

UPAYA re-PRODUKSI SUMUR TUA CEKUNGAN WONOCOLO MELALUI KARAKTERISASI GEOKIMIA ORGANIK

Burhan, R.Y. Perry^{a,b}, Zetra, Y^{b*}, Pusparatu^a, Nugraheni, Z.V^b

^a Kampus Politeknik Energi dan Mineral-Akamigas, Jl. Gajah Mada 38 Cepu-Jawa Tengah,.

^b Laboratorium Geokimia Molekular, Departemen Kimia, Fakultas Sains, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111-Indonesia

*Corresponding author: yzetra@chem.its.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan penentuan karakterisasi geokimia organik melalui analisis biomarka terhadap sedimen yang berasal dari sumur tua, sebagai upaya re-produksi Cekungan Wonocolo, Cepu, Jawa Tengah. Penelitian dilakukan terhadap biomarka fraksi hidrokarbon alifatik dari sampel sedimen formasi Wonocolo yang berlokasi di Cepu-Jawa Tengah. Keberadaan biomarka fraksi hidrokarbon alifatik ditunjukkan oleh adanya senyawa *n*-alkana; (*n*-C₁₄-*n*-C₂₈), isoprenoid pristana dan fitana; 4,4,8,9,9-pentametildekalina; 4-β-(H)-eudesmana; 8-β-(H)-drimana; 2,3,6,9,9-pentametildekalina; dan 8-β-(H)-homodrimana. Tingginya rasio pristana (*pr*) terhadap fitana (*ph*) merupakan indikator lingkungan pengendapan oksik dengan kadar garam yang rendah dan sedimen yang sudah cukup matang. Profil biomarka fraksi hidrokarbon alifatik ini menunjukkan bahwa batuan sedimen yang berasal dari sumur tua, Cekungan Wonocolo ini masih memungkinkan untuk di re-produksi kembali.

Kata kunci: sedimen, Cekungan Wonocolo, biomarka, hidrokarbon alifatik

Abstract

The determination of organic geochemical characterization has been carried out through biomarker analysis of sediments originating from old wells, as an effort to re-Produce the Wonocolo Basin, Cepu, Central Java. Interesting biomarker to be studied from sediment samples of Wonocolo formation includes the fraction of aliphatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons. The aliphatic hydrocarbon fraction shows the presence of *n*-alkanes; (*n*-C₁₄-*n*-C₂₈), isoprenoid pristane; phytane; 4,4,8,9,9-pentamethyldecaline; 4-β-(H)-eudesmane; 8-β-(H)-drimane; 2,3,6,9,9-pentamethyldecaline; and 8-β-(H)-homodrimane. High ratio of pristane to phytane is an indicator of oxic depositional environment with low salinity and mature sediment. This biomarker profile of aliphatic hydrocarbon fraction indicates that the oil contained in the old well, Wonocolo Basin is still possible to be re-produced.

Keyword: sediment, Wonocolo basin, biomarker, aliphatic hydrocarbon

I. Pendahuluan

Kemampuan produksi minyak bumi Indonesia terus menurun akibat sumur yang sudah tua dan sumberdaya yang terletak di daerah *frontier*. Produksi minyak bumi Indonesia mengalami penurunan yang cukup signifikan. Selain itu, kebijakan yang berubah dan harga minyak yang cenderung rendah telah menurunkan kegiatan eksplorasi dan eksploitasi migas nasional yang berdampak pada penurunan cadangan minyak bumi. Dengan tingkat produksi minyak bumi saat ini dan tidak ada penemuan cadangan minyak bumi baru, maka cadangan terbukti minyak bumi Indonesia akan habis dalam kurun waktu 11 tahun lagi. Revisi PP 79/2010 melalui PP 27/2017 dan adanya Permen ESDM 08/2017 tentang Kontrak Bagi Hasil *Gross Split* ikut memberi andil faktor menurunnya kegiatan eksplorasi dan eksploitasi migas apalagi didukung oleh harga minyak bumi yang cenderung rendah beberapa tahun terakhir [1].

Salah satu solusi untuk menanggulangi impor minyak yang terus melonjak yang disebabkan oleh konsumsi minyak yang tinggi ini adalah dengan cara memaksimalkan produksi minyak yang ada atau melakukan re-produksi sumur tua yang sudah tidak

lagi berproduksi secara optimal. Salah satu sumur minyak berumur tua di daerah *frontier* Indonesia adalah sumur tua Cekungan Wonocolo yang berada di Cepu, Kabupaten Blora, Propinsi Jawa Tengah. Sedimen pada formasi ini, menurut data geologi banyak mengandung bahan organik [2]. Untuk mengetahui potensi sumur tua minyak bumi dapat di re-produksi kembali, perlu dilakukan studi geokimia organik melalui analisis biomarka. Identifikasi senyawa penanda biologi sedimen (biomarka) di Cekungan Wonocolo ini akan dilakukan menggunakan metode ekstraksi pelarut dan gabungan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM).

Kegiatan eksplorasi minyak bumi yang didasarkan pada tinjauan geologi dan geofisika masih sering menemui banyak kerumitan dalam mengidentifikasi jenis suatu minyak, sehingga dibutuhkan beberapa parameter guna mencapai tujuan eksplorasi yang optimal. Kelemahan-kelemahan dalam eksplorasi seperti dalam eksplorasi minyak, survei geologi, dan survei seismik, dapat didukung dengan informasi geokimia organik. Kajian geokimia organik ini memberikan informasi mengenai jenis dan komposisi minyak bumi [3].

Pengkajian geokimia organik dilakukan berdasarkan perilaku senyawa penanda biologi (biomarka). Keberadaan biomarka ini memberikan informasi mengenai molekul kompleks yang terjadi dalam batuan sumber (*source rocks*), dimana biomarka tersebut berasal dari prekursor senyawa organik yang terkandung dalam berbagai organisme hidup. Senyawa tersebut memberikan informasi mengenai kematangan sedimen, biodegradasi, migrasi dalam sedimen dan minyak bumi [3] asal-usul bahan organik, lingkungan pengendapan dan kualitas minyak [4]. Asal-usul bahan organik tersebut diselidiki berdasarkan senyawa prekursor biologi. Hasil penelusuran senyawa prekursor biologi tersebut dapat memberikan informasi proses geokimia yang berlangsung pada sedimen dalam berbagai tahap pematangan [5, 6]. Beberapa biomarka yang telah pernah dilaporkan meliputi: hidrokarbon alifatik, seperti *n*-alkana, isoalkana, alkena, terpenoid; hidrokarbon aromatik; asam; alkohol dan keton seperti yang pernah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (contoh: [7-23]). Identifikasi struktur dan profil biomarka yang diteliti dapat menerangkan lingkungan pengendapan bahan organik selama proses sedimentasi (proses geokimia), sumber

asal usul senyawa organik minyak (*paleoecological*) dan kematangan minyak dalam sumur tua Cekungan Wonocolo. Karakteristik geokimia ini dapat digunakan untuk mendukung data geofisika dan geologi dalam upaya re-produksi sumur tua Cekungan Wonocolo ini.

II. Metode Penelitian

Sampel geologi pada penelitian ini merupakan batuan sedimen yang berasal dari sumur tua Cekungan Wonocolo-Cepu, Kabupaten Blora, Propinsi Jawa Tengah. Batuan sedimen ini berwarna hitam dan berbentuk lempung. Metode penelitian meliputi preparasi sampel, ekstraksi dan fraksinasi, serta identifikasi biomarka menggunakan instrumen gabungan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM).

2.1. Ekstraksi

Sedimen geologi yang telah ditumbuk halus diekstrak dengan pelarut aseton pada suhu 40 °C selama 1,5 jam. Filtrat dipisahkan dari endapannya melalui sentrifus, dan disaring, sehingga diperoleh filtrat A. Residu hasil sentrifus diekstrak kembali dengan campuran pelarut diklorometana/metanol (3/1) dan dipisahkan dengan cara sentrifus

sehingga diperoleh filtrat B. Filtrat A digabung dengan filtrat B disebut ekstrak organik total (EOT), untuk selanjutnya difraksinasi dengan metode kromatografi kolom silika gel GF₂₅₄

2.2. Fraksinasi EOT

Fraksinasi EOT dilakukan dengan kromatografi kolom berdasarkan pemisahan atas kelompok (fraksi) senyawa penanda biologi (biomarka). Silika gel dijenuhkan dengan KOH dalam isopropanol sebagai fasa diam. Sampel yang akan difraksinasi dalam kolom SiO₂/KOH/i-PrOH dielusi berturut-turut dengan pelarut dietil eter, campuran dietil eter/asam format (98:2 v/v) dan campuran CH₂Cl₂/MeOH/H₂O (65/25/4) sebagai fasa gerak sehingga diperoleh tiga fraksi utama, yaitu fraksi netral, fraksi asam dan fraksi polar. Setiap fraksi dilakukan penguapan pelarut menggunakan instrumen rotary evaporator vakum.

2.3. Pemisahan Fraksi Netral

Fraksi netral yang telah didapatkan, difraksinasi kembali dengan metode KLT SiO₂ GF₂₅₄ sebagai fasa diam dan pelarut diklorometana (DCM) sebagai fasa gerak. Pemisahan didasarkan pada pemisahan pita menggunakan larutan standar lupena

untuk fraksi hidrokarbon, lupenon untuk fraksi keton dan lupenol untuk fraksi alkohol. Setiap fraksi yang telah terpisah dikerok, diekstraksi dalam pelarut DCM dan diuapkan pelarutnya.

2.4. Pemisahan Fraksi Hidrokarbon

Fraksi hidrokarbon yang telah didapatkan, dilakukan pemisahan untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan fraksi hidrokarbon aromatik. Pemisahan ini mengikuti metode KLT SiO₂ GF₂₅₄ sebagai fasa diam dan eluen *n*-heksana sebagai fasa gerak. Sebagai pembanding digunakan lupena untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon alifatik dan senyawa pembanding DBA untuk memperoleh fraksi hidrokarbon aromatik. Masing-masing fraksi dikerok, diekstraksi dalam eluen *n*-heksana dan dihilangkan pelarutnya dengan dialiri gas N₂. Hanya biomarka fraksi hidrokarbon alifatik yang akan dibahas dalam tulisan ini.

2.5. Identifikasi Biomarka

Fraksi hidrokarbon alifatik yang telah diperoleh, diidentifikasi menggunakan alat gabungan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) Agilent dengan kolom HP-5MS (30 m x 250 µm x 0.25 µm). Helium digunakan sebagai gas pembawa dan *n*-heksana sebagai

pelarutnya. Fraksi hidrokarbon alifatik dilakukan injeksi ke dalam kolom KG-SM sebanyak 1 μL dengan metode pemrograman isothermal 70°C (2 menit), 70°C – 100°C (10°C/menit), 100°C – 300°C (4°C/menit), dan 300°C isothermal 20 menit.

III. Hasil dan Pembahasan

3.1. Biomarka Fraksi Hidrokarbon Alifatik

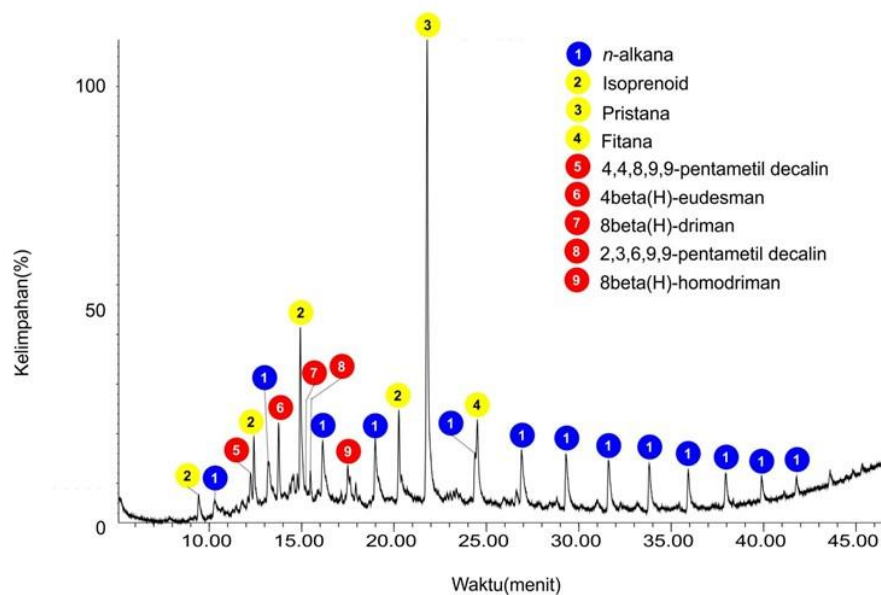
Identifikasi terhadap fraksi hidrokarbon alifatik menggunakan alat Kromatografi Gas-Spektrometer Massa, diperoleh kromatogram seperti dilihat pada **Gambar 1**.

Identifikasi struktur dilakukan berdasarkan fragmentogram yang spesifik untuk masing-masing senyawa, reaksi fragmentasi molekul dan dengan membandingkan antara spektrum massa yang diperoleh dengan spektrum massa sejenis serta beberapa penelitian yang telah dipublikasikan sebelumnya [seperti: 24-29]. Kromatogram **Gambar 1** di atas, menunjukkan bahwa sedimen yang berasal dari sumur tua Cekungan

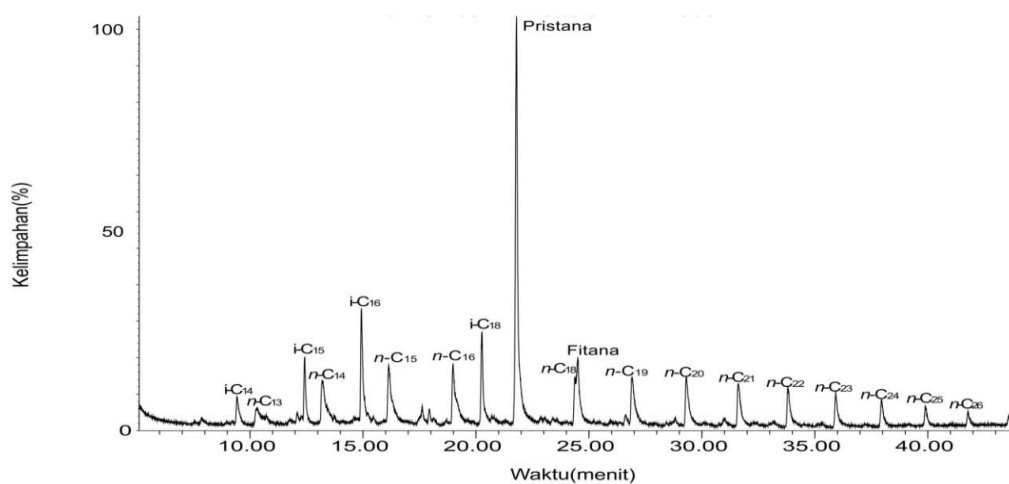
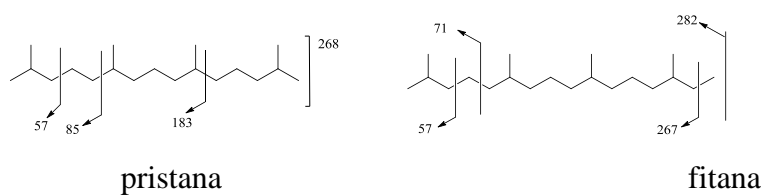
Wonocolo mengandung biomarka *n*-alkana; isoprenoid; pristana; fitana; 4,4,8,9,9-pentametildekalina; 4- β -(H)-eudesmana; 8- β -(H)-drimana; 2,3,6,9,9-pentametildekalina; dan 8- β -(H)-homodrimana.

• Senyawa *n*-alkana

Identifikasi senyawa *n*-alkana dilakukan berdasarkan fragmentogram m/z 57 yang spesifik untuk fragmentasi gugus $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$. Fragmentogram m/z 57 fraksi hidrokarbon alifatik ditunjukkan oleh **Gambar 2**. Pola distribusi kelompok senyawa biomarka *n*-alkana ditunjukkan oleh persebaran unimodal $n\text{-C}_{14}$ – $n\text{-C}_{28}$, dimana pristana merupakan senyawa dengan puncak tertinggi. Kelimpahan pristana jauh lebih tinggi dibandingkan fitana. Dominasi karbon rantai pendek terhadap karbon rantai panjang sangat terlihat pada sampel sedimen sumur tua Wonocolo ini.



Gambar 1. Kromatogram fraksi hidrokarbon alifatik, dengan kondisi operasional menggunakan gas pembawa Helium, pemrograman isothermal 70°C (2 menit), 70°C – 100°C (10°C/menit), 100°C – 300°C (4°C/menit), dan 300°C ditahan selama 20 menit.



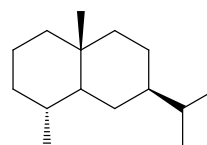
Gambar 2. Fragmentogram m/z 57 senyawa *n*-alkana

Dominasi *n*-alkana dengan berat molekul rendah (C_{15} – C_{21}) mengindikasikan senyawa organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi dengan adanya kontribusi dari bahan *autochthonous* [30]. Keberadaan biomarka *n*-alkana rantai pendek mengindikasikan juga senyawa organik berasal dari organisme akuatik seperti alga [31] dan kontribusi bahan organik yang berasal dari jenis plankton akuatik, bakteri dan alga [32]. Pola distribusi ini menunjukkan masuknya bahan organik marin [33]. Keberadaan pristana sebagai puncak tertinggi pada sebaran biomarka *n*-alkana mengindikasikan bahwa senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi darat dan adanya kontribusi alga [34, 35].

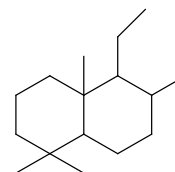
Senyawa pristana (pr) dan fitana (ph) merupakan biomarka yang dapat digunakan sebagai indikator kondisi lingkungan pengendapan. Kondisi lingkungan pengendapan yang bersifat oksik ditunjukkan oleh tingginya rasio pr/ph (>3). Rasio pr/ph yang tinggi juga ditemukan pada sampel minyak zaman *Eocene* dari Cekungan Taranaki, Selandia Baru [36], sampel batubara dari Skotlandia [37] dan sampel bahan organik zaman Oligocene Cekungan Myanmar [35].

• **Biomarka bisiklik seskuiterpena**

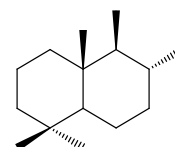
Biomarka bisiklik seskuiterpena diidentifikasi berdasarkan fragmentogram *m/z* 123. Seperti ditunjukkan pada **Gambar 3**. Identifikasi struktur dilakukan berdasarkan data spektrum massa yang dibandingkan dengan spektrum massa yang dipublikasikan oleh beberapa peneliti sebelumnya (seperti: [38-41]). Keenam puncak dalam fragmetogram diidentifikasi sebagai 4,4,8,9,9-pentametil decalina; 4 β (H)-eudesmana; 8 β (H)-drimana; 2,3,6,9,9-pentametil decalina; 8 β (H)-homodrimana. Sampel ini didominasi oleh keberadaan senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpana.



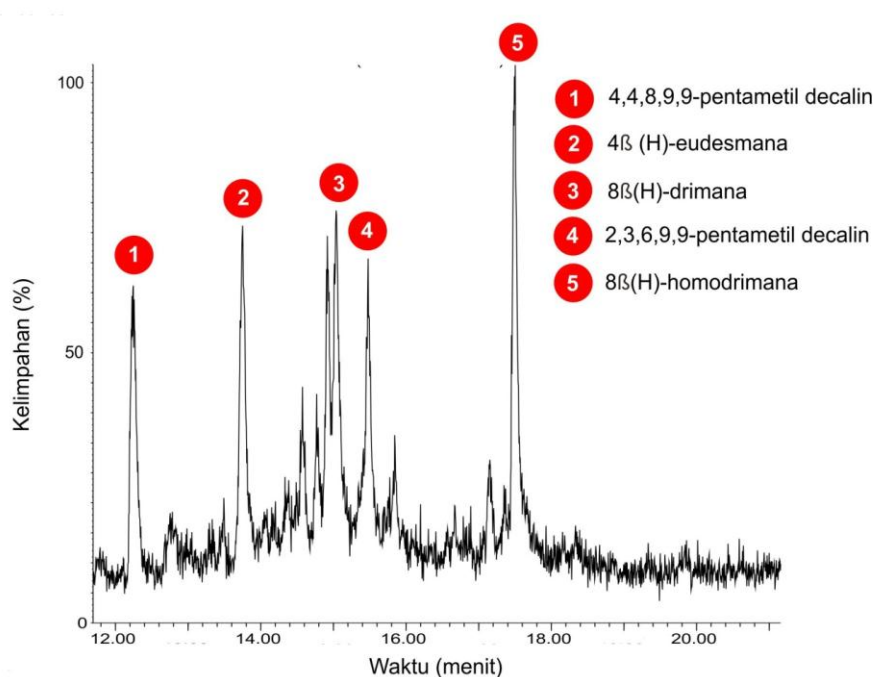
4 β (H)-eudesmana



8 β (H)-homodrimana



8 β (H)-drimana



Gambar 3. Fragmentogram m/z 123 untuk senyawa bisiklik seskuiterpena

Ditemukannya senyawa $4\beta(H)$ -eudesmana mengindikasikan bahwa senyawa organik minyak berasal dari tanaman darat [38]. Senyawa ini potensial digunakan sebagai indikator bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi pada sampel minyak Zaman Middle Miocene dari Brunei Darussalam [35]. Senyawa $4\beta(H)$ -eudesmana juga ditemukan pada sampel minyak Cekungan Taranaki, Selandia Baru dan digunakan sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi pada pembentukan minyak [42]. Dalam pembentukannya, senyawa ini berasal dari β -eudesmol sebagai prekursor dan merupakan salah satu senyawa penyusun minyak eukaliptus. Selain itu,

senyawa $4\beta(H)$ -eudesmana juga merupakan biomarka yang khas dari tumbuhan tingkat tinggi konifer yang hidup pada zaman Devonian Akhir [43].

Keberadaan senyawa $8\beta(H)$ -drimana telah banyak ditemukan dan juga digunakan sebagai indikator untuk menunjukkan karakteristik suatu bahan organik dari suatu sedimen. Senyawa ini dalam sampel batubara Talang Akar, Indonesia digunakan sebagai indikator adanya peranan mikroba selama proses diagenesis [44]. Senyawa $8\beta(H)$ -drimana juga telah ditemukan pada sampel batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina yang mengindikasikan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi.

Selain itu, senyawa $8\beta(H)$ -drimana juga mengindikasikan adanya masukan alga hijau, plankton dan bakteri *Botryococcus braunii* [40]. Melimpahnya senyawa $8\beta(H)$ -homodrimana dibandingkan senyawa $8\beta(H)$ -drimana memberikan indikasi bahan organik yang berasal dari tanaman tingkat tinggi [45]. Senyawa ini juga ditemukan pada batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina dan sampel batuan Zaman Tersier pada Cekungan Qaidam [46].

Senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena dengan struktur baru juga ditemukan pada sampel sedimen dari sumur tua Cekungan Wonocolo. Senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalina dan 2,3,6,9,9-pentametil decalina merupakan kelompok senyawa C_{15} bisiklik seskuiterpena. Senyawa-senyawa ini juga telah ditemukan dan teridentifikasi pada sampel batuan Formasi Yanchang, Cekungan Ordo, Cina [40]. Senyawa-senyawa tersebut boleh jadi terbentuk pada tahap diagenesis yang dikatalisis oleh asam. Namun secara biogenesis, senyawa tersebut juga lebih mudah terbentuk dalam lingkungan oksik dibandingkan dalam keadaan anoksik [47].

3.2. Aspek Geokimia Organik Sedimen Sumur Tua, Cekungan Wonocolo.

Penelitian yang dilakukan terhadap biomarka fraksi hidrokarbon alifatik sedimen dari sumur tua, Cekungan Wonocolo didominasi oleh *n*-alkana rantai pendek dengan distribusi *n*-alkana pada rentang $n-C_{13}$ – $n-C_{27}$ dengan pola distribusi unimodal. Selain *n*-alkana, juga terkandung senyawa pristana; fitana; 4β -eudesmana; 8β -drimana; 4,4,8,9,9-pentametil decalina; 1,5,6-trimetil-8-isopropil decalina; 8β -homodrimana; 4,4,9,9,10-pentametil decalina dan 1,5,9-trimetil-8-isopropil decalina. Keberadaan senyawa *n*-alkana dengan distribusi unimodal, mengindikasikan senyawa organik dalam sedimen berasal dari tumbuhan tingkat tinggi, dan adanya kontribusi organisme yang berasal dari alga/plankton akuatik. Nilai CPI=1,09 menunjukkan sedimen yang sudah matang.

Keberadaan senyawa pristana (C_{19}) sebagai puncak tertinggi relatif terhadap fitana (C_{20}) dengan rasio (>3) mengindikasikan senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi daratan dan lingkungan pengendapan bersifat oksik dengan kadar garam yang rendah [48, 49]. Tingginya rasio pristana terhadap fitana menunjukkan

kekhasan dari lingkungan fluvial, yaitu keadaan pemendaman oksik.

Ditemukannya senyawa 4 β (H)-eudesmana; 8 β (H)-drimana; dan 8 β (H)-homodrimana, mengindikasikan bahwa senyawa organik sedimen berasal dari tumbuhan tingkat tinggi dengan adanya kontribusi alga dan plankton. Aspek geokimia organik ini diperkuat oleh melimpahnya senyawa 8 β (H)-homodriman dibandingkan senyawa 8 β -drimana sebagai indikator tumbuhan tingkat tinggi, utamanya tumbuhan famili Dipterocarpaceae dari tumbuhan Angiospermae yang hidup pada zaman Miocene Awal [45]. Keberadaan senyawa 4,4,8,9,9-pentametil decalina dan 2,3,6,9,9-pentametil decalina menunjukkan adanya katalis asam yang berperan pada tahap diagenesis, dimana senyawa ini akan lebih mudah terbentuk pada lingkungan oksik [47].

IV. Kesimpulan

Karakterisasi biomarka fraksi hidrokarbon alifatik sedimen dari lokasi sumur tua Cekungan Wonocolo, menunjukkan adanya senyawa *n*-alkana; (*n*-C₁₄-*n*-C₂₈), isoprenoid pristana dan fitana; 4,4,8,9,9-pentametildecalina; 4- β (H)-eudesmana; 8- β (H)-drimana; 2,3,6,9,9-pentametildecalina; dan 8- β (H)-homodrimana. Analisis geokimia organik sampel sedimen tersebut

memberikan informasi bahwa minyak mentah dari Cekungan Wonocolo berasal dari sumber bahan organik tumbuhan tingkat tinggi (terrestrial) dengan adanya pengaruh plankton, alga hijau dan bakteri *Botryococcus braunii*. Minyak di lokasi sumur tua terpendam dalam lingkungan oksik dengan kadar garam yang rendah dan merupakan sedimen yang sudah matang. Analisis geokimia organik terhadap batuan sedimen mengindikasikan bahwa sumur tua Wonocolo, Cepu masih memungkinkan untuk di re-produksi kembali.

Ucapan terima kasih

Ucapan terima kasih tim penulis ditujukan kepada BPSDM-KESDM yang telah memberikan dukungan moril maupun materil melalui UPPM-PEM Akamigas Cepu, sehingga penelitian ini dapat terlaksana dan tulisan ini dapat dipublikasikan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. A. Sugiyono, A., Anindhita, A., Fitriana, I., Wahid, L.M.A., Adiarso, A., Outlook Energy Indonesia, Center for Energy Resources Development Technology (BPPT), Jakarta, p. 93 (2017).
- [2]. Pringgoprawiro, H., Sukido, Geologi Lembar Bojonegoro Jawa. Pusat Penelitian dan

- Pengembangan Geologi, Bandung (1992).
- [3]. Grass, V.G., "Biomarker distributions in asphaltanes and kerogens analysed by Flash Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry", *Organic Geochemistry*, 1986, vol.10, pp.1127 - 1135.
- [4]. Hughes, W., Holba, A., Dzou, L., "The Ratio of dibenzothiophenes to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rock", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, vol 59, pp.3581 - 1598.
- [5]. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., "The Biomarker Guide, Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history", 2nd ed. Cambridge University Press, 2005.
- [6]. Burhan, R.Y.P., "Biomarka, panduan bagi peneliti bumi", jilid 1. Penerbit ITS Press, 2012, p.78.
- [7]. Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G., "The Biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: Source Correlation of Leaf Wax Inputs to the Sedimentary Lipid Record" *Organic Geochemistry*, 1991, vol. 17, pp.901-912
- [8]. Leif, R. N., Simoneit, R.T., "Ketones in hydrothermal petroleum and sediment extracts from Guaymas Basin, Gulf of California", *Organic Geochemistry*, 1995, vol.23, pp. 889-904.
- [9]. Wilkes, H., Disko, U., Horsfield, B., "Aromatic Aldehydes and Ketones in the Posidonia Shale, Hils Syncline, Germany", *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 29, pp.107-117
- [10]. Alberdi, M., Lopez, L., "Biomarker 18a(H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems", *J. South Am. Earth Sci.*, 2000, vol. 13, pp.751-759.
- [11]. Azevedo D. A., Zinu C. J. A., Neto F. R. A., Simoneit, B. R. T., "Possible origin of acyclic (linear and isoprenoid) and tricyclic terpane methyl ketones in a Tasmanian Tasmanite Bitumen", *Organic Geochemistry*, 2001, vol. 32, pp.443-448.
- [12]. Burhan, R.Y.P., Trendel, J.M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A., "Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel", *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002, vol. 66, pp. 4085-4101.
- [13]. Hanisch S., Ariztegui, D., Puttmann, W., "The biomarker record of Lake Albano, central Italy—implications for Holocene aquatic system response to environmental change", *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp.1223-1235.
- [14]. Tuo, J., Li, Q., "Occurrence and distribution of long-chain acyclic ketones in immature coals", *Applied Geochemistry*, 2005, vol. 20, pp.553-568.
- [15]. Stefanova, M., Ivanov, D., Yaneva, N., Marinov, S., Grasset, L., Amblès, A., "Palaeoenvironment assessment of Pliocene Lom lignite (Bulgaria) from bitumen analysis and preparative of line thermochemolysis", *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, pp. 1589-1609.
- [16]. Bakar N. A., Tay K. S., Omar N. Y. M. J., Abas M. R. B., Simoneit, B. R. T., "The Geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments

- from Lake Bera, Malaysia”, *Applied Geochemistry*, 2011, vol. 26, pp. 1433–1445.
- [17]. Fang, Y., Thamm, A.M.K., Reed, D., Villa-Ruano, N., Quesada, A.L., Gloria, E.L., Covello, P., Luca, V.D., “Functional characterization of amyris synthase involved in ursolic acid biosynthesis in *Catharanthus roseus* leaf epidermis”, *Phytochemistry*, 2013, vol. 91, pp. 122–127.
- [18]. Zivotic, D., Stojanovic, K., Grzetic, I., Jovancevic, B., Cvetkovic, O., Sajnovic, A., Simic, V., Stojakovic, R., Scheeder, G., “Petrological and geochemical composition of lignite from the D Field, Kolubara Basin (Serbia)”, *International Journal of Coal Geology*, 2013, vol. 111, pp. 5-22.
- [19]. Zetra, Y., “Peranan Karakter Geokimia Organik Batubara Muda Dalam Pencairan Batubara”, Disertasi, 2016, p. 152.
- [20]. Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., Burhan, R.Y.P., “Aromatic biomarker from brown coal, Sangatta Coalfield, East Borneo of Middle Miocene to Late Miocene age”, *Jurnal Teknologi*, 2016a, vol. 78:6, pp. 229–238.
- [21]. Zetra, Y., Sosrowidjojo, I.B., Burhan, R.Y.P., “Paleoenvironment of Brown Coal from Sangatta Coal mines, East Borneo, Indonesia”, *Jurnal Teknologi*, 2016b, vol. 78:7, pp. 121-129.
- [22]. Zetra, Y., Amirotul, U., Nugraheni, Z.V., Burhan, R.Y.P., “Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Keton Batubara Sawahlunto, Sumatra Barat”, *Akta Kimindo*, 2017, vol. 2(1), pp. 79-87.
- [23]. Zetra, Y., Kusuma, H.S., Riandra, F., Sosrowidjojo, I.B., Burhan, R.Y.P., “The oxygenated biomarker as an indicator of origin and maturity of Miocene Brown Coal Sangatta Coal mines, East Kalimantan”, *Indonesian Jurnal On Geoscience*, 2018, vol. 5(2), pp. 105-116.
- [24]. Seifert, W.K., Moldowan, J.M., “Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, vol. 42, pp. 77-95.
- [25]. Philp, R. P., “Fossil fuel biomarker: applications and spectra. *Methods in Geochemistry and Geophysics*”, 1985, vol. 23. Elsevier. p.294.
- [26]. Stout, S.A., “Aliphatic and aromatic triterpenoid hydrocarbons in a Tertiary angiospermous lignite”, *Organic Geochemistry*, 1992, vol. 18, pp. 51-56.
- [27]. Shan-Tan, L., Kaplan, I.R., “Diterpanes, triterpanes, steranes and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different mimic coals”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, vol. 56, pp. 2761–2788.
- [28]. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., “The Biomarker Guide, Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history”, 2nd ed. Cambridge University Press, 2005.
- [29]. Chattopadhyay, A., Duta, S., “Higher plant biomarker signatures of Early Eocene sediments of North Eastern India”, *Marine and Petroleum Geology*, 2014, vol. 57, pp. 51-67.
- [30]. Jaffe, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., DiGuida, O. A., “Origin and transport of sedimentary organic matter in two

- subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study”, *Organic Geochemistry*, 2001, vol. 32, pp. 507 - 526.
- [31]. Meyers, P. I., “Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments”, *Organic Geochemistry*, 1993, vol. 20, pp. 867 - 900.
- [32]. Cranwell, P., “Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake”, *Organic Geochemistry*, 1984, vol.7, pp. 25- 37.
- [33]. Duan, Y., Qian, Y., Wang, C., Wang, Z., Zhang, X., Zhang, H., Wu, B. dan Zheng G., “Abundant non-hydrocarbons in crude oils from the western Qaidam Basin, northwest China”, *Geochemical Journal*, 2004, vol. 38, pp. 461-471.
- [34]. Thompson, S., Cooper, B. S., Barnard, P., “Some examples and possible explanations for oil generation from coals and coaly sequences” 1994.
- [35]. Eiserbeck, C., Nelson, R. K., Grice, K., Curiale, J., Reddy, C. M., “Comparison of GC–MS, GC–MRM-MS, and GCxGC to characterise higher plant biomarkers in Tertiary oils and rock extracts”, *Geochimica et Cosmochimica*, 2012, vol.87, pp. 299 - 322.
- [36]. Killips, S. D., Killips, V.J., “An Introduction to Organic Geochemistry”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
- [37]. Romero-Sarmiento, M.-F., Riboulleau, A., Vecoli, M., Laggoun-Défarge, F., Versteegh, G. J., “Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance”, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2011, vol. 309, pp. 309 - 326.
- [38]. Alexander, R., Kagi, R., Noble, R., “Identification of the Bicyclic Sesquiterpenes Drimane and Eudesmane in Petroleum”. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1983.
- [39]. Alexander, R., Kagi, R. I., Noble, R., Volkman, J. K., “Identification of some bicyclic alkanes in petroleum”, *Organic Geochemistry*, 1984, vol. 6, pp. 63-70.
- [40]. Ji, L., He, C., Zhang, M., Wu, Y., Li, X., “Bicyclic alkanes in source rocks of the Triassic Yanchang Formation in the Ordos Basin and their inconsistency in oil-source correlation”, *Marine and Petroleum Geology*, 2016, vol.72, pp. 359-373
- [41]. Paul, S., Sharma, J., Singh, B. D., Saraswati, P. K., Dutta, S., “Early Eocene Equatorial Vegetation and Depositional Environment: Biomarker and Palynological Evidences from a Lignite-Bearing Sequence of Cambay Basin, Western India”, *International Journal of Coal Geology*, 2015, vol. 149, pp.77-92.
- [42]. Weston, R. J., Philp, R. P., Sheppard, C. M., Woolhouse, A. D., “Sesquiterpanes, Diterpanes and other Higher Terpanes in Oils from the Taranaki Basin of New Zealand”, *Organic Geochemistry*, 1989, vol.14, pp. 405-421.
- [43]. Zinniker., “New Insights into Molecular Fossils: The Fate of Terpenoids and the Origin of gem-Dialkylalkanes in the Geological Environment”, Stanford University, 2005.
- [44]. Noble, R. A., Wu, C. H., Atkinson, C. D., “Petroleum

- Generation and Migration from Talang Akar Coals and Shales Offshore N.W. Java, Indonesia”, *Organic Geochemistry*, 1991, vol.17, pp. 363 - 374.
- [45]. Noble, R. A., Alexander, R., Kagi, R. I., “Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes”. *Organic Geochemistry*, 1987, vol.11, pp. 151 - 156.
- [46]. Luo, B. W., “Geochemistry of bicyclic alkanes in sediments, coal and crude oil, *Science China B*, 1991, vol.34, pp. 363 - 376.
- [47]. Farrimond, P., Telnaes, N., 1996. “Three series of rearranged hopanes in Toarcian sediments (northern Italy)”, *Organic Geochemistry*, 1996, vol.25, pp.165 - 177.
- [48]. Murray, A. P., Summons, R. E., Boreham, C. J., Dowling, L. M., “Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting”, *Organic Geochemistry*, 1994, vol. 22, pp. 521 - 542.
- [49]. Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G.,1978. Organic geochemical of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.