

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/296706196>

# ANTOLOGÍA SOBRE POLITIONATOS: COMPUESTOS DE AZUFRE EXISTENTES EN LOS LAGOS CRATÉRICOS DE VOLCANES ACTIVOS

Article · January 1999

CITATIONS

0

READS

560

1 author:



[Maria Martinez Cruz](#)

National University of Costa Rica

102 PUBLICATIONS 496 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Reconocimiento del sistema kárstico de Venado de San Carlos y sus implicaciones espeleológicas, hidrogeológicas, geológicas y geo-turísticas [View project](#)



Poas monitoring [View project](#)

## ANTOLOGÍA SOBRE POLITIONATOS: COMPUESTOS DE AZUFRE EXISTENTES EN LOS LAGOS CRATÉRICOS DE VOLCANES ACTIVOS

María Martínez Cruz \*

*(dedicada a la visita a Costa Rica del Dr. Bokuichiro Takano "The Rain Maker", 1999)*

\*Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI), Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, Apdo. postal 86-3000, e-mail: mmartine@una.ac.cr

---

### Resumen

En la siguiente recopilación bibliográfica sobre los oxianiones de azufre llamados politionatos, con fórmula general  $S_xO_6^{2-}$ , se contemplan algunas de sus propiedades físico-químicas, y se hace énfasis principalmente en el hecho de que se ha encontrado que los cambios en la concentración total de los politionatos son un buen indicador de cambios en la actividad fumarólica subacuática de varios lagos cratéricos. La variación en la concentración de los ácidos politiónicos presentes en los lagos cratéricos, se ha observado y relacionado con actividad sísmica y la producción de erupciones freáticas en los volcanes Poás en Costa Rica; Kusatsu Shirane en Japón, y el Ruapehu en Nueva Zelanda. Los oxianiones conteniendo al azufre en varios estados de oxidación han sido encontrados en ambientes tales como fumarolas volcánicas, fuentes termales, en el agua sumamente ácida de algunos lagos cratéricos, sedimentos de lagos, aguas residuales de industrias mineras y solfataras. El monitoreo de la variación en la concentración de ciertas especies químicas en los sistemas volcánicos constituye una herramienta de gran importancia en la predicción de actividad volcánica.

### 1. Ácidos politiónicos

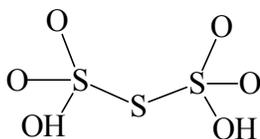
Debido a su menor electronegatividad relativa, el azufre comparte sus electrones más fácilmente, por lo que sus átomos tienen la propiedad de encadenarse entre sí, dando lugar a la formación de diferentes formas alotrópicas y moleculares, entre ellos los ácidos politiónicos y sus sales (Gómez, 1988). Los aniones

de politionato tienen la fórmula general  $(O_3SS_nSO_3)^{2-}$ . Los ácidos libres no son estables; se descomponen rápidamente en  $S^0$  (azufre elemental),  $SO_2$  (dióxido de azufre), y algunas veces en  $SO_4^{2-}$  (ión sulfato). Los iones politionato que han sido bien caracterizados son los de la fórmula con  $n=1$  a 4. Estos son llamados de acuerdo al número total de átomos de azufre, por ejemplo: tritionato,  $S_3O_6^{2-}$ , tetracionato,  $S_4O_6^{2-}$ , pentationato,  $S_5O_6^{2-}$ , etc.

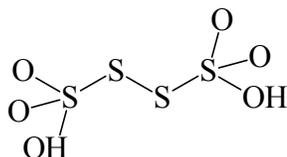
Utilizando complicadas técnicas de análisis de química húmeda, Mac Laurin (1911) y Wilson (1953,1959), detectaron tetra- y pentationato en el lago cratérico caliente del Volcán White Island y en las fuentes termales de Ketetahi, en Nueva Zelanda. Este hallazgo fue la primera confirmación parcial de la presencia de iones politionato en aguas de origen volcánico.

Las estructuras de algunos ácidos politiónicos son:

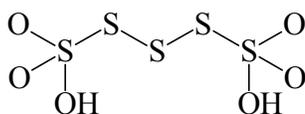
**ácido tritiónico,  
análogo al ácido disulfúrico**



**ácido tetratiónico**



**ácido pentatiónico**

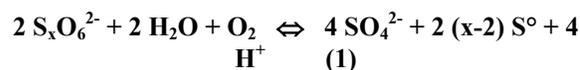


Los ácidos politiónicos,  $\text{HO}_3\text{S}\text{S}_{n-2}\text{SO}_3\text{H}$ , cuya fórmula general es  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ , donde n puede ser cualquier número desde 2 hasta 6, son conocidos sólo en disolución, aunque los

miembros más pequeños de la serie se encuentran en forma de sales (Durrant, 1962; Powell y Timms, 1974), especialmente aquellos conformados por metales alcalinos y alcalino-térreos. Estos últimos son inestables en disolución acuosa.

La preservación de los politionatos en muestras en forma de disoluciones acuosas es muy importante en la investigación geoquímica del azufre en aguas de origen volcánico. Los politionatos, con excepción del tritionato, son muy estables en disoluciones muy ácidas, mientras que en disoluciones neutras o alcalinas se descomponen con facilidad. Los valores de pH de los lagos cratéricos del Kusatsu Shirane, el Poás y el Ruapehu se encuentran en un ámbito de pH entre cero y dos. La acidez de las aguas de estos lagos es uno de los factores que contribuye a la preservación de los politionatos (Takano y Watanuki, 1990).

A pesar de que los politionatos son compuestos de baja estabilidad, Takano (1987) demostró que en disoluciones sumamente ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), los politionatos son extremadamente estables cuando no están infectados por bacterias oxidantes, las cuales podrían descomponer los politionatos a sulfato y azufre elemental:



Takano comenzó el 10 de agosto de 1984 la cuantificación analítica de los oxianiones en las muestras del lago cratérico Yugama del volcán Kusatsu-Shirane, casi un cuarto de siglo después de que estas muestras fueron recolectadas. Posteriormente, se realizaron análisis químicos periódicos de los politionatos, y se encontró que la concentración de los politionatos en estas muestras con matrices sumamente ácidas, tuvo apenas una variación ínfima (Takano y Watanuki, 1990). Las aguas del lago Yugama

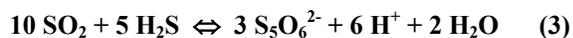
muestreadas en 1960 y guardadas sin ningún aditivo, retuvieron los politionatos en una concentración cercana a 2000 µg/mL (microgramos por mililitro) por más de 20 años.

Las sales de politionatos, excepto las de tetracionato son inestables y se descomponen fácilmente a temperaturas relativamente altas, es decir por arriba de 70°C (Mizoguchi et al., 1976).

De las sales de politionatos solamente se puede obtener comercialmente el tetracionato de sodio con un grado de pureza del 98%. La síntesis de sales de politionato de alta pureza es tediosa. De todos modos, la descomposición de las sales de politionatos durante el almacenaje es inevitable (Moses et al., 1984).

## 2. Variación de los iones politionato y sulfato durante un ciclo eruptivo.

En algunos lagos cratéricos existen fumarolas subacuáticas efervescentes, las cuales descargan continuamente gases como SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S (sulfuro de hidrógeno). Estos gases se disuelven en el agua y reaccionan originando una gran cantidad de especies de azufre en diferentes estados de oxidación. Sin embargo, los mecanismos de oxidación detallados para estas reacciones aún no son bien entendidos, principalmente porque la mayoría de los intermediarios de los oxianiones son lábiles y, por tanto, difíciles de determinar. Estas especies en aguas de origen volcánico, son indicadores muy útiles para la vigilancia de la actividad volcánica. El H<sub>2</sub>S y el SO<sub>2</sub> se combinan para producir politionatos en el agua de lagos cratéricos extremadamente ácidos (Takano et al., 1994a, 1994b):



Tanto el SO<sub>2</sub> como el H<sub>2</sub>S emanan de los volcanes activos, solfataras y fumarolas, por tanto, es de esperar que los politionatos existan en campos geotérmicos y volcánicos. Los oxianiones que contienen azufre en varios estados de oxidación se han encontrado en ambientes tales como fumarolas volcánicas, fuentes termales, solfataras, agua de lagos cratéricos activos, sedimentos en lagos, y en aguas de desecho de las industrias de fundición de minerales (Wolkoff y Larose, 1975). Se han encontrado compuestos de politionatos sólidos en las solfataras del área de Lassen Peak, en Estados Unidos; y en el Volcán Avachinsky, en Kamchatka (Takano y Watanuki, 1990).

Los lagos cratéricos se encuentran en la cima de los conductos volcánicos, y actúan como condensadores de los vapores magmáticos. La química de los lagos cratéricos activos representa el resultado de la interacción entre el edificio volcánico y los fluidos existentes en el mismo. El estudio de los lagos cratéricos puede dar información de la actividad magmática profunda y de las variaciones en el proceso de desgasificación de un cuerpo magmático superficial. Debido a esto, el estudio geoquímico sistemático de los lagos cratéricos es una herramienta prometedora tanto para el pronóstico de eventos volcánicos como para la prevención de desastres en áreas donde se desarrollan actividades humanas.

Más del seis por ciento de los volcanes activos del mundo contienen lagos en sus cráteres más activos. Kelud y Kawa Ijen, en Indonesia; Poás, Irazú y Rincón de la Vieja, en Costa Rica; Kusatsu-Shirane, en Japón; Ruapehu, en Nueva Zelanda; El Chichón, en México y el Soufrière, en las Indias Occidentales, representan los volcanes típicos de

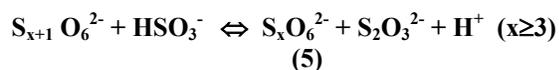
esta clase (Takano et al., 1994a, 1994b).

El estudio de la dinámica de formación y descomposición de los oxianiones de azufre, tales como los iones politionato y el sulfato, en el Lago Cratérico Yugama en el Kusatsu-Shirane del Japón ha exhibido claras respuestas a las actividades pre-eruptivas en este volcán (Takano y Watanuki, 1990). Estos resultados sugieren que el control sistemático de los oxianiones puede ser útil en el pronóstico de posibles erupciones volcánicas como la erupción en la base del lago del Monte Kelud de la Isla de Java en 1919, que originó desastrosas corrientes de lodo, las cuales mataron más de 5000 personas y dañaron 104 aldeas, (Takano y Watanuki, 1988).

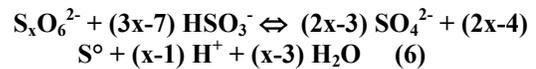
### 2.1. Monte Kusatsu-Shirane, Japón.

El Monte Kusatsu-Shirane es un volcán activo situado a 150 km al noroeste de Tokyo. El lago cratérico del volcán, llamado Lago Yugama, es el más activo de los tres cráteres que se encuentran en este edificio volcánico y sus aguas son extremadamente ácidas (pH 1.2) (Takano et al., 1994b).

Takano y otros investigadores (Takano, 1987; Fujiwara et. al.; 1988) demostraron que los politionatos en el agua del Lago Yugama tienen un comportamiento regular relacionado con la actividad del volcán. En las erupciones freáticas de 1982-1983, la concentración de los politionatos comenzó a disminuir rápidamente, al menos unos dos meses antes de las erupciones, y finalmente la misma cayó por debajo del límite de detección analítico justo antes de la primera explosión. Este comportamiento se ha explicado de acuerdo a la siguiente reacción:



El incremento en la actividad volcánica en el Monte Kusatsu Shirane, estuvo acompañado por un incremento en la razón de los gases SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S emitidos. Bajo estas circunstancias, el equilibrio de la reacción anterior se desplaza hacia la derecha, resultando en la descomposición del politionato. Sin embargo, la reacción que involucra las especies de azufre en el Yugama deben ser más complicadas. Posiblemente podría ocurrir la siguiente reacción:



De acuerdo a la variación en la concentración de los politionatos en el Lago Yugama existe una estrecha relación entre la actividad volcánica y los cambios en la razón de los gases SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S provenientes de las fumarolas subacuáticas.

Son numerosas las variables geoquímicas y de origen endógeno que están involucradas en el control de la concentración de los politionatos en los lagos cratéricos: por ejemplo, el estado de actividad del volcán, la localización de la zona muestreada, temperatura, pH, contenido de oxígeno en el agua del lago, la presencia de bacterias, la precipitación pluvial, la evaporación, la razón SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S de las fumarolas subacuáticas, etc. (Takano et al., 1994b).

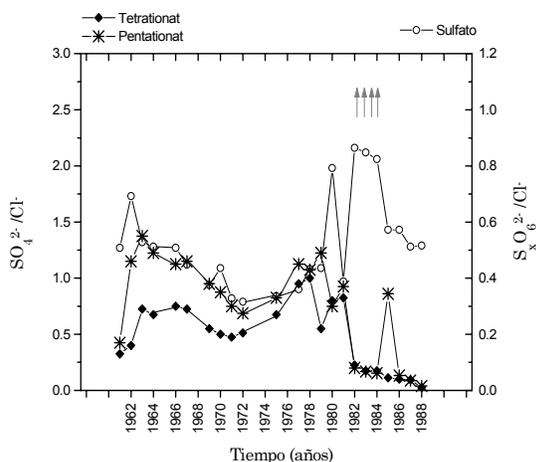
La figura 1 muestra la variación en las razones de S<sub>x</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> para muestras de agua del lago cratérico Yugama recolectadas desde 1960. Las razones respecto al ión cloruro fueron utilizadas para eliminar la variación de la concentración de los iones politionato debido a factores tales como la dilución o la evaporación del lago, ya que el cloruro es un ión conservativo. Durante el período activo del cráter Yugama, desde 1982 hasta 1984, las cantidades de cloruro magmático inyectado en las aguas del lago a través de las fumarolas subacuáticas, fueron relativamente constantes.

La figura 1 muestra claramente los siguientes aspectos:

1. Durante los años precedentes a las erupciones de 1982, ninguna de las razones  $SO_4^{2-}/Cl^-$ ,  $S_xO_6^{2-}/Cl^-$  tuvo cambios drásticos.

2. Dos meses antes de la erupción freática del 26 de octubre de 1982, la concentración de politionatos disminuyó hasta por debajo del límite de detección analítica.

3. Después de la primera erupción, la razón  $S_xO_6^{2-}/Cl^-$  se incrementó y disminuyó de acuerdo a la variación en la actividad volcánica (erupciones y sismos de origen volcánico).



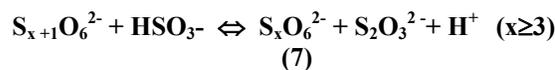
**Figura 1. Variación de tetra-, pentationato y sulfato, como razones del ión cloruro, Cl<sup>-</sup>, en muestras de agua del lago cratérico Yugama, recolectadas desde 1960 hasta 1988. Las flechas indican las fechas de las erupciones volcánicas.**

4. En cada erupción, los cambios en la razón de sulfato fueron opuestos a las razones de los politionatos.

Estos resultados sugieren una fuerte relación entre la actividad de las fumarolas subacuáticas y la concentración de los politionatos y del sulfato en las aguas del lago Yugama.

Los politionatos y el sulfato muestran cambios notables en su concentración, probablemente dependiendo de las relaciones  $H_2S/SO_2$  en los gases fumarólicos. Se producen más politionatos cuando se liberan gases con una alta relación  $H_2S/SO_2$  hacia las aguas del lago. Esta hipótesis explica el incremento súbito de politionatos observado el 3 de mayo de 1986, coincidiendo con un fuerte olor a sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en la superficie del lago.

Por el contrario, si el contenido de dióxido de azufre en las fumarolas subacuáticas se incrementa, se favorece la formación del ión bisulfito acuoso,  $HSO_3^-$ , resultando en un acortamiento en la longitud de las cadenas poliónicas mediante un ataque nucleofílico por parte de los iones sulfito,  $SO_3^{2-}$ , y/o el  $HSO_3^-$  (sulfitólisis):

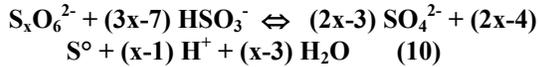


Durante el período en el cual se observó la disminución significativa en la concentración de iones politionato se notó un fuerte “olor sofocante” propio del  $SO_2$  en los alrededores del cráter del Yugama.

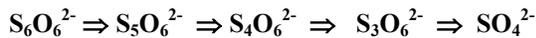
Uno de los productos finales de la reacción anterior es el tritionato, el cual se descompone hasta azufre elemental y sulfato mediante reacciones de hidrólisis:



Las concentraciones de politionatos y sulfato varían en forma opuesta conforme ocurren las siguientes reacciones (Takano y Watanuki, 1990; Sriwana, 1998)



Experimentos preliminares han demostrado que los politionatos mayores están sujetos a la sulfitolisis, que consiste en una serie de reacciones que descomponen a los politionatos de cadenas más largas a politionatos de cadena más corta hasta llegar a la forma de sulfato. El hexationato se descompone a una velocidad mucho mayor que sus homólogos menores. Esto significa que los politionatos en el agua se desproporcionan en el siguiente orden:



En relación, cuando grandes cantidades de dióxido de azufre gaseoso son inyectados al agua del lago Yugama a través de las fumarolas subacuáticas, tal y como se ha observado en los períodos activos de este volcán, el primer politionato que se descompone es el hexationato.

Se han reportado disminuciones similares en la concentración de los politionatos ocurridas inmediatamente antes o durante períodos de erupciones freáticas en los lagos cratéricos activos del Volcán Poás, Costa Rica (Rowe, 1991) y del Monte Ruapehu, Nueva Zelanda (Takano et al., 1994b).

## 2.2 Monte Ruapehu, Nueva Zelanda

El estudio de la dinámica de formación y descomposición de los iones politionato y sulfato, en el Lago Cratérico del Monte Ruapehu (Takano et al., 1994b), ha mostrado que la concentración de los politionatos varía entre cero hasta unos cuantos cientos de mg/L (miligramos por litro), en correspondencia con la actividad del volcán. Este estudio se realizó en

muestras recolectadas desde 1968, mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La concentración de los politionatos totales ( $\sum \text{S}_x\text{O}_6^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{S}_5\text{O}_6^{2-} + \text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ ) también ha resultado ser un buen indicador de los cambios en la actividad fumarólica subacuática del lago cratérico Ruapehu.

La rápida declinación de politionatos en el lago cratérico del Monte Ruapehu precedió por alrededor de seis meses, las erupciones mayores ocurridas en 1971. Fuertes “olores” sofocantes de  $\text{SO}_2$  en el borde del lago durante este período sugieren una inyección intensiva de gases enriquecidos con  $\text{SO}_2$  hacia el lago a través de las fumarolas subacuáticas. El olor característico del  $\text{H}_2\text{S}$  es notable alrededor de los lagos cratéricos activos durante períodos de relativa quietud, mientras que durante los períodos más activos, el “olor sofocante” del  $\text{SO}_2$  es predominante.

## 2.3. Volcán Poás, Costa Rica

El Volcán Poás se eleva unos 2700 m sobre el nivel del mar en la Cordillera Volcánica Central de Costa Rica y es de composición basáltica-andesítica. Luego de sus últimas erupciones freatomagmáticas ocurridas entre 1953 y 1955, su actividad se ha caracterizado por descargas fumarólicas intensas y por erupciones freáticas intermitentes. Estos procesos ocurren generalmente a través del lago caliente (32°C) que está emplazado en el cráter activo). Este lago ha sido en algunos períodos uno de los lagos cratéricos más ácidos del mundo (pH debajo de cero). El pH actual es 1.3 (Martínez et al., 2000).

El parámetro geoquímico que mostró la relación más cercana a la actividad volcánica de 1987, fue la variación en la concentración de los politionatos. Rowe (1991) y Rowe et al. (1992)



### **Agradecimientos**

Agradezco profundamente a los señores Lic. Erick Fernández, Dr. Jorge Marino Protti, M.Sc. Víctor González, M.Sc. Rodrigo Sáenz y Dr. Eduardo Malavassi por sus valiosas observaciones y la cuidadosa revisión de esta antología, y a los señores Dr. Boku Takano y Dra. Etsu Takano por sus invaluable enseñanzas y por su gran gentileza y humildad.

### Bibliografía

- Durrant, P., Durrant, B. *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons Inc.: New York. **1962**, 830.
- Fujiwara, Y., Ohsawa, S., Watanuki, K., Takano, B. **1988**. *Determination of polythionates in an active crater lake by nitrate ion-selective electrode*. *Geochem. J.* 22: 249-256.
- Gómez, J. *Elementos Encadenados: Monografía no.5*. Segunda Edición; OEA: Washington, **1988**. 61,71-74.
- MacLaurin, J.S. **1911**. *Occurrence of pentathionic acid in natural waters*. *Proc. Chem. Soc. (London)*, 27: 10-12.
- Martínez, M., Fernández, E., Valdés, J., Barboza, V., Van der Laat, R., Duarte, E., Malavassi, E., Sandoval, L., Barquero, J., Marino, T. **2000**. *Chemical evolution and volcanic activity of the active crater lake of Poás Volcano, Costa Rica, 1993-1997*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 97: 127-141.
- Mizoguchi, T., Takei, Y., Okabe, T. **1976**. *The Chemical Behavior of Low Valence Sulfur Compounds: Disproportionation of Thiosulfate, Trithionate, Tetrathionate and Sulfite under Acidic Conditions*. *Bull.Chem. Soc. of Japan.* 49: 70-75.
- Moses, C., Nordstrom, K., Mills, A. **1984**. *Sampling and analysing mixtures of sulphate, sulphite, thiosulphate and polythionate*. *Talanta.* 5: 331-339.
- Powell, P., Timms, P. *The Chemistry of the Non-metals*. Chapman and Hall: London, England. **1974**. 207-208.
- Rowe, G. L. **1991**. *The acid crater lake system of Poás Volcano, Costa Rica: Geochemistry, hydrology and physical characteristics*. Ph.D. dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania. 1- 309.
- Rowe, G., Ohsawa, S., Takano, B., Brantley, S., Fernández, J.F., Barquero, J. **1992**. *Using crater lake chemistry to predict volcanic activity at Poás volcano, Costa Rica*. *Bull. Volcanol.* 54: 494-503.
- Sriwana, T. **1998**. *Volcanogenic pollution: Element accumulation and dispersal around Patuha volcano and Ciwidey River, West Java, Indonesia*. Ph.D. dissertation. Faculty of Earth Sciences, Utrecht University, the Netherlands.
- Takano, B. **1987**. *Correlation of volcanic activity with sulfur oxyanion speciation in a crater lake*. *Science.* 235: 1445.
- Takano, B., Watanuki, K. **1988**. *Quenching and liquid chromatography determination of polythionates*

*in natural water.* Talanta. 35: 847-854.

Takano B.; Watanuki, K.. **1990.** *Monitoring of volcanic eruptions at Yugama crater lake by aqueous sulfur oxyanions.* J. Volcanol. Geotherm. Res. 40: 71-87.

Takano, B.; Ohsawa, S.; Glover, R. **1994a.** *Surveillance of Ruapehu Crater Lake, New Zealand, by aqueous polythionates.* J. Volcanol. Geotherm. Res. 60: 29.

Takano, B., Saitoh, H., Takano, E. **1994b.** *Geochemical implications of subaqueous molten sulfur at Yugama crater lake, Kusatsu-Shirane volcano, Japan.* Geochem. J. 28: 199-216.

Wilson, S.H., **1953.** *The elemental investigation of the hot springs of the New Zealand thermal region.* South Pacific Sci. Congress, New Zealand. 2: 449-469.

Wilson, S.H., **1959.** *Physical and chemical investigations (White Island) 1939-1955.* New Zealand Dept. Sci. Indus. Res. Bull. 127: 32-50.

Wolkoff, A., Larose, R. **1975.** *Separation and detection of low concentrations of polythionates by high speed anion exchange liquid chromatography.* Analytical Chemistry. 47: 1003-1008.