

Quimiotaxonomía y Origen Botánico del Ámbar de El Soplao (Cantabria, España)

/ CÉSAR MENOR-SALVÁN (1,*), MARÍA NAJARRO (2), IDOIA ROSALES (2), FRANCISCO VELASCO (3), FERNANDO TORNOS (2)

(1) Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), 28850 Torrejón de Ardoz, España

(2) Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas 23. 28003 Madrid, España

(3) Universidad del País Vasco, Dpto. Mineralogía y Petrología, Apdo. 644, 48080 Bilbao, España

INTRODUCCIÓN.

El ámbar es una resina fosilizada procedente de exudados de Coníferas y ciertas angiospermas. Además de su interés gemológico tradicional y de que ha permitido estudiar la anatomía de organismos fósiles, extraordinariamente bien conservados, el ámbar constituye una fuente de información paleobotánica, paleoclimática y geoquímica. Esta información puede obtenerse mediante el estudio de sus componentes orgánicos extraíbles.

Químicamente, la mayoría de los ámbares estudiados a nivel mundial, están formados por un copolímero de terpenoides derivados del labdano (Yamamoto et al., 2006). Este proceso de polimerización comienza con la deposición de la resina y se prolonga durante la diagénesis, transformando el copal (resina depositada no polimerizada) en ámbar. Este polímero, químicamente muy refractario, protege de la degradación tanto a organismos incluidos en la resina como a parte de los componentes terpénicos de la resina original. Estos componentes terpénicos pueden aportar información sobre la flora originaria, tanto su identificación como su quimiotaxonomía (Marynowski et al., 2007; Peters et al., 2005). Típicamente, un ámbar de conífera contiene más de 700 hidrocarburos, derivados diagenéticos de los terpenos biológicos originales. En cambio, la preservación de estos bioterpenos va disminuyendo al aumentar la edad del ámbar, siendo raro encontrarlos en ámbar de edad cretácica, entre los cuales el encontrado en el yacimiento de El Soplao constituye una excepción.

En este trabajo se presenta el primer estudio de los terpenoides preservados en el ámbar del yacimiento de El Soplao (Cantabria) así como su posible origen botánico.

ENCUADRE GEOLÓGICO.

Las muestras estudiadas pertenecen a la secuencia Cretácica del margen NO de la Cuenca Vasco-Cantábrica. Durante el Cretácico, su evolución estaba controlada por fracturas asociadas a la apertura del Golfo de Vizcaya y en ella se depositaron sedimentos marinos y continentales de potencia variable. En detalle, la zona de estudio se encuentra justo al N de la Falla de Cabuérniga. La secuencia incluye entre 200 y 800 m de rocas de edad Barremiense – Cenomaniense Inferior, que están solo ligeramente deformadas y son discordantes sobre un basamento de edad Carbonífera a Jurásica.

El ámbar se encuentra en la Fm Las Peñasos, de edad Albiense Inferior y constituida por depósitos continentales a marinos transicionales (Najarro et al., 2009). La secuencia encajante consiste en 1.5-2 m de lutita y argilita carbonosas que alternan con arenisca y contienen niveles cm a dm enriquecidos en plantas y fragmentos de ámbar. Hay abundantes cutículas de plantas, generalmente de los géneros *Frenelopsis* y *Mirovia* con algunos restos de *Nehvzdya* y *Pseudotorellia* (Najarro et al., 2009).

MÉTODO Y RESULTADOS.

El estudio quimiotaxonómico del ámbar de El Soplao se llevó a cabo mediante la extracción con solvente orgánico (CH₂Cl₂:CH₃OH, 3:1) de 150 gramos de ámbar especialmente seleccionado por su homogeneidad y ausencia de inclusiones. El extracto orgánico se somete a un fraccionamiento en columna de sílice, separándose cuatro fracciones mediante elución secuencial con n-hexano, n-hexano:diclorometano (3:1), diclorometano y metanol. Las dos primeras (A y B) contienen hidrocarburos saturados y aromáticos. La tercera (C)

es una fracción polar formada por terpenoides fenólicos. La cuarta (D) contiene los terpenoides ácidos. Las fracciones C y D se derivatizan por silylación con N,O-bis-(trimetilsilil) trifluoroacetamida conteniendo 1% de trimetilclorosilano. Los trimetilsilil esterres resultantes se analizan mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En paralelo se lleva a cabo el análisis de la fracción orgánica extraíble de hojas fósiles de *Frenelopsis* sp., conífera mayoritaria en el depósito de El Soplao.

El análisis de la fracción polar C (Fig. 1) muestra la presencia en el ámbar de los terpenos fenólicos ferruginol, totarol y el derivado de oxidación del ferruginol, 6,7-dehidroferruginol. Estas moléculas son biomarcadores específicos de las resinas de coníferas de las familias *Cupressaceae* y *Podocarpaceae*, siendo inexistentes en las familias *Araucariaceae* y *Pinaceae* (Cox et al., 2007). En concreto, la resina de *Cupressaceae* contiene mayoritariamente estos terpenos en una proporción relativa parecida. Así pues, la presencia de estos compuestos descarta la contribución de coníferas de la familia *Araucariaceae* (*Araucaria* y *Agathis*) al ámbar de El Soplao.

El análisis de la fracción polar D muestra una compleja mezcla de terpenos altamente polares, dominada por el ácido 13-dihidroagatolico, terpeno de la familia del labdano. Este ácido es el constituyente mayoritario de los labdanos de la resina de *Cupressus*, en coherencia con el análisis de la fracción C. Otros ácidos encontrados en la fracción D son el pimárico, isopimárico y sus derivados diagenéticos, ácido 16,17-bisnordehidroabiético y pimar-8-enoico. El proceso de diagénesis de estos compuestos conduce al componente mayoritario en la fracción extraíble del ámbar, el 16,17,19-trisnorabieta-

palabras clave: Ambar, Resina fósil, Terpenos, Cantabria, El Soplao, GC-MS, Biomarcadores, Quimiotaxonomía

key words: Amber, Fossil resin, Biomarkers, Chemotaxonomy, GC-MS, Terpenoids

resumen SEM 2009

* corresponding author: menorsc@inta.es

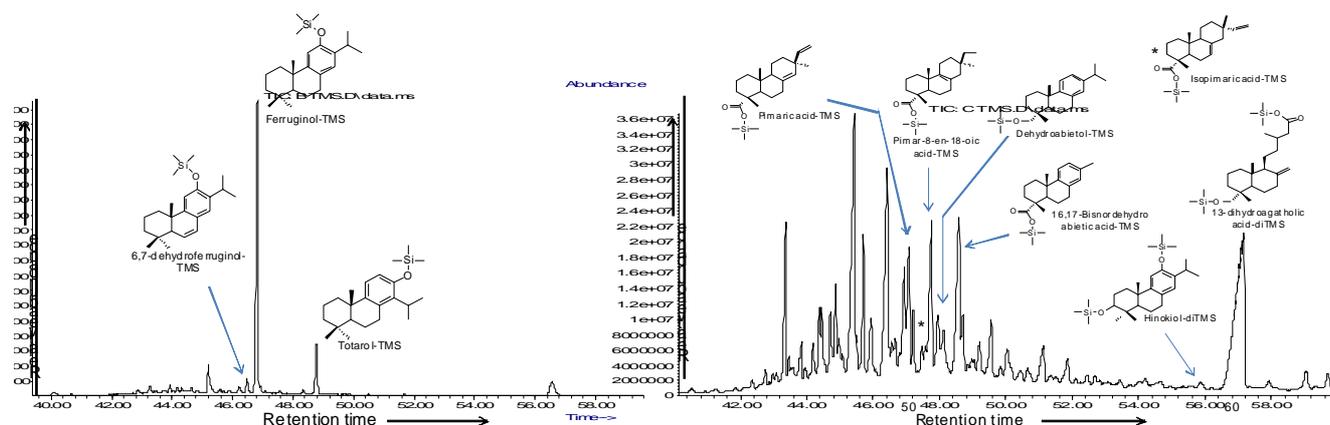


fig 1. Terpenos polares (bioterpenos) contenidos en el ámbar de El Soplao separados en dos fracciones de diferente polaridad. La primera fracción está dominada por el ferruginol y la segunda por el ácido 13-dihidroagatolico. La composición encontrada descarta la contribución de coníferas de la familia Araucariaceae al ámbar, sugiriendo que su origen es de árboles del género *Frenelopsis* (*Cheirolepidiaceae*).

8,11,13-trieno. La falta de ácido abiático y dehidroabiático en la fracción de mayor polaridad del extracto de ámbar descarta completamente la contribución de resinas de *Pinaceae* (Otto et al., 2007). Asimismo, la presencia y proporción de los ácidos mencionados implica una relación en composición con la resina de las actuales *Cupressaceae*. Sin embargo, entre el abundante material fósil asociado al ámbar en el yacimiento no se encuentran restos de árboles de la familia *Cupressaceae*. Estos restos fósiles están dominados por árboles de la extinta familia *Cheirolepidiaceae*, en concreto el género *Frenelopsis*. Los estudios morfológicos proponen una relación genética entre la familia *Cheirolepidiaceae* y los modernos *Cupressaceae*. Sin embargo hasta la fecha no se dispone de ningún análisis serio de la quimiotaxonomía de la resina de *Cheirolepidiaceae*, ya que no se ha podido identificar ningún ámbar procedente de esa familia (Pereira et al., 2009).

Para confirmar que el ámbar de El Soplao procede de *Frenelopsis*, se ha realizado el análisis de los biomarcadores contenidos en hojas y madera fósil del yacimiento. Al no estar protegidos por el polímero que forma el ámbar, en éstos la diagénesis ha degradado más los terpenoides originales. Sin embargo, se ha podido identificar que, como en el caso del ámbar, el terpenoide mayoritario es 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno. Asimismo, las hojas de *Frenelopsis* contienen trazas de ferruginol, indicando una composición original parecida. Así pues, la quimiotaxonomía de *Frenelopsis* sp. debió de estar constituida por ácidos labdanoicos (13-dihidro agatólico como componente principal), ácido pimárico y terpenos

fenólicos. Uno de los componentes principales de la fracción extraíble es el 1,6-dimethyl-5-(3'-methylbutyl)-5,6,7,8-tetrahydro naftaleno, compuesto identificado por primera vez en el ámbar de El Soplao. Esta molécula es posiblemente un derivado de diagenesis de los ácidos labdanoicos contenidos originalmente en la resina. Este compuesto exhibe una intensa fluorescencia azulada que, en unión a hidrocarburos de la familia del azuleno y metilnaftalenos presentes en la fracción de menor polaridad del extracto, son responsables de la coloración azul-púrpura y la intensa fluorescencia azul del ámbar de El Soplao.

CONCLUSIONES.

El ámbar de El Soplao está constituido por dos fracciones diferenciadas: una fracción insoluble formada por un polímero de terpenoides derivados del labdano y una fracción extraíble. Esta fracción está constituida por una mezcla de diterpenos biológicos y sus productos de alteración diagenética, formados por hidrocarburos di- y tricíclicos que retienen total o parcialmente los esqueletos originales e hidrocarburos ligeros de naturaleza aromática. Los terpenos biológicos preservados en el ámbar de El Soplao permiten concluir que está formado básicamente por resina fósil de árboles del género *Frenelopsis* (familia *Cheirolepidiaceae*). Asimismo, el ámbar de El Soplao aporta el primer indicio de una relación genética entre la antigua familia *Cheirolepidiaceae* y la moderna *Cupressaceae*, dado que parecen expresar similares rutas del metabolismo secundario de terpenos. En resumen, el ámbar de El Soplao constituye la primera resina fósil de la familia *Cheirolepidiaceae* descrita desde un punto de vista quimiotaxonomico.

AGRADECIMIENTOS.

Trabajo realizado en el marco del proyecto "ITC-Soplao" del IGME en colaboración con el Gobierno de Cantabria y SIECSA. Agradecemos a F. Unzué su apoyo en la realización de este estudio y al Centro de Astrobiología - Instituto de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" las facilidades dadas para los análisis.

REFERENCIAS.

- Cox, R.E., Yamamoto, S., Otto, A., Simoneit, B.R.T., (2007): Oxygenated di- and tricyclic diterpenoids of southern hemisphere conifers. *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 342-362.
- Marynowski, L., Otto A., Zaton, M., Philippe, M., Simoneit, B.R.T. (2007): Biomolecules preserved in ca. 168 million year old fossil conifer wood. *Naturwissenschaften* 94, 228-236.
- Najarro, M., Peñalver, E., Rosales, I., Pérez de la Fuente, R., Daviero-Gomez, V., Gomez, B., Delclós, X. (2009): Unusual concentration of Early Albian arthropod-bearing amber in the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Spain): Palaeoenvironmental and palaeobiological implications. *Geological Acta* (in press).
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V. (2007): Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (*Pinus*, *Pinaceae*). *Bot. J. Linn. Soc.* 154:129-140.
- Pereira, R., de Souza Carvalho, I. Simoneit, B.R.T., de Almeida Azevedo, D. (2009): Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous ambers from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. *Org. Geochem.* Doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.05.002.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2005): *The Biomarker Guide, second edition. Volume 2: Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history.* Cambridge University Press, Cambridge.