

Kajian Biomarka Batubara Sub-Bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan

R. Y. Perry Burhan*

Laboratorium Kimia Organik,
Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
Kampus ITS Keputih, Surabaya 60111

ABSTRAK

Analisa kandungan sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan ditujukan untuk mengetahui distribusi biomarka dan asal usul terbentuknya bahan organik batubara. Batubara diekstraksi dengan menggunakan campuran pelarut diklorometana-metanol (2:1). Ekstrak yang diperoleh difraksinasi berdasarkan kepolarannya dengan metode Kromatografi Kolom. Analisa masing-masing ekstrak menggunakan Kromatografi Gas - Spektrometer Massa (KG-SM). Biomarka yang dapat diidentifikasi pada batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan terdistribusi dalam fraksi alifatik berupa *n*-alkana, golongan isoprenoid asiklik (C₁₃-C₁₄), seskuiterpenoid, diterpenoid, triterpenoid dan senyawa steroid. Profil rantai pendek dari alkana menunjukkan bahwa bahan organik penyusun batubara berasal dari alga dan sianobakteri. Kandungan hopana yang tinggi menunjukkan bahwa proses pembentukan batubara terjadi akibat aktivitas bakteri. Fraksi aromatik mengandung senyawa homolog podokarpatriena (C₂₉-C₃₂), senyawa triaroursana dan diaroarboran. Keberadaan senyawa tersebut menunjukkan adanya masukan dari tanaman tingkat tinggi.

Kata kunci : biomarka, sub-bituminous, terpenoid, hopana, podokarpatriena

ABSTRACT

The content analysis of sub-bituminous coal from Muara Tiga Besar Utara, South Sumatra need to identify the biomarker distribution and organic matter origin of the coal. The coal was exctrated by the mixture of dichloromethane-methanol (2:1). The exctrat organic matter was fractionated using by column chromatography. Then, each fractions were analysed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). The biomarkers identified are distributed in aliphatic fraction as *n*-alcanes, acyclic isoprenoids, sesquiterpenoids, diterpenoids, triterpenoids and steroids. The short chain alcanes content summarized that organic material input are algae and cyanobacteria. The high hopanes contents shows the bacterial activities in coalification process. The aromatic fraction contains the podocarpatrienes homolog (C₂₉-C₃₂), triaroursanes and diaroarboranes. The occurence of these compounds reflects as higher plant input.

Keywords : biomarker, sub-bituminous coal, terpenoids, hopanes, podocarpatrienes

PENDAHULUAN

Cekungan Sumatra Selatan terletak di bagian selatan pulau Sumatra yang terdiri dari enam formasi yaitu Formasi Muara Enim, Kasai, Air Benakat, Gumai, Talang Akar dan Lahat. Formasi Muara Enim terdeposisi selama akhir Miosen-awal Pliosen. Lapisan bumi mengalami lipatan dan patahan sehingga batubara di cekungan ini dipengaruhi oleh aktivitas magma berupa ekstrusi dan intrusi. Batubara dari cekungan Sumatera Selatan dibagi menjadi dua macam yaitu batubara normal dan batubara yang dipengaruhi panas. Batubara normal dengan

tingkatan subbituminous mempunyai Rv max (0,40-0,50%). Jenis batubara yang kedua menunjukkan tingkatan bituminous sampai antrasit dengan Rvmax (0,60-2,60%). Komposisi vitrinit berkisar 69,6 – 86,2% volume sedangkan konstituen minor berupa liptinit (4,0 – 61,4% vol) dan inertinit (0,2-43,9% vol). Maseral eksinit pada batubara formasi Muara Enim memperlihatkan sinar flouresensi yang lebih kuat dibandingkan pada batubara dari formasi Talang Akar dan Lahat, dimana warna kuning hingga hijau terang mendominasi maseral eksinit dari batubara formasi Muara Enim sedang batubara dari formasi Talang Akar dan Lahat memperlihatkan warna kuning tua hingga coklat (Sukandarrumidi, 1995; Amijaya dan Littke, 2005a; 2005b).

Diversifikasi batubara sebagai bahan baku padat menjadi produk lain atau menjadi

* Corresponding author : Tel. (031)5943353; Fax.(031)5928314
e-mail address: pburhan@chimie.its.ac.id

bahan bakar dalam penampilan lain merupakan obsesi perusahaan tambang batubara dan pemerintah dalam menghadapi krisis bahan bakar minyak di masa depan. Upaya ke situ memerlukan pengkajian karakteristik batubara secara mendalam. Salah satu cara untuk mengetahui kandungan karakteristik batubara adalah melalui analisa biomarka yang dipunyainya. Biomarka atau disebut juga dengan fosil molekuler adalah senyawa yang diturunkan dari organisme yang hidup pada zaman dahulu dan merupakan senyawa organik kompleks yang terdiri atas karbon, hidrogen dan unsur lain. Analisa biomarka terhadap batubara dapat mengetahui komposisi dan asal-usul dari batubara (Peters dan Moldowan, 1993).

Biomarka yang sering ditemukan dalam batubara adalah *n*-alkana, hopana, sterana dan lupana. Selama proses diagenesis biomarka mengalami berbagai reaksi seperti senyawa organik yang lain yaitu defungsionalisasi, aromatisasi dan isomerisasi. Proses defungsionalisasi membentuk hidrokarbon baik jenuh ataupun aromatik. Hidrokarbon jenuh (alkana) dapat terbentuk secara langsung seperti sterana dari sterol tetapi tidak dapat bertahan lama. Biomarka juga mengalami isomerisasi selama diagenesis dan katagenesis (Michaelis, dkk., 1990; Wang dan Simoneit, 1990; Stout, 1992;).

Analisa kandungan biomarka sudah dilakukan untuk kandungan *n*-alkana batubara dari cekungan Liaohu menunjukkan dominasi utama dari $C_{21} - C_{33}$ (Tuo, dkk., 2003). Hal tersebut menggambarkan bahwa senyawa organik berasal dari tumbuhan tingkat tinggi. Adanya rantai panjang *n*-alkana dari batubara tersebut memberikan makna bahwa batubara memiliki potensi yang besar untuk diperoleh hidrokarbon cairnya sebagai bahan bakar cair (Pettersen dan Nytoft, 2005).

Batubara coklat dari Guangxi mengandung senyawa aromatik terutama sesqui-, di-, sester dan triterpenoid hidrokarbon yang diturunkan dari oleana, ursana dan lupana. Hal tersebut mengindikasikan bahwa hidrokarbon diturunkan dari tanaman angiospermae (Zeng, dkk., 1998). Adanya senyawa berupa C_{29} sterana dapat menunjukkan bahwa kontribusi senyawa organik berasal dari degradasi organik oleh bakteri (Bechtel, Gratzner dan Sachsenhofer, 2001). Kandungan C_{27} sterana yang diturunkan dari alga diidentifikasi berlimpah pada batubara di cekungan Donets (Izzart, dkk., 2005). Senyawa sterana ini pada spektrum massanya mempunyai ion karakteristik m/z 217 (Philp, 1985), dan sebagian besar dapat ditemukan dalam batubara jenis *brown coal*.

Senyawa aromatik 1,2,5-trimetil naftalena, 1,2,5,6-tetrametilnaftalena dan kadalena ditemukan sebagai fosil molekuler pada

batubara dari Xingtai, China (Sun, dkk., 2002), dan turunan hidrokarbon aromatik polisiklik dapat ditemukan pada batubara dari Australia (Chaffee dan Fookes, 1988). Senyawa aromatik dari batubara lignit diturunkan dari triterpenoid tanaman Angiospermae berupa α dan β -amirin.

Pada tulisan ini akan dibahas karakteristik batubara sub-bituminous dari Muara Tiga Besar Utara berdasarkan kandungan biomarkanya. Profil kandungan ini akan memberikan informasi mengenai asal-usul terbentuknya batubara.

METODOLOGI

Ekstraksi batubara

Batubara jenis sub-bituminous dihaluskan sampai berukuran ± 120 mesh. Batubara halus sebanyak 110 gram diekstraksi dengan alat sokshlet menggunakan pelarut metilen klorida-metanol (2:1) sebanyak 100 ml selama 72 jam (de Las Heras, 1991). Ekstrak dipekatkan dan dipisahkan aspaltenya dengan penambahan *n*-heksana sebanyak 50 ml. Bitumen yang diperoleh, diuapkan pelarutnya.

Fraksinasi ekstrak

Hidrokarbon jenuh, aromatik dan senyawa yang mengandung N, S dan O dipisahkan dari ekstrak yang sudah tidak mengandung aspalten dengan kromatografi kolom. Pemisahan dilakukan dengan cara elusi dengan *n*-heksana untuk memperoleh fraksi jenuh diikuti metilen klorida untuk memperoleh fraksi aromatik dan terakhir metanol untuk mengumpulkan fraksi NSO (Stout, 1992). Setiap fraksi yang diperoleh kemudian diuapkan pelarutnya sehingga diperoleh fraksi kering dan ditimbang beratnya. Selanjutnya setiap fraksi yang diperoleh dianalisa dengan KG-SM. Data KG-SM yang diperoleh lalu dianalisa menggunakan data program Hewlett-Packard Chemstation. Semua identifikasi senyawa didasarkan atas elusidasi spektra massa yang telah diperoleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi batubara sub-bituminous menghasilkan bitumen sebanyak 0,28% dan aspalten 1,64%. Bitumen yang diperoleh kemudian difraksinasi menjadi fraksi alifatik, aromatik dan NSO. Hasil elusi dengan *n*-heksana berupa padatan kuning sebanyak 0,06%, elusi dengan diklorometana memisahkan fraksi aromatik berupa padatan berwarna coklat 0,07% dan elusi dengan metanol diperoleh fraksi NSO berupa padatan berwarna hijau kehitaman 0,15%.

Fraksi Alifatik

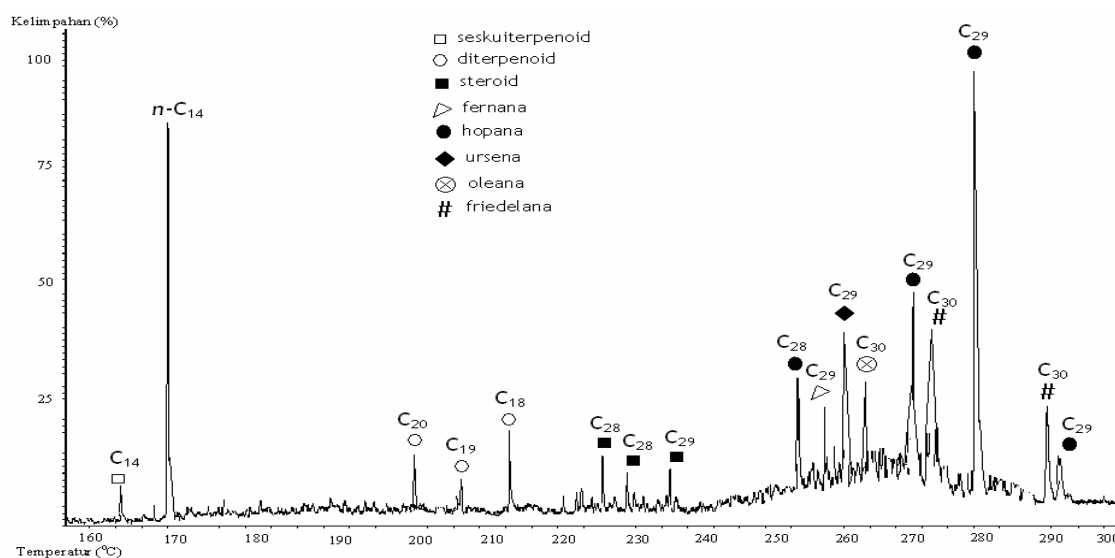
Fraksi alifatik dari batubara sub-bituminous dianalisa dengan kromatografi gas yang digabung dengan spektrometer massa. Kromatogram hasil analisa fraksi alifatik ini

ditunjukkan pada Gambar 1. Berdasarkan hasil analisa spektra massa dapat diketahui golongan senyawa biomarka yang terkandung dalam fraksi alifatik batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara.

Senyawa biomarka *n*-alkana diidentifikasi dengan ion fragmen m/z 57. Hasil analisa spektra massa masing-masing puncak fragmentogram dapat diidentifikasi keberadaan homolog *n*-alkana C₁₄ – C₂₄ dan isoprenoid C₁₃-C₁₄. Homolog C₁₄ – C₂₄ hasil identifikasi memberikan informasi bahwa bahan organik komponen batu bara berasal dari alga dan sianobakteri (Gelpi, dkk.,

1970; Erbacher, Mosher dan Malone, 2004). Dominasi *n*-alkana rantai pendek menunjukkan bahwa batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara memiliki kematangan yang rendah (Wang dan Simoneit, 1992).

Senyawa isoprenoid pada fraksi alifatik diidentifikasi berdasarkan puncak dasar m/z 183, dan ditemukan berdasarkan spektra massanya adalah isoprenoid C₁₃ dan isoprenoid C₁₄. Senyawa pristan dan fitan tidak ditemukan dalam fraksi alifatik batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara.

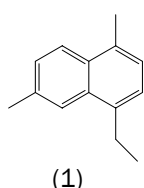


Gambar 1. Kromatogram fraksi alifatik dari ekstrak batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan.

Senyawa-senyawa isoprenoid asiklik pada umumnya merupakan turunan dari rantai samping fitil pada klorofil dalam organisme fototropik meskipun ada yang berasal dari sumber lain seperti arkaebakteri (Amijaya, Schwarzbauer dan Littke, 2006), yang memberi makna bahwa batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara tidak dikontribusi oleh tumbuhan yang mempunyai klorofil.

Sesquiterpenoid

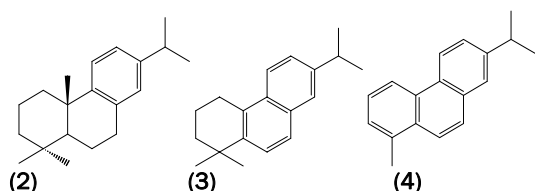
Senyawa sesquiterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 169. Elusidasi spektra massanya diketahui bahwa senyawa sesquiterpenoidnya adalah norkadalen (1)



Senyawa biomarka tersebut mempunyai kerangka dasar kadinan. Prekursor dari senyawa kadinan adalah senyawa yang merupakan komponen utama dari minyak atsiri dan resin tanaman tingkat tinggi. Senyawa kadinan banyak ditemukan pada minyak mentah dan sedimen Asia Tenggara yang diidentifikasi berdasarkan percobaan pirolisis dengan fosil dan resin segar (van Aarsen, dkk., 1990). Senyawa kadalen yang memiliki kerangka kadinan pernah diidentifikasi dari batubara sub-bituminous Blind Canyon (Hayatsu, dkk, 1990), dalam batubara coklat Tersier dari Zhoujing, Cekungan Baise, China (Wang dkk., 1990).

Diterpenoid

Senyawa turunan diterpenoid diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 255, dan diidentifikasi adanya senyawa dehidroabietan (2), ion karakteristik m/z 237 untuk simonelit (3) dan dengan ion fragmen m/z 234 untuk retna (4).

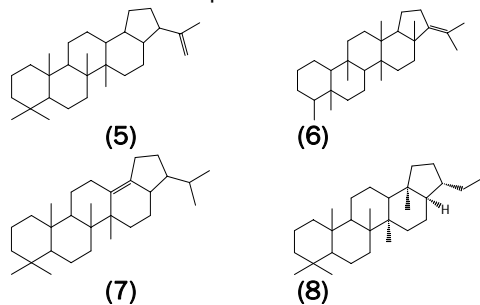


Senyawa biomarka tersebut merupakan diterpenoid hidrokarbon yang terbentuk dengan cepat dari prekursor alam berupa asam abietat atau dehidroabietan dan terjadi akibat aktivitas mikrobial. Senyawa simonelit (3) dan dehidroabietan (2) juga ditemukan pada batubara Eocene (Tuo dan Philp, 2005), batubara coklat dari pertambangan Zhoujing, China (Wang, dkk, 1990), kemudian Mackenzie (1984) menyimpulkan bahwa kandungan diterpenoid pada batubara merupakan indikator sumber untuk tumbuhan darat. Biomarka diterpenoid yang ditemukan pada batubara sub-bituminous ini adalah dehidroabietan (2), simonelit (3) dan retena (4) yang menunjukkan bahwa batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara ini telah mengalami metamorfosis (Amijaya, Schwarzbauer dan Littke, 2006).

Triterpenoid

Senyawa biomarka hopana diidentifikasi atas dasar ion fragmen m/z 191. Hasil analisa spektra massa masing-masing puncak fragmentogram fraksi alifatik batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara menunjukkan adanya homolog senyawa hopana yang terdiri atas senyawa hop-22(29)-ena (5), hop-21-ena (6), neohop-13(18)-ena (7) dan $17\alpha(H),21\beta(H)$ -30-norhopana (8), turunan senyawa oleana, fernana, ursena dan friedelana.

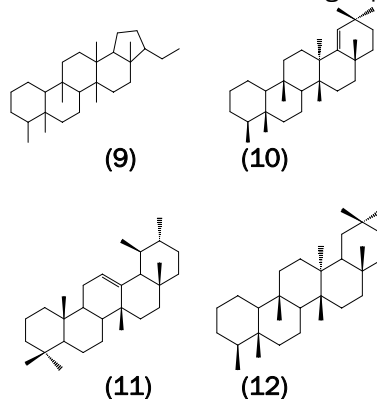
Keberadaan senyawa hopana memberikan indikasi bahwa bahan organik berasal dari aktivitas bakteri. Hal yang sama ditunjukkan batubara tambang Air Laya dengan kandungan hopana, senyawa yang diduga diturunkan dari gambut yang terdeposisi pada lingkungan asam (Amijaya, Schwarzbauer dan Littke, 2006). Adanya konfigurasi β -hopana menunjukkan bahwa batubara bersifat belum matang. Hayatsu dkk (1990) melaporkan batubara bituminous dari Blind Canyon mengandung kelompok hopana yang diturunkan dari α -amirin dan β -amirin.



Senyawa biomarka oleana diidentifikasi berdasarkan ion fragmen m/z 205. Hasil elusidasi spektrum massanya dapat diketahui strukturnya adalah senyawa olean-13(18)-ena. Biomarka ini memberikan informasi bahwa bahan organik berasal dari tanaman tingkat tinggi dan umur batubaranya masih muda, sama halnya dengan batubara China yang mempunyai biomarka oleana diturunkan dari tanaman darat tingkat tinggi (Wang, dkk., 1990). Senyawa olean-13(18)-ena diturunkan dari senyawa β -amirin sebagai komponen khas tanaman tingkat tinggi.

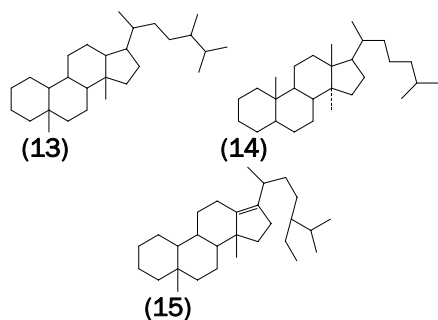
Biomarka lain dari fragmentogram m/z 191 menunjukkan adanya senyawa neohop-13(18)-ena (7) yang merupakan biomarka dominan. Senyawa hopana yang terdapat dalam batubara diperkirakan diturunkan dari bakteriohopanapoliol (Rohmer, Bisseter dan Neunlist, 1992) dan dapat digunakan sebagai indikator kematangan.

Analisa spektrum massa masing-masing puncak lain pada fragmentogram m/z 191 dapat diidentifikasi adanya fernana (9), friedel-18-ena (10), urs-12-ena (11) dan friedelana (12). Hal yang sama diidentifikasi pada lignit Brandon yang terbentuk karena aktivitas bakteri dan merupakan sedimen muda atau kurang matang, mengandung senyawa fernana (Stout, 1992). Senyawa tersebut diturunkan dari tanaman angiospermae dikotil.



Steroid

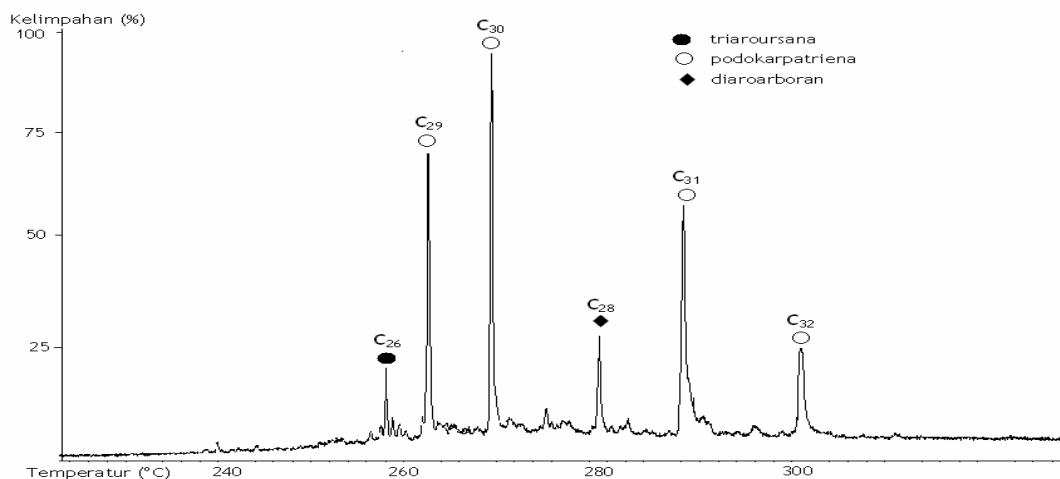
Biomarka steroid diidentifikasi dengan ion fragmen m/z 232 spesifik untuk $13\alpha(H)$ - $17\beta(H)$ -diasterana (13), ion fragmen m/z 386 untuk senyawa $24R$ -24-metil- $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ -kolestana (14) dan ion fragmen m/z 257 untuk senyawa 24-etil-diakolest-13(17)-ena (15).. Senyawa sterana dalam sampel batubara jarang sekali dijumpai, tetapi senyawa diasterena dapat ditemukan pada batubara coklat dan lignit (Wang dan Simoneit, 1990). Sterana dan sterena diturunkan dari sterol dari membran sel eukariota, terutama alga dan tanaman tingkat tinggi. Senyawa $13\alpha(H)$ - $17\beta(H)$ -diasterana (13) berasal dari sterol C_{28} , memberi informasi bahwa bahan organik yang mengendap berasal dari fitoplankton yaitu alga hijau (Erbacher, Mosher dan Malone, 2004).



Keberadaan senyawa turunan sterana pada batubara sub-bitumonos Muara Tiga Besar Utara menunjukkan kontribusi bahan organiknya berasal dari tanaman tingkat tinggi.

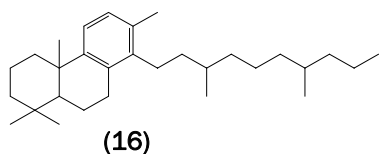
Fraksi Hidrokarbon Aromatik

Fraksi aromatik dari batubara sub-bituminos Muara Tiga Besar Utara juga dianalisa dengan kromatografi gas yang digabung dengan spektrometer massa. Kromatogram hasil analisa ditunjukkan dengan Gambar 2.



Gambar 2. Reconstructed Ion Chromatography (RIC) fraksi aromatik batubara sub-bituminos Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan.

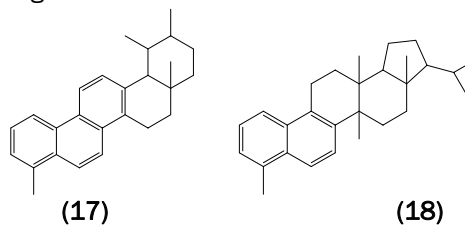
Hasil identifikasi dengan ion fragmen m/z 145 menunjukkan adanya senyawa biomarka podokarpatriena, yang terdiri atas homolog podokarpatriena C_{29} - C_{32} , antara lain senyawa 13-metil-14-(3,7-dimetilnonil) podokarpa-8,11,13-triena (16).

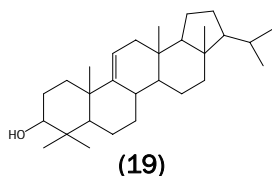


Keberadaan senyawa tersebut menunjukkan bahwa bahan organik batubara Muara Tiga Besar Utara berasal dari resin daun tumbuhan darat terutama berasal dari famili *Podocarpaceae*, *Araucariaceae* dan *Cupressaceae* (Peter dan Moldowan, 1993). Senyawa aromatik turunan ursana poliaromatik diidentifikasi berdasarkan fragmen ion m/z 205 dan dapat diketahui adanya senyawa triaroursana (17). Senyawa triaroursana (17) dilaporkan telah ditemukan pada batubara Eocene dari China (Tuo dan Philp, 2005). Sampel batubara dari Tasmanian dilaporkan juga mengandung biomarka trisiklik aromatik terpana yang homolog dari C_{17} - C_{19} (Azevedo, dkk, 1991). Senyawa

tersebut memberikan informasi bahwa bahan organik batubara berasal dari detritus angiospermae atau wax yang mengalami sedimentasi secara kontemporer.

Senyawa aromatik turunan arboran diidentifikasi dengan ion fragmen karakteristik pada m/z 207. Elusidasi spektrum massa menerangkan bahwa kandungan senyawanya adalah diaroarboran (18). Senyawa diaroarboran (18) dapat ditemukan pada sedimen lakustrin (Hauke, dkk, 1992). Struktur kerangka arboran adalah isoarborinol (19) yang jarang dijumpai di alam walaupun banyak terdistribusi pada jenis tanaman Graminae. Isoarborinol (19) dan turunannya sering ditemukan dalam jumlah besar dalam berbagai sedimen dari daerah lakustrin. Keberadaan senyawa ini menunjukkan indikasi kontribusi dari tanaman terrestrial pada bahan organik sedimenter.





KESIMPULAN

Biomarka yang dapat diidentifikasi pada batubara sub-bituminous Muara Tiga Besar Utara, Sumatera Selatan terdistribusi dalam fraksi alifatik berupa *n*-alkana (C₁₄-C₂₄), golongan isoprenoid asiklik (C₁₃-C₁₄), seskuiterpenoid, diterpenoid, triterpenoid dan senyawa steroid. Fraksi aromatik mengandung homolog podokarpatriena (C₂₉-C₃₂), senyawa triaroursana dan diaroarboran.

Distribusi *n*-alkana C₁₄-C₂₄ menunjukkan bahwa masukan dari sianobakteri sedikit. Rantai yang pendek pada *n*-alkana menunjukkan bahwa batubaranya masih relatif muda.

Senyawa-senyawa hopanoid yang utama adalah neohop-13(18)-ena yang mengindikasikan proses pembentukan batubara terjadi akibat aktivitas dari bakteri. Kandungan diterpenoid yang cukup tinggi dapat disimpulkan bahwa bahan organik berasal dari tanaman tingkat tinggi, dan ini ditunjang dengan diidentifikasinya berbagi kandungan sterana.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Syaiful Islam dan Bapak Nafriz Chan dari PT. Tambang Batubara Bukit Asam, Tbk., atas bantuan sampel batubara, dan juga terima kasih kepada Ria Novi atas bantuan kerjasamanya di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- Amijaya, H., Littke, R., 2005a. Microfacies and depositional environment of Tertiary Tanjung Enim low rank coal, South Sumatera Basin, Indonesia. *International Journal of Coal Geology* 61, 197-221
- Amijaya, H., Littke, R., 2005b. Properties of Thermally Metamorphosed Coal from Tanjung Enim Area, South Sumatera Basin, Indonesia with special reference to the coalification path of macerals. *International Journal of Coal Geology* 52, in press
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., 2006. Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatera Basin, Indonesia : Palaeoecological and thermal metamorphism implications. *Organic Geochemistry* 37, 261-279
- Azevedo, D. A., Aquino, N. F. R., Simoneit, B. R. T., Pinto, A. C. 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry* 18, 9-16

- van Aarssen, B. G. K., Cox, H. C., Hoogendoorn, P., de Leeuw, J. W. 1990. A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinane and bicadinanes in crude oils from Southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3021-3031
- Bechtel, A., Gratzner, R., Sachsenhofer, R. F., 2001. Chemical characteristic of Upper Cretaceous (Turonian) jet of the Gosau Group of Gams/Hiefiau (Styria, Austria). *International Journal of Coal Geology* 46, 27-49
- Chaffee, A. L., Fookes, C. J. R., 1988. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian Coals-III. Structural elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Organic Geochemistry* 12, 261-271
- Erbacher, J., Mosher, D. C., Malone, M. J., 2004. Molecular Biogeochemistry of Cretaceous Black Shales from the Demerara Rise : Preliminary Shipboard Results from sites 1257 and 1258, leg 207. *Proceedings of the Ocean Drilling Program 207*, 1-22
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in Microscopic Algae. *Phytochemistry* 9, 603-612
- Hauke, V., Eraff, R., Wehrung, P., Trendel, J. M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, J. K., Peakman, T. M., 1992. Novel Triterpene-derived Hydrocarbons of arborane/fernane series in sediment part I. *Tetrahedron* 48, 3915-3924
- Hayatsu, R., McBeth, R. L., Neill, P. H., Xia, Y., Winans, R. E., 1990. Terpenoid Biomarkers in Argonne Premium Coal Samples and Their Role during Coalification. *Energy and Fuels* 4, 456-463
- de las Heras, F. X., Grimalt, J. O., Albaiges, J., 1991. Novel C-ring Cleaved Triterpenoid-Derived Aromatic Hydrocarbons in Tertiary Brown Coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3379-385
- Izzart, A., Sachsenhofer, R. F., Privalov, V. A., Elie, M., Panova, E. A., Antsiferov, V. A., Alsaab, D., Sotirov, A., Zdravkov, A., Zhykalyak, M. V., 2005. Stratigraphic Distribution of Macerals and Biomarkers in the Donets Basin : Implications For Paleoecology, Paleoclimatology And Eustasy. *International Journal of Coal Geology* 58, in press

- Michaelis, W., Rchnow, H. H., Jenisch, A., Schulze, T., Mycke, B., 1990. Structural Inferences from Organic Geochemical Coal Studies” dalam Facets of Modern Biogeochemistry-Festschrift fr E. T. Degens, Ittekot, V., dkk (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 388-399
- Peters, K. E., Moldowan, J. M., 1993. The Biomarker Guid. Prentice Hall, New Jersey
- Petersen, H. I., Nytoft, H. P., 2005. Aliphatic chains in coals of different age controls on the ability to generate liquid hydrocarbons, dalam Organic Geochemistry : Challenges for the 21st Century, vol 1, Gonzalez-Vila, dkk. (Eds), 22nd IMOG, Sevilla, 552 - 553
- Philp, R. P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Elvisier Science Publisher, New York
- Rohmer, M., Bisseret, P. Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In Biological Markers in Sediment and Petroleum, Moldowan, J. M., dkk (Eds), Prentice Hall, New York, 487-493
- Stout, S. A., 1992. Aliphatic and Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary angiospermae Lignite. Organic Geochemistry 18, 51 - 66
- Sun, Yuzhuang, Püttmann, W., Kalkreuth, W., Horsfield, B., 1998. Petrologic and Geochemical Characteristics of Seam 9-3 and Seam 2, Xingtai Coalfield, Northern China. International Journal of Coal Geology 49, 251 - 262
- Sukkandarrumidi, 1995. Batubara dan Gambut. Gajah Mada University Press, Yogyakarta
- Tuo, J., Wang, X., Chen, J., Suimoneit, B. R. T., 2003. Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope composition in coals from Liaohe Basin, China. Organic Geochemistry 34, 1615 - 1625
- Wang, T. G., Simoneit, B. R. T., 1990. Organic Geochemistry and Coal Petrology of Tertiary brown Coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South Cina. Fuel 69, 13 - 20
- Zeng, F., Tuo, J., Li, Y., Cai, C., 1998. Aromatic Biomarker Composition Characteristics of Three Kinds of Tertiary Brown Coals in Guangxi. International Journal of Coal Geology 34, 793-800