

Aux sources de l'ambre

L'analyse spectroscopique des matières exsudées par les végétaux actuels constitue le fondement d'une identification chimique et botanique des ambres et des autres résines fossiles.

Jorge Santiago-Blay • Joseph Lambert

Le succin se forme d'une moelle qui découle d'une sorte de pin, comme la résine découle des pins et la gomme des cerisiers. [...] Nos Anciens, ayant pensé que c'était le suc d'un arbre, l'ont nommé pour cela succin. Ce qui prouve qu'il provient du pin, c'est que, frotté, il exhale l'odeur de cet arbre, et qu'enflammé il brûle à la façon et avec l'odeur des torches résineuses.

Pline L'ancien, *Histoire naturelle*, livre XXXVII

Pline le savait déjà : l'ambre de la Baltique provient de la résine. Recherchées depuis des millénaires, les pièces d'ambre contiennent parfois des fossiles de plantes, d'insectes et même de vertébrés terrestres vieux de centaines de millions d'années. Ces inclusions furent piégées dans de la résine de très anciens arbres, qui est ensuite devenue de l'ambre.

Comme chaque fois qu'un objet atteint un prix élevé, des faux apparaissent. Des bijoux d'ambre des années 1900 se révèlent parfois en celluloïd ou en bakélite. Au XIX^e siècle, Sherlock Holmes, le personnage créé par Conan Doyle, enquêtait déjà sur l'industrie anglaise du faux ambre. Des mises en garde contre des contrefaçons à base d'œuf et d'huile de poisson se rencontrent même dans des écrits chinois du V^e siècle avant notre ère !

Quelle est cette matière assez précieuse pour qu'on tente de l'imiter depuis des millénaires ? Y est-on parvenu ? En d'autres termes, quelle est sa nature chimique et botanique, et comment la reconnaître ? En paléontologie, mais aussi en joaillerie, ces questions sont importantes. Tandis que le joaillier doit protéger sa réputation d'honnête commerçant, les paléontologues craignent d'être orientés vers de fausses conclusions par des fossiles factices. Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement le processus de fossilisation qui est à l'origine de l'ambre, puis nous exposerons les recherches que nous menons afin de poser l'identification des ambres naturels sur une base scientifique solide.

Aujourd'hui encore, on fabrique de faux ambres. Les plus récents – résines, plastiques ou les deux – imitent assez bien l'indice de réfraction optique, la densité et la capacité de l'ambre à se charger d'électricité statique quand on le frotte. Il semble heureusement qu'aucune matière ne soit capable de reproduire toutes les propriétés de l'ambre. Les résines d'arbres contemporains ont bien sa senteur et sa capacité à stocker la chaleur, mais pas sa dureté. Il existe des polymères qui imitent bien sa flottabilité dans l'eau salée, mais ils n'ont pas l'odeur de pin qui se dégage quand on touche l'ambre avec une aiguille chauffée. Pour autant, des pièces d'« ambre » manifestement factices, même pour un novice, sont mises en vente chaque jour sur Internet, et trompent nombre de gens.

Pour distinguer le vrai ambre du faux, la seule solution est d'inventorier les diverses compositions chimiques des ambres existants, ou du moins d'en rassembler des signatures chimiques non équivoques.

Il faut en outre relier ces compositions à des types de plantes.

Le suint des plantes

Cela implique de commencer par recenser les exsudats végétaux actuels, c'est-à-dire de toutes les matières que les plantes sécrètent à leur surface. Il en existe cinq sortes : les résines, les latex, les gommes, les gommes-

résines et les kinos. Mais seules les résines sont susceptibles de conduire à de l'ambre.

Sur le plan chimique, les résines sont des arrangements complexes d'une molécule à cinq atomes de carbone : l'isoprène. Les résines ont la particularité de se dissoudre dans les solvants organiques tels que le chloroforme ou les alcools, mais pas dans l'eau. À l'état solide, elles tendent à être amorphes (c'est-à-dire qu'elles ne cristallisent pas), mais se brisent néanmoins en fragments conchoïdaux (en forme de coquillage), parce qu'elles sont formées de couches successives déposées lors de l'épanchement.



Doug Lundberg

Pour leur part, les gommés sont composées de polysaccharides – des polymères de monosaccharides, c'est-à-dire de glucides simples, que l'on nomme improprement des sucres. Les kinos sont proches des gommés, mais contiennent des polyphénols, c'est-à-dire des molécules organiques comportant plusieurs phénols. Quant aux gommés-résines, elles se forment lorsque les hydrates de carbone des parois cellulaires végétales se décomposent et se mélangent aux éléments constitutifs des résines après endommagement de la structure qui sécrète la résine. Les latex sont à base d'isoprènes, comme les résines, mais contiennent également des mélanges complexes de protéines, d'hydrates de carbone et de composés phénoliques; ils sont eux aussi produits par des canaux spécialisés, les vaisseaux lactificères. Les latex ne sont pas toujours opaques et les résines ne sont pas obligatoirement transparentes; l'examen visuel conduit donc souvent à de fausses conclusions.

Notons que les résines solides qui ne sont ni d'anciens « ambres » ni des matériaux modernes sont nommées copals et peuvent avoir plusieurs centaines à quelques milliers d'années. Les copals sont en général solides dès le début, mais se dissolvent facilement dans l'éthanol. Nous avons reçu l'année dernière un scorpion inclus dans de « l'ambre dominicain » provenant d'une collection d'Europe centrale. Déposée sur l'échantillon, une goutte d'alcool le rendit collant et capable de fixer une empreinte digitale, ce qui

1. Les exsudats végétaux sont variés, et leur composition chimique change d'une plante à l'autre. Cicontre, celui de l'*Acacia leiocalyx* (Australie) ressemble à une résine susceptible d'être fossilisée et de donner un ambre, mais elle pourrait toutefois être une gomme. Seule une analyse de la composition chimique peut trancher.





M. Hayward/SPL/Photo Researchers, Inc.



David Fradette/Photo Researchers, Inc.

2. La résine à l'origine de l'encens (*ci-dessus*) provient du *Boswellia*, un arbre probablement originaire du Dhofar, dans l'actuel sultanat d'Oman, où il est encore cultivé aujourd'hui. Seul l'arbre mâle, haut de trois mètres à maturité, produit la précieuse résine, considérée comme de qualité seulement à partir de l'âge de dix ans. À droite, du latex est récolté dans une plantation, afin de produire du caoutchouc naturel. Le latex provient de *Hevea brasiliensis*, un arbre originaire du Brésil.

prouvait assez qu'il ne s'agissait pas d'ambre, mais plutôt de copal. On connaît des copals de Madagascar, de Colombie, de République dominicaine et d'autres pays encore. Tous résistent beaucoup moins bien à l'usure mécanique que l'ambre et tendent à se craqueler en surface, ce qui leur ôte toute valeur joaillière. Il est regrettable que ces matières soient parfois qualifiées de « semi-ambre », terme évidemment façonné pour tromper les acheteurs.

Comment une résine végétale collante devient-elle de l'ambre ? Pour commencer, la résine durcit. En quelques semaines ou quelques mois, la substance liquide et collante du début se transforme en un solide dur au toucher. Comment distinguer un ambre d'une résine solidifiée ? C'est simple : une résine se dissout dans l'éthanol ou dans un autre solvant (xylène), ce qui n'est pas le cas de la plupart des ambres.

La fossilisation de la résine

La seconde phase de la formation de l'ambre démarre quand des blocs de résine durcie sont ensevelis au sein de couches sédimentaires. Sous l'influence de températures et de pressions élevées, s'enclenchent, au cours des temps géologiques, une lente polymérisation et la formation de liaisons croisées entre isoprènes. Ces processus sont favorisés par les propriétés chimiques du milieu où la résine se dépose, par exemple par l'acidité. La résine étant perméable, les matières volatiles qui y étaient présentes à l'origine, notamment les gaz, s'échappent. À l'inverse, il arrive que les minéraux présents dans le site d'ensevelissement pénètrent dans la résine et y produisent des nuances.

D'après certains chercheurs, il faut au moins un million d'années pour que la résine atteigne le degré de polymérisation et la résistance chimique nécessaires pour qu'on puisse

la considérer comme de l'ambre. Malgré la fossilisation, certains ambres ne résistent pas aux solvants forts. Pour certains de nos collègues – notamment ceux de l'équipe d'André Nel, au Muséum de Paris –, la possibilité de dissoudre l'ambre est utile, car elle permet de préparer pour la microscopie les inclusions biologiques. Celles-ci sont montées sur lame, un peu comme quand on prépare du matériel moderne dans du baume du Canada (une térébenthine issue du sapin baumier) ou dans une résine artificielle.

Les forêts qui ont donné de l'ambre se trouvaient souvent à basse altitude et au bord de l'eau. Le célèbre ambre de la Baltique, par exemple, provient des résines de grandes forêts qui s'étendaient sur la région baltique. Il y a environ 30 millions d'années, ces forêts ont été englouties par les eaux et les sédiments, et le processus de fossilisation s'est enclenché. Autre exemple : nous avons travaillé sur une pièce d'ambre du Chiapas (Mexique) provenant d'une région située à 1 000 mètres d'altitude, donc *a priori* non côtière. Les études géologiques ont cependant montré que cette forêt constituée de beaucoup de légumineuses se trouvait en bord de mer il y a plus de 15 millions d'années, avant que des mouvements tectoniques ne l'élèvent à son altitude actuelle. Du reste, certaines pièces d'ambre du Chiapas renfermaient un ver tubicole, ou un petit bivalve, un sable de quartz, etc., autant de restes qui ne viennent pas des montagnes...

Plus de 160 familles de plantes vasculaires produisent des exsudats à partir de divers tissus. Les résines, par exemple, sont produites au sein de « canaux résinogènes » (dérivés des vaisseaux à sève) ; les gommes proviennent de cellules issues du tissu basal tandis que le latex est sécrété par des cellules laticifères (dérivées du phloème, le tissu conducteur de la sève élaborée). La plupart des végétaux produisant des

exsudats sont des arbres. Toutefois, de nombreuses autres plantes, tels certains membres de la famille des rosiers, en produisent aussi. Les cycadacées, plantes dont l'origine remonte au moins à l'apparition des dinosaures (au Trias, il y a entre 200 et 250 millions d'années), sécrètent une substance qui rentre dans la catégorie des gommés, c'est-à-dire, rappelons-le, des substances à base de polysaccharides. Les gommés de cycas sont en général d'une consistance aqueuse et spongieuse, ce qui, en plein air, les rend vulnérables à l'attaque des micro-organismes. Toutefois, comme elles durcissent et se polymérisent vite, elles deviennent presque insolubles. Bien que les substances exsudées par les végétaux proviennent en majorité de la partie aérienne de la plante, on présume que certaines plantes du passé ont aussi produit des exsudats à partir de leurs racines, car certains ambres très anciens contiennent un grand nombre de fragments de feuilles et de restes de créatures qui ne vivent que dans le sol (mille-pattes par exemple).

L'exsudation, une protection

L'exsudation est un mécanisme naturel dont se servent les plantes pour cicatriser leurs blessures. Il semble que les conditions climatiques aient une influence sur elle. Certaines plantes gommifères, par exemple, exsudent davantage quand le temps est sec. Mais l'exsudation peut avoir d'autres fonctions. Selon des travaux de Francis Huber et Carol Hotton, du Muséum national d'histoire naturelle des États-Unis (Washington), l'exsudat de certaines plantes du Dévonien (-417 à -354 millions d'années), servait à faire adhérer leurs spores.

Le phénomène de l'exsudation est très fréquent à la fois dans l'espace, dans le temps et à travers le monde végé-

tal. Ainsi, il semble que des exsudats de plantes existent de l'île arctique canadienne d'Axel Heilberg, à 80 degrés Nord, jusqu'en Nouvelle-Zélande, à une quarantaine de degrés Sud. Dès le Carbonifère, il y a environ 300 millions d'années, les fougères à graines du genre *Myeloxylon* exsudaient. Qualifiés de « bâtonnets de résine », les vestiges microscopiques de leurs exsudats ont une composition chimique particulière, dont on ignore si elle a subi ou non une lente modification au cours des millions d'années.

Démasquer les faux

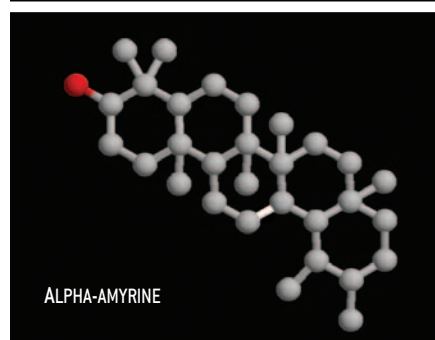
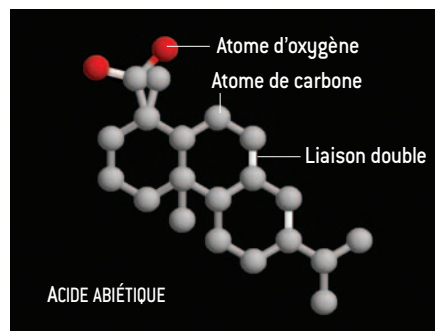
Quelles sont les techniques permettant de distinguer les faux ambres des vrais? Au chapitre des techniques artisanales, on peut citer le ponçage et l'examen de la poudre produite (pour l'ambre, elle doit être blanche comme du talc), l'exhalaison à la chaleur (dégagement d'une agréable odeur de résine après trempage de l'ambre dans une eau chaude), la combustion (la flamme d'un authentique ambre reste immobile), les tests aux solvants (l'ambre résiste, les copals s'amollissent), les tests de flottabilité (tous les ambres doivent flotter dans une eau saturée en sel), les tests de résistance à l'aiguille (écaillage de l'ambre, trou rond dans le plastique), etc. Le point commun de toutes ces méthodes d'amateurs est d'apporter des indices, mais certainement pas de certitude absolue sur l'authenticité d'un ambre.

Pour un paléontologue, cela n'est pas satisfaisant. Afin de valider l'authenticité d'un fossile important, il devra se tourner vers une technique infaillible. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) en est une. Inventée pour caractériser sans équivoque les substances chimiques, la RMN exploite les interactions entre les spins (moments magnétiques intrinsèques) de certains



Emma Skurnick

3. La résine exsudée par les arbres sert à combler d'éventuelles fissures dans le bois [a], ou entre l'arbre et l'écorce [b]. Elle crée des poches à l'intérieur du tronc [c] ou de l'écorce [d]. La résine sert aussi de pansement pour le bois [e], et elle a la particularité de s'épancher sur le tronc [f] ou de s'étaler en couche autour du tronc [g]. La résine qui goutte forme des « glaçons » [h], des renflements [i] ou encore des « stalactites » [j].



David Schneider

4. Les molécules organiques constituant les résines comportent des groupes de cinq atomes de carbone nommés isoprènes, qui peuvent être combinés afin de former diverses structures, caractéristiques de la plante à l'origine de la résine.

noyaux atomiques et un fort champ magnétique. En d'autres termes, en présence du champ magnétique, les noyaux absorbent ou émettent des ondes électromagnétiques de fréquence bien déterminée (en fonction de la nature des atomes considérés, l'hydrogène et le carbone 13 dans le cas des ambres). L'environnement chimique des noyaux influence leurs interactions avec le champ magnétique de l'appareil, ce qui produit un « décalage chimique » dans le spectre RMN d'une substance. Ce spectre, celui des fréquences absorbées ou émises par l'échantillon, caractérise la substance analysée au point d'en constituer une véritable carte d'identité chimique.

Les différents ambres existants n'ont toutefois pas d'empreinte RMN commune et unique. Plusieurs régions du monde recèlent des gisements d'ambres, qui résultent probablement de davantage de familles de plantes que celles connues par les fossiles. C'est pourquoi il est nécessaire de créer le catalogue RMN du plus grand nombre possible d'ambres différents. Outre son utilité pour distinguer les vrais ambres des faux, ce catalogue fournirait aussi aux paléontologues des informations sur le genre d'arbres à l'origine de l'ambre considéré.

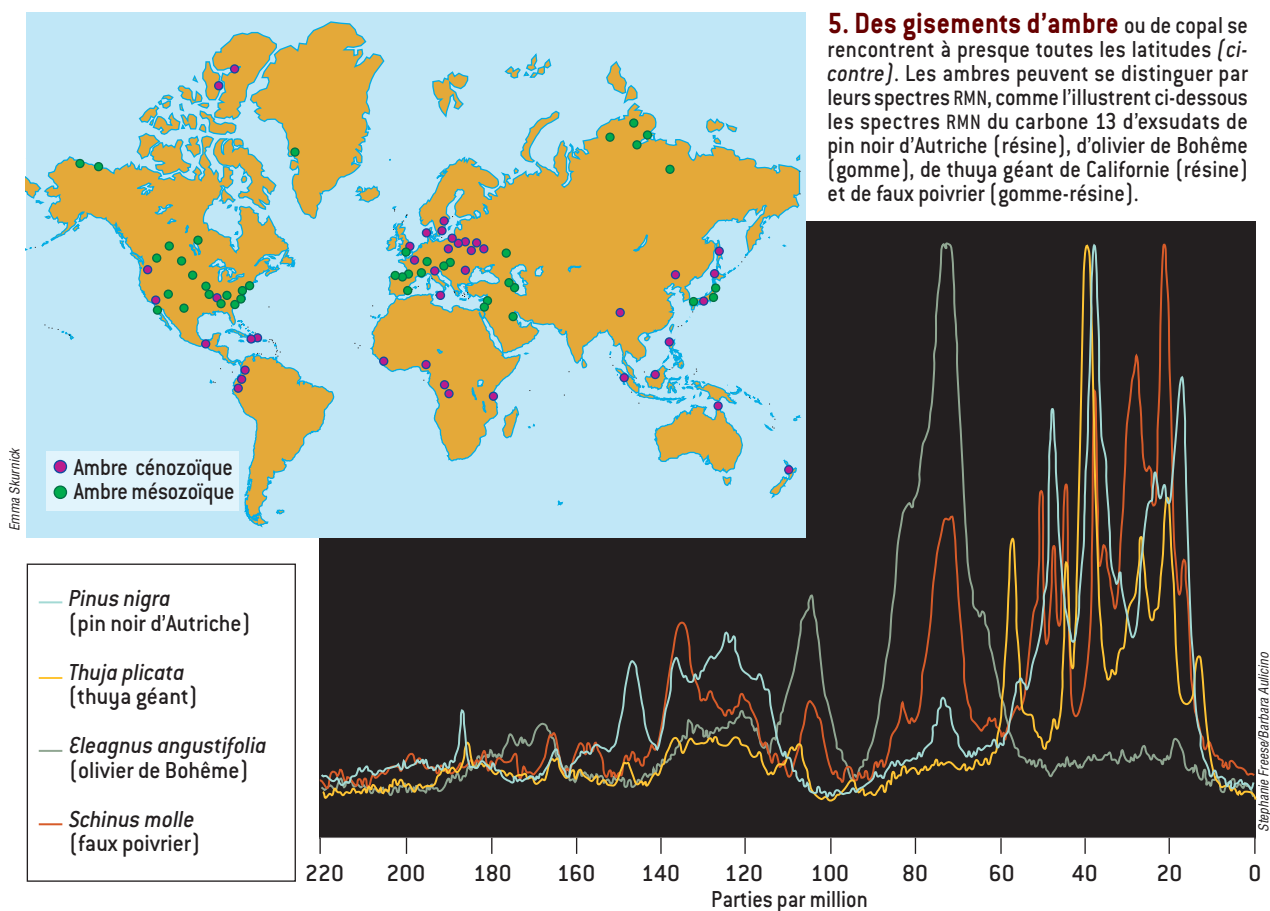
Pour préciser l'arbre qui a produit un ambre, il faut cependant un point de référence pour les comparaisons. Notre approche a consisté à se fonder sur des exsudats produits par des végétaux actuels. Il n'existe pas de catalogue complet établissant une correspondance entre les signatures RMN et la taxonomie des plantes modernes qui produisent des exsudats. Au cours des dix dernières années, nous avons amassé des échantillons de nombreuses

plantes, ce qui nous a permis de faire apparaître de grandes lignes dans le paysage chimique des exsudats végétaux. Depuis 2001, la visite de 50 jardins botaniques aux États-Unis, où l'on trouve des collections de plantes du monde entier, nous a fourni plus de 800 échantillons d'exsudats. Nous bénéficions aussi de l'aide de nos étudiants et de divers collecteurs bénévoles.

Analyse botanique par RMN

En collaboration avec Yuyang Wu et Michael Kozminski, de la *Northwestern University* (État de Washington), chacun de ces exsudats a été analysé par RMN du carbone 13 et de l'hydrogène, atomes qui contiennent les molécules organiques. Nous utilisons la spectroscopie RMN du carbone 13 pour analyser des solides et la spectroscopie RMN de l'hydrogène pour des liquides (échantillons dissous dans un solvant). Au moins 100 milligrammes d'échantillon sont nécessaires pour réaliser un spectre RMN du carbone 13, contre 20 milligrammes seulement pour le spectre RMN de l'hydrogène.

C'est de la caractérisation des exsudats modernes par différentes techniques physico-chimiques que l'on déduit l'origine botanique des résines anciennes. Les spectres RMN du carbone 13 de plusieurs genres de végétaux ainsi que les spectres RMN de l'hydrogène ont mis en évidence de grandes variations d'un exsudat à l'autre. En rapprochant les signatures spectrales des résines anciennes de celles des exsudats de plantes actuelles, on peut déterminer la famille botanique de la plante à l'origine d'un ambre ancien. La





Emma Skarnick

6. Les inclusions dans l'ambre consistent souvent en des insectes qui, posés près d'une masse d'ambre en train de s'écouler, s'y sont englués. D'abord piégés par un membre ou une aile, ils se sont débattus pendant que l'ambre coulait lentement jusqu'à les enfermer complètement.

© Natural Visions/Alamy



RMN est ainsi une méthode pertinente d'identification de l'origine botanique des ambres.

Dans la plupart des cas, la RMN a confirmé la pertinence des familles botaniques existantes, mais cela n'a pas toujours été le cas. Ainsi, nombre d'indices morphologiques et génétiques rassemblés au cours des 15 à 20 dernières années suggèrent que les cyprès (famille des Cupressacées) et les séquoias (l'ancienne famille des Taxodiaceées) font partie d'un même groupe. Fait intéressant, leurs exsudats ont des profils RMN quasi identiques, ce qui est un élément de plus en faveur de la fusion de ces deux familles.

À l'inverse, la RMN de l'hydrogène nous a permis de faire la différence entre les huit genres connus de la famille des pins. Autre illustration de l'intérêt de la RMN dans l'étude des exsudats anciens : nous avons étudié des ambres birmans du Crétacé, âgés d'environ 100 millions d'années, et confirmé ce qu'indiquaient aussi leurs inclusions, à savoir que plusieurs plantes appartenant à la famille des Araucariacées étaient présentes à l'époque. Cette famille de conifères inclut notamment *Araucaria araucana*, arbre originaire du Chili, et le pin *Wollemi*, célèbre parce qu'il a été redécouvert alors qu'on le pensait disparu depuis le... Jurassique.

L'identification par RMN de la nature botanique d'échantillons d'ambre tertiaire (entre -65 et -1,8 millions d'années) de Caroline du Nord a aussi confirmé que dans la région, non seulement des pins, mais aussi d'anciennes légumineuses, ont exsudé des résines susceptibles de se transformer en ambre. Des fossiles de ces deux types de plantes ont été découverts dans la région, ce qui renforce cette conclusion.

Avec des années d'expérience, on finit par développer une bonne perception de l'authenticité des échantillons.

Cependant, nos travaux ont montré que rien ne surpasse l'analyse chimique ! Récemment, une pièce d'ambre du Chiapas qui semblait contenir de petits œufs a été portée à notre attention. Bien que l'échantillon émette des bulles sous l'action de l'acide, ce qui suggère qu'il contient des carbonates (présents dans les œufs), un examen attentif nous a menés à l'hypothèse que les dits « œufs » pouvaient être aussi des échantillons ovoïdes de boue carbonatée. Cet exemple illustre la nécessité de tests chimiques pour bien authentifier des échantillons d'ambre.

Nous espérons ainsi que lorsque suffisamment d'exsudats de plantes auront été analysés, nous obtiendrons une classification complète des résines et des autres exsudats, et que nous pourrons relier leurs compositions chimiques à leur origine botanique.

Nous remercions la revue *American Scientist* de nous avoir autorisés à publier cet article.

Jorge SANTIAGO-BLAY est professeur de biologie à l'Université Gallaudet, aux États-Unis, et collaborateur du Muséum national d'histoire naturelle américain. **Joseph LAMBERT** est professeur de chimie à la *Northwestern University*, aux États-Unis.

J. B. LAMBERT et al., *Proton nuclear magnetic resonance characterization of resins from the family Pinaceae*, in *Journal of Natural Products*, vol. 70, pp. 188-195, 2007.

J. B. LAMBERT, Y. WU et J. A. SANTIAGO-BLAY, *Taxonomic and chemical relationships revealed by nuclear magnetic resonance spectra of plant exudates*, in *Journal of Natural Products*, vol. 68, pp. 635-648, 2005.

J. H. LANGENHEIM, *Plant resins: chemistry, evolution, ecology and ethnobotany*, Timber Press, 2003.