

Identification des allotropes S₆ et S₇ du soufre dans le trophosome du vestimentifère *Riftia pachyptila*

Jean-Michel Kornprobst*, Gaëtane Wielgosz-Collin, Gilles Barnathan, Rachel Ganachaud, Yves Carriou, Frédéric Masek, Florent Morio

Laboratoire de chimie marine, institut « Substances et organismes de la mer » (ISOMer), groupe SMAB (UPRES EA2160), 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France

Reçu le 20 novembre 2000 ; accepté le 27 mai 2002

Abstract – Identification of S₆ and S₇ sulphur allotropes in trophosome of *Riftia pachyptila* (Vestimentifera) from Hydrothermal vents. The two sulphur allotropes S₆ and S₇ were characterised by gas chromatography/mass spectrometry coupling experiments in trophosomes of *Riftia pachyptila* (Vestimentifera), which inhabit hydrothermal vents. Both allotropes (approximately 3% for both) are associated with the usual form S₈ that represents about 97% of the total sulphur fraction. These new natural varieties of sulphur could be due to bacterial oxidation of hydrogen sulphide in extreme conditions (about 300 kg cm⁻²). However, the occurrence of the same allotropes in mineral sulphur from different origin, terrestrial and extraterrestrial as well, could indicate that natural sulphur is a mixture of these three allotropes, with proportions depending on its geographical origin. **To cite this article:** J.-M. Kornprobst et al., C. R. Chimie 5 (2002) 513–516 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Riftia pachyptila / soufre / allotropes / Vestimentifera / hydrothermal vents / GC / MS

Résumé – Les variétés allotropiques S₆ et S₇ du soufre élémentaire ont été identifiées à l'aide du couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse, dans les trophosomes du vestimentifère *Riftia pachyptila*. Ces deux allotropes représentent un peu moins de 3% du soufre total, qui se présente majoritairement sous la forme normale S₈. L'oxydation bactérienne de l'hydrogène sulfuré dans les conditions extrêmes qui règnent au voisinage des sources hydrothermales sous-marines (environ 300 kg cm⁻²) pourrait justifier la formation de ces variétés de soufre. Cependant, la présence de ces mêmes allotropes dans des échantillons de soufre d'origine minérale, terrestre et extraterrestre, pourrait indiquer que le soufre naturel est un mélange de ces trois allotropes, dans des proportions qui dépendent de l'origine de cet élément. **Pour citer cet article :** J.-M. Kornprobst et al., C. R. Chimie 5 (2002) 513–516 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Riftia pachyptila / soufre / allotropes / vestimentifères / sources hydrothermales sous-marines

1. Introduction

En 1977, au voisinage des sources hydrothermales sous-marines, des « oasis » de vie basée sur la chimiosynthèse à partir d'hydrogène sulfuré ont été découverts [1]. Cette chimiosynthèse est réalisée par des bactéries qui vivent en symbiose avec des orga-

nismes plus évolués, en particulier le vestimentifère *Riftia pachyptila*. Ces vers géants, dont la longueur peut atteindre 1 m, possèdent un organe particulier, le trophosome, à l'intérieur duquel cette chimiosynthèse symbiotique est réalisée en fournissant à l'organisme entier l'énergie dont il a besoin pour assurer son métabolisme [2].

* Correspondance et tirés à part.

Adresses e-mail : jean-michel.kornprobst@isomer.univ-nantes.fr (J.-M. Kornprobst), gaetane.wielgosz-collin@isomer.univ-nantes.fr (G. Wielgosz-Collin), gilles.barnathan@isomer.univ-nantes.fr (G. Barnathan).

Le bilan de cette chimiosynthèse est l'oxydation de l'hydrogène sulfuré H_2S en soufre élémentaire S^0 . Ce soufre élémentaire s'accumule dans le trophosome des *Riftia pachyptila* [2], nous avons entrepris l'étude moléculaire de cet élément et vérifié qu'il n'était pas également stocké dans d'autres organes. Alors que toutes les données de la littérature concernant le soufre élémentaire d'origine terrestre ne font état que de la forme cyclique S_8 , nous avons mis en évidence les allotropes S_6 et S_7 dans le trophosome des *Riftia pachyptila*, en association avec la variété S_8 , cette dernière restant cependant largement majoritaire [3, 4].

Cette note décrit la mise en évidence de ces nouveaux allotropes du soufre et nos recherches se poursuivent pour obtenir des monocristaux S_6 et S_7 afin de faire une étude cristallographique comparée entre les allotropes naturels et ceux qui sont obtenus par synthèse [5, 6].

2. Partie expérimentale

Nous avons utilisé des échantillons congelés dépourvus de leurs tubes (partie externe de l'animal) et récoltés par l'Ifremer au cours de la campagne HERO 91 sur la dorsale (EPR – *East Pacific Rise*) $13^\circ N$. Après décongélation, ces échantillons de *Riftia* ont été disséqués, de manière à séparer les trophosomes, les branchies et le vestimentum [7]. Les trois organes ont été extraits avec le mélange dichlorométhane–méthanol 50:50, v/v par macération à température ambiante. Les phases hydrométhanolique et chlo-

roformique sont décantées, séparées, séchées sur sulfate de magnésium, et évaporées sous pression réduite. Les extraits bruts obtenus sont ensuite purifiés par chromatographie sur colonne de silice (Silicagel 60) en utilisant des éluants de polarité croissante : hexane, dichlorométhane, méthanol. Le soufre élémentaire est élué à l'hexane (cristaux jaune pâle) et analysé à l'aide du couplage chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse au centre régional de mesures physiques de l'ouest (CRMPO) sur un appareil CG/SM de l'UMR 6510 « Synthèse et électrosynthèse organiques » de l'université de Rennes. Données expérimentales pour la CG : appareil HP 5890 (Hewlett Packard) Série II avec intégrateur HP-9030/345 ; colonne DB5 30 m, 0,2 mm, 25 μ , split 5/100, gaz vecteur hélium ; programmation de 140 à 170 $^\circ C$ à 5 $^\circ C \text{ min}^{-1}$, puis de 170 à 250 $^\circ C$ à 3 $^\circ C \text{ min}^{-1}$ et palier final à 250 $^\circ C$ pendant 6 min ; température de l'injecteur : 230 $^\circ C$. Données expérimentales pour la SM : Appareil HP-5873, Impact Electronique, 70 eV.

3. Résultats

Les mesures effectuées ont montré que seul le trophosome contient du soufre élémentaire, souvent visible à l'œil nu. Aucune trace de cet élément n'a été décelée dans les branchies ou dans le vestimentum. Les Figs 1–4 montrent un exemple type de chromatogramme (courant ionique total) ainsi que les spectres de masses basses à haute résolution des formes pures S_6 , S_7 et S_8 . Ces trois spectres sont très différents et indiquent que les processus de fragmentation des

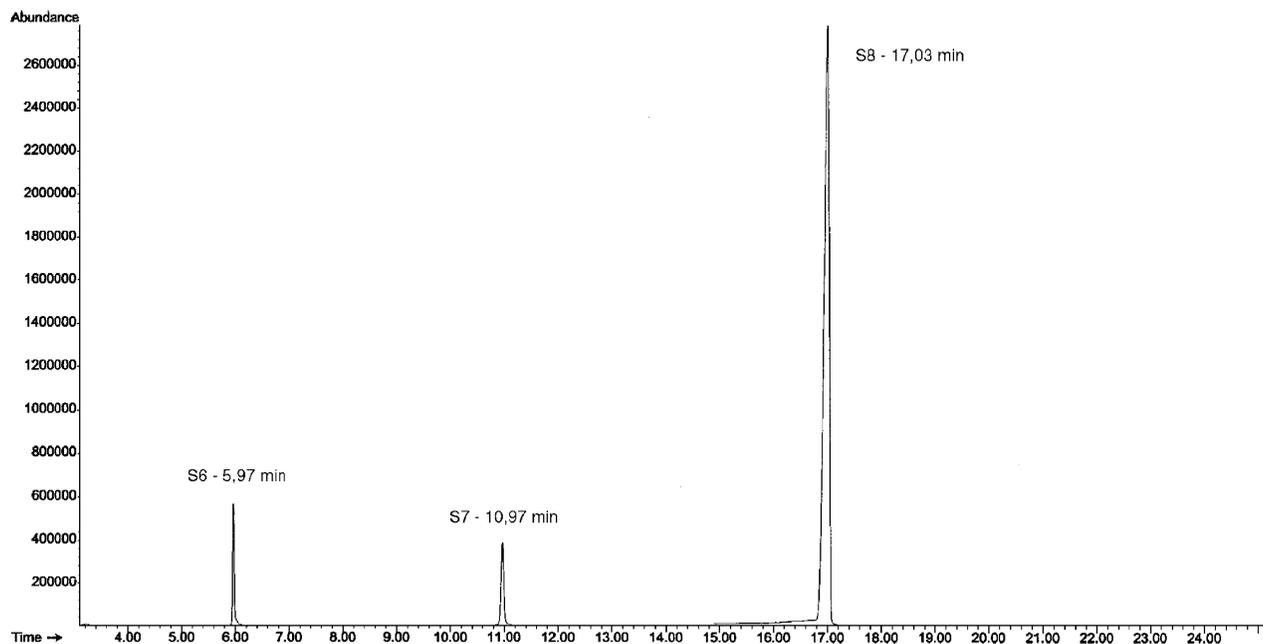


Fig. 1. Chromatogramme (courant ionique total) du mélange des trois allotropes S_6 , S_7 , S_8 .

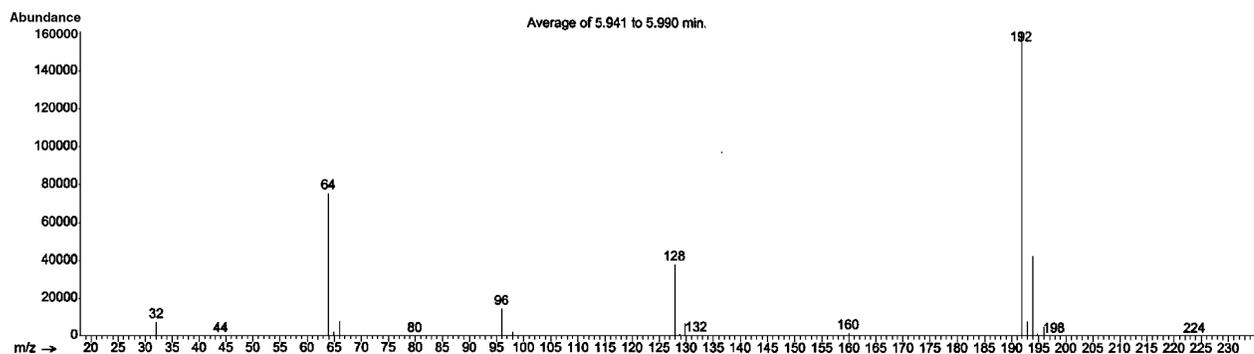


Fig. 2. Spectre de masse de l'allotrope S₆.

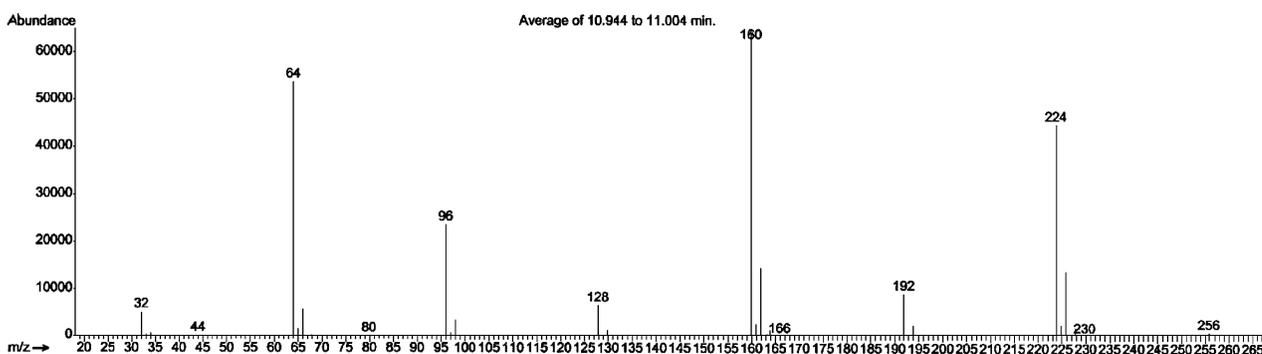


Fig. 3. Spectre de masse de l'allotrope S₇.

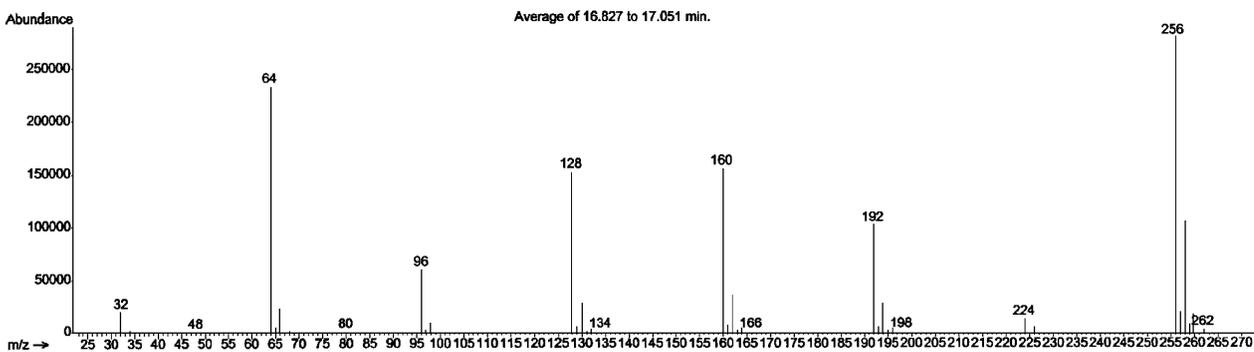


Fig. 4. Spectre de masse de l'allotrope S₈.

cycles sont distincts, les ions de base n'étant pas toujours les ions moléculaires.

4. Discussion

Les mesures réalisées sur des échantillons de soufre isolés des trophosomes de *Riftia pachyptila* conduisent à des teneurs analogues en S₆ et en S₇, qui totalisent de 2,5 à 3% du soufre élémentaire total, complétant ainsi une observation antérieure ne mentionnant que l'allotrope S₈ [2]. Nous avons par ailleurs tenu à véri-

fier la composition allotropique d'échantillons de soufre d'origine minérale terrestre. Deux échantillons différents d'origine minérale, l'un provenant du Mexique et l'autre du Qatar (Moyen-Orient), ont été analysés le même jour et dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon d'origine animale. Dans les deux premiers cas, l'analyse a montré que les proportions respectives des allotropes S₆, S₇ et S₈ sont voisines, mais différentes de celles concernant les allotropes provenant des échantillons de *Riftia pachyptila*. Enfin, une étude antérieure d'un fragment de la météorite de

Murchison, réalisée au CRMPO à l'aide de la spectrométrie de masse haute résolution en mode impact électronique, avait établi que, dans cet échantillon d'origine extraterrestre, l'allotrope S_6 était très fortement majoritaire par rapport aux allotropes S_7 et S_8 [8]. Ces résultats sont résumés dans le [Tableau 1](#).

Il semble ainsi se confirmer que le soufre naturel, d'origine organique ou minérale, est un mélange des trois allotropes S_6 , S_7 et S_8 dans des proportions qui varient avec l'origine de cet élément.

Des tentatives réalisées pour séparer les trois allotropes par chromatographie liquide à haute performance, en utilisant les données de la littérature [9, 10], ne nous ont pas encore permis d'obtenir des quantités suffisantes de chacune d'entre elles pour entreprendre une étude cristallographique comparée

Tableau 1. Composition allotropique d'échantillons de soufre d'origines diverses.

Origine	S_6	S_7	S_8
<i>Riftia pachyptila</i>	1,1	1,4	97,5
Terrestre (Mexique)	4,0	4,2	91,8
Terrestre (Qatar)	2,7	4,5	92,8
Météorite de Murchison*	Maj.	-	-

* Les conditions de la mesure (désorption sous vide à température ambiante due à la très faible quantité de matériel) n'ont pas permis de déterminer les pourcentages des allotropes S_7 et S_8 .

avec les allotropes S_6 et S_7 de synthèse et avec la forme normale S_8 . Nos recherches sont actuellement focalisées sur cet objectif, en utilisant diverses techniques de séparation.

Remerciements. Nous tenons à remercier très vivement M. Georges Barbier, du département « Environnement profond » du centre Ifremer de Plouzané (Brest) pour les échantillons de *Riftia pachyptila*, M. Michel Vaultier, UMR 6510, MM. Pierre Guenot et Franck Merlier, CRMPO, de l'université de Rennes, pour la réalisation des couplages CG/SM et M. François Le Cocq (Total-Fina-Elf, Doha) pour l'échantillon de soufre en provenance du Qatar.

Références

- [1] D. Desbryères, M. Segonzac, Handbook of deep-sea hydrothermal vent fauna, Éditions Ifremer (1997).
- [2] M. Truchet, A.-Y. Jeantet, C. Ballan-Dufrançais, J.-P. Lechaire, R. Cosson, Cah. Biol. Mar. 39 (1998) 129.
- [3] R. Ganachaud, DEA, faculté des sciences, université de Nantes (1994).
- [4] Y. Cariou, F. Mazek, F. Morio, Mémoire de stage d'initiation à la recherche, ISOMer/faculté de pharmacie, université de Nantes (1999).
- [5] J.D. Woolins, in: R.B. King (Ed.), Encyclopaedia of Inorganic Chemistry, Vol. 7, John Wiley & Sons, 1994, pp. 3956.
- [6] B. Meyer, Chem. Rev. 76 (1976) 367.
- [7] F. Zal, La Recherche 317 (1999) 90.
- [8] P. Guenot, résultats non publiés.
- [9] R. Steudel, H.J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20 (1981) 394.
- [10] R. Steudel, R. Strauss, L. Koch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 59.