



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

MEDICIONES CON ESPECTROSCOPIA FTIR DE LA EMISIÓN TÉRMICA DE  
LOS GASES VOLCÁNICOS

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA  
**ISRAEL MEZA HERNÁNDEZ**

TUTOR  
**DR. WOLFGANG STREMME**  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Agradecimientos

*Agradezco*

*Al los investigadores y al personal que labora en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM por sus enseñanzas y apoyo brindado. Agradezco la participación del equipo técnico del Centro, en particular al Dr. A. Bezanilla y a los ingenieros O. López y H. Soto al taller de mecánica, electrónica y computo del Centro (A. Rodríguez, W. Gutiérrez, M. García, D. Flores) por el apoyo.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que nos brinda la oportunidad a muchos nacionales y extranjeros de continuar nuestra formación académica.*

*Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Autónoma de México (proyectos PAPIIT PAPIIT IA101814 y IN109914 )y a la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo logístico y financiero para la realización de este trabajo.*

*A mis compañeros del grupo de espectroscopia por su disposición para resolver cualquier duda o problema, el ambiente de compañerismo es el reflejo de la actitud del líder Michel Grutter. Especialmente a Wolfgang Stremme por sus enseñanzas, entusiasmo y paciencia.*

*Con toda mi gratitud dedico este trabajo...*

*A mi gran familia, mis compañeros eternos...  
por su apoyo incondicional para mi crecimiento como ser humano.*

*Entrañablemente a Noémie Taquet  
por todas las experiencias.*

# Resumen

La actividad volcánica puede afectar a la población, la industria de aviación y también el clima global. Por otra parte, la investigación al rededor de los volcanes ofrece una gran fascinación e interés científico. Para la comprensión de la actividad es de suma relevancia el estudio de la emisión gaseosa. Desafortunadamente la medición con instrumentos *in situ* de gas volcánico no es normalmente posible en volcanes activos ya que representa un gran peligro para las personas y el equipo. Por esta razón se han buscado técnicas y metodologías para la observación de la emisión volcánica de manera remota. En los últimos 30 años hubo grandes avances en el desarrollo de la percepción remota pero, sin embargo, falta más desarrollo para llegar de observaciones puntuales a una vigilancia de la emisión volcánica mas completa. En este trabajo se presenta una metodología para la cuantificación de manera continua, de los gases emitidos por volcanes activos a partir de la técnica de percepción remota denominada espectroscopía FTIR de emisión térmica. Esta técnica consiste en la medición y el análisis de la radiación térmica de los gases en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, está fundamentada en la teoría de transferencia radiativa y ofrece las ventajas de realizar mediciones tanto de día como de noche con mayor cobertura espacial y alta resolución temporal. Para la cuantificación de los gases de la pluma volcánica a partir de los espectros de emisión térmica se adaptó el código SFIT4. Este programa permite la recuperación de perfiles de concentraciones de gases y puede reproducir un espectro de radiancia medido con alta resolución usando el conocimiento de la respuesta instrumental, parámetros de líneas de las moléculas e información a priori sobre las concentraciones de los gases traza.

La calidad de la medición depende crucialmente de 4 factores: i) de la correcta y frecuente calibración de los espectros, ii) de la validez de la función de línea instrumental, iii) del uso de los datos de las líneas espectrales y iv) del uso de una climatología de perfiles de gases adecuada. Estos factores son especialmente realizados con cuatro unidades en este trabajo de investigación:

i) Se construyó un cuerpo negro que se puede controlar vía remota para realizar las calibraciones radiométricas de los espectros de emisión térmica medidos, se obtuvieron los espectros de radiancia casi de manera continua.

ii) Se construyó un arreglo óptico y se realizaron mediciones con una celda de HCl para caracterizar el instrumento.

iii) Se escogió la base de HITRAN 2008 y construyó una compilación de líneas artificiales para simular la sección transversal de absorción del  $\text{SiF}_4$ .

iv) Se desarrollaron varios códigos en Fortran para la adquisición de la información a priori utilizando los datos de temperatura, presión y la razón de mezcla del vapor de agua de los radiosondeos, obteniendo los perfiles de los gases atmosféricos. Para el procesamiento de los datos de manera automática se escribieron varios códigos.

Con esta metodología se obtuvo una serie de tiempo de 6 meses de la concentración de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  en la pluma del volcán Popocatepetl.

# Índice general

Resumen	III
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Vulcanismo activo . . . . .	1
1.2. Técnicas de percepción remota . . . . .	3
1.2.1. Mediciones en el UV . . . . .	3
1.2.2. Mediciones en el IR . . . . .	4
1.3. Hipótesis . . . . .	6
1.4. Objetivos y metas . . . . .	6
<b>2. Metodología</b>	<b>8</b>
2.1. Transferencia radiativa . . . . .	8
2.2. Teoría de inversión . . . . .	10
2.2.1. Ajuste de mínimos cuadrados condicionado . . . . .	11
2.2.2. Interpretación estadística . . . . .	12
2.2.3. No linealidad y Gauss-Newton . . . . .	14
2.2.4. Diagnóstico del ajuste de mínimos cuadrados condicio- nado . . . . .	14
2.3. Código SFIT4 . . . . .	15
<b>3. Sitio de mediciones y arreglo experimental</b>	<b>24</b>
3.0.1. El volcán Popocatepetl . . . . .	24
3.0.2. Observatorio Atmosférico Alzomoni . . . . .	25
3.1. Instrumento . . . . .	26
3.2. Calibración radiométrica . . . . .	28
3.2.1. Construcción de un cuerpo negro . . . . .	30
3.2.2. Función de la línea instrumental . . . . .	37
3.2.3. Variables meteorológicas . . . . .	39
<b>4. Resultados y Análisis</b>	<b>41</b>
4.1. Mediciones y procesamiento . . . . .	41

## ÍNDICE GENERAL

VI

4.2. Las columnas recuperadas de los gases SO <sub>2</sub> y SiF <sub>4</sub> . . . . .	43
4.3. Los errores . . . . .	48
4.3.1. La temperatura de la pluma . . . . .	48
4.3.2. El error debido del ruido en los espectros . . . . .	49
4.3.3. Análisis de sensibilidad a la calibración radiométrica. . . . .	49
4.3.4. El Averaging Kernel y el error de suavización . . . . .	52
4.4. Comparación de los resultados con trabajos anteriores . . . . .	53
4.4.1. Reanálisis de espectros de 2008 . . . . .	53
4.4.2. Comparación de la columna de 2015 con resultados de 2008 y 1994 . . . . .	55
<b>5. Conclusiones</b>	<b>56</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>58</b>



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Vulcanismo activo

El vulcanismo activo puede tener un gran impacto en la atmósfera. Existen diferentes volcanes que presentan diferentes actividades, como eventos únicos (monogenéticos), eventos con periodicidad y emisión continua (poligenéticos). Una predicción de la actividad todavía no es posible, ya que falta más conocimiento sobre los procesos en el manto y la corteza terrestre que se manifiestan en el vulcanismo. Hay pocas señales que pueden ser observadas para el estudio del interior de la tierra, el magma y su dinámica, así como la validación de modelos geoquímicos.

La composición y abundancia de los gases emitidos por los volcanes son una de las pocas señales que pueden ser medidas para conocer los cambios antes, durante y después de una erupción volcánica.

La desgasificación magmática, tanto por conducto abierto, o a nivel de campos de fumarolas, es una de las principales manifestaciones de la actividad volcánica; la movilidad de los gases volcánicos hasta la superficie es más rápida que la del magma que los generó, los gases transportan desde este magma información sobre los posibles cambios en las condiciones físico-químicas que reinan en los tanques magmáticos en el transcurso del tiempo. Por lo tanto, en vulcanología, la fase gaseosa constituye un medio casi único para poder comprender el cambio de la actividad eruptiva de un volcán, y es también de esta forma que se puede esperar identificar señales geoquímicas precursoras de erupciones. Además la desgasificación volcánica esta estrechamente asociada con la actividad sísmica y la deformación del edificio volcánico [Galle et al., 2010].

La proporción y naturaleza de los gases que llevan en disolución los magmas naturales es muy variable. En general, los magmas considerados primitivos formados por fusión de rocas del manto, suelen tener menores proporciones de gases en disolución, mientras que los que se consideran derivados, muchas veces formados por evolución de los anteriores, suelen tener mayores proporciones.

Durante una explosión los gases reaccionan entre ellos y con las paredes de los conductos o las cenizas, llevando a cabo reacciones químicas que pueden formar nuevos compuestos químicos. Esta formación depende también de las condiciones físicas, dadas por la presión y la temperatura antes, durante y después de la explosión. Un gas que parece estar relacionado con las explosiones volcánicas es  $\text{SiF}_4$ . Love et al. [2000] sugieren que la formación de  $\text{SiF}_4$  es debido a la temperatura baja del gas justo antes de una explosión. Si es correcta la interpretación de que el gas está guardado antes de la expulsión con temperaturas alrededor de ( $\sim 400$  °C) [Love et al., 2000], las cuales son temperaturas muy bajas con respecto a la del magma líquido (típicamente  $800^\circ\text{C}$ ), o si se forma  $\text{SiF}_4$  tal vez después en la atmósfera por la presencia de cenizas. Observaciones que pueden confirmar una de las dos teorías son de gran valor y alto interés científico, porque se proporciona la posibilidad de aprender algo sobre el proceso que ocurre en una explosión volcánica.

El Popocatépetl ha presentado violentas erupciones incluidas de tipo plinianas en su historia [Siebe et al., 1996], recientemente ha tenido erupciones vulcanianas y estrombolianas [Arciniega-Ceballos et al., 1999]. En su actividad de los últimos 20 años ha tenido etapas alternadas efusivas y explosivas con crecimiento y destrucción de domos de lava en el cráter. Es uno de los volcanes con mayor emisión de gases presentando una pluma casi constante.

El estudio de la composición de los gases volcánicos y su tasa de liberación es una parte importante para la interpretación de la actividad volcánica, además son de especial importancia para los estudios del impacto en la salud pública y la prevención de la amenaza para el transporte aéreo a corto y largo plazo.

Las técnicas de medición *in situ* son realizadas con grandes riesgos, por lo cual su aplicación a volcanes activos está normalmente muy condicionado.

## 1.2. Técnicas de percepción remota

Las técnicas de percepción remota ofrecen las posibilidades de medir, a una distancia segura, gases emitidos por volcanes activos y permiten hacer mediciones de gases con mayor cobertura espacial y temporal desde lugares accesibles, disminuyendo los riesgos en comparación con las mediciones *in situ*. Las diferentes técnicas permiten generar conocimientos sobre la composición del magma o la cantidad de emisión y su relación con el tipo de actividad eruptiva.

Durante el período de actividad volcánica hay emanación de vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ); pero también se han identificado gases como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), ácidos sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), el ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ), el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) [Francis et al., 1996, Love et al., 1998, Oppenheimer et al., 1998, Stremme et al., 2011], así como el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), hipobromito ( $\text{BrO}$ ) y formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) ([Galle et al., 2010]).

La determinación del contenido en los gases volcánicos, se realiza mediante espectrómetros y radiómetros desde el suelo o transportados en aviones o satélites. En la espectroscopía que usa el rango espectral en el ultravioleta (UV), se estima la cantidad de gas emitido, como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{BrO}$  y  $\text{HCHO}$  [Galle et al., 2010]. El  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SiF}_4$  [Oppenheimer et al., 1998] se pueden analizar con la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) o cámaras infrarrojas.

### 1.2.1. Mediciones en el UV

Desde los años 70, se sabe medir remotamente el flujo de dióxido de azufre emitido por un volcán, gracias a la técnica de espectrometría de correlación (COSPEC) basado en la absorción en el UV [Moffat and Millan [1971] y más recientemente espectroscopía óptica de absorción diferencial (DOAS) [Galle et al., 2010] y con la cámara ultravioleta [Campion et al., 2012, Mori and Burton, 2006]. La aplicación de estas técnicas sobre numerosos volcanes en el mundo constituye una base de datos importante.

El COSPEC se ha utilizado para cuantificar el flujo de  $\text{SO}_2$ , mide la absorción de determinadas longitudes de onda por la molécula, las mediciones deben ser hechas de manera que entre suficiente radiación ultravioleta al instrumento. El equipo tiene dos celdas (vidrios de cuarzo) con concentraciones fijas de  $\text{SO}_2$  las cuales son utilizadas como calibradores antes y después de realizar las mediciones.

La espectroscopía DOAS se realiza con un instrumento que colecta, a través de un sencillo telescopio, la luz dispersada por los aerosoles y las moléculas presentes en la atmósfera, la conduce por medio de una fibra óptica hasta un espectrómetro, donde se separa y detecta la radiación UV y se convierte en señales digitales para su análisis. Se ha utilizado para determinar las concentraciones de los gases volcánicos, por ejemplo, SO<sub>2</sub> y BrO [Galle et al., 2010]. El sistema DOAS es de bajo costo y fácil de transportar.

Una cámara de SO<sub>2</sub> está compuesta de una cámara y dos filtros espectrales pasa banda, que permiten el paso de la radiación UV (a través de la óptica de la cámara) a un intervalo de longitud de onda corta abarcando así estructuras de absorción significativas de SO<sub>2</sub>. La introducción del concepto de la cámara de SO<sub>2</sub> ha traído consigo una nueva dimensión para el monitoreo de las emisiones volcánicas. Una de las ventajas de este método sobre cualquier otro tipo de sensor remoto es que éste puede obtener, a partir de imágenes en 2-D, la densidad de las columnas de SO<sub>2</sub>. El tiempo de adquisición es menor a 10 minutos y además es fácil de transportar de un lugar a otro.

Las metodologías usando el rango espectral UV se pueden solo aplicar durante el día. Además son muy sensibles a la presencia de aerosoles entre el instrumento y la pluma volcánica, lo que implica que existen varios caminos ópticos posibles para los fotones y la estimación de un promedio sea un obstáculo muy difícil.

### 1.2.2. Mediciones en el IR

La emisión térmica de la atmósfera así como los gases volcánicos tienen diferentes firmas espectrales, así que las técnicas FTIR adecuadas pueden medir estas señales de emisión térmica debido a la composición y temperatura de la atmósfera. A diferencia de otras, éstas técnicas pueden ser aplicadas durante el día y la noche.

La técnica FTIR comenzó a aplicarse en la vulcanología a principios de la década de 1990 ofreciendo un gran potencial como una manera rápida y remota de medición de un amplio rango de gases volcánicos simultáneamente. Se puede usar en diferentes configuraciones, como la manera activa (con una fuente artificial), absorción solar y emisión térmica, [Francis et al., 1998, Grutter et al., 2008, Krueger et al., 2013, Love et al., 1998, Oppenheimer et al., 1998, Stremme et al., 2012, 2011].

La técnica FTIR por absorción de radiación solar tiene la ventaja sobre otras técnicas activas ya que permite mediciones de la composición de la pluma varios kilómetros del cráter en la dirección del viento, sin requerir de rocas calientes o de lámparas como fuentes de radiación [Francis et al., 1998]. Con esta configuración se realizaron mediciones a través de la pluma del volcán Etna en 1997 reportando razones molares de 4.0 y 8.6 para  $\text{SO}_2/\text{HCl}$  y  $\text{SO}_2/\text{HF}$ , respectivamente, con emisiones de  $\text{SO}_2$  de 2.2 kg/s. Para un monitoreo continuo no es adecuada esta técnica ya que se requiere colocar el instrumento de medición bajo la pluma y rastrear al sol, situación que permite que las mediciones se realicen sólo durante algunas horas del día.

En 1997 y 1998 Love et al. [2000] monitorearon variaciones de  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$  en el volcán Popocatépetl, con la técnica de espectroscopía de emisión térmica a una distancia de medición de más de 17 km. Observaron un incremento constante en la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  durante varios días previos a una erupción del volcán Popocatépetl (25-26 Febrero 1997), seguido de una disminución de diez veces esta relación pocas horas inmediatamente después [Love et al., 1998]. Con esta configuración ha sido posible en años recientes registrar la razón de los gases  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  y relacionarla con la actividad eruptiva del volcán [Grutter et al., 2008, Stremme et al., 2012].

Estos trabajos pioneros, desarrollaron códigos de recuperación especialmente para la aplicación a plumas volcánicas, y usaran justo el contraste entre espectros con y sin gases volcánicos medidos con condiciones similares. Aún mediante un cuidadoso trabajo con los espectros y un tratamiento individual de cada pareja de espectros para aumentar la confianza en los resultados, se limita la aplicación en forma rutinaria que es necesaria para generar una base de datos mas consolidada. Para medir y recuperar las cantidades de gases en una forma mas automatizada, se tiene que lograr el análisis de cualquier espectro medido en un momento con condiciones despejadas en cualquier día y hora del año casi automáticamente. Justo esta forma de monitoreo se realiza en la red NDACC (Network of Detection for Atmospheric Composition Change), por ejemplo por espectroscopía de absorción solar. Recientemente se usaba la emisión térmica de la atmósfera para completar el monitoreo de los gases traza en las regiones polares durante la noche polar [Mariani et al., 2013] usando un espectrómetro AERI ( Bohmen) con una resolución espectral de  $1\text{cm}^{-1}$ . Este equipo se ha desarrollado con el enfoque de la cuantificación del vapor de agua y su distribución vertical en la atmósfera Feltz et al. [2003, 1998], Knuteson et al. [2004].

### 1.3. Hipótesis

La medición de la emisión térmica de la pluma volcánica con la técnica FTIR y utilizando el código de recuperación de perfiles SFIT4 permitirá obtener una buena estimación de la emisión de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  volcánicos para identificar el incremento de la actividad volcánica.

### 1.4. Objetivos y metas

Los objetivos de este trabajo de tesis son:

- Realizar mediciones continuas vía remota de espectros de emisión térmica de la pluma del volcán Popocatepetl
- Cuantificar el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) mediante la espectroscopía FTIR de emisión térmica de la pluma del volcán Popocatepetl adaptando un código de recuperación de perfiles SFIT4.
- Relacionar la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  con la actividad volcánica.

Estos objetivos se pretenden lograr mediante las siguientes metas:

- Realizar una rutina para el programa que controla el espectrómetro para que realice mediciones continuas y las envíe a una computadora del Centro de Ciencias Atmosféricas.
- Medir continuamente vía remota espectros de emisión térmica de la pluma del volcán Popocatepetl.

La calidad de los espectros medidos depende de las condiciones del instrumento, y para eliminar los estos efectos es necesario:

- Caracterizar el espectrómetro, determinando la función de línea.
- Medir espectros de absorción térmica de una celda y simulación de líneas de absorción para conocer la respuesta instrumental.
- Calibrar radiométricamente los espectros de emisión térmica de la pluma del volcán. Para mediciones de manera remota, se necesitará la posibilidad de una calibración igualmente de manera remota y frecuente. Se necesita:
  - Construir un cuerpo negro capaz de enfriarse y calentarse de manera rápida, controlado remotamente.

- Implementar un sistema para las mediciones vía remota de espectros de emisión térmica de un cuerpo negro.
  - Elaborar un código para la calibración de los espectros de emisión térmica de la pluma del volcán.
- Para la cuantificación de los gases a partir del espectro de emisión térmica utilizando el código de recuperación de perfiles SFIT4 serán necesarias las siguientes tareas:
- Determinar información a priori de los perfiles de temperatura, presión y vapor de agua. Realizar un código para automatizar la obtención de datos atmosféricos diarios.
  - Adaptar el código SFIT4 para la recuperación de columnas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ .
  - Elaborar códigos para analizar los resultados estadísticamente y elaborar las series de tiempo.

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Transferencia radiativa

La interacción de la radiación electromagnética con las moléculas de los gases o aerosoles en la atmósfera es explicada con la teoría de transferencia radiativa. En la espectroscopía infrarroja se analizan los espectros que son generados por las energías de transición, de vibración y rotación de las moléculas, para determinar los gases traza; ya que son espectros característicos de cada molécula en la región del infrarrojo del espectro electromagnético y permiten una identificación de las moléculas.

El espectro de absorción de un gas es descrito con la ley de Lambert Beer, pero la transferencia radiativa no solo describe la absorción en un medio.

Las moléculas de los gases emiten radiación infrarroja debido a su temperatura ( $T$ ), formando un espectro que es descrito por la ecuación de Planck. En 1900 Planck explicó la naturaleza de la radiación emitida por un cuerpo negro y propuso que la energía de la radiación electromagnética es absorbida y emitida por la materia en forma discreta, es decir en múltiplos enteros de una energía básica, el quantum de energía  $h\nu$  (fotones), de acuerdo con la siguiente expresión, conocida como la función Planck:

$$B(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{e^{(hc\nu/kT)} - 1} \quad (2.1)$$



Al pasar la radiación por la atmósfera, una parte es absorbida y otra es transmitida. Cuando un haz de radiación monocromática ( $\nu$ ), de intensidad  $I(\nu)$  pasa a través de una pequeña parte de la atmósfera ( $dl'$ ), su intensidad disminuye un valor  $dI(\nu)$  en proporción a la densidad ( $\rho$ ) y a las características de absorción del material. La fracción de disminución del haz, al atravesar cada sección infinitesimal del material absorbente se puede representar en forma diferencial como:

$$\frac{-dI(\nu)}{I(\nu)} = \sigma(\nu)\rho dl' \quad (2.2)$$

donde  $\sigma(\nu)$  es la sección transversal, que denota la cantidad de energía removida por absorción (y dispersión en el rango espectral UV) de una molécula, su unidad es  $\text{cm}^2$  (o  $\text{cm}^2/\text{molec.}$ ) análoga a la área geométrica como la sombra (=absorción) de una partícula. Sin embargo, en otros campos de investigación la sección transversal puede ser expresada en unidades de masa ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ), a lo que se le llama sección transversal de extinción; además, cuando ésta es multiplicada por la densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ ), la cantidad es referida como el coeficiente de extinción y las unidades están dadas en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y refiere a la distancia que se recorre en el medio.

Normalmente el corte transversal  $\sigma(\nu)$  es relacionado con el número de moléculas. En el campo de transferencia de radiación en el infrarrojo la sección transversal por absorción en masa es simplemente referido como coeficiente de absorción. Integrando la expresión (2.2) desde  $I_o$  hasta  $I$  del lado izquierdo y desde 0 hasta  $l$  del lado derecho, resulta la siguiente ecuación:

$$-\ln \left( \frac{I(\nu)}{I_o(\nu)} \right) = \sigma(\nu)\rho l \quad (2.3)$$

y despejando  $I(\nu)$  se obtiene la ley de Lambert Beer:

$$I(\nu) = I_o(\nu)e^{-\sigma(\nu)\rho l} \quad (2.4)$$

Para la capa consecutiva de espesor  $L$  usando la ley de Lambert Beer para la reabsorción que ocurre en la misma capa se obtiene:

$$I_T(\nu) = \int_0^L -B(\nu)e^{-\sigma(\nu)\rho l} \sigma(\nu)\rho dl \quad (2.5)$$

$$= -B(\nu)e^{-\sigma(\nu)\rho l} \Big|_0^L \quad (2.6)$$

$$= B(\nu) (1 - e^{-\sigma(\nu)\rho L}) \quad (2.7)$$

Por lo tanto:

$$I_T(\nu) = B(\nu)(1 - \tau) \quad (2.8)$$

$\tau$  = es la transmitancia,  $(1-\tau)$  es la emisividad.

La propagación de la radiación a través de tres capas consta de la transmitancia de la radiación de la capa 3 ( $L_3$ ) en la capas 2 ( $\tau_2$ ) y después por la capa 1 ( $\tau_1$ ), más la transmitancia en la capa 1 ( $\tau_1$ ) de la emisión térmica de la capa 2 ( $(1-\tau_2)B_2$ ), mas la emisión térmica de la capa 1 ( $(1-\tau_2)B_1$ ).

$$L_1(v) = (1 - \tau_1(v))B_1(v) + \tau_1(v)[(1 - \tau_2(v))B_2(v) + \tau_2(v)L_3(v)] \quad (2.9)$$

La radiación medida por el espectrómetro contiene las radiaciones de varias capas, en una de ellas estaría la contribución debida a la pluma volcánica. Hasta ahora solo consideramos una sola especie. En la aplicación a la atmósfera tenemos en una región espectral, contribuciones de varias especies, como vapor de agua, ozono,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  aparte de los gases volcánicos. Los perfiles de los gases traza son diferentes y pueden ser mejor descritos con un esquema de alrededor de 36 capas que con un modelo de tres capas como ha sido en trabajos anteriores (Love et al. [1998], Goff et al. [2001], Harig [2004], Stremme et al. [2012]). Para tener en cuenta la variabilidad posible de la capa que contiene la pluma volcánica, el código SFIT4 nos permite definir una capa donde tendríamos mucho mas libertad comparado a las otras. Esta estrategia sera descrita en la sección del código SFIT4 2.3.

Para el uso de perfiles de concentraciones de varias capas y varios gases se requiere información que contiene el espectro medido, el problema es mal planteado por lo cual se requiere una metodología de recuperación del estado de la atmósfera más sofisticado.

## 2.2. Teoría de inversión

Las técnicas matemáticas para obtener información de los parámetros (e.j. los perfiles de concentraciones) en un modelo físico (modelo directo) a partir de las mediciones (e.j. el espectro), conforman la teoría de inversión, que es la herramienta fundamental para las técnicas de percepción remota.

El método de estimación óptima (OET) para resolver el problema de inversión fue desarrollado por Rodgers [1976]. Se desea conocer el estado  $\mathbf{x}$ , con  $\mathbf{n}$  elementos,  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; para el cual, al aplicarle el modelo directo (forward model)  $\mathbf{F}$  que describe los procesos físicos que le ocurren, se obtiene la medición  $\mathbf{y}$ , con  $\mathbf{m}$  elementos,  $y_1, y_2, \dots, y_m$ , determinada por la ecuación [Rodgers, 2000].

$$y = F(x) + \epsilon \quad (2.10)$$

donde  $\epsilon$  es el error del modelo y el ruido de la señal medida.

La ecuación que modela puede ser muy compleja y difícil de despejar la variable que deseamos conocer, por ello se realiza una aproximación lineal cerca de un estado  $\mathbf{x}_o$ :

$$F(x) = F(x_o) + \frac{\partial F(x - x_o)}{\partial} x(x - x_o) + R_n(F) \quad (2.11)$$

Donde  $R_n(F)$  es el error de la aproximación lineal. Para simplificar se puede asumir que  $F(x_o)$  es 0, que es igual a que se sustrajera un espectro  $F(x_o)$  constante de la señal (espectro)  $y$ . Entonces se obtiene:

$$F(x) = K(x - x_o) + R_n(F) \quad (2.12)$$

donde  $K$  es el Jacobiano de  $m \times n$  con :

$$K_{ij} = \frac{\partial F_i(x_o)}{\partial x_j} \quad (2.13)$$

Para el caso de que  $m = n$  el problema estaría determinado (bien planteado) y tendría solución única, es decir se tendría el mismo número de ecuaciones con el mismo número de incógnitas.

### 2.2.1. Ajuste de mínimos cuadrados condicionado

Si la dimensión  $n$  del estado buscado es menor que el número de mediciones ( $n < m$ ) el problema estaría sobre determinado (mal planteado) para lo cual se utiliza el método de mínimos cuadrados, en el que se buscan los valores de  $\mathbf{x}$  para los cuales la norma del error (función penalti) sea mínima. Sustituyendo  $F(x) = K(x - x_o)$  y despejando  $\epsilon$  (sumandole  $R_n$ ) de la ec.2.10, y para simplificar se realiza una transformación de coordenadas  $x := x - x_o$  se obtiene:

$$\begin{aligned} \epsilon\epsilon^T &= \|y - F(x)\|^2 & (2.14) \\ &= (y - Kx)^T(y - Kx) \\ &= (y^T - x^T K^T)(y - Kx) \\ &= y^T y - y^T Kx - x^T K^T y + x^T K^T x \end{aligned}$$

derivando respecto a  $\mathbf{x}^T$  e igualando a cero se tiene:

$$\frac{\partial(\epsilon\epsilon^T)}{\partial x^T} = -K^T y + K^T Kx = 0 \quad (2.15)$$

$$\Rightarrow K^T y = K^T Kx \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow x = [K^T K]^{-1} K^T y \quad (2.17)$$

Cuando la dimensión del estado buscado  $n$  es mayor al número de mediciones  $m$  ( $m < n$ ) el problema sería indeterminado ya que habría mas incógnitas que ecuaciones. El método de estimación óptima desarrollado por Rodgers esta basado sobre una aproximación estadística del problema de inversión. Para obtener una solución se adiciona información *a priori* ( $x_a$ ), que cuantifica alguna expectativa acerca del carácter de la solución; esta información podrá reducir el rango de posibles soluciones. La precisión del estado  $x_a$  está dado por la matriz de covarianza:

$$S_a = E[(x - x_a)(x - x_a)^T] \quad (2.18)$$

Donde  $E$  es el valor esperado. Matemáticamente  $K^T K$  en la ecuación 2.17 no se puede invertir, por lo cual se suma  $S_a^{-1}$ , así la ec.2.17 cambiara a:

$$[K^T K]^{-1} K^T y \Rightarrow [K^T K + S_a^{-1}]^{-1} K^T y \quad (2.19)$$

Esta técnica de ajuste de mínimos cuadrados condicionada (constraint least square fitting) es mas general que la técnica OET. La inversión con regularización Tikhonov [1963] Steck and von Clarmann [2001] aplica una matriz de regularización  $R = S_a^{-1}$ , que normalmente no puede ser invertida, lo que significa que no existe una matriz  $S_a$ . Si el rango de la matriz es menor que la dimensión  $n$ , existen vectores eigen que no están condicionados. Sin embargo las técnicas son muy similares Steck [2002].

### 2.2.2. Interpretación estadística

En la sección anterior se distinguieron tres casos, i) el problema bien planteado , ii) mal planteado porque esta sobre determinado iii) o mal planteado porque esta subdeterminado, y se han presentado soluciones matemáticas para cada uno de los tres casos. Pero en realidad no solo importan la dimensión del vector de la medición ( $y$ ) o de la solución ( $x$ ), pero también existe el error ( $\epsilon$ ), que de una manera es parte del resultado. Así el problema es siempre subdeterminado ( $n+m < m$ ).

Para determinar teóricamente el estado de la atmósfera  $x$ , que se espera a partir de la medición ( $y$ ) tomando en cuenta los errores ( $\epsilon_y$ ) experimentales se utilizan las funciones de densidad de probabilidad ( $P(x), \dots$ ). El teorema de Bayes (ec. 2.20) motiva cómo y porqué calcular la matriz  $S_a^{-1}$  (2.18), la cual permite invertir el modelo directo con el fin de obtener información del estado teniendo en cuenta la información contenida en la medición y en la información *a priori*.

$$P(x|y) = \frac{P(y|x)P(x)}{P(y)} \quad (2.20)$$

$P(x|y)$  describe el conocimiento de  $\mathbf{y}$  que podría ser obtenido si el estado fuera  $\mathbf{x}$ ;  $P(y|x)$  representa la probabilidad de que  $\mathbf{y}$  es verdadero asumiendo que solo se conoce  $\mathbf{x}$ ,  $P(x)$  es la densidad de probabilidad de  $\mathbf{x}$  antes de la medición (información *a priori*) y  $P(y)$  es la probabilidad de la medición  $\mathbf{y}$  es verdadera. En el método de inversión se busca el máximo de la función de densidad de probabilidad con la mejor información disponible descrita con funciones Gaussianas. Suponiendo una distribución normal con su promedio ( $\bar{y} = Kx$ ) y su matriz ( $S_\epsilon$ ) de covarianza del error de las mediciones normalmente dado por el ruido, se obtiene para  $P(y|x)$  :

$$P(y|x) = \exp[-\frac{1}{2}(y - Kx)^T S_\epsilon^{-1}(y - Kx)] / \sqrt{2\pi \text{Det}(S_\epsilon)} \quad (2.21)$$

$$-2\ln P(y|x) = (y - Kx)^T S_\epsilon^{-1}(y - Kx) + c_1 \quad (2.22)$$

Los factores de normalización se reflejan en constantes que no tienen influencia en la optimización. Es conveniente describir la densidad de probabilidad *a priori*  $P(x)$  con la función Gaussiana:

$$-2\ln P(x) = (x - x_a)^T S_a^{-1}(x - x_a) + c_2 \quad (2.23)$$

De acuerdo con le teorema de Bayes (2.20), multiplicando las probabilidades  $P(y|x)$  con  $P(x)$  (o la suma de su logaritmos), ec. 2.21 mas ec. 2.23 (  $P(y)$  en ec. 2.20 es solo un factor de normalización) se obtiene:

$$-2\ln P(x|y) = (y - Kx)^T S_\epsilon^{-1}(y - Kx) + (x - x_a)^T S_a^{-1}(x - x_a) + c_3 \quad (2.24)$$

Esto es una forma cuadrática en  $\mathbf{x}$ , es posible escribirlo como:

$$-2\ln P(x|y) = (x - \hat{x})^T \hat{S}^{-1}(x - \hat{x}) + c_4 \quad (2.25)$$

que también es una distribución Gaussiana con valor esperado  $\hat{x}$  y covarianza  $\hat{S}$ . Igualando los términos cuadráticos en  $\mathbf{x}$  de las ecuaciones 2.24 y 2.25 se tiene:

$$x^T K^T S_\epsilon^{-1} K x + x^T S_a^{-1} x = x^T \hat{S}^{-1} x \quad (2.26)$$

de donde:

$$\hat{S}^{-1} = K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1} \quad (2.27)$$

De la misma forma para los términos lineales en  $x^T$  se tiene:

$$(-Kx)^T S_\epsilon^{-1}(y) + (x)^T S_a^{-1}(-x_a) = x^T \hat{S}^{-1}(-\hat{x}) \quad (2.28)$$

cancelando las  $\mathbf{x}^T$ , por que es valido para todo valor de  $\mathbf{x}$ , y substituyendo  $\hat{S}^{-1}$  de la ec. 2.27 se obtiene:

$$K^T S_\epsilon^{-1} y + S_a^{-1} x_a = (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1}) \hat{x} \quad (2.29)$$

por lo tanto:

$$\hat{x} = (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} (K^T S_\epsilon^{-1} y + S_a^{-1} x_a) \quad (2.30)$$

$$= x_a + (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_\epsilon^{-1} (y - K x_a) \quad (2.31)$$

$$\hat{x} - x_a = G(y - K x_a) \quad (2.32)$$

donde G es la matriz de ganancia (gain matrix en ingles)

$$G = (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_\epsilon^{-1} \quad (2.33)$$

### 2.2.3. No linealidad y Gauss-Newton

En la práctica no obstante, la convolución del espectro medido por el perfil instrumental provoca que no haya linealidad entre el vector de estado y el medido. No existe en este caso expresión general para el estado invertido. Éste es obtenido de manera numérica e iterativa que tiene una solución llamada Gauss-Newton o método inverso de Hessian de la siguiente forma:

$$x_{i+1} = x_i + (S_a^{-1} + K_i^T S_\epsilon^{-1} K_i)^{-1} [K_i^T S_\epsilon^{-1} (y - F(x_i)) - S_a^{-1} (x_i - x_a)] \quad (2.34)$$

donde  $K_i = K(x_i)$ , el valor inicial  $x_o$  puede ser cualquiera aunque es común pero no obligatorio utilizar el perfil *a priori*  $x_a$  como valor inicial.

La aplicación del método de Gauss-Newton tiene también su límite y solo funciona con una no linealidad moderada, en otros problemas con mayor no linealidad se puede aplicar el método de Levenberg y Marquart un método muy similar[Pujol, 2007]. Aún que el problema no es lineal, se puede usar la linealidad cerca del estado estimado para el diagnóstico.

### 2.2.4. Diagnóstico del ajuste de mínimos cuadrados condicionado

Para el uso de resultados que se recuperaron a partir de espectros u otras señales con ayuda de información *a priori*, se tiene que contestar claramente en qué parte del resultado solo refleja la información *a priori*, y en cual parte se obtiene información nueva del espectro medido. Ese análisis es casi obligatorio en el caso del uso de los resultados de perfiles recuperados, menos importante si se usan cantidades como la columna integrada.

La herramienta mas importante del diagnóstico es la matriz del Averaging Kernel AVK, que describe cómo es la repuesta del perfil recuperado en cada capa, si existe una perturbación en una capa de la atmósfera real.

$$AVK_j^i := \frac{\partial \hat{x}^i}{\partial x_j^{true}} \quad (2.35)$$

$$AKV = G\dot{K} \quad (2.36)$$

Los filas de la matriz proporcionan información sobre la sensibilidad de una capa en el perfil recuperado a la atmósfera y las columnas indican una respuesta a una perturbación en una sola capa de la atmósfera. Varios códigos de recuperación a partir de espectros medidos están basados en el método de estimación óptima y en particular el código de recuperación de perfiles SFIT4 con el que se hará la cuantificación de los gases.

### 2.3. Código SFIT4

La concentración de los gases en la pluma volcánica se obtiene en este trabajo usando el código de recuperación de perfiles SFIT4.

El código SFIT4 originalmente desarrollado por la NASA y otras instituciones para el análisis de espectros de absorción solar en el marco de la red NDACC (Network Detection of Atmospheric and Composition Change), está basado en el método de estimación óptima de Rodgers [1976, 2000]. El código SFIT4 es la nueva versión de SFIT2 en la que se incluye la posibilidad de analizar espectros de emisión térmica, lo que permite adaptarlo para la cuantificación de los gases volcánicos a partir de los espectros de radiancia. El código de recuperación de perfiles SFIT4 necesita la definición de múltiples datos de entrada y de los parámetros de los modelos usados para producir una simulación coherente. La determinación de éstos se realiza a partir de datos experimentales, de modelos climáticos y bases de datos espectrales. El diagrama de flujo en la Fig.2.1 representa la metodología completa para definir y parametrizar el código SFIT4. Este código integra un **modelo directo** complejo de transferencia radiativa y también un **modelo de recuperación** de los perfiles.

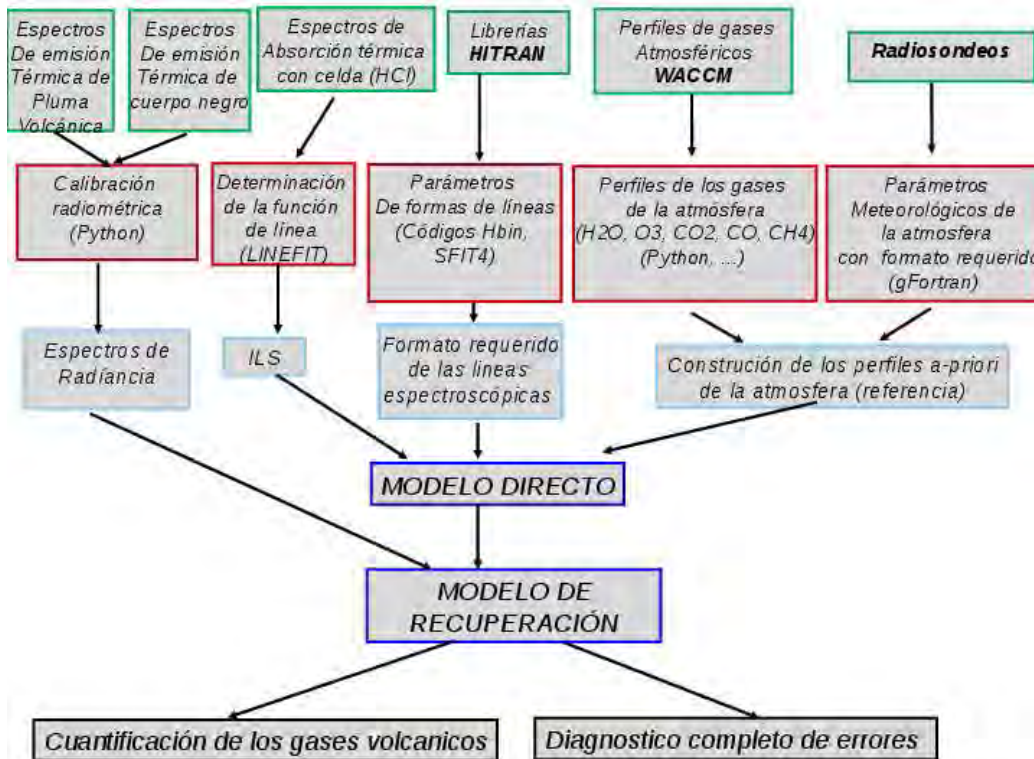


Figura 2.1: Diagrama de flujo del código SFIT4

El modelo directo integra los procesos de transferencia radiativa incluye la emisión térmica y de absorción de los gases atmosféricos, y trata de simular un espectro parecido al espectro medido. Sin embargo, no es posible reproducir un espectro por completo debido i) a los errores tanto del modelo físico como de los parámetros del modelo y ii) por la presencia del ruido en el espectro.

El código de recuperación SFIT4 simula a partir del modelo directo un espectro que es comparado con el espectro de radiancia. Para esto la atmósfera es modelada por capas homogéneas, con un valor de presión, temperatura y concentración de los gases de interés por cada capa; 36 es el número de capas que comienzan a los 4 000 m s.n.m., que es la altura a la que se encuentra el espectrómetro, y terminan hasta los 80 000 m s.n.m. El espesor vertical de cada capa varía, las 12 primeras capas tienen un espesor de 500 m, las siguientes 10 capas tienen uno de 1 km, después 5 de 2 km, y otras 8 capas de 5 km y la última de 10 km.



Para aproximar los espectros producidos por las concentraciones de los gases con una temperatura definida para cada capa, se requiere:

- espectros calibrados radiométricamente
- forma de línea del instrumento
- información sobre las fuerzas y las formas de las líneas espectrales
- información *a priori*

La calidad de los espectros medidos depende de las condiciones del espectrómetro, para eliminar estos efectos es necesario realizar una calibración radiométrica.

Para reducir el error en la información recuperada de las mediciones se requiere determinar la forma de línea del instrumento (ILS, por sus siglas en inglés), que caracteriza al espectrómetro.

Los parámetros (intensidad y forma) de las líneas espectrales son obtenidos de la base de datos HITRAN (HIGH resolution TRANsmision molecular absorption database).

La información *a priori* contiene la razón de mezcla de los gases para cada una de las capas utilizadas en el modelo atmosférico (vector *a priori*  $x_a$ ), con su matriz de covarianza ( $S_a$ ) y la covarianza de los errores en las mediciones ( $S_\epsilon$ ); se obtiene a partir de la información meteorológica (presión, temperatura y vapor de agua) y del modelo climático (WACCM, World Atmospheric Chemistry Community Model). Los valores de presión, temperatura y vapor de agua fueron calculados a partir de los radiosondeos y adaptados para el esquema de capas utilizado.

Las diferentes etapas para la calibración radiométricamente de los espectros, la determinación de la forma de línea del instrumento (ILS, por sus siglas en inglés), la compilación de las líneas espectrales e información *a priori* para la simulación de los espectros medidos son descritas en el siguiente capítulo.

Como lo explica la sección 2.2 el método de inversión minimizará la función penalti (Cost función):

$$\|y - F(x)\|^2 S_\epsilon^{-1} + \|x - x_a\|^2 S_a^{-1} \quad (2.37)$$

El archivo `sfit4.ctl` es en donde se definen los parámetros del código, está organizado en seis secciones. Tanto los archivos de entrada como los archivos de salida del código SFIT4 se especifican en la primera sección, los más relevantes se muestran en el cuadro 2.1.

# Filenames Section	
file.in.stalayers	Definición del número de capas y de sus alturas
file.in.refprofile	Perfiles atmosféricos ( <i>a priori</i> )
file.in.spectrum	Espectro de radiancia (medido)
file.in.modulation_fcn	Parámetros para modelar la respuesta instrumental (ils)
file.in.phase_fcn	
file.in.sa_matrix	Matriz de covarianza de la información <i>a priori</i>
file.in.linelist	Lineas espectroscópicas (HITRAN)
file.out.pbpfile	Contiene el espectro observado, el recuperado y el residuo
file.out.summary	Resumen de los resultados de la recuperación
file.out.ak_matrix	Matriz averaging Kernel, describe la relación lineal entre el perfil verdadero al momento de la observación, el perfil recuperado y el perfil <i>a priori</i>

Cuadro 2.1: Estructura de los archivos de entrada del código SFIT4.

# Definition for retrieval gases	
gas.layers	Número de capas
gas.profile.list	Nombre de los gases para los cuales se recuperaran los perfiles
gas.profile.x.correlation	Cálculo de correlación diagonal
gas.profile.x.correlation.type	Tipo de correlación diagonal en la $S_a$ -matriz (1 - la forma Gaussiana, 2 - la forma Exponencial, 4 - la matriz $s_a$ es leída en del archivo $s_a$ -matriz y 5 - el inverso $S_a$ la matriz es leído del archivo $s_a$ -matriz
gas.profile.x.correlation.width	Ancho de la correlación
gas.column.list	Nombres de los gases para los cuales las columnas son recuperadas

Cuadro 2.2: Parámetros para la recuperación de los gases.

En la segunda sección se definen los parámetros de los gases para la recuperación (cuadro 2.2).

# Forward model parameters	
fw.delnu	La anchura del intervalo de integración para el cálculo de la sección transversal
fw.emission	si True la radiación emitida de la atmósfera es calculada
fw.emission.T_infinity	Temperatura (K) del objeto radiante fuera de la atmósfera Luna = 370.0 Sol = 6000.0 Ninguno = 2.7
fw.emission.object	.e. sólo la emisión es calculada, ninguna reflexión de luz solar

Cuadro 2.3: parámetros para el modelo directo

En la tercera sección se definen todos los parámetros para el modelo directo (cuadro 2.3).

# Retrieval parameter	
rt	Si False sólo se realiza un cálculo del modelo directo
rt.lm	si True activación de Levenberg–Marquardt
rt.lm.gamma_start	Valor inicial para gama
rt.lm.gamma_inc	Aumentar la gama en el valor si el paso fue exitoso
rt.lm.gamma_dec	Disminuir gama si el paso falla
rt.convergence	La convergencia se alcanza si el cambio en la función de cost es menor que el valor
rt.max_iteration	número máximo de iteraciones
rt.wshift	Recupera un cambio de numero de onda
rt.wshift.type	0 - sin cambio para cualquier paso de banda 1 - solo cambio para cada paso de banda 2 - cambio independiente para cada paso de banda 3 - cambio independiente para cada ajuste
rt.wshift.apriori	<i>a priori</i> de todos los tipos de cambio de número de onda
rt.wshift.sigma	su covarianza
rt.continuum	Ajuste de la linea de base del espectro con un polinomio
rt.continuum.order	grado
rt.continuum.apriori	<i>a priori</i> de los coeficientes
rt.continuum.sigma	covarianza

Cuadro 2.4: Parámetros de recuperación.

En la cuarta sección se definen los parámetros de recuperación, a excepción de las matrices SA para los gases que se definen en la sección de gases (cuadro 2.4).

# Microwindows and their parameters	
band	numero de ventanas espectrales que se incluyen en el cálculo
band.1.nu_start	frecuencia de inicio
band.1.nu_stop	frecuencia de paro
band.1.max_opd	OPD máximo para esta banda
band.1.omega	FOV para esta banda
band.1.apodization_code	tipo de apodización 1 – Boxcar 2-4 Norton Beer(w,m,s); 5 - Triangular; 6 - Happ – Genzel; 7 - KPNO Espectros atmosféricos; 8 - Hamming función
band.1.gasb	gases que se recuperan de esta banda
sp.snr	razón de señal de ruido

Cuadro 2.5: Parámetros para las bandas.

En la quinta sección se definen los parámetros para las bandas y también contiene información adicional para el ruido de los espectros (cuadro 2.5).

# Output Files Section	
out.level	Nivel de salida, un conjunto predefinido de archivos
out.gas_spectra	Se imprimen los espectros calculados para cada gas recuperado y cada banda
out.sa_matrix	escribe la matriz de covarianza del <i>a priori</i>
out.k_matrix	matrices escritas en archivo
out.summary	Resumen de los resultados
out.pbpfile	contiene los espectros medido, la recuperación y la diferencia de los mismos

Cuadro 2.6: Archivos de salida

Adicionalmente se pueden definir archivos de salida en la última sección (cuadro 2.6).

# Capítulo 3

## Sitio de mediciones y arreglo experimental

### 3.0.1. El volcán Popocatepetl

El volcán Popocatepetl es un estratovolcán (19.02 N, 98.62 W, 5452 m.s.n.m.), situado a 60 km al sureste de la Ciudad de México, a 64 km de Cuernavaca y a 45 km al oeste de la ciudad de Puebla. Su nombre Popocatepetl proviene de la lengua náhuatl que significa "Montaña que humea". En los últimos 25,000 años ha tenido varias erupciones de tipo Plinianas [Siebe et al., 1996] sus emisiones han llegado hasta la Ciudad de México.

En 1993 el volcán Popocatepetl retomó su actividad y particularmente en los últimos años se han mostrado fases altamente activas con visible crecimiento de domos y emisiones masivas de ceniza. El volcán Popocatepetl presenta frecuentemente erupciones de estilo "Vulcanianas", las cuales parecen estar caracterizadas por un aumento de emisión de tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) Delgado-Granados et al. [2001], Francis et al. [1996], Love et al. [1998], Stremme et al. [2011] . Actualmente el Popocatepetl es una de las fuentes naturales de  $\text{SO}_2$  más importantes en el mundo. Durante el mes de marzo de 2006 reportaron un valor de  $2.45 \pm 1.39$  Gg/día de  $\text{SO}_2$  promedio diario, con una variación en máximo y mínimo promedio diario con 5.97 y 0.56 Gg/día respectivamente [Grutter et al., 2008].

El cráter de este volcán es ovalado con paredes entre 250 y 400 metros de alto y un diámetro de alrededor de 800 m. En su interior se observan zonas con depósitos de azufre y varios campos fumarólicos. Con frecuencia se ha observado el crecimiento de un domo antes de una erupción moderada.



### 3.0.2. Observatorio Atmosférico Altzomoni

En la dirección norte del Popocatepetl está situado el Observatorio Atmosférico Altzomoni de la UNAM (19.11 N, 98.65 W), dentro del Parque Nacional Izta-Popo, Estado de México. La distancia al cráter es aproximadamente de 11.3 km Fig.3.1. La altitud es de 3,985 m s.n.m. lo que lo hace un sitio ideal para realizar las mediciones continuas a una distancia segura vía remota ya que hay poco vapor de agua; además de que cuenta con suministro de energía eléctrica, conexión a internet y cámaras web. También es posible hacer visitas de varios días para realizar pruebas o mantenimiento ya que cuenta con un dormitorio acondicionado para cocinar y el servicio para el aseo personal.



Figura 3.1: Arriba: Distancia del observatorio Atmosférico Altzomoni al cráter del Popocatepetl. Abajo: Mapa de la ubicación del Observatorio.

En el observatorio adecuamos una ventana que se abre y cierra vía remota, donde montamos un cuerpo negro permitiendo realizar las mediciones para la calibración del instrumento (Fig.3.2) de manera consecutiva a las mediciones de la emisión térmica de la pluma volcánica.



Figura 3.2: Ventana con el cuerpo negro que se controlan vía remota.

El observatorio cuenta con varios equipos para mediciones de percepción remota, in situ y parámetros meteorológicos; forma parte de las redes RUOA (Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos) y NDACC (Network for Detection of Atmospheric Composition Change). A la red NDACC contribuye la estación con mediciones de absorción solar con un FTIR de alta resolución para los gases  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_4$  y  $C_2H_6$ . Mediciones con este espectrómetro FTIR (Bruker HR120/5) pueden también ser utilizados para validar, comparar y apoyar en forma de información a priori las mediciones de emisión térmica de la pluma volcánica realizadas con el espectrómetro FTIR portátil empleado en este trabajo de investigación.

### 3.1. Instrumento

EL instrumento utilizado es un espectrómetro FTIR modelo OPAG 22 (Open-Path Gas Analyzer) del fabricante Bruker (Fig 3.3). Este tipo de espectrómetro ha sido utilizado en mediciones de volcanes [Burton et al., 2007], y en conjunto con un escáner para los volcanes, la industria y la seguridad civil durante la copa mundial 2006 en Alemania [Harig et al., 2007]. En campañas con varios espectrómetros con escáner se logró la reconstrucción de plumas de concentraciones en 3D [de Donato et al., 2016].

### CAPÍTULO 3. SITIO DE MEDICIONES Y ARREGLO EXPERIMENTAL 27

El espectrómetro tiene un rango espectral en el infrarrojo mediano (MIR) de 700 hasta  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Los componentes ópticos principales del espectrómetro son la ventana óptica, el divisor de haz y los detectores (Fig3.3).

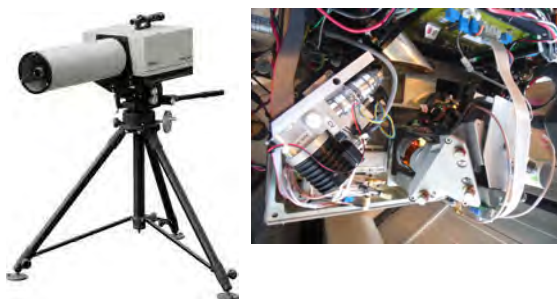


Figura 3.3: Izquierda: Espectrómetro OPAG 22. Derecha: componentes

La ventana óptica al igual que el divisor de haz están compuestos de ZnSe (Zinc Selenio), que tiene mejor transmitancia en el rango de  $600$  a  $4,000\text{ cm}^{-1}$  además que es un material estable a la humedad. Los detectores son de MCT (Mercurio, Cadmio, Telurio) cuyo rango espectral es de  $780$  a  $5,000\text{ cm}^{-1}$  y también de InSb (Indio, Antimonio) con rango espectral de  $1,850$  hasta  $9,600\text{ cm}^{-1}$ . El detector necesita ser enfriado para eliminar el ruido térmico y alcanzar la sensibilidad deseada, para esto se cuenta con un compresor de enfriamiento (cryocooler) que alcanza temperaturas cercanas a las del nitrógeno líquido ( $77\text{ K}$ ).

El interferómetro tiene un mecanismo libre de fricción que garantiza alta eficiencia y mínimos efectos de polarización. La diferencia de camino óptico máximo en el interferómetro es de  $1.8\text{ cm}$ , lo que proporciona una resolución máxima espectral de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . Para medir el desplazamiento del espejo en el interferómetro se utiliza un láser de HeNe (Helio Neón) con una longitud de onda de  $633\text{ nm}$ . Adicionalmente puede moverse con tres diferentes velocidades de escaneo ( $3.16$ ,  $6.33$  y  $12.7\text{ cm/s}$ ).

El campo de visión con el telescopio es de  $7.5\text{ mrad}$ , que a una distancia de  $11.3\text{ km}$  al cráter del Popocatépetl y tomando en cuenta que el detector es cuadrado, resulta en una resolución espacial de aprox  $85 \times 85\text{ m}$ . El espectrómetro cuenta con un sistema de adquisición y control (PC portátil robusta con el software OPUS del fabricante), un tripié que tiene un movimiento basculante y la base es giratoria ( $360^\circ$ ), una fuente de poder externa, y una mira telescópica para apuntar.

La eficiencia cuántica del detector, el polvo y la emisión térmica en los componentes ópticos del instrumento cambian afectando las mediciones, estos efectos se pueden eliminar por medio de la calibración radiométrica.

## 3.2. Calibración radiométrica

Estudios previos han demostrado que la calibración radiométrica es necesaria para obtener de la medición un espectro de radiancia la cual permitiría calcular las columnas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  utilizando el código SFIT4. Además de que la radiación térmica de la pluma volcánica es del orden de la emisión térmica del instrumento.

Los espectros medidos son dependientes de los parámetros instrumentales, que pueden cambiar con el sistema óptico y las condiciones internas (temperatura ambiental, temperatura del detector,...). Estos efectos se pueden eliminar determinando la relación entre la radiación de un cuerpo negro y la radiancia teórica simulada a partir de la relación de Planck en función de la temperatura. Partiendo de que existe una relación lineal entre los espectros medidos ( $S$ ) y los espectros de radiancia teórica emitida por un cuerpo negro ( $BB$ ) a una temperatura ( $T$ ) para cada número de onda  $\nu$ , debido a la eficiencia de detección ( $G$ ) y una emisión térmica constante ( $O$ ) del mismo instrumento:

$$BB(\nu, T) = G(\nu)S(T, \nu) + O(\nu) \quad (3.1)$$

Utilizando dos mediciones de la emisión de un cuerpo negro medido a dos temperaturas ( $S_H, S_C$ ) y dos espectros simulados de las radiancias teóricas ( $BB_H, BB_C$ ), se obtiene:

$$G(\nu) = \left( \frac{BB_H - BB_C}{S_H - S_C} \right) \quad (3.2)$$

$$O(\nu) = BB_H - G(\nu)S_H \quad (3.3)$$

Una vez que  $G$  y  $O$  han sido determinados, cada espectro medido  $S_{med}(T, \nu)$  puede ser convertido en radiancia  $S_{cal}(T, \nu)$  multiplicando por  $G$  y sumando  $O$ :

$$S_{cal} = G(\nu)S_{med}(T, \nu) + O(\nu) \quad (3.4)$$

$$S_{cal} = \left( \frac{S_{med} - S_H}{S_H - S_C} \right) (BB_H - BB_C) + BB_C \quad (3.5)$$

Sin embargo, la emisión térmica del instrumento (divisor de haz, espejos del interferómetro y del telescopio) afecta la fase del espectro medido, añadiendo una componente anómala a la fase de orden de magnitud comparable a la de la radiancia de los gases medidos [Revercomb et al., 1988]. Este efecto se puede compensar con una calibración usando las componentes imaginarias y reales de los espectros:

$$S_{cal} = Re \left[ \frac{S_{med} \exp i\phi_{med} - S_C \exp i\phi_C}{S_H \exp i\phi_H - S_C \exp i\phi_C} \right] (BB_H - BB_C) + BB_C \quad (3.6)$$

Un ejemplo del resultado de la calibración radiométrica de un espectro medido en la pluma del Popocatépetl desde el observatorio atmosférico en Alzomoni se muestra en la figura 3.4. La radiancia obtenida está coherente con los espectros simulados con modelos de transferencia radiativa, lo que valida la metodología de calibración.

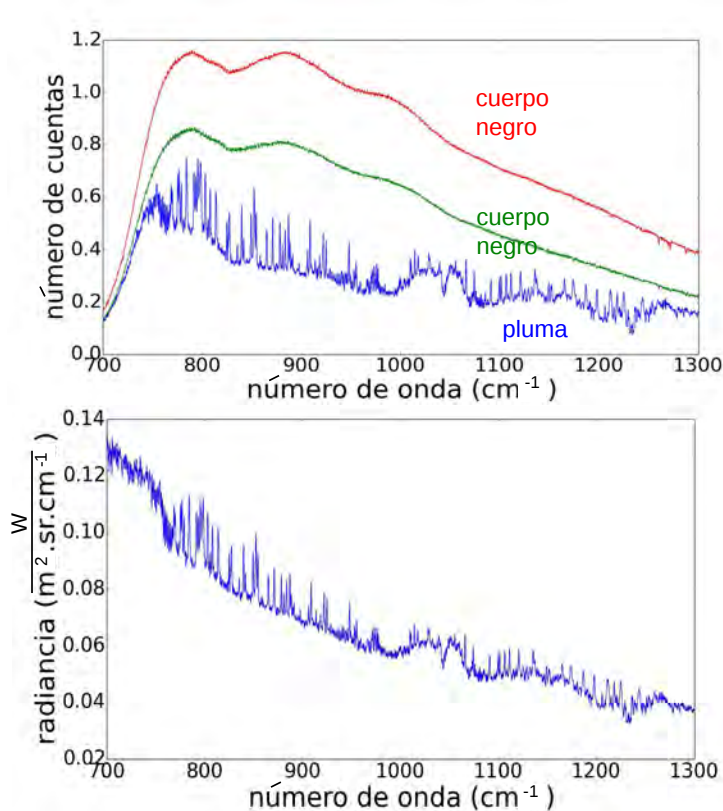


Figura 3.4: Ejemplo de calibración radiométrica de espectro medido hacia la pluma del Popocatépetl desde el observatorio atmosférico en Alzomoni. Espectro medido (arriba azul) es convertido en un espectro de radiancia (abajo).

Para eliminar lo más posible los efectos debidos a un cambio de las condiciones de medición, se necesita realizar de manera frecuente la operación de calibración. Así es importante de realizar un sistema de cuerpo negro que se puede controlar de manera remota.



### 3.2.1. Construcción de un cuerpo negro

Realizar la calibración radiométrica de manera remota con un instrumento colocado en el sitio Alzomoni controlado desde la UNAM era una meta importante para lograr mediciones continuas. La medición del cuerpo negro a dos temperaturas debe ser consecutiva para asegurar que se mantengan las mismas condiciones durante las mediciones y no producir artefactos en el proceso de calibración. La estabilización y la homogeneización de la temperatura en el cuerpo negro puede tardar bastante tiempo (30 min), sobre todo en el caso de condiciones climáticas inestables. Por este motivo se construyó un nuevo cuerpo negro Fig.3.5 capaz de mantener una temperatura de 10°C menor y mayor a la temperatura ambiente, cambiando de una a otra rápidamente (< 5 min). Este dispositivo, además, puede ser controlado vía remota y es ligero por lo que puede ser colocado en la ventana del observatorio.



Figura 3.5: Sistema de cuerpo negro automatizado e instalado en Alzomoni, abril 2015

### CAPÍTULO 3. SITIO DE MEDICIONES Y ARREGLO EXPERIMENTAL31

La figura 3.6 muestra la distribución de la temperatura del cuerpo negro. Se obtiene una homogeneización del 85 % en la zona de medición en aproximadamente 4 minutos para cuando se enfría y 5 minutos para cuando se calienta.

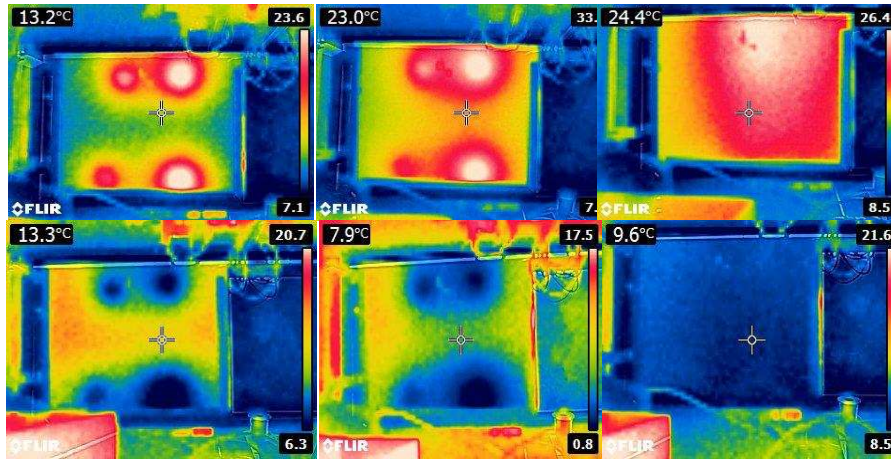


Figura 3.6: Imágenes infrarrojas del nuevo cuerpo negro. Alzomoni, abril 2015

Las siguientes tareas fueron realizadas para la construcción e instalación del cuerpo negro:

- Construcción del cuerpo negro
- Elaboración de circuitos electrónicos para el control de temperatura del cuerpo negro.
- Realización de sistema para disipar el calor.
- Instalación del cuerpo negro en la ventana del observatorio.

El cuerpo negro se constituye de 2 láminas de cobre ya que es un buen conductor del calor, una de ellas está pintada de negro mate para que no sea reflejante, y se enfría o calienta mediante cuatro celdas Peltier (Fig.3.7). Para el óptimo funcionamiento de las celdas se implementó un sistema que disipa el calor por medio del bombeo de agua por una tubería de cobre que está soldada en la otra placa de cobre. Entre las placas hay un aislante de fibra de vidrio. El control de temperatura consiste de circuitos de comparación de la suma de las señales de tres sensores de temperatura que están en contacto con la placa de cobre. Para cambiar de enfriar a calentar la placa, sólo invertimos la polaridad en las celdas Peltier con un circuito de reelevadores. Con un

circuito se controla la corriente que circula por cada una de las celdas para que el enfriamiento o calentamiento de la placa sea homogénea.



Figura 3.7: Arriba izq: Sensor de temperatura. En medio izq: celda Peltier. Abajo izq. Circuitos del Control de temperatura. Arriba der. interior cuerpo negro. Abajo der. Tubería por donde circula agua para disipar el calor.

El control vía remota del cuerpo negro se hace por medio de una tarjeta con conectividad Ethernet, que activa la fuente de alimentación que energiza a los componentes electrónicos del cuerpo negro, y también se puede hacer el cambio de la modalidad de enfriamiento a la de calentamiento utilizando un relevador (RHL-2-12D-10H) que energiza con 12 V y -12 V a los circuitos de control de temperatura Fig.3.8. Cuando el cuerpo negro está en la modalidad de calentar, se energizan los relevadores X6-1 en la Fig.3.8a y X9-1 en la Fig.3.8b, el primero proporciona la corriente al circuito de control y el segundo cambia la polaridad en las celdas peltiers para que en vez de enfriar calienten. Cada bobina del relevador tiene conectado un diodo (D2) en paralelo, con el cátodo al voltaje positivo, es decir en polarización inversa, para proteger el circuito de las corrientes generadas en la bobina.



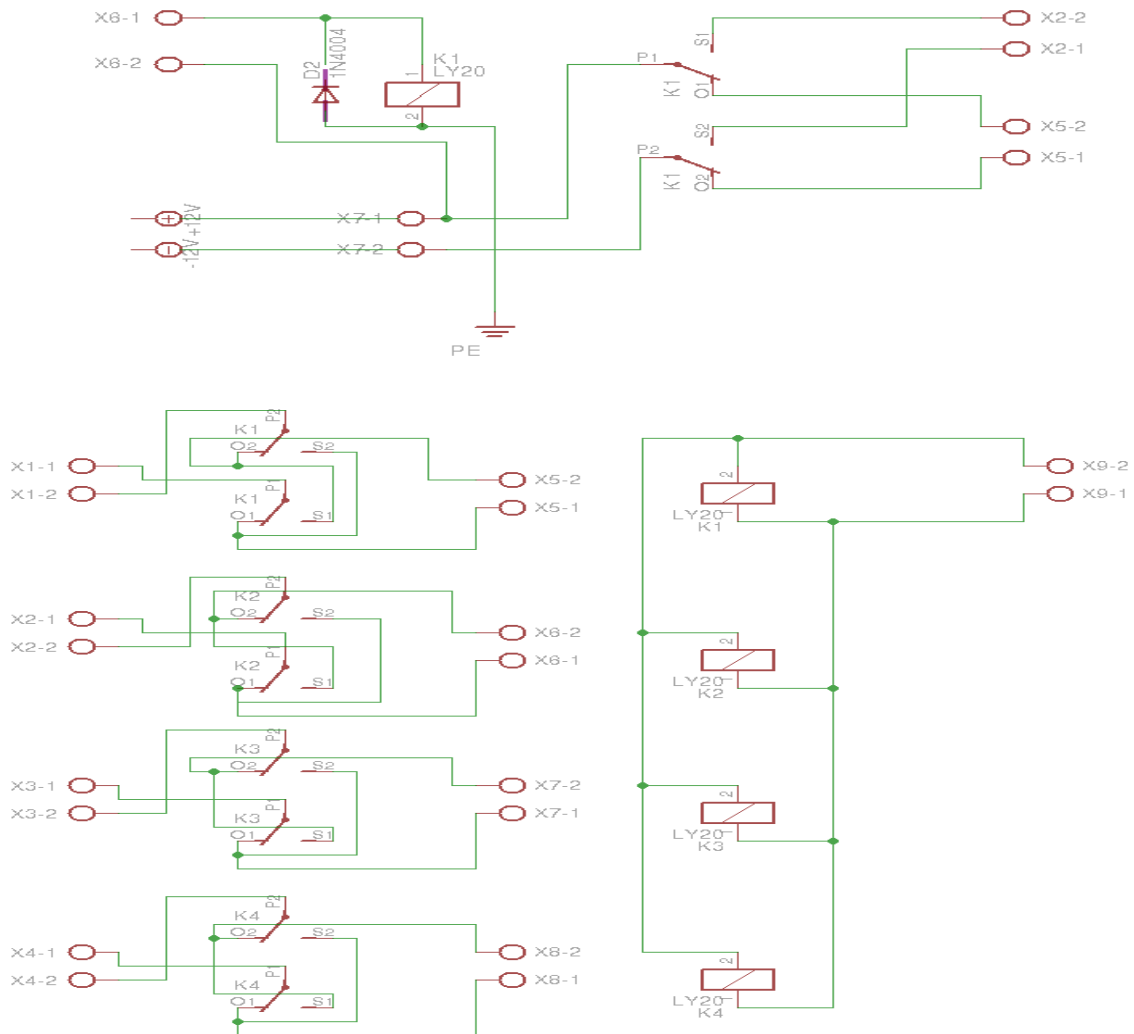


Figura 3.8: a)Diagrama eléctrico del relevador que energiza los circuitos de control de temperatura(arriba). b)Diagrama de las conexiones para invertir la polaridad en las celdas peltier (abajo)

Para controlar la temperatura en el cuerpo negro se comparó la señal de tres sensores de temperatura(LM 35DZ) distribuidos a lo largo de la mitad de la placa de cobre, para tomar en cuenta la heterogeneidad de la temperatura en la placa, con un voltaje de referencia que determina la temperatura de estabilidad utilizando un amplificador operacional (OPAMP, TL084CN) Fig.3.9. También se conectaron las salidas de los sensores de temperatura a un registrador de datos (datalogger) para conocer la temperatura vía remota.

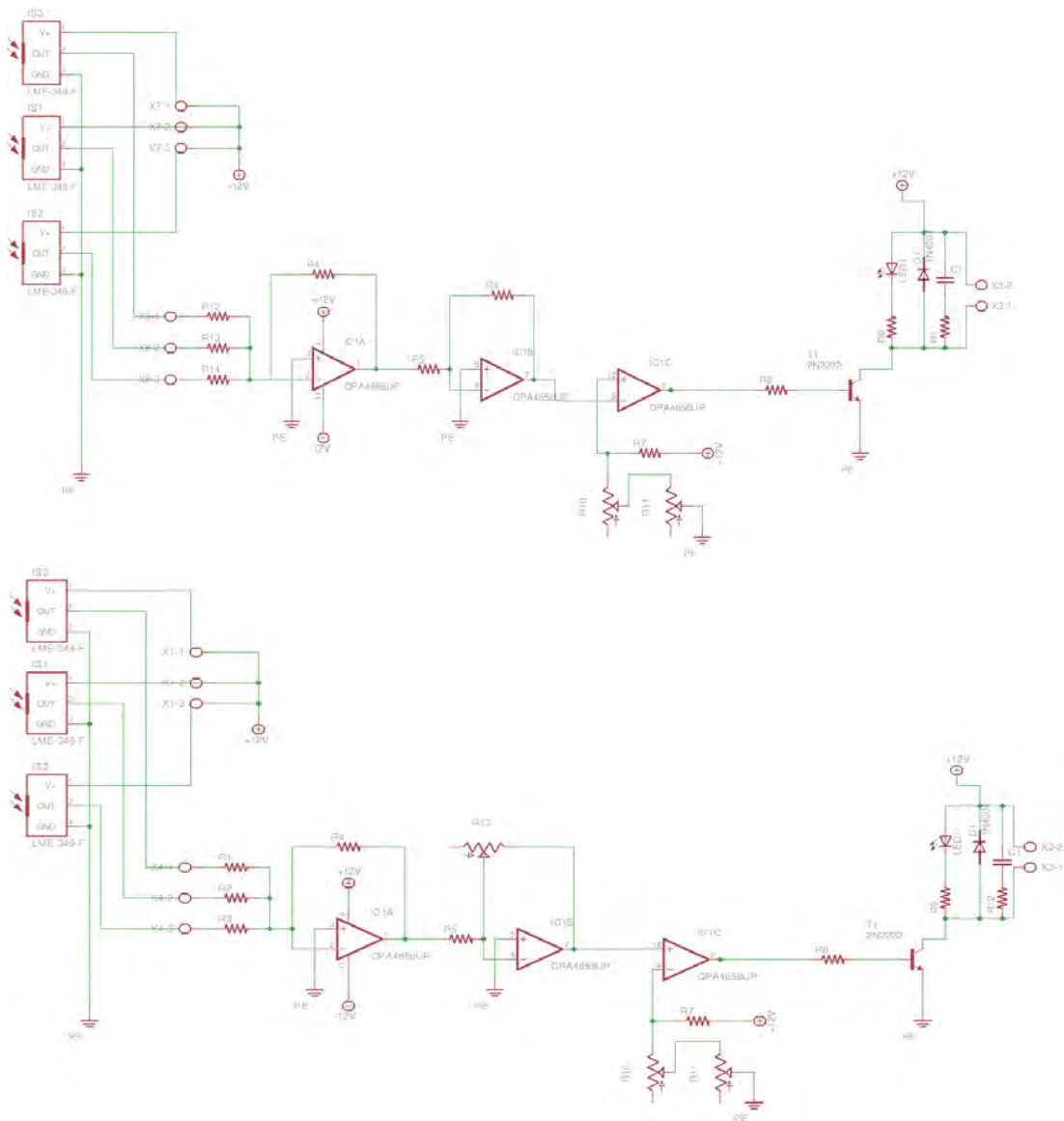


Figura 3.9: Diagramas eléctricos de los controles de temperatura, a) para calentar el cuerpo negro (arriba) y b) para enfriar(abajo).

Los sensores de temperatura se alimentan con 12 V, los voltajes de salida se suman en el OPAMP conectando resistencias (R1, R2, R3, R12, R13, R14, todas de 1 KOhm) en serie por cada señal y otra resistencia (R4, 1 KOhm) de retroalimentación en la entrada inversora del comparador(2) y la no inversora(3) se conectó a tierra. El voltaje sumado se amplifica de mV a V para compararlo, esto se realiza conectando el resultado de la suma con una resistencia (R5, 1 KOhm) en serie y otra (R6, 3 KOhms) de retroalimentación

en la entrada inversora (6) del OPAMP en el circuito de control de temperatura para calentar el cuerpo negro. En cambio, en el circuito de control para enfriar se conectó un potenciómetro (R13, W503) para retroalimentar el comparador, lo que permite ajustar el factor que se amplifica, debido a que en ocasiones no es posible enfriar el cuerpo negro a temperaturas muy bajas por que depende del ambiente. La entrada no inversora (5) del OPAMP se conectó a tierra. En el circuito de control de temperatura para calentar el cuerpo negro se conectó en la entrada inversora (9) del OPAMP el voltaje amplificado y en la entrada no inversora (10) el voltaje de comparación. Cuando se enfría el cuerpo negro los voltajes amplificados son mayores al de referencia por eso las conexiones están intercambiadas, el voltaje de referencia se conecto en la entrada inversora (9) y en la no inversora (10) el voltaje amplificado. Para ajustar la temperatura a la cual deseamos que llegue el cuerpo negro, se puede variar el voltaje de referencia con potenciómetros en serie (R10, R11, B1K, B10K) conectados en la configuración de un divisor de voltaje con una resistencia (R10, 10 KOhm). Cuando los voltajes amplificados son menores o mayores al de referencia, dependiendo si se calienta o enfría el cuerpo negro, el comparador da en la salida 12 V que genera una corriente en la base del transistor (T1, 2N2222A) por medio de una resistencia (R8, 1KOhm) en serie. Cuando el voltaje amplificado es igual al voltaje de referencia, el comparador da en la salida -12 V pero no hay corriente. El emisor del transistor se conectó a tierra y en el colector se conectaron, un diodo (D1, 1n4007), un led en serie con una resistencia (R9, 400 Ohms), un capacitor (C1) en serie con una resistencia (R1, R12, 55 Ohms) y la bobina del relevador (SRD-12VDC-SL-C) Fig.3.10 a; alimentados con 12 V. Cuando se satura el transistor hay una diferencia de potencial que acciona la bobina del relevador y que energiza el circuito para ajustar los voltajes en cada peltier Fig.3.10 b. El capacitor con la resistencia en serie eliminan el ruido en la señal de los sensores de temperatura.

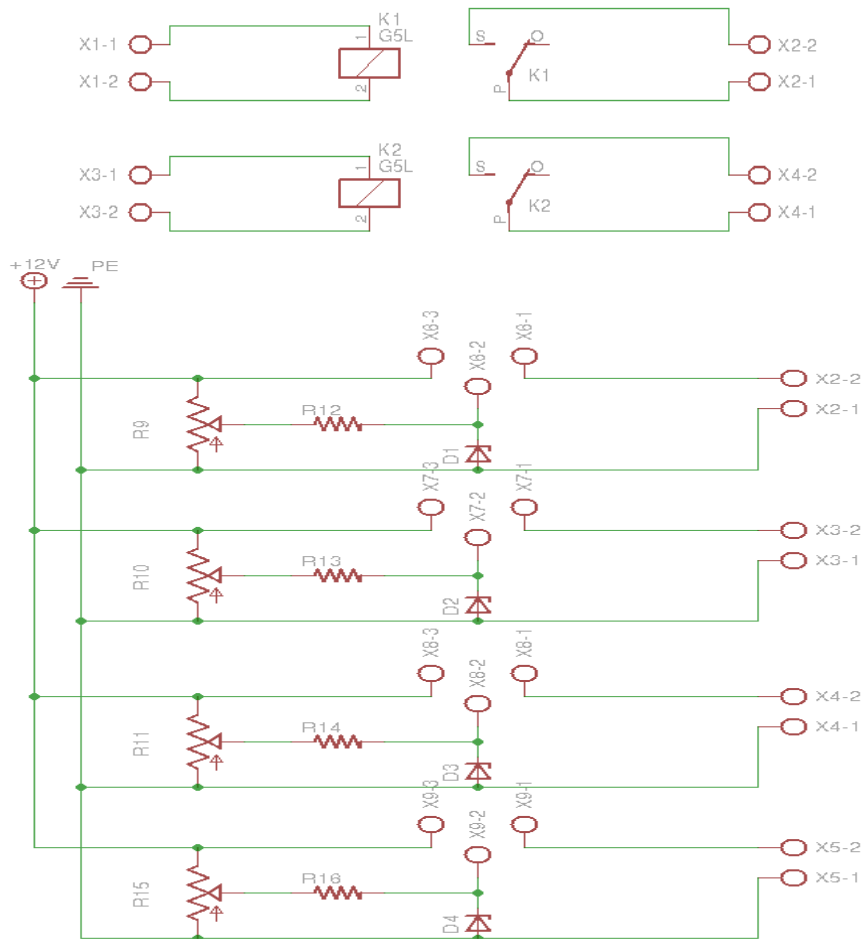


Figura 3.10: Diagramas eléctricos a) de los relevadores (arriba) que energizan al b) circuito (abajo) para ajustar el voltaje para las celdas Peltier.

Debido a que el rendimiento de las celdas Peltier no son iguales, se regularon los voltajes para alimentarlos, desde 6.2 hasta 3 V, utilizando transistores (2N3055 5H). Se conectaron diodos zeners (D1, D2, D3, D4, IN4736A) para garantizar que las bases de los transistores (X6-2, X7-2, X8-2, X9-2) se saturaran, y con potenciómetros (R9, R10, R11, R15, B10K) conectados en serie con resistencias (R12, R13, R14, R16, 1 KOhms) en las bases, se regulaban las corrientes que dejan pasar los transistores. Para disipar el calor de los transistores se incrustaron en una placa de aluminio de 2 cm de espesor. Los voltajes de salida en los emisores de los transistores (X6-1, X7-1, X8-1, X9-1) se conectaron a los relevadores (X1-1, X2-1, X3-1, X4-1, RHL-2-12D-10H) Fig.3.8b, y energizan a las celdas Peltier.

La construcción del cuerpo negro implicó la resolución de varios problemas (3 meses de trabajo) pero fue muy necesaria para la calidad de los resultados.

### 3.2.2. Función de la línea instrumental

Otro parámetro que caracteriza al instrumento es la forma de línea del instrumento (ILS). Existen distorsiones del ILS que son causados por las diferencias del paso óptico de cada interferómetro debido a la desalineación, o el movimiento imperfecto del espejo. Sin embargo, en particular para el caso de las mediciones en emisión térmica pasiva, la ILS tiene que integrar otras contribuciones, incluyendo el efecto de las radiaciones no-paraxiales que llegan de una fuente finita hasta el detector, etc..., que pueden producir ensanchamiento y cambio de frecuencia de las líneas espectrales. Para la corrección de las distorsiones en el espectro es necesario la determinación de una función que modifique al interferograma que se obtiene tomando en cuenta los errores específicos de desalineación. El interferograma medido ( $I_m$ ) puede calcularse por la Transformada de Fourier (TF) del espectro ideal  $S(\nu)$  como:

$$I_m(x) = M(x)TF^{-1}(S(*) (x)) \quad (3.7)$$

donde  $M(x)$  es la función característica del instrumento y  $TF^{-1}(S(*) (x))$  es la TF en el dominio del desplazamiento. Aplicando la TF a ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$TF(I_m(*))(\nu) = \int [TF(M(*), \nu, \nu')(S(\nu'))]d\nu' \quad (3.8)$$

donde  $S(\nu')$  es el espectro real medido con una diferencia de paso óptico infinita. Por lo tanto resulta:

$$S_c(\nu) = \int ILS(\nu - \nu')(S(\nu'))d\nu' \quad (3.9)$$

donde  $S_c(\nu)$  es el espectro calculado y el  $ILS(\nu - \nu')$  es la función de línea en la frecuencia  $\nu'$ . Para un interferómetro ideal, libre de aberraciones ópticas, la función ILS esta dada por la TF de la función  $M(x)$ , que describe el movimiento finito del espejo de manera ideal. Esta apodización describe la truncación de señal como el producto de la señal original y la función de truncación, que es usualmente llamada pulso unitario (función Boxcar):

$$B(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } D \leq |x| \\ 1 & \text{si } |x| \leq D \end{cases} \quad (3.10)$$

### CAPÍTULO 3. SITIO DE MEDICIONES Y ARREGLO EXPERIMENTAL 38

La transformada de Fourier de la función Boxcar sería la función ILS de un interferómetro ideal, independiente de  $\nu'$  lo que implica que la integral sería de convolución. Por lo tanto la ILS sería:

$$ILS(\nu - \nu') = 2D \sin(2\pi D\nu) \quad (3.11)$$

Para determinar la función de línea se realizaron mediciones en modo activo (con fuente de luz) en una celda que contiene un gas (HCl) de concentración conocida. La fuente IR (globar) se colocó en el foco de un espejo cóncavo enviando la luz colimada al espectrómetro Fig.3.11 y la celda se alineó entre el espejo y la fuente.

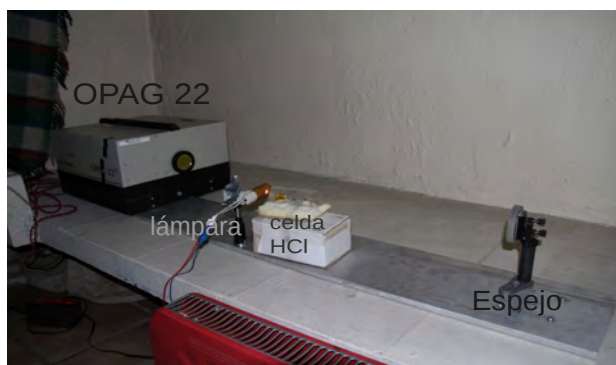


Figura 3.11: Arreglo óptico para las mediciones con celda

Se midieron espectros de absorción con y sin la celda. Dividiendo el espectro con gas entre el espectro sin gas, obtenemos el espectro de transmitancia. Con el código de recuperación de ILS LINEFIT se realizó el mejor ajuste del espectro de transmitancia y la comparación entre el espectro simulado y el medido permite definir los parámetros de la función de línea (modulación y fase). El resultado se muestra en la Fig.3.12, el error es de 0.2% en la simulación de las líneas para la ventana de 2770 a 2805  $\text{mc}^{-1}$ .

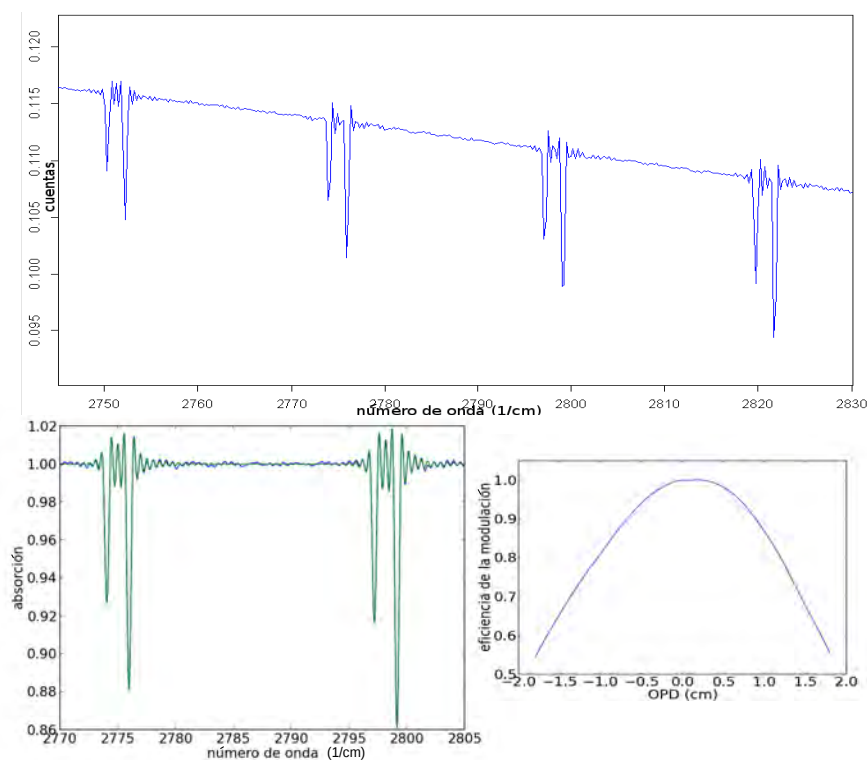


Figura 3.12: Arriba: La espectro de absorción de HCl medido. Abajo: Simulación de las líneas (izquierda) y la eficiencia de modulación (derecha).

### 3.2.3. Variables meteorológicas

Para lograr una mejor definición de los perfiles a priori, se requiere información de variables meteorológicas a diferentes altitudes (niveles), específicamente la temperatura, la presión y vapor de agua. Es necesario contar con el perfil vertical de temperatura, presión y razón de mezcla, realizados por el Servicio Meteorológico Nacional. El radiosondeo se lleva a cabo a las 12 (UTC) desde el aeropuerto Internacional de la ciudad de México (66 km de distancia al volcán). En la atmósfera, la presión y la temperatura no varían linealmente con la altura debido a otros factores como son la humedad y la latitud, que modifica sustancialmente la densidad de la atmósfera por razones dinámicas.

### *CAPÍTULO 3. SITIO DE MEDICIONES Y ARREGLO EXPERIMENTAL*40

Para automatizar la obtención de los datos de los radiosondeos diarios, los promedios de la temperatura y de la presión se elaboraron programas en FORTRAN. Los programas integran tres principales etapas para convertir los datos de los radiosondeos en perfiles a-priori SFIT4:

- 1) Los datos de los radiosondeos realizados desde el aeropuerto Internacional de la ciudad de México, se obtienen del sitio de internet del departamento de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad de Wyoming.
- 2) Se realiza el cálculo del promedio ponderado de la temperatura  $T$  y los promedios de los logaritmos de la presión  $P$ . Para cada nivel de 1,000 m, se promedian los valores que se encuentran 500 m por arriba y por debajo.
- 3) Los promedios se incluyen en un archivo que contiene los perfiles de varios gases atmosféricos con el formato correspondiente. Los perfiles de gases están calculados a partir del Modelo WACCM “World Atmospheric Chemistry Community Model” para Alzomoni.



# Capítulo 4

## Resultados y Análisis

Este trabajo estuvo enfocado en la realización de un sistema automatizado de medición, su operación, el análisis de las mediciones y finalmente su interpretación. En la percepción remota se distinguen productos de diferentes niveles. El producto nivel 0 son los espectros crudos e interferogramas medidos, el nivel 1 de datos consiste de espectros calibrados radiométricamente y los productos nivel 2 consisten en las columnas de los gases traza, como la serie de tiempo de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  obtenidos en este trabajo. La sección 4.1 describe la base de datos de los productos de nivel 0 y en la subsección 4.3.3 se enfoca en la calibración radiométrica, esta calibración tiene gran efecto en el resultado final de las columnas de gases y está presentado junto con los errores al final de este capítulo. En la sección 4.2 se presentan las series de tiempo de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  con un análisis de los errores y características más importantes.

### 4.1. Mediciones y procesamiento

La espectroscopía con la emisión térmica usa la radiación del mismo gas de interés como fuente de radiación y es independiente de una fuente activa o pasiva, como el sol o la luna. Esta independencia es una gran ventaja de la metodología y permite una abundancia de mediciones. Las mediciones se realizaron cuando había buena visibilidad de la pluma volcánica desde Alzomoni, en varios días se comenzaron antes del amanecer y se terminaron al anochecer. En algunas ocasiones se continuaron las mediciones durante toda la noche, ya que nos encontrábamos en el observatorio y podíamos estar al pendiente de las condiciones climáticas (lluvia, neblina); y también se continuaron las mediciones remotas cuando los pronósticos de las condiciones climáticas eran buenos. Se promediaron 15 interferogramas para disminuir el

Periodo	Número de días	Modo de adquisición	Espectros
Dic.2013 - Oct.2014	74	Single Sided	6,412
Ene.2015 - Jun.2015	64	Double sided	29,117

Cuadro 4.1: Periodos de mediciones.

ruido de la medición obteniendo un espectro cada 1.5 minutos aproximadamente. En la tabla 4.1 se indican los periodos de mediciones.

Aunque las mediciones se realizaron remotamente, cabe aclarar que hubo problemas técnicos como la conexión remota con la computadora, y también se desalineaba frecuentemente el láser del interferómetro. En la base de datos de espectros se encuentran espectros medidos en modo *singlesided* y *doublesided*. En este trabajo se analizaron sólo los espectros *doublesided*, que tienen la información mas completa sobre la fase del espectro 2. Aun hay varias limitaciones en la calidad de los espectros debido al estado del interferómetro. La nueva base de datos de espectros térmicos de gases volcánicos es actualmente según nuestro conocimiento la base de datos de este tipo más amplia que existe.

Se utilizaron varias rutinas en diversos lenguajes y plataformas (Python, Fortran, Shell, Bash, MS-DOS, OPUS) para realizar automáticamente las mediciones y el procesamiento de los datos:

- Para las mediciones continuas se realizó un macro en el programa OPUS, el cual ejecuta un programa externo que envía la medición automáticamente a una computadora del CCA.
- Para la calibración de los espectros se escribió un código en Python.
- Para obtener los perfiles a-priori de la atmósfera se realizó un código en Fortran.
- Se escribió un código Shell que realiza las diferentes etapas para el procesamiento de todos los espectros.
- Para la definición de los parámetros de líneas de SiF<sub>4</sub>, que no esta en la base de datos de HITRAN, se escribió un código en Python "línea por línea" generando los parámetros de línea a partir de una sección transversal que proviene de la librería PMLN.
- Para la obtención de las columnas totales de los gases se hizo un código Shell que utilizaba un subcódigo de Fortran.
- Para filtrar y graficar los resultados se realizó un código en Python.

Para el procesamiento de espectros de nivel 0 a 1 y después a productos de nivel 2 se necesita grandes capacidades de cómputo, debido a la gran cantidad de espectros, y posteriormente se realizó un control de calidad, el cual se realiza a partir de los espectros medidos (nivel 0). Para descartar los espectros en los que se interpuso una nube entre la pluma y el instrumento, o nubes detrás de la pluma, se calculó el promedio de la intensidad debida a las líneas de ozono, que comparamos a una intensidad mínima definida. Además se revisaron las imágenes de la cámara por la que observamos al volcán y también se revisaron los espectros medidos, para obtener una información coherente. Además se eliminaron de los resultados las columnas de  $\text{SO}_2$  menor al límite de detección de  $5 \times 10^{17}$  molécula/cm<sup>2</sup>, dejando 10,132 resultados que representa el 35 % del total de mediciones. El límite de detección se determinó mediante la simulación de un espectro con poca estructura de  $\text{SO}_2$  y se ajustaron los valores *a priori* para el gas  $\text{SiF}_4$ , hasta poder observar la estructura de éste (residuo entre las simulaciones) fuera del residuo de la simulación inicial y el espectro medido.

## 4.2. Las columnas recuperadas de los gases $\text{SO}_2$ y $\text{SiF}_4$

En la gráfica 4.1 se muestra la serie de tiempo de Enero a Junio de 2015 de los gases de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ , se puede observar variaciones para diferentes días. La concentración máxima de  $\text{SO}_2$  es  $8,63 \times 10^{20}$  y de  $\text{SiF}_4$  es  $8,81 \times 10^{16}$  moléculas/cm<sup>2</sup> para el periodo de medición, los valores promedios son  $6,04 \times 10^{18} \pm 2,72 \times 10^{19}$  y  $6,62 \times 10^{15} \pm 5,97 \times 10^{15}$  moléculas/cm<sup>2</sup> respectivamente.

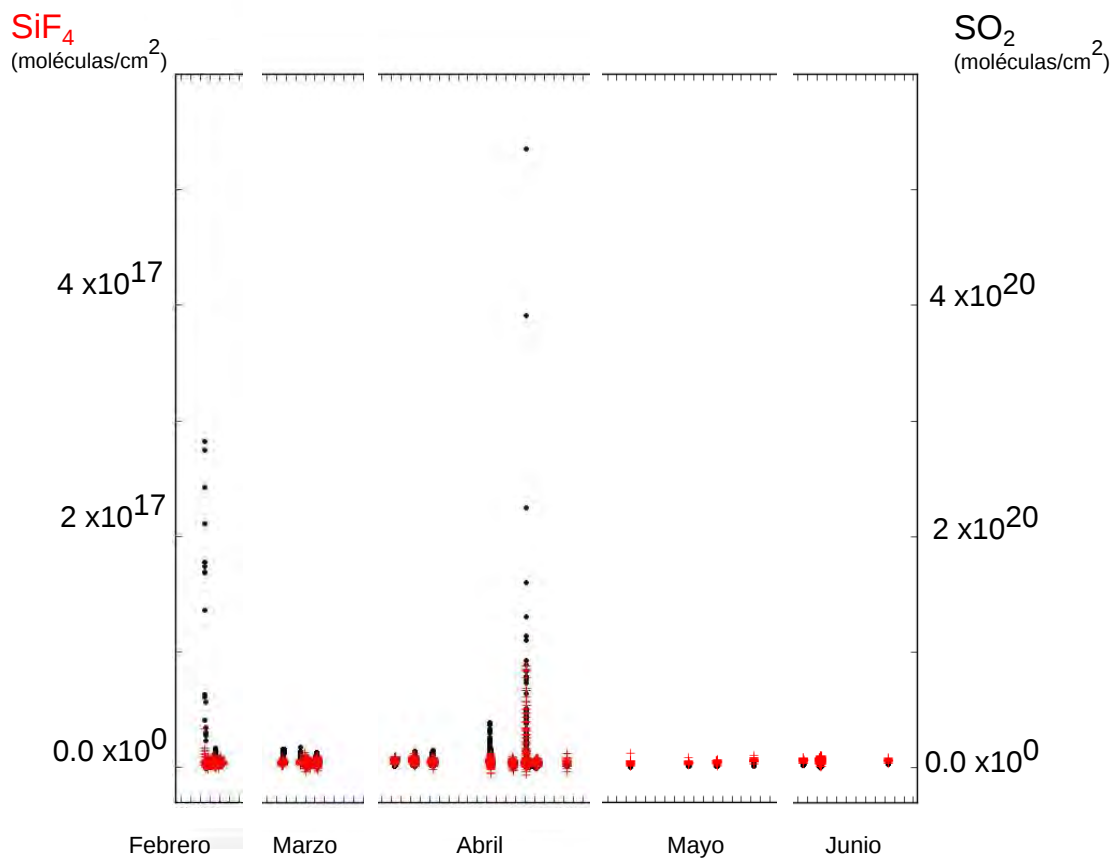


Figura 4.1: Serie de tiempo de columnas recuperadas de  $\text{SO}_2$  (diamantes negros) y  $\text{SiF}_4$  (cruces rojas) de la pluma del volcán Popocatepetl medidas desde el observatorio atmosférico en Altzomoni (Enero-Junio 2015).

Debido a los cambios en las condiciones de medición (viento, humedad en el aire, temperatura) las variaciones absolutas observadas de cada gas no corresponden directamente a las variaciones en la pluma volcánica. Para quitar este efecto, se propone un análisis de la razón entre el  $\text{SiF}_4$  y el  $\text{SO}_2$ . En la gráfica 4.2 se muestra la serie de tiempo de la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$ . La razón varía entre 0.019 y  $2.66 \times 10^{-5}$  para el periodo de medición.

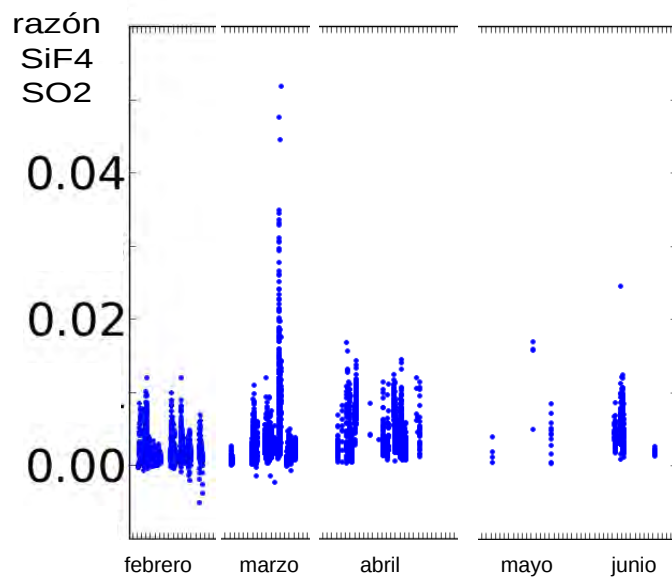


Figura 4.2: Variación de la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  de Enero y Junio de 2015.

La distribución de la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  se muestran en la gráfica 4.3, se eliminaron las columnas donde  $\text{SiF}_4$  fué menor al límite de detección de  $2.61 \times 10^{15}$ . El valor promedio es de  $0.014 \pm 0.012$ , los valores se presentan con mayor frecuencia están entre 0.005 y 0.015.

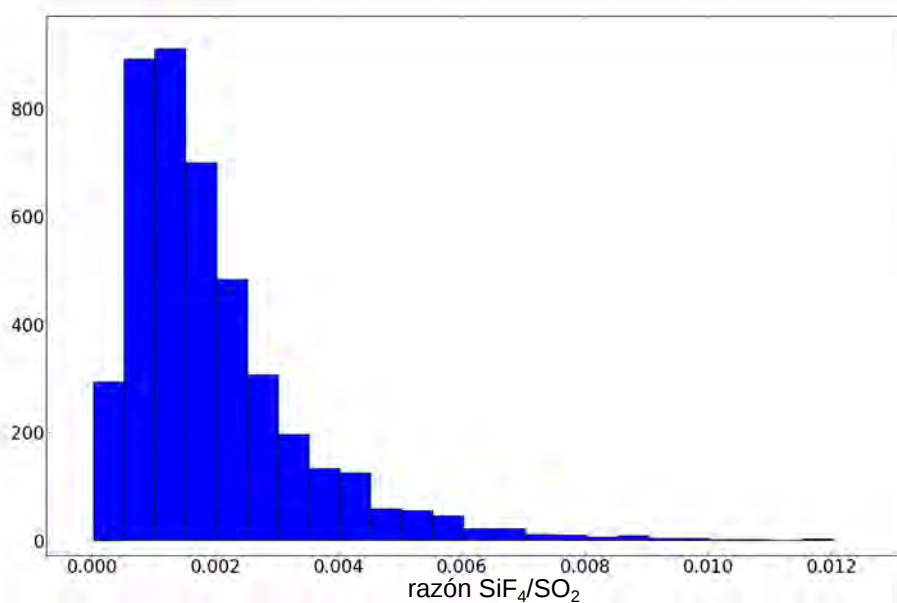


Figura 4.3: Histogramas de las distribuciones de la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  de Enero a junio de 2015.

El 20 de abril de 2015 a las 9:53 UT hubo un evento explosivo (figura 4.4), la razón de las columnas recuperadas de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  aumento más del doble antes del evento, durante el evento la columna de  $\text{SiF}_4$  disminuyó por debajo del límite de detección y posteriormente aumentaron las columnas de los dos gases. Faltaría revisar la razón de las columnas de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  para más eventos explosivo.

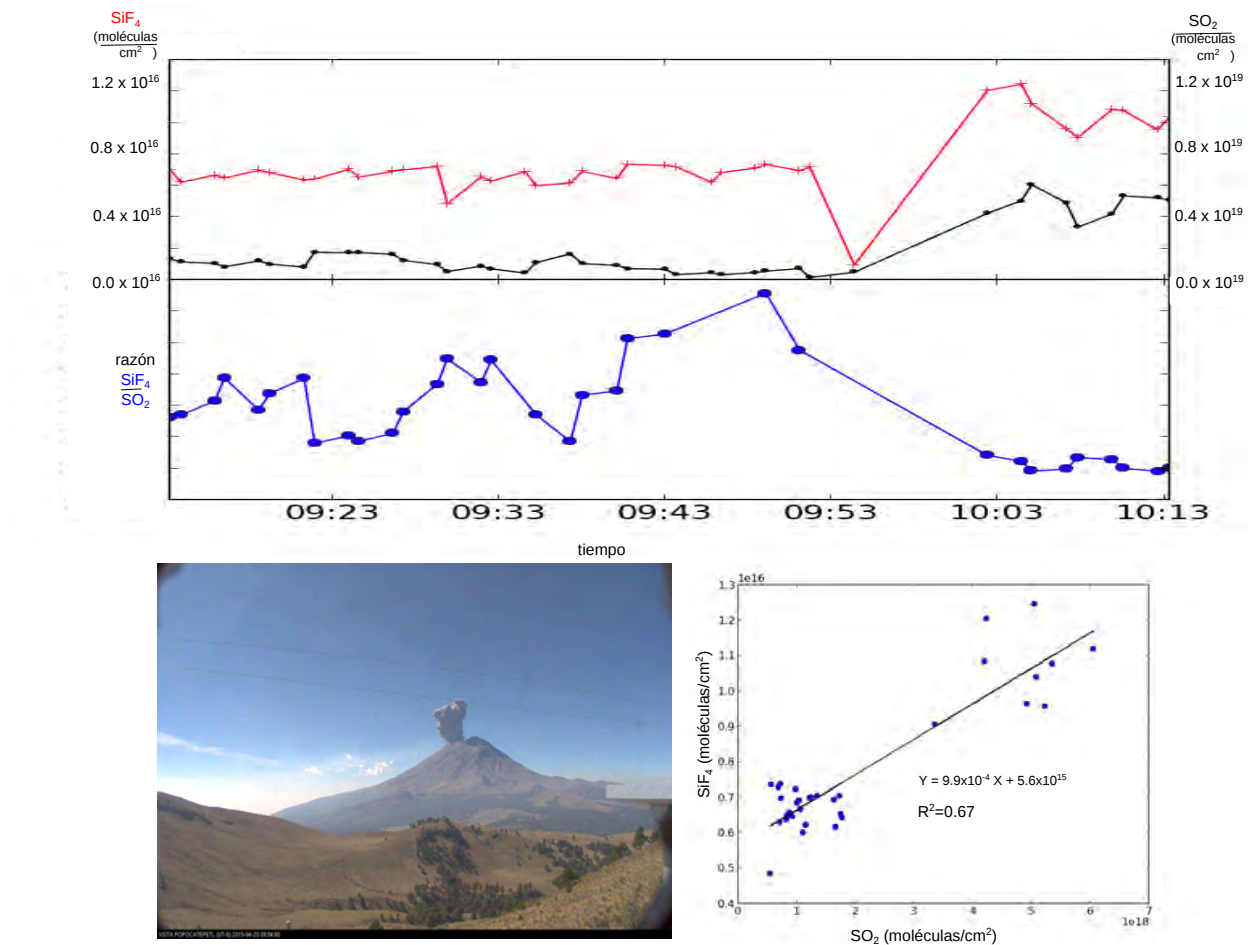


Figura 4.4: Arriba: columnas recuperadas de  $\text{SiF}_4$ (línea roja) y de  $\text{SO}_2$  (línea negra) antes durante y después de un evento explosivo (20/04/2015 9:53 UT), en medio la razón de las columnas  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  (línea azul). Abajo: imagen de la evento explosivo (izquierda), la correlación de las columnas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ (derecha).

### 4.3. Los errores

El análisis de errores en la percepción remota es difícil, y un análisis completo no es posible. En algunos trabajos se distinguen errores aleatorios, errores sistemáticos y el error de suavización o se presenta un Averaging Kernel. Esta clasificación de errores es muy útil para el usuario de los datos.

- Los errores en el *modelo directo*, pueden ser debido a:
  - una mala calibración
  - número de capas limitado
  - una insuficiencia en representar la continuidad de vapor de agua
- El error en algún parámetro del modelo directo, que incluye el error por el uso de una temperatura equivocada de la pluma.
- Los errores por el ruido de la medición es relevante ya que la señal de  $\text{SiF}_4$  es de este orden.
- Finalmente el error de suavización, un error especialmente importante si se usa regularización de perfiles.

Aunque los errores están descritos en la literatura, un análisis completo de errores en la recuperación con SFIT4 no es posible en el marco de este trabajo por la falta del conocimiento de las incertidumbres en los parámetros del modelo directo y la covarianza de los gases. El análisis se enfoca solo en unas fuentes de errores mas importantes como la calibración radiométrica (Forward model error), temperatura de la pluma ( Forward model parameter error), el error debido del ruido en los espectros, el error de suavización y el Averaging Kernel.

#### 4.3.1. La temperatura de la pluma

El perfil de temperatura tiene un efecto en la recuperación de la columna ya que la absorción de cada molécula cambia porque el estado de energía del  $\text{SO}_2$  es dependiente de la temperatura y por lo tanto las líneas de absorción serán diferentes; además la densidad del aire asumida en la pluma varía con la temperatura. Ambas partes son parámetros de entrada en SFIT4 y tienen efecto contrario en la recuperación. Este error fue estimado utilizando el mismo espectro con diferentes valores de temperatura a la capa de la pluma volcánica, con un cambio de  $\pm 3$  K en la temperatura, la columna de  $\text{SO}_2$  cambia en 10 %. Mediante la formula  $\epsilon_T = \sqrt{gGK_b S_b K_b^T G^T g^T}$  se obtiene un error similar del 9 %



### 4.3.2. El error debido del ruido en los espectros

El error por el ruido de la señal se calcula con la covarianza del ruido  $S_m = G S_y G^T$ , para un espectro resultó menor al 0.028 %. En la gráfica 4.5 se muestran las barras de los errores en el perfil recuperado que se deben al ruido.

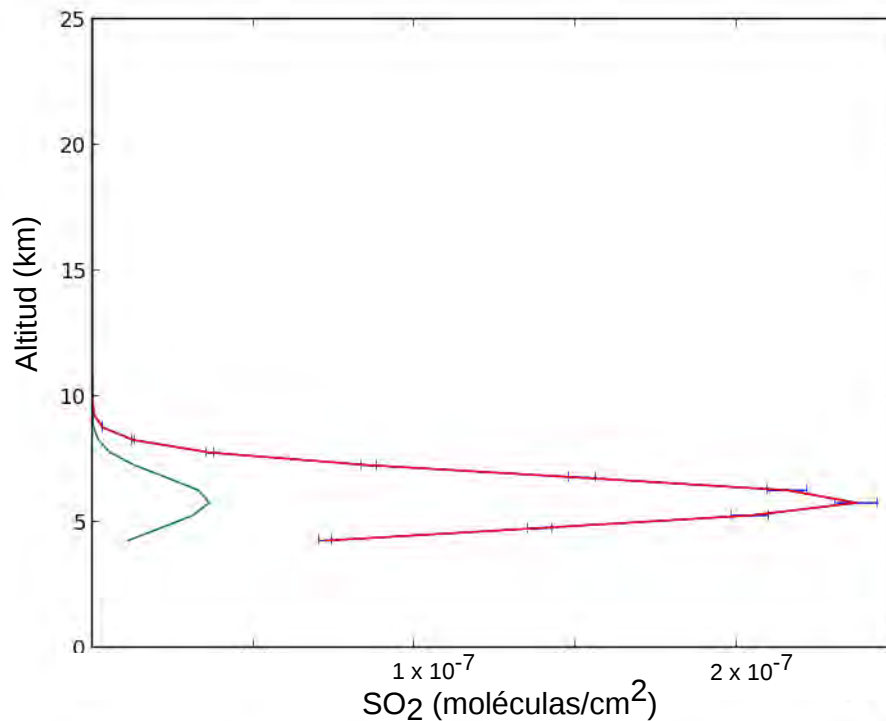


Figura 4.5: Perfiles de  $\text{SO}_2$  a priori (verde) y el recuperado (rojo), las barras muestran el error por el ruido

### 4.3.3. Análisis de sensibilidad a la calibración radiométrica.

La mas grande incertidumbre es debido a la calibración ya que hay incertidumbres en las temperaturas del cuerpo negro. Este error ocurre durante la calibración en el paso de espectros de nivel 0 a nivel 1 y no se puede caracterizar con herramientas estándares de análisis de errores descritos anteriormente. El error de medición de la temperatura del cuerpo negro es de  $\sigma_{frio} = \pm 0.33$  K cuando es enfriado y de  $\sigma_{cal} = \pm 0.36$  K para cuando es calentado, ya que se miden con diferentes sensores. Para realizar el análisis

de la sensibilidad de la recuperación de columna inclinada de gas en función de la temperatura se realizó lo siguiente: Se sustituyeron los valores de las temperaturas del cuerpo negro ( $\pm 1$  K, caliente, frío) en la calibración radiométrica de los espectros. Se realizaron los cálculos de las columnas de gas  $Col(T + \Delta T)$ . Se restan los valores de las columnas recuperadas sin cambio en la temperatura  $Col(T)$  a los resultados de las columnas con el cambio y se promedian  $\Delta Col = \sum_{i=1}^n \frac{Col_i(T+\Delta T) - Col_i(T)}{n}$  fig 4.6. El error total es calculado por la formula:

$$\sqrt{\left(\frac{\partial Col}{\partial cal}\right)^2 \sigma_{cal}^2 + \left(\frac{\partial Col}{\partial frio}\right)^2 \sigma_{frio}^2} \quad (4.1)$$

Los errores obtenidos se muestran en la tabla 4.2. El error porcentual es mucho menor con el cambio de la temperatura del cuerpo negro caliente a diferencia de la temperatura fría.

	+1 K Caliente	+1 K frío	total
$\Delta Col$ (moléculas/cm <sup>2</sup> )	-5.86 x 10 <sup>14</sup>	-3.89 x 10 <sup>17</sup>	1.28 x 10 <sup>17</sup>
error porcentual	-0.03 %	-21 %	
	-1 K Caliente	-1 K frío	total
$\Delta Col$ (moléculas/cm <sup>2</sup> )	-2.92 x 10 <sup>16</sup>	-3.03 x 10 <sup>17</sup>	1.00 x 10 <sup>17</sup>
error porcentual	-1.58 %	-16 %	

Cuadro 4.2: Valores de los errores obtenidos en el análisis de sensibilidad, las temperaturas del cuerpo negro (283 y 293 K) se variaron 1 K en la calibración de los espectros.

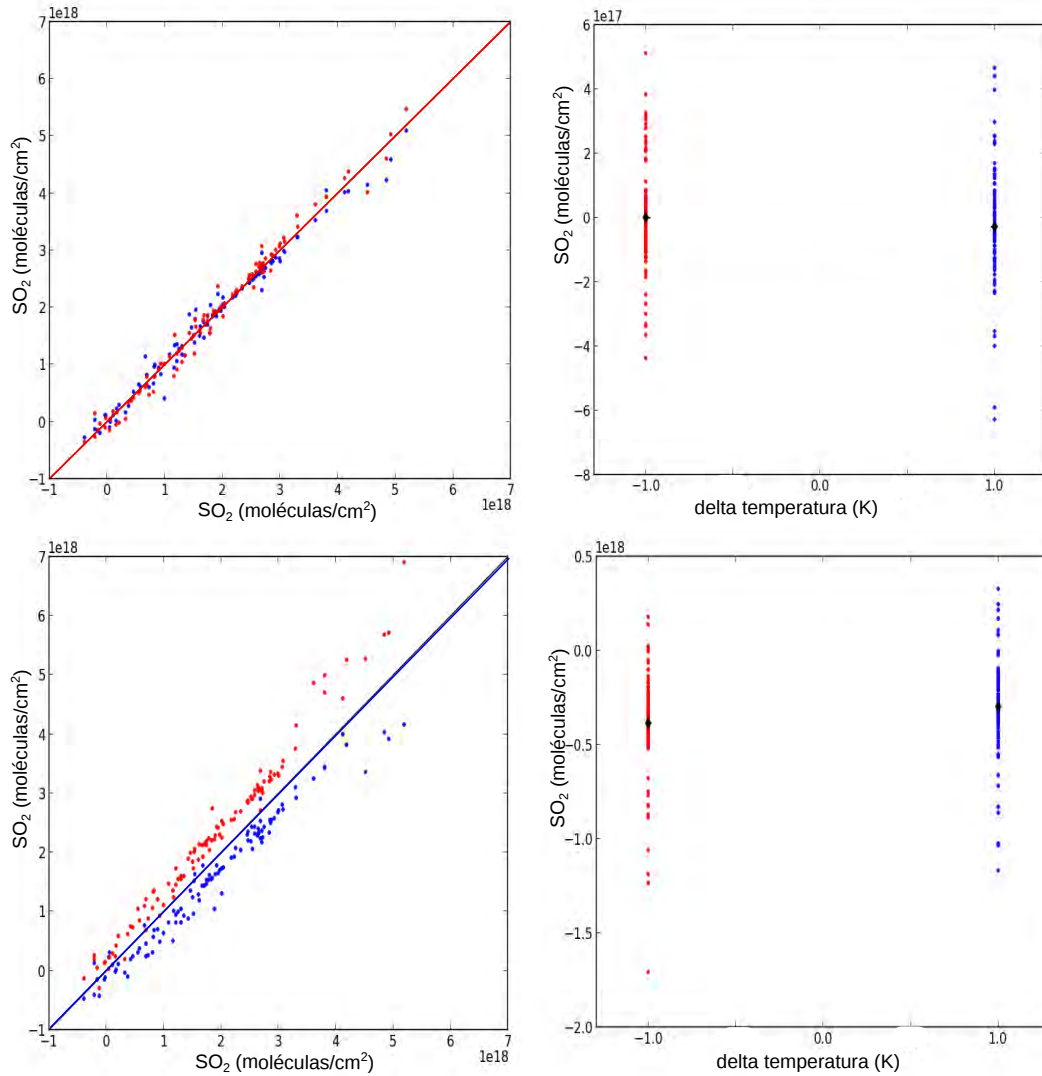


Figura 4.6: Izquierda: Correlaciones de las columnas recuperadas sin cambios y con cambios en la temperatura (+1 K rojas, -1 K azules) en los espectros de calibración (arriba caliente, abajo frio). Derecha: diferencia de las columnas recuperadas sin cambios menos las columnas recuperadas con cambios (+1 K rojas, -1 K azules),  $\Delta Col$  (diamantes negros).

#### 4.3.4. El Averaging Kernel y el error de suavización

La matriz Averaging Kernel AVK [Rodgers, 2000] es una herramienta de diagnóstico que describe la relación lineal entre el perfil verdadero al momento de la observación  $x_{true}$ , el perfil recuperado  $x_{ret}$  y el perfil a priori  $x_a$ :

$$x_{ret} - x_a = AVK(x_{true} - x_a) \quad (4.2)$$

La recuperación es muy sensible a la matriz de regularización, está construida para que solo tenga un escalamiento libre en la capa de la altura de cráter del volcán y se obtenga una buena sensibilidad. Las filas de la matriz proporcionan información sobre la sensibilidad de una capa en el perfil recuperado de la atmósfera y las columnas indican una respuesta a una perturbación en una sola capa de la atmósfera. El error de suavización se describe mediante el análisis de la matriz Averaging Kernel. En la figura 4.7 se muestra la sensibilidad de la columna total para un espectro de emisión del volcán Popocatepetl.

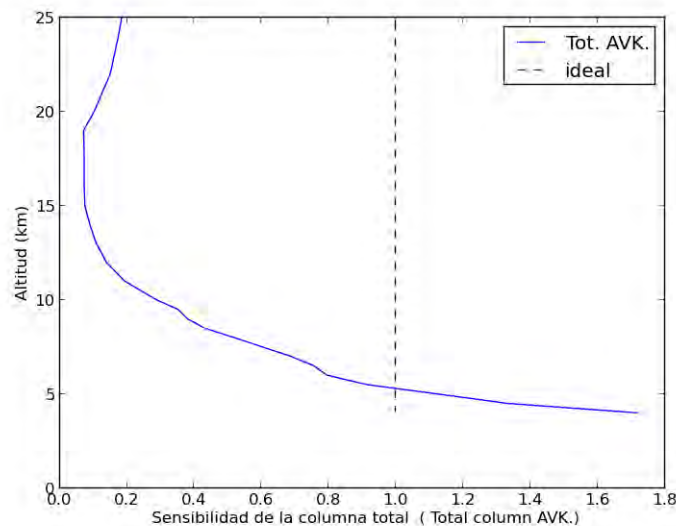


Figura 4.7: Se observa una sobrestimación para altitudes bajas, y subestimación para lo que corresponde a las alturas por encima de la pluma volcánica.

## 4.4. Comparación de los resultados con trabajos anteriores

Grutter et al. [2008], Love et al. [2000], Stremme et al. [2012] midieron  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  con la espectroscopía de emisión térmica de la pluma volcánica del Popocatepetl. Observaron un incremento constante en la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  durante varios días previos a una erupción del volcán . Los nuevos resultados se comparan con las mediciones anteriores de Love et al. [1998] y Stremme et al. [2012].

### 4.4.1. Reanálisis de espectros de 2008

Utilizando el código de recuperación SFIT4 se recalcularon las columnas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  de los datos de los espectros de emisión térmica de la pluma volcánica del Popocatepetl medidos por [Stremme et al., 2012], el 17 de noviembre de 2008. Se hizo la recuperación con un modelo de 36 capas atmosféricas en lugar de 3 capas como anteriormente se realizó, se utilizó la forma de línea que medimos y los datos de radiosondeos para los perfiles *a priori* de temperatura, presión y vapor de agua, en el análisis anterior solo utilizaron 3 temperaturas (300 K, 280K, 250K). Las columnas obtenidas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  se muestran en la gráfica 4.8.

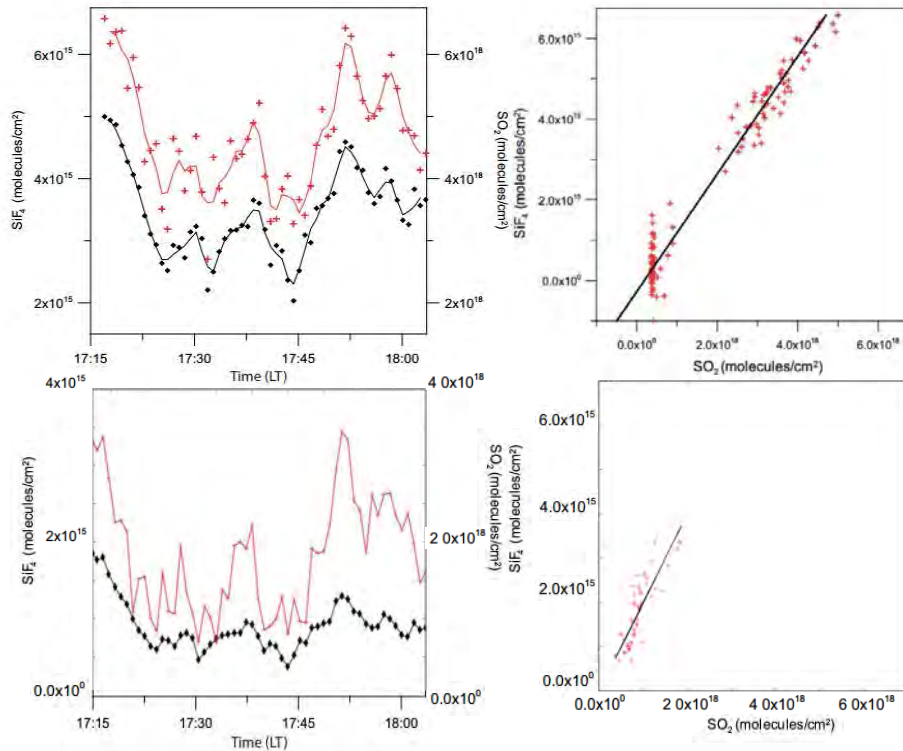


Figura 4.8: Series de tiempo de columnas inclinadas de  $\text{SO}_2$  (negro) y  $\text{SiF}_4$  (rojo) y su correlación obtenidas por Stremme et al., 2012 (arriba) y los resultados con el código SFIT4 (abajo).

Se puede observar que en general las gráficas tienen la misma forma solo que tenemos una diferencia de un factor 3 para  $\text{SO}_2$  y para  $\text{SiF}_4$  un factor de 0.5. Es posible reproducir los valores obtenidos anteriormente cambiando los valores *a priori* de las temperaturas en las capas y las restricciones pero se subestima la recuperación. Cambiando los valores *a priori* de la temperatura para la capa mas baja con 300 K, la capa de la pluma volcánica con 280 K y las demás capas con 250 K, las columnas obtenidas de  $\text{SO}_2$  son mayores por un factor de 2.4 a las obtenidas por Stremme et al., 2012 (gráf.4.9); Además también cambiando las restricciones y el perfil *a priori* de  $\text{SO}_2$  el resultado es muy próximo, pero hay unos espectros donde la recuperación no convergió y como resultado dio el valor *a priori*.

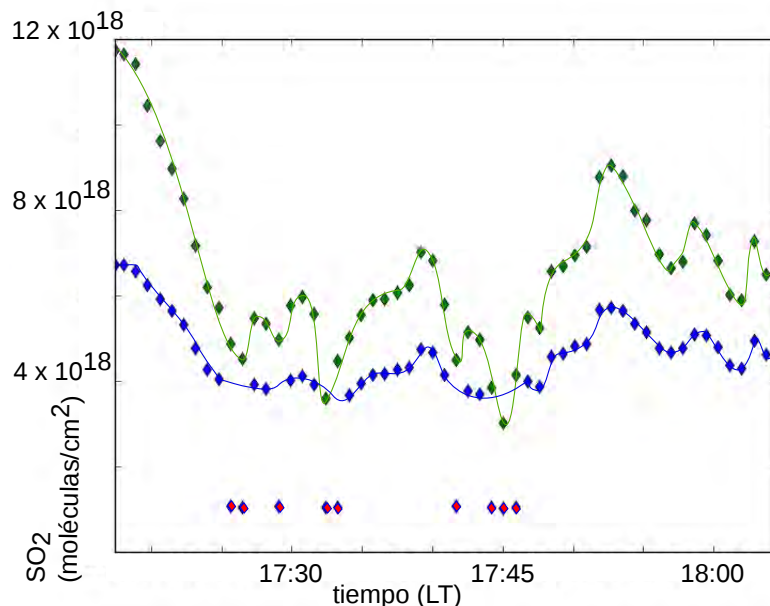


Figura 4.9: Series de tiempo de columnas inclinadas de  $\text{SO}_2$  cambiando solo la temperatura (300K, 280K, 250K)(azul), y además cambiando las restricciones y el perfil *a priori* de  $\text{SO}_2$  (verde), valor *a priori* (rojo).

#### 4.4.2. Comparación de la columna de 2015 con resultados de 2008 y 1994

En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos por [Love et al., 1998], [Stremme et al., 2012] y los de este trabajo, de las columnas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ , así como la razón de estos gases. Aunque los trabajos previos fueron del estudio de eventos explosivos y nuestras mediciones fueron realizadas de manera continua, las razones entre el  $\text{SiF}_4$  y el  $\text{SO}_2$  son comparables; de hecho nuestra razón es el promedio de las razones anteriores.

	$\text{SO}_2$ máximo (moléculas/cm <sup>2</sup> )	$\text{SiF}_4$ máximo (moléculas/cm <sup>2</sup> )	$\text{SiF}_4/\text{SO}_2$ promedio
Love et al., 1998	-	-	$1.8 \times 10^{-3}$
Stremme et al., 2011	$5 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{16}$	$1.4 \times 10^{-3}$
este trabajo	$3 \times 10^{19}$	$1.4 \times 10^{16}$	$1.6 \times 10^{-3}$

Cuadro 4.3: Resultados obtenidos en 1998 por Love, et al., en 2011 por Stremme et al. y los de 2015.

# Capítulo 5

## Conclusiones

La técnica de espectroscopía FTIR por emisión térmica mostró tener una amplia capacidad para la cuantificación de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  emitidos por el volcán Popocatepetl. Esta técnica ofrece la posibilidad de desempeño semiautomático de larga duración sin que se afecte la calidad de los datos recolectados.

Se obtuvo una serie de tiempo de 6 meses (enero-junio 2015) de las columnas de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  emitidos por el volcán Popocatepetl para el estudio sistemático de la composición de la pluma. Es mejor analizar la razón de  $\text{SiF}_4/\text{SO}_2$  para descartar las variaciones por los cambios de las condiciones climáticas (viento, temperatura, humedad en el aire) de la medición.

Esta metodología permite alcanzar una densidad de datos alta durante el día y la noche permitiendo así, un seguimiento más detallado de la actividad volcánica. De igual forma, permitiría en un futuro, la cuantificación de otros gases volcánicos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) que son de interés para este propósito.

La falta de visibilidad de la pluma volcánica debido a la nubosidad limita esta técnica FTIR, al igual que todas las otras técnicas.

Es posible mejorar la calibración de los espectros calculando la temperatura de brillo con la saturación de las líneas espectrales del vapor de agua.

Esta metodología permitiría obtener mejores estadísticas de la emisión de los gases volcánicos, que junto con otros parámetros, podría proporcionar nuevos conocimientos en la actividad volcánica.



En resumen se puede concluir que:

- Se ha desarrollado una metodología para la cuantificación de manera continua de los gases  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$  emitido por volcanes activos. Inicialmente esta técnica fue probada en el volcán Popocatepetl.
- Para procesamiento de datos se empleó el código SFIT4 lo que permitió obtener buenos espectros simulados, teniendo un modelo de varias capas atmosféricas.
- La construcción de un cuerpo negro y la implementación de un sistema para las mediciones vía remota, permitió la obtención de los espectros para la calibración radiométrica en cada vez que se medía.
- Los espectros de emisión de la pluma del volcán han proporcionado información de las emisiones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SiF}_4$ , además de que es posible hacer mediciones tanto de día como por la noche y genera datos en el rango de los minutos, lo que ha permitido tener una secuencia muy fina de la actividad.

Asimismo, se recomienda lo siguiente:

- La caracterización del espectrómetro determinando la forma de línea instrumental
- La utilización de los datos de los radiosondeos como información *a priori* para la recuperación de las columnas de gas volcánico.
- Aunque las mediciones son semiautomáticas, se recomienda su revisión periódica, para determinar si amerita detener la adquisición por falta de visibilidad de la pluma debido a la nubosidad u otras causas.

# Bibliografía

- Arciniega-Ceballos, A., Chouet, B. A., and Dawson, P. (1999). Very long-period signals associated with Vulcanian Explosions at Popocatepetl Volcano, Mexico. *Geophysics Research Letters*, 26:3013–3016.
- Burton, M., Allard, P., Mure, F., and La Spina, A. (2007). Magmatic Gas Composition Reveals the Source Depth of Slug-Driven Strombolian Explosive Activity. *Science*, 317:227.
- Campion, R., Martinez-Cruz, M., Lecocq, T., Caudron, C., Pacheco, J., Pignardi, G., Hermans, C., Carn, S., and Bernard, A. (2012). Space- and ground-based measurements of sulphur dioxide emissions from Turrialba Volcano (Costa Rica). *Bulletin of Volcanology*, 74:1757–1770.
- de Donato, P., Barres, O., Sausse, J., and Taquet, N. (2016). Advances in 3-D infrared remote sensing gas monitoring. Application to an urban atmospheric environment. *Remote Sensing of Environment*, 175:301–309.
- Delgado-Granados, H., Cardenas Gonzalez, L., and Piedad Sanchez, N. (2001). Sulfur dioxide emissions from Popocatépetl volcano (Mexico): case study of a high-emission rate, passively degassing erupting volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108:107–120.
- Feltz, W., Smith, W., Howell, H. B., Knuteson, R., Woolf, H., and Revercomb, H. (2003). Near-continuous profiling of temperature, moisture, and atmospheric stability using the atmospheric emitted radiance interferometer (aeri). *Journal of Applied Meteorology*, 42(5):584–597.
- Feltz, W. F., Smith, W. L., Knuteson, R. O., Revercomb, H. E., Woolf, H. M., and Howell, H. B. (1998). Meteorological applications of temperature and water vapor retrievals from the ground-based atmospheric emitted radiance interferometer (aeri). *Journal of Applied Meteorology*, 37(9):857–875.

- Francis, P., Burton, M. R., and Oppenheimer, C. (1998). Remote measurements of volcanic gas compositions by solar occultation spectroscopy. *Nature*, 396:567–570.
- Francis, P., Chaffin, C., Maciejewski, A., and Oppenheimer, C. (1996). Remote determination of SiF<sub>4</sub> in volcanic plumes: A new tool for volcano monitoring. *Geophysical Research Letter*, 23:249–252.
- Galle, B., Johansson, M., Rivera, C., Zhang, Y., Kihlman, M., Kern, C., Lehmann, T., Platt, U., Arellano, S., and Hidalgo, S. (2010). Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC) A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description. *Journal of Geophysical Research (Atmospheres)*, 115:5304.
- Goff, F., Love, S. P., Warren, R., Counce, D., Obenholzner, J., Siebe, C., and Schmidt, S. C. (2001). Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent {CO<sub>2</sub>} emissions at popocatépetl volcano, mexico. *Chemical Geology*, 177(1–2):133 – 156. High {CO<sub>2</sub>} Flux Measurements in Volcanic and Geothermal Areas, Methodologies and Results.
- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., and Delgado-Granados, H. (2008). SO<sub>2</sub> emissions from Popocatépetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:6655–6663.
- Harig, R. (2004). Passive remote sensing of pollutant clouds by fourier-transform infrared spectrometry: signal-to-noise ratio as a function of spectral resolution. *Appl. Opt.*, 43(23):4603–4610.
- Harig, R., Matz, G., Rusch, P., Gerhard, H.-H., Gerhard, J.-H., and Schlabs, V. (2007). Infrared remote sensing of hazardous vapours: surveillance of public areas during the FIFA Football World Cup 2006. In *Sensors, and Command, Control, Communications, and Intelligence (C3I) Technologies for Homeland Security and Homeland Defense VI*, volume 6538 of *procspie*, page 65381Z.
- Knuteson, R., Revercomb, H., Best, F., Ciganovich, N., Dedecker, R., Dirks, T., Ellington, S., Feltz, W., Garcia, R., Howell, H., et al. (2004). Atmospheric emitted radiance interferometer. part i: Instrument design. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 21(12):1763–1776.
- Krueger, A., Stremme, W., Harig, R., and Grutter, M. (2013). Volcanic SO<sub>2</sub> and SiF<sub>4</sub> visualization using 2-D thermal emission spectroscopy - Part 2:

- Wind propagation and emission rates. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6:47–61.
- Love, S. P., Goff, F., Counce, D., Siebe, C., and Delgado, H. (1998). Passive infrared spectroscopy of the eruption plume at Popocatépetl volcano, Mexico. *Nature*, 396:563–567.
- Love, S. P., Goff, F., Schmidt, S. C., Counce, D., Pettit, D., Christenson, B. W., and Siebe, C. (2000). Passive infrared spectroscopic remote sensing of volcanic gases: Ground-based studies at White Island and Ruapehu, New Zealand, and Popocatépetl, Mexico. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, 116:117–138.
- Mariani, Z., Strong, K., Palm, M., Lindenmaier, R., Adams, C., Zhao, X., Savastiouk, V., McElroy, C., Goutail, F., and Drummond, J. (2013). Year-round retrievals of trace gases in the arctic using the extended-range atmospheric emitted radiance interferometer. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(6):1549–1565.
- Moffat, A. J. and Millan, M. M. (1971). The applications of optical correlation techniques to the remote sensing of SO<sub>2</sub> plumes using sky light. *Atmospheric Environment*, 5:677–690.
- Mori, T. and Burton, M. (2006). The so2 camera: A simple, fast and cheap method for ground-based imaging of so2 in volcanic plumes. *Geophysical Research Letters*, 33(24):n/a–n/a. L24804.
- Oppenheimer, C., Francis, P., Burton, M., Maciejewski, A. J. H., and Boardman, L. (1998). Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 67:505–515.
- Pujol, J. (2007). The solution of nonlinear inverse problems and the Levenberg-Marquardt method. *Geophysics*, 72:W1.
- Revercomb, H. E., Smith, W. L., Buijs, H., Howell, H. B., and Laporte, D. D. (1988). Radiometric calibration of IR Fourier transform spectrometers - Solution to a problem with the High-Resolution Interferometer Sounder. *Applied Optics*, 27:3210–3218.
- Rodgers, C. D. (1976). Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14:609.

- Rodgers, C. D. (2000). Inverse Methods for Atmospheric Sounding - Theory and Practice. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding - Theory and Practice. Series: Series on Atmospheric Oceanic and Planetary Physics, ISBN: ¡ISBN¿9789812813718¡/ISBN¿. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Edited by Clive D. Rodgers, vol. 2, 2.*
- Siebe, C., Abrams, M., Macías, J. L., and Obenholzner, J. (1996). Repeated volcanic disasters in Prehispanic time at Popocatépetl, central Mexico: Past key to the future? *Geology*, 24:399.
- Steck, T. (2002). Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems. *Appl. Opt.*, 41:1788–1797.
- Steck, T. and von Clarmann, T. (2001). Constrained Profile Retrieval Applied to the Observation Mode of the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding. *Appl. Opt.*, 40:3559–3571.
- Stremme, W., Krueger, A., Harig, R., and Grutter, M. (2012). Volcanic SO<sub>2</sub> and SiF<sub>4</sub> visualization using 2-D thermal emission spectroscopy - Part 1: Slant-columns and their ratios. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5:275–288.
- Stremme, W., Ortega, I., Siebe, C., and Grutter, M. (2011). Gas composition of Popocatépetl Volcano between 2007 and 2008: FTIR spectroscopic measurements of an explosive event and during quiescent degassing. *Earth and Planetary Science Letters*, 301:502–510.
- Tikhonov, V. I. (1963). Reviews of Topical Problems: Peaks of Random Processes. *Soviet Physics Uspekhi*, 5:594–611.