



HAL
open science

Résines végétales actuelles et fossiles: origine, caractérisation chimique et évolution

Youssef Nohra

► **To cite this version:**

Youssef Nohra. Résines végétales actuelles et fossiles: origine, caractérisation chimique et évolution. Paléontologie. Université de rennes 1, 2015. Français. NNT : . tel-02404910

HAL Id: tel-02404910

<https://insu.hal.science/tel-02404910>

Submitted on 11 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

En Cotutelle Internationale avec
L'Université Libanaise, Beyrouth, Liban

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Biologie

Ecole doctorale Vie-Agronomie-Santé

présentée par

Youssef A. NOHRA

préparée à
Géosciences Rennes (CNRS UMR 6118), France et Plateforme de
Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement, Beyrouth,
Liban

**Résines végétales
actuelles et fossiles:
origine,
caractérisation
chimique et évolution**

**Thèse soutenue à Rennes
le 14/12/2015**

devant le jury composé de :

Armelle RIBOULLEAU

Maître de conférences (HDR), Univ. de Lille,
France/ rapporteur

Maher ABOUD

Professeur, Univ. Saint Joseph, Liban/ *rapporteur*

Luc AQUILINA

Professeur, Univ. Rennes 1, France/ *examineur*

Antonio ARILLO ARANDA

Docteur-Chargé de Recherches, Univ. Complutense
de Madrid / *examineur*

Vincent PERRICHOT

Maître de conférences (HDR), Univ. Rennes 1,
France/ directeur de thèse

Dany AZAR

Professeur, Univ. Libanaise, Liban/ *directeur de
thèse*

Résumé

Les travaux de cette thèse portent sur la caractérisation chimique des ambres provenant de plusieurs gisements d'âges et d'origines géographiques variés, dont certains sont inédits. Des protocoles identiques à tous les échantillons et combinant les analyses spectroscopiques (IR et RMN ^{13}C) et chromatographiques (THM-CPG-SM) ont été appliqués, permettant d'identifier l'origine botanique des ambres et fournissant des indices pour la reconstitution des paléoenvironnements terrestres.

La caractérisation chimique des gisements d'ambre du Jurassique supérieur (Kimméridgien) jusqu'au Crétacé supérieur (Santonien) du Liban, de Jordanie, du Congo, d'Equateur et de France, permet de proposer des biomarqueurs pour les résines de Cheirolepidiaceae, une famille exclusivement mésozoïque de Conifères. Une évolution des sources botaniques des résines produites durant le Mésozoïque et le Cénozoïque est alors discutée. Une production dominée par les familles de Conifères Araucariaceae et Cheirolepidiaceae est remarquée au Jurassique supérieur et Crétacé inférieur. La production au Crétacé supérieur est plutôt dominée par des Cupressaceae. Au Cénozoïque, les origines botaniques des ambres sont plus variées, et des familles d'Angiospermes sont à l'origine de nombreux gisements, dont l'ambre du Pérou produit par une Fabaceae. La production par des Conifères reste toutefois importante au Tertiaire, à l'exemple des ambres de Nouvelle-Zélande qui ont pour origine les Araucariaceae.

Les données obtenues ont permis une ré-évaluation de la classification des ambres par Py-GC-MS. Ainsi, une nouvelle molécule dont la structure est inconnue encore, a été identifiée dans les chromatogrammes d'ambres de classe Ib et Ic, ajoutant un caractère discriminant entre ces deux sous-classes.

Enfin, la relation âge / maturation des résines fossiles est discutée, qui dépend avant tout des conditions d'enfouissement des résines.

Une large base de données moléculaires est ainsi établie pour un grand nombre de gisements d'âges et d'origines botaniques variés, qui permettra une comparaison globale dans les travaux futurs.

Mots-clés: Résines, ambres, Jurassique, Crétacé, Cénozoïque, terpènes, Gymnospermes, Angiospermes, IRTF, THM-CPG-SM, RMN ^{13}C .

Abstract

Recent and Fossil Plant Resins: origin, chemical characterization and evolution

This work focuses on the chemical characterisation of amber from different outcrops from different localities, and varied ages. Some of these outcrops had never been studied. All the amber samples were analysed with the same analytical techniques. The combination of the data obtained from spectroscopic (IR and ^{13}C NMR) and chromatographic (THM-GC-MS) analysis allows the identification of the botanical origin of the amber and provide some information, for the reconstruction of the palaeoenvironment.

Biomarkers for the cheirolepidiaceae resins were proposed based on the chemical characterisation of different amber outcrops dating from the Upper Jurassic (Kimmeridgian) to the Upper Cretaceous (Santonian) from Lebanon, Jordan, Congo, Ecuador and France. The Cheirolepidiaceae family was exclusively present in the Mesozoic era. Hence, the evolution of the botanical origins of the produced resins during the Mesozoic and Cenozoic eras was discussed. It seems that Araucariaceae and Cheirolepidiaceae were the dominant resin producing trees during the Upper Jurassic and the Lower Cretaceous. While, cupressaceous resiniferous plants were dominant during the Upper Cretaceous. However, resins dating from the Cenozoic era, were produced by a wider variety of plants, as resiniferous families of Angiosperm intensively participated in the resin production, i.e. the Peruvian amber produced by Fabaceae. Conifer resins traces were also detected in the Tertiary, such as the amber from the Araucariaceae found in New Zealand.

The obtained data allowed a re-evaluation of the classification of ambers by Py-GC-MS, leading to the discovery of a novel molecule. This molecule of an unknown structure brings a new discrimination factor between the classes Ib and Ic.

Finally, the age / maturity relationship is showed to be dependent on the burial and the conservation conditions of the resins.

A broad molecular database is established based a large group of amber outcrops from different ages, and having diverse botanical origins. This database could be used as a comparative platform for further work in the future.

Keywords: Resins, amber, Jurassic, Cretaceous, Cenozoic, terpenes, Gymnosperms, Angiosperms, FTIR, THM-GC-MS, NMR ^{13}C .

SOMMAIRE

Résumé

Abstract

Sommaire

I. INTRODUCTION	1
1.1. Généralités	3
1.2. Objectifs	5
1.3. Contenu et organisation de la thèse	5
II. HISTORIQUE	7
2.1. Etymologie et usages	9
2.2. L'ambre	12
2.2.1. Formation et inclusions	12
2.2.2. Physicochimie des résines fossiles	14
2.2.2.1. Propriétés physiques	14
2.2.2.2. Composition chimique	15
2.2.3. Classification des résines fossiles	17
2.2.3.1. Résine, copal et ambre	17
2.2.3.2. Classes	18
2.2.4. Origines botaniques	19
2.2.4.1. Biomarqueurs des Conifères	20
2.2.4.2. Biomarqueurs des Angiospermes	22
2.2.5. Âges et gisements mondiaux	24
2.2.5.1. Les ambres mésozoïques	25
2.2.5.2. Les ambres cénozoïques	30
2.3. Techniques de caractérisation chimiques	38
2.3.1. Analyses spectroscopiques	38
2.3.1.1. Spectroscopie Infrarouge	39
2.3.1.2. Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13 (RMN ¹³ C)	43

2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée au spectre de masse (CPG-SM), Pyrolyse-CPG-SM et Thermochemiolyse-CPG-SM	47
2.4. <i>Maturation des résines: Processus diagénétiques des biomarqueurs diterpéniques</i>	54
III. Matériels et Méthodes	61
3.1. <i>Âges et provenances des résines fossiles analysées</i>	63
3.1.1. Les gisements mésozoïques	63
3.1.2. Les gisements cénozoïques	66
3.2. <i>Les techniques d'analyses chimiques appliquées</i>	67
3.2.1. Préparation des échantillons	67
3.2.2. Les techniques d'analyses	67
3.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	67
A. Principe de la technique IRTF	68
3.2.2.2. Spectroscopie RMN ¹³ C en phase solide	70
A. Principe de la RMN ¹³ C	70
3.2.2.3. Thermochemiolyse-CPG-SM	72
A. Principe de la CPG-SM	73
B. Principe de la Thermochemiolyse-CPG-SM	73
C. Analyse CPG-SM	73
IV. Résultats et Discussion	75
4.1. <i>Les ambres mésozoïques</i>	77
4.1.1. Des ambres de Laurasia: Caractérisation chimique et origines botaniques des ambres français	77
4.1.2. Des ambres du Gondwana	80
4.1.2.1. Les ambres du Crétacé inférieur du Liban	80
4.1.2.2. Les ambres du Jurassique du Liban: caractérisation par IRTF	82
4.1.2.3. Les ambres du Crétacé inférieur du Congo, d'Equateur et de Jordanie, et du Jurassique du Liban	84
A. Analyse par THM-CPG-SM	84
B. Analyse par IRTF	104
C. Analyse par RMN ¹³ C en phase solide	105
4.2. <i>Les ambres cénozoïques</i>	106
4.2.1. Ambres du Miocène de Nouvelle-Zélande	106

4.2.1.1. Caractérisation par IRTF	107
4.2.1.2. Caractérisation par THM-CPG-SM	108
4.2.2. L'ambre du Miocène du Pérou	113
4.2.2.1. Caractérisation par IRTF	113
4.2.2.2. Caractérisation par RMN ¹³ C	114
4.2.2.3. Caractérisation par THM-CPG-SM	115
4.3. <i>Analyse en composante principale (ACP) en appliquant les déplacements chimiques des spectres RMN ¹³C</i>	116
4.3.1. Méthode et démarche appliquées	116
4.3.2. Résultats de l'ACP	118
4.3.2.1. Résultats préliminaires	118
4.3.2.2. Résultats de l'ACP des 19 individus	119
4.4. <i>Compréhension de la maturation des ambres via l'analyse moléculaire</i>	121
4.4.1. Méthode et démarche	122
4.4.2. Résultats	122
4.5. <i>Révision de la classification d'Anderson</i>	127
V. Conclusions et Perspectives	131
Références bibliographiques	137
Annexes	165
<i>Annexes I: Gymnospermes résinifères</i>	167
<i>Annexes II: Angiospermes résinifères</i>	170
<i>Annexes III: Ambres libanais</i>	172
<i>Annexes IV: Ambres français</i>	175
<i>Annexes V: Ambres mésozoïques</i>	176
<i>Annexes VI: Des Ambres cénozoïques</i>	178
<i>Annexes VII: Copals et sources de résines actuelles</i>	180
<i>Annexes VIII: Spectres IR des ambres du Liban</i>	181
<i>Annexes IX: Spectres IR des ambres de France</i>	195
<i>Annexes X: Spectres IR des ambres du Mésozoïque</i>	199
<i>Annexes XI: Spectres IR des ambres du Cénozoïque</i>	203
<i>Annexes XII: Spectres IR des copals</i>	207

<i>Annexes XIII: Spectres IR des résines actuelles</i>	209
<i>Annexes XIV: Spectres RMN 13C des différents ambres mésozoïques et cénozoïques</i>	212
<i>Annexes XV: Pyrogrammes des différents ambres des classes Ia et Ib</i>	214
<i>Annexes XVI: Pyrogrammes des différents ambres des classes Ic et II</i>	218
<i>Annexes XVII: Les molécules identifiées dans des ambres de classes Ia et Ib</i>	221
<i>Annexes XVIII: Les molécules caractéristiques des ambres de la classe Ic</i>	229
<i>Annexes XIX: Les molécules caractéristiques des ambres de la classe II</i>	230
<i>Annexes XX: La structure des molécules identifiées dans les ambres analysés</i>	231

I.

INTRODUCTION

1.1. GENERALITES

Lorsque l'on évoque les résines végétales, souvent la première qui vient à l'esprit est la résine gluante des Conifères, qui sont d'ailleurs communément appelés les résineux. Mais il existe en réalité une très grande diversité de plantes productrices de résine, avec une prédominance des plantes à graines (Spermatophytes) ligneuses et particulièrement les Gymnospermes et les Angiospermes. La majeure partie des résines actuelles est d'ailleurs sécrétée par des Angiospermes, avec pas moins de 45 familles et 160 genres répertoriés, contre 7 familles et 66 genres de Conifères (Langenheim, 2003). Les plantes produisent de la résine pour se défendre d'attaques extérieures par des organismes xylophages ou pathogènes, ou contre des traumatismes environnementaux de type incendies ou tempêtes. La résine est essentiellement constituée d'une mixture de terpénoïdes volatiles ou non et/ou de composés phénoliques secondaires, le plus souvent élaborés dans des structures spécialisées à l'intérieur de la plante, et avec des effets cicatrisants (Langenheim, 2003).

Ce métabolisme a été développé très précocement dans l'évolution des plantes vasculaires, puisque les premières traces de résine fossile – ou ambre, remontent au Pennsylvanien (Carbonifère), soit environ 310 millions d'années. Ces premières traces d'ambre se trouvent sous la forme de gouttelettes microscopiques dans les structures anatomiques de fougères à graines ou de Cordaïtales, plus rarement sous la forme de grains millimétriques dispersés en quantité infime dans des blocs de charbon ou dans les sédiments (Smith, 1896; van Bergen et al., 1995; Bray et Anderson, 2009). Si par la suite, la résine a vraisemblablement été produite de façon continue et par un nombre croissant de plantes, sa préservation sous forme d'ambre a été inégale suivant les périodes géologiques. Le Permien, le Trias, le Jurassique, le début et la fin du Crétacé, le Paléocène et l'Oligocène n'offrent que de rares gisements d'ambre, tandis que le milieu du Crétacé (Barrémien - Campanien), l'Eocène et le Miocène ont livré un grand nombre de gisements dont certains avec des quantités phénoménales de résine. Le gisement le plus prolifique, situé dans les sédiments éocènes de la région balte, est exploité depuis plus de 150 ans et la quantité encore disponible dans la seule région de Yantarnyi, en province russe du Samland, est estimée à 640000 tonnes (Weitshat et Wichard, 2002)!

Avant de se solidifier et de se fossiliser sous forme d'ambre, la résine fraîche

agit comme un piège pour de nombreux petits organismes, le plus souvent des arthropodes, qui s'y retrouvent englués. La dégradation de ces organismes est alors stoppée ou fortement limitée par les propriétés cicatrisantes de la résine, et ils peuvent être magnifiquement fossilisés en inclusions dans des ambres de plusieurs centaines de millions d'années. L'ambre intéresse ainsi plusieurs domaines scientifiques. Les études paléontologiques se focalisent essentiellement sur les inclusions biologiques et les végétaux fossiles associés dans les gisements. Les études géochimiques se concentrent sur la composition moléculaire et les analyses isotopiques des résines fossiles. La combinaison de ces deux domaines d'études permet la reconstitution des paléoenvironnements terrestres forestiers producteurs de résine. Ainsi l'ambre peut être considéré comme un produit géologique de grand intérêt scientifique.

De nombreux gisements ont été répertoriés dans le monde, dans lesquels l'ambre est souvent mais inégalement associé à différents types de restes végétaux fossiles (bois, feuilles, pollens, cônes...). L'étude de ces végétaux fossiles peut alors donner des informations sur la source botanique de l'ambre, mais il n'est pas toujours facile de discriminer l'arbre producteur parmi un assemblage, ni même de détecter leur capacité à produire de la résine. Enfin, il arrive qu'un gisement soit dépourvu de plantes fossiles associées. L'étude de la composition chimique de l'ambre est donc une solution alternative et complémentaire qui permet de déterminer précisément la source de la résine *via* des biomarqueurs chimiques qui varient selon les familles de plantes.

La caractérisation chimique des ambres est possible grâce à plusieurs techniques spectroscopiques en infrarouge, chromatographie gazeuse, ou résonance magnétique nucléaire, et permettant de déterminer la composition moléculaire. Un large nombre des ambres répertoriés dans le monde a déjà fait l'objet d'une ou plusieurs études par au moins l'une de ces techniques d'analyses. Ces déterminations ont cependant été effectuées indépendamment par des équipes de recherches différentes, ne travaillant pas sur les mêmes échantillons d'un gisement donné, et n'utilisant pas nécessairement les mêmes techniques. Ainsi, des analyses de différents échantillons d'ambres d'un même gisement peuvent conduire à des résultats hétérogènes et non cohérents. Les origines botaniques de nombreux gisements d'ambre font donc encore débat, et l'évolution des sources productrices de résine au cours des temps géologiques est encore mal cernée.

1.2. OBJECTIFS

Les travaux de cette thèse portent sur la caractérisation chimique des ambres provenant d'un large panel de gisements d'âges et d'origines géographiques variés, dont certains, récemment découverts, sont encore inédits. Chaque variété d'ambre à disposition a fait l'objet d'analyses suivant des protocoles identiques à tous les échantillons et, dans la mesure du possible, en combinant: spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire du carbone 13 en phase solide (RMN ^{13}C), et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM).

Un nombre important de données moléculaires doit être rassemblé sur ces résines fossiles, qui seront utilisées pour mieux comprendre l'évolution et le changement des sources botaniques des ambres du Trias jusqu'au Miocène. Le rôle des Cheirolepidiaceae, une famille exclusivement mésozoïque de Conifères, devra notamment être précisé au travers de l'identification de ses biomarqueurs chimiques. Enfin, les études spectroscopiques IR et RMN ^{13}C et la nature de certaines molécules identifiées devraient permettre d'évaluer la relation entre l'âge des résines fossiles et leur maturation.

1.3. CONTENU ET ORGANISATION DE LA THESE

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres:

Le Chapitre II aborde l'état de l'art sur la formation de l'ambre et les différents gisements connus dans le monde, d'âges et d'origines botaniques variés, ainsi que les techniques de caractérisation chimique des résines qui ont abouti à la classification des ambres et à l'identification des biomarqueurs des familles botaniques.

Le Chapitre III décrit plus particulièrement les gisements d'ambre analysés dans cette thèse, et les techniques de caractérisation chimiques appliquées.

Le Chapitre IV présente les résultats obtenus, en partie sous forme d'articles parus ou soumis. La première partie (4.1) concerne la caractérisation chimique des ambres mésozoïques. Sont traités les ambres français (publiés dans la revue *Journal of Natural Products*), libanais (publiés dans *Terrestrial Arthropod Reviews* pour de

nouveaux ambres jurassiques, et soumis à *Organic geochemistry* pour des ambres jurassiques et crétacés), et « gondwaniens » (Jurassique du Liban et Crétacé inférieur de Jordanie, du Congo, et d'Equateur ; soumis à *Gondwana Research*).

La deuxième partie (4.2) traite de la caractérisation chimique de trois gisements du Miocène de Nouvelle-Zélande et du Pérou. La partie (4.3) présente une étude statistique (analyse en composantes principales (ACP)) sur les déplacements chimiques des spectres RMN ^{13}C de 19 types d'ambres d'origines variées, afin d'évaluer une possible différenciation selon l'âge ou la source botanique. Une évaluation de la maturation des ambres est discutée dans la partie (4.4), suivant les rapports H/C et O/C et leur localisation sur le diagramme de Van Krevelen. Enfin dans la partie (4.5), une nouvelle molécule a été identifiée dans les ambres analysés qui rajoutent à la classe Ib et Ic un nouveau caractère de discrimination des ambres de ces classes.

Le Chapitre V présente les conclusions générales des travaux de cette thèse, ainsi que certaines perspectives qui sont développées grâce aux résultats obtenus.

II.

HISTORIQUE

2.1. ETYMOLOGIE ET USAGES

L'origine du nom ambre provient de l'arabe « *anbar* » qui désignait l'ambre gris, une substance grasse solide, très parfumée, et provenant de concrétions intestinales des cachalots, qui est souvent retrouvé flottant sur la mer ou bien rejeté sur les côtes océaniques. L'ambre gris n'a donc rien en commun avec l'ambre traité dans ce travail et qui provient de la fossilisation des résines végétales (Morgan, 2008; Clark, 2010). Les Grecques anciens voyaient dans l'ambre les larmes solidifiées des Héliades, filles du dieu Hélios, et donnèrent à cette substance le nom « *elektron* » à l'origine du nom « *électricité* », du fait de ses propriétés électrostatiques (Read, 2005; Clark, 2010; Selden et Nudds, 2012). Les Romains, qui avaient une idée plus réaliste de l'origine de l'ambre, l'ont appelé « *succinum* », désignant le jus ou sécrétion des arbres, alors que les Allemands l'appellent *Bernstein* en référence à une pierre brûlante (Langenheim, 2003). L'ambre est aussi connu sous les noms de « *yantar* » dans les régions à l'Est de la mer Baltique et « *bursztyn* » en Pologne. Plusieurs noms ont été raccordés à l'ambre, mais il semble que le nom « *Yiaintar* » donné par les Phéniciens est à l'origine de cette appellation (Clark, 2010). L'ambre a été utilisé par l'homme en Europe dès le Paléolithique, il y a environ 40000 ans, mais les Phéniciens furent probablement les premiers à en faire le commerce en région méditerranéenne, il y a plus de 3000 ans. Ils acheminèrent l'ambre balte tout au long de la route maritime depuis les côtes nord de l'Europe jusqu'aux pays méditerranéens (McDonald, 1940; Azar et al., 2010a; Clark, 2010). L'ambre balte fut encore acheminé par les Grecques et les Romains via la « Route de l'ambre » (Figure 1), de la mer du Nord et la mer Baltique jusqu'à l'Italie, la Grèce, la mer Noire et l'Égypte (Clark, 2010; Rodríguez Montoro, 2013).

L'ambre est une des rares gemmes organiques. Les gisements de la région balte sont les plus abondants au monde, et l'ambre balte a une qualité gemmologique importante qui en fait encore aujourd'hui le plus utilisé en joaillerie. Cette utilisation ainsi que dans d'autres domaines artistiques et médicaux lui confère parfois l'appellation d'or du Nord. Il a été utilisé pour réaliser de nombreuses œuvres d'art, des statuettes, des symboles religieux et des bijoux (Figure 2), dont une grande collection se situe dans le château de Malbork en Pologne (Grimaldi, 1996; Clark, 2010). En Russie, à St. Petersburg, se trouve la plus grandiose et plus célèbre réalisation en ambre, la « Chambre d'ambre » (Figure 3). Cette chambre est une pièce aux murs recouverts d'éléments sculptés et assemblés en ambre balte, qui fut créée au 18^e siècle à la demande du roi de Prusse Friedrich I ; démontés au cours de la seconde guerre mondiale, les panneaux originaux n'ont jamais été retrouvés et la chambre actuelle est une

II- Historique

copie réalisée à l'identique en 2003 (Clark, 2010). Une importante route de l'ambre a également existé en Asie, où la Chine possède une forte tradition à la fois médicinale et de façonnage de cette matière à partir d'ambre chinois ou birman (Grimaldi, 1996; Ross et al., 2010). Dans une moindre mesure, les ambres de la République Dominicaine et du Mexique ont aussi été utilisés pour des œuvres (Pedersen, 2008).



Figure 1: L'ancienne Route de l'ambre en Europe (Wielowiejski, 1980)



Figure 2: Une représentation de la Vierge Marie du XVIIe siècle (coll. Chateau de Malbrock, Pologne).



Figure 3: La Chambre d'ambre à St Petersburg, Russie (photo de Jeanyfan).



Figure 4: Exemples de pendentifs sculptés dans de l'ambre de Birmanie (Fushun Amber Institute, Liaoning, Chine).

2.2. L'AMBRE

2.2.1. FORMATION ET INCLUSIONS

L'ambre est une résine végétale fossilisée (Figure 5). Les plantes sécrètent la résine en réponse à un stress environnemental, ou bien suite à une blessure de l'écorce, une rupture d'une branche, afin de se protéger des organismes xylophages ou pathogènes. La production de résine fait partie d'une activité métabolique de la plante, dont le processus n'est pas entièrement compris (Langenheim, 2003).

L'ambre est préservé sous forme d'éléments macro- et microscopiques, dans des sédiments le plus souvent de type lignite, charbon, argile, marne, ou sable, plus rarement dans des calcaires. Dans un gisement, il est souvent associé à des débris végétaux fossiles, comme du bois, des feuilles, du pollen. Les gisements d'ambre sont considérés comme primaires si la résine n'a subi qu'un seul transport depuis son lieu de production jusqu'à son enfouissement (Ragazzi et Schmidt, 2011). La résine tombée au sol est lessivée par les précipitations ou suite à un événement exceptionnel de type crue ou tempête. Les morceaux

II- Historique

sont ainsi transportés par les cours d'eau et s'accumulent dans des estuaires, des lacs, des lagunes, ou des lagons, dans des zones peu affectées par des courants, puis recouverts par des sédiments. Ces morceaux de résine peuvent être re-mobilisés ultérieurement lors d'une phase d'érosion puis sédimer à nouveau dans un autre endroit, les gisements sont dits alors secondaires et la datation exacte de l'ambre (celui de la formation de la résine) devient excessivement difficile. Les sédiments empêchent la dégradation chimique de la résine par l'oxygène, et si le milieu est suffisamment anoxique une dégradation biologique par des bactéries est limitée. La résine ainsi préservée se transforme alors progressivement en ambre dans un long processus de polymérisation (Zherikhin, 2002; Perrichot, 2005).

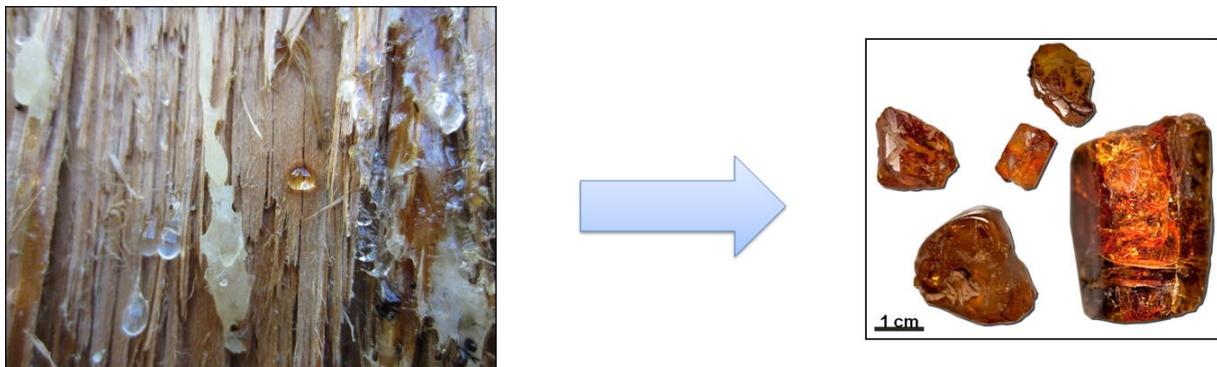


Figure 5: Coulées de résine formées suite à la dégradation de l'écorce de *Pinus* sp. (Piolenc, Vaucluse), dont la polymérisation peut aboutir à de l'ambre.

Différentes inclusions organiques peuvent être trouvées dans l'ambre : les plus fréquentes sont les arthropodes (insectes, arachnides, crustacés) et les filaments mycéliens ou bactériens (Henwood, 1993; Perrichot, 2005; Girard, 2010); mais divers restes végétaux (bois, feuilles, pollen) ou animaux (plumes, peau, poils, coquilles, spicules de spongiaires) et des microorganismes (microalgues, amibes testées) peuvent occasionnellement être emprisonnés (Figure 6). Piégés instantanément dans la résine collante, les organismes sont préservés d'une dégradation post-mortem (Figure 7) et ainsi fossilisés en 3D avec une qualité de conservation exceptionnelle: des tissus mous (muscles, trachées) peuvent par exemple être parfaitement conservés (Henwood, 1992), ainsi que le contenu cellulaire de grains de pollen ou de dinoflagellés (De Franceschi et al., 2000; Masure et al., 2013). L'ambre peut aussi inclure des éléments inorganiques qui peuvent renseigner sur l'environnement de formation de la résine : bulles d'air ou d'eau (Berner et Landis, 1988), éléments minéraux, e.g. pyrite (FeS_2), halite (NaCl) et cristaux d'anhydrite (CaSO_4) (Kirchner, 1950), ou éléments traces (Aquilina et al., 2010).

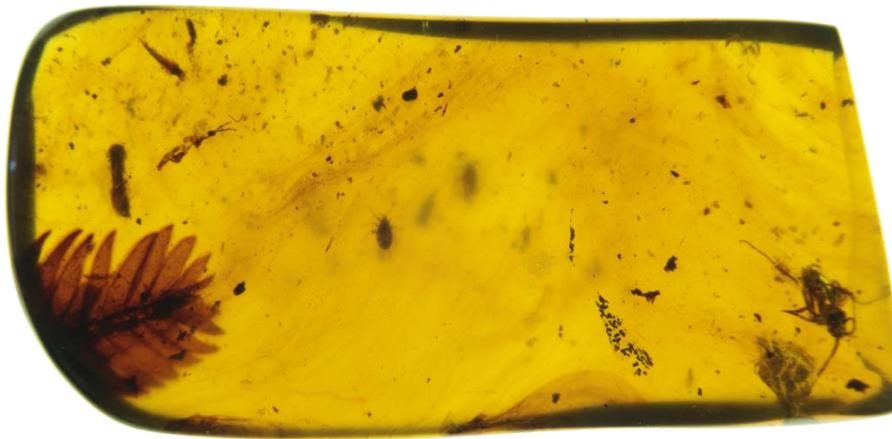


Figure 6: Inclusions organiques dans l'ambre de Birmanie (Crétacé: Cénomanién inférieur).



Figure 7: Une fourmi piégée dans une coulée de résine fraîche de *Pinus* sp. (Piolenc, France).

2.2.2. *PHYSICOCHEMIE DES RESINES FOSSILES*

2.2.2.1. *Propriétés physiques*

L'ambre présente une large gamme de couleurs allant du jaune (le plus fréquent), à l'orange, rouge, brun, vert, bleu, ou blanc, et il peut être transparent ou totalement opaque (Figure 8). Cette variété de couleurs et de transparence résulte du type de plante qui a produit la résine, du lieu de production sur l'arbre, de la présence de microbulles à l'intérieur de l'ambre, et de l'environnement de fossilisation. Le point de fusion varie entre 200°C et 420°C

selon le type d'ambre et son histoire diagenétique. Sa densité est comprise entre 1,05 et 1,10. Sa dureté varie de 1 à 3 sur l'échelle de Mohs. Sa fluorescence varie de blanc-bleu à vert-jaune dans le cas d'une excitation à une longueur d'onde de l'ordre de 366 nm. Enfin, l'ambre est insoluble dans l'eau, mais partiellement soluble dans des solvants organiques tels que le chloroforme (Ragazzi et Schmidt, 2011).



Figure 8: Différentes variétés de couleurs de l'ambre balte

2.2.2.2. *Composition chimique*

Les résines fossiles sont des substances organiques ayant une composition chimique complexe constituée majoritairement de terpènes, phénols, et également d'alcools et d'acides en plus faible proportion (Alekseeva et Samarina, 1966; Mills et al., 1984; Anderson et al., 1992). Les terpènes sont une classe d'hydrocarbures et sont des composants majoritaires des résines. Ce sont des produits chimiques constitués par des structures basées sur l'unité d'isoprène C_5H_8 (Figure 9). La formule moléculaire de base peut être considérée comme de multiples unités d'isoprènes liées pour former des chaînes linéaires ou bien des cycles. La structure terpénique subit des oxydations ou des réarrangements du squelette carboné pour former les composés dit terpénoïdes. Ils consistent en mono-, sesqui-, di- et tri-terpénoïdes qui sont des polymères respectivement formés par deux, trois, quatre et six unités d'isoprènes (Figure 10) (Simoneit et al., 1986; Langenheim, 2003; Breitmaier, 2007; Ashour et al., 2010).

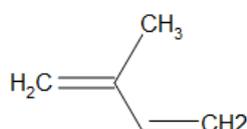


Figure 9: Unité d'isoprène

groupements exométhylène. Différents processus interviennent aussi dans la polymérisation des terpènes comme l'isomérisation, l'oxydation et la cyclisation (Anderson et al., 1992; Clifford et Hatcher, 1995; Clifford et al., 1997; Beck, 1999; Langenheim, 2003).

Finalement, la composition chimique des résines est très variable suivant différents facteurs: l'origine botanique, les conditions de l'enfouissement, la préservation, le paléoclimat, l'altération diagénétique, et l'âge géologique jouent chacun un rôle dans la polymérisation des composés chimiques des résines (Langenheim, 1969, 1995; Savkevich, 1981).

2.2.3. CLASSIFICATION DES RESINES FOSSILES

2.2.3.1. Résine, copal, et ambre

Une terminologie des résines a été proposée en se basant sur la datation au carbone 14 (Tableau 1).

Datation radiocarbone (^{14}C) (années)	Terminologie
0-250	Résine fraîche ou actuelle
250-5000	Résine ancienne
5000-40000	Résine sub-fossile
>40000	Résine fossile, ambre, résinite

Tableau 1: Age des résines fossiles et actuelles suivant la datation ^{14}C (modifié d'après Anderson, 1996).

Cette terminologie reste toutefois difficile à utiliser faute de procéder systématiquement à une datation ^{14}C . Plus généralement, le terme *résine* est utilisé pour désigner la résine fraîche peu ou pas solidifiée, donc non polymérisée, et encore modelable entre les mains. Le *copal* désigne quant à lui une résine solidifiée mais seulement partiellement polymérisée, encore largement soluble, tandis que l'*ambre* est totalement polymérisé et difficilement soluble voir insoluble. Ces termes se rapportent donc au degré de polymérisation de la résine plutôt qu'à son âge. La désignation du copal reste toutefois polémique. Il est considéré souvent comme la forme sub-fossile de l'ambre ayant entre 5000 et 40000 ans, mais le terme est parfois utilisé pour des résines jusqu'à 3-4 million d'années, et d'autres encore le réservent aux seules résines sub-fossiles ayant des sources botaniques

modernes, comme les Légumineuses *Hymenaea*, ou les Conifères *Araucaria* et *Agathis* (Poinar, 1992; Langenheim, 1995; Grimaldi, 1996; Penney et al., 2013a). Dans la suite de ce travail, les termes résine, copal et ambre sont utilisés suivant leur degré de polymerization.

2.2.3.2. Classes

La classification des ambres la plus largement reconnue et acceptée par les chercheurs est une classification d'ordre chimique établie par Anderson et al. (1992) et Anderson (1995). Cette classification est basée sur la présence de dérivés des macromolécules. Celle-ci est composée de cinq classes (Figure 11 et Tableau 2). La classe I, à laquelle correspond la majorité des ambres, est subdivisée en trois parties basées sur la configuration des molécules et la présence ou non d'acide succinique.

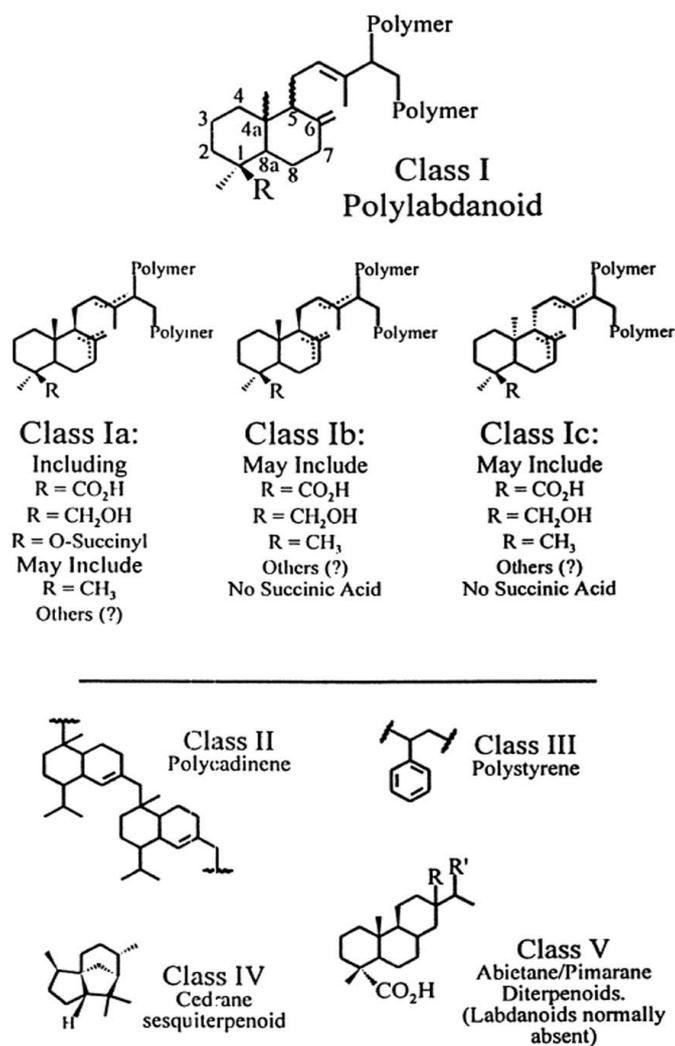


Figure 11: Représentation des structures moléculaires des différentes classes des résines fossiles (Anderson et Crelling, 1995).

Classe	Description
Classe I	Les structures macromoléculaires des résines fossiles sont dérivées des polymères de labdanes qui comprennent des labdatriènes acides carboxyliques, des alcools, et des hydrocarbures
Classe Ia	Dérivé de polymères et copolymères de labdanes ayant une configuration régulière [1S, 4aR, 5S, 8aR], y compris l'acide communiqué, communol, biformènes et contenant essentiellement l'acide succinique
Classe Ib	Dérivé de polymères et copolymères de labdanes ayant une configuration régulière [1S, 4aR, 5S, 8aR], y compris l'acide communiqué, communol, et biformènes. L'acide succinique est absent
Classe Ic	Dérivé de polymères et copolymères de labdanes ayant une configuration énantiomérique [1S, 4aS, 5R, 8aS], y compris l'acide ozonique, ozol, et énantiobiformènes
Classe II	Dérivé de polymères des hydrocarbures sesquiterpénoïdes bicycliques, notamment cadinène et ses isomères
Classe III	Polystyrène naturel (fossile)
Classe IV	Sesquiterpénoïdes non polymériques incorporant des structures de cédrane
Classe V	Diterpènes acide carboxylique non polymériques, notamment basé sur des structures d'abiétane, pimarane et isopimarane

Tableau 2: Classification des résines fossiles (modifié d'après Anderson et al., 1992)

2.2.4. ORIGINES BOTANIQUES

Les résines sont sécrétées par des plantes qui correspondent aux Gymnospermes et Angiospermes. Les principaux producteurs de résines sont les Conifères chez les Gymnospermes, principalement les familles Pinaceae, Araucariaceae, Cupressaceae (Taxodiaceae incluse) et Podocarpaceae (Figure 12); les Taxaceae, Cephalotaxaceae et Sciadopityaceae produisent également de la résine mais ne sont pas très connues dans les registres géologiques (Langenheim, 2003; Judd et al., 2007; Pastorelli, 2009). Ces familles de Conifères ainsi que leurs genres sont représentées en Annexe I. Les Fabaceae, Dipterocarpaceae, Hamamelidaceae, Burseraceae et Anacardiaceae sont les principales familles productrices de résines des Angiospermes (Figure 13), et sont représentées avec leurs genres en Annexe II (Langenheim, 2003; Judd et al., 2007; Pastorelli, 2009; Rodríguez Montoro, 2013).

L'origine botanique des résines fossiles peut être déterminée grâce aux bois fossiles qui se trouvent parfois associés à l'ambre dans les gisements, ou bien d'autres types de fossiles botaniques (pollen, feuilles, cônes). Mais la plante qui a produit l'ambre est aussi identifiée grâce à des biomarqueurs qui restent préservés durant les temps géologiques même si ces derniers évoluent par polymérisation, ou aromatisation ou même par réticulation. Les biomarqueurs sont identifiés grâce à des représentants actuels des familles botaniques modernes (Lambert et al., 2005; Hautevelle et al., 2006; Cox et al., 2007; Santiago-Blay et Lambert, 2007).

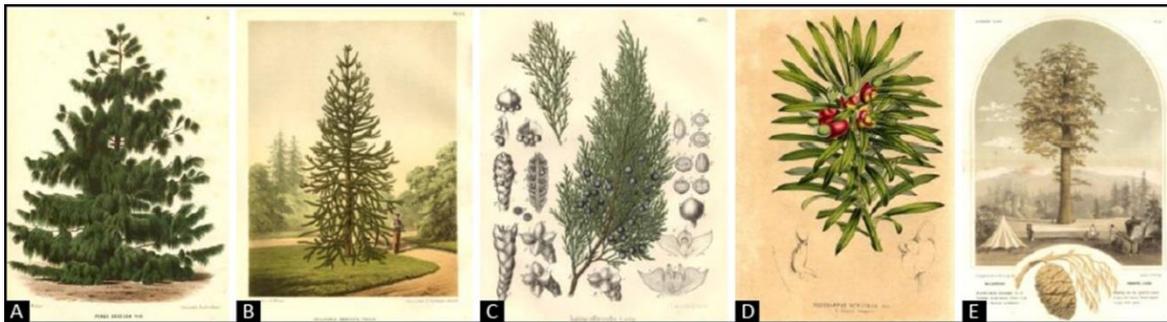


Figure 12: Les cinq principales familles résinifères de Conifères. A) Pinaceae (*Pinus excelsa*); B) Araucariaceae (*Agathis robusta*); C) Cupressaceae s. str. (*Juniperus sabina*); D) Podocarpaceae (*Podocarpus neriifolius*); E) Cupressaceae: Taxodiaceae (*Sequoia gigantea*) (source: www.meemelink.com)



Figure 13: Les familles résinifères d'Angiospermes. A) Fabaceae (*Hymenae stigonocarpa*); B) Dipterocarpaceae (*Dipterocarpus tonkinensis*); C) Hamamelidaceae (*Liquidambar orientalis*); D) Burseraceae (*Bursera simaruba*); E) Anacardiaceae (*Anacardium occidentale*) (photos: A: João Medeiros; B: Hungda; D: Louise Wolff)

2.2.4.1. Biomarqueurs des Conifères

Les biomarqueurs sont généralement des diterpènes dans le cas des Conifères (Otto et Wilde, 2001). Parfois certains sesquiterpènes peuvent être aussi des biomarqueurs, comme c'est le cas des cédranes et cuparanes dont la présence dans la composition chimique de la résine indique une origine de Cupressaceae (Otto et al., 2001; Anderson, 2006).

Origine botanique	Biomarqueurs
Conifères	Monoterpènes, sesquiterpènes, pimaranes et isopimaranes, acides abiétique et déhydroabiétique et leurs dérivés, trisnorabiétanes et Labdanes
Cupressaceae	Cédranes et cuparanes, callitrisate et ses dérivés, diterpènes phénoliques (i.e. totarol) et leurs dérivés (i.e. 12-hydroxysimonellite)
Podocarpaceae	Kauranes et phyllocladanes, diterpènes phénoliques (i.e. totarol) et leurs dérivés (i.e. 12-hydroxysimonellite)
Araucariaceae	Kauranes et phyllocladanes, acide agathique/noragathique
Pinaceae	Présence exclusive des labdanes et abiétanes

Tableau 3: Les principales familles botaniques résineuses des Gymnospermes et leurs biomarqueurs chimiques correspondants (Grimalt et al. 1988; Otto et Simoneit, 2001, 2002; Otto et Wilde, 2001; Anderson, 2006; Hautevelle et al., 2006; Cox et al., 2007; Pereira et al., 2009; Menor-Salván et al., 2010).

En ce qui concerne les Conifères, c'est la combinaison des différents biomarqueurs qui peuvent se trouver dans la résine fossile, qui permet l'identification de l'origine botanique. Certains biomarqueurs sont communs à toutes les familles des Conifères (Tableau 3), comme les pimaranes, isopimaranes, les acides abiétiques et déhydroabiétiques et leurs dérivés (Grimalt et al., 1988; Otto et Simoneit, 2001; Otto et Wilde, 2001). Les résines fossiles ayant comme origine une Araucariaceae sont caractérisées par la présence des diterpènes du type kauranes et phyllocladanes ainsi que des acides agathiques et noragathiques (Tableau 3) (Alonso et al., 2000; Otto et Wilde, 2001; Cox et al., 2007; Menor-Salván et al., 2010). Les résines produites par les Podocarpaceae sont caractérisées par une combinaison de biomarqueurs dont les kauranes et phyllocladanes aussi, avec d'autres diterpènes phénoliques et leurs dérivés (Tableau 3) (Otto et Wilde, 2001; Pereira et al., 2009; Menor-Salván et al., 2010). La famille Cupressaceae possède des biomarqueurs diterpéniques composés de callitrisate et ses dérivés, des diterpènes phénoliques et leurs dérivés ainsi que sesquiterpéniques dont les cedranes et cuparanes (Tableau 3) (Carman et Deeth, 1967; Gough, 1968; Otto et Wilde, 2001; Cox et al., 2007). Alors que les résines provenant des représentants actuels des Pinaceae sont caractérisées par la présence exclusive des labdanes et abiétanes avec l'absence de tous les autres types de biomarqueurs présents dans les autres familles de Conifères (Tableau 3) (Otto et Wilde, 2001; Otto et Simoneit, 2002; Hautevelle et

al., 2006). L'interprétation de la présence des biomarqueurs et leur indication concernant les familles botaniques est très délicate, et parfois deux familles botaniques peuvent avoir les mêmes biomarqueurs mais en combinaison avec d'autres types de molécules qui permettent de les discriminer l'une de l'autre. Enfin l'extension stratigraphique de ces familles s'étend tout le long du Mésozoïque jusqu'aux temps actuels (Figure 14) (Perrichot, 2015), à l'exception des Cheirolepidiaceae qui est une famille éteinte de Conifères, exclusivement mésozoïque, et dont les biomarqueurs ne sont pas identifiés ou connus à cause de l'absence de représentants actuels. Cette famille considérée comme l'une des plus importantes sources de résines fossiles au Crétacé inférieur, a disparu juste avant le Tertiaire (Figure 14) (Gomez et al., 2004, 2008; Perrichot, 2005; Girard et al., 2008). A noter que toutes les résines fossiles provenant des Conifères correspondent aux classes Ia et Ib (Anderson et al., 1992; Anderson, 1995). Elles comprennent toutes des structures macromoléculaires dérivées des polymères de labdanes ayant une configuration régulière (Tableau 2), avec l'exception de l'ambre balte qui contient de l'acide succinique en plus des polylabdanes, le plaçant dans la classe Ia. La classe Ib contient les résines fossiles les plus fréquentes dans le monde (Anderson et al., 1992).

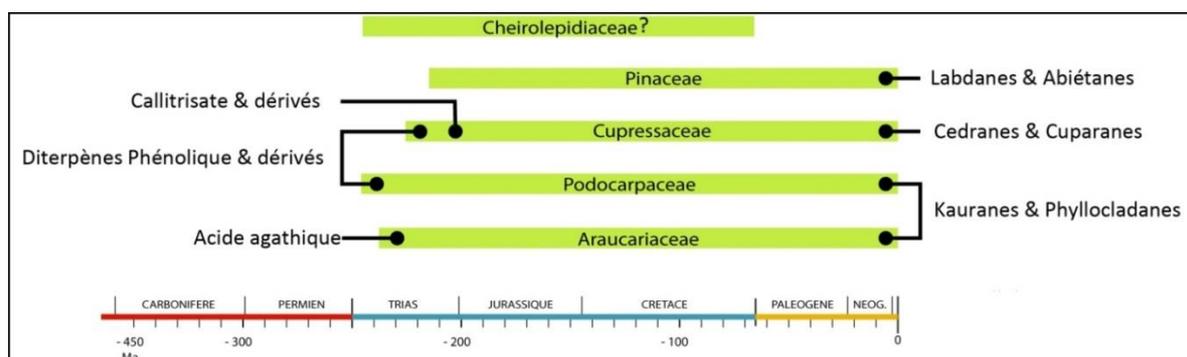


Figure 14: Les biomarqueurs des familles des résines des principales familles de Conifères, et leur extension stratigraphique. La famille Cheirolepidiaceae étant éteinte, ses biomarqueurs sont inconnus.

2.2.4.2. Biomarqueurs des Angiospermes

Les résines fossiles provenant des Angiospermes sont le plus souvent caractérisées par des triterpènes (Otto et Wilde, 2001; Nakamura et al., 2010). Les résines produites par les Fabaceae comprennent des structures macromoléculaires dérivées des polymères de labdanes ayant une configuration énantiomérique y compris l'acide ozoïque et zanzibarique (Poinar et al., 1996; Riquelme et al., 2014). Ainsi les résines fossiles provenant des Fabaceae correspondent à la classe Ic (Tableau 2) (Anderson et al., 1992). Certaines résines fossiles ont des affinités avec la famille, parce que les biomarqueurs identifiés dans leur composition

chimique correspondent à une structure polymérique de polycadinènes (classe II) (Figure 15) (Anderson et al., 1992; van Aarssen et al., 1992, 1994; Lambert et al., 2013; Paul et al., 2015). En plus des polycadinènes, les résines produites par des Dipterocarpaceae contiennent une fraction non volatile consistant en une structure tétracyclique de dammarane (Figure 10) (Meuzelaar et al., 1991; Stout, 1995; Langenheim, 2003). La composition chimique des résines des Burseraceae est basée sur des structures triterpéniques d'oléanane et pentacycliques de lupane et ursane (Figure 10) (Khalid, 1985). Ces composés peuvent être présents aussi dans les résines des Anacardiaceae. Ces dernières sont assez similaires de par leur composition chimique aux Burseraceae et Dipterocarpaceae (Mills et White, 1994; Langenheim, 2003). Mais les résines produites par les Burseraceae se distinguent des autres résines par la présence des α - et β -amyrines (Figure 10) (Becerra et al., 2001; Langenheim, 2003). Les résines produites par la famille Hamamelidaceae, notamment celles de *Liquidambar*, sont considérées comme des polystyrènes naturels et correspondent à la classe III (Tableau 2 et Figure 15) (Anderson et al., 1992). L'acide cinnamique (Figure 15) et ses esters correspondants sont des composés majeurs dans les résines de *Liquidambar*, et sont facilement décarboxylés pour aboutir aux styrènes, qui après polymérisation deviennent chimiquement stable pour des millions années (Langenheim, 2003). Enfin, l'âge maximum des résines fossiles produites par ces familles actuelles d'Angiospermes remonte à la limite Crétacé/Paléocène (Figure 16).

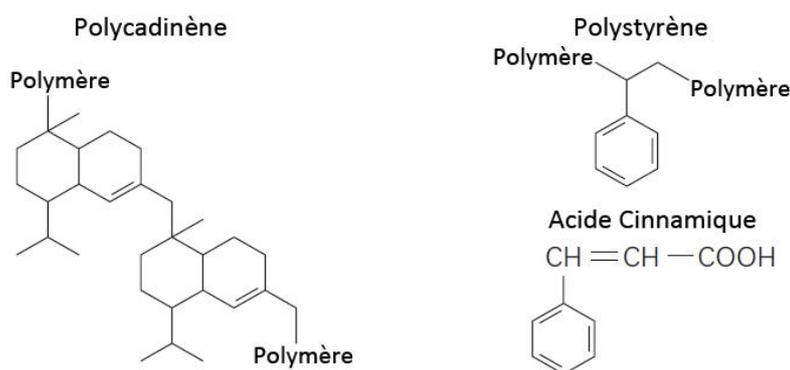


Figure 15: Structure chimique des polycadinènes et des polystyrènes avec l'acide cinnamique

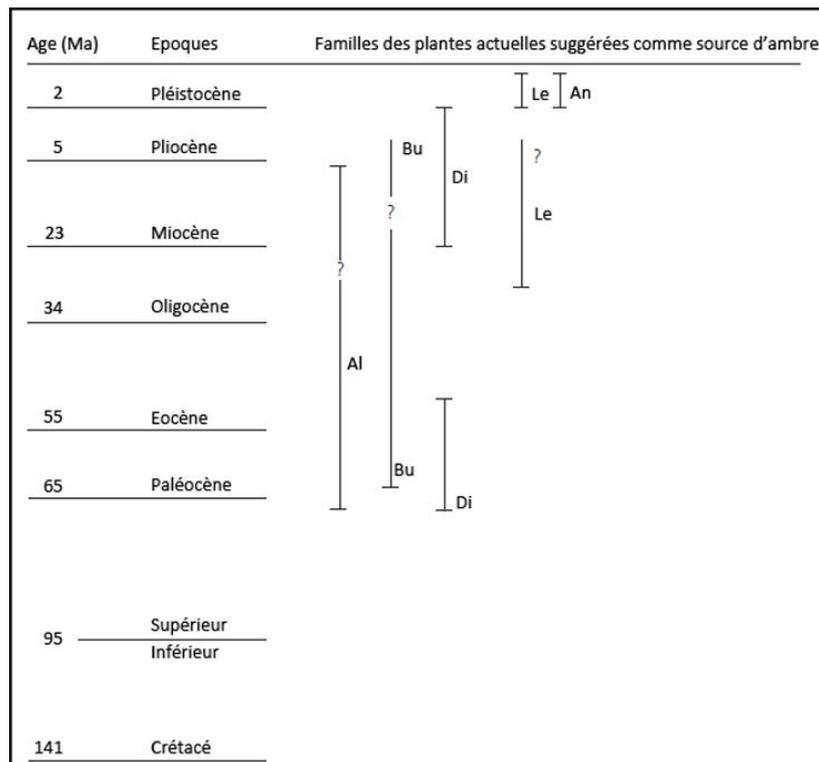


Figure 16: Familles d'Angiospermes actuelles mentionnées dans la littérature en tant que source d'ambre à partir du Tertiaire. Al: Altingiaceae (Hamamelidaceae); An: Anacardiaceae; Bu: Burseraceae; Di: Dipterocarpaceae; Le: Leguminosae (ou Fabaceae) (modifié d'après Langenheim, 2003).

2.2.5. ÂGES ET GISEMENTS MONDIAUX

De nombreux gisements ont été découverts dans le monde dont les plus anciens aux Etats-Unis et en Angleterre datant du Carbonifère (van Bergen et al., 1995; Langenheim, 2003; Bray et Anderson, 2009). Une très petite quantité d'ambre a été trouvée dans le Carbonifère (*circa* 320 Ma) de l'Illinois (USA) (Figure 17) (Bray et Anderson, 2009). Quelques rares morceaux isolés ont été signalés dans le Permien d'Italie et de Russie (Grimaldi, 1996; Trevisani et Ragazzi, 2013). Les principaux gisements qui ont produit de grandes quantités d'ambre correspondent au Mésozoïque et au Cénozoïque.

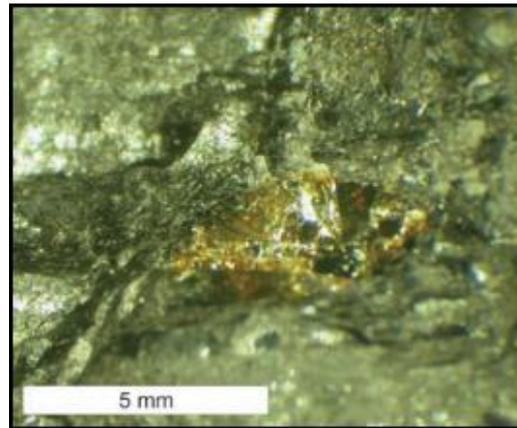


Figure 17: Nodule d'ambre du Carbonifère d'Illinois (Bray et Anderson, 2009).

2.2.5.1. *Les ambres mésozoïques*

La formation d'ambre la plus importante de l'ère Mésozoïque a eu lieu durant le Crétacé (Langenheim, 2003). Mais de rares localités sont signalées au Trias, et seul un gisement en Italie a livré une grande quantité de gouttelettes fossilifères contenant les plus anciens arthropodes trouvés dans l'ambre et de nombreux microorganismes (Figure 18) (Gianolla, et al., 1998; Roghi et al., 2006; Schmidt et al., 2012). Puis quelques gisements ont été mentionnés dans le Jurassique, ne livrant que de faibles quantités non fossilifères en Thaïlande (Philippe e al., 2005), et une grande quantité d'ambre ne contenant que des inclusions fongiques au Liban (Figure 18) (Azar et al., 2010b). Finalement, de nombreux gisements dans une vingtaine de pays à travers le monde ont été répertoriés datant du Crétacé. Tous les ambres ne sont pas fortement fossilifères, mais plusieurs localités dans sept pays sont connues pour la richesse de leur contenu en arthropodes: Canada, Espagne, Etats-Unis (New-Jersey), France, Liban, Myanmar, et Russie.

Les gisements libanais ont fourni la plus grande diversité et quantité d'insectes fossiles datant du Crétacé inférieur (pré-Jezzinien, entre Barrémien et Hauterivien; Figure 18) (Azar, 2000, 2007; Poinar et Milki, 2001; Azar et al., 2013; Maksoud et al., 2014). Le Liban contient environ 400 gisements d'ambre couvrant 10% de la superficie du pays, et l'origine botanique de ces ambres correspond probablement aux Araucariaceae et/ou Cheirolepidiaceae (Azar et al., 2010a; Azar, 2012). Les gisements les plus connus au Liban sont ceux de Jezzine, Hammana et Bcharreh (Schlee et Dietrich, 1970; Azar, 2000; Veltz, 2008), qui ont livré la majorité des arthropodes fossiles. De l'ambre similaire et d'âge vraisemblablement identique est également signalé dans les pays limitrophes, bien que moins étudié: Israël (Nissenbaum, 1975), Jordanie (Bandel et al., 1997; Kaddumi, 2005), et Syrie (Choufani et al., 2015). On les regroupe parfois sous l'appellation d'ambre du Levant ("Levantine amber belt": Nissenbaum et

Horowitz, 1992).

En région ibérique, 120 gisements d'ambre ont été signalés en Espagne dont la majorité date de l'Albien (Figure 18) (Peñalver et Delclòs, 2010). Seulement trois de ces gisements ont fourni des ambres riches en inclusions fossiles: Peñacerrada I (=Moraza) à Burgos (Alonso et al., 2000), San Just à Teruel (Peñalver et al., 2007) et El Soplao en Cantabrie (Najarro et al., 2009; Perez De La Fuente, 2012). Les ambres espagnols ont probablement deux origines botaniques parmi les Conifères, qui correspondent aux Araucariaceae et Cheirolepidiaceae (Peñalver et Delclòs, 2010). Une Cheirolepidiaceae a été proposée comme origine botanique de l'ambre d'El Soplao suite à l'étude combinée de cuticules végétales trouvées associées à la résine fossile, et correspondant au *genre Frenelopsis*, et l'analyse chimique en Py-CPG-SM de l'ambre (Najarro et al., 2009; Menor-Salván et al., 2010).

Un des plus anciens gisements d'ambre exploités se trouve en Asie du Sud-Est, dans la vallée de Hukawng, au Myanmar (Birmanie) (Figure 18). Les gisements du Myanmar sont les plus riches du Crétacé. L'ambre était exploité industriellement, tant pour son contenu paléontologique que pour la joaillerie, l'art décoratif et de prétendues vertus médicinales (Cruickshank et Ko, 2003; Ross et al., 2010). L'âge de l'ambre de Myanmar, connu aussi sous le nom de « Burmite », fut longtemps considéré comme Cénozoïque (Noetling, 1893; Cockerell, 1917), mais l'étude des inclusions fossiles a ensuite suggéré un âge Crétacé supérieur (Zherikhin et Ross, 2000; Grimaldi et al., 2002). Puis une étude géologique du gisement de Noije Bum (Hukawng Valley) se basant sur les palynomorphes et la macrofaune associés à l'ambre dans les sédiments, a permis d'attribuer un âge Albien supérieur (Cruickshank et Ko, 2003). Enfin un âge Cénomaniens inférieur (98.79 ± 0.62 Ma) a été calculé par une datation U-Pb de zircons trouvés dans les clastes volcaniques composant le sédiment encaissant de l'ambre (Shi et al., 2012). Plusieurs origines botaniques ont été proposées comme source pour l'ambre du Myanmar. Une Araucariaceae a été suggérée en se basant sur des études spectroscopiques portant sur la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 en phase solide (Poinar et al., 2007); les origines Pinaceae et Cupressaceae ont été proposées suite à des analyses chimiques par chromatographie gazeuse couplée à un spectre de masses (Dutta et al., 2011).

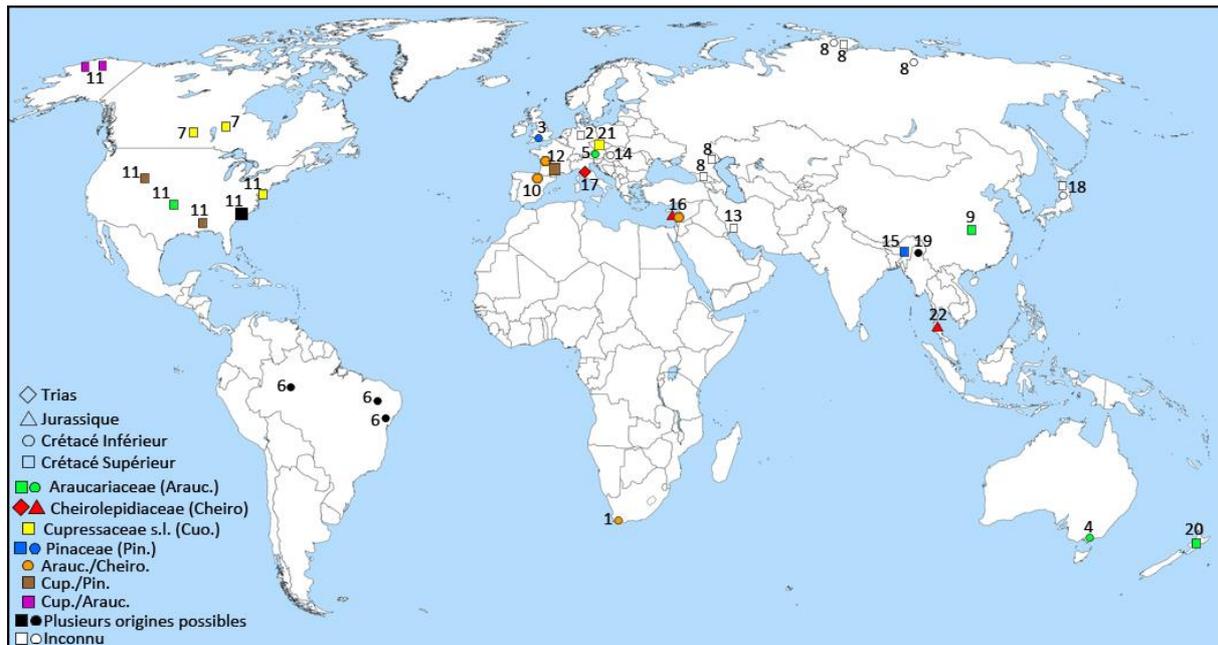


Figure 18: Localisation des gisements d'ambre mésozoïque dans le monde, avec leur probable origine botanique. (1) Afrique du Sud, Formation Kirkwood, province du Cap oriental (Valanginien) (Gomez et al., 2002a,b); (2) Allemagne, gisement de Schliersee (Cénomaniens) (Schmidt et al., 2001); (3) Angleterre, Ile de Wight, Formation Wessex (Barrémien) (Nicholas et al., 1993); (4) Australie, Victoria, mines de charbon de Cape Paterson (Crétacé inférieur) (Lambert et al., 1993); (5) Autriche, Golling (Hauterivien) (Borkent, 1997); (6) Brésil: bassin de Recôncavo, Formation Maracangalha et bassin d'Araripe, Formation Crato (Berriasien-Barrémien); bassin Amazonas, Formation Alter do Chão (Albien) (Pereira et al., 2009); (7) Canada: Cedar Lake, Manitoba et Grassy Lake, Alberta (Campanien) (McKellar et Wolfe, 2010); (8) C.E.I. et ex-URSS: Péninsule du Taimyr, Nord Sibérie: bassin de Khatanga, Formation Ogneva (Aptien/Albien), Formation Begichev (Albien/Cénomaniens), Baie de Baikura-Neru (Crétacé supérieur), Yantardakh, Formation Kheta (Santonien); Agdzhakend, Azerbaïdjan (Cénomaniens); Yakoutie, Formation Timmerdyakh, Russie (Cénomaniens/Turonien); Shavarshavan, Arménie (Coniacien) (Savkevich, 1974; Zherikhin et Eskov, 1999); (9) Chine, Xixia, Formation Gaogou (Shi et al., 2014); (10) Espagne: Formations Escucha et Las Peñas (Peñacerrada, San Just, El Soplao) (Albien inférieur), El Caleyú et Pola de Siero, Asturies (Albien/Cénomaniens) (Arbizu et al., 1999; Alonso et al., 2000; Peñalver et al., 2007; Martínez-Torres et al., 2011; Perez De La Fuente, 2012); (11) Etats-Unis: Ellsworth County, Kansas (Cénomaniens), Formation Raritan s'étendant sur la côte atlantique (Turonien), Formation Eutaw, Alabama (Santonien), Formation McShan, Mississippi (Turonien), Formation Lance, Wyoming (Maastrichtien), côte arctique, Alaska (Crétacé supérieur) (Langenheim et al., 1965; Langenheim, 2003; Grimaldi et Nascimbene, 2010; Knight et al., 2010); (12) France: Charentes (Albien supérieur/Cénomaniens inférieur), Sarthe (Cénomaniens moyen), Provence (Cénomaniens et Santonien), Pyrénées (Cénomaniens inférieur), Vendée (Turonien ou Santonien) (Néraudeau et al., 2002, 2003, 2008, 2009; Perrichot et al., 2007, 2010; Girard et al., 2013; Perrichot et Néraudeau, 2014); (13) Golfe Persique (Crétacé terminal) (Savkevich et al., 1990); (14) Hongrie, Ajka (Santonien/Campanien) (Borkent, 1997); (15) Inde, Formation Mahadeo (Crétacé terminal) (Dutta et al., 2011); (16) Proche Orient: Liban (Jurassique supérieur et Hauterivien/Barrémien), Jordanie, Syrie et Israël (Barrémien/Aptien) (Kaddumi, 2005; Azar et al., 2010a,b); (17) Italie, Dolomites (Trias) (Gianolla et al., 1998); (18) Japon: Péninsule de Choshi (Aptien), Kuji (Campanien) (Fujiyama, 1994; Grimaldi, 1996); (19) Myanmar, Hukawng Valley (Cénomaniens inférieur) (Ross et al., 2010); (20) Nouvelle-Zélande, Papanui, (Crétacé supérieur) (Lambert et al., 1993); (21) République Tchèque, 3 localités du Cénomaniens: Křižany, Nové Strašecí et Valchov (Havelcová et al., 2014); (22) Thaïlande, Formation Khlong Mìn (Jurassique supérieur) (Philippe et al., 2005).

En France, les premières études des ambres du Crétacé remontent au début du XX^{ème} siècle, et une cinquantaine de gisements ont été rapportés (Lacroix, 1910). Les ambres français sont uniques par la diversité des âges représentés, depuis l'Albien jusqu'au Santonien (Figure 18). Les gisements charentais sont les plus fossilifères et offrent une grande diversité des inclusions fossiles. Deux niveaux lithologiques exposés variablement selon les gisements ont livré de l'ambre: la sous-unité A1, datée de l'Albien terminal, et visible dans les gisements d'Archingeay (Font-de-Benon), Cadeuil, Puy-Puy et Les Renardières ; et la sous-unité A2, datée du Cénomaniens inférieur et visible à La Buzinie, l'île d'Aix, et Fouras (Néraudeau et al., 2002, 2003, 2005, 2008, 2009; Perrichot et al., 2005, 2007, 2010). Ces ambres charentais semblent être produits par des plantes appartenant aux Araucariaceae, mais l'origine Cheirolepidiaceae n'est pas exclue (Perrichot, 2005; Perrichot et al., 2010). Plusieurs autres gisements datant du Cénomaniens inférieur ou moyen sont connus en Anjou (Ecommoy, Durtal, Ecoflant), dans les Pyrénées orientales (Fourtou), en Provence (Salignac, Martigues), et en Dordogne (Sarladais), qui ont également les Araucariaceae et Cheirolepidiaceae comme origine botanique probable (Schlüter, 1978; Perrichot, 2005; Perrichot et al., 2007, 2010; Girard et al., 2013; Néraudeau et al., 2013; Onoratini et al., 2009; Saint Martin et al., 2012, 2013a). Des gisements santoniens sont également répertoriés en Provence, à Piolenc et Belcodène (Choufani et al., 2013; Onoratini et al., 2009; Perrichot et al., 2007; Saint Martin et al., 2013b). Enfin un gisement d'âge encore incertain au Crétacé supérieur, probablement Turonien ou Santonien, a été découvert plus récemment en Vendée (Perrichot et Néraudeau, 2014).

La Formation Judith River au Canada contient deux gisements très fossilifères ayant livré plus de 3000 inclusions d'arthropodes. L'ambre au Canada est cité pour la première fois à Cedar Lake (Manitoba) (Tyrell, 1893), puis Grassy Lake (Alberta) dans les niveaux campaniens (70-82 Ma) (Figure 18) (Carpenter et al., 1937; McKellar et al., 2008; McKellar et Wolfe, 2010). Une Araucariaceae était considérée comme l'origine botanique de l'ambre en se basant sur des études spectroscopiques en infrarouge (Langenheim et Beck, 1968), mais aucun reste végétal fossile correspondant à cette famille n'a été retrouvé associé aux ambres. D'autres études spectroscopiques ont été menées, et combinées à l'étude de bois associés, qui ont suggéré la famille Cupressaceae (McKellar et Wolfe, 2010).

Aux Etats-Unis de nombreux gisements sont connus (Figure 18), mais celui de Sayreville, New-Jersey, est le plus connu, localisé dans la Formation Raritan du Turonien. Environ 1100 inclusions ont été répertoriées (Grimaldi et al., 1989, 2000a; Grimaldi et

Nascimbene, 2010). Des études spectroscopiques par infrarouge et RMN ^{13}C ont d'abord suggéré une Araucariaceae comme source possible de cette résine fossile (Langenheim, 1969; Lambert et al., 1996). Mais des études du bois fossile associé et une caractérisation CPG-SM de l'ambre ont ensuite indiqué que la source botanique de cet ambre était une Cupressaceae s.l. (Anderson, 2006; Grimaldi et Nascimbene, 2010). D'autres sites sont signalés dans la Formation Raritan qui s'étend à travers plusieurs états de la côte atlantique mais l'ambre est moins abondant, et l'origine botanique de ces ambres n'est pas déterminée avec précision, les familles Araucariaceae, Pinaceae et Taxodiaceae étant tour à tour proposées (Langenheim et Beck, 1965; Grimaldi, 1996; Langenheim, 2003). D'autres gisements correspondant au Crétacé supérieur sont mentionnés, avec des origines botaniques variables: en Alabama dans la Formation Eutaw (Santonien), une Taxodiaceae (Cupressaceae s.l.) est proposée comme source botanique (Knight et al., 2010); dans le Mississippi, Formation McShan, Turonien, Pinaceae et Taxodiaceae sont proposées (Langenheim, 2003); au Kansas, dans la Formation Kiowa, Crétacé supérieur, une Araucariaceae est proposée (Langenheim et al., 1965); au Wyoming, l'ambre crétacé terminal est considéré comme provenant d'une Taxodiaceae et/ou Pinaceae (Grimaldi, 2000; Langenheim, 2003). Enfin, dans le Crétacé supérieur d'Alaska, Araucariaceae et Taxodiaceae sont proposées comme les principales productrices (Dall, 1870; Usinger et Smith, 1957; Langenheim, 1969, 2003).

En Russie (C.E.I. et ex-URSS), de nombreux gisements sont répertoriés dans différentes formations géologiques (Figure 18) mais c'est plus spécifiquement en Sibérie que des ambres fossilifères ont été trouvés (Savkevich, 1974; Zherikhin et Eskov, 1999; Rasnitsyn et Quicke, 2002). La péninsule du Taimyr (Nord Sibérie) offre possiblement les plus vastes gisements du Crétacé au monde (Grimaldi, 1996). Dans le Bassin de Khatanga, Formations Ogneva (Aptien/Albien) et Begichev (Albien/Cénomaniens), les inclusions sont rares; plus de 700 inclusions ont été répertoriées dans la Formation Dolgan (Cénomaniens) à Agapa; plus de 300 inclusions dans l'ambre de Baikura-Neru Bay (Crétacé supérieur); et plus de 3000 inclusions dans l'ambre de Yantardakh, Formation Kheta (Santonien). D'autres gisements ont fourni de l'ambre avec des inclusions mais en nombre beaucoup plus modeste: Ouest-Sibérie/Oural, Formation Pokur, Crétacé supérieur; Kazakhstan, région de Chimkent, Crétacé supérieur; Caucase/Azerbaïdjan: gisement de Agdzhakend, Cénomaniens; Caucase/Arménie: région de Shavarshavan, Coniacien; Yakoutie: Formation Timmerdyakh, Cénomaniens/Turonien.

Enfin, d'autres gisements fossilifères du Crétacé sont présentés dans la Figure 18, avec indication leur origine botanique supposée. A noter que l'âge supposé cénoomanien du gisement d'Ethiopie, Formation Alem Ketema (Schmidt et al., 2010), est en révision et serait en réalité Tertiaire, probablement Miocène (Perrichot et al., en préparation-a).

2.2.5.2. Les ambres cénozoïques

Un nombre accru de gisements d'ambre s'est formé par la suite au cours du Tertiaire mais les époques Eocène et Miocène forment les productions les plus massives (Figure 19). Les sources botaniques, les couleurs et la composition chimique de ces ambres sont extrêmement variées (Tableau 4), contrairement aux ambres du Crétacé qui proviennent tous de Conifères (Figure 18) (Langenheim, 2003).

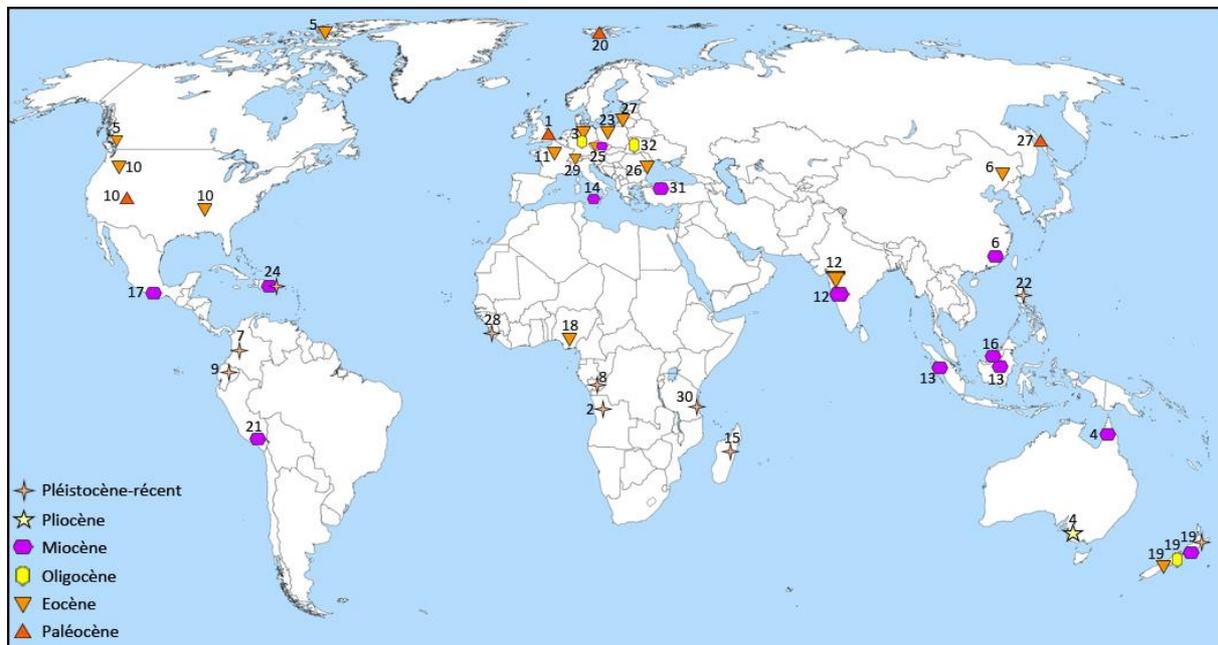


Figure 19: Localisation des gisements d'ambre cénozoïque dans le monde. (Les numéros représentent les localités présentées le Tableau 4)

Amérique du Nord. L'ambre y est relativement peu abondant et majoritairement daté de l'Eocène, sauf un gisement du Paléocène dans l'état du Montana (Figure 19) (Langenheim et Beck, 1968). L'origine botanique de ces ambres est assez variée (Tableau 4). Un des plus grands gisements se trouve en Arkansas, dans la Formation éocène de Clairborne. Une Dipterocarpaceae a été suggérée comme étant la source botanique des résines fossiles de ce gisement (Saunders et al., 1974, Langenheim, 2003). De l'ambre éocène inférieur est également trouvé en Colombie Britannique, au Canada, dont la source botanique est aussi probablement une Cupressaceae (Archibald et Makarkin, 2004). On trouve aussi à l'Eocène

l'un des gisements d'ambre les plus septentrionaux, sur l'île d'Axel Heiberg, au Canada (Grimaldi, 1996). L'ambre provenant de ce gisement est intéressant notamment par sa composition chimique. Il est l'un des rares ambres en dehors de celui de la Baltique à contenir de l'acide succinique dans sa structure moléculaire (Poulin et Helwig, 2012). Taxodiaceae et Pinaceae ont été proposées comme sources botaniques de cette résine fossile, via l'étude de bois fossiles associés à l'ambre (Mustoe, 1985). Mais Anderson et Lepage (1995) ont proposé une Araucariaceae ou une Pinaceae d'après l'étude de la composition chimique de l'ambre en Py-CPG-SM.

Amérique Centrale et du Sud. Les gisements localisés au Mexique (Chiapas) et en République Dominicaine sont parmi les plus intéressants et les plus importants du Cénozoïque (Figure 19 et Tableau 4) par la quantité d'ambre trouvée et leur grande richesse en inclusions organiques (Grimaldi et Engel, 2005; Penney, 2010; Solórzano Kraemer, 2010). La résine de ces gisements provient de diverses espèces du genre *Hymenaea*, une Angiosperme légumineuse de la famille Fabaceae (Langenheim, 1966, 1995; Lambert et al. 1989). De l'ambre miocène a également été trouvé au Pérou, mais en plus faible quantité et donc moins fossilifère, dont l'origine est encore inconnue (Antoine et al., 2006; Perrichot et al., 2014). Enfin, des copals ou résines sub-fossiles sont aussi trouvés en Colombie, Equateur ainsi qu'en République Dominicaine. L'âge de ces copals n'est pas très précis mais pourrait remonter jusqu'à Pléistocène, et tous ont comme origine botanique *Hymenaea* (Langenheim et Beck, 1968; Lambert et al., 1995; Penney et al., 2013b).

Afrique. Le continent est surtout connue pour sa production de copal, tandis que l'ambre demeure beaucoup plus rare. Les principaux gisements de copals proviennent de Zanzibar (Tanzanie), Madagascar, du Congo, de l'Angola et de Sierra Léone (Figure 19 et Tableau 4) (Langenheim, 1972; Lambert et al., 1995; Schlüter et Von Gnielinski, 1988). Ces résines sub-fossiles ont été produites par des Fabaceae du genre *Hymenaea* (Langenheim, 2003). Pour le Crétacé, de faibles quantités d'ambre non fossilifère ont été mentionnées dans le Valanginien d'Afrique du Sud (Gomez et al., 2002a,b). Un gisement encore inédit a récemment été découvert dans l'Aptien du Congo, qui livre les seuls arthropodes fossiles connus à ce jour pour le Crétacé d'Afrique (Perrichot et al., en préparation-b), puisque l'ambre supposé crétacé d'Ethiopie s'avère finalement être cénozoïque, probablement Miocène (cf. § 2.5.1. plus haut). La composition chimique de cet ambre du Congo est traitée ultérieurement dans ce travail de thèse. Le seul gisement connu d'ambre tertiaire sur le continent africain se trouve dans le sud-est de Nigéria près d'Umuahia, dans la Formation Ameki (Figure 19) (Arua, 1979; Savkevich

II- Historique

et Arua, 1988). L'origine botanique de cet ambre n'est pas encore bien définie, mais suivant sa composition chimique il pourrait avoir été produit par une Pinaceae ou une Cupressaceae s.l. (Tableau 4) (Sonibare et al., 2012). A noter qu'aucune inclusion biologique n'a été trouvée dans cet ambre.

Age Géologique	Localité	Origine Botanique	Références
Paléocène (66-56 Ma)	(1) Côte Sud-Est, Angleterre	Burseraceae	Langenheim, 2003
	(10) Montana, Etats-Unis	<i>Liquidambar</i>	Langenheim et Beck, 1968; Shedrinsky et al., 1989-91
	(20) Spitsberg, Norvège	Inconnue	Azar et al., 2011
	(27) Ile de Sakhalin, Russie	Araucariaceae	Lambert et al., 1999a, Golubev et Martirosyan, 2012
Eocène (56-33,9 Ma)	(3, 23, 27)* Région balte	Sciadopityaceae; Araucariaceae; Pinaceae	Mills et al., 1984; Beck, 1999; Wofe et al., 2009
	(3) Allemagne	Mastixiaceae	van Aarssen et al., 1994
	(5) Axel Heiberg, Canada	Pinaceae; Taxodiaceae; Araucariaceae	Mutsoe, 1985; Anderson et Lepage, 1995
	(5) British Columbia, Canada	Cupressaceae	Mutsoe, 1985; Archibald et Makarkin, 2004
	(6) Fushun, Chine	Cupressaceae	Wang et al., 2014
	(10) Arkansas, Etats-Unis	Dipterocarpaceae	Saunders et al., 1974
	(10) Wyoming, Etats-Unis	Dipterocarpaceae, Taxodiaceae, Pinaceae	Grimaldi et al., 2000b
	(10) Washington, Etats-Unis	Taxodiaceae	Mutsoe, 1985
	(11) Oise, France	Fabaceae	Jossang et al., 2008
	(12) Vastan, Inde	Dipterocarpaceae	Mallick et al., 2009
	(12) Tadkeshwar, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2009
	(12) Penandhro, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2009
	(12) Rajasthan, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2013
	(18) Formation Ameki, Nigéria	Cupressaceae? Conifère	Sonibare et al., 2012
	(19) Nouvelle-Zélande	Araucariaceae	Lambert et al., 1993; Lyons et al., 2009
	(25) Študlov, République Tchèque	Cupressaceae	Havelcová et al., 2014
	(26) Roumanie	Inconnue	Stout et al., 2000
(29) Suisse	Inconnue	Weiß, 2005	
Oligocène (33,9-23,03 Ma)	(3) Bitterfeld, Allemagne	Pinaceae, Cupressaceae	Barthel et Hetzer, 1982; Yamamoto et al., 2006

Tableau 4: L'âge géologique des gisements cénozoïques, leur localisation et origines botaniques.
* (3): Côte nord-est Allemagne; (23): Pologne; (27): Kaliningrad, Russie.

Age Géologique	Localité	Origine Botanique	Références
Oligocène (33,9-23,03 Ma)	(19) Nouvelle-Zélande	Araucariaceae	Thomas, 1969; Lambert et al., 1993; Kaulfuss et al., 2011
	(32) Rovno, Ukraine	Inconnue	Perkovsky et al., 2010
Incertain (Eocène sup., Oligocène, ou Miocène moy.) (34-14 Ma)	(14) Sicile, Italie	Inconnue	Langenheim, 2003; Ragazzi et Roghi, 2014
Miocène (23,03-5,33 Ma)	(4) Cape York, Australie	Araucariaceae, Dipterocarpaceae	Colchester et al., 2006; Sonibare et al., 2014b
	(6) Zhang Pu, Chine	Dipterocarpaceae	Shi et al., 2014
	(12) Kerala-Konkan, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2010
	(12) Neyveli, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2009
	(12) Ratnagiri, Inde	Dipterocarpaceae	Dutta et al., 2013
	(13) Bornéo, Indonésie	Dipterocarpaceae	van Aarssen et al., 1990; Lambert et al., 2013
	(13) Sumatra, Indonésie	Dipterocarpaceae	Brackman et al., 1984; Lambert et al., 2013
	(15) Sarawak, Malaisie	Dipterocarpaceae	Lambert et al., 2013
	(16) Mexique	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Solórzano Kraemer, 2010
	(19) Nouvelle-Zélande	Araucariaceae	Thomas, 1969; Lambert et al., 1993
	(21) Pérou	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)?	Antoine et al., 2006
	(24) République Dominicaine	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Langenheim, 1995
	(25) Bílina, République Tchèque	Cupressaceae	Havelcová et al., 2014
(31) Koroglu, Turquie	Cupressaceae ou Pinaceae	Sonibare et al., 2014a	
Pliocène (5,33-2,59 Ma)	(4) Victoria, Australie	Araucariaceae	Hills, 1957
Pléistocène (2,59-0,01 Ma) – récent	(2) Angola	<i>Copaifera</i> (Fabaceae)	Langenheim, 1972
	(7) Colombie	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Lambert et al., 1995
	(8) Congo	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Lambert et al., 1995
	(9) Equateur	<i>Protium?</i> (Burséraceae)	Langenheim et Beck 1968
	(15) Madagascar	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Schlüter et Von Gnielinski, 1988
	(19) Nouvelle-Zélande	Araucariaceae	Lambert et al., 1993
	(22) Philippines	Dipterocarpaceae	Langenheim, 2003
	(24) République Dominicaine	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Langenheim et Beck, 1968
	(28) Sierra Leone	<i>Copaifera</i> (Fabaceae)	Schlüter et Von Gnielinski, 1988
	(30) Zanzibar, Tanzanie	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae)	Schlüter et Von Gnielinski, 1988

Tableau 4 (suite).

Chine, Inde et Asie du Sud-Est. Deux gisements tertiaires ont été découverts en Chine (Figure 19 et Tableau 4). L'ambre de l'Eocène de Fushun est bien connu pour sa diversité d'arthropodes et plantes fossiles, et a été étudié pour ces aspects entomologiques, gemmologiques et géochimiques (Wang et al., 2011, 2014). Les études géochimiques et paléobotaniques prouvent que l'ambre de Fushun a été produit par une Cupressaceae (Wang et al., 2014). L'ambre provenant du Miocène de Zhangpu, deuxième gisement tertiaire en Chine, provient des Dipterocarpaceae suivant les études géochimiques et les résidus de plantes trouvés associés dans ce gisement (Shi et al., 2014).

En Inde, de nombreux gisements tertiaires ont été découverts depuis le début du XXI^{ème} siècle, qui sont datés soit de l'Eocène soit du Miocène (Figure 19). Parmi ces gisements, le plus étudié pour son contenu fossilifère est celui des mines de Vastan (Alimohammadian et al., 2005). Les ambres éocènes et miocènes indiens semblent tous issus de la même famille botanique, Dipterocarpaceae, d'après des études géochimiques et paléobotaniques (Tableau 4) (Alimohammadian et al., 2005; Dutta et al., 2009, 2010, 2013; Mallick et al., 2009).

En Asie, notamment Indonésie et Malaisie, les gisements d'ambre sont tous datés du Miocène (Figure 19). La plus grande pièce d'ambre au monde, qui dépasse le mètre de longueur, a été découverte dans le gisement de Sarawak en Malaisie (Langenheim, 2003). Une Dipterocarpaceae est vraisemblablement à l'origine botanique de cette énorme coulée de résine et d'autres ambres de Malaisie (Lambert et al., 2013). En Indonésie, le genre *Shorea* (Dipterocarpaceae) a été proposé comme source des gisements du Miocène de Sumatra et Bornéo en se basant sur des études spectroscopiques de la résine en infrarouge, RMN ¹³C et Py-CPG-SM (Langenheim et Beck 1965; Brackman et al., 1984; van Aarssen et al., 1990; Lambert et al., 2013).

Australie et Nouvelle-Zélande. Seuls deux gisements ont été répertoriés en Australie (Figure 19). Le premier associé à une mine de charbon datant du Pliocène de la Formation de Yallourn, Victoria, qui a fourni une petite quantité d'ambre (Poinar, 1991). Une Araucariaceae est suggérée comme source botanique en se basant sur des études spectroscopiques de RMN ¹³C, et l'étude des bois et feuilles fossiles trouvés associés à l'ambre (Tableau 4) (Hills, 1957; Lambert et al., 1993). Le deuxième gisement a été découvert sur la côte Est de la Péninsule de Cape York dans le Nord du Queensland, dont l'âge précis reste indéterminé au Tertiaire (Colchester et al., 2006). Ce gisement est le premier gisement en Australie qui a produit une grande quantité d'ambre fossilifère (Bickel, 2009;

Hand et al., 2010). Une Araucariaceae a été suggérée en premier temps comme l'origine botanique de cet ambre, en se basant sur des études spectroscopiques en infrarouge. Le spectre présente des similitudes avec ceux de la résine d'*Agathis australis* (Araucariaceae) de Nouvelle-Zélande, de certains copals et de l'ambre balte (Colchester et al., 2006). Mais Sonibare et al. (2014b) ont proposé une Dipterocarpaceae en se basant sur la composition chimique de l'ambre dominée par des polycadinènes, des biomarqueurs des Dipterocarpaceae (Tableau 4). Ces mêmes auteurs suggèrent que l'ambre de Cape York constitue un dépôt secondaire et proviendrait en réalité du Sud-Est asiatique, puisque la présence de Dipterocarpaceae n'a jamais été démontrée en Australie. Enfin, la présence d'ambre a été répertoriée sur les côtes sud-est d'Australie, avec là-encore une Dipterocarpaceae suggérée comme origine botanique, qui laisse penser qu'ils ont été ramenés d'Asie du Sud-Est par les courants océaniques (Murray et al., 1994).

En Nouvelle-Zélande, les résines fossiles sont généralement toujours associées à des lignites dans les gisements (Kaulfuss et al., 2011). De nombreux gisements ont été répertoriés, d'âge éocène, oligocène, miocène et pléistocène, ces derniers étant parfois assimilés à du copal (Kauri-resin) (Figure 19). Toutes ces résines ont une même origine araucarienne, dont le genre *Agathis* aujourd'hui encore très résinifère pourrait être le contributeur majeur de la production de ces résines fossiles et sub-fossiles (Tableau 4). La détermination de l'origine botanique est basée sur des études spectroscopiques en infrarouge et RMN ^{13}C , et des études paléobotaniques qui indiquent la présence de restes d'Araucariaceae (Thomas, 1969; Poinar, 1991; Lambert et al., 1993; Carpenter et al., 2004; Pole, 2008; Lyons et al., 2009; Kaulfuss et al., 2011; Seyfullah et al., 2015).

Europe. Les gisements d'ambre tertiaires en Europe sont nombreux et assez variés en couleur et origines botaniques (Figure 19 et Tableau 4). Un gisement intéressant est celui du Spitsberg en Norvège, parmi l'un des rares datés du Paléocène, dont l'origine botanique n'est pas encore connu (Azar et al., 2011). Il est, avec celui d'Axel Heiberg au Canada, le gisement le plus septentrional connu. D'autres gisements importants en Europe ont une origine botanique encore incertaine, même s'ils ont fourni une bonne quantité d'ambres, parfois fossilifères, comme les variétés de Roumanite en Roumanie, de Plaffeit en Suisse, de Simétite en Sicile, et l'ambre de l'île de Sakhalin en Russie (Stout et al., 2000; Langenheim, 2003; Weiß, 2005; Vavra, 2009; Ragazzi et Roghi, 2014; Golubev et Martirosyan, 2012). L'ambre éocène de Roumanie est considéré comme de l'ambre balte altéré par 'effet thermique (Stout et al., 2000). Sur la côte sud-est de l'Angleterre se trouve un des premiers

gisements d'ambre tertiaire (Paléocène) d'Europe, ayant comme source une Angiosperme de la famille des Burseraceae (Langenheim, 2003). En Turquie, le gisement d'ambre localisé dans les montagnes de Koroglu du Miocène est un des plus jeunes gisements européens, et des études géochimiques en Py-CPG-SM indiquent une source probable chez les Pinaceae, avec une moindre possibilité que ça soit aussi originaire des Cupressaceae (Sonibare et al., 2014a). Les gisements tertiaires les plus étudiés en Europe et qui ont fourni de très grandes quantités d'ambre sont localisés dans l'Oise (France), en Saxe (Allemagne), en Ukraine, et tout au long des côtes de la Mer Baltique (Dunlop, 2010; Nel et Brasero, 2010; Perkovsky et al., 2010; Weitschat et Wichard, 2010).

Le gisement éocène de l'Oise a été découvert en 1996 (Nel et al., 1999). De grandes quantités d'ambre ont été récoltées, qui sont très riches en inclusions biologiques. L'origine botanique de l'ambre de l'Oise est une Légumineuse de la famille Fabaceae, *Aulacoxylon sparnacense* (De Franceschi et De Ploëg, 2003). Des études en spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C ont permis l'identification d'une molécule unique à l'ambre de l'Oise, la Quesnoïne (Jossang et al., 2008). La composition chimique de cet ambre présente certaines affinités avec une Légumineuse récente, *Hymenaea oblongifolia* (Jossang et al., 2008).

En Ukraine, les archéologues ont décrit des décorations et des amulettes réalisées avec de l'ambre ukrainien, et datant du Paléolithique et Néolithique (Shovkoplyas, 1972; Rogachev et Anikovich, 1984). Le gisement d'ambre de Rovno se situe dans la Formation de Mezhygorje, datée de l'Oligocène (Perkovsky et al., 2010). L'ambre de Rovno a intéressé plusieurs domaines scientifiques notamment l'archéologie et la paléontologie. C'est un gisement fossilifère qui a fourni une grande diversité d'inclusions biologiques (Perkovsky et al., 2007). Mais l'origine botanique de cet ambre n'est pas encore connue, et il est considéré comme une forme oxydée de l'ambre balte (Perkovsky et al., 2010). Cette dernière hypothèse laisse supposer une origine par un Conifère, identique à celle de l'ambre balte (voir ci-dessous).

L'ambre de Bitterfeld, en Allemagne, présente une grande importance notamment au niveau de la diversité et le grand nombre d'inclusions biologiques (Barthel et Hetzer, 1982; Fuhrmann et Borsdorf, 1986). Son importance fossilifère et les grandes quantités d'ambre trouvées, ont longtemps été masquées par l'ambre balte. L'ambre de Bitterfeld a été suggéré comme étant de l'ambre balte transporté et redéposé dans cette localité, mais d'autres hypothèses évoquent une source indépendante de l'ambre balte (Dunlop, 2010). Son âge était d'abord considéré comme Eocène, mais des études plus récentes des sédiments contenant

l'ambre ont montré que ce dernier est de l'Oligocène (Knuth et al., 2002; Blumenstengel, 2004). Les études paléobotaniques faites par Barthel et Hetzer (1982) ont montré que l'ambre de Bitterfeld pourrait être produit par *Cupressospermum saxonicum* (Cupressaceae) et *Geinitzia formosa* (Geinitziaceae). Mais l'analyse chimique de la résine fossile a révélé des biomarqueurs de Pinaceae dans sa composition moléculaire (Yamamoto et al., 2006). Ces auteurs indiquent que la composition chimique de l'ambre balte est bien différente de celle de l'ambre de Bitterfeld.

Les plus grands gisements d'ambre au monde se trouvent en région balte, dans des sédiments datés de l'Eocène (Ritzkowski, 1997; Weitschat et Wichard, 2002). L'ambre balte est extrait depuis plus de 150 ans, la quantité encore disponible aujourd'hui dans la région de Yantarnyi, en province russe du Samland, est estimée à 640000 tonnes (Weitschat et Wichard, 2002). L'utilisation de cet ambre ainsi que son exploitation remonte aux temps préhistoriques, (cf. § 1. dans ce chapitre). L'ambre balte est le plus étudié dans le monde par les scientifiques depuis le XIX^{ème} siècle (Langenheim, 2003), du fait de l'abondance et la très large diversité d'inclusions biologiques animales et végétales qui y sont fossilisées (Weitschat et Wichard, 2002). Beaucoup d'études chimiques et paléobotaniques ont été menées afin de découvrir son origine botanique. Plusieurs sources distinctes sont possibles, mais environ 90% des pièces d'ambre balte correspondent probablement à la même source botanique (Langenheim, 2003). Les études paléobotaniques suggèrent *Pinus succinifera* (Pinaceae) comme plante productrice (Goeppert et Berendt, 1845), et d'autres études paléohistologiques confirment une origine chez les Pinaceae (Schubert, 1961; Pielinska, 1997; Turkin, 1997; Arnold, 1998). Les premières études chimiques, notamment la technique spectroscopie infrarouge, ont permis de différencier l'ambre balte des autres résines fossiles par la présence du « Baltic shoulder » localisé entre les bandes d'absorption de longueur d'onde 1250 et 1175 cm^{-1} (Figure 20), dans la région du spectre qualifié comme empreinte spécifique (« fingerprint ») des ambres (Beck et al., 1965; Beck, 1986). Cette région correspond à la présence de l'acide succinique, d'où la nomenclature de l'ambre balte « succinite ». Outre les études en spectroscopie IR, les autres techniques d'analyses spectroscopiques en RMN et Py-CPG-SM ont été appliquées pour la caractérisation chimique de l'ambre balte, afin de déterminer son origine botanique (Langenheim, 1969; Gough et Mills, 1972; Lambert et Frye, 1982; Mills et al., 1984; Czechowski et al., 1996; Beck, 1999). Les résultats de ces études indiquent tous une origine araucarienne. Mais les travaux plus récents de Wolfe et al. (2009) ont montré qu'il pourrait provenir d'une autre famille de Conifères, les Sciadopityaceae (genre *Sciadopitys*). Au final,

malgré toutes les études paléobotaniques et chimiques de l'ambre balte, son origine botanique reste encore incertaine.

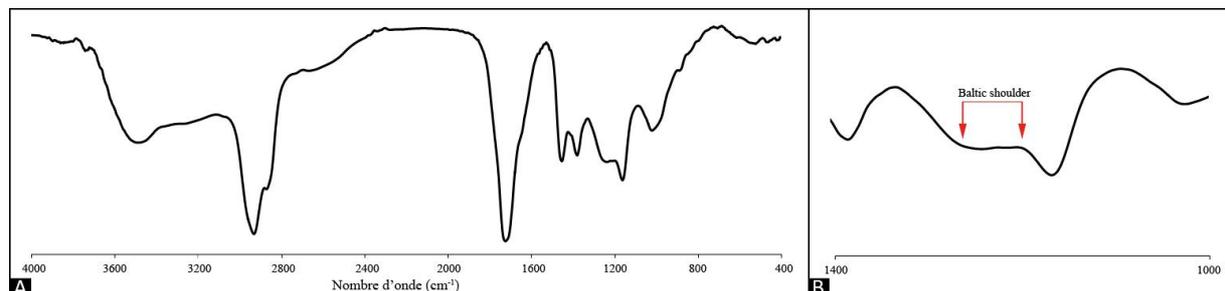


Figure 20: A) Spectre d'infrarouge de l'ambre balte; B) le « baltic shoulder » en gros plan.

2.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION CHIMIQUE

Les premières investigations chimiques des ambres remontent au XIX^{ème} siècle. Elles ont identifié la composition élémentaire des résines fossiles consistant en carbone, hydrogène et oxygène. Mais il est quasiment impossible d'établir une formule moléculaire pour l'ambre, car c'est un matériel amorphe non-cristallin. L'analyse élémentaire des différents types d'ambre a permis d'élaborer un intervalle de proportions pour chaque élément: carbone 75-87%, hydrogène 8,5-11%, oxygène 5-15%, avec une moindre proportion de soufre (<1,7%) et d'autres éléments traces (Kosmowska-Ceranowicz, 1984; Grimalt et al., 1988; Ragazzi et al., 2003; Chaler et Grimalt, 2005; Ragazzi et Schmidt, 2011). L'ambre est généralement insoluble dans les solvants organiques. La caractérisation de sa composition chimique a été acquise en analysant l'échantillon à l'état solide, au moyen de techniques analytiques spectroscopiques et chromatographiques.

2.3.1. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

Les techniques d'analyses spectroscopiques font partie des premières techniques de caractérisations des résines fossiles, spécifiquement la spectroscopie infrarouge (IR), la RMN ¹³C (Beck et al., 1964; Cunningham et al., 1973), et la spectroscopie Raman à transformée de Fourier (Raman-TF). Cette dernière présente l'avantage d'être non-destructive, avec l'analyse de l'échantillon brut. Des bijoux et des objets archéologiques ont été analysés par cette technique afin d'identifier l'origine de l'ambre utilisé pour leur fabrication, ou bien si il s'agit de fausses résines. Le Raman-TF permet aussi d'avoir une idée sur la maturation de l'ambre et son âge relatif en comparant les spectres de différentes résines fossiles entre elles. Cette

information est obtenue grâce à deux positions dans le spectre du Raman-TF, au niveau de 1640 et 1447 cm^{-1} (Figure 21) qui correspondent à la vibration du groupement C=C en élongation dans le groupe oléfinique C=CH₂ (Edwards et Farwell, 1996; Edwards et Falk, 1997; Edwards et al., 1996, 2001, 2007; Jehlička et al., 2004; Jehlička et Edwards, 2008; Winkler et al., 2001, 2003; Winkler, 2004). Cette technique n'a pas pu être mise en oeuvre durant ce travail de thèse, qui focalise essentiellement sur l'application des techniques spectroscopiques IR et RMN ¹³C.

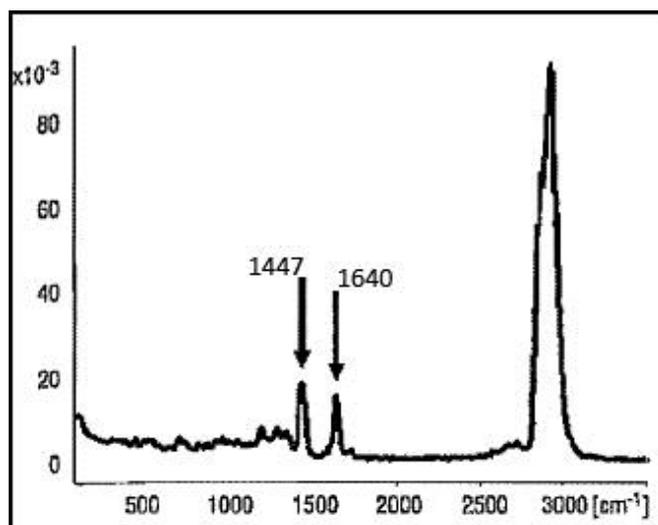


Figure 1: Un spectre Raman-TF d'un ambre de la région balte (Winkler, 2004).

2.3.1.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie IR a été la première technique de caractérisation chimique des résines fossiles, en analysant un échantillon d'ambre broyé et dont la quantité ne dépasse pas les 2 mg (Beck et al., 1964). Depuis, elle est devenue une des principales techniques de caractérisation structurale de l'ambre, et permet aussi de déterminer la potentielle origine botanique de ce dernier (Kosmowska-Ceranowicz, 1999).

Les bandes d'absorption (ou de transmission) résultantes de l'analyse des ambres par la spectroscopie IR présentent des traits caractéristiques. Le spectre d'un ambre peut être divisé en deux parties: la première partie (de 3700 cm^{-1} à 1350 cm^{-1}) englobe les bandes d'absorption qui sont communes à tous les types d'ambre; la deuxième partie (de 1350 cm^{-1} à 400 cm^{-1}) présente des bandes d'absorption relativement intenses, et qui varient entre les différents types d'ambre ce qui permet d'identifier la potentielle origine botanique de la résine et le degré de dégradation de l'ambre. Cette dernière partie est aussi appelée «zone empreinte» (*fingerprint area*). La technique IR présente plusieurs avantages, dont la rapidité

d'acquisition des données, une quantité minimale d'échantillon nécessaire pour l'analyse, et la simplicité d'application qu'elle présente. Ainsi, de nombreux types d'ambre et de résines ont été analysés de la plupart des gisements mondiaux. Des spectres infrarouges de quelques gisements sont représentés en Figure 22 à titre d'exemple.

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Groupe ment	Vibration
3450-3400	-OH dans acides carboxyliques et/ou alcools	Elongation
3078	H-C= dans exométhylène	Elongation
3000-2900	C-H dans CH, CH ₂ et CH ₃ des groupements alkyles	Elongation
1735-1710	C=O dans des esters et cétones	Elongation
1702-1695	C=O dans des acides carboxyliques	Elongation
1650-1600	C=C dans exométhylène	Elongation
1450 ± 20	C-H dans CH ₂ et CH ₃ des groupements alkyles	Déformation dans le plan
1384-1375	C-H dans CH ₃ des groupements alkyles	Déformation dans le plan
1270-1015*	C-O dans des acides carboxyliques et esters	Elongation
990 ± 15	C-H dans CH ₂ des cyclo-alcanes	Déformation dans le plan
888 ± 1	C-H dans exométhylène	Déformation hors du plan

Tableau 5: Les principales bandes dans un spectre infrarouge d'une résine fossile et/ou actuelle et leur signification. La région surlignée en rouge correspond au « Fingerprint area ». (*: Dans le cas de l'ambre balte, de 1235-1175 cm-1 correspond au « Baltic shoulder » et 1150 ± 15 le pic juste après (Figure 23).

Les bandes caractéristiques des spectres de résines fossiles et actuelles sont représentées dans la Figure 23 et le Tableau 5. Grâce à l'intensité relative de ces bandes, leur présence ou absence, les origines botaniques sont identifiées, ainsi que l'éventuel degré d'altération des résines.

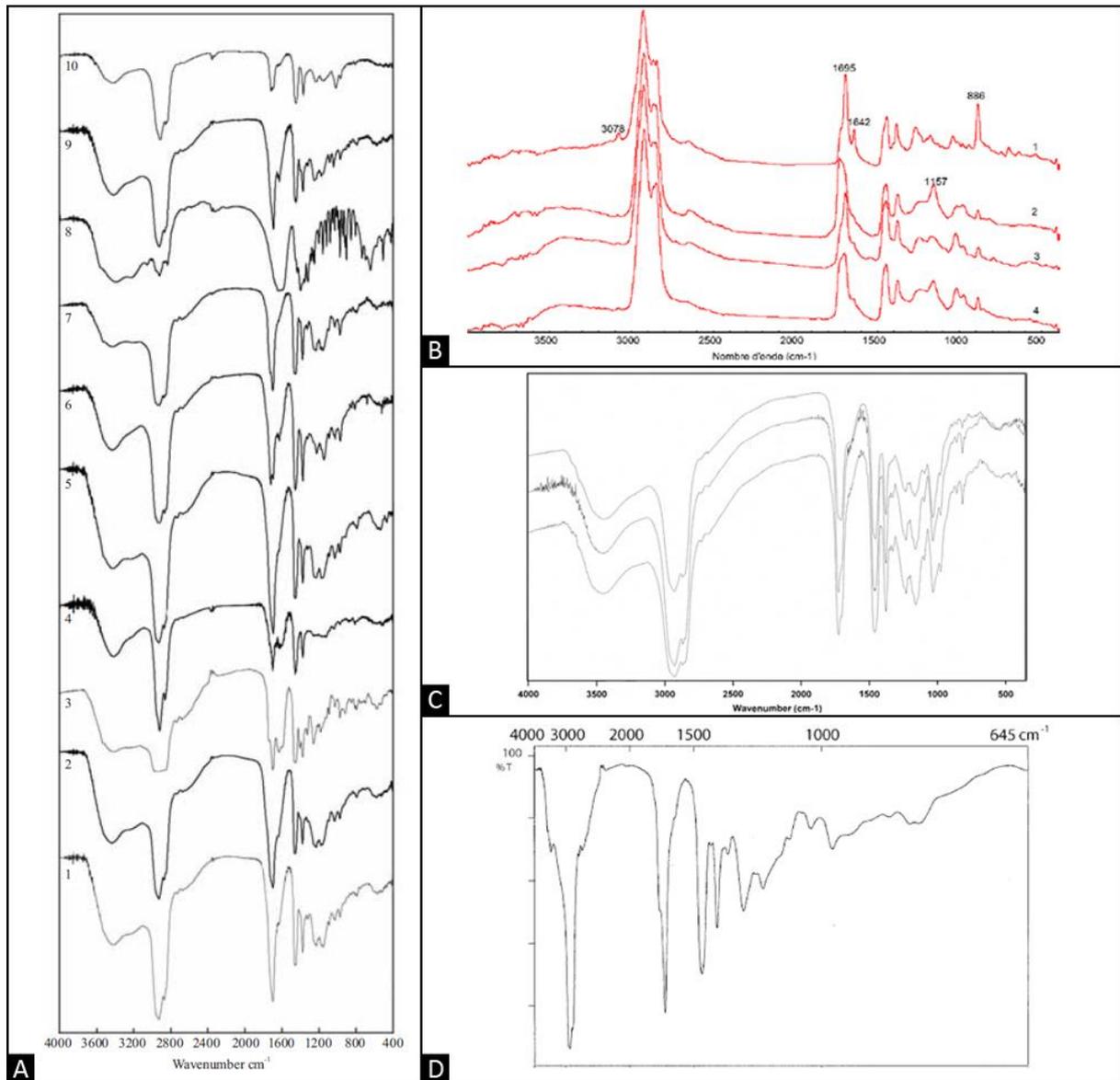


Figure 22: Des spectres infrarouges des ambres de différentes origines géographiques et de différents âges géologiques. (A) 1-9: ambres du Jurassique du Liban; 10: ambre du Crétacé inférieur du Liban (Azar et al., 2010b); (B) 1: copal du Madagascar; 2 et 4: ambres Eocène de la Baltique; 3: ambre Santonien de la Mède, France (Guiliano et al., 2006); (C): ambre du Crétacé inférieur de San Just, Espagne (Peñalver et al., 2007); (D): ambre Trias d'Italie (Roghi et al., 2006).

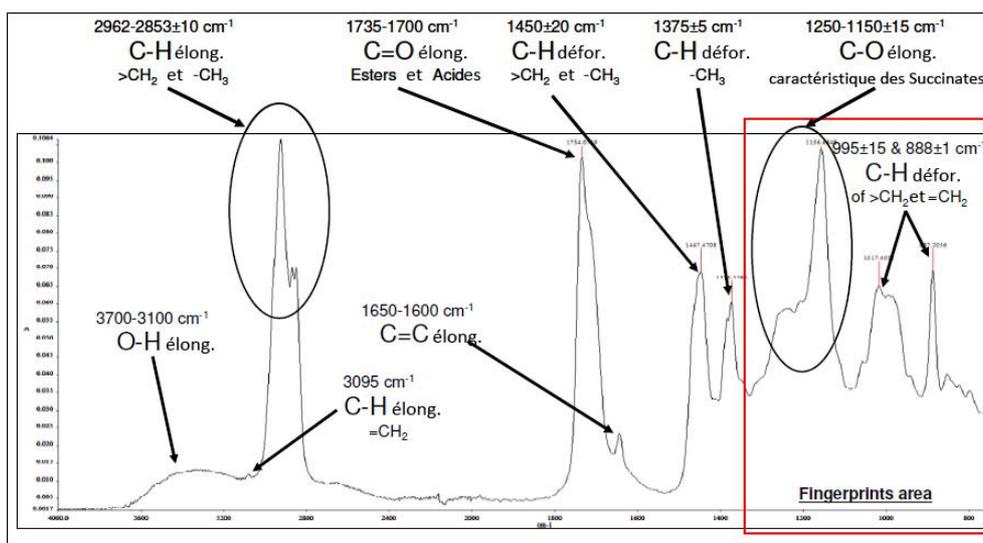


Figure 2: Les caractéristiques du spectre infrarouge de l'ambre balte (modifié d'après Pastorelli, 2009).

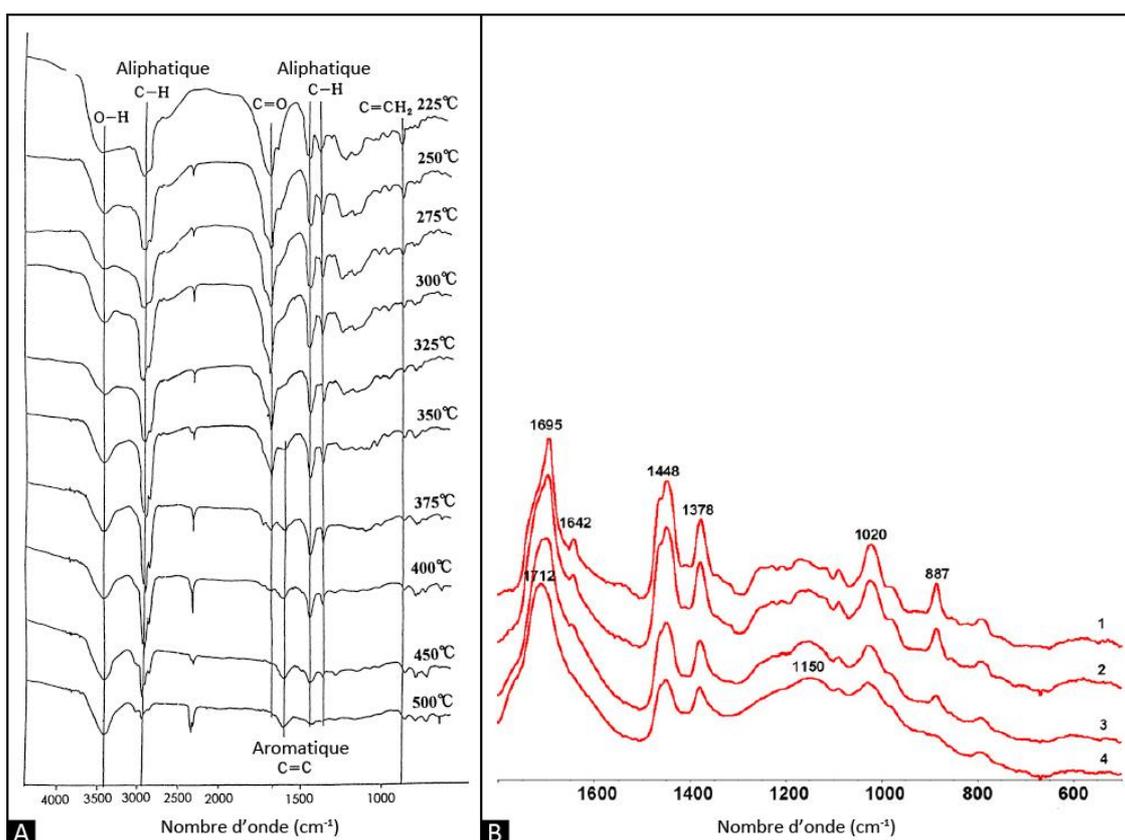


Figure 3: A) Spectres infrarouges des résines fossiles chauffées à différentes températures (Murae et al., 1995); B) Spectres infrarouges dans la région 1850-500 cm^{-1} de l'ambre de La Mède durant le traitement thermique (60°C) après: 5 jours (1), 24 jours (2), 52 jours (3) et 92 jours (4) (Guiliano et al., 2007).

Les bandes 3078, 1640 et 887 cm^{-1} caractéristiques des groupements exométhylènes sont importantes pour l'origine botanique et l'altération/vieillessement des résines. Ces bandes

sont relativement intenses dans les spectres infrarouges des ambres du Tertiaire et les résines récentes (Langenheim, 1969; Senftle et Larter, 1988; Martinez-Richa et al., 2000; Villanueva-García et al., 2005; Seyfullah et al., 2015). En revanche, elles sont faibles voire absentes dans des spectres d'ambres plus anciens (Mésozoïque) (Streibl et al., 1976; Grimalt et al., 1988; Roghi et al., 2006; Najarro et al., 2009; Azar et al., 2010b). Plusieurs études qui ont été faites sur le vieillissement simulé des résines ou des ambres, ont montré que les trois bandes 3078, 1640 et 887 cm^{-1} diminuaient ou disparaissaient, ce qui confirme leur relation avec la maturation de l'ambre (Figure 24) (Murae et al., 1995; Martinez-Richa et al., 2000; Scalarone et al., 2003; Guiliano et al., 2007; Pastorelli, 2009). Ces bandes exométhylènes, spécifiquement 887 cm^{-1} , permettent de différencier les provenances botaniques des résines actuelles (Tappert et al., 2011). L'absence de la bande à 887 cm^{-1} est remarquée dans des spectres infrarouges de résines des Pinaceae, alors qu'elle est intense dans celles des Araucariaceae et Cupressaceae s.l. L'étude menée par Tappert et al. (2011) permet ainsi de diviser les 65 espèces de Gymnospermes analysées en deux groupes: le groupe des Pinaceae dont les diterpènes ont principalement une structure type abiétanes et pimaranes; et un groupe englobant Cupressaceae s.l., Sciadopityaceae, Araucariaceae et Podocarpaceae dont les diterpènes consistent principalement en labdanes.

2.3.1.2. Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13 (RMN ^{13}C)

La spectroscopie par RMN ^{13}C permet d'obtenir des informations sur les différents groupements fonctionnels du carbone dans la résine fossile. La RMN ^{13}C en phase solide permet la caractérisation de la totalité du matériel analysé, alors qu'en phase liquide seule la partie extraite de la résine est caractérisée. Le spectre RMN ^{13}C en phase solide d'un ambre peut être divisé en trois régions: (i) carbone saturé ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) de 0 – 100 ppm; (ii) carbone insaturé (alcènes et aromatique) de 100 – 160 ppm; (iii) groupes carbonyles à des résonances supérieurs à 160 ppm (Figure 25) (Lambert et Frye, 1982).

L'application de cette technique dans la caractérisation chimique de l'ambre est assez importante, parce qu'elle permet de comprendre aussi le degré de maturation des ambres, ou même son altération et de déterminer la potentielle source botanique des résines fossiles. La maturation des ambres est déduite grâce aux résonances des carbones des exométhylènes à 108 – 110 ppm ($\text{C}=\text{CH}_2$) et 148 – 150 ppm ($\text{C}=\text{CH}_2$) (Lambert et al., 1993; Martinez-Richa et al., 2000; Kimura et al., 2006). Ainsi, l'intensité des résonances des exométhylènes diminue

avec la maturation, et celle des carbones (C=C) endocycliques résonant entre 125 et 140 ppm augmente (Figure 26) (Lambert et al., 1993; Martinez-Richa et al., 2000; Kimura et al., 2006).

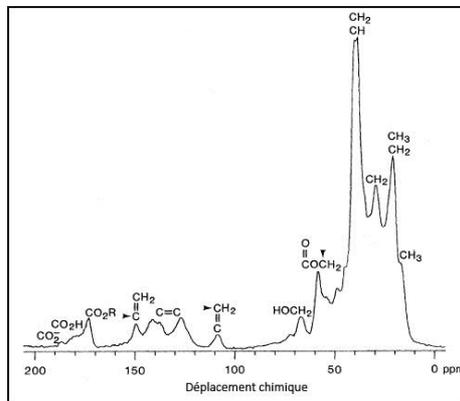


Figure 25: Un spectre RMN 13C d'un ambre balte (Lambert et Frey, 1982).

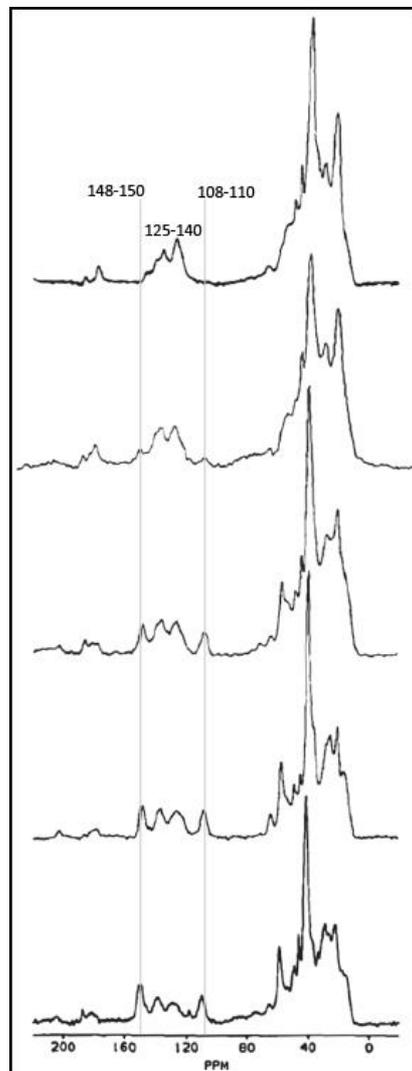


Figure 26: Les spectres RMN 13C des résines fossiles de la Nouvelle-Zélande de différents âges: Du haut jusqu'en bas: Eocène (no. 125, Hikurangi Coalfield), Eocene (no. 144, Rotowaro Coalfield), Eocene (no. 124, Garvey Creek Coalfield), Miocene (no. 122, Roxburgh Coalfield), and 31 120 BP (no. 129, Awanui) (d'après Lambert et al., 1993)

Deux classifications des résines fossiles et actuelles ont été établies en se basant sur les plantes résineuses, les origines botaniques des ambres, l'intensité de la résonance des groupements exométhylènes (Lambert et al., 1999b, 2005; Lambert et al Poinar, 2002). La classification concernant les résines fossiles comporte 5 classes (A, B, C, D et E) (Lambert et Poinar, 2002; Lambert et al., 2015), alors que celle des résines actuelles contient 9 classes (Lambert et al., 2005). Les détails de la classification des résines fossiles sont présentés dans le Tableau 6 et quelques exemples de spectres en Figure 27. Il faut noter que le groupe C, correspondant aux ambres de la région balte, présente beaucoup de similitudes avec les résines fossiles du groupe A, sauf l'intensité remarquable de la résonance des exométhylènes (110 et 150 ppm). Ainsi, d'après Lambert et Poinar (2002), l'ambre balte a certaines affinités avec les Araucariaceae et en particulier le genre *Agathis* (Figures 25, 26), même si plusieurs origines botaniques ont été proposées pour l'ambre balte. Dans le groupe D caractéristique des Fabaceae/Leguminosae, spécifiquement le genre *Hymenaea*, nous trouvons l'ambre du Chiapas (Mexique), malgré l'absence des exométhylènes qui est le résultat d'une certaine condition de dégradation de la résine fossile par une probable activité volcanique (Figure 27, D1). Mais cet ambre est attribué à la classe D du fait de la région aliphatique du spectre RMN ¹³C qui présente de grandes affinités avec celui de *Hymenaea* (Lambert et Poinar, 2002). Cette classification peut être corrélée avec la classification d'Anderson et Winnans (1992), où groupe A correspond à la classe Ib, le groupe B correspond à la classe II, le groupe C correspond à la classe Ia, et le groupe D correspond à la classe Ic (Lambert et al., 2002).

Groupe	Localité	Origine botanique	Caractéristiques du spectre RMN ¹³ C
A	diffuser partout dans le monde	Araucariaceae en général	- Exométhylène (δ110-150 ppm): faible-absent - Plusieurs pics dans la région aliphatique avec dominance de δ40 ppm, et épaule à δ 15 ppm
B	diffuser partout dans le monde	Dipterocarpaceae	- Exométhylène (δ110-150 ppm): absent - Carbone (C=C) endocyclique (δ120-140 ppm): important - 4 pics majeurs dans régions aliphatique
C	Région balte	Conifères	Grande similarité avec groupe A, mais résonance intense des exométhylènes
D	Amérique du Sud, Caraïbes, Afrique et Oise (France)*	Fabaceae en général (<i>Hymenaea</i>)	- Exométhylène (δ110-150 ppm): intense - plusieurs pics avec forte intensité dans la région aliphatique

Tableau 6: Classification des résines fossiles avec leur caractéristique (d'après Lambert et al., 2015; * Oise ambre d'après Jossang et al., 2008).

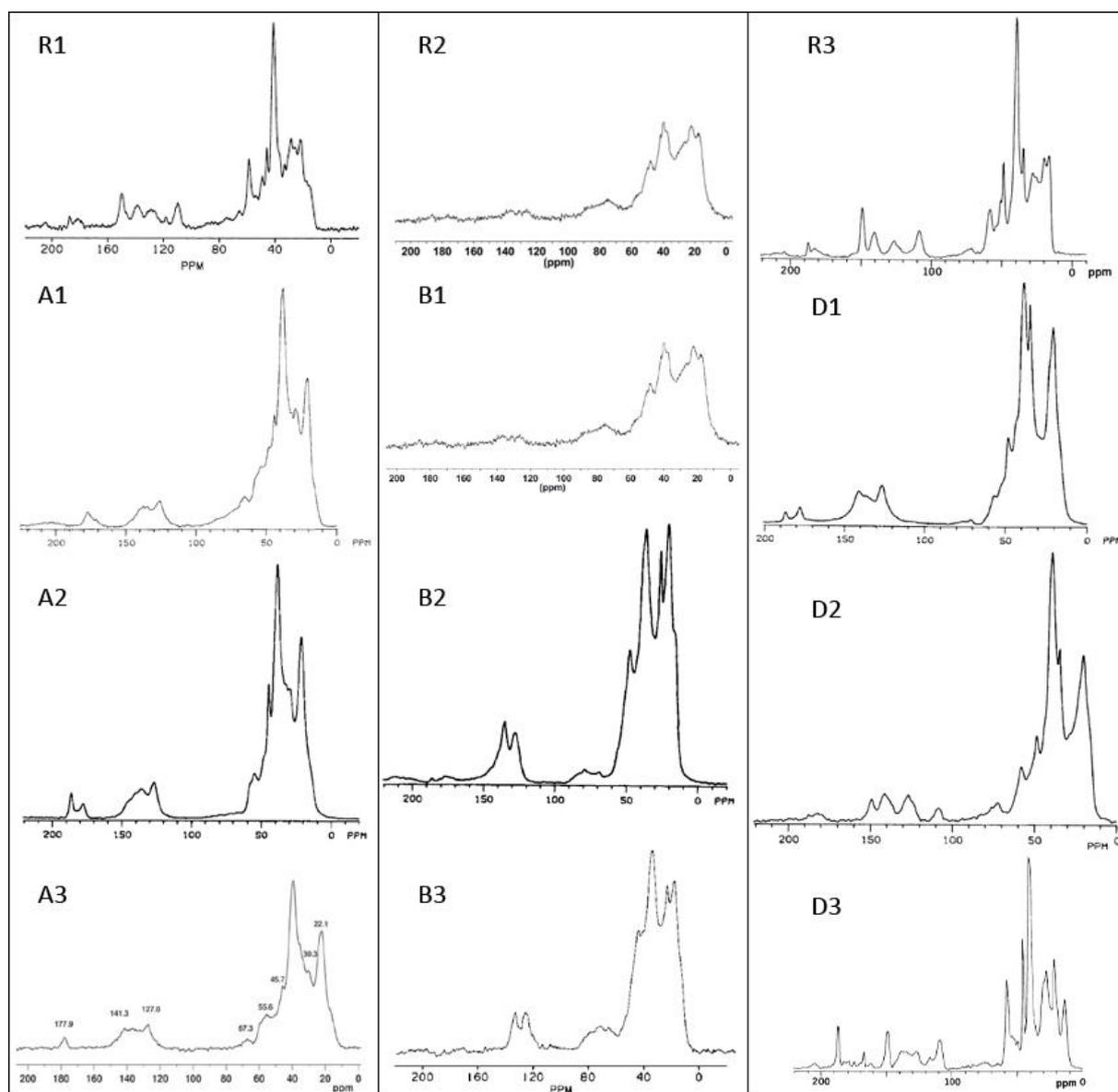


Figure 27: Les spectres RMN ^{13}C : des résines actuelles R (R1: *Agathis* sp.; R2: *Shorea hopeifolia*; R3: *Hymenaea courbaril*); des résines fossiles du groupe A (A1: rumanite de Roumanie; A2: Alaska; A3: Recôncavo, Brésil); des résines fossiles du groupe B (B1: Sumatra, Indonésie; B2: Arkansas, Etats-Unis; B3: Cape Patterson Coal Mines, Australia); des résines fossiles et copal du groupe D (D1: Chiapas, Mexique; D2: La Aguita, République Dominicaine; D3: Copal du Congo) (d'après: Lambert et al., 1985, 1988, 1989, 1990, 1993, 1995, 1996, 2013; Pereira et al., 2013).

La deuxième classification concernant les résines actuelles permet de déterminer plus spécifiquement l'origine botanique des résines avec la technique RMN ^{13}C . Lambert et al. (2005) proposent neuf classes dont six comportent des familles botaniques productrices de résine capable de se préserver pour former l'ambre. La classification est basée sur les différents types de profils présentés par les résines analysées, en se concentrant sur les déplacements chimiques (ppm): carbone saturé (C-C) en liaison seulement avec des hydrogènes δ 10-50; carbone saturé en liaison avec l'oxygène (C-O) δ 60-80; carbone insaturé

(C=C) δ 110-150; groupement carbonyle (C=O) δ 170-210, correspondant à la résonance des carbones en liaison avec deux oxygènes (O-C-O), absente dans les résines mais présente dans les gommés. Le groupe CA englobe des résines produites par les Cupressaceae et les Araucariaceae; le groupe S représente la seule espèce *Sequoia sempervirens* (Cupressaceae: Sequoioideae); le groupe P comporte les résines produites par les Pinaceae; le groupe FL représente les résines produites par des Fabaceae/Leguminosae; le groupe D englobe des résines de Dipterocarpaceae; le groupe B correspond aux Burseraceae. Les autres groupes comportent des familles productrices de gomme: groupe E (*Euphorbia tirucalli*, Euphorbiaceae), groupe C (*Clusia rosea*, Clusiaceae) et groupe R (*Amyris elemifera*, Rutaceae) (Lambert et al., 2005).

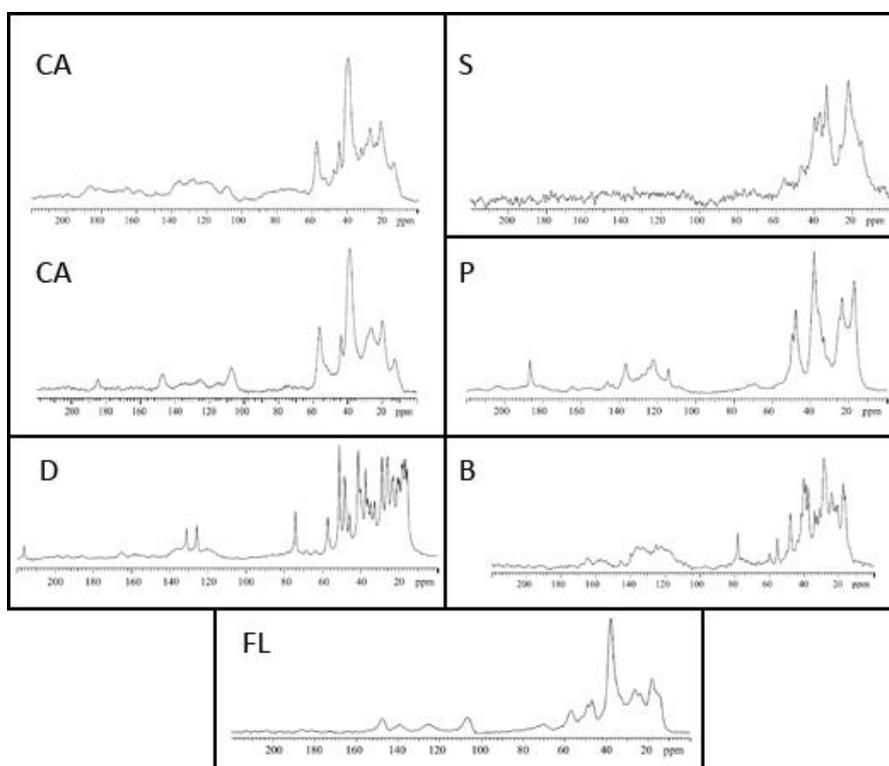


Figure 28: Les spectres RMN ^{13}C des résines correspondantes à la classification de Lambert et al. (2005). CA: résine de *Metasequoia glyptostroboides* (spectre du haut), résine de *Agathis* sp. (spectre du bas); S: résine de *Sequoia sempervirens*; P: résine de *Pinus rudis*; D: résine de *Dipterocarpus alatus*; B: résine de *Dacryodes excelsa*; FL: résine de *Copaifera* sp.

2.3.2. CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE AU SPECTRE DE MASSE (CPG-SM), PYROLYSE-CPG-SM ET THERMOCHEMIOLYSE-CPG-SM

Les techniques spectroscopiques IR et RMN ^{13}C montrent des limites concernant la caractérisation chimique des ambres, puisqu'elles fournissent des spectres qui ont des profils assez similaires, ce qui ne permet pas toujours de bien différencier les ambres et leurs origines

botaniques. L'application de la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CPG-SM) permet d'identifier de nombreux constituants de l'ambre, préciser les origines botaniques, et de déterminer sa structure moléculaire. Cette dernière apporte des informations utiles sur les conditions de préservation de la résine au travers des temps géologiques, et ainsi expliquer le processus diagénétique de certaines molécules (Simoneit et Mazurek, 1982; Clifford et al., 1999; Otto et Wilde, 2001; Stefanova et al., 2002; Tuo et Philp, 2005; Hautevelle et al., 2006).

Certains groupes de molécules identifiées dans les ambres sont des biomarqueurs chimiques pour les familles botaniques. Les biomarqueurs des résines produites par des familles de Conifères ont été présentés dans le tableau 3, ainsi que certaines structures moléculaires dans la figure 10. Certaines molécules sont présentées en Figure 29: les acides agathiques qui sont des biomarqueurs des Araucariaceae, les diterpènes phénoliques qui sont des biomarqueurs des Cupressaceae et Podocarpaceae, et les callitrisates qui le sont pour les Cupressaceae. Les résines d'Angiospermes comportent des triterpènes qui sont absents dans les résines de conifères. Parmi ces triterpènes, les amyrines sont communes chez la plupart des Angiospermes résinifères, mais ces molécules sont plus présentes dans les résines produites par les Burseraceae (Becerra et al., 2001). Le lupeol est aussi un biomarqueur pour cette famille (Langenheim, 2003; Yamamoto et al., 2006). Les résines produites par des Légumineuses (Fabaceae) contiennent une configuration énantiomérique des labdanes, qui est à la base de l'acide ozoïque, l'ozol (alcool correspondant) et l'acide zanzibarique (Anderson et al., 1992). Les Dipterocarpaceae produisent des résines dont les biomarqueurs sont des polymères de cadinène (polycadinène) et les dammaranes et ses dérivés. Les biomarqueurs de cette dernière famille ont été bien étudiés par les travaux de van Aarssen, dont les résines fossiles correspondantes font partie de la classe II dans la classification d'Anderson (van Aarssen et al., 1990, 1991, 1992, 1994; van Aarssen et de Leeuw, 1991, 1992; van Aarssen, 1992; Dutta et al., 2013). Enfin les résines produites par des Hammamelidaceae sont des polystyrènes naturels formés à partir de l'acide cinnamique et ses esters (Pastorova et al., 1998). Le tableau 7 regroupe les biomarqueurs des Angiospermes avec leurs familles correspondantes, et les structures moléculaires sont représentées dans les figures 10 et 15.

Gough et Mills en 1972 ont été les premiers à déterminer la composition chimique de l'ambre balte, en analysant sa fraction extraite avec de l'éther. Ainsi, une première structure moléculaire de l'ambre balte a été proposée, comportant majoritairement des composés de

II- Historique

labdanes, avec en moindre quantité des abiétanes et pimaranes. Une Araucariaceae était alors proposée comme source botanique de l'ambre balte.

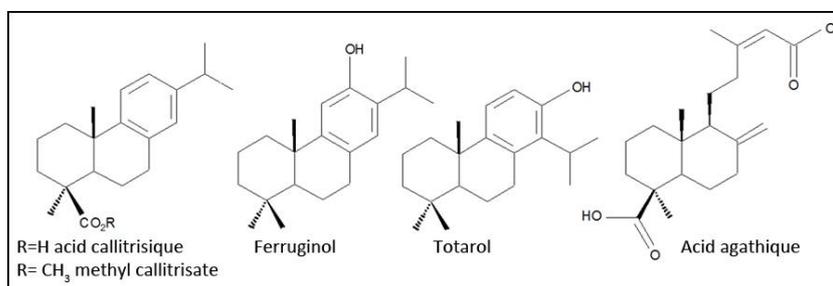


Figure 29: Certains biomarqueurs de Cupressaceae s.l. (callitrisate, ferruginol et totarol) et des Araucariaceae (acide agathique).

Origine botanique	Biomarqueurs
Angiospermes	Triterpènes, α - et β -amyrines
Fabaceae/Leguminosae	Acide ozoïque, ozol et acide zanzibarique
Dipterocarpaceae	Polycadinènes, structure moléculaire des dammaranes
Burseraceae	α - et β -amyrines, lupeol; exclusivement la dominance des structures lupane, ursane et oelanane
Hammamelidaceae	Acide cinnamique et ses esters

Tableau 7: Les principales familles botaniques résineuses des angiospermes et leurs biomarqueurs chimiques correspondants.

De nombreuses analyses par CPG-SM des ambres de différentes régions et âges ont ensuite été effectuées. Les extractions des résines fossiles ont été faites par deux mélanges de solvant, le premier du dichlorométhane avec du méthanol, le deuxième du chloroforme avec du méthanol, chacun avec des ratios différents, suivant les études. Ainsi la structure moléculaire de plusieurs types de résines fossiles a été élaborée et leur origine botanique a été déterminée (Grantham et Douglas, 1980; Mills et al., 1984; Grimalt et al., 1988; Czechowski et al., 1996; Otto et al., 2002; Chaler et Grimalt, 2005; Pereira et al., 2009; Engelbrecht et al., 2010; Menor-Salván et al., 2010; Shi et al., 2014). Toutes ces études citées ont analysé seulement la fraction extraite de la résine fossile par le solvant organique appliqué. Pereira et al. (2009) ont analysé des ambres de trois localités crétacées du Brésil. Les compositions moléculaires des ambres comprenaient des diterpènes ayant des structures de kauranes, phyllocladanes, et un dérivé de l'acide callitrisique, et l'absence des diterpènes phénoliques était remarquée. Ainsi les familles Araucariaceae, Cupressaceae, Cheirolepidiaceae et

Podocarpaceae ont été proposées comme origines botaniques possibles pour ces résines fossiles. Les travaux de Mills et al. (1984) et Czechowski et al. (1996) ont permis d'identifier un grand nombre de molécules dans la composition chimique de l'ambre balte avec la technique CPG-SM. Cette composition est dominée par les diterpènes, mais aussi une large partie de sesquiterpènes (exemple: cadinène, dihydro-*ar*-curcumène, dihydrocadinène) et monoterpènes (exemple: fenchol, borneol, camphor, cymène). L'acide succinique était toujours le composant caractérisant cet ambre balte, d'où son nom de « succinite ». Il est considéré caractéristique de l'ambre balte mais l'ambre canadien d'Axel Heiberg contient lui aussi de l'acide succinique (Anderson et LePage, 1995). L'origine botanique proposée est une Araucariaceae.

Le couplage du processus de pyrolyse avec la CPG-SM (Py-CPG-SM) s'est révélé intéressant pour établir rapidement, sans préparation, des empreintes chimiques caractéristiques de divers échantillons d'ambre. Ainsi la Py-CPG-SM et la thermochemolyse (THM)-CPG-SM analysent la fraction totale de l'ambre, et plus d'informations sont acquises concernant sa composition et sa structure chimique (Anderson, 1995). L'application de ces techniques a permis une classification de l'ambre établie par les travaux d'Anderson et ses collègues (Figure 11 et Tableau 2) (Anderson et Winans, 1991; Anderson et al., 1992; Anderson et Botto, 1993; Anderson, 1994, 1995). Cette classification peut être liée à la source botanique de l'ambre, et fournit également des indices concernant la diagénèse des polymères à travers leur structure chimique.

Les polyabdanoides caractéristiques de la classe I sont les plus répandus dans le monde. Ces polyabdanoides sont présents dans la composition moléculaire des résines de Conifères et d'Angiospermes. Ils sont bien préservés dans les résines durant le processus de l'enfouissement. Trois sous-classes dérivent de cette classe I. Les sous-classes Ia et Ib englobent des ambres contenant des polymères d'acide communique ou communol (Figures 11, 30 et Tableau 2). Le polymère de base est le même mais les diterpenoïdes sont réticulés avec de l'acide succinique dans la classe Ia, et pas dans la classe Ib. Donc, la présence de l'acide succinique dans les ambres fournit une caractéristique géographique, spécifiquement la région balte, et une discrimination de son origine botanique. Majoritairement, les ambres correspondant aux classes Ia et Ib ont été produits par des Conifères. Les principaux ambres correspondants à ces classes sont: l'ambre balte pour la classe Ia; et les ambres du Taimyr (Crétacé supérieur), Myanmar (Cénomaniens), Nigéria (Eocène), et certains ambres de la République Tchèque (Miocène) pour la classe Ib (Anderson et Winans, 1991; Anderson,

1993; Dutta et al., 2011; Sonibare et al., 2012; Havelcová et al., 2014). La sous-classe Ic présente la même structure moléculaire que les classes Ia et Ib, mais avec une configuration énantiomérique (Figures 11, 30 et Tableau 2). La structure du polymère dérive alors de l'acide ozoïque et l'acide zanzibarique. Cette composition est généralement caractéristiques des résines produites par *Hymenaea* (Fabaceae/Leguminosae). Les ambres tertiaires de la République Dominicaine et du Mexique font partie de la classe Ic (Anderson, 1995), ainsi que les copals de l'Afrique de l'Est et de l'Amérique du Sud (Vávra, 2009). Un exemple des chromatogrammes obtenus par Py-CPG-SM des ambres de classe Ia, Ib et Ic est représenté en figure 31.

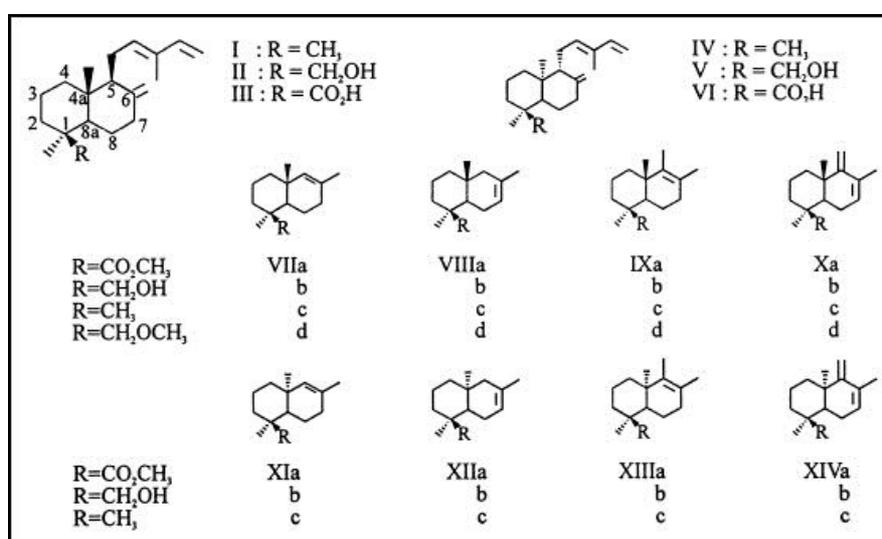


Figure 30: Les produits structures bicycliques des dérivés des polylabdanoïdes obtenus par Py-CPG-SM, des classes Ia, Ib (VII, VIII, IX et X) et Ic (XI, XII, XIII et XIV) (Anderson, 1995).

Les ambres de la classe II sont caractérisés par des polymères de cadinène, les polycadinènes (Figure 11 et Tableau 2). Les unités des polycadinènes sont des sesquiterpénoïdes bicycliques de cadinène qui peuvent se polymériser aussi pour former des bicadinanes, un triterpénoïde (Langenheim, 2003). Les résines fossiles de cette classe sont produites par une famille d'Angiospermes, les Dipterocarpaceae. La majorité des gisements d'ambre de classe II est localisée en Asie du Sud-Est, Inde et Cape York en Australie (Dutta et al., 2009, 2010; Mallick et al., 2009; Sonibare et al., 2014b). Un exemple de chromatogrammes des résines fossiles de l'Inde est représenté dans figure 32.

La classe III est caractérisée par des polystyrènes naturels (Figure 11 et Tableau 2). Le polymère est formé à partir de l'acide cinnamique et ses esters correspondants. Les résines de cette classe correspondent à une Angiosperme de la famille des Hammamelidaceae, spécifiquement le genre *Liquidambar* (Pastorova et al., 1998). Des gisements de ce type de

résine, peu nombreux, se trouvent aux Etats-Unis dans le Montana ou le New Jersey (Grimaldi et al., 1989; Shedrinsky et al., 1991).

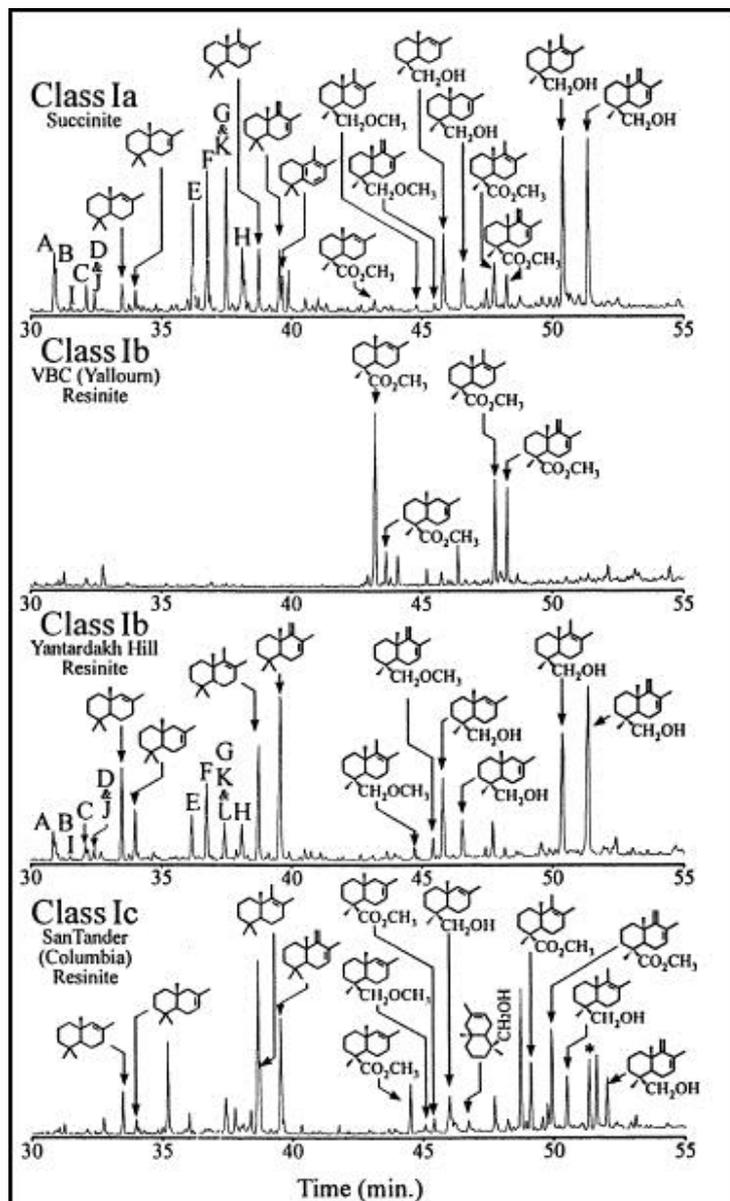


Figure 31: Une partie du chromatogramme Py-CPG-SM des ambres de classes Ia, Ib et Ic, représentant les dérivés bicycliques des polyabdanoides avec une configuration régulière et énantiomérique (Anderson, 1995).

Les résines de la classe IV sont caractérisées par une structure moléculaire basée sur des sesquiterpénoïdes, spécifiquement le cédrane (Figure 11 et Tableau 2). Ce type de sesquiterpénoïdes apparemment n'est pas polymérique. Un exemple des résines fossiles de cette classe est l'ambre de Moravie (Streibl et al., 1976; Anderson et al., 1992). D'après Anderson et al. (1992), plus d'investigation est nécessaire afin de mieux déterminée la structure chimique et l'origine botanique des résines de cette classe.

Enfin, la classe V est caractérisée par des résines dont la structure moléculaire est basée sur des acides carboxyliques d'abiétanes et pimaranes non polymériques (Anderson et Botto, 1993). Une probable origine de Pinaceae pourrait être proposée pour les résines de cette classe, mais des investigations plus poussées sont encore nécessaires.

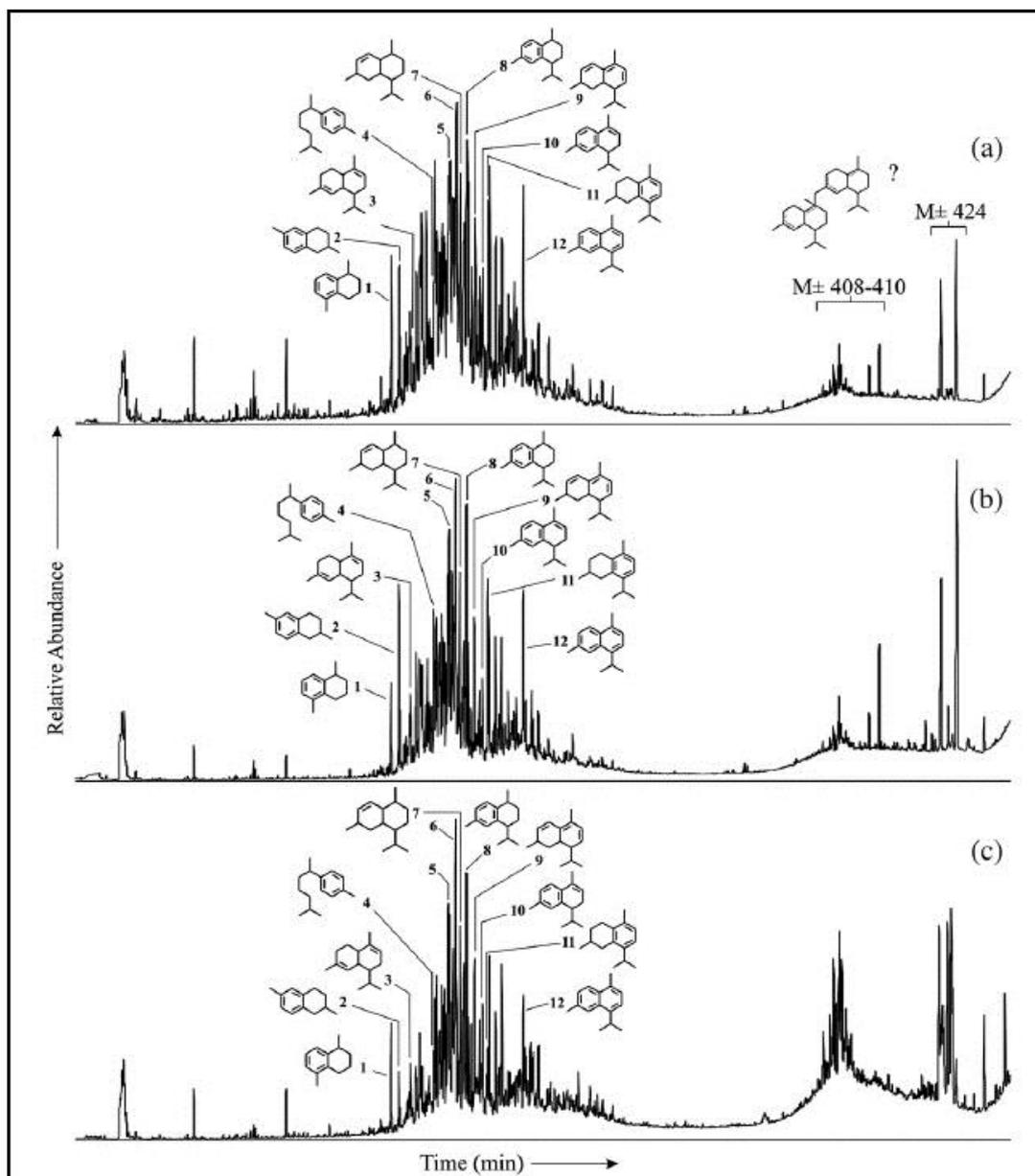


Figure 32: Des chromatogrammes des échantillons de résines fossiles de (a) bassin de Cambay, âge Eocène de l'Inde; (b) bassin de Kutch, âge Eocène inférieur de l'ouest de l'Inde; (c) bassin de Cauvery, du Miocène, sud de l'Inde (Dutta et al., 2009).

Une dernière classe d'ambre, la classe Id, a été proposée par Poulin et Helwig (2012) à partir de l'étude de l'ambre éocène d'Axel Heiberg. Cette classe est caractérisée par la présence de l'acide succinique, et les polylabdanoïdes identifiés dans cette classe ont une configuration énantiomérique, similaire à la classe Ic. Les analyses de Poulin et Helwig

(2012) ont été menées en THM-CPG-SM et en utilisant l'hexaméthylidisilazane (HMDS) comme agent méthylant au lieu de l'hydroxyde du tetraméthylammonium (TMAH) appliqué par les travaux d'Anderson. A noter que Anderson et LePage (1995) ont également détecté l'acide succinique dans l'ambre d'Axel Heiberg. *Pseudolaryx* est supposée être à l'origine botanique de cette résine fossile (Anderson et LePage, 1995; Poulin et Helwig, 2012).

Finalement, CPG-SM, Py-CPG-SM, THM-CPG-SM ont apporté beaucoup d'information et de données à la caractérisation chimique de l'ambre, concernant les structures squelettiques ou les origines botaniques des résines fossiles et leurs biomarqueurs correspondants. Certaines molécules identifiées dans les résines fossiles n'ont pas une valeur chemotaxonomique, mais elles sont importantes du point de vue diagénétique pour mieux comprendre le degré de maturation de l'ambre et les caractéristiques du gisement. A titre d'exemples parmi les molécules qui sont des produits diagénétiques des sesquiterpénoides et diterpénoides: ionène, méthylionène, des alkyl benzènes, et alkyl naphthalène. Les sesquiterpènes sont très abondants en général dans toutes les résines actuelles et fossiles, les sédiments et les charbons (Mills et al., 1984; Simoneit et al., 1986; Alonso et al., 2000; Otto and Simoneit, 2001; Otto et al., 2002, 2003, 2007; Chaler and Grimalt, 2005; Yamamoto et al., 2006). Enfin d'autres types de molécules qui sont des produits diagénétiques ont été identifiés dans quasiment la majorité des ambres du monde, ce sont les 16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene et 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene, rétène et pimanthrène (Simoneit et al., 1986).

2.4. MATURATION DES RESINES: PROCESSUS DIAGENETIQUE DES BIOMARQUEURS DITERPENIQUES

Les processus diagénétiques des principaux groupes de diterpènes trouvés dans les résines fossiles, sont décrits dans cette partie. Les composés diterpéniques subissent différents types de changement consistant en une aromatisation, une réduction, une dismutation et une polymérisation de leur structure, aboutissant à des composés aromatisés et hydrogénés (Otto et Simoneit, 2002). Les conditions d'aérobies et d'anaérobies affectent les composés diterpéniques de la résine, depuis sa sécrétion jusqu'à son enfouissement, par des dégradations microbiennes et des altérations non-biologiques (Pereira et al., 2009).

Le processus diagénétique de l'acide abiétique (**I**) (précurseur biologique) aboutit à la

formation du rétène (**XII**), et du simonellite (**V**), dans des conditions d'aérobie. Tandis que le fichtelite (**IV**) se forme par réduction de l'acide abiétique dans des conditions d'anaérobie (Figure 33) (Simoneit, 1986; Simoneit et al., 1986; Otto et Simoneit, 2002). Ainsi, la formation du rétène passe par plusieurs composés intermédiaires. L'acide déhydroabiétique (**II**) et le déhydroabiétane (**III**) sont le produit d'aromatisation de l'acide abiétique, et le simonellite (**V**) est dérivé de ces 2 derniers. Alors que les déhydroabiétines (**VII**) sont obtenus par la décarboxylation du composé **II**, et la déméthylation du composé **III**. L'altération des précurseurs biologiques de déhydroabiétane (**III**) et des acides pimariques (**XIV**) et isopimariques (**XIII**) aboutit à la formation des trisnorabiétatriènes (**X**), et dans le cas de dismutation de ces composés le pimanthrène (**XVII**) est formé (Figure 33) (Cheng, 1988; Otto et al., 2002; Tuo et Philp, 2005). La formation des composés **XVII** et **X** passe par des intermédiaires. Le bisnordéhydrobiétane (**VIII**) est le produit d'altération à la fois des acides pimariques, isopimariques et du déhydrobiétane (Tuo et Philp, 2005). Le processus diagénétique des kauranes et phyllocladanes (biomarqueurs des Araucariaceae et peu présent dans d'autres conifères) aboutit à la formation du rétène (Otto et Wilde, 2001; Otto et al., 2002).

Les diterpènes phénoliques, biomarqueurs des Cupressaceae s.l. et Podocarpaceae, aboutissent aussi par les processus diagénétiques aux simonellite et rétène (Figure 34). Des composés intermédiaires sont produits durant ces processus, exemples: 18-hydroxyferruginol (**XXI**), 6,7-Déhydroferruginol (**XXII**), 18-norferruginol (**XXIII**) et 12-hydroxysimonellite (**XXIV**) (Otto et al., 1997; Otto et Simoneit, 2001; Stefanova et al., 2002; Hautevelle et al., 2006).

Les alkyls -decalin, -tetralin, naphthalènes sont des produits diagénétiques d'altération de plusieurs composés diterpéniques et sesquiterpéniques. L'altération des acides labdanoïques aboutit ainsi à ces produits de diagénèse par fonctionnalisation et aromatisation (Figure 35) (Anderson, 1995; Armstroff et al., 2006; Pereira et al., 2009). Parmi, les composés intermédiaires du processus de la diagénèse, nous trouvons les acides E- et Z-19-nor-labda-8(20),12-dien-15-oïques, qui sont normalement identifiés dans la majorité des Conifères, mais parfois spécifiques aux Araucariaceae.

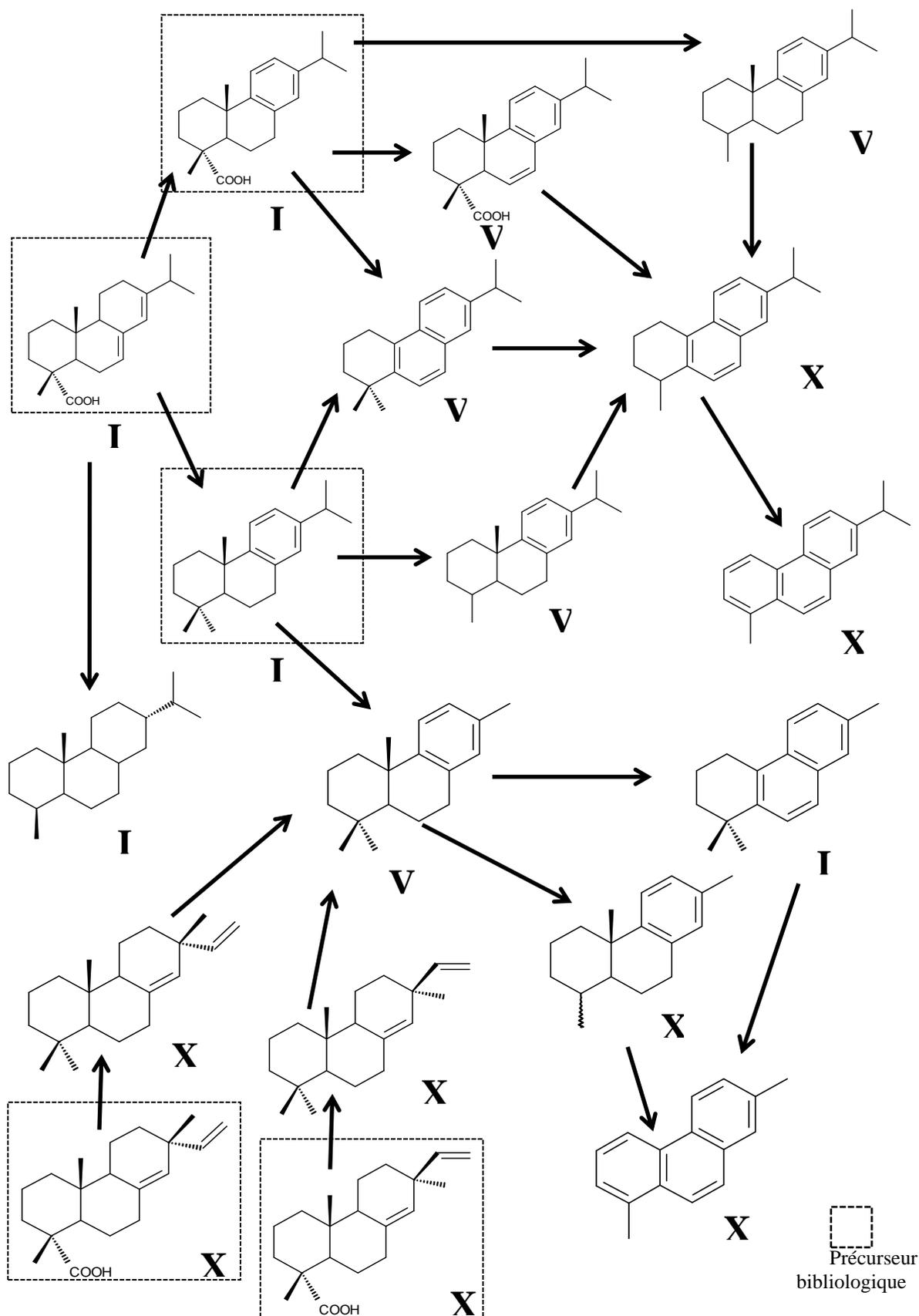


Figure 33: Processus diagénétiques des abiétanes et pimaranes (modifié d'après: Simoneit et Mazurek, 1981; Otto et Simoneit, 2001, 2002; Hautevelle, 2005; Tuo et Philp, 2005; Hautevelle et al., 2006; Menor-Salván et al., 2010). Les numéros latins correspondent aux noms des composés dans tableau 8.

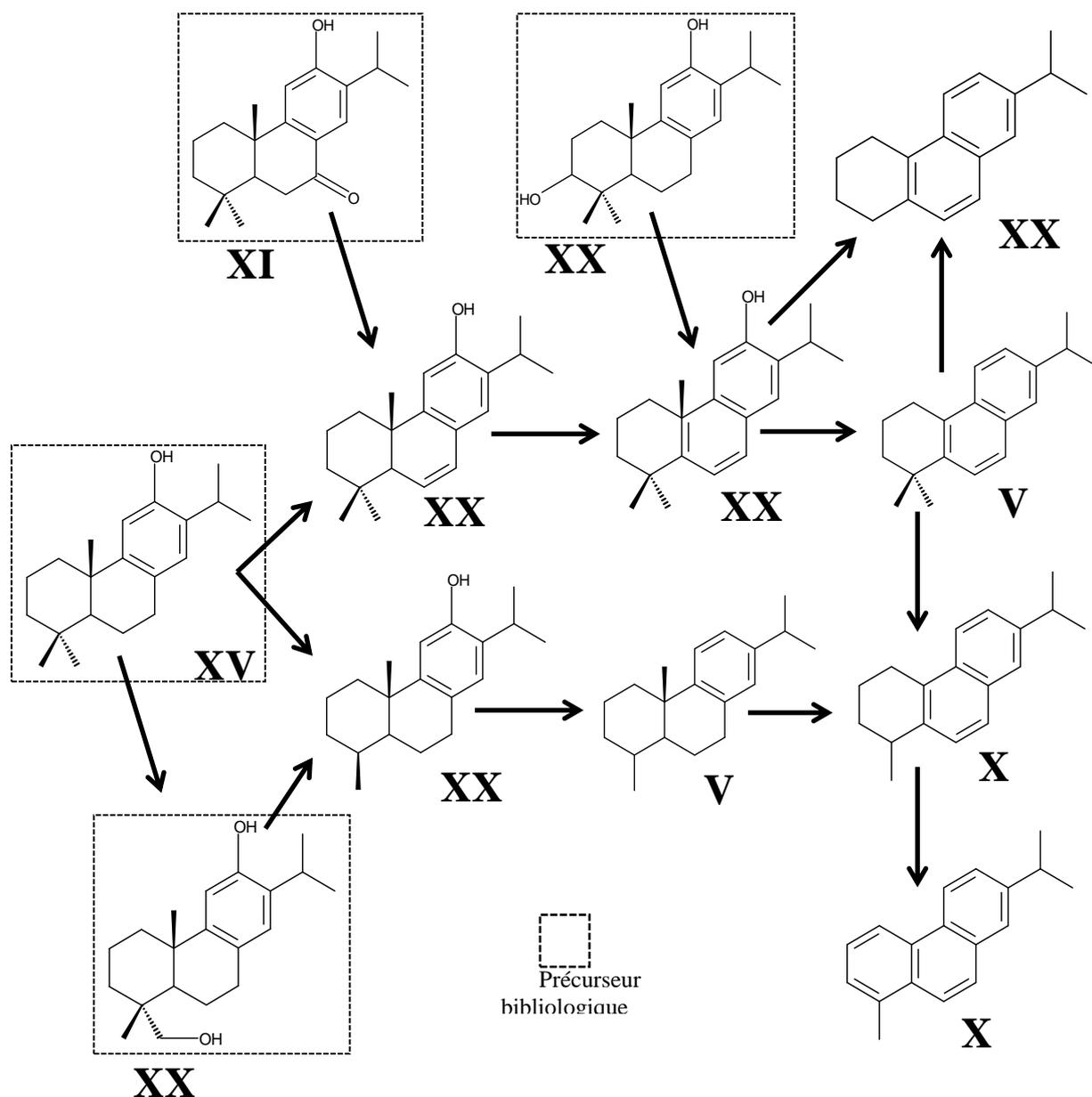


Figure 34: Processus diagénétiques des diterpènes phénoliques (modifié d'après: Otto et al., 1997; Otto et Simoneit, 2001; Stefanova et al., 2002; Hautevelle et al., 2006; Yamamoto et al., 2006; Menor-Salván et al., 2010). Les numéros latins correspondent aux noms des composés dans tableau 8.

No du composé	Le nom du composé	Précurseur biologique
I	Acide abiétique	Conifères (dominant dans Pinaceae)
II	Acide déhydroabiétique	Conifères (dominant dans Pinaceae)
III	Déhydroabiétane	Conifères
IV	Fichtelite	-
V	Simonellite	-
VI	Acide abiétatetraenoïque	-
VII	Dehydroabiétins	-
VIII	Bisnordéhydroabiétane	-
IX	16,17-Bisnorsimonellite	-
X	Trisnorabiétatriène	-
XI	Tetrahydrorétène	-
XII	Rétène	-
XIII	Acide isopimarique	Conifères (dominant dans Pinaceae)
XIV	Acide pimarique	Conifères (dominant dans Pinaceae)
XV	Isopimaradiène	-
XVI	Pimaradiène	-
XVII	Pimanthrène	-
XVIII	Ferruginol	Cupressaceae s.l. et Podocarpaceae
XIX	Sugiol	Cupressaceae s.l. et Podocarpaceae
XX	Hinokiol	Cupressaceae s.l. et Podocarpaceae
XXI	18-Hydroxyferruginol	Cupressaceae s.l. et Podocarpaceae
XXII	6,7-Déhydroferruginol	-
XXIII	18-norferruginol	-
XXIV	12-Hydroxysimonellite	-
XXV	Bisnorsimonellite	-

Tableau 8: Les composés diterpéniques représentés dans les figures 33, 34 et 35.

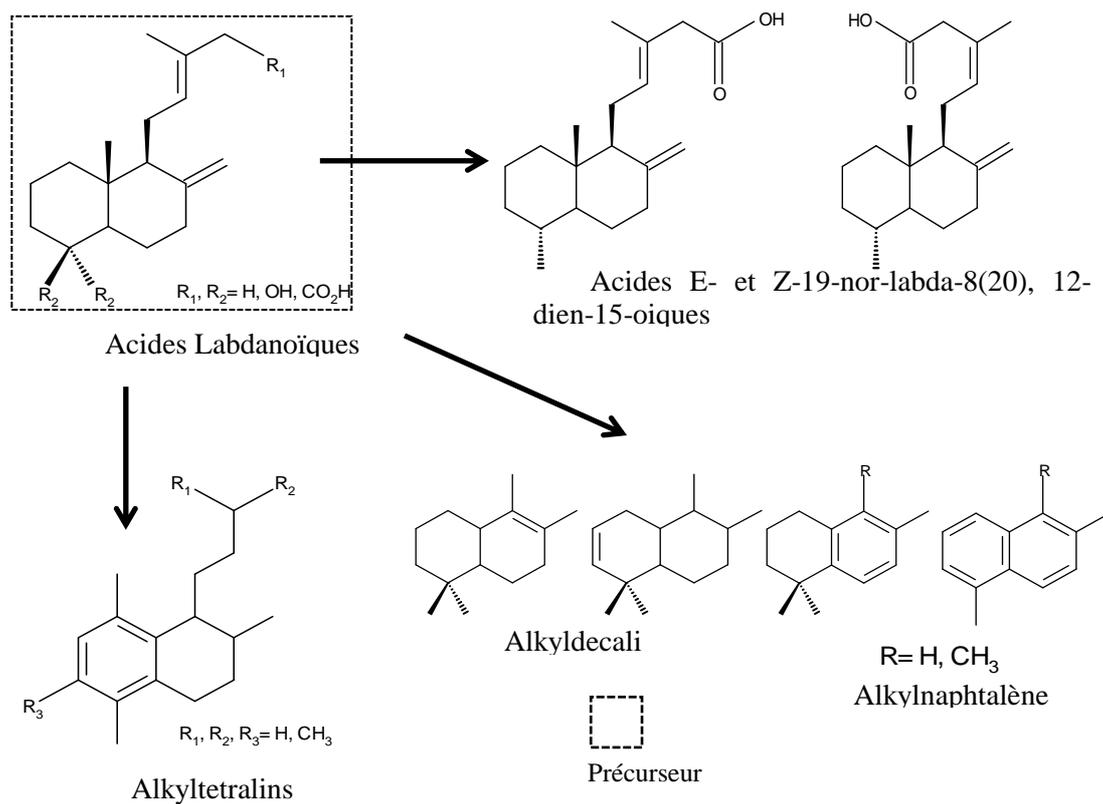


Figure 35: Processus diagenétiques des acides labdanoïques (Armstroff et al., 2006; Pereira et al., 2009).

III.

MATERIELS ET METHODES

3.1. ÂGES ET PROVENANCES DES RESINES FOSSILES ANALYSEES

Nous allons décrire dans cette partie les gisements d'ambre dont les résultats des analyses chimiques ont été interprétés et discutés par la suite dans la partie IV de cette thèse (Figure 36). Les localités et les âges des autres gisements mésozoïques et cénozoïques, ainsi que les différents types de copals et résines fraîches analysées au cours de cette thèse sont présentés dans les Annexes III-VII. Tous les échantillons d'ambre, de copal et de résine ont été sélectionnés des collections du Département de Géologie de l'Université de Rennes 1 et de la collection du Muséum d'Histoire Naturelle de la Faculté des Sciences II, Université Libanaise, constituées de collectes par des membres de ces deux laboratoires ainsi que par des dons de collègues en charge de gisements à l'étranger.

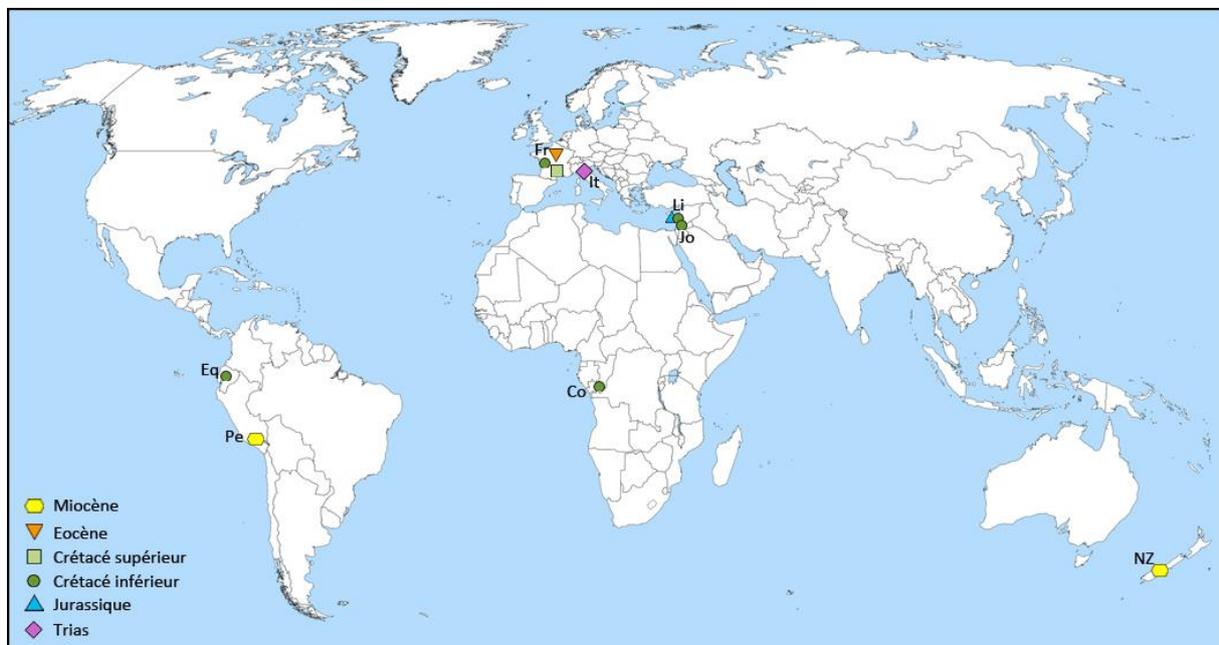


Figure 36: Ages et localités des gisements d'ambre étudiés en partie IV. Co: Congo; Eq: Equateur; Et: Ethiopie; Fr: France; It: Italie; Jo: Jordanie; Li: Liban; NZ: Nouvelle-Zélande; Pe: Pérou.

3.1.1. LES GISEMENTS MESOZOÏQUES

Italie. Situé près de Cortina d'Ampezzo, le gisement du Trias (Carnien, 220 Ma) des Dolomites se trouve dans des sédiments argileux, associé à des débris de plantes fossiles et d'autres restes de vertébrés (Roghi et al., 2006). Ce gisement a livré plusieurs dizaines de milliers de gouttelettes d'ambre rouge sombre, de taille millimétrique, riche en microorganismes et qui contient aussi les plus anciens arthropodes fossiles connus dans de l'ambre (Schmidt et al., 2006, 2012; Sidorchuk et al., 2015). Dans cette même localité,

l'ambre est parfois remanié dans des sédiments sableux de la même formation (Roghi et al., 2006).

Liban. Parmi les quelques 400 gisements répertoriés, les ambres de 20 localités ont été analysés, dont 10 du Crétacé inférieur et 10 du Jurassique supérieur. A Jezzine, l'ambre du Crétacé inférieur est situé sous la Formation de la Falaise de Blanche pour laquelle un âge Jezzinien a été défini récemment (Maksoud et al. 2014). Après avoir été considéré comme Barrémien supérieur (Azar et al. 2010a; Maksoud et al. 2014), le niveau à ambre est donc désormais daté du pré-Jezzinien (entre Barrémien et Hauterivien), et tous les ambres du Crétacé inférieur sont supposés d'âge équivalent. L'ambre, de couleur et de taille très variables, est trouvé dans des couches argileuses ou des schistes riches en lignite et autres restes végétaux fossiles. Les gisements du Jurassique supérieur, plus précisément le Kimméridgien, sont localisés dans la partie nord du Liban dans des dépôts latéritiques (basaltes altérés). L'ambre est trouvé sous forme de nodules dans des lignites mélangés avec des latérites et pyrites. Les caractéristiques des gisements du Liban sont détaillées dans la partie IV.1.2. Les autres gisements jurassiques et crétacés, non analysés ici, sont représentés en Annexe III. Deux exemples de gisements et leurs ambres correspondants sont présentés dans la figure 37.

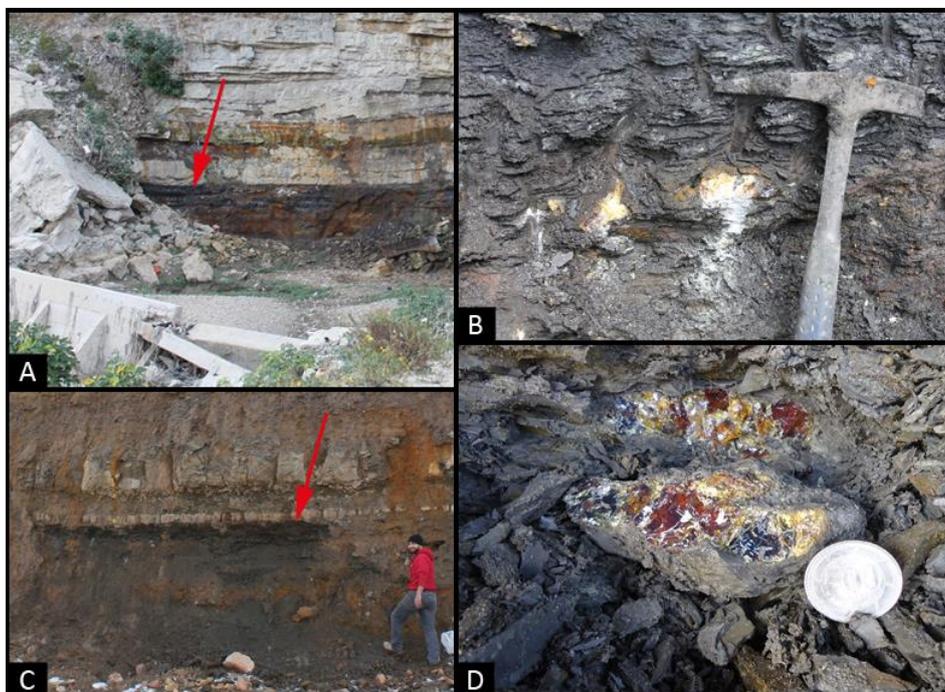


Figure 37: A & B) Le gisement du Crétacé inférieur de Jezzine, Liban; C & D) Le gisement du Crétacé inférieur de Brissa, Liban. Les flèches indiquent le niveau riche en ambre.

Jordanie. Le gisement d'ambre de Jordanie correspond au Crétacé inférieur (Barrémien). Il fait partie des gisements réunis sous le terme « Levantine amber belt » et a ainsi les mêmes caractéristiques que ceux du Liban (Kaddumi, 2005).

France. Les gisements d'ambre français étudiés dans cette thèse sont détaillés dans l'article constituant la partie IV.1.1. et en Annexe IV. Brièvement, les ambres analysés et interprétés dans la partie IV correspondent à huit gisements dont deux du Crétacé moyen (Albien supérieur-Cénomaniens inférieur) des Charentes, et six du Crétacé supérieur (du Cénomaniens au Santonien) des Pyrénées orientales, de Provence, de Vendée et d'Anjou. Les ambres, peu transparents et de taille et de couleur très variables, sont généralement trouvés dans des sédiments argilo-sableux riches en lignite (Perrichot, 2005; Perrichot et al., 2007; Perrichot et al. 2010). Le gisement Crétacé supérieur (Santonien) de Piolenc est figuré ci-dessous comme exemple (Figure 38).

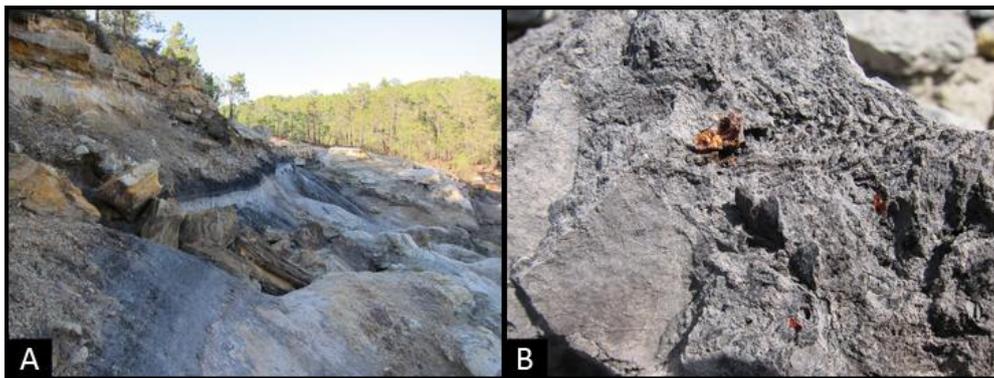


Figure 38: A) Le gisement du Crétacé supérieur (Santonien inférieur) de Piolenc, France; B) Un nodule d'ambre *in situ* dans un niveau argileux.

Congo. Daté du Crétacé inférieur (Aptien moyen, 117-113 Ma), l'ambre du Congo est le plus ancien des rares ambres connus pour le continent africain. Découvert en 2011 dans la chaîne du Mayombe et encore inédit, cet ambre de taille centimétrique à décimétrique, de couleur rouge foncé peu transparent, contient relativement peu d'arthropodes fossiles. Il se trouve associé à de nombreux débris charbonneux (lignite et fusain) dans des dépôts lacustres d'argile noire silteuse et micacée (Delhay-Prat, 2013)(cf. § 4.1.2).

Equateur. Le gisement d'ambre est localisé dans le bassin d'Oriente (Figure 39) (Baby et al., 2013). L'ambre, présent en faible quantité, a été trouvé dans une carrière de sable bitumineux correspondant à la Formation Hollin du Crétacé inférieur (Aptien-Albien). L'ambre est associé à des débris de végétaux fossiles dans des niveaux d'argile et de silt (White et al., 1995; Jaillard et al., 1997; Rivadeneira et Baby, 2004; Barragan et al., 2014).

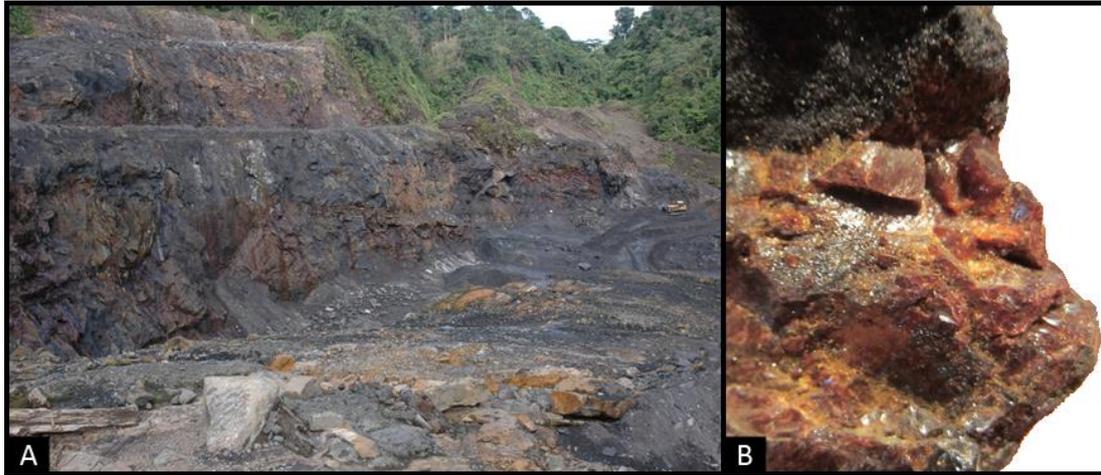


Figure 39: A) Le gisement d'ambre du Crétacé inférieur (Aptien-Albien) d'Equateur; B) L'ambre du gisement de l'Equateur.

3.1.2. LES GISEMENTS CENOZOÏQUES

Oise (France). Seul ambre daté du Tertiaire en France, il semble assez répandu dans les niveaux sparnaciens (Eocène basal, ca. 53 ma) du Bassin Parisien, mais c'est dans les environs de la ville de Creil qu'il a le plus largement affleuré, permettant la récolte de près de 400 kg d'ambre très fossilifère. L'ambre, translucide, se présente sous la forme de coulées centimétriques à décimétriques jaune-orangées. Il se trouve dans des niveaux argileux très riches en lignite et correspondant à des remplissages de chenaux (Nel et Brasero, 2010; cf. § 4.1.1).

Pérou. Le gisement d'ambre est localisé au nord-est du pays dans la Formation Pebas du Miocène moyen (ca. 12 Ma) à Iquitos, sur la rive est du fleuve Amazone. Le niveau à ambre correspond à des sables transgressifs situés juste au-dessus d'un dépôt ligniteux (Antoine et al. 2006). Les morceaux d'ambre sont de taille pluricentimétrique, jaune-orangé à rouge, transparents.

Nouvelle-Zélande. Un gisement daté du Miocène inférieur (Formation Dunstan, ca. 20 Ma) a été reporté dans une ancienne mine de charbon à Idaburn (Seyfullah et al., 2015). L'ambre, brun et le plus souvent laiteux ou opaque, de taille pluricentimétrique, est situé dans des sédiments fluviaux riches en lignite (Lee et al., 2003).

3.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES APPLIQUEES

3.2.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Chaque échantillon d'ambre, de copal et de résine fraîche a été broyé dans un mortier en agate (Figure 40). Les analyses chimiques ont nécessité environ 120 mg de poudre, dont environ 2 mg pour la technique spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), 80 mg pour la RMN ^{13}C en phase solide, et environ 0.1 mg pour la THM-CPG-SM. Ainsi pour un gisement donné, c'est le même échantillon d'ambre qui a été analysé par les trois techniques utilisées. Dans d'autres travaux, les études d'un gisement ou d'un groupe de gisements ont été réalisées soit par une ou deux techniques seulement, soit indépendamment par différents auteurs et à partir d'échantillons distincts et donc non directement comparables.



Figure 40: Un mortier en agate.

3.2.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES

Les techniques d'analyses spectroscopiques IRTF et RMN ^{13}C en phase solide, ainsi que la thermochemiolyse-CPG-SM sont décrites dans la partie IV.1 et ne sont donc pas re-développées ici. Sont brièvement décrits ici les intérêts de ces techniques pour les travaux de cette thèse.

3.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La technique IRTF est la plus appliquée dans la caractérisation chimique des résines fossiles et actuelles. Les raisons qui ont rendu cette technique très répandue sont multiples:

- Peu de temps d'analyse, et simplicité d'usage;

- Le principe de la technique en mode de transmission ou absorption des radiations infrarouge par le matériel, qui n'altère pas l'échantillon;
- La faible quantité d'échantillon nécessaire pour les analyses : 2 mg;
- Les résultats obtenus permettent une bonne caractérisation chimique des ambres: identification et évaluation du degré d'altération/maturation.

Tous les échantillons d'ambre, de copal et de résine fraîche à disposition pour ce travail de thèse ont été analysés par cette technique à l'aide d'un spectrophotomètre Bruker IFS 55, au sein de la Plateforme de Recherche et d'Analyse en Sciences de l'Environnement de la Faculté des Sciences de l'Université Libanaise, à Beyrouth. Les spectres IRTF qui ne figurent dans la partie IV.1 sont tous représentés dans les Annexes VIII-XIII.

A. Principe de la technique IRTF

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

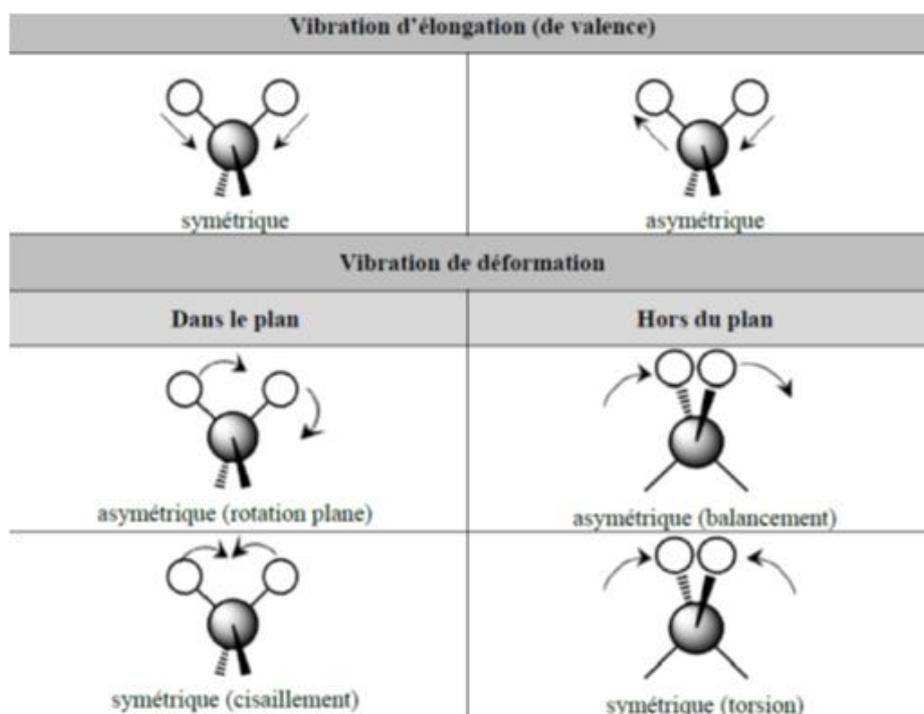


Figure 41: Exemple des modes de vibrations d'un groupement CH₂.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on

interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les longueurs d'ondes qui permettent la caractérisation des groupements fonctionnels dans les résines fossiles et actuelles sont décrites dans le tableau 5.

3.2.2.2. Spectroscopie RMN ^{13}C en phase solide

La technique de RMN ^{13}C en phase solide est aussi très utilisée dans la caractérisation chimique de l'ambre. Les analyses ont été menées sur un spectromètre Bruker Avance à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR). Malgré les avantages que cette technique apporte, comme l'identification des origines botaniques des ambres et l'évaluation du degré de maturité *via* les groupes exométhylènes, quelques problèmes ont été rencontrés qui ont empêché l'analyse de l'ensemble nos échantillons. Au vu de la quantité de matière nécessaire à l'analyse d'un échantillon (80 mg), l'ambre de certains gisements n'a pu être analysé faute de quantité disponible suffisante (ex : gisement turonien de Dordogne et tous les gisements n'ayant livré que de minuscules gouttelettes). Par ailleurs, un échantillon demandait entre 12h et 24h d'analyse, et des problèmes techniques sont apparus sur le spectromètre qui ont empêché toute analyse pour environ 7 mois. Seules quelques semaines ont pu être mises à profit avant un changement de paramétrage pour d'autres types d'analyses. Finalement, seuls 21 échantillons ont pu être traités, dont 19 résines fossiles et 2 résines fraîches (cf. § 4.1. et Annexe XIV).

A. Principe de la RMN ^{13}C

La spectroscopie en Résonance Magnétique Nucléaire permet de caractériser l'environnement et la dynamique locale des atomes sélectionnés par leurs fréquences de résonance (Figure 43). La RMN observe les isotopes porteurs d'un moment magnétique (spin nucléaire) qui acquièrent une fréquence caractéristique dans un champ magnétique intense et constant produit par un aimant. Cette fréquence peut être utilisée pour caractériser la position

spatiale en imagerie dans des gradients de champs ou pour caractériser l'environnement du noyau observé en spectroscopie, dans des champs magnétiques intenses et homogènes. La sensibilité, et la pertinence, des expériences dépendront des caractéristiques propres de l'isotope du noyau observé (fréquence, abondance naturelle, spin nucléaire) et des matériaux dans lesquels il est impliqué.

Le spectre RMN correspond à l'absorption par certains atomes de l'échantillon, de certaines des fréquences présentes dans la source électromagnétique. L'interprétation de ces signaux (position, aspect, intensité) conduit à un ensemble d'informations d'où l'on déduit des détails de structure concernant l'échantillon. Ces essais peuvent être effectués en phase liquide ou solide. Les spectres sont avant tout sensibles à la nature de la sphère de coordinence (coordinence, angles et distances de liaison) qui est caractérisée par le déplacement de la raie de résonance (déplacement chimique δ) et permet d'obtenir des spectres informatifs. Les noyaux habituellement observés se partagent entre les noyaux de spin nucléaire $I=1/2$ (^1H , ^{13}C ...) et les noyaux quadripolaires de spin nucléaire $I>1/2$ (^7Li , ^{11}B , ^{17}O , ^{23}Na ,...) qui posent des problèmes particuliers en raison de l'expression de l'interaction quadripolaire.

La RMN du carbone 13 permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique. Ainsi, la RMN du ^{13}C est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Seul l'isotope ^{13}C du carbone de spin $1/2$, dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %, est détectable par RMN, alors que le principal isotope du carbone, ^{12}C , a un spin nul.



Figure 43: Spectromètre RMN ^{13}C utilisé à l'Ecole Nationale de Chimie de Rennes pour les analyses.

3.2.2.3. *Thermochemiolyse-CPG-SM*

L'application de cette technique a permis d'établir la classification de l'ambre (cf. § 2.2.3) et de déterminer les biomarqueurs chimiques des résines (Simoneit, 1986; Anderson et al., 1991). Ces caractéristiques font de la THM-CPG-SM une technique importante et très répandue. Seuls 0.1 mg sont nécessaires, ce qui permet d'analyser un grand nombre d'échantillons. La totalité de la résine fossile est analysée, ainsi aucune extraction n'est demandée pour préparer les échantillons, ce qui permet un traçage complet de la composition moléculaire (cf. § 2.3.2). L'application de la thermochemiolyse a été choisie à la place de la Py-CPG-SM pour la meilleure représentation et production des différents diterpènes (acides, méthyls et esters) dans le chromatogramme (Anderson et Winans, 1991). Les analyses ont été menées au laboratoire Géosciences Rennes, pour un total de 52 échantillons. Les chromatogrammes publiés dans des études précédentes, qui sont présentés dans les Annexes XV et XVI, ont servi comme base de comparaison pour les nouveaux résultats obtenus et interprétés dans la partie IV.1. Le choix des échantillons a été établi en se basant sur les résultats IRTF et les caractéristiques du gisement d'ambre analysé.

A. Principe de la CPG-SM

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse/charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces.

Une unité CPG-SM est composée de deux blocs principaux: un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse (Figure 44). Le chromatographe en phase gazeuse utilise une colonne capillaire qui dépend des dimensions de la colonne (longueur, diamètre, épaisseur du film) ainsi que les propriétés de la phase (par exemple 5 % phényl polysiloxane). La différence des propriétés chimiques entre les différentes molécules dans un échantillon les sépare quand celui-ci se déplace le long de la colonne. Les molécules prennent différents temps (temps de rétention) pour sortir du chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge. Ces deux composantes utilisées ensemble, permettent l'identification d'une substance à un degré beaucoup plus fin que chaque unité utilisée séparément.

B. Principe de la Thermochemiolyse-CPG-SM

La technique repose au départ sur une thermochemiolyse. Celle-ci se pratique en introduisant environ 0.1 mg d'ambre à analyser finement broyé au mortier, ajouté à une faible masse de TMAH (TetraMethylAmmonium Hydroxyde), ce qui permet une hydrolyse basique de la macromolécule par OH⁻ suivie d'une méthylation. La réaction se fait avec un pyrolyseur Frontier Lab PY-2020iD en mode « single shot » pendant une minute à 400°C. La température de transfert entre le pyrolyseur et l'injecteur est de 321°C.

C. Analyses CPG-SM

Les analyses CPG-SM sont menées sur un GCMS-QP2010 Plus équipé d'une colonne capillaire SLB-5MS (60m*0.25mm diamètre interne*0.25µm épaisseur du revêtement). Les échantillons sont injectés en split ratio (rapport de la quantité de matière introduite / la

quantité de matière réellement analysé) compris entre 200 et 600. La température de l'injecteur est de 310°C. La température du four est initialement programmée à 50°C, maintenue pendant 2 minutes, puis augmente de 50 à 310°C (4°C/min) et enfin la température de 310°C est maintenue pendant 34 minutes. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit constant de 1.1mL/min. La température de la ligne de transfert est de 250°C. Les molécules arrivent dans la chambre d'ionisation à 200°C et sont ionisées par impact électronique en utilisant une énergie de 70 eV. L'analyse avec le spectromètre de masse est de type full scan et on balaye les rapports m/z compris entre 50 et 600 g/mol entre 10 et 100 minutes d'analyses.

IV.

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. LES AMBRES MESOZOÏQUES

4.1.1. DES AMBRES DE LAURASIA: CARACTERISATION CHIMIQUE ET ORIGINES BOTANIQUES DES AMBRES FRANÇAIS

Une cinquantaine de gisement d'ambre ont été mentionnés en France, mais actuellement seule une douzaine de gisements sont accessibles. Les ambres français sont uniques par la large gamme des âges représentés. Deux gisements jurassiques (Toarcien ?) furent mentionnés par Lacroix (1910) mais semblent aujourd'hui inaccessibles (Nel et al., 2004). Seuls des gisements crétacés ont pu être exploités récemment, datés de l'Albien jusqu'au Santonien (Perrichot et al., 2007, 2010; Perrichot et Néraudeau, 2014). Les gisements d'ambres charentais sont les plus fossilifères et sont donc largement étudiés par les paléontologues depuis une quinzaine d'années (Perrichot et al., 2010). En revanche, la caractérisation chimique des ambres crétacés français n'a été que faiblement étudiée. Seules deux analyses spectroscopiques ont été faites: une en RMN ^{13}C de l'ambre de la Sarthe, proposant une origine araucarienne (Lambert et Poinar, 2002); et une en infrarouge des ambres des Charentes, proposant Araucariaceae et/ou Cheirolepidiaceae comme sources botaniques (Perrichot, 2005).

Dans ce travail de thèse, la composition moléculaire de 10 échantillons d'ambres provenant de huit localités crétacées de France a été analysée par spectroscopie IRTF, RMN ^{13}C en phase solide, et THM-CPG-SM. Les résultats de ce travail ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Natural Products*, dont l'article est présenté ci-dessous après une brève synthèse. A noter que cet article portait sur les principaux ambres de France et inclut donc également, outre les ambres crétacés, l'ambre éocène de l'Oise.

Les terpénoïdes identifiés dans les échantillons ont servi comme biomarqueurs chimiques pour l'identification de l'origine botanique des résines. Dans la mesure du possible, ces résultats ont été confrontés aux données paléobotaniques disponibles en association avec les ambres (bois, feuilles ou pollen fossilisés). Des biomarqueurs caractéristiques des résines de Cheirolepidiaceae (famille éteinte de Conifères) sont ainsi proposés pour la première fois, portant sur la présence simultanée de composés terpéniques qui ne sont autrement présents que indépendamment chez les autres familles de Conifères. Cette combinaison unique aux Cheirolepidiaceae rassemble diterpènes phénoliques, acides labdanoïques, acides callitrisiques, et leurs dérivés.

Tous les ambres crétacés, provenant des gisements des Charentes (Archingeay, Fouras; Albien-Cénomaniens), des Alpes (Salignac; Cénomaniens), des Pyrénées (Fourtou; Cénomaniens), de Provence (Belcodène, Piolenc; Santonien), et de Vendée (La Garnache;

Turonien ou Santonien), correspondent à la classe Ib typique des résines fossiles de Conifères. Mais les analyses montrent plusieurs sources botaniques au sein des Conifères, avec des distinctions notables selon l'âge des gisements.

La famille Cheirolepidiaceae est ainsi proposée comme source botanique des ambres pyrénéens et des ambres bruns charentais. Les familles Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae sont proposées comme les deux sources possibles des ambres alpins, angevins et des ambres jaunes charentais. Dans ce cas, les Araucariaceae sont notamment indiquées par la présence de l'acide agathique et ses dérivés. Enfin la famille Cupressaceae est proposée comme source des ambres de Provence et de la Vendée, comme indiqué par la présence de dérivés des diterpènes phénoliques et les callitrisates.

Parallèlement à ces ambres mésozoïques, l'analyse de l'ambre éocène de l'Oise en spectroscopie IRTF, RMN ^{13}C en phase solide, et THM-CPG-SM, a confirmé les résultats d'une étude précédente menée en RMN du carbone (^{13}C) et du proton (^1H) en phase liquide (Jossang et al., 2008). L'ambre de l'Oise est une résine fossile de classe Ic typique des Angiospermes de la famille Fabaceae.

Au final, nous remarquons une évolution des sources botaniques des résines françaises du Crétacé inférieur jusqu'à l'Eocène. Les résines ont été principalement produites par des Araucariaceae et des Cheirolepidiaceae pendant le Crétacé inférieur et le début du Crétacé supérieur, puis par des Cupressaceae dans le milieu du Crétacé supérieur, et par des Angiospermes Fabaceae au début du Tertiaire. Cette tendance évolutive observée en France restera à confirmer plus globalement par l'étude d'autres gisements à travers le monde.

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, 1284–1293.

Chemical Characterization and Botanical Origin of French Ambers

Youssef A. Nohra,^{*,†,‡,§} Vincent Perrichot,^{*,†} Laurent Jeanneau,[†] Laurent Le Pollès,[⊥] and Dany Azar[§]

[†]CNRS UMR 6118 Géosciences and OSUR, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu Bâtiment 15, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

[‡]Doctoral School, PRASE Lebanese University, Campus Hadath-BPS, Beirut, Lebanon

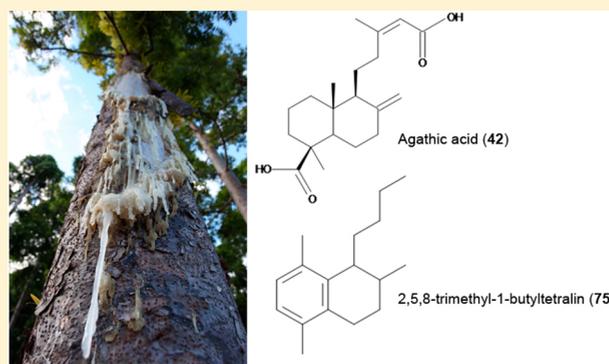
[§]Department of Natural Sciences, Faculty of Sciences II, Lebanese University, P.O. Box 26110217, Fanar-Matn, Lebanon

[⊥]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, CNRS UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 11 Allée de Beaulieu, 35708 Rennes Cedex 7, France

S Supporting Information

ABSTRACT: The molecular composition of 10 Cretaceous and one Eocene ambers from France was analyzed by infrared spectroscopy, solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, and thermochemolysis gas chromatography–mass spectrometry. The terpenoids identified in the samples were used as biomarkers for the botanical origin of the resins. The Cretaceous samples, comprising the so-called Alpine, Anjou, Charentese, Provence, Pyrenean, and Vendean ambers, ranged from the Albian–Cenomanian transition to the early Santonian (100 to 85 Ma) and correspond to class Ib resins typical of conifers. The extinct conifer family Cheirolepidiaceae was proposed as the plant source of Pyrenean and brown Charentese ambers. Araucariaceae or Cheirolepidiaceae were the plant sources of the Cenomanian Alpine, Anjou, and yellow Charentese ambers.

The Santonian ambers of Provence and Vendée were found to derive from the Cupressaceae. The Eocene Oise amber (ca. 53 Ma) is a class Ic resin typical of angiosperms and was produced by a Fabaceae. The evolution of resin sources from the early Cretaceous to the Eocene periods is discussed. Finally, a possible fingerprint hitherto unveiled is proposed for cheirolepidaceous resins, defined by the simultaneous presence of phenolic diterpenoids, labdanoic acids, callitrisate structures, and their respective derivatives.



Amber is a polymerized fossil form of the resins produced as a protective metabolism by many plants among gymnosperms and angiosperms.^{1,2} The resin is transformed into amber during diagenetic and catagenetic processes, and although some molecules are lost through volatilization, polymerization, and aromatization,^{3–5} terpenoids remain the major components and their identification provides valuable information on the botanical origin. Diterpenoids are found mostly in resins produced by conifers, while triterpenoids are characteristic of resins of angiosperm origin.^{6–8}

Infrared spectroscopy (FTIR), solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C CPMAS NMR), and gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) are some of the techniques used commonly to characterize the chemistry of amber and recent resins. FTIR was the pioneering technique and, for instance, revealed the presence of succinic acid as being characteristic of the Paleogene Baltic amber s.l. (i.e., including Scandinavian, Ukrainian, and Saxonian amber).^{9–13} The solid-state ¹³C CPMAS NMR technique has allowed for a classification of resins based on the resonance of the exomethylene group (CH₂=C) at δ 110 and 150 ppm, originally with seven classes (A to G) and later refined into four

classes (A to D) depending on the plant sources.^{14–16} Both FTIR and ¹³C NMR analyses have some limitations, as spectra with rather similar patterns are obtained for different ambers. The GC-MS technique allows the identification of the molecules and the chemical structure and composition of the amber and is therefore helpful to identify the botanical origin.¹⁷ A classification based on the chemical structure emerged from the studies of pyrolysis (Py-GC-MS). It contains five classes (I to V) and three subclasses (a to c).^{18–20} Analyses of fossil and recent resins using Py-GC-MS, along with the study of amber-bearing sediments and associated fossil plants, provide valuable information on geoterpenoid biomarkers related to different plant families through geological times.^{4,21–26}

The oldest known amber dates back to the late Carboniferous, about 320 million years ago,²⁷ and a few amber deposits also occur in the Triassic and Jurassic periods.^{28–31} But a truly massive formation of amber occurred only during the Cretaceous and then from the Eocene to Miocene epochs.² In France, approximately 50 Cretaceous amber localities have

Received: January 29, 2015

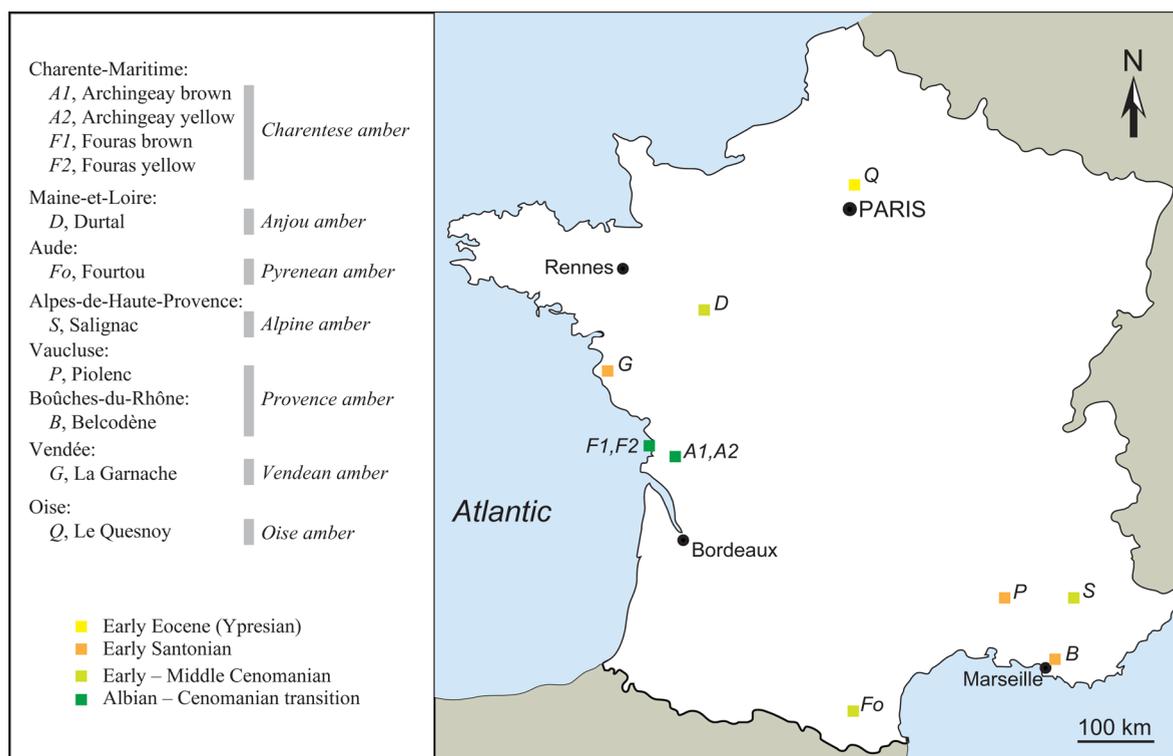


Figure 1. Location of the Cretaceous and Eocene French ambers presently studied.

been mentioned in the literature, but only a dozen outcrops are currently accessible, with a few fossiliferous ones ranging from the Albian–Cenomanian boundary to the Santonian.^{32–35} France also yields a highly fossiliferous Tertiary amber deposit, dated as Eocene (Sparnacian) and commonly referred to as Oise amber.^{36,37} This amber and the Albian–Cenomanian one from the Charentes region are the most fossiliferous of French ambers and therefore have been studied extensively by paleontologists.^{37,38} In contrast, only a few attempts have been made on their chemical characterization. A preliminary, largely incomplete FTIR analysis of Charentese amber suggested a coniferous source, possibly of the family Araucariaceae.³⁹ Another Cretaceous amber in the same geological basin was analyzed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy and was identified as a group A amber characteristic of the Araucariaceae.¹⁶ Finally, an Eocene Oise amber sample was analyzed by FTIR and liquid-state ¹H and ¹³C NMR methods, suggesting the angiosperm genus *Hymenaea* (Fabaceae) as the plant source.⁴⁰

Herein are presented the first chemical characterization of Cretaceous and Eocene French ambers based on a combination of the FTIR, solid-state ¹³C NMR, and Py-GC-MS techniques. The identification of their terpenoid composition and placement in the established NMR and MS classes permits the assessment of the various botanical sources of resins in France and their succession from the latest early Cretaceous to the Eocene periods. Eleven amber samples were selected from eight Cretaceous and one Eocene localities as summarized in Figure 1 and Table S1 (Supporting Information), from an amber collection housed in the Geological Department of the University of Rennes 1. The ages of the different ambers are well constrained by geological and palynological studies, except that of the Vendean amber, which is still unclear between the middle Cenomanian and the early Santonian (97–85 Ma),³⁵

but the most recent age is favored and thus is considered herein. In the deposits where most amber pieces have the same color, a single sample was selected for analysis. In two deposits from the Charentes region, namely, Archingey and Fouras, the amber pieces exhibited various colors and transparencies, so two distinct samples were selected for investigation, one clear yellow and one milky brown. Whenever possible, each sample was analyzed using the three different techniques described in the Experimental Section. In a few cases, however, the 120 mg required for the ¹³C NMR analysis could not be obtained from a single piece, so only the two other techniques were applied.

RESULTS AND DISCUSSION

Infrared Spectroscopy. The spectra were assembled according to their age, i.e., Albian–Cenomanian transition (Figure 2; samples A1, A2, F1, F2), Cenomanian (Figure 3; samples D, Fo, S), Santonian (Figure 4; samples B, G, P), and Eocene (Figure S1, Supporting Information; sample Q). All Cretaceous spectra showed a similar profile typical of fossilized resins, but differences were evident in the relative intensities of some peaks, particularly between 1250 and 1000 cm⁻¹, a region assigned to C–O bond stretching¹¹ and to aromatic ethers and phenols.⁴¹ This region of the spectrum, stretching to 800 cm⁻¹, is considered as the fingerprint area for fossil resins.¹¹ In this area, samples F1 and F2 (Figure 2B) were found to differ from all other French ambers by the absence of a weak peak at 1092 cm⁻¹. Samples A1 and A2 (Figure 2A) of Albian–Cenomanian age were more similar to the Cenomanian ambers than to the Santonian ones (Figures 3 and 4). The bands at 3078 cm⁻¹ (present only in Santonian and Eocene ambers; see Figures 4 and S1, Supporting Information), 1644 cm⁻¹ (appearing as a shoulder in nearly all spectra), and 887 cm⁻¹ are characteristic of exocyclic methylene groups corresponding to C–H stretching, C=C stretching, and C–H out-of-plane bend-

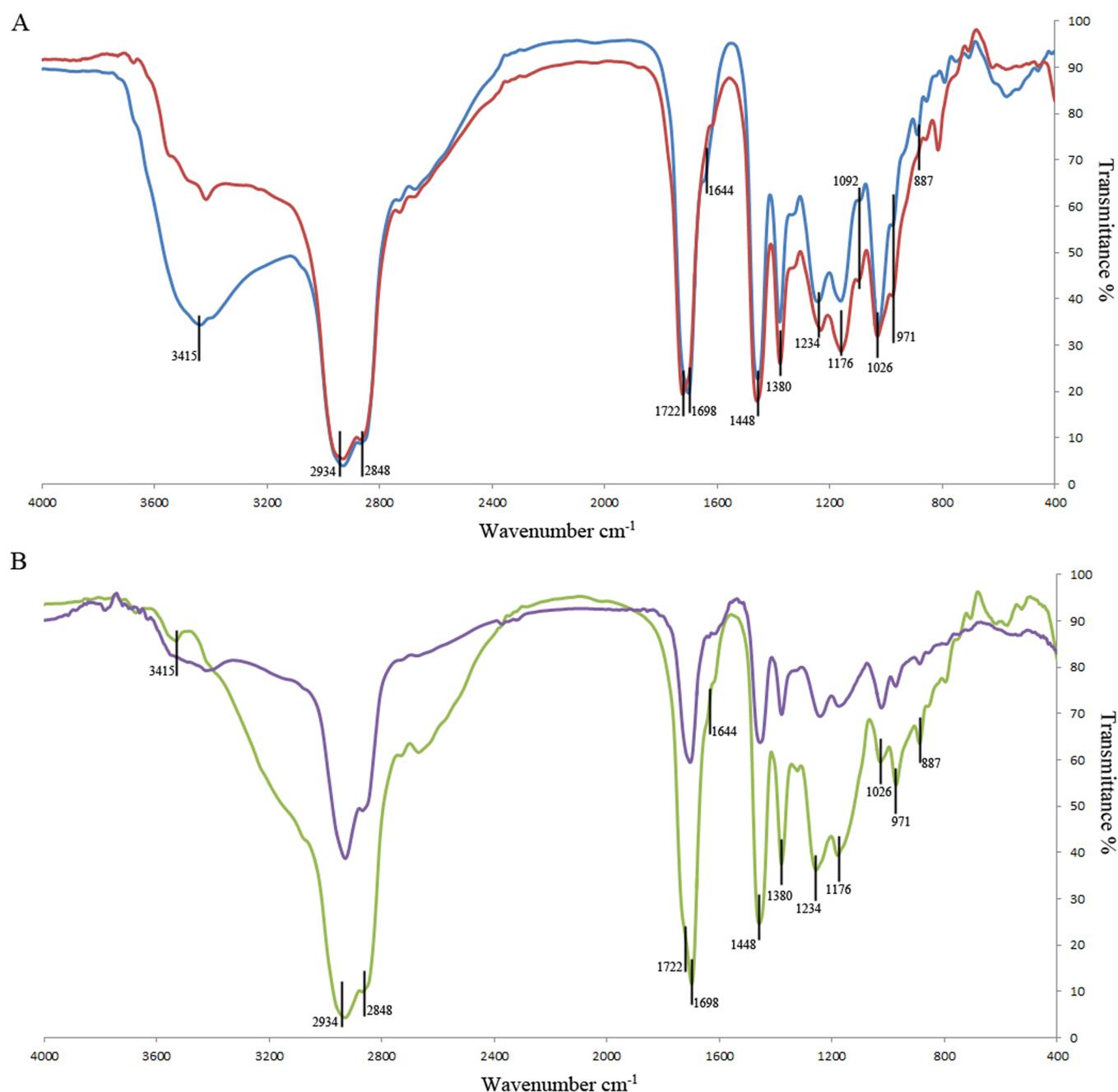


Figure 2. Infrared spectra of Albian–Cenomanian Charentese samples: (A) Archingeay (blue: A1; red: A2); (B) Fouras (purple: F1; green: F2).

ing.^{42,43} The absence of the band at 3078 cm^{-1} and the weakness of the peak at 887 cm^{-1} in the Albian–Cenomanian and Cenomanian ambers are due to the depletion of these exomethylene groups by aromatization, reduction, and polymerization of these fossil resins. These exocyclic methylene groups are characteristic of some acids (communic and ozic), thus supporting the presence of the labdatriene polymeric structures in the ambers studied.²¹ Finally, when compared to the spectra of recent resins,¹³ all Cretaceous ambers present affinities with the conifer families Cupressaceae and Araucariaceae, especially in their fingerprint area. Pinaceae, another important family of resin-producing conifers, could be excluded from the possible plant sources, due both to the absence of the 887 cm^{-1} peak in recent pinaceous resins and to the relative intensities of other peaks.

The Eocene Oise amber spectrum (Figure S1, Supporting Information) has affinities with the Mexican amber from Chiapas and the recent *Hymenaea* (Fabaceae) and *Shorea* (Dipterocarpaceae) spectra.^{10,11,42} *Hymenaea* was already suggested as a possible plant source for Oise amber using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic analysis,⁴⁰ although the wood associated with amber suggests another plant close to the extant genus *Daniellia* in the Fabaceae.⁴⁴

Solid-State CPMAS ^{13}C NMR Spectroscopy. The solid-state ^{13}C NMR spectroscopic data allow the identification of all soluble and insoluble fractions of amber. The ^{13}C CPMAS experiment allows extracting isotropic chemical shift values (δ in the text below, with values indicated in ppm, referenced to TMS).

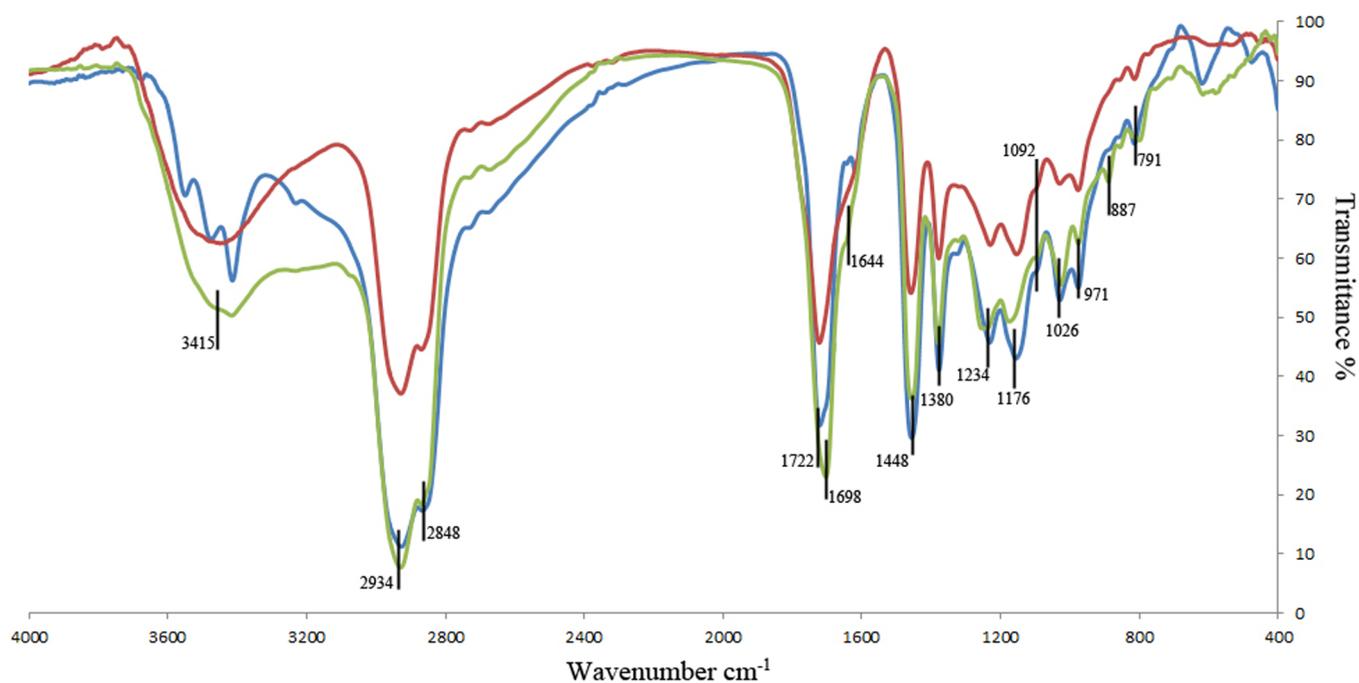


Figure 3. Infrared spectra of Cenomanian samples (blue: Pyrenean amber (Fo); red: Alpine amber (S); green: Anjou amber (D)).

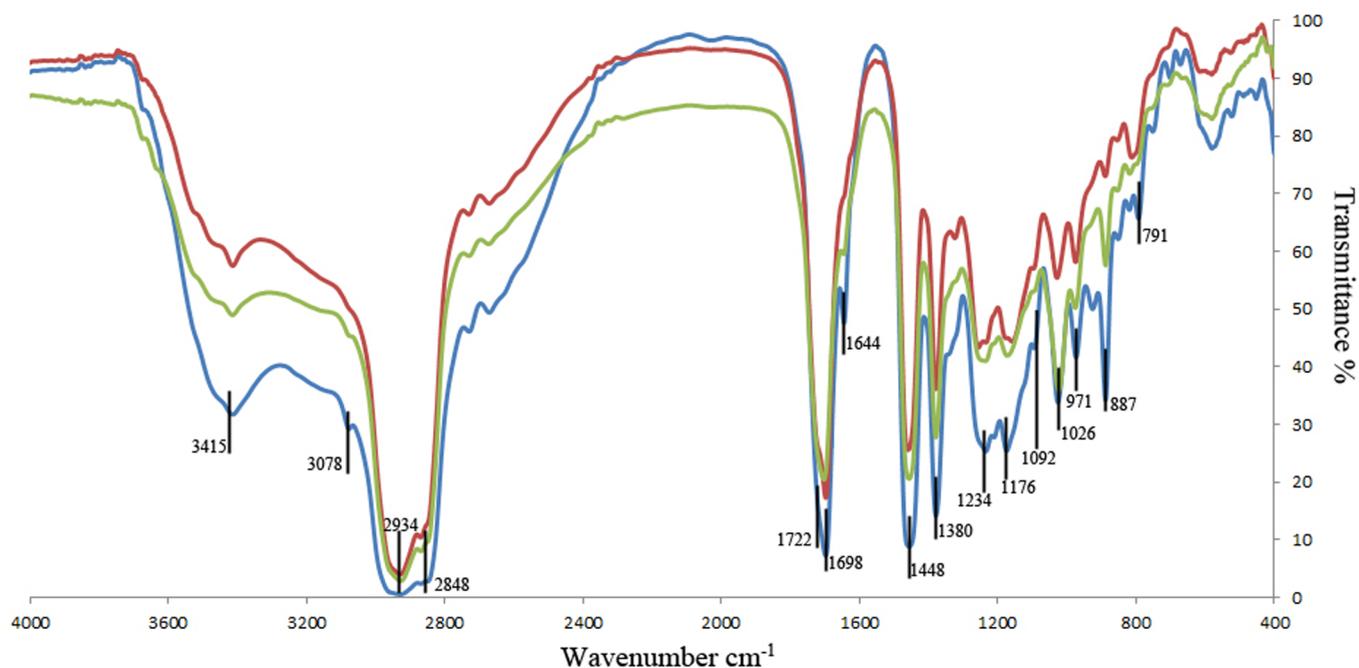


Figure 4. Infrared spectra of Santonian samples (blue: Vendean amber (G); Provence amber (red: B; green: P)).

The French Cretaceous amber spectra shown in Figure 5 were found to exhibit the general pattern of other Cretaceous ambers, e.g., from Canada, New Jersey, Lebanon, and Jordan.^{45,46} The main diagnostic features could be observed in the aliphatic region (δ 10–60), the unsaturated region (carbon double bonds; δ 100–150), and the carbonyl carbons of the acid and ester region (δ 170–200).⁴⁷ At δ 15–20 (methyl carbons), the Santonian samples G and P exhibited slight differences compared to the Albian–Cenomanian samples A1, A2, F1, and F2. An intense peak observed at δ 38 for all Cretaceous ambers has been assigned to C-7 of the labdane skeleton.⁴⁸ A shoulder profile at δ 40–60 or weak

peaks at δ 45, 50, or 58 were generally observed, corresponding to carbons singly bonded to hydroxyl groups (e.g., CCHOH, CH₂OH). However, the δ 45 peak was absent from samples F1 and F2, and the δ 58 peak was absent from the Santonian samples G and P. The Albian–Cenomanian and Santonian ambers showed differences in the unsaturated region: the exomethylene group (CH₂=C) exhibited prominent carbon resonances, at δ 110 for the CH₂ and δ 150 for the substituted ring C;¹⁴ in this region, peaks also identified at δ 120–145 were assigned as resonances for carbons of endocyclic double bonds.¹⁴ The resonance of the exomethylene group is relatively more intense in the Santonian samples than in the Albian–

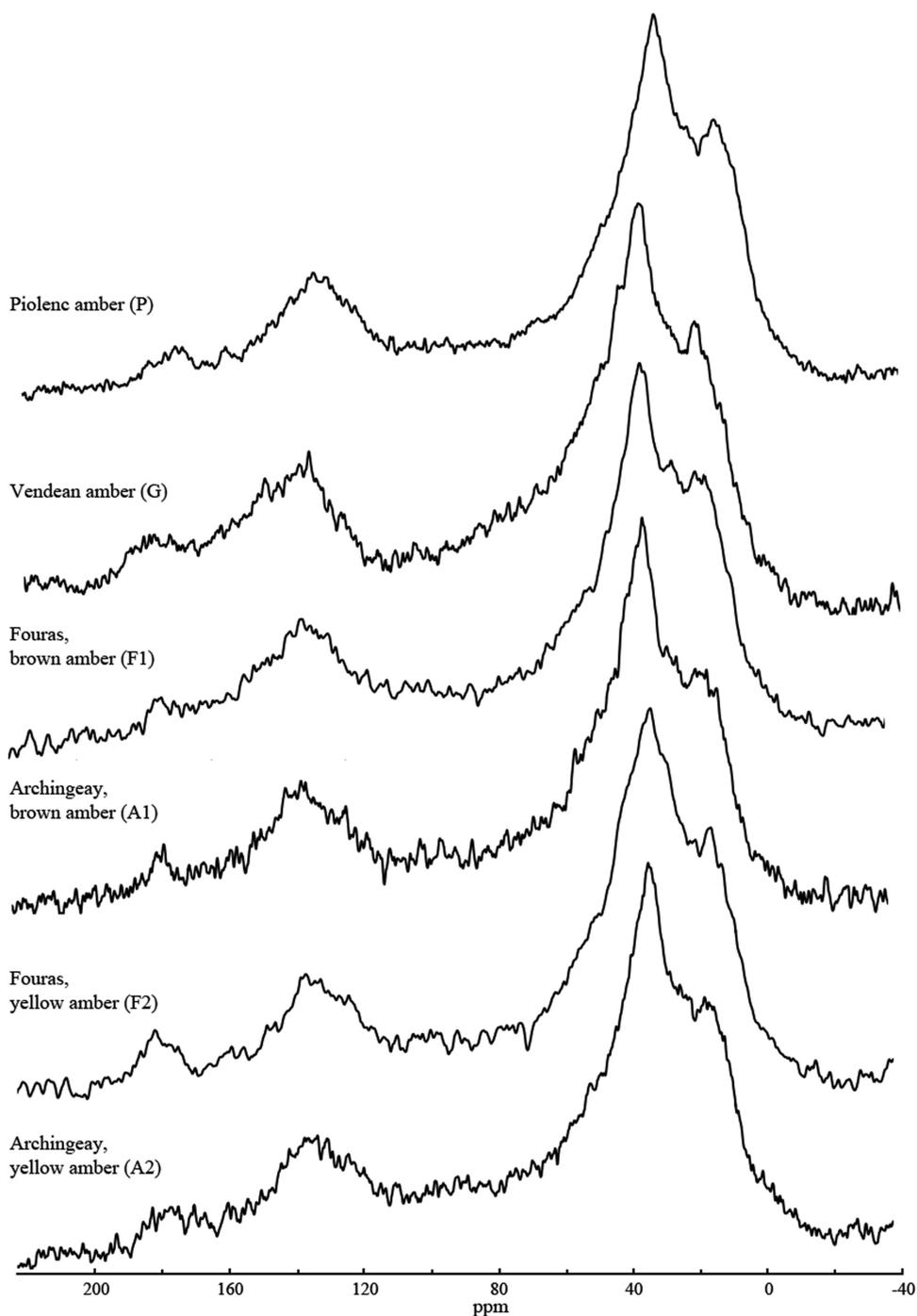


Figure 5. Solid-state ^{13}C NMR spectra of Albian–Cenomanian (A1, A2, F1, and F2) and Santonian (G and P) amber samples.

Cenomanian samples, which reflects the higher level of maturity of the Albian–Cenomanian amber. This feature was used to classify fossil and modern resins from New Zealand and Australia.¹⁴ Differences could also be seen at the carbonyl region δ 170–190. The Albian–Cenomanian sample A2 and the Santonian samples G and P showed similar profiles to the carboxylic acid, and the ester groups resonated with the same intensity. On the other hand, the sample F2 showed a more dominant peak for the carboxylic acid at δ 180 over the ester group at δ 170. However, the samples A1 and F1 lack the ester group (weak peak or absent at δ 170), and the presence of a carboxylic acid group at δ 180 was noted. With these features, Cretaceous French ambers correspond to the NMR group A,

typical of the Araucariaceae, in the classification established by Lambert and Poinar,¹⁶ and to the group CA (Araucariaceae and Cupressaceae) in a classification based on recent resins investigated by Lambert et al.⁴⁹ Within the group CA, the Albian–Cenomanian Charentese ambers are more similar to the araucarian resins, and the Santonian ambers from Vendée and Provence are more similar to the cupressaceous resins.

The Eocene Oise amber spectrum shown in Figure S2 (Supporting Information) exhibited three major peaks that are well pronounced in the aliphatic region, with the most prominent peak at δ 38, and peaks at δ 20 and δ 58 found to be more intense than in Cretaceous ambers. In the unsaturated region, the exomethylene groups are well

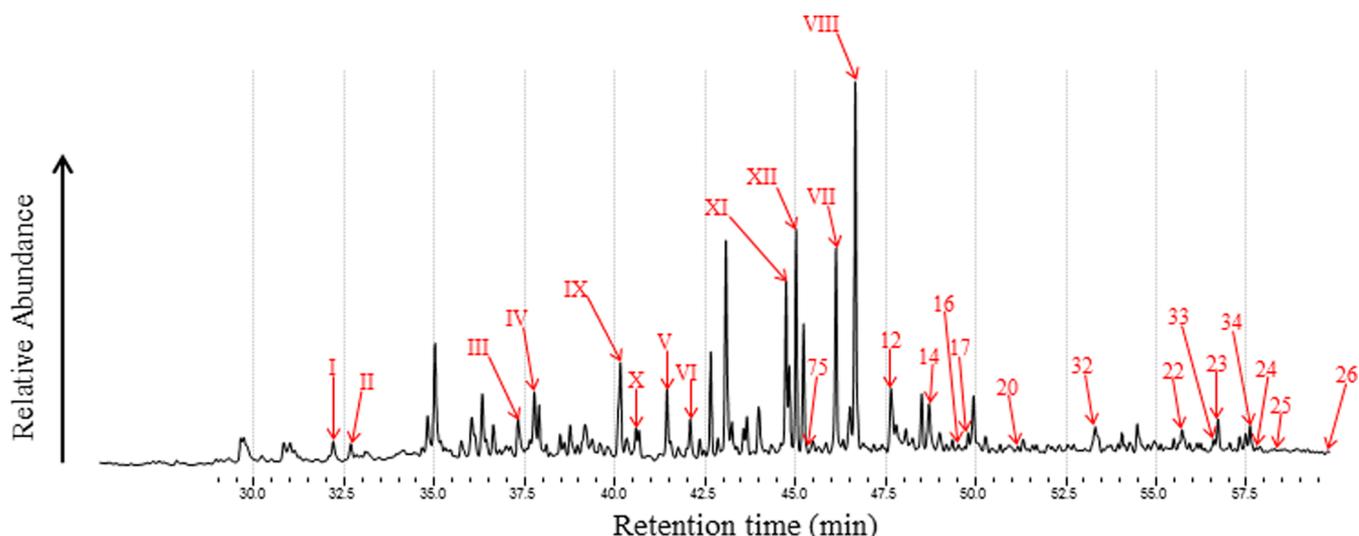


Figure 6. Thermochemolysis–GC–MS total ion chromatogram (TIC) of Albian–Cenomanian Charentese sample F1 (numbered peaks refer to compounds in Table 1 and Table S1, Supporting Information).

Table 1. Labdanoid Molecules Detected in the Amber Samples^a

regular labdanoids	MW	occurrence in samples										
		A1	A2	F1	F2	S	Fo	D	G	P	B	Q
R = CH₃												
I. naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
II. naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
III. naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,5,6-pentamethyl	206	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
IV. naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	204	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
R = CH₂OH												
V. 1-naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	+	–	+	–	–	+	–	+	+	–	+
VI. 1-naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	+	–	+	–	–	+	–	+	+	–	–
VII. 1-naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl	222	+	–	+	–	–	+	–	+	+	–	+
VIII. 1-naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	220	+	–	+	–	–	+	–	+	+	–	+
R = CO₂CH₃												
IX. naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	+	+	+	+	–	–	+	+	+	+	+
X. naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	+	+	+	+	–	–	+	–	–	–	+
XI. naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl methyl ester	250	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
XII. naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl-5-methylene methyl ester	248	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

^aCorresponding molecules are represented in Figure S1; molecules identified in Oise amber are in their enantiomeric form, represented in Figure S2 (MW: molecular weight; +: present; –: not detected; R: radicals).

pronounced at δ 150 rather than δ 110, and endocyclic carbon exhibits a strong peak at δ 145. Finally, broad-band peaks occurred in the carbonyl region, where ester and carboxylic acid resonances are detected. The Eocene Oise amber most probably corresponds to the group FL in the NMR classification of modern resins.⁴⁹ From the FTIR analysis, Oise amber has affinities with the Mexican and Dominican amber as well as with recent resins of *Hymenaea* (Fabaceae) and *Shorea* (Dipterocarpaceae). However, differences exist with the NMR spectra of the Mexican and Dominican amber, especially the more intense resonance at δ 58, the methyl groups at δ 20, and the weak or absent resonance peaks for methylene groups between δ 25 and 34. Therefore, the NMR spectrum of the Oise amber was compared to those of the resins of another Fabaceae (*Copaifera* sp., in Figure 9 of Lambert et al.⁴⁹) and an aged resin or copal of *Shorea* sp.

(Dipterocarpaceae) from Thailand (Figure S2, Supporting Information), also in the collection of Geosciences Rennes. Oise amber showed more similarities with the latter, but when compared to the spectrum of the resin of *Dipterocarpus alatus* (Dipterocarpaceae; in Figure 10 of Lambert et al.⁴⁹), large differences can be observed. Ultimately, from the NMR results, a Fabaceae (subfamily Caesalpinioideae) is most likely the source of Oise amber, supporting previous paleobotanical and chemical work.^{40,44} A dipterocarp source (*Shorea*-like) cannot be definitively excluded, however.

Thermochemolysis–GC–MS. The molecules identified in the chromatograms of all French Cretaceous ambers (Figure 6; Figures S3 and S4, Supporting Information) are bicyclic products derived from the A/B ring system of a regular labdanoid structure (Table 1; Figure S5, Supporting Information), typical for the MS class Ia and Ib.²⁰ However,

the lack of succinic acid and the absence of the characteristic Baltic shoulder in the infrared spectra exclude class Ia. All French Cretaceous ambers correspond to the MS class Ib, characteristic of conifers. The labdanoid structure of the molecules identified in the chromatogram of the Eocene Oise amber is an enantiomeric structure (Table 1; Figure S6, Supporting Information). This amber belongs to class Ic, which contains exclusively angiosperm resins.²⁰

The terpenoid composition of the Cretaceous French ambers is as follows. Monoterpenoids (1–4; numbers refer to the compounds in Table S2 and Figures S7–S10, Supporting Information) were present only in the Charentese sample A2. Sesquiterpenoids (5–11) were identified in all samples but with specific compounds found: dihydrocadinene (5) was present only in sample A2; 5,6,7,8-tetrahydrocadalene (9) was in all samples except the Cenomanian Pyrenean amber (sample Fo); cadala-1(10) and 3,8-triene (7) were detected in most Albian to Cenomanian ambers (A1, A2, F1, F2, Fo, and S) but were missing in the Cenomanian sample D and the Santonian samples B, P, and G, which was the opposite case for α -calacorene (8). The diterpenoids identified were all based on abietane, pimarane, and labdane structures or derivatives. Among these three structural types, the abietanes (12–31) were predominant, with 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene (12), 16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene (14), 16,17-bisnordehydroabietane (17), 7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene (18), methyl-16,17-dinorcallitrisate (22), methyl-16,17-dinordehydroabietate (23), methyl-17-norcallitrisate (24), methyl-17-nordehydroabietate (25), and methyl callitrisate (26) found to be present in all samples. In contrast, 16,17-bisnorsimonellite (16) and bisnorsimonellite (20) were found only in Albian–Cenomanian Charentese samples, and 12-hydroxysimonellite (29) was found only in the Cenomanian sample Fo. Other compounds belonging to the callitrisate and dehydroabietane families, methyl-15,16,17-trinordehydroabietate (21), methyl dehydroabietate (27), 16,17-bisnordehydroabietic acid (28), and methyl-15,16-dehydrocallitrisate (30), were identified in some samples but not detected in others (Table S2, Supporting Information). Diterpenoids with pimarane and isopimarane skeletons, such as methyl 8,15-isopimaradien-18-oate (33), methyl-8,15-pimaradiene-18-oate (35), methyl pimarate (36), and methyl isopimarate (37), were identified in Albian–Cenomanian ambers but absent in the Santonian samples investigated. Pimara-8,15-dien-18-oic acid (38) was present only in the Albian–Cenomanian samples A1, A2, and F2, while pimanthrene (32) and methyl-8-pimaren-18-oate (34) were identified in all samples. Diterpenoids with labdane-based skeletons (40–42) were identified only in small amounts in samples A1 and Fo. Other terpenoid compounds, including numerous alkyl benzenes and alkyl naphthalenes (43–77), were detected variously. Ionene (67) and methylionene (69, 72) are diagenetic products of sesquiterpenoid compounds, and these molecules were found in all samples. Squalene (77) was found in Charentese and Pyrenean ambers, while 1,3-bis(1-methylethyl)benzene (51) was found only in Charentese ambers. 1,2,3,4-Tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene (70), 1,4,5-trimethylnaphthalene (71), and 3,7-dimethyloctylxylene (76) were detected only in the Cenomanian Alpine and Pyrenean samples S and Fo. Two compounds were also absent in Santonian ambers and present in the other Cretaceous samples, namely, tetramethyldecalin (60) and 1,2,4,5-tetraisopropylbenzene (74). The methylnaphthalenes (54, 55) were detected only in sample A2. Several bicyclic

compounds derived from labdanoid diterpenes having a *regular* configuration (52, 53, 56, 58, 62, 63, 65, and 66) and corresponding to class Ib were also detected in all samples.

Following the identifications made of the terpenoid constituents, the chemosystematic and possible botanical origins of French Cretaceous ambers are discussed. The absence of triterpenoid compounds in all Cretaceous French samples investigated excluded the possibility of these samples having an angiosperm origin, which may be expected with Mesozoic amber.⁵⁰ Some identified compounds have no precise chemotaxonomic affinities, but they point to several possible families within the conifers (Table 2). The monoterpenoids

Table 2. Main Botanical Sources of Amber and their Corresponding Biomarkers

botanical origin	plant biomarkers
all conifers	monoterpenes, sesquiterpenes, pimaranes and isopimaranes, abietic and dehydroabietic acid and their derivatives, trisnorabietanes and labdanes ^{4,21,22}
Cupressaceae	cedranes and cuparanes callitrisate and derivatives phenolic diterpenes (i.e., totarol) and derivatives (i.e., 12-hydroxysimonellite) ^{22–24}
Podocarpaceae	kauranes and phyllocladanes phenolic diterpenes (i.e., totarol) and derivatives (i.e., 12-hydroxysimonellite) ^{22,52,53}
Araucariaceae	kauranes and phyllocladanes agathic/noragathic acid ^{22,53,58}
Pinaceae	labdane, abietane, pimarane/isopimarane diterpenoids as major components ^{22,55,57}

(1–4) found in the Charentese amber A2 were reported in several families such as Pinaceae, Araucariaceae, and Podocarpaceae.^{17,21,51,52} Similarly, the sesquiterpenoid compounds (5–11) are often present in different conifer families.²² The alkyl benzenes and alkyl naphthalenes such as ionene (67) and methylionene (69) are diagenetic products of sesquiterpenoid structures and can indicate a certain maturity or degree of high diagenetic processes of the fossilized resin, but not the botanical source. The distribution of diterpenoids in conifers must be interpreted with great care, as some compounds might be pertinent to several families (Table 2). The absence of certain compounds, however, narrows the possible botanical source.^{52,53} Compounds 12, 14, and 18 are often found in Cretaceous amber and cannot serve as precise botanical biomarkers other than referring globally to conifers.^{5,52,54,55} Also, compounds 17 and 23 are considered diagenetic products of abietic and dehydroabietic acid, which are predominant in the Pinaceae.^{4,50,54,56} However, dehydroabietic acid is also found in many modern and fossil resins from different botanical families.^{22,23}

The pimarane and isopimarane compounds (32–39), which are common in the conifer families Araucariaceae, Pinaceae, Cupressaceae, and Podocarpaceae,^{22,25,53} were found in most of the Cretaceous samples (Table S2, Supporting Information). The compounds 16,17-bisnorsimonellite (16) and bisnorsimonellite (20) could be diagenetic pathway products of ferruginol, which is a phenolic diterpenoid,^{50,53,55} but in this case there should be more ferruginol derivatives (e.g., 12-hydroxysimonellite (29), 6,7-dehydroferruginol).^{4,5} Instead, 16 and 20 could be derivatives from abietic acid, which is prominent in Pinaceae and other conifer families.^{22,24,25} Other dehydroabietic acid products were detected in Charentese ambers (21, 23, 25), but as mentioned earlier, they are not particularly diagnostic biomarkers. Resins of Pinaceae typically contain labdane and its derivatives as well as abietane diterpenoids as major

components,^{5,22,55,57} but these compounds are not dominant in the Charentese samples, and the simultaneous presence of other compounds (e.g., **26**, **40–42**) excludes a pinaceous origin (Table 2). Callitrisate derivatives (**22**, **24**) and methyl callitrisate (**26**), which were found in all Charentese samples, are mostly indicative for the family Cupressaceae (Table 2).^{23,24} But the absence of phenolic compounds (totarol and ferruginol) and their derivatives, as well as the absence of derivatives of cuparane and cedrane, exclude the possibility of a cupressaceous source. The Podocarpaceae are also excluded given the lack of any biomarker for this family. Finally, agathic acid (**42**), found in samples A1 and A2, and noragathic acid (**40**, **41**), found in samples A1 and F1, are constituents of the modern genus *Agathis*, which suggests the family Araucariaceae.^{1,58} The sample F2 lacked these acids and other acids known in *Agathis* (e.g., abietic, pimaric, sandaropimaric, and isopimaric acids), but this could be due to a higher maturity.⁵⁸ However, all samples also lack kaurane and phyllocladane structures, other biomarkers of Araucariaceae and Podocarpaceae.^{21,22,25,52,53,57} Furthermore, there is no clear indication of the presence of Araucariaceae in the various plant fossil remains found associated with amber in the Charentese deposits (Table S1, Supporting Information). Wood remains found in Archingey and Fouras belong mostly to the morphogenera *Agathoxylon* and *Brachyoxylon* and more rarely to *Podocarpoxylon* and *Protopodocarpoxylon*.³⁹ *Agathoxylon* is encountered commonly in the Cretaceous of western Europe, and its wood shows similarities to that of modern Araucariaceae but sometimes also can correspond to the extinct conifer family Cheirolepidiaceae, to which *Brachyoxylon* belongs.^{39,59,60} The samples from Charentes that are attributed to *Agathoxylon* and *Brachyoxylon* both showed tracheids impregnated with amber; thus these were evidently resin producers.^{39,61} The presence of Cheirolepidiaceae in the Albian–Cenomanian of Charentes is otherwise confidently attested by the abundant leaf cuticles of *Frenelopsis* and the pollen of *Classopolis*.^{62,63} The recurrent association of *Agathoxylon*, *Frenelopsis*, and *Classopolis* in several amber deposits from France and Spain⁶⁴ suggests that, at least in the Albian–Cenomanian of these countries, *Agathoxylon* could correspond to the wood of Cheirolepidiaceae rather than of Araucariaceae. Of course, no chemotaxonomic diagnostic compound nor any IR and NMR spectra could be assigned confidently to the Cheirolepidiaceae since this family is extinct and apparently had a complex mixture of features otherwise found independently in modern conifer families. Indeed, the wood has araucarian affinities, but the chemical analysis of a *Frenelopsis* leaf associated with Spanish amber has revealed affinities with the Cupressaceae, especially in the presence of ferruginol.⁵³ The Charentese amber samples were devoid of ferruginol, but were found to contain methyl callitrisate (**26**), a pyrolysate product of callitrisic acid, which today is found exclusively in the Cupressaceae,²⁴ and this could be explained by some cupressaceous affinities of the Cheirolepidiaceae. The Charentese amber also shares with the *Frenelopsis* leaf the presence of 2,5,8-trimethyl-1-butyltetralin (**75**), which could be the diagenetic product of labdanoic acids.

The Cenomanian Alpine, Pyrenean, and Anjou ambers have some similarities with the Charentese amber samples. However, small differences could be noted. Dehydroabietin (**19**) was identified in Alpine and Pyrenean samples but was absent in the Charentese and Anjou ambers. It could be derived from abietane precursors by diagenetic alteration,^{54,55} so it has no chemosystematic importance. With the presence of **16**, **17**–

bisnorsimonellite (**16**), bisnorsimonellite (**20**), and 12-hydroxysimonellite (**29**), Pyrenean amber is more comparable to Charentese samples A1 and F1 (Table S2, Supporting Information), as well as to Spanish (Cantabrian) amber and the leaves of *Frenelopsis*.⁵³ This suggests a cheirolepidiaceous origin of Pyrenean amber, which is in accord with the associated plant remains (Table S1, Supporting Information).

Alpine amber lacks the compounds **16**, **20**, and **29**, and instead the presence of abietane and labdane derivatives along with the dehydroabietic derivatives supports a pinaceous origin. However, the presence of *Z*-19-noragathic acid (**40**) and 2,5,8-trimethyl-1-butyltetralin (**75**), a derivative of agathic acid, also suggests an araucarian origin, while methyl callitrisate and other callitrisate derivatives suggest a cupressaceous origin. The absence of phenolic diterpenes and derivatives of cuparane and cedrane structures excludes the Cupressaceae. Together with the infrared spectrum shown in Figure 3, the THM-GC-MS results suggest an araucarian origin for the Alpine amber of Salignac. There was no plant remains identified from this locality or coeval localities around to ascertain the presence of Araucariaceae.

Anjou amber is very similar to Charentese ambers, differing mostly by the absence of phenolic derivatives (compounds **16** and **20**), which again suggests a botanical source in the Araucariaceae or Cheirolepidiaceae. However, a cupressaceous origin cannot be excluded due to the presence of callitrisate and its derivatives among the identified molecules in the amber sample. These three families of conifers were present in the early Cenomanian of Anjou, as attested by some associated fossil woods (Table S1, Supporting Information).

Santonian ambers from Vendée and Provence (see Table S2, Supporting Information: G, B, and P) were found to have a similar molecular composition. The abietane diterpenoids are dominated by derivatives of callitrisates and dehydroabietates, and numerous derivatives of labdanoic diterpenes (**52**, **53**, **56**, **58**, **62**, **63**, **65**, and **66**) were also detected in these samples, indicating a possible pinaceous origin. Affinities with the Cupressaceae are also suggested by the presence of callitrisic acid, despite the absence of cuparane and cedrane derivatives as well as phenolic diterpenoids (Table 2). The IR and NMR spectra of Vendean amber (Figures 4 and 5) show more affinities with Araucariaceae and Cupressaceae. Fossil woods found associated with Vendean amber belong to the Pinaceae and Taxodiaceae (Cupressaceae s.l.) (Table S1, Supporting Information). Therefore, the chemical analytical data combined with the paleobotanical studies conducted suggest the Cupressaceae as the possible source of the Vendean amber. The Santonian amber of Provence is very similar, which also suggests a Cupressaceae for the plant source, although the only associated fossil conifer that was identified so far is an Araucariaceae (Table S1, Supporting Information).

Few biomarkers could be identified for the Eocene Oise amber. According to the NMR and FTIR results, this amber could originate from either the Fabaceae (subfamily Caesalpinioideae) or the Dipterocarpaceae. However, from the THM-GC-MS data obtained, resins of the Dipterocarpaceae belong to class II,¹⁹ while Oise amber belongs to class Ic. This means that the amber contains polylabdanoic molecules based on ozonic acid or zanzibaric acid, with no predominance of sesquiterpenoids, thus merely indicative of a species from the Fabaceae. This correlates with the results from the wood remains fossilized with Oise amber, which are very close to the extant genus *Daniellia* (Fabaceae; Caesalpinioideae; Detarieae).⁴⁴

In summary, the present results show a taxonomical change of botanical sources for French ambers according to their age. In the mid-Cretaceous, the Albian to Cenomanian resins from Charentes, Anjou, the Alps, and the Pyrenees were produced by Araucariaceae and/or Cheirolepidiaceae. In the late Cretaceous, the Santonian resins from Vendée and Provence were produced by Cupressaceae. Interestingly, Cheirolepidiaceae and Araucariaceae were apparently similarly involved in the genesis of the early to mid-Cretaceous ambers from Lebanon, Spain, and Myanmar,^{64–66} while the Turonian New Jersey and Campanian Canadian ambers were produced by the Cupressaceae.^{67,68} This could be a global trend in the Cretaceous evolution of amber producers, to be confirmed with further data. In the Cenozoic, the Eocene resin from Oise was produced by an angiosperm in the Fabaceae/Caesalpinioideae, thus similarly to the Miocene ambers from Mexico and Dominican Republic but in contrast with the Eocene Indian amber that was produced by a Dipterocarpaceae⁶⁹ and the Eocene Baltic and Chinese ambers that were produced by conifers of the families Sciadopityaceae and Cupressaceae, respectively.^{12,70}

The identification of a fingerprint for the resins originating from the extinct family Cheirolepidiaceae remains a pivotal aspect to discriminate between the various resin-producing conifers of the Mesozoic era. Based on the present results on Cretaceous French ambers and the analysis of a *Frenelopsis* leaf by Menor-Salván et al.,⁵³ it is proposed that the simultaneous presence of phenolic diterpenoid compounds and their derivatives, along with dehydroabietic and abietic acid derivatives, and methyl callitrisate or callitrisic acid may be a cheirolepidiaceae fingerprint. We tested this hypothesis on the Triassic amber of Italy, which was suggested to be a class Ib or class II amber of cheirolepidiaceae origin based on paleobotanical studies.³⁰ A previous chemical analysis of this amber was performed using FTIR, NMR, and Py-GC-MS, but without a detailed description of the labdanoid molecules.³⁰ Thus, we performed a new investigation by FTIR, solid-state ¹³C NMR, and thermochemolysis–GC-MS, with the same protocol used for the French ambers. The resulting spectra (Figures S14, S15, Supporting Information) do not differ from those published previously,³⁰ but more compounds were identified (Table S3, Supporting Information). From these new results, we found that the Italian Triassic amber from the Dolomites belongs to the class Ib, and the presence of phenolic diterpenoid derivatives, dehydroabietic and abietic acid derivatives, and methyl callitrisate was detected, thus supporting our hypothesis on the fingerprint for Cheirolepidiaceae, although the analysis of further Mesozoic ambers will be needed.

EXPERIMENTAL SECTION

Infrared Spectroscopy (FTIR). Each sample (0.2 mg) of amber was crushed and mixed with KBr (FTIR grade; Merck, Germany), and pellets were prepared using a manual press. Transmission Fourier-transform infrared spectroscopy was performed with a Bruker IFS 55 spectrophotometer. Each spectrum was acquired in the 4000 and 400 cm⁻¹ range with 40 scans collected at 2 cm⁻¹ resolution.

Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy. Solid-state NMR spectra were acquired using a Bruker Avance spectrometer equipped with a 7 T magnet, at Larmor frequencies of 75.49 MHz for ¹³C and 300 MHz for ¹H. Samples were packed into 4 mm outer diameter rotors and rotated at a spinning rate of 8 kHz using a commercial probehead. ¹³C MAS NMR spectra were acquired using cross-polarization (CP) from ¹H using a contact pulse duration of 5 ms (ramped 50–100% for ¹H) and spinal 64 ¹H decoupling during acquisition with an rf field

strength of ~60 kHz and a recycle interval of 5 s. Spectra are the result of averaging between 30 000 and 60 000 transients depending on the samples.

Thermochemolysis–GC-MS. Each sample (~0.1 mg) was flash heated with tetramethylammonium hydroxide at 400 °C.^{71,72} Pyrolysis was carried out using a Frontier LabPY-2020iD pyrolyzer coupled with a GCMS-QP2010 Plus system. Separation was achieved using an SLB-SMS capillary column (60 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness) with the carrier gas He with a flow of 1.1 mL/min. Temperature rates were as follows: $T_{\text{initial}} = 50$ °C (held for 2 min), ramp rate = 4 °C/min, $T_{\text{final}} = 310$ °C (held for 34 min). Individual compounds were identified based on comparison of MS data with literature and NIST MS library data.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Figures S1 (FTIR spectrum of sample Q), S2 (¹³C NMR spectra of sample Q and *Shorea* resin), S3/S4 (TC-GC/MS chromatograms of samples S and P), S5/S6 (structures of the characteristic bicyclic products of class Ib and Ic French ambers), S7–S10 (structures of compounds 1–77); S11/S12 (FTIR and ¹³C NMR spectra of Triassic amber); Tables S1 (age and associated plant fossils of analyzed samples), S2/S3 (identified compounds in analyzed samples). The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jnatprod.5b00093.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: yousef.nohra@univ-rennes1.fr.

*E-mail: vincent.perrichot@univ-rennes1.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work forms part of the Ph.D. dissertation of the first author, supported by the AZM and SAADE Association (Lebanon). Partial support for GC-MS and NMR analyses was provided by grant OSUR (University Rennes 1) from 2012 program AO1.P2 to V.P. We are grateful to A. El-Samrani and S. Rihan (PRASE-Lebanese University) for their help with the FTIR analysis. We thank colleagues and private collectors who contributed to the collection of the French ambers: D. Néraudeau, A. Nel, G. De Ploëg, V. Girard, F. Dupé, C. Devalque, P. Brisac, and D. Roggero. We also thank G. Roghi (Univ. Padova) and M. Philippe (Univ. Lyon 1) for providing samples of the Dolomites amber and the *Shorea* resin from Thailand, respectively; Rennes Métropole, CG35, Région Bretagne and FEDER for funding the solid-state NMR spectrometers used; and the reviewers and editor of the manuscript for helpful comments. This paper is a contribution to the team project “Biodiversity: Origin, Structure, Evolution and Geology” granted to D.A. by Lebanese University.

REFERENCES

- (1) Langenheim, J. H. In *Amber, Resinite, and Fossil Resins*; Anderson, K. B.; Crelling, J. C., Eds.; ACS Symposium Series: Washington, DC, 1995; Vol. 817, pp 1–31.
- (2) Langenheim, J. H. *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*; Timber Press: Portland, OR, 2003.
- (3) Grantham, P. J.; Douglas, A. G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1801–1810.
- (4) Otto, A.; Simoneit, B. R. T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 3505–3527.

- (5) Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; Wilde, V.; Kunzmann, L.; Puttmann, W. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2002**, *120*, 203–215.
- (6) Stout, S. A. *Org. Geochem.* **1992**, *18*, 51–66.
- (7) Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; Rember, W. C. *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 907–922.
- (8) Nakamura, H.; Sawada, K.; Takahashi, M. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 975–980.
- (9) Beck, C. W.; Wilbure, E.; Meret, S. *Nature* **1964**, *201*, 256–257.
- (10) Langenheim, J. H.; Beck, C. W. *Science* **1965**, *149*, 52–55.
- (11) Langenheim, J. H.; Beck, C. W. *Bot. Mus. Leaflet. Harvard Univ.* **1968**, *22*, 65–120.
- (12) Wolfe, A. P.; Tappert, R.; Muehlenbachs, K.; Boudreau, M.; McKellar, R. C.; Basinger, J. F.; Garrett, A. *Proc. R. Soc. B* **2009**, *276*, 3403–3412.
- (13) Tappert, R.; Wolfe, A. P.; McKellar, R. C.; Tappert, M. C.; Muehlenbachs, K. *Int. J. Plant Sci.* **2011**, *172*, 120–138.
- (14) Lambert, J. B.; Johnson, S. C.; Poinar, G. O.; Frye, J. S. *Geochronology* **1993**, *8*, 141–155.
- (15) Lambert, J. B.; Shawl, C. E.; Poinar, G. O.; Santiago-Blay, J. A. *Bioorg. Chem.* **1999**, *27*, 409–433.
- (16) Lambert, J. B.; Poinar, G. O. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 628–636.
- (17) Mills, J. S.; White, R.; Gough, L. J. *Chem. Geol.* **1984**, *47*, 15–39.
- (18) Anderson, K. B.; Winans, R. E. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2901–2908.
- (19) Anderson, K. B.; Winans, R. E.; Botto, R. E. *Org. Geochem.* **1992**, *18*, 829–841.
- (20) Anderson, K. B. In *Amber, Resinite, and Fossil Resins*; Anderson, K. B.; Crelling, J. C., Eds.; ACS Symposium Series: Washington, DC, 1995; Vol. 817, pp 105–129.
- (21) Grimalt, J. O.; Simoneit, B. R. T.; Hatcher, P. G.; Nissenbaum, A. *Org. Geochem.* **1988**, *13*, 677–690.
- (22) Otto, A.; Wilde, V. *Bot. Rev.* **2001**, *67*, 141–238.
- (23) Anderson, K. B. *Geochem. Trans.* **2006**, *7*, 1–9.
- (24) Cox, R. E.; Yamamoto, S.; Otto, A.; Simoneit, B. R. T. *Biochem. Syst. Ecol.* **2007**, *35*, 342–362.
- (25) Dutta, S.; Mallick, M.; Kumar, K.; Mann, U.; Greenwood, P. F. *Int. J. Coal Geol.* **2011**, *85*, 49–55.
- (26) Sonibare, O. O.; Agbaje, O. B.; Jacob, D. E.; Faithfull, J.; Hoffmann, T.; Foley, S. F. *Aust. J. Earth Sci.* **2014**, *61*, 979–985.
- (27) Bray, P. S.; Anderson, K. B. *Science* **2009**, *326*, 132–134.
- (28) Litwin, R. J.; Ash, S. R. *Geology* **1991**, *19*, 273–276.
- (29) Philippe, M.; Cuny, G.; Suteethorn, V.; Teerarungsikul, N.; Barale, G.; Thévenard, F.; Le Loeuff, J.; Buffetaut, E.; Gaona, T.; Košir, A.; Tong, H. *Hist. Biol.* **2005**, *17*, 1–6.
- (30) Roghi, G.; Ragazzi, G.; Gianolla, P. *Palaios* **2006**, *21*, 143–154.
- (31) Nohra, Y.; Azar, D.; Gèze, R.; Maksoud, S.; El-Samrani, A.; Perrichot, V. *Terr. Arthropod Rev.* **2013**, *6*, 27–51.
- (32) Lacroix, A. *Mineral. Fr.* **1910**, *4*, 637–645.
- (33) Nel, A.; De Ploëg, G.; Millet, J.; Menier, J.-J.; Waller, A. *Geol. Acta* **2004**, *2*, 3–8.
- (34) Perrichot, V.; Néraudeau, D.; Nel, A.; de Ploëg, G. *Afr. Invertebr.* **2007**, *48*, 213–227.
- (35) Perrichot, V.; Néraudeau, D. *Paleontol. Contrib.* **2014**, *10A*, 1–4.
- (36) Nel, A.; De Ploëg, G.; Dejax, J.; Duthiel, D.; De Franceschi, D.; Gheerbrant, E.; Godinot, M.; Hervet, S.; Menier, J. J.; Auge, M.; Bignot, G.; Cavagnetto, C.; Duffaud, S.; Gaudant, J.; Hua, S.; Jossang, A.; De Lapparent De Broin, F.; Pozzi, J.-P.; Paicheler, J.-C.; Beuchet, F.; Rage, J. C. *C. R. Acad. Sci. Paris Ila* **1999**, *329*, 65–72.
- (37) Nel, A.; Brasero, N. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 137–148.
- (38) Perrichot, V.; Néraudeau, D.; Tafforeau, P. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 192–207.
- (39) Perrichot, V. *Mem. Geosci. Rennes* **2005**, *118*, 1–310.
- (40) Jossang, J.; Bel-Kassaoui, H.; Jossang, A.; Seuleiman, M.; Nel, A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 412–417.
- (41) Broughton, P. L. *Can. J. Earth Sci.* **1974**, *11*, 583–594.
- (42) Langenheim, J. H. *Science* **1969**, *163*, 1157–1169.
- (43) Beck, C. W. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1986**, *22*, 57–110.
- (44) De Franceschi, D.; De Ploëg, G. *Geodiversitas* **2003**, *25*, 633–647.
- (45) Lambert, J. B.; Frye, J. S.; Poinar, G. O. *Geochronology* **1990**, *5*, 43–52.
- (46) Lambert, J. B.; Johnson, S. C.; Poinar, G. O. *Archaeometry* **1996**, *38*, 325–335.
- (47) Lambert, J. B.; Frye, J. S. *Science* **1982**, *217*, 55–57.
- (48) Martínez-Richa, A.; Vera-Graziano, R.; Rivera, A.; Joseph-Nathan, P. *Polymer* **2000**, *41*, 743–750.
- (49) Lambert, J. B.; Wu, Y. Y.; Santiago-Blay, J. A. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 635–648.
- (50) Yamamoto, S.; Otto, A.; Krumbiegel, G.; Simoneit, B. R. T. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2006**, *140*, 27–49.
- (51) Mosini, V.; Forcellese, M. L.; Nicoletti, R. *Phytochemistry* **1980**, *19*, 679–680.
- (52) Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Simoneit, B. R. T.; Azevedo, D. A. *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 863–875.
- (53) Menor-Salván, C.; Najarro, M.; Velasco, F.; Rosales, I.; Tornos, F.; Simoneit, B. R. T. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 1089–1103.
- (54) Simoneit, B. R. T. In *Biological Markers in the Sedimentary Record*; John, R. B., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986; pp 43–99.
- (55) Hautevelle, Y.; Michels, R.; Malartre, F.; Trouiller, A. *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 610–625.
- (56) Sonibare, O. O.; Huang, R. J.; Jacob, D. E.; Nie, Y.; Kleine-Benne, E.; Hoffmann, T.; Foley, S. F. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2014**, *105*, 100–107.
- (57) Otto, A.; Simoneit, B. R. T. *Org. Geochem.* **2002**, *33*, 1241–1251.
- (58) Alonso, J.; Arillo, A.; Barrón, E.; Corral, J. C.; Grimalt, J.; López, J. F.; López, R.; Martínez-Delclòs, X.; Ortuño, V.; Peñalver, E.; Trincão, P. R. *J. Paleontol.* **2000**, *74*, 158–178.
- (59) Philippe, M.; Gomez, B.; Girard, V.; Coiffard, C.; Daviero-Gomez, V.; Thévenard, F.; Billon-Bruyat, J. P.; Guiomar, M.; Latil, J. L.; Le Loeuff, J.; Néraudeau, D.; Olivero, D.; Schlögl, J. *Palaeoworld* **2008**, *17*, 142–152.
- (60) Girard, V.; Perrichot, V.; Bilotte, M.; Le Loeuff, J.; Nel, A.; Philippe, M.; Thévenard, F. *Ann. Paleontol.* **2013**, *99*, 301–315.
- (61) Perrichot, V. *Geol. Acta* **2004**, *2*, 9–22.
- (62) Gomez, B.; Daviero-Gomez, V.; Perrichot, V.; Thévenard, F.; Coiffard, C.; Philippe, M.; Néraudeau, D. *Ann. Paleontol.* **2004**, *90*, 147–159.
- (63) Dejax, J.; Masure, E. C. R. *Palevol.* **2005**, *4*, 53–65.
- (64) Peñalver, E.; Delclòs, X. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 236–269.
- (65) Azar, D.; Gèze, R.; Acra, F. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 271–298.
- (66) Ross, A.; Mellish, C.; York, P.; Crighton, B. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 208–235.
- (67) Grimaldi, D.; Nascimbene, P. C. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 167–191.
- (68) McKellar, R. C.; Wolfe, A. P. In *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*; Penney, D., Ed.; Siri Scientific Press: Manchester, UK, 2010; pp 149–166.
- (69) Dutta, S.; Mallick, M.; Bertram, N.; Greenwood, P. F.; Mathews, R. P. *Int. J. Coal Geol.* **2009**, *80*, 44–50.
- (70) Wang, B.; Rust, J.; Engel, M. S.; Szewdo, J.; Dutta, S.; Nel, A.; Fan, Y.; Meng, F.; Shi, G.; Jarzembowski, E. A.; Wappler, T.; Stebner, F.; Fang, Y.; Mao, L.; Zheng, D.; Zhang, H. *Curr. Biol.* **2014**, *24*, 1606–1610.
- (71) Anderson, K. B.; Winans, R. E. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2901–2908.
- (72) Anderson, K. B. *Geochem. Trans.* **2006**, *7*, 1–9.

Supporting Information

Chemical Characterization and Botanical Origin of French Ambers

Youssef A. Nohra,^{*,†,‡,§} Vincent Perrichot,^{*,†} Laurent Jeanneau,[†] Laurent Le Pollès,[⊥] and Dany Azar[§]

[†]CNRS UMR 6118 Géosciences and OSUR, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu bât. 15, 263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

[‡]Doctoral School, PRASE Lebanese University, Campus Hadath-BP5, Beirut, Lebanon

[§]Department of Natural Sciences, Faculty of Sciences II, Lebanese University, Fanar-Matn, P.O. Box 26110217, Lebanon

[⊥]Institut des Sciences Chimiques de Rennes, CNRS UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 11 allée de Beaulieu, 35708 Rennes cedex 7, France

Table of Contents

	Pages
Figure S1. Infrared spectrum of Eocene Oise amber.	3
Figure S2. Solid State ^{13}C NMR spectra of <i>Shorea</i> sp. resin (above) and Eocene Oise amber (below).	3
Figure S3. Thermochemolysis-GC-MS Total Ion Chromatogram (TIC) of Cenomanian Alpine amber from Salignac (numbered peaks refer to compounds in Table 1 and Table S1, Supporting information).	4
Figure S4. Thermochemolysis-GC-MS Total Ion Chromatogram (TIC) of Santonian Provence amber from Piolenc (numbered peaks refer to compounds in Table 1 and Table S1, Supporting information).	4
Figure S5. Structures of characteristic bicyclic products observed in the pyrolysates of Class Ib French Cretaceous ambers.	5
Figure S6. Structures of characteristic bicyclic products observed in the pyrolysates of Class Ic French Eocene amber.	5
Figure S7. Structures of compounds 1-23 .	6
Figure S8. Structures of compounds 24-39 .	7
Figure S9. Structures of compounds 40-59 .	8
Figure S10. Structures of compounds 60-77 .	9
Figure S11. Infrared spectrum of Triassic Italian amber.	10
Figure S12. Solid State ^{13}C NMR spectrum of Triassic Italian amber.	10
Table S1. List of the Studied Samples with Details on their Age and the possible resin sources found associated with the amber.	11
Table S2. Compounds Identified in the French Cretaceous Ambers.	12-14
Table S3. Compounds Identified in the Italian Triassic Amber.	15-16
Supplementary References	17

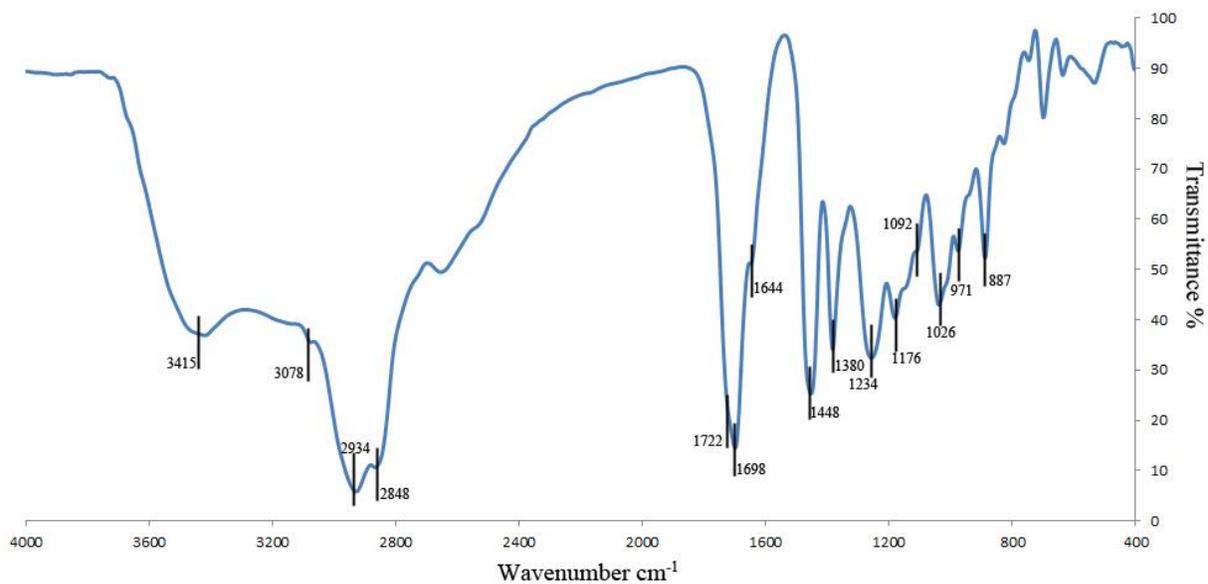


Figure S1. Infrared spectrum of Eocene Oise amber.

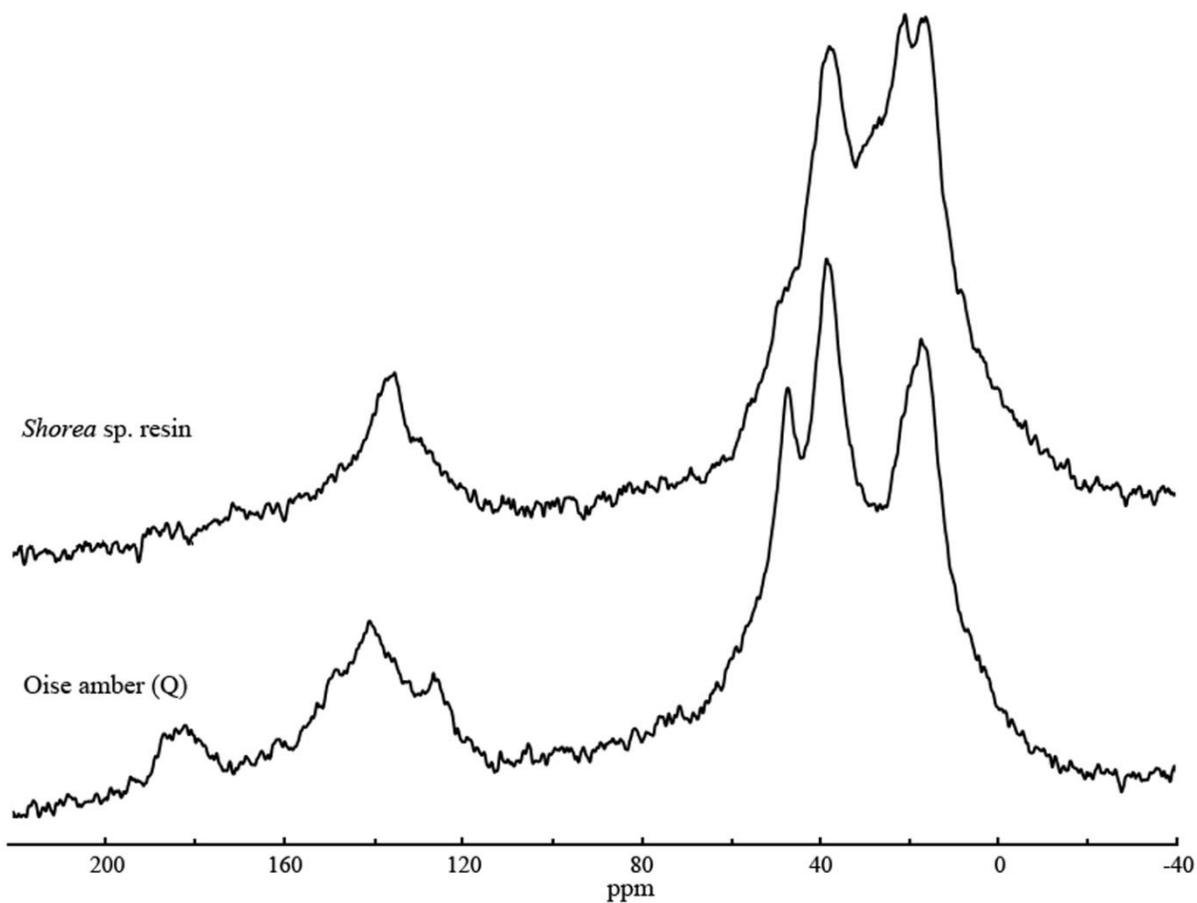


Figure S2. Solid State ^{13}C NMR spectra of *Shorea* sp. resin (above) and Eocene Oise amber (below).

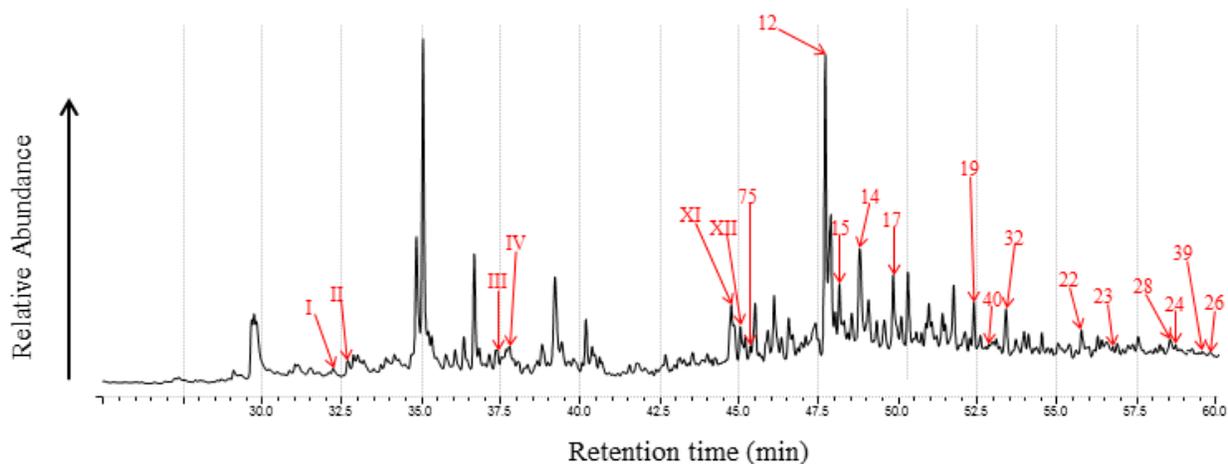


Figure S3. Thermochemolysis-GC-MS Total Ion Chromatogram (TIC) of Cenomanian Alpine amber from Salignac (numbered peaks refer to compounds in Table 1 and Table S1, Supporting information).

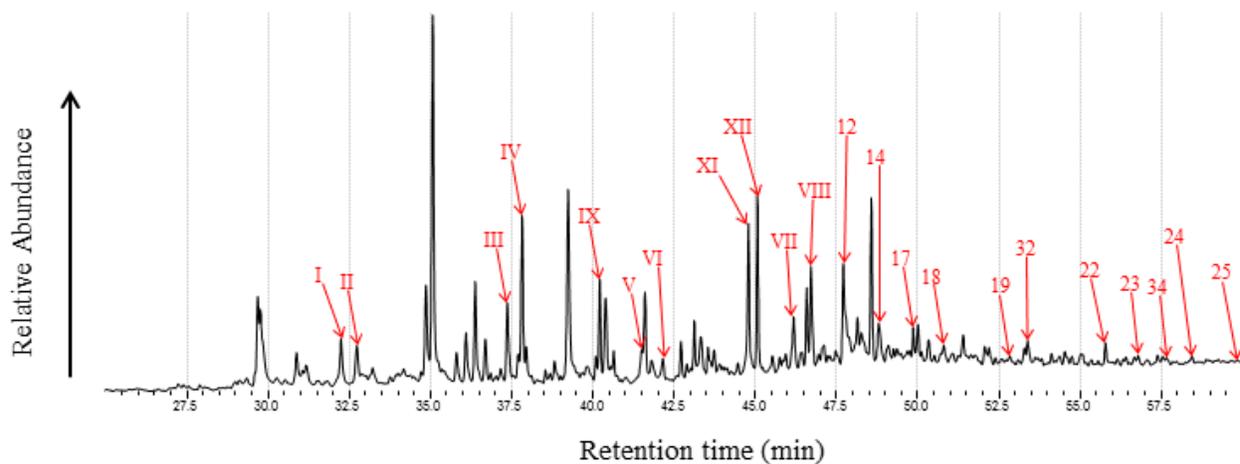


Figure S4. Thermochemolysis-GC-MS Total Ion Chromatogram (TIC) of Santonian Provence amber from Piolenc (numbered peaks refer to compounds in Table 1 and Table S1, Supporting information).

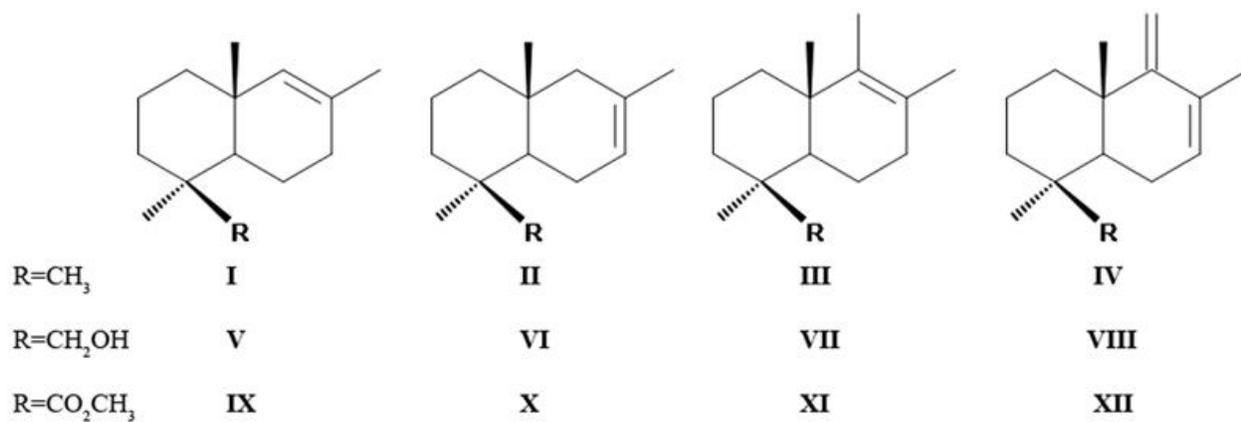


Figure S5. Structures of characteristic bicyclic products observed in the pyrolysates of Class Ib French Cretaceous ambers.

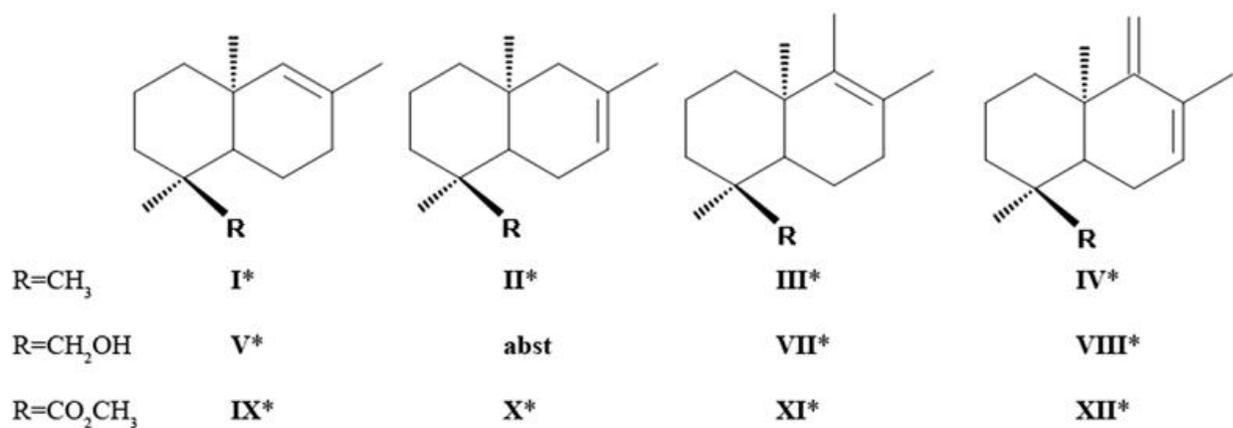


Figure S6. Structures of characteristic bicyclic products observed in the pyrolysates of Class Ic French Eocene Amber.

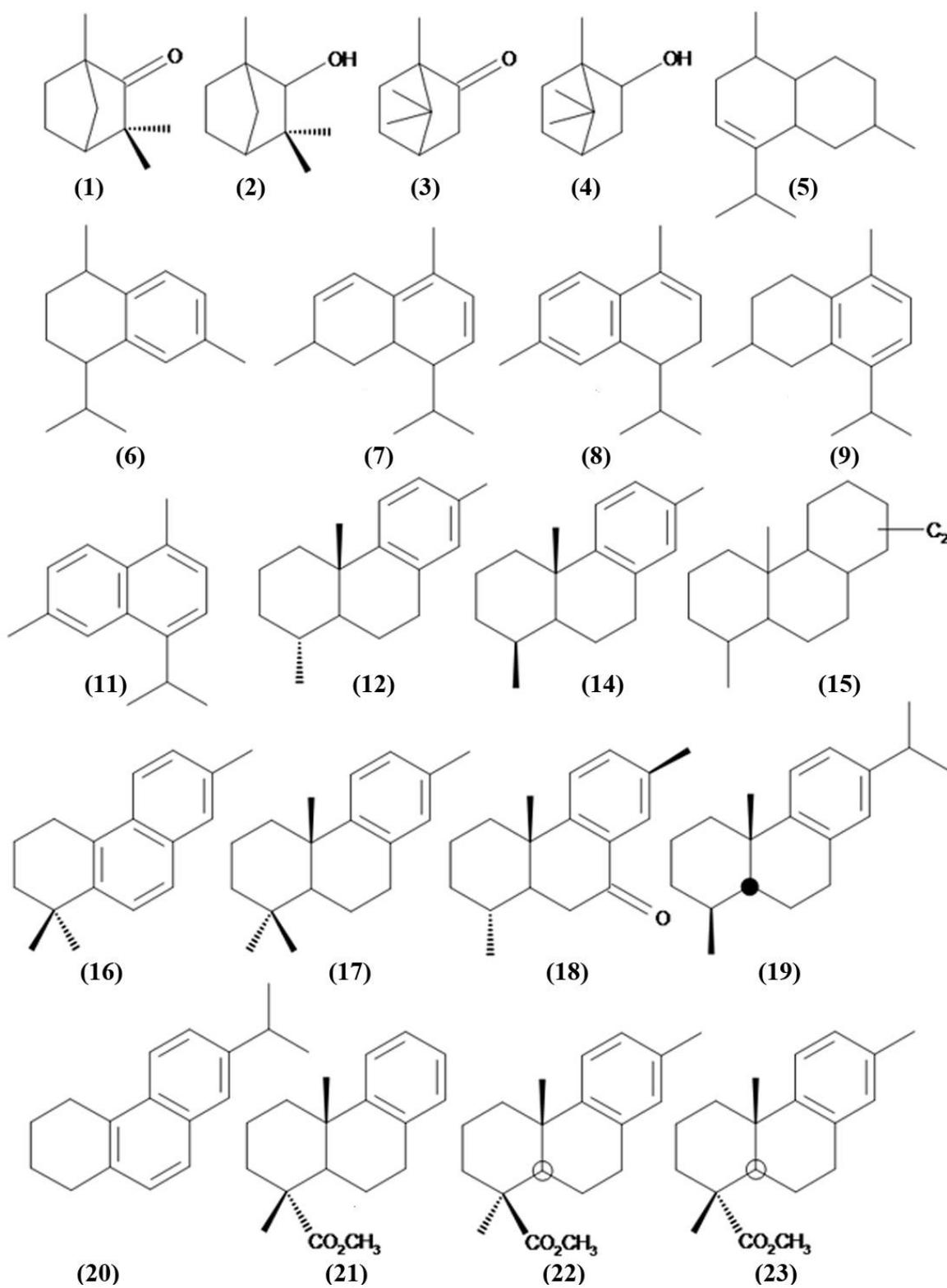


Figure S7. Structures of compounds 1-23.

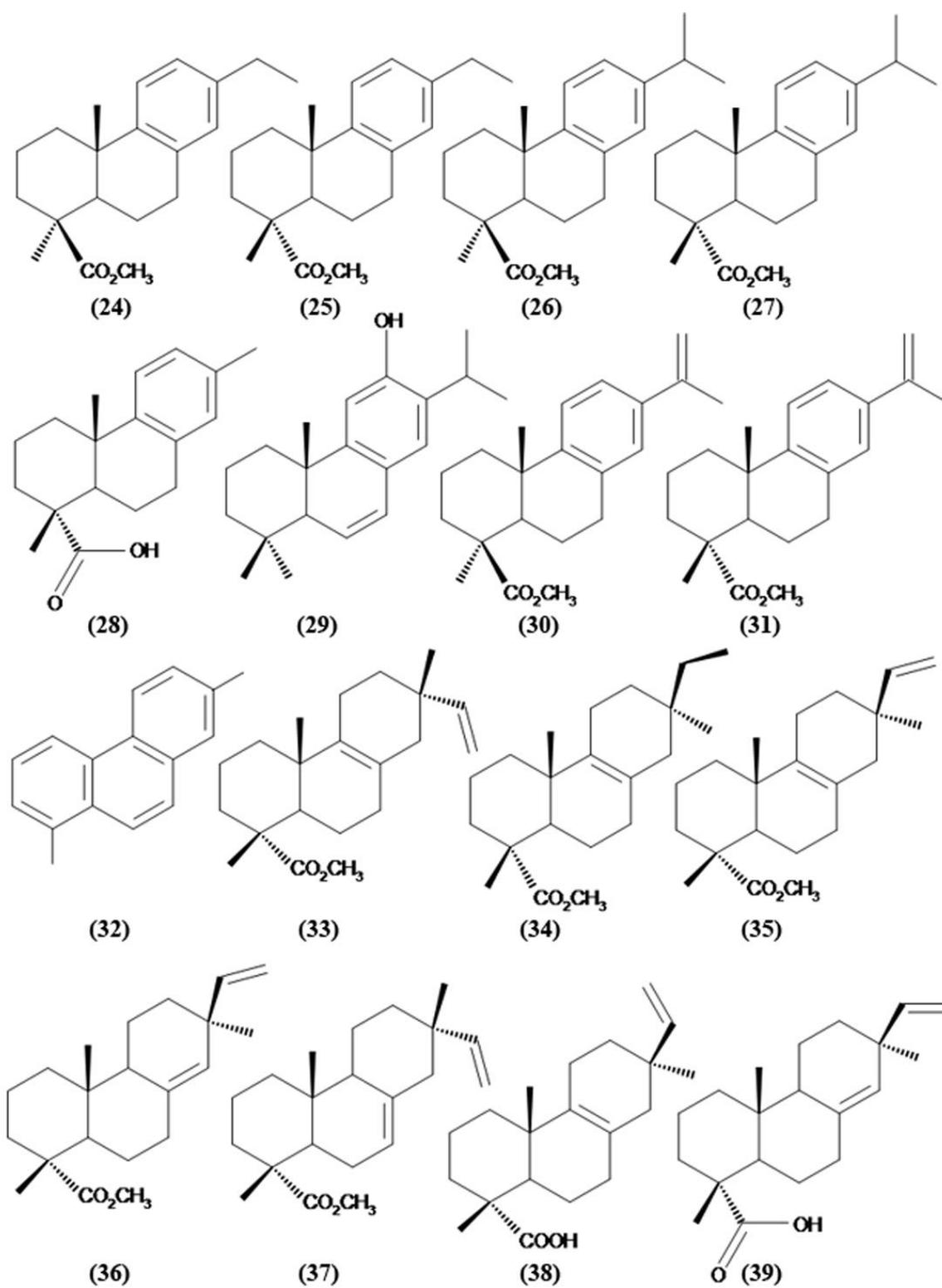


Figure S8. Structures of compounds 24-39.

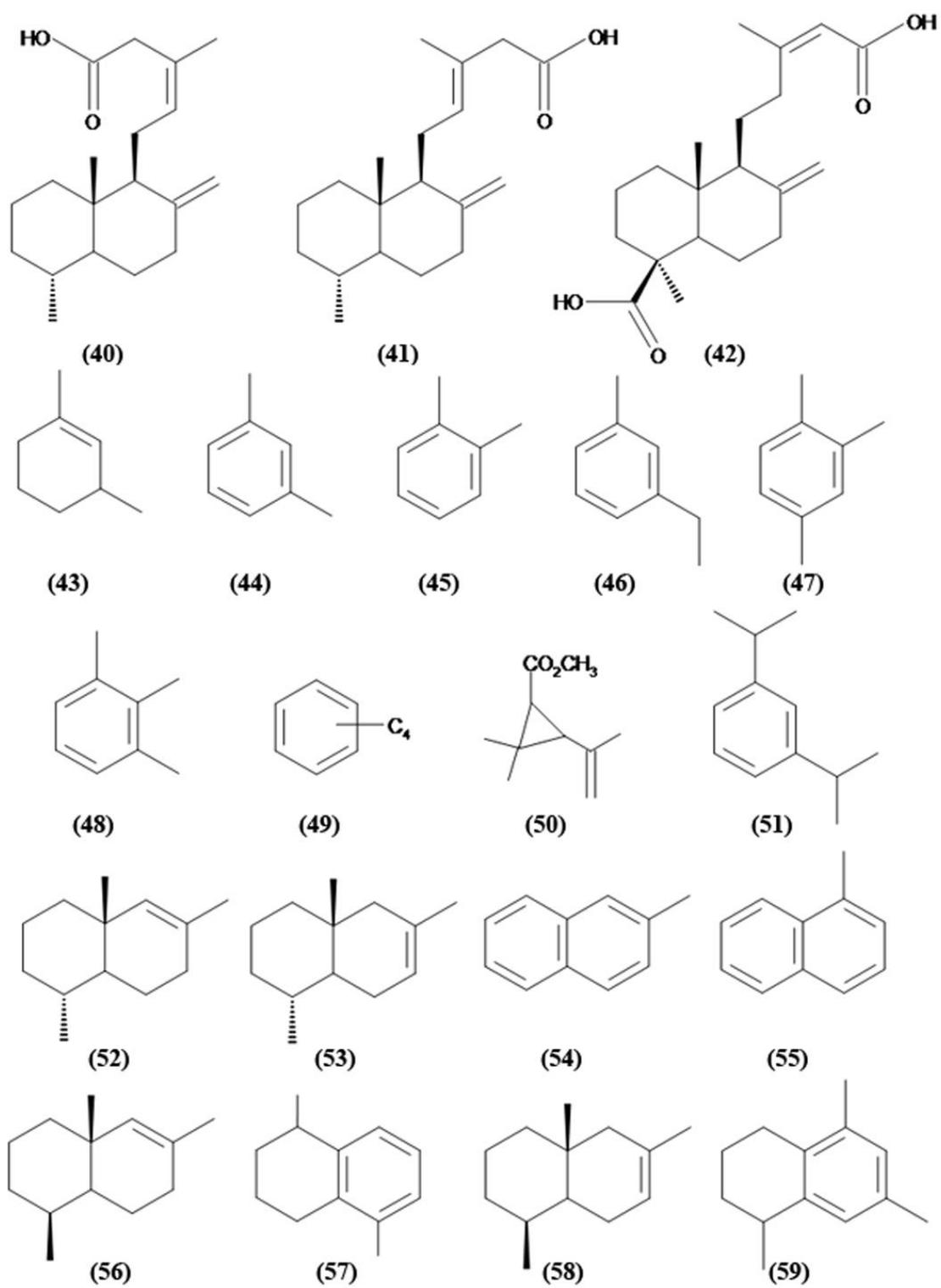


Figure S9. Structures of compounds 40-59.

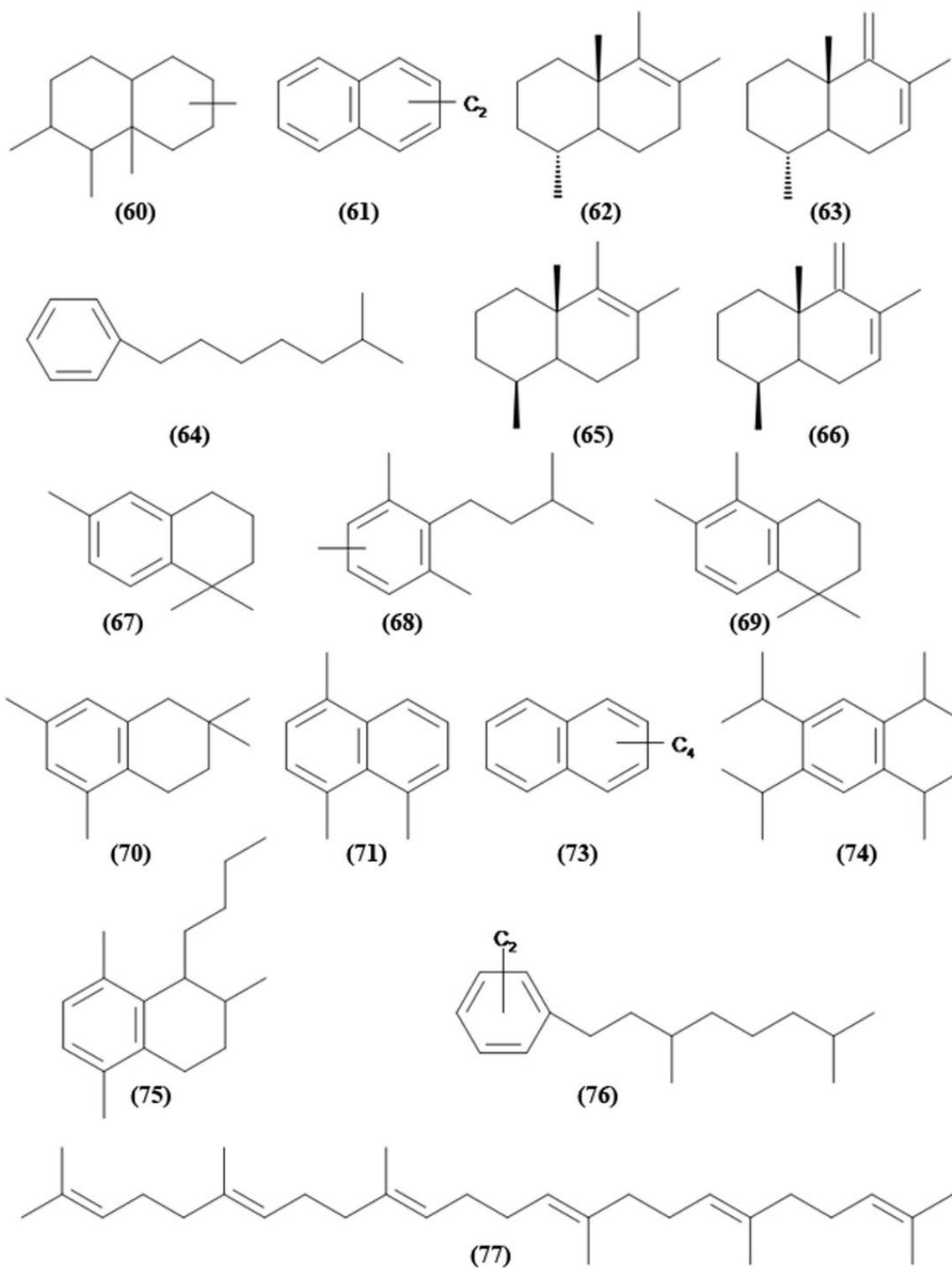


Figure S10. Structures of compounds 60-77.

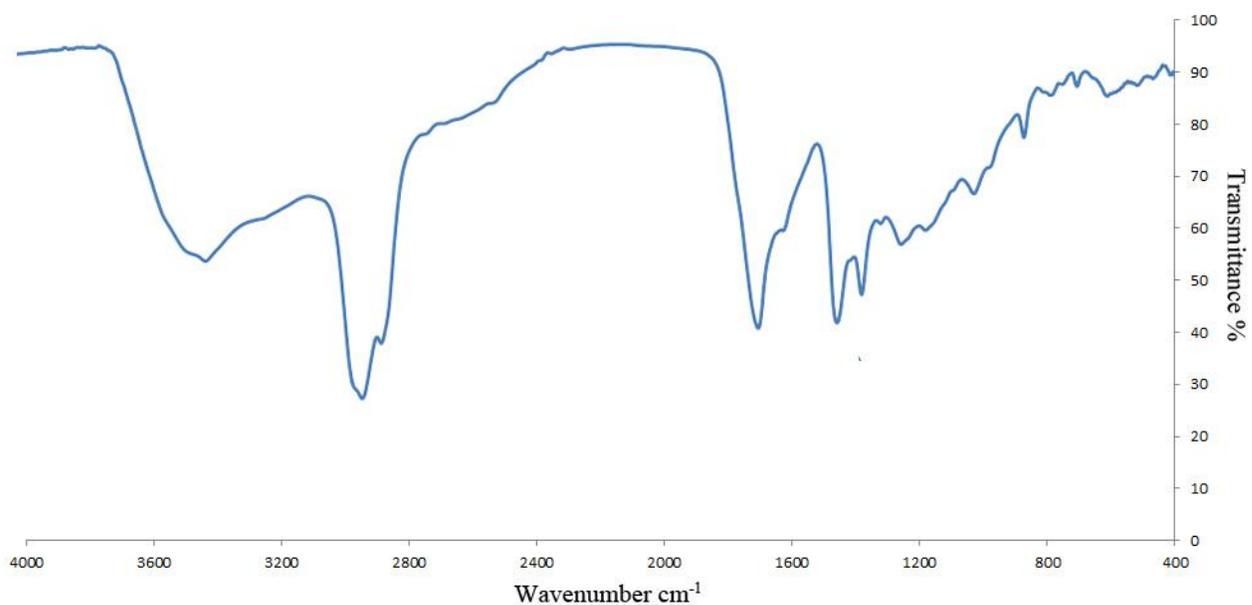


Figure S11. Infrared spectrum of Triassic Italian amber.

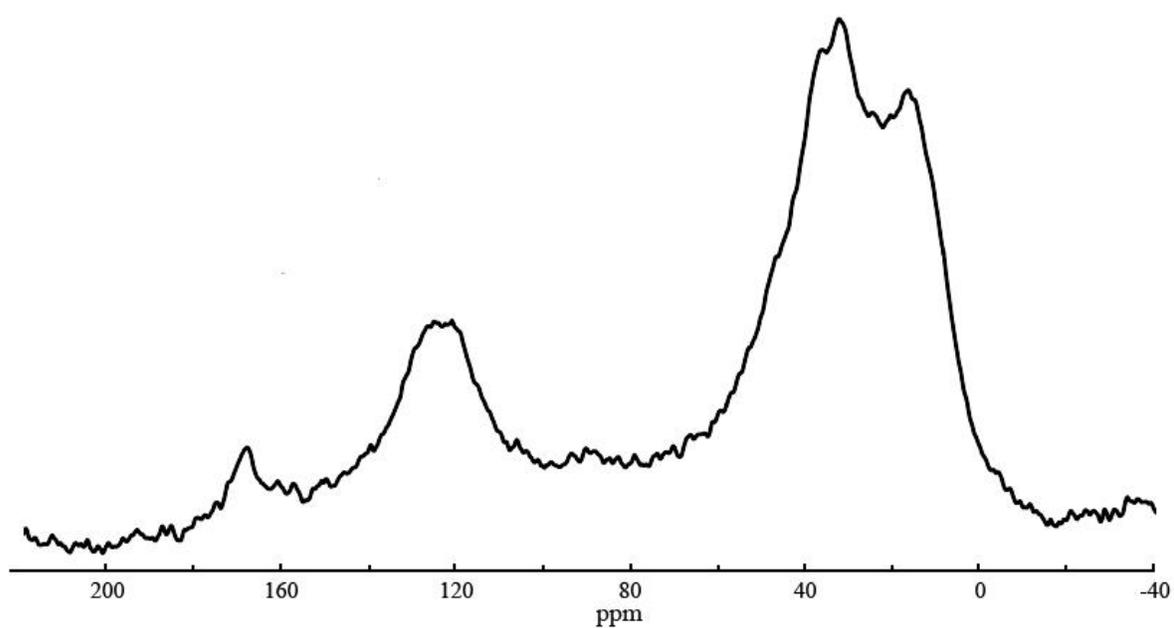


Figure S12. Solid State ¹³C NMR spectrum of Triassic Italian amber.

Table S1. List of the Studied Samples with Details on their Age and the Possible Resin Sources Found Associated with the Amber. (* In Same Geological Level from Neighboring Outcrops).

sample	locality	age	possible resin-source (from independent botanical remains)
A1, A2 F1, F2	Archingeay Fouras	Late Albian ^{S1} Early Cenomanian ^{S2}	Cheirolepidiaceae: <i>Agathoxylon</i> , <i>Frenelopsis</i> , <i>Classopollis</i> Cupressaceae: <i>Glenrosa</i> Podocarpaceae: <i>Podocarpoxylon</i> <i>Protopodocarpoxylon</i> ^{S9, S10}
S	Salignac	Cenomanian ^{S3}	No data
Fo	Fourtou	Middle Cenomanian ^{S4}	Cheirolepidiaceae: <i>Agathoxylon</i> , <i>Frenelopsis</i> Cupressaceae: <i>Glenrosa</i> ^{S4}
D	Durtal	Early Cenomanian ^{S5}	<i>Protopodocarpoxylon</i> Araucariaceae* Cheirolepidiaceae*: <i>Frenelopsis</i> , <i>Geinitzia</i> , <i>Classopollis</i> Cupressaceae* ^{S11}
G	La Garnache	Early Santonian ^{S6}	Pinaceae Taxodiaceae (Cupressaceae s.l.) ^(pers. data)
P	Piolenc	Early Santonian ^{S7}	Araucariaceae: <i>Pagiophyllum</i> ^{S12}
B	Belcodène	Early Santonian ^{S3}	No data
Q	Le Quesnoy	Earle Eocene ^{S8}	Fabaceae: <i>Aulacoxylon</i> ^{S13}

Table S2. Compounds Identified in the French Cretaceous Ambers.

No	compound name	BP	MW	occurrence in sample										
				A1	A2	F1	F2	S	Fo	D	G	P	B	
<i>monoterpenoids</i>														
1	fenchone	81	152	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	fenchol	95	154	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	camphor	81	152	-	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	borneol	95	154	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	
<i>sesquiterpenoids</i>														
5	dihydrocadinene	109	206	-	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	calamenene	159	202	0.62	0.11	0.40	0.13	0.23	0.33	0.27	0.20	0.33	0.16	
7	cadala-1(10),3,8-triene	157	202	0.34	0.75	0.41	1.02	-	0.98	-	-	-	-	
8	α -calacorene	157	200	-	-	-	-	0.57	-	0.29	0.74	0.65	1.21	
9	5,6,7,8-tetrahydrocadalene	187	202	0.97	2.04	1.06	1.30	2.12	2.11	1.69	6.61	8.26	3.98	
10	calamanene isomer	159	202	0.14	0.34	0.11	0.27	-	1.11	1.01	-	-	-	
11	cadalene	183	198	-	0.30	-	0.27	-	0.22	-	0.29	0.26	0.28	
<i>diterpenoids</i>														
<i>abietanes and podocarpanes</i>														
12	16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	2.67	4.17	1.80	3.07	15.94	4.61	3.55	4.88	3.67	3.10	
13	bisnorabietane isomer	109	248	-	0.14	-	-	-	-	0.68	-	-	-	
14	16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	2.40	2.51	1.29	2.03	1.67	1.93	1.41	2.57	1.15	1.08	
15	bisnorabietane	109	248	-	0.18	-	-	0.65	0.05	0.33	-	-	-	
16	16,17-bisnorsimonellite	209	224	0.29	0.94	0.30	1.36	-	0.52	-	-	-	-	
17	16,17-bisnordehydroabietane	227	242	0.84	0.79	0.25	0.94	1.25	0.31	0.53	1.21	0.50	0.67	
18	7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	145	242	-	0.27	0.15	0.08	0.70	0.50	0.59	1.09	0.74	0.63	
19	dehydroabietin	159	256	-	-	-	-	0.60	0.09	-	-	0.12	-	
20	bisnorsimonellite	209	224	0.46	0.71	0.11	0.59	-	0.13	-	-	-	-	
21	methyl-15,16,17-trinordehydroabietate	197	272	0.58	0.19	0.10	0.64	-	-	0.93	-	-	-	
22	methyl-16,17-dinorcallitrisate	211	286	2.28	2.08	0.76	1.94	0.55	0.28	3.76	2.09	0.79	3.18	
23	methyl-16,17-dinordehydroabietate	211	286	3.66	4.56	1.53	5.02	0.30	0.50	9.21	0.64	0.53	1.52	
24	methyl-17-norcallitrisate	225	300	0.43	0.41	0.06	0.52	0.14	0.26	0.72	0.45	0.27	0.93	
25	methyl-17-nordehydroabietate	225	300	0.27	0.11	0.04	0.15	-	-	0.19	0.09	0.04	0.38	
26	methyl callitrisate	239	314	0.23	0.10	0.07	0.36	0.04	-	0.28	0.03	-	0.22	
27	methyl dehydroabietate	239	314	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	0.20	
28	16,17-bisnordehydroabietic acid	211	272	-	-	-	-	0.37	0.22	-	-	-	-	
29	12-hydroxysimonellite	253	268	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	-	
30	methyl-15,16-dehydrocallitrisate	237	312	-	-	-	-	-	-	0.08	-	-	-	
31	methyl Abieta-8,11,13,15-tetraen-18-oate	237	312	-	-	-	-	-	-	0.09	-	0.02	0.12	

^a All Compound Structures are Presented in Figures S10–S13. (BP: base peak; MW: Molecular Weight; 28, 38, 39 Analyzed as TMS Derivatives; 40–42 Analyzed as Methylated Derivatives).

Table S2. (Continued)

No	compound name	BP	MW	occurrence in sample									
				A1	A2	F1	F2	S	Fo	D	G	P	B
<i>pimaranes and isopimaranes</i>													
32	pimanthrene	206	206	3.23	8.05	1.67	7.83	2.06	2.93	2.49	2.91	0.97	1.09
33	methyl 8,15-isopimaradien-18-oate	241	316	0.36	0.71	0.19	1.41	-	-	0.83	-	-	-
34	methyl-8-pimarene-18-oate	243	318	1.92	1.72	0.63	1.71	0.05	0.03	1.77	0.21	0.12	0.22
35	methyl-8,15-pimaradiene-18-oate	241	316	0.17	0.12	0.03	0.43	-	-	0.40	-	-	-
36	methyl pimarate	121	316	0.18	0.57	0.06	0.33	-	-	1.94	-	-	-
37	methyl isopimarate	241	316	0.16	0.19	0.02	0.21	-	-	0.10	-	-	-
38	pimara-8,15-dien-18-oic acid	241	374	0.03	0.08	-	0.12	-	-	-	-	-	-
39	pimaric acid	73	374	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-
<i>labdanes</i>													
40	Z-19-noragathic acid	215	304	0.16	-	-	-	0.18	-	-	-	-	-
41	E-19-noragathic acid	215	304	0.09	-	0.02	-	-	0.18	-	-	-	-
42	agathic acid	121	362	0.08	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>other compounds</i>													
43	1,3-dimethyl-1-cyclohexene	95	110	1.13	1.17	4.05	1.21	4.92	2.32	1.24	2.98	6.44	0.82
44	1,3-dimethylbenzene	91	106	0.81	1.49	3.60	1.21	-	1.46	-	1.23	-	-
45	1,2-dimethylbenzene	91	106	1.00	0.22	1.39	-	1.04	0.71	-	0.33	-	-
46	1-methyl-3-ethylbenzene	105	120	1.02	0.30	1.48	0.45	0.72	0.80	0.82	-	-	-
47	1,2,4-trimethylbenzene	105	120	1.10	0.25	1.97	0.82	0.55	5.63	2.35	-	-	-
48	1,2,3-trimethylbenzene	105	120	2.44	0.31	3.26	1.82	2.84	0.82	1.54	1.54	1.71	2.84
49	tetramethylbenzene	119	134	0.03	0.30	0.40	-	0.56	1.10	-	-	-	0.21
50	norchrysanthemic acid methyl ester	109	168	1.57	1.35	2.94	2.63	0.85	0.27	4.95	2.00	2.13	7.65
51	1,3-bis(1-methyl ethyl) benzene	147	162	0.15	0.21	0.10	0.31	-	-	-	-	-	-
52	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	81	178	0.94	2.87	1.50	1.98	3.28	2.46	1.62	6.58	6.31	2.53
53	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aR, 8aS]	95	178	0.88	1.06	1.10	0.91	2.84	1.73	1.08	2.98	1.71	1.30
54	2-methylnaphthalene	142	142	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
55	1-methylnaphthalene	142	142	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
56	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	178	0.37	0.80	0.65	0.52	0.14	0.39	0.58	1.31	1.47	0.61
57	1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethylnaphthalene	145	160	0.62	0.92	1.57	1.16	1.29	2.20	1.47	1.85	1.29	1.33
58	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl[1R, 4aR, 8aS]	95	178	0.09	0.50	0.38	0.32	0.31	-	0.64	0.70	0.44	0.22
59	1,5,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	159	174	0.57	0.29	0.77	0.56	0.42	0.37	0.37	0.74	0.73	0.75
60	tetramethyl decalin	109	194	0.20	0.48	0.09	0.39	1.02	0.68	0.34	-	-	-
61	dimethyl naphthalene	156	156	0.70	0.90	0.89	1.33	0.52	0.84	0.68	1.17	0.43	1.08
62	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1R, 4aS, 8aS]	95	192	4.17	9.80	4.89	6.29	11.98	8.41	6.48	7.79	9.28	5.25
63	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	108	190	2.75	6.40	5.78	4.26	9.89	5.65	3.85	6.09	11.48	3.57
64	6-methylheptylbenzene	147	190	0.10	0.47	0.52	0.69	2.61	2.90	0.36	-	-	2.22
65	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	192	2.14	3.48	2.99	2.55	1.07	1.46	2.02	1.87	2.65	1.03
66	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	93	190	0.88	2.65	2.21	1.36	0.85	0.96	1.28	1.53	2.55	0.78
67	ionene	159	174	3.52	4.98	4.89	3.86	11.54	13.11	3.11	4.43	4.70	10.00
68	trimethylisopentylbenzene	133	190	-	0.04	0.01	0.03	1.10	1.20	0.23	0.12	0.24	0.64
69	methylionene	173	188	1.37	1.60	1.42	1.74	1.40	3.39	1.41	1.85	2.35	3.45

Table S2. (Continued)

No	compound name	BP	MW	occurrence in sample									
				A1	A2	F1	F2	S	Fo	D	G	P	B
70	1,2,3,4,-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene	133	188	-	-	-	-	0.49	0.81	-	-	-	-
71	1,4,5-trimethylnaphthalene	155	170	-	-	-	-	3.53	7.30	-	-	-	-
72	methylionene isomer	173	188	0.94	0.15	1.96	0.31	0.91	1.17	0.20	0.18	0.23	0.08
73	tetramethyl naphthalene	169	184	0.78	1.09	0.88	0.98	0.90	3.05	0.83	1.73	1.42	2.19
74	1,2,4,5-tetraisopropylbenzene	231	246	0.36	0.16	0.15	0.14	0.50	0.30	0.29	-	-	-
75	2,5,8-trimethyl-1-butyltetralin	159	230	0.75	-	0.17	-	0.74	0.67	-	-	-	-
76	3,7-dimethyloctylxylene	119	246	-	-	-	-	0.10	0.49	-	-	-	-
77	squalene	69	410	3.44	0.50	0.18	0.62	-	0.45	0.62	-	-	-

Table S3. Compounds Identified in the Italian Triassic Amber.

No	compound name	BP	MW	occurrence in sample
<i>monoterpenoids</i>				
1	fenchone	81	152	-
2	fenchol	95	154	-
3	camphor	81	152	0.119
4	borneol	95	154	-
<i>Sesquiterpenoids</i>				
5	dihydrocadinene	109	206	0.148
6	calamenene	159	202	1.289
7	cadala-1(10),3,8-triene	157	202	0.884
8	α -calacorene	157	200	-
9	5,6,7,8-tetrahydrocadalene	187	202	7.843
10	calamanene isomer	159	202	6.948
11	cadalene	183	198	0.532
<i>diterpenoids</i>				
<i>abietanes and podocarpanes</i>				
12	16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	3.931
13	bisnorabietane isomer	109	248	-
14	16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	0.479
15	bisnorabietane	109	248	-
16	16,17-bisnorsimonellite	209	224	0.411
17	16,17-bisnordehydroabietane	227	242	0.420
18	7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	145	242	2.069
19	dehydroabietin	159	256	0.207
20	bisnorsimonellite	209	224	0.620
21	methyl-15,16,17-trinordehydroabietate	197	272	0.238
22	methyl-16,17-dinorcallitrisate	211	286	3.212
23	methyl-16,17-dinordehydroabietate	211	286	0.089
24	methyl-17-norcallitrisate	225	300	0.028
25	methyl-17-nordehydroabietate	225	300	0.120
26	methyl callitrisate	239	314	0.098
27	methyl dehydroabietate	239	314	0.529
28	16,17-bisnordehydroabietic acid	211	272	-
29	12-hydroxysimonellite	253	268	-
30	methyl-15,16-dehydrocallitrisate	237	312	0.129
31	methyl Abieta-8,11,13,15-tetraen-18-oate	237	312	0.021
<i>pimaranes and isopimaranes</i>				
32	pimanthrene	206	206	2.385
33	methyl 8,15-isopimaradien-18-oate	241	316	-
34	methyl-8-pimaren-18-oate	243	318	0.028
35	methyl-8,15-pimaradiene-18-oate	241	316	-
36	methyl pimarate	121	316	0.120
37	methyl isopimarate	241	316	-
38	pimara-8,15-dien-18-oic acid	241	374	-
39	pimaric acid	73	374	-
<i>labdanes</i>				
40	Z-19-noragathic acid	215	304	-
41	E-19-noragathic acid	215	304	-
42	agathic acid	121	362	-

^a Compound Structures are Presented in Figures S10–S13. (BP: base peak; MW: Molecular Weight; 28, 38, 39 Analyzed as TMS Derivatives; 40–42 Analyzed as Methylated Derivatives).

Table S3. (Continued)

No	compound name	BP	MW	occurrence in sample
<i>other compounds</i>				
43	1,3-dimethyl-1-cyclohexene	95	110	0.928
44	1,3-dimethylbenzene	91	106	3.600
45	1,2-dimethylbenzene	91	106	2.369
46	1-methyl-3-ethylbenzene	105	120	0.250
47	1,2,4-trimethylbenzene	105	120	1.526
48	1,2,3-trimethylbenzene	105	120	1.785
49	tetramethylbenzene	119	134	0.329
50	norchrysanthemic acid methyl ester	109	168	0.119
51	1,3-bis(1-methyl ethyl) benzene	147	162	1.325
52	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	81	178	0.093
53	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aR, 8aS]	95	178	2.669
54	2-methylnaphthalene	142	142	1.355
55	1-methylnaphthalene	142	142	1.563
56	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	178	0.060
57	1,2,3,4-tetrahydro-1,5-dimethylnaphthalene	145	160	0.019
58	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl[1R, 4aR, 8aS]	95	178	0.327
59	1,5,7-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	159	174	1.915
60	tetramethyl decalin	109	194	0.229
61	dimethyl naphthalene	156	156	0.012
62	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1R, 4aS, 8aS]	95	192	0.089
63	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	108	190	0.126
64	6-methylheptylbenzene	147	190	1.296
65	naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	192	1.234
66	naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	93	190	3.907
67	ionene	159	174	4.386
68	trimethylisopentylbenzene	133	190	2.779
69	methylionene	173	188	0.258
70	1,2,3,4,-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene	133	188	-
71	1,4,5-trimethylnaphthalene	155	170	6.948
72	methylionene isomer	173	188	0.532
73	tetramethyl naphthalene	169	184	0.502
74	1,2,4,5-tetraisopropylbenzene	231	246	-
75	2,5,8-trimethyl-1-butyltetralin	159	230	-
76	3,7-dimethyloctylxylene	119	246	-
77	squalene	69	410	1.243

Supplementary References

- (S1) Dejax, J.; Masure, E., *C. R. Palevol* **2005**, *4*, 53–65.
- (S2) Néraudeau, D.; Allain, R.; Perrichot, V.; Videt, B.; De Broin, F.; Guillocheau, F.; Philippe, M.; Rage, J.-C.; Vullo, R. *C. R. Palevol*, **2003**, *2*, 221–230.
- (S3) Perrichot, V.; Néraudeau, D.; Nel, A.; De Ploëg, G. *Afr. Invertebr.* **2007**, *48*, 213–227.
- (S4) Girard, V.; Breton, G.; Perrichot, V.; Bilotte, M.; Le Loeuff, J.; Nel, A.; Philippe, M.; Thévenard, F. *Ann. Paléontol.* **2013**, *99*, 301–315.
- (S5) Schlüter, T. *Cretaceous Res.* **1983**, *4*, 265–269.
- (S6) Perrichot, V.; Néraudeau, D. *Paleontol. Contrib.* **2014**, *10A*, 1–4.
- (S7) Médus, J. *Palaeontographica Abt. B* **1970**, *130*, 1–11.
- (S8) Nel, A.; De Ploëg, G.; Dejax, J.; Dutheil, D.; De Franceschi, D.; Gheerbrant, E.; Godinot, M.; Hervet, S.; Menier, J.-J.; Auge, M.; Bignot, G.; Cavagnetto, C.; Duffaud, S.; Gaudant, J.; Hua, S.; Jossang, A.; De Lapparent De Broin, F.; Pozzi, J.-P.; Paicheler, J.-C.; Beuchet, F.; Rage, J.-C. *C. R. Acad. Sci. Ila* **1999**, *329*, 65–72.
- (S9) Perrichot, V. *Mém. Géosci. Rennes* **2005**, *118*, 310 pp.
- (S10) Gomez, B.; Daviero-Gomez, V.; Perrichot, V.; Thévenard, F.; Coiffard, C.; Philippe, M.; Néraudeau, D. *Ann. Paléontol.* **2004**, *90*, 147–159.
- (S11) Néraudeau, D.; Redois, F.; Ballèvre, M.; Duplessis, B.; Girard, V.; Gomez, B.; Daviero-Gomez, V.; Mellier, B.; Perrichot, V. *Ann. Paléontol.* **2013**, *99*, 361–374.
- (S12) Gomez, B.; Barale, G.; Saad, D.; Perrichot, V. *C. R. Palevol* **2003**, *2*, 19–204.
- (S13) De Franceschi, D.; De Ploëg, G. *Geodiversitas*, **2003**, *25*, 633–647.

4.1.2. DES AMBRES DU GONDWANA

4.1.2.1. Les ambres du Crétacé inférieur du Liban

Comme évoqué précédemment (cf. § 2.2.5.1), près de 400 gisements ont été répertoriés au Liban, la plupart datés de l'Hauterivien-Barrémien (« pré-Jezzinien » sensu Maksoud et al., 2014). Mais parmi ces gisements, 23 sont réellement fossilifères et ont constitué l'essentiel des études paléontologiques (Azar, 2007, 2012; Azar et al. 2010a). En revanche, seul l'ambre de quelques gisements a déjà fait l'objet de caractérisations chimiques par des techniques spectroscopiques (infrarouge et RMN ^{13}C en phase solide). Les profils des spectres obtenus sont assez similaires entre eux et une origine araucarienne a été proposée pour les ambres analysés (Lambert et al., 1996; Azar et al., 2012, 2013; Szwedlo et al., 2013).

Pour ce travail de thèse, onze échantillons d'ambre de différents gisements du Crétacé inférieur ont été analysés par IRTF et THM-CPG-MS.. Les résultats sont présentés et discutés dans un article soumis à la revue *Organic Geochemistry*, en cours d'expertise et proposé ci-dessous après une brève synthèse.

Tous les ambres étudiés sauf un appartiennent à la classe Ib typiques de Conifères. Trois familles botaniques sont proposées grâce à l'identification de biomarqueurs caractéristiques: Araucariaceae pour les ambres de Chambouk, Daychouniyeh, Jouar Es Souss et Rihan; Podocarpaceae pour ceux d'Esh Shaaibe, Hammana, Aita El Foukhar et Ouadi Jezzine; et Cheirolepidiaceae pour les ambres de Brissa et Mairouba.

Contre toute attente, de l'acide succinique a été identifié dans la composition chimique de l'ambre de Chambouk. Cet ambre appartient à la classe Ia. Jusqu'à présent, l'acide succinique était présent exclusivement dans l'ambre éocène balte pour la classe Ia, avec pour origine botanique une Sciadopityaceae (Conifère) selon Wolfe et al. (2009); et dans l'ambre éocène d'Axel Heiberg pour la classe Id, avec pour origine botanique une Pinaceae, *Pseudolqryx* (Anderson et Lepage, 1995; Poulin et Helwig, 2012). L'ambre de Chambouk est le premier ambre crétacé contenant de l'acide succinique, et son appartenance à la classe Ia suggèrerait une Sciadopityaceae comme source possible, mais cette famille de Conifères n'a jamais été détectée au Liban par des restes végétaux fossiles.

Enfin, nos résultats soutiennent l'hypothèse des biomarqueurs des résines de Cheirolepidiaceae formulée lors de l'étude des ambres français, grâce à l'identification des composés terpéniques caractéristiques (cf. § 4.1.1) dans les échantillons d'ambre de Brissa et Mairouba.

4.1.2.2. *Les ambres du Jurassique du Liban: caractérisation par IRTF*

Les gisements d'ambres datant du Jurassique sont rares dans le monde. Le Liban est surtout connu pour son ambre créacé, mais quelques gisements ont été signalés dans les terrains jurassiques (Azar et al., 2010b). Nous rapportons ici l'étude de dix gisements, tous localisés dans la partie nord du Mont-Liban dans des dépôts volcano-latéritique du Jurassique supérieur (Kimméridgien, ~ 150 millions années). L'ambre se trouve dans des nodules de lignite mélangé avec des latérites et de la pyrite occupant des fosses dans des terrains basaltiques. Certains gisements ont donné de grands morceaux d'ambre de taille centimétrique. Seules quelques inclusions fongiques fossiles ont été rapportées dans ces ambres (Azar et al., 2010b), mais la présence d'ambre au Jurassique demeure intéressante pour la reconstitution des paléoenvironnements forestiers et pour l'évolution de la production de résine au cours des temps.

Une étude spectroscopique IRTF en mode transmission a été réalisée sur ces ambres, et publiée dans un volume thématique de la revue *Terrestrial Arthropod Reviews* à l'occasion du 6^e congrès international « FossilsX3 : insects, arthropods, amber » qui s'est tenu au Liban en 2013. Les profils des dix spectres présentent un grand degré de ressemblance entre eux et aussi avec celui d'un ambre du Crétacé de Hammana. Ce résultat permet de proposer une origine botanique similaire pour les ambres jurassiques et celui de Hammana, à savoir une Araucariaceae ou une Cheirolepidiaceae. Des études complémentaires en spectroscopie RMN ¹³C et THM-CPG-MS ont été réalisées sur 2 échantillons jurassiques, afin d'essayer de préciser leur origine. Les résultats sont présentés et discutés ci-après en partie IV.1.2.3 de ce chapitre.

Nohra Y., Azar D., Gèze R., Maksoud S., El Samrani A. & Perrichot V. (2013) New Jurassic amber outcrops from Lebanon. *Terrestrial Arthropod Reviews*, 6, 27-51.

New Jurassic amber outcrops from Lebanon

**Youssef Nohra^{1,2,3}, Dany Azar^{1,*}, Raymond Gèze¹, Sibelle Maksoud¹,
Antoine El-Samrani^{1,2} and Vincent Perrichot³**

¹Lebanese University, Faculty of Sciences II, Department of Natural Sciences, Fanar – Matn
PO box 26110217, Lebanon
e-mail: youssef.nohra@univ-rennes1.fr

²Lebanese University, Doctoral School of Sciences and Technology – PRASE, Hadath, Lebanon

³Geosciences Rennes (UMR CNRS 6118), Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu,
building 15, 263, avenue du General-Leclerc, 35042 Rennes cedex, France

*Corresponding author; e-mail: azar@mnhn.fr

Received on October 1, 2012. Accepted on November 13, 2012.

Final version received on April 4, 2013

Summary

Amber predating the Lower Cretaceous is extremely rare. During the past two decades, records of discoveries of amber sites have increased considerably worldwide. We report herein the discovery of ten new outcrops of amber from the Late Jurassic in Lebanon, in addition to other nine outcrops described by Azar et al. (2010). Some of these outcrops gave large centimetric sized amber pieces. Each of these new amber outcrops is described, and its infrared spectrum is given. Though the Jurassic amber yielded to date no more than some fungal inclusions, this discovery is significant and promising especially in the reconstruction of the paleoenvironment.

Keywords

Late Jurassic; Lebanon; FTIR; infrared spectrum

Introduction

Amber is a fossilized plant resin which is preserved throughout geological time (Langenheim, 1969). The complexity of the chemical composition of amber makes it unique considering the great preservation of biological inclusions in their 3D pristine and minute details (Langenheim, 2003). Its age ranges between a few millions and 320 million years (Mid Carboniferous) (Sargent Bray and Anderson, 2009). During the past two or three decades, the discoveries of amber outcrops have largely increased all over the world. There is no doubt that *Jurassic Park* in 1993, the famous American science fiction adventure thriller film directed by Steven Spielberg and based on the

novel of the same name by Michael Crichton, played a noticeable role in making amber more popular. Before this date, interest in amber was mainly restricted to Baltic and Caribbean countries, though amber occurrence was recognized from several localities worldwide.

Amber outcrops predating the Lower Cretaceous are scarce, and usually contain pieces of small millimetric sizes from Jurassic, Triassic and Carboniferous ages (Gianolla et al., 1998; Philippe et al., 2005; Roghi et al., 2006; Sargent Bray and Anderson, 2009; Azar et al., 2010; Schmidt et al., 2012).

After the recent discovery of some arthropods in Triassic amber from the Dolomites, Italy (Schmidt et al., 2012), the Lebanese Lower Cretaceous amber is no longer the oldest one with biological inclusions, but still very important for the study of arthropod evolution, as the period of its formation is contemporaneous with the appearance of flowering plants and the associated newly evolving ecosystems; it documents the initial diversification of the modern entomofauna and the disappearance of some archaic insect groups (Azar, 1997a, b, 2000, 2007; Azar and Nel, 1998; Azar, 2012; Poinar and Milki, 2001).

Azar et al. (2010) reported the discovery of nine Late Jurassic amber outcrops in Lebanon making it the second record of Jurassic amber after Thailand (Philippe et al., 2005). Jurassic amber was found also in Daohugou (a single droplet) in the Middle Jurassic during the field trip occasioned by the Fifth FossilX3 Conference in China (Azar pers. com.). Herein we report the discovery of ten more new Late Jurassic outcrops in Lebanon. The new outcrops are described, amber is characterized, and their infra-red spectra (Fourrier Transformed Infrared [FTIR]) are given.

Methods

Geological setting

All ten amber sites are located in the northern part of Mount Lebanon, as the sites described by Azar et al. (2010) (Fig. 1), in volcano-lateritic Late Jurassic deposits (volcanic Kimmeridgian, symbolized as βJ_6). The amber is found in lens of lignite mixed with laterites and pyrite that occupy pits in volcano-basaltic complex soil. During the Late Jurassic, and resulting from the active paleotectonic, there was volcanic and basaltic effusion, which created relief in shallow marine water, hence basaltic deposits were associated to the neritic sediments (Dubertret, 1945, 1947, 1950, 1951, 1955; Wetzel, 1945). The association of basalt and lignite, and the large distribution of basaltic deposits allowing the resin remains to accumulate are explained previously by Azar et al., (2010).

Jurassic amber outcrops

The Late Jurassic amber outcrops are described successively from South to North (Figs 1-20):

QARTABA: (34°5.676'N; 35°51.679'E); Mouhafazet Jabal Loubnan (Governorate of Mount Lebanon), Caza (District) Jbeil (Byblos), Central Lebanon. The outcrop

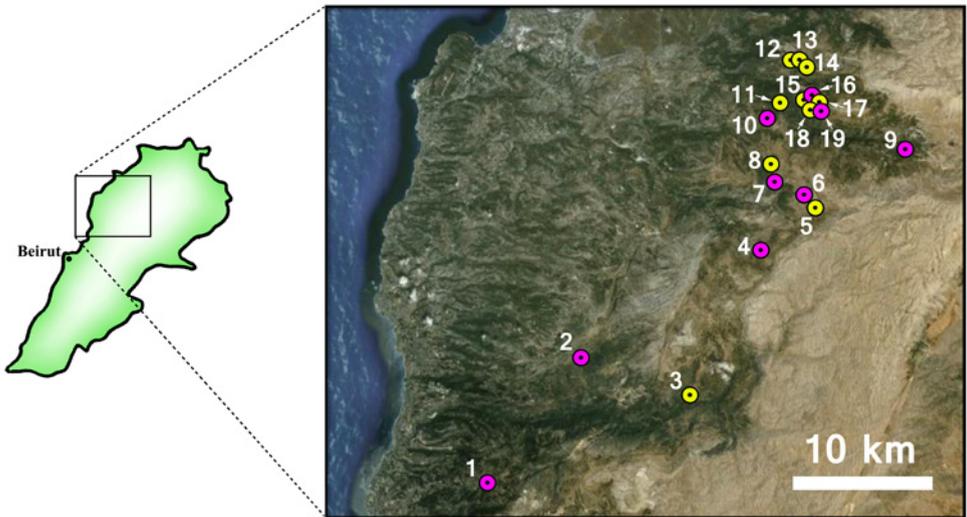


Figure 1. Map showing all the Late Jurassic amber localities in Lebanon. Pink dots represent sites described by Azar et al. (2010); yellow ones represent the newly discovered outcrops. 1: El-Ghineh; 2: Ehmej – Aalmat; 3: Qartaba; 4: Tannourine El-Faouqa; 5: Harissa; 6: Ed-Doueir; 7: Arz Tannourine; 8: Hadath El-Joubbeh; 9: Bcharreh – Beqaa Kafra; 10: Beit Mounzer; 11: Qnaiouer; 12: Ehden (Mantra); 13: Ehden – Aaintourine; 14: Aaintourine; 15: Haouqa II; 16: Haouqa I; 17: Haouqa III; 18: Blaouza II; 19: Blaouza I.

(Figs 1 [locality 3], 2A, 3A) was discovered by Dany Azar in 2009 and is situated in the East of Qartaba near a cliff overhanging the valley of Janneh. The amber (translucent to transparent orange) is found as tiny droplets, less than 1 cm wide, in lens of lignite located in laterite on the top of a basaltic deposit.

HARISSA: (34°12.323'N; 35°57.080'E); Mouhafazet Loubnan Esh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) El-Batroun, Central Lebanon. The outcrop (Figs 1 [locality 5], 2B, 4A) was discovered by Dany Azar and Raymond Gèze in 2009 and is situated in the south-east of the Arz Tannourine (Cedar of Tannourine) reserve, on a small rocky road above the reserve's access point, near a small basin of water. The amber (translucent dark orange to creamy yellow) is found as small droplets, mostly less than 0.5 cm wide, in lens of lignite and altered pyrite, located in laterite on the top of a complex basaltic deposit.

HADATH EL-JOUBBEH: (34°13.828'N; 35°55.220'E); Mouhafazet Loubnan Esh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) Bcharreh, Northern Lebanon. The outcrop (Figs 1 [locality 8], 5A) was discovered by Dany Azar and Raymond Gèze in 2009 and is situated in the northern part of the cedar reserve of Tannourine in the Hadath El-Joubbeh territories, the southern part of the village. The amber (Fig. 5B) (translucent red to orange) is found as relatively large pieces (approximately 1-2 cm wide), in lignite and grey clay lenses corresponding to paleo-channels, located in a laterite and complex basaltic deposit.



Figure 2. (A) Outcrop of Qartaba. (B) Outcrop of Harissa. This figure is published in color in the online version.

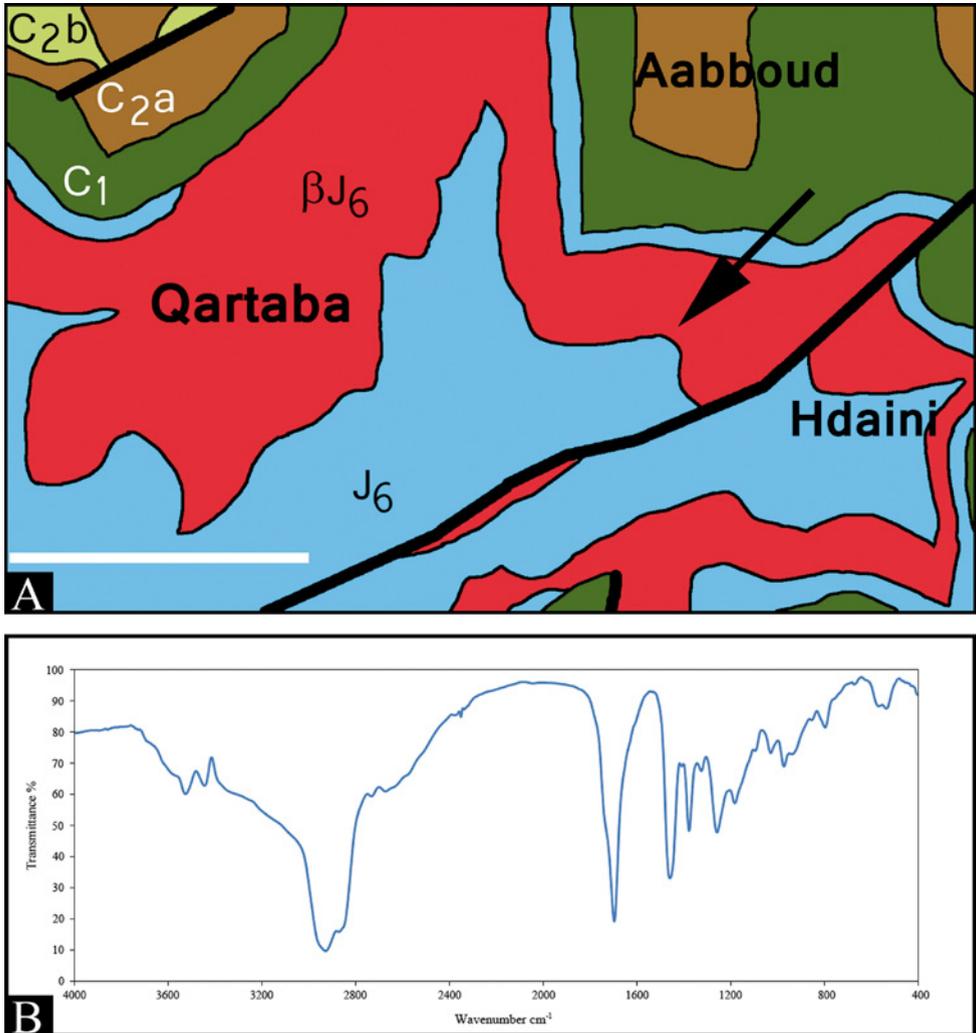


Figure 3. (A) Geological map of the outcrop of Qartaba [J_6 = Kimmeridgian; βJ_6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Qartaba.

BLAOUZA: (34°15.896'N; 35°56.912'E); Mouhafazet Loubnan Esh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) Bcharreh, northern Lebanon. The outcrop (Blaouza II) (Figs 1 [locality 18], 7A, 8A) was discovered by Dany Azar, Raymond Gèze, Youssef Nohra and Sibelle Maksoud in 2011 and is situated on the left main road side when going from Bcharreh toward Ehden. This outcrop is different from the one described in Azar et al. (2010) (Blaouza I) (Fig. 1 [locality 19]) located at (34°15.562'N; 35°57.401'E) which is now completely destroyed, as construction was built over it (Azar et al., 2010). The amber (Fig. 7B, translucent yellow) is found as very tiny pieces in lignite located in a basaltic deposit. This site was a mine

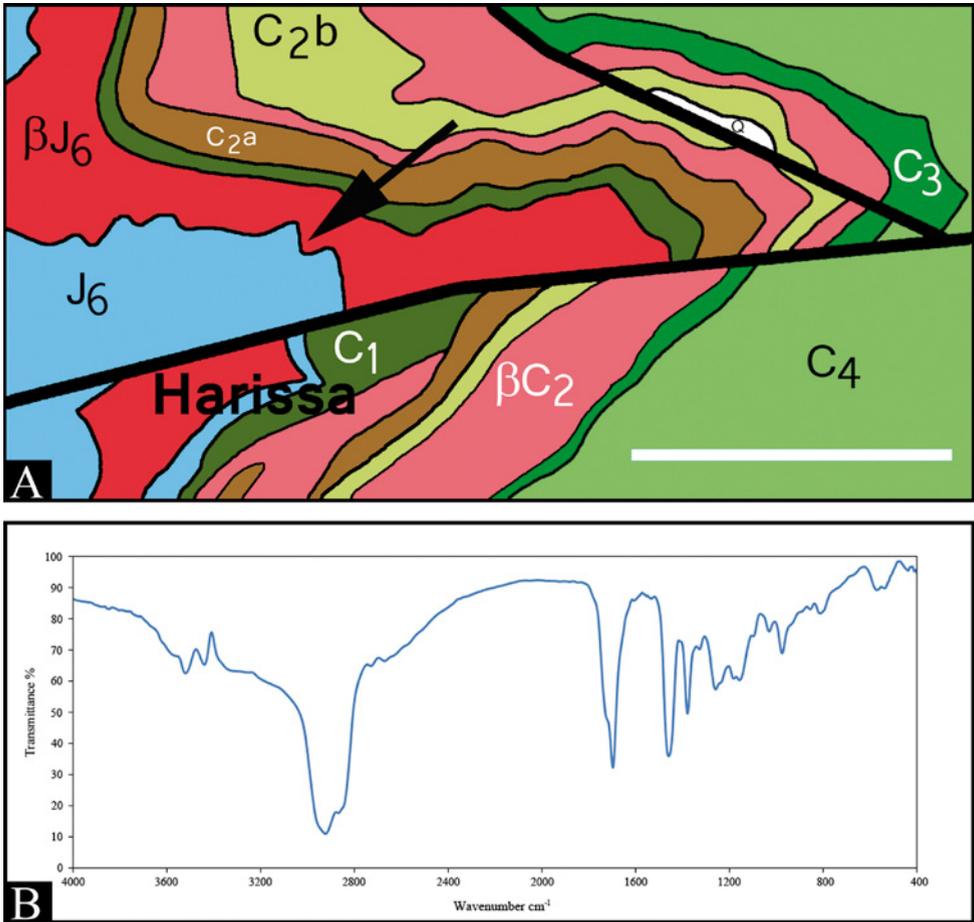


Figure 4. (A) Geological map of the outcrop of Harissa [J_6 = Kimmeridgian; βJ_6 = Volcanic Kimmeridgian; C_1 = Neocomian; C_2a = Lower Aptian; C_2b = Late Aptian; βC_2 = Volcanic Aptian; C_3 = Albanian; C_4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Harissa.

exploited for lignite in the '40s, during the French protectorate of the Lebanese territories.

QNAIOUER: (34°16.143'N; 35°55.591'E); Mouhafazet Loubnan Eh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) Bcharreh, northern Lebanon. The outcrop (Figs 1 [locality 11], 9A, 10A) was discovered by Raymond Gèze in 2009 and is situated in the northern part of the village of Qnaiouer, overhanging the Wady Kannoubine (Kadisha Valley). The amber (Fig. 9B) (translucent creamy yellow) is found as tiny droplets, in lignite, located in laterite and a complex basaltic deposit.

HAOUQA: (34°16.179'N; 35°56.840'E); Mouhafazet Loubnan Esh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) Zgharta, Northern Lebanon. The outcrop (Haouqa II) (Figs 1 [locality 15], 11A, 12A) was discovered by Dany Azar, Raymond



Figure 5. (A) Outcrop of Hadath El-Joubbeh. (B) Amber from the outcrop of Hadath El-Joubbeh. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

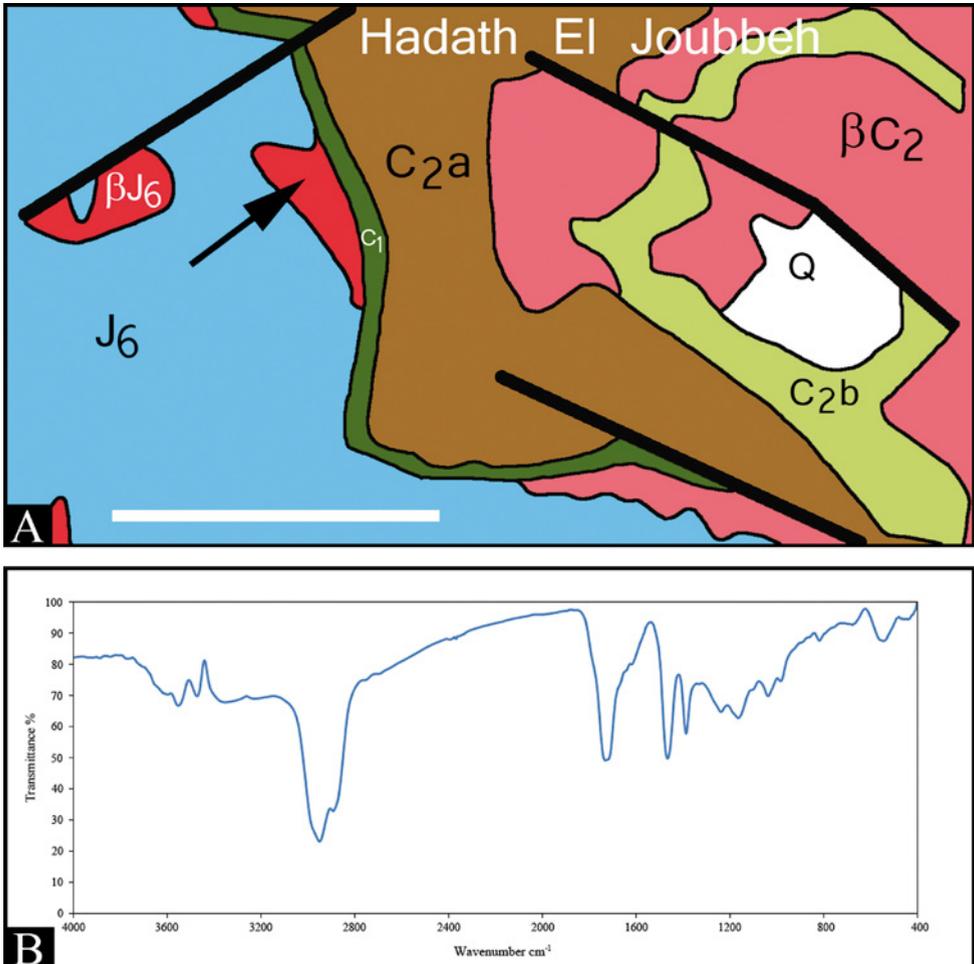


Figure 6. (A) Geological map of the outcrop of Hadath El-Joubbeh [J6 = Kimmeridgian; β J6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; β C2 = Volcanic Aptian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Hadath El-Joubbeh.

Gèze, Youssef Nohra and Sibelle Maksoud in 2011 and is situated in the village of Haouqa beneath the left side of the main road leading from Bcharreh toward Ehden. This outcrop is different from the one described by Azar et al. (2010) (Haouqa I) (Fig. 1 [locality 16]) located at (34°16.219'N; 35°56.906'E). The new Haouqa outcrop is located on the opposite side of the Valley of Wady Kannoubine facing the village of Qnaïouer. The amber (Fig. 11B) (translucent yellow) is found as very tiny pieces, in lens of lignitic laterite with well-preserved pyrite, located in a complex volcanic deposit. A third outcrop (Haouqa III) (Figs 1 [locality 17], 13A, 14A) also was discovered in Haouqa by the same group and is located at (34°16.162'N; 35°57.019'E), with the same type of amber deposition as the previous site. The amber (Fig. 13B) was found in lateritic lignite located on the top of basaltic deposit.



Figure 7. (A) Outcrop of Blaouza II. (B) Amber from the outcrop of Blaouza II. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

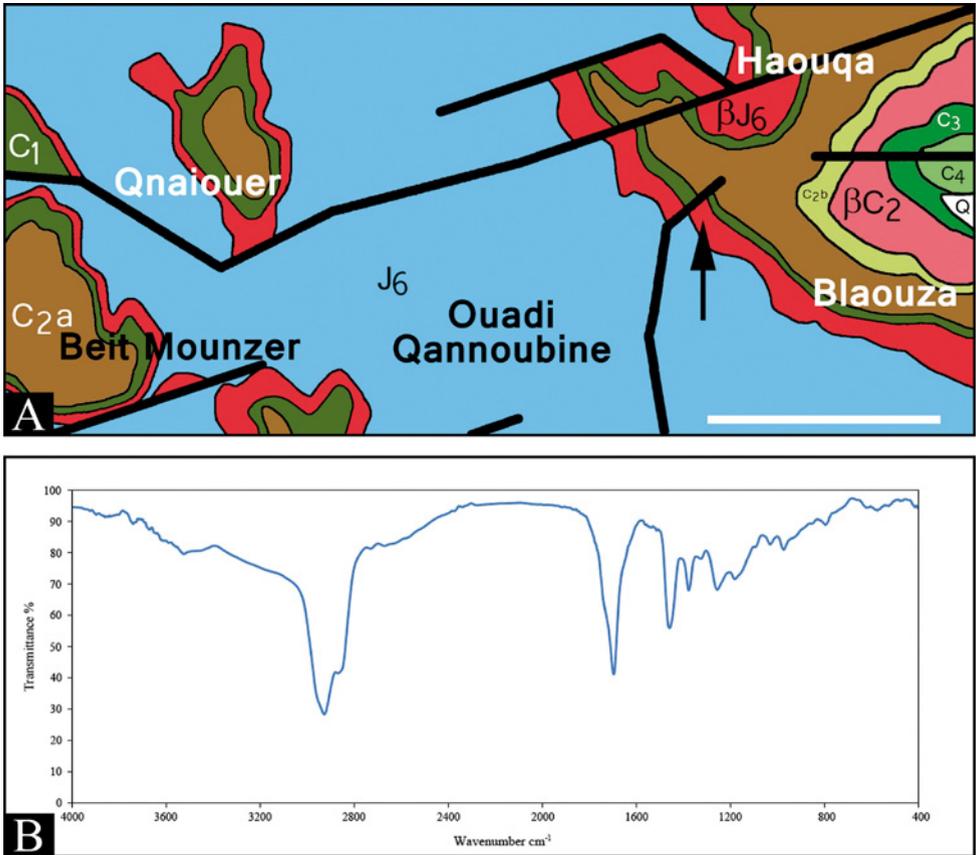


Figure 8. (A) Geological map of the outcrop of Blaouza II [J6 = Kimmeridgian; β J6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; β C2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Blaouza II.

EHDEN: Mouhafazet Loubnan Esh-Shemali (Governorate of North Lebanon), Caza (District) Zgharta, Northern Lebanon. In this region there are 3 outcrops. All three amber sites (Fig. 1 [localities 12, 13, 14]) were discovered by Dany Azar and Raymond Gèze in 2009. The first outcrop (Ehden (Mantra)) (Figs 1 [locality 12], 15A, 16A) is situated in the west of the village of Ehden, in a locality named Mantra ($34^{\circ}17.680'N$; $35^{\circ}56.163'E$), on the right side of the main road leading from Ehden toward Bcharreh. Just above the outcrop there is an old stone quarry, which has helped in revealing the amber deposit from this region. The amber (Fig. 15B) (translucent dark orange to transparent yellow) is found as relatively large pieces (approximately 1-2 cm in diameter) in lignite located in a basaltic deposit.

The second outcrop (Ehden – Aaintourine) (Figs 1 [locality 13], 17A, 18A) is also situated west of the village of Ehden, just before attempting the beginning of Aaintourine village, beneath a local church ($34^{\circ}17.678'N$; $35^{\circ}56.387'E$). This site might be the continuity of the first outcrop in Mantra, located just above it. At this



Figure 9. (A) Outcrop of Qnaiouer. (B) Amber from the outcrop of Qnaiouer. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

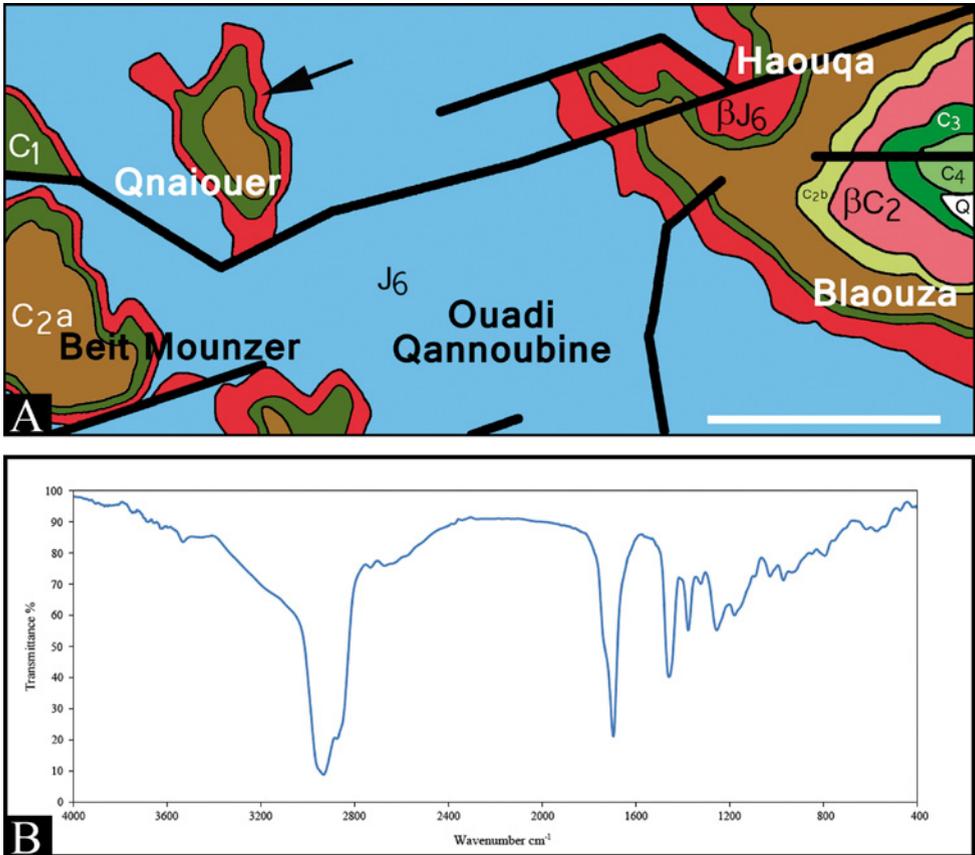


Figure 10. (A) Geological map of the outcrop of Qnaiouer; [J_6 = Kimmeridgian; βJ_6 = Volcanic Kimmeridgian; C_1 = Neocomian; C_{2a} = Lower Aptian; C_{2b} = Late Aptian; βC_2 = Volcanic Aptian; C_3 = Albian; C_4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Qnaiouer.

outcrop, a direct contact is visible between the volcanic Kimmeridgian βJ_6 (with amber) and the above Neocomian sandstone (symbolized as C_1). The amber (Fig. 17B) (translucent to transparent orange to yellow) is found as large pieces in lignite, located directly on a complex volcanic material.

The third outcrop (Aaintourine) (Figs 1 [locality 14], 19A, 20A) is at the beginning of Aaintourine village on the road leading from Ehden to Aaintourine ($34^{\circ}17.517'N$; $35^{\circ}56.663'E$). The outcrop is located on the left side of a small road, before the first houses of Aaintourine. The amber (Fig. 19B) (translucent red to orange and transparent yellow) is found in exceptional large pieces (approximately 3–5 cm in diameter) in lignite and dark clay mixed with laterites, located on basaltic deposit.

FTIR spectrometer

For the infrared analysis, 0.2 mg of amber (from each outcrop) was crushed and mixed with KBr (FTIR grade; Merck, Germany) and pellets were prepared using a



Figure 11. (A) Outcrop of Haouqa II. (B) Amber from the outcrop of Haouqa II. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

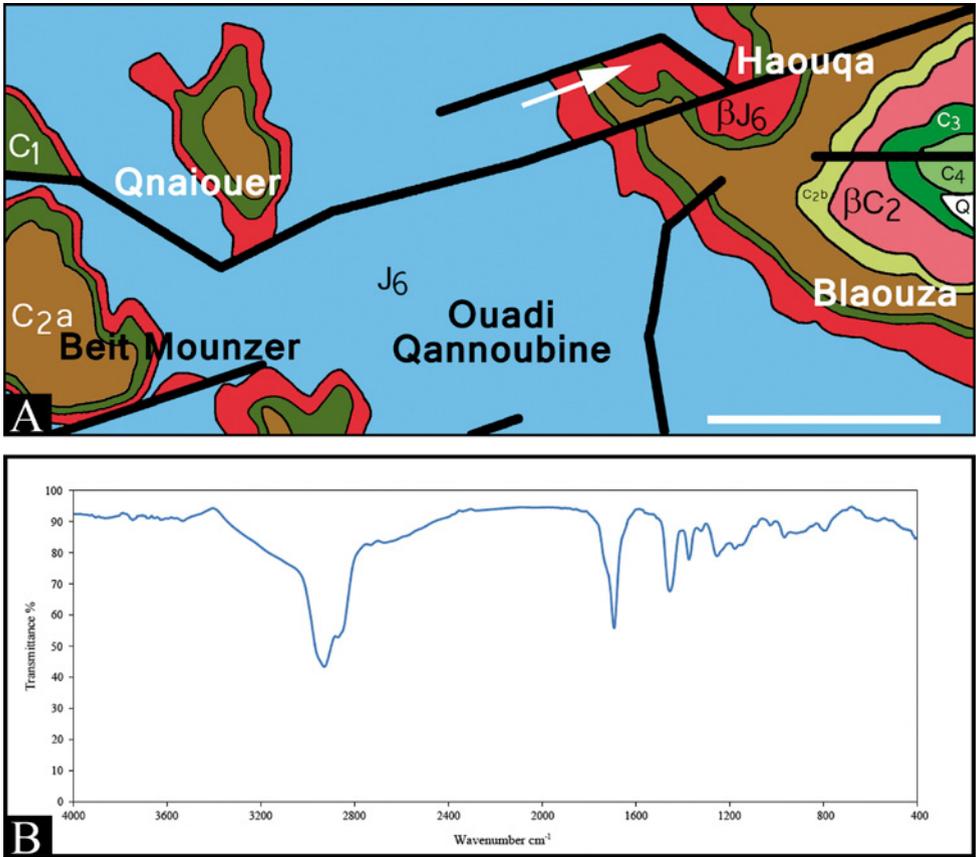


Figure 12. (A) Geological map of the outcrop of Haouqa II; [J6 = Kimmeridgian; βJ6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; βC2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Haouqa II.

manual press. Transmission Fourier-Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy was performed with a Bruker IFS 55 spectrophotometer. The spectrum was acquired between 4000 and 400 cm^{-1} range with 40 scans collected at 4 cm^{-1} resolution.

Results

The FTIR spectra of the analyzed amber from different outcrops are given in Figs 3B, 4B, 6B, 8B, 10B, 12B, 14B, 16B, 18B, 20B, and 21. Transmittance peaks at the wavenumbers 3400 cm^{-1} and at 2955 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} and 2925 cm^{-1} corresponds respectively to O-H stretching in phenolic and aliphatic compounds, to C-H asymmetric and symmetric stretching in CH_2 and C-H asymmetric stretching in CH_3 . Thus an aliphatic dominance is identified in these fossil resins. In these transmittance FTIR spectra, carbonyl (C=O) functional groups can be detected over the range of 1725–1680 cm^{-1} .

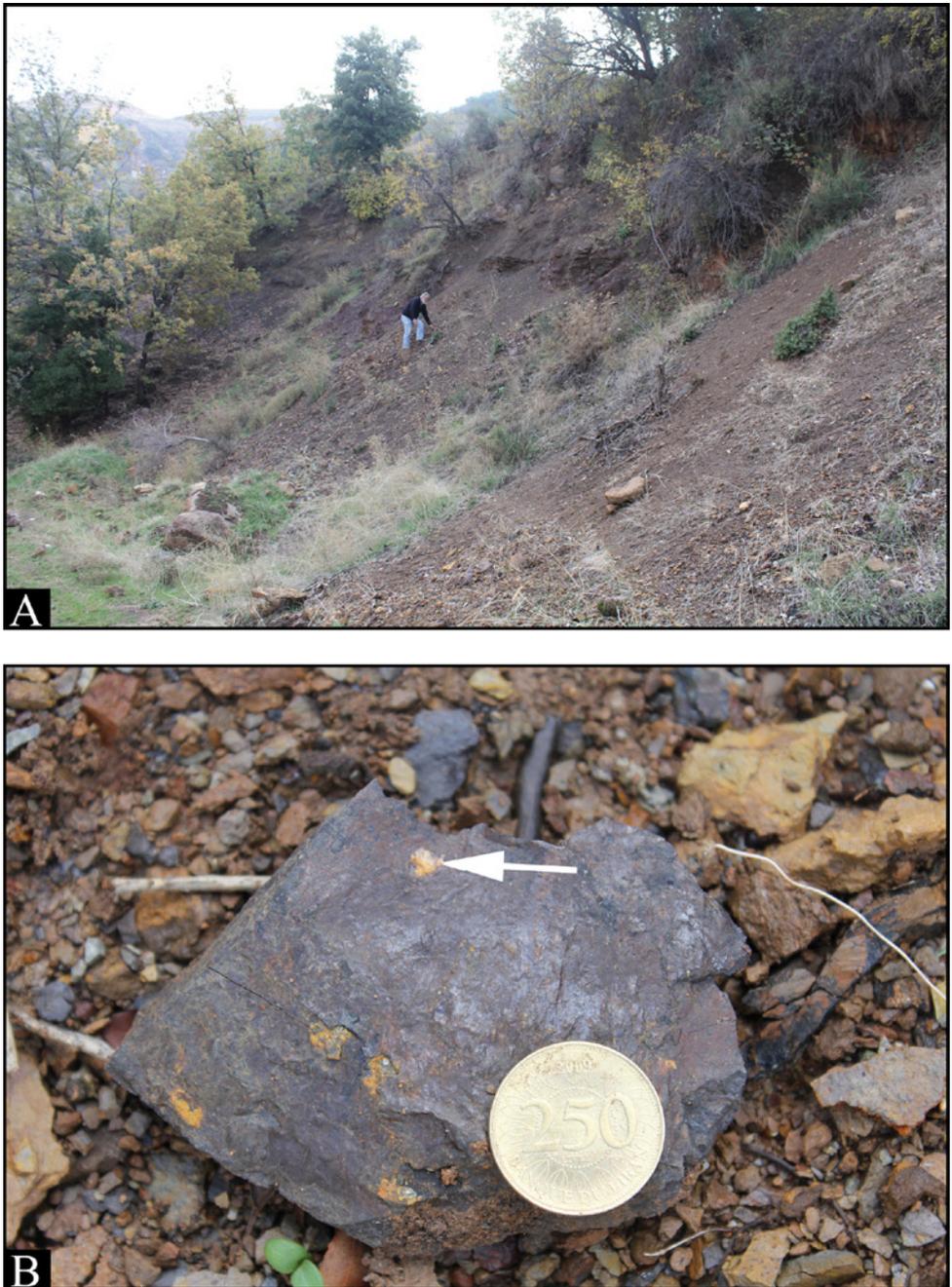


Figure 13. (A) Outcrop of Haouqa III. (B) Amber from the outcrop of Haouqa III. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

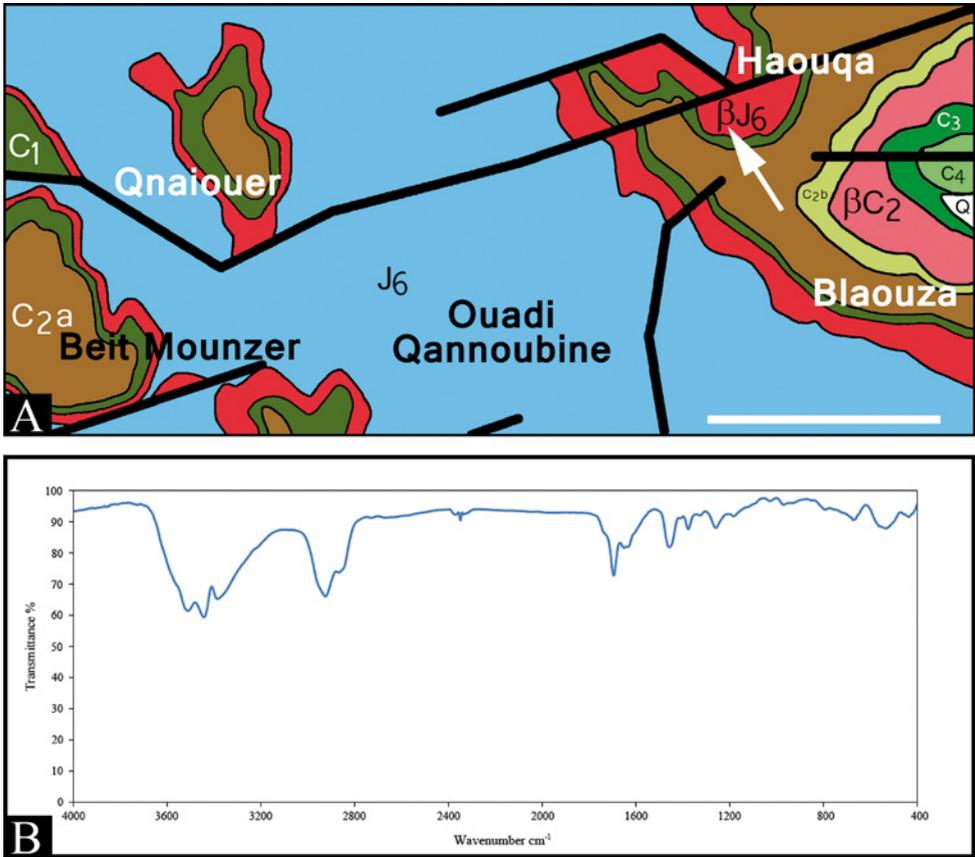


Figure 14. (A) Geological map of the outcrop of Haouqa III; [J6 = Kimmeridgian; βJ6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; βC2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Haouqa III.

The peaks observed at this range of wavelength is related to the stretching vibration of the C=O in free COOH groups, esters, and secondary amides. Also, the C=O functional groups are detected at the range of 1600-1540 cm⁻¹ resulting an asymmetrical stretching in COOH groups and in carboxylate complex groups. The 1455 cm⁻¹ and 1377 cm⁻¹ bands reflect the OH deformation in phenolic groups and a contribution of C-H deformation in alkenes groups, and C-N stretching in amines. The peaks intensities are relatively quite similar in all the 10 spectra. All these detected functional groups indicate the large dominance of the aliphatic chains in the chemical constitution of the Jurassic amber, with a contribution of phenolic compounds and some amide.

Discussion

All 10 FTIR spectra of the different amber pieces present a high rate of similarity between them, concerning the major peaks described before. In the so called signature

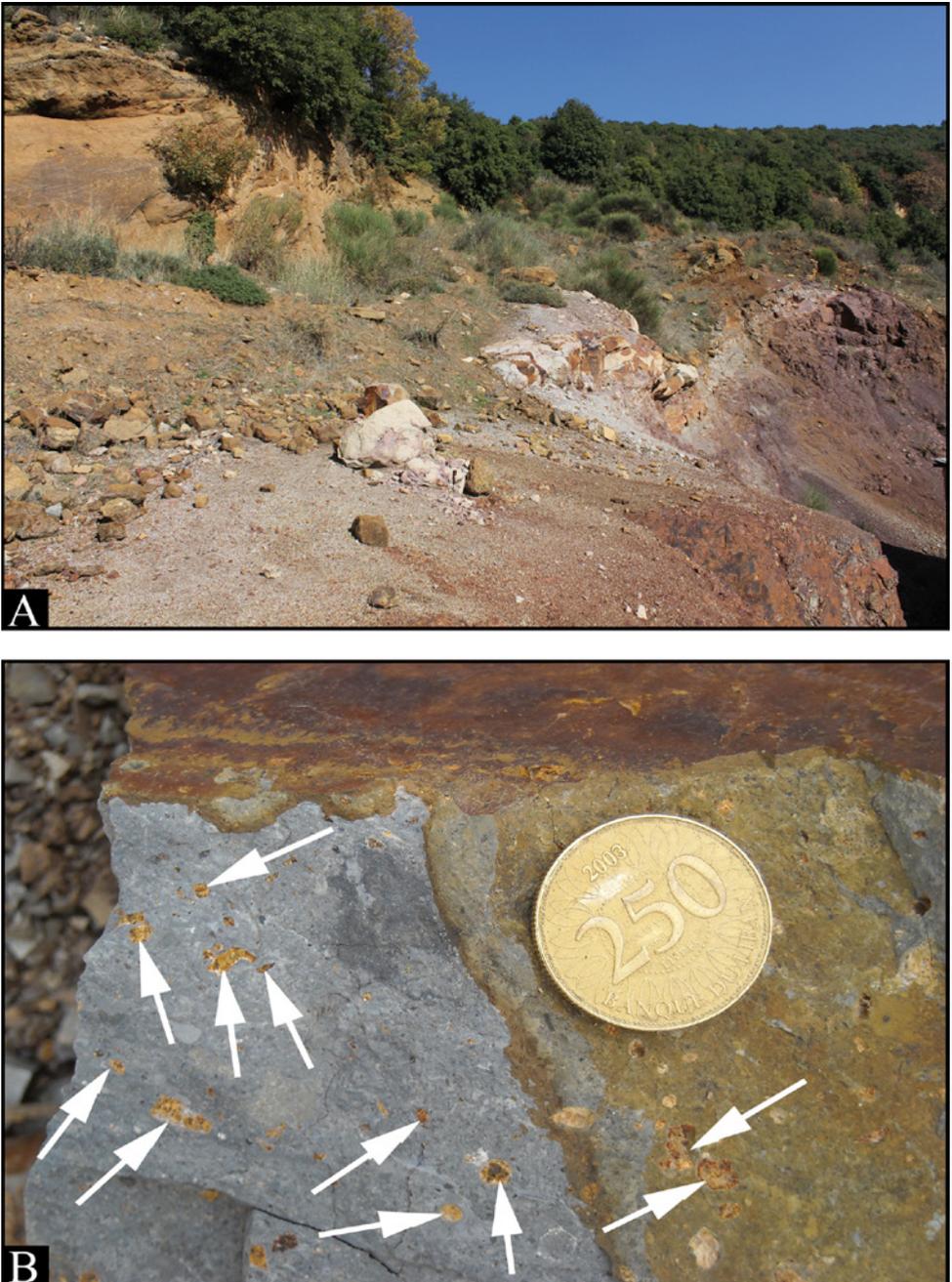


Figure 15. (A) Outcrop of Ehden (Mantra). (B) Amber from the outcrop of Ehden (Mantra). Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

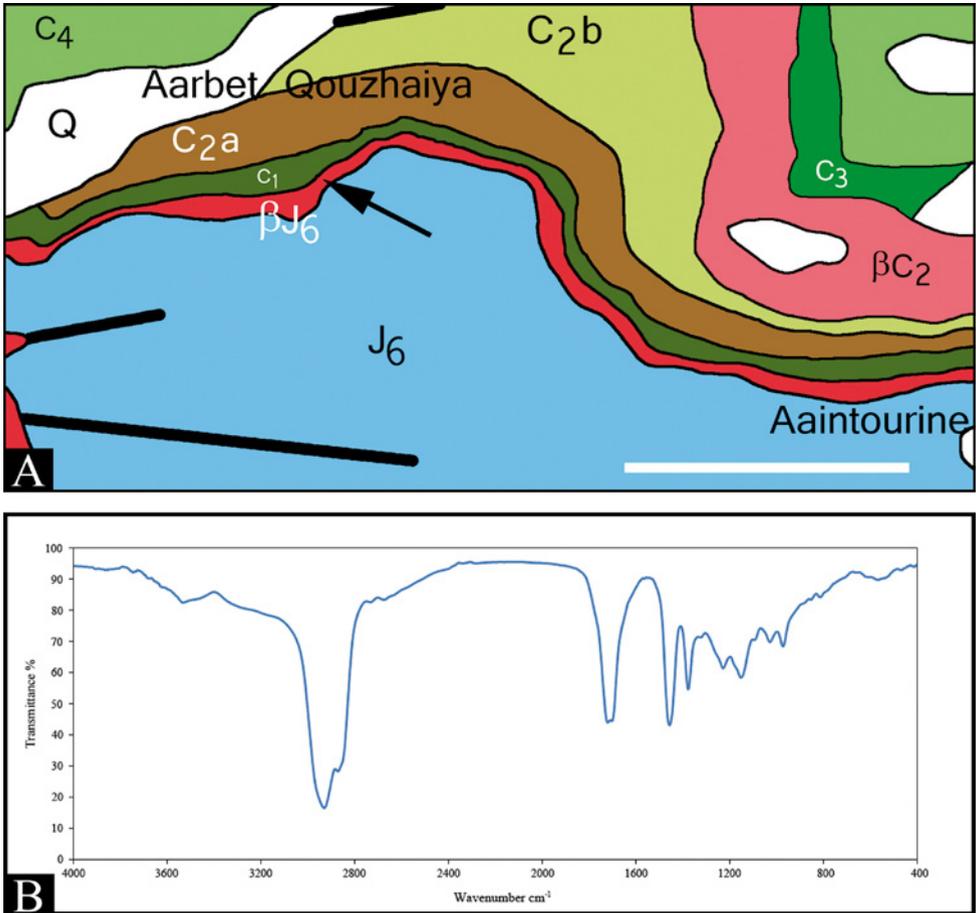


Figure 16. (A) Geological map of the outcrop of Ehden (Mantra); [J6 = Kimmeridgian; β J6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; β C2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Ehden (Mantra).

area (1800 – 400 cm^{-1}) slight differences can be observed between the studied spectra. Moreover, at the wavelength of 3400 cm^{-1} , 2955 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} and 2925 cm^{-1} , peaks are nearly detected in all the amber outcrops in the world, whatever was its origin or age (Grimaldi et al., 1989; Nicholas et al., 1993; Alonso et al., 2000; Roghi et al., 2006; Pakutinskiene et al., 2007; Peñalver et al., 2007; Teodor et al., 2009; Engelbrecht et al., 2010).

The similarity of the obtained spectra can be explained probably by the same botanical origin of the resin at that time (Kimmeridgian, nearly 150 Ma). However, even though the amber sites are near to each other, the taphonomy of the fossilized resin in each of the localities can differ, thus the slight differences observed at the range 1800 – 400 cm^{-1} can be explained.



Figure 17. (A) Outcrop of Ehden – Aaintourine. (B) Amber from the outcrop of Ehden – Aaintourine. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

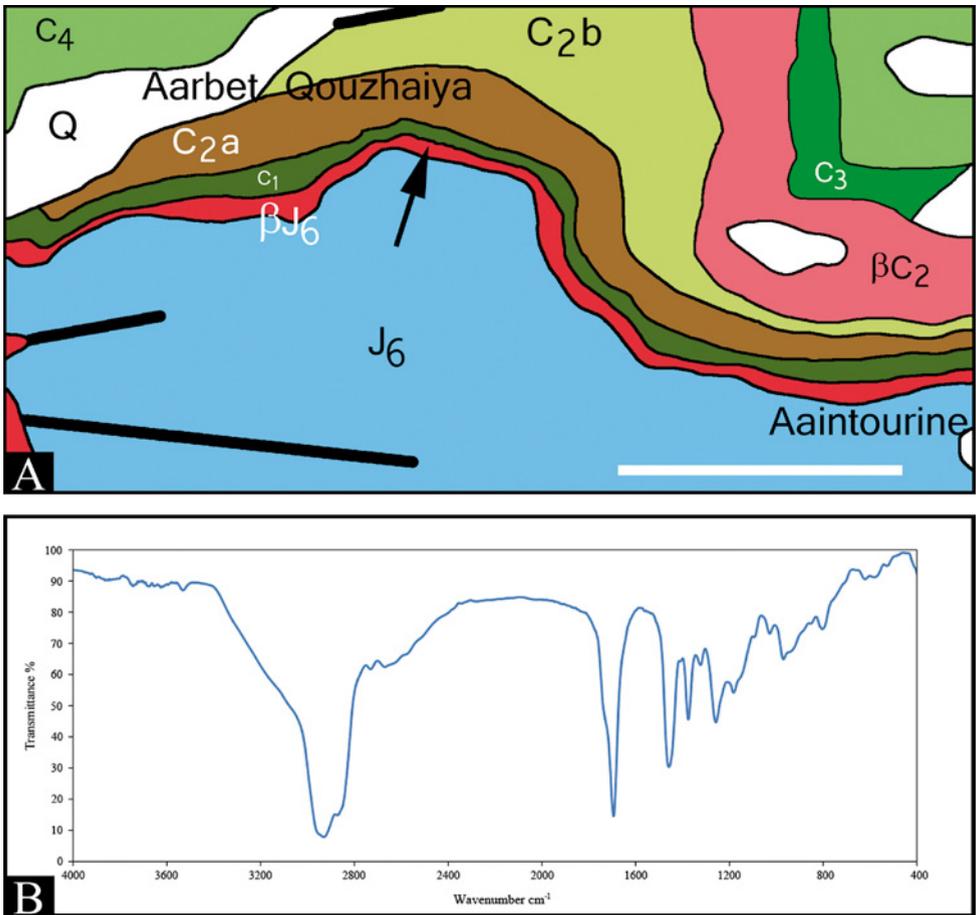


Figure 18. (A) Geological map of the outcrop of Ehdén – Aaintourine; [J6 = Kimmeridgian; βJ6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; βC2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Ehdén – Aaintourine.

The Infrared spectra of the Jurassic amber are also comparable to the one obtained from a Lebanese Lower Cretaceous outcrop (Fig. 21 [spectrum 11]), the one of Hammana / Mdeyrij. We notice that, not only the rate of similarity is important between the Jurassic ambers, but also with the Lower Cretaceous one. Which lead us to conclude that most likely we have the same vegetal group origin of the corresponding resins, adding to this the stability of paleoenvironment at these two geological stages (Late Jurassic and Lower Cretaceous).

According to Azar et al. (2010), the spectra of Lebanese amber (Jurassic and Cretaceous) are comparable with those that originated from recent Araucariaceae (Langenheim and Beck, 1965; Langenheim, 1969). But, most of the infrared spectra of amber from all over the world present more or less similar aspects and profiles. This may lead not only to an araucarian origin but to any type of resinous group.



Figure 19. (A) Outcrop of Aaintourine. (B) Amber from the outcrop of Aaintourine. Coin diameter = 24 mm. This figure is published in color in the online version.

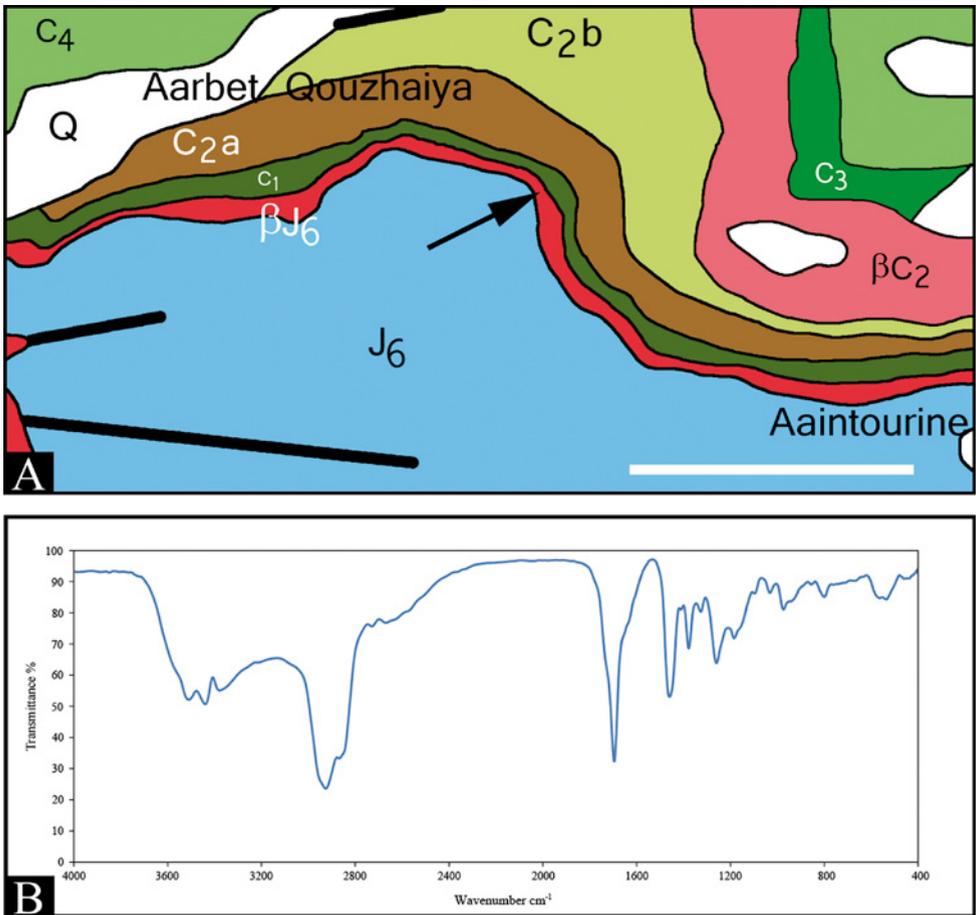


Figure 20. (A) Geological map of the outcrop of Aaintourine; [J6 = Kimmeridgian; βJ6 = Volcanic Kimmeridgian; C1 = Neocomian; C2a = Lower Aptian; C2b = Late Aptian; βC2 = Volcanic Aptian; C3 = Albian; C4 = Cenomanian; Q = Quaternary; thickened lines represent faults; scale bar = 1 km]. (B) FTIR spectrum of the amber of Aaintourine.

Hence, the Infrared analyses alone are not so precise in helping to reveal the origin of the amber. The question of the origin can be resolved by studying the fossil wood (xylogy) which is found associated with the amber, or the palynomorphs found within the same location. Nevertheless here too there are several difficulties to reveal the botanical origin of amber, as palynomorphs could be carried for long distances by wind or water and deposited in the same area where the fossilized resin is found, and as for the wood taxonomy (when this later is present and not so carbonized to allow its study), different nomenclature could be given to the same material depending on the researchers. A third possibility for revealing the botanical origin is by using the study of leaves epidermis (when leaves are present in sediment and carbonization is not very advanced), but here too this case is not frequent at all (even somehow exceptional), and could be applied only to some outcrops where amber is in its primary deposition.

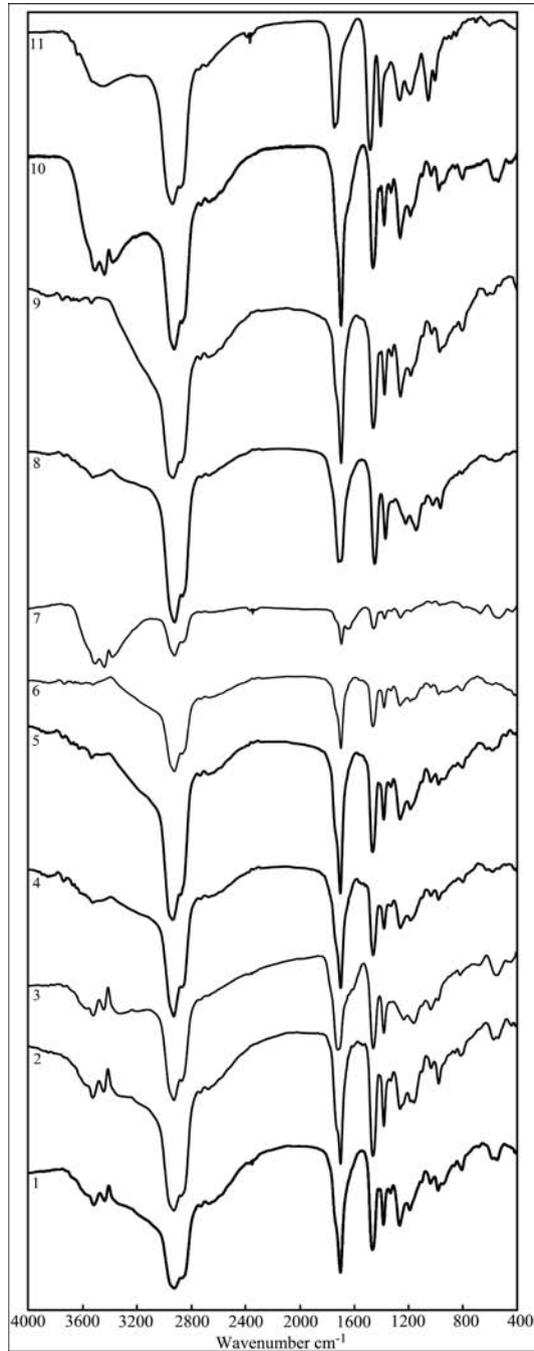


Figure 21. FTIR transmittance spectra, 1-10: Jurassic amber spectra, 11: Cretaceous amber spectrum of Hammana. (1) Spectrum of amber of Qartaba; (2) spectrum of amber of Harissa; (3) spectrum of amber of Hadath El-Joubbeh; (4) spectrum of amber of Blaouza II; (5) spectrum of amber of Qnaiouer; (6) spectrum of amber of Haouqa II; (7) spectrum of amber of Haouqa III; (8) spectrum of amber of Ehden (Mantra); (9) spectrum of amber of Ehden – Aaintourine; (10) spectrum of amber of Aaintourine.

According to the xylology, two origins could be proposed (depending on workers) for the Lower Cretaceous Lebanese amber (which might be the same for the Late Jurassic ones): Araucariaceae (*Araucaroxydon* sp.), or Cheirolepidiaceae (Protopodocarpoxylon sp.). The study of the epidermal structure would suggest another botanical group with cycads affinity or even a new fossil family.

Conclusion

The Late Jurassic outcrops herein studied in addition to the first nine outcrops described by (Azar et al., 2010), makes Lebanon the most abundant region with Late Jurassic amber locations, with a total of 19. Abundance of amber localities in this country in both Jurassic and Cretaceous makes Lebanon “incontournable” for studying the paleoenvironment for these extremely important epochs. Researches are currently on going for Jurassic Lebanese amber; we hope one day to find some arthropod inclusions in it, as to date only a few fungi have been recovered within this precious material.

Acknowledgements

We thank Miss Sahar Rihan, from the Lebanese University, for her help with the infrared spectra; the anonymous reviewers for their valuable advices. This work is a contribution to the research team “Biodiversity: Origin, Structure, Evolution and Geology” / B.O.S.E.G. ER023 and a contribution to programme “Novembre 2” from the French National Institute for the Universe Sciences. YN would like to thank the AZM and SAADE Association for financing his PhD.

References

- Alonso, J., A. Arillo, E. Barrón, J.C. Corral, J. Grimalt, J.F. López, R. López, X. Martínez-Delclòs, V. Ortuño, E. Peñalver and P.R. Trincão. 2000. A new fossil resin with biological inclusions in Lower Cretaceous deposits from Álava (Northern Spain, Basque-Cantabrian Basin). *Journal of Paleontology* 74:158–178.
- Azar, D. 1997a. A new method for extracting vegetal and insect fossils from the Lebanese amber. *Paleontology* 40:1027–1029.
- Azar, D. 1997b. Lebanese amber. *Meganeura* 1:26–27.
- Azar, D. 2000. Les Ambres Mésozoïques du Liban. Thèse de Doctorat, Université Paris XI. Orsay, France. 307 pp. (in French with English abstract).
- Azar, D. 2007. Preservation and accumulation of biological inclusions in Lebanese amber and their significance. *Comptes Rendus Palevol* 6:151–156.
- Azar, D. 2012. Lebanese amber: a “Guinness Book of Records”. *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis, Folia* 111:44–60.
- Azar, D., R. Gèze, A. El-Samrani, J. Maalouly and A. Nel. 2010. Jurassic amber in Lebanon. *Acta Geologica Sinica - English Edition* 84:977–983.
- Azar, D. and A. Nel. 1998. Lebanese Lower Cretaceous amber. *Meganeura* 2:18–20.
- Dubertret, L. 1945. Carte géologique au 1:50000 de Jbail. République Libanaise, Ministère des travaux publics, Beyrouth.

- Dubertret, L. 1947. Problème de la géologie du Levant. *Bulletin de la Société Géologique de France* 5:3-31 + Pl. A and I (in French)
- Dubertret, L. 1950. Carte géologique au 1:50000 de Baalbek. République Libanaise, Ministère des travaux publics, Beyrouth.
- Dubertret, L. 1951. Carte géologique au 1:50000 de Qartaba. République Libanaise, Ministère des travaux publics, Beyrouth.
- Dubertret, L. 1955. Carte géologique du Liban au 1:200000. République Libanaise, Ministère des travaux publics, Beyrouth.
- Engelbrecht, H., K. Föllmi, U. Baumer and J. Koller. 2010. A resin nodule in the Cretaceous Garschella Formation from Langer Köchel (Bavaria, S Germany): possible origin and palaeogeographic provenance. *Swiss Journal of Geosciences* 103:3–13.
- Gianolla, P., E. Ragazzi and G. Roghi. 1998. Upper Triassic amber from the Dolomites (Northern Italy). A paleoclimatic indicator? *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* 104:381–390.
- Grimaldi, D.A., C.W. Beck and J.J. Boon. 1989. Occurrence, chemical characteristics, and paleontology of the fossil resins from New Jersey. *American Museum Novitates* 2948:28 pp.
- Langenheim, J.H. 1969. Amber: A botanical inquiry. *Science* 163:1157–1169.
- Langenheim, J.H. 2003. *Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany*. Timber Press Inc., Portland. 586 pp.
- Langenheim, J.H. and C.W. Beck. 1965. Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. *Science* 149:52–55.
- Nicholas, C.J., A.A. Henwood and M. Simpson. 1993. A new discovery of early Cretaceous (Wealden) amber from the Isle of Wight. *Geological Magazine* 130:847–850.
- Pakutinskiene, I., J. Kiuberis, P. Bezdicka, J. Senvaitiene and A. Kareiva. 2007. Analytical characterization of Baltic amber by FTIR, XRD and SEM. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* 52:287–294.
- Peñalver, E., X. Delclòs and C. Soriano. 2007. A new rich amber outcrop with palaeobiological inclusions in the Lower Cretaceous of Spain. *Cretaceous Research* 28:791–802.
- Philippe, M., G. Cuny, V. Suteethorn, N. Teerarungsikul, G. Barale, F. Thévenard, J. Le Loeuff, E. Buffetaut, T. Gaona, A. Košir and H. Tong. 2005. A Jurassic amber deposit in Southern Thailand. *Historical Biology* 17:1–6.
- Poinar, G.O. and R. Milki. 2001. *Lebanese amber: the oldest insect ecosystem in fossilized resin*. Oregon State University Press, Corvallis, Oregon. 96 pp.
- Roghi, G., E. Ragazzi and P. Gianolla. 2006. Triassic amber of the Southern Alps (Italy). *Palaios* 21:143–154.
- Sargent Bray, P. and K.B. Anderson. 2009. Identification of Carboniferous (320 Million Years Old) Class Ic Amber. *Science* 326:132–134.
- Schmidt, A.R., S. Jancke, E.E. Lindquist, E. Ragazzi, G. Roghi, P.C. Nascimbene, K. Schmidt, T. Wappler and D.A. Grimaldi. 2012. Arthropods in amber from the Triassic Period. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109:14796–14801.
- Teodor, E.D., S.C. Litescu, A. Neacsu, G. Truica and C. Albu. 2009. Analytical methods to differentiate Romanian amber and Baltic amber for archaeological applications. *Central European Journal of Chemistry* 7:560–568.
- Wetzel, R. 1945. Carte géologique au 1:50000 de Trâblous [Tripoli]. République Libanaise, Ministère des travaux publics, Beyrouth.

4.3. ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE (ACP) EN APPLIQUANT LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES SPECTRES RMN ¹³C

La spectroscopie RMN ¹³C en phase solide fournit des spectres des résines fossiles qui ont des profils assez similaires, ce qui ne permet pas toujours de bien différencier les ambres et leurs origines botaniques. Les travaux de Lambert et al. (2005) ont abouti à une classification des résines actuelles selon leurs spectres RMN ¹³C (cf. § 2.3.1.2). Nous avons effectué une ACP en appliquant les déplacements chimiques des spectres de RMN ¹³C des résines fossiles, afin d'étudier la possibilité de différenciation des ambres et leurs origines botaniques.

4.3.1. METHODE ET DEMARCHE APPLIQUEES

Un total de 21 spectres en RMN ¹³C a été analysé au cours de ces travaux de thèse, dont 19 correspondent à des résines fossiles et deux à des résines actuelles (cf. § 4.1, 4.2 et Annexe XIV). Les raisons pour lesquelles nous n'avons pas réussi à analyser plus d'échantillons sont expliquées avant (cf. § 3.2.2.2). Pour l'analyse ACP, nous avons traité seulement les spectres des résines fossiles (Tableau 11), qui ont des âges et des origines botaniques différents.

Les spectres ont été travaillés en comparant les déplacements chimiques des spectres obtenus par les travaux d'Abduriyim et al. (2009), qui ont divisé les spectres en trois parties: celle de 0 à 90 ppm correspond au carbone sp³ aliphatique, celle de 100 à 160 ppm correspond au carbone sp² aliphatique, et celle de 170 à 200 ppm correspond au groupement fonctionnel des acides carboxyliques (-COOR). Puis, nous avons divisé ces trois parties en 12 groupes qui vont représenter les variables dans l'analyse ACP (Tableau 12).

Afin d'obtenir l'aire de chacune des variables, les spectres présentant des valeurs négatives ont été décalés vers le positif en ajoutant une constante à chaque intensité qui représente la valeur la plus négative du spectre. Puis les spectres ont été transformés d'une échelle d'intensité (I) en échelle d'intensité relative (Ir) ($Ir_{(i)} = (I(i) / \Sigma I) * 100$). De ce fait les spectres deviennent comparables et sont corrigés des effets de différence de quantité de carbone analysée. L'aire de chacune des variables a été approximée en sommant les intensités relatives obtenues en chaque point (Tableau 13). Le traitement par analyse en composante principale a ainsi été effectué sur 12 variables et 19 individus.

Ambre	Localité	Âge (Millions années Ma)	Origine botanique
1	Région balte	Lutétien (Eocène); 40-48 Ma	Sciadopytiaceae ou Pinaceae
2	Oise – France	Yprésien (Eocène); 53 Ma	Fabaceae (cf. <i>Hymenaea</i>)
3	Pérou	Miocène moy.; 12 Ma	Fabaceae (<i>Hymenaea</i>)
4	Hukawng Valley, Myanmar	Cénomaniens inf.; 99 Ma	Araucariaceae
5	La Garnache – Vendée, France	Santonien ?; 85 Ma	Cupressaceae
6	Mayombe, Congo	Aptien moy.; 117-113 Ma	Cheirolepidiaceae
7	Peñacerrada I - Alava, Espagne	Albien inf./moy.; 110 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
8	Peñacerrada II – Alava, Espagne	Albien inf./moy.; 110 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
9	Vastan mine – Gujarat, Inde	Eocène inf.; 52 Ma	Dipterocarpaceae
10	Fouras (F1) – Charentes, France*	Cénomaniens inf.; 99 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
11	Fouras (F2) – Charentes, France*	Cénomaniens inf.; 99 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
12	Dolomites, Italie	Trias; 220 Ma	Cheirolepidiaceae
13	Piolenc – Vaucluse, France	Santonien; 85 Ma	Cupressaceae
14	Suisse	Paléo/Eocène; 55 Ma	Fabaceae (<i>Hymenaea</i>)?
15	Archingeay (A2) – Charentes, France*	Albien sup.; 100 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
16	Archingeay (A1) – Charentes, France*	Albien sup.; 100 Ma	Araucariaceae ou Cheirolepidiaceae
17	Gaogou Fm, Xixia, Henan Province, China	Crétacé sup.; 85-72 Ma	Araucariaceae
18	Aintourine, Liban	Jurassique sup.; 150 Ma	Cheirolepidiaceae
19	Beit Mounzer, Liban	Jurassique sup.; 150 Ma	Cheirolepidiaceae

Tableau 11: Les ambres analysés par RMN ¹³C: localité, âge géologique et origine botanique suivant la littérature et nos résultats; (sup.: supérieur; inf.: inférieur; moy.: moyen). * F1, F2, A1 et A2 correspondent aux échantillons analysés dans la partie IV.1.1.)

Déplacement chimique (ppm)	0–24	25–31	31–41.97	41.97–45.53	45.53–52.8	52.8–100	100–120	120–130	130–146	146–160	160–180	180–190
Variable	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Tableau 12: La représentation des variables suivant les déplacements chimiques du spectre RMN ¹³C.

	Variable											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ambre 1	15.98	6.26	13.78	3.11	3.54	1.97	1.12	2.91	6.96	4.35	4.72	2.10
Ambre 2	19.77	5.34	13.56	3.62	5.00	2.05	1.38	3.32	7.10	4.06	2.48	2.15
Ambre 3	20.06	5.70	12.28	3.27	4.19	1.73	1.49	3.18	6.89	3.82	2.41	2.14
Ambre 4	15.31	6.34	13.87	3.84	4.26	2.34	1.44	3.37	7.62	4.26	3.64	1.84
Ambre 5	13.79	5.55	12.59	3.60	3.97	2.27	1.78	3.09	7.14	5.01	3.63	2.47
Ambre 6	17.39	6.60	14.08	3.53	3.89	2.27	1.72	3.59	7.36	3.54	3.08	1.56
Ambre 7	16.97	6.63	13.91	3.63	3.93	2.23	1.93	3.48	6.91	3.09	2.63	1.29
Ambre 8	14.57	5.93	12.63	4.10	4.36	2.36	1.99	3.59	6.99	3.57	2.65	2.56
Ambre 9	16.89	7.27	14.20	3.67	4.05	2.10	1.86	2.99	6.51	3.24	2.76	1.36
Ambre 10	15.34	6.09	13.11	3.62	3.92	2.13	2.18	3.36	7.11	4.33	2.97	1.71
Ambre 11	14.14	5.95	13.70	4.06	4.54	2.38	2.16	3.45	6.72	3.54	2.57	2.41
Ambre 12	15.64	6.12	12.29	3.98	4.44	2.43	1.98	3.50	8.18	4.01	2.60	2.20
Ambre 13	16.04	6.07	13.64	3.86	4.20	2.31	1.91	3.29	7.03	4.15	2.78	1.86
Ambre 14	14.39	5.28	11.73	3.56	4.61	2.48	2.17	3.39	7.64	4.13	3.00	2.17
Ambre 15	14.43	6.00	13.67	3.88	4.21	2.40	2.24	3.56	6.86	3.71	2.59	1.78
Ambre 16	13.53	5.91	13.74	4.18	4.41	2.42	2.03	3.56	7.20	4.30	2.98	2.06
Ambre 17	15.99	6.20	12.31	3.87	4.27	2.24	1.84	3.82	9.14	4.35	2.58	2.20
Ambre 18	15.31	6.06	12.88	3.91	4.26	2.25	1.98	3.40	6.91	3.46	3.01	2.19
Ambre 19	14.59	6.03	13.11	4.10	4.40	2.28	1.91	3.40	7.43	3.85	2.79	2.42

Tableau 13: Les individus étudiés et les intensités relatives des variables.

4.3.2. RESULTATS DE L'ACP

4.3.2.1. Résultats préliminaires

En premier lieu, le traitement par ACP a été effectué sur six individus (Ambre 1, 2, 3, 4, 5 et 6) (Figure 53). Trois groupes sont différenciés dans la projection sur le plan F1-F2 de l'ACP (variance = 66%). Un groupe A comprend l'ambre balte (1) et l'ambre de Vendée (5); un groupe B correspond aux ambres du Myanmar (4) et du Congo (6); et un groupe C correspond aux ambres de l'Oise (2) et du Pérou (3).

Ces regroupements ne sont pas cohérents les uns par rapport aux autres. Les ambres du groupe C sont liés par une origine botanique commune (Fabaceae) mais ce n'est pas le cas des groupes A et B (Tableau 11; à noter que le profil des spectres du groupe B est cependant assez similaire). A l'inverse, les ambres 4 et 5 ont tous les deux une Cupressaceae pour source botanique mais ils ne sont pas groupés. Il n'y a pas non plus de logique par rapport à l'âge : le groupe B comprend des ambres crétacés assez proches en âge (environ 15 Ma séparent les

ambres 4 et 6), mais l'ambre 5 est également crétacé et séparé de l'ambre 4 par 15 Ma, pourtant il n'appartient pas au groupe B. De même, le groupe C comprend des ambres cénozoïques mais largement séparés (environ 40 Ma), et le groupe A comprend un ambre crétacé et l'autre éocène, là encore largement séparés par environ 40 Ma. A l'inverse, les ambres 1 et 2 sont de la même époque (Eocène) mais ne sont pas groupés. Les groupements obtenus ne peuvent donc pas être corrélés à la source botanique ni à l'âge des résines. Au final, le groupe A est le plus surprenant puisqu'il comprend deux ambres d'âge et d'origine botanique bien distincts. Il est envisagé que les ambres sont groupés selon un degré de maturation similaire, ce qui reste difficile à expliquer.

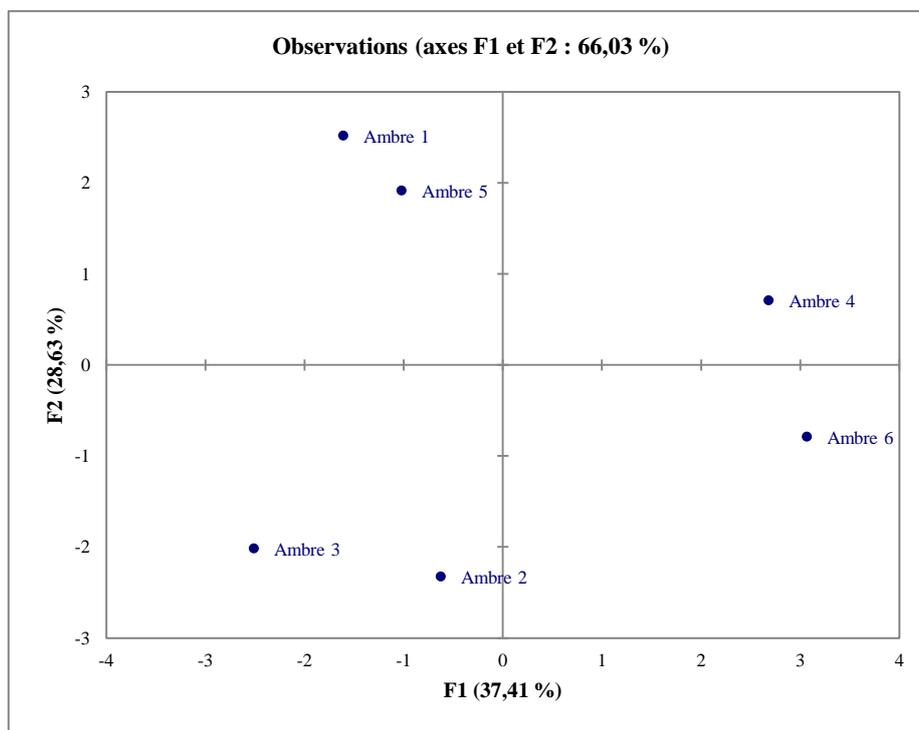


Figure 53: Distribution des 6 individus dans le plan F1-F2 de l'ACP.

4.3.2.2. Résultats de l'ACP des 19 individus

Une nouvelle analyse a été effectuée sur un échantillon plus large de 19 individus, incluant les six ambres de l'analyse préliminaire. La distribution des points (Figure 54) est assez peu significative au vu de la faible variance des axes F1-F2 (57,19%). Ainsi, aucun groupement significatif n'a pu être relevé suivant l'origine botanique ou l'âge des ambres (Figures 55, 56). Seul un nuage des points correspondants aux ambres 8, 11, 12, 15, 16, 17, 18 et 19 pourrait être corrélé aux origines botaniques (Araucariaceae et Cheirolepidiaceae) (Figure 55), indépendamment de leurs âges qui varient du Jurassique jusqu'au Crétacé moyen (Cénomaniens).

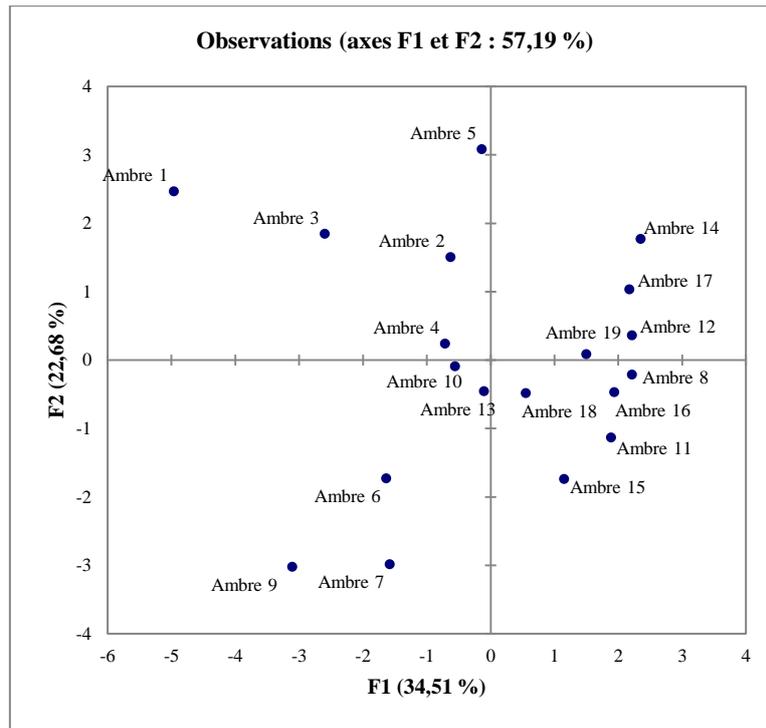


Figure 54: Distribution des 19 individus dans le plan F1-F2 de l'ACP.

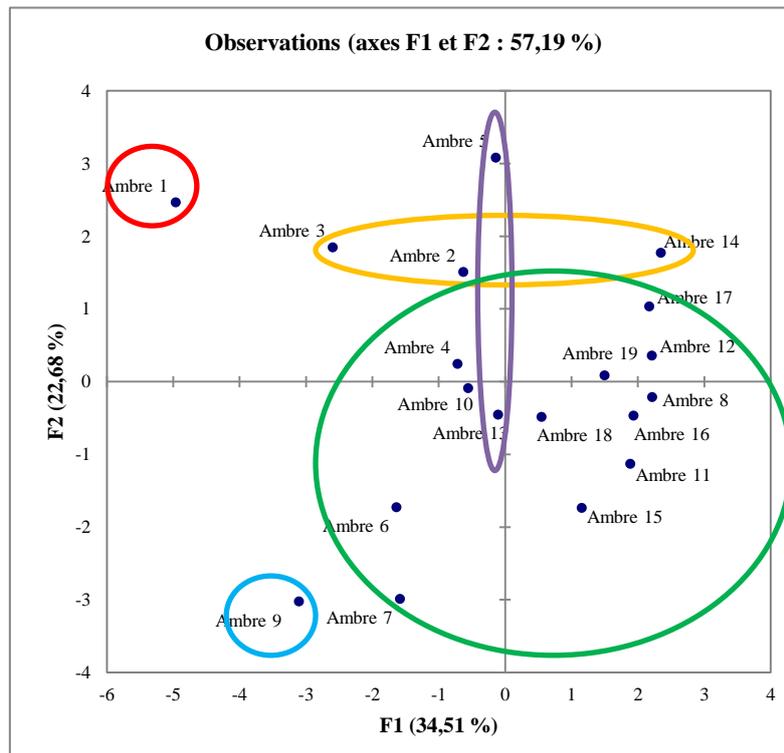


Figure 55: Distribution des 19 individus dans le plan F1-F2 de l'ACP, suivant leur origine botanique (vert: Araucariaceae/Cheirolepidiaceae; violet: Cupressaceae; rouge: Pinaceae/Sciadopityaceae; orange: Fabaceae; bleu: Dipterocarpaceae).

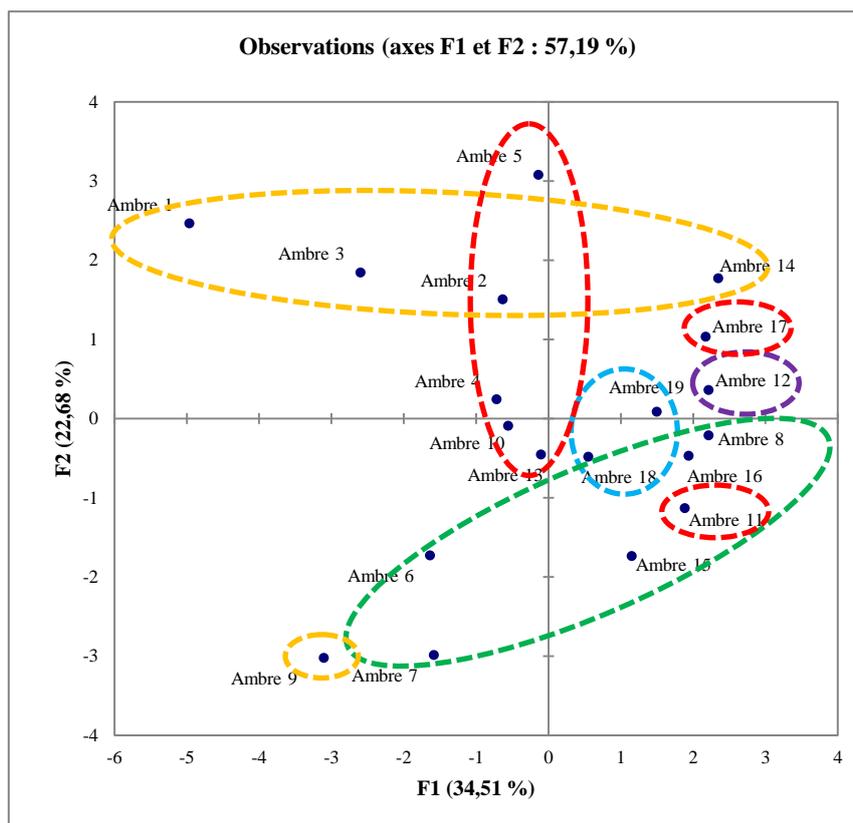


Figure 56: Distribution des 19 individus dans le plan F1-F2 de l'ACP, suivant leur âge géologique (violet: Trias; bleu: Jurassique; vert: Crétacé inférieur; rouge: Crétacé supérieur; orange: Tertiaire).

Ces résultats d'ACP, non significatifs, pour différencier les ambres, soulignent une limite de la spectroscopie par RMN ^{13}C en phase solide vraisemblablement liée à la trop grande similitude des profils de spectres, comme indiqué par la valeur relativement faible de la variance dans le traitement effectué. La RMN ^{13}C reste toutefois une technique fiable pour la caractérisation chimique des résines actuelles et fossiles.

4.4. COMPREHENSION DE LA MATURATION DES AMBRES VIA L'ANALYSE MOLECULAIRE

La maturation des résines aboutit par des processus de diagénèse et catagénèse à la formation des ambres. Le processus de maturation des résines suivant les différents biomarqueurs terpéniques a été détaillé dans la partie II.4. Pour tenter de comprendre ce processus, il faut analyser plusieurs ambres correspondant à la même famille botanique mais d'âges différents. Dans notre étude, nous n'avons pas eu assez d'uniformité de données concernant l'origine botanique des ambres, ce qui empêche de dresser l'évolution des

molécules dans l'ambre. Une autre méthode possible, qui est plus uniforme pour les ambres de la classe I, est l'évaluation de l'évolution des dérivés des acides communiques (classe Ia et Ib) et ozoïques (classe Ic) dans les ambres. Nous avons dressé une évolution possible de ces structures moléculaires en nous basant sur les molécules identifiées dans nos échantillons et sur la littérature. Sur un total de 52 échantillons, nous avons identifié 47 types d'ambres correspondant à la classe I (Tableau 14). L'évaluation de la maturation de ces ambres a été étudiée en analysant le rapport hydrogène/carbone (H/C) et oxygène/carbone (O/C) interprété suivant le diagramme de Van Krevelen de l'évolution de la matière organique.

4.4.1. METHODE ET DEMARCHE

Afin d'évaluer la maturation des ambres, nous avons groupé les molécules que nous avons considéré comme des produits diagénétiques des acides communiques et ozoïques en quatre groupes A à D de maturité croissante (Figure 57). Le groupe A comporte seize molécules, le groupe B huit molécules, les groupes C et D cinq molécules chacun. Afin d'obtenir les moyennes de H/C et O/C de chaque échantillon d'ambre, l'aire de chaque molécule dans les pyrogrammes de chaque échantillon a été intégrée suivant son pic de base. L'aire relative de chaque molécule a ensuite été calculée en divisant son aire par la somme des aires (*100). Puis, l'aire relative a été multipliée par le rapport de H/C et O/C indépendamment de chaque molécule, et la somme de ces rapports (/100) aboutit au rapport moyen de H/C et O/C de chaque échantillon d'ambre.

4.4.2. RESULTATS

Les rapports H/C et O/C des échantillons ont été représentés dans un diagramme de Van Krevelen (Figures 58 et 59). Nous remarquons un grand nuage de points assez proches les uns des autres qui sont focalisés dans une seule région du diagramme. Cela signifie que malgré la différence d'âge des différents types d'ambre analysés, leur degré de maturation est assez proche. Les intervalles de variation des rapports H/C et O/C des échantillons analysés sont assez restreints et sont respectivement de 1,30 à 1,65 et 0,00 à 0,12.

Âge	Localité	Classe	Codes	O/C	H/C
Miocène (20-23Ma)	Pérou	Ic	A1	0.11	1.57
	Mexique	Ic	A2	0.01	1.60
	Rép. Dominicaine	Ic	A3	0.04	1.60
	Idaburn, NZ	Ib	NZ1	0.06	1.62
	Cosy Dell, NZ	Ib	NZ2	0.08	1.60
Tertiaire (Miocène?)	Ethiopie	Ic	A5	0.02	1.60
Oligocène (24-28Ma)	Bitterfeld, Allemagne	Ia	All1	0.03	1.60
Eocène (40-55Ma)	Oise, France	Ic	A4	0.09	1.59
	Baltic	Ia	B1	0.04	1.63
	Fushun, Chine	Ib	Ch1	0.01	1.52
Paleocène	Wyoming	Ib	Wyo	0.06	1.50
Campanien (70-83Ma)	Grassy Lake, Canada	Ib	Ca1	0.03	1.49
Coniacien-Campanien (70-88Ma)	Xixia, Chine		Ch2	0.02	1.41
Santonien (85Ma)	Belcodène, France		Fr1	0.05	1.51
	Piolenc, France		Fr2	0.02	1.59
Turonien (88-93Ma)	Garnache, France		Fr3	0.03	1.57
	New Jersey		NJ	0.10	1.54
Cénomaniens (95-100 Ma)	Durtal, France		Fr4	0.06	1.57
	Salignac, France		Fr5	0.00	1.52
	Fourtou, France		Fr6	0.01	1.47
	Myanmar		My1	0.02	1.52
	Fouras F1		Fr7	0.04	1.57
	Fouras F2		Fr8	0.05	1.53
Albien (100-115Ma)	Archingeay A1		Fr9	0.05	1.59
	Archingeay A2		Fr10	0.03	1.56
	Archingeay A3		Fr11	0.05	1.55
	Asturies		Sp1	0.02	1.57
	Equateur		Eq1	0.01	1.42
	Penacerrada 1		Sp2	0.01	1.50
	Penacerrada 2		Sp3	0.03	1.51
Aptien (115-125Ma)	Golling, Autriche		Aut1	0.00	1.39
Barrémien (125-130Ma)	Jordanie		Jor1	0.02	1.40
	Congo	Co1	0.02	1.51	
Crétacé inférieur >135MA	Daychounieh	Lb1	0.01	1.53	
	Hammana	Lb2	0.01	1.54	
	Brissa	Lb3	0.01	1.46	
	Jouar Essous c	Lb4	0.02	1.53	
	Jouar Essous o	Lb5	0.03	1.55	
	Rihan	Lb6	0.01	1.57	
	Wady Jezzine	Lb7	0.03	1.54	
	Aita El Foukhar	Lb8	0.00	1.51	
	El Chaibeh	Lb9	0.00	1.52	
	Meyrouba	Lb10	0.02	1.51	
	Chambouk	Ia	Lb11	0.01	1.48
Jurassique supérieur (Kimméridgien) (150Ma)	Beit Mounzer	Ib	Lb12	0.04	1.49
	Aintourine		Lb13	0.05	1.48
Trias (Carnien) (225Ma)	Dolomites, Italy		It1	0.01	1.39

Tableau 14: Les échantillons d'ambre analysés, leur âge, leur classe, et leur rapport H/C et O/C.

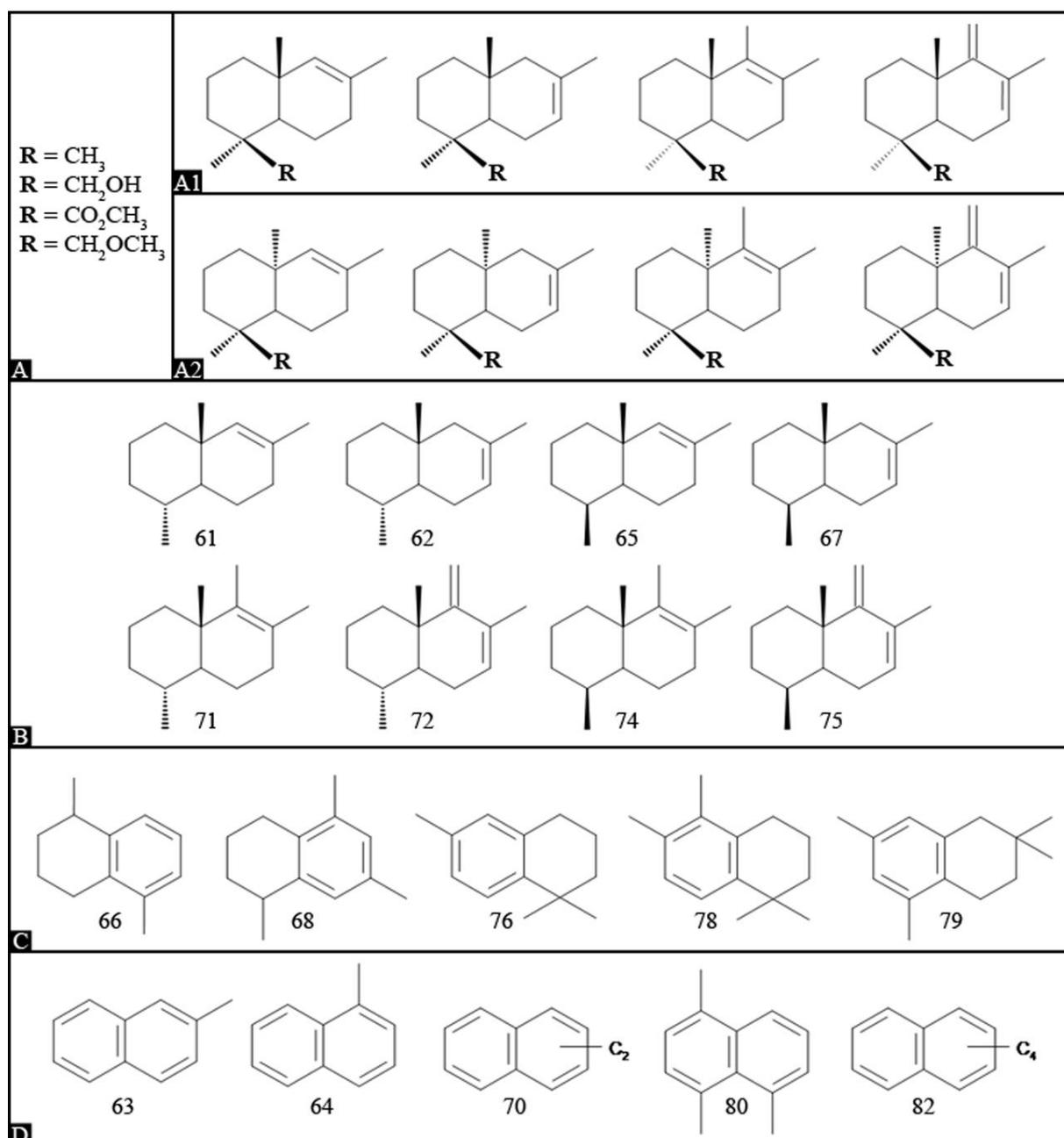


Figure 57: Molécules choisies pour l'étude. Le groupe A1 correspond aux dérivés des acides communiques, A2 correspond à ceux des acides ozoïques; Groupe B: les premiers produits diagénétiques du groupe A par défonctionnalisation (les molécules énantiomériques de ce groupe de la classe Ic sont représentées dans la partie IV.1 et Annexe XX); Groupe C: les molécules qui ont subi une aromatisation d'un de leur noyau cyclique; Groupe D: la formation des méthyls naphthalènes par aromatisation complète (les noms des molécules sont présentés dans l'annexe XVII).

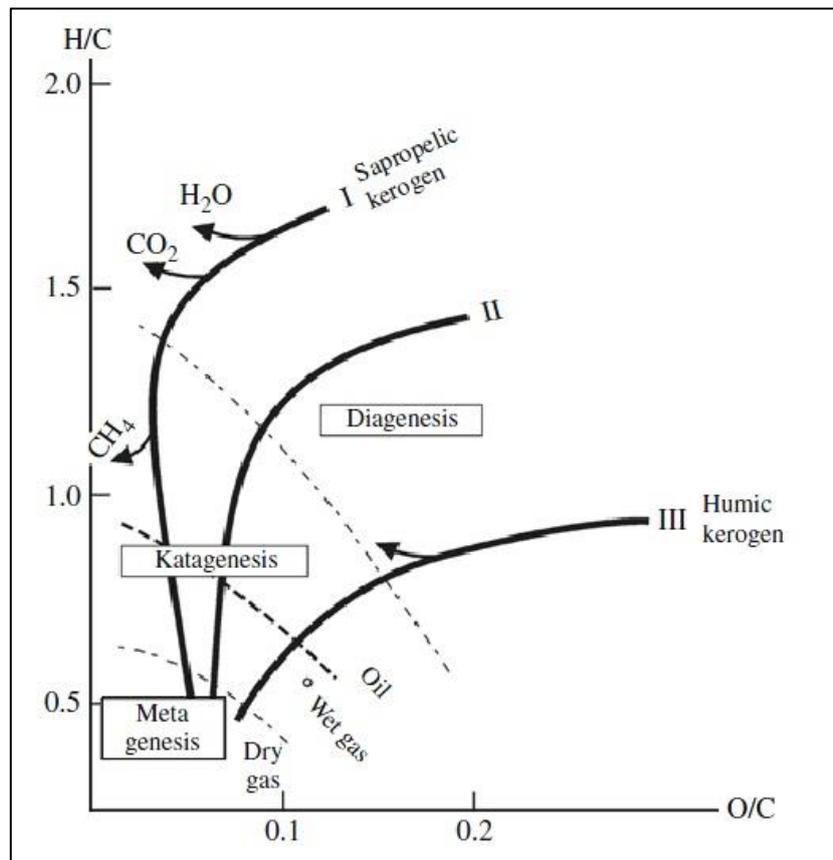


Figure 58: Diagramme de Van Krevelen modifié d'après Bjørlykke, 2010.

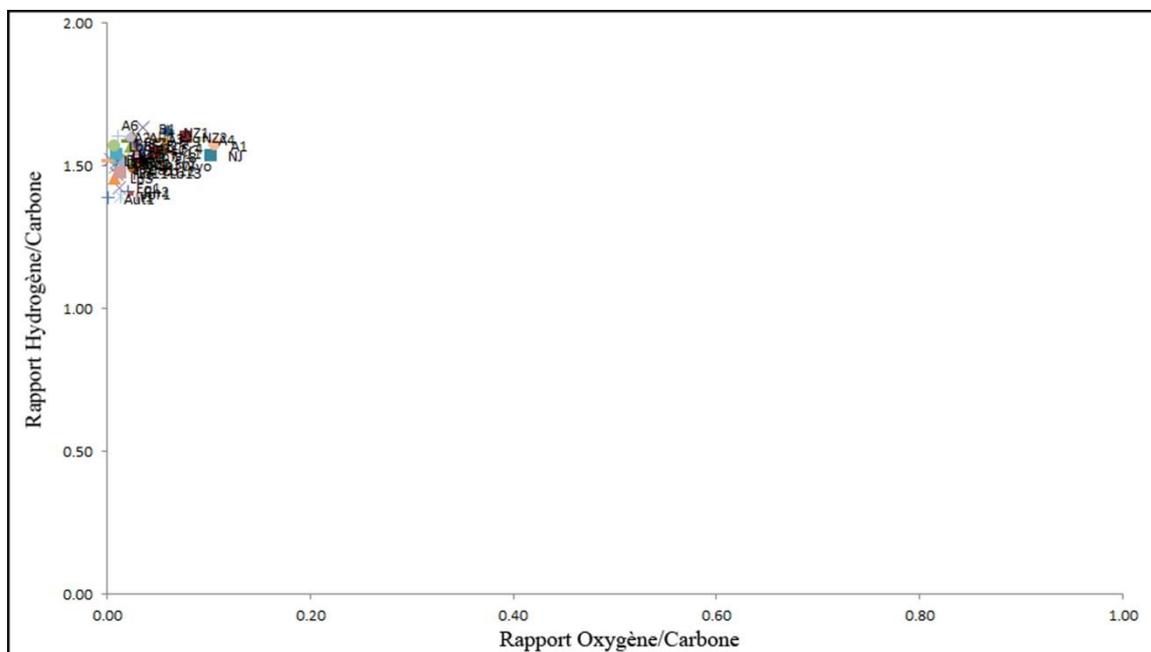


Figure 59: Représentation des échantillons d'ambre suivant leur rapport H/C et O/C.

Afin d'essayer de mieux différencier les rapports entre nos échantillons, nous focalisons sur la zone d'intérêt (Figure 60). Nous remarquons dans le graphique deux points extrêmes, A1 et Aut1. Ces deux points correspondent aux échantillons du plus jeune ambre (Pérou, A1) et celui du Barrémien-Aptien de l'Autriche (Aut1), qui n'est pas le plus vieux mais le plus mature. L'ambre du Trias d'Italie (It1), qui est le plus vieux de notre échantillon d'analyse, est le deuxième ambre le plus mature. Entre ces extrêmes, le jeu des points est assez mélangé mais nous pouvons toutefois retrouver une certaine séparation des ambres mésozoïques et cénozoïques, à l'exception de l'ambre éocène de Fushun (Ch1) qui se retrouve parmi les ambres du Crétacé inférieur, et des ambres crétacés Fr4, Fr9 et NJ qui se retrouvent parmi les ambres tertiaires. Ainsi, cette séparation de la maturation suivant l'âge n'est pas très efficace.

Nous avons alors envisagé un autre type de séparation suivant la dominance des molécules du groupe A portant sur les esters et les alcools (Figure 61). Cette séparation tend à montrer la perte progressive de l'oxygène par la résine, mais certains ambres ne suivent pas cette séparation. Les ambres soulignés en rouge manquent des molécules de type alcool mais se trouvent dans la zone de présence simultanée des molécules Ester+Alcool. A l'inverse l'ambre canadien (Ca1) se trouve dans la zone Ester+Alcool alors qu'il est à dominance ester. Donc, cette séparation ne permet pas non plus de discriminer véritablement la maturation des différents ambres. Une raison pourrait être que les échantillons sont comparés dans un intervalle de rapport H/C et O/C assez restreint. De plus, la maturation de la matière organique dépend des hautes pressions et températures, et il est peu vraisemblable que nos échantillons ont subi de telles conditions après leur enfouissement. Dans le cas des gisements d'ambre, c'est plutôt la durée d'enfouissement qui a permis l'évolution de ces molécules étudiées dans cette expérience. Donc à l'échelle moléculaire, nous n'avons pas pu discriminer assez clairement la maturation des différents ambres, comme c'est observé dans les profils des spectres d'infrarouge ou RMN ^{13}C avec les groupements exométhylènes (cf. § 4.1 et 2.3).

4.5. REVISION DE LA CLASSIFICATION D'ANDERSON

Les résines fossiles analysées dans ce travail de thèse ont montré une diversité assez restreinte, mais attendue, concernant leur classification. Suivant le tableau 14 (cf. § 4.4.2), cinq ambres correspondent à la classe Ic, trois à la classe Ia, 39 à la classe Ib, et cinq à la classe II (Annexe XIX), ce qui confirme la prépondérance des ambres de classe I, et en

particulier la classe Ib. Ce nombre assez important de données permet une certaine révision de la classification établie par Anderson et al. (1992).

Pour la classe I, nous avons réussi à identifier un composé dont la structure est inconnue, mais son spectre de masse est donné, qui permet de différencier davantage entre les ambres des classes Ia / Ib et ceux de la classe Ic (Figure 62). Dans les résines fossiles de classes Ia et Ib, représentés par les ambres de la Baltique, du Myanmar et des Charentes (Archingeay A1), le temps de rétention de ce composé est aux alentours de 48,50 minutes. Alors que dans les ambres de la classe Ic, représentés par des échantillons de la République Dominicaine, de l'Oise, et Ethiopie, le temps de rétention du composé en question est de 49,50 minutes. Cette minute de décalage nous permet d'ajouter ce composé à la discrimination des classes Ia / Ib de la classe Ic. Pour la classe II, aucune modification ou nouvelle information n'est apportée par ce travail. Aucune des résines fossiles analysées ne correspond aux classes III et IV, qui ne sont donc pas modifiées. Enfin, aucun ambre analysé n'a montré dans sa composition les seuls diterpènes d'acide abiétique et pimarique, sans les acides communique ou ozoïque, la caractéristique de la classe V. Mais nous pensons que plus d'investigation concernant cette dernière classe sont nécessaires pour mieux comprendre l'origine des ambres de classe V.

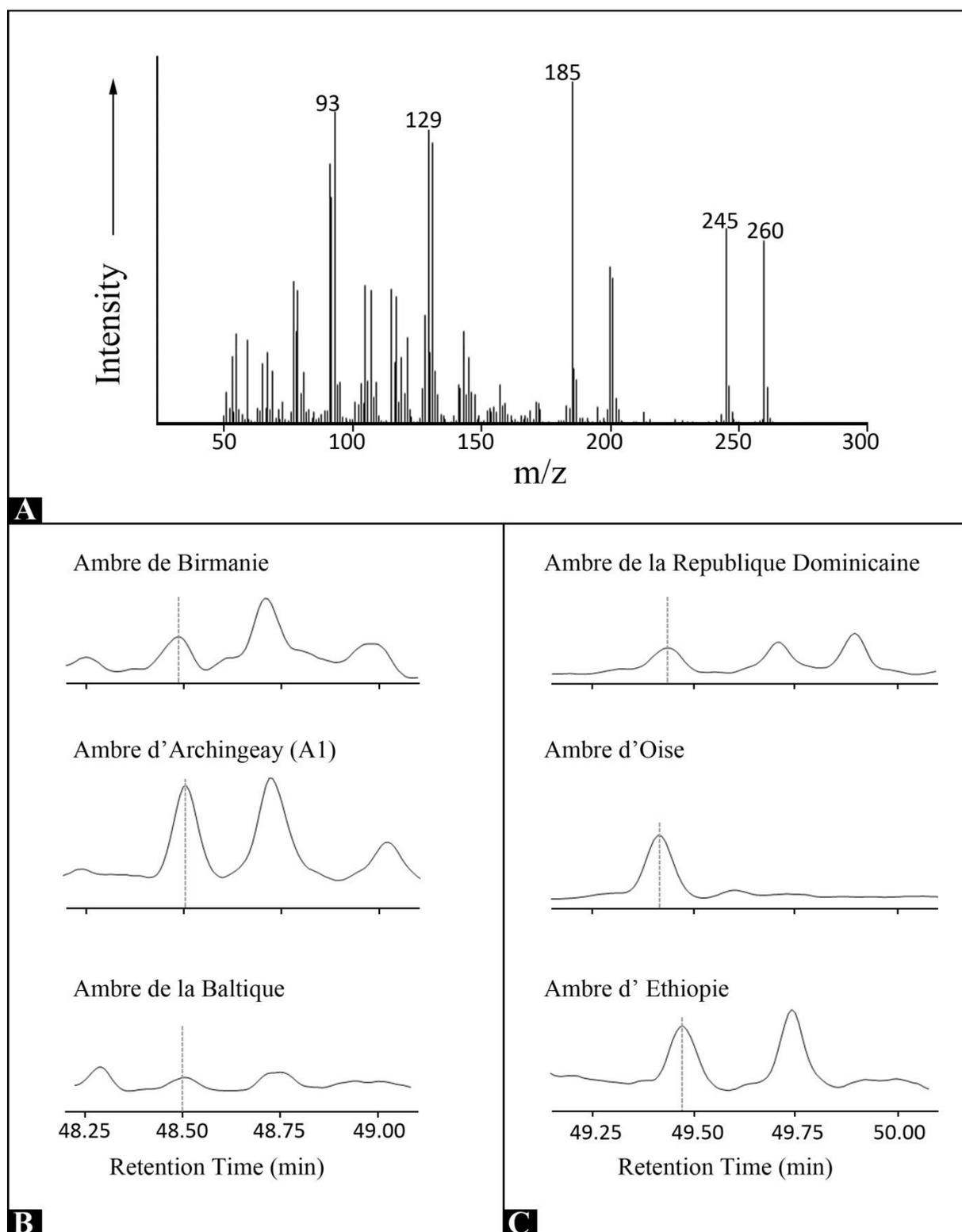


Figure 62: A) Spectre de masse du composé non identifié ; Différence de temps de rétention du composé non identifié: (B) dans des ambres de classe Ia et Ib et (C) dans des ambres de classe Ic.

V.
CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES

La découverte de nouveaux gisements d'ambre à travers le monde s'est intensifiée depuis deux décennies, offrant de nombreux éléments d'étude nouveaux tant pour la paléontologie que pour la géochimie. D'où l'intérêt des travaux de cette thèse qui avait vocation à rassembler le maximum de données géochimiques possibles sur des ambres de localités, âges et origines botaniques variés afin de créer une base de données internationale facilement exploitable. Pour cela les ambres à disposition ont été étudiés par différentes techniques analytiques portant sur la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 en phase solide, et des études chromatographiques en thermochemiolyse.

En premier lieu, la caractérisation chimique de dix ambres du Crétacé français a permis de proposer pour la première fois une empreinte chimique de la famille éteinte Cheirolepidiaceae, constituée de la présence simultanée de composés terpéniques autrement trouvés indépendamment chez d'autres familles actuelles de Conifères, comme illustré en figure 63. La présence de ces biomarqueurs a pu être confirmée dans les ambres du Trias d'Italie et de l'Albien d'Espagne, dont l'origine 'cheirolepidienne' est attestée par les plantes associées (Roghi et al., 2006; Menor-Salván et al., 2010). Cette empreinte chimique a ensuite été détectée dans les ambres de plusieurs gisements analysés (Liban, Congo, Equateur, Jordanie), permettant de proposer les Cheirolepidiaceae comme une source botanique majeure de résine au Mésozoïque.

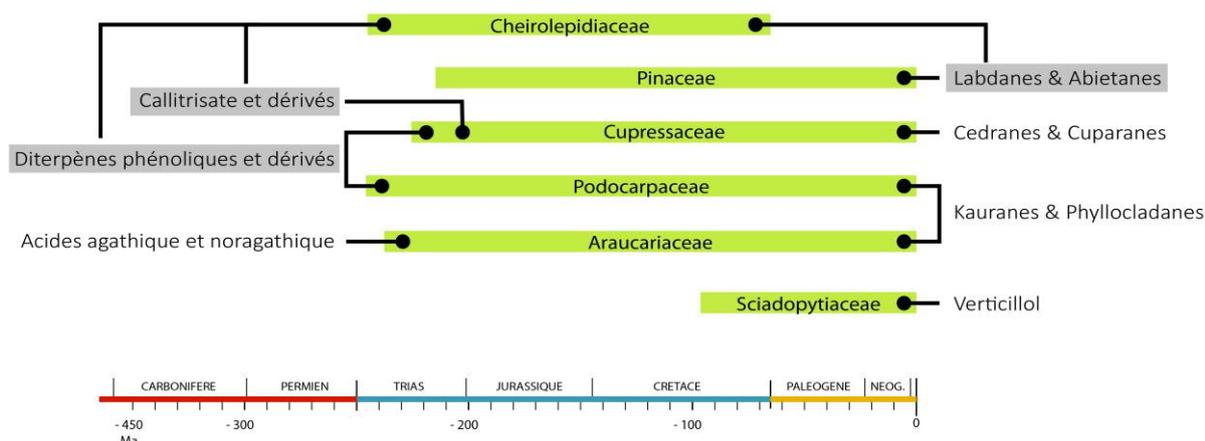


Figure 63. Biomarqueurs chimiques des résines des principales familles de Conifères, incluant les Cheirolepidiaceae.

L'étude des ambres français a aussi permis de montrer une diversité des sources botaniques qui ont produit ces résines. Ainsi durant le Crétacé moyen, de l'Albien au

Cénomaniens, les Araucariaceae et les Cheirolepidiaceae ont été les deux sources à l'origine des ambres de France. Au Crétacé supérieur, les résines fossiles du Santonien sont rapportées aux Cupressaceae. Cette succession n'est pas sans rappeler celle des sources botaniques proposées dans la littérature pour d'autres ambres d'âges équivalents. Ainsi, les ambres de l'Albien d'Espagne ou du Cénomaniens du Myanmar ont été rapportés aux Cheirolepidiaceae et Araucariaceae, tandis que les ambres du Turonien et Santonien des USA ou du Campanien du Canada ont été rapportés aux Cupressaceae. L'analyse d'un jeu de données plus grand s'avérerait bien sûr nécessaire pour confirmer ou non cette tendance évolutive dans la succession des sources botaniques de résine. La caractérisation des ambres gondwaniens du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur est venue renforcer les observations faites pour le Crétacé moyen. La famille Cheirolepidiaceae a ainsi produit l'ambre kimméridgien du Liban et les ambres du Barrémien de Jordanie, de l'Aptien du Congo et de l'Aptien-Albien d'Equateur. Les familles Araucariaceae, Podocarpaceae et Cheirolepidiaceae ont produit les ambres de l'Hauterivien-Barrémien du Liban.

Au final, en confrontant nos résultats et ceux d'études précédentes, Araucariaceae et Cheirolepidiaceae semblent avoir été les productrices majoritaires de résine durant le passage Jurassique supérieur/Crétacé inférieur et jusqu'au Cénomaniens. Durant le Crétacé supérieur, la production des résines semble avoir été dominée par les Cupressaceae s.l. et les Pinaceae. Cette évolution est soutenue par les travaux d'autres chercheurs portant sur l'origine botanique des ambres du Crétacé. Une seule exception est observée, concernant l'ambre barrémien de l'île de Wight en Angleterre, qui d'après Bray et Anderson (2008) est rapportée à une Pinaceae. Mais ces auteurs n'ont pas exclu une Cheirolepidiaceae et une ré-investigation sera nécessaire afin de déterminer précisément l'origine botanique de cet ambre..

Durant le Tertiaire, les résines fossiles ont des origines assez variées, avec une nette dominance des Angiospermes représentées principalement par les familles Fabaceae (Eocène de l'Oise, Miocène du Pérou, de République Dominicaine, du Mexique) et Dipterocarpaceae (Eocène de l'Inde, Miocène d'Indonésie, de Chine, d'Australie). L'ambre issu des Conifères est toutefois toujours bien représenté, principalement des familles Cupressaceae (Eocène de Chine, du Canada), Araucariaceae (Oligocène et Miocène de Nouvelle-Zélande), et Pinaceae ou Sciadopityaceae (Eocène de la Baltique, d'Ukraine). Les nouveaux gisements de Cosy Dell et Idaburn, en Nouvelle-Zélande, témoignent notamment de la continuité de la production des résines par les Araucariaceae, mais de façon relictuelle conformément à la re-distribution de la famille dans des régions géographiques restreintes à l'hémisphère sud.

Malgré ce traçage moléculaire de nombreux gisements mondiaux, certains types d'ambres présentent des énigmes concernant leurs origines botaniques. L'ambre balte a été le plus largement étudié et plusieurs sources lui ont été attribuées au sein des Conifères, avec alternativement une Araucariaceae, une Pinaceae, et une Sciadopityaceae. La présence de l'acide succinique rend sa caractérisation difficile. De nouvelles investigations sont nécessaires concernant d'autres gisements. Tous les ambres libanais appartiennent à la classe Ib, à l'exception d'un ambre crétacé de Chambouk dans lequel a été détecté de l'acide succinique le plaçant dans la classe Ia. Ce résultat est intéressant compte tenu du fait que l'acide succinique n'a auparavant été identifié que dans les ambres éocènes de la région balte et d'Axel Heiberg, Canada. Ainsi, plus d'investigation moléculaire est nécessaire sur le gisement libanais de Chambouk pour mieux comprendre cette présence d'acide succinique et la source botanique à l'origine de ce type d'ambre. D'autres investigations devront par exemple concerner l'ambre d'Ethiopie qui a été daté du Crétacé par Schmidt et al. (2010), mais qui appartient à la classe 1c typique des Fabaceae, et dont de nouveaux éléments suggèrent un âge tertiaire, probablement miocène (Perrichot et al., en préparation).

En général, les analyses au sein d'un même gisement d'ambre devront idéalement être répétées sur un ou quelques échantillons d'ambre supplémentaires, afin de combler toutes les possibilités de caractérisation moléculaire et de préciser les sources botaniques d'une localité.

L'étude statistique (ACP) appliquée aux déplacements chimiques des spectres RMN ^{13}C de 19 types d'ambres d'âges et d'origines botaniques variés, n'a pas été concluante. Par contre, la spectroscopie infrarouge et RMN ^{13}C permet d'évaluer dans une certaine mesure le degré de maturation / âge relatif de l'ambre par les groupements exométhylènes des labdanes. Ce caractère diagnostique les rend indispensables pour la caractérisation chimique des résines actuelles et fossiles. Nous proposons ainsi un autre type de traitement statistique qui pourrait discriminer entre des ambres d'âge ou d'origine botanique variés.

L'évaluation du degré de maturation des ambres a été testée par la composition moléculaire de 47 types d'ambres datés entre 220 et 12 millions d'années (Trias d'Italie et Miocène moyen du Pérou, respectivement), et d'origine botanique variée tant chez les Conifères que chez les Angiospermes. Les molécules choisies sont homogènes partout dans les ambres, portant sur des structures bicycliques polylabdanoïques et des structures plus matures de naphthalènes et les composés intermédiaires. Les rapports de H/C et O/C ont présenté des intervalles de variation étroits, et des résultats assez similaires. Donc l'évolution des molécules durant les temps géologiques par polymérisation, aromatisation, réduction et

réticulation, est très lente, vraisemblablement parce que les résines n'ont pas été exposées à de hautes températures et pressions qui permettent l'accélération de la maturation des molécules et ainsi de la matière organique.

Pour mieux comprendre la maturation des résines, il faut faire une étude sur un grand nombre d'échantillons de même origine botanique mais d'âges variés, permettant une certaine cohérence dans les résultats. Dans ce cas, l'étude peut porter sur les molécules diterpéniques tricycliques puisque les ambres vont avoir la même source botanique. Une autre approche qui peut aussi être envisagée est le vieillissement artificiel. Cette approche permet d'étudier la maturation des résines actuelles au travers des facteurs environnementaux causant cette évolution (pression, température, oxydation...).

Enfin, le grand jeu de données obtenues par la technique THM-CPG-SM a permis de une ré-évaluation de la classification d'Anderson (Anderson et Winans, 1991; Anderson, 1995). Une molécule dont la structure est inconnue a été identifiée dans les spectres d'ambres de classe Ib et Ic, ajoutant un caractère discriminant entre ces deux sous-classes. D'autres investigations sont également nécessaires sur la classe V, caractérisée par la présence des acides carboxyliques abiétique et pimarique, mais qui sont aussi présents dans les ambres de classe I. Ainsi, une remise en cause de l'existence d'une classe V et une redéfinition de la classe I s'avèrent peut être nécessaire.

En termes de technique innovante, nous avons tenté une première en analysant huit échantillons de résines par RMN du proton en phase solide et en haut champ. Ces analyses ont été menées à Lille sur la plateforme RMN-THC. L'analyse préliminaire des données obtenues semble indiquer des résultats prometteurs pouvant dépasser les limitations classiques des techniques spectroscopiques, malheureusement il n'a pas été possible de pousser plus avant les investigations faute de temps pour exploiter l'ensemble des données. Ce travail devrait être développé à la suite de la thèse.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- Abduriyim, A., Kimura, H., Yokoyama, Y., Nakazono, H., Wakatsuki, M., Shimizu, T., Tansho, M., Ohki, S. 2009. Characterization of « Green Amber » With Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Gems & Gemology*, 45 (3): 158-177.
- Alekseeva, I., Samarina, L. 1966. The question of the chemical structure of amber. *Chemistry of Natural Compounds*, 2 (6): 351-356.
- Alimohammadian, H., Sahni, A., Patnaik, R., Rana, R.S., Singh, H. 2005. First record of an exceptionally diverse and well preserved amber-embedded biota from Lower Eocene (~ 52 Ma) lignites, Vastan, Gujarat. *Current Science*, 89 (8): 1328-1330.
- Alonso, J., Arillo, A., Barrón, E., Corral, J.C., Grimalt, J., López, J.F., López, R., Martínez-Delclòs, X., Ortuño, V., Peñalver, E., Trincão, P.R. 2000. A New Fossil Resin with Biological Inclusions in Lower Cretaceous Deposits from Álava (Northern Spain, Basque-Cantabrian Basin). *Journal of Paleontology*, 74 (1): 158-178.
- Anderson, K.B. 1994. The nature and fate of natural resins in the geosphere IV. Middle and Upper Cretaceous amber from the Taimyr Peninsula, Siberia--evidence for a new form of polylabdanoid of resinite and revision of the classification of Class I resinites. *Organic Geochemistry*, 21 (2): 209-212.
- Anderson, K.B. 1995. New Evidence Concerning the Structure, Composition, and Maturation of Class I (Polylabdanoid) Resinites. In: Anderson, K.B., Crelling, J.C. (Eds.), *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, Washington DC, pp. 105-129.
- Anderson, K.B. 1996. The nature and fate of natural resins in the geosphere-VII. A radiocarbon (¹⁴C) age scale for description of immature natural resins: an invitation to scientific debate. *Organic Geochemistry*, 25 (3-4): 251-253.
- Anderson, K.B. 2006. The nature and fate of natural resins in the geosphere. XII. Investigation of C-ring aromatic diterpenoids in Raritan amber by pyrolysis-GC-matrix isolation FTIR-MS. *Geochemical Transactions*, 7 (2): 1-9.
- Anderson, K.B., Winans, R.E. 1991. Nature and fate of natural resins in the geosphere. I. Evaluation of pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinites. *Analytical Chemistry*, 63 (24): 2901-2908.
- Anderson, K.B., Botto, R.E. 1993. The nature and fate of natural resins in the geosphere-III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite. *Organic Geochemistry*, 20 (7): 1027-1038.
- Anderson, K.B., Crelling, J.C. 1995. Introduction. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, Washington, pp. ix-xvii.

- Anderson, K.B., LePage, B.A. 1995. Analysis of Fossil Resins from Axel Heiberg Island, Canadian Arctic. In: Anderson, K.B., Crelling, J.C. (Eds.), *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, Washington DC, pp. 170-192.
- Anderson, K.B., Winans, R.E., Botto, R.E. 1992. The nature and fate of natural resins in the geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinites. *Organic Geochemistry*, **18** (6): 829-841.
- Antoine, P.O., De Franceschi, D., Flynn, J.J., Nel, A., Baby, P., Benammi, M., Calderon, Y., Espurt, N., Goswami, A., Salas-Gismondi, R. 2006. Amber from western Amazonia reveals Neotropical diversity during the middle Miocene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103** (37): 13595-13600.
- Aquilina, L., Girard, V., Henin, O., Bouhnik-Le Coz, M., Vilbert, D., Perrichot, V., Néraudeau, D. 2013. Amber inorganic geochemistry: New insights into the environmental processes in a Cretaceous forest of France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **369**: 220-227.
- Arbizu, M., Bernárdez, E., Peñalver, E., Prieto, M.A. 1999. El ámbar de Asturias (España). *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava*, **14** (Núm Espec. 2): 245-254.
- Archibald, S.B., Makarkin, V.N. 2004. New genus of minute Berothidae (Neuroptera) from Early Eocene amber of British Columbia. *The Canadian Entomologist*, **136**: 61-76.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B. 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **240** (1-2): 253-274.
- Arnold, V. 1998. Vergessene Einschlüsse - Blütenstaub im Baltischen Bernstein. *Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen Institut Universität Hamburg*, **81**: 269-282.
- Arua, I. 1979. Eocene amber from the Umuahia-Bende area. *Nigeria Field*, **44**: 199-126.
- Ashour, M., Wink, M., Gershenzon, J. 2010. Biochemistry of Terpenoids: Monoterpenes, Sesquiterpenes and Diterpenes. In: Wink, M. (Ed.), *Annual Plant Reviews: Biochemistry of Plant Secondary Metabolism*. Wiley-Blackwell, 40, United Kingdom, pp. 258-303.
- Azar, D. 2000. Les Ambres Mésozoïques du Liban. Université Paris XI. Thèse de Doctorat. Orsay, France. 307 pp.
- Azar, D. 2007. Preservation and accumulation of biological inclusions in Lebanese amber and their significance. *Comptes Rendus Palevol*, **6** (1-2): 151-156.

- Azar, D. 2012. Lebanese amber: a "Guinness Book of Records". *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis, Folia*, **111**: 44-60.
- Azar, D., Nel, A. 1998. Lebanese Lower Cretaceous amber. *Meganeura*, **2**: 18-20.
- Azar, D., Gèze, R., Acra, F. 2010a. Lebanese Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 271-298.
- Azar, D., Gèze, R., El-Samrani, A., Maalouly, J., Nel, A. 2010b. Jurassic Amber in Lebanon. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, **84** (4): 977-983.
- Azar, D., Roy, J.C., Garrouste, R., Nel, A., El-Samrani, A., Bichain, J.M., D'Haese, C.A. 2011. The discovery of the most northern amber outcrop in Spitsbergen. *6th Session of the World Amber Council*, Gdansk, 9-12.
- Azar, D., El-Halabi, W., Nohra, Y., Maksoud, S., El-Samrani, A., Gèze, R. 2012. New outcrops of amber from Lebanon and Syria. *7th Session of the World Amber Council*, Gdansk, Abstract volume, pp. 18-23.
- Azar, D., Nohra, Y., Iskandar, D., Gèze, R. 2013. Fanar, a "dream" Lebanese Lower Cretaceous amber outcrop, dissipated. In: Azar, D., Engel, M., Jarzembowski, E., Krogmann, L., Santiago-Blay, J. (Eds.), *Insect Evolution in an Amberiferous and Stone Alphabet. Proceedings of the 6th International Congress on Fossil Insects, Arthropods and Amber*. Brill Publishing, Leiden, pp. 173-186.
- Baby, P., Rivaderneira, M., Barragán, R., Christophoul, F. 2013. Thick-skinned tectonics in the Oriente foreland basin of Ecuador. In: Nemcok, M., Mora, A.R., Cosgrove, J.W. (Eds), *Thick-Skin-Dominated Orogens: From Initail Inversion to Full Accretion*. Geological Society, London, Special Publications, **377**: pp. 59-76.
- Bandel, K., Shinaq, R., Weitschat, W. 1997. First insect inclusions from the amber of Jordan (Mid. Cretaceous). *Mitteilungen aus dem Geologisch-Palaontologischen Institut der Universitat Hamburg*, **80**: 213-223.
- Barragan, R., Christophoul, F., White, H., Baby, P., Rivadeneira, M., Ramirez, F. Rodas, J. 2014. Estratigrafía secuencial del Cretácico de la Cuenca Oriente del Ecuador. In: Baby, P., Rivadeneira, M. & Barragan, R. (Eds), *La Cuenca Oriente: geología y petróleo (3ª edición)*. Travaux de l'Institut Français des Etudes Andine, 144, pp. 75-80.
- Barthel, M., Hetzer, H. 1982. Bernstein Inklusen aus dem Miozän des Bitterfelder Raumes. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **28**: 314-336.

- Becerra, J.X., Venable, D.L., Evans, P.H., Bowers., W.S. 2001. Interactions between chemical and mechanical defenses in the plant genus *Bursera* and their implications for herbivores. *American Zoologist*, **41**: 856–876.
- Beck, C.W. 1986. Spectroscopic Investigations of Amber. *Applied Spectroscopy Reviews*, **22** (1): 57-110.
- Beck, C.W. 1999. The chemistry of amber. *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava*, **14** ((Numero especial 2)): 33-48.
- Beck, C.W., Wilbure, E., Meret, S. 1964. Infra-red spectra and the origin of amber. *Nature*, **201**: 256-257.
- Beck, C., Wilbur, E., Meret, S., Kossove, D., Kermani, K. 1965. The Infrared Spectra of Amber and The Identification of Baltic Amber. *Archaeometry*, **8** (1): 96-109.
- Berner, R.A., Landis, G.P. 1988. Gas bubbles in fossil amber as possible indicators of the major gas composition of ancient air. *Science*, **239** (4846): 1406-1409.
- Bickel, D.J. 2009. The first species described from Cape York amber, Australia: *Chaetogonopteron bethnorrisae* n.sp. (Diptera: Dolichopodidae). *Zugleich kataloge der Oberösterreichischen Neue Series*, **86**: 35-39.
- Bjørlykke, K. 2010. Petroleum Geoscience From Sedimentary Environments to Rock Physics. Springer, Berlin, 500 pp.
- Blumenstengel, H. 2004. Zur Palynologie und Stratigraphie der Bitterfelder Bernsteinvorkommen (Tertiär). *Exkursionsführer und Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, **224**: 17.
- Borkent, A. 1997. Upper and Lower Cretaceous biting midges (Ceratopogonidae: Diptera) from Hungarian and Austrian amber and the Koonwarra Fossil Bed of Australia. *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde (B) Geologie und Paläontologie*, **249**: 1-10.
- Brackman, W., Spaargaren, K., Vandongen, J.P.C.M., Couperus, P.A., Bakker, F. 1984. Origin and structure of the fossil resin from an Indonesian Miocene coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** (12): 2483-2487.
- 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** (3): 1-5.
- Bray, P.S., Anderson, K.B. 2009. Identification of Carboniferous (320 Million Years Old) Class Ic Amber. *Science*, **326** (5949): 132-134.
- Breitmaier, E. 2007. Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones. John Wiley & Sons, Weinheim, Germany. 223 pp.

- Carman, R.M., Deeth, H.C. 1967. Diterpenoids. XIV. 4-Epidehydroabietic acid from the oleoresin of *Callitris*. *Australian Journal of Chemistry*, **20** (12): 2789-2793.
- Carpenter, F.M., Folsom, J.W., Essig, E.O., Kinsey, A.C., Brues, C.T., Boesel, M.W., Ewing, H.E. 1937. Insects and arachnids from Canadian amber. *University of Toronto Studies, Geological Series*, **40**: 7-62.
- Carpenter, R.J., Hill, R.S., Greenwood, D.R., Partridge, A.D., Banks, M.A. 2004. No snow in the mountains: early Eocene plant fossils from Hotham Heights, Victoria, Australia. *Australian Journal of Botany*, **52**: 685-718.
- Chaler, R., Grimalt, J.O. 2005. Fingerprinting of cretaceous higher plant resins by infrared spectroscopy and gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Phytochemical Analysis*, **16** (6): 446 - 450.
- Cheng, Z.D. 1988. Retene and Pimanthrene from continental source rocks in China. In: Yen, F.T., Modlowan, J.M. (Eds.), *Geochemical Biomarkers*. Harwood Academic Publishers Switzerland, pp. 203-220.
- Choufani, J., Perrichot, V., Girard, V., Garrouste, R., Azar, D., Nel, A. 2013. Two new biting midges of the modern type from Santonian amber of France (Diptera: Ceratopogonidae). In: Azar, D., Engel, M.S., Jarzembowski, E., Krogmann, L., Nel, A., Santiago-Blay, J. (Eds.), *Insect Evolution in an Amberiferous and Stone Alphabet. Proceedings of the 6th International Congress on Fossil Insects, Arthropods and Amber*. Brill, Leiden, The Netherlands. pp. 71-95.
- Choufani, J., Le-Halabi, W., Azar, D., Nel, A. 2015. First fossil insect from Lower Cretaceous Lebanese amber in Syria (Diptera: Ceratopogonidae). *Cretaceous Research*, **54**: 106-116.
- Clark, N. 2010. *Amber: Tears of the Gods*. Dunedin Academic, Edinburgh. 118 pp.
- Clifford, D.J., Hatcher, P.G. 1995. Structural transformations of polylabdanoid resinites during maturation. *Organic Geochemistry*, **23** (5): 407-418.
- Clifford, D.J., Hatcher, P.G., Botto, R.E., Muntean, J.V., Michels, B., Anderson, K.B. 1997. The nature and fate of natural resins in the geosphere—VIII. NMR and Py–GC–MS characterization of soluble labdanoid polymers, isolated from Holocene class I resins. *Organic Geochemistry*, **27** (7-8): 449-464.
- Clifford, D.J., Hatcher, P.G., Botto, R.E., Muntean, J.V., Anderson, K.B. 1999. The nature and fate of natural resins in the geosphere. IX Structure and maturation similarities of soluble and insoluble polylabdanoids isolated from Tertiary Class I resinites. *Organic Geochemistry*, **30** (7): 635-650.

- Cockerell, T.D.A. 1917. Arthropods in Burmese amber. *American Journal of Science*, **44**: 135-138.
- Colchester, D.M., Webb, G., Emseis, P. 2006. Amber-like fossil resin from north Queensland. *Australian Gemmologist*, **22**: 378-385.
- 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** (6): 342-362.
- Cruickshank, R.D., Ko, K. 2003. Geology of an amber locality in the Hukawng Valley, northern Myanmar. *Journal of Asian Earth Sciences*, **21** (5): 441-455.
- Cunningham, A., Martin, S.S., Langenheim, J.H. 1973. Resin acids from two amazonian species of *Hymenaea*. *Phytochemistry*, **12** (3): 633-635.
- Cunningham, A., West, P.R., Hammond, G.S., Langenheim, J.H. 1977. The existence and photochemical initiation of free radicals in *Hymenaea* trunk resin. *Phytochemistry*, **16** (9): 1442-1443.
- Czechowski, F., Simoneit, B.R.T., Sachanbiński, M., Chojcan, J., Wołowiec, S. 1996. Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland. *Applied Geochemistry*, **11** (6): 811-834.
- Dall, W.H. 1870. Alaska and its resources. Sampson Lawson and Marston, London. 625 pp.
- De Franceschi, D., De Ploëg, G. 2003. Origine de l'ambre des faciès sparnaciens (Éocène inférieur) du Bassin de Paris: le bois de l'arbre producteur. *Geodiversitas*, **25** (4): 633-647.
- De Franceschi, D., Dejoux, J., De Ploëg, G. 2000. Extraction du pollen inclus dans l'ambre [Sparnacien du Quesnoy (Oise), bassin de Paris] : vers une nouvelle spécialité de la paléo-palynologie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **330** (3): 227-233.
- Delhaye-Prat, V. 2013. Le gisement d'ambre du Crétacé de Doumanga, Mayombe, Congo, contexte géologique pour la mission du laboratoire de Paléontologie de Rennes. Total Exploration/Production Congo, pp. 12.
- Dunlop, J.A. 2010. Bitterfeld Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Academic Press, Manchester, pp. 57-68.
- Dutta, S., Mallick, M., Bertram, N., Greenwood, P.F., Mathews, R.P. 2009. Terpenoid composition and class of Tertiary resins from India. *International Journal of Coal Geology*, **80** (1): 44-50.

- Dutta, S., Mallick, M., Mathews, R.P., Mann, U., Greenwood, P.F., R., S. 2010. Chemical composition and palaeobotanical origin of Miocene resins from Kerala–Konkan Coast, western India. *Journal of Earth System Science*, **119** (5): 711-716.
- Dutta, S., Mallick, M., Kumar, K., Mann, U., Greenwood, P.F. 2011. Terpenoid composition and botanical affinity of Cretaceous resins from India and Myanmar. *International Journal of Coal Geology*, **85** (1): 49-55.
- Dutta, S., Saxena, R., Singh, H. 2013. Exceptional preservation of angiosperm markers in Miocene and Eocene ambers. *Geology*, **42** (2): 155-158.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W. 1996. Fourier transform-Raman spectroscopy of amber. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **52** (9): 1119-1125.
- Edwards, H.G.M., Falk, M.J. 1997. Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of Ancient Resins: a Feasibility Study of Application to Archaeological Artefacts. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28** (4): 211-218.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Daffner, L. 1996. Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **52** (12): 1639-1648.
- Edwards, H.G.M., De Oliveira, L.F.C., Quye, A. 2001. Raman spectroscopy of coloured resins used in antiquity: dragon's blood and related substances. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57** (14): 2831-2842.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Villar, S.E.J. 2007. Raman microspectroscopic studies of amber resins with insect inclusions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **68** (4): 1089-1095.
- Engelbrecht, H., Föllmi, K., Baumer, U., Koller, J. 2010. A resin nodule in the Cretaceous Garschella Formation from Langer Köchel (Bavaria, S Germany): possible origin and palaeogeographic provenance. *Swiss Journal of Geosciences*, **103** (1): 3-13.
- Fujiyama, J. 1994. Two parasitic wasps from Aptian (Lower Cretaceous) Choshi amber. *Natural History Research*, **3** (1): 25-69.
- Fuhrmann, R., Borsdorf, R. 1986. Die Bernsteinarten des Untermiozäns von Bitterdeld. *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **32**: 309-316.
- Gianolla, P., Ragazzi, E., Roghi, G. 1998. Upper Triassic amber from the Dolomites (Northern Italy). A paleoclimatic indicator? *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*, **104** (3): 381-390.
- Girard, V. 2010. Microcénoses des ambres médio-crétacés français. Taphonomie, systématique,

- paléoécologie et reconstitution du paléoenvironnement. *Mémoires de Géosciences Rennes*, **134**: 294 pp.
- Girard, V., Schmidt, A.R., Saint Martin, S., Struwe, S., Perrichot, V., Saint Martin, J.P., Grosheny, D., Breton, G., Néraudeau, D. 2008. Evidence for marine microfossils from amber. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **105** (45): 17426-17429.
- Girard, V., Perrichot, V., Bilotte, M., Le Loeuff, J., Nel, A., Philippe, M., Thevenard, F. 2013. The Cenomanian amber of Fourtou (Aude, Southern France): Taphonomy and palaeoecological implications. *Annales de Paléontologie*, **99** (4): 301-315.
- Goeppert, H.R., Berendt, G.C. 1845. Der Bernstein und die in ihm befindlichen Pflanzenreste der Vorwelt. In: Berendt, G.C. (Ed.), *Die im Bernstein befindlichen, organischen Reste der Vorwelt, Vol I*. Nicolaische Buchhandlung, Berlin, pp. 125.
- Golubev, Y., Martirosyan, O. 2012. The structure of the natural fossil resins of North Eurasia according to IR-spectroscopy and microscopic data. *Physics and Chemistry of Minerals*, **39** (3): 247-258.
- Gomez, B., Bamford, M., Martínez-Delclòs, X. 2002a. Lower Cretaceous plant cuticles and amber (Kirkwood Formation, South Africa). *Comptes Rendus Palevol*, **1** (2): 83-87.
- Gomez, B., Martínez-Delclòs, X., Bamford, M., Philippe, M. 2002b. Taphonomy and palaeoecology of plant remains from the oldest African Early Cretaceous amber locality. *Lethaia*, **35** (4): 300-308.
- Gomez, B., Daviero-Gomez, V., Perrichot, V., Thévenard, F., Coiffard, C., Philippe, M., Néraudeau, D. 2004. Assemblages floristiques de l'Albien-Cénomaniens de Charente-Maritime (SO France). *Annales de Paléontologie*, **90** (3): 147-159.
- Gomez, B., Coiffard, C., Dépré, É., Daviero-Gomez, V., Néraudeau, D. 2008. Diversity and histology of a plant litter bed from the Cenomanian of Archingeay–Les Nouillers (southwestern France). *Comptes Rendus Palevol*, **7** (2–3): 135-144.
- Gough, L.J. 1968. Callitrisic acid: a new diterpenoid. *Tetrahedron Letters*, **3**: 295-298.
- Gough, L.J., Mills, J.S. 1972. The composition of succinite (Baltic amber). *Nature*, **239** (5374): 527-528.
- Grantham, P.J., Douglas, A.G. 1980. The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44** (11): 1801-1810.
- Grimaldi, D.A. 1996. Amber: window to the past. Harry N. Abrams, Publishers, in association with the American Museum of Natural History, New York. 216 pp.

- Grimaldi, D.A. 2000. Studies on fossils in amber, with particular reference to the Cretaceous of New Jersey. Backhuys Publishers, Leiden. 498 pp.
- Grimaldi, D.A., Engel, M.S. 2005. Evolution of the insects. Cambridge University Press, Cambridge. 755 pp.
- Grimaldi, D.A., Nascimbene, P.C. 2010. Raritan (New Jersey) Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 167-191.
- Grimaldi, D.A., Beck, C.W., Boon, J.J. 1989. Occurrence, chemical characteristics, and paleontology of the fossil resins from New Jersey. *American Museum Novitates*, **2948**: 28.
- Grimaldi, D., Shedrinsky, A., Wampler, T.P. 2000a. A remarkable deposit of fossiliferous amber from the Upper Cretaceous (Turonian) of New Jersey. In: Grimaldi, D. (Ed.), *Studies on Fossils in Amber, with Particular Reference to the Cretaceous of New Jersey*. Backhuys Publishers, Netherlands, pp. 1-76.
- Grimaldi, D.A., Lillegraven, J.A., Wampler, T.W., Bookwalter, D., Shedrinsky, A. 2000b. Amber from Upper Cretaceous through Paleocene strata of the Hanna Basin, Wyoming, with evidence for source and taphonomy of fossil resins. *Rocky Mountain Geology*, **35** (2): 163-204.
- Grimaldi, D.A., Engel, M.S., Nascimbene, P.C. 2002. Fossiliferous cretaceous amber from Myanmar (Burma): Its rediscovery, biotic diversity, and paleontological significance. *American Museum Novitates*, **3361**: 1-72.
- Grimalt, J.O., Simoneit, B.R.T., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A. 1988. The molecular composition of ambers. *Organic Geochemistry*, **13** (4-6): 677-690.
- Guiliano, M., Mille, G., Onoratini, G., Simon, P. 2006. Présence d'ambre dans le Crétacé supérieur (Santonien) de La Mède à Martigues (Sud-Est de la France). Caractérisation IRTF. *Comptes Rendus Palevol*, **5** (7): 851-858.
- Guiliano, M., Asia, L., Onoratini, G., Mille, G. 2007. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **67** (5): 1407-1411.
- Hand, S., Archer, M., Bickel, D., Creaser, P., Dettmann, M., Godthelp, H., Jones, A., Norris, B., Wicks, D. 2010. Australian Cape York Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Academic Press, Manchester, pp. 69-79.

- Hautevelle, Y. 2005. Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Université Henri Poincaré, NANCY 1. Thèse de doctorat. Nancy. 381 pp.
- Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F., Trouiller, A. 2006. Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). *Organic Geochemistry*, **37** (5): 610-625.
- Havelcová, M., Sýkorová, I., Mach, K., Dvořák, Z. 2014. Organic Geochemistry of Fossil Resins from the Czech Republic. *Procedia Earth and Planetary Science*, **10**: 303-312.
- Henwood, A.A. 1992. Exceptional preservation of dipteran flight muscle and the taphonomy of insects in amber. *Palaios*, **7**: 203-212.
- Henwood, A.A. 1993. Recent plant resins and the taphonomy of organisms in amber: a review. *Modern Geology*, **19**: 35-59.
- Hills, E.S. 1957. Fossiliferous Tertiary resin from Allendale, Victoria. *Proceedings of the Royal Society of Victoria*, **69**: 15-19.
- Jaillard, E. 1997. Síntesis Estratigráfica y Sedimentológica del Cretáceo y Paleógeno de la Cuenca Oriental del Ecuador. *Petroproducción*, Orstom. 163 pp.
- Jehlička, J., Edwards, H.G.M. 2008. Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record. *Organic Geochemistry*, **39** (4): 371-386.
- Jehlička, J., Jorge Villar, S.E., Edwards, H.G.M. 2004. Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater sediments. *Journal of Raman Spectroscopy*, **35** (8-9): 761-767.
- Jossang, J., Bel-Kassaoui, H., Jossang, A., Seuleiman, M., Nel, A. 2008. Quesnoin, a novel pentacyclic ent-diterpene from 55 million years old oise amber. *Journal of Organic Chemistry*, **73** (2): 412-417.
- Judd, W.S., Campbell, C.S., Kellogg, E.A., Stevens, P.F., Donoghue, M.J. 2007. Plant systematics: a phylogenetic approach. 3rd edition. Sinauer Associates, Sunderland, Massachusetts. 611 pp.
- Kaddumi, H.F. 2005. Amber of Jordan. Eternal River Museum of Natrural History, Amman. 224 pp.
- Kaulfuss, U., Lee, D., Bannister, J., Lindqvist, J., Mildenhall, D., Perrichot, V., Maraun, M., Schmidt, A.R. 2011. Discovering the New Zealand amber forest biota. *Geoscience Society of New Zealand Newsletter*, **5**: 20-25.

- Khalid, S.A. 1985. Chemistry of the Burseraceae. In: Waterman, P.G., Grundon, M.F. (Eds.), *Chemistry and Chemical Taxonomy of the Rutales*. Academic Press, New York, pp. 281–299.
- Kimura, H., Tsukada, Y., Mita, H., Yamamoto, Y., Chujo, R., Yukawa, T. 2006. A Spectroscopic Index for Estimating the Age of Amber. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **79** (3): 451-453.
- Kirchner, G. 1950. Amber inclusions. *Endeavour*, **9**: 70-75.
- Knight, T.K., Bingham, P.S., Grimaldi, D.A., Anderson, K., Lewis, R.D., Savrda, C.E. 2010. A new Upper Cretaceous (Santonian) amber deposit from the Eutaw Formation of eastern Alabama, USA. *Cretaceous Research*, **31** (1): 85-93.
- Knuth, G., Koch, T., Rappsilber, I., Volland, L. 2002. Concerning amber in the Bitterfeld region-geologic and genetic aspects. *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften*, **24**: 35-46.
- Kosmowska-Ceranowicz, B. 1984. Amber and its origins. In: Kosmowska-Ceranowicz, B. (Ed.), *Amber in Nature*. PAN Muzeum Ziemi, Warsaw, pp. 17-18.
- Kosmowska-Ceranowicz, B. 1999. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS). *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava*, **14** (Numero especial 2): 73-117.
- Lacroix, A. 1910. Groupe des résines fossiles. *Minéralogie de la France*, **4**: 637-645.
- Lambert, J.B., Frye, J.S. 1982. Carbon Functionalities in Amber. *Science*, **217** (4554): 55-57.
- Lambert, J.B., Poinar, G.O. 2002. Amber: the Organic Gemstone. *Accounts of Chemical Research*, **35** (8): 628-636.
- Lambert, J.B., Frye, J.S., Poinar, G.O. 1985. Amber from the Dominican Republic: analysis by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Archaeometry*, **27** (1): 43-51.
- Lambert, J.B., Beck, C.W., Frye, J.S. 1988. Analysis of European amber by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Archaeometry*, **30** (2): 248-263.
- Lambert, J.B., Frye, J.S., Lee, T.A., Walsh, C.J., Poinar, G.O.J. 1989. Analysis of Mexican Amber by Carbon-13 NMR Spectroscopy. In: Allen, R.O. (Ed.), *Archaeological Chemistry IV*. American Chemical Society, 220, Washington, DC, pp. 381-388.
- Lambert, J.B., Frye, J.S., Poinar, G.O. 1990. Analysis of North American amber by carbon-13 NMR spectroscopy. *Geoarchaeology*, **5** (1): 43-52.
- Lambert, J.B., Johnson, S.C., Poinar, G.O., Frye, J.S. 1993. Recent and fossil resins from New Zealand and Australia. *Geoarchaeology*, **8** (2): 141-155.

- Lambert, J.B., Johnson, S.C., Poinar, G.O. 1995. Resin from Africa and South America: Criteria for Distinguishing Between Fossilized and Recent Resin Based on NMR Spectroscopy. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, Washington DC, pp. 193-202.
- Lambert, J.B., Johnson, S.C., Poinar, G.O. 1996. Nuclear magnetic resonance characterization of Cretaceous amber. *Archaeometry*, **38** (2): 325-335.
- Lambert, J.B., Shawl, C.E., Johnson, S.C., Poinar, G.O.J. 1999a. Fossil resin from Asia. *Ancient Biomolecules*, **3**: 29-35.
- Lambert, J.B., Shawl, C.E., Poinar, G.O., Santiago-Blay, J.A. 1999b. Classification of modern resins by solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Bioorganic Chemistry*, **27** (6): 409-433.
- Lambert, J. B., Wu, Y., Santiago-Blay, J. 2002. Modern and Ancient Resins from Africa and the Americas. In: Jakes, K. (ed), *Archaeological Chemistry*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC. pp. 64-83.
- Lambert, J.B., Wu, Y.Y., Santiago-Blay, J.A. 2005. Taxonomic and chemical relationships revealed by nuclear magnetic resonance spectra of plant exudates. *Journal of Natural Products*, **68** (5): 635-648.
- Lambert, J.B., Levy, A.J., Santiago-Blay, J.A., Wu, Y. 2013. Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Indonesian Amber. *Life: The Excitement of Biology*, **1** (3): 136-155.
- Lambert, J.B., Santiago-Blay, J.A., Wu, Y., Levy, A.J. 2015. Examination of amber and related materials by NMR spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **53** (1): 2-8.
- Langenheim, J.H. 1966. Botanical source of amber from Chiapas, Mexico. *Ciencia*, **24**: 201-210.
- Langenheim, J.H. 1969. Amber: A Botanical Inquiry. *Science*, **163** (3872): 1157-1169.
- Langenheim, J.H. 1972. Botanical origin of fossil resin and its relation to forest history in northeastern Angola. *Publicações Culturais, Companhia de Diamantes de Angola*, **85**: 15-36.
- Langenheim, J.H. 1995. Biology of Amber-Producing Trees: Focus on Case Studies of *Hymenaea* and *Agathis*. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, Washington DC, pp. 1-31
- Langenheim, J.H. 2003. Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany. Timber Press Inc., Cambridge. 586 pp.
- Langenheim, J.H., Beck, C.W. 1965. Infrared Spectra as a Means of Determining Botanical Sources of Amber. *Science*, **149** (3679): 52-55.

- Langenheim, J.H., Beck, C.W. 1968. Catalogue of Infrared Spectra of Fossil Resins (ambers) I North and South America. *Botanical Museum Leaflets, Harvard University*, **22** (3): 65-120.
- Langenheim, R.L.J., Buddhue, J.D., Jelinek, G. 1965. Age and Occurrence of the Fossil Resins Bacalite, Kansasite, and Jelinite. *Journal of Paleontology*, **39** (2): 283-287.
- Lee, D.E., Lindqvist, J.K., Bannister, J.M., Cieraad, E. 2003. Paleobotany and sedimentology of Late Cretaceous-Miocene nonmarine sequences in Otago and Southland. In: Cox S., Smith Lyttle B., (Eds.), *Geological society of New Zealand miscellaneous publication 116B field trip guide. Otago*. Geological Society of New Zealand. pp. 1–48.
- Lyons, P.C., Mastalerz, M., Orem, W.H. 2009. Organic geochemistry of resins from modern *Agathis australis* and Eocene resins from New Zealand: Diagenetic and taxonomic implications. *International Journal of Coal Geology*, **80** (1): 51-62.
- Maksoud, S., Granier, B., Azar, D., Gèze, R., Paicheler, J.C., Moreno-Bedmar, J.A. 2014. Revision of "Falaise de Blanche" (Lower Cretaceous), in Lebanon, with the definition of a Jezzian Regional Stage. *Carnets de Géologie*, **14** (18): 401-427.
- Mallick, M., Dutta, S., Greenwood, D.R., Bertram, N. 2009. Pyrolytic and spectroscopic studies of Eocene resin from Vastan lignite Mine, Cambay basin, Western India. *Journal of the Geological Society of India*, **74** (1): 16-22.
- Martinez-Richa, A., Vera-Graziano, R., Rivera, A., Joseph-Nathan, P. 2000. A solid-state C-13 NMR analysis of ambers. *Polymer*, **41** (2): 743-750.
- Martínez-Torres, L.M., Alonso, J., Valle, J.M. 2011. The Upper Aptian–Lower Albian Amber Deposit of the Peñacerrada II Geosite (Basque–Cantabrian Basin, Northern Spain): Geological Context and Protection. *Geoheritage*, **3** (1): 55-61.
- Masure, E., Dejax, J., De Ploëg, G. 2013. Blowin' in the wind... 100 Ma old multi-staged dinoflagellate with sexual fusion trapped in amber: Marine-freshwater transition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **388**: 128-144.
- Mcdonald, L.S. 1940. *Jewels and Gems*. Junior Literary Guild and Thomas Y. Crowell, New York. 288 pp.
- McKellar, R.C., Wolfe, A.P. 2010. Canadian amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 149-166.
- McKellar, R.C., Wolfe, A.P., Tappert, R., Muehlenbachs, K. 2008. Correlation of Grassy Lake and Cedar Lake ambers using infrared spectroscopy, stable isotopes, and palaeoentomology. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **45** (9): 1061-1082.

- Menor-Salván, C., Najarro, M., Velasco, F., Rosales, I., Tornos, F., Simoneit, B.R.T. 2010. Terpenoids in extracts of Lower Cretaceous ambers from the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Spain): Paleochemotaxonomic aspects. *Organic Geochemistry*, **41** (10): 1089-1103.
- Meuzelaar, H.L.C., Huai, H.Y., Lo, R., Dworzanski, J.P. 1991. Chemical composition and origin of fossil resins from Utah Wasatch Plateau coal. *Fuel Processing Technology*, **28** (2): 119-134.
- Mills, J.S., White, R. 1994. Natural resins and lacquers. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworth Heinemann, London, pp. 95–128.
- Mills, J.S., White, R., Gough, L.J. 1984. The chemical composition of Baltic amber. *Chemical Geology*, **47** (1-2): 15-39.
- Murae, T., Shimokawa, S., Aihara, A. 1995. Pyrolytic and Spectroscopic Studies of the Diagenetic Alteration of Resinites. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, pp. 76-91.
- Morgan, D. 2008. Amber. *Gemlore: ancient secrets and modern myths from the stone age to the rock age*. Greenwood Press, Westport, USA., pp. 13-22.
- Murray, A.P., Padley, D., McKirdy, D.M., Booth, W.E., Summons, R.E. 1994. Oceanic transport of fossil dammar resin: the chemistry of coastal resinites from South Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (14): 3049-3059
- Mustoe, G.E. 1985. Eocene amber from the Pacific Coast of North America. *Geological Society of America Bulletin*, **96** (12): 1530-1536.
- Najarro, M., Penalver, E., Rosales, I., Perez-De La Fuente, R., Daviero-Gomez, V., Gomez, B., Delclos, X. 2009. Unusual concentration of Early Albian arthropod-bearing amber in the Basque-Cantabrian Basin (El Soplao, Cantabria, Northern Spain): Palaeoenvironmental and palaeobiological implications. *Geologica Acta*, **7** (3): 363-387.
- Nakamura, H., Sawada, K., Takahashi, M. 2010. Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan. *Organic Geochemistry*, **41** (9): 975-980.
- Nel, A., Brasero, N. 2010. Oise Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 137-148.
- Nel, A., de Plöeg, G., Dejax, J., Dutheil, D., de Franceschi, D., Gheerbrant, E., Godinot, M., Hervet, S., Menier, J.J., Augé, M., Bignot, G., Cavagnetto, C., Duffaud, S., Gaudant, J., Hua, S., Jossang, A., de Lapparent de Broin, F., Pozzi, J.P., Paicheler, J.C., Beuchet, F.,

- Rage, J.C. 1999. Un gisement sparnacien exceptionnel à plantes, arthropodes et vertébrés (Éocène basal, MP7): Le Quesnoy (Oise, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, **329** (1): 65-72.
- Nel, A., de Plöeg, G., Millet, J., Menier, J.J., Waller, A. 2004. The French ambers: a general conspectus and the Lowermost Eocene amber deposit of Le Quesnoy in the Paris Basin. *Geologica Acta*, **2** (1): 3-8.
- Néraudeau, D., Perrichot, V., Dejax, J., Masure, E., Nel, A., Philippe, M., Moreau, P., Guillocheau, F., Guyot, T. 2002. Un nouveau gisement à ambre insectifère et à végétaux (Albien terminal probable) : Archingeay (Charente-Maritime, France). *Geobios*, **35** (2): 233-240.
- Néraudeau, D., Allain, R., Perrichot, V., Videt, B., de Broin, F., Guillocheau, F., Philippe, M., Rage, J.C., Vullo, R. 2003. Découverte d'un dépôt paralique à bois fossiles, ambre insectifère et restes d'Iguanodontidae (Dinosauria, Ornithopoda) dans le Cénomanién inférieur de Fouras (Charente-Maritime, Sud-Ouest de la France). *Comptes Rendus Palevol*, **2** (3): 221-230.
- Néraudeau, D., Vullo, R., Gomez, B., Perrichot, V., Videt, B. 2005. Stratigraphie et paléontologie (plantes, vertébrés) de la série paralique Albien terminal–Cénomanién basal de Tonnay-Charente (Charente-Maritime, France). *Comptes Rendus Palevol*, **4** (1-2): 79-93.
- Néraudeau, D., Perrichot, V., Colin, J.P., Girard, V., Gomez, B., Guillocheau, F., Masure, E., Peyrot, D., Tostain, F., Videt, B., Vullo, R. 2008. A new amber deposit from the Cretaceous (uppermost Albian-lowermost Cenomanian) of southwestern France. *Cretaceous Research*, **29** (5-6): 925-929.
- Néraudeau, D., Vullo, R., Gomez, B., Girard, V., Lak, M., Videt, B., Dépré, E., Perrichot, V. 2009. Amber, plants and vertebrate fossils from the Lower Cenomanian paralitic facies of Aix Island (Charente-Maritime, SW France). *Geodiversitas*, **31**: 13-27.
- Néraudeau, D., Redois, F., Ballèvre, M., Duplessis, B., Girard, V., Gomez, B., Daviero-Gomez, V., Mellier, B., Perrichot, V. 2013. L'ambre cénomanién d'Anjou : stratigraphie et paléontologie des carrières du Brouillard et de Hucheloup (Ecouflant, Maine-et-Loire). *Annales de Paléontologie*, **99**: 361-374.
- Nicholas, C.J., Henwood, A.A., Simpson, M. 1993. A new discovery of early Cretaceous (Wealden) amber from the Isle of Wight. *Geological Magazine*, **130** (06): 847-850.
- Nissenbaum, A. 1975. Lower Cretaceous amber from Israel. *Naturwissenschaften*, **62**: 341-342.
- Nissenbaum, A., Horowitz, A. 1992. The Levantine amber belt. *Journal of African Earth*

- Sciences*, **14**: 295-300.
- Nissenbaum, A., Yakir, D., Langenheim, J.H. 2005. Bulk carbon, oxygen, and hydrogen stable isotope composition of recent resins from amber-producing Hymenaea. *Naturwissenschaften*, **92** (1): 26-29.
- Noetling, F. 1893. On the occurrence of Burmite, a new fossil resin from Upper Burma. *Records of the Geological Survey of India*, **26**: 31-40.
- Onoratini, G., Guiliano, M., Asia, L., Mille, G., Simon, P. 2009. L'ambre dans le Sud-Est de la France, ressources géologiques et utilisation archéologique. *Bulletin du Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco*, **49**: 3-20.
- 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** (20): 3505-3527.
- Otto, A., Wilde, V. 2001. Sesqui-, Di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers - A review. *Botanical Review*, **67** (2): 141-238.
- 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** (11): 1241-1251.
- Otto, A., Walther, H., Püttmann, W. 1997. Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weissenster basin, Germany. *Organic Geochemistry*, **26** (1-2): 105-115.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Lesiak, M., Wilde, V., Worobiec, G. 2001. Resin and wax biomarkers preserved in Miocene Cupressaceae s.l. from Bełchatów and Lipnica Wielka, Poland. *Acta Palaeobotanica*, **41** (2): 195 - 206.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V., Kunzmann, L., Puttmann, W. 2002. Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **120** (3-4): 203-215.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Rember, W.C. 2003. 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 and Palynology*, **126** (3-4): 225-241.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., Wilde, V. 2007. Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (*Pinus*, Pinaceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, **154** (1): 129-140.

- Pastorelli, G. 2009. Archaeological Baltic amber: degradation mechanisms and conservation measures. Università di Bologna. Dottorato Di Ricerca. Bologna. 194 pp.
- Pastorova, I., Weeding, T., Boon, J.J. 1998. 3-Phenylpropanylcinnamate, a copolymer unit in Siegburgite fossil resin: a proposed marker for the Hammamelidaceae. *Organic Geochemistry*, **29** (5-7): 1381-1393.
- Paul, S., Sharma, J., Singh, B.D., Saraswati, P.K., Dutta, S. 2015. Early Eocene equatorial vegetation and depositional environment: Biomarker and palynological evidences from a lignite-bearing sequence of Cambay Basin, western India. *International Journal of Coal Geology*, **149**: 77-92.
- Pedersen, M.C. 2008. Amber and Copal. *Gem and Ornamental Materials of Organic Origin*. Trafalgar Square, Oxford, pp. 1-38.
- Peñalver, E., Delclòs, X. 2010. Spanish Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 236-270.
- Peñalver, E., Delclòs, X., Soriano, C. 2007. A new rich amber outcrop with palaeobiological inclusions in the Lower Cretaceous of Spain. *Cretaceous Research*, **28** (5): 791-802.
- Penney, D. 2010. Dominican Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 22-41
- Penney, D., Wadsworth, C., Fox, G., Kennedy, S.L., Preziosi, R.F., Brown, T.A. 2013a. Absence of Ancient DNA in Sub-Fossil Insect Inclusions Preserved in "Anthropocene" Colombian Copal. *PLOS ONE*, **8** (9): e73150.
- Penney, D., Wadsworth, C., Green, D.I., Kennedy, S.L., Preziosi, R.F., Brown, A.T. 2013b. Extraction of inclusions from (Sub)fossil resins, with description of a new species of stingless bee (Hymenoptera: Apidae: Meliponini) in Quaternary Colombian copal. *Paleontological Contributions*, **7**: 1-6.
- 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** (8): 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** (8): 1511 - 1518.
- Perez De La Fuente, R. 2012. Arthropod paleobiology of the Cretaceous amber from El Soplao (Cantabria, Spain). Departament d'Estratigrafia, Paleontologia i Geociències Marines. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. PhD. Barcelona. 418 pp.

- Perkovsky, E.E., Rasnitsyn, A.P., Vlaskin, A.P., Taraschuk, M.V. 2007. A comparative analysis of the Baltic and Rovno amber arthropod faunas: representative samples. *African Invertebrates*, **48** (1): 229-245.
- Perkovsky, E.E., Zosimovich, Y.V., Vlaskin, A.P. 2010. Rovno Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossil in amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 116-136.
- Perrichot, V. 2005. Environnements paléogènes à ambre et à végétaux du Crétacé Nord-Aquitain (Charentes, Sud-Ouest de la France). Université de Rennes 1. Thèse de Doctorat. Rennes. 310 pp
- Perrichot, V. 2015. Diversity and histology of a plant litter bed from the Cenomanian of Archingeay-Les Nouillers (SW France). Université Rennes 1. Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches. Rennes. 136 pp.
- Perrichot, V., Néraudeau, D. 2014. Introduction to thematic volume "Fossil arthropods in Late Cretaceous Vendean amber (northwestern France)" *Paleontological Contributions*, **10A**: 1-4.
- Perrichot, V., Nel, A., Néraudeau, D. 2005. Gerromorphan bugs in Early Cretaceous French amber (Insecta: Heteroptera): first representatives of Gerridae and their phylogenetic and palaeoecological implications. *Cretaceous Research*, **26**: 793-800.
- Perrichot, V., Néraudeau, D., Nel, A., de Ploëg, G. 2007. A reassessment of the Cretaceous amber deposits from France and their palaeontological significance. *African Invertebrates*, **48** (1): 213-227.
- Perrichot, V., Néraudeau, D., Tafforeau, P. 2010. Charentese Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of Fossils in Amber from the Major World Deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, UK, pp. 192-207.
- Perrichot, V., Antoine, P.-O., Salas-Gismondi, R., Flynn, J.J., Engel, M.S. 2014. The genus *Macroteleia* Westwood in Middle Miocene amber from Peru (Hymenoptera, Platygasteridae s.l., Scelioninae). *ZooKeys*, **426**: 119-127.
- Philippe, M., Cuny, G., Suteethorn, V., Teerarungsigul, N., Barale, G., Thévenard, F., Le Loeuff, J., Buffetaut, E., Gaona, T., Košir, A., Tong, H. 2005. A Jurassic amber deposit in Southern Thailand. *Historical Biology*, **17**: 1-6.
- Pielinska, A. 1997. Inclusions of wood in the amber collections of the Museum of Earth in Warsaw. *Metalla (Sonderheft)*, **66**: 25-28.
- Pole, M.S. 2008. The record of Araucariaceae macrofossils in New Zealand. *Alcheringa*, **32**: 409-430.

- Poinar, G.O. 1991. Resinites, with examples from New Zealand and Australia. *Fuel Processing Technology*, **28** (2): 135-148.
- Poinar, G.O., 1992. Life in amber. Stanford University Press, Stanford, CA. 350 pp.
- Poinar, G.O., Milki, R. 2001. Lebanese amber: the oldest insect ecosystem in fossilized resin. Oregon State University Press, Corvallis, Oregon. 96 pp.
- Poinar, H.N., Melzer, R.R., Poinar, G.O.J. 1996. Ultrastructure of 30–40 million year old leaflets from Dominican amber (*Hymenaea protera*, Fabaceae: Angiospermae). *Experientia*, **52** (4): 387-390.
- Poinar, G., Lambert, J.B., Wu, Y. 2007. Araucarian Source of Fossiliferous Burmese Amber: Spectroscopic and Anatomical Evidence. *Journal of the Botanical Research Institute of Texas*, **1** (1): 449 – 455.
- Poulin, J., Helwig, K. 2012. Class Id resinite from Canada: A new sub-class containing succinic acid. *Organic Geochemistry*, **44**: 37-44.
- Ragazzi, E., Schmidt, A.R. 2011. Amber In: Reitner, J., Thiel, V. (Eds.), *Encyclopedia of Geobiology*. Springer, Dordrecht, The Netherlands, pp. 24-36.
- Ragazzi, E., Roghi, G. 2014. Simitite, the Sicilian amber. In: Kustatscher, E., Roghi, G., Bertini, A., Miola, A. (Eds.), *Palaeobotany of Italy*. Museum of Nature South Tyrol, Publication n° 9, pp. 232-237.
- Ragazzi, E., Roghi, G., Giaretta, A., Gianolla, P. 2003. Classification of amber based on thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **404** (1-2): 43-54.
- Rasnitsyn, A.P., Quicke, D.L.J. 2002. History of insects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 517 pp.
- Read, P.G. 2005. Identifying organic gem materials and their simulants. *Gemmology, Third edition*. Elsevier, Oxford, pp. 223-241.
- Riquelme, F., Ruvalcaba-Sil, J.L., Alvarado-Ortega, J., Estrada-Ruiz, E., Galicia-Chávez, M., Porrás-Múzquiz, H., Stojanoff, V., Siddons, D.P., Miller, L. 2014. Amber from México: Coahuilite, Simojovelite and Bacalite. *MRS Online Proceedings Library*, **1618**: 169-180.
- Ritzkowski, S. 1997. K-Ar-Altersbestimmungen der bernstein führenden Sedimente des Samlandes (Palaeogen), Bezirk Kaliningrad. *Metalla (Sonderheft)*, **66**: 19-23.
- Rivadeneira, M., Baby, P. 2014. Características geológicas generales de varios de los principales campos petroleros de Petroamazonas. In: Baby, P., Rivadeneira, M. & Barragan, R. (Eds) *La Cuenca Oriente: geología y petróleo (3ª edición)*. Travaux de l'Institut Français des Etudes Andine, 144, 329–414.

- Rodríguez Montoro, Ó. 2013. Estudio Espectroscópico de la Formación de Análogos de Resinas Fósiles. Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid Tesis doctoral Madrid. 223 pp.
- Rogachev, A.N., Anikovich, M.V. 1984. Late Palaeolithic of the east European plain and Crimea. In: *Paleolit SSSR*. Nauka, Moscow, pp. 162-271. (En Russe)
- Roghi, G., Ragazzi, E., Gianolla, P. 2006. Triassic amber of the Southern Alps (Italy). *Palaios*, **21** (2): 143-154.
- Ross, A., Mellish, C., York, P., Crighton, B. 2010. Burmese Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 208-235.
- Saint Martin, S., Saint Martin, J.-P., Girard, V., Grosheny, D., Néraudeau, D. 2012. Filamentous micro-organisms in Upper Cretaceous amber (Martigues, France). *Cretaceous Research*, **35**: 217-229.
- Saint Martin, J.-P., Saint Martin, S., Néraudeau, D. 2013a. L'ambre associé aux lignites cénomaniens du Sarladais (Dordogne, SO France). *Annales de Paléontologie*, **99**: 289-300.
- Saint Martin, S., Saint Martin, J.-P., Girard, V., Néraudeau, D. 2013b. Organismes filamenteux de l'ambre du Santonien de Belcodène (Bouches-du-Rhône, France). *Annales de Paléontologie*, **99**: 339-360.
- Santiago-Blay, J.A., Lambert, J.B. 2007. Amber's botanical origins revealed. *American Scientist*, **95** (2): 150-157.
- Saunders, W.B., Mapes, R.H., Carpenter, F.M., Elsik, W.C. 1974. Fossiliferous Amber from the Eocene (Claiborne) of the Gulf Coastal Plain. *Geological Society of America Bulletin*, **85** (6): 979-984.
- Savkevich, S.S. 1974. State of investigations and prospects for amber in the USSR. *Geological Review*, **17**: 919-924.
- Savkevich, S.S. 1981. Physical methods used to determine the geological origin of amber and other fossil resins; some critical remarks. *Physics and Chemistry of Minerals*, **7** (1): 1-4.
- Savkevich, S.S., Arua, I. 1988. Amekit- a new fossil resin from Nigeria. In: *The Sixth Meeting on Amber and Amber-Bearing Sediments*, Warsaw, 27 p.
- Savkevich, S.S., Skalski, A.W., Veggiani, A. 1990. Fossil Resin in Deep Deposits of the Persian Gulf. *Prace Muzeum Ziemi, Prace z zakresu badań nad bursztynem bałtyckim*, **41**: 51-52.

- Scalarone, D., Lazzari, M., Chiantore, O. 2003. Ageing behaviour and analytical pyrolysis characterisation of diterpenic resins used as art materials: Manila copal and sandarac. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-9**: 115-136.
- Schlee, D., Dietrich, H.G. 1970. Insektenführender Bernstein aus der Unterkreide des Libanon. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Monatshefte*, **1970**: 40-50.
- Schlüter, T. 1978. Zur Systematik und Palökologie harzkonservierter Arthropoda einer Taphozonose aus dem Cenomanium von NW-Frankreich. *Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen (A)*, **9**: 1-150.
- Schlüter, T., Von Gnielinski, F. 1988. The East African copal - Its geologic, stratigraphic, palaeontologic significance and comparison with other fossil resins of similar age. *National Museums of Tanzania Occasional Paper*, **8**: 32 pp.
- Schmidt, A.R., von Eynatten, H., Wägrich, M. 2001. The Mesozoic amber of Schliersee (southern Germany) is Cretaceous in age. *Cretaceous Research*, **22** (4): 423-428.
- Schmidt, A.R., Ragazzi, E., Coppellotti, O., Roghi, G. 2006. A microworld in Triassic amber. *Nature*, **444**: 835.
- Schmidt, A.R., Perrichot, V., Svojtka, M., Anderson, K.B., Belete, K.H., Bussert, R., Dorfelt, H., Jancke, S., Mohr, B., Mohrmann, E., Nascimbene, P.C., Nel, A., Nel, P., Ragazzi, E., Roghi, G., Saupe, E.E., Schmidt, K., Schneider, H., Selden, P.A., Vavra, N. 2010. Cretaceous African life captured in amber. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **107** (16): 7329-7334.
- Schmidt, A.R., Jancke, S., Lindquist, E.E., Ragazzi, E., Roghi, G., Nascimbene, P.C., Schmidt, K., Wappler, T., Grimaldi, D.A. 2012. Arthropods in amber from the Triassic Period. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **109** (37): 14796-14801.
- Schubert, K. 1961. Neue Untersuchungen über Bau und Leben der Bernsteinkiefer (*Pinus succinifera* (Conw.) emend). *Geol. Jb. Beih.*, **45**: 1-149.
- Selden, P.A., Nudds, J.R. 2012. Chapter Nineteen - Baltic Amber. *Evolution of Fossil Ecosystems (Second Edition)*. Academic Press, USA, pp. 243-257.
- Senftle, J.T., Larter, S.R. 1988. The geochemistry of exinites - 1. Evaluation of spectral fluorescence of a series of modern resins and fossil resinites. *Organic Geochemistry*, **13** (4-6): 973-980
- Seyfullah, L.J., Sadowski, E.-M., Schmidt, A.R. 2015. Species-level determination of closely related araucarian resins using FTIR spectroscopy and its implications for the provenance of New Zealand amber. *PeerJ*, **3**: e1067.

- Shedrinsky, A.M., Grimaldi, D., Wampler, T.P., Baer, N.S. 1989-91. Amber and copal: pyrolysis gas chromatographic (PyGC) studies of provenance. *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*, **6-8**: 37-63.
- Shi, G., Grimaldi, D.A., Harlow, G.E., Wang, J., Wang, J., Yang, M., Lei, W., Li, Q., Li, X. 2012. Age constraint on Burmese amber based on U-Pb dating of zircons. *Cretaceous Research*, **37**: 155-163.
- Shi, G., Dutta, S., Paul, S., Wang, B., Jacques, M.B.F. 2014. Terpenoid Compositions and Botanical Origins of Late Cretaceous and Miocene Amber from China. *PLOS ONE*, **9** (10): 1-8.
- Shovkoplyas, P.G. 1972. Dobranichevka site in Kiev region (some results). In: *Paleolit i neolit SSSR*. Nauka, Leningrad, pp. 177-188. (En Russe)
- Sidorchuk, E.A., Schmidt, A.R., Ragazzi, E., Roghi, G., Lindquist, E.E. 2015. Plant-feeding mite diversity in Triassic amber (Acari: Tetrapodili). *Journal of Systematic Palaeontology*, **13**: 129-151.
- Simoneit, B.R.T. 1986. Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, pp. 43-99.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A. 1982. Organic matter of the troposphere II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states. *Atmospheric Environment*, **16** (9): 2139-2159.
- Simoneit, B.R.T., Grimalt, J.O., Wang, T.G., Cox, R.E., Hatcher, P.G., Nissenbaum, A. 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry*, **10** (4-6): 877-889.
- Smith, A.R. 1896. On the discovery of fossil microscopic plants in the fossil amber of the Ayrshire coal-field. *Transactions of the Geological Society of Glasgow*, **10**: 318-322.
- Solórzano Kraemer, M.M. 2010. Mexican Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Scientific Press, Manchester, pp. 42-56.
- Sonibare, O.O., Hoffmann, T., Foley, S.F. 2012. Molecular composition and chemotaxonomic aspects of Eocene amber from the Ameki Formation, Nigeria. *Organic Geochemistry*, **51**: 55-62.
- Sonibare, O.O., Huang, R.J., Jacob, D.E., Nie, Y., Kleine-Benne, E., Hoffmann, T., Foley, S.F. 2014a. Terpenoid composition and chemotaxonomic aspects of Miocene amber from the Koroglu Mountains, Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**: 100-107.

- Sonibare, O.O., Agbaje, O.B., Jacob, D.E., Faithfull, J., Hoffmann, T., Foley, S.F. 2014b. Terpenoid composition and origin of amber from the Cape York Peninsula, Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, **61**: 979-985.
- Stefanova, M., Oros, D.R., Otto, A., Simoneit, B.R.T. 2002. Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria. *Organic Geochemistry*, **33** (9): 1079-1091.
- Stout, S.A. 1995. Resin-Derived Hydrocarbons in Fresh and Fossil Dammar Resins and Miocene Rocks and Oils in the Mahakam Delta, Indonesia. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, pp. 43-75.
- Stout, E.C., Beck, C.W., Anderson, K.B. 2000. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber). *Physics and Chemistry of Minerals*, **27** (9): 665-678.
- Streibl, M., Vasickova, S., Herout, V., Bouska, V. 1976. Chemical composition of Cenomanian fossil resin from Moravia. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **41** (10): 3138–3145.
- Szwedo, J., Azar, D., Nohra, Y. 2013. First record of Perforissidae from Early Cretaceous Lebanese amber. In: Azar, D., Engel, M., Jarzembowski, E., Krogmann, L., Santiago-Blay, J. (Eds.), *Insect Evolution in an Amberiferous and Stone Alphabet. Proceedings of the 6th International Congress on Fossil Insects, Arthropods and Amber*. Brill Publishing, Leiden, pp. 145-163.
- Tappert, R., Wolfe, A.P., McKellar, R.C., Tappert, M.C., Muehlenbachs, K. 2011. Characterizing Modern And Fossil Gymnosperm Exudates Using Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *International Journal of Plant Sciences*, **172** (1): 120-138.
- Thomas, B.R. 1969. Kauri resins - modern and fossil. In: Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Eds.), *Organic Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 599-618.
- Trevisani, E., Ragazzi, E. 2013. L'ambra nelle Alpi Meridionali: stato delle conoscenze. *Quadranti del Museo di Storia Naturale di Ferrara*, **1**: 25-32.
- Tuo, J., Philp, R.P. 2005. Saturated and aromatic diterpenoids and triterpenoids in Eocene coals and mudstones from China. *Applied Geochemistry*, **20** (2): 367-381.
- Turkin, N.I. 1997. Preliminary results of microscopic research of tangential wood imprints in Baltic amber. *Metalla (Sonderheft)*, **66**: 55-56.
- Tyrell, J.B. 1893. Summary report on the operations of the Geological Survey, for the year 1890. *Annual Reports of the Geological Survey of Canada*, **5**: 30A-31A.

- Usinger, R.L., Smith, R.F. 1957. Arctic amber. *Pacific Discovery*, **10**: 15-19.
- van Aarssen, B.G.K. 1992. Structural assignment and catagenetic behaviour of macromolecular constituents of recent and fossil natural resins. TU Delft, Delft University of Technology. PhD thesis. 167 pp.
- van Aarssen, B.G.K., de Leeuw, J.W. 1991. Structural Elucidation of polymeric diterpenoids in fossil gymnosperm resins by means of pyrolysis combined with GC-MS. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints*, **36**: 774-780.
- van Aarssen, B.G.K., de Leeuw, J.W. 1992. High-molecular-mass substances in resinites as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels. *Organic Geochemistry*, **19** (4-6): 315-326.
- van Aarssen, B.G.K., Cox, H.C., Hoogendoorn, P., de Leeuw, J.W. 1990. A cadinene biopolymer in fossil and extant Dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South-East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 3021-3031.
- van Aarssen, B.G.K., de Leeuw, J.W., Horsfield, B. 1991. A comparative study of three different pyrolysis methods used to characterise a biopolymer isolated from fossil and extant dammar resins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **20**: 125-139.
- van Aarssen, B.G.K., Hessels, J.K.C., Abbink, O.A., de Leeuw, J.W. 1992. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56** (3): 1231-1246.
- van Aarssen, B.G.K., De Leeuw, J.W., Collinson, M., Boon, J.J., Goth, K. 1994. Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (1): 223-229.
- van Bergen, P.F., Collinson, M.E., Scott, A.C., de Leeuw, J.W. 1995. Unusual Resin Chemistry from Upper Carboniferous Pteridosperm Resin Rodlets. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society Symposium Series 617, pp. 149-169.
- Vávra, N. 2009. The Chemistry of Amber – Facts, Findings and Opinions. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien*, **111 A**: 445 – 474.
- Veltz, I. 2008. Le passage Jurassique Crétacé au Liban. Université de Reims. Thèse de Doctorat. Champagne-Ardenne. 280 pp.
- Villanueva-García, M., Martínez-Richa, A., Robles, J. 2005. Assignment of vibrational spectra of labdatriene derivatives and ambers: a combined experimental and density functional theoretical study. *ARKIVOC*, **vi**: 449-458.

- Wang, B., Zhang, H., Azar, D. 2011. The first Psychodidae (Insecta: Diptera) from the Lower Eocene Fushun amber of China. *Journal of Paleontology*, **85**: 1154-1159.
- Wang, B., Rust, J., Engel, M.S., Szwedo, J., Dutta, S., Nel, A., Fan, Y., Meng, F., Shi, G., Jarzembowski, E.A., Wappler, T., Stebner, F., Fang, Y., Mao, L., Zheng, D., Zhang, H. 2014. A Diverse Paleobiota in Early Eocene Fushun Amber from China. *Current Biology*, **24** (14): 1606-1610.
- Weiß, S. 2005. Bernstein aus der Schweiz. *Lapis*, **5**: 16-19.
- Weitschat, W., Wichard, W. 2002. Atlas of plants and animals in Baltic amber. Ver. Dr. Friedrich Pfeil, Munchen. 256 pp.
- Weitschat, W., Wichard, W. 2010. Baltic Amber. In: Penney, D. (Ed.), *Biodiversity of fossils in Amber from the major world deposits*. Siri Academic Press, Manchester, pp. 80-115.
- White, H., Skopec, R., Ramirez, F., Rodas, J., Bonilla, G. 1995. Reservoir characteristics of the Hollin and Napo formations, western Oriente basin, Ecuador. In: Tankard, A. J., Suarez S. R., and Welsink, H. J., (Eds.), *Petroleum basins of South America: American Association of Petroleum Geologist, Memoir 62*, pp. 573–596.
- Wielowiejski, J. 1980. Główny szlak bursztynowy w czasach cesarstwa rzymskiego. Wrocław : Zakład Narodowy im. Ossolińskich, 224 pp.
- Winkler, W. 2004. Advantages of FT-Raman spectroscopy in amber research. *Prace Muzeum Ziemi*, **47**: 29-36.
- Winkler, W., Kirchner, E.C., Asenbaum, A., Musso, M. 2001. A Raman spectroscopic approach to the maturation process of fossil resins. *Journal of Raman Spectroscopy*, **32** (1): 59-63.
- Winkler, W., Musso, M., Kirchner, E.C. 2003. Fourier transform Raman spectroscopic data on the fossil resin siegburgite. *Journal of Raman Spectroscopy*, **34** (2): 157-162.
- Wolfe, A.P., Tappert, R., Muehlenbachs, K., Boudreau, M., McKellar, R.C., Basinger, J.F., Garrett, A. 2009. A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber. *Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences*, **276** (1672): 3403-3412.
- Yamamoto, S., Otto, A., Krumbiegel, G., Simoneit, B.R.T. 2006. The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **140** (1-2): 27-49.
- Zherikhin, V.V. 2002. Fossil resins. In: Rasnitsyn, A.P., Quicke, D.L.J. (Eds.), *History of insects*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 40-50.
- Zherikhin, V.V., Eskov, K.Y. 1999. Mesozoic and Lower Tertiary resins in former USSR. *Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava*, **14** (Num. Espec. 2): 119-131.

Zherikhin, V.V., Ross, A.J. 2000. A review of the history, geology and age of Burmese amber (Burmite). *Bulletin of the Natural History Museum, Geology Series*, **56** (1): 3-10.

ANNEXES

ANNEXE I

Gymnospermes Résinifères

Principaux Conifères actuels producteurs de résines (modifié d'après Langenheim 2003). †, résine fossile; ?, producteur potentiel

Famille (sous-famille) et Genre	Nombre d'espèces	Distribution géographique
Araucariaceae		
<i>Agathis</i> †	20	du S.E. Asie à Nouvelle Zélande
<i>Araucaria</i> †	19	Nouvelle Zélande, Australie, Nouvelle Calédonie, S. Brésil, Chili
<i>Wollemia</i>	1	Australie
Cephalotaxaceae		
<i>Amentotaxus</i>	4	Chine, S.E. Asie
<i>Cephalotaxus</i>	6	de l'E. Himalaya au Japon
Cupressaceae		
Callitroideae		
<i>Actinostrobus</i>	3	S.O. Australie
<i>Austrocedrus</i>	1	Amérique du Sud
<i>Callitris</i>	14	Australie, Nouvelle Calédonie
<i>Diselma</i>	1	Tasmanie
<i>Fitzroya</i>	1	Chili
<i>Libocedrus</i>	5	Nouvelle Calédonie, Nouvelle Zélande
<i>Neocallitropsis</i>	1	Nouvelle Calédonie
<i>Papuacedrus</i>	3	Nouvelle Guinée, Moluques
<i>Pilgerodendron</i>	1	S. Chili
<i>Widdringtonia</i>	3	Tropiques et Sud de l'Afrique
Cupressoideae		
<i>Calocedrus</i>	3	S.E. Asie, Panama, Pacifique Amérique N.
<i>Chamaecyparis</i>	7	Amérique N., Japon, Taïwan
<i>Cupressus</i>	13	Méditerranée, Sahara, Asie, Amérique du Nord
<i>Fokienia</i>	1	Chine, Indochine
<i>Juniperus</i>	50	Hémisphère nord, montagnes tropicales Africaines, Antilles
<i>Microbiota</i>	1	E. Sibérie
<i>Platycladus</i>	1	Chine, Corée
<i>Tetraclinis</i>	1	De l'Espagne à Tunis, Malte
<i>Thuja</i>	5	Chine, Japon, Amérique du Nord
<i>Thujopsis</i>	1	Japon
<i>Xanthocyparis</i>	2	Viêtnam, N.O. Pacifique, U.S.A.

Famille (sous-famille) et Genre		Nombre d'espèces	Distribution géographique
Pinaceae			
Pinoideae			
	<i>Pinus</i> †	80-100	Zone tempérée de l'Hémisphère nord
Piceoideae			
	<i>Picea</i>	34	Zone tempérée de l'Hémisphère nord
Laricoideae			
	<i>Cathaya</i>	1	O. Chine
	<i>Larix</i> *	9	Europe, N. Asie, Amérique du Nord
	<i>Pseudotsuga</i> *	4	Zone tempérée de l'Hémisphère nord
Abietoideae			
	<i>Abies</i> *	38	Zone tempérée de l'Hémisphère nord, Amérique Centrale
	<i>Cedrus</i> *	2-4	Moyen Orient, Algérie, Chypre, Himalaya
	<i>Keteleeria</i>	2	E. Asie, Indochine
	<i>Pseudolarix</i> †	1	Chine
	<i>Tsuga</i> * (inclus <i>Nothotsuga</i>)	14	E. Asie, Amérique du Nord
Podocarpaceae			
	<i>Acmopyle</i>	2	Nouvelle Calédonie, Fidji
	<i>Afrocarpus</i>	6	Afrique tropicale et S. Afrique
	<i>Dacrycarpus</i>	9	De Birmanie à Nouvelle Zélande
	<i>Dacrydium</i>	25	De S.E. Asie à Nouvelle Zélande
	<i>Falcatifolium</i>	5	De Malaisie à Nouvelle Calédonie
	<i>Halocarpus</i>	3	Nouvelle Zélande
	<i>Lagarostrobos</i>	2	Tasmanie, Nouvelle Zélande
	<i>Lepidothamnus</i>	3	Nouvelle Zélande, S. Chili
	<i>Microcachrys</i>	1	Tasmanie
	<i>Microstrobos</i>	2	Australie, Tasmanie
	<i>Nageia</i>	6	Indochine, Malaisie
	<i>Parasitaxus</i>	1	Nouvelle Calédonie
	<i>Phyllocladus</i>	5	Nouvelle Zélande, de Tasmanie aux Philippines
	<i>Podocarpus</i> †	93	Des tropiques de l'Hémisphère Nord à l'Himalaya, Japon
	<i>Prumnopitys</i>	8	De Costa Rica à Venezuela, S. Chili, Nouvelle Zélande, Nouvelle Calédonie
	<i>Retrophyllum</i>	5	Nouvelle Calédonie, des Moluques à Fidji, Amérique du Sud
	<i>Saxegothaea</i>	1	Les Andes de l'Argentine et Chili
	<i>Sundacarpus</i>	1	Sumatra, Philippines, N. Queensland, Nouvelle Irlande

Annexes

Famille (sous-famille) et Genre	Nombre d'espèces	Distribution géographique
Sciadopityaceae?		
<i>Sciadopitys</i>	1	Japon
Taxaceae?		
<i>Taxus</i>	7	Zone tempérée de l'Hémisphère nord
<i>Torreya</i>	7	E. Asie, Sud des USA, Californie
Taxodiaceae		
Arthrotaxidoideae		
<i>Athrotaxis</i>	3	Australie, Tasmanie
Cunninghamioideae		
<i>Cunninghamia</i>	2	S.E. Asie
Sequoioideae		
<i>Metasequoia</i>	1	Chine
Sequoioideae (suite)		
<i>Sequoia</i>	1	Californie
<i>Sequoiadendron</i>	1	Californie
Taiwanoideae		
<i>Taiwania</i>	1	S.E. Birmanie, Yunnan (Ch.), Taïwan
Taxodioideae		
<i>Cryptomeria</i> *	1	Japon
<i>Glyptostrobus</i>	1	Chine
<i>Taxodium</i> *	2	S.E. USA, Mexique

ANNEXE II

Angiospermes Résinifères

Principales Angiospermes productrices de résines (modifié d'après Langenheim 2003).

Famille (sous-famille) et Genre	Nombre d'espèces	Distribution géographique
Altingiaceae (Hamamelidaceae)		
<i>Altingia</i>	8	Indochine et Malaisie
<i>Liquidambar</i>	5	E. Méditerranée, E. Asie, S.E. Amérique du Sud, Amérique Centrale
Anacardiaceae		
<i>Anacardium</i>	11	
<i>Comocladia</i>	20	Néotropiques
<i>Gluta</i>	30	Indochine et Malaisie, Madagascar
<i>Mangifera</i>	40-60	Indochine et Malaisie
<i>Metopium</i>	3	Floride, Mexique, Antilles
<i>Pistacia</i>	9	Méditerranée, Asie et Malaisie, S. USA, Mexique, Guatemala
<i>Pseudosmodingium</i>	7	Mexique
<i>Schinus</i>	27	Néotropiques
<i>Semecarpus</i>	60	De l'Indochine et Malaisie à Nouvelle Calédonie
<i>Tapirira</i>	16	Néotropiques
<i>Toxicodendron</i>	30	Amérique du Nord, E. Asie
Burseraceae		
Bursereae		
<i>Boswellia</i>	19-20	Afrique et Asie tropicales
<i>Bursera</i>	100	Néotropiques
<i>Commiphora</i>	190	Afrique tempérée, Madagascar, de la Péninsule arabique à Sri Lanka, Mexique et Amérique du Sud
Canarieae		
<i>Canarium</i>	77	Afrique tropicale, Indochine et Malaisie
<i>Dacryodes</i>	40	Néotropiques, Afrique et Asie tropicales
<i>Santiria</i>	24	Afrique tropicales Ouest, S.E. Asie
Protieae		
<i>Protium</i>	>120	Néotropiques, de Madagascar à Malaisie
<i>Scutinanthe</i>	2	Sri Lanka, Sulawesi (Célèbes)
<i>Tetragastris</i>	9	Néotropiques
<i>Trattinnickia</i>	11	Nord de l'Amérique du Sud
<i>Triomma</i>	1	O. Malaisie

Famille (sous-famille) et Genre	N° d'espèces	Distribution géographique
Dipterocarpaceae		
Dipterocarpoideae		
tribu Dipterocarpeae		
<i>Anisoptera</i>	11	Indochine et Malaisie
<i>Dipterocarpus</i>	69	Indochine et Malaisie
<i>Vateria</i>	2	S. Inde, Sri Lanka
<i>Vatica</i>	65	Indochine et Malaisie
Tribu Shoreae		
<i>Hopea</i>	102	Indochine et Malaisie
<i>Neobalanocarpus</i>	1	Malaisie
<i>Parashorea</i>	14	S. Chine, S.E. Asie, Malaisie
<i>Shorea</i>	194	De Sri Lanka à Chine, Moluques, Petites îles de la Sonde
Fabaceae (Leguminosae)		
Caesalpinioideae		
<i>Colophospermum</i>	1	Afrique tropicale
<i>Copaifera</i>	30?	Néotropiques, O. Afrique
<i>Daniellia</i>	9	Afrique tropicale Ouest
<i>Eperua</i>	15	S. Néotropiques
<i>Gossweilerodendron</i>	2	Afrique tropicale Ouest
<i>Guibourtia</i>	14	Afrique tropicale Ouest
<i>Hymenaea</i>	14	Néotropiques, E. Afrique
<i>Oxystigma</i>	5	Afrique tropicale Ouest
<i>Prioria</i>	1	Néotropiques
<i>Sindora</i>	18-20	S.E. Asie, Malaisie
<i>Tessmannia</i>	11	Afrique tropicale Ouest
Mimosoideae		
<i>Acacia</i>	1200	Régions chaudes et tropicales d'Australie
Papilionoideae		
<i>Myroxyylon</i>	1	Amérique Centrale et du Sud

ANNEXE III

Ambres libanais

Principaux gisements d'ambres Libanais analysés par les travaux de la thèse Tous les ambres sont analysés par la technique IRTF.

Age Géologique	Region	Code	THM-CPG-SM	RMN 13C
CRETACE inférieur - Pré-Jezzinién	Abbadiyeh	LbC1	Non	Non
	Ain Dara	LbC2	Non	Non
	Ain Saadeh	LbC3	Non	Non
	Ain El Kharroubeh - Mar Botrous	LbC4	Non	Non
	Ain Zhalta	LbC5	Non	Non
	Aita El Foukhar	LbC6	Oui	Oui
	Akkar El Atika	LbC7	Non	Non
	Aarbet Kozhaya	LbC8	Non	Non
	Azzour	LbC9	Non	Non
	Baskinta - El day3a fawk - VI, 2010	LbC10	Non	Non
	Baure 2 K 7ad 7ajez soury	LbC11	Non	Non
	Bcharreh	LbC12	Non	Non
	Benouati	LbC13	Non	Non
	Bekaa kafra	LbC14	Non	Non
	Biré - Jabal El Chammiss	LbC15	Non	Non
	Bkassine	LbC16	Non	Non
	Bouarej	LbC17	Non	Non
	Brissa	LbC18	Oui	Oui
	Broumana	LbC19	Non	Non
	Bqerkacha	LbC20	Non	Non
	Chabrouh	LbC21	Non	Non
	Chambouk	LbC22	Oui	Oui
	Daher El Baydar	LbC23	Non	Non

	Daychouniyeh	LbC24	Oui	Oui
	El Dabcheh	LbC25	Non	Non
	Esh Shaaibeh	LbC26	Oui	Oui
	Falougha	LbC27	Non	Non
	Fanar	LbC28	Non	Non
	Faqra	LbC29	Non	Non
	Ghabbouniyeh	LbC30	Non	Non
	Hadath El Jebbeh	LbC31	Non	Non
	Hammana	LbC32	Oui	Oui
	Hasroun	LbC33	Non	Non
	Hrajel -	LbC34	Non	Non
	Hrar	LbC35	Non	Non
	Jezzine - Ouadi Jezzine	LbC36	Oui	Oui
	Jezzine - Bkessine	LbC37	Non	Non
	Jouar Essous	LbC38	Oui	Oui
	Kab Elias	LbC39	Non	Non
	Kfarhelda - Beit Chlela	LbC40	Non	Non
	Kfarselouane	LbC41	Non	Non
	Kfarsghab	LbC42	Non	Non
	Khardaly	LbC43	Non	Non
	Lassa	LbC44	Non	Non
	Machmoucheh	LbC45	Non	Non
	Maknounieh	LbC46	Non	Non
	Mdeirij	LbC47	Non	Non
	Meyrouba	LbC48	Oui	Oui
	Montiverde	LbC49	Non	Non
	Niha	LbC50	Non	Non
	Ouady Al Kahlouniye	LbC51	Non	Non
	Ouata El Jawz	LbC52	Non	Non
	Qehmez	LbC53	Non	Non
	Qobbeiaa	LbC54	Non	Non
	Ramliyah	LbC55	Non	Non

	Ras El Haref	LbC56	Non	Non
	Rihan	LbC57	Oui	Oui
	Rouwaiset El ballout	LbC58	Non	Non
	Safa	LbC59	Non	Non
	Salima	LbC60	Non	Non
	Sannine	LbC61	Non	Non
	Sarhmoul	LbC62	Non	Non
	Sfiré	LbC63	Non	Non
	Tannourine	LbC64	Non	Non
	Tarchich	LbC65	Non	Non
	Yahchouch - Hadchat	LbC66	Non	Non
JURASSIQUE supérieur - Kimméridgien	Bcharreh	LbJ1	Non	Non
	Beit Mounzer	LbJ2	Oui	Oui
	Blaouza (I)	LbJ3	Non	Non
	Blaouza (II)	LbJ4	Non	Non
	Ehden - Aintourine (1) -	LbJ5	Non	Non
	Ehden - Aintourine (2)	LbJ6	Oui	Oui
	Ehden - Mantra (Aarbet Kozhaya)	LbJ7	Non	Non
	Ehmej-Aalmat	LbJ8	Non	Non
	Ghine	LbJ9	Non	Non
	Hadath El Joubbeh	LbJ10	Non	Non
	Harissa - Tannourine	LbJ11	Non	Non
	Haouqa 1	LbJ12	Non	Non
	Haouqa 2	LbJ13	Non	Non
	Haouqa 3	LbJ14	Non	Non
	Qartaba	LbJ15	Non	Non
	Qnaiouer	LbJ16	Non	Non
	Tannourine Ed Doueir	LbJ17	Non	Non
	Tannourine El Faouqa	LbJ18	Non	Non
	Tannourine Foret Cedre	LbJ19	Non	Non

ANNEXE IV

Ambre français

Principaux gisements d'ambres Français analysés par les travaux de la thèse. Tous les ambres sont analysés par la technique IRTF.

Age Géologique	Region	Code	THM-CPG-SM	RMN 13C
Eocène	Oise	Fr1	Oui	Oui
	Paris	Fr2	Non	Non
Santonien	Ensuès la Redonne - Provence	Fr3	Non	Non
	Belcodène- Provence	Fr4	Oui	Oui
	Piolenc - Provence	Fr5	Oui	Oui
Turonien	La Garnache - La Vendée	Fr6	Oui	Oui
	Dordogne	Fr7	Non	Non
Cénomanién	Fourtou	Fr8	Oui	Oui
	St Pollet-de-Caïsson -Gard	Fr9	Non	Non
	Salignac - Alpes	Fr10	Oui	Oui
	Durtal - Anjou	Fr11	Oui	Oui
	Buzinie - Charentes	Fr12	Non	Non
	Fouras - Charentes	Fr13	Oui	Oui
Albien >	Archingeay - Charentes	Fr14	Oui	Oui
	Cadeuil - Charentes	Fr15	Non	Non

ANNEXE V

Ambre mésozoïques

Principaux gisements d'ambres du Mésozoïque analysés par les travaux de la thèse. Tous les ambres sont analysés par la technique IRTF.

Age Géologique	Region	Code	THM-CPG-SM	RMN 13C
Crétacé supérieur	Grassy Lake, Canada	Ca1	Non	Non
	Cedar Lake, Manitoba - Canada	Ca2	Non	Non
	Xixia, Henan Province China	Ch1	Oui	Oui
Santonien-Campanien	Hongrie	H1	Non	Non
Turonien	SayreVille, New Jersey	NJ1	Oui	Non
Cénomanién	Ambre de Shliersee Bavière, Allemagne	All1	Non	Non
Albien	Burma / Myanmar	My1	Oui	Oui
	Asturies - Espagne	Es1	Non	Oui
	Salinillos de Buredòn - Pays Basques - Espagne	Es2	Non	Non
	San Just-Espagne	Es3	Non	Non
	Ambre de Castille - Espagne	Es4	Non	Non
	El Calejo - Asturias - Espagne	Es5	Oui	Non

	Peñacerrada - Alava - Espagne	Es6	Oui	Oui
Barrémien	Cantabria - Santander - Espagne	Es7	Non	Non
	Jordanie	Jo1	Oui	Non
	Syria	Sy1	Non	Non
	Golling - Autriche	Aut1	Oui	Non
	Congo	Co1	Oui	Oui
Trias	Dolomites - Italie	It1	Oui	Oui

ANNEXE VI

Ambre cénozoïques

Principaux gisements d'ambres du Cénozoïque analysés par les travaux de la thèse. Tous les ambres sont analysés par la technique IRTF.

Age Géologique	Region	Code	THM-CPG-SM	RMN 13C
Miocène	El Vallé - Dominican Republic	Dr1	Oui	Non
	La Tocca - Dominican Republic	Dr2	Non	Non
	Palok fuamodo - Dominican Republic	Dr3	Non	Non
	Chiapas-Mexique	Mex1	Oui	Non
	Totolapa sediment gris (A)-Mexique	Mex2	Non	Non
	Totolapa sediment jaune (B) Mexique	Mex3	Non	Non
	Simojavel © Mexique	Mex4	Non	Non
	Perou	Pe1	Oui	Oui
	Sumatra *	Thai1	Oui	Non
	Ile de Semirara-Philippines	Ph1	Oui	Non
	Wenchit River Valley - Ethiopie	Eth1	Oui	Non
	Idaburn - New Zealand	NZ1	Oui	Non
	Cosy Dell - New Zealand	NZ2	Oui	Non
Oligocène	Bitterfeld, Saxe, Allemagne	All2	Oui	Non

Eocène	Blatique	B1	Oui	Oui
	Fushun- China	Ch2	Oui	Non
	Vastan mine - Gujarat - Inde	In1	Oui	Oui
	Thailand *	Thai2	Oui	Non
	Arkansas - USA	USA1	Oui	Non
Paléocène	Suisse	Su1	Non	Oui
	Wyoming - USA	USA2	Oui	Non

*: Les ambres de Sumatra et Thaïlande n'ont pas été analysé en IRTF

ANNEXE VII

Copals et sources des résines actuelles

Principaux gisements de copals et de résines fraîches analysés par les travaux de la thèse par
la technique IRTF.

Origine de la résine	Region	Code
<i>Araucaria heterophylla</i>	Liban	R1
<i>Araucaria bidwillii</i>	Liban	R2
<i>Araucaria columnaris</i>	Ile de Mare - Nouvelle Calédonie	R3
<i>Araucaria araucana</i>	—	R4
<i>Araucaria columnaris</i>	New Calédonie	R5
<i>Agathis australis</i>	New Zealand	R6 *
<i>Agathis lanceolata</i>	Nouvelle Calédonie	R7
<i>Agathis ovata</i>	Nouvelle Calédonie	R8
Black Damar Resin "Canarium strictum" Amyridaceae	East Indies	R9
<i>Cupressus sempervirens</i>	Liban	R10
Sol resin " <i>Shorea robusta</i> " Dipterocarpaceae	East Indies	R11
<i>Shorea siamensis</i>	Thailand	R12 *
<i>Wolemia nobilis</i>	—	R13

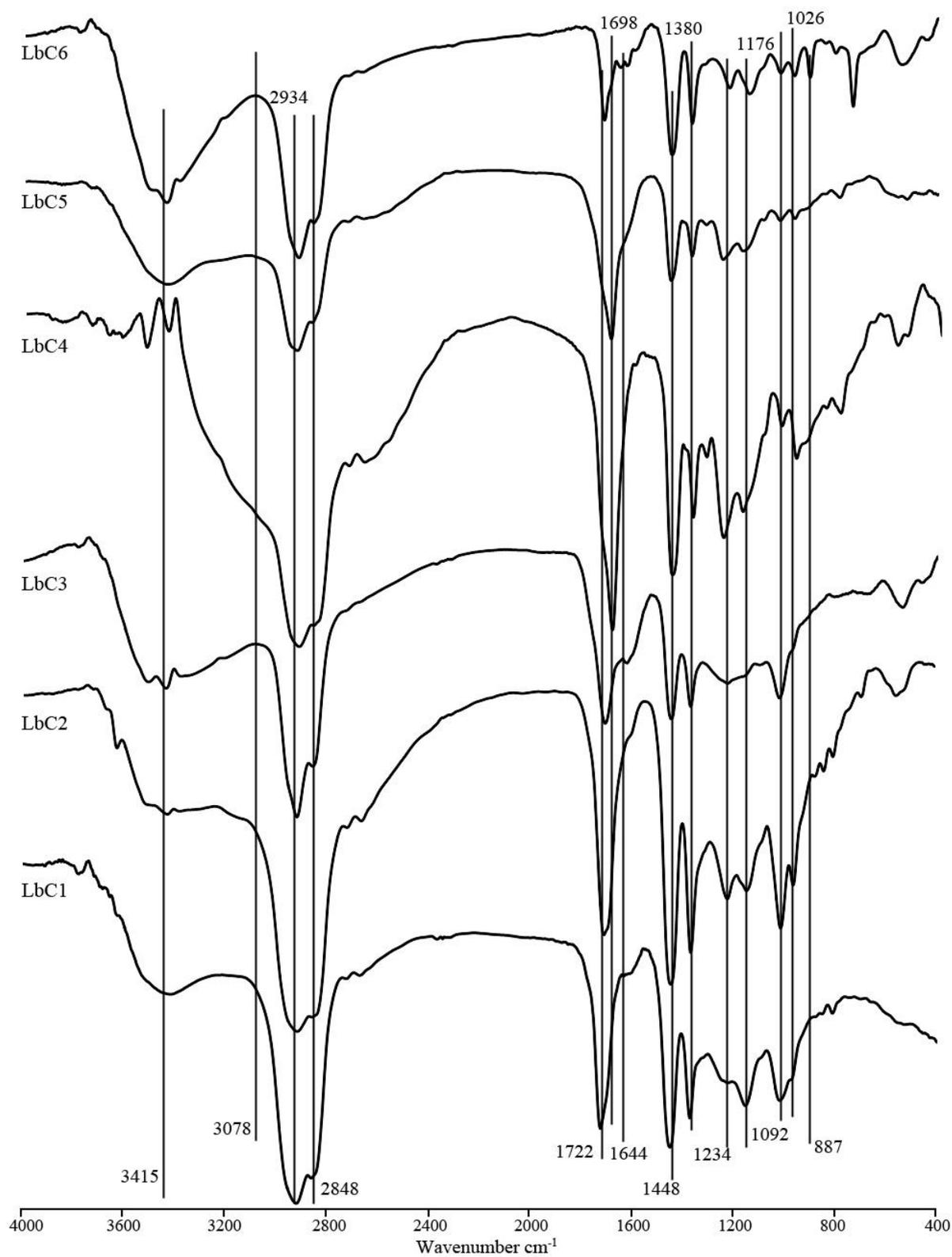
*: analysé par RMN ¹³C.

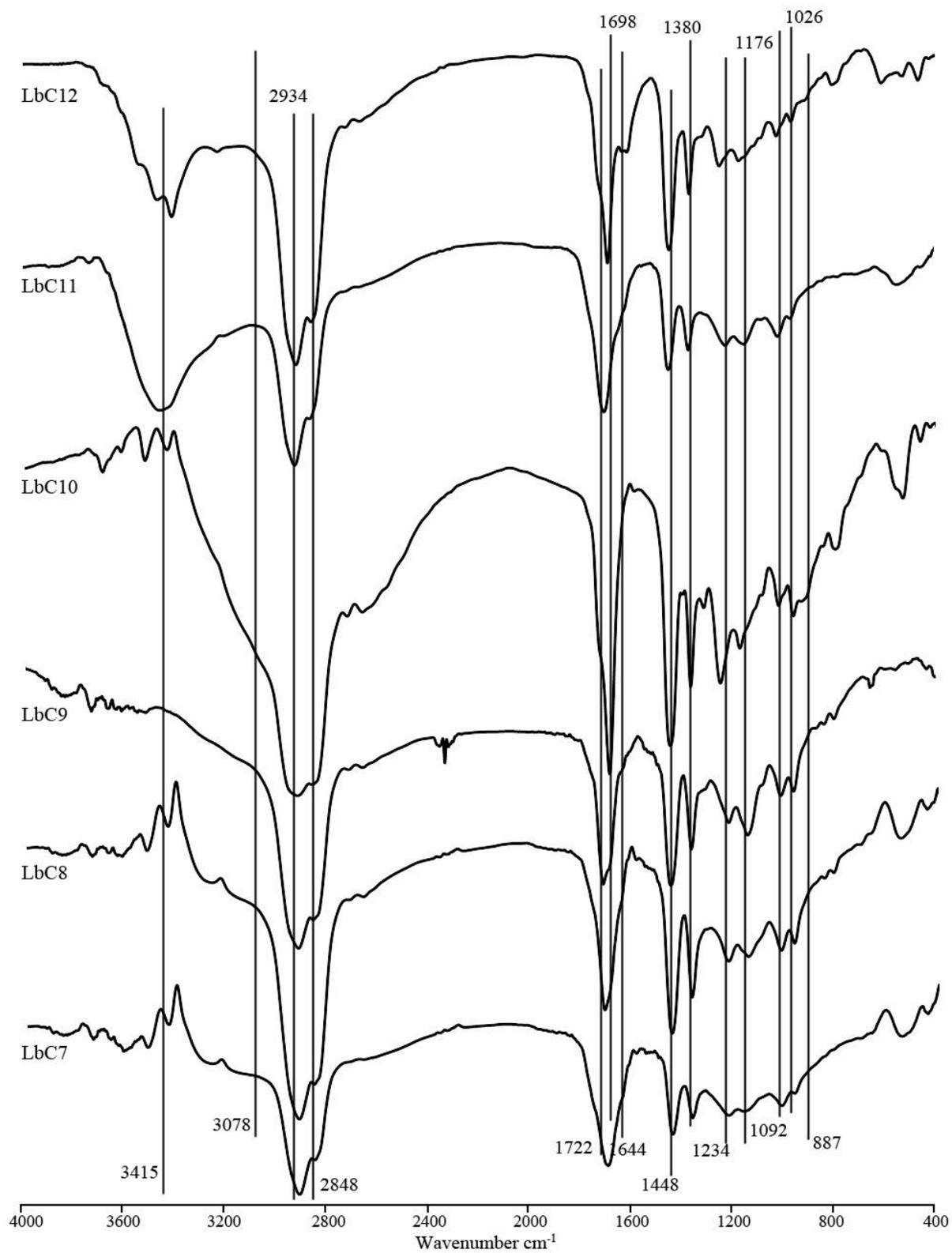
Types de résines	Region	Code
Copal	Brazil	Cop1
	Borneo	Cop2
	East Indian	Cop3
	Free State- South Africa	Cop4
	Sierra Leone	Cop5
	Zanzibar	Cop6
Kauri copal	Kauri-New Zealand	Cop7

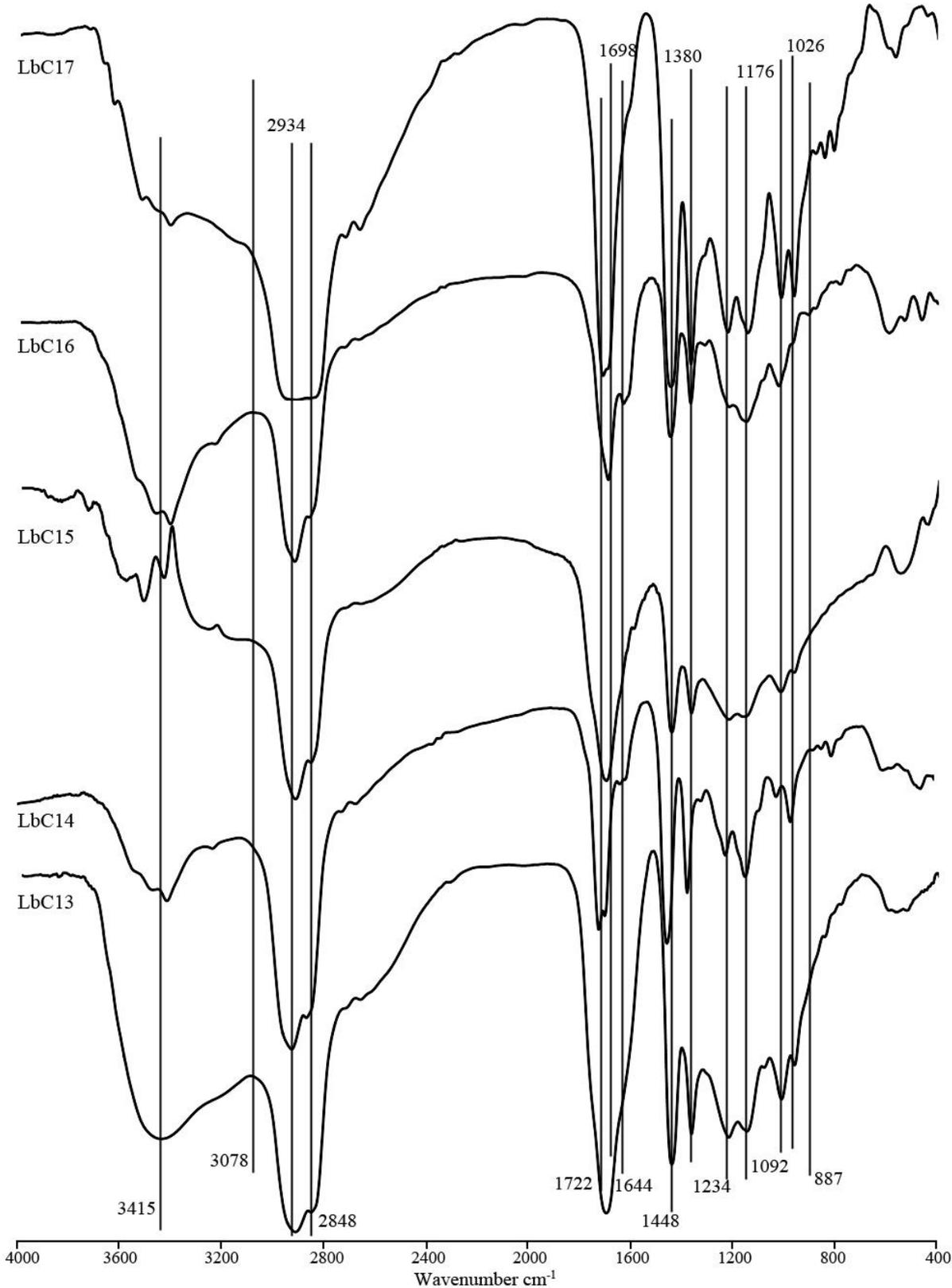
ANNEXE VIII

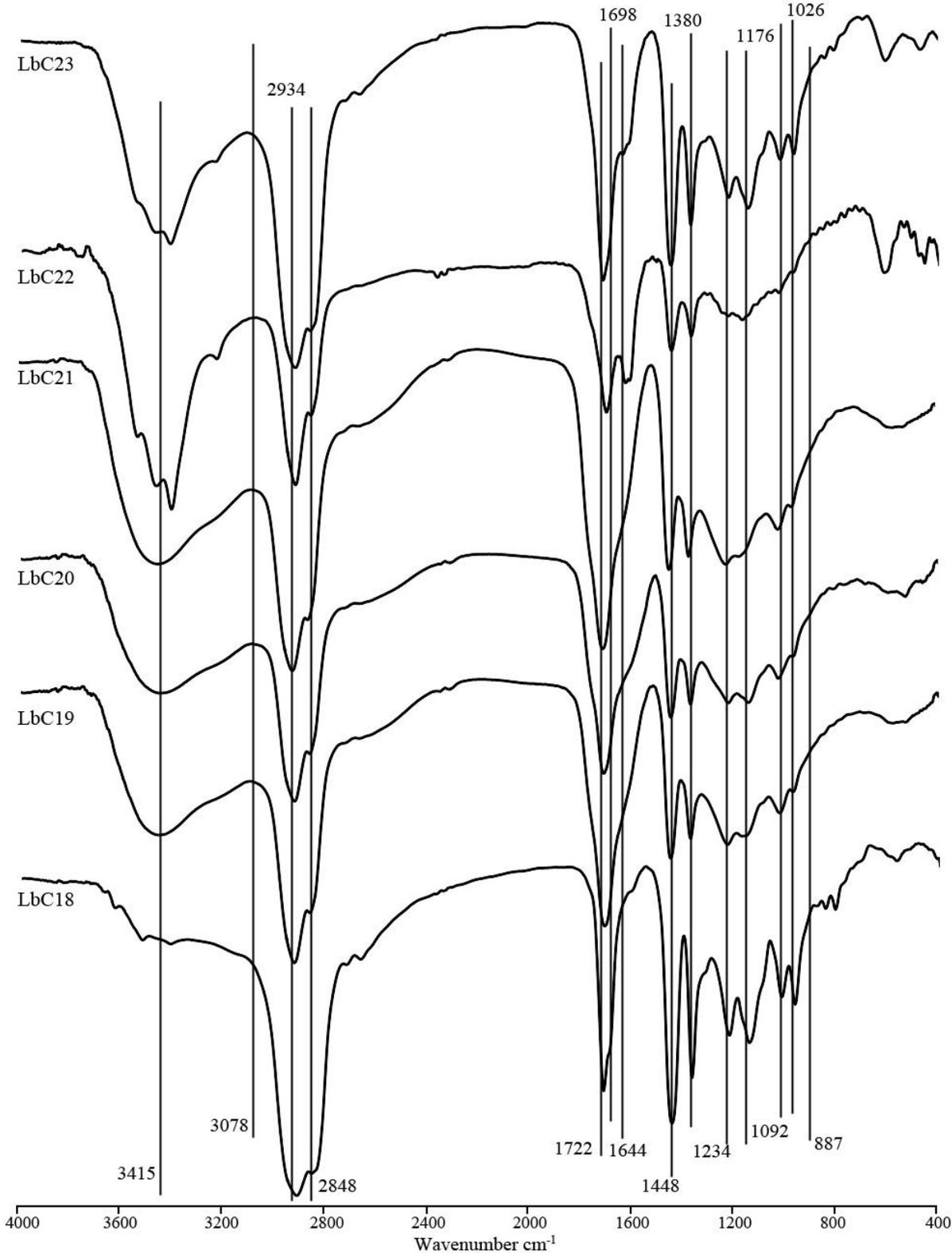
Spectres IR des ambres du Liban

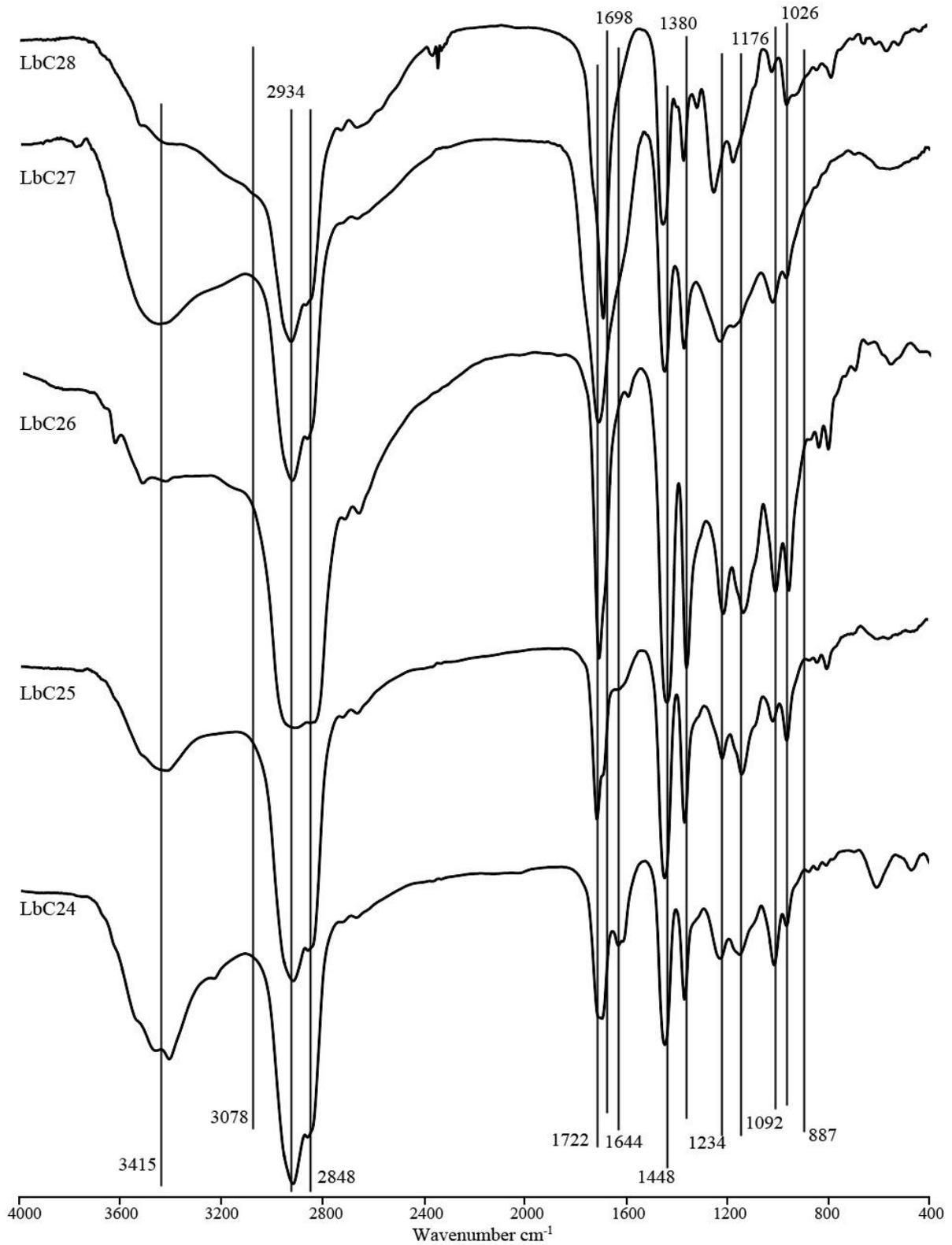
Spectres Infrarouge des différents ambres Crétacés Libanais présentés dans Annexe III.

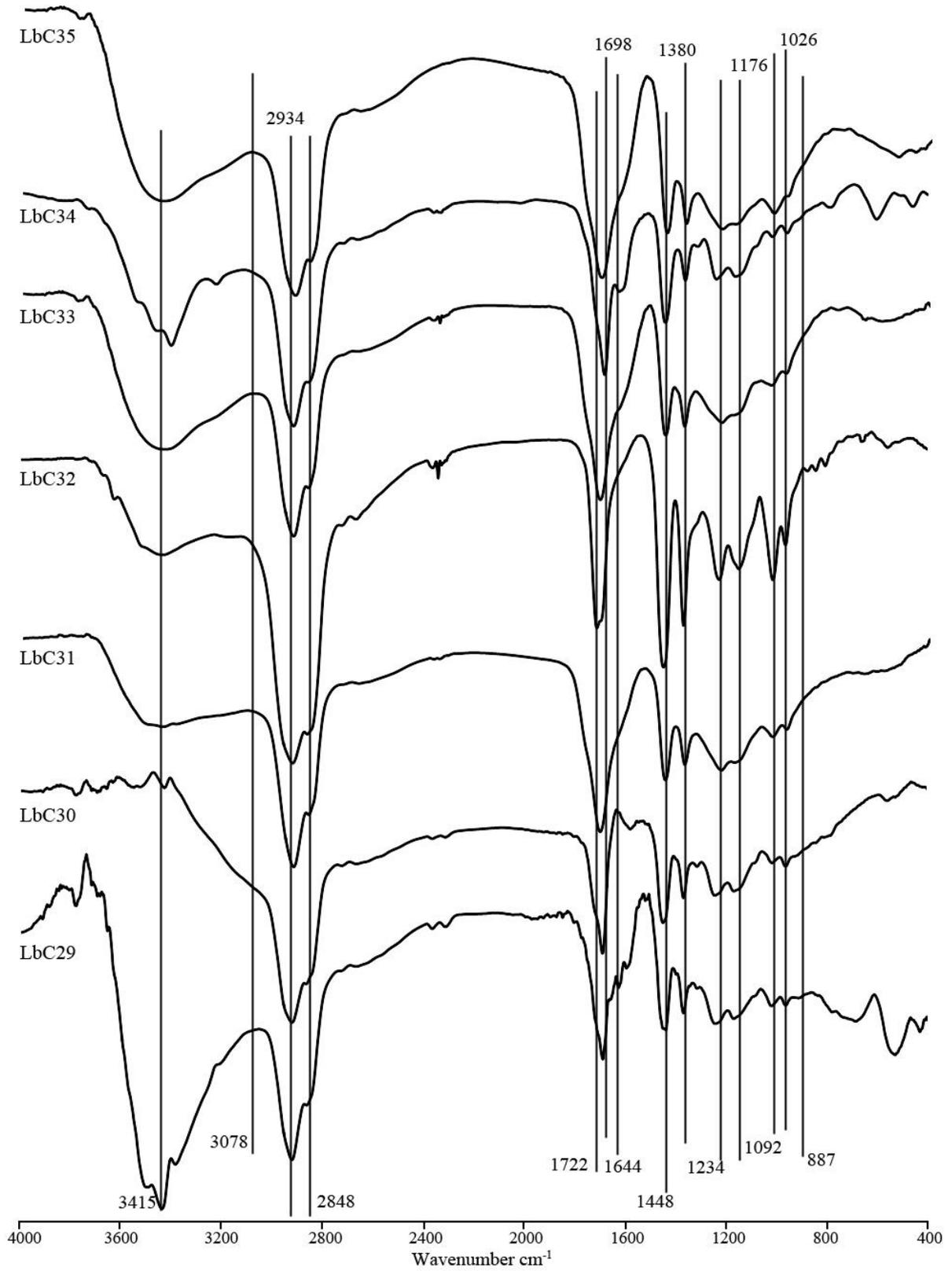


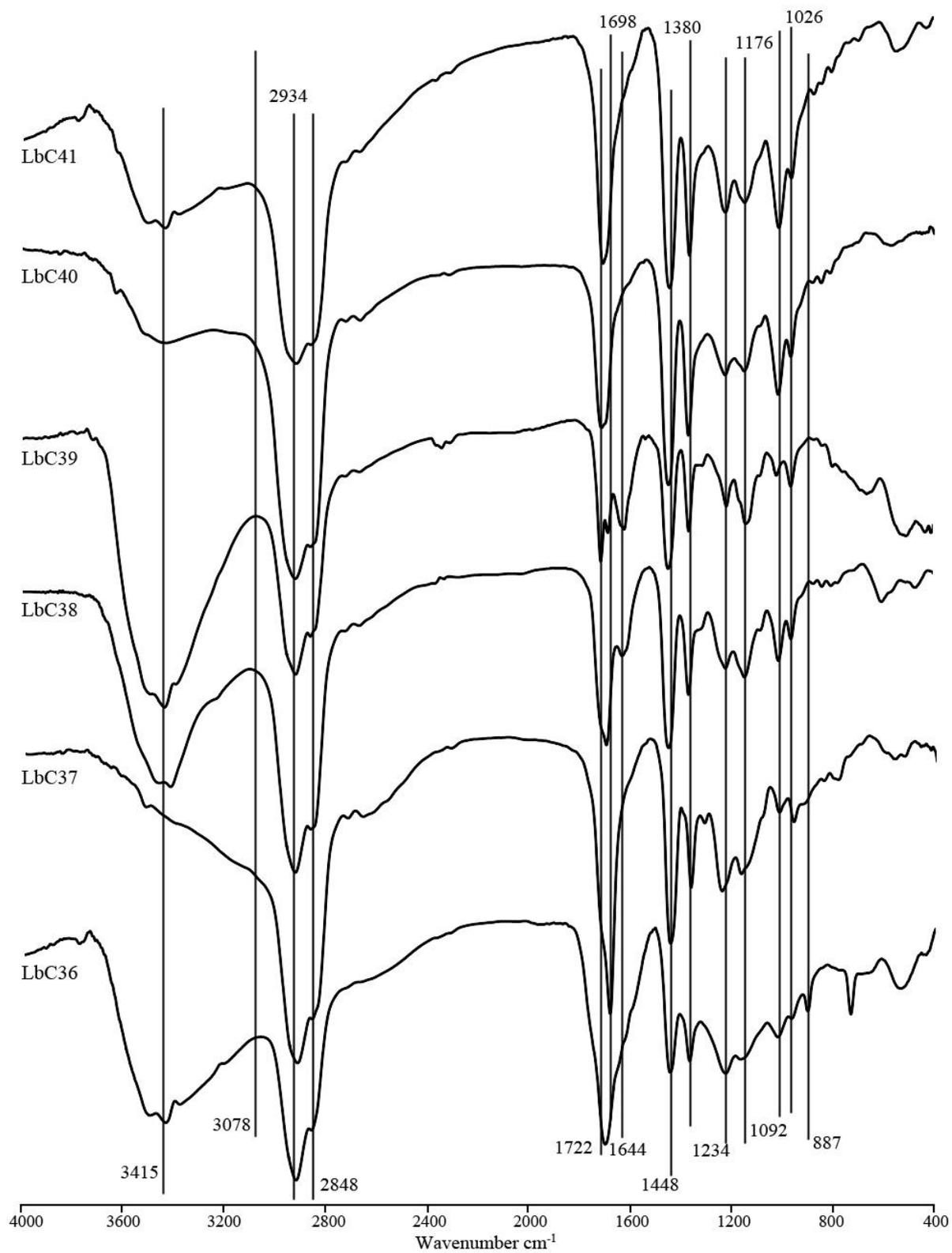


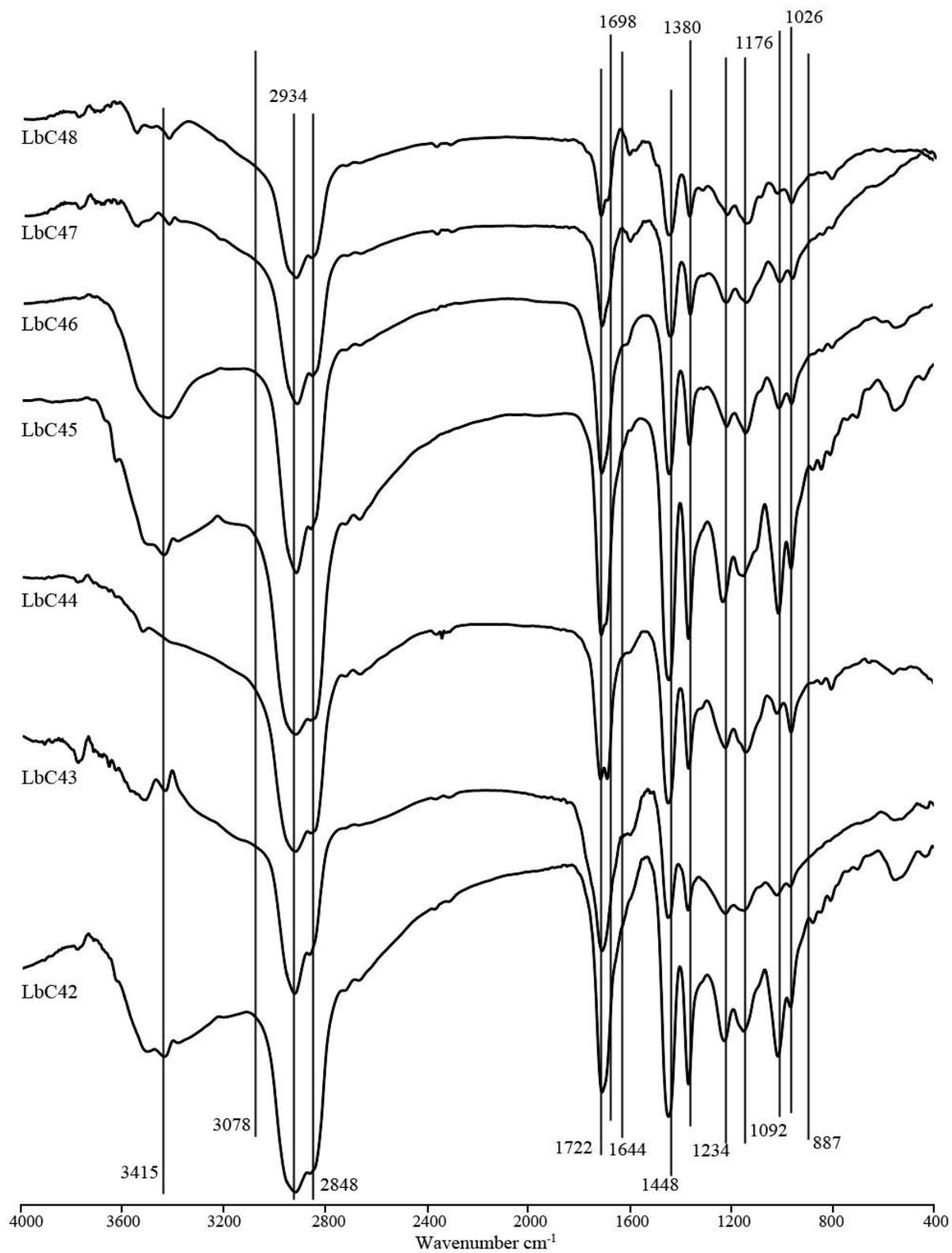


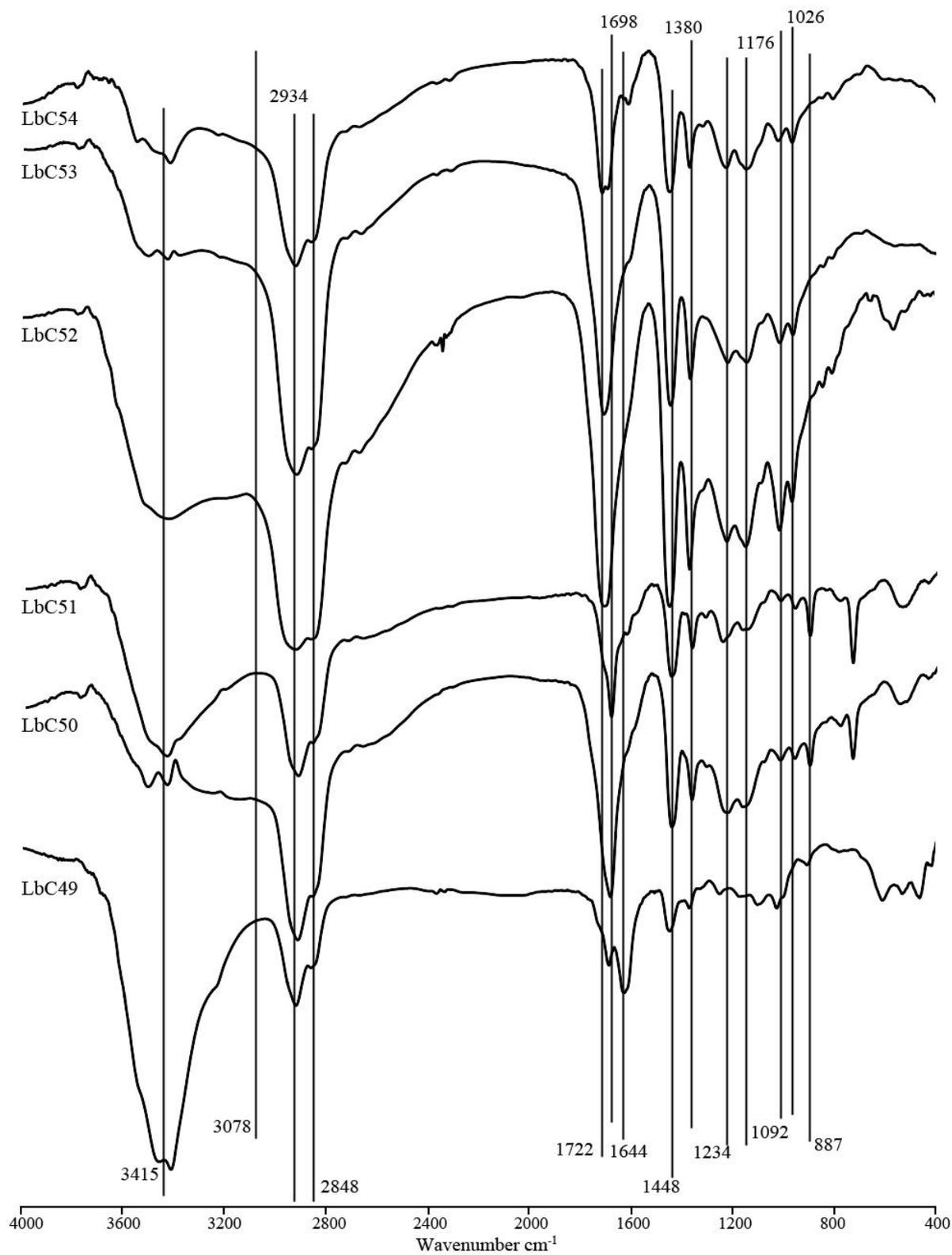


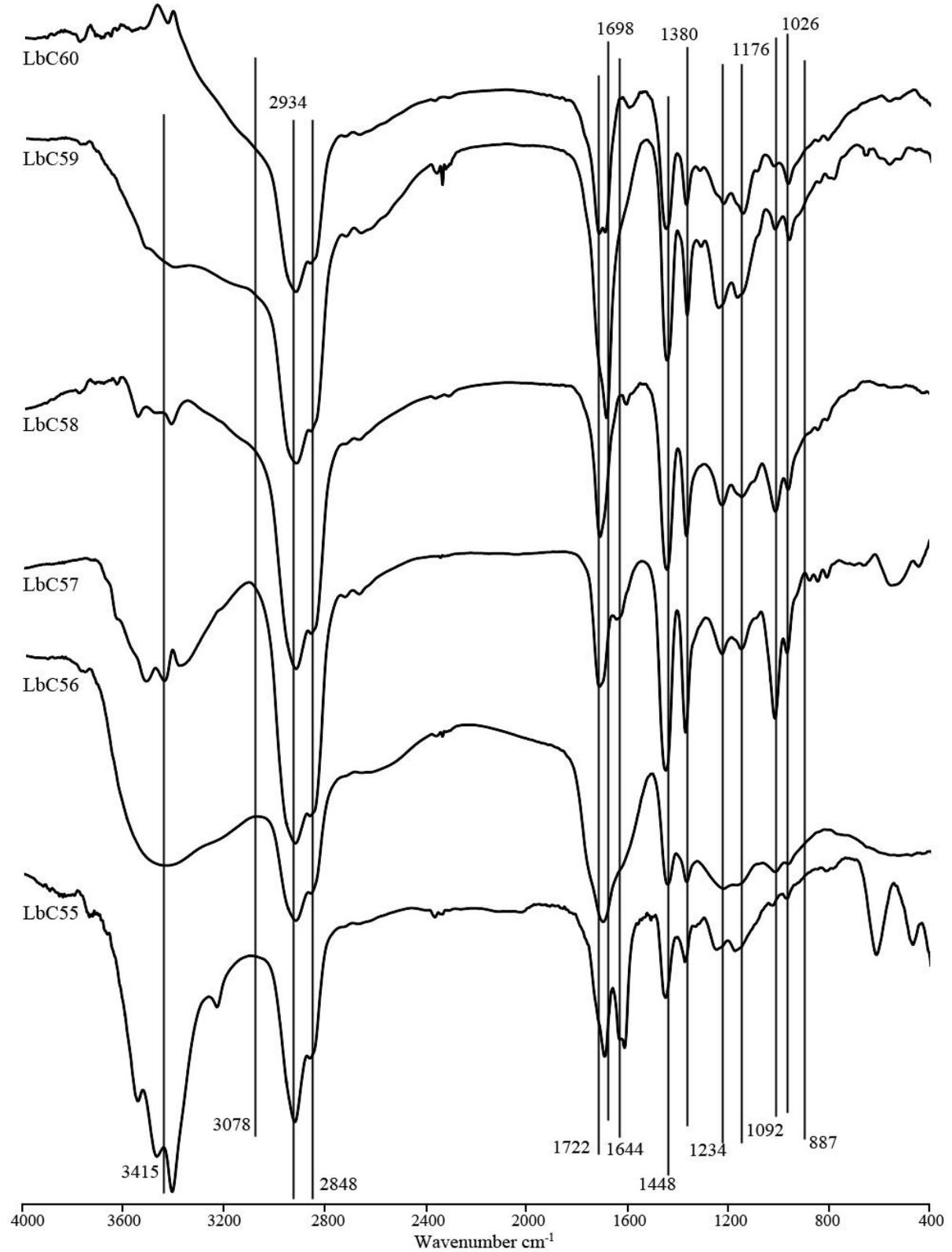


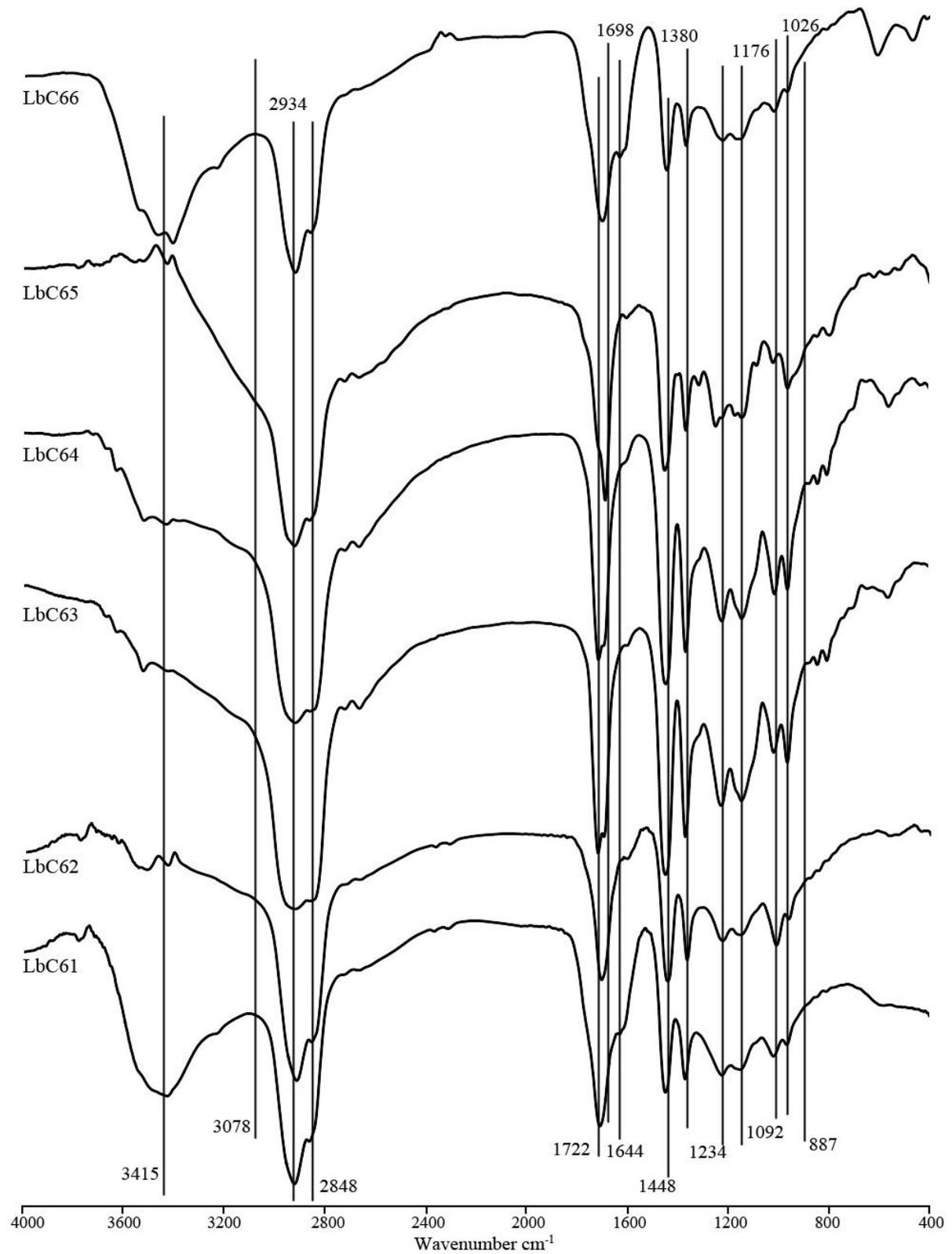




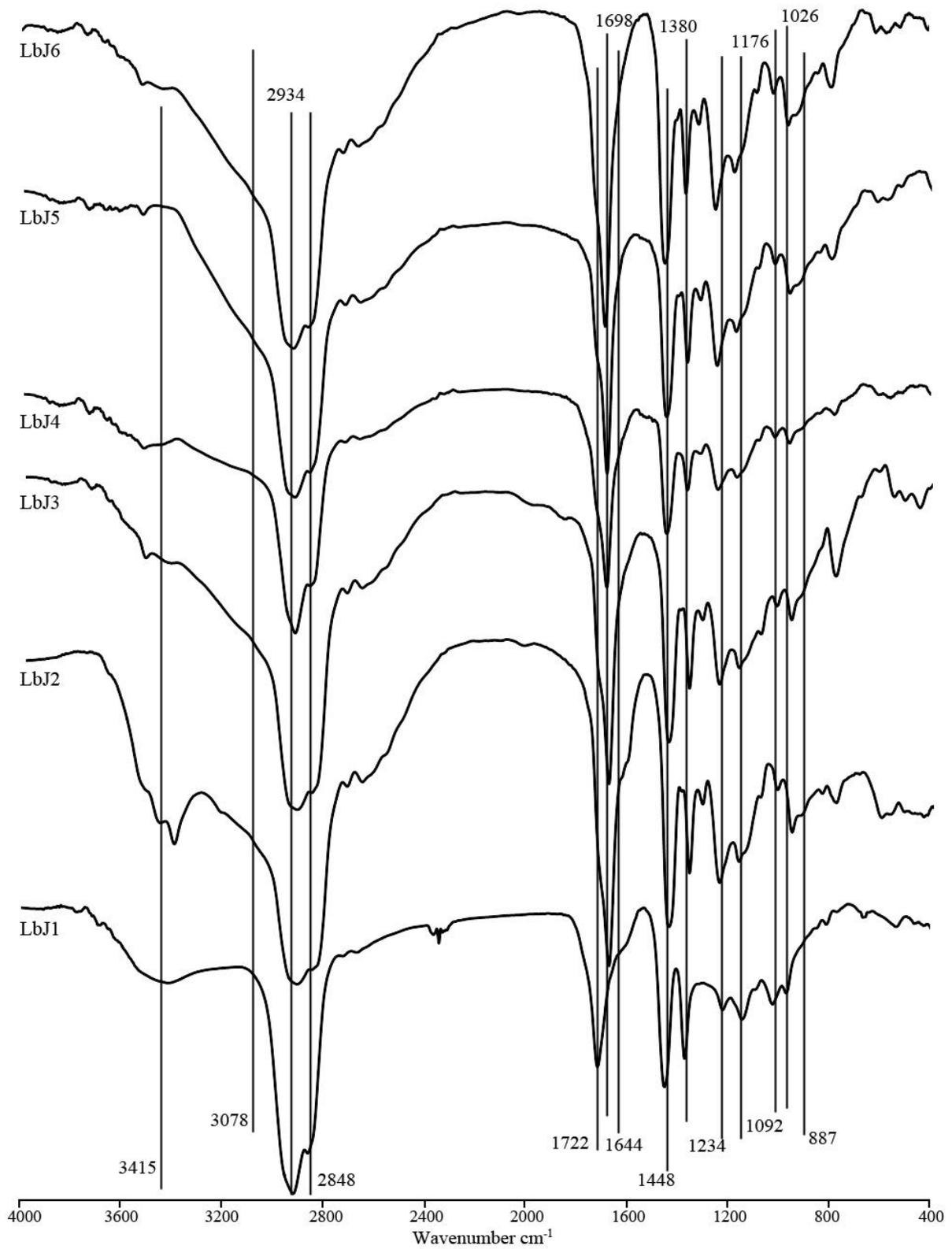


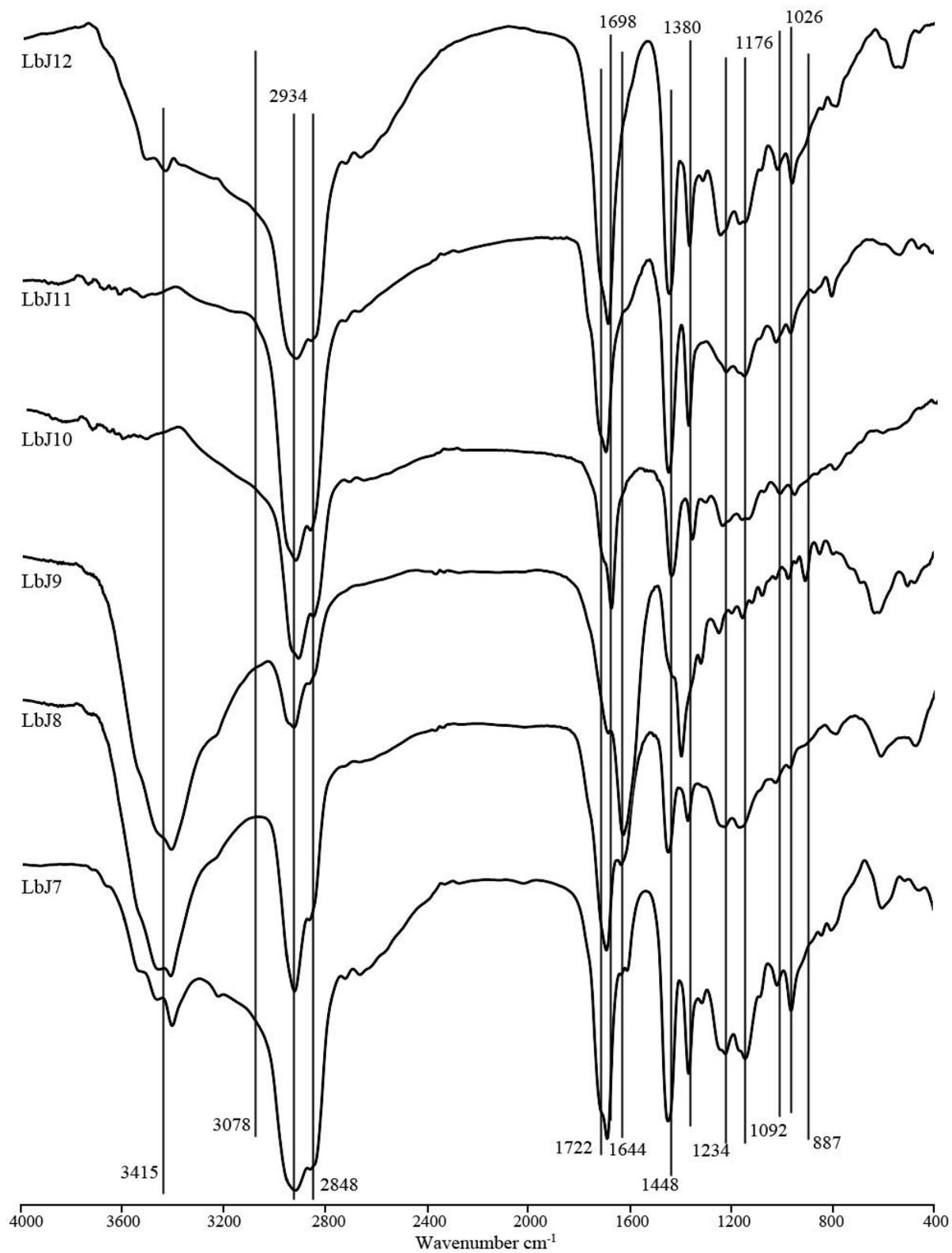


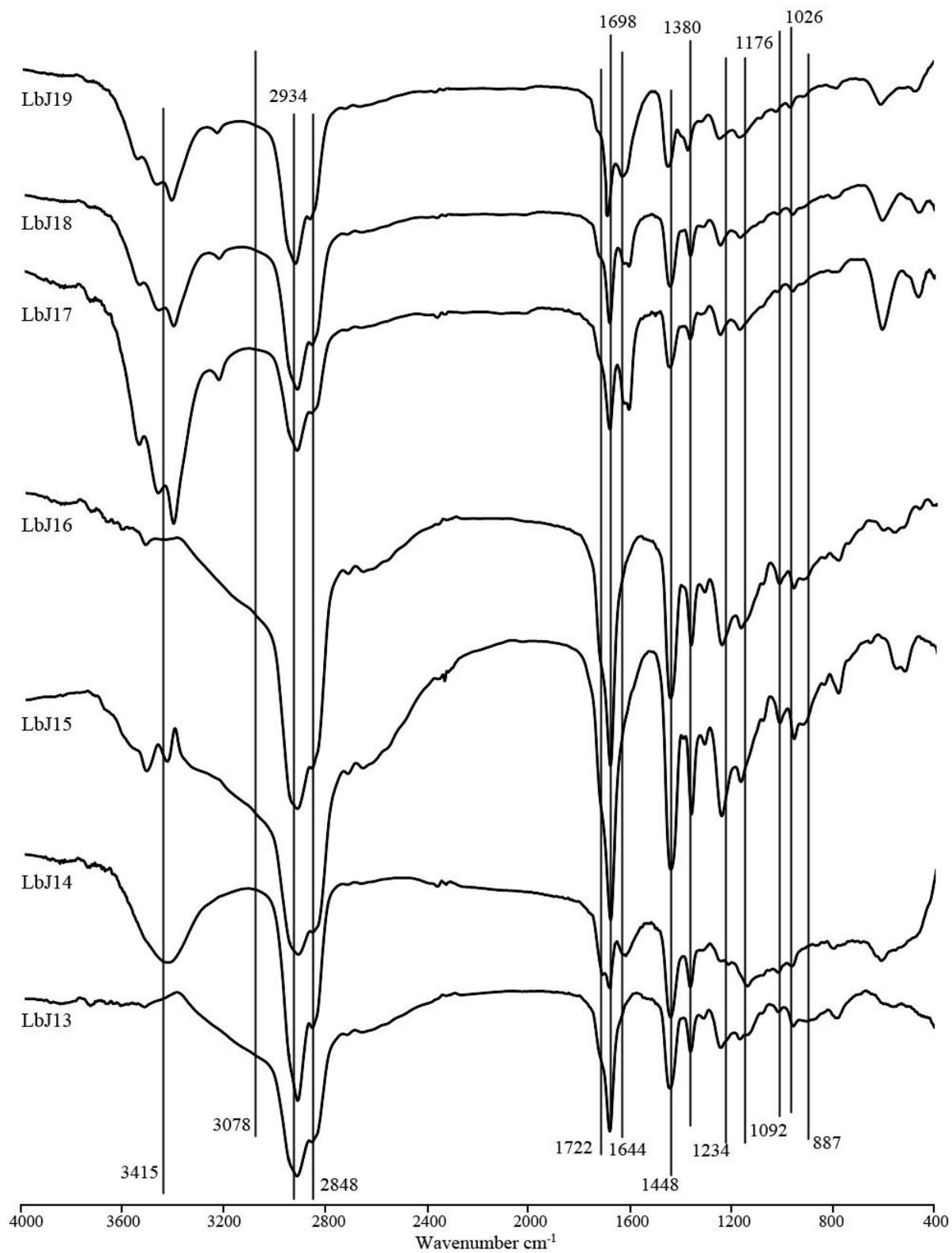




Spectres Infrarouge des différents ambres Jurassique Libanais présentés dans Annexe III



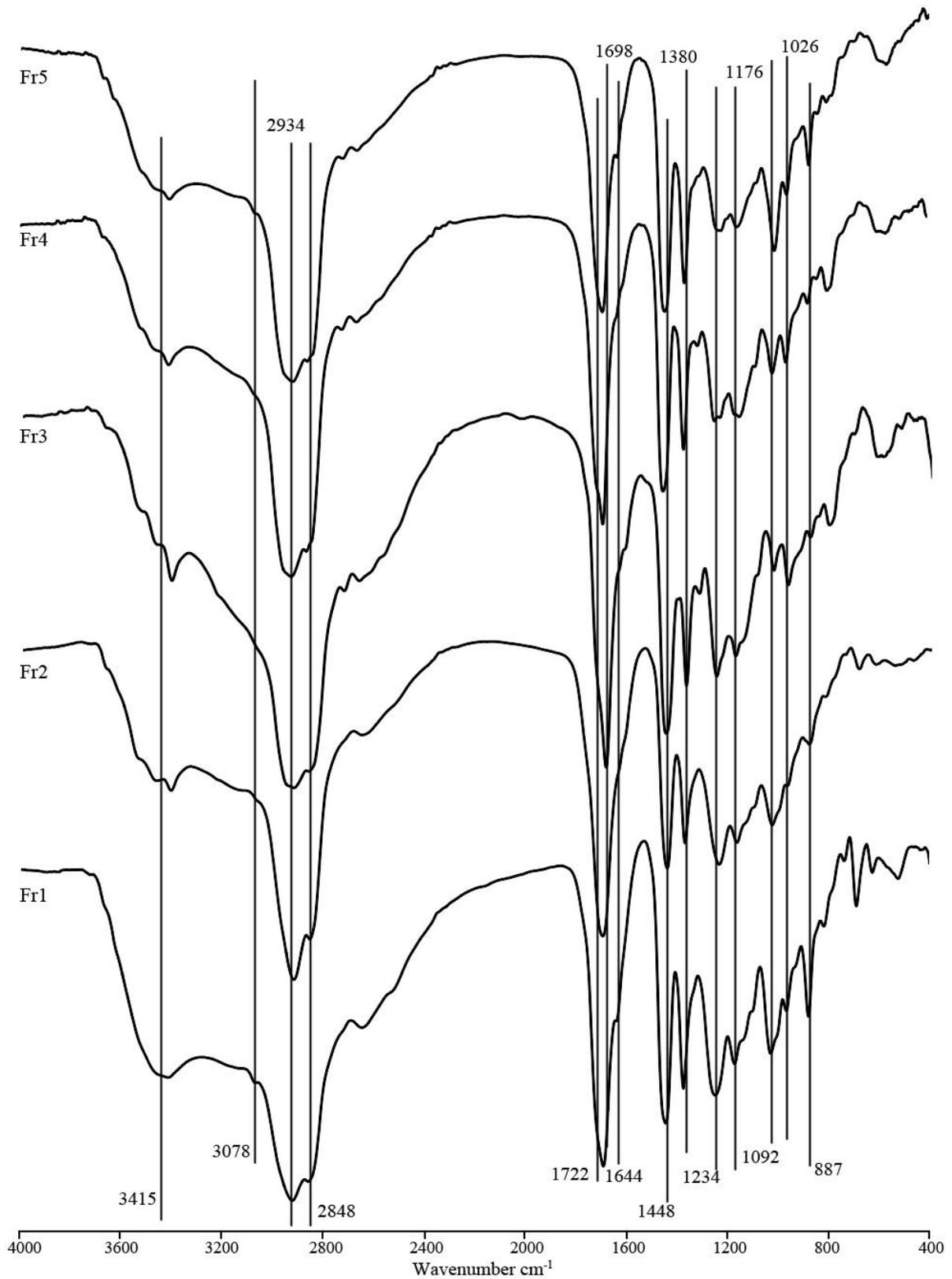


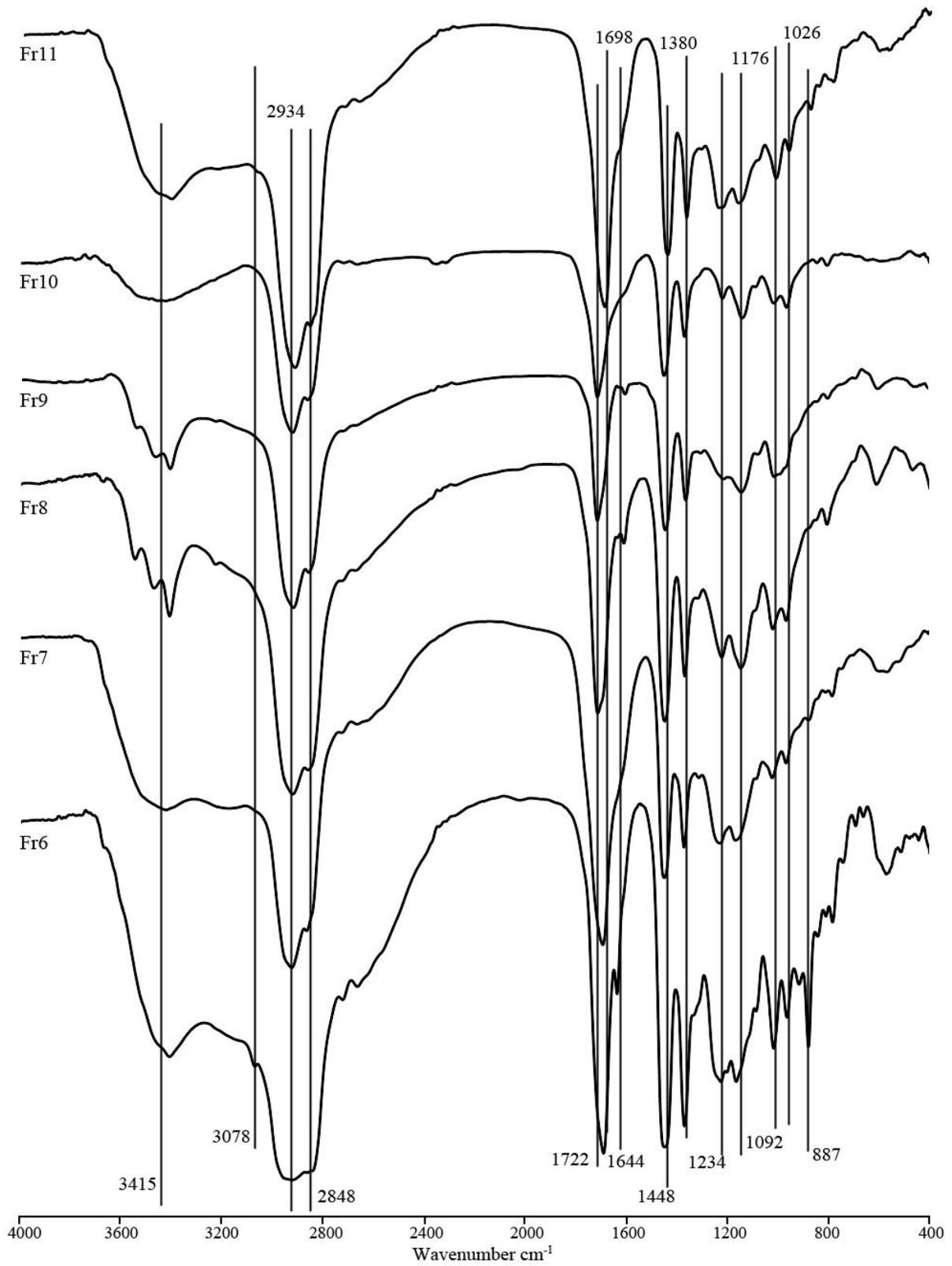


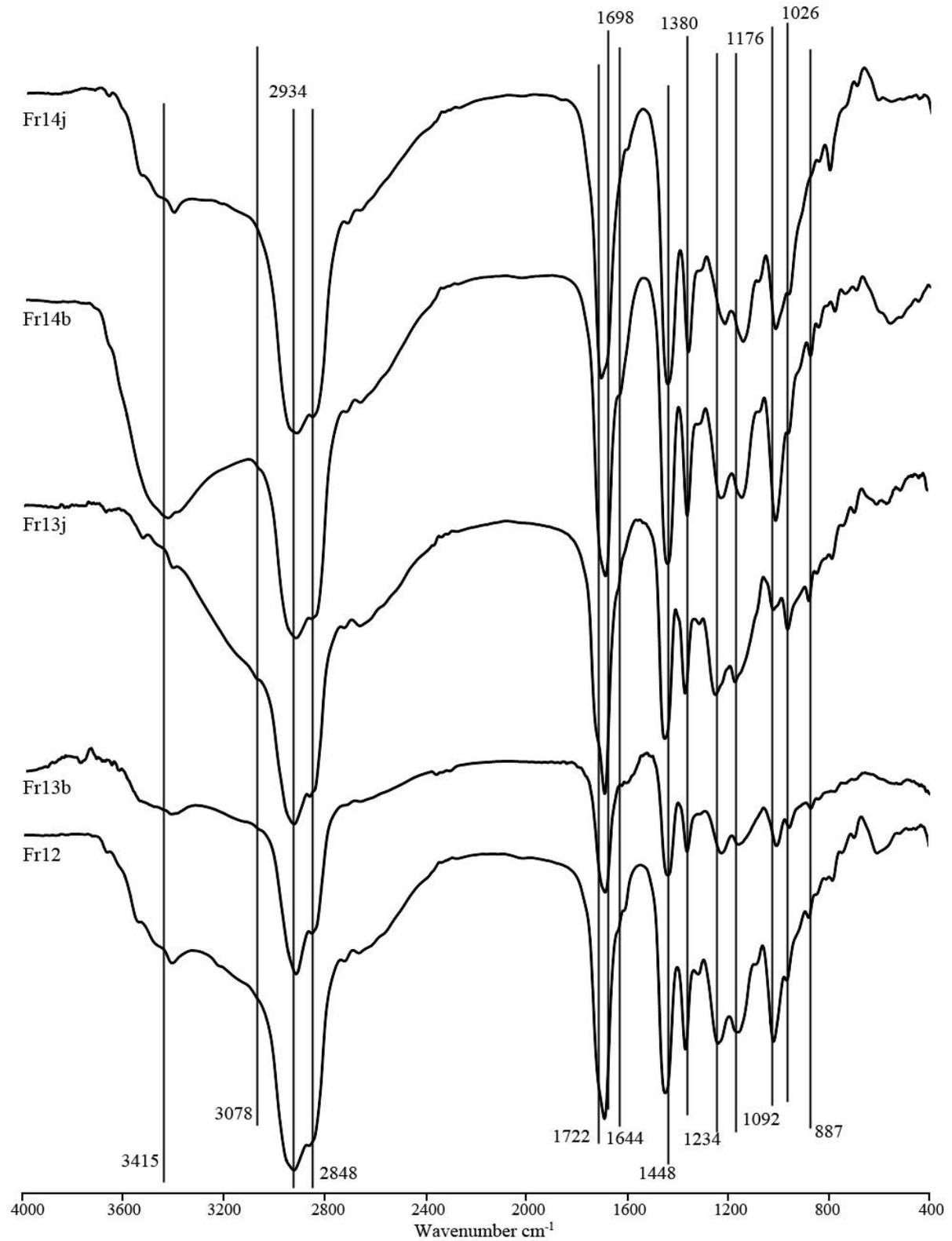
ANNEXE IX

Spectres IR des ambres de France

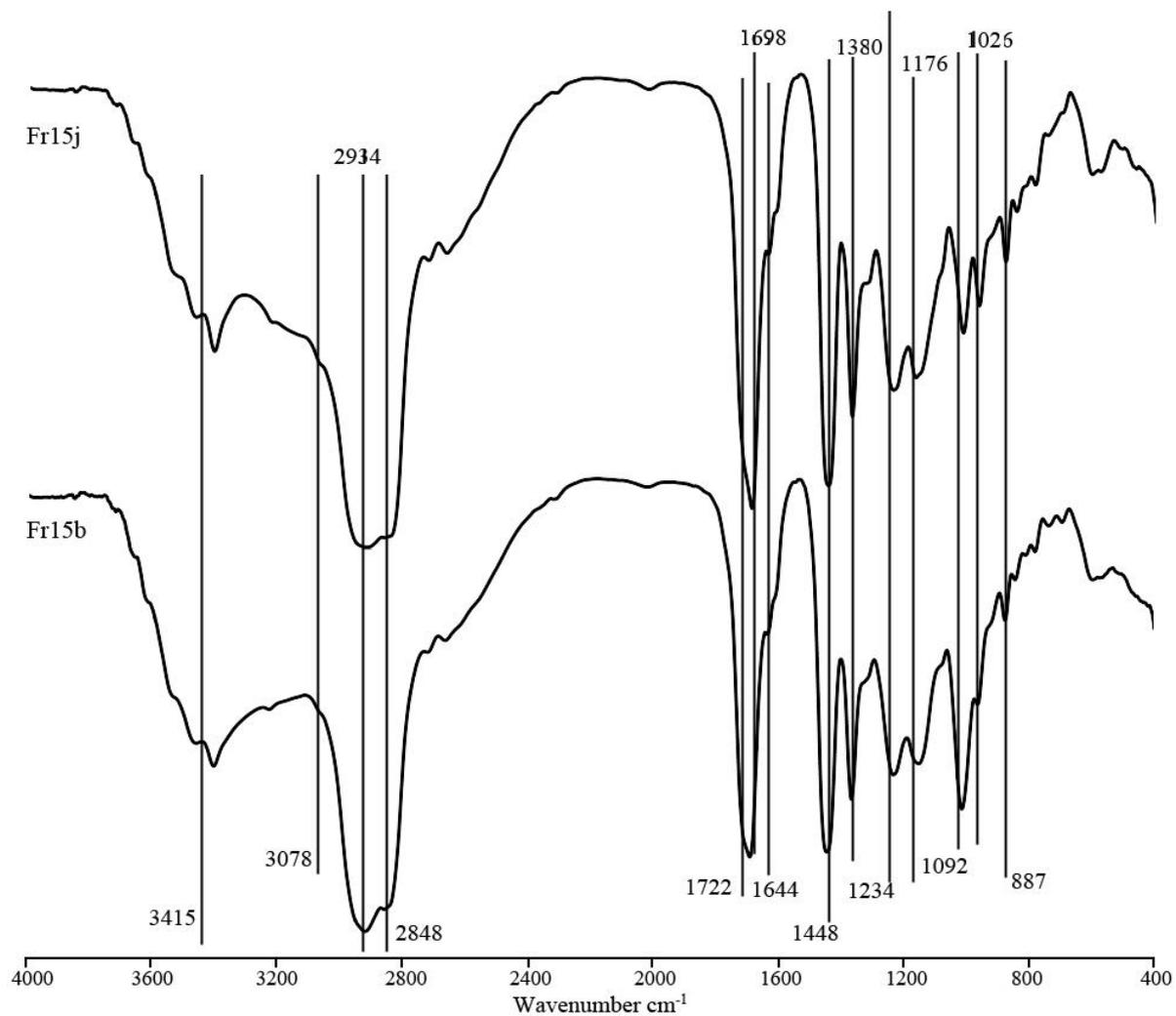
Spectres Infrarouge des différents ambres Français présentés dans Annexe IV.







b: ambre brun; j: ambre jaune

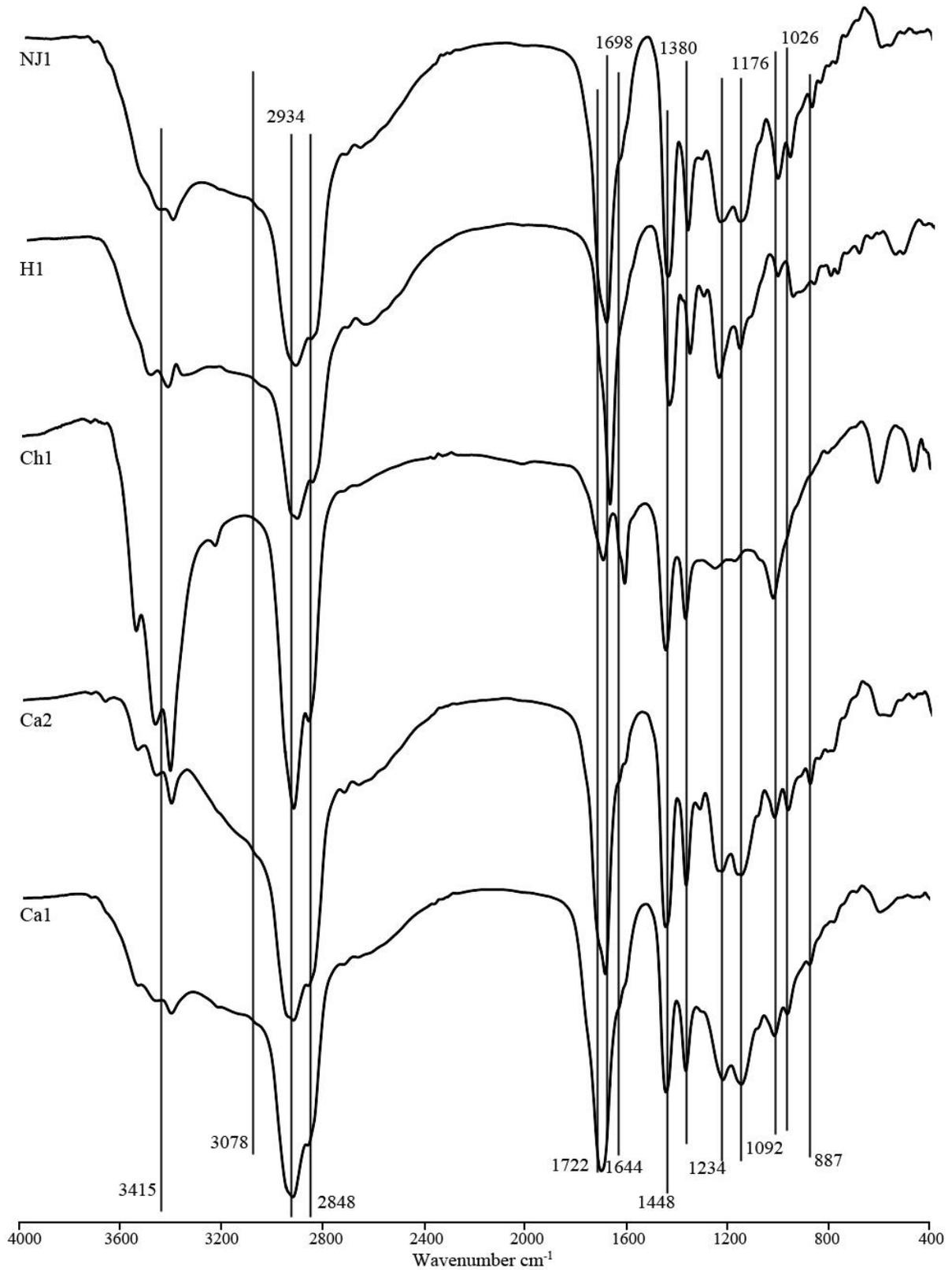


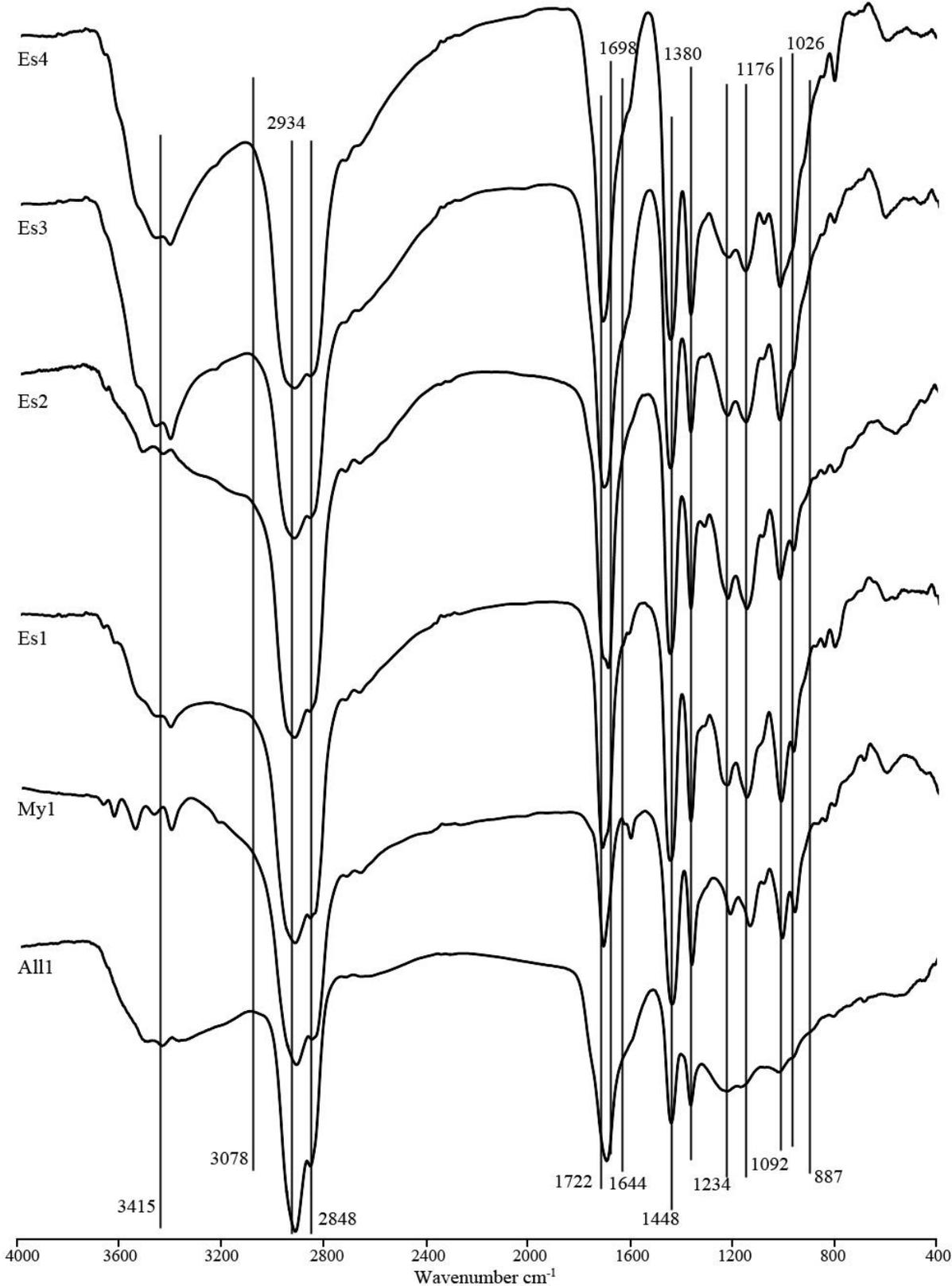
b: ambre brun; j: ambre jaune

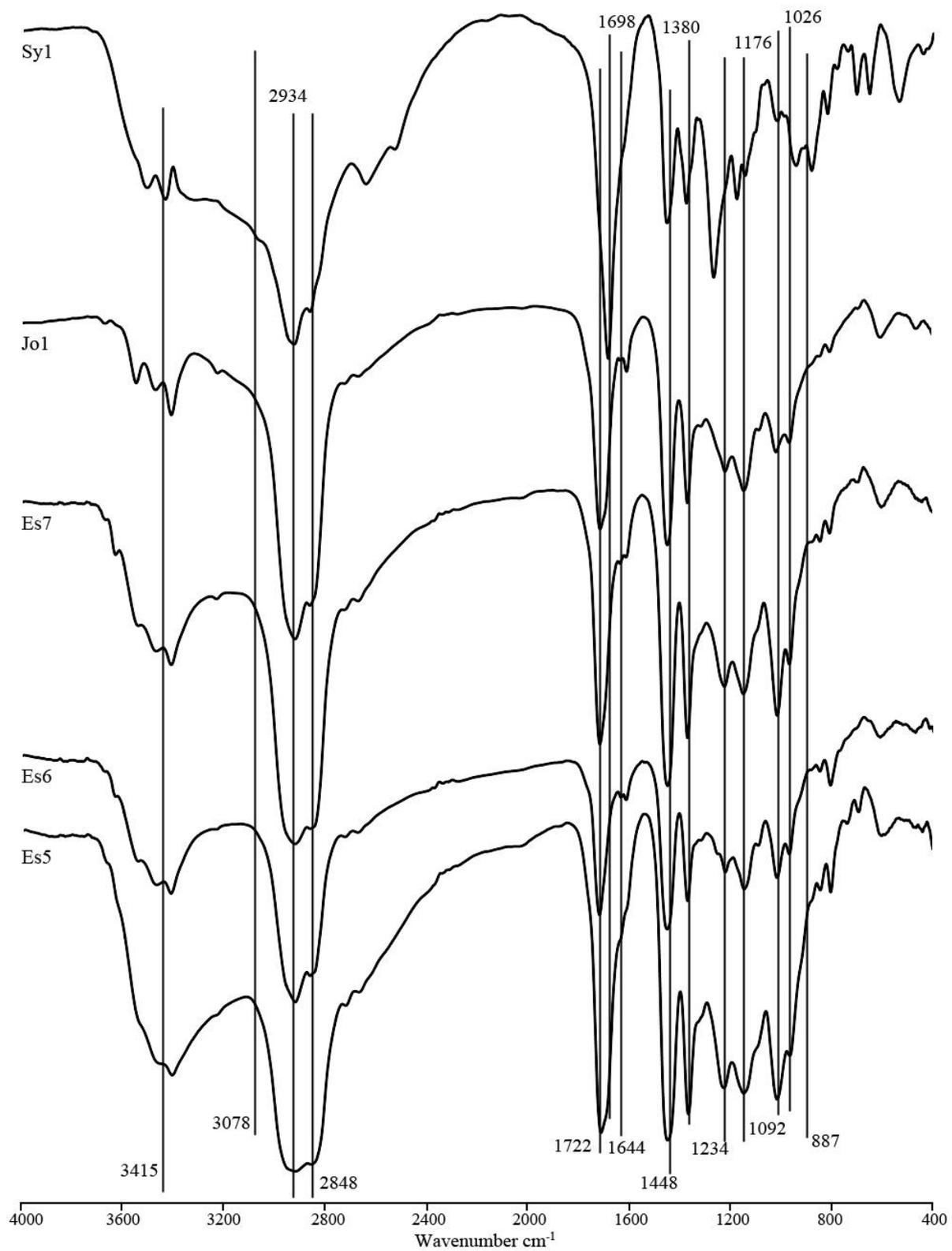
ANNEXE X

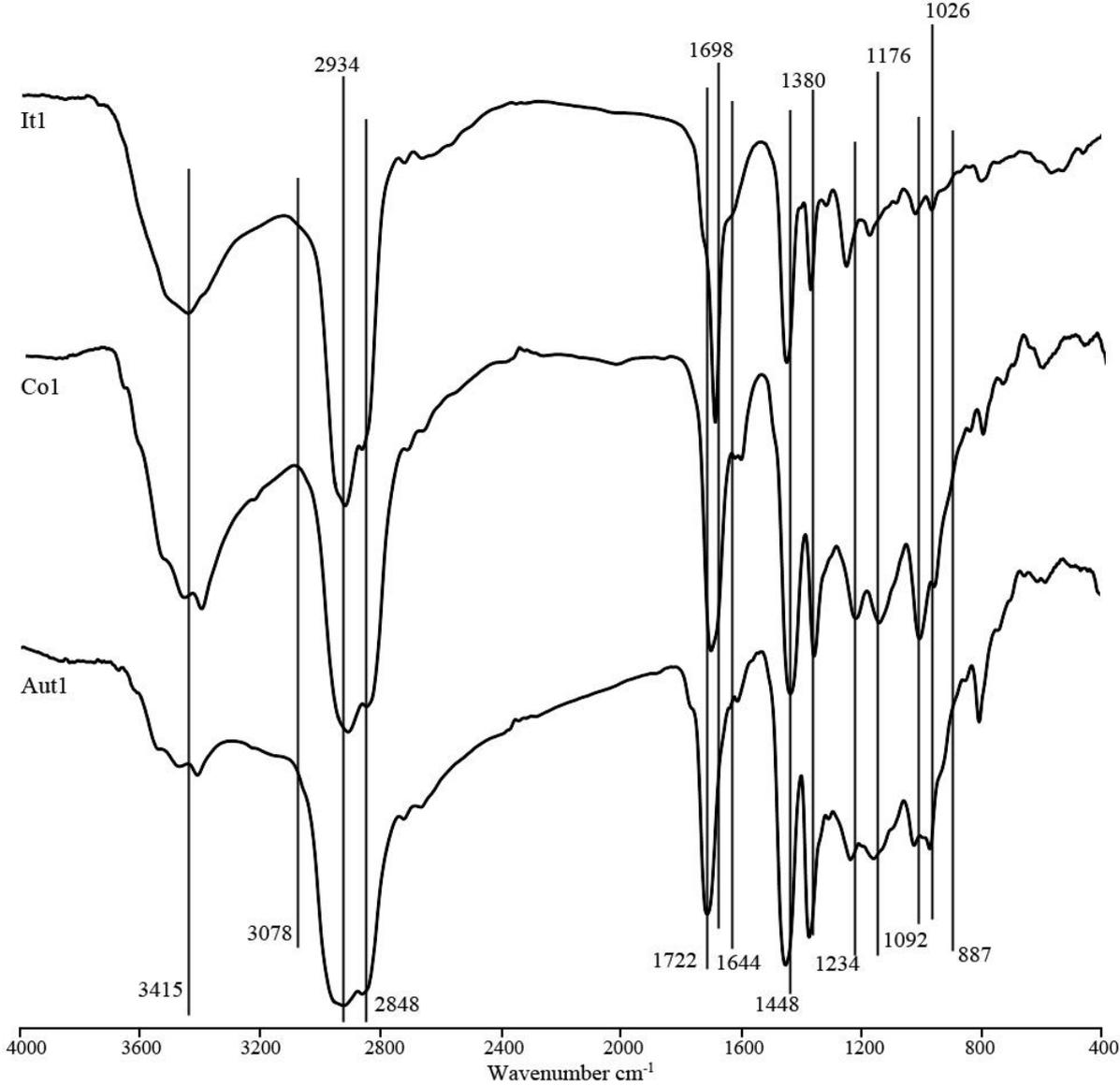
Spectres IR des ambres du Mésozoïques

Spectres Infrarouge des différents ambres Mésozoïques présentés dans Annexe V.





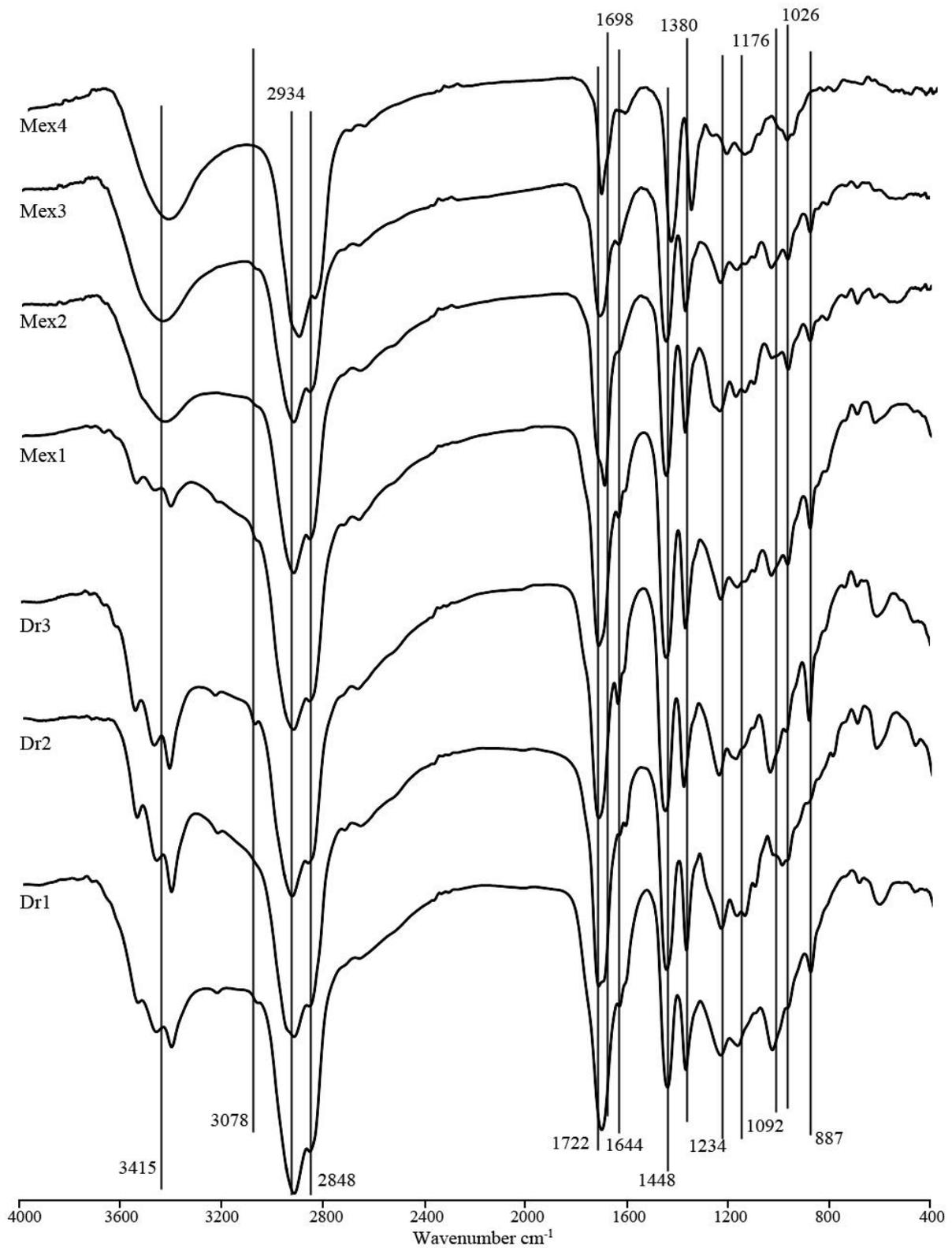


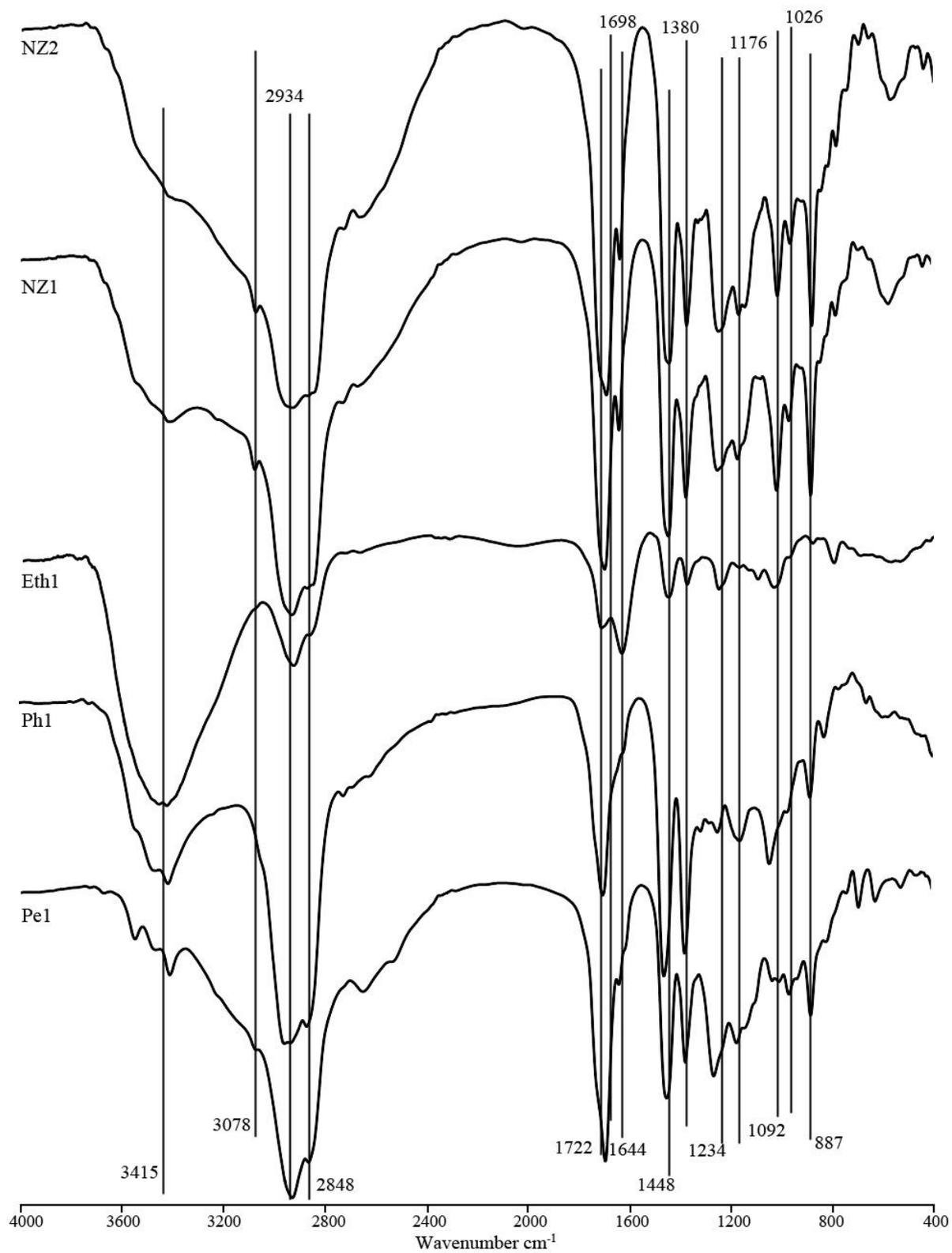


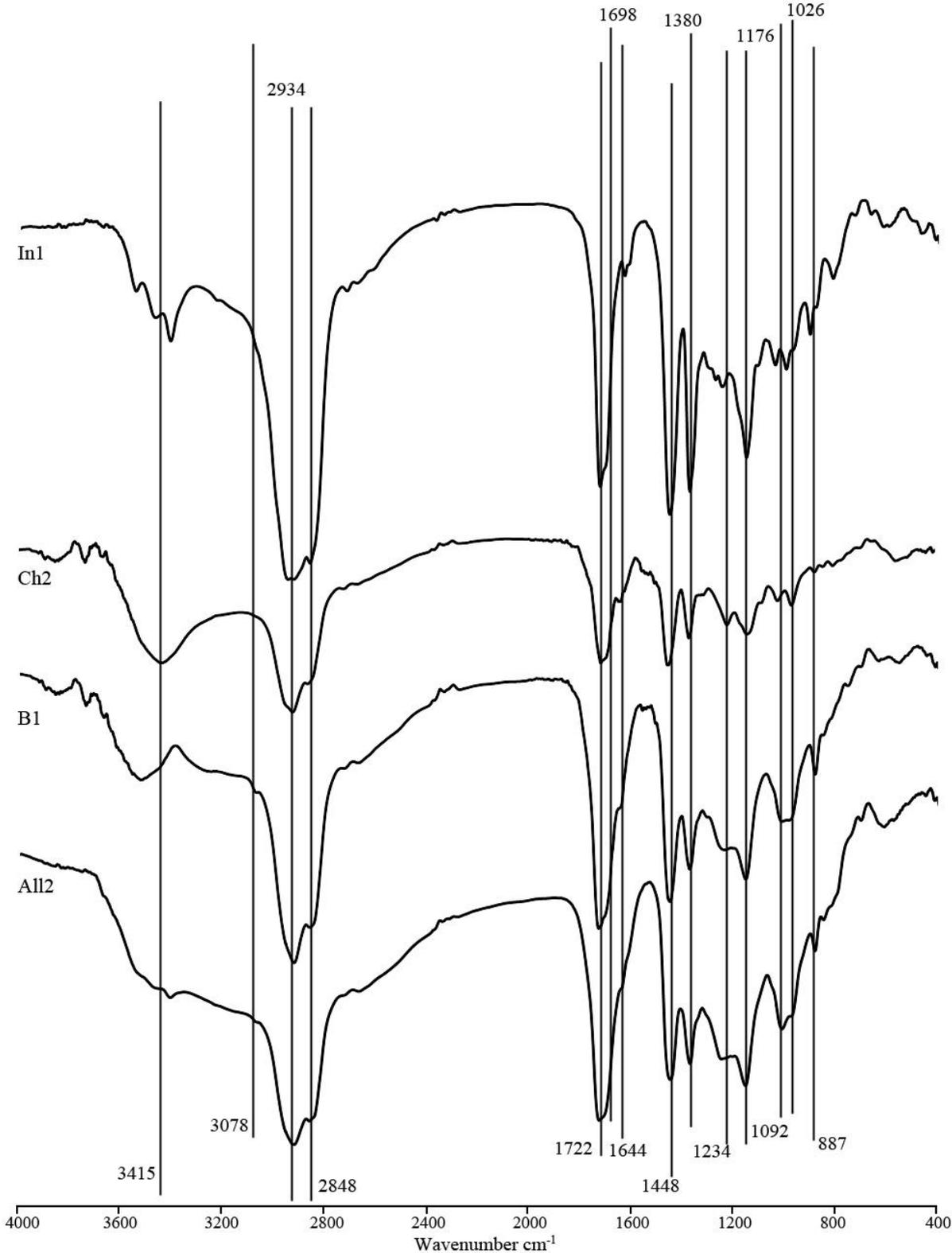
ANNEXE XI

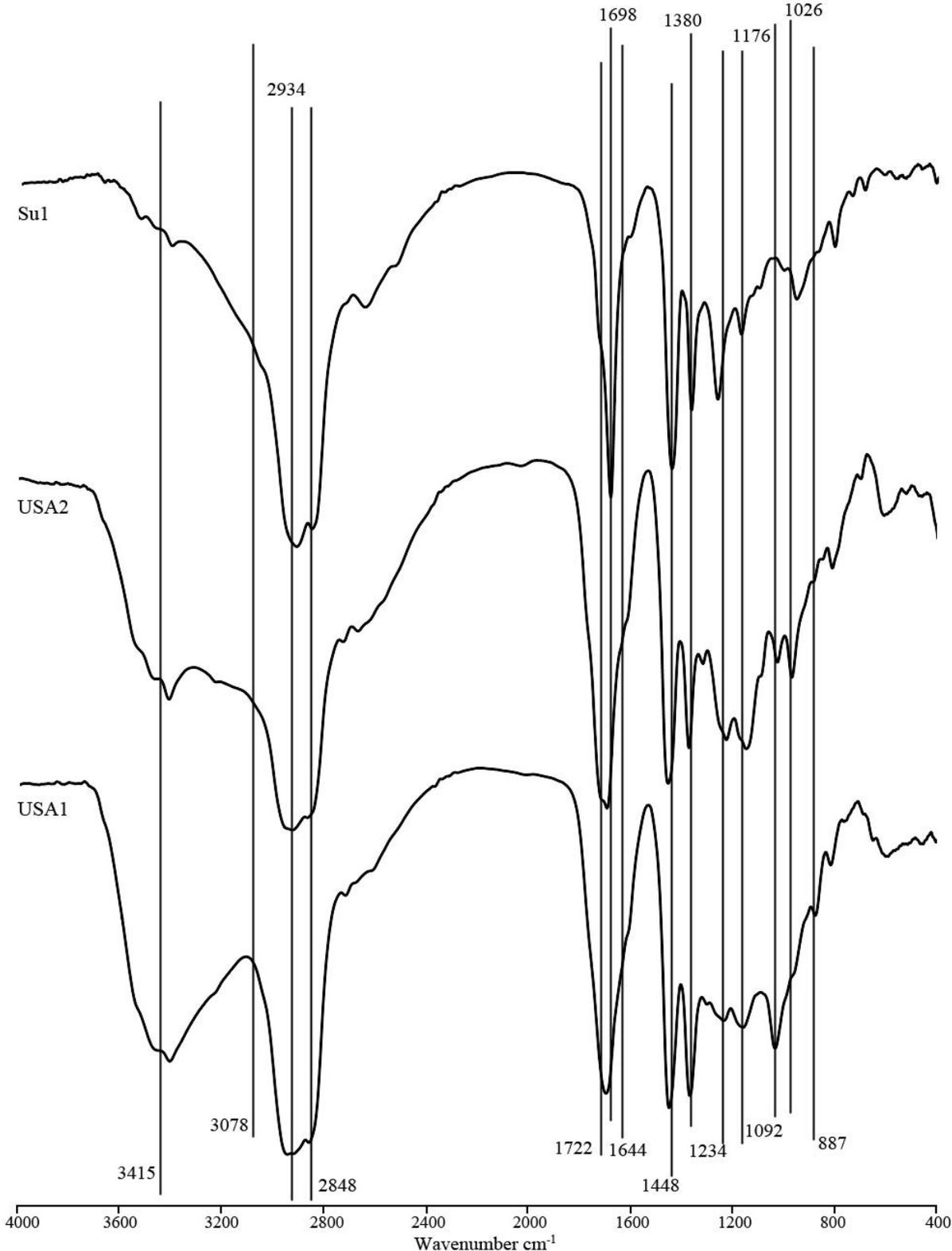
Spectres IR des ambres du Cénozoïques

Spectres Infrarouge des différents ambres Cénozoïques présentés dans Annexe VI.



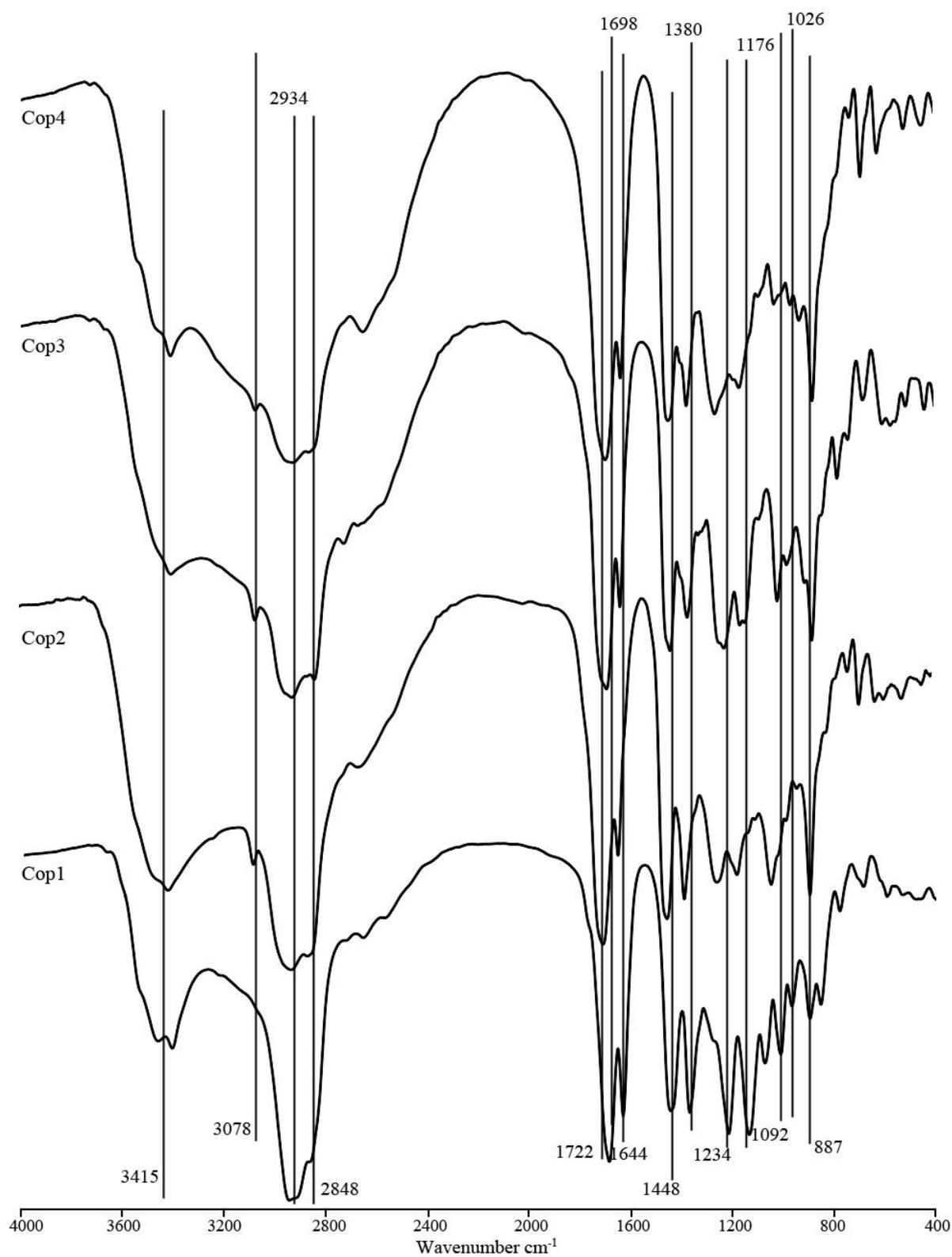


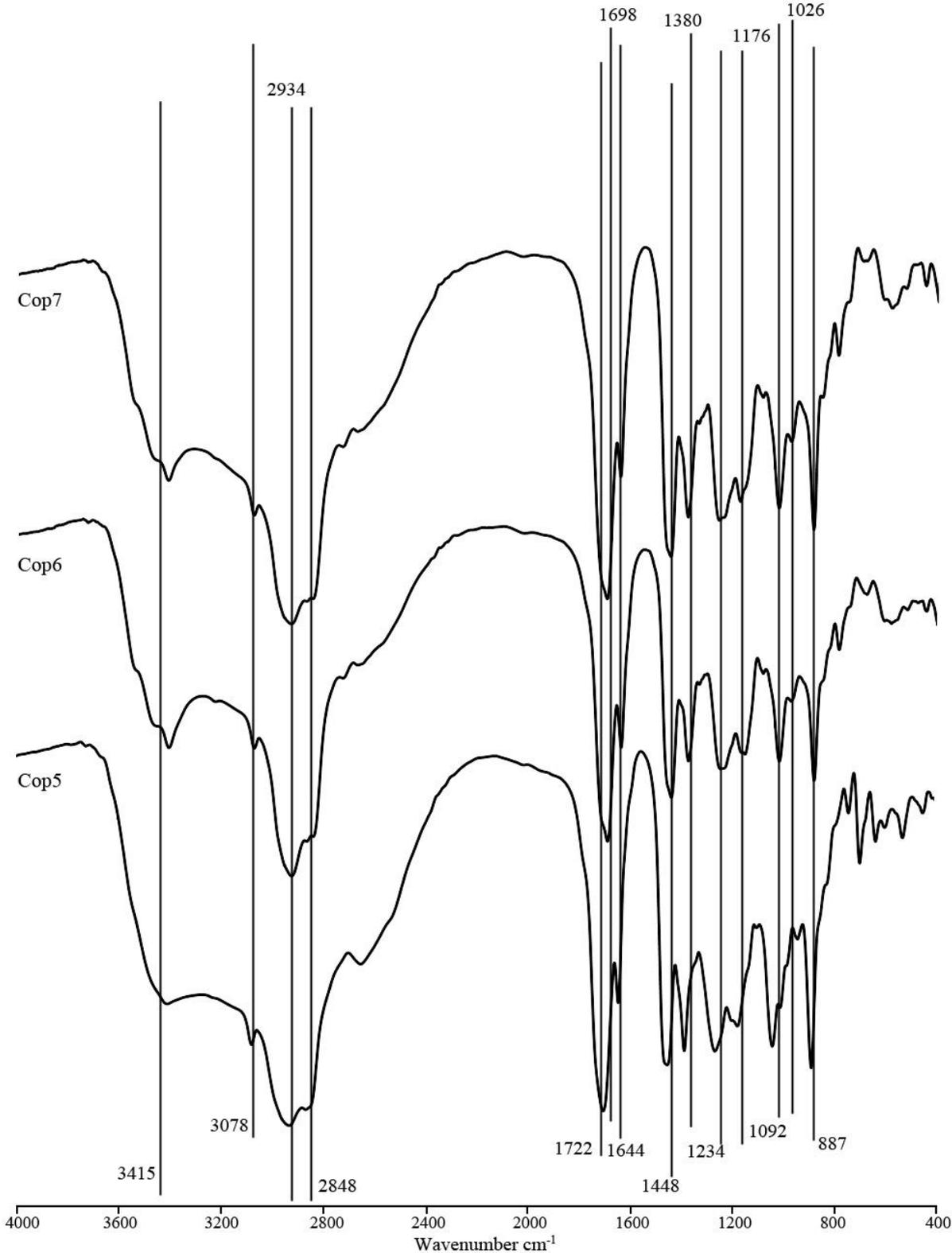




ANNEXE XII

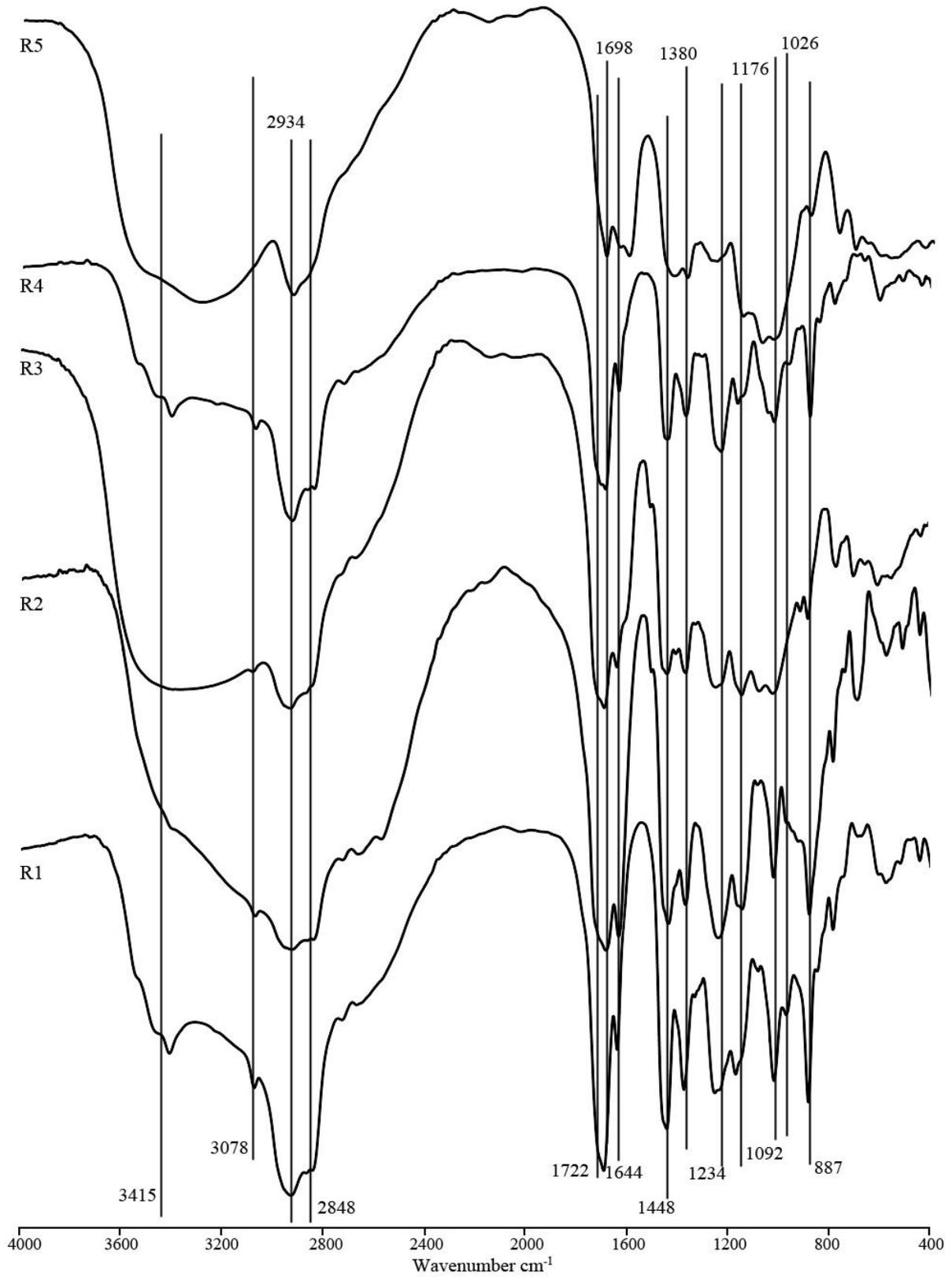
Spectres IR des copals

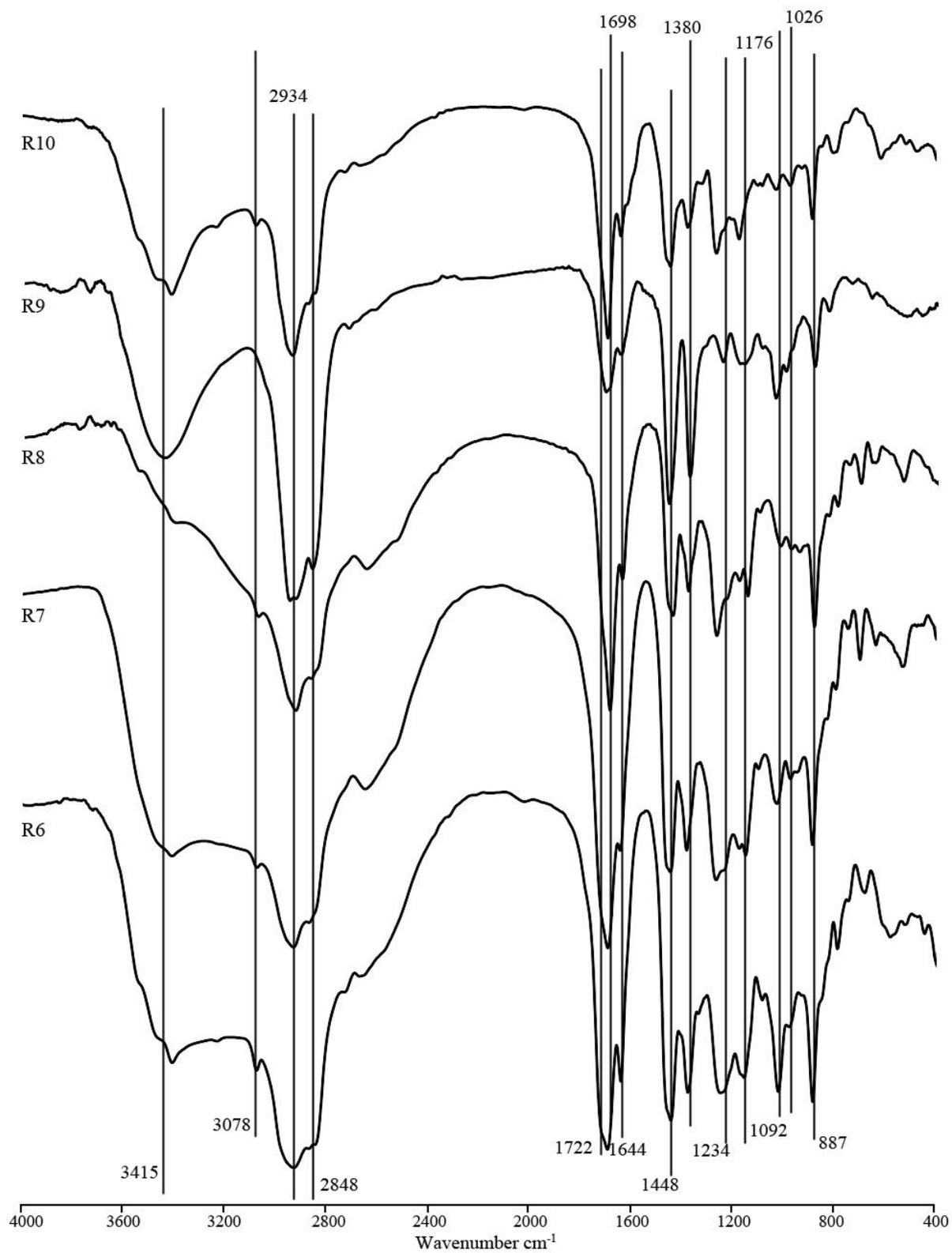


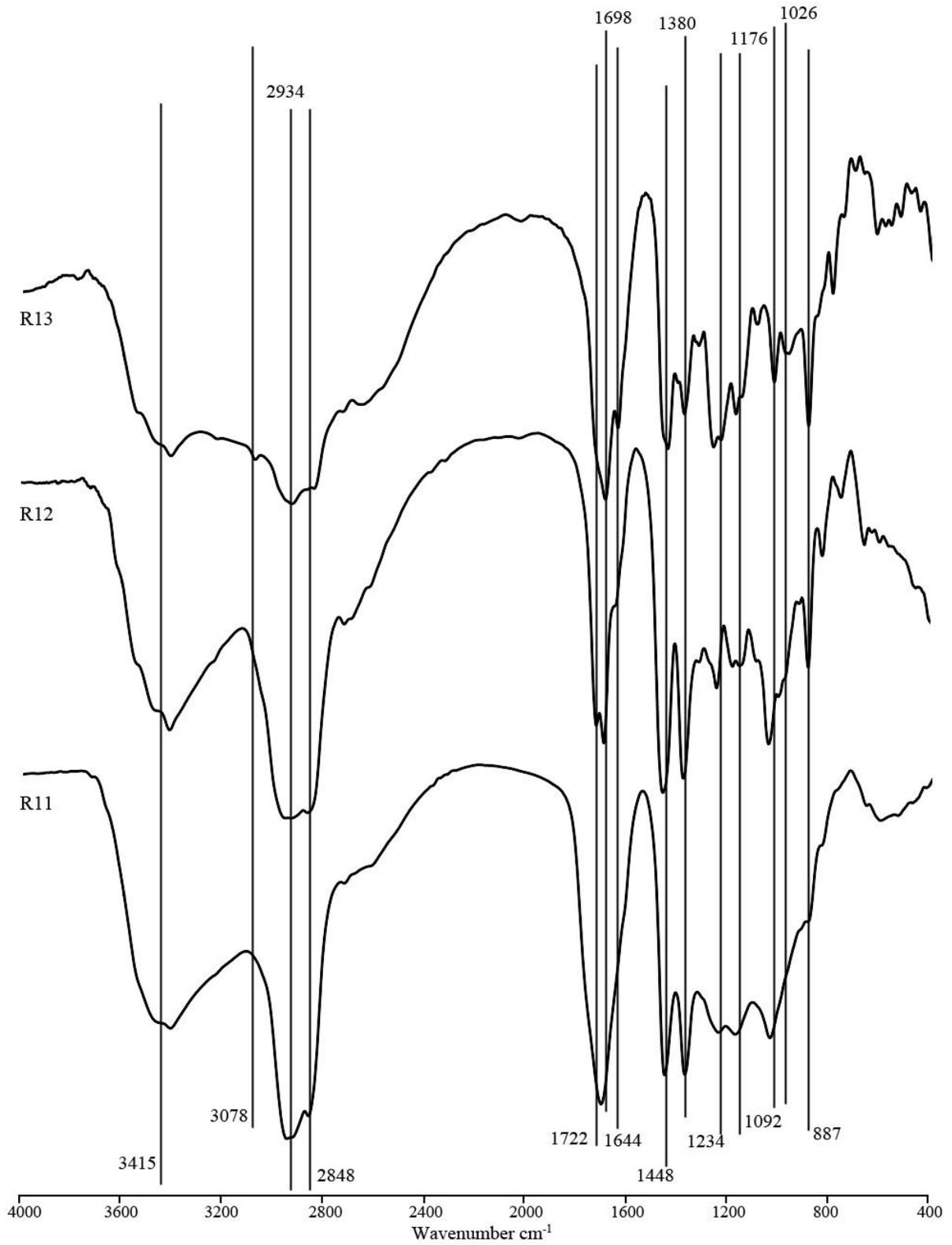


ANNEXE XIII

Spectres IR des résines actuelles

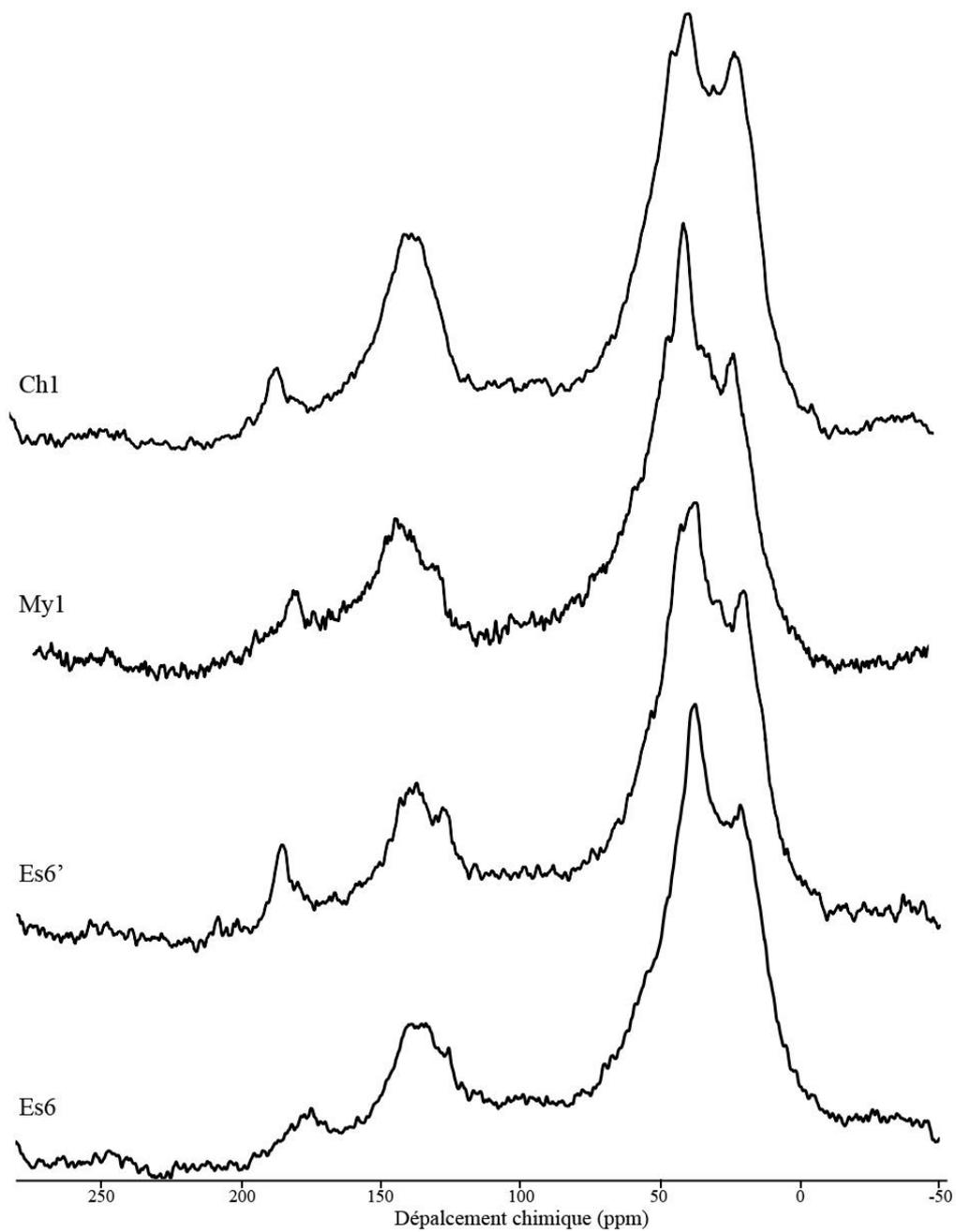


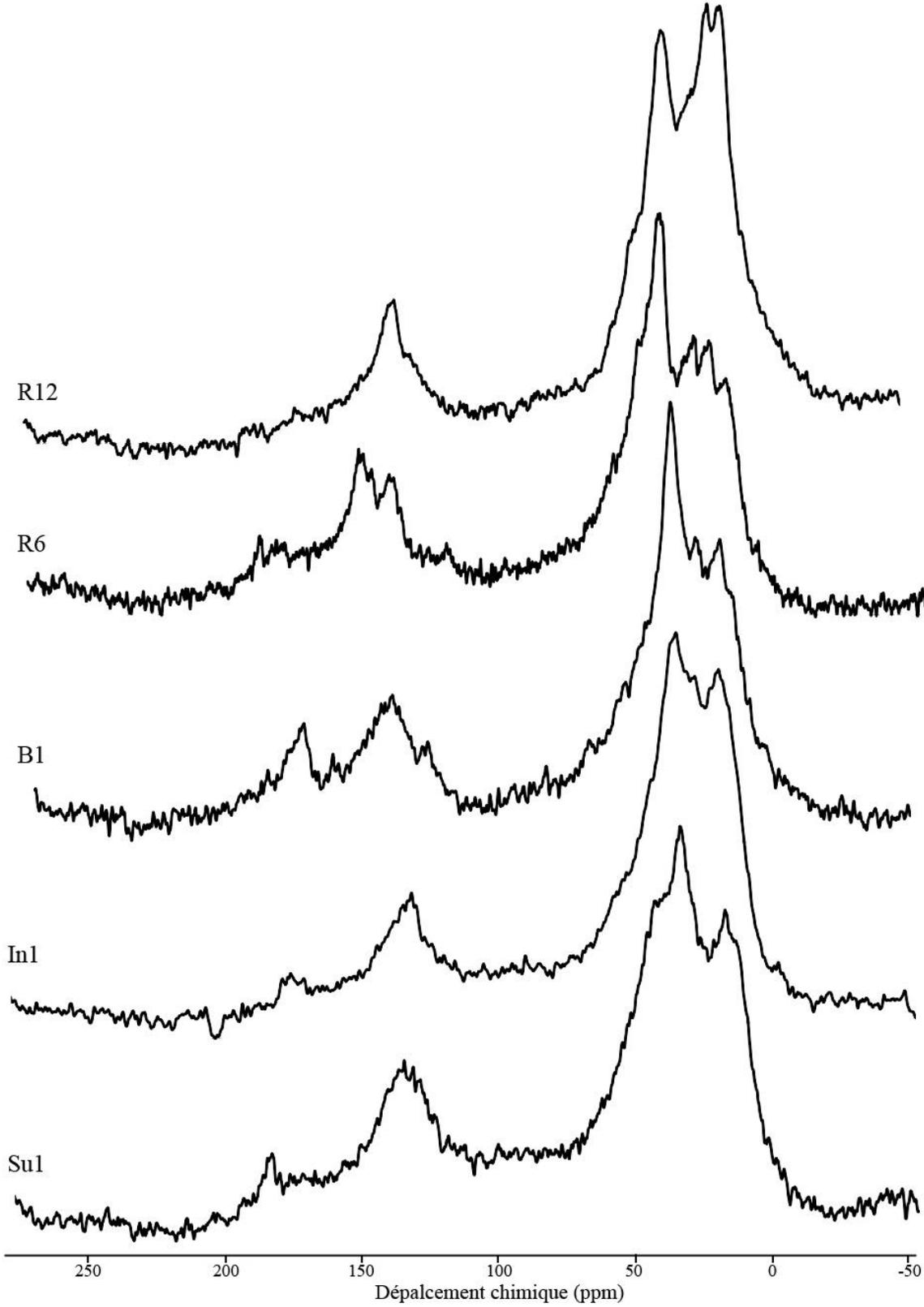




ANNEXE XIV

Spectres RMN ^{13}C des différents ambres cénozoïques et mésozoïques

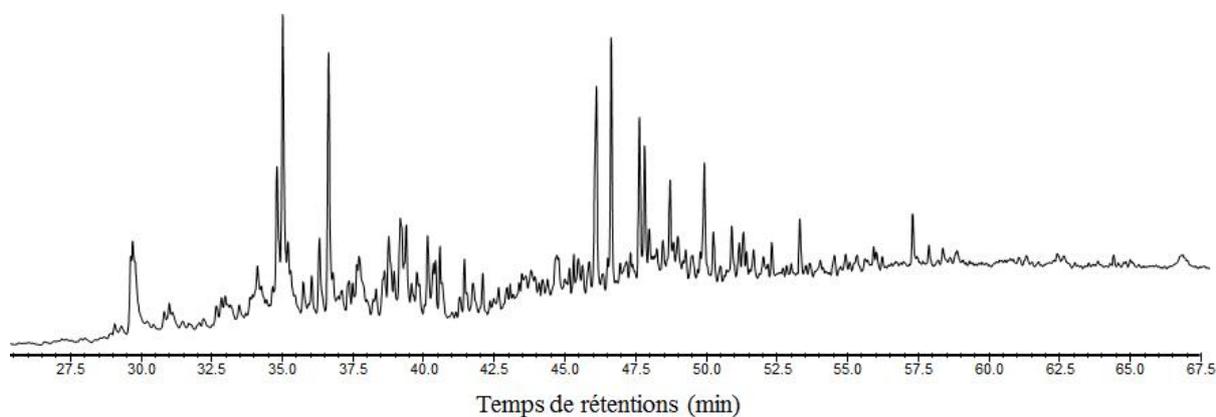




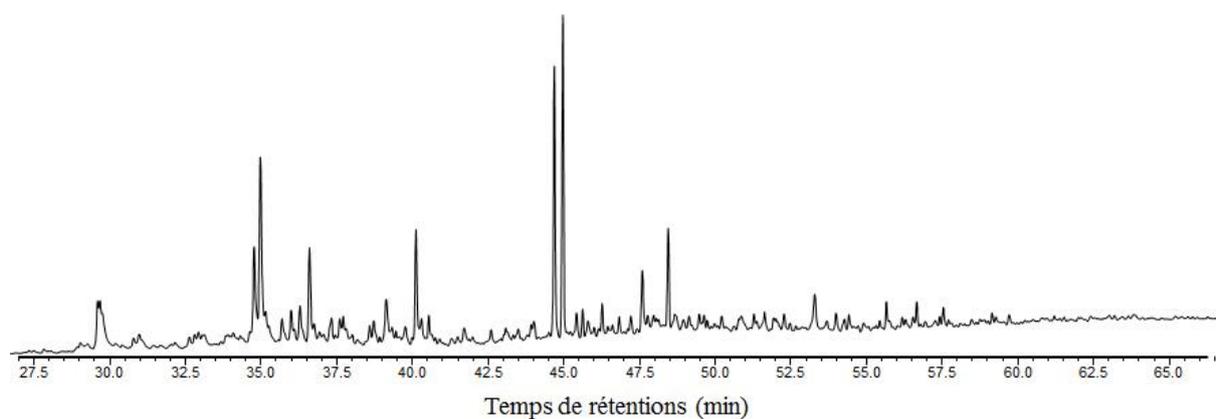
ANNEXE XV

Pyrogrammes des différents ambres des classes Ia et Ib

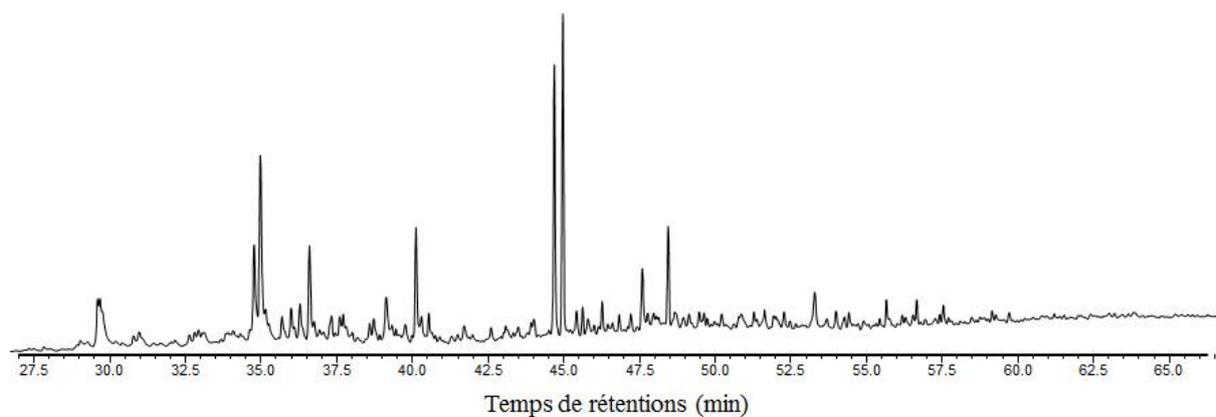
Les molécules identifiées dans les pyrogrammes sont représentées dans l'annexe XVII.



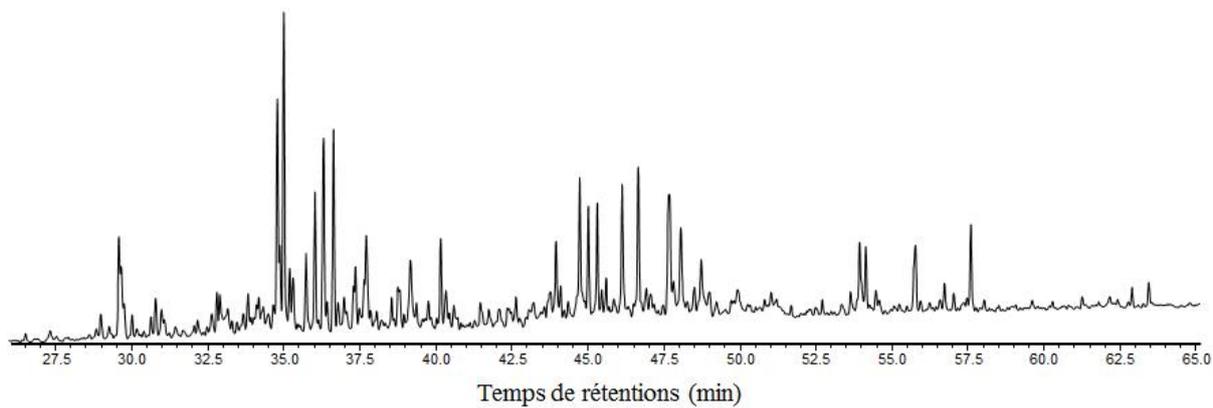
TIC de l'ambre de Peñacerrada, Espagne (Es6)



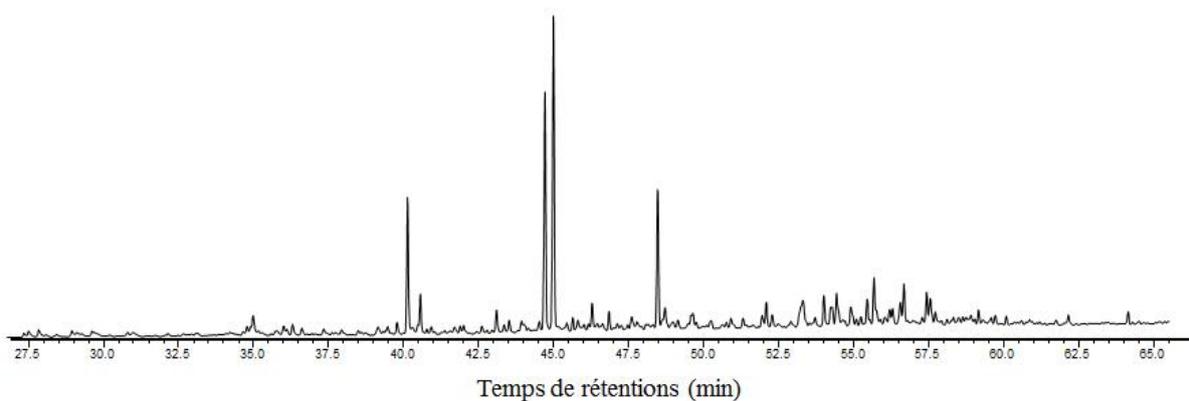
TIC d'un autre morceau d'ambre de Peñacerrada, Espagne (Es6')



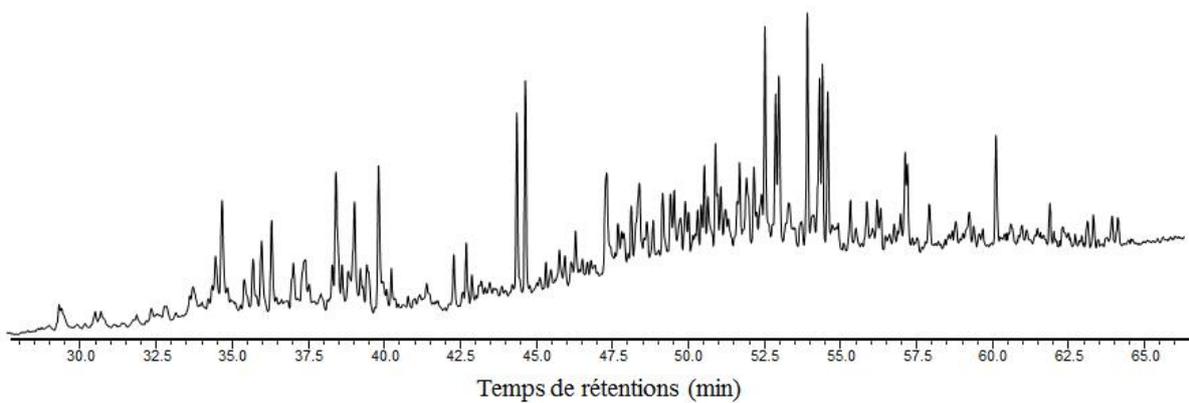
TIC de l'ambre d'Asturies, Espagne (Es1)



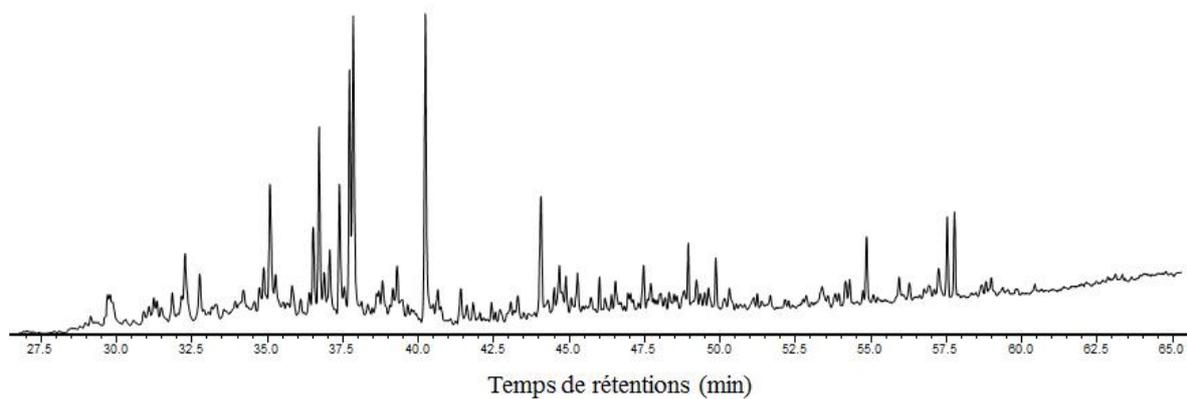
TIC de l'ambre de Myanmar (My1)



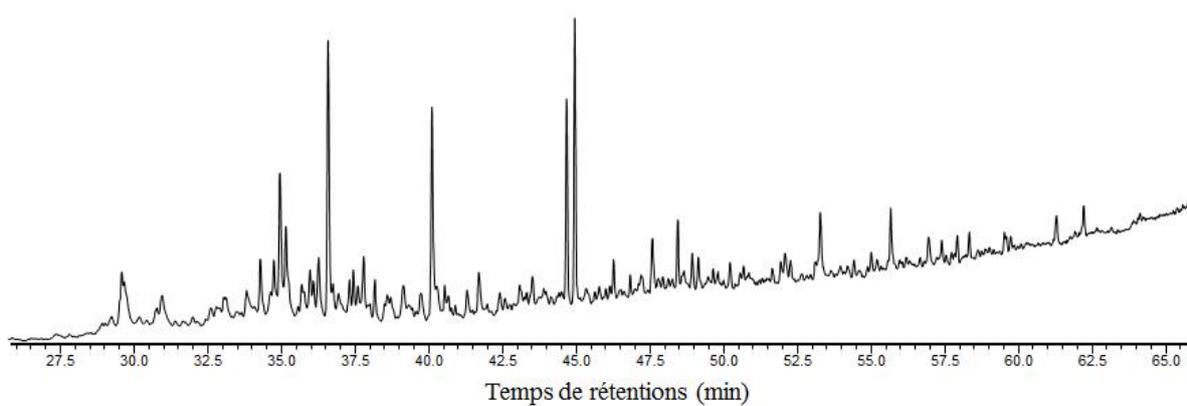
TIC de l'ambre de New Jersey, USA (NJ1)



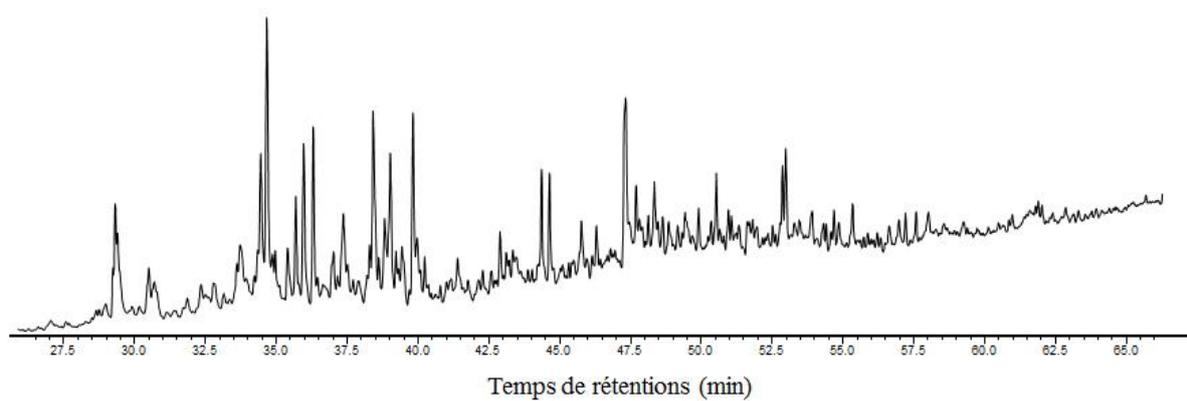
TIC de l'ambre de Grassy Lake, Canada (Ca1)



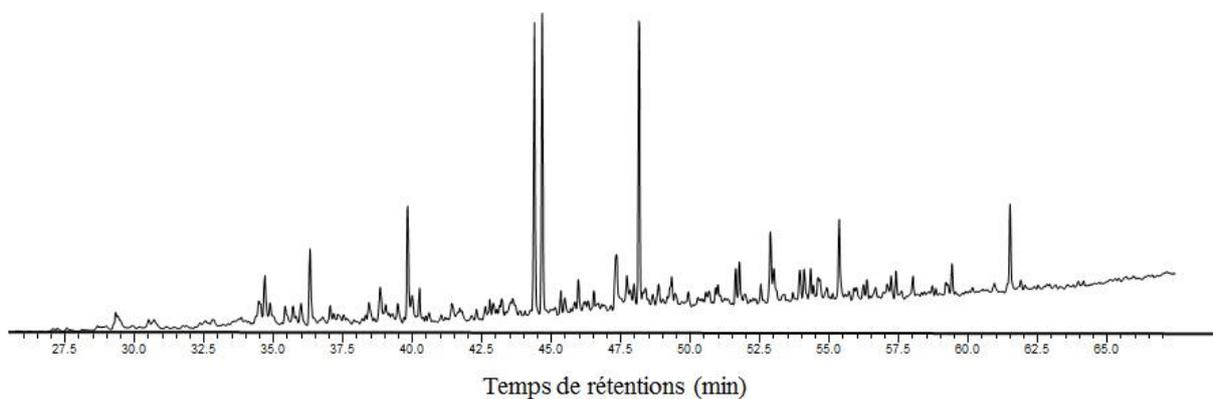
TIC de l'ambre de Golling, Autriche (Aut1)



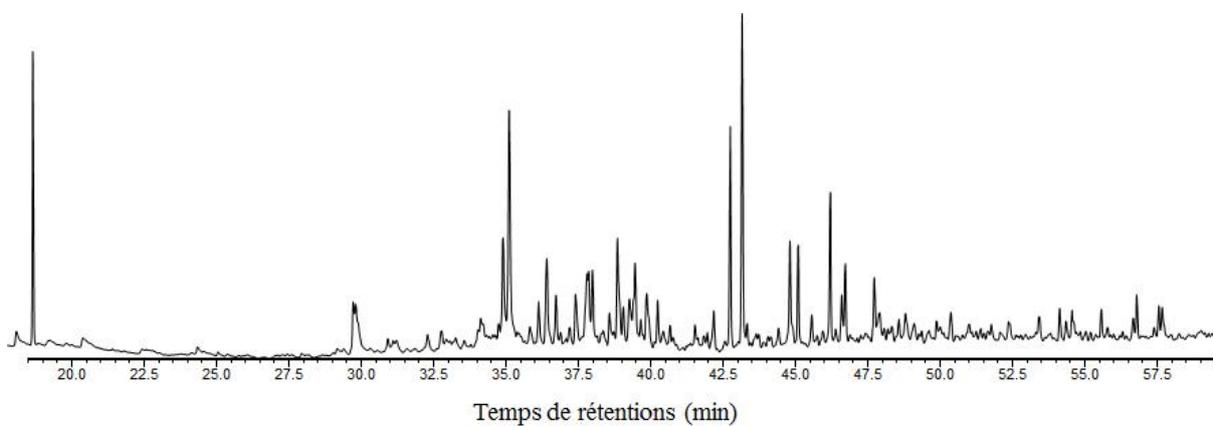
TIC de l'ambre de Xixia, Chine (Ch1)



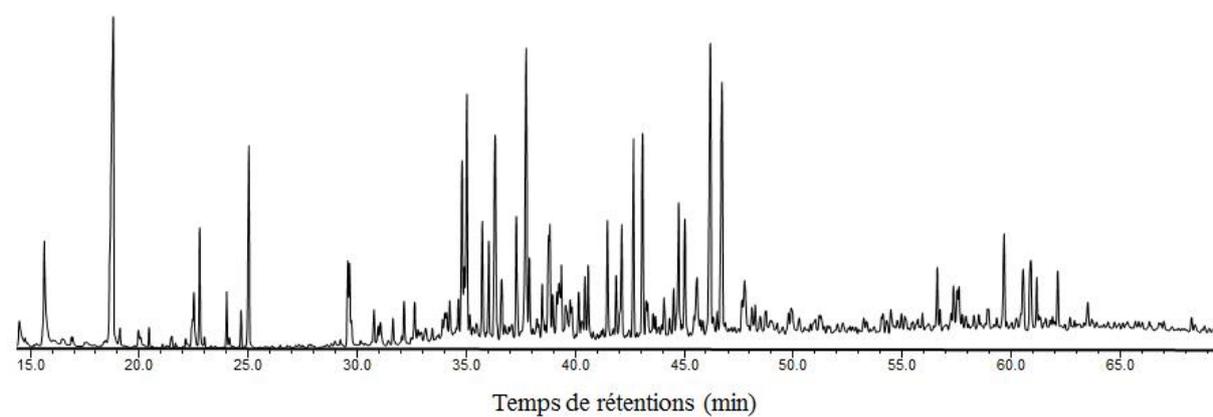
TIC de l'ambre de Fushun, Chine (Ch2)



TIC de l'ambre de Wyoming, USA (USA2)



TIC de l'ambre de Bitterfeld, Allemagne (All2)

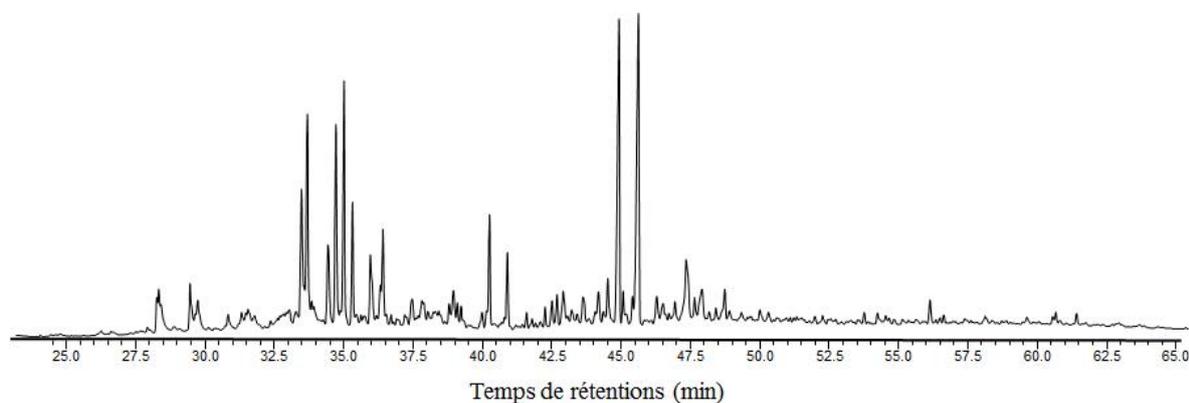


TIC de l'ambre balte (B1)

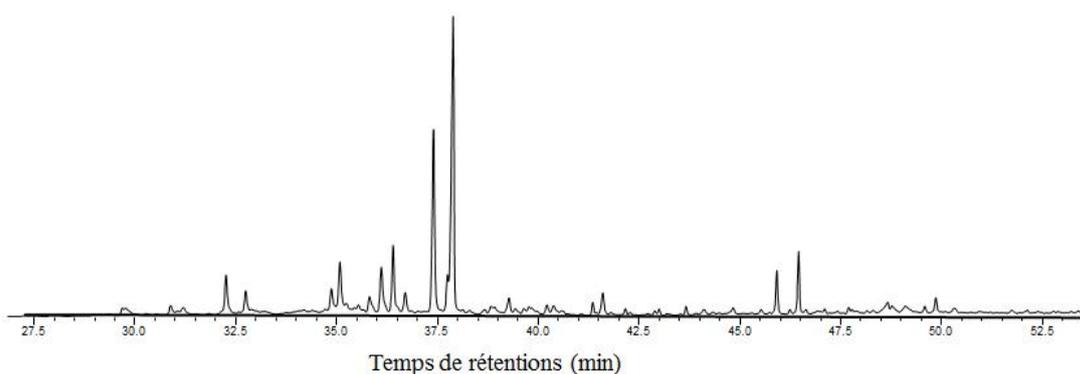
ANNEXE XVI

Pyrogrammes des différents ambres des classes Ic et II

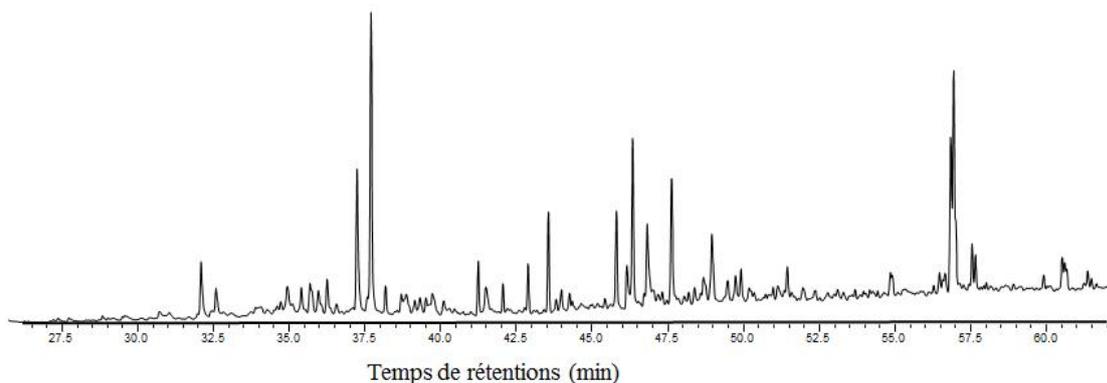
Les molécules identifiées dans les pyrogrammes sont représentées dans l'annexe XVIII et XIX.



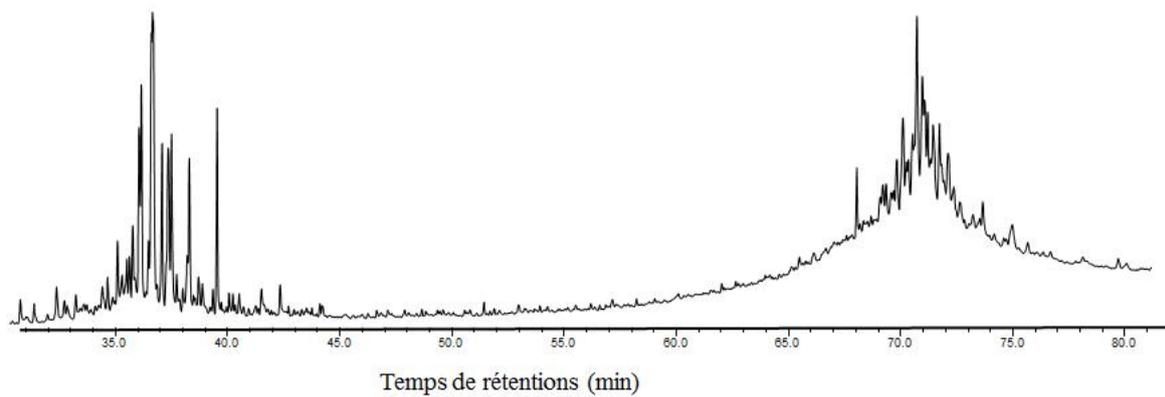
TIC de l'ambre de l'Ethiopie, Classe Ic



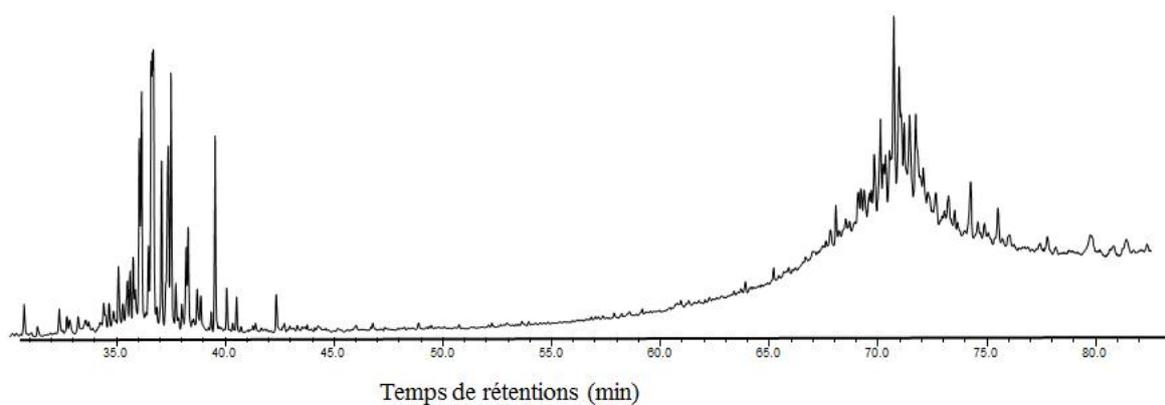
TIC de l'ambre de Chiapas, Mexique, Classe Ic



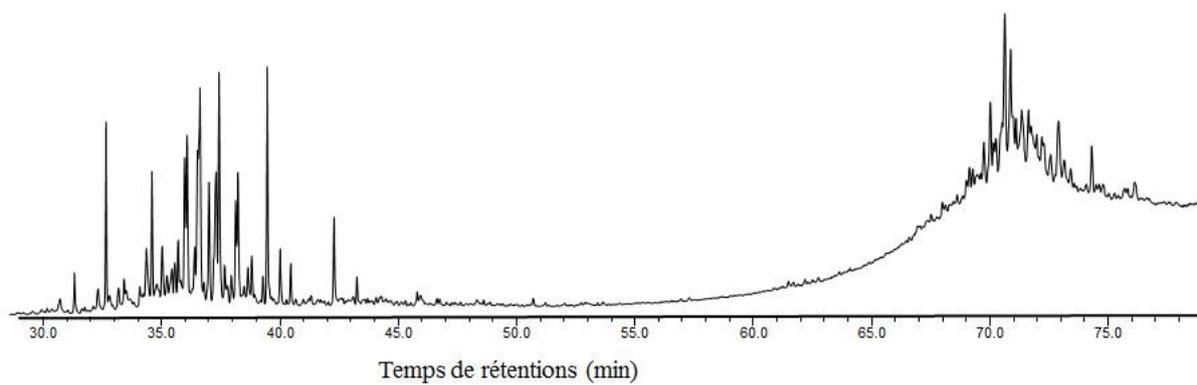
TIC de l'ambre de la République Dominicaine, Classe Ic



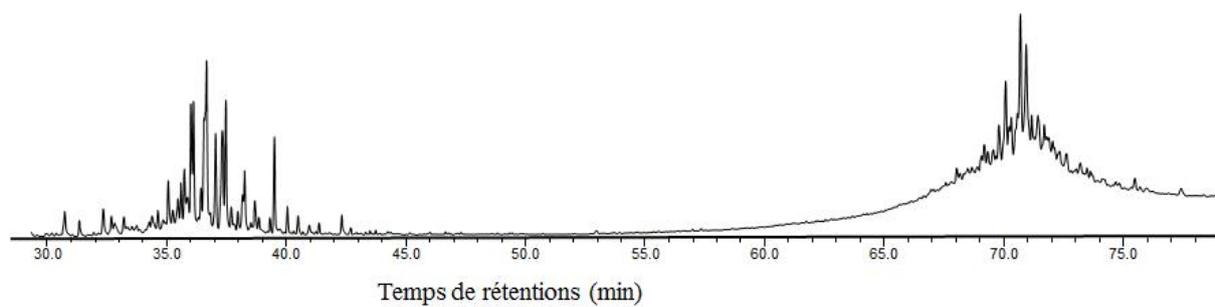
TIC de l'ambre de l'Inde, Classe II



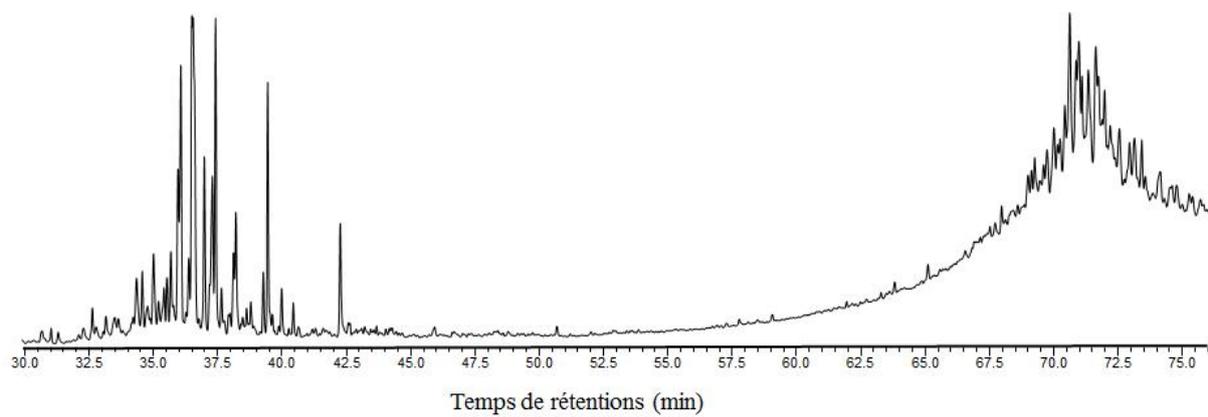
TIC de l'ambre des Philippines, Classe II



TIC de l'ambre d'Arkansas, USA, Classe II



TIC de l'ambre de Thaïlande, Classe II



TIC de l'ambre de Sumatra, Thaïlande, Classe II

ANNEXE XVII

Les molécules identifiées dans des ambres de classes Ia et Ib

Tableau des molécules polylabdanoides des classes Ia et Ib, avec l'acide succinique.

	MW	Es6	Es6'	Es1	My1	NJ1	Ca1	Ch1
<i>Regular labdanoid</i>								
R=CH₃								
I. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	0.071	0.197	0.513	0.251	-	0.188	0.074
II. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	0.340	0.202	0.693	0.356	-	0.369	0.202
III. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,5,6-pentamethyl	206	0.354	0.574	1.932	0.687	0.048	0.667	0.103
IV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	204	0.350	0.510	2.874	0.287	-	0.535	0.024
R=CH₂OH								
V. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	0.975	-	0.764	0.622	-	0.118	-
VI. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	0.554	-	0.328	0.210	-	-	-
VII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl	222	2.752	-	5.096	2.327	-	0.723	-
VIII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	220	2.088	-	5.009	1.377	-	0.378	-
R=CO₂CH₃								
IX. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	-	0.035	-	-	5.999	-	-
X. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	-	0.498	-	-	2.519	-	0.524
XI. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl methyl ester	250	0.054	7.360	1.896	2.426	12.288	2.940	3.372
XII. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl-5-methylene methyl ester	248	0.158	10.552	3.326	2.572	19.292	4.269	5.696
R=CH₂OCH₃								
XIII. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	222	0.099	0.090	0.258	-	-	0.236	-
XIV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	222	-	-	0.100	-	-	0.119	-
XV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,5,6-tetramethyl	236	0.158	0.098	0.560	0.125	-	0.403	-
XVI. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl-5-methylene	234	0.237	0.171	1.116	0.155	-	0.787	-

	Aut1	All2	B1	Ch2	USA2
A. Dimethyl succinate	-	14.281	20.866	-	-
<i>Regular labdanoid</i>					
R=CH₃					
I. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	1.496	0.396	0.470	0.313	0.048
II. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	1.954	0.746	0.640	0.587	0.329
III. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,5,6-pentamethyl	2.779	1.370	1.636	0.541	0.052
IV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	4.106	1.211	0.352	0.543	0.037
R=CH₂OH					
V. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	-	0.543	1.966	0.329	-
VI. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	-	0.731	1.041	0.170	-
VII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl	-	2.984	4.477	1.008	-
VIII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	-	1.284	2.240	0.371	-
R=CO₂CH₃					
IX. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	-	-	0.346	-	2.504
X. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	-	-	0.221	-	1.023
XI. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl methyl ester	-	1.563	1.520	1.413	8.731
XII. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl-5-methylene methyl ester	0.260	2.058	1.770	1.772	10.682
R=CH₂OCH₃					
XIII. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	-	1.114	0.771	0.045	-
XIV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	0.223	0.673	0.414	0.122	-
XV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,5,6-tetramethyl	-	2.680	1.376	0.040	-
XVI. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl-5-methylene	-	4.944	1.820	0.139	0.112

Tableau des molécules identifiés les TIC des ambres, Es6, Es6', Es1, My1 et NJ1 présentés dans annexe XV.

No	Nom du composé	BP	MW	Es6	Es6'	Es1	My1	NJ1
<i>Monoterpenoids</i>								
m1	Fenchane	95	138	-	-	-	-	-
m2	p- and m-cymene	119	134	-	-	-	-	-
m3	Camphene	93	136	-	-	-	-	1.760
1	Fenchone	81	152	-	-	-	-	0.061
2	Fenchol	81	154	-	-	-	-	-
3	Camphor	95	152	-	-	-	-	0.204
4	Borneol	95	154	-	-	-	-	0.609
<i>Sesquiterpenoids</i>								
s1	Dihydrocurcumene	119	204	-	-	-	2.378	2.336
s2	Cuparene	132	202	-	-	-	-	0.232
5	Dihydrocadinene	109	206	0.533	0.374	0.959	0.776	-
6	Calamenene	159	202	1.323	0.642	0.347	1.431	0.523
7	Cadala-1(10),3,8-triene	157	202	1.393	1.325	0.705	0.345	0.381
8	α -Calacorene	157	200	-	-	-	-	-
9	5,6,7,8-Tetrahydrocadalene	187	202	1.907	2.291	2.409	1.750	0.691
10	Calamanene isomer	159	202	0.048	0.192	-	0.099	0.065
11	Cadalene	183	198	0.152	0.247	0.147	0.239	0.057
<i>Diterpenoids</i>								
<i>Abietanes and Podocarpanes</i>								
12	16,17,19-Trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	4.917	3.246	5.605	2.392	1.511
13	Bisnorabietane isomer	109	248	0.138	0.119	-	-	-
14	16,17,18-Trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	1.069	1.434	1.434	0.443	1.181
15	Bisnorabietane	109	248	0.587	0.025	0.263	-	-
16	16,17-Bisnorsimonellite	209	224	0.306	0.110	0.291	0.400	-
17	16,17-Bisnordehydroabietane	227	242	0.196	0.148	0.781	0.535	0.113
18	7-Oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	145	242	0.724	0.258	0.269	0.194	0.117
19	Fichtelite	109	262	0.096	0.231	-	0.060	-
20	Dehydroabietin	159	256	0.183	0.256	0.127	0.054	-
21	19-Norabieta-3,8,11,13-tetraene	239	254	0.140	0.034	0.010	0.082	-
22	Bisnorsimonellite	209	224	0.038	0.045	0.224	-	0.163
23	Methyl-15,16,17-trinorcallitrisate	197	272	-	0.315	0.104	0.080	1.442
24	Methyl-16,17-dinorcallitrisate	211	286	0.139	1.610	0.474	1.352	5.115
25	Methyl-16,17-dinordehydroabietate	211	286	-	2.203	0.309	1.437	5.864
26	Methyl-17-norcallitrisate	225	300	0.145	0.198	0.035	0.110	0.927
27	Methyl-17-nordehydroabietate	225	300	-	0.059	0.078	0.037	0.550
28	Methyl callitrisate	239	314	-	0.166	0.068	0.084	0.306
29	Methyl dehydroabietate	239	314	-	-	-	0.213	0.991
30	16,17-Bisnordehydroabietic acid ^d	211	272	0.684	-	-	-	-
31	12-Hydroxysimonellite	253	268	-	-	-	-	-
32	Methyl-15,16-dehydrocallitrisate	237	312	-	-	-	-	0.124

33	Methyl Abieta-8,11,13,15-tetraen-18-oate	237	312	-	0.014	-	-	0.224
34	unknown abietane skeleton	163	320	-	0.257	0.028	-	0.296
35	Methyl-7-ketodehydroabietate	253	328	-	0.015	0.034	-	0.202
36	Totarol	271	286	-	0.049	-	-	-
37	18-Norferruginol	257	272	0.037	0.079	0.045	-	-
38	18-Nortotarol	257	272	0.049	0.043	0.046	-	-
a1	Dehydroabietin isomere	159	256	-	-	-	-	-
a2	Retene	219	234	-	-	-	-	-
a3	Simonellite	237	252	0.070	-	-	-	-
a4	Dehydroabietol	253	358	-	-	-	-	-
a5	abieta-8,11,13-triene	255	270	-	-	-	-	-
<i>Pimaranes and Isopimaranes</i>								
39	Pimanthrene	206	206	2.963	2.826	2.115	0.235	2.798
40	Methyl 8,15-isopimaradien-18-oate	241	316	-	0.232	-	0.094	0.962
41	Methyl-8-pimaren-18-oate	243	318	-	0.581	0.594	1.928	1.231
42	Methyl-8,15-pimaradiene-18-oate	241	316	-	0.047	-	0.215	0.346
43	Methyl pimarate	121	316	-	0.094	-	0.127	0.236
44	Methyl isopimarate	241	316	-	0.006	-	-	0.153
47	Z-19-Noragathic acid ^e	215	304	0.011	-	0.033	0.054	-
48	E-19-Noragathic acid ^e	215	304	0.056	-	0.013	0.060	-
49	Agathic acid ^e	121	362	-	-	-	-	-
<i>Kauranes and Phyllocladanes</i>								
50	Kaur-16-ene	69	272	0.070	-	-	-	-
<i>Other compounds</i>								
52	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	95	110	2.204	0.900	2.052	0.350	0.749
53	1,3-Dimethylbenzene	91	106	1.020	0.743	1.597	1.144	0.591
54	1,2-Dimethylbenzene	91	106	0.223	0.804	1.298	0.815	-
55	1-Methyl-3-ethylbenzene	105	120	0.393	0.333	-	0.165	0.094
56	1,2,4-Trimethylbenzene	105	120	1.141	0.119	-	0.826	0.018
57	1,2,3-Trimethylbenzene	105	120	3.716	0.912	1.525	0.859	1.097
58	Tetramethylbenzene	119	134	0.694	0.242	0.269	0.381	0.392
59	Norchrysanthemic acid methyl ester	109	168	0.008	2.203	0.807	0.405	9.982
60	1,3-Bis(1-methyl ethyl) benzene	147	162	0.073	0.184	0.080	0.052	-
Naph	Naphtalene	128	128	-	-	-	2.602	-
61	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	81	178	2.376	2.438	1.944	3.149	0.656
62	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aR, 8aS]	95	178	1.983	1.369	1.387	1.470	0.246
iso1	Isomere 61,62,65,67	105	176	1.924	1.723	1.615	1.178	0.138
63	2-Methylnaphthalene	142	142	0.059	0.033	0.220	1.239	0.066
64	1-Methylnaphthalene	142	142	0.080	0.086	0.025	1.021	0.085
65	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	81	178	0.141	0.169	0.384	0.574	0.247
66	1,2,3,4-Tetrahydro-1,5-dimethylnaphthalene	145	160	1.732	1.452	0.774	1.522	0.600
67	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl[1R, 4aR, 8aS]	95	178	0.167	0.102	0.159	0.319	0.079

Annexes

iso2	Isomere 61,62,65,67	105	176	0.854	0.072	1.249	0.074	-
68	1,5,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	159	174	0.214	0.273	0.528	0.467	0.132
69	Tetramethyldecalin	109	194	0.920	0.563	0.441	1.267	0.058
70	Dimethyl naphthalene	156	156	0.683	0.535	0.725	0.626	0.831
71	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1R, 4aS, 8aS]	95	192	9.153	9.202	9.277	10.093	1.273
72	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	108	190	6.385	4.655	7.929	4.102	1.186
73	6-Methylheptylbenzene	147	190	2.782	2.077	0.560	3.459	
iso3	Isomere 71,72,74,75	119	190	0.349	0.779	2.097	1.374	0.267
74	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	192	1.210	1.537	2.401	3.912	0.641
75	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	93	190	0.883	0.960	1.855	2.209	0.441
76	Ionene	159	174	17.650	11.973	6.382	10.160	1.813
77	Trimethylisopentylbenzene	133	190	1.966	1.008	0.364	1.000	0.068
78	Methylionene	173	188	2.095	2.457	2.832	2.476	0.268
79	1,2,3,4,-Tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene	133	188	1.072	0.086	0.191	1.000	0.034
80	1,4,5-Trimethylnaphthalene	155	170	3.933	5.437	2.387	3.167	0.519
81	Methylionene isomer	173	188	1.145	0.587	0.466	0.495	-
82	Tetramethyl naphthalene	169	184	1.681	1.849	0.943	0.425	0.723
83	1,2,4,5-Tetraisopropylbenzene	231	246	0.294	0.009	0.285	0.168	0.157
84	2,5,8-Trimethyl-1-butyltetralin	159	230	1.661	-	1.222	5.232	-
85	3,7-Dimethyloctylxylene	119	246	0.627	-	0.333	1.419	-
86	Squalene	69	410	0.346	0.340	-	-	-
	Unknown compound	185-93	260	-	1.731	1.385	0.204	4.632

Tableau des molécules identifiés les TIC des ambres, Ca1, Ch1, Aut1, All2, B1, Ch2 et USA2
présentés dans annexe XV.

No	Nom du composé	BP	MW	Ca1	Ch1	Aut1	All2	B1	Ch2	USA2
<i>Monoterpenoids</i>										
m1	Fenchane	95	138					0.160	0.690	
m2	p- and m-cymene	119	134					0.577		0.345
m3	Camphene	93	136	1.121				4.347	0.236	0.457
1	Fenchone	81	152	0.820				0.262		0.775
2	Fenchol	81	154	0.167				2.319		0.071
3	Camphor	95	152	1.070			0.052	0.883	0.110	1.630
4	Borneol	95	154	0.242			0.187	8.932		0.141
<i>Sesquiterpenoids</i>										
s1	Dihydrocurcumene	119	204					3.029		1.061
s2	Cuparene	132	202						1.116	
5	Dihydrocadinene	109	206		0.203	0.093	0.422	0.187	0.450	
6	Calamenene	159	202	0.679	1.237	0.353	2.193	0.393	0.902	0.347
7	Cadala-1(10),3,8-triene	157	202	2.070	0.984	0.941	0.341	0.229	2.310	0.789
8	α -Calacorene	157	200							
9	5,6,7,8-Tetrahydrocadalene	187	202	0.652	0.937	0.240	0.685	0.371	1.957	2.202
10	Calamanene isomer	159	202	0.245	0.951	0.217	0.620	0.440	0.235	0.204
11	Cadalene	183	198	0.321		0.197	0.179		0.156	0.374
<i>Diterpenoids</i>										
<i>Abietanes and Podocarpanes</i>										
12	16,17,19-Trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	2.221	1.766	0.420	2.436	0.723	2.964	2.171
13	Bisnorabietane isomer	109	248				0.185	0.074		
14	16,17,18-Trisnorabieta-8,11,13-triene	131	228	2.658	0.567	0.100	0.838	0.357	1.850	0.709
15	Bisnorabietane	109	248	0.215		0.066	0.052	0.019		
16	16,17-Bisnorsimonellite	209	224	0.987	0.336	0.160	0.110		0.711	0.361
17	16,17-Bisnordehydroabietane	227	242	0.802	0.076		0.174	0.154	0.227	0.139
18	7-Oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene	145	242	0.957	0.818	0.741	0.161	0.097	0.982	0.572
19	Fichtelite	109	262		0.110		0.143	0.057	0.233	
20	Dehydroabietin	159	256	2.857	0.248	0.123	0.016	0.257	0.168	0.928
21	19-Norabieta-3,8,11,13-tetraene	239	254	0.263	0.195	0.059	0.065	0.039	0.408	0.137
22	Bisnorsimonellite	209	224	0.300	0.251	0.305	0.133	0.042	0.263	0.152
23	Methyl-15,16,17-trinorcallitrisate	197	272		0.202		0.086	0.028		0.540
24	Methyl-16,17-dinorcallitrisate	211	286	1.325	2.129		0.262	0.170	0.877	5.141
25	Methyl-16,17-dinordehydroabietate	211	286	2.422	0.557		1.775	0.735	0.560	1.797
26	Methyl-17-norcallitrisate	225	300	0.164	0.976		0.043	0.039	0.160	1.631
27	Methyl-17-nordehydroabietate	225	300	0.292	0.422		0.067	0.050	0.321	1.315
28	Methyl callitrisate	239	314	0.134	0.723		0.418	3.580	0.474	0.981
29	Methyl dehydroabietate	239	314	1.220	1.048				0.245	0.481
30	16,17-Bisnordehydroabietic acid ^d	211	272							
31	12-Hydroxysimonellite	253	268	5.145					0.505	0.985

Annexes

32	Methyl-15,16-dehydrocallitrisate	237	312		0.226					0.151
33	Methyl Abieta-8,11,13,15-tetraen-18-oate	237	312		0.111		0.070	0.113		0.121
34	unknown abietane skeleton	163	320							
35	Methyl-7-ketodehydroabietate	253	328		0.164			0.083		
36	Totarol	271	286							
37	18-Norferruginol	257	272	0.570				0.088	0.087	
38	18-Nortotarol	257	272	1.310				0.029	0.228	0.030
a1	Dehydroabietin isomere	159	256	1.659	0.232		0.107	0.197	0.378	0.429
a2	Retene	219	234	0.585	0.213			0.083	0.407	0.322
a3	Simonellite	237	252	0.425	0.313			0.018	0.366	0.358
a4	Dehydroabietol	253	358	1.744				0.341		0.132
a5	abieta-8,11,13-triene	255	270	2.744				0.130	1.290	1.680
<i>Pimaranes and Isopimaranes</i>										
39	Pimanthrene	206	206	9.248	3.671	0.740	1.285	0.291	4.838	2.863
40	Methyl 8,15-isopimaradien-18-oate	241	316	0.568			0.231	0.663	0.180	0.245
41	Methyl-8-pimaren-18-oate	243	318	1.686	0.181		0.541	0.671	0.601	0.847
42	Methyl-8,15-pimaradiene-18-oate	241	316	0.272			0.055	0.039		0.122
43	Methyl pimarate	121	316	0.095	0.364		0.053	0.193		0.141
44	Methyl isopimarate	241	316					0.114		
47	Z-19-Noragathic acid [°]	215	304					0.061		
48	E-19-Noragathic acid [°]	215	304					0.063		
49	Agathic acid [°]	121	362					0.192		
<i>Kauranes and Phyllocladanes</i>										
50	Kaur-16-ene	69	272							
<i>Other compounds</i>										
52	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	95	110	0.391	0.306	0.825	2.690	0.443	0.485	0.494
53	1,3-Dimethylbenzene	91	106	1.045	0.367	4.880	3.216	0.247	1.208	0.334
54	1,2-Dimethylbenzene	91	106	0.539	1.524	5.757	2.184	0.631	1.997	0.031
55	1-Methyl-3-ethylbenzene	105	120	0.392	0.938	0.536	1.494	0.534	0.243	0.240
56	1,2,4-Trimethylbenzene	105	120	0.915	1.156	0.708	0.916	0.257	1.461	0.554
57	1,2,3-Trimethylbenzene	105	120	1.046	2.405	8.024	1.692	0.373	1.781	0.680
58	Tetramethylbenzene	119	134			1.861	0.335	0.197	0.343	0.175
59	Norchrysamthemic acid methyl ester	109	168	0.355	0.995	0.197	1.062	0.449	0.476	1.484
60	1,3-Bis(1-methyl ethyl) benzene	147	162	0.037	0.631	0.177	0.093	0.063	0.253	0.120
Naph	Naphtalene	128	128							
61	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aS, 8aS]	81	178	0.688	2.173	1.149	2.752	1.655	3.210	1.183
62	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1R, 4aR, 8aS]	95	178	0.439	0.722	0.818	1.267	1.393	1.379	0.539
iso1	Isomere 61,62,65,67	105	176	0.135	0.893	0.417	0.884	0.547	0.936	0.481
63	2-Methylnaphthalene	142	142	0.066	0.055	0.070	0.066	0.018	0.038	0.064
64	1-Methylnaphthalene	142	142	0.277	0.133	0.218	0.044	0.025	0.150	0.110
65	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	81	178	0.588	0.322	0.305	0.424	0.355	0.984	0.262
66	1,2,3,4-Tetrahydro-1,5-	145	160	0.964	1.928	1.423	0.991	0.765	1.662	0.819

Annexes

	dimethylnaphthalene									
67	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl [IR, 4aR, 8aS]	95	178	0.088	0.495		0.344	0.329	0.400	0.106
iso2	Isomere 61,62,65,67	105	176	0.023		1.309	0.188	0.174	0.142	0.044
68	1,5,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	159	174	0.315	0.085	1.664	0.688	0.278	0.509	0.068
69	Tetramethyldecalin	109	194	0.273	0.325	0.620	0.275	0.112	0.489	0.301
70	Dimethyl naphthalene	156	156	1.616	1.665	1.395	0.302	0.228	1.292	0.708
71	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [IR, 4aS, 8aS]	95	192	2.856	3.109	2.584	7.643	5.590	6.631	2.618
72	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [IR, 4aS, 8aS]	108	190	2.762	2.682	2.690	5.988	2.622	5.023	1.569
73	6-Methylheptylbenzene	147	190	0.963	6.866	1.971	0.329	0.340	2.598	2.671
iso3	Isomere 71,72,74,75	119	190	0.668	0.481		0.404	1.151	1.232	0.640
74	Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl [1S, 4aS, 8aS]	95	192	1.602	1.365	0.375	1.827	1.715	3.020	1.093
75	Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-5-methylene-1,4a,6-trimethyl [1S, 4aS, 8aS]	93	190	1.135	1.046	0.279	1.741	0.291	1.865	0.704
76	Ionene	159	174	6.420	20.300	8.744	3.925	1.921	10.159	9.750
77	Trimethylisopentylbenzene	133	190	0.345	3.890	1.099	0.526	0.206	1.114	1.454
78	Methylionene	173	188	2.003	1.029	14.173	1.803	1.318	2.534	0.861
79	1,2,3,4,-Tetrahydro-2,2,5,7-tetramethylnaphthalene	133	188	0.295	0.334	0.846	0.808	0.322	0.544	0.251
80	1,4,5-Trimethylnaphthalene	155	170	5.808	7.014	15.595	1.330	0.377	7.291	3.628
81	Methylionene isomer	173	188	0.484	0.575	0.365	0.259	0.144	0.320	0.268
82	Tetramethyl naphthalene	169	184	1.131	2.261	0.789	0.447	0.142	1.868	1.955
83	1,2,4,5-Tetraisopropylbenzene	231	246	0.122			0.068	0.071		
84	2,5,8-Trimethyl-1-butyltetralin	159	230		0.079			0.071		0.244
85	3,7-Dimethyloctylxylene	119	246							
86	Squalene	69	410	0.795	0.861	2.566	0.150		1.149	0.407
	Unknown compound	185-93	260	0.430	0.779		0.264	0.078	0.337	5.696

ANNEXE XVIII

Les molécules caractéristiques des ambres de la classe Ic

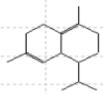
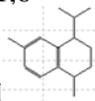
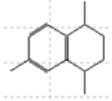
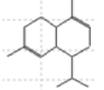
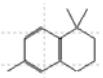
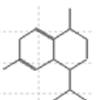
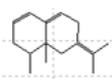
	MW	Mexique	Rép. Dom.	Ethiopie
<i>enantio labdanoid</i>				
R=CH₃				
I. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	P	P	P
II. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl	192	P	P	P
III. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,1,4a,5,6-pentamethyl	206	P	P	P
IV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	204	P	P	P
R=CH₂OH				
V. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	ND	P	P
VI. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl	208	ND	P	P
VII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl	222	P	P	P
VIII. 1-Naphthalenemethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,1,4a,6-tetramethyl-5-methylene	220	ND	P	P
R=CO₂CH₃				
IX. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	P	P	P
X. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl methyl ester	236	P	P	P
XI. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl methyl ester	250	P	P	P
XII. Naphthalene-1-carboxylic acid-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4a,6-trimethyl-5-methylene methyl ester	248	P	P	P
R=CH₂OCH₃				
XIII. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	222	P	P	P
XIV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl	222	ND	P	ND
XV. Naphthalene-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,5,6-tetramethyl	236	P	P	P
XVI. Naphthalene-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1-methoxymethyl-1,4a,6-trimethyl-5-methylene	234	P	P	P

(P: détecté; ND: non détecté). Pour les structures moléculaires cf. IV.1.

ANNEXE XIX

Les molécules caractéristiques des ambres de la classe II

Les molécules présentées ci-dessous étaient identifiées dans les chromatogrammes des ambres de l'Inde, Philippines, Arkansas, Thaïlande et Sumatra.

Composé	MS(m/Z et abondance)
Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl) 	204(35),161(100),105(75),91(75)
Naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl) 	204(25),161(65),81(100)
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) OU Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl  	202(25),159(100),131(35)
Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl) 	204(35),119(100),105(80)
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl 	202(15),159(100),129(20)
Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) 	204(30),105(80),93(100)
.beta.-Vatirenene 	202(80),159(95),117(100)

ANNEXE XX

Les molécules identifiées dans les ambres analysés

Les chiffres arabes réfèrent aux composés identifiés dans les tableaux de l'annexe XVII

