

## A STUDY ON CARBON ISOTOPE OF CO<sub>2</sub> AND CH<sub>4</sub> IN WESTERN DIENG PLATEU BY GAS CHROMATOGRAPHY- ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETER (GC-IRMS)

### Kajian Isotop Karbon CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> di Wilayah Barat Pegunungan Dieng dengan Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC-IRMS)

Hanik Humaida

Directorate of Volcanology and Geological Hazard Mitigation  
Jl. Cendana 15 Yogyakarta

Received 27 October 2004; Accepted 3 January 2005

#### ABSTRACT

The carbon isotope can be used to evaluate volcanism phenomenon of volcano. The study of carbon isotope of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> was carried out in western Dieng Plateau by mass-spectrometer. Before analysis, sampel was separated by gas chromatography using a Poropak-Q column and a FID (Flame Ionization Detector) detector. The gas was oxidized by copper oxide at 850°C before being ionized in mass-spectrometer for isotope analysis.

The CO<sub>2</sub> content in Candradimuka crater (-4.10 ‰), indicated that the gas may be as volcanic gas. The other CO<sub>2</sub> from Sumber and western Gua Jimat, had isotope value of -10.05 and -12.07 ‰, respectively, indicating contamination from crustal and subduction material. The carbon isotope of CH<sub>4</sub> gas from Pancasan village was -63.42 ‰, that may be categorized as biogenic gas.

**Keywords:** isotope, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Dieng.

#### PENDAHULUAN

Isotop stabil mempunyai peranan penting dalam penyelidikan gas. Konsentrasi isotop stabil menunjukkan karakteristik sifat dan menunjukkan indikasi jenis dan asal gas. Penyelidikan tentang isotop stabil ini dimulai 20 tahun yang lalu dan berkembang sangat penting dalam geokimia gas [1].

Perbandingan isotop stabil <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C secara langsung menunjukkan berat dari konsentrasi isotop tersebut, biasanya dilaporkan dengan menggunakan notasi δ, yaitu per mil deviasi dari suatu standar [2].

$$\delta = \frac{(R \text{ sampel} - R \text{ standar})}{R \text{ standar}} \times 1000 \text{ (ppt)}$$

dengan R adalah ratio isotop dari elemen. Salah satu persyaratan awal untuk pengukuran yang akurat adalah keberadaan isotop standar yang telah diketahui. Standard referensi yang biasa dipakai adalah skala PDB (Peedeee Belemnite) [2].

Nilai isotop dari gas digunakan untuk menentukan asal kedalaman suatu gas vulkanik dan magma. Isotop karbon dalam fumarol juga dapat digunakan untuk menentukan kedalaman sumber-sumber material magmatik yang volatil,

serta dapat digunakan untuk menentukan tipe suatu gas, seperti gas yang berasal dari organik material, metamorfose batuan karbonat marmer dan dari mantel atau magma [3].

Gas terlarut dalam magma berasal dari kedalaman suatu sumber yang bervariasi yaitu *mantle*, *crust* dan *subducted material* [4]. Sumber-sumber tersebut mempunyai komposisi, jenis serta jumlah senyawa volatil yang berbeda, tergantung pada *tectonical* dan *geological setting* gunung api. Komposisi gas yang keluar dari magma pada fumarol suhu tinggi akan bervariasi, untuk mengetahui asal kedalaman gas vulkanik, dapat digunakan baik komposisi kimia maupun isotop dari mayor dan minor gas yang ada.

Isotop stabil dari karbon CO<sub>2</sub> (δ <sup>13</sup>C CO<sub>2</sub>) maupun sulfur SO<sub>2</sub> (δ <sup>34</sup>S SO<sub>2</sub>) dapat digunakan untuk menentukan kedalaman sumber-sumber magma volatil. Komposisi isotop <sup>13</sup>C dari CO<sub>2</sub> diukur pada gas-gas yang dikeluarkan oleh lempeng divergen dan *hot spot* gunung api yang mengindikasikan berasal dari mantel dengan nilai <sup>13</sup>C dari CO<sub>2</sub> sekitar -4,0 ± 2,5 ‰. Untuk *subduction* yang berhubungan dengan gas menunjukkan nilai bervariasi -12 ± 2,5 ‰ mengindikasikan kontaminasi oleh *crustal* dan *subducted material* [3].

Pegunungan Dieng mempunyai banyak sumber gas CO<sub>2</sub> dengan konsentrasi yang tinggi,

khususnya di wilayah barat, sumber gas tersebut terletak pada jalur sesar. Gambaran wilayah pegunungan Dieng ini disajikan pada Gambar 1 [5]. Untuk mengindikasikan asal gas tersebut perlu dilakukan kajian nilai isotop, maka pada tulisan ini dibahas asal usul gas berdasarkan konsentrasi isotop karbonnya.

## METODE PENELITIAN

### Pengamatan lapangan dan Sampling

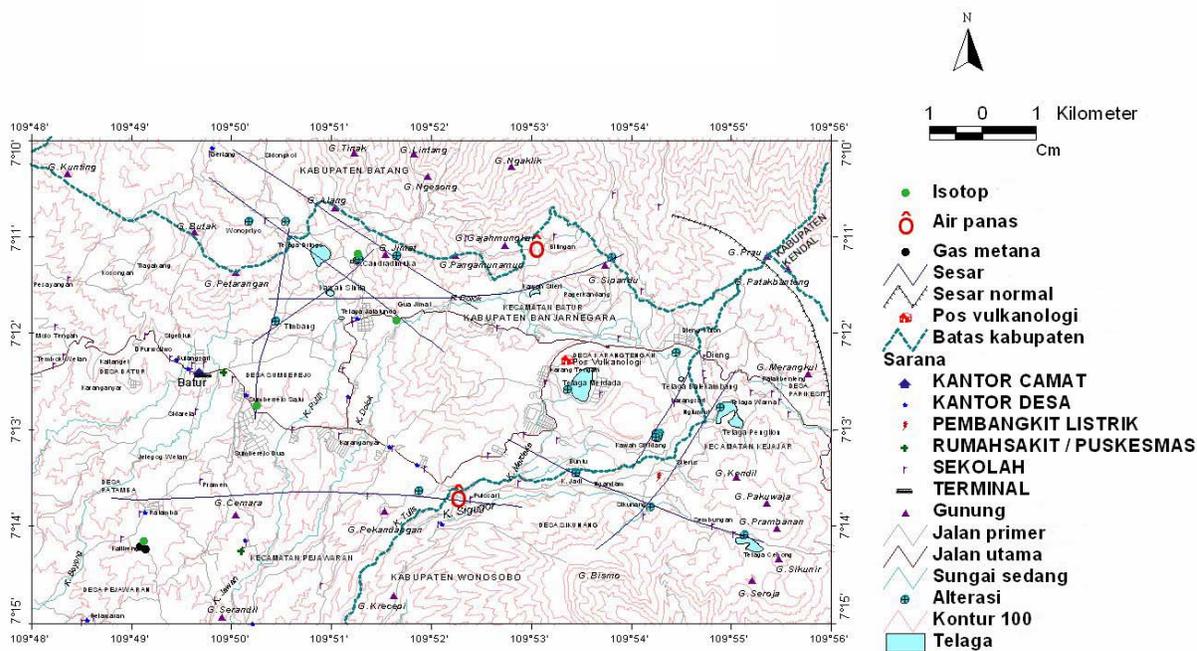
Penyelidikan yang dilakukan meliputi pengamatan lapangan, yang mencakup penentuan lokasi serta penyelidikan kimia. Penyelidikan kimia di lapangan meliputi pengamatan visual pada lokasi maupun pengukuran parameter kimia, yaitu pengukuran suhu, serta pengambilan sampel gas. Komposisi kimia sampel yang diambil dianalisis di laboratorium.

Pengambilan sampel gas mofet, solfatara/fumarola dilakukan dengan menggunakan teknik tabung vakum [6]. Tabung divakumkan hingga tekanan minus 1000 mbar. Tabung yang sudah vakum tersebut, dibawa ke lapangan dan dihubungkan dengan pipa silika pada titik sampling fumarola/solfatara, sedangkan sampling pada mofet tabung vakum tersebut dihubungkan dengan pipa silikon yang terdapat pada pipa besi yang di

dalamnya terdapat pipa polietilen. Pipa tersebut dimasukkan ke dalam tanah sedalam kira-kira 1 (satu) meter. Kemudian dilakukan pengecekan kebocoran, setelah rangkaian yakin tidak ada yang bocor, tabung vakum dibuka sedikit demi sedikit supaya gas masuk ke dalam tabung (Gambar 2). Setelah tabung penuh dengan sampel, ditutup dan rangkaian dilepas. Sampel disimpan ke dalam tempat tabung yang aman untuk dibawa ke laboratorium.

### Analisis Sampel

Spektrometer massa yang digunakan adalah Optima-Micromass yang dikombinasikan dengan *Gas Chromatography* (GC) sebagai sistem pemisahan sampel secara *on-line*. Gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> (serta gas hidrokarbon lainnya) dipisahkan di dalam GC dengan menggunakan kolom Porapak-Q, detektor FID dan He sebagai gas pembawa. Kemudian gas yang sudah terpisah masuk ke dalam suatu *furnace* oksidasi yaitu *Copper Oxide* (CuO) pada suhu 850°C. Gas hasil oksidasi sampel diperangkap dalam sistem pendingin nitrogen cair (-70°C). Kemudian gas CO<sub>2</sub> yang sudah terpisah dari air dalam sistem pendingin tersebut masuk ke dalam sistem spektrometer massa. Skema peralatan disajikan pada Gambar 3.



Gambar 1 Peta daerah penelitian di Pegunungan Dieng Propinsi Jawa Tengah, Indonesia

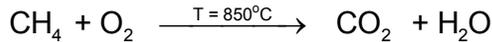
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pengambilan sampel untuk analisis isotop karbon gas dari mofet dan solfatara-fumarola dilakukan di Dieng bagian barat yakni Sumber, Gua Jimat, Kawah Condrodimuka dan Pancasan (Gambar 1).

Pengambilan gas di area ini merupakan jalur utama gas di wilayah barat Dieng, dimana terdapat rekahan yang terbentuk akibat aktivitas yang menyebabkan korban gas racun pada kasus Sinila tahun 1979, sedangkan titik yang ada di Pancasan diambil karena di daerah tersebut terdapat sumber gas metana [5,7].

Analisis isotop dari sampel gas digunakan dengan mass spektrometri. Gas dari mofet, solfatara-fumarola isotop karbon yang dianalisis berasal dari CO<sub>2</sub>, di dalam gas ini tidak terdeteksi keberadaan CH<sub>4</sub>. Isotop karbon yang berasal dari Pancasan berasal dari CH<sub>4</sub>. Sebenarnya gas ini mengandung komposisi gas CO<sub>2</sub>, namun tidak terdeteksi dalam mass-spektrometri karena diduga konsentrasinya terlalu kecil.

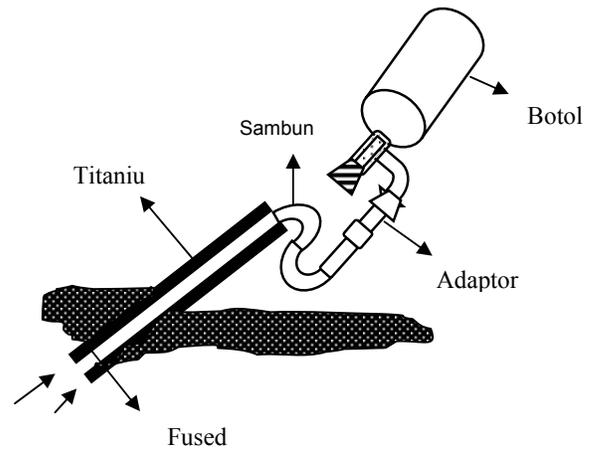
Sebelum isotop karbon dianalisis, gas dipisahkan dengan GC menggunakan kolom Porapak-Q, detektor FID dan He sebagai gas pembawa. Setelah dipisahkan gas masuk ke dalam furnace oksida untuk di oksidasi menjadi gas CO<sub>2</sub>, sesuai reaksi sebagai berikut:



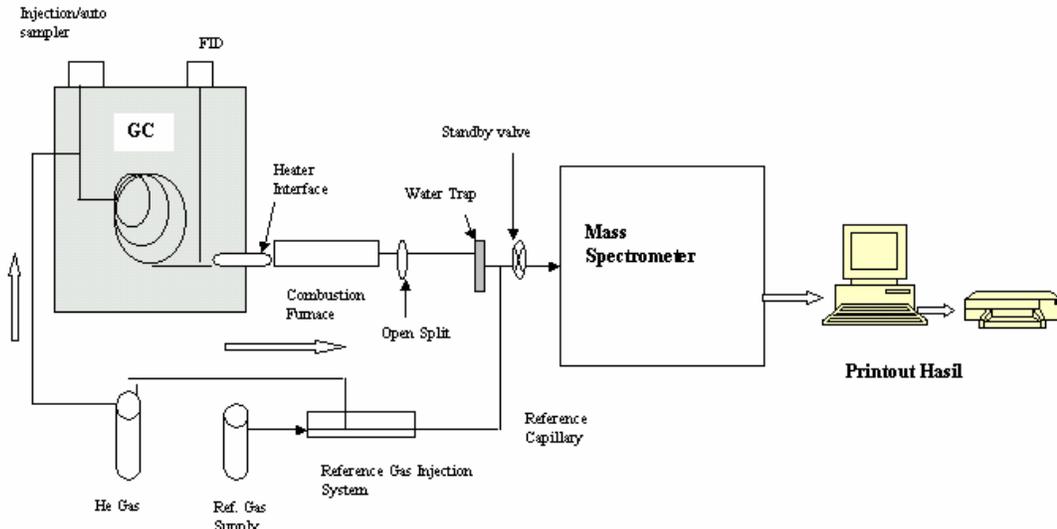
Gas CO<sub>2</sub> yang terbentuk masuk secara kontinyu ke dalam mass-spektrometer yang kemudian terionkan menjadi isotopnya dalam ion source yang kemudian dianalisis. H<sub>2</sub>O ditangkap dan ditahan dengan menggunakan nitrogen cair (N<sub>2</sub>

trapping). Hasil dari penyelidikan isotop tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Data tersebut menunjukkan adanya nilai isotop <sup>13</sup>C gas CO<sub>2</sub> yang mencolok antara isotop yang berasal dari mofet (gas dari sumber dan gas dari sebelah selatan gua Jimat) dan yang berasal dari solfatara (gas dari kawah Condrodimuka). Nilai isotop gas tersebut menunjukkan bahwa gas Candradimuka merupakan gas vulkanik. Fenomena ini berdasarkan pada isotop mantel yang mempunyai nilai <sup>13</sup>C dari CO<sub>2</sub> berkisar -4,7 ± 2 ‰. Selain itu ditinjau dari komposisi kimia gas Kawah Candradimuka yang mengandung klorida (Cl) mengindikasikan bahwa gas tersebut berasal dari magmatik dalam yang bersifat andesit [2].



**Gambar 2** Skema sampling gas untuk analisis isotop gas



**Gambar 3** Skema analisis isotop gas dengan Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC\_IRMS)

**Tabel 1** Hasil analisis isotop gas dari wilayah barat pegunungan Dieng

Lokasi	Posisi geografis			Jenis gas	$\delta^{13}\text{C CO}_2$ ( $^{\circ}/_{\text{OO}}$ )
	LS	BT	Ketinggian (m)		
Sumber gas di desa Sumber	07.12.819	109.50.266	1598	CO <sub>2</sub>	-10,05
Sumber gas di selatan gunung Jimat	07.11.895	109.51.654	1772	CO <sub>2</sub>	-12,07
Solfatara Candradimuka	07.11.323	109.51.200	1920	CO <sub>2</sub>	-4,10
Desa Pancasan	07.14.239	109.49.074	1367	CH <sub>4</sub>	-63,42

Aktivitas vulkanik dapat dilihat secara visual yaitu adanya hembusan gas solfatara dan air kawah yang bersuhu tinggi dan terdapat bualan-bualan gas dari dalam. Dilihat dari struktur geologi, kawah ini merupakan titik potong dari tiga sesar.

Berdasarkan nilai isotop dari Sumber dan selatan Gua Jimat kemungkinan gas *subduction*, dimana kisaran merupakan nilai isotop antara  $-10,05$  dan  $-12,07$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$  yang mengindikasikan gas jenis ini terkontaminasi oleh *crustal* dan *subducted material*. Fenomena ini berdasar nilai isotop *subduction* yang berhubungan dengan gas menunjukkan nilai yang bervariasi  $-12 \pm 2$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$ .

Apabila ditinjau dari isotop  $^{13}\text{C}$  pada CO<sub>2</sub>, gas yang berasal dari kawah Candradimuka berasal dari vulkanik sedangkan gas yang berasal dari Sumber dan selatan gua Jimat kemungkinan berasal dari *crustal* dan *subduction*, yang mengindikasikan proses pembentukan gunung api. Area pegunungan di Sumber dan selatan gua Jimat kemungkinan terbentuk lebih dahulu akibat efek *subduction crustal*. Setelah efek *subduction* tersebut tidak ada, magma mencari titik lemah dan muncul ke permukaan membentuk area kawah Candradimuka.

Komposisi isotop dari metana berubah sesuai dengan tingkat kematangan bahan organik. Secara umum komposisi isotop gas dapat digunakan untuk mengestimasi kematangan sumber. Gas alam terbentuk dalam suatu lingkungan yang bervariasi. Asal mula proses pembentukan gas dibedakan menjadi 2 (dua) yaitu respirasi bakteri (*biogenic gas*) dan alterasi termal dari cairan atau padatan prekursor organik (*thermogenic gas*) [4]. *Biogenic gas* berasal dari suatu bagian yang tidak matang suatu mineralisasi anaerobik melalui media secara bakterial dari bahan organik suatu sedimen.

Apabila dilihat dari isotop metana (C1) yang berasal dari desa Pancasan, dengan nilai  $-63,42$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$ , maka gas tersebut dapat dikategorikan jenis gas biogenik dimana kisaran kandungan isotop metana untuk jenis ini antara  $-60$  dan  $-75$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$ . Dilihat dari struktur geologi, area ini berada di lereng utara gunung Serandil, dimana aktivitas vulkanisma pada area ini belum pernah diketahui dan juga tidak diketahui keberadaan suatu sesar, walau area ini terletak di Dieng bagian barat. Namun demikian bila ditinjau dari kandungan isotop metana maka area ini kemungkinan merupakan gunung api tua di wilayah

barat, dimana endapan bahan organik suatu sedimen mengalami suatu perubahan secara bakterial anaerobik. Untuk membuktikan adanya fenomena-fenomena tersebut masih diperlukan kajian yang lebih mendalam di area ini dari berbagai sudut penyelidikan.

### KESIMPULAN

1. Gas dari kawah Candradimuka merupakan gas vulkanik sedangkan gas dari Sumber dan gua Jimat merupakan gas suatu *subduction* dimana gas tersebut mempunyai nilai isotop sebesar  $-10,05$  dan  $-12,07$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$  yang mengindikasikan kontaminasi oleh *crustal* dan *subducted material*.
2. Isotop karbon gas metana yang berasal dari desa Pancasan dapat dikategorikan jenis gas biogenik, dimana isotop metananya berkisar antara  $-60$  dan  $-75$   $^{\circ}/_{\text{OO}}$ . Namun demikian dari isotop yang diketahui masih perlu kajian yang lebih mendalam dari berbagai bidang untuk mempelajari fenomena yang terjadi di Pegunungan Dieng.

### DAFTAR PUSTAKA

1. Jones, G.W. and Rymer, H., 2000, *Hazard of Volcanic Gases, Encyclopedia of Volcanoes*, Florida.
2. Mattery, D.P., 1997, *Gas Source Mass Spectrometry: Isotopic Composition of Lighter Elements*. In *Modern Analytical Geochemistry*, England.
3. Delmelle, P. and Stix, J., 2000, *Volcanic Gases, Encyclopedia of Volcanoes*, Florida.
4. Matsuo, 1960, *J. Earth Act Nagoya*, 8, 222-245.
5. Fauzi A., 1987, *Mineralogi and Fluid Composition at Dieng Geothermal Field, Indonesia*, Research School of Earth Science, Victoria University of Wellington.
6. Kazahaya K, Shinohara H, and Saito G, 2002, , *Earth Planets Space*, 54, 327-335.
7. Miller C.D, Sukhyar R., Santosa, and Hamidi S., 1982, *Eruptive History of the Dieng Mountains Region, Central Java, and Potential Hazards from Future Eruptions*, Project Report Indonesian Investigation.