Kalimantan Timur telah dilakukan uji-coba pemanasan sampel yang tidak dimurnikan (*raw material*) secara bertahap: mulai dari 50 °C sampai dengan 400 °C (dengan selang suhu 50 °C), masing-masing selama 6 jam. Pengukuran RSE dilakukan setelah sampel berada pada suhu kamar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran RSE dari masing-masing sampel tertera pada Gambar 2 dan Gambar 3. Spektrum kerogen terlihat dalam bentuk signal RSE tunggal pada kuat medan magnet sekitar 3400 gauss (faktor $g \approx 2,002$). Terlihat bahwa sedimen dari Kawengan/Tuban menghasilkan spektrum yang menunjukkan adanya ion paramagnet (Gambar 2). Sedangkan sedimen yang berasal dari Kalimantan Timur bersih dari signal unsur-unsur paramagnet (Gambar 3). Meskipun spektrum RSE sedimen yang berasal dari Kawengan/Tuban didominasi oleh signal ion paramagnet, tetapi dapat diidentifikasi adanya kerogen di dalam sedimen.



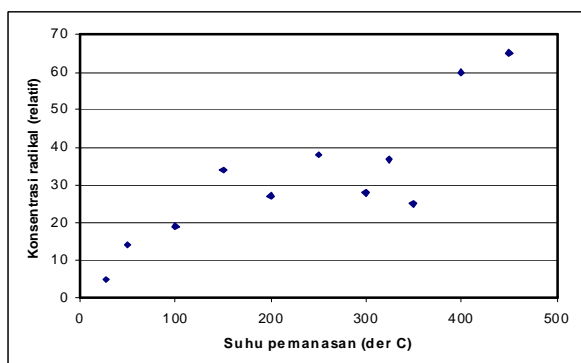
Gambar 2. Spektrum RSE sedimen dari daerah Tuban (kedalaman 1450 m)



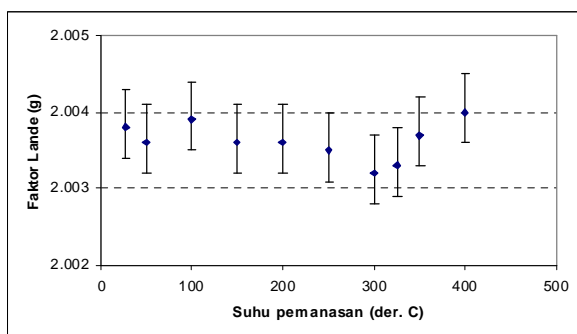
Gambar 3. Spektrum RSE sedimen dari Kalimantan Timur (kedalaman 1310 m)

Sampel yang berasal dari Kalimantan kemudian dipanaskan secara bertahap, dan pengukuran RSE

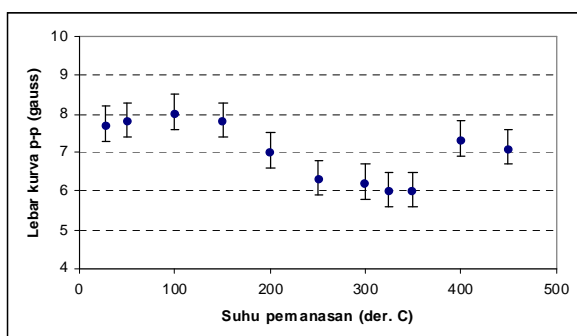
dilakukan pada suhu kamar. Hasilnya menunjukkan bahwa konsentrasi spin di dalam sedimen mengalami kenaikan sejak pemanasan pada suhu 50 °C sampai sekitar 300 °C, kemudian menurun. Tetapi pemanasan pada suhu 400 °C ke atas kembali meningkatkan jumlah radikal bebas di dalam sedimen (Gambar 4). Hasil pengukuran faktor Lande (g) sebagai fungsi suhu pemanasan tertera pada Gambar 5. Untuk sampel dari Kawengan/Tuban, karena signal ESR-nya didominasi oleh spektrum ion paramagnet, maka sedimen harus dimurnikan, dan belum diteliti lebih lanjut.



Gambar 4. Grafik hasil pengukuran konsentrasi relatif radikal kerogen dari Kalimantan Timur sebagai fungsi suhu pemanasan



Gambar 5. Grafik hasil pengukuran faktor g sebagai fungsi suhu pemanasan



Gambar 6. Grafik hasil pengukuran lebar kurva puncak-ke-puncak (ΔH_{pp}) sebagai fungsi suhu pemanasan

Beberapa informasi yang diperoleh dari hasil penelitian ini antara lain:

Pendeteksian Unsur Paramagnet

Pemeriksaan signal RSE pada sedimen *raw material* langsung dapat membedakan sedimen yang mengandung ion paramagnet dengan sedimen yang bersih dari unsur paramagnet. Ion-ion dari unsur transisi sangat mudah dikenal, karena memberikan spektrum RSE yang spesifik [2,3]. Apabila spin inti suatu ion paramagnet = I, maka akan memberikan signal RSE karakteristik sejumlah $2I + 1$. Sedimen dari Tuban menunjukkan adanya 6 signal RSE (Gambar 2), yang dapat diperkirakan berasal dari ion Mn^{2+} , karena ion ini memiliki spin inti $I = 5/2$. Sementara itu sedimen dari Kalimantan Timur terlihat bebas dari kandungan unsur paramagnet, dan menunjukkan signal RSE kerogen yang tajam (Gambar 3).

Dari hasil pengamatan di atas terlihat jelas bahwa: dengan metode RSE, pendeteksian unsur-unsur paramagnet dapat dilakukan secara mudah dan sederhana (tanpa banyak persiapan sampel).

Prediksi Potensi Kandungan Hidrokarbon dan Maturitas Kerogen

Meskipun estimasi potensi kandungan hidrokarbon di dalam sedimen belum dapat dihitung secara kuantitatif, tetapi prediksi kualitatif dapat dilakukan, yaitu dengan membandingkan intensitas signal RSE dari satu sedimen terhadap sedimen yang lain. Dengan mencermati dan membandingkan signal RSE kerogen yang tertera pada Gambar 2 dan Gambar 3, dapat diduga bahwa potensi kandungan hidrokarbon pada sumur minyak yang diamati di Kalimantan Timur lebih tinggi daripada sumur minyak yang di Tuban.

Pengaruh pemanasan buatan menunjukkan bahwa jumlah radikal di dalam sampel mengalami kenaikan, apabila sedimen mengalami pemanasan pada suhu 50°C sampai sekitar 300°C, dan setelah itu menurun (Gambar 4). Hal ini mengindikasikan bahwa pada pemanasan sekitar 300°C terbentuk radikal bebas dengan konsentrasi yang maksimum. Pemanasan lebih lanjut menyebabkan terjadinya rekombinasi radikal bebas di dalam kerogen, sehingga jumlahnya menurun. Peristiwa ini menyerupai peningkatan dan penurunan konsentrasi radikal bebas sebagai fungsi kedalaman sumur seperti tertera pada Gambar 1. Meningkatnya jumlah radikal pada sampel yang mengalami pemanasan memberikan indikasi bahwa sedimen dari Kalimantan Timur berasal kedalaman sumur yang belum mengandung material organik yang matur. Diprediksi bahwa sampel berasal dari suhu geologi di bawah 50°C, dan sumur akan mengandung material organik yang matur pada kedalaman dengan suhu geologi kurang dari 300°C. Dengan kata lain dapat dikatakan bahwa sumur minyak di Kalimantan Timur tersebut memiliki prospek menghasilkan minyak bumi pada kedalaman lebih dari 1310 meter.

Prediksi Maturitas Material Organik di Dalam Sedimen Sumur Minyak Bumi dengan Resonansi Spin Elektron (Soehardjo Poertadji)