

Intérêt de la spectroscopie IRTF ATR-diamant pour l'analyse d'ambres

Michel Guiliano¹, Laurence Asia¹, Gilbert Mille¹, Gérard Onoratini²

¹Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement, UMR 6171, IFR PMSE 112, Université Paul Cézanne Aix Marseille, ²Institut de Paléontologie Humaine

^{1,2}Europôle de l'Arbois, Bâtiment Villemin, BP 80,13545 Aix-en-Provence Cedex 4, France

Résumé

L'ambre, résine fossile pouvant dater de plusieurs millions d'années, est un marqueur de l'origine et de l'évolution des plantes terrestres supérieures. Par sa beauté il a toujours séduit l'homme et, dès l'âge de la pierre, il fut utilisé dans un but décoratif et curatif et fit l'objet, durant l'Antiquité, d'un commerce important. Il est encore utilisé de nos jours en bijouterie et fait parfois l'objet de falsifications. La spectroscopie IRTF ATR-diamant est une méthode rapide, ne nécessitant que très peu de matériau, et particulièrement performante pour l'analyse d'ambres. Par cette technique, l'ambre peut être distingué d'une résine récente, sa maturité peut être estimée, son origine (locale ou balte) peut être déterminée dans le cas d'échantillons archéologiques et les nombreuses falsifications rencontrées dans sa commercialisation peuvent être décelées.

Introduction

Les hommes ont toujours été fascinés par la beauté de l'ambre et lui ont, très tôt, attribué des pouvoirs magiques et des propriétés thérapeutiques réelles ou illusoire. L'ambre naturel, translucide, mais avec des colorations diverses résultant de la quantité et du contenu des bulles emprisonnées, présente des tons et des nuances qui changent en fonction de la lumière (figure 1). Séduit par ses couleurs et son éclat, l'homme s'est servi de l'ambre, facile à tailler, pour confectionner des parures, des bijoux... Brûlé, il dégage un parfum agréable et a été utilisé au même titre que l'encens.

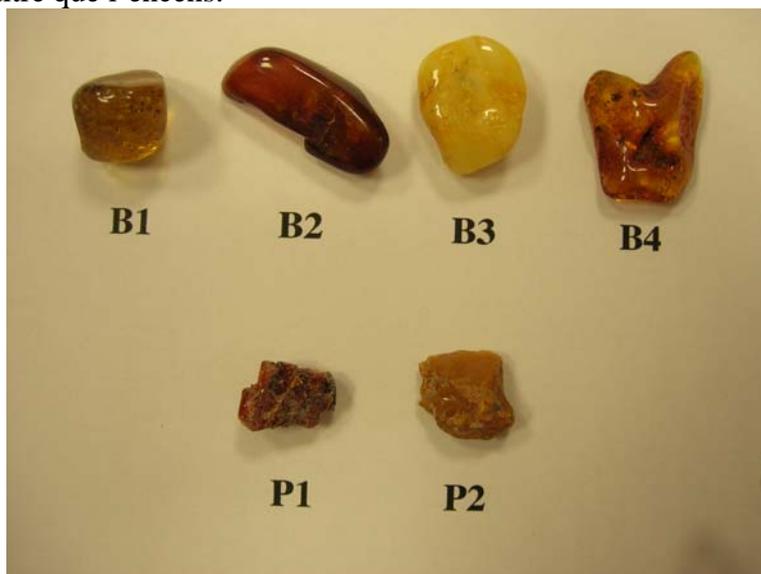


Figure 1. B1-B4 ambres baltes polis, P1- P2 ambres de Piolenc.

Les ambres, parfois appelées succinite ou succin ou de façon plus générale résinites, sont des résines fossiles pouvant dater de plusieurs millions d'années. Ce sont des exsudats d'arbres, à l'origine souple et malléable, qui, après une phase de polymérisation, donnent lieu à une matière dure et brillante (copal) et qui conduisent à l'ambre après une deuxième phase d'évaporation d'huiles volatiles (terpènes). Chaleur, pression et anaérobiose sont les trois paramètres principaux de cette lente transformation.

L'étude de l'ambre est intéressante à plusieurs titres. Sur le plan de la géochimie organique, il constitue un marqueur de l'origine et de l'évolution des plantes terrestres supérieures puisque provenant de la résine d'espèces d'arbre très anciennes, souvent disparues de nos jours. Divers insectes, feuilles, bois, pollens, plumes,... ont parfois été emprisonnés dans cette résine qui étant un bon agent de fossilisation a conservé ces différentes inclusions animales ou végétales en préservant géologiquement le matériel génétique des espèces piégées. Les inclusions trouvées dans l'ambre sont donc le témoin d'une vie préhistorique et sont, à ce titre, très intéressantes pour les paléontologues. En ce qui concerne la paléontologie humaine, la découverte d'ambre dans des sites préhistoriques pose aux archéologues la question de son origine soit locale soit résultant d'une importation et donc d'échanges entre populations. On en trouve, en Europe, dès le néolithique, mais surtout à l'âge du bronze, mais également en Inde, en Perse et même en Chine.

Un autre aspect, moins scientifique, de l'intérêt de l'étude de l'ambre est sa valeur commerciale. Dès l'âge de la pierre, l'ambre fut utilisé dans un but décoratif et curatif et fit l'objet, durant l'Antiquité, d'un commerce important. Il est encore utilisé de nos jours en bijouterie et fait parfois l'objet de falsifications.

Structure de l'ambre

L'ambre ne possède pas de structure cristalline. C'est un composé essentiellement organique, bien que très longtemps étudié comme un composé minéral, mais dont la structure chimique est mal connue et par conséquent ne possède pas de formule chimique bien établie. Les ambres sont peu solubles dans les solvants usuels (moins de 30%) tandis que les copals peuvent y être complètement solubles.

La fraction soluble de l'ambre est composée de molécules organiques à faible masse moléculaire, d'oligomères et de polymères solubles non liés à la matrice moléculaire. La partie volatile de cette fraction soluble pouvant être analysée en CPG/SM montre principalement la présence de diterpénoïdes fonctionnalisés ou non de squelettes de type labdane (figure 2, dérivés d'acides de type abiétique, pimarique, agathique...) [1,2] et de diesters de l'acide succinique (méthyl, fenchyl, bornyl, isobornyl esters principalement) [3].

La fraction insoluble de l'ambre est constituée d'un polymère réticulé. L'ambre dans sa globalité a été principalement étudié par spectroscopie infrarouge, ^{13}C RMN (CP/MAS) et par pyrolyse-CPG-SM. C'est cette dernière technique qui est la mieux adaptée pour analyser la structure polymérique de l'ambre. Anderson et al [4] ont montré que les résines fossiles pouvaient être classées en 4 classes principales. La première, la plus importante, est basée principalement sur des polymères d'acide carboxylique de molécules à squelette de type labdatriène et plus spécialement des polymères d'acide communique, ozique ou zanzibarique (figure 3). L'acide communique peut être partiellement copolymérisé avec d'autres molécules et notamment le communol et on observe parfois des incorporations d'acide succinique (en

tant qu'agent de réticulation). D'autres classes de résines fossiles peuvent exister dont les structures sont basées sur des polymères de type cadinène, polystyrène ou cédrane [4].

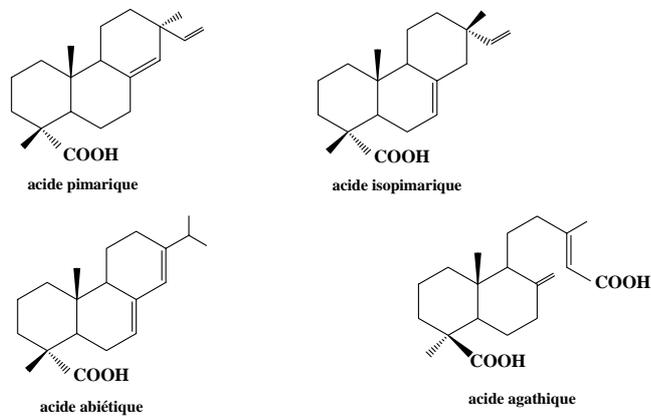


Figure 2 : Principaux diterpénoïdes de la fraction soluble des ambres.

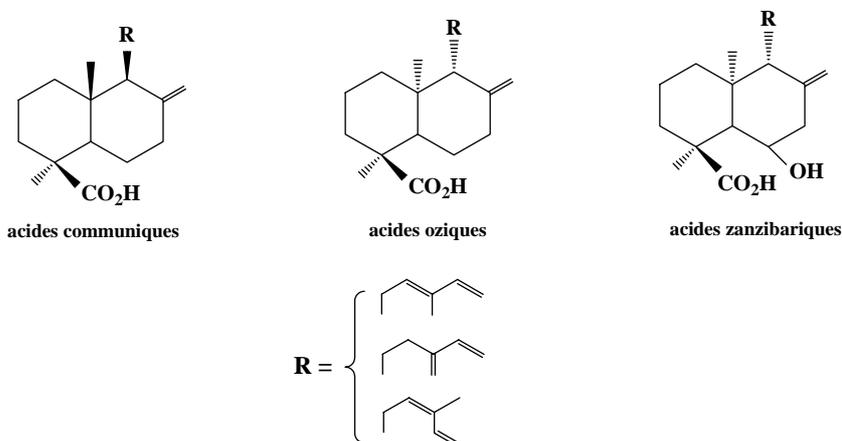


Figure 3 : Principaux composants des polymères de la fraction insoluble des ambres.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), qui est une analyse globale, ne permet pas de déterminer aussi précisément la structure d'un polymère mais de nombreuses études ont montré que l'IRTF présentait néanmoins un grand intérêt dans l'analyse des ambres [1-3, 5-10].

L'IRTF possède en outre l'avantage de ne nécessiter que très peu de matériau et d'être très rapide notamment avec l'apport de la technique de réflexion totale atténuée (ATR) avec un cristal en diamant qui permet d'éviter la préparation traditionnelle, relativement longue, de pastilles de bromure de potassium [5].

Expérimental

Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) Nexus (Thermo Electron) en utilisant l'accessoire Smart Orbit. Ce dernier permet l'acquisition spectrale suivant le principe de la Réflexion Totale Atténuée (ATR), le cristal étant en diamant. Les spectres obtenus sont corrigés (correction ATR du logiciel OMNIC™) pour tenir compte de la variation de profondeur de pénétration dans l'échantillon du faisceau IR incident. Les conditions expérimentales sont les suivantes : nombre d'accumulations, 64 ; résolution, 4 cm^{-1} ; domaine spectral, 4000-450 cm^{-1} . Des techniques de déconvolutions spectrales ont été utilisées pour améliorer la résolution de certaines régions spectrales (self-Fourier deconvolution du logiciel OMNIC™).

Interprétation des spectres IRTF

Bien que la structure chimique des ambres soit très complexe, l'ensemble des spectres de résines fossiles que nous avons étudiés et ceux donnés dans la littérature présente de très fortes analogies. Ceci tend à indiquer que les différents motifs qui composent le squelette polymérique des ambres présentent entre eux de très grandes similitudes spectrales. Cette uniformité dans l'allure des spectres IRTF de résines fossiles d'origine et d'âge très différents permet de savoir, par un simple spectre IRTF, si l'échantillon examiné est bien un ambre.

On observe tout d'abord une bande large vers 3400 cm^{-1} , plus ou moins intense, correspondant aux vibrations de valence des groupements OH relatifs aux fonctions alcool et/ou acide carboxylique. Les vibrations de valence des groupements alkyl donnent lieu, entre 3000 et 2800 cm^{-1} , à un massif tout à fait répétable avec une bande principale à 2924 cm^{-1} et deux bandes d'intensité comparable à 2867 et 2847 cm^{-1} . Par déconvolution spectrale, deux autres bandes 2962 et 2825 cm^{-1} et un épaulement vers 2890 cm^{-1} peuvent être mis en évidence. L'attribution généralement admise est la suivante : 2962, 2924 et 2867 cm^{-1} pour les groupements CH_3 , 2924, 2847, 2825 cm^{-1} pour les groupements CH_2 et 2890 cm^{-1} pour les CH. Cette région indique un taux important de groupements méthyle.

L'ensemble des études IRTF antérieures converge pour montrer que les trois bandes à 3048, 1642 et 887 cm^{-1} sont dues aux groupements exométhylène [1-3, 5-10]. La première est due aux vibrations de valence des liaisons CH éthylénique, la seconde à la vibration de valence de la double liaison C=C et la troisième aux déformations hors du plan des liaisons CH éthyléniques. Ces motifs exométhylène sont présents dans les structures de type acide agathique, communique, ozique et zanzibarique.

La région des vibrations de valence des liaisons carbonyle se présente très souvent sous la forme d'un massif assez mal résolu et n'a pas été analysé en détail dans les études antérieures. Pourtant des différences importantes peuvent être observées dans cette région suivant l'origine des ambres. Devant la complexité de cette région des techniques de déconvolution spectrales ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence la présence principalement de 4 types d'absorption vers 1735 cm^{-1} , entre 1716 et 1712 cm^{-1} et à 1702 et 1695 cm^{-1} [5]. Ces absorptions sont attribuables respectivement à la présence de groupements ester, cétone et, pour les deux dernières, acide carboxylique.

La région des déformations dans le plan des groupements CH_3 et CH_2 entre 1480 et 1430 cm^{-1} se subdivise, après déconvolution, en trois bandes principales à 1468, 1452 et 1442 cm^{-1} . La bande spécifique des groupements méthyle montre généralement après déconvolution un doublet (1385 et 1373 cm^{-1}) souvent caractéristique de groupements gem diméthyle.

Dans le cas d'une prédominance dans la région des carbonyles d'une bande ester à 1731 cm^{-1} , on observe une bande forte à 1157 cm^{-1} qui est attribuable à la vibration de valence de la simple liaison C-O des groupements esters. Deux autres bandes sont observables à 1018 et 974 cm^{-1} et peuvent être rattachées à d'autres vibrations de valence de liaisons C-O.

Les autres bandes des spectres d'ambres sont plus difficiles à interpréter.

On peut noter que l'on n'observe pas de bandes caractéristiques de motifs aromatiques qui, si elles sont présentes, sont d'intensité très faible.

Ambre ou copal ?

Le copal est une résine récente pouvant dater de quelques centaines à quelques milliers d'années et sa valeur commerciale ne peut bien évidemment atteindre celle de l'ambre. Son aspect physique étant très proche de celui de l'ambre, une certaine confusion est entretenue (notamment sur les sites internet de vente) et certaines personnes ne s'embarrassant pas de cette distinction, mettent en vente des copals en lieu et place d'ambre.

La différenciation entre copal et ambre n'est pas toujours facile à faire. Le copal donne lieu à une fluorescence dans le blanc quand il est éclairé par une lumière UV (dans les faibles longueurs d'onde), tandis que l'ambre, dans les mêmes conditions conduit à une fluorescence bleue ou jaune. Un autre test consiste à laisser tomber une goutte d'éther éthylique ou d'alcool éthylique sur la résine : l'ambre, insoluble, reste inaltérée tandis que le copal reste « collant ».

La différenciation entre copals et ambres peut se faire sans ambiguïté en spectroscopie IRTF par l'examen des bandes à 3048 , 1642 et 887 cm^{-1} qui sont dues aux groupements exométhylène [1-3, 5-10]. Les deux premières sont nettement visibles et celle à 887 cm^{-1} est très intense dans le cas de copals ou de résines très récentes [2, 5, 10]. Dans le cas des ambres, ces bandes sont soit présentes avec de faibles intensités, soit absentes (figure 4).

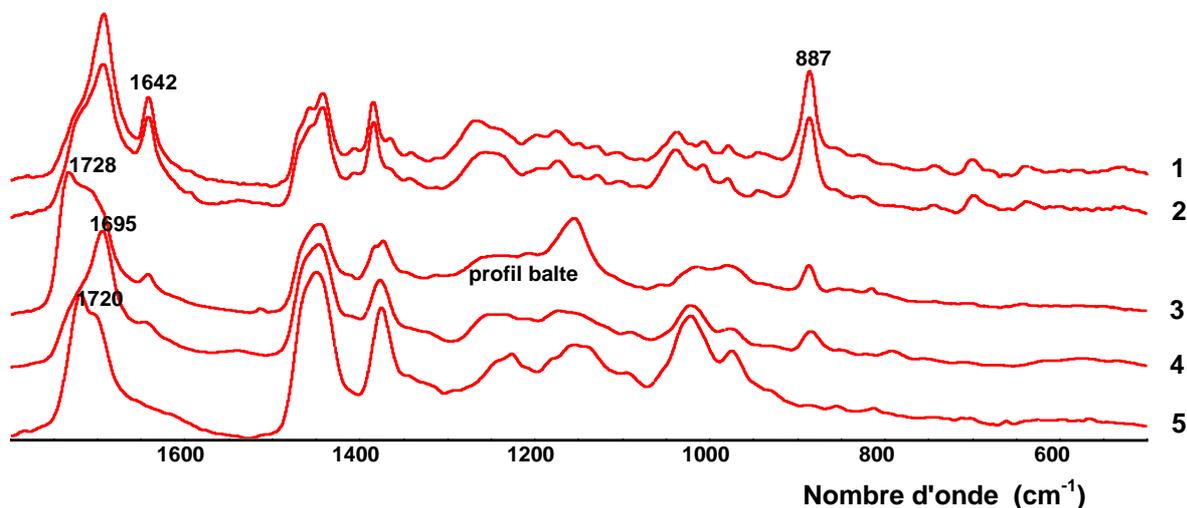


Figure 4 : Spectres IRTF ($1800-500\text{ cm}^{-1}$) de (1) copal de Colombie, (2) copal de Madagascar, (3) ambre balte de Pologne (Tertiaire), (4) ambre de La Mède (Bouches du Rhône, France, Crétacé Supérieur), (5) ambre d'Ongles (Montagne de Lure, Alpes de Haute Provence, France, Crétacé Inférieur).

Ambres géologiques

Bien que tous les spectres IRTF des ambres présentent entre eux de grandes similitudes, certaines différences peuvent être observées et sont d'un très grand intérêt pour l'étude de la structure des ambres [1-10]. Ces différences peuvent s'expliquer par la nature des végétaux supérieurs producteurs de la résine (angiosperme, gymnosperme) et par les conditions géologiques de son évolution.

Des études IRTF [5, 9] et Raman [11-14] ont montré que l'intensité des bandes exométhylène, mentionnées ci-dessus, ne devait pas être utilisée comme un moyen absolu pour déterminer l'âge des résines, mais pouvait par contre être considérée comme un indicateur de leur maturité. En effet, comme le montre la figure 5 dans le cas de l'acide communiqué, les groupements exométhylène disparaissent progressivement lors de la phase de maturation, pour former des isomères thermodynamiquement plus stables [4].

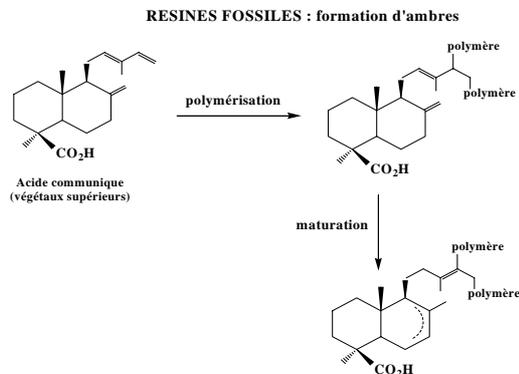


Figure 5 : schéma de polymérisation-maturation des ambres

Ces bandes sont encore observées dans le cas d'ambre de l'ère tertiaire [1, 3, 8, 10] mais souvent absentes dans le cas de résines fossiles du Secondaire [2, 7, 10]. Par exemple (figure 4), dans le cas des ambres du Crétacé que nous avons trouvés dans le sud-est de la France, les structures exocycliques sont encore présentes pour les ambres du Santonien (Crétacé Supérieur) de La Mède (près de Martigues, Bouches du Rhône) et de Piolenc (près d'Orange, Vaucluse) et absentes dans le cas des ambres de l'Albo-Cénomani (limite entre Crétacé Supérieur et Inférieur) du pourtour de la montagne de Lure (Alpes de Haute Provence).

Ambres archéologiques

De nombreuses recherches archéologiques ont prouvé que les hommes préhistoriques utilisaient l'ambre en tant qu'ornement corporel ou lors de rites religieux. C'est selon toute vraisemblance l'ambre « balte » qui était utilisé en raison de son abondance et de son accessibilité. Il est maintenant admis que cet ambre de l'Europe du Nord, provenant des pays riverains de la mer Baltique et de la Mer du Nord, a pour origine d'immenses forêts de pins et d'épicéas qui la recouvraient et qui furent ensuite englouties par les eaux. Les ambres formés furent ensuite redistribués (inondations, glaciations, rivières post-glacières) dans toute l'Europe du Nord dans des gisements secondaires.

Plusieurs études ont montré l'utilité de la spectroscopie IRTF [6, 15-20] et Raman [11,21] dans l'analyse d'ambres découverts dans des sites archéologiques. En particulier, Beck [6] a

montré que les ambres baltes se caractérisaient en spectroscopie IR par un motif particulier entre 1250 et 1110 cm^{-1} formé par un épaulement plat entre 1250 et 1176 cm^{-1} suivi d'une bande bien marquée à 1157 cm^{-1} et souvent appelé « profil balte ». Nous avons vu que la bande à 1157 cm^{-1} était imputable à la vibration de valence de la simple liaison C-O du groupement ester. En effet elle est toujours associée à une absorption vers 1731 cm^{-1} due à la double liaison de ce même groupement.

Si la bande à 1157 cm^{-1} est observée pour des ambres de différentes origines, le profil « balte » est caractéristique des ambres baltes et peut être utilisé dans le cas d'études archéologiques [6, 15, 16, 20]

Nous avons analysé divers ambres archéologiques trouvés dans différents sites du sud-est de la France : une perle provenant de l'Oppidum de Castellans d'Escragnolles (figure 6, Menton, Alpes Maritimes) datant du 2^{ème} Age du Fer (fournie par le Musée de Préhistoire de Menton) et deux perles et un fragment provenant de la Grotte de Murée (Montpezat, Alpes de Haute Provence) datant de l'Age du Bronze final (fournis par le Musée de la Préhistoire des Gorges du Verdon, Quinson).



Figure 6. Perle de l'oppidum de Castellans d'Escragnolles (2^{ème} âge du Fer).

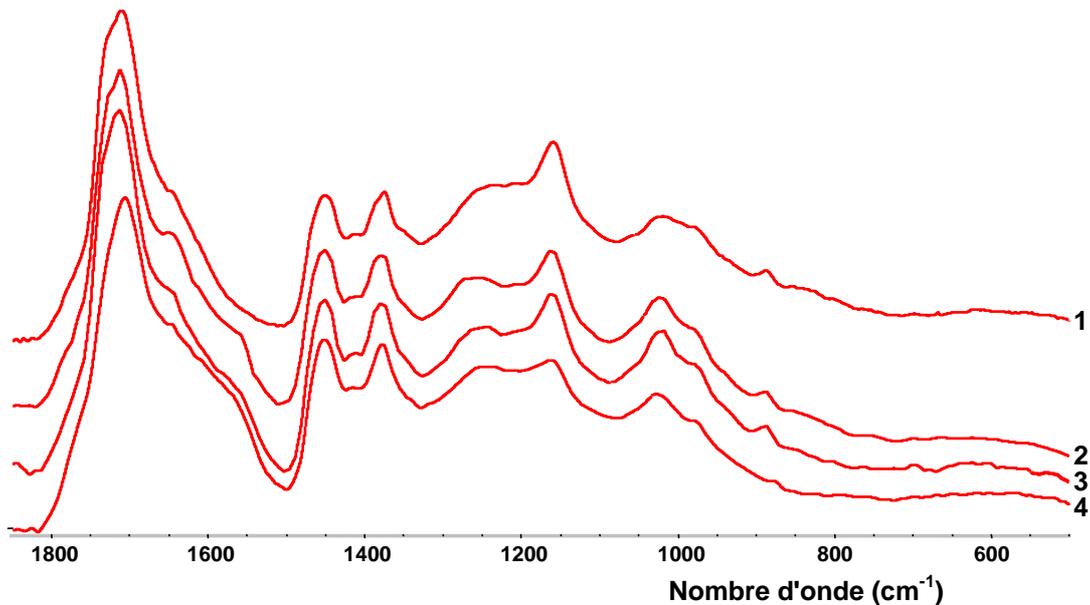


Figure 7. Spectres IRTF d'ambres archéologiques : (1) perle de Castellans d'Escragnolles (2^{ème} âge du Fer), (2 et 3) perles et (4) fragment de la grotte de Murée (âge du Bronze final).

Les analyses (figure 7) ont montré que ces objets archéologiques n'avaient pas une origine locale, mais correspondaient à des ambres baltes (présence du « profil balte » dans les spectres IRTF) et résultaient donc d'échanges entre populations.

Falsifications

Nous avons vu que la substitution d'ambres par du copal pouvait être facilement décelée par spectroscopie IRTF. Des inclusions naturelles peuvent être présentes dans du copal mais restent cependant très rares. De façon beaucoup plus subtile, en raison de sa solubilité, de sa température de fusion relativement basse (inférieure à 150°C) et de sa tendance par chauffage à fondre plutôt qu'à brûler, le copal a souvent été utilisé pour introduire de fausses inclusions. Des analyses IRTF ponctuelles permettent de détecter ces supercheries.

D'autres matériaux ont été utilisés au cours du temps pour falsifier l'ambre comme les résines thermodurcissables de type phénolique (bakélite), les résines thermoplastiques à base de nitrate de cellulose (celluloïd), des verres colorés, les résines caséine-formaldéhyde d'origine protéique et des polymères plus récents comme les polyesters et polystyrène.

Des tests très subjectifs sont utilisés pour détecter ces falsifications et sont basés principalement sur l'odeur de résine de pin de l'ambre naturelle pouvant être obtenue après frottement ou perçage au moyen d'une aiguille chauffée. La densité de l'ambre (entre 1,05 et 1,10) lui permet de flotter sur l'eau salée (ce qui explique que l'ambre balte a très souvent été recueilli flottant sur la mer et ramené sur les côtes après des tempêtes). Des tests de flottaison ne permettent pas toujours de distinguer l'ambre de certains polymères synthétiques. On a également utilisé les propriétés électrostatiques de l'ambre (l'ambre se dit en grec « àlektron » qui est à l'origine du mot électricité) qui, après frottement, peut attirer des particules de poussière ou des peluches de tissus.

Par contre la spectroscopie IRTF est un moyen absolu pour déceler toutes ces falsifications. Il est évident que ces composés de substitution de l'ambre donnent lieu à des spectres IRTF tout à fait différents de celui de l'ambre et qu'ils sont facilement identifiables par recherche spectrale informatisée par comparaison avec des banques de données contenant des spectres IRTF de polymères (Aldrich Library, Hummel IR Polymer Spectral Library, Sprouse Polymer Library). Même en l'absence de banques de spectres, l'identification de ces matériaux est possible par l'observation des principales bandes caractéristiques de leurs spectres IRTF : résines phénoliques : bandes des phénols vers 3360, 1510-1480, 1220-1200, 820 cm^{-1} ; nitrate de cellulose : bandes des fonctions nitrate vers 1652, 1282 et 843 cm^{-1} et bandes de la cellulose vers 3450 et entre 1150 et 980 cm^{-1} ; caséine-formaldéhyde : bandes amides vers 1650 et 1520 cm^{-1} ; polyesters : bandes intenses des groupements esters vers 1740 cm^{-1} et entre 1275 et 1050 cm^{-1} ; polystyrène : bandes aromatiques vers 1600, 1500, 1450, 750 et 690 cm^{-1} .

Références

- [1] J. S. Mills, R. White, L. J. Gough, The chemical composition of Baltic amber, *Chem. Geol.*, 1984/85, 47, 15-39.
- [2] J.O. Grimalt, R.T. Simoneit, P.G. Hatcher, A. Nissenbaum, The molecular composition of ambers, *Advances Org. Geochem.*, 1987, 13, 677-690.
- [3] F. Czechowski, B.R.T. Simoneit, M. Sachanbinski, J. Chojcan, S. Wolowiec, Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland, *Appl. Geochem.*, 1996, 11, 811-834.
- [4] K. B. Anderson, R. E. Winans, R. E. Botto, The nature and fate of natural resins in the geosphere. II. Identification, classification and nomenclature of resinites, *Org. Geochem.*, 1992, 18, 829-841.
- [5] M. Guiliano, G. Mille, G. Onoratini, P. Simon, Présence d'ambre, d'âge Santonien, dans le Crétacé supérieur de La Mède à Martigues, *C. R. Palevol.*, 2006, 5, 851-858.
- [6] C. W. Beck, Spectroscopic investigations of ambers, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1986, 22, 57-110.
- [7] M. Streibl, S. Vasickova, V. Herout, V. Bouska, Chemical composition of Cenomanian fossil resin from Moravia, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1976, 41, 3138-3145.
- [8] J.H. Langenheim, Amber: a botanical inquiry, *Science.*, 1969, 163, 1157-1169.
- [9] A. Martinez-Richa, R. Vera-Graziano, A. Rivera, P. Joseph-Nathan, A solid-state ¹³C NMR analysis of ambers, *Polymer.*, 2000, 41, 743-750.
- [10] J.T. Senftle, S.R. Larter, The geochemistry of exinites. 1. Evaluation of spectral fluorescence of a series of modern resins and fossil resinites, *Org. Geochem.*, 1988, 13, 973-980.
- [11] W. Winkler, E.C. Kirshner, M. Musso, A. Asenbaum, Maturation processes of natural resins. A possible way of illustration, *Proceedings of the International Congress on Applied Mineralogy, 6th*, Goettingen, Germany, 2000, 2, 939-942 (Eds : Rammlair D., Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture).
- [12] R.H. Brody, H.G.M. Edwards, A.M. Pollard, A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A*, 2001, 57, 1325-1338.
- [13] Y.M. Moreno, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, A NIR-FT-Raman spectroscopic study of ambers, *Asian J. Spectrosc.*, 2000, 4, 449-56.

- [14] Y.M. Moreno, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, A NIR-FT-Raman study of fossilized resins from the Dominican Republic, Mexico and Madagascar, *Asian Chem. Letters*, 2001, 5, 117-123.
- [15] C. Du Gardin. Provenance des ambres archéologiques. Contribution de la spectrométrie infra-rouge, dans *La vie Préhistorique* (Ed. Faton, Dijon), 1996, 196-199.
- [16] C. W. Beck, F. Chantret, D. Sacchi, L' « ambre » paléolithique de la grotte d'Aurensan (Hautes-Pyrénées), *L'Anthropologie (Paris)*, 1987, 91, 259-262.
- [17] G.C. Galetti, R. Mazzeo, Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry and Fourier-transform infrared spectroscopy of amber, *Rapid Com. Mass Spectrosc.*, 1993, 7, 646-650.
- [18] C. Aurisicchio, D. Ferro, G. Martinelli, S. Nunziante Cesaro, I. A. Rapinesi, A study of a distaff of the second century A.D. from a necropolis of Boccone D'Aste (Roma, Italy)-tomb 75, *J. Cultural Heritage*, 2002, 3, 107-116.
- [19] I. Angelini, P. Bellintani, Archaeological ambers from northern Italy: an FTIR-DRIFT study of provenance by comparison with geological amber database, *Archaeometry*, 2005, 47, 441-454.
- [20] C. Du Gardin, L'ambre en France au Bronze ancien : données nouvelles, *Cultures et sociétés du Bronze ancien en Europe*, C. Mordant et O. Gaiffe (Dir.), Paris, Cths, 1996, 189-195.
- [21] P. Vandenaabeele, D.M. Grimaldi, H.G.M. Edwards, L. Moens, Raman spectroscopy of different types of Mexican copal resins, *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59, 2221-2229.