




C A P Í T U L O 1

ESTUDO MULTITÉCNICO DO ÂMBAR CRETÁCEO: BIOMARCADORES E PALINOLOGIA

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.625122504111>

Thairine Lima dos Santos

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGEQUIM/LADETEC
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, LAGEQUIM/LADETEC
Rio de Janeiro, RJ, Brasil

RESUMO: Diante da complexidade de amostras de âmbar, a busca por uma caracterização e especiação completa de suas frações é constantemente necessária. A ferramenta mais utilizada na rotina normalmente é a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). A composição química dos clastos de âmbar do cretáceo inferior foi examinada para inferir sua origem botânica através da análise de compostos orgânicos. A Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de massas (GC-MS), revelou uma forte predominância de diterpenoides do tipo abietano, incluindo compostos como ambereno, ácido 16,17-bisnorcallitrísico, ferruginol (abietano fenólico), caurano e ácido *E*-19-noragático. O domínio dos diterpenoides abietanos juntamente com esses biomarcadores específicos é consistente com a exsudação de resina por coníferas Araucariaceae e Cheirolepidiaceae, como é suportado por estudos quimiotaxonômicos prévios de âmbar do Cretáceo. Estudos palinológicos das mesmas amostras de rocha sedimentar destacaram uma assembleia de pólen-esporos caracterizada por baixa diversidade e número de espécimes, e dominada por pólen de coníferas atribuído aos gêneros *Classopollis*, *Araucariacites* e pólen bissacado de coníferas, com ocorrências relativas de esporos de fetos. A combinação dos estudos geoquímicos e palinológicos, em conjunto com a evidência geológica, apoia fortemente uma fonte relacionada a plantas coníferas para o âmbar aqui reportado, fortalecendo a atribuição destas resinas fósseis portuguesas a linhagens de gimnospermas produtoras de resina do Mesozoico.

PALAVRAS CHAVES: Âmbar, CG-EM, Cretáceo, paleobotânica

MULTITECHNICAL STUDY OF CRETACEOUS AMBER: BIOMARKERS AND PALYNOLOGY

ABSTRACT: Facing the complexity of amber samples, the search for a complete characterization and speciation of their fractions is constantly necessary. The most commonly used routine tool is typically Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS). The chemical composition of Lower Cretaceous amber clasts was examined to infer their botanical origin through the analysis of organic compounds. Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS) revealed a strong predominance of abietane-type diterpenoids, including compounds such as amberene, 16,17-bisnorcallitrisic acid, ferruginol (phenolic abietane), kaurane, and E-19-noragathic acid. The dominance of abietane diterpenoids along with these specific biomarkers is consistent with resin exudation by Araucariaceae and Cheirolepidiaceae conifers, as supported by previous chemotaxonomic studies of Cretaceous amber. Palynological studies of the same sedimentary rock samples highlighted a pollen-spore assemblage characterized by low diversity and specimen count, and dominated by conifer pollen attributed to the genera *Classopollis*, *Araucariacites*, and bisaccate conifer pollen, with relative occurrences of fern spores. The combination of geochemical and palynological studies, together with geological evidence, strongly supports a conifer plant source for the amber reported here, strengthening the attribution of these Portuguese fossil resins to Mesozoic gymnosperm resin-producing lineages.

KEYWORDS: Amber, GC-MS, Cretaceous, paleobotany

INTRODUÇÃO

Âmbar é um tipo de resina fossilizada obtida de plantas, proveniente de angiospermas e gimnospermas (Langenheim, 2003; Pereira et al., 2007). Atualmente, o maior depósito conhecido de âmbar encontra-se na região do Báltico. No Brasil, as resinas fossilizadas são raras, com maior ocorrência durante o Cretáceo Inferior. São encontradas em diferentes bacias sedimentares, como por exemplo: Acre, Araripe, Amazonas, Parnaíba, Recôncavo. Apresentam ampla ocorrência temporal (Devoniano ao Mioceno) formando depósitos ou ocorrendo de forma isolada (Pereira et al., 2007; Pereira et al., 2009).

Pretende-se uma ampliação dos conhecimentos fito/geoquímicos e paleobotânicos de âmbar a partir da análise química por CG-EM. A principal motivação da análise do âmbar baseia-se na reconstrução da história da produção de resinas pelos vegetais superiores, fornecendo ainda dados sobre as modificações diagenéticas sofridas pelos terpenoides constituintes das resinas e o tipo de vegetação que se desenvolveu no passado geológico nos sedimentos em que os âmbar são

encontrados (Otto et al., 2002, Langenheim et al., 2003). Dados paleoclimáticos também podem ser obtidos pelo conhecimento da flora pretérita a partir de biomarcadores de plantas vasculares (Hautevelles et al., 2006). Além disso, a determinação da composição química de resinas fósseis fornece importantes contribuições para a compreensão da fitoquímica de resinas de gimnospermas e angiospermas (Langenheim et al., 2003). O objetivo principal do trabalho consiste na determinação da composição molecular dos âmbar em estudo e inferir sua origem botânica. Dessa forma, pretende-se uma ampliação dos conhecimentos fito/geoquímicos e paleobotânicos de âmbar. Os objetivos específicos são: comparar as assinaturas químicas de âmbar do Cretáceo inferior; Identificar e caracterizar os compostos orgânicos presentes no âmbar, como hidrocarbonetos e terpenos, com base nas análises realizadas principalmente por CG-EM e compreensão da origem botânica dos âmbar e das condições geológicas em que as resinas se formaram e foram preservadas, incluindo dados sobre o ambiente e as espécies vegetais associadas.

METODOLOGIA

Caracterização Microscópica do âmbar

As amostras de âmbar obtidas foram analisadas macroscopicamente em um estereomicroscópio Carl Zeiss Discovery V20 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Alemanha) equipado com uma câmera integrada. A sua caracterização considerou parâmetros como dimensões, morfologia, coloração, grau de esfericidade, angularidade e translucidez.

Preparação das Amostras

Fragmentos de âmbar selecionados foram preparados para a caracterização química. As peças foram primeiro limpas com diclorometano para eliminar as impurezas superficiais, secas ao ar e, em seguida, maceradas em um grau de ágata. O pó resultante foi submetido à extração por agitação ultrassônica em uma solução de diclorometano:metanol (2:1, v/v) em três ciclos de 20 minutos.

Após a centrifugação a 2000 rpm durante 5 minutos, os sobrenadantes foram coletados e reunidos. Os extratos combinados foram concentrados sob um fluxo suave de nitrogênio e transferidos para frascos de vidro, onde os solventes residuais foram completamente removidos para obter os extratos brutos.

Para as análises baseadas em GC, alíquotas de 10 mg foram derivadas com N-trimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida (MSTFA) a 60 °C por 30 minutos. Após a derivação, o excesso de solvente foi evaporado sob nitrogênio, e os extratos sililados

resultantes foram analisados por GC–MS. Tetracosano deuterado e n-hexadecano deuterado foram adicionados como padrões internos em uma concentração final de 265 ng.mL⁻¹.

Análises por GC-MS

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC–MS) foram realizadas utilizando um cromatógrafo gasoso Agilent 6890 acoplado a um detector seletivo de massa 5973 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). A separação dos compostos foi alcançada em uma coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30mx 0.25 mm d.i x 0.25 µm de espessura de filme).

A programação de temperatura do forno começou a 60 °C até 280 °C a uma taxa de 3 °C /min. O hélio serviu como gás de arraste. As amostras foram injetadas no modo *splitless*, com o injetor mantido a 290 °C.

O espectrômetro de massa foi operado no modo *full-scan* (m/z 50–600) sob ionização por impacto eletrônico a 70eV. A identificação dos compostos individuais foi realizada comparando seus espectros de massa e dados de retenção com referências publicadas e entradas no NIST Mass Spectral Database® (versão 2.0, 2005), aplicando um índice de similaridade mínima de 70% como critério de aceitação. Estimativas semiquantitativas dos constituintes identificados foram obtidas utilizando um padrão interno, e os resultados foram expressos em microgramas por grama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do âmbar

Caracterização Microscópica

Imagens representativas capturadas durante o exame são mostradas na Figura 1. A maioria dos espécimes apresentou morfologias irregulares; no entanto, alguns exibiram geometrias mais definidas, incluindo um fragmento oval, dez circulares, um cilíndrico e um retangular.

A sua coloração variou entre tons de preto, marrom, vermelho, laranja e bege. A maioria das amostras era opaca e possuía uma superfície fosca, não reflexiva. A esfericidade variou de baixa a alta, enquanto as bordas apresentavam diferentes graus de angularidade, indo de nitidamente definidas a suavemente arredondadas

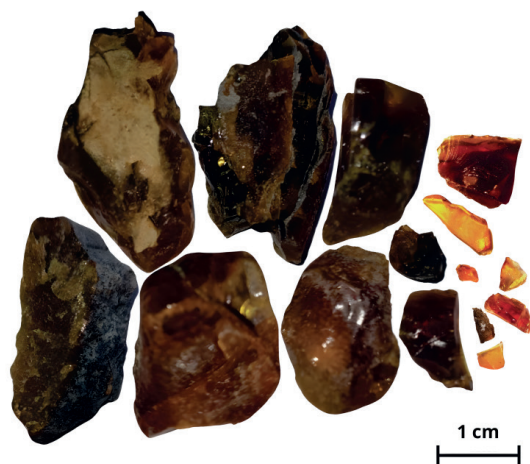


Figura 1: Imagens Representativas da Variação Morfológica e Características Físicas do Âmbar (cor, angulação, tamanho, transparência, presença ou ausência de vegetação no interior do âmbar).

Os perfis cromatográficos obtidos a partir da análise por GC-MS das amostras de âmbar exibiram uma diversa gama de compostos, alguns dos quais foram identificados com base nos espectros de massa obtidos, enquanto outros não puderam ser elucidados. Os constituintes identificados foram classificados em grupos químicos principais, como monoterpenoides, diterpenoides, ácidos carboxílicos, cetonas, fenóis e álcoois. Entre estes, os diterpenoides representaram a classe predominante (Tabela 1).

A composição terpenoide do âmbar de Portela da Vila é dominada por diterpenoides, particularmente derivados de abietano e podocarpano. Entre os compostos detectados, o 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno foi o mais abundante, seguido pelo ambereno. A análise também destacou a presença de biomarcadores chave que refletem a fonte botânica, incluindo o ácido *E*-19-noragático. Um cromatograma de íons totais do extrato de âmbar.

| No | Composto | Composição | MM | (mg g ⁻¹) | Ref. |
|--|--|---------------------------------|--------|-----------------------|------|
| <i>Diterpenoids</i> | | | | | |
| <i>Alkyl benzenes, alkyl naphthalenes, alkyl tetralins</i> | | | | | |
| 1 | 1,5-Dimethylnaphthalene | C ₁₂ H ₁₂ | 156.22 | 0.54 | 1 |
| 2 | 1,2,3,4-Tetrahydro-1,5,8-trimethylnaphthalene | C ₁₃ H ₁₈ | 174.28 | 3.72 | 1 |
| 3 | 1-Isopropyl-5-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene | C ₁₄ H ₂₀ | 188.31 | 1.48 | 1 |

| | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------------------|--------|-------|---------|
| 4 | 5,6,7,8-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene | $C_{14}H_{20}$ | 188.31 | 2.28 | 1 |
| 5 | 2,3,6-Trimethylnaphthalene | $C_{13}H_{14}$ | 170.25 | 3.57 | 1 |
| 6 | Ambereno | $C_{17}H_{26}$ | 230.4 | 9.99 | 2, 3, 4 |
| <i>Abietanes and Podocarpanes</i> | | | | | |
| 7 | Podocarpa-8,11,13-triene | $C_{17}H_{24}$ | 228.37 | 5.66 | 1 |
| 8 | 16,17,19-Trisnorabieta-8,11,13-triene | $C_{17}H_{24}$ | 228.4 | 19.68 | 1 |
| 9 | 16,17,18-Trisnorabieta-8,11,13-triene | $C_{17}H_{24}$ | 228.4 | 5.67 | 5, 6 |
| 10 | 7-Oxo-16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene | $C_{17}H_{22}O$ | 242.3 | 4.38 | 5, 6 |
| 11 | Simonellite | $C_{19}H_{24}$ | 252.4 | 2.56 | 7 |
| 12 | 18-norabieta-8,11,13-triene | $C_{19}H_{28}$ | 256.4 | 1.41 | 1 |
| 13 | Dehydroabietan | $C_{20}H_{30}$ | 270.5 | 3.27 | 1 |
| 14 | 16,17-bisnordehydroabietic acid ^a | $C_{18}H_{24}O_2$ | 272.39 | 2.55 | 5 |
| 15 | 16,17-bisnorcallitric acid ^a | $C_{18}H_{24}O_2$ | 272.39 | 2.55 | 8 |
| <i>Kauranes</i> | | | | | |
| 16 | ent-18-Norkaurane | $C_{20}H_{34}$ | 274.5 | 4.05 | 4 |
| <i>Phenolic Abietans</i> | | | | | |
| 17 | Ferruginol | $C_{20}H_{30}O$ | 286.5 | 1.49 | 1 |
| <i>Labdanes</i> | | | | | |
| 18 | E-19-Noragathic acid ^a | $C_{19}H_{30}O_2$ | 290.4 | 2.92 | 6, 9 |
| <i>Carboxylic acids</i> | | | | | |
| 19 | Palmitic acid ^a | $C_{16}H_{32}O_2$ | 256.4 | 3.92 | 1 |
| 20 | Oleic acid ^a | $C_{18}H_{34}O_2$ | 282,5 | 2.60 | 1 |
| <i>Alcohol, phenols</i> | | | | | |
| 21 | Methyltetrahydroionol | $C_{14}H_{28}O$ | 212.4 | 1.60 | 1 |
| 22 | 4-Butyl-indan-5-ol | $C_{13}H_{18}O$ | 190.28 | 0.73 | 1 |
| 23 | 2-Dodecanol | $C_{12}H_{26}O$ | 186.3 | 1.56 | 1 |

MM: Massa Molecular; °: Analyzed as TMS derivative; 1: NIST library; 2: Nohra et al., 2015; 3: Menor-Salván et al., 2016; 4: Liu et al., 2022; 5: Otto & Simoneit, 2002; 6: Pereira et al., 2009; 7: Menor-Salván et al., 2010; 8: Cox et al., 2007; 9: Otto & Simoneit, 2001.

Tabela 1: Composição Química dos Espécimes de Âmbar Classificados por Grupos Químicos e Quantificação Semiquantitativa dos Constituintes Identificados por GC-MS.

Os diterpenoides originários dos esqueletos de labdano e abietano estão amplamente difundidos entre as resinas produzidas por diversas famílias modernas de coníferas, o que reduz sua utilidade como indicadores quimiotaxonômicos. Da mesma forma, o α -ioneno e o metilioneno carecem de significado diagnóstico por serem resultantes de degradação diagenética avançada (Bray & Anderson, 2008;

Menor-Salván et al., 2010; Pańczak et al., 2024). Embora biomarcadores terpenoides individuais raramente forneçam especificidade ao nível de espécie, o perfil terpenoide geral — particularmente a abundância relativa e a ausência de certos compostos — pode fornecer *insights* mais significativos sobre a afinidade botânica.

O 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno é um diterpenoide aromático comumente detectado no âmbar, especialmente no período Cretáceo, e serve como biomarcador para a origem paleobotânica de gimnospermas, como aquelas pertencentes à família Araucariaceae. Sua ocorrência, em combinação com a ausência de compostos triterpenoides, sugere fontes botânicas de gimnospermas (Pereira et al., 2006; Paiva e Carvalho, 2021).

A detecção de derivados do ácido agático, cauranos, abietanos e labdanos define um perfil molecular consistente com resinas derivadas de Araucariaceae (Nohra et al., 2015; Menor-Salván et al., 2016). Entre os compostos identificados, o ácido *E*-19-noragático e o ambereno, ambos derivados do ácido agático, foram detectados juntamente com o β -18-norcaurano, abietanos adicionais e hidrocarbonetos do tipo tetralina. A coocorrência destes biomarcadores indica uma fonte de resina rica em labdanoides não fenólicos, com uma menor contribuição de abietanos oxidados, um padrão amplamente relatado para resinas de Araucariaceae do Cretáceo Inferior (Otto e Wilde, 2001; Pereira et al., 2009; Menor-Salván et al., 2016).

A ocorrência de ferruginol, em associação com labdanoides não fenólicos dominantes, sugere que a resina analisada pode derivar de uma mistura de exsudatos produzidos por diferentes linhagens de coníferas. Padrões semelhantes foram amplamente documentados em depósitos de âmbar do Cretáceo, onde resinas de Araucariaceae, Cheirolepidiaceae e Cupressaceae coexistiam em ecossistemas florestais costeiros (Nohra et al., 2015; Menor-Salván et al., 2016). A presença simultânea de diterpenoides labdanoides típicos de Araucariaceae e abietanos fenólicos atribuídos a Cheirolepidiaceae apoia a hipótese de coexsudação ou retrabalho sedimentar envolvendo resinas de distintas origens botânicas (Pereira et al., 2009). Em ambientes deposicionais deltaicos e marginais, as gotículas de resina podem ter sido remobilizadas por escoamento superficial ou transportadas por correntes fluviais de curta duração antes do sepultamento final, resultando em camadas de âmbar composicionalmente heterogêneas (Delclòs et al., 2007).

A detecção de trimetilnaftalenos, juntamente com diterpenoides labdanoides e abietanoides, indica que o material sofreu alteração diagenética moderada, consistente com a maturação aromática parcial dos precursores originais da resina. Tais condições podem ter promovido a aromatização de estruturas labdanoides e a formação de hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular, preservando a estrutura geral dos diterpenoides (Menor-Salván et al., 2016). Consequentemente,

a diagênese de baixa a moderada temperatura pode ter contribuído para a convergência parcial das impressões digitais moleculares, dissipando as distinções entre famílias de coníferas intimamente relacionadas (Anderson & Crelling, 1995). Portanto, o padrão molecular observado reflete tanto a diversidade paleoflorística quanto os processos de transformação pós-deposicional que influenciaram a evolução química e a preservação dos compostos de múltiplas fontes botânicas.

O diterpenoide ácido 16,17-bisnorcalitrisico é um biomarcador chave comumente associado a resinas produzidas por coníferas das famílias Cupressaceae e Cheirolepidiaceae. Sua ocorrência em resinas fósseis reflete a transformação diagenética parcial de derivados do ácido calitrisico, que são característicos de certas coníferas produtoras de resina do Mesozoico. A detecção deste composto, muitas vezes ao lado de outros diterpenoides do tipo abietano e labdano, fornece evidências da origem botânica da resina e contribui para a discriminação quimiotaxonômica entre linhagens de coníferas intimamente relacionadas (Menor-Salván et al., 2010; Pereira et al., 2009; Nohra et al., 2015).

A ausência de pimaranos e isopimaranos, diterpenoides tipicamente abundantes nas resinas da família Cupressaceae, fornece um importante *insight* quimiotaxonômico sobre a origem do âmbar estudado. Esses compostos são frequentemente utilizados como marcadores de diagnóstico para resinas Cupressáceas, e sua não detecção sugere que as Cupressaceae foram contribuintes improváveis para o conjunto de resinas.

Quando considerado em conjunto com a presença de abietanos, labdanos e ácido 16,17-bisnorcalitrisico, o perfil químico apoia uma afinidade mais forte com as linhagens Araucariaceae e Cheirolepidiaceae (Menor-Salván et al., 2010; Pereira et al., 2009; Nohra et al., 2015). Assim, a falta de pimaranos e isopimaranos reforça a exclusão de fontes Cupressáceas na reconstrução paleoecológica das florestas produtoras de resina do Cretáceo Ibérico.

Até agora, apenas algumas ocorrências de âmbar foram tentativamente ligadas à família Cheirolepidiaceae, e nenhuma foi submetida a uma análise geoquímica abrangente para confirmar uma associação direta (Bray e Anderson, 2008). O desenvolvimento de uma assinatura química para resinas da extinta Cheirolepidiaceae é crucial para diferenciar entre as várias coníferas produtoras de resina do Mesozoico.

Neste estudo, nenhum biomarcador específico característico das famílias Cupressaceae ou Podocarpaceae foi identificado. Além disso, o perfil composicional das amostras analisadas exclui uma provável origem de resinas Pinaceae, permitindo que esta família seja descartada como fonte predominante do material fóssil.

O cromatograma GC-MS do extrato de âmbar mostra uma mistura complexa não resolvida (UCM) leve, que aparece como uma protuberância larga sob os picos. Isso indica a presença de compostos que coeluem e que a técnica não consegue separar totalmente, refletindo a complexidade da composição química da resina.

Dada a complexidade dos extratos de âmbar e as limitações observadas nas análises convencionais de GC-MS, são necessárias técnicas mais resolutivas para alcançar uma caracterização química abrangente. Métodos como a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) ou a espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) podem separar compostos que coeluem, detectar biomarcadores minoritários e fornecer um perfil molecular mais detalhado, permitindo interpretações quimiotaxonômicas e paleoambientais mais precisas.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Origem Botânica Mista: Araucariaceae e Cheirolepidiaceae

A principal conclusão quimiotaxonômica é que o âmbar provavelmente se originou de uma mistura de resinas produzidas por pelo menos duas famílias de coníferas do período Cretáceo:

- I Principal Contribuinte: Araucariaceae
 - I Isto é fortemente sugerido pela dominância de diterpenoides labdanoides não fenólicos (como derivados do ácido agático, que geram o ácido Δ^8 -19-noragático e o ambereno). Este perfil é clássico para a família Araucariaceae.
- I Contribuinte Secundário: Cheirolepidiaceae e/ou Cupressaceae
 - I A presença de diterpenoides do tipo abietano fenólico (como o ferruginol) e o marcador ácido 16,17-bisnorcalitrísico indica a contribuição de resinas de outra linhagem, como as Cheirolepidiaceae ou Cupressaceae.
 - I Exclusão da Cupressaceae: A ausência de pimaranos e isopimaranos (marcadores típicos de Cupressaceae) sugere que as Cheirolepidiaceae ou uma linhagem muito específica de coníferas foram os contribuintes secundários, descartando a Cupressaceae como fonte predominante.

Em resumo, o âmbar não veio de uma única árvore, mas sim de uma floresta costeira diversa onde resinas de diferentes tipos de coníferas se misturaram.

Alteração Diagenética Moderada e Transporte

O perfil químico também revela informações sobre o que aconteceu com a resina após ser exsudada:

- I **Diagênese Moderada:** A detecção de trimetilnaftalenos e a presença de compostos como o α -ioneno e metilioneno (produtos de degradação) indicam que o material sofreu alteração diagenética moderada — ou seja, o endurecimento da resina em âmbar não foi apenas uma oxidação simples, mas envolveu maturação aromática parcial devido a temperaturas e pressões moderadas ao longo do tempo.
- I **Retrabalho Sedimentar:** O fato de a resina ser uma mistura de diferentes fontes botânicas sugere que as gotículas de resina foram transportadas (por escoamento superficial ou correntes fluviais) e misturadas em um ambiente deposicional deltaico ou marginal antes do seu sepultamento final.

Conclusão Final

A análise do âmbar conclui que ele é um material quimicamente complexo, refletindo:

1. **Paleoflora Diversa:** Uma floresta do Cretáceo Ibérico composta predominantemente por *Araucariaceae*, com contribuições significativas de *Cheirolepidiaceae*.
2. **História Geológica Ativa:** Processos de transporte e diagênese moderada misturaram e alteraram as resinas originais, mas preservaram o perfil de diterpenoides, permitindo a identificação da origem.

O estudo recomenda o uso de técnicas mais avançadas (GC×GC e HRMS) para resolver a mistura complexa não resolvida (UCM) e obter uma caracterização molecular ainda mais precisa.

REFERÊNCIAS

- Anderson, K. B., & Crelling, J. C. (Eds.). (1995). *Amber, resinite, and fossil resins*. American Chemical Society. (doi: 10.1021/bk-1995-0617.fw001)
- Bray, P. S., & Anderson, K. B. (2008). The nature and fate of natural resins in the geosphere XIII: a probable pinaceous resin from the early Cretaceous (Barremian), Isle of Wight. *Geochemical Transactions*, 9, 1-5. (doi:10.1186/1467-4866-9-3)
- Cox, R. E., Yamamoto, S., Otto, A., & Simoneit, B. R. (2007). Oxygenated di-and tricyclic diterpenoids of southern hemisphere conifers. *Biochemical Systematics and Ecology*, 35(6), 342-362. (<https://doi.org/10.1016/j.bse.2006.09.013>)
- Delclòs, X., Arillo, A., Penalver, E., Barrón, E., Soriano, C., Del Valle, R. L., ... & Ortuño, V. M. (2007). Fossiliferous amber deposits from the Cretaceous (Albian) of Spain. *Comptes Rendus Palevol*, 6(1-2), 135-149. (<https://doi.org/10.1016/j.crpv.2006.09.003>)

Liu, B., Bechtel, A., Gross, D., Zhao, Q., Guo, W., Ajuaba, S., Sun, Y. & Zhao, C. (2022). Molecular and carbon isotope composition of hydrocarbons from ambers of the Eocene Shenbei coalfield (Liaoning Province, NE China). *Organic Geochemistry*, 170, 104436. (<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2022.104436>)

Menor-Salván, C., Najarro, M., Velasco, F., Rosales, I., Tornos, F., & Simoneit, B. R. (2010). Terpenoids in extracts of lower cretaceous ambers from the Basque-Cantabrian Basin (El Soplaio, Cantabria, Spain): paleochemotaxonomic aspects. *Organic Geochemistry*, 41(10), 1089-1103. (<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.06.013>)

Menor-Salván, C., Simoneit, B. R., Ruiz-Bermejo, M., & Alonso, J. (2016). The molecular composition of Cretaceous ambers: Identification and chemosystematic relevance of 1, 6-dimethyl-5-alkyltetralins and related bisnorlabdane biomarkers. *Organic Geochemistry*, 93, 7-21. (<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.12.010>)

Nohra, Y. A., Perrichot, V., Jeanneau, L., Le Pollès, L., & Azar, D. (2015). Chemical characterization and botanical origin of French ambers. *Journal of Natural Products*, 78(6), 1284-1293. (<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jnatprod.5b00093>)

Otto, A. & Simoneit, B.R.T. 2001. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 3505-3527.

Otto, A. & Simoneit, B.R.T. 2002. Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry*, 33: 1241- 1251.

Otto, A. & Wilde, V. 2001. Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – a review. *Botanical Review*, 67: 141-238

Paiva, T.S., Carvalho, I.S. A putatively extinct higher taxon of Spirotrichea (Ciliophora) from the Lower Cretaceous of Brazil. *Scientific Reports* 11.1 (2021): 19110. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97709-2>

Pańczak, J., Kosakowski, P., & Zakrzewski, A. (2023). Biomarkers in fossil resins and their palaeoecological significance. *Earth-Science Reviews*, 242, 104455. (<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104455>)

Pańczak, J., Kosakowski, P., Drzewicz, P., & Zakrzewski, A. (2024). Fossil resins—A chemotaxonomical overview. *Earth-Science Reviews*, 104734. (<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104734>)

Pereira, R., de Carvalho, I. S. & de Azevedo, D. A. Terpenoid composition of Cretaceous ambers from Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. In 10th ALAGO Congress on Organic Geochemistry 153–155 (2006).

Pereira, R.; Carvalho, I.S.; Simoneit, B.R.T. & Azevedo, D.A. 2009. Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. *Organic Geochemistry*, 40: 863-875.

Pereira, R., Carvalho, I. S., Fernandes, A. C. S., & Azevedo, D. A. (2011). Chemotaxonomical aspects of lower Cretaceous amber from Recôncavo Basin, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 1511-1518.

Seyfullah, L.J., Roberts, E. A., Schmidt, A. R., Ragazzi, E., Anderson, K. B., Rodrigues do Nascimento Jr, D., ... & Kunzmann, L. (2020). Revealing the diversity of amber source plants from the Early Cretaceous Crato Formation, Brazil. *BMC Evolutionary Biology*, 20(1), 107.

Simoneit, B. R., Otto, A., Menor-Sálvan, C., Oros, D. R., Wilde, V., & Riegel, W. (2021). Composition of resinites from the Eocene Geiseltal brown coal basin, Saxony-Anhalt, Germany and comparison to their possible botanical analogues. *Organic Geochemistry*, 152, 104138.

Valderrama, N. D. L., Schaeffer, P., Leprince, A., Schmitt, S., & Adam, P. (2022). Novel oxygenated fossil nor-diterpenoids from Cretaceous amber (South-Western France) as potential markers from Cupressaceae and/or Cheirolepidiaceae. *Organic Geochemistry*, 167, 104372.