

Paléontologie systématique (Paléobotanique) / Systematic Palaeontology

Présence d'ambre dans le Crétacé supérieur (Santonien) de La Mède à Martigues (Sud-Est de la France). Caractérisation IRTF

Presence of amber in the Upper Cretaceous (Santonian) of La 'Mède' (Martigues, southeastern France). IRTF characterization

Michel Guiliano^{a,*}, Gilbert Mille^a, Gérard Onoratini^b, Patrick Simon^c

^a *Laboratoire de chimie analytique de l'environnement, UMR CNRS 6171, IFR PMSE 112, université Paul-Cézanne-Aix-Marseille, Europôle de l'Arbois, bâtiment Villemin, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 04, France*

^b *Institut de paléontologie humaine, UMR CNRS 5198, Europôle de l'Arbois, bâtiment Villemin, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 04, France*

^c *Musée d'anthropologie préhistorique de Monaco, 56bis, boulevard du Jardin-Exotique, 98000 Monaco, France*

Reçu le 7 novembre 2005 ; accepté après révision le 24 mai 2006

Disponible sur internet le 04 août 2006

Résumé

Des nodules de résine fossile, associés à des fragments de bois lignitisés, ont été découverts en bordure de l'étang de Berre, non loin de Martigues, au quartier de La Mède, dans des formations laguno-saumâtres argileuses et gréseuses, d'âge Santonien. Une analyse IRTF utilisant la technique de réflexion totale atténuée avec un cristal en diamant, ainsi que la comparaison avec des ambres et un copal de référence et avec les données de la littérature, ont montré que cet ambre présentait une maturité moindre que celle des ambres du Crétacé, se rapprochant plus des ambres baltes du Tertiaire. Cette faible maturité est confirmée par l'analyse des bois lignitisés qui accompagnent cet ambre. Toutefois, la structure chimique de l'ambre de La Mède apparaît très différente de celle des ambres baltes. *Pour citer cet article : M. Guiliano et al., C. R. Palevol 5 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Nodules of fossil resin, associated with lignitized woods, have been found, next to the pond of Berre, not far from Martigues, in the area of La Mède in clayey and sandy laguno-brackish formations of Santonian age. A FTIR study, using attenuated total reflection with a diamond crystal, as well as the comparison with ambers and a copal of reference and with the FTIR data of the literature, has shown that this resin has a lesser maturity than Cretaceous ambers rather comparable to Baltic ambers of the Tertiary. This low maturity is confirmed by the analysis of the associated lignitized woods. However, the chemical structure of the amber of La Mède appears very different from that of Baltic ambers. *To cite this article: M. Guiliano et al., C. R. Palevol 5 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : michel.guiliano@univ.u-3mrs.fr (M. Guiliano).

Mots clés : Ambre ; Lignite ; Crétacé supérieur ; Santonien ; Spectroscopie IRTF ; La Mède ; France

Keywords: Amber; Lignite; Upper Cretaceous; Santonian; FTIR Spectroscopy; La Mède; France

Abridged English version

Introduction

Noticeable works on French Cretaceous ambers have been previously published [8,16,21–24,27,28]. In the Northwest of the basin of Marseilles, the small secondary chain of La Nerthe, east–west oriented, constitutes a unsymmetrical anticlinal fold. Amber nodules have been collected in its northern side, composed of Cretaceous formations, which form the southern shore of the pond of Berre (Fig. 1).

Geological setting

This Upper Cretaceous formation has been the subject of numerous geological [3,5,7,25,32] and palaeobotanical (mainly in the Turonian formation) [14,15,26,31] studies. We have investigated again this Upper Cretaceous formation in the area of La Mède (Fig. 1) and we confirm that the principal lignite bed mentioned by Vasseur [32] is definitely located above the Cenomanian formation with *Caprina adversa* and *Caprinula*, in the calcareous-sandstone Turonian formation. It is in the upper part of limestone with rudists (Santonian) that two lignite beds have been observed by Vasseur [32]. A few years ago, Cordero found little nodules of fossil resins. His information allows us to rediscover the area located between marly limestone with milioles and lignitized plant fragments and a ridge with rudists. In this 20-cm-thick clayey bed, we have found several nodules of fossil resin associated to lignitized wood fragments. If we cannot yet precisely allocate this bed to one of those described by Vasseur [32], its stratigraphy and its macrofauna (*Hippurites socialis*, *Radiolites squamosus*, *Radiolites galloprovincialis*, *Hippuritella toucassi*) are in agreement with fossil resin of Santonian age.

Experimental

We have studied the fossil resin of La Mède (E6) and, as references, a copal sample (E1) from Madagascar and four Baltic ambers (E2 to E5) by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and an attenuated total reflexion (ATR) accessory with a diamond crystal. This high-performance ATR accessory requires

very small sample amounts and virtually no sample preparation; it provides a simple and effective alternative to the traditional, time-consuming, KBr pellet method. The lignite of La Mède has also been studied and compared to the lignite of Gardanne deposit of similar age, situated nearby.

Results

The elemental compositions of the samples considered in the present study are given in Table 1 [11]. FTIR spectrum for the fossil resin of La Mède (E6) is given in Fig. 2 comparatively to reference copal and ambers (E1, E4, E5). It presents the spectral characteristics of ambers that have similar features for all samples [1,4,9,13,17,18,30]. Nevertheless, some differences can be observed in FTIR spectra of ambers and are of great interest for the structures and maturity of fossil resins [1,4,9,13,17,18,30]. Although ambers contain large amounts of compounds, their IR spectra are well resolved, suggesting a closely related nature of these structural moieties. The analysis of previous works on copal and amber samples [1,4,9,13,17,18,30] allows us to propose the vibrational assignments of IR bands given in Table 2. The FTIR spectrum of E6 shows three absorptions at 886, 1642 and 3078 cm^{-1} (Fig. 2) which correspond to exocyclic double bonds. The intensities of the corresponding absorptions are similar in the case of E2–5 ambers but are higher in the case of E1 copal (Fig. 2). Important differences are observed between samples in the carbonyl range. Because of the complexity of this range, self Fourier deconvolution routines are used to enhance the spectral resolution. Thus, four maxima can be clearly observed at 1735 cm^{-1} , between 1716 and 1712 cm^{-1} , at 1702 cm^{-1} and at 1695 cm^{-1} (Fig. 3) respectively attributable to esters, ketones and, for the two last bands, to carboxylic acids. Fig. 3 shows that E2–4 ambers contain mainly esters and that E1 and E6 samples contain mainly carboxylic acids, E5 sample being an intermediate case. In E2–5 spectra, the predominance of ester groups leads to a strong band at 1157 cm^{-1} due to C–O simple bond stretching of ester groups. This band is accompanied by a horizontal shoulder between 1260 and 1190 cm^{-1} , which has been described as the ‘Baltic shoulder’ [1,6]. This spectral fingerprint is

not observed in E1 and E6 spectra because of the predominance of carboxylic acids in these cases.

The lignitized wood found with the amber of La Mède (E6 lignite) has been analyzed and compared to the lignite of Gardanne previously studied by FTIR spectroscopy [10–12]. This comparison indicates that the lignite of La Mède, which contains more OH heteroatomic groups [12] and lignocellulosic structures [34] and less aliphatic and aromatic structures [12], is less mature than the lignite of Gardanne. Consequently, we can conclude that the lignite of La Mède is a lignite with a very low rank. This is confirmed by the elemental analyses.

Discussion and conclusion

Numerous infrared [4,9,13,17,18,29,30] and Raman [2,19,20,33] studies have shown that the exocyclic double bond bands cannot be directly correlated with the age of the resin, but can be used as indicators of the level of maturity of fossil resins. The fossil resin of La Mède (Upper Cretaceous) presents a FTIR fingerprint characteristic of ambers, but, if we consider the ‘exomethylene’ bands, this resin appears to be less mature than other Cretaceous ambers. On the other hand, if the maturity of the amber of La Mède is comparable to those of Baltic ambers, their chemical structures are different.

1. Introduction

La France possède de très nombreux gisements d’ambre, en particulier du Jurassique, du Crétacé et du Paléogène [16,21]. En ce qui concerne les ambers français du Crétacé, plusieurs études ont été réalisées, axées principalement sur les aspects stratigraphiques, paléogéographiques et paléoenvironnementaux (végétaux et animaux). Elles portent sur des ambers découverts sur des terrains albiens et cénomaniens de Charente-Maritime [22–24] et de la Sarthe [28], ainsi que sur l’ambre santonien de Piolenc (Vaucluse) [8]. Peu d’études ont porté sur l’analyse physico-chimique des ambers français [27].

Au nord-ouest du bassin oligocène de Marseille, le petit chaînon de la Nerthe, orienté est–ouest, constitue un plissement anticlinal dissymétrique à cœur jurassique. Son flanc nord, composé de terrains crétacés, forme la rive méridionale de l’étang de Berre, avec un fort pendage (45°) nord en direction de l’étang. C’est non loin de Martigues, au quartier de La Mède, dans des formations laguno-saumâtres argileuses et gréseuses, d’âge Santonien, qu’ont été découverts de petits nodules de résine fossile, associés à quelques fragments de bois lignitisés (Fig. 1).

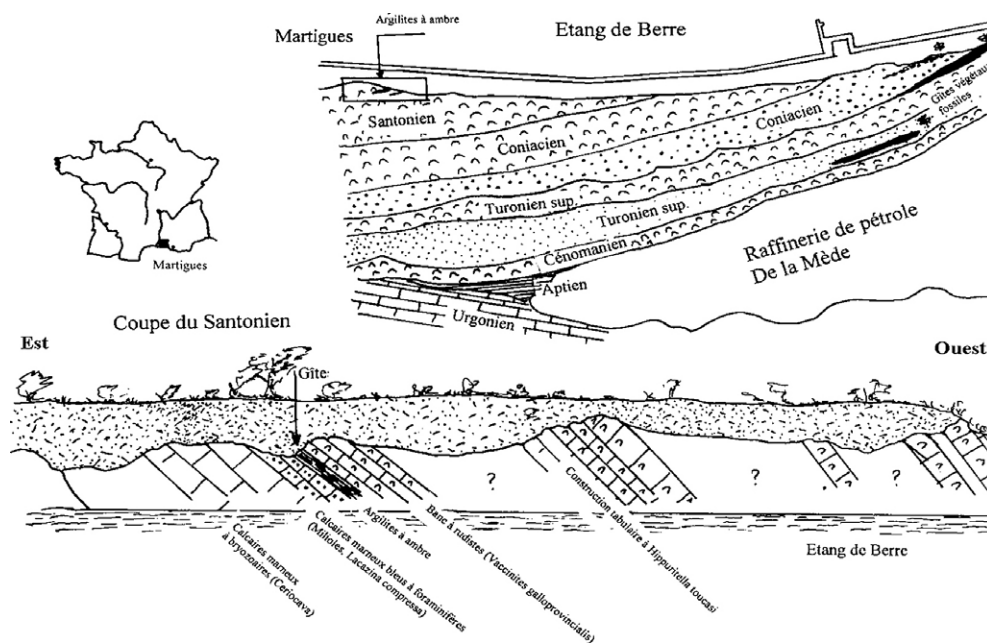


Fig. 1. Cadres géographique et géologique de l’ambre de La Mède.
Fig. 1. Geographical and geological settings of La Mède amber.

2. Cadre géologique

Le Crétacé supérieur de la Mède à Martigues (Fig. 1), désormais classique, a été étudié par de nombreux géologues [3,5,7,25,32]. On y observe, à la base, une formation cénomaniennne de calcaire récifal à *Caprina adversa*. Au-dessus, le Turonien supérieur, formé de barres de calcaires et grès roux, renfermant ocres et formations argilo-ligniteuses à plantes, se termine par une nouvelle barre carbonatée à rudistes (*Durania cornupastoris*). La coupe s'achève par des grès roux et calcaires spathiques coniaciens, surmontés par de nombreux bancs à rudistes du Coniacien et du Santonien, très développés au bord de l'étang [32]. Laurent [14] s'est intéressé aux flores crétacées de l'étang de Berre en 1932, à la suite des travaux préliminaires de paléobotanique [15,26,31] des sites découverts par Vasseur [32]. Dans son travail, il reconnaît l'existence de trois gisements distincts, qu'il considère comme de même âge (Turonien), mais distincts les uns des autres par les végétaux qu'ils contiennent. L'étude globale de la flore lui suggère un âge compris entre celui des flores cénomaniennes et celui des flores de Bagnols-sur-Cèze, dans le Gard, étudiées par Marion [15].

Une révision stratigraphique de toute la séquence du Crétacé supérieur de La Mède nous a permis de revoir la position des lignites à végétaux. Le niveau à lignite principal dit de « La Charbonnière » [32] se situe bien au-dessus de la barre à *Caprina adversa* et *Caprinula* (Cénomaniennne), dans les formations calcaréo-gréseuses rousses du Turonien supérieur, sous la formation calcaire récifale à *Durania cornupastoris* et *Vaccinites petrocoriensis*, faisant saillie au col de Bel-Air [25]. Nous n'avons pu étudier le site de la Charbonnière, où du succin avait été signalé par les auteurs anciens, car il est actuellement inclus dans l'enclos de la raffinerie CFR. Les niveaux à végétaux décrits en bordure de l'étang, niveaux 1 et 20 de Vasseur [32], appartiennent aux marnes et grès roux du Coniacien. C'est dans les niveaux à rudistes sus-jacents (d'âge Coniacien à la base et Santonien au sommet) qu'ont été signalées des

marnes grises à lignite et succin (niveaux 134 et 155 de Vasseur) [32]. Des niveaux détritiques de ce type coupent régulièrement les formations récifales carbonatées.

Les prospections de J.-C. Cordero avaient conduit, il y a plusieurs années, à la découverte de petits nodules de résine fossile. Sur ses indications, nous avons pu retrouver la couche située entre un calcaire marneux à miliolites et débris de végétaux lignitisés et une barre à rudistes. Cet horizon argileux de 20 cm d'épaisseur livre des restes de végétaux plus ou moins lignitisés et de menus agrégats d'ambre opaque terreux. Si nous n'avons pu encore rapporter avec précision ce niveau à un de ceux décrits par Vasseur [32], la stratigraphie et la macrofaune (*Hippurites socialis*, *Radiolites squamosus*, *Radiolites galloprovincialis*, *Hippuritella toucasi*) permettent d'attribuer avec certitude cet ambre au Santonien.

3. Matériel et méthodes

Les échantillons sont analysés tels quels, après broyage. L'échantillon E1 est une résine actuelle (copal) translucide, de couleur jaune clair, originaire de Madagascar. Les échantillons E2, E3, E4, E5 sont des ambres de la mer Baltique provenant de Pologne, d'aspect brillant et de couleurs jaune à jaune-brun. L'échantillon E6 de La Mède est d'aspect opaque terreux.

Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Nexus (Thermo Electron), en utilisant l'accessoire Smart Orbit. Ce dernier permet l'acquisition spectrale suivant le principe de la réflexion totale atténuée (ATR), le cristal étant en diamant. L'avantage de la spectroscopie IRTF-ATR diamant est qu'elle ne nécessite que très peu de matériau et qu'elle est très rapide, permettant d'éviter la préparation traditionnelle, relativement longue, de pastilles de bromure de potassium. Les spectres obtenus sont corrigés (correction ATR du logiciel OMNIC™), pour tenir compte de la variation de profondeur de pénétration dans l'échantillon du faisceau IR incident. Les conditions expérimentales sont les

Tableau 1
Analyses élémentaires des échantillons
Table 1
Elemental analyses of samples

Échantillons	Compositions élémentaires (%)						Rapports atomiques		
	C	O	H	N	S	Cendre	H/C	O/C	S/C
Ambre La Mède	76,13	11,50	10,12	0,12	2,14	16,27	1,59	0,11	0,011
Lignite La Mède	60,44	31,22	6,55	0,47	1,32	25,2	1,30	0,39	0,008
Lignite Gardanne ^a	73,70	12,92	5,26	2,00	5,59	18,32	0,86	0,13	0,028

^a Valeurs tirées de la référence [18].

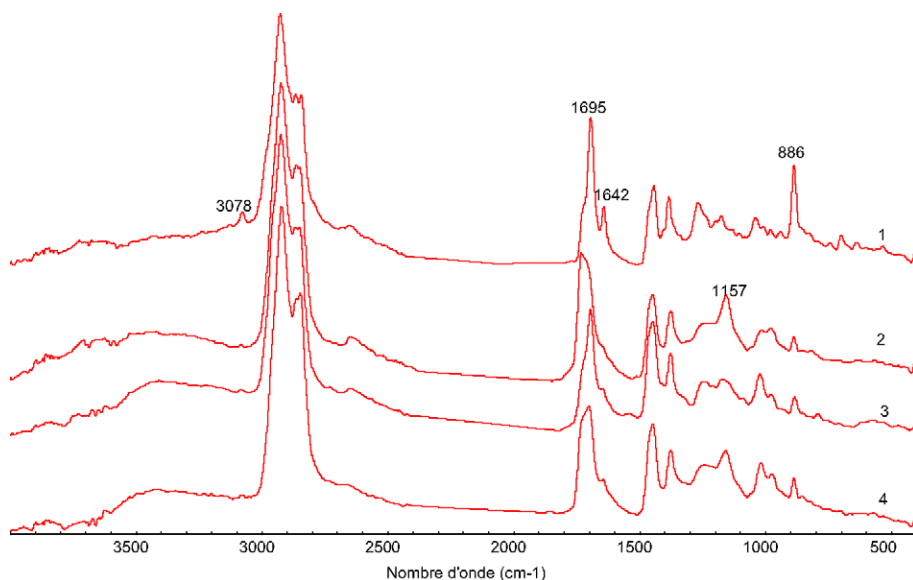


Fig. 2. Spectres IRTF des résines fossiles. 1 : E1 ; 2 : E5 ; 3 : E6 ; 4 : E4.

Fig. 2. FTIR spectra of fossil resins 1: E1; 2: E5; 3: E6; 4: E4.

suivantes : nombre d'accumulations 64, résolution 4 cm^{-1} , domaine spectral, $4000\text{--}450 \text{ cm}^{-1}$. Des techniques de déconvolution spectrale ont été utilisées pour améliorer la résolution de certaines régions spectrales (*self-Fourier deconvolution* du logiciel OMNICTM).

4. Résultats

Les résultats d'analyse élémentaire sont reportés dans le Tableau 1 [11]. Le spectre IRTF de l'échantillon E6 (La Mède) est donné sur la Fig. 2, ainsi que ceux de plusieurs copal et ambres de référence (échantillons E1, E4 et E5). Il présente toutes les caractéristiques des ambres. En effet, les spectres des différents ambres donnés dans la littérature ont tous un profil relativement proche, ce qui permet leur caractérisation [1,4,9,13,17, 18,30]. Néanmoins, certaines différences peuvent être observées et sont d'un très grand intérêt sur le plan de la structure et de l'âge des ambres. Bien que formés par de très nombreux composés et motifs structuraux, les ambres donnent lieu à des spectres IR bien résolus, ce qui indique que les différents composants ont des structures très proches. L'analyse de ces différents travaux antérieurs [1,4,9,13,17,18,30] permet de proposer une attribution des différentes bandes des spectres IR (Tableau 2).

Bandes exométhylène : le spectre IRTF de E6 (La Mède) montre trois absorptions relativement faibles à 886 , 1642 et 3078 cm^{-1} (Fig. 1). Ces trois bandes sont caractéristiques de groupements exométhylène

Tableau 2

Attributions des principales bandes des spectres IRTF des résines fossiles

Table 2

Attributions of the principal bands of the fossil resin FTIR spectra

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Attributions
3450	ν_{OH}
3078	$\nu_{\text{H-C=}}$
3000–2800	$\nu_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$
1735 ^a	$\nu_{\text{C=O}}$ ester
1715 ^a	$\nu_{\text{C=O}}$ cétone
1702 ^a	$\nu_{\text{C=O}}$ acide carboxylique
1695 ^a	$\nu_{\text{C=O}}$ acide carboxylique
1642	$\nu_{\text{C=C}}$
1450–1443	$\delta_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$
1384–1375	δ_{CH_3}
1268	$\nu_{\text{C-O}}$ acide carboxylique
1245–1204	$\nu_{\text{C-O}}$ acide carboxylique
1157	$\nu_{\text{C-O}}$ ester
1021–1015	$\nu_{\text{C-O}}$
887	$\gamma_{\text{C-H}}$ exométhylène

ν : Vibration de valence, δ : vibration de déformation dans le plan, g : vibration de déformation hors du plan.

^a Absorptions mises en évidence par déconvolution spectrale.

($\text{C}=\text{CH}_2$). Ces trois absorptions sont d'intensités comparables à celles observées dans les spectres des échantillons E2–5, mais beaucoup plus faibles que celles de E1 (copal).

Région des carbonyles : des différences importantes sont observées dans la région des vibrations de valence des groupements carbonyle. Devant la complexité de cette région, des techniques de déconvolution spectrale ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence la

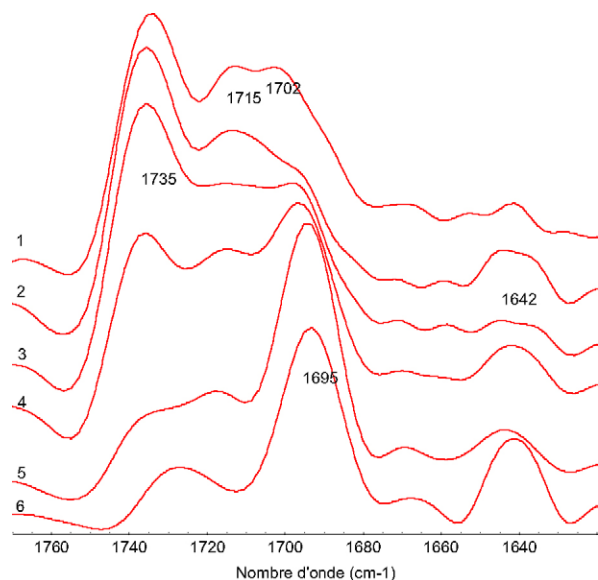


Fig. 3. Spectres IRTF (après déconvolution) des résines fossiles dans la région des bandes carbonyle. 1 : E2 ; 2 : E3 ; 3 : E4 ; 4 : E5 ; 5 : E6 ; 6 : E1.

Fig. 3. FTIR spectra (after deconvolution) of fossil resins in the carbonyl range 1: E2; 2: E3; 3: E4; 4: E5; 5: E6; 6: E1.

présence principalement de quatre types d'absorption vers 1735 cm^{-1} , entre 1716 et 1712 cm^{-1} et à 1702 et 1695 cm^{-1} (Fig. 3). Ces absorptions sont attribuables respectivement à la présence de groupements ester, cétone et, pour les deux dernières, acide carboxylique. Après déconvolution, les spectres de E2, E3 et E4 présentent une bande principale à 1735 cm^{-1} et deux autres sommets à 1715 et 1702 cm^{-1} (Fig. 3, tracés 1 à 3). Dans les spectres de E6 et E1, on observe principalement une bande à 1695 cm^{-1} (Fig. 3, tracés 5 et 6). Ceci implique que les échantillons E2–4 contiennent majoritairement des groupements ester (accompagnés de cétones et d'acides carboxyliques), tandis que E1 et E6 contiennent majoritairement des groupements acide carboxylique, l'échantillon E5 constituant un cas intermédiaire.

Région 1250–1110 cm^{-1} : la présence de groupements ester dans les échantillons E2–4 est confirmée par la présence, dans leurs spectres, d'une absorption forte à 1157 cm^{-1} , qui est imputable à la vibration de valence de la simple liaison C–O du groupement ester. La région 1250 – 1110 cm^{-1} a permis de caractériser les ambres d'origine balte [1,6], qui présentent une bande bien marquée à 1157 cm^{-1} et un épaulement quasiment horizontal entre 1260 et 1190 cm^{-1} . Ce profil, appelé souvent « profil balte », est observé pour E2–4 (et à un degré moindre E5), et s'explique par la prédominance, dans ces échantillons, de groupements ester donnant

lieu à cette bande intense à 1157 cm^{-1} . Dans le cas de E6, les acides carboxyliques sont majoritaires par rapport aux esters : la bande à 1157 cm^{-1} est toujours observée (sous forme d'un épaulement), tandis que quatre autres bandes apparaissent à 1251 , 1235 , 1209 et 1175 cm^{-1} , dues aux vibrations de valence des liaisons C–O des groupements acide carboxylique. Pour E1, il n'y a quasiment plus d'esters et, de ce fait, la bande à 1157 cm^{-1} n'est plus observée et les bandes des acides apparaissent plus intensément.

Analyse du bois lignité : le spectre IRTF du bois lignité de La Mède a été comparé à celui du lignite de Gardanne, qui a déjà fait l'objet d'analyses par IRTF [10–12]. Ce choix se justifie du fait de la proximité géographique et de l'âge voisin du gisement de lignite de Gardanne. L'analyse des spectres IRTF montre que le lignite de La Mède présente les caractéristiques d'un lignite de rang inférieur à celui de Gardanne [12], avec moins de structures hydrocarbonées aliphatiques (3000 – 2800 cm^{-1}) et aromatiques (bande à 1600 cm^{-1} , absence de bandes entre 900 et 700 cm^{-1}) et, en revanche, davantage de motifs oxygénés (3500 – 3000 cm^{-1}) et la présence persistante de structures ligno-cellulosiques (bande à 1511 cm^{-1}) ([34] et références citées dans l'article). Cette conclusion est confirmée par les résultats d'analyse élémentaire (Tableau 1), qui montrent, pour le lignite de La Mède, des teneurs en carbone plus faibles et des teneurs en oxygène plus élevées. Les comparaisons des rapports atomiques H/C et O/C montrent, pour le lignite de La Mède, l'abondance plus importante des atomes d'hydrogène (1,5 fois plus) et des atomes d'oxygène (3 fois plus) par rapport aux atomes de carbone (Tableau 1).

5. Discussion

Les bandes « exométhylène » sont relativement intenses et facilement observables dans les spectres IR des ambres récents, comme l'ambre dominicain (Oligocène), la résine kauri (Pléistocène) et la copalite de Philippines (Holocène) [9], dans les ambres de la Baltique (Éocène–Oligocène) [13,18], dans les ambres de Pologne du Miocène et du Pléistocène [4]. Elles sont absentes, en revanche, dans les spectres d'ambres plus anciens : ambre du Canada (Crétacé tardif) et d'Israël (Crétacé précoce), résinite Brunner (Éocène) [9], résines fossiles (Cénomaniens) de Moravie (walchovite, neudorfite et muckite) [30]. Senffle et Larter [29] ont observé ces bandes « exométhylène » dans des résines récentes d'Indonésie, provenant, soit de gymnosperme, soit d'angiosperme (résine Dammar), et dans des rési-

nes fossiles du Tertiaire : Australie, USA (Wyoming). Ils notent leur absence dans des résines fossiles du Secondaire d'Égypte (Jurassique) et d'Équateur (Crétacé), mais également dans des résines du Tertiaire des USA (Alaska, Utah). Martinez-Richa et al. [17] ont montré que, par vieillissement simulé d'un ambre colombien (traitement thermique à 65 °C pendant 120 h), les trois bandes à 887, 1642 et 3078 cm^{-1} diminuaient ou disparaissaient, ce qui confirme que ces trois bandes sont en relation avec la maturité des ambres.

Plusieurs études par spectrométrie Raman ont également analysé le processus de maturation des résines, en examinant une large gamme de résines, allant des plus récentes à d'autres datant du Crétacé Inférieur [2,19,20,33]. La spectrométrie Raman est une technique très complémentaire à l'infrarouge et donne lieu, dans le cas des résines, à une bande à 1646 cm^{-1} plus intense, tandis que celle à 885 cm^{-1} apparaît plus faiblement. C'est pour cette raison que ces études ont porté essentiellement sur la bande à 1646 cm^{-1} ou encore sur le rapport des intensités des bandes à 1646 cm^{-1} et à 1450 cm^{-1} . Ces études convergent pour montrer que l'intensité de la bande à 1646 cm^{-1} (et par conséquent des bandes « éthylénique ») n'était pas un moyen absolu pour déterminer l'âge des résines, mais pouvait être considérée comme un indicateur de leur niveau de maturité. L'ensemble de ces études (IR et Raman) permettent de conclure que les trois bandes à 887, 1642 et 3078 cm^{-1} observées dans les spectres IRTF du copal et des ambres sont corrélables à la maturité et non pas à l'âge géologique des résines.

6. Conclusion

Compte tenu du fait que les bandes « exométhylène » peuvent être considérées comme des indicateurs de maturité (voir § Discussion), l'ambre de La Mède datant du Crétacé supérieur (Santonien) apparaît donc comme un ambre peu mature, plutôt comparable aux ambres baltes. Ceci est confirmé par l'analyse des bois lignifiés qui l'accompagnent. En revanche, l'ambre de La Mède se différencie nettement des ambres baltes par la présence très faible, dans les spectres IRTF, de bandes ester, la présence nettement prédominante d'une bande due à des acides carboxyliques (1695 cm^{-1}) et l'absence, par voie de conséquence, du « profil balte » entre 1250 et 1110 cm^{-1} .

Les ambres du Crétacé en France, d'après leurs positions stratigraphiques, se répartissent essentiellement en deux lots bien distincts : les plus anciens d'âge Albo-Cénomanien du Sud-Ouest et ceux, plus récents, d'âge

Santonien de Provence. Les travaux paléobotaniques des ambres du Crétacé inférieur de Charente-Maritime ont montré que les taxons végétaux liés à la résine fossile sont, pour l'Albo-Cénomanien, de type araucarien, essentiellement des conifères, comme *Araucarioxylon*, *Agathoxylon*, *Podocarpoxylo*, *Brachyoxylon*, seule une Ginkgoale (*Ginkgoxylon*) étant observée dans le Cénomanien [22,23].

À la fin du Cénomanien, dès le Turonien, se produit un phénomène botanique important, le remplacement des forêts à Araucariacés du Crétacé inférieur par les forêts à Angiospermes. En Provence, les échantillons publiés, d'âge Santonien, sont postérieurs à la mise en place de « l'isthme durancien » (Albien et Cénomanien moyen) et à la transgression cénomanienne. Les arbres producteurs de résine fossile, identifiés à Piolenc (Vaucluse), sont très variés avec Gymnospermes, Cycadales, Bennettiales, mais surtout des Angiospermes [8]. Les études sédimentologiques et taphonomiques montrent que les dépôts de lignite se sont réalisés en bordure de la mer Alpine, dans des mares supratidales autour desquelles poussaient les végétaux décrits [8].

Si, à Martigues, nous n'avons pu identifier les taxons associés à l'ambre, les travaux paléobotaniques anciens, réalisés dans les séries argilo-détritiques du Turonien supérieur au Coniacien, montrent qu'existaient déjà, à cette période, de nombreux Angiospermes, dont des légumineuses, susceptibles, en plus des Gymnospermes, d'avoir participé à la formation de ces résines fossiles [14]. Les végétaux de l'étang de Berre se sont déposés, durant le Santonien, en zone marine peu profonde, bordant la terre émergée du bombement durancien. Si l'ambre de La Mède présente une maturation moindre, c'est vraisemblablement parce qu'il a subi une évolution incomplète en marge du récif carbonaté, déposé en zone récifale interne, son évolution étant bloquée par la brusque réinstallation des constructions récifales carbonatées.

Remerciements

Nous remercions le Pr. Philip pour la détermination des rudistes et M. Bresson pour son aide efficace lors des prélèvements.

Références

- [1] C.W. Beck, Spectroscopic investigations of ambers, Appl. Spectrosc. Rev. 22 (1986) 57–110.
- [2] R.H. Brody, H.G.M. Edwards, A.M. Pollard, A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy, Spectrochim. Acta [A] 57 (2001) 1325–1338.

- [3] L. Collot, Description du terrain crétacé dans une partie de la Basse-Provence, *Bull. Soc. geol. France* XVIII (1890) 67–101.
- [4] F. Czechowski, B.R.T. Simoneit, M. Sachanbinski, J. Chojcan, S. Wolowicz, Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland, *Appl. Geochem.* 11 (1996) 811–834.
- [5] C. Depéret, Note sur l'existence d'un horizon à faune saumâtre dans l'étage Turonien supérieur de la Provence, *Bull. Soc. geol. France* XVI (1888) 559–571.
- [6] C. du Gardin, Provenance des ambres archéologiques. Contribution de la spectrométrie infra-rouge, in: *La Vie préhistorique*, Faton, Dijon, 1996, pp. 196–199.
- [7] S. Fabre, Le Crétacé supérieur de la basse Provence occidentale : Cénomaniens et Turonien, thèse, *Ann. Fac. Sci. Marseille*, 2e Sér. XIV (1940).
- [8] B. Gomez, G. Barale, D. Saad, V. Perrichot, Santonian Angiosperm-dominated leaf assemblage from Piolenc (Vaucluse, Sud-Est de la France), *C. R. Palevol* 2 (2003) 197–204.
- [9] J.O. Grimalt, R.T. Simoneit, P.G. Hatcher, A. Nissenbaum, The molecular composition of ambers, *Adv. Org. Geochem.* 13 (1987) 677–690.
- [10] M. Guiliano, J. Kister, G. Mille, H.J.M. Dou, Etudes spectroscopiques de charbons. Analyses qualitatives infrarouges et Raman, *Analisis* 12 (1984) 201–204.
- [11] M. Guiliano, J. Kister, G. Mille, H. Dou, Détermination par IRTF de l'influence du temps et de la température sur l'oxydation de charbons (flambant de Provence), *C. R. Acad. Sci Paris, Ser II* 302 (9) (1986) 621–626.
- [12] M. Guiliano, G. Mille, J. Kister, J.-F. Muller, Étude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux, *J. Chim. Phys.* 85 (1988) 963–970.
- [13] J.H. Langenheim, Amber: a botanical inquiry, *Science* 163 (1969) 1157–1169.
- [14] L. Laurent, Les Bouches-du-Rhône, *Encyclopédie Départementale*, 1re partie : Des Origines à 1789, tome 1, Préface Générale : Les Origines, 1932, pp. 339–391.
- [15] A.F. Marion, Sur les flores turoniennes des environs de Martigues (B.-du-Rh.), *C. R. Acad. Sci. Paris* 110 (1890) 1052–1055.
- [16] X. Martínez-Delclós, D.E.G. Briggs, E. Penalver, Taphonomy of insects in carbonates and amber, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 203 (2004) 19–64.
- [17] A. Martínez-Richa, R. Vera-Graziano, A. Rivera, P. Joseph-Nathan, A solid-state ¹³C NMR analysis of ambers, *Polym.* 41 (2000) 743–750.
- [18] J.S. Mills, R. White, L.J. Gough, The chemical composition of Baltic amber, *Chem. Geol.* 47 (1984) 15–39.
- [19] Y.M. Moreno, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, A NIR-FT-Raman spectroscopic study of ambers, *Asian J. Spectrosc.* 4 (2000) 49–56.
- [20] Y.M. Moreno, D.H. Christensen, O.F. Nielsen, A NIR-FT-Raman study of fossilized resins from the Dominican Republic, Mexico and Madagascar, *Asian Chem. Lett.* 5 (2001) 117–123.
- [21] A. Nel, G. De Ploëg, J. Millet, J.-J. Menier, A. Waller, The French ambers: A general conspectus and the Lowermost Eocene amber deposit of Le Quesnoy in the Paris Basin, *Geol. Acta* 2 (2004) 3–8.
- [22] D. Néraudeau, V. Perrichot, J. Dejoux, E. Masure, A. Nel, M. Philippe, P. Moreau, F. Guillocheau, T. Guyot, Un nouveau gisement à ambre insectifère et à végétaux (Albien terminal probable) : Archingeay (Charente-Maritime, France), *Geobios* 35 (2002) 233–240.
- [23] D. Néraudeau, R. Allain, V. Perrichot, B. Videt, F. De Lapparent De Broin, F. Guillocheau, M. Philippe, J.-C. Rage, R. Vullo, Découverte d'un dépôt paralique à bois fossile, ambre insectifère et restes d'Iguanodontidae (Dinosauria, Ornithopoda) dans le Cénomaniens inférieur de Fouras (Charente-Maritime, Sud-Ouest de la France), *C. R. Palevol* 2 (2003) 221–230.
- [24] V. Perrichot, Early Cretaceous amber from south-western France: Insight into the Mesozoic litter fauna, *Geol. Acta* 2 (2004) 9–22.
- [25] J. Phillip, Les formations calcaires à rudistes du Crétacé supérieur Provençal et Rhodanien, thèse, université Aix-Marseille, 1970.
- [26] G. de Saporta, Communication à propos des empreintes végétales trouvées dans la craie moyenne, au bord de l'étang de Berre, dans la course de Martigues, *Bull. Soc. geol. France* XXI (1864) 499–502.
- [27] S.S. Savkevitch, T.N. Popkova, Données nouvelles dans l'étude minéralogique de résines fossiles de France, *Bull. Minéral.* 101 (1978) 442–447.
- [28] T. Schlüter, A fossiliferous resin from the Cenomanian of the Paris and Aquitanian basins of northwestern France, *Cretaceous Res.* 4 (1983) 265–269.
- [29] J.T. Senftle, S.R. Larter, The geochemistry of exinites. 1. Evaluation of spectral fluorescence of a series of modern resins and fossil resinites, *Org. Geochem.* 13 (1988) 973–980.
- [30] M. Streibl, S. Vasickova, V. Herout, V. Bouska, Chemical composition of Cenomanian fossil resin from Moravia, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41 (1976) 3138–3145.
- [31] G. Vasseur, Découverte d'une flore turonienne dans les environs des Martigues (Bouches-du-Rhône), *C. R. Acad. Sci. Paris* 110 (1890) 1086–1089.
- [32] G. Vasseur, Compte rendu d'excursions géologiques aux Martigues et à l'Estaque (Bouches-du-Rhône), *Bull. Soc. geol. France* XXII (1894) 413–432.
- [33] W. Winkler, E.C. Kirshner, M. Musso, A. Asenbaum, Maturation processes of natural resins. A possible way of illustration, in: D. Rammlair (Ed.), *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*, Proc. 6th Int. Congr. Appl. Mineral., Göttingen, Germany, 2000, vol. 2, pp. 939–942.
- [34] P. Zacheo, G. Cabassi, G. Ricca, L. Crippa, Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach, *Org. Geochem.* 33 (2002) 327–345.