

AFINIDADES PALEOBOTÂNICAS DE ÂMBARES CRETÁCIOS DAS BACIAS DO AMAZONAS, ARARIPE E RECÔNCAVO

Ricardo PEREIRA ¹, Ismar de Souza CARVALHO ¹, Débora de Almeida AZEVEDO ²

(1) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Geociências – Departamento de Geologia. Av. Brigadeiro Trompowski, s/n – Cidade Universitária, Ilha do Fundão. CEP 21910-200. Rio de Janeiro, RJ. Endereços eletrônicos: ricardo.ambar@gmail.com; ismar@geologia.ufrj.br. (2) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Avenida Brigadeiro Trompowski, s/n – Cidade Universitária, Ilha do Fundão. CEP 21910-200. Rio de Janeiro, RJ. Endereço eletrônico: debora@iq.ufrj.br.

Introdução
Amostras e Métodos
Contexto Geológico das Amostras
Metodologia de Análise
Resultados e Discussão
Composição Molecular do Âmbar e Aspectos Químico-taxonomicos
Aspectos Tafonômicos e Paleoambientais
Conclusões
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – O estudo da composição química de âmbar é importante para a Paleobotânica, pois permite que a origem das resinas fósseis seja determinada, traçando-se a história da produção de resinas pelos vegetais através do tempo geológico. Amostras de âmbar cretácicas foram coletadas nas bacias do Amazonas (Formação Alter do Chão), Araripe (Formação Santana/Membro Crato) e Recôncavo (Formação Maracangalha/Membro Caruaçu) e estudadas quanto à sua composição química e prováveis inclusões palinológicas. A extração química por diclorometano:metanol e o uso da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas permitiu caracterizar diversas classes de compostos orgânicos nos âmbares analisados, tais como alquilbenzenos, alquilnaftalenos, alquil-hidronaftalenos, parafinas, fenóis, ácidos carboxílicos e terpenos. A presença dos terpenos fenchona, cânfora, 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno e 16,17-bisnordeidroabietato de metila, aliado ao uso de dados paleobotânicos provenientes do registro fóssil das bacias em questão, permitiu determinar a família Araucariaceae como a provável origem botânica para os âmbares analisados. No âmbar proveniente da Bacia do Amazonas foram detectados esporos de fungos preservados em meio à resina fóssil, um registro muito raro desse tipo de inclusão orgânica em âmbar.

Palavras-chave: Âmbar, terpenóides, Araucariaceae, químico-taxonomia, Cretáceo.

ABSTRACT – *R. Pereira, I. de S. Carvalho, D. de A. Azevedo – Paleobotany origin of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo Basins, Brazil.* The chemical composition of amber is important to Paleobotany as allow to track the resin origin, and its history through the geological time. Cretaceous amber from Amazonas Basin (Alter do Chão Formation), Araripe Basin (Santana Formation/Crato Member) and Recôncavo Basin (Maracangalha Formation/Caruaçu Member) were chemically analyzed and observed through in sections to observe probable palinological inclusions. The chemical extraction using a methanol:dichloromethane mixture with gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) identified alkyl-benzenes, alkyl-naphthalenes, alkyl-hydronaphthalenes, paraffins, phenols, carboxylic acids and terpenoids. The presence of fenchone, camphor, 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene and methyl16,17-bisnordeidroabietate, besides paleobotany data from the lithostratigraphic units where the amber were collected, allowed to attribute to Araucariaceae the probable botanic origin of the amber of Amazonas, Araripe and Recôncavo basins to the Lower Cretaceous. In the sample from Amazonas Basin it was identified fungi spores immersed in the fossil resin, a rare inclusion for ambers worldwide.

Keywords: Amber, terpenoids, Araucariaceae, chemotaxonomy, Cretaceous.

INTRODUÇÃO

O âmbar pode ser definido como o produto do processo de fossilização de resinas sintetizadas por vegetais (Langenheim, 1969). Resinas são misturas de compostos terpenóides e fenólicos que podem ser produzidas em dutos internos ou glândulas superficiais especializadas dos vegetais. Os terpenos são compostos orgânicos com estruturas baseadas na ligação entre várias unidades de isopreno, de fórmula C_5H_8 , podendo estar presentes nas resinas formando frações terpenóides voláteis e não-voláteis (Langenheim, 1990).

As frações voláteis das resinas usualmente compreendem monoterpenos (C_{10}), sesquiterpenos (C_{15}) e alguns diterpenos (C_{20}). Entre os componentes das frações não-voláteis, citam-se ácidos carboxílicos di e triterpenóides. Além dos terpenos, as resinas podem ainda apresentar em sua constituição álcoois, aldeídos, ésteres e fenóis.

As resinas são sintetizadas em quantidades apreciáveis por aproximadamente 10% das famílias de plantas. Dois terços dos tipos de árvores produtoras de

grandes quantidades de resinas terpenóides são tropicais, sendo em sua maioria angiospermas (Langenheim, 1990). Todas as coníferas, que estão distribuídas principalmente em zonas temperadas, produzem resinas, mas somente membros das famílias Araucariaceae e Pinaceae sintetizam grandes quantidades. As coníferas são Pinaceae, Araucariaceae e Taxodiaceae. Entre as angiospermas destacam-se Leguminosae, Burseraceae, Dipterocarpaceae, Hamamelidaceae e Combretaceae (Langenheim, 1995). Quanto à família Taxodiaceae, estudos filogenéticos incluem este grupo em Cupressaceae (Stefanovic et al., 1998).

Durante a fossilização, a resina resiste ao processo de degradação que ocorre no estágio inicial de formação de outros materiais geológicos, como carvão e rochas sedimentares, fazendo com que ela retenha aproximadamente a mesma composição da secreção original. Assim, a composição química do âmbar permite que se trace a história da produção de resinas pelas árvores através do tempo geológico, determinando sua origem e compreendendo as transformações geoquímicas que aconteceram durante a diagênese e catagênese dos terpenóides, que são seus principais constituintes (Grimalt et al., 1988; Langenheim, 1990). Essas transformações se fazem principalmente por polimerização, ao invés da aromatização, comumente observada em carvões e petróleo. Daí a importância do estudo do âmbar para a Quimiotaxonomia e Fitoquímica.

O âmbar é encontrado em sedimentos de diversos locais do mundo, desde o Carbonífero até o Pleistoceno. A resina fóssil mais antiga de que se tem registro provém de pteridospermas do Carbonífero Superior da Inglaterra (van Bergen et al., 1995). No entanto, Viana et al. (2001) relatam uma ocorrência ainda mais antiga, no Devoniano da Bacia do Parnaíba (Formação Cabeças). Somente no Cretáceo Inferior, com o advento de coníferas em florestas tropicais e subtropicais, o âmbar se torna abundante no registro fóssil.

Vegetais superiores terrestres são as maiores fontes de terpenóides, substâncias produzidas a partir do metabolismo secundário das plantas, sendo por isso bons marcadores químico-taxonômicos. Os diterpenóides originam-se principalmente de coníferas, enquanto os triterpenóides derivam de angiospermas (Otto & Simoneit, 2001).

Durante a diagênese, as moléculas precursoras bio-sintetizadas (bioterpenóides) sofrem variados processos de alteração e são convertidas em seus produtos diagenéticos, os biomarcadores ou geoterpenóides. Apesar das alterações diagenéticas, os biomarcadores ainda possuem as características estruturais de seus precursores (Otto & Simoneit, 2001), sendo usados, portanto, em Quimiotaxonomia.

Amostras de âmbar de diversos locais ao redor do

mundo já foram analisadas, com vista a determinar suas origens botânicas, com base nos terpenóides presentes (Mills et al., 1984; Grimalt et al., 1988; Czechowski et al., 1996; Otto & Simoneit, 2001; Otto et al., 2002).

Existem poucos registros de ocorrência de âmbar nas bacias sedimentares brasileiras. Entre os trabalhos realizados, percebe-se que a grande maioria das ocorrências de resinas fósseis provém de bacias do Cretáceo, existindo ainda registros de resinas fósseis provenientes do Devoniano (Viana et al., 2001), Mioceno (Langenheim & Beck, 1968) e Quaternário (Carvalho, 1998).

Abreu (1937) forneceu o primeiro registro de âmbar no Brasil, datado do Cretáceo Inferior (Formação Maracangalha, Bacia do Recôncavo), indicando a existência de uma flora de árvores resinosas. Castro et al. (1970) analisaram a primeira ocorrência de âmbar na Formação Santana da Bacia do Araripe. A composição química para essas resinas não foi determinada, considerando que o interesse dos autores consistiu apenas em assinalar a descoberta. No entanto, a partir das características gerais da resina, foi proposta uma afinidade paleobotânica com *Pinus succinifer*.

Carvalho (1998) e Carvalho et al. (1999), analisando resinas fósseis de três bacias sedimentares brasileiras, realizaram o primeiro estudo de Geoquímica Orgânica em amostras de âmbar do país. As amostras são provenientes da Bacia do Recôncavo (Formação Maracangalha), Bacia do Parnaíba (Formação Itapecuru) e Bacia Hidrográfica do Rio Amapari (neste caso, uma amostra de copal). Análises feitas por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) permitiram determinar a composição molecular de cada amostra de âmbar, bem como suas afinidades paleobotânicas. Os âmbares das bacias do Recôncavo e Parnaíba apresentaram afinidade paleobotânica com Coniferophyta – Araucariaceae, sendo ambos do Cretáceo Inferior.

Dino et al. (1999) obtiveram fragmentos de âmbar a partir de testemunhos de sondagem da seqüência inferior da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas, de idade albiana (Cretáceo Inferior). Destaca-se que essas amostras foram analisadas no presente trabalho. Martill et al. (2005) apresentam um estudo tafonômico e físico-químico de resinas fósseis provenientes da Bacia do Araripe (Membro Crato da Formação Santana). Por meio de análises envolvendo espectroscopia no infravermelho, determinaram que a possível fonte paleobotânica para o âmbar analisado seria a família Araucariaceae. Cita-se ainda Cardoso et al. (1999, 2001), que relatam resinas fósseis no Membro Crato da Formação Santana, Bacia do Araripe. Vale ressaltar que a Bacia do Araripe é a localidade no país onde mais têm sido identificadas ocorrências de âmbar.

AMOSTRAS E MÉTODOS

CONTEXTO GEOLÓGICO DAS AMOSTRAS

Foram analisadas três amostras de âmbar inseridas no mesmo contexto temporal, sendo datadas do Cretáceo Inferior. Os âmbares são provenientes das bacias do Amazonas, Araripe e Recôncavo.

O âmbar proveniente da Bacia do Amazonas, Formação Alter do Chão, consiste em diversos fragmentos obtidos por testemunhos de sondagem realizados pela PETROBRAS (Poço 9-Fz-28-AM). Apresenta coloração amarela, tendo sido relatado anteriormente por Dino et al. (1999), que o dataram como do Albiano. A Formação Alter do Chão distribui-se pela sub-bacia do médio Amazonas, do vale do Rio Madeira, no Amazonas, até a região de Monte Alegre, no Pará (Daemon & Contreiras, 1971). Dino et al. (1999) reconhecem duas seqüências deposicionais distintas, denominadas de “Seqüência 1 (inferior)” e “Seqüência 2 (superior)”. A Seqüência 1, onde foram coletados os fragmentos de âmbar, mostrou-se predominantemente arenosa, apresentando ciclos de sistemas fluviais anastomosados com retrabalhamento eólico. Em sua base, sobrejacente à discordância com a Formação Andirá, ocorrem depósitos de sistema fluvial meandrante, onde foram constatados dois ciclos de depósitos residuais de canais, sobrepostos por pelitos de preenchimento de meandro abandonado. Essas rochas pelíticas mostraram-se ricas em fragmentos de vegetais superiores, fragmentos de âmbar, marcas de raízes, restos de peixes, ostracodes e conchostráceos.

A segunda amostra, proveniente da Bacia do Araripe, consiste numa gota de material resinoso, imersa em um calcário laminado, típico do Membro Crato da Formação Santana (Aptiano). Em sua parte inferior é constituído, da base para o topo, por folhelhos cinza e castanho-escuro e negros, calcíferos, laminados; calcários micríticos, cinza-claro e creme, argilosos e finamente estratificados em lâminas paralelas e

uniformes (Ponte & Appi, 1990). Estes sedimentos constituem as fácies centrais de um sistema deposicional lacustre denominado “Lago Araripe”.

A terceira amostra, oriunda da Bacia do Recôncavo (Formação Maracangalha/Membro Caruaçu), é composta por diversos fragmentos de coloração castanho-escuro a amarela. A Bacia do Recôncavo compõe a porção sul do Rife Intracontinental Recôncavo-Tucano-Jatobá, que se desenvolveu sobre um complexo mosaico de terrenos de idade predominantemente pré-cambriana. Segundo Caixeta et al. (1994), a Formação Maracangalha reúne os membros Caruaçu e Pitanga, sendo caracterizada por folhelhos cinza-esverdeados e cinza-escuros. O Membro Caruaçu denomina as camadas lenticulares de arenito fino e médio, com estratificações cruzadas tangenciais e estratificação plano-paralela. A Formação Maracangalha foi depositada em ambiente lacustre, com associação de turbiditos (Caixeta et al., 1994).

METODOLOGIA DE ANÁLISE

A caracterização química das amostras envolveu o uso de CG/EM, adaptando-se o método utilizado por Otto et al. (2002) e Carvalho (1998). Os âmbares foram triturados e submetidos à extração com diclorometano:metanol (1:1; v/v). Os extratos assim obtidos foram analisados com e sem derivatização. O resíduo sólido proveniente da extração química foi utilizado na montagem de lâminas, que foram observadas ao microscópio óptico comum e por fluorescência, com o objetivo de verificar seu provável conteúdo palinológico. Os compostos foram identificados por comparação dos espectros de massas obtidos com espectros de massas existentes na literatura (Czechowski et al., 1996; Carvalho, 1998; Otto & Simoneit, 2001, 2002; Otto et al., 2002, 2003, 2005), bem como por interpretação dos mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

COMPOSIÇÃO MOLECULAR DOS ÂMBARES E ASPECTOS QUÍMICO-TAXONÔMICOS

Os extratos de âmbar analisados apresentaram composição química baseada em terpenóides (monoterpenos, sesquiterpenos e diterpenos), alquilbenzenos, alquilnaftalenos, alquil-hidronaftalenos, fenóis, ácidos carboxílicos e parafinas.

Diversos alquilbenzenos, alquilnaftalenos e alquil-hidronaftalenos foram encontrados nas amostras de âmbar analisadas. O único sesquiterpeno encontrado nas amostras foi o calameneno (I). Segundo Otto &

Simoneit (2001), precursores de sesquiterpenóides, como o calameneno, são amplamente distribuídos entre os vegetais superiores, sendo então marcadores taxonômicos não-específicos. Quanto aos alquilbenzenos, alquilnaftalenos e alquil-hidronaftalenos presentes nas resinas analisadas, sabe-se que são produtos diagenéticos altamente degradados de vários sesquiterpenóides e diterpenóides. Segundo Otto et al. (2002), esses produtos de degradação não podem ser associados a classes terpenóides específicas, pois a estrutura básica das moléculas que os originaram foi severamente alte-

rada por oxidação durante a diagênese. Dessa forma, nenhum desses compostos pode ser utilizado com fins químico-taxonômicos. Entre os fenóis e ácidos carboxílicos encontrados, destacam-se o ácido benzóico (II), o ácido vanílico (III) e a vanilina (IV). Segundo Otto & Simoneit (2001), esses compostos são oriundos da degradação da lignina. Sendo assim, são amplamente distribuídos entre os vegetais superiores, apresentando, portanto, valor químico-sistemático limitado. Uma série de alcanos lineares, contendo de 15 a 35 átomos de carbono, foi detectada no âmbar proveniente da Bacia do Araripe. Segundo Otto et al. (2005), a classificação de espécies com base em n-alcanos é difícil, pois é observada uma alta variabilidade dessas substâncias entre as mesmas famílias, gêneros e até mesmo espécies vegetais.

As estruturas químicas dos produtos citados no texto são mostradas no Anexo 1.

Foram detectados como representantes da classe dos monoterpênicos a fenchona (V) e a cânfora (VI). A fenchona (presente somente no âmbar da Bacia do Amazonas) e cânfora (detectado em todos os âmbares) foram identificadas por Mills et al. (1984) em âmbar kauri (Mioceno, Nova Zelândia), estando também presentes entre os poucos monoterpênicos reconhecidos por Grimalt et al. (1988) ao analisarem âmbares do Cretáceo (Canadá e Israel) e Pleistoceno (âmbar kauri, Nova Zelândia). Evidências paleobotânicas e paleopalinológicas apontam a família Araucariaceae como a possível produtora das resinas que originaram esses âmbares do Canadá e de Israel. Segundo Langenheim (1969), o âmbar kauri é produzido por Araucariaceae do gênero *Agathis*.

Dino et al. (1999) registraram a ocorrência dos palinomorfos *Araucariacites australis* e *Araucariacites guianensis* para a Formação Alter do Chão, na Bacia do Amazonas. Da mesma forma, no Membro Crato da Formação Santana, na Bacia do Araripe, Duarte (1993) registrou a ocorrência de uma folha completa de Araucariaceae (*Araucaria cartellei*) e Arai & Machado Coelho (2001) relataram a ocorrência de grãos de pólen do gênero *Araucariacites*. Assim, a presença de registro fóssil de Araucariaceae nessas duas bacias, bem como o fato de terem sido detectados nas amostras de âmbar analisadas os monoterpênicos fenchona e cânfora, permitem sugerir a família Araucariaceae como a possível origem botânica das resinas mencionadas.

Entre os diterpenóides, foram encontrados hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e diterpenóides polares. Os diterpenos detectados nas amostras analisadas nas três bacias são derivados do labdano, pimarano e abietano. Diterpenóides com esqueletos de pimarano, abietano e labdano são,

segundo Wang & Simoneit (1990), os principais constituintes de resinas da família Araucariaceae, especialmente o gênero *Agathis*. Esse gênero de gimnosperma já foi registrado nos sedimentos do Membro Crato (Formação Santana) por Martill et al. (2005), associado a pequenas quantidades de resina. Grimalt et al. (1988) apontam os compostos 13-isopropil-5a-podocarpa-6,8,11,13-tetraen-16-oato de metila (VII), deidroabietato de metila (VIII), 7-oxodeidroabietato de metila (IX) e os ácidos cis (X) e trans (XI) cumúnicos como importantes constituintes de resinas provenientes de araucariáceas do gênero *Agathis*. Nos âmbares estudados nesse trabalho, foram detectados os compostos 7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-trieno (XII), ácido isopimara-8,15-dien-18-óico (XIII), ácido 16,17-bisnordeidroabiético (XIV), ácido isopimar-7-en-18-óico (XV), abietatrienona (XVI), 16,17-bisnordeidroabietato de metila (XVII), deidroisopimarato de metila (XVIII) e deidroabietato de metila (XIX), estruturalmente semelhantes aos citados por Grimalt et al. (1988), corroborando a proposta de que os âmbares analisados têm sua origem em Araucariaceae.

Grantham & Douglas (1980) detectaram os sesquiterpenóides a-cedreno (XX), cupareno (XXI) e ácido cuparênico (XXII) em resinas fósseis que foram associadas com a família Cupressaceae. De acordo com Otto & Simoneit (2001) e Otto et al. (2002), o a-cedreno e o cupareno nas coníferas modernas são restritos à família Cupressaceae. Otto et al. (2002), analisando resinas fósseis associadas a órgãos vegetais (cones, brotos e folhas), conseguiram estabelecer relações químico-taxonômicas diretas entre resinas e vegetais. Abietanos fenólicos foram os principais diterpenóides constituintes das resinas fósseis de *Cupressospermum saxonicum*, compreendendo o 6,7-deidroferruginol (XXIII), ferruginol (XXIV), 12-hidroxisimonelita (XXV), hidroxiferruginol (XXVI), sugiol (XXVII) e hinoquiol (XXVIII), analisadas por Otto et al. (2002). Segundo Otto et al. (2002, 2003), esses compostos são produtos naturais conhecidos em coníferas modernas das famílias Cupressaceae e Podocarpaceae. Otto & Simoneit (2001) relacionam o ácido abiético (XXIX) como o principal constituinte das resinas produzidas por Pinaceae. Considerando que nenhum desses compostos foi detectado nas resinas analisadas neste trabalho, descarta-se que a origem botânica das mesmas seja de alguma dessas famílias (Cupressaceae, Podocarpaceae, Pinaceae), o que vem reforçar a proposta de que as resinas que originaram os âmbares das bacias do Amazonas, Araripe e Recôncavo tenham sido produzidas por árvores da família Araucariaceae.

Além disso, foi detectado em todas as amostras o 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno (XXX), encon-

trado também por Mills et al. (1984) em amostras de resina kauri, provenientes da Nova Zelândia. Segundo Mills et al. (1984), esse composto é formado pela desfuncionalização de compostos como o 16,17-bisnordeidroabietato de metila (XVII), presente também em todas as amostras analisadas. A presença desses dois compostos também sugere a família Araucariaceae como uma provável fonte botânica para os âmbares analisados. É importante observar que esses mesmos compostos foram encontrados por Carvalho (1998) e Carvallho et al. (1999) em amostras de âmbar provenientes da Bacia do Recôncavo e Bacia do Parnaíba, ambas datadas do Cretáceo Inferior, indicando também Araucariaceae como a possível árvore produtora das resinas.

Existem apenas dois gêneros vivos (*Araucaria* e *Agathis*) desta família de coníferas, tendo ocorrido um declínio gradual em número de taxa e distribuição geográfica a partir do Cretáceo, restringindo-se atualmente ao hemisfério sul (Taylor & Taylor, 1993). Não foi possível a determinação do gênero das araucárias produtoras das resinas que originaram os âmbares analisados, pois as amostras não estavam em associação direta com fósseis dos vegetais que as produziram. Isso leva ao fato de que a determinação da origem botânica do âmbar não é tão simples, uma vez que ele geralmente é encontrado dissociado do vegetal-fonte da resina que o originou.

ASPECTOS TAFONÔMICOS E PALEOAMBIENTAIS

A análise química do âmbar fornece dados importantes para a interpretação paleoambiental, indicando o grupo vegetal mais provável que deu origem às resinas e conseqüentemente as condições climáticas presentes. Torna-se possível, assim, inferir sobre a distribuição paleogeográfica dos diferentes grupos de vegetais produtores de resina e das condições paleoclimatológicas. Dessa maneira, a existência de uma flora pretérita de angiospermas nas bacias estudadas permite inferir que, durante a deposição das mesmas, as regiões onde as araucariáceas se desenvolveram teriam apresentado um clima mais ameno.

Todos os âmbares analisados podem ser interpretados como bioclastos alóctones, tendo sofrido transporte possivelmente fluvial até o interior das bacias em que se depositaram. Os âmbares do Araripe e Recôncavo foram depositados em um contexto lacustre, enquanto o âmbar do Amazonas foi depositado em um meandro abandonado, num ambiente fluvial. No âmbar da Bacia do Recôncavo observou-se um acamamento interno, revelando sucessivos fluxos de exudação intercalados por períodos de endurecimento da resina.

De grande importância foi a constatação da presença de esporos de fungos preservados no âmbar do Amazonas. É provável que esses esporos tenham chegado à resina por ação do vento, ficando fixados à sua superfície e sendo recobertos por outros fluxos resinosos. Daemon (1975), fazendo uma correlação bioestratigráfica e paleoecológica entre o Cretáceo das bacias do Amazonas e Barreirinhas, propôs a existência de um clima tropical durante a deposição da Formação Alter do Chão. Isso corrobora a presença de esporos de fungos no âmbar, visto que fungos se desenvolvem em clima quente e úmido. Além disso, segundo Dino et al. (1999), a pobre representação na Formação Alter do Chão de pólen dos gêneros *Classopolis*, *Equisetosporites* e *Gnetaceapollenites*, indicadores de clima quente e seco, reflete o predomínio de um clima relativamente mais ameno para esta região. Esse fator teria favorecido o desenvolvimento de araucárias e fungos nas áreas próximas à bacia onde as resinas foram depositadas. Grãos de pólen, que poderiam fornecer maiores informações paleoambientais, não foram detectados em nenhuma das amostras.

Inclusões palinológicas em âmbar são muito raras, tendo sido relatadas a presença de pólen em âmbares eocênicos (Dejax et al., 2001, Franceschi et al., 2002) e paleocênicos (Grimaldi et al., 2000). Esporos de fungos foram relatados por Grimaldi et al. (2002) em âmbares cenomanianos. Assim, a presença desse tipo de inclusão no âmbar do Amazonas é o registro temporal mais antigo de esporos de fungos preservados em âmbar. Também é importante pelo fato de ser o primeiro registro de esporos de fungos preservados em âmbares brasileiros.

CONCLUSÕES

A presença dos monoterpênicos fenchona e cânfora e dos diterpenos 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno e 16,17-bisnordeidroabietato de metila, aliados aos dados provenientes do registro fóssil das bacias estudadas, permitiu propor para os âmbares analisados provável origem por gimnospermas da família Araucariaceae. Com isso, a elaboração de propostas

químico-taxonômicas para âmbares brasileiros é importante para a reconstrução da história da produção de resinas pelas gimnospermas em nossas bacias sedimentares, uma vez que âmbares do Cretáceo são raros mundialmente. Além disso, a existência de uma flora pretérita de angiospermas produtoras de resinas nas bacias estudadas permite inferir a ocorrência de climas

mais amenos nessas regiões, o que teria possibilitado o desenvolvimento desse tipo de vegetação.

Os esporos de fungos encontrados no âmbar do Amazonas, consistindo no registro temporal mais antigo desse tipo de inclusão orgânica em âmbar, permitiram obter informações de caráter paleoambiental durante a deposição da Formação Alter do Chão, uma vez que fungos desenvolvem-se em clima quente e úmido.

Todavia, não foram detectadas inclusões macroscópicas nas resinas fósseis.

Conclui-se ainda que a continuidade do estudo dos âmbares no Brasil tem grande relevância científica, uma vez que as ocorrências são raras e possibilitam um melhor entendimento da distribuição paleogeográfica de árvores resinosas em nossas bacias cretácicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores externam agradecimentos ao Prof. Dr. Leonardo Borghi (Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro), pela cessão dos âmbares da Bacia do Recôncavo; ao Dr. Rodolfo Dino (PETROBRAS), pela cessão dos âmbares da Bacia do Amazonas; ao Prof. Francisco Idalécio de Freitas (Universidade Regional do Cariri – URCA), pela cessão de uma amostra de âmbar da Bacia do Araripe; ao Prof. Dr. Marcelo de Araújo Carvalho (Museu Nacional – UFRJ) e ao Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho (Departamento de Geologia – UFRJ), pelo auxílio na identificação dos esporos de fungos presentes no âmbar do Amazonas; à Profa. Dra. Márcia Aguiar de Barros (Departamento de Geologia – UFRJ), pelo auxílio na montagem e análise preliminar das lâminas de microscopia, assim como à Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB – UFRJ), CAPES e CNPq (Proc. n. 300571/2003-08), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

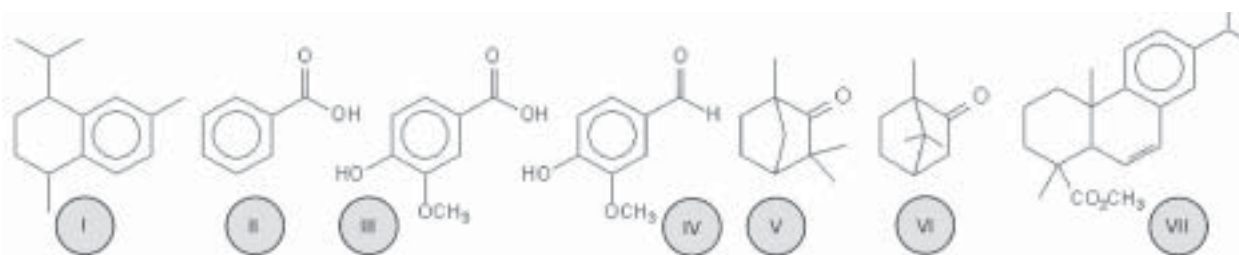
1. ABREU, S.F. DE. Sobre a ocorrência de âmbar nos arenitos da Série da Baía. **Boletim de Informação do Instituto Nacional de Tecnologia**, v. 2, n. 4, p. 3-8, 1937.
2. ARAI, M. & MACHADO COELHO, P.S. Statistical analysis of palynological assemblages from the Aptian-Albian of the Araripe Basin, Northeast Brazil: a case study of paleoenvironmental significance of Early Cretaceous terrestrial palynomorphs. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MESOZOIC TERRESTRIAL ECOSYSTEMS, 7, 2001, Buenos Aires. **Publicación Especial...** Buenos Aires: Asociación Paleontológica Argentina, 2001, p. 25-28.
3. CAIXETA, J.M.; BUENO, G.V.; MAGNAVITA, L.P.; FEIJÓ, F.J. Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 8, n. 1, p. 163-172, 1994.
4. CARDOSO, A.H.; SARAIVA, A.A.F.; NUUVENS, P.C.; ANDRADE, J.A.F.G. Ocorrência de uma resina fóssil na Formação Santana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 16, 1999, Crato. **Boletim de Resumos...** Crato: Sociedade Brasileira de Paleontologia, 1999, p. 32.
5. CARDOSO, A.H.; COSTA, J.G.M.; ANDRADE, J.A.F.G. Nova ocorrência de resina fóssil na Formação Crato, Membro Nova Olinda. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 17, 2001, Rio Branco. **Boletim de Resumos...** Rio Branco: Sociedade Brasileira de Paleontologia, 2001, p. 76.
6. CARVALHO, I.S.; CARVALHO, M.A.; LOUREIRO, M.R.B.; NÓBREGA, J.C. Âmbar nas bacias cretácicas brasileiras. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 5, 1999, Rio Claro. **Boletim...** Rio Claro: UNESP, 1999, p. 479-483.
7. CARVALHO, M.A. **Âmbar: composição molecular de amostras brasileiras**. Rio de Janeiro, 1998. 108 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
8. CASTRO, C.; MENOR, E.A.; CAMPANHA, V.A. Descoberta de resinas fósseis na Chapada do Araripe, Município de Porteira – Ceará. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Instituto de Geociências, **Notas Prévias**, Série C, n. 1, p. 1-12, 1970.
9. CZECHOWSKI, F.; SIMONEIT, B.R.T.; SACHANBINSKI, M.; CHOJCAN, J.; WOTOWIEC, S. Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland. **Applied Geochemistry**, n. 11, p. 811-834, 1996.
10. DAEMON, R.F. Contribuição à datação da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 5, p. 78-84, 1975.
11. DAEMON, R.F. & CONTREIRAS, C.J.A. Zoneamento palinológico da Bacia do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25, 1971, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1971, v. 3, p. 79-88.
12. DEJAX, J.; FRANCESCHI, D.; LUGARDON, B.; PLOËG, G.; ARNOLD, V. Le contenu cellulaire du pollen fossilisé dans l'ambre, préservé à l'état organique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences, n. 332, p. 339-344, 2001.
13. DINO, R.; SILVA, O.B.; ABRAHÃO, D. Caracterização palinológica e estratigráfica de estratos cretáceos da Formação Alter do Chão, Bacia do Amazonas. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 5, 1999, Rio Claro. **Boletim...** Rio Claro: UNESP, 1999, p. 557-565.
14. DUARTE, L. Restos de araucariáceas da Formação Santana, Membro Crato (Aptiano), NE do Brasil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 65, n. 4, p. 357-362, 1993.
15. FRANCESCHI, D.; DEJAX, J.; PLOËG, G. Extraction du pollen inclus dans l'ambre (Sparnacien du Quesnoy (Oise), bassin de Paris): vers une nouvelle spécialité de la paléopalynologie. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris**, Sciences de la Terre et des Planètes/Earth and Planetary Sciences, n. 330, p. 227-233, 2000.
16. GRANTHAM, P.J. & DOUGLAS, A.G. The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resins. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1801-1810, 1980.
17. GRIMALDI, D.A.; LILLEGRAVEN, J.A.; WAMPLER, T.W.; BOOKWALTER, D.; SHEDRINSKY, A. Amber from Upper Cretaceous through Paleocene strata of the Hanna Basin, Wyoming, with evidence for source and taphonomy of fossil resins. **Rocky Mountain Geology**, v. 35, n. 2, p. 163-204, 2000.

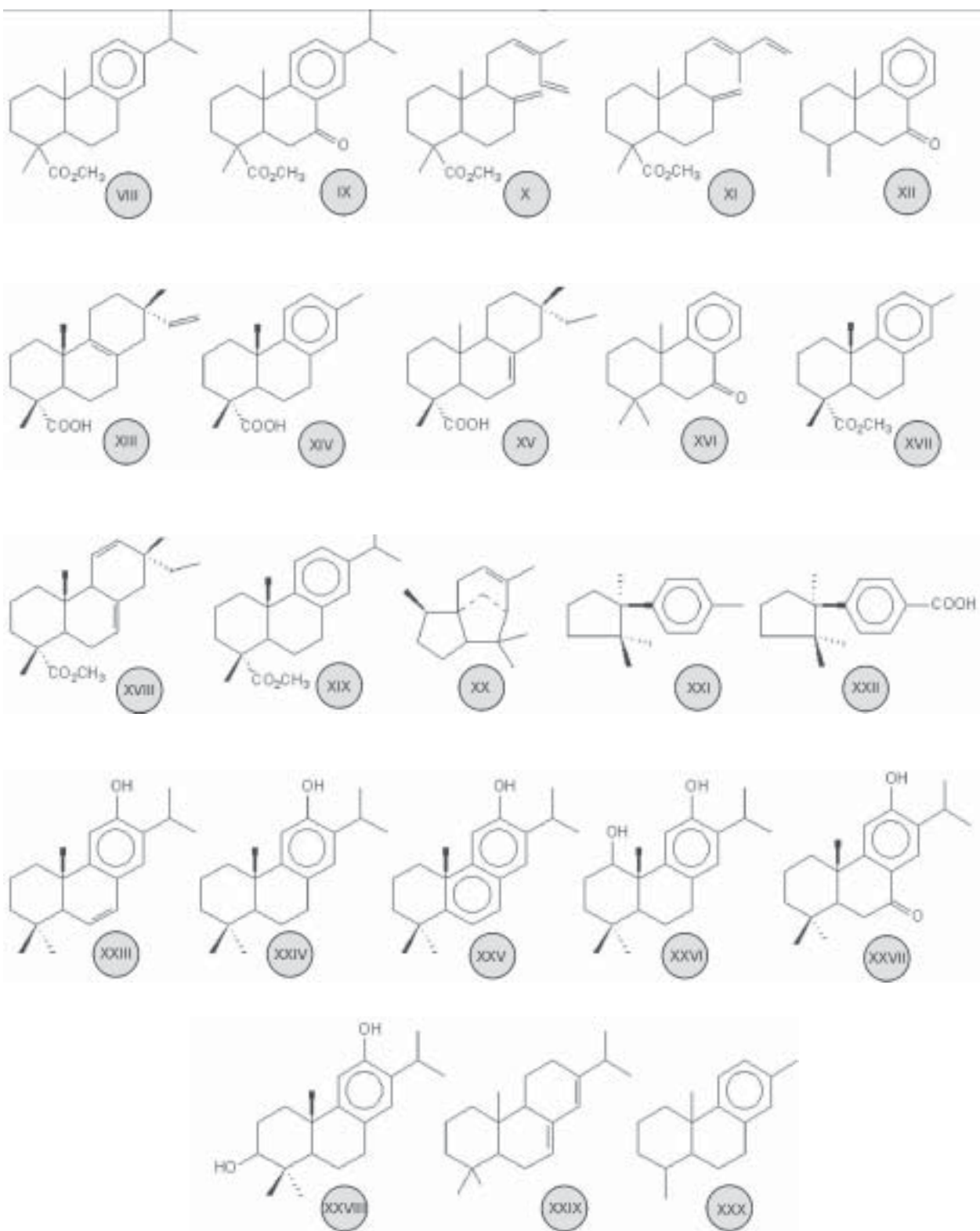
18. GRIMALDI, D.A.; ENGEL, M.S.; NASCIBENE, P.C. Fossiliferous Cretaceous amber from Myanmar (Burma): Its rediscovery, biotic diversity, and paleontological significance. **American Museum Novitates**, n. 3361, 71 p., 2002.
19. GRIMALT, J.O.; SIMONEIT, B.R.T.; HATCHER, P.G.; NISSEMBAUM, A. The molecular composition of ambers. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 4/6, p. 677-690, 1988.
20. LANGENHEIM, J.H. Amber: a botanical inquiry. **Science**, n. 163, p. 1157-1169, 1969.
21. LANGENHEIM, J.H. Plant resins. **American Scientist**, n. 78, p. 16-24, 1990.
22. LANGENHEIM, J.H. Biology of amber-producing trees: Focus on case studies of *Hymenaea* and *Agathys*. In: ANDERSON, K.G. & CRELLING, J.C. (Eds.), **Amber, resinite and fossil resins**, Washington (DC): American Chemical Society Symposium, Series 617, p.1-31, 1995.
23. LANGENHEIM, J.H. & BECK, C.W. Catalogue of infrared spectra of fossil resins (ambers) I North and South America. **Botanical Museum Leaflets**, v. 22, n. 3, p. 65-120, 1968.
24. MARTILL, D.M.; ROBERT, F.L.; ANDRADE, J.A.F.G.; CARDOSO, A.H. An unusual occurrence of amber in laminated limestones: the Crato Formation Lagerstätte (Early Cretaceous) of Brazil. **Palaeontology**, v. 48, n. 6, p. 1399-1408, 2005.
25. MILLS, J.S.; WHITE, R.; GOUGH, L.J. The chemical composition of Baltic Amber. **Chemical Geology**, n. 47, p. 15-39, 1984.
26. OTTO, A. & SIMONEIT, B.R.T. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 20, p. 3505-3527, 2001.
27. OTTO, A. & SIMONEIT, B.R.T. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. **Organic Geochemistry**, n. 33, p. 1241-1251, 2002.
28. OTTO, A.; SIMONEIT, B.R.T.; WILDE, V.; KUNZMANN, L.; PÜTTMANN, W. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. **Review of Palaeobotany & Palynology**, n. 120, p. 203-215, 2002.
29. OTTO, A.; SIMONEIT, B.R.T.; REMBER, W.C. Resin compounds from the seed cones of three fossil conifer species from the Miocene Clarkia flora, Emerald Creek, Idaho, USA, and from related extant species. **Review of Palaeobotany & Palynology**, n. 126, p. 225-241, 2003.
30. OTTO, A.; SIMONEIT, B.R.T.; REMBER, W.C. Conifer and angiosperm biomarkers in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. **Organic Geochemistry**, n. 36, p. 907-922, 2005.
31. PONTE, F.C. & APPI, C.J. Proposta de revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, 1990. **Anais...** Natal: Sociedade Brasileira de Geologia, p. 211-226.
32. STEFANOVIC, S.; JAGER, M.; DEUTSCH, J.; BROUTIN, J.; MASSELOT, M. Phylogenetic relationships of conifers inferred from partial 28S RNA gene sequences. **American Journal of Botany**, n. 85, p. 688-697, 1998.
33. TAYLOR, T.N. & TAYLOR, E.L. **The biology and evolution of fossil plants**. New Jersey: Prentice Hall, 982 p., 1993.
34. VAN BERGEN, P.F.; COLLINSON, M.E.; SCOTT, A.C.; DE LEEUW, J.W. Unusual resin chemistry from Upper Carboniferous pteridosperm resin rodlets. In: ANDERSON, K.G. & CRELLING, J.C. (Eds.), **Amber, Resinite and fossil resins**, Washington (DC): American Chemical Society Symposium, Series 617, p.149-169, 1995.
35. VIANA, M.S.S.; AGOSTINHO, S.; FERNANDES, A.C.S.; CARVALHO, I.S.; CAMPELO, F.M.C.A. Ocorrência de resina na Formação Cabeças (Devoniano da Bacia do Parnaíba). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 1, 2001, Natal. **Anais...** Natal: Sociedade Brasileira de Química, 2001, p. 45.
36. WANG, T.G. & SIMONEIT, B.R.T. Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary bown coal of the Zhoujing Mine, Baise Basin, South China. 2. Biomarker assemblage and significance. **Fuel**, n. 69, p. 12-20, 1990.

*Manuscrito Recebido em: 7 de abril de 2006
Revisado e Aceito em: 26 de julho de 2006*

ANEXO 1

Estruturas dos compostos orgânicos citados no texto, presentes em âmbar de diferentes afinidades paleobotânicas (Araucariaceae, Cupressaceae, Pinaceae e Podocarpaceae).





- I** – Calameneno. **II**: Ácido benzóico. **III**: Ácido vanílico. **IV**: Vanilina. **V**: Fenchona. **VI**: Cânfora.
VII: 13-isopropil-5 α -podocarpa-6,8,11,13-tetraen-16-oato de metila. **VIII**: Deidroabietato de metila.
IX: 7-oxodeidroabietato de metila. **X**: Ácido ciscumúnico. **XI**: Ácido transcumúnico.
XII: 7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-trieno. **XIII**: Ácido isopimara-8,15-dien-18-óico.
XIV: Ácido 16,17-bisnordeidroabiético. **XV**: Ácido isopimar-7-en-18-óico. **XVI**: Abietatrienona.
XVII: 16,17-bisnordeidroabietato de metila. **XVIII**: Deidroisopimarato de metila. **XIX**: Deidroabietato de metila.
XX: α -cedreno. **XXI**: Cupareno. **XXII**: Ácido cuparênico. **XXIII**: 6,7-deidroferruginol. **XXIV**: Ferruginol.
XXV: 12-hidroxisimoneilita. **XXVI**: Hidroxiferruginol. **XXVII**: Sugiol. **XXVIII**: Hinoquiol.
XXIX: Ácido abiético. **XXX**: 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno.