



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

CO₂ en el Centro de México por
Espectroscopía Infrarroja de Absorción Solar

T E S I S

QUE PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

Doctor en Ciencias de la Tierra

PRESENTA:

Jorge Luis Baylón Cardiel

COMITÉ TUTOR

Dr. Michel Grutter Centro de Ciencias de la Atmósfera
Dr. Wolfgang Stremme Centro de Ciencias de la Atmósfera
Dr. Benjamín Martínez Centro de Ciencias de la Atmósfera

Ciudad Universitaria, CDMX, Noviembre de 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Resumen

Este trabajo consistió en estimar la variabilidad de CO_2 en el centro de México por medio de columnas totales de CO_2 . Estas columnas se recuperaron de espectros de absorción solar en el rango del infrarrojo cercano medidos en dos sitios: la estación de Alzomoni a 60 km al sureste de la Ciudad de México y la estación CCA-UNAM, ubicada en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera del campus de Ciudad Universitaria de la UNAM, en la Ciudad de México. Las cantidades que se estudiaron, además de la columna total de CO_2 , fueron la fracción molar de aire seco X_{CO_2} la cual consiste en la razón de la columna de CO_2 y la columna total de O_2 multiplicada por la fracción molar del oxígeno.

Las mediciones en Alzomoni que se presentan fueron realizadas entre diciembre de 2012 y marzo de 2017 con un equipo de alta resolución usando dos diferentes divisores de haz, KBr y CaF_2 . El primer análisis de esta serie de datos consistió en una comparación del impacto de los divisores de haz en los errores y precisiones de las columnas de CO_2 y O_2 y en la fracción X_{CO_2} . Para esto se formaron ensambles equivalentes con poco más de 2000 mediciones de cada divisor de haz. Se compararon los errores promedio de las recuperaciones de CO_2 y O_2 en cada ensamble y con excepción del error asociado al ruido, se obtuvieron resultados similares. Para la columna de CO_2 , el ruido promedio en las mediciones con KBr fue aproximadamente 20% menor que en las mediciones hechas con CaF_2 para ángulos cenitales solares menores a 30° . En ángulos mayores el ruido fue similar para ambos divisores. En el ruido de la columna de O_2 hubo diferencias más grandes. Para ángulos debajo de los 30° el ruido en el ensamble de KBr fue cerca de 29% menor que en el de CaF_2 pero luego aumentó y se mantuvo constante por arriba del nivel de CaF_2 aproximadamente 38%.

La estimación de precisión de cada ensamble mostró que la contribución más grande a los errores en la fracción X_{CO_2} vienen de los errores en la recuperación de O_2 lo que resulta en un aumento de 25% en el error de X_{CO_2} de mediciones con KBr cuando se compara con el de CaF_2 . Aun con esto, la precisión promedio del ensamble de KBr estuvo por debajo del 0.1%, al igual que la de CaF_2 y el 96% de la mediciones de KBr tuvieron precisiones por debajo de 0.2%. El sesgo en X_{CO_2} entre mediciones de KBr y de CaF_2 fue calculado en 0.56 ppm, que

representa un 0.14%. Los resultados obtenidos en esta comparación presentan evidencia suficiente de que las mediciones hechas con el divisor de haz de KBr pueden generar datos de X_{CO_2} con una precisión suficiente para ser utilizados en estudios del ciclo de carbono.

Las series de tiempo de columnas y X_{CO_2} de Alzomoni se formaron con más de 48000 mediciones realizadas en poco más de 4 años. El ciclo anual de X_{CO_2} presentó un incremento de 2.6 ppm por año, una amplitud pico a pico de aproximadamente 6 ppm y temporadas de máximos y mínimos similares a otros sitios miembros de la red TCCON del Hemisferio Norte. Esta variabilidad se debió principalmente a los flujos biosféricos presentes a lo largo del Hemisferio Norte, mientras que la variabilidad diurna se debió a flujos locales dominados por la vegetación de la región. Sin embargo, las características del ciclo diurno obtenido deben ser estudiadas con más detalle ya que se encontró una dependencia a la masa de aire para ángulos cenitales solares entre 50° y 80° que puede ser artificial.

En la estación CCA-UNAM se midieron espectros de baja resolución entre marzo de 2016 y marzo de 2017. Los errores en las recuperaciones de columnas totales fueron en promedio de 2.3% en CO_2 y 3.2% en O_2 y estuvieron dominados por los errores en la espectroscopía usada, al igual que en Alzomoni, mientras que la precisión promedio de X_{CO_2} fue de 0.04%. El ciclo anual de X_{CO_2} en CCA-UNAM tuvo una diferencia max-min de aproximadamente 10 ppm y una tendencia positiva de 2.4 ppm por año. El ciclo diurno consistió en un aumento de aproximadamente 1.5 ppm entre 7 de la mañana y 4 de la tarde el cual se traduce en una emisión de 19.5×10^6 toneladas anuales cuando se aplica a una área equivalente a la de la Ciudad de México de aproximadamente 1500 km².

Por último, se realizó una comparación de lo obtenido en ambos sitios y los productos satelitales nivel 2 de GOSAT y OCO-2. La fracción X_{CO_2} reportada por GOSAT estuvo aproximadamente 3.7 ppm por arriba de los valores de Alzomoni, aunque la mayoría de las mediciones satelitales se hicieron a altitudes por debajo de los 3980 m de la estación. Para el CCA-UNAM hubo pocas coincidencias. En las mediciones de GOSAT más cercanas al sitio, se presentaron valores mayores que en superficie, 0.3% en promedio.

Los productos de OCO-2 de X_{CO_2} también presentaron valores mayores a los calculados en Alzomoni. La diferencia en este caso fue menor, de 2.7 ppm en promedio y de nueva cuenta las mediciones del satélite se hicieron a altitudes menores a los 3 kilómetros. Ninguna de las mediciones de OCO-2 coincidentes con CCA-UNAM se hicieron a menos de 50 km y los valores en superficie siempre fueron mayores por cerca de 0.5%.

Este trabajo presenta por primera vez series de tiempo de mediciones de columna total de CO_2 y de fracción molar X_{CO_2} en el centro de México utilizando la técnica de espectroscopía infrarroja de absorción solar. Estas mediciones tienen el potencial de ser usadas en la estimación de emisiones urbanas para estudios

del ciclo de carbono en la región o la evaluación de políticas de mitigación de la Ciudad de México.

Abstract

This work consisted in estimating the variability of CO_2 in the center of Mexico by means of CO_2 total columns. These columns were retrieved from solar absorption spectra in the near infrared range measured at two sites: the Alzomoni station 60 km southeast of Mexico City and the CCA-UNAM station, located on the roof of the Centro de Ciencias de la Atmósfera of the UNAM campus, in Mexico City. The quantities studied, in addition to the CO_2 total column, were the dry air mole fraction X_{CO_2} which consists of the ratio of the CO_2 column and the O_2 total column multiplied by the mole fraction of the oxygen.

The Alzomoni measurements presented in this work were made between December 2012 and March 2017 with a high-resolution instrument using two different beam splitters, KBr and CaF_2 . The first analysis of this data series consisted in a comparison of the impact of the beam splitters on the errors and accuracies of the CO_2 and O_2 columns and in the X_{CO_2} fraction. For this purpose, equivalent ensembles were formed with little more than 2000 measurements of each beam splitter. The average errors of the CO_2 and O_2 columns retrievals were compared in each ensemble and with the exception of the error associated with the noise, similar results were obtained. For the CO_2 column, the average noise in KBr measurements was approximately 20% lower than in measurements made with CaF_2 for solar zenith angles below 30 degrees. At higher angles the noise was similar for both divisors. There were larger differences in the noise of the O_2 column. For angles below 30 degrees the noise in the KBr assembly was about 29% lower than that of CaF_2 but then increased and remained constant above the level of CaF_2 approximately 38

The precision estimation of each ensemble showed that the largest contribution to the errors to the fraction X_{CO_2} came from the errors in O_2 retrieval resulting in a 25% increase in the X_{CO_2} error of KBr measurements when compared with CaF_2 measurements. Even with this, the average precision of the KBr ensemble was below 0.1%, similarly to the CaF_2 ensemble and 96% of the KBr measurements had accuracies below 0.2%. The X_{CO_2} bias between KBr and CaF_2 measurements was calculated at 0.56 ppm, which represents 0.14%. The results obtained in this comparison show sufficient evidence that measurements made with the KBr beam

splitter can generate X_{CO_2} data with the precision required to be used in carbon cycle studies.

The time series of columns and X_{CO_2} of Altzomoni consisted in more than 48000 measurements done over a 4 years span. The annual cycle of X_{CO_2} showed an increase of 2.6 ppm per year, a peak-to-peak amplitude of approximately 6 ppm and a seasonality similar to other member sites of the TCCON network of the Northern Hemisphere. This variability was mainly due to the biospheric fluxes present throughout the Northern Hemisphere, while the diurnal variability was due to local fluxes dominated by the vegetation of the region. However, the characteristics of the diurnal cycle obtained must be studied in more detail due to a air mass dependency found for solar zenith angles between 50 and 80 degrees which can be spurious.

In the CCA-UNAM station, low resolution spectra were measured between March 2016 and March 2017. The average errors in the retrievals of total columns were 2.3% for CO_2 and 3.2% for O_2 and were dominated by errors in the spectroscopy line lists, similarly as in Altzomoni, while the average precision of X_{CO_2} was 0.04%. The annual X_{CO_2} cycle at CCA-UNAM had a max-min difference of approximately 10 ppm and a positive trend of 2.4 ppm per year. The diurnal cycle consisted of an increase of approximately 1.5 ppm between 7 in the morning and 4 in the afternoon which translates into an emission of 19.5 million tons per year when applied to an area eof approximately 1500 km², equivalent to that of Mexico City.

Finally, a comparison was made between the X_{CO_2} obtained in both sites and the satellite products level 2 of GOSAT and OCO-2. The X_{CO_2} fraction reported by GOSAT was approximately 3.7 ppm above the Altzomoni values, although most of the satellite measurements were made at altitudes below 3980 m from the station. For the CCA-UNAM site, there were very few coincidences. The GOSAT measurements closest to the site were 0.3% higher on average than the surface measurements.

The OCO-2 products of X_{CO_2} also presented values higher than the surface measurements of Altzomoni. The difference in this case was lower, 2.7 ppm on average and again satellite measurements were made at altitudes less than 3 kilometers. None of the OCO-2 measurements coinciding with CCA-UNAM were made closer than 50 km and the surface values were always higher by about 0.5%.

This work presents for the first time, time series of CO_2 total column and X_{CO_2} dry air mole fractions measurements for central Mexico using the solar absorption infrared spectroscopy technique. These measurements have the potential to be used in the estimation of urban emissions for carbon cycle studies in the region or the evaluation of mitigation policies for Mexico City.

Índice general

Resumen	I
Abstract	v
1 Introducción	1
1.1 Ciclo global del carbono	1
1.2 La Atmósfera	3
1.3 Mediciones de CO ₂ en la CDMX	5
1.4 Compromisos de la CDMX frente al cambio climático	9
1.4.1 Inventario de Emisiones de la CDMX	10
1.5 Motivación y Objetivos	12
2 Percepción remota de CO₂ en la atmósfera	15
2.1 Transferencia radiativa	15
2.1.1 Espectroscopía molecular	15
2.2 Espectroscopía IR por transformada de Fourier	20
3 Sistemas de Medición	27
3.1 Plataformas satelitales	27
3.1.1 Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT)	28
3.1.2 Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2)	29
3.2 Plataformas en superficie	30
3.2.1 Total Carbon Column Observing Network (TCCON)	30
3.2.2 Estaciones en México	30
4 Análisis de Espectros	37
4.1 Métodos de Inversión	37
4.1.1 Regularización de Tikhonov	43
4.2 Programa de recuperación de perfiles y columnas totales: PROFFIT	44
5 Resultados de Altzomoni	45
5.1 Análisis de espectros de Altzomoni	45

5.2	Efecto del divisor de haz en la recuperación	49
5.2.1	Desglose de errores en la recuperación	49
5.2.2	Precisión de mediciones consecutivas	54
5.2.3	Sesgo entre configuraciones	55
5.3	Series de tiempo de Alzomoni	59
6	Resultados de CCA-UNAM	67
6.1	Análisis de espectros de CCA-UNAM	67
6.1.1	Errores y precisión en la recuperación	68
6.2	Series de tiempo de CCA-UNAM	71
7	Comparación superficie-satelites	77
7.1	Comparación con GOSAT	77
7.1.1	Estación Alzomoni	77
7.1.2	Estación CCA-UNAM	80
7.2	Comparación con OCO-2	84
7.2.1	Estación Alzomoni	84
7.2.2	Estación CCA-UNAM	84
8	Discusión	91
8.1	Ciclos anual y diurno	91
8.2	Comparación de CO ₂ entre sitios	94
9	Conclusiones	97
	Apéndice A La clase specclass	99
	Índice de figuras	101
	Bibliografía	109
	Agradecimientos	119

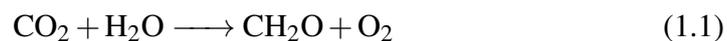
Capítulo 1

Introducción

1.1. Ciclo global del carbono ¹

El carbono se encuentra de manera natural en los distintos componentes del sistema Tierra (atmósfera, océanos, biosfera, corteza y manto); el ciclo del carbono describe cómo el carbono se mueve a través de estos componentes y su importancia radica en la función reguladora que ejerce sobre las concentraciones atmosféricas de CO₂ y de CH₄ por medio de los procesos mostrados en la Fig. 1.1.

Como se muestra en la tabla 1.1, la mayoría del carbono en la atmósfera está en la forma de CO₂, encontrándose bien mezclado debido a que es relativamente interte en cuanto a su química. En escalas cortas de tiempo existe un intercambio de grandes cantidades de CO₂ entre la atmósfera y la biosfera a través de su captura durante la fotosíntesis



y su liberación durante la respiración de las plantas



El proceso de la fotosíntesis implica la absorción de energía en la forma de luz visible a longitudes de onda cercanas al azul (0.43 μm) y al naranja (0.66 μm). Comparando la intensidad de la radiación reflejada en diferentes longitudes de onda en la parte visible del espectro electromagnético es posible estimar la tasa de toma de carbono por fitoplancton y plantas terrestres, la cual se conoce como productividad primaria neta. Esta tasa es particularmente alta en regiones con mucha vegetación, tales como los bosques boreales. El 'reverdecer' en primavera y

¹Sección basada en Liou (2002), Seinfeld and Pandis (2006) y Wallace and Hobbs (2006).



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.



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.

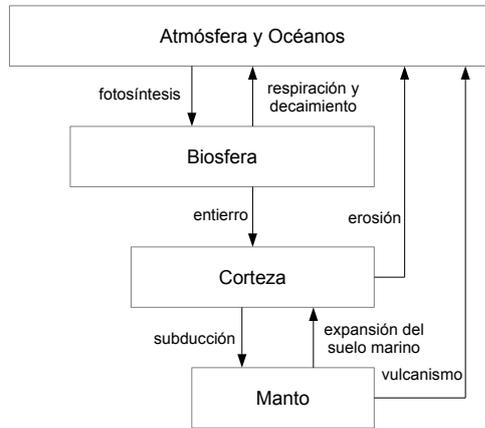


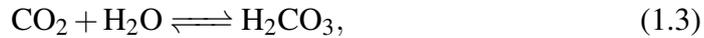
Figura 1.1: Procesos responsables del ciclado del carbono entre los diferentes reservorios del sistema Tierra. Adaptada de Wallace and Hobbs (2006).

verano del hemisferio norte toma una cantidad importante de CO_2 de la atmósfera y lo almacena en biomasa la cual está sujeta a una tasa de decaimiento uniforme a lo largo del año. Estos intercambios son los responsables de los pronunciados ciclos anuales vistos en estaciones del hemisferio norte, tal como es observado en las mediciones del sitio remoto de Mauna Loa en Hawaii (Bacastow et al., 1985).

Reservorio	Capacidad [kg m^{-2}]	Tiempo de residencia
CO_2 atmosférico	1.6	10 años
CH_4 atmosférico	0.02	9 años
Parte verde de la biosfera	0.2	De días a estaciones
Troncos de árboles y raíces	1.2	Hasta siglos
Suelos y sedimentos	3	De décadas hasta milenios
Océano: CO_2 disuelto	1.5	12 años
CO_3^{2-} en el océano	2.5	6,500 años
HCO^- en el océano	70	200,000 años
Combustibles fósiles	10	-
Carbono orgánico en rocas sedimentarias	20,000	2×10^8 años
Carbono inorgánico en rocas sedimentarias	80,000	10^8 años

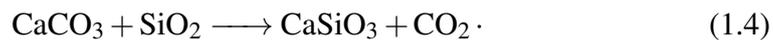
Tabla 1.1: Reservorios de carbono en la Tierra y sus capacidades de captura en unidades de kg m^{-2} promediadas sobre la superficie de la Tierra y sus tiempos de residencia. Adaptada de Wallace and Hobbs (2006).

El CO₂ atmosférico es capaz de disolverse en el océano por medio de la reacción



equilibrando ambas concentraciones. En las capas oceánicas superiores la luz del sol permite que el fitoplancton presente pueda realizar la fotosíntesis, consumiendo el CO₂ disuelto y generando O₂. Al morir, la biosfera marina decae consumiendo el O₂ disuelto y liberando CO₂ en las capas profundas al hundirse, reduciendo la concentración en las primeras decenas de metros. De no existir esta bomba biológica operada por la gravedad, la concentración de CO₂ atmosférico sería de cerca de 1,000 ppmv, casi 2.6 veces mas grande que la observada actualmente.

En escalas temporales de decenas a centenas de millones de años, la tectónica de placas y el vulcanismo tienen un papel fundamental en la renovación del CO₂ atmosférico. En el manto terrestre, las altas temperaturas transforman el carbonato de calcio presente en rocas metamórficas por medio de la reacción



El CO₂ generado en esta reacción se libera a la atmósfera por medio de erupciones volcánicas. La reacción 1.4 junto con los procesos de erosión y de generación de carbonato de calcio en el océano, forman un ciclo cerrado en el que el carbono pasa del reservorio atmosférico de CO₂ al de carbono inorgánico de la corteza terrestre en escalas de tiempo de decenas a cientos de millones de años.

1.2. La Atmósfera ²

La atmósfera de la Tierra presenta variaciones de presión y temperatura dependientes de la altitud, siendo estas últimas la base para distinguir las capas que la forman, conocidas como tropósfera, estratósfera, mesósfera y termosfera. Los límites entre cada capa se conocen como tropopausa, estratopausa, mesopausa y termopausa, respectivamente.

La troposfera es la capa mas baja de la atmósfera y se extiende desde la superficie hasta la tropopausa, cuya altitud varía entre 18 km cerca del ecuador a 8 km en los polos. Contiene el 80 % de la masa total de la atmósfera y se caracteriza por un decremento de la temperatura con la altitud, consecuencia del intercambio de calor de la superficie hacia la atmósfera. Casi todo el vapor de agua de la atmósfera esta contenido en esta capa, dando pie a los procesos conocidos como tiempo atmosférico.

La estratosfera consta de una región isotérmica que va desde la tropopausa hasta cerca de los 20 km seguida de otra región que se extiende hasta los 50

²Sección basada en Liou (2002), Seinfeld and Pandis (2006) y Wallace and Hobbs (2006).

km en donde la temperatura aumenta con la altitud. Este aumento se debe a la presencia de una gran cantidad de ozono, el cual absorbe radiación solar en el rango ultravioleta.

La mesosfera se localiza entre los 50 km y los 85 km y es otra capa de la atmósfera en donde la temperatura decrece con la altitud hasta un mínimo que define la posición de la mesopausa. Arriba de la mesopausa se encuentra la termosfera, en donde la radiación solar ultravioleta incidente disocia moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno (fotodisociación) e ioniza átomos (fotoionización), provocando otro aumento de la temperatura con la altitud.

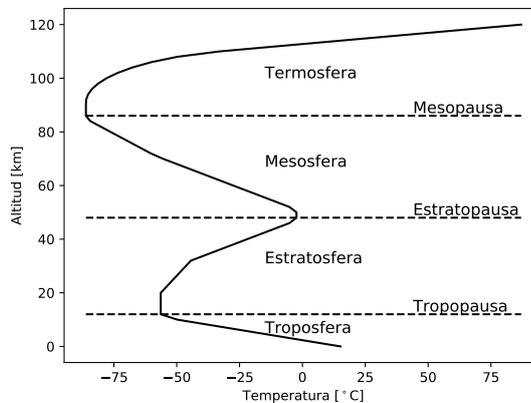


Figura 1.2: Atmósfera Estándar de 1976. Generada a partir de datos de NOAA et al. (1976).

La Fig. 1.2 muestra la estructura vertical de la atmósfera, utilizando la definición de atmósfera estándar, hecha en 1976 por 29 organizaciones científicas e ingenieriles de los Estados Unidos (NOAA et al., 1976). Esta definición representa una atmósfera promedio tanto horizontal como temporalmente.

Para expresar qué cantidad de una sustancia está presente en la atmósfera es común utilizar la razón de mezcla, la cual se define como la razón entre la cantidad de una sustancia de interés y la cantidad total de constituyentes atmosféricos en un volumen dado. Al aplicar esta definición en sustancias gaseosas, en la suma de los constituyentes solo se consideran sustancias gaseosas y no materia particulada o agua condensada. Para el cálculo de esta razón, se utilizan unidades de concentración molar (mol m^{-3}) con lo que se obtienen unidades de mol mol^{-1} las cuales suele ser más conveniente pasar a $\mu\text{mol mol}^{-1}$, nmol mol^{-1} o pmol mol^{-1} si la concentración de la sustancia de interés es muy baja. Es común que estas unidades se sustituyan por partes por millón (ppm), por billón (ppb) o por trillón (ppt), respectivamente, aunque hay que mencionar que no son unidades SI.

La atmósfera está compuesta en un 99% de nitrógeno y oxígeno. El 1% restante lo integran el argón y gases como el dióxido de carbono (CO₂), el ozono (O₃), el metano (CH₄) y el vapor de agua entre otros, que en su conjunto se denominan como gases traza. Aún teniendo una muy baja concentración atmosférica, estos gases traza son de gran importancia, especialmente los conocidos como gases de efecto invernadero que debido a sus propiedades químicas son capaces de capturar la radiación infrarroja (13000-10 cm⁻¹) emitida por la superficie de la Tierra produciendo un efecto invernadero que regula la temperatura terrestre.

Más de la mitad de los incrementos observados en la temperatura superficial media global desde 1951 hasta 2010 se deben muy probablemente al incremento observado en las concentraciones de gases de efecto invernadero de origen antropogénico (Bindoff et al., 2013). El gas de efecto invernadero antropogénico de mayor importancia es el CO₂ ya que contribuye más que cualquier otro gas al forzamiento radiativo total positivo de la Tierra (Myhre et al., 2013). Su concentración ha aumentado un 70% desde la época pre-industrial, principalmente por la quema de combustibles fósiles y el cambio de uso de suelo (Hartmann et al., 2013). La cuantificación de la distribución espacial y temporal de las fuentes y sumideros de CO₂ puede ayudar a entender la contribución del CO₂ antropogénico al ciclo del carbono. Esto se logra con el monitoreo de la atmósfera utilizando técnicas in-situ o técnicas de percepción remota, como la espectroscopía infrarroja utilizada en instrumentos en superficie y a bordo de plataformas satelitales.

1.3. Mediciones de CO₂ en la Ciudad de México

Los estudios realizados para medir concentraciones de CO₂ en la Ciudad de México (CDMX) han sido pocos. El primero de ellos, realizado por Báez et al. (1988), consistió en mediciones entre 1981 y 1982 para establecer su variación diurna y ciclo anual. Para esto se tomaron muestras en cinco sitios alrededor de la Ciudad de México: el Centro de Ciencias de la Atmósfera en el sur de la ciudad; Lechería y Satélite al norte; Tacubaya al oeste y en el Centro Histórico. El total de 189 muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases.

La variación diurna (Fig. 1.3) presentó tres máximos: uno entre 9:30 y 10:30 de la mañana, el segundo y mas grande entre 12:00 y 12:30 y el tercero entre 15:30 y 16:00 los cuales se atribuyeron a emisiones vehiculares dada la correlación que se presentó con monóxido de carbono (CO). El ciclo anual (Fig. 1.4, 1.5), presentado como medias mensuales, mostró valores bajos durante los meses de invierno (Diciembre - Febrero), un máximo durante primavera (Marzo - Mayo) seguido de un mínimo en verano (Junio - Agosto) para luego incrementarse de nuevo en otoño (Septiembre - Noviembre).

Como parte de las campañas de medición de la calidad del aire de la Ciudad de

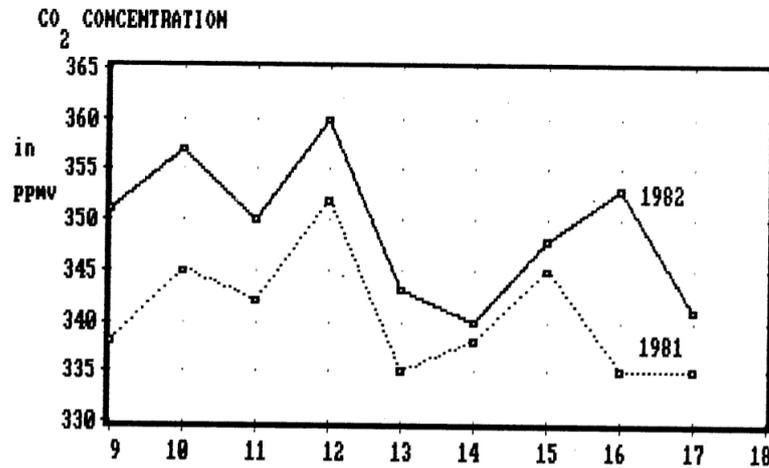


Figura 1.3: Variación diaria de CO₂ entre 1981 y 1982. Tomada de Báez et al. (1988).

México MCMA-2003 (Molina et al., 2007) y MCMA-2006 (Molina et al., 2010) se midió la concentración de CO₂ utilizando un sistema de flujo eddy covarianza. En la primera campaña se midió del 7 al 29 de Abril de 2013 en una torre ubicada en Iztapalapa, al sureste de la ciudad (Velasco et al., 2005). El patrón diurno obtenido (Fig. 1.6) presentó las concentraciones más altas entre las 6:30 y 8:00 de la mañana con rangos entre 398 y 444 ppm y una media de 421 ppm, mientras que

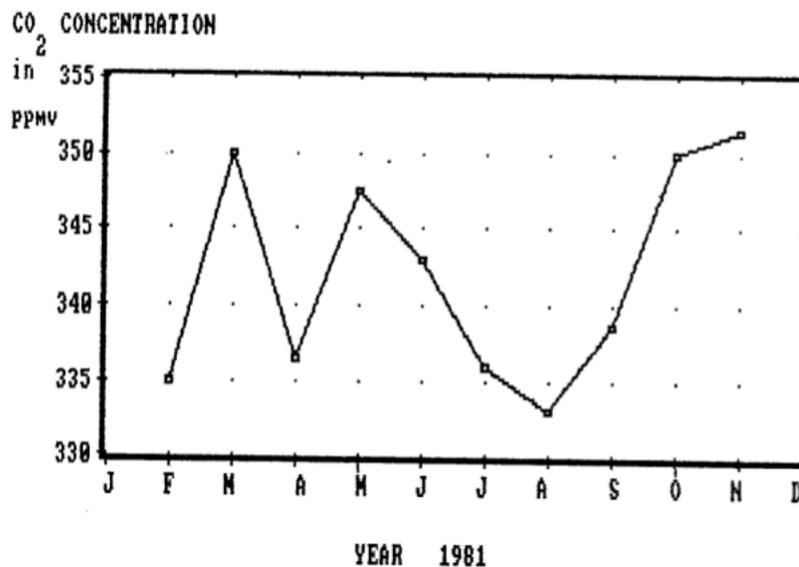


Figura 1.4: Ciclo anual de CO₂ para 1981. Tomada de Báez et al. (1988).

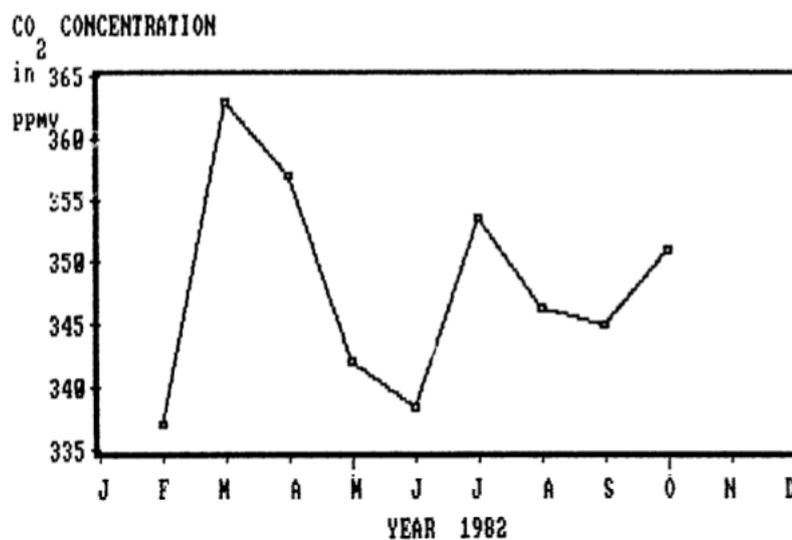


Figura 1.5: Ciclo anual de CO₂ para 1982. Tomada de Báez et al. (1988).

los valores más bajos se observaron en la tarde con una media de 375 ppm. Un resultado importante de este estudio fue la diferencia de 20 ppm observada en las mañanas de la primera y la segunda semana de mediciones, esta última correspondiente a semana santa, debido a la reducción del tráfico vehicular asociado a los días feriados de esta semana.

Para MCMA-2006, se volvió a medir concentraciones de CO₂ con la misma

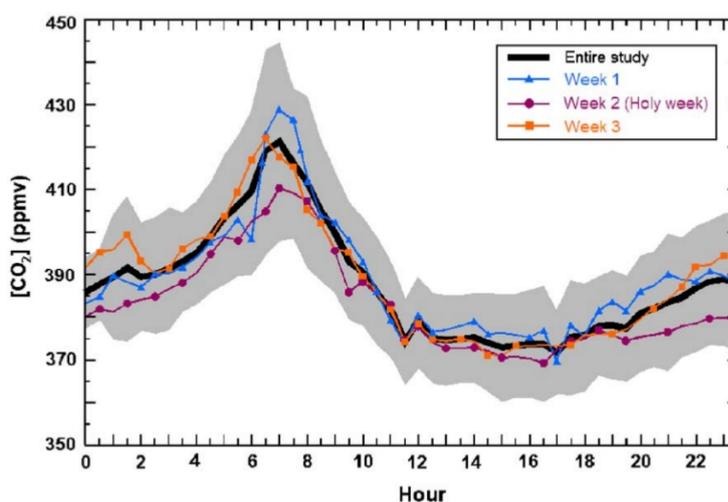


Figura 1.6: Variación diaria de CO₂ para 23 días de Abril de 2003. Tomada de Velasco et al. (2005).

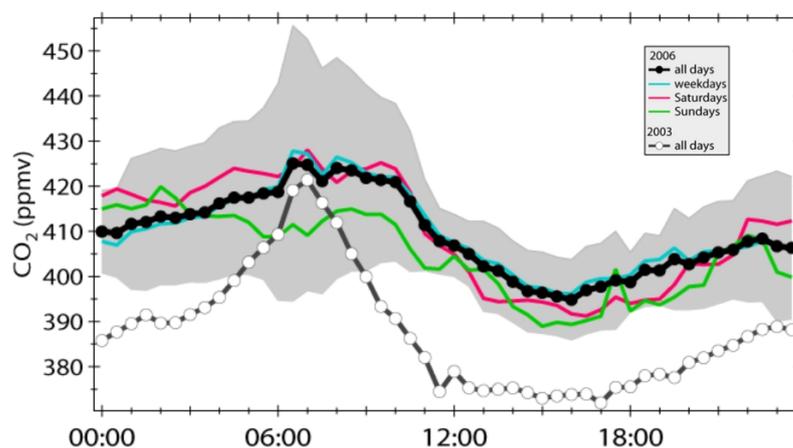


Figura 1.7: Variación diurna de CO_2 medida en las campañas MCMA-2003 (línea negra con puntos blancos) y MCMA-2006 (puntos negros). También se incluye la variación diurna para días de la semana (línea cian), sábados (línea rosa) y domingos (línea verde). Tomada de Velasco et al. (2009).

técnica, esta vez en la colonia Escandón durante 24 días de Marzo de 2006 (Velasco et al., 2009). Las concentraciones medidas mostraron valores más altos a los de 2003 para todas las horas del día, con excepción de las mañanas (Fig. 1.7). La diferencia promedio entre las dos campañas fue de 22 ppm.

Las primeras mediciones de CO_2 en la Ciudad de México utilizando un espectrómetro FTIR fueron reportadas por Grutter (2003). Se realizaron en el techo del Centro de Ciencias de la Atmósfera durante el 11 y el 29 de septiembre de 2001. En este estudio se introdujo un flujo constante de aire a una celda de gases de paso múltiple y se midieron espectros cada 5 minutos con un equipo Nicolet Nexus a una resolución de 0.5 cm^{-1} , recuperando CO_2 en la ventana espectral de $723\text{-}766 \text{ cm}^{-1}$. Los errores de la recuperación fueron en promedio del 3% debido, entre otras cosas, a los niveles de ruido en la región espectral utilizada. La media de la concentración fue de 374 ppm y su comportamiento diurno presentó dos máximos, uno en la mañana entre las 10:00 y las 12:00 y el otro en la noche alrededor de las 22:00 horas (Fig. 1.8). Este estudio demostró la capacidad de la técnica FTIR para el monitoreo continuo de la atmósfera y específicamente para la determinación de concentraciones de CO_2 .

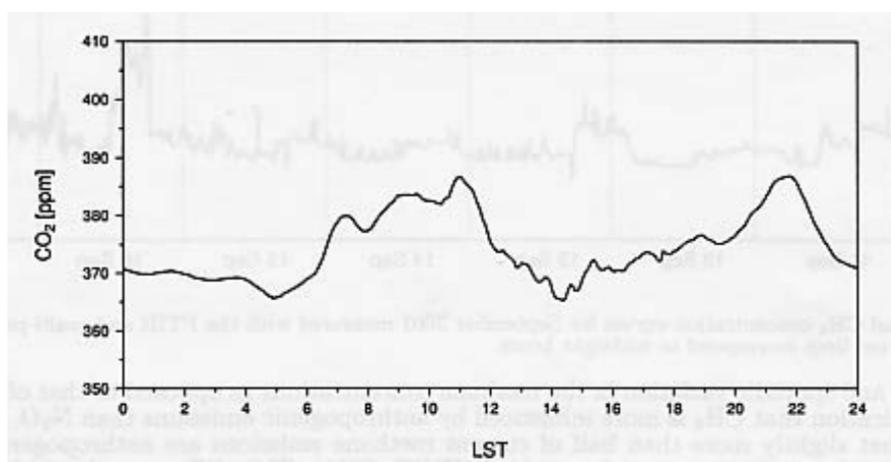


Figura 1.8: Concentración diurna de CO₂ medida entre el 11 y el 29 de septiembre de 2001 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. El tiempo esta convertido a tiempo local estándar (LST, por sus siglas en inglés). Tomada de Grutter (2003).

1.4. Compromisos de la Ciudad de México frente al cambio climático

En la actualidad, más de la mitad de la población mundial (54%) vive en centros urbanos aun cuando los niveles de urbanización entre países varía sustancialmente. Para el 2050 se proyecta que el 66% de los habitantes de la Tierra vivirán en zonas urbanas (ONU, 2014). Este fenómeno de urbanización es responsable de al menos 70% de las emisiones de CO₂ provenientes de combustibles fósiles. Aún cuando se pronostica que en las próximas dos décadas las emisiones de carbono presenten una estabilización en los países desarrollados, en países en vías de desarrollo se esperan aumentos sustanciales asociados a la urbanización (Duren and Miller, 2012). Este escenario plantea la necesidad de esfuerzos para transformar las tecnologías de medición y métodos de estimación de emisiones de carbono en sistemas de monitoreo que permitan evaluar las políticas de mitigación y estabilización de emisiones de gases de efecto invernadero en áreas urbanas.

En 2004, la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) de la Ciudad de México puso en marcha la primera Estrategia Local de Acción Climática del Gobierno del Distrito Federal (ELACDF), con el propósito de sentar las bases para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Este documento impulsó la creación del primer Programa de Acción Climática de la Ciudad de México 2008-2012 (PACCM), el cual reconoce al cambio climático como una amenaza grave con repercusiones negativas en la calidad de vida de las personas, e instrumen-

ta acciones urgentes de adaptación, comunicación y educación ambiental. Según las cifras reportadas en el Inventario de Emisiones de 2012, la Ciudad de México logró reducir en un 4.5 % sus emisiones de gases de efecto invernadero a partir de las acciones emprendidas en el marco del PACCM 2008-2012.

Para 2014 se lanzó la Estrategia Local de Acción Climática (ELAC, Velasco Rodríguez et al. (2014)) 2014-2020, que describe la situación de la Ciudad de México en materia de cambio climático además de analizar el inventario de gases y compuestos de efecto invernadero y las opciones de mitigación de estos contaminantes. De nueva cuenta, esta estrategia vino acompañada de un Programa de Acción Climática de la Ciudad de México (PACCM) 2014-2020, el cual de manera conjunta con la ELAC 2014-2020 busca contribuir a la disminución de emisiones de CO₂ mediante el desarrollo sostenible. Este programa impulsa acciones para disminuir los riesgos ambientales, sociales y económicos provocados por el cambio climático a través de 102 acciones divididas en los 7 ejes estratégicos que conforman ambos documentos (Fig. 1.9). Con la ejecución del PACCM 2014-2020 se espera alcanzar la mitigación de 10 Mt de CO₂ equivalente en la Ciudad de México para 2020.

1.4.1. Inventario de Emisiones de la Ciudad de México

El Inventario de Emisiones es un documento elaborado cada dos años por la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México a través de la Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, en el que se lista el origen, cantidad y el tipo de emisiones al aire que se generan en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la cual esta constituida por las 16 delegaciones de la Ciudad de México y los 59 municipios del Estado de México (Guzmán Torres et al., 2014). Los tipos de contaminantes que se incluyen en el Inventario de Emisiones son contaminantes criterio (material particulado tipo PM₁₀ y PM_{2.5}, SO₂, CO, óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y NH₃, tóxicos (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, entre otros) y los compuestos de efecto invernadero CH₄, N₂O, HFC y CO₂. El crecimiento poblacional y del parque vehicular en la ZMVM son factores que impactan en la generación de emisiones contaminantes, esto aunado a factores naturales como la elevada altitud que contribuye a una menor eficiencia en los procesos de combustión, la orografía de la zona que no permite la dispersión de contaminantes así como la intensa radiación solar que promueve una mayor reactividad para la formación de contaminantes secundarios como el ozono (Rodríguez Rivera et al., 2012).

Para el año 2014, se reportaron 43.9 millones de toneladas anuales de CO₂ emitidos en la ZMVM, de los cuales el 42.8 % correspondió a emisiones de la Ciudad de México. El desglose de estas emisiones en sus contribuciones por fuentes puntuales, de área y móviles se muestra en la tabla 1.2. En las fuentes puntuales

1.4. COMPROMISOS DE LA CDMX FRENTE AL CAMBIO CLIMÁTICO 11

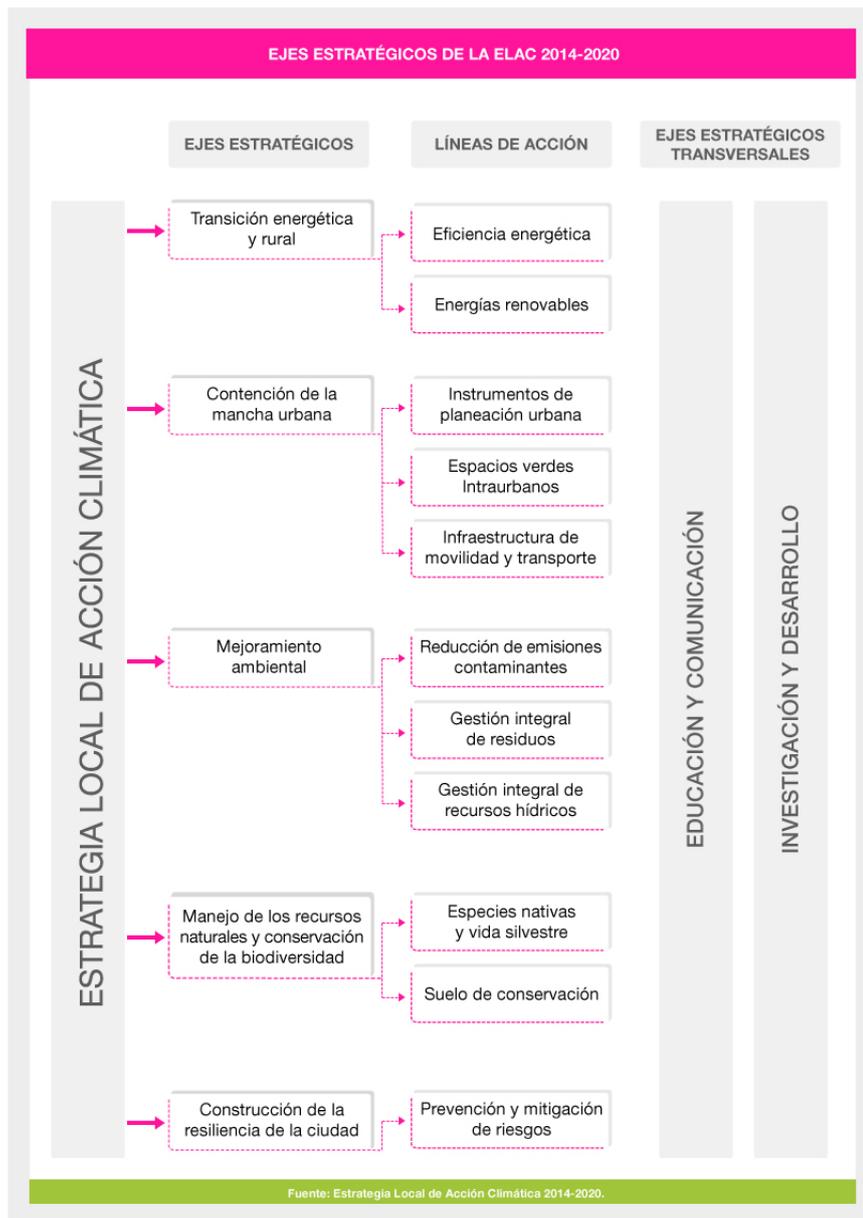


Figura 1.9: Ejes estratégicos de la Estrategia Local de Acción Climática 2014-2020.

se consideran en su mayoría procesos industriales; las fuentes de área incluyen distintos tipos de combustiones y la operación de aeronaves, mientras que en las fuentes móviles se agrupan las emisiones de distintos tipos de vehículos automotores. La incertidumbre asociada al CO₂ reportada en este inventario fue de

Fuente contaminante	CDMX [t/año]	ZMVM [t/año]
Puntuales	1 534 106	9 219 776
Área	3 971 439	7 706 016
Móviles	13 297 919	26 983 255
Total	18 803 464	43 909 047

Tabla 1.2: Emisiones de CO₂ para la Ciudad de México (CDMX) y la ZMVM por fuente en toneladas por año para 2014. Datos tomados de Guzmán Torres et al. (2014)

17.1 %.

1.5. Motivación y Objetivos

El aumento en la concentración del CO₂ atmosférico de los últimos años repercute directamente en el cambio climático global el cual trae como consecuencia desequilibrio y desorden en los procesos naturales del planeta y en el clima, amenazando la calidad de vida de las personas. Sus efectos en el corto plazo incluyen aumentos en la frecuencia e intensidad de las precipitaciones, incremento en cantidad de días y noches cálidas y problemas de salud pública derivados de un empobrecimiento en la calidad del aire, entre otros (Kirtman et al., 2013). La preocupación por esta situación se ha traducido en la implementación de distintos planes y acciones a nivel global (Protocolos de Tokio y de París) y local (Ley General de Cambio Climático) con la finalidad de limitar y disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Monitorear de manera continua los niveles de CO₂ en la atmósfera permitiría evaluar estas políticas de mitigación y de estabilización al estimar sus fuentes y sumideros utilizando mediciones de concentración en modelos inversos de transporte atmosférico. Hasta no hace mucho esto se hacía utilizando mediciones in-situ de la capa de mezcla, pero estudios recientes han mostrado que los resultados de los modelos inversos son inconsistentes con mediciones de columna total y perfiles verticales de aeronaves como resultado de modelos de transporte vertical incorrectos (Baker et al., 2006; Stephens et al., 2007; Yang et al., 2007).

Las mediciones de columna total, al ser la integración vertical de las moléculas de un gas por unidad de área, no son sensibles al transporte vertical y presentan una alternativa a las mediciones in-situ en la estimación de fuentes y sumideros de CO₂. Esfuerzos de las agencias espaciales japonesa JAXA y estadounidense NASA para medir columnas totales de CO₂ desde el espacio se han traducido en

los satélites GOSAT y OCO-2. Los datos generados por estos instrumentos tienen cobertura global, por lo que pueden ser de gran utilidad para estudiar el ciclo del carbono, pero para que esto suceda deben ser validados con mediciones hechas desde la superficie.

La red Total Carbon Column Observing Network (TCCON) inició su funcionamiento en 2004 y la conforman varios sitios alrededor del mundo que proveen columnas totales de diferentes gases de efecto invernadero a partir de mediciones de espectros de absorción solar siguiendo la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de alta resolución. Las mediciones de CO₂ de la red TCCON tienen los objetivos de validar mediciones satelitales y ayudar a entender el ciclo del carbono (Keppel-Aleks et al., 2011; Messerschmidt et al., 2013; Wunch et al., 2013; Deutscher et al., 2014b; Wang et al., 2016). Ambos objetivos se logran con una precisión muy alta en las mediciones por lo que la red ha establecido que todos sus datos deben tener precisiones por debajo del 0.25 %.

El grupo de Espectroscopía y Percepción Remota del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM cuenta con un espectrómetro de alta resolución Bruker 125HR en la Estación de Altura Alzomoni (ALTZ, 19.1187 N, 98.6552 W, 3,985 m s.n.m.), mismo instrumento utilizado en la red TCCON y el cual ha estado en funcionamiento desde mayo de 2012. El grupo también cuenta con un espectrómetro de baja resolución Bruker EM27 en el Observatorio Atmosférico del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA-UNAM, 19.3262 N, 99.1761 W, 2,280 m s.n.m.) que comenzó a operar en marzo de 2016. Recuperar columnas totales de CO₂ utilizando las mediciones de Alzomoni y del Centro de Ciencias de la Atmósfera abre un abanico de oportunidades para el estudio del ciclo de carbono en el centro de México.

Al ser la primera vez que se recuperan columnas totales de CO₂ a partir de espectroscopía infrarroja en México, los objetivos de este trabajo estuvieron dirigidos a entender los alcances de la técnica:

- Generación de series de tiempo de columna total de CO₂ en ALTZ y CCA-UNAM y el análisis de errores y precisión de ambas series.
- Comparación con mediciones satelitales hechas por GOSAT y OCO-2.

La estructura de esta tesis es la siguiente:

En el capítulo 2 se da una introducción general de los principios de espectroscopía molecular aplicados a las moléculas de CO₂ y de O₂ y se explica la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier aplicada a la medición de constituyentes atmosféricos.

El capítulo 3 describe los instrumentos satelitales GOSAT y OCO-2, la red TCCON y las estaciones en el centro de México en donde se midieron los espectros de absorción solar utilizados en este trabajo.

En el capítulo 4 se explica el método de inversión, el cual permite recuperar columnas totales de CO_2 a partir de espectros de absorción solar y se presentan algunas características del software de recuperación usado en este trabajo: PROF-FIT.

El capítulo 5 muestra los resultados obtenidos al analizar los espectros de Alzomoni. Antes de presentar las series de tiempo del sitio, se incluye una comparación de dos configuraciones ópticas utilizadas al medir espectros estimando errores, precisión y el sesgo entre estas dos configuraciones.

El capítulo 6 presenta los resultados de las mediciones hechas en la estación del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Éstos incluyen un análisis de errores y precisión, además de los ciclos anual y diurno medidos en el sitio.

En el capítulo 7 se muestra una comparación de las fracciones molares X_{CO_2} de ambas estaciones con productos de los satélites GOSAT y OCO-2.

En el capítulo 8 se discuten los resultados obtenidos en ambos sitios.

Por último, el capítulo 9 presenta las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Percepción remota de CO₂ en la atmósfera

2.1. Transferencia radiativa ¹

Casi toda la energía que llega a la Tierra proviene del Sol siendo la atmósfera la responsable de controlar tanto la cantidad de radiación solar que llega a la superficie terrestre como la energía irradiada de vuelta al espacio por la Tierra. La energía irradiada ordenada espectralmente ya sea por longitud o número de onda se le conoce como espectro electromagnético. La cantidad de energía irradiada por un cuerpo depende en su mayoría de su temperatura. La cantidad máxima de radiación a una temperatura dada se le conoce como radiación de cuerpo negro mientras que un cuerpo negro es aquel que irradia, para cada longitud de onda, la máxima intensidad de radiación posible a una temperatura dada. Éste máximo es el mismo para cualquier cuerpo negro independientemente de su composición por lo que la intensidad de la radiación de cuerpo negro está en función sólo de la longitud de onda y de la temperatura. El Sol irradia como un cuerpo negro a 5777 K, con un pico de intensidad en la porción visible del espectro, mientras que la Tierra emite radiación como un cuerpo negro a 300 K, presentando un máximo en la región infrarroja.

2.1.1. Espectroscopía molecular

La interacción de la materia con la radiación es estudiada por la espectroscopía y para entenderla es necesario hacer uso de la mecánica cuántica. El operador mecánico cuántico Hamiltoniano H consiste en la energía total de un sistema que

¹Sección basada en Liou (2002), Seinfeld and Pandis (2006), Wallace and Hobbs (2006) y Requena Rodríguez and Zuñiga Román (2004).

en este caso serán los núcleos atómicos y electrones que forman una molécula. La ecuación de Schroedinger describe la evolución temporal del estado de un sistema y tiene la forma

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (2.1)$$

con h como la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s) y ψ como la función de onda, la cual describe el estado de un sistema. Es posible separar el Hamiltoniano en términos dependientes del tiempo e independientes del tiempo

$$H = H_1(q) + H_2(q,t) \quad (2.2)$$

con q como las coordenadas espaciales y t la variable temporal. Los estados estacionarios de una molécula se deducen del término independiente del tiempo

$$H_1 \psi = E \psi. \quad (2.3)$$

Esta ecuación tiene valores propios discretos (niveles energéticos), E_n , y funciones propias, ψ_n .

Las transiciones entre niveles energéticos se deben a la absorción y a la emisión de fotones de frecuencia ν , siguiendo la relación de Planck

$$\Delta E = h\nu \quad (2.4)$$

y pueden ser inducidas por las perturbaciones dependientes del tiempo generadas de la interacción de una molécula con los campos eléctricos y magnéticos de la radiación. La interacción más fuerte se da si la molécula presenta un momento dipolar eléctrico como en el caso de H₂O o O₃ pero también existen casos como el de O₂ en el que el momento dipolar magnético y el cuadrupolo eléctrico hacen posible que sea activa en el infrarrojo (Gordon et al., 2010). Las bandas generadas por la interacción con el dipolo se conocen como permitidas mientras que las que surgen por otro tipo de interacción se les llama prohibidas o débilmente permitidas.

Para obtener los estados estacionarios de una molécula al resolver el Hamiltoniano independiente del tiempo H_1 se utiliza la aproximación Born-Oppenheimer que permite tratar los movimientos electrónicos y nucleares por separado. Los movimientos nucleares a su vez son separados en movimientos translacionales e internucleares, los cuales incluyen la rotación y la vibración de la molécula.

La energía rotacional cuantizada está dada por

$$E_J = BhcJ(J+1) \quad (2.5)$$

donde $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ con I como el momento de inercia, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y J el número cuántico rotacional el cual solo

puede tomar valores enteros. Una regla de selección define qué condición se debe cumplir para que se de una transición radiativa y en el caso rotacional es $\Delta J = \pm 1$ para moléculas diatómicas y para moléculas poliatómicas lineales como el CO_2 .

Para estados vibracionales los niveles energéticos cuantizados son

$$E_v = h\nu_k(v_k + 1/2) \quad (2.6)$$

con ν_k y v_k como la frecuencia y el número cuántico vibracional asociado al modo normal k , respectivamente. Para moléculas lineales existen $3N - 5$ modos normales, donde N es el número de átomos. En el caso de moléculas triatómicas lineales existen 4 modos pero dos de estos tienen la misma frecuencia de vibración por lo que se dice que están degenerados. La molécula de CO_2 no cuenta con un momento dipolar permanente en su configuración de equilibrio debido a su simetría. De sus 3 modos normales (Fig. 2.1), los modos ν_2 y ν_3 generan un momento dipolar neto al desplazar los núcleos dando lugar a bandas activas en su espectro infrarrojo conocidas como bandas fundamentales. Los modos normales también pueden generar otro tipo de bandas como las bandas de sobretono, calientes, de combinación o de diferencia.

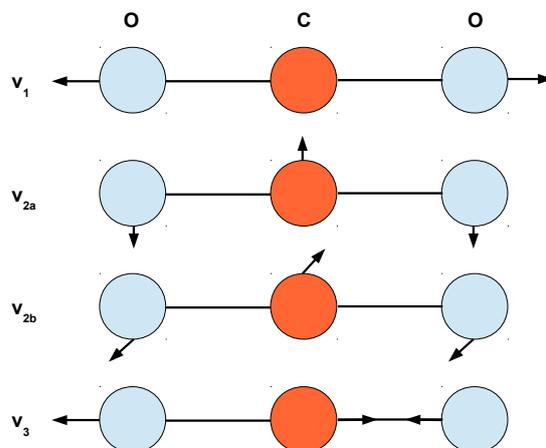


Figura 2.1: Modos normales de la molécula de CO_2 . Los modos ν_{2a} y ν_{2b} están degenerados. Adaptada de Goody and Yung (1989).

Las transiciones vibracionales son más energéticas que las rotacionales, las primeras se presentan en el rango del infrarrojo cercano hasta el infrarrojo lejano ($10^4 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$) mientras que las segundas aparecen desde el infrarrojo lejano hasta las microondas ($10 - 1 \text{ cm}^{-1}$). Es por esto que las transiciones vibracionales siempre ocurren con transiciones rotacionales asociadas. Las posiciones en número de onda en donde se encontrarían las bandas de un espectro de vibración-

rotación son

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_k + 2BJ, \Delta J = +1 \quad (2.7)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_k - 2BJ, \Delta J = -1 \quad (2.8)$$

para $J = 1, 2, \dots$, donde $\tilde{\nu}_k$ es la banda del estado vibracional. El conjunto de bandas de mayor energía que se forman a partir de $\Delta J = +1$ se conocen como la rama R mientras que el de menor energía es la rama P. La Fig. 2.2 muestra cómo es que se forma un espectro de vibración-rotación.

El rango espectral utilizado en este trabajo en el análisis de CO₂ tiene como números de onda centrales 6228.0 y 6348.0 cm⁻¹ y se muestra en la Fig. 2.3. Estas bandas son de combinación y se forman a partir de las transiciones del estado fundamental ($v_1 = 0, v_2^l = 0^0, v_3 = 0$) a los estados formados por las combinaciones (1,4⁰,1) y (2,2⁰,1), respectivamente.

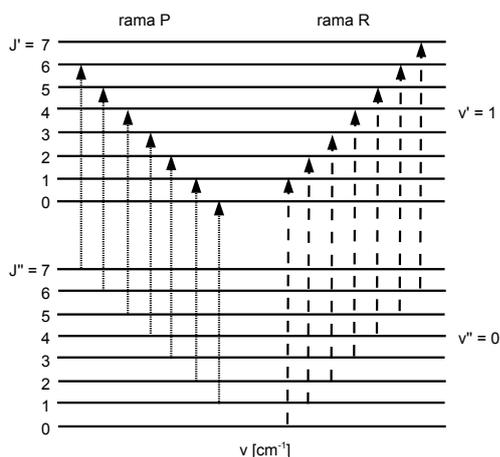


Figura 2.2: Ramas P y R en un espectro de vibración-rotación. Adaptada de Liou (2002).

La otra molécula analizada en este trabajo fue el O₂ en el rango del infrarrojo cercano (Fig. 2.4). En esta región las bandas de oxígeno se deben a transiciones electrónicas acompañadas de transiciones vibracionales-rotacionales. Las reglas de selección para estas transiciones son varias y complejas, algunas tienen su origen en la conservación del momento angular durante la transición mientras que otras se refieren a la simetría de la molécula. El principio de Franck-Condon es utilizado para entender la estructura vibracional de estas transiciones y dice que no hay un cambio de geometría nuclear debido a que el núcleo es mucho más masivo que los electrones, dando lugar a una transición vertical en la curva de energía potencial molecular. A partir de esto, los estados vibracionales finales se determinan calculando el traslape que tengan la función de onda vibracional del estado

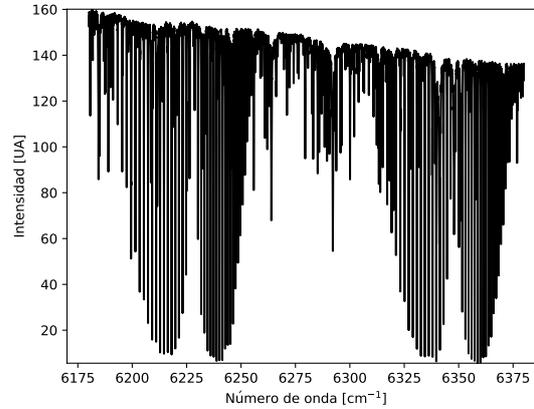


Figura 2.3: Ventana espectral de CO_2 usada en este trabajo.

inicial y la función de onda vibracional del estado final. La estructura rotacional asociada sigue las mismas reglas de selección ya mencionadas además de $\Delta J = 0$ (rama Q) dando lugar a espectros con ramas mucho más complejas que en el caso en el que solo hay transiciones vibracionales-rotacionales.

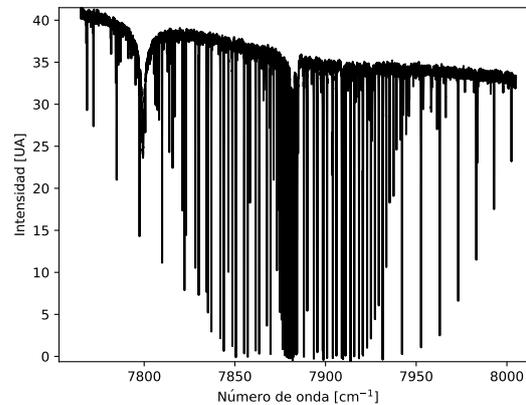


Figura 2.4: Ventana espectral de O_2 usada en este trabajo.

La intensidad de línea para espectros de vibración-rotación depende de las poblaciones relativas de los estados rotacionales. El cociente entre las poblaciones de los estados J y 0 es

$$\frac{n_J}{n_0} = (2J + 1)e^{-\frac{BhcJ(J+1)}{kT}} \quad (2.9)$$

donde se toma en cuenta que la secuencia de los estados rotacionales es $2J + 1$.

La anchura de banda que presentan las líneas de absorción en moléculas se debe a: la incertidumbre asociada a la cuantización de los niveles de energía (ensanchamiento natural), al corrimiento Doppler de las frecuencias en las que las moléculas experimentan la radiación incidente debido al movimiento aleatorio molecular (ensanchamiento Doppler) y a las colisiones entre moléculas (ensanchamiento por presión). El ensanchamiento natural es prácticamente despreciable cuando se le compara a los otros dos tipos de ensanchamiento. El ensanchamiento Doppler le da una forma Gaussiana a las líneas en altitudes mayores a los 50 km mientras que el ensanchamiento por presión le da una forma Lorentziana a las líneas y se presenta por debajo de los 20 km (Fig. 2.5). En la zona intermedia, la forma de las líneas se debe a una convolución de ambos ensanchamientos.

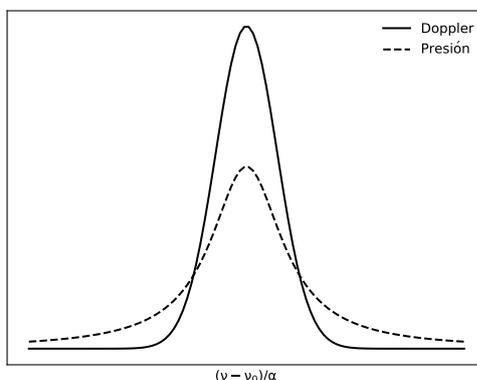


Figura 2.5: Forma de línea debido a ensanchamiento Doppler (línea sólida) y a ensanchamiento por presión (línea cortada). Adaptada de Wallace and Hobbs (2006).

2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier ²

La espectroscopía infrarroja se refiere a la medición de los espectros de absorción o de emisión de una muestra en el rango infrarrojo. La importancia de estudiar este rango en las ciencias de la atmósfera se debe, principalmente, a la absorción de radiación infrarroja por los gases de efecto invernadero, como ya se discutió en el capítulo anterior.

El principio básico en el que se apoya esta técnica es la ley de Beer-Lambert que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material por el que se

²Esta sección está basada en Griffiths and de Haseth (2007).

hace incidir luz. Esta ley dice que la intensidad de la luz que atraviesa un material decae en forma exponencial, según

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{-\alpha(\tilde{\nu})l} \quad (2.10)$$

con α (en cm^{-1}) como el coeficiente de absorción del material, $\tilde{\nu}$ el número de onda (en cm^{-1}) y l la longitud del camino (en cm) que atraviesa la luz. $I(\tilde{\nu})$ y $I_0(\tilde{\nu})$ son las intensidades de la luz antes y después de pasar por el material a un número de onda $\tilde{\nu}$. Para el caso de mediciones atmosféricas el coeficiente de absorción se sustituye por un coeficiente más general en el que se incluye el hecho de que la radiación puede ser atenuada no sólo por absorción sino también por esparcimiento (redireccionamiento de la radiación por su interacción con partículas). Dicho coeficiente se conoce como coeficiente de extinción y depende de la concentración o de la densidad numérica del material y de las secciones eficaces de absorción y de esparcimiento del material. La sección eficaz se mide en unidades de área o área por masa y denota la cantidad de energía removida a un haz de radiación por una partícula del material. La fracción de radiación incidente transmitida a un número de onda $\tilde{\nu}$ es la transmitancia $T(\tilde{\nu})$ de la muestra y está dada por

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})} = e^{-\alpha(\tilde{\nu})l}. \quad (2.11)$$

La absorbancia $A(\tilde{\nu})$ es proporcional al coeficiente de absorción y por lo tanto también a la concentración del material y es el logaritmo base 10 de $1/T(\tilde{\nu})$

$$A(\tilde{\nu}) = \log_{10} \frac{1}{T(\tilde{\nu})} = \frac{1}{\ln 10} \alpha(\tilde{\nu})b. \quad (2.12)$$

Si el material es una combinación de N componentes, con concentración c_i y que absorben en $\tilde{\nu}$, la absorbancia total estará dada por

$$A(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\ln 10} \sum_{i=1}^N a_i(\tilde{\nu})bc_i \quad (2.13)$$

donde $a_i(\tilde{\nu})$ tiene unidades de (concentración longitud) $^{-1}$.

Para la medición de espectros en el infrarrojo el instrumento más utilizado hoy en día es el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier cuyo componente principal es un interferómetro. Antes de la aparición de dichos espectrómetros los espectros infrarrojos se obtenían utilizando los espectrómetros dispersivos que disponían de prismas o redes de difracción, para dispersar geoméricamente la radiación infrarroja. Mediante un mecanismo de barrido, la radiación dispersada pasaba a través de un sistema de rejillas y era separada en diferentes frecuencias

que incidían sobre un detector. De esta manera, la captación de la energía transmitida a través de la muestra en función de la frecuencia permitía la obtención del espectro. Esta técnica estaba bastante limitada en sensibilidad ya que sólo la energía que pasaba por las rejillas era aprovechada.

La solución al problema de la sensibilidad en la espectroscopía IR es la interferometría. Un interferómetro es un dispositivo óptico que permite una óptima discriminación respecto de la frecuencia, con la ventaja adicional de poder realizar el análisis de la energía transmitida en tiempo real. El interferómetro más utilizado es el de Michelson, que consiste en un detector, un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil en una geometría como se muestra en la Fig. 2.6, los cuales producen interferencia en un haz.

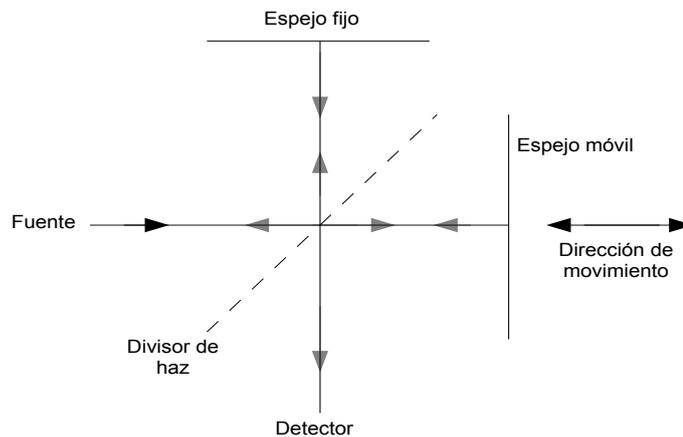


Figura 2.6: Interferómetro de Michelson. Adaptada de Griffiths and de Haseth (2007).

Este interferómetro utiliza luz colimada de una fuente, la cual se divide en dos haces de igual intensidad y mutuamente perpendiculares en el divisor de haz. Estos haces son reflejados de vuelta por los dos espejos y vuelven a pasar por el divisor de haz donde son recombinados y dirigidos al detector. Los dos componentes del haz recombinado interfieren entre sí e inciden en el detector con una intensidad que depende de los distintos caminos recorridos por los haces antes de la recombinación. Si la diferencia de caminos es cero o igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación de la fuente se produce interferencia constructiva, si la diferencia es un múltiplo impar de media longitud de onda se produce interferencia destructiva. Con el recorrido del espejo móvil el camino

óptico de uno de los haces se modifica y por lo tanto la intensidad del punto cambia, con un máximo al presentarse interferencia constructiva y un mínimo al haber interferencia destructiva.

Al patrón de interferencia generado en el detector se le llama interferograma y está en función de la diferencia del camino óptico de los dos haces x . Si se considera una fuente monocromática de número de onda $\tilde{\nu}_0$ la ecuación del interferograma es

$$I(x) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0x) \quad (2.14)$$

donde $I(x)$ es la intensidad del interferograma y $I(\tilde{\nu}_0)$ la intensidad de la fuente. En la práctica hay varios factores que afectan la magnitud de la señal del interferograma, siendo las más importantes la eficiencia del divisor de haz y la respuesta del detector. Ambos no varían entre mediciones por los que se les puede considerar como un factor de corrección dependiente del número de onda $H(\tilde{\nu}_0)$ y con esto se obtiene la expresión

$$I(x) = B(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0x) \quad (2.15)$$

con $B(\tilde{\nu}_0) = \frac{1}{2}I(\tilde{\nu}_0)H(\tilde{\nu}_0)$.

Matemáticamente hablando, $I(x)$ es la transformada de Fourier en cosenos de $B(\tilde{\nu}_0)$. Los espectros de emisión o de absorción se obtienen a partir del interferograma calculando la transformada inversa de Fourier de $I(x)$, lo cual le da el nombre a la técnica: espectroscopía por transformada de Fourier.

Para fuentes con radiación de más de un número de onda, el interferograma medido es la suma de los interferogramas de cada número de onda. Para un continuo de números de onda la expresión que describe un interferograma es

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \quad (2.16)$$

y su transformada de Fourier en cosenos es

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx \quad (2.17)$$

la cual describe al espectro medido por el espectrómetro. En la realidad, la ecuación 2.17 se evalúa en un intervalo finito que depende de la máxima diferencia de camino óptico Δ , lo cual significa multiplicar el interferograma completo, que va de $-\infty$ a $+\infty$, por una función de truncamiento, $D(x)$, la cual es 1 entre $x = -\Delta$ y $x = +\Delta$ y cero en todos los demás puntos

$$D(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } -\Delta \leq x \leq +\Delta \\ 0 & \text{si } \Delta > |x| \end{cases} \quad (2.18)$$

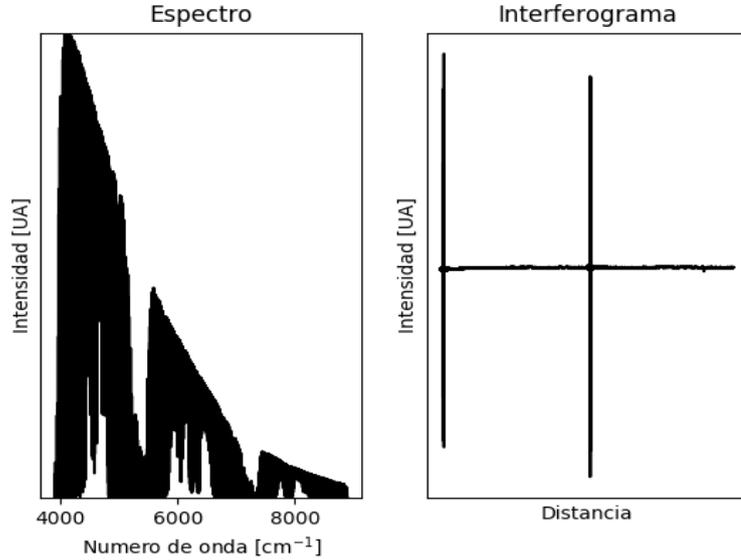


Figura 2.7: Espectro e interferograma de una medición de Alzomoni.

Al utilizar esta función, el espectro que se obtiene es

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x)D(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx. \quad (2.19)$$

La transformada de Fourier del producto de dos funciones es la convolución de la transformada de Fourier de cada función, por lo que el efecto de multiplicar $I(x)$ por $D(x)$ es lo mismo que hacer la convolución del espectro completo por la transformada de Fourier de $D(x)$, dada por

$$f(\tilde{\nu}) = 2\Delta \frac{\text{sen}(2\pi\tilde{\nu}\Delta)}{2\pi\tilde{\nu}\Delta} \quad (2.20)$$

la cual es una función seno cardinal (sinc), que está centrada alrededor de $\tilde{\nu} = 0$ y tiene sus primeras intersecciones con el eje $\tilde{\nu}$ en $1/|2\Delta|$. Al convolucionarla con una línea espectral de número de onda $\tilde{\nu}_1$ se obtiene

$$B(\tilde{\nu}) = 2\Delta B(\tilde{\nu}) \text{sinc}[2\pi(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu})\Delta] \quad (2.21)$$

Esta curva también interseca el eje del número de onda al sumar $\pm 1/2\Delta$ a $\tilde{\nu}_1$ por lo que si dos líneas espectrales están separadas el doble de distancia, $1/\Delta$, pueden ser resueltas completamente, de esta manera estableciendo la relación que existe entre la máxima diferencia de camino óptico Δ de un espectrómetro y su

resolución aún cuando la resolución práctica de un espectrómetro es un menor a este valor.

Un criterio de mayor utilidad para la definición de la resolución espectral es el de anchura a media altura (abreviado FWHM por las siglas en inglés de full width half maximum) que determina que dos líneas espectrales se consideran resueltas si la separación entre ellas es mayor a la anchura de media altura de ambas líneas cuyo valor es de $\frac{0.605}{\Delta}$ cuando las líneas tienen una forma dada por la función sinc. Esta función tiene el problema de presentar lóbulos laterales negativos falsos los cuales puede que pueden ser reducidos multiplicando la función de truncamiento $D(x)$ con otra, ya sea una función triangular o Gaussiana. Este método se conoce como apodización y tiene el inconveniente de que disminuye la resolución espectral lo que dificulta su definición explícita. En este trabajo se utilizará la definición utilizada por el fabricante de espectrómetros Bruker de

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{0.9}{\Delta}. \quad (2.22)$$

Los interferogramas son muestreados de forma discreta siguiendo el criterio de Nyquist el cual dice que una señal analógica puede ser digitalizada sin pérdida de información usando una frecuencia de muestreo mayor o igual al doble de la frecuencia máxima de pasabanda del sistema. Si un espectro tiene como número de onda máximo $\tilde{\nu}_{max}$, la frecuencia de la onda cosenoidal correspondiente es de $2V\tilde{\nu}_{max}$ donde V es la velocidad con la que se mueve el espejo móvil y el muestreo debe hacerse cada $(2V\tilde{\nu}_{max})^{-1}$ segundos. Si la frecuencia de muestreo de un interferograma es de $2F$, las frecuencias menores a F se digitalizarán sin problema pero las frecuencias mayores aparecerán a frecuencias menores a F , este fenómeno se le conoce en inglés como *folding* o *aliasing* y da lugar a características espectrales falsas conocidas como fantasmas (Dohe et al., 2013).

Capítulo 3

Sistemas de Medición

3.1. Plataformas satelitales

La concentración atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) se ha incrementado desde 1750 debido a la actividad humana. De acuerdo al Global Monitoring Division of NOAA/Earth System Research Laboratory (Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL) la concentración global de CO_2 en 2015 fue de 399.4 ± 1.4 ppm, excediendo los niveles pre-industriales por cerca del 40 %. Se espera que este aumento continúe y genere alteraciones climáticas futuras (Hartmann et al., 2013).

Nuestro conocimiento de las fuentes y sumideros de carbono, su distribución espacial y su variabilidad en el tiempo es esencial para predecir los niveles futuros de concentración atmosférica de CO_2 y con esto su contribución al forzamiento radiativo global (Feng et al., 2009). Existe una red de monitoreo de CO_2 en superficie llamada Total Carbon Column Observing Network (TCCON) la cual cuenta con 20 sitios alrededor del mundo y sus mediciones de concentraciones de CO_2 permiten la cuantificación de variaciones temporales, estacionales y latitudinales en el CO_2 (Wunch et al., 2011). A pesar de esto, la escasez y la falta de homogeneidad espacial de las estaciones en superficie limita la capacidad para determinar con precisión las distribuciones espacio-temporales de CO_2 .

Las dificultades de establecer estaciones en superficie en diversas áreas de interés tales como la selva del Amazonas y la tundra ártica han impulsado el desarrollo de sensores de CO_2 en plataformas satelitales. Como se ha mostrado en diferentes estudios, observaciones satelitales de concentraciones de CO_2 pueden ayudar a reducir las incertidumbres en los flujos de carbono estimados (Hungers-
hoefer et al., 2010; Palmer et al., 2011). Instrumentos como el Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (IASI) (Crevoisier et al., 2009), el Tropospheric Emissions Spectrometer (TES) (Kulawik et al., 2013) y el Atmospheric Infrared

Sounder (AIRS) (Ruzmaikin et al., 2012) han recuperado CO₂ troposférico en la región del infrarrojo térmico (TIR) a pesar de no haber sido diseñados para el estudio de fuentes y sumideros de CO₂ y de no contar con la sensibilidad adecuada para la detección del CO₂ cercano a la superficie. Otro esfuerzo fue el del Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography (SCIAMACHY) a bordo del satélite ENVISAT, que midió por primera vez la columna total de CO₂ (Buchwitz et al., 2007). Misiones más recientes como el Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT) (Kuze et al., 2009) y el Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2) (Crisp, 2015) han sido desarrolladas específicamente para identificar las fuentes y sumideros de CO₂ alrededor del planeta.

3.1.1. Greenhouse gases Observing SATellite (GOSAT)

El satélite GOSAT observa dióxido de carbono y metano desde el espacio. Éste fue lanzado el 23 de enero de 2009 para realizar observación rutinaria a partir de abril de 2009, después de revisiones hechas entre febrero y marzo.

Los instrumentos con los que cuenta GOSAT son el “Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation – Fourier Transform Spectrometer” (TANSO-FTS) y el “Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation Cloud and Aerosol Imager” (TANSO-CAI). Otros instrumentos de la misión son el “Technical Data Acquisition equipment” (TEDA) y una cámara de monitoreo. El satélite tiene una órbita sincrónica solar con una recurrencia de 3 días y el tiempo local solar de cruce es a las 13:00.

TANSO-FTS

El TANSO-FTS es un espectrómetro de transformada de Fourier con tres bandas de observación en las frecuencias del infrarrojo de onda corta (SWIR) y una banda en el infrarrojo térmico (TIR). Esto permite la adquisición de datos observados en 7 canales, seis correspondientes a las dos componentes de polarización (polarización P y polarización S) de las tres bandas del SWIR y el restante en el TIR.

Este instrumento realiza observación espectroscópica de la radiación solar en el rango SWIR reflejada por la superficie de la tierra después de que ha pasado por la atmósfera, y en el rango TIR emitida desde la atmósfera. Cálculos basados en las observaciones de las bandas de absorción de CO₂ en 5000 y 6250 cm⁻¹ permiten la obtención de una columna total, mientras que un perfil de altitud se puede calcular a partir de observaciones en el rango del infrarrojo térmico. La espectroscopía de Fourier utilizada permite una resolución de 0.2 cm⁻¹. Un interferograma se obtiene cada cuatro segundos en condiciones de operación normales. Los mecanismos de orientación alrededor del eje “Along Track” (la dirección en

la que la nave viaja, AT) y del eje “Cross Track” (dirección perpendicular a AT, CT) permiten al sensor escanear en la dirección CT, apuntar al punto de “sunglint” (reflexión de tipo espejo del Sol en la superficie del océano en una imagen satelital) o a direcciones predeterminadas, y continuar apuntando a un lugar durante todo el tiempo de captura de un interferograma. El escaneo tiene un ancho de 790 km y es de $\pm 35^\circ$ en el modo CT y de $\pm 20^\circ$ en el modo AT.

TANSO-CAI

TANSO-CAI es un sensor óptico del tipo “push-broom” que cuenta con cuatro bandas de frecuencia que van del ultravioleta al infrarrojo de onda corta. El CAI, un sensor auxiliar al FTS, captura una imagen de la superficie observada por el FTS. Los datos de CAI son usados para evaluar la validez de los datos de FTS y son usados para corregirlos. Cuando los datos de CAI detectan una nube densa en la vista del FTS, los datos del FTS pueden ser descartados dependiendo de la información derivada del CAI. Además, cuando los datos del CAI detectan aerosoles y/o nubes cirrus, los datos de FTS son modificados usando los atributos de aerosoles y nubes cirrus (características y grosor óptico) estimados por los datos de CAI.

3.1.2. Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2)

OCO-2 es el primer satélite de la NASA dedicado a la medición de CO_2 atmosférico con la precisión, resolución y cobertura suficiente para detectar fuentes y sumideros de CO_2 a escalas regionales. Consiste en 3 espectrómetros de rejilla que miden la banda A de oxígeno centrada en 13071.9 cm^{-1} , y las bandas de 6211.2 y 4854.4 cm^{-1} de CO_2 . Cada espectrómetro mide 24 espectros por segundo y las mediciones coincidentes de los tres espectrómetros son combinados y analizados por un algoritmo de recuperación para obtener estimados de X_{CO_2} ($= 0.2095 \cdot \frac{\text{Columna Total de CO}_2}{\text{Columna Total de O}_2}$). El satélite tiene un horario de sobrevuelo a las 13:36 (hora local) cada 16 días. Sus tres modos de observación son: “nadir” para observaciones sobre tierra, “glint” para observaciones oceánicas y “target” para sitios de calibración o validación en superficie tales como las estaciones de la red TC-CON.

3.2. Plataformas en superficie

3.2.1. Total Carbon Column Observing Network (TCCON)

La red TCCON es una red en superficie de espectrómetros por transformada de Fourier (FTS) diseñada para la recuperación exacta y precisa de abundancias de CO_2 , CH_4 , N_2O y CO a partir de espectros de absorción solar en el NIR. Sus principales objetivos son el ayudar en el entendimiento del ciclo de carbono y proveer datos para la validación de mediciones satelitales de CO_2 y CH_4 como las que realizan GOSAT y OCO-2. Para alcanzar estos objetivos la red cuenta con 20 sitios operacionales situados en una variedad de latitudes que van desde Lauder, Nueva Zelanda hasta Eureka, Canada, los cuales utilizan el mismo instrumento (espectrómetro Bruker 125HR) y el mismo software de procesamiento de mediciones y de recuperación (GFIT). Los sitios de TCCON engloban una gran variedad de estados atmosféricos y condiciones de observación, desde los trópicos a las regiones polares, regiones continentales y marinas, contaminadas y limpias. Aún con esto, existen lagunas considerables de cobertura en Sudamérica, África y Asia.

3.2.2. Estaciones en México

Estación Altzomoni

La estación Altzomoni (19.1187° N, 98.6552° W, 3985 m s.n.m.) se encuentra en el Parque Nacional Izta-Popo, a 60 km al sureste de la Ciudad de México. La estación registra espectros de absorción solar en el infrarrojo utilizando un espectrómetro 120/5 HR de la empresa Bruker (Fig. 3.1), el cual es de alta resolución y adquiere datos en el infrarrojo medio (MIR, $3300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) y en el infrarrojo cercano (NIR, $13000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$). El instrumento inició operaciones en 2012 como parte de una colaboración entre la UNAM y el Karlsruhe Institute of Technology de Alemania y desde 2015 es parte de la red mundial Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC).

Espectrómetro

El 120/5 HR, instalado dentro de un contenedor climatizado, está constituido por tres compartimientos: el del interferómetro, el del escáner y el de los detectores y filtros.

En el primer compartimiento esta el interferómetro, constituido por espejos retroreflectores y un divisor de haz. El espectrómetro IFS 120/5 HR permite la variación del rango espectral gracias a que puede utilizar distintos divisores de



Figura 3.1: Espectrómetro IFS 120/5 HR instalado en Altzomoni.

haz. El divisor de haz estándar del 120/5 HR es de bromuro de potasio (KBr), el cual trabaja principalmente en el rango del MIR pero también en el NIR. Otro divisor de haz disponible es el de fluoruro de calcio (CaF_2), cuyo rango de acción es en el NIR. Una de las partes de este trabajo consistió en comparar el desempeño de estos divisores en la recuperación de columnas totales de CO_2 y de O_2 .

El segundo compartimiento es el del escáner, el cual controla la posición del espejo móvil con ayuda de un láser de HeNe (632.8 nm). Este dispositivo permite determinar exactamente la diferencia del paso óptico, el cual en este equipo alcanza los 257 cm, lo que le permite al 120/5 HR tener una resolución máxima de 0.0035 cm^{-1} que se calcula a partir de la ecuación 2.22.

En el tercer compartimiento están los detectores y filtros. El detector estándar del 120/5 HR es el MCT (semiconductor basado en Mercurio, Cadmio y Telurio) el cual se enfría con nitrógeno líquido y opera en el rango MIR. También se dispone de otros dos detectores cuyo rango de acción es el NIR: el de InSb (Indio, Antimonio), enfriado con nitrógeno líquido y el InGaAs (Indio, Galio, Arsénico) que trabaja a temperatura ambiente.

Rastreador Solar

El 120/5 HR opera de forma pasiva muestreando la atmósfera con el Sol como fuente de luz. Para que la luz solar ingrese al espectrómetro, se cuenta con un rastreador solar, que se encuentra en la parte de arriba del contenedor (Fig. 3.2)

protegido por un domo hecho a la medida. El rastreador solar direcciona la luz solar al espectrómetro a través de dos espejos. Un primer espejo recibe la luz directamente del Sol y la refleja a un segundo espejo fijo, el cual envía la luz a un arreglo óptico que alimenta al espectrómetro. El movimiento del espejo es controlado por dos motores que regulan sus ángulos azimutal y cenital. El rastreo del Sol se hace por medio del software CamTracker, desarrollado por M. Gisi en el Karlsruhe Institute of Technology, el cual utiliza una cámara de video que registra imágenes del haz de luz solar para corregir en tiempo real los ángulos cenital y azimutal de los espejos para el correcto seguimiento del Sol a lo largo del día (Gisi et al., 2011). La figura 3.3 muestra un esquema del recorrido óptico dentro del espectrómetro.

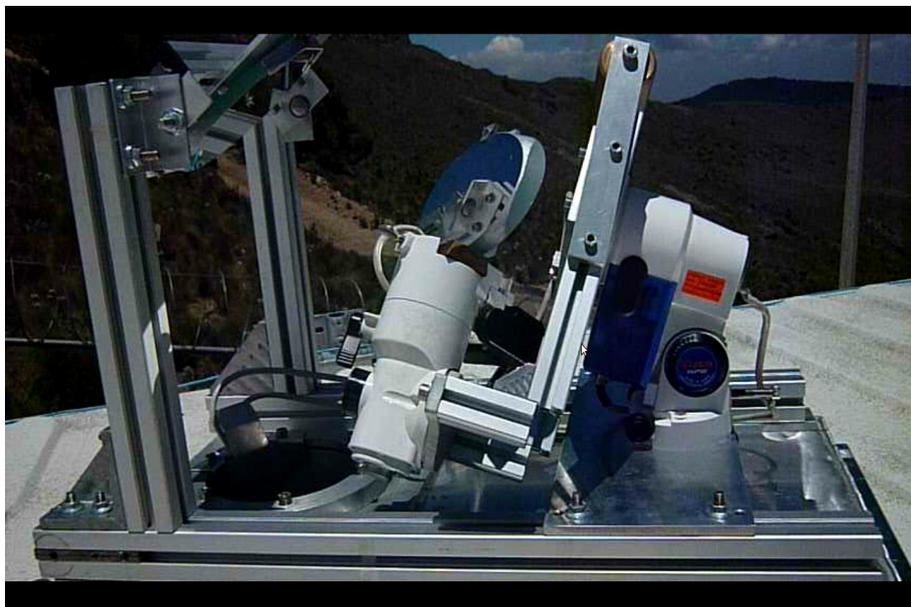


Figura 3.2: Rastreador solar del 120/5 HR.

Medición de espectros

Para la obtención de los espectros de radiación solar se utiliza el programa OPUS del mismo fabricante de los espectrómetros. Un macro fue programado con la finalidad de automatizar la obtención de los espectros. El macro consiste en una serie de comandos que permiten realizar distintas tareas en un solo paso. Esta rutina utiliza una lista modificable para medir de manera ininterrumpida espectros de radiación solar en distintos rangos del MIR y del NIR con alta, mediana y baja resolución. Para el rango NIR se miden 6 espectros de forma consecutiva, esto

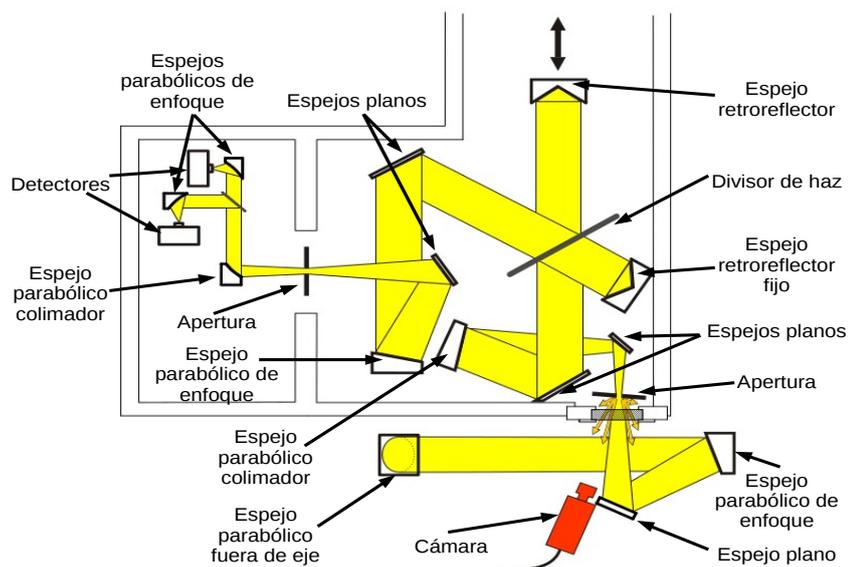


Figura 3.3: Dibujo esquemático del 120/5 HR tomado de Gisi et al. (2011). La luz solar baja al espejo parabólico fuera de eje de forma perpendicular al plano del dibujo y se enfoca en la primera apertura del instrumento para después ser colimada y finalmente enfocada en los detectores.

con la finalidad de determinar la precisión de la columna total de CO_2 , análisis presentado en este trabajo.

Una medición se comienza, si las condiciones meteorológicas lo permiten, entre las 8 y 9 de la mañana y se termina cuando la radiación solar se vuelve menos intensa, entre 5 y 6 de la tarde. Lo primero que se revisa cuando se quiere iniciar un ciclo de mediciones son las condiciones meteorológicas, si son favorables se abre el domo que cubre el rastreador solar y se inicia el programa CamTracker para comenzar el rastreo del Sol. En el caso de que se vayan a realizar mediciones con los detectores MCT o InSb es necesario enfriarlos con nitrógeno líquido. Todo esto se realiza de manera remota por lo que también es necesario cerciorarse de que exista tanto electricidad como comunicación con la estación.

Estación CCA-UNAM

La estación del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (CCA-UNAM, 19.326° N, 99.176° W, 2290 m s.n.m.) está ubicada en el techo de dicho centro, en el campus de Ciudad Universitaria de la UNAM, en la Ciudad de México. La estación cuenta con distintos instrumentos de percepción remota como son ceilómetros y espectrómetros en los rangos visible, ultravioleta e infrarrojo. En

este trabajo se utilizó un espectrómetro FTIR de baja resolución EM27/SUN de la marca Bruker (Figs. 3.4 y 3.5).

La configuración estándar del espectrómetro esta diseñada para la adquisición de datos en la región NIR. Cuenta con una resolución de 0.5 cm^{-1} , un divisor de haz de cuarzo y un detector de InGaAs. El seguimiento solar se realiza con un rastreador incorporado al instrumento el cual también utiliza el software CamTracker. Para iniciar mediciones con este equipo solo es necesario colocarlo en la parte de afuera de la estación e iniciar el CamTracker para rastrear el Sol. Una vez que ya se esté realizando el rastreo solar, se corren los macros del programa OPUS para hacer las mediciones de espectros.



Figura 3.4: Espectrómetro EM27/SUN en la estación CCA-UNAM.

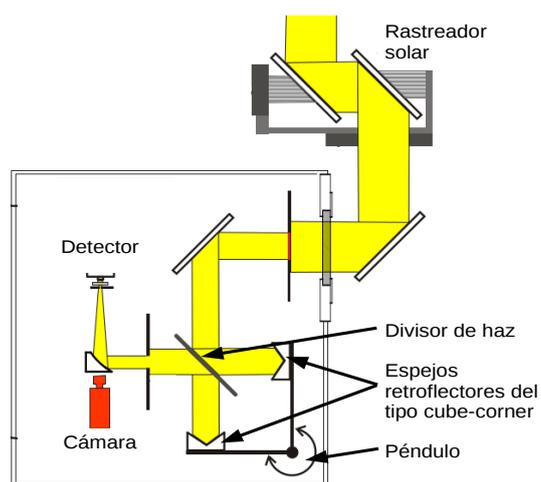


Figura 3.5: Dibujo esquemático del EM27/SUN tomado de Gisi et al. (2012). Este equipo no opera con un interferómetro de Michelson ya que ambos espejos retroreflectores se mueven a través de un péndulo.

	2012	2013	2014	2015	2016	2017
125HR	1144	14357	11137	6677	8862	3151
EM27	-	-	-	-	46066	23064

Tabla 3.1: Mediciones hechas con el filtro del infrarrojo cercano (NIR) para los instrumentos Bruker 125HR de la estación Alzomoni y Bruker EM27 del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Para el año 2017 solo se consideraron mediciones hechas hasta el 31 de marzo en ambos instrumentos. El primer espectro NIR del 125HR se midió el 3 de mayo de 2012 mientras que las mediciones del EM27 comenzaron el 26 de Febrero de 2016.

Capítulo 4

Análisis de Espectros

4.1. Métodos de Inversión ¹

Cuando se hace una medición a partir de percepción remota, la cantidad medida, en nuestro caso un espectro de absorción solar, está en función de parámetros que queremos conocer, como son la temperatura o la concentración de algún constituyente de la atmósfera. La teoría de inversión se utiliza para resolver el tipo de problemas que consisten en encontrar la mejor representación de un determinado parámetro de interés a partir de mediciones hechas, apoyándose en información adicional del sistema de medición.

El problema inverso general puede entenderse como el establecimiento y la resolución de un conjunto de ecuaciones, lineales o no, en presencia de un error experimental asociado a las mediciones y de aproximaciones en la formulación de las ecuaciones. Para esto, las mediciones y las cantidades a recuperar se agrupan en vectores de mediciones \mathbf{y} y de estado \mathbf{x} respectivamente, mientras que el proceso de medición se representa en un modelo directo en el cual se incluye la física de la medición. Para cada vector de estado hay un vector de medición ideal correspondiente \mathbf{y}_1 , dado por la física de la medición, la cual se puede escribir formalmente por una función directa $\mathbf{f}(\mathbf{x})$:

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (4.1)$$

En la práctica no sólo existe un error experimental en las mediciones sino que además es necesario aproximar la física por medio de un modelo directo $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ con el que se establece la relación entre el vector de mediciones y el de estado por medio de

$$\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.2)$$

¹Sección basada en Rodgers (2000).

donde ε es el error o ruido de la medición.

Si se asume que el modelo directo es lineal dentro de los límites de error de la recuperación, al linealizar $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ alrededor de un estado de referencia \mathbf{x}_0 se obtiene

$$\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_0) = \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \varepsilon = \mathbf{K}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \varepsilon \quad (4.3)$$

donde \mathbf{K} es la matriz Jacobiana que tiene como entradas las derivadas parciales de los elementos del modelo directo con respecto a los elementos del vector de estado, esto es $K_{ij} = \partial F_i(\mathbf{x}) / \partial x_{ij}$. Si el vector de mediciones tiene m elementos y el de estados n , la matriz Jacobiana tendrá una dimensión de $m \times n$. Si $m < n$ hay menos mediciones que incógnitas y las ecuaciones están subdeterminadas mientras que si $m > n$ están sobredeterminadas.

El modelo directo se entiende mejor como un mapeo del espacio de estados de dimensión n al espacio de mediciones de dimensión m . El problema inverso consiste en encontrar un mapeo inverso del espacio de mediciones al de estados. En problemas lineales donde no hay error presente la matriz Jacobiana \mathbf{K} representa el mapeo directo. Los m renglones de \mathbf{K} generan un subespacio del espacio de estado que no puede tener dimensión mayor a m y que será menor a este valor si los vectores no son linealmente independientes. La dimensión p de este subespacio se le conoce como el rango de \mathbf{K} . Si hay mas mediciones que incógnitas, esto es $m > n$, el rango no puede ser mayor a n . El subespacio generado por los renglones de \mathbf{K} se le conoce como el espacio renglón y puede o no generar todo el espacio de estados. De la misma forma, el espacio columna de \mathbf{K} es el subespacio de dimensión p del espacio de mediciones.

El estado de espacios tiene una base formada por n vectores ortogonales, de estos vectores solo p son parte del espacio renglón mientras que los restantes $n - p$ están fuera de este espacio y son ortogonales a todos sus vectores. Solo los componentes del espacio de estados que son parte del espacio renglón contribuirán al vector de mediciones, todos los demás componentes al ser ortogonales a este espacio tendrán una contribución nula. Esta parte del vector de estado se le conoce como el espacio nulo de \mathbf{K} . El problema estará subdeterminado si existe el espacio nulo de \mathbf{K} , esto es $p < n$. En estos casos la solución no será única porque habrá componentes del vector de estado que no es posible determinar a partir de las mediciones.

En presencia de errores de medición, el conocimiento que se tiene del valor real de una medición escalar con valor \bar{y} y error σ se puede describir a través de una función de densidad de probabilidad $P(y)$ con media \bar{y} y varianza σ^2

$$\bar{y} = \int yP(y)dy \quad (4.4)$$

$$\sigma^2 = \int (y - \bar{y})^2 P(y) dy \quad (4.5)$$

y la probabilidad de que y este entre $(y, y + dy)$ es $P(y)dy$. Generalmente, la forma que toma $P(y)$ es Gaussiana o normal:

$$P(y) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp \left\{ -\frac{(y - \bar{y})^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.6)$$

En el caso de que se tenga un vector de mediciones \mathbf{y} , la distribución Gaussiana tiene la forma

$$P(\mathbf{y}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |\mathbf{S}_y|^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}})^T \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}}) \right\} \quad (4.7)$$

con \mathbf{S}_y como la matriz de covarianza de \mathbf{y} , cuya diagonal contiene las varianzas de los elementos de \mathbf{y} y fuera de la diagonal las covarianzas entre los distintos elementos del vector.

Como ya se mencionó antes, una medición se puede entender como un mapeo de un vector de estado al espacio de mediciones de acuerdo al modelo directo. Aun cuando este mapeo es determinístico, en presencia de errores en la medición, un punto en el espacio de estados se mapea a una región del espacio de mediciones dada por la función de densidad de probabilidad de la ecuación 4.7. De la misma forma, al mapear una medición \mathbf{y} al espacio de estados, se obtendrá una región dada por alguna función de densidad de probabilidad, aún cuando el espacio nulo no exista.

El teorema de Bayes es útil para entender problemas inversos en presencia de errores y en donde se cuenta con un conocimiento *a priori* de alguna cantidad que se quiere actualizar a partir de nueva información. Primero es necesario definir las funciones de densidad de probabilidad necesarias:

- $P(\mathbf{x})$ es la función de densidad *a priori* del estado \mathbf{x} . $P(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ es la probabilidad antes de la medición que \mathbf{x} esté en un volumen multidimensional $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x})$.
- $P(\mathbf{y})$ es la función de densidad de la medición antes de que se realice.
- $P(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ es la función de densidad conjunta de \mathbf{x} y de \mathbf{y} . $P(\mathbf{x}, \mathbf{y})d\mathbf{x}d\mathbf{y}$ es la probabilidad de que \mathbf{x} esté en $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x})$ y \mathbf{y} en $(\mathbf{y}, \mathbf{y} + d\mathbf{y})$.
- $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})$ es la función de densidad condicional de \mathbf{y} dado \mathbf{x} , la cual significa que $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})d\mathbf{y}$ es la probabilidad de que \mathbf{y} esté en $(\mathbf{y}, \mathbf{y} + d\mathbf{y})$ cuando \mathbf{x} tiene un valor dado.
- $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ es la función de densidad condicional de \mathbf{x} dado \mathbf{y} , donde $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})d\mathbf{x}$ es la probabilidad de que \mathbf{x} esté en $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x})$ cuando \mathbf{y} tiene un valor dado. Esta es la cantidad de interés al resolver problemas inversos.

En el caso de escalares, las funciones de densidad condicional están dadas por

$$P(y|x) = P(x,y)/P(x) \quad (4.8)$$

$$P(x|y) = P(x,y)/P(y) \quad (4.9)$$

Eliminando $P(x,y)$ de ambas ecuaciones y generalizando para vectores, se obtiene el teorema de Bayes a utilizar

$$P(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = \frac{P(\mathbf{y}|\mathbf{x})P(\mathbf{x})}{P(\mathbf{y})} \quad (4.10)$$

Esta ecuación proporciona un formalismo para invertir el mapeo de la medición al calcular una función de densidad *a posteriori* de estados dada una medición $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ a partir de la función *a priori* de estados $P(\mathbf{x})$ y de la función de la medición $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})$. Es común que $P(\mathbf{y})$ no se utilice al sólo ser un factor de normalización. Una inversión explícita del modelo directo a partir de este enfoque consistiría en escoger un estado de la función *a posteriori*, ya sea el valor esperado o el valor más probable, con su correspondiente anchura para así determinar también la precisión de la recuperación.

En el caso lineal en el que todas las funciones de densidad son Gaussianas, $P(\mathbf{y}|\mathbf{x})$, $P(\mathbf{x})$ y $P(\mathbf{x}|\mathbf{t})$ tienen la forma

$$-2\ln P(\mathbf{y}|\mathbf{x}) = (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x})^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}) + c_1 \quad (4.11)$$

$$-2\ln P(\mathbf{x}) = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + c_2 \quad (4.12)$$

$$-2\ln P(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}})^T \hat{\mathbf{S}}^{-1} (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}) + c_3 \quad (4.13)$$

$\hat{\mathbf{x}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ son el valor esperado y la covarianza de la función de densidad *a posteriori*. Igualando el producto de 4.11 y 4.12 con 4.13 y resolviendo para estos valores se obtiene que

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}} &= (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{y} + \mathbf{S}_a^{-1} \mathbf{x}_a) \\ &= \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{K}\mathbf{x}_a) \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^{-1} = \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \quad (4.15)$$

Estos valores no representan la solución Bayesiana del problema inverso, la verdadera solución es la función de probabilidad $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ con valor esperado $\hat{\mathbf{x}}$ y

covarianza $\hat{\mathbf{S}}^{-1}$. Una vez obtenida esta función de probabilidad, es necesario seleccionar un estado que optimice algo. Un enfoque conocido como la solución Máxima a Posteriori (MAP) consiste en seleccionar el estado en donde $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ sea máxima. En el caso de problemas lineales con funciones de distribución Gaussianas esta solución sí estará dada por 4.14 y 4.15. Otros enfoques consisten en minimizar la varianza de los elementos de $\hat{\mathbf{x}}$ o determinar el valor esperado de \mathbf{x} ; en ambos casos, para problemas lineales Gaussianos las soluciones obtenidas son equivalentes a la de MAP.

Cuando se presenta un problema no lineal, no existen expresiones explícitas para las soluciones óptimas por lo que es necesario encontrar la solución de manera iterativa. Si se siguen considerando funciones de densidad de probabilidad Gaussiana, la función *a posteriori* está dada por

$$-2 \ln P(\mathbf{x}|\mathbf{y}) = [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})] + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + c_3 \quad (4.16)$$

Para encontrar el estado que maximiza $P(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ se deriva esta expresión, de la cual se obtiene la ecuación a resolver para $\hat{\mathbf{x}}$

$$\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}}) = -\hat{\mathbf{K}}^T(\hat{\mathbf{x}}) \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}})] + \mathbf{S}_a^{-1} (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a) = 0 \quad (4.17)$$

donde $\hat{\mathbf{K}}(\hat{\mathbf{x}}) = \nabla_x \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}})$.

Si se utiliza el método de Gauss Newton (GN) para resolver $\mathbf{g}(\hat{\mathbf{x}})$, la solución iterativa es

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - [\nabla_x \mathbf{g}(\mathbf{x}_i)]^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_i). \quad (4.18)$$

La expresión para $\nabla_x \mathbf{g}(\mathbf{x}_i)$ es

$$\nabla_x \mathbf{g}(\mathbf{x}_i) = \mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} - [\nabla_x \mathbf{K}^T] \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]. \quad (4.19)$$

Si sólo se toman en cuenta los primeros dos términos de esta expresión, se obtiene

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} [\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)] \quad (4.20)$$

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i) + \mathbf{K}_i (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)] \quad (4.21)$$

donde $\mathbf{K}_i = \mathbf{K}(\mathbf{x}_i)$. La ecuación 4.21 es útil al expresar \mathbf{x}_{i+1} como una desviación del estado *a priori* \mathbf{x}_a . La matriz de covarianza $\hat{\mathbf{S}}$ toma la misma forma que en el caso lineal, con la matriz Jacobiana $\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{K}(\hat{\mathbf{x}})$

$$\hat{\mathbf{S}} = (\hat{\mathbf{K}}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \hat{\mathbf{K}} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \quad (4.22)$$

Otro método utilizado para resolver problemas no lineales es el de Levenberg Marquardt (LM) el cual se aplica en casos en que las soluciones obtenidas por el

método GN no son capaces de disminuir el residuo de iteraciones consecutivas y consiste en incluir una matriz de escalamiento \mathbf{D} multiplicada por un factor γ de tal manera que para valores pequeños de γ se reduzca al caso GN pero para valores grandes no haya un cambio significativo en la solución iterativa

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_i + \gamma \mathbf{D}_n)^{-1} [\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)] \quad (4.23)$$

El único requisito para \mathbf{D} es que sea positiva definida por lo que se puede escoger que sea \mathbf{S}_a^{-1} y la solución iterativa toma la forma de

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + [(1 + \gamma) \mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_i]^{-1} [\mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a)] \quad (4.24)$$

El valor de γ cambia en cada iteración y existen distintas maneras de modificarlo. Una estrategia dada por Press et al. (2002) es incrementar γ y no modificar \mathbf{x}_i si el residuo se incrementa y disminuir γ si el residuo disminuye. El factor en el que se modifica γ , sugerido por Marquardt, puede ser de 10.

Para estimar la sensibilidad del estado recuperado $\hat{\mathbf{x}}$ al estado verdadero de la atmósfera \mathbf{x} , se define la matriz de ganancia

$$\mathbf{G} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \quad (4.25)$$

reescribiendo 4.21 en el caso $i \rightarrow \infty$ para obtener $\hat{\mathbf{x}}$ y utilizando esta matriz, entonces

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + \hat{\mathbf{G}} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\hat{\mathbf{x}}) + \mathbf{K}(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a)] \quad (4.26)$$

El modelo directo \mathbf{F} también depende de parámetros \mathbf{b} que no están incluidos en el vector de estado pero que contribuyen a los errores de la recuperación, como puede ser perfiles de presión y temperatura o listas de líneas espectroscópicas. Sustituyendo $\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \varepsilon$ y haciendo una expansión de $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ alrededor de $\hat{\mathbf{x}}$ y $\hat{\mathbf{b}}$, que es la mejor estimación de los parámetros del modelo directo, la ecuación anterior es

$$\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}_a = \hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{K}} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{K}}_b (\mathbf{b} - \hat{\mathbf{b}}) + \hat{\mathbf{G}} \varepsilon \quad (4.27)$$

con $\hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{K}}_b$ como la matriz de sensibilidad de la recuperación a los parámetros \mathbf{b} mientras que $\hat{\mathbf{G}} \varepsilon$ es el ruido de la recuperación. El producto $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{K}}$ se le conoce como la matriz de averaging kernels. En el caso en el que se busque recuperar perfiles atmosféricos, en un método inverso ideal \mathbf{A} es una matriz unitaria pero en la realidad sus renglones son funciones que presentan picos de cierta anchura a un determinado nivel y que son usados para estimar la resolución espacial de un sistema de observación. La traza de \mathbf{A} determina los grados de libertad o piezas de información independientes que se pueden obtener de la medición.

4.1.1. Regularización de Tikhonov

Esta sección esta basada en Steck and von Clarmann (2001) y Steck (2002).

En el caso de recuperaciones de perfiles atmosféricos de gases, la función a optimizar

$$[\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})] + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{R} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \quad (4.28)$$

consiste en un primer término que toma información de la medición y en un segundo término que restringe la solución con información adicional. En el caso desarrollado hasta ahora $\mathbf{R} = \mathbf{S}_a^{-1}$ la cual representa una restricción climatológica basada en perfiles del gas de interés provenientes de productos satelitales o radiosondeos. La estrategia de utilizar este tipo de restricciones se le conoce como estimación óptima. Otro tipo de estrategia, llamada regularización de Tikhonov consiste en utilizar una matriz del tipo $\alpha \mathbf{L}^T \mathbf{L}$ donde α es un parámetro que determina el peso de la regularización y \mathbf{L} es un operador de regularización. Algunos operadores que se suelen usar son la matriz identidad \mathbf{I} , el operador de primera derivada discreta

$$\mathbf{L}_1 = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

o el de segunda derivada discreta

$$\mathbf{L}_2 = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

Tanto \mathbf{L}_1 como \mathbf{L}_2 restringen la forma del perfil recuperado pero no sus valores absolutos. La motivación para utilizar esta regularización puede ser que no se cuente con la información necesaria para construir una matriz \mathbf{S}_a^{-1} razonable o que no se quieren eliminar fenómenos atmosféricos inesperados al restringir los valores del perfil.

La forma en que se escoge α puede seguir distintos criterios. Steck (2002) presenta cuatro criterios basados en el número de grados de libertad d y en la minimización de distintas contribuciones al error de la recuperación. En la relación entre el valor de α y d , valores pequeños de α hacen que la matriz de averaging kernels converja a la matriz unidad y que los grados de libertad tiendan al número de entradas del vector de estado mientras que para valores grandes, d se acerca a cero.

4.2. Programa de recuperación de perfiles y columnas totales: PROFFIT

La recuperación de columnas totales de CO₂ y O₂ presentadas en este trabajo se realizó utilizando el software PROFFIT el cual fue desarrollado por F. Hase del Karlsruhe Institute of Technology. PROFFIT permite la recuperación de perfiles y columnas totales de gases atmosféricos por medio de un procedimiento basado en mínimos cuadrados aplicado a un número específico de microventanas, que consisten en subrangos espectrales que hacen más rápida la recuperación. Para cada gas se puede escoger como estrategia de recuperación estimación óptima, regularización de Tikhonov y escalamiento de perfil, en el que se asume que el perfil recuperado es el perfil *a priori* escalado por un factor. PROFFIT consiste en dos subcódigos, PROFFWD que contiene al modelo directo y PROFFIT que consiste en el método de inversión. Algunos parámetros de entrada del código son perfiles de presión y temperatura y perfiles *a priori* de la concentración de los gases a recuperar. Una característica importante de PROFFIT es contar con una rutina para el cálculo de los errores asociados a la recuperación. Las fuentes de error que el software analiza son la línea de base y el continuo, la forma de línea instrumental, la línea de visión del instrumento, las líneas solares usadas en el modelo directo, la temperatura, las líneas espectroscópicas del modelo directo y el ruido de la medición. Una descripción más detallada de este software se puede encontrar en Hase (2000) y Hase et al. (2004).

Capítulo 5

Resultados de Altzomoni

5.1. Análisis de espectros de Altzomoni

Este trabajo consistió en la estimación de la concentración de CO₂ a partir de mediciones de espectros de absorción solar en el rango del infrarrojo cercano (NIR, 3300-13000 cm⁻¹). Para las mediciones en la estación de altura Altzomoni (ALTZ, 19.1187°N, 98.6552°W, 3985 m s.n.m.) se consideraron aquellas que se realizaron entre diciembre de 2012 y marzo de 2017.

El instrumento utilizado fue un espectrómetro 120/5 HR de Bruker con un detector InGaAs y una resolución de 0.02 cm⁻¹. Cada espectro medido en el NIR consistió en el promedio de dos escaneos que en total tomaban aproximadamente 38 segundos. El divisor de haz utilizado en la mayoría de las mediciones fue el de KBr, mientras que el de CaF₂ fue utilizado en una pequeña temporada con el propósito de estimar los niveles de ruido asociados a cada configuración y el impacto que tiene en las recuperaciones.

Las cantidades de interés fueron la columna total de CO₂ y la fracción molar de aire seco X_{CO_2} calculada con columnas totales. La ventaja de utilizar estas dos cantidades es que el transporte vertical les afecta mucho menos comparadas con mediciones *in situ* además de no ser sensibles a variaciones de presión superficial o vapor de agua atmosférico en el caso de la fracción molar (Wunch et al., 2011). La columna total consiste en la integración vertical de la concentración de un gas por unidad de área y generalmente se reporta en unidades de moléculas cm⁻² mientras que la fracción molar de aire seco X_{Gas} es la razón

$$X_{Gas} = \frac{\text{Columna total Gas}}{\text{Columna total Aire seco}} \quad (5.1)$$

la cual es adimensional pero que al multiplicar por 1x10⁶ se expresa en unidades de ppm.

La columna total de aire se puede calcular utilizando la columna total de O_2 dividida por la fracción molar de aire seco de O_2 con valor de 0.2095. La ecuación para la fracción molar de aire de seco de CO_2 en función de la columna de O_2 se puede escribir como

$$X_{CO_2} = 0.2095 \cdot \frac{\text{Columna total } CO_2}{\text{Columna total } O_2} \quad (5.2)$$

El uso de la columna de O_2 , la cual también se recupera en el rango NIR, ayuda a cancelar errores comunes de las bandas de CO_2 y de O_2 tal como los de un apuntado deficiente en el rastreo solar o los de perfiles de presión (Wunch et al., 2011).

Las recuperaciones se hicieron usando el código PROFFIT y de manera separada para cada gas utilizando una estrategia de escalamiento de perfil. Al utilizar PROFFIT es necesario que las mediciones cuenten con el formato adecuado y que incluyan datos adicionales requeridos para la recuperación tales como la fecha y hora en la que se tomó el espectro, los ángulos azimutal y cenital en los que estaba el sol al momento de la medición y la resolución utilizada en el instrumento. Con este propósito se crearon rutinas de Python que conforman la clase `specclass` la cual pasa los archivos con los espectros generados por el programa OPUS al formato BIN que utiliza PROFFIT, además de incluir un encabezado que contiene las variables necesarias para que el programa pueda hacer la recuperación correctamente. Más información sobre esta rutina se incluye en el apéndice A.

Las microventanas utilizadas para cada especie y los gases de interferencia de cada rango espectral se presentan en la tabla 5.1. Para la generación de un espectro simulado por parte de PROFFIT se utilizó la base de datos de líneas espectrales HITRAN (Rothman et al., 2009), la cual cuenta con diferentes versiones de acuerdo al gas que se quiere simular, en el caso de H_2O se usó la lista de líneas del año 2009, para CH_4 la de 2008, para CO_2 se usó la versión de 2008 con modificaciones hechas por la red TCCON y para O_2 se usó una lista hecha específicamente para el programa de recuperación de TCCON, GFIT. Las Figs. 5.1 y 5.2 muestran una medición, el espectro simulado por PROFFIT en el rango espectral de cada microventana usada y las diferencias entre ambos, las cuales no rebasaron el 5% pero que son notables; algunas debido a los corrimientos en número de onda de algunas líneas espectrales por las variaciones de temperatura de los componentes del instrumento y otras debidas a que las listas de líneas utilizadas aun están incompletas.

	Microventana (cm^{-1})	Especies de interferencia
CO ₂	6180.0 – 6260.0	H ₂ O, CH ₄
	6310.0 – 6380.0	
O ₂	7765.0 – 8005.0	H ₂ O, CO ₂

Tabla 5.1: Microventanas y especies de interferencia usadas en las recuperaciones de CO₂ y O₂ para mediciones de Altzomoni.

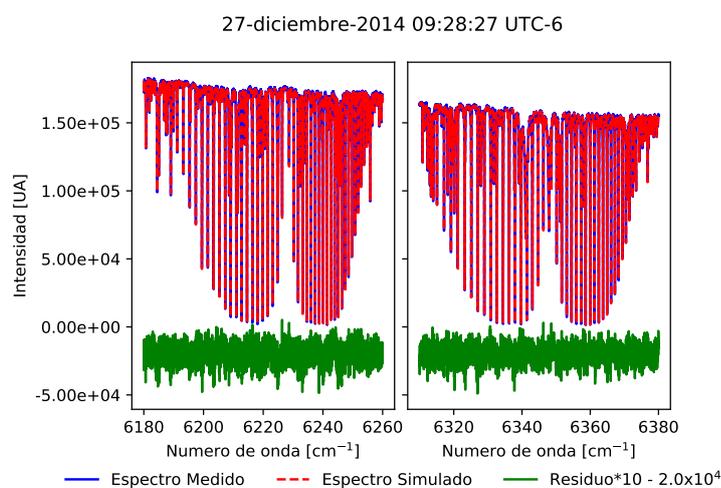


Figura 5.1: Microventanas usadas para la recuperación de CO₂ en Altzomoni. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT a partir de los gases de interferencia y las listas de líneas correspondientes, entre otras cosas. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y restandole 2×10^4 .

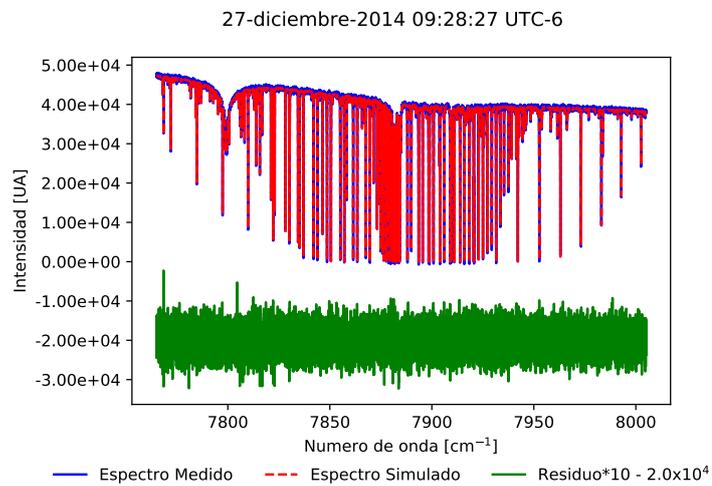


Figura 5.2: Microventana usada para la recuperación de O_2 en Altzomoni. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y restandole 2×10^4 .

5.2. Efecto del divisor de haz en la recuperación ¹

La red global de medición de columnas de CO₂ TCCON tiene como requisito instrumental utilizar un divisor de haz de CaF₂, ya que con esta configuración se puede alcanzar la precisión establecida por la red. Utilizar este divisor significaría en el caso de Alzomoni, sacrificar mediciones en el infrarrojo mediano (MIR, 200-3300 cm⁻¹) ya que debe ser cambiado manualmente. La estimación de la concentración de los gases que absorben en el MIR es de suma importancia, independientemente del compromiso que existe con la red NDACC, dada la localización del sitio, ya que con esta información es posible caracterizar los eventos de contaminación de la región y las plumas emitidas por el volcán Popocatepetl. Debido a esto se ha preferido la utilización de un divisor de haz de KBr sobre uno de CaF₂. Esta sección está dedicada a comparar el impacto que tiene el uso de uno u otro divisor de haz en los errores y precisiones de las columnas de CO₂ y O₂ y la fracción molar de X_{CO₂}. Las diferencias que presenta una medición hecha con KBr o con CaF₂ se muestran en la Fig. 5.3. Utilizando una lámpara de tungsteno que emite en el rango NIR, el espectro obtenido con el divisor de haz de KBr tiene una intensidad menor y un valle entre 5000 y 6000 cm⁻¹. También es posible ver en esta figura que la razón de la intensidad que se obtiene midiendo con KBr y con CaF₂ baja a partir de los 6000 cm⁻¹ a medida que crece el número de onda.

La cantidad de mediciones hechas con el divisor de haz de KBr fueron muchas más (46425) que las realizadas con el de CaF₂ (2093), por lo que para comparar las dos configuraciones se formó un ensamble de mediciones de KBr que coincidiera en número con el de CaF₂ y que además tuviera la misma distribución de ángulos cenitales solares. Una condición impuesta al formar el ensamble fue que se consideraran mediciones hechas dentro de lapsos de cinco minutos para así poder calcular las precisiones de las columnas y la fracción molar. El ensamble de KBr se formó con mediciones de 101 días entre Julio 30 de 2013 y Diciembre 30 de 2015; el de CaF₂ tuvo espectros de 43 días entre Febrero 15 de 2014 y Junio 23 de 2015. En la Fig. 5.4 se muestran ambos ensambles en la serie de tiempo de X_{CO₂} de Alzomoni.

5.2.1. Desglose de errores en la recuperación

El código PROFFIT permite el cálculo de los errores asociados a la recuperación de columnas totales (Barthlott et al., 2015). Las fuentes de error consideradas por el programa son la línea de base del espectro, la forma de línea instrumental (ILS), el campo de visión del instrumento, las líneas solares usadas en el modelo directo, los perfiles de temperatura utilizados, las líneas espectroscópicas del

¹Sección basada en Baylon et al. (2017).

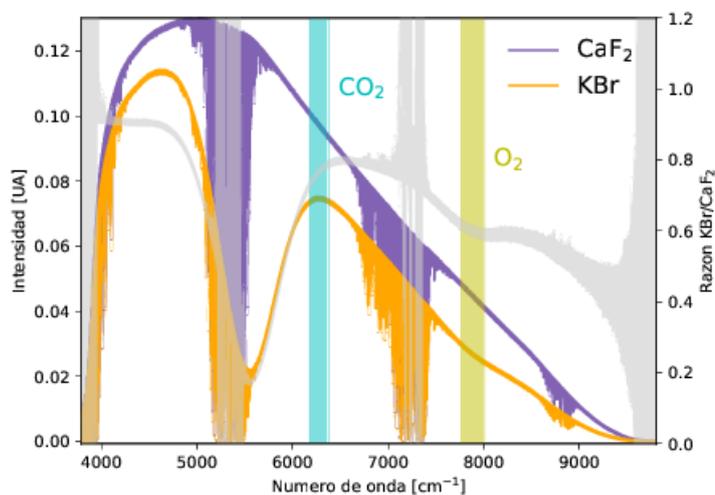


Figura 5.3: Espectros en el NIR medidos con un divisor de haz de KBr (naranja) y de CaF₂ (morado), con las regiones en donde se recupera CO₂ y O₂ en azul y amarillo respectivamente. La razón KBr/CaF₂, mostrada en gris, es suave en las regiones de recuperación y menor para O₂.

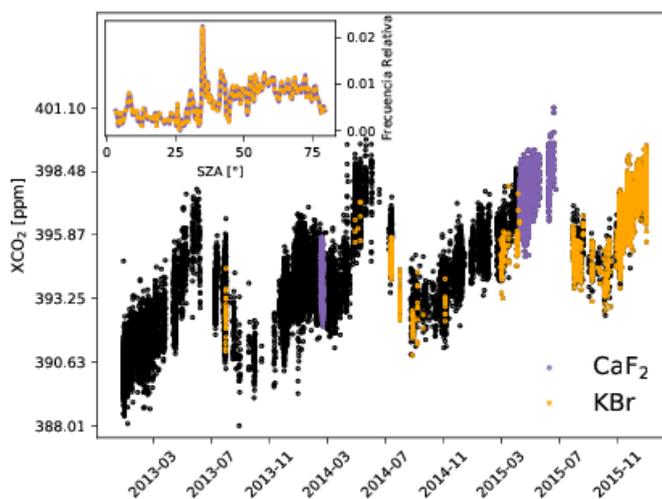


Figura 5.4: Serie de tiempo de X_{CO_2} de Altzomoni (puntos negros) con los elementos de los ensambles de mediciones hechas con el divisor de haz de KBr (puntos naranjas) y CaF₂ (puntos morados). El recuadro muestra la distribución de ángulos cenitales solares (SZA) de ambos ensambles.

modelo directo y el ruido de la medición. Para cada fuente de error se reporta su contribución relativa con origen estadístico y sistemático, con excepción del error de las líneas espectroscópicas que sólo tiene contribución sistemática y el ruido que sólo tiene contribución estadística. Esta rutina requiere como parámetros de entrada la magnitud de la incertidumbre asociada a cada fuente de error así como el porcentaje de sus partes estadística y sistemática, la tabla 5.2 muestra los valores utilizados. Los errores reportados fueron calculados sólo en las recuperaciones de CO₂ y O₂ de los miembros de cada ensamble.

Fuente de Error	Incertidumbre	Stat / Sys [%]
Línea de base (desfase / <i>channelling</i>)	0.1 % / 0.2 %	50 / 50
ILS (eficiencia de modulación / error de fase)	2 % / 0.01 rad	50 / 50
Campo de visión	0.001 rad	90 / 10
Líneas solares (intensidad / escala)	1 % / 1e10 ⁻⁶	80 / 20
Temperatura	1, 2 & 5 K	70 / 30
Parámetros espectroscópicos (S / γ)	2 % / 5 %	0 / 100
Ruido de la medición	-	100 / 0

Tabla 5.2: Fuentes de error de la rutina de cálculo de errores de PROFFIT: la segunda columna contiene la incertidumbre de cada fuente y la tercera el porcentaje de la contribución estadística (Stat) y sistemática (Sys) de cada fuente.

Se espera que la fuente de error que presente mayores diferencias entre divisores sea el ruido de la medición, dada la diferencia en la razón de intensidad que presenta cada configuración en los rangos de la recuperación, como se muestra en la Fig. 5.3. El ruido obtenido en PROFFIT se calcula tomando en cuenta la matriz Jacobiana y el residuo entre la medición y el espectro simulado con el modelo directo. Las Figs. 5.5 y 5.6 presentan el ruido promedio en las recuperaciones de CO₂ y O₂ en función del divisor de haz y el ángulo cenital solar. Los valores de ruido en CO₂ tienen un comportamiento similar en ambos divisores en ángulos mayores a 30° pero disminuyen para KBr a ángulos menores. En el caso de O₂, a ángulos debajo de los 30° el ruido de KBr es menor mientras que para ángulos arriba de 40° ambos divisores mantienen un valor constante con un ruido mayor en KBr.

Las Figs. 5.7 y 5.8 muestran los errores totales (estadístico+sistemático) del ensamble de KBr para las fuentes de error en donde no hay diferencias significativas con el ensamble de CaF₂ además del error total el cual estuvo dominado por los errores en la espectroscopía. Es posible notar que existe una gran dependencia al ángulo cenital en las fuentes de error de: campo de visión, forma de línea instrumental (ILS) y espectroscopía para las dos columnas. En ambos divisores los promedio de los errores totales fueron casi iguales, de manera que para la columna

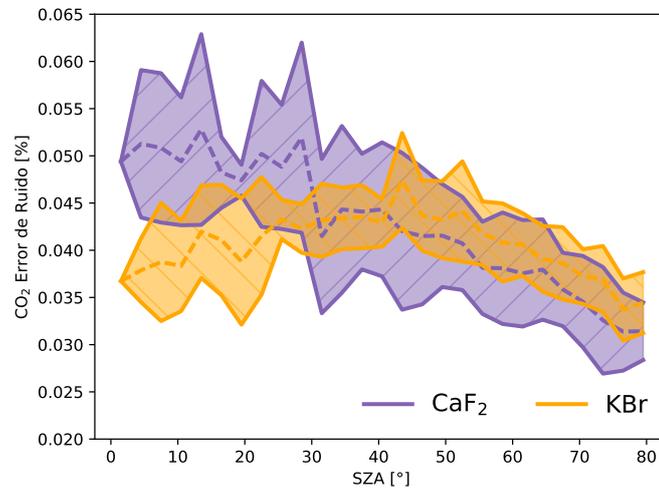


Figura 5.5: Error de ruido promedio obtenido de PROFFIT para la recuperación de CO₂ en función del ángulo cenital solar (SZA).

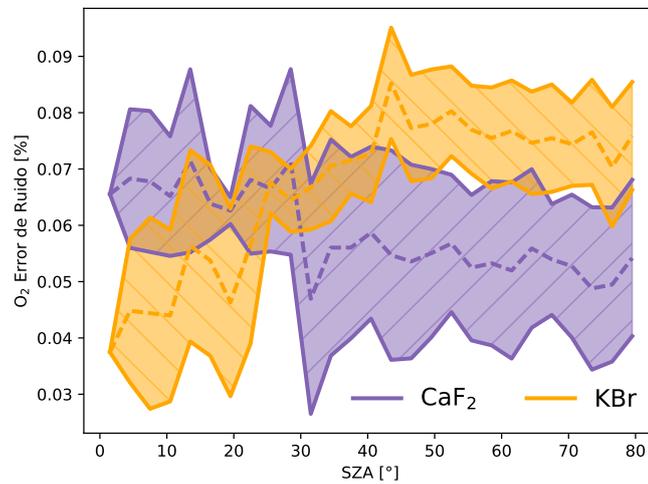


Figura 5.6: Error de ruido promedio obtenido de PROFFIT para la recuperación de O₂ en función del ángulo cenital solar (SZA).

de CO₂ fue de 2.10% mientras que para la de O₂ fue de 2.48%.

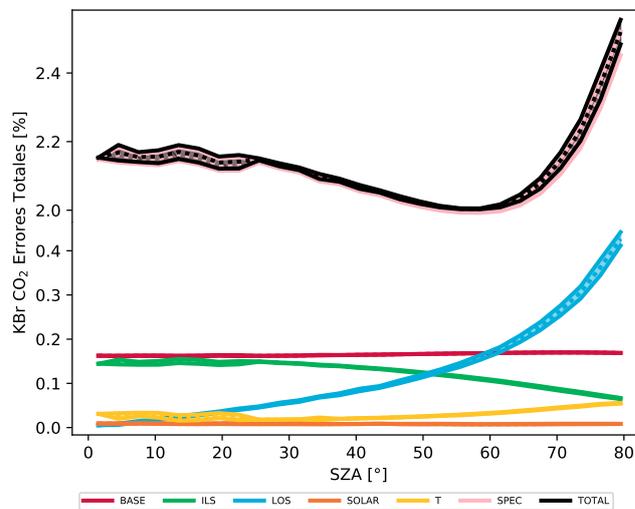


Figura 5.7: Errores totales obtenidos de PROFFIT en el ensamble de KBr para la recuperación CO₂ en función del ángulo cenital solar (SZA). Solo se incluyen las fuentes de error que no presentaron diferencias significativas entre ensambles de divisores. El error total (línea negra) es la suma de las fuentes de error mostradas además del ruido de la medición (Fig. 5.5). Es importante notar que el error de espectroscopía tiene valores casi iguales al error total por la diferencia de un orden de magnitud con respecto a las otras fuentes de error.

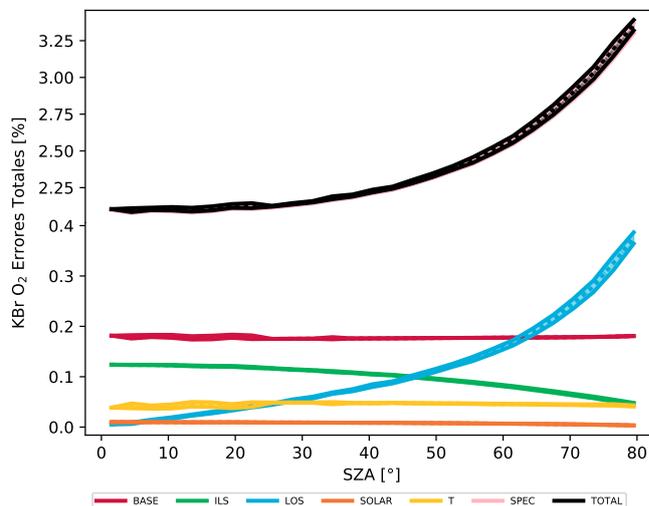


Figura 5.8: Errores totales obtenidos de PROFFIT en el ensamble de KBr para la recuperación O₂ en función del ángulo cenital solar (SZA).

5.2.2. Precisión de mediciones consecutivas

Para mediciones de columna de CO₂ existen dos trabajos que hacen referencia a la precisión: Rayner and O'Brien (2001) mostraron que una precisión de 0.25 % podría ayudar a mejorar el conocimiento del ciclo de carbono mientras que Olsen and Randerson (2004) sugirieron que 0.1 % de precisión permitiría determinar la fortaleza del sumidero de carbono del Hemisferio Norte. Determinar la precisión que se obtiene en las mediciones de Alzomoni es importante para establecer los alcances que pueden tener los futuros estudios que se hagan con este conjunto de datos.

En la estimación de la precisión se consideró que la desviación estándar de mediciones consecutivas hechas durante lapsos de 5 minutos (típicamente 6 espectros) representa la precisión de las mediciones. Esto asumiendo que las columnas totales no presentan cambios significativos en la ventana de tiempo considerada. Para cada uno de los tres productos derivados de un espectro en el NIR (columnas de CO₂, O₂ y fracción molar X_{CO₂}) se calculó una precisión y se usó para estimar la parte independiente y la correlacionada de los errores aleatorios presentes en CO₂ y O₂, esta última cancelada al calcular la fracción molar X_{CO₂}.

Asumiendo que las precisiones de CO₂ y O₂ (σ_{CO_2} y σ_{O_2}) se deben a la contribución del ruido de cada recuperación ($\sigma_{CO_2}^{Ruido}$ y $\sigma_{O_2}^{Ruido}$) y de un error correlacionado (σ^{Corr}) común

$$(\sigma_{CO_2})^2 = (\sigma^{Corr})^2 + (\sigma_{CO_2}^{Ruido})^2 \quad (5.3)$$

$$(\sigma_{O_2})^2 = (\sigma^{Corr})^2 + (\sigma_{O_2}^{Ruido})^2 \quad (5.4)$$

y que la precisión de X_{CO₂} depende solo del ruido en ambas columnas

$$(\sigma_{X_{CO_2}})^2 = (\sigma_{CO_2}^{Ruido})^2 + (\sigma_{O_2}^{Ruido})^2 \quad (5.5)$$

se obtiene un sistema de ecuaciones que se resuelve utilizando las precisiones promedio de los tres productos para cada divisor de haz, todo lo cual permite obtener los errores promedio de ruido y correlacionado de cada configuración. Estos valores se presentan en la tabla 5.3.

El ruido promedio obtenido con este método fue similar a los valores calculados por PROFFIT para ambas columnas. El valor de precisión de X_{CO₂} fue casi 25 % mayor para KBr que para CaF₂ probablemente debido a la contribución del ruido de O₂. Aun con esto, la precisión promedio de X_{CO₂} en ambos casos estuvo por debajo de 0.1 % mientras que, como muestra la Fig. 5.9, aproximadamente el 96 % de los conjuntos de mediciones consecutivas en el ensamble de KBr tuvieron una precisión menor a 0.2 %. La Fig. 5.10 muestra la precisiones calculadas para las columnas de CO₂ y O₂. En ambos casos las precisiones promedio son muy similares entre divisores.

	σ_{CO_2}	σ_{O_2}	σ^{Corr}	$\sigma_{CO_2}^{Ruido}$	$\sigma_{O_2}^{Ruido}$	$\sigma_{X_{CO_2}}$
KBr	0.072 ± 0.004	0.098 ± 0.004	0.055 ± 0.006	0.047 ± 0.007	0.082 ± 0.004	0.094 ± 0.003
CaF ₂	0.078 ± 0.005	0.090 ± 0.004	0.065 ± 0.003	0.043 ± 0.005	0.062 ± 0.003	0.075 ± 0.002

Tabla 5.3: Precisiones de CO₂, O₂ y X_{CO₂}, error de correlación y ruido promedio (dados en %) para ensambles de mediciones hechas con divisores de haz de KBr y de CaF₂. σ^{Corr} , $\sigma_{CO_2}^{Ruido}$ y $\sigma_{O_2}^{Ruido}$ se calcularon a partir de precisiones con las ecuaciones 5.3, 5.4 y 5.5.

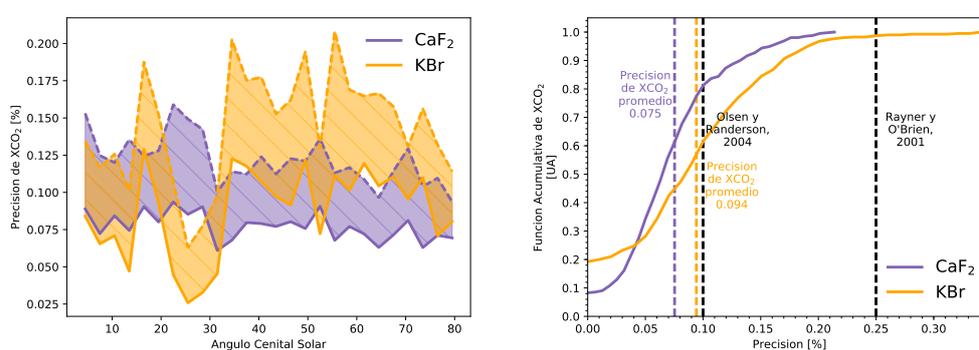


Figura 5.9: Izquierda: Precisión de X_{CO₂} en conjuntos de mediciones consecutivas de Alzomoni usando un divisor de haz de CaF₂ (línea morada) y uno de KBr (línea naranja) en función del ángulo cenital solar, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Función acumulativa de la precisión de X_{CO₂}. También se muestran las precisiones de referencia para CO₂ encontradas en la literatura.

5.2.3. Sesgo entre configuraciones

La diferencia sistemática entre las configuraciones con KBr y CaF₂ fue estimada para los tres productos del espectro NIR. Debido a que no hay coincidencias temporales entre las mediciones hechas con uno u otro divisor, un conjunto independiente de mediciones fue utilizado para el cálculo del sesgo entre divisores. Los ensambles fueron acomodados en intervalos dados por las mediciones independientes, de manera que los valores promedio de cada ensamble en cada intervalo se pudiera comparar aun cuando los ensambles no fueran coincidentes en el tiempo.

En la estimación del sesgo de la fracción molar X_{CO₂} se utilizó el conjunto de mediciones *in situ* de CO₂ del Observatorio de Mauna Loa (MLO, 19.5362°N, 155.5763°W, 3397 m s.n.m.), debido al hecho de que tanto Alzomoni como MLO tiene latitudes y altitudes similares. Existen mediciones *in situ* en Alzomoni pero

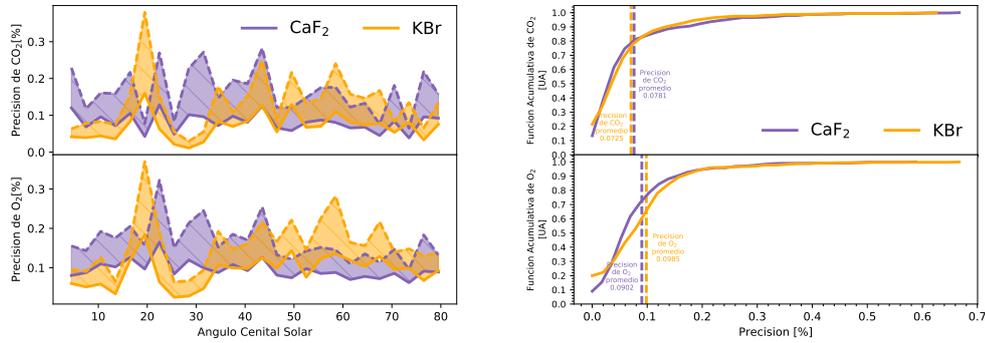


Figura 5.10: Izquierda: Precisión de CO₂ y O₂ en conjuntos de mediciones consecutivas de Altzomoni usando un divisor de haz de CaF₂ (línea morada) y uno de KBr (línea naranja) en función del ángulo cenital solar, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Funciones acumulativas para las precisiones de CO₂ y O₂ .

no cubren el periodo de tiempo completo de mediciones FTIR. Los datos de MLO se reportaron en promedios por hora por lo que fue necesario calcular promedios horarios para cada ensamble y con esto determinar las coincidencias que presentaban con MLO. Hubo 189 coincidencias con el ensamble de KBr y 174 con el de CaF₂. Utilizando los valores de MLO de estas coincidencias se generaron 13 intervalos equidistantes para acomodar las coincidencias de cada ensamble y con esto determinar el valor promedio de cada ensamble y la diferencia KBr - CaF₂ entre estos valores para cada intervalo. El promedio de estas diferencias se asumió como el sesgo entre divisores para X_{CO₂} el cual fue de $+0.14 \pm 0.06\%$. La Fig. 5.11 muestra las coincidencias entre ensambles y MLO y las diferencias de los promedios en cada intervalo donde había al menos una coincidencia en ambos ensambles.

Para estimar el sesgo en las columnas de O₂, el conjunto de mediciones independientes consistió en columnas de O₂ obtenidas a partir de la columna de aire seco calculada con mediciones de presión superficial de Altzomoni y recuperaciones de columnas totales de vapor de agua en rango NIR. La ecuación utilizada para la columna de aire seco fue

$$\text{Columna total Aire seco} = \frac{P_{\text{superficie}}}{m_{\text{aire}} \cdot g} - \text{Columna total H}_2\text{O} \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{aire}}} \quad (5.6)$$

donde $P_{\text{superficie}}$ es la presión superficial, m_{aire} la masa molecular de aire seco ($28.964 \text{ g mol}^{-1}$), $m_{\text{H}_2\text{O}}$ la masa molecular del agua (18.02 g mol^{-1}) y g la aceleración gravitacional. Las microventanas y especies de interferencia utilizadas en

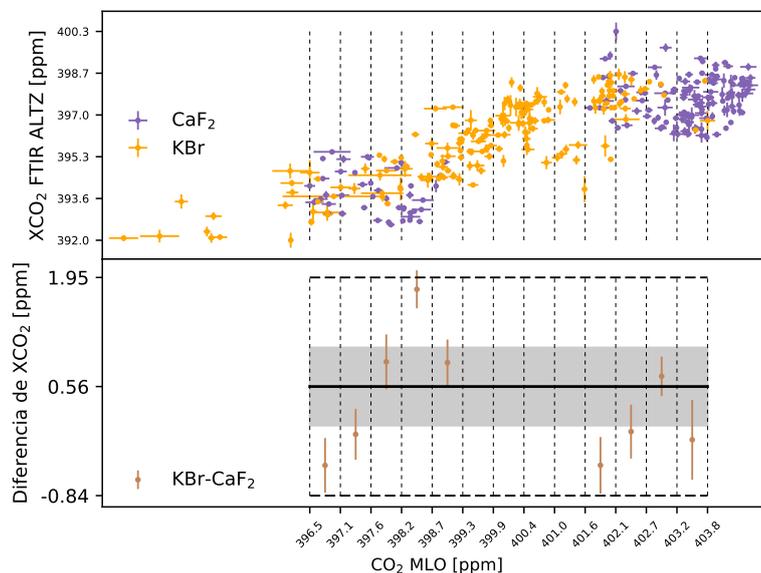


Figura 5.11: El panel superior muestra las coincidencias entre los promedios horarios de X_{CO_2} de los ensambles de mediciones de KBr (naranja) y CaF_2 (morado) y de mediciones *in situ* del Observatorio Mauna Loa (MLO), las líneas verticales punteadas representan los límites de los intervalos formados a partir de los datos de MLO para determinar el sesgo en X_{CO_2} entre ensambles. El panel inferior muestra la diferencia entre los promedios de KBr y CaF_2 de cada intervalo en donde había al menos una coincidencia en cada ensamble. La línea negra sólida horizontal es el sesgo, dado por el promedio de los puntos mostrados en el panel. La región sombreada es el error estándar de las diferencias mientras que las líneas negras discontinuas horizontales son la desviación estándar.

la recuperación de H_2O , de acuerdo a lo reportado en Deutscher (2009), se muestran en la tabla 5.4. Las lecturas de presión superficial se hicieron cada hora por lo que de nueva cuenta se utilizaron promedios horarios para las columnas de O_2 y de aire seco y se buscaron coincidencias entre ambas para cada ensamble. Hubo 100 coincidencias para el ensamble de KBr y 110 para el de CaF_2 . Con estas coincidencias se siguió la misma metodología seguida para obtener el sesgo de X_{CO_2} el cual fue de $-0.17 \pm 0.03\%$ para O_2 .

El sesgo de CO_2 se calculó de los sesgos ya obtenidos utilizando la ecuación

$$\Delta X_{CO_2} = \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial CO_2} \cdot \Delta CO_2 + \frac{\partial X_{CO_2}}{\partial O_2} \cdot \Delta O_2, \quad (5.7)$$

donde ΔX_{CO_2} , ΔCO_2 y ΔO_2 son los sesgos y $\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial CO_2} = \frac{X_{CO_2}}{\text{Columna Total } CO_2}$, $\frac{\partial X_{CO_2}}{\partial O_2} =$

$-\frac{X_{CO_2}}{\text{Columna Total } O_2}$. El valor de sesgo de CO_2 fue de $-0.03 \pm 0.07\%$. La tabla 5.5 resume los valores obtenidos en esta subsección.

	Microventana (cm^{-1})	Especies de interferencia
	6074.975 - 6078.825	
	6098.875 - 6099.825	
	6125.125 - 6126.575	
	6176.885 - 6177.715	
H ₂ O	6254.15 - 6257.75	CO ₂ , CH ₄
	6297.40 - 6305.30	
	6390.90 - 6394.00	
	6400.575 - 6401.725	
	6467.85 - 6471.35	

Tabla 5.4: Microventanas y especies de interferencia usadas en la recuperación de H₂O.

	KBr	CaF ₂
X_{CO_2}		
Coincidencias	189	174
Promedio FTIR [ppm]	396.07 ± 0.12	396.68 ± 0.14
Promedio MLO [ppm]	399.82 ± 0.14	402.04 ± 0.20
Diferencia promedio [ppm]	-3.75 ± 0.08	-5.36 ± 0.11
Sesgo (KBr-CaF ₂) [ppm]	$+0.56 \pm 0.25$ ($+0.14 \pm 0.06\%$)	
O_2		
Coincidencias	100	110
Promedio FTIR [10^{24} molec cm^{-2}]	2.90 ± 0.0009	2.90 ± 0.0008
Promedio Columna de Aire seco [10^{24} molec cm^{-2}]	2.82 ± 0.0006	2.82 ± 0.0005
Diferencia promedio [10^{24} molec cm^{-2}]	0.078 ± 0.0005	0.081 ± 0.0005
Sesgo (KBr-CaF ₂) [10^{24} molec cm^{-2}]	-0.0050 ± 0.0008 ($-0.17 \pm 0.03\%$)	
CO_2		
Promedio FTIR [10^{21} molec cm^{-2}]	5.49 ± 0.0003	5.50 ± 0.0003
Sesgo [10^{21} molec cm^{-2}]	-0.0016 ± 0.0039 ($-0.03 \pm 0.07\%$)	

Tabla 5.5: Valores promedio de X_{CO_2} , CO_2 y O_2 y los sesgos obtenidos para cada uno a partir de ensamblés. El sesgo de CO_2 se obtuvo con la ecuación 5.7.

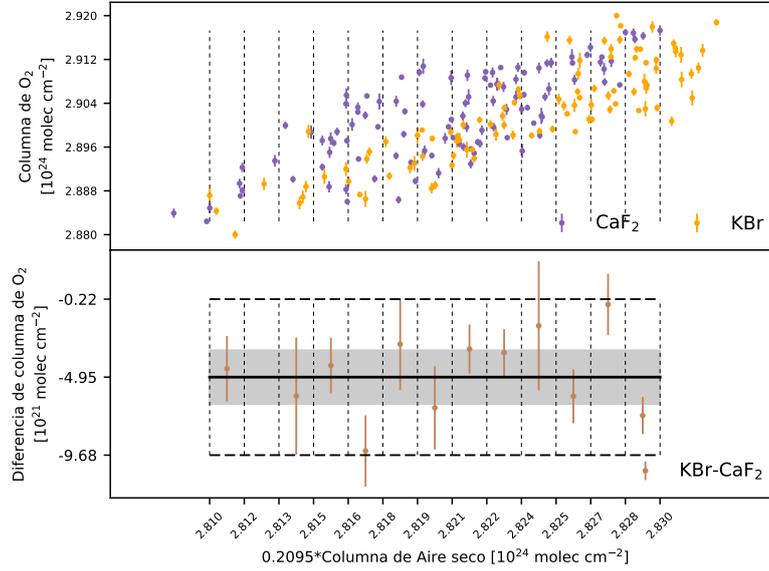


Figura 5.12: El panel superior muestra las coincidencias entre los promedios horarios de la columna de O₂ de los ensambles de mediciones de KBr (naranja) y CaF₂ (morado) y de la columna de aire seco calculada con la ecuación 5.6 y multiplicada por la fracción molar de O₂ (0.2095). El panel inferior muestra la diferencia entre los promedios de KBr y CaF₂ de cada intervalo en donde había al menos una coincidencia en cada ensamble. La línea negra sólida horizontal es el sesgo, la región sombreada es el error estándar de las diferencias y las líneas negras discontinuas horizontales son la desviación estándar.

5.3. Series de tiempo de Altzomoni

A partir de 48499 mediciones hechas en 769 días entre el 24 de noviembre de 2012 y el 30 de marzo de 2017 se obtuvieron columnas totales de CO₂ y O₂ y la fracción molar X_{CO_2} para la estación Altzomoni. Derivados de estas mediciones, la Fig. 5.13 muestra los promedios diarios de las columnas de CO₂ y O₂ mientras que la Fig. 5.14 contiene los promedios de la razón X_{CO_2} . Estos datos fueron ajustados utilizando la ecuación

$$f(x) = \alpha x + \sum_{k=0}^2 a_k \cos(2\pi kx) + b_k \sin(2\pi kx), \quad (5.8)$$

tomada de Wunch et al. (2013), donde x es el año decimal.

La columna de CO₂ presentó un ciclo estacional con máximos entre junio y agosto y mínimos entre octubre y noviembre. La tendencia de la columna de CO₂

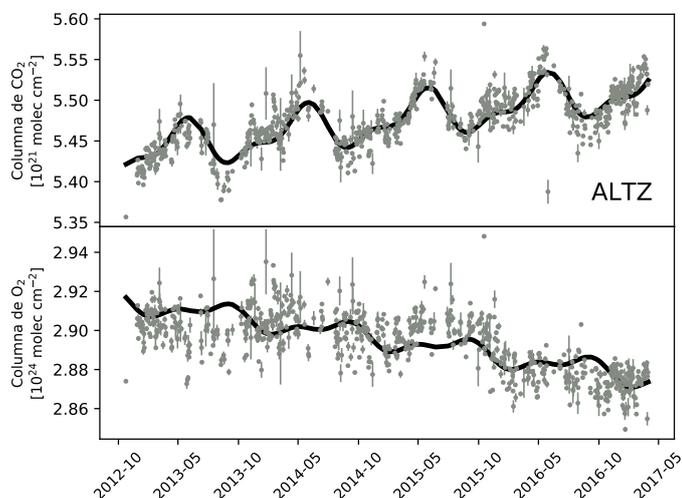


Figura 5.13: Ciclos anuales de la columna total de CO_2 (panel superior) y de la columna total de O_2 (panel inferior) de Altzomoni con promedios diarios entre el 24 de noviembre de 2012 y el 30 de marzo de 2017. Las líneas negras representan la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos y las líneas quebradas la tendencia de la serie de tiempo.

para la serie completa fue de $1.87 \times 10^{19} \text{ molec cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$, un aumento de aproximadamente 0.34 % por año. La columna de O_2 presentó una tendencia negativa de $9.04 \times 10^{21} \text{ molec cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ que representa un decremento de 0.31 % por año además de que en enero de 2016 se apreció una baja considerable en los valores de dicha columna probablemente debido a ajustes hechos en el instrumento. Matangay (2009) ya mencionó que una variación en el tiempo de la columna de O_2 no es importante siempre y cuando los errores que la producen afecten a las otras columnas recuperadas para que en el cálculo de la fracción molar estos errores desaparezcan.

La serie de tiempo de la fracción X_{CO_2} tuvo sus máximos y mínimos en las mismas temporadas que la columna de CO_2 . Su tendencia fue de 2.6 ppm año^{-1} con un aumento de 0.65 % por año, consistente con la ecuación 5.7 y los aumentos porcentuales de las columnas de CO_2 y O_2 .

En la obtención del ciclo diurno se tomó en cuenta la corrección por masa de aire que la red TCCON realiza en sus productos X_{Gas} (Deutscher et al., 2010). Esta consideración se hizo aun cuando ya se ha reportado que utilizar PROFFIT (Dohe, 2013) y hacer un ajuste adecuado de la línea de base (Kiel et al., 2016) minimiza los efectos de una dependencia de masa de aire en las columnas recuperadas.

La red TCCON notó que sus productos X_{Gas} presentan un artefacto que causa,

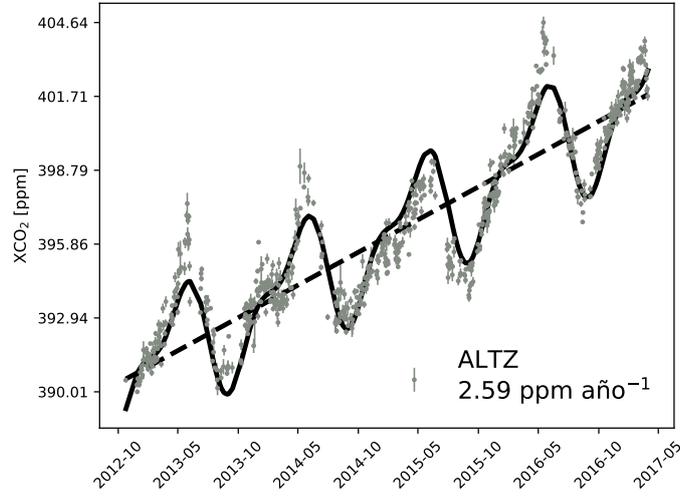


Figura 5.14: Ciclo anual de X_{CO_2} de Altzomoni con promedios diarios entre el 24 de noviembre de 2012 y el 30 de marzo de 2017. La línea negra representa la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos y la línea quebrada la tendencia de la serie de tiempo.

por ejemplo, que las recuperaciones de X_{CO_2} sean aproximadamente 1 % mayores a mediodía que en la salida o la puesta del sol, incluso en sitios con aire limpio y en temporadas del año en el que no hay crecimiento de vegetación o razón física para un cambio diario de X_{CO_2} . El impacto que tiene este efecto es mucho mayor en el Hemisferio Sur, donde el ciclo estacional de X_{CO_2} no es tan pronunciado como en el Hemisferio Norte. La red atribuye este artefacto a errores en la espectroscopía utilizada y a problemas instrumentales. Para removerlo se deriva y aplica una corrección empírica que consiste en asumir que en un día determinado, cualquier variación en X_{Gas} simétrica alrededor del mediodía es un artefacto y cualquier variación antisimétrica es real. Para cada día de medición, un valor de X_{CO_2} se representa con tres términos, un valor constante al mediodía (\hat{X}_{CO_2}), un componente que varía de forma simétrica alrededor del mediodía ($S(\theta_i)$) y un componente que varía de forma antisimétrica alrededor del mediodía ($A(t_i)$). La amplitud de cada uno de estos términos se determina con una minimización de

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{X_{CO_2i} - \hat{X}_{CO_2} - \alpha \cdot A(t_i) - \beta \cdot S(\theta_i)}{\varepsilon_i} \right)^2 \quad (5.9)$$

donde ε_i es la incertidumbre, θ_i el ángulo cenital solar y t_i el tiempo de adquisición

del espectro i -ésimo. $A(t_i)$ y $S(\theta_i)$ se definen como

$$A(t_i) = \sin(2\pi(t_i - t_{\text{mediodía}}))$$

$$S(\theta_i) = \left(\frac{\theta_i + 13}{90 + 13}\right)^3 - \left(\frac{45 + 13}{90 + 13}\right)^3$$

con $t_{\text{mediodía}}$ como el tiempo del mediodía. El X_{CO_2} se corrige con

$$X_{CO_2}^{\text{corregido}} = X_{CO_2} - \beta \cdot S(\theta_i) \quad (5.10)$$

En el panel inferior de la Fig. 5.15 es posible observar un cambio de cerca de 1 ppm (0.25 %) en X_{CO_2} al aumentar el ángulo cenital solar de 50° a 80° cuando no se corrige por masa de aire (línea negra) mientras que con la corrección no hay un aumento significativo al variar el ángulo. Para atribuir esta variación a procesos naturales, es necesario hacer un estudio en el que se correlacione la variabilidad diurna con la cobertura de vegetación de la región para distintas épocas del año. También será necesario determinar si actualizaciones y mejoras en las listas de líneas espectrales utilizadas en las recuperaciones corrigen o mantienen este patrón diurno.

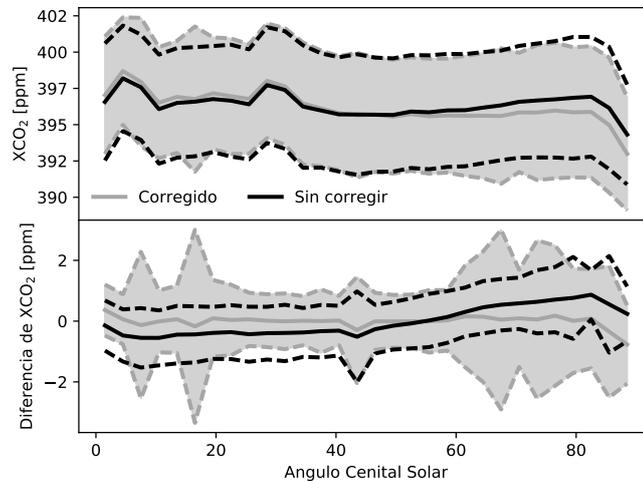


Figura 5.15: X_{CO_2} de Altzomoni (panel superior) y diferencia de X_{CO_2} y la función de la ecuación 5.8 (panel inferior) en función del ángulo cenital solar cuando se hace una corrección por masa de aire (líneas grises) y cuando no (líneas negras). Las líneas sólidas representan el promedio mientras que las líneas quebradas y las áreas sombreadas representan el promedio más/menos la desviación estándar.

La Fig. 5.16 muestra en negro el ciclo diurno de X_{CO_2} y de su diferencia sin corrección por masa de aire y en gris con corrección. En todos los casos el tiempo

local se convirtió a tiempo solar verdadero y para la diferencia de X_{CO_2} el ciclo se obtuvo promediando por hora la diferencia de la serie de tiempo y la curva de la ecuación 5.8.

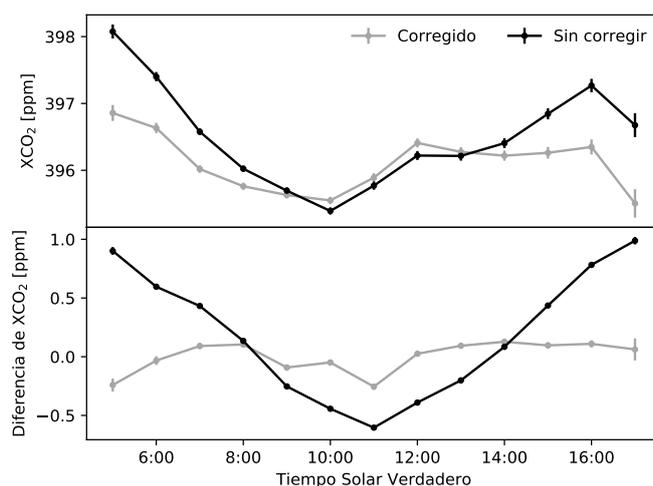


Figura 5.16: Ciclo diario de X_{CO_2} (panel superior) de Altzomoni y de las diferencias entre X_{CO_2} con la ecuación 5.8 (panel inferior) en tiempo solar verdadero cuando no se usa corrección de masa de aire (línea negra) y cuando se usa (línea gris).

El ciclo de X_{CO_2} (panel superior de Fig. 5.16) comenzó con una caída de aproximadamente 2.5 ppm (0.63 %) entre 5 y 10 de la mañana cuando no se corrige y de 1 ppm (0.25 %) con la corrección. El ciclo no corregido aumentó después cerca de 1.5 ppm (0.38 %) hasta las 4 de la tarde para después bajar un 0.5 ppm (0.13 %) en una hora. Al aplicar la corrección, el X_{CO_2} aumentó 1 ppm (0.25 %) hasta las 12 de la tarde y se mantuvo casi constante hasta las 4 de la tarde, donde también decreció aproximadamente 1 ppm (0.25 %) en una hora. La diferencia de X_{CO_2} (panel inferior de Fig. 5.16) sin corrección tuvo un decremento de poco más de 1.5 ppm (0.38 %) comenzando a las 5 de la mañana hasta las 11 seguido de un incremento de la misma cantidad hasta las 5 de la tarde. El ciclo corregido de la diferencia fue mucho más plano y sus variaciones más grandes fueron de alrededor de 0.3 ppm (0.08 %). Las diferencias que presentaron los ciclos antes y después de corregir por masa de aire fue significativa por lo que es preciso entender los fenómenos que afectan la variabilidad diaria de X_{CO_2} en el sitio.

Los ciclos diarios de las columnas de CO_2 y O_2 se muestran en la Fig. 5.17. La diferencia de columna de CO_2 (panel inferior izquierdo de Fig. 5.17) aumentó 4×10^{18} molec cm^{-2} (0.07 %) desde las 7 hasta las 10 de la mañana para luego

descender 10×10^{18} molec cm^{-2} (0.18 %) hasta las 2 de la tarde, después aumentó 14×10^{18} molec cm^{-2} (0.26 %) hasta las 5 de la tarde. La diferencia de columna de O_2 (panel inferior derecho de la Fig. 5.17) también tuvo un aumento por la mañana, entre las 5 y las 11 de la mañana creció poco más 1×10^{22} molec cm^{-2} (0.35 %) para después bajar el mismo valor hasta las 3 de la tarde y aumentar 2×10^{22} molec cm^{-2} (0.69 %) entre las 3 y 4 de la tarde.

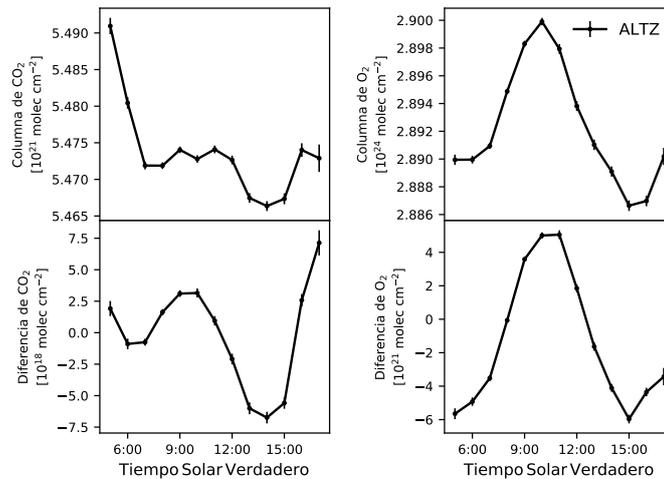


Figura 5.17: Ciclos diurnos de las columnas totales de CO_2 (panel superior izquierdo) y de O_2 (panel superior derecho) de Altzomoni y de las diferencias entre las columnas de CO_2 (panel inferior izquierdo) y O_2 (panel inferior derecho) con la ecuación 5.8 en tiempo solar verdadero.

Los averaging kernels los cuales describen la sensibilidad en función de altitud de las columnas recuperadas se muestran en la figura 5.18. La forma que tienen y la dependencia que presentan al ángulo cenital solar son típicas de una estrategia de recuperación de escalamiento de perfil (Wunch et al., 2011).

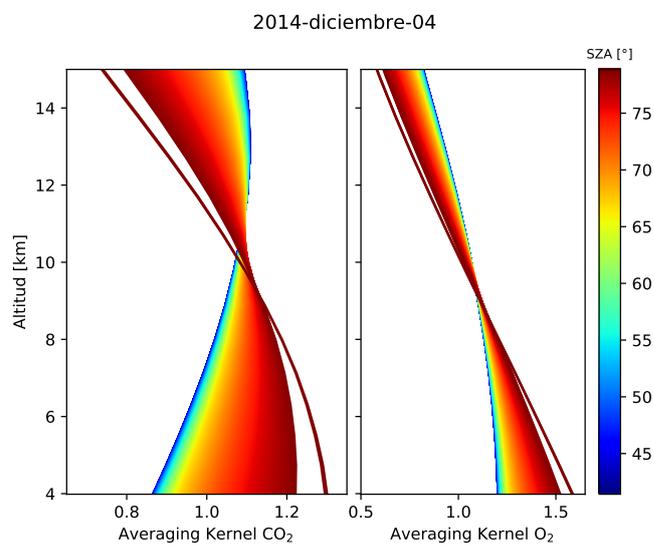


Figura 5.18: Averaging kernels de la recuperación de la columna de CO₂ (panel izquierdo) y de la columna de O₂ (panel derecho) para un día de mediciones en Alzomoni. Los colores muestran como varía el averaging kernel al ir de un ángulo cenital solar (SZA) alto (rojos) a uno bajo (azules).

Capítulo 6

Resultados de CCA-UNAM

6.1. Análisis de espectros de CCA-UNAM

A partir de mediciones de espectros de absorción solar en el rango del infrarrojo cercano (NIR, 3300-13000 cm^{-1}) realizadas en el Observatorio Atmosférico de la UNAM, ubicado en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmosférica (CCA-UNAM, 19.3262°N, 99.1761°W, 2280 m s.n.m.) se obtuvieron columnas totales de CO_2 y de O_2 y la fracción molar de aire seco X_{CO_2} tal y como se obtuvieron en la estación Alzomoni. Estas mediciones se realizaron entre marzo de 2016 y marzo de 2017 utilizando el instrumento EM27/SUN de Bruker con resolución de 0.5 cm^{-1} .

Las recuperaciones se realizaron de nueva cuenta con el código PROFFIT de manera separada para cada gas utilizando escalamiento de perfil. Los espectros medidos fueron preprocesados y convertidos al formato BIN por medio de la rutina CALPY-mobile desarrollada en el Karlsruhe Institute of Technology de Alemania con el propósito de procesar las mediciones móviles de los instrumentos EM27/SUN (Klappenbach, 2016). Las microventanas utilizadas (Tabla 6.1) para CO_2 no fueron las mismas que para las mediciones de Alzomoni debido a la baja resolución del instrumento pero las listas de líneas espectrales usadas para las simulaciones sí las fueron. Las Figs. 6.1 y 6.2 presentan los ajustes hechos por PROFFIT a las mediciones del EM27 en los rangos espectrales de recuperación y sus respectivas diferencias. El porcentaje de diferencia promedio entre los espectros medidos y los simulados fue menor al 1 % aun cuando se utilizaron las mismas listas de líneas de Alzomoni, tal vez debido a que la resolución del EM27/SUN no es capaz de resolver algunas líneas que el 120/5 HR sí.

	Microventana (cm^{-1})	Especies de interferencia
CO_2	6173.0 – 6390.0	H_2O , CH_4
O_2	7765.0 – 8005.0	H_2O , CO_2

Tabla 6.1: Microventanas y especies de interferencia usados en las recuperaciones de CO_2 y O_2 para mediciones de CCA-UNAM.

6.1.1. Errores y precisión en la recuperación

Desglose de errores

Para el cálculo de errores en las recuperaciones se usó la misma metodología que con las mediciones de Altzomoni (Sección 5.2), calculándolos por medio del software PROFFIT. Las incertidumbres asociadas a cada fuente de error así como el porcentaje de sus partes estadística y sistemática se muestran en tabla 6.2.

Los errores totales obtenidos se muestran en las Figs. 6.3 y 6.4. Tal como sucedió en Altzomoni, el error total estuvo dominado por la fuente de error de la espectroscopía la cual está un orden de magnitud por arriba de los demás errores.

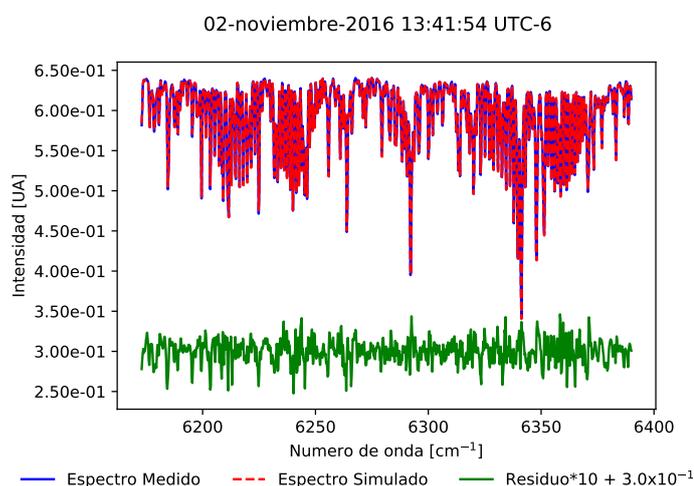


Figura 6.1: Microventana usada para la recuperación de CO_2 en CCA-UNAM. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y sumándole 3×10^{-1} .

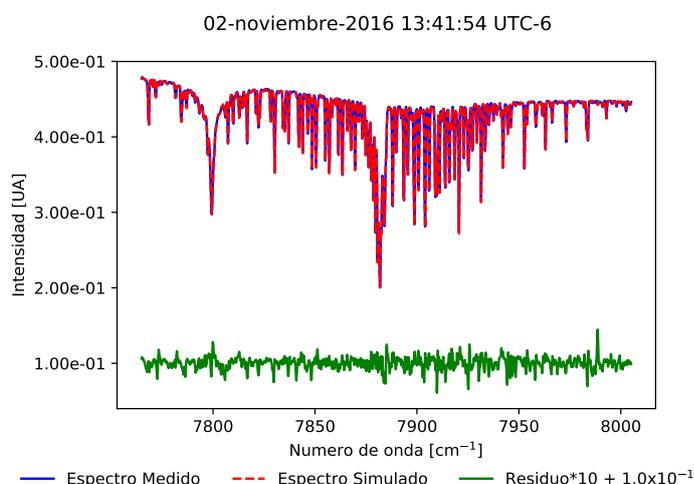


Figura 6.2: Microventana usada para la recuperación de O₂ en CCA-UNAM. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y sumándole 1×10^{-1} .

Precisión de los productos

El cálculo de la precisión de las columnas y la fracción molar se hizo como se explica en la sección 5.2.2 sólo que para este caso no se formaron ensambles si no que se utilizaron todas las mediciones disponibles. Para hacer una comparación directa con las precisiones obtenidas en Altzomoni, la estimación de precisiones se debió hacer sobre un ensamble, el cual no fue posible formar debido a que no hubo mediciones con ángulos mayores a 70° en este sitio. El producto de X_{CO_2}

Fuente de Error	Incertidumbre	Stat / Sys [%]
Línea de base (desfase / <i>channelling</i>)	0.01 % / 0.1 %	50 / 50
ILS (eff. de mod. / error de fase)	0.1 % / 0.001 rad	50 / 50
Línea de visión	0.0005 rad	90 / 10
Líneas solares (intensidad / escala)	1 % / 1×10^{-6}	80 / 20
Temperatura	1, 2 & 5 K	70 / 30
Parámetros espectroscópicos (S / γ)	2 % / 5 %	0 / 100
Ruido de la medición	-	100 / 0

Tabla 6.2: Fuentes de error para el cálculo de errores a partir de PROFFIT: la segunda columna contiene la incertidumbre de cada fuente y la tercera el porcentaje de la contribución estadística (Stat) y sistemática (Sys) de cada fuente.

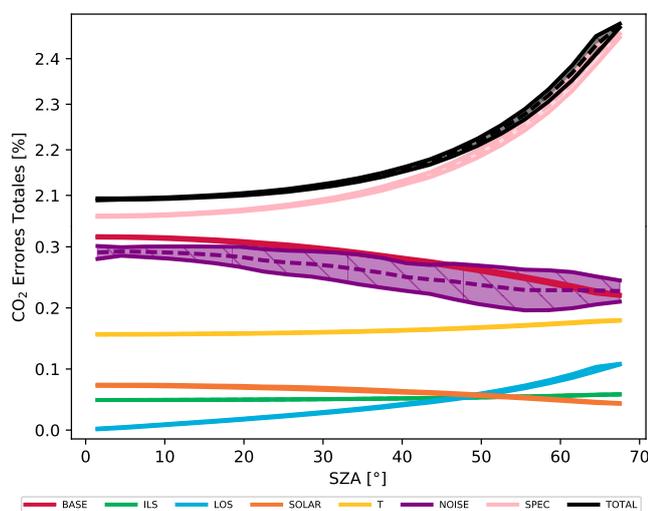


Figura 6.3: Errores totales en función del ángulo cenital solar (SZA) para la recuperación de CO₂ en CCA-UNAM.

presentó una precisión promedio de 0.04 %, la cual fue casi constante en ángulos cenitales solares entre 0 y 40° y decreció para ángulos más grandes. El 97 % de los conjuntos de mediciones consecutivas tuvieron una precisión por debajo del 0.1 % (Fig. 6.5).

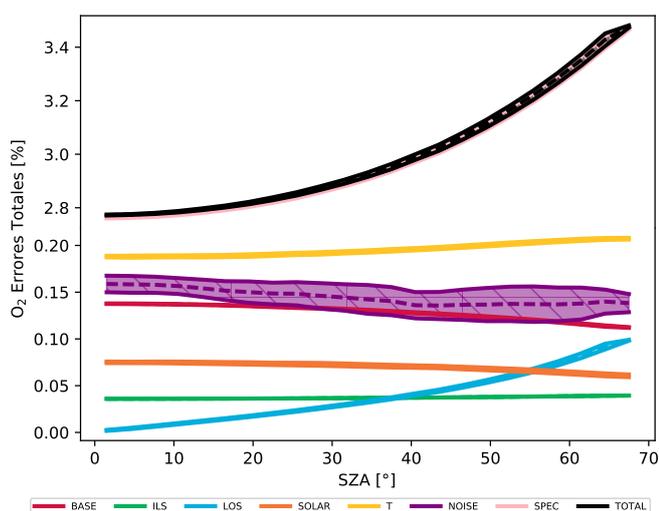


Figura 6.4: Errores totales en función del ángulo cenital solar (SZA) para la recuperación de O₂ en CCA-UNAM.

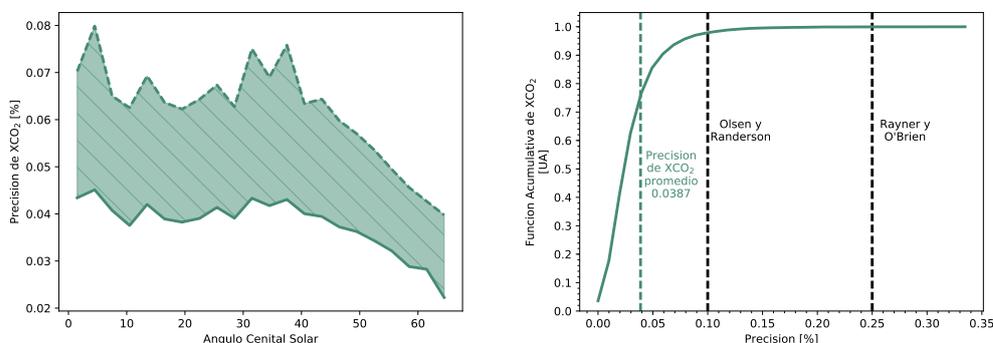


Figura 6.5: Izquierda: Precisión de X_{CO_2} en conjuntos de mediciones consecutivas de CCA-UNAM, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Función acumulativa de la precisión de X_{CO_2} . También se muestran las precisiones de referencia para CO_2 encontradas en la literatura.

6.2. Series de tiempo de CCA-UNAM

La Fig. 6.6 muestra los promedios diarios de las columnas de CO_2 y de O_2 obtenidos a partir de 46381 mediciones hechas en 209 días entre el 7 de marzo de 2016 y el 30 de marzo de 2017. La columna de CO_2 presentó un claro ciclo estacional cuyos máximo y mínimo estuvieron en los meses de junio y septiembre respectivamente, con una diferencia max-min de 1.5×10^{20} molec cm^{-2} y una tendencia de 4.7×10^{19} molec cm^{-1} año $^{-1}$ que representa un aumento de 0.69% por año. El comportamiento de la columna de O_2 fue plano en la mayor parte del año aunque en los meses de junio y julio su valor aumentó 1×10^{22} molec cm^{-2} (0.28%) mientras que en agosto y septiembre descendió en el mismo porcentaje. La tendencia de O_2 fue positiva con valor de 3.35×10^{21} molec cm^{-1} año $^{-1}$, que significaría un aumento anual de 0.09%.

En el caso de la fracción molar X_{CO_2} , los máximos y mínimos de los promedios diarios ocurrieron en los mismos meses que en la columna de CO_2 , pero sólo en la fracción se presentó un hombro entre los meses de diciembre y enero. La diferencia max-min fue de aproximadamente 10 ppm y su tendencia fue de 2.40 ppm año $^{-1}$, aumentando 0.59% por año su valor promedio de 405 ppm. Esta tendencia fue 0.2 ppm (7%) menor a la obtenida en Alzomoni, aunque se debe tomar en cuenta que la serie de tiempo de Alzomoni es mucho más larga que la de CCA-UNAM. Las tendencias en columnas totales y en fracción molar de este sitio también siguieron lo predicho por la ecuación 5.7.

La fracción X_{CO_2} en función del ángulo cenital solar se muestra en la Fig.

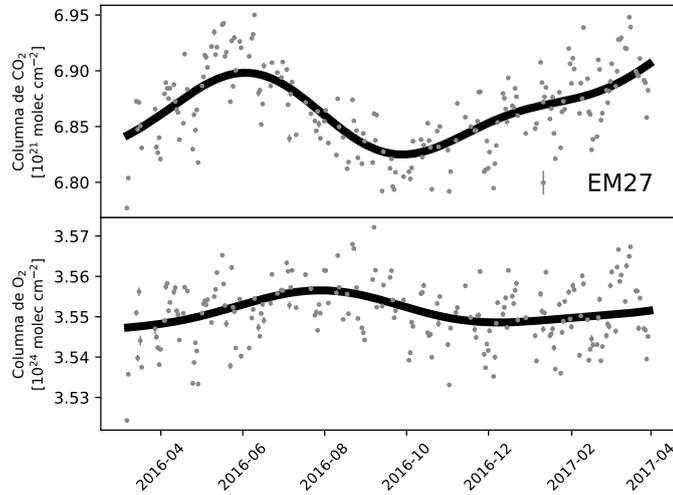


Figura 6.6: Ciclos anuales de la columna total de CO_2 (panel superior) y de la columna total de O_2 (panel inferior) de CCA-UNAM con promedios diarios entre el 7 de marzo de 2016 y el 30 de marzo de 2017. Las líneas negras representan la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos.

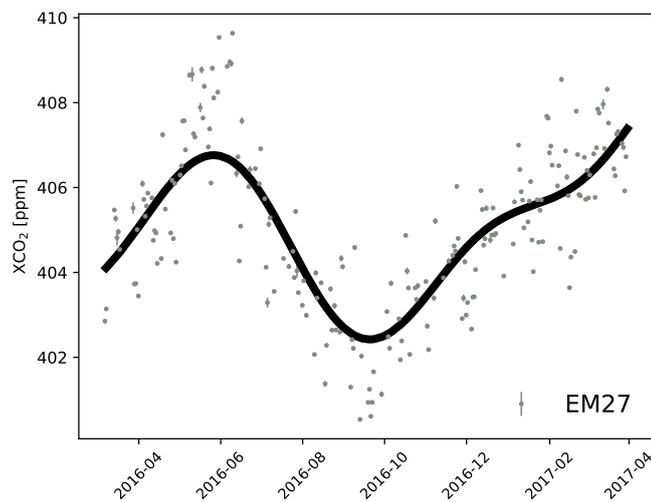


Figura 6.7: Ciclo anual de X_{CO_2} de CCA-UNAM con promedios diarios entre el 7 de marzo de 2016 y el 30 de marzo de 2017. La línea negra representa la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos.

	Latitud	Primera fecha	Ultima fecha	α	a_0	a_1	a_2	b_1	b_2
CCA-UNAM (46381)	19.3°N	2016-03-07	2017-03-30	2.40	-4436.85	-0.83	0.58	1.89	-0.68

Tabla 6.3: Parámetros de la ecuación 5.8 para la función ajustada sobre la serie de tiempo de X_{CO_2} de CCA-UNAM. Las unidades de α son ppm año^{-1} y ppm para los demás coeficientes.

6.8 y no parece presentar una dependencia clara a la masa de aire por lo que no se aplicó la corrección hecha sobre los datos de Alzomoni. El ciclo diario de X_{CO_2} en el CCA-UNAM (Fig. 6.9) tuvo una tendencia ascendente de 1.5 ppm (0.37%) a lo largo del día mientras que la diferencia de X_{CO_2} tuvo oscilaciones menores de 0.5 ppm (0.12%) entre 6 de la mañana y 3 de la tarde para después caer aproximadamente 1 ppm (0.25%) entre 3 y 4 de la tarde. Los ciclos diarios de las columnas de CO_2 y O_2 (Fig. 6.10) tuvieron un comportamiento similar entre sí, con un aumento entre 6 y 10 de la mañana para luego descender hasta las 3-4 de la tarde. Los averaging kernels de las columnas se muestran en la figura 6.11.

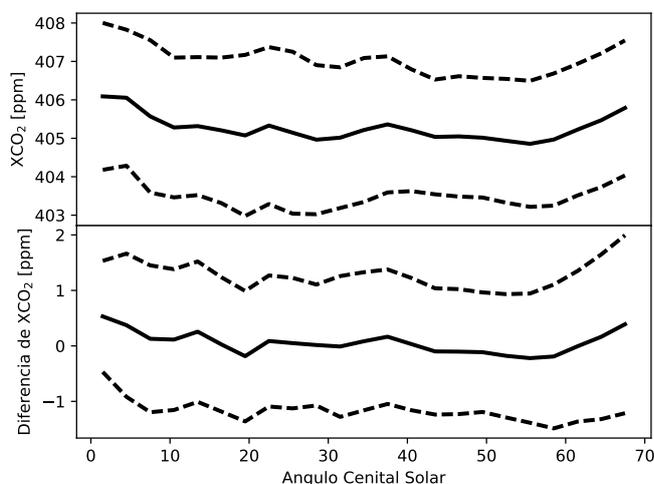


Figura 6.8: X_{CO_2} de CCA-UNAM (panel superior) y diferencia de X_{CO_2} y la función de la ecuación 5.8 (panel inferior) en función del ángulo cenital solar. Las líneas sólidas representan el promedio mientras que las líneas quebradas representan el promedio más/menos la desviación estándar.

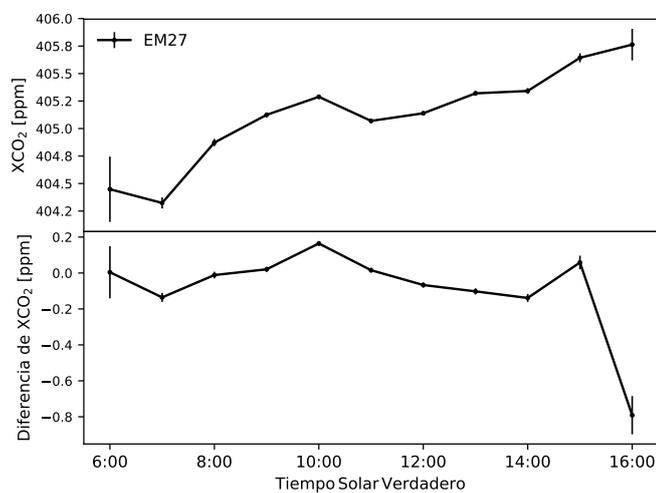


Figura 6.9: Ciclo diario de X_{CO_2} (panel superior) de CCA-UNAM y de las diferencias entre X_{CO_2} con la ecuación 5.8 (panel inferior) en tiempo solar verdadero.

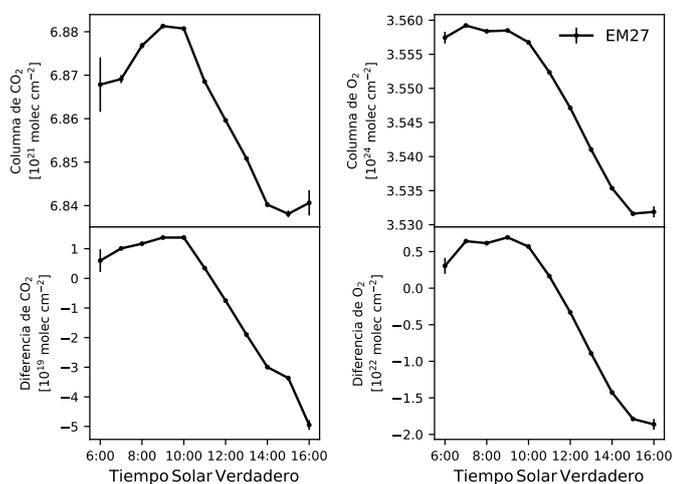


Figura 6.10: Ciclos diarios de las columnas totales de CO₂ (panel superior izquierdo) y de O₂ (panel superior derecho) de CCA-UNAM y de las diferencias entre las columnas de CO₂ (panel inferior izquierdo) y O₂ (panel inferior derecho) con la ecuación 5.8 en tiempo solar verdadero.

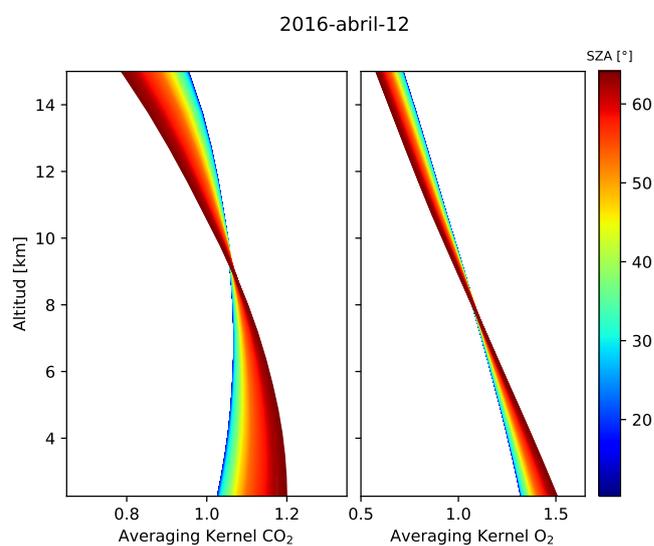


Figura 6.11: Averaging kernels de la recuperación de la columna de CO₂ (panel izquierdo) y de la columna de O₂ (panel derecho) para un día de mediciones en CCA-UNAM. Los colores muestran como varía el averaging kernel al ir de un ángulo cenital solar (SZA) alto (rojos) a uno bajo (azules).

Capítulo 7

Comparación de mediciones en superficie con productos satelitales

Una vez obtenidas series de tiempo de la fracción molar X_{CO_2} en dos sitios del centro de México, Alzomoni y CCA-UNAM, estas mediciones se compararon con los productos satelitales de GOSAT y de OCO-2.

7.1. Comparación con GOSAT

Los datos que se utilizaron de GOSAT fueron productos nivel 2 de fracción X_{CO_2} obtenidas a partir de espectros medidos con el instrumento TANSO-FTS, descargados en el GOSAT Data Archive Service. Las versiones utilizadas fueron la 2.21, 2.31, 2.40, 2.50 y 2.60; las cuales cubren el periodo de tiempo entre el 24 de noviembre de 2012 y el 28 de febrero de 2017.

Los datos descargados se filtraron con un criterio espacial de $\pm 10^\circ$ alrededor de cada uno de los sitios, para así hacer el procesamiento y análisis de los datos más rápido y eficiente. A partir de estos datos se aplicó un segundo filtrado espacial, considerando sólo aquellos que estuvieran dentro de radios de 50, 100, 150 y 200 kilómetros alrededor de cada sitio. Las mediciones de GOSAT que pasaran estos filtros se compararon con el promedio de las mediciones en superficie hechas en una ventana de 45 minutos antes y después del tiempo de la medición. En las siguientes dos subsecciones se muestran los resultados obtenidos para cada sitio.

7.1.1. Estación Alzomoni

Al variar el radio del criterio espacial utilizado, se obtuvieron 16 mediciones de GOSAT coincidentes temporalmente con mediciones en Alzomoni a una dis-

tancia menor a 50 km, 16 mediciones entre 50 y 100 km, 4 entre 100 y 150 km y 5 entre 150 y 200 km (Fig. 7.1). Las mediciones más cercanas se hicieron en las inmediaciones del sitio, sobre la frontera entre el Estado de México y Puebla y las mediciones más alejadas que se consideraron se hicieron al oeste del Estado de México.

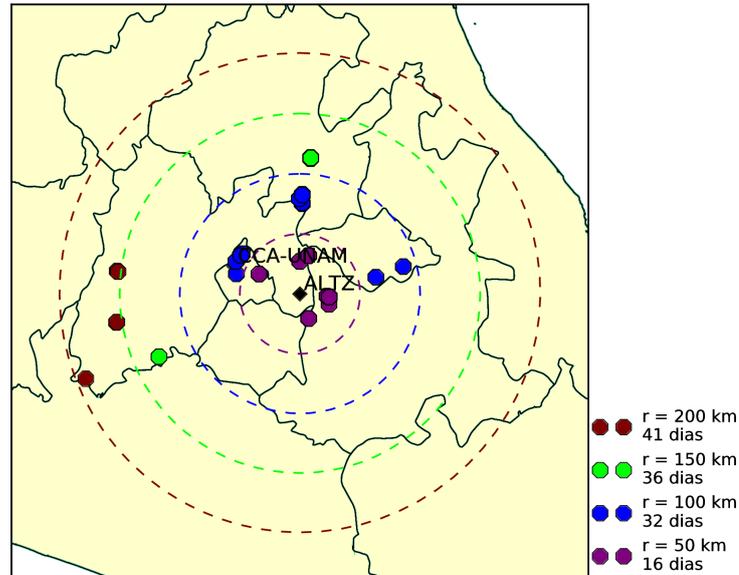


Figura 7.1: Mapa con la localización de las mediciones de GOSAT que cumplieron con los criterios espaciales impuestos y que tuvieron mediciones de Alzomoni con que compararse.

Los valores de X_{CO_2} de GOSAT fueron mayores que los medidos en Alzomoni para todas las distancias, con una diferencia promedio de entre 3.6 y 3.8 ppm (Figs. 7.2 y 7.3), tal vez debido a que la mayoría de las mediciones de GOSAT consideradas fueron hechas por lo menos un kilómetro por debajo de la altitud de Alzomoni (panel inferior de Fig. 7.2), lo que resulta en columnas totales de CO_2 y fracciones X_{CO_2} más grandes.

Al hacer un ajuste lineal con ordenada al origen (Fig. 7.4) la pendiente no cambia mucho al aumentar la distancia radial de consideración y refleja el hecho de que el X_{CO_2} de GOSAT es mayor al de Alzomoni por alrededor de 1% (≈ 4 ppm). El coeficiente de correlación R^2 fue de 0.59 cuando se compararon mediciones a menos de 50 kilómetros de Alzomoni, aumentó a 0.72 al incluir 16 mediciones hechas entre 50 y 100 kilómetros y bajó a 0.70 con las 9 mediciones que hubo entre 100 y 200 kilómetros.

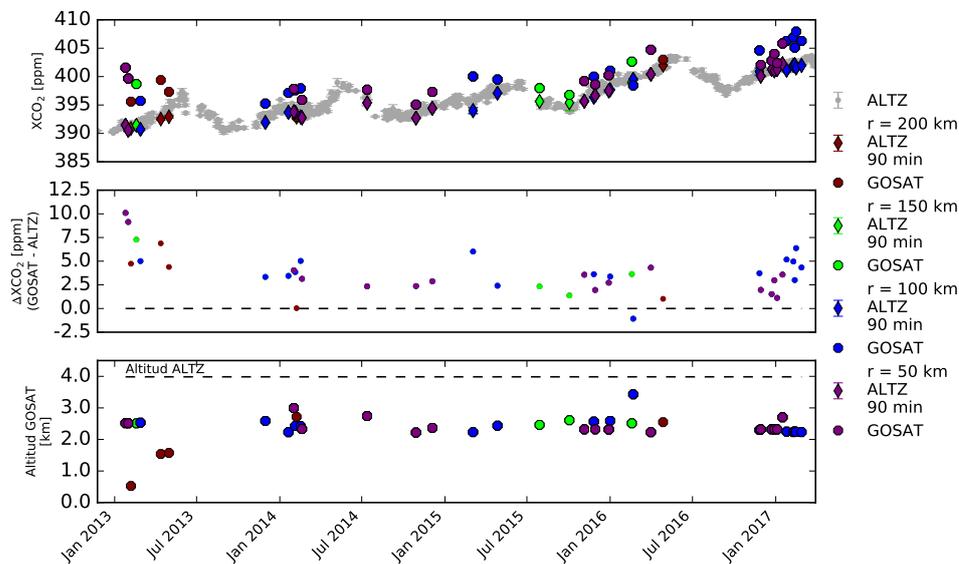


Figura 7.2: Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de Altzomoni (puntos grises) con X_{CO_2} de GOSAT (octógonos) y promedios de Altzomoni 90 minutos alrededor del tiempo de medición de GOSAT (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de GOSAT y de Altzomoni. Panel inferior: Altitud de mediciones de GOSAT, la línea quebrada representa la altitud de Altzomoni

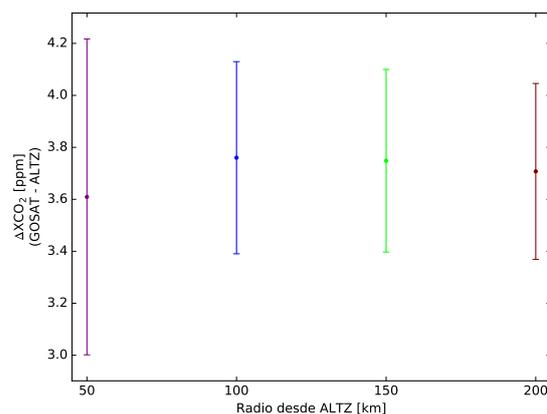


Figura 7.3: Diferencia promedio entre mediciones de GOSAT y de Altzomoni en función de la distancia.

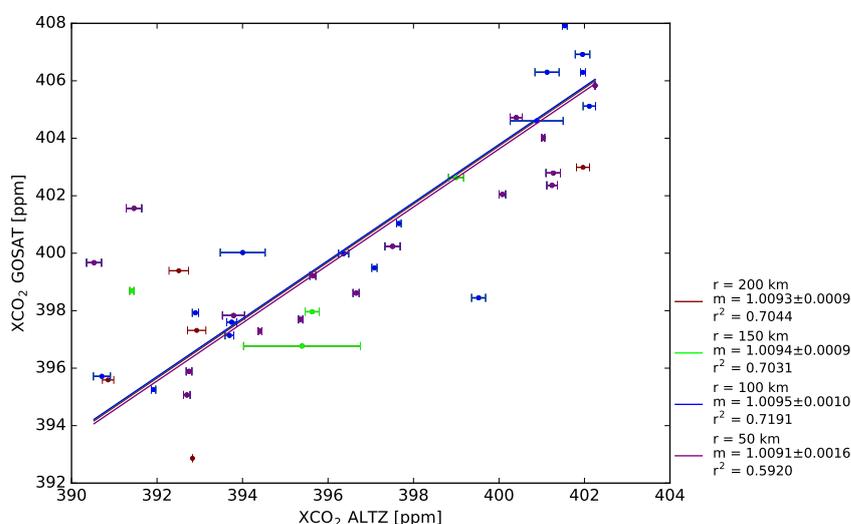


Figura 7.4: X_{CO_2} de GOSAT contra X_{CO_2} de Altzomoni y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.

7.1.2. Estación CCA-UNAM

Al comparar los datos de GOSAT con la serie de un año de X_{CO_2} de CCA-UNAM hubo menos coincidencias que en Altzomoni: 7 mediciones a menos de 50 kilómetros, 7 entre 50 y 100 kilómetros y sólo una entre 100 y 200 kilómetros. La Fig. 7.5 muestra que las mediciones más cercanas se hicieron sobre el norte de la Ciudad de México, muy cerca del sitio, mientras que la más alejada fue al este de Tlaxcala.

Las diferencia entre los valores de GOSAT y de CCA-UNAM fue tanto positiva como negativa como lo muestra las Figs. 7.6 y 7.7. La diferencia promedio para mediciones a menos de 50 kilómetros fue positiva mientras que para distancias mayores fue negativa.

De los ajustes lineales, se obtuvo una pendiente mayor a 1 en las mediciones a menos de 50 kilómetros y menor a 1 en distancias mayores (Fig. 7.8). Para el primer caso, los valores de GOSAT estuvieron 0.3% (1.2 ppm) por arriba de los de Altzomoni mientras que en el segundo caso, fue 0.05% (0.2 ppm) por debajo. El mejor coeficiente de correlación que se obtuvo fue de 0.41, de nueva cuenta para las mediciones de GOSAT hechas a menos de 100 kilómetros.

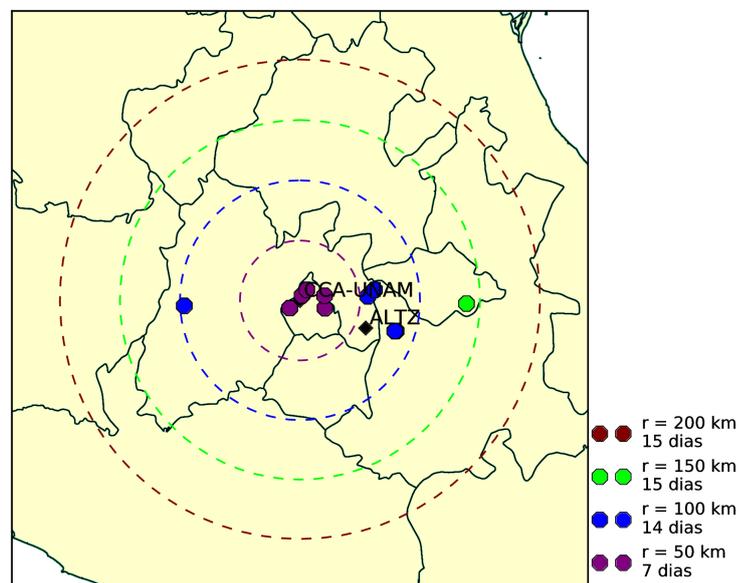


Figura 7.5: Mapa con la localización de las mediciones de GOSAT que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de CCA-UNAM con que compararse.

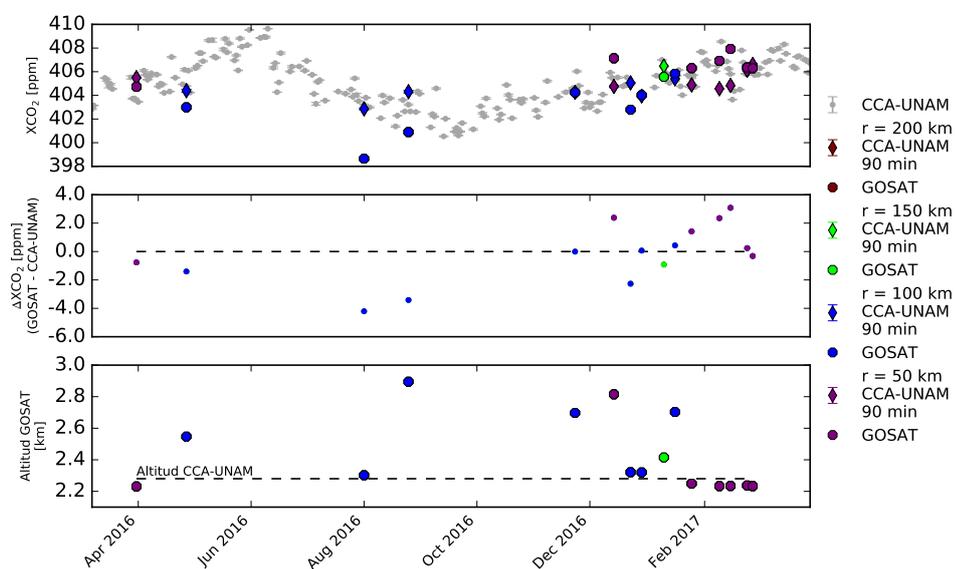


Figura 7.6: Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de CCA-UNAM (puntos grises) con X_{CO_2} de GOSAT (octógonos) y promedios de CCA-UNAM 90 minutos alrededor del tiempo de medición de GOSAT (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de GOSAT y de CCA-UNAM. Panel inferior: Altitud de mediciones de GOSAT, la línea quebrada representa la altitud de CCA-UNAM

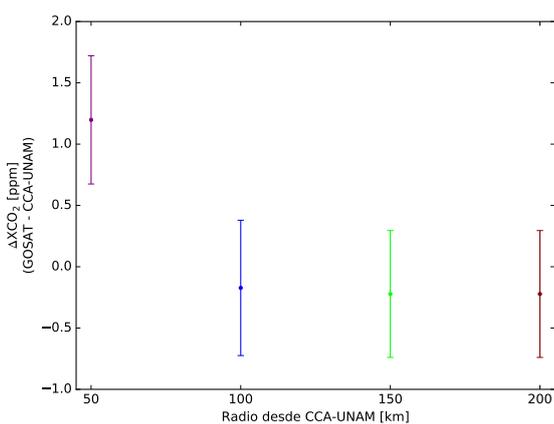


Figura 7.7: Diferencia promedio entre mediciones de GOSAT y de CCA-UNAM en función de la distancia.

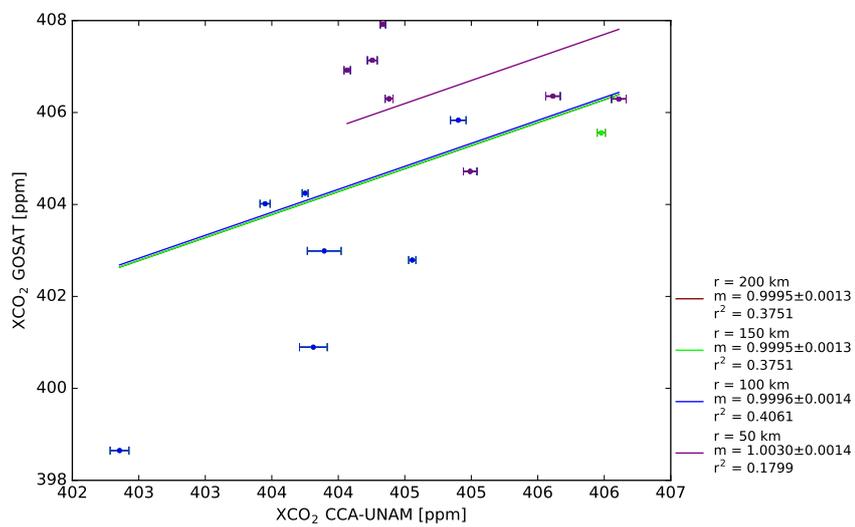


Figura 7.8: X_{CO_2} de GOSAT contra X_{CO_2} de CCA-UNAM y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.

7.2. Comparación con OCO-2

Los datos de OCO-2 utilizados fueron los productos nivel 2 Lite de fracción molar X_{CO_2} descargados del CO₂ Virtual Science Environment de la NASA. Dichos datos se midieron entre el 6 de septiembre de 2014 y el 5 de marzo de 2017.

En el filtrado de datos de OCO-2, además de los criterios espaciales y temporales utilizados para GOSAT, se usó un criterio a partir de la variable “warn_level” presente en los archivos de OCO-2, la cual asigna un valor entre 0 y 19 a cada medición de acuerdo a la calidad de la medición donde 0 significa que es de la más alta calidad y 19 de la más baja. En este estudio se utilizaron las mediciones que tuvieran un valor de “warn_level” igual o menor a 10, lo que resulta, según la documentación de OCO-2 (Mandrake et al., 2013), en utilizar poco más que la mitad de los datos y en este caso, los de mejor calidad.

7.2.1. Estación Alzomoni

Variando la distancia de consideración en los datos de OCO-2, se obtuvieron 9 mediciones coincidentes a menos de 50 kilómetros de Alzomoni, 3 entre 50 y 100 kilómetros, 3 entre 100 y 150 kilómetros y 8 entre 150 y 200 km, todas mostradas en la Fig. 7.9. Las mas cercanas se hicieron en los límites del Estado de México con Puebla y con la Ciudad de México y las mas alejadas fueron en Guerrero y Veracruz.

Tal como sucedió con GOSAT, la diferencia entre el X_{CO_2} de OCO-2 y el de Alzomoni siempre fue positiva y casi constante al variar la distancia (Figs. 7.10 y 7.11). En este caso la diferencia promedio fue de aproximadamente 2.7 ppm también presentándose una diferencia de altitud entre satélite y Alzomoni de en promedio más de 1 kilómetro.

La Fig. 7.12 muestra como los ajustes lineales hechos a diferentes distancias resultaron en pendientes muy similares y todas positivas, indicando un 0.7% (2.8 ppm) de diferencia entre OCO-2 y Alzomoni. El coeficiente de correlación estuvo por arriba de 0.74 en todas las distancias y el más grande se presentó en mediciones a menos de 150 kilómetros con un valor de 0.82.

7.2.2. Estación CCA-UNAM

Las coincidencias de OCO-2 y CCA-UNAM fueron muy escasas y de hecho de la Fig. 7.13 se puede ver que no se encontraron mediciones a menos de 50 kilómetros de distancia del sitio. Solo 6 mediciones se localizaron a menos de 100 kilómetros, en Puebla e Hidalgo. Entre 100 y 150 kilómetros se hicieron 6 mediciones en Puebla, Guerrero y Michoacán y a distancias mayores a 150 kilómetros hubo 4 mediciones coincidentes.

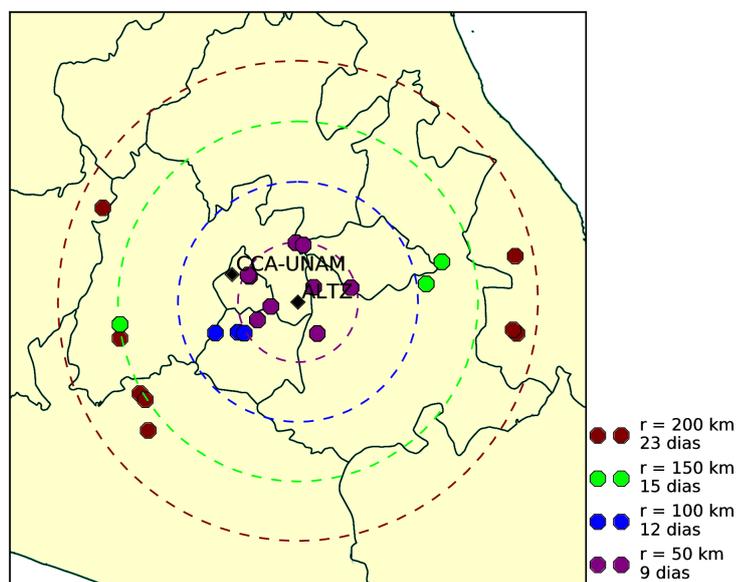


Figura 7.9: Mapa con la localización de las mediciones de OCO-2 que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de Altzomoni con que compararse.

La mayoría de estas mediciones tuvieron valores menores a los obtenidos en CCA-UNAM aún cuando las altitudes reportadas por OCO-2 fueron menores que la de CCA-UNAM (Figs. 7.14 y 7.15). Esto tal vez se deba a que los sondeos se hicieron fuera de la Zona Metropolitana del Valle de México y por lo tanto no presentaron los niveles de contaminación de la región.

Los ajustes lineales resultaron en pendientes muy similares entre sí que indicaron que OCO-2 estuvo un 0.55% (2.2 ppm) por debajo de lo medido en CCA-UNAM (Fig. 7.16). La correlación tuvo un valor alto de 0.86 para las mediciones a menos de 100 kilómetros pero después cayó a casi la mitad de este valor al incluir las 6 mediciones entre 100 y 150 kilómetros para terminar en 0.39 cuando se incluyeron las 16 mediciones consideradas.

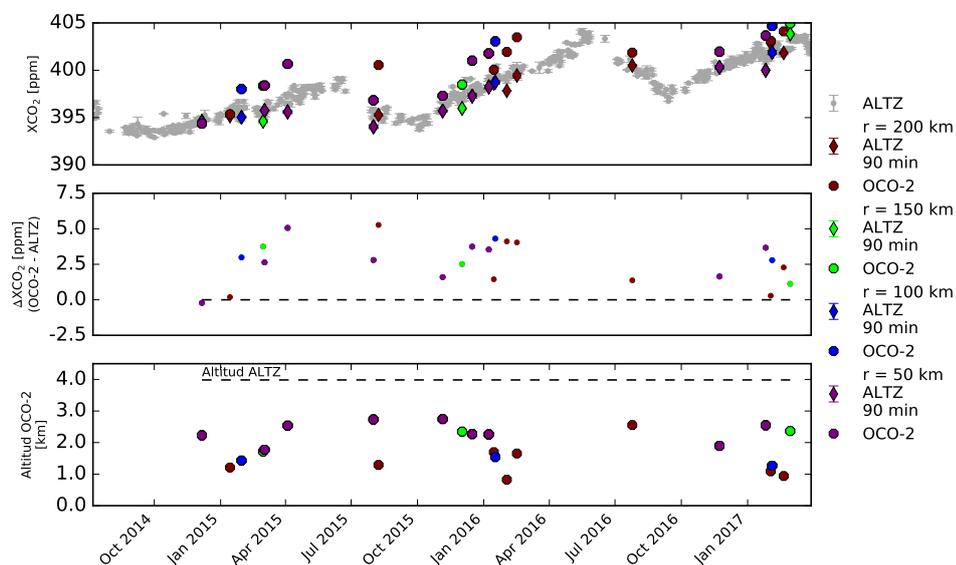


Figura 7.10: Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de Altzomoni (puntos grises) con X_{CO_2} de OCO-2 (octógonos) y promedios de Altzomoni 90 minutos alrededor del tiempo de medición de OCO-2 (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de OCO-2 y de Altzomoni. Panel inferior: Altitud de mediciones de OCO-2, la línea quebrada representa la altitud de Altzomoni.

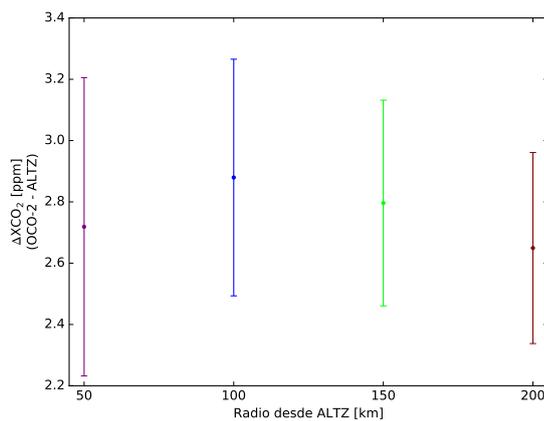


Figura 7.11: Diferencia promedio entre mediciones de OCO-2 y de Altzomoni en función de la distancia.

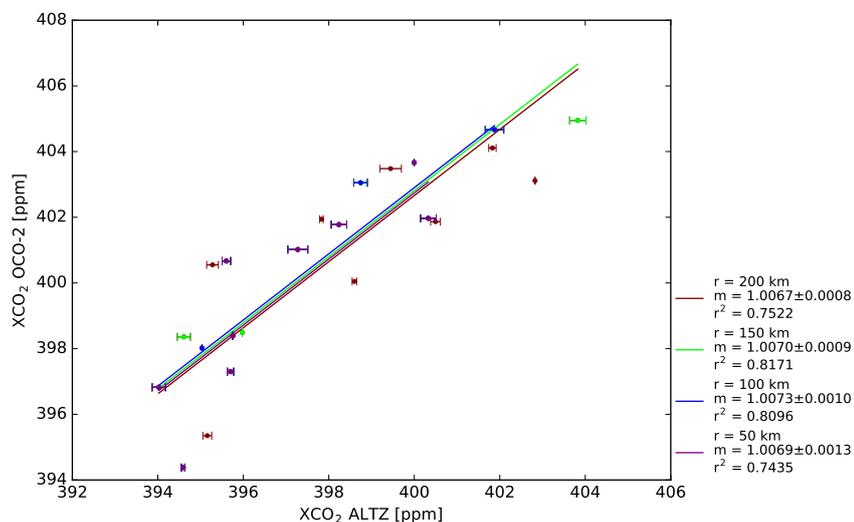


Figura 7.12: X_{CO_2} de OCO-2 contra X_{CO_2} de Altzomoni y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.

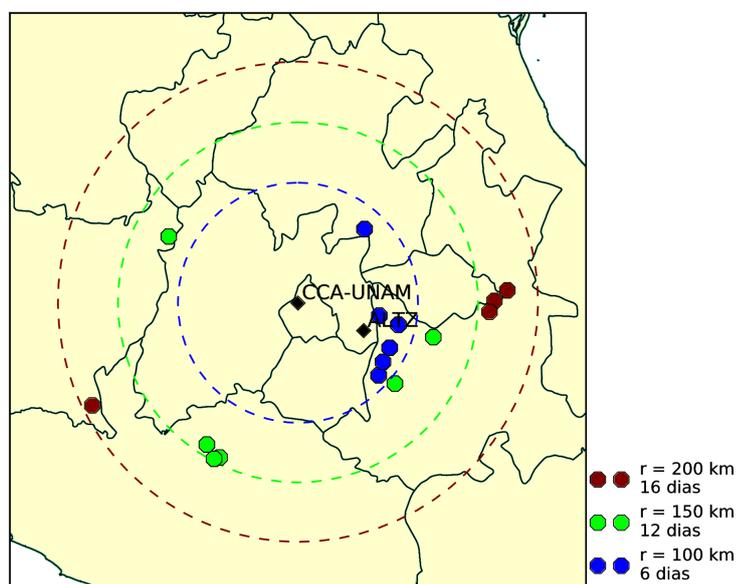


Figura 7.13: Mapa con la localización de las mediciones de OCO-2 que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de CCA-UNAM con que compararse.

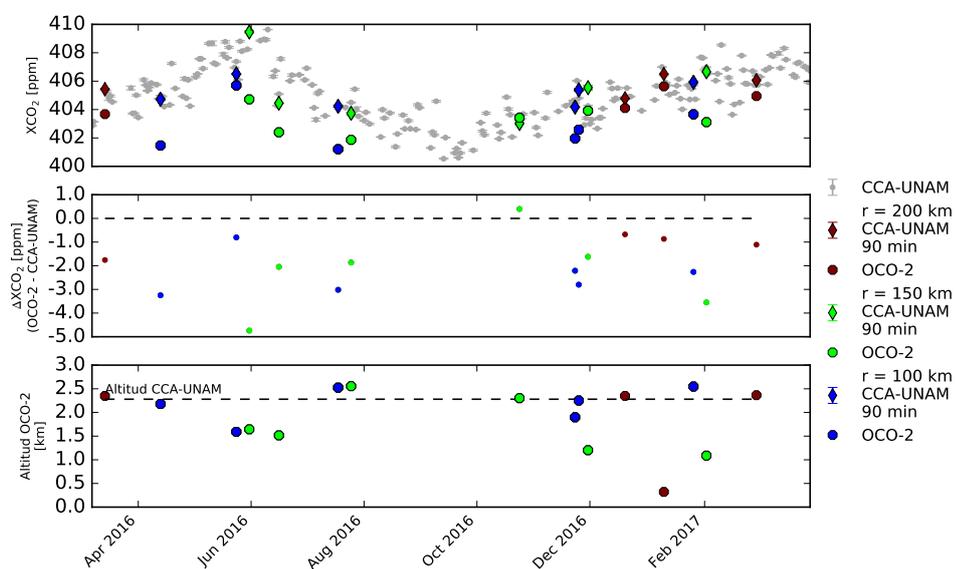


Figura 7.14: Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de CCA-UNAM (puntos grises) con X_{CO_2} de OCO-2 (octógonos) y promedios de CCA-UNAM 90 minutos alrededor del tiempo de medición de OCO-2 (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de OCO-2 y de CCA-UNAM. Panel inferior: Altitud de mediciones de OCO-2, la línea quebrada representa la altitud de CCA-UNAM.

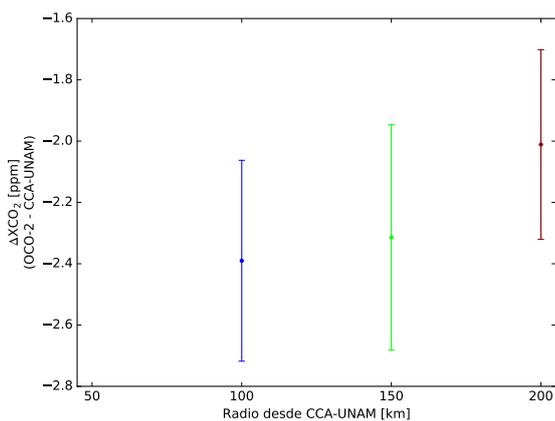


Figura 7.15: Diferencia promedio entre mediciones de OCO-2 y de CCA-UNAM en función de la distancia.

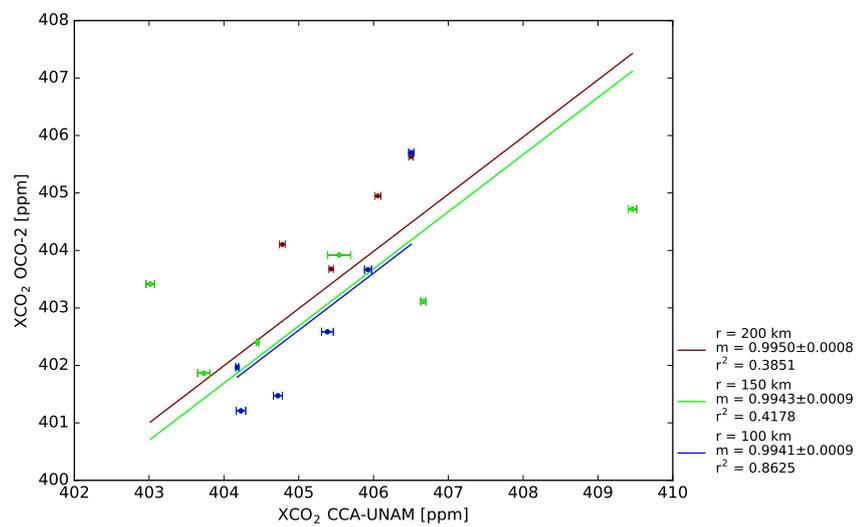


Figura 7.16: X_{CO_2} de OCO-2 contra X_{CO_2} de CCA-UNAM y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.

Capítulo 8

Discusión

8.1. Ciclos anual y diurno

La forma que presentaron los ciclos anuales de ambos sitios se debe principalmente a los intercambios biósfera-atmósfera, presentes a gran escala en el Hemisferio Norte (Keppel-Aleks et al., 2011). Estos intercambios se dan por la diferencia que existe entre la respiración del ecosistema y su producción primaria bruta (Randerson et al., 1997). Este desequilibrio se conoce como intercambio neto del ecosistema y se considera positivo cuando hay un flujo neto de CO₂ hacia la atmósfera. La respiración de un ecosistema engloba la liberación de carbono por plantas (r. autótrofa) y por organismos, además de la descomposición de plantas y organismos (r. heterótrofa) mientras que la producción primaria bruta es la cantidad total de carbono fijado por el proceso de fotosíntesis por las plantas de un ecosistema. Los máximos y mínimos de ambas cantidades dependen del ecosistema en cuestión y del tipo de vegetación que presenten. Para el caso de bosques del Hemisferio Norte en latitudes medias los máximos y mínimos de la producción primaria bruta preceden por unos cuantos días a los de la respiración y se presentan al iniciar el verano y entre diciembre y enero, respectivamente (Falge et al., 2002).

Otras contribuciones a la forma del ciclo estacional del CO₂ provienen de los flujos superficiales debidos a la quema de combustibles fósiles y de biomasa y al intercambio océano-atmósfera. Los cambios sistemáticos en la magnitud y la distribución estacional de estos fuentes y sumideros, así como cambios en el transporte atmosférico pueden generar tendencias en el ciclo estacional del CO₂. Los flujos debidos a la quema de combustibles se hacen presente en la tendencia ascendente que presentan los ciclos de ambos sitios (Lindqvist et al., 2015).

Para entender los valores de incremento anual y de amplitud del ciclo anual obtenidos y ponerlos en un contexto global, se comparó la serie de tiempo de

Altzomoni con otros 4 sitios del Hemisferio Norte de la red TCCON: Lamont, Estados Unidos (36.6°N, 97.5°W, Wennberg et al. (2014b)), Park Falls, Estados Unidos (45.9°N, 90.3°W, Wennberg et al. (2014a)), Bialystok, Polonia (53.2°N, 23.0°E, Deutscher et al. (2014a)) y Sodankyla, Finlandia (67.4°N, 26.6°E, Kivi et al. (2014)). La Fig. 8.1 muestra la ecuación 5.8 ajustada a cada serie de datos y es posible notar que todos los sitios tienen una forma de ciclo similar, resultado de los flujos biósfera-atmósfera ya mencionados. La tabla 8.1 presenta los coeficientes obtenidos donde α representa la tendencia de cada sitio y los coeficientes a y b la amplitud del ciclo. Es importante mencionar que la red TCCON divide sus mediciones de X_{CO_2} por un factor de escala para calibrarlas a la escala de la World Meteorological Organization. Este factor de 0.989 se obtuvo al comparar los datos de columna total de distintos sitios con mediciones de perfiles de CO_2 realizadas desde aeroplanos (Wunch et al., 2010; Messerschmidt et al., 2011). Al aplicarlo en las mediciones de Altzomoni (línea púrpura en Fig. 8.1), los valores se ajustan mucho mejor a los de los otros sitios sin embargo solo se utilizó para entender mejor la evidente diferencia que tienen los datos de Altzomoni con respecto a sitios TCCON.

El incremento anual que se obtuvo en Altzomoni fue mayor al obtenido en otros sitios aunque como se muestra en Lindqvist et al. (2015), entre sitios TCCON que están entre 28.3°N y 67.4°N existe una diferencia de casi 0.4 ppm con una tendencia a que el incremento anual disminuya con la latitud. La amplitud de los ciclos aumenta con la latitud de acuerdo a lo observado en otros trabajos (Conway et al., 1994). Estos aumentos se podrían explicar por el hecho de que sitios a latitudes altas presentan estacionalidades más marcadas en los intercambios netos de sus ecosistemas (Keppel-Aleks et al., 2011).

	Latitud	Primera fecha	Ultima fecha	α	a_0	a_1	a_2	b_1	b_2
Altzomoni (48499)	19.1°N	2012-12-28	2017-03-30	2.59	-4828.90	-0.85	0.89	1.91	-0.42
Lamont (207716)	36.6°N	2012-12-28	2017-01-31	2.40	-4446.80	0.23	0.31	2.65	-0.68
Park Falls (112161)	45.9°N	2013-01-15	2017-01-27	2.40	-4434.00	1.80	-0.71	3.27	-1.64
Bialystok (60180)	53.2°N	2012-12-28	2016-05-30	2.29	-4216.88	2.26	-0.15	3.16	-0.83
Sodankyla (68787)	67.4°N	2013-02-18	2016-10-22	2.29	-4218.46	2.85	-0.09	3.28	-1.66

Tabla 8.1: Parámetros de la ecuación 5.8 para las funciones ajustadas sobre las series de tiempo de X_{CO_2} de Altzomoni y los sitios Lamont, Park Falls, Bialystok y Sodankyla de la red TCCON, en paréntesis se muestran el número de mediciones de cada serie y en la tercera y cuarta columna las fechas de la primera y última medición considerada en cada sitio. Las unidades de α son ppm año⁻¹ y ppm para los demás coeficientes.

Mientras que los flujos biosfera-atmósfera de gran escala son los responsables por la forma del ciclo anual, los flujos locales se manifiestan en las variaciones diurnas de CO_2 (Keppel-Aleks et al., 2011). Esto explica que los ciclos diurnos de

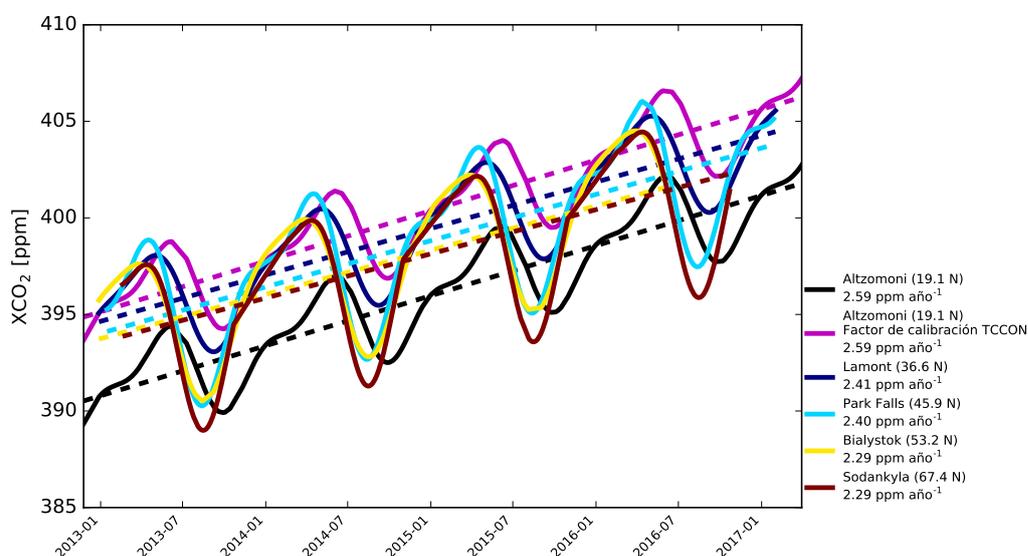


Figura 8.1: Funciones ajustadas usando la ecuación 5.8 a los ciclos anuales de X_{CO_2} de Altzomoni (línea negra) y 4 sitios TCCON ubicados en el Hemisferio Norte: Lamont, Estados Unidos (azul marino, $36.6^{\circ}N$, $97.5^{\circ}W$), Park Falls, Estados Unidos (cyan, $45.9^{\circ}N$, $90.3^{\circ}W$), Bialystok, Polonia (amarillo, $53.2^{\circ}N$, $23.0^{\circ}E$) Sodankyla, Finlandia (marrón, $67.4^{\circ}N$, $26.6^{\circ}E$). También se incluye el ciclo anual de Altzomoni corregido por el factor de calibración que se utiliza en la red TCCON (línea púrpura). Las líneas quebradas representan la tendencia de cada conjunto de datos. Los coeficientes de los ajustes se muestran en la tabla 8.1

ambos sitios presenten características tan diferentes aun cuando sus ciclos anuales son similares. En la estación de Altzomoni se observaron características propias de sitios con poca o nula influencia urbana como Mauna Loa en Hawaii (Keeling et al., 1976) en los que domina la captura y respiración de plantas, a diferencia del sitio de CCA-UNAM en el que se registró un aumento de aproximadamente 0.1 ppm por hora durante el día. Si se utiliza este número para estimar las emisiones de CO_2 en la Ciudad de México, cuya área es de aproximadamente 1500 km^2 , se obtienen 19.5×10^6 toneladas por año, que corresponde a una sobre estimación del 4% de lo reportado en el Inventario de Emisiones para la Ciudad de México de 2014. Una área efectiva para la Zona Metropolitana del Valle de México, calculada por Stremme et al. (2013) usando el trazador CO originado en emisiones vehiculares, también puede ser empleada para el cálculo de las emisiones por automóviles y transporte de dicha zona. Lo que se obtiene son 23.9×10^6 toneladas por año, lo cual se encuentra 11.5% por debajo del valor de fuentes móviles de toda la Zona Metropolitana del Valle de México, reportado en el inventario de emisiones ya mencionado. Para una correcta estimación de emisiones a partir de

mediciones de concentración es necesario el uso de modelos de transporte y mezclado atmosférico que incluyan un inventario de fuentes y sumideros naturales de la región.

8.2. Comparación de CO₂ entre sitios

Con las series de tiempo obtenidas en ambos sitios es posible calcular productos nuevos de columnas parciales y fracción molar entre sitios utilizando las funciones ajustadas a las columnas de Alzomoni y restándolas a las columnas de CCA-UNAM. La fracción molar parcial se calculó usando los valores parciales de columna y la ecuación 5.2. Estas columnas y fracción molar parciales, representativas de los 1700 m de diferencia entre sitios se presentan en las Figs. 8.2, 8.3 y 8.4. Tanto la columna parcial de CO₂ como el X_{CO₂} parcial conservan algo de la estacionalidad observada en ambos sitios, lo que significa que esta diferencia sigue presentando un aporte de los flujos biosféricos de la región.

El X_{CO₂} entre sitios mostró un evidente aumento de aproximadamente 20 ppm respecto a los valores CCA-UNAM. Esto se explica por la diferencia de alturas entre sitios ya que al restar las columnas totales de CO₂ lo que se obtiene es una columna parcial que la mayor parte del tiempo esta dentro de la capa mezcla de la Ciudad de México, la cual concentra las emisiones urbanas y se caracteriza por tener una altura que sigue un ciclo diurno caracterizado por un mínimo a las 7 de la mañana de 1000 m y un máximo a las 17 h de casi 2900 m (Franco, 2016). Al comparar los valores de X_{CO₂} obtenidos con mediciones in-situ hechas en el CCA-UNAM durante el mismo periodo (Fig. 8.5), se obtiene que diferencias menores a los 15 ppm entre marzo y octubre de 2016 siendo el X_{CO₂} entre sitios el que presenta concentraciones más altas, mientras que para el rango entre Noviembre de 2016 y Febrero de 2017 los valores registrados in-situ son mas grandes por al menos 10 ppm. El aumento observado en mediciones in situ se podría deber al incremento de emisiones en la época decembrina y a la sensibilidad de estas mediciones a la contaminación presente en la capa de mezcla.

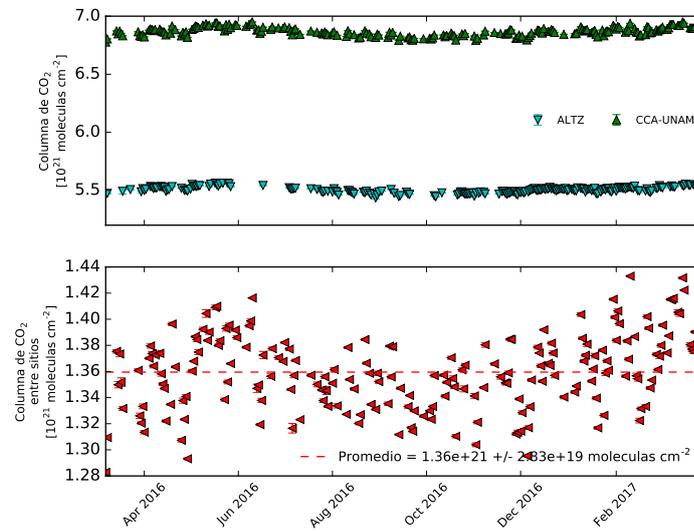


Figura 8.2: Ciclos anuales de la columna total de CO₂ Altzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y columna parcial de CO₂ entre sitios (panel inferior). Esta columna parcial se obtuvo de restar la función ajustada a las columnas totales de Altzomoni a las columnas de CCA-UNAM.

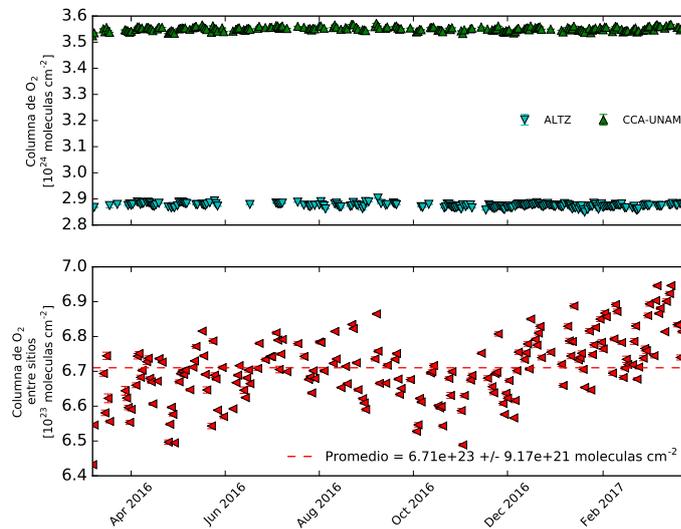


Figura 8.3: Ciclos anuales de la columna total de O₂ de Altzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y columna parcial de O₂ entre sitios (panel inferior). Esta columna parcial se obtuvo de restar la función ajustada a las columnas totales de Altzomoni a las columnas de CCA-UNAM.

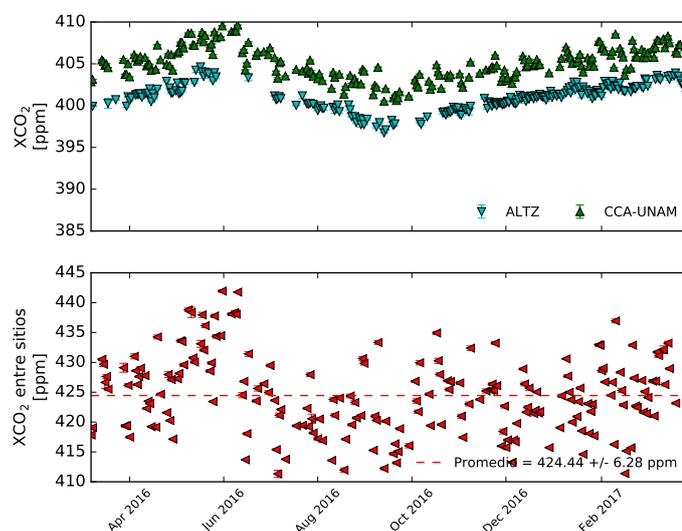


Figura 8.4: Fracción molar X_{CO_2} de Altzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y fracción molar parcial entre sitios (panel inferior). Esta fracción molar parcial se obtuvo usando las columnas parciales de CO_2 y O_2 entre sitios.

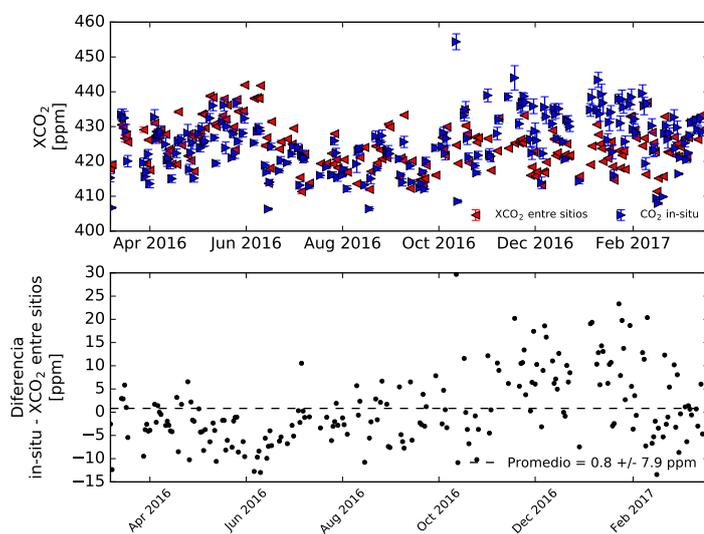


Figura 8.5: Fracción molar X_{CO_2} entre sitios y mediciones in-situ de CO_2 del CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones FTIR de CCA-UNAM (panel superior) y diferencia entre ambos (panel inferior).

Capítulo 9

Conclusiones

El monitoreo continuo de las columnas totales de CO_2 puede ayudar a una mejor cuantificación de las fuentes y sumideros de este gas. Esto no solo incrementa el conocimiento que se tiene del ciclo del carbono si no también provee información que permite evaluar la eficacia de políticas de mitigación y estabilización de emisiones. Estas mediciones de columna total se pueden realizar utilizando plataformas satelitales o instrumentos en superficie siendo estos últimos necesarios para la calibración y validación de los primeros. Los objetivos de este trabajo fueron la generación de series de tiempo de larga duración de columnas totales de CO_2 en dos sitios del centro de México y la comparación de los productos obtenidos con mediciones satelitales. En base a los resultados presentados, estos objetivos fueron alcanzados de manera exitosa.

Para hacer aportaciones importantes a la ciencia del carbono, las mediciones de columna total deben de contar con precisiones por debajo del 0.25 %. Esto debido a que las variaciones latitudinales y temporales de las columnas totales son muy pequeñas comparadas a las que presentan mediciones *in situ*. Ensamblajes de columnas medidas en Alzomoni con dos configuraciones instrumentales distintas presentaron precisiones por debajo de 0.2 % en aproximadamente un 96 % de las mediciones mientras que en CCA-UNAM la precisión promedio en la totalidad de las mediciones estuvo por debajo de 0.1 %. Con estos valores de precisión y aprovechando la localización de la estación de Alzomoni frente al volcán Popocatepetl es posible la realización de estudios para estimar las emisiones de CO_2 del volcán (Stremme et al., 2017) y a partir de estos conocer la contribución de las fuentes naturales a las emisiones totales de dióxido de carbono de la Zona Metropolitana del Valle de México.

La variabilidad en los ciclos de X_{CO_2} de ambos sitios tuvieron semejanzas en la escala interanual y diferencias en la escala diaria, coincidiendo con lo reportado en otros trabajos sobre mediciones de CO_2 . Los ciclos anuales de la fracción molar X_{CO_2} medidos en ambos sitios presentaron máximos entre mayo y junio y

mínimos entre septiembre y octubre con una tendencia de crecimiento en la estación de Alzomoni de 2.6 ppm por año. Tanto la tendencia como la fase de estos datos fue similar a las mediciones de columna obtenidas en otros sitios de la red TCCON ubicados en latitudes medias del hemisferio norte y concuerda con lo propuesto por Keppel-Aleks et al. (2011) de que son los flujos biosféricos presentes a lo largo del Hemisferio Norte los que determinan la variabilidad de CO_2 en las escalas interanuales. Los ciclos diarios tuvieron características propias de los flujos locales de cada sitio. En Alzomoni, estuvo dominado por la captura y respiración de la vegetación de la zona pero en CCA-UNAM se presentó un aumento de 0.1 ppm por hora durante el día. Este incremento se utilizó para obtener un estimado de las emisiones de la Ciudad de México, el cual fue de 19.5 Mt anuales y estuvo un 4% por encima de lo reportado por el Inventario de Emisiones de 2014. Los métodos de estimación de emisiones actuales utilizan las mediciones de concentración atmosféricas en conjunto con modelos del tipo trazador-transporte e inventarios de emisiones de la región. De continuar las mediciones en ambos sitios, las series de tiempo de ambos sitios pueden ser de gran utilidad para evaluar la meta de mitigación de 10 Mt para el año 2020 del Programa de Acción Climática de la Ciudad de México 2014-2020.

La comparación de las columnas totales obtenidas en Alzomoni con productos satelitales de GOSAT y OCO-2 arrojó que la altitud juega un papel muy importante en las diferencias presentadas entre los valores obtenidos en superficie y por ambos satélites. Esto significa que la utilización de los datos medidos en dicho sitio debe hacerse con precaución y en casos en los que la medición satelital se haga específicamente sobre el sitio. En cuanto a los datos del CCA-UNAM, aun cuando se presentaron pocas coincidencias en ambos satélites, los datos de GOSAT fueron aproximadamente 1 ppm (0.3%) mayores a los medidos en superficie. Una vez que se cuente con más mediciones en superficie para este sitio será posible mejorar la estimación de estas diferencias y con esto realizar una validación satelital más confiable.

Este trabajo presenta por primera vez series de tiempo de mediciones de columna total de CO_2 y de fracción molar X_{CO_2} en el centro de México a partir de espectroscopía infrarroja de absorción solar. Se demuestra el potencial de esta técnica en la detección y monitoreo de gases de efecto invernadero y en concreto en la generación de datos sobre concentraciones de dióxido de carbono que pueden servir no sólo para la validación de sondeos satelitales de la composición atmosférica sino también para la estimación de emisiones urbanas.

Apéndice A

La clase `specclass`

La clase `specclass` es una serie de rutinas escritas en Python que tienen como objetivo generar archivos con el formato utilizado por el programa de recuperación PROFFIT a partir de los archivos escritos por el software OPUS que contienen los espectros medidos además de los parámetros utilizados para la medición. Esta clase funciona como un puente entre los datos contenidos en las mediciones de OPUS y los que necesita PROFFIT para hacer la recuperación de algún gas.

La clase se comunica con la rutina `get_param_idx`, escrita también en Python, la cual accede y lee los bloques de datos de un archivo de OPUS. Estos bloques incluyen aquellos en donde se encuentran los espectros e interferogramas medidos y los que contienen los parámetros de la medición. Para que los métodos de `specclass` funcionen, es necesario que esta información sea cargada invocando los métodos `readXXXX` y `getXXXX()` que apuntan a diferentes bloques de parámetros. Una vez que `specclass` tiene acceso a estas variables, se corren los métodos necesarios para escribir un archivo en formato BIN los cuales se describen a continuación y se muestran en el diagrama de flujo de la Fig. A.1.

- `time()`: Genera la fecha y tiempo de la medición utilizando el tiempo escrito en el archivo OPUS y corrigiéndolo al sumar la mitad de la duración de la medición. También se asigna la latitud, longitud y altitud del sitio de medición.

- `control()`: Le asigna a cada medición una bandera de calidad a partir de tres variables: la razón señal ruido, coeficiente de no linealidad y un índice de nubes. La razón señal ruido se calcula dividiendo el promedio de una región de señal que varía dependiendo del rango espectral de la medición entre la desviación estándar de una región de absorción total. El coeficiente de no linealidad es la razón de los promedios de la región de absorción total y de la región de señal. El coeficiente de nubes se obtiene determinando el porcentaje de variación del interferograma alrededor de su máximo. Cuando alguna de estas tres variables sobrepasa los límites establecidos para cada región espectral la bandera de calidad indica que la medición fue mala. En este trabajo se utilizaron solo los espectros

que tuvieron una bandera de calidad buena.

- `calc_apparent_elevation()`: Este método hace el cálculo del ángulo cenital solar de la medición utilizando el tiempo corregido y la locación de `time()` además de un perfil de presión y temperatura del día de la medición que se descarga de la base de datos de radiosondeos de la Universidad de Wyoming. El calculo se hace en el ejecutable `sun_pos_2b.exe` basado en una rutina de C++ del Karlsruhe Institute of Technology.

- `calibHR()`: Calibra el espectro medido utilizando un espectro de cuerpo negro de una lampara de tungsteno hecho en el rango espectral y con el divisor de haz de la medición.

- `writebin()`: Escribe el espectro calibrado y un cabezal con información de la medición en formato BIN. Las variables que incluye el cabezal son: fecha y tiempo de la medición, ángulos cenital y azimutal, duración de la medición, filtro espectral, longitud de camino óptico máxima, apodización y forma de línea instrumental usadas. El formato de escritura del archivo permite tener líneas de comentarios donde se incluye información adicional como la latitud y longitud de la medición, la bandera de calidad de `control()` y el divisor de haz utilizado.

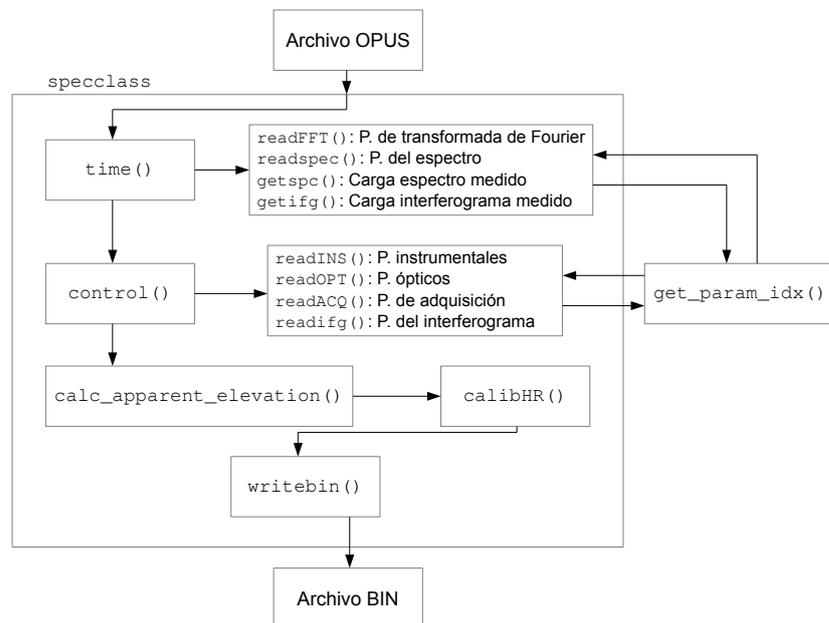


Figura A.1: Diagrama de flujo de la clase specclass.

Índice de figuras

1.1	Procesos responsables del ciclado del carbono entre los diferentes reservorios del sistema Tierra. Adaptada de Wallace and Hobbs (2006).	2
1.2	Atmósfera Estándar de 1976. Generada a partir de datos de NOAA et al. (1976).	4
1.3	Variación diurna de CO ₂ entre 1981 y 1982. Tomada de Báez et al. (1988).	6
1.4	Ciclo anual de CO ₂ para 1981. Tomada de Báez et al. (1988).	6
1.5	Ciclo anual de CO ₂ para 1982. Tomada de Báez et al. (1988).	7
1.6	Variación diurna de CO ₂ para 23 días de Abril de 2003. Tomada de Velasco et al. (2005).	7
1.7	Variación diurna de CO ₂ medida en las campañas MCMA-2003 (línea negra con puntos blancos) y MCMA-2006 (puntos negros). También se incluye la variación diurna para días de la semana (línea cian), sábados (línea rosa) y domingos (línea verde). Tomada de Velasco et al. (2009).	8
1.8	Concentración diurna de CO ₂ medida entre el 11 y el 29 de septiembre de 2001 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. El tiempo esta convertido a tiempo local estándar (LST, por sus siglas en inglés). Tomada de Grutter (2003).	9
1.9	Ejes estratégicos de la Estrategia Local de Acción Climática 2014-2020.	11
2.1	Modos normales de la molécula de CO ₂ . Los modos v_{2a} y v_{2b} están degenerados. Adaptada de Goody and Yung (1989).	17
2.2	Ramas P y R en un espectro de vibración-rotación. Adaptada de Liou (2002).	18
2.3	Ventana espectral de CO ₂ usada en este trabajo.	19
2.4	Ventana espectral de O ₂ usada en este trabajo.	19

2.5	Forma de línea debido a ensanchamiento Doppler (línea sólida) y a ensanchamiento por presión (línea cortada). Adaptada de Wallace and Hobbs (2006).	20
2.6	Interferómetro de Michelson. Adaptada de Griffiths and de Haseth (2007).	22
2.7	Espectro e interferograma de una medición de Alzomoni.	24
3.1	Espectrómetro IFS 120/5 HR instalado en Alzomoni.	31
3.2	Rastreador solar del 120/5 HR.	32
3.3	Dibujo esquemático del 120/5 HR tomado de Gisi et al. (2011). La luz solar baja al espejo parabólico fuera de eje de forma perpendicular al plano del dibujo y se enfoca en la primera apertura del instrumento para después ser colimada y finalmente enfocada en los detectores.	33
3.4	Espectrómetro EM27/SUN en la estación CCA-UNAM.	34
3.5	Dibujo esquemático del EM27/SUN tomado de Gisi et al. (2012). Este equipo no opera con un interferómetro de Michelson ya que ambos espejos retroreflectores se mueven a través de un péndulo. . .	35
5.1	Microventanas usadas para la recuperación de CO ₂ en Alzomoni. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT a partir de los gases de interferencia y las listas de líneas correspondientes, entre otras cosas. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y restandole 2×10^4	47
5.2	Microventana usada para la recuperación de O ₂ en Alzomoni. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y restandole 2×10^4	48
5.3	Espectros en el NIR medidos con un divisor de haz de KBr (naranja) y de CaF ₂ (morado), con las regiones en donde se recupera CO ₂ y O ₂ en azul y amarillo respectivamente. La razón KBr/CaF ₂ , mostrada en gris, es suave en las regiones de recuperación y menor para O ₂	50
5.4	Serie de tiempo de X _{CO₂} de Alzomoni (puntos negros) con los elementos de los ensambles de mediciones hechas con el divisor de haz de KBr (puntos naranjas) y CaF ₂ (puntos morados). El recuadro muestra la distribución de ángulos cenitales solares (SZA) de ambos ensambles.	50

5.5	Error de ruido promedio obtenido de PROFFIT para la recuperación de CO ₂ en función del ángulo cenital solar (SZA).	52
5.6	Error de ruido promedio obtenido de PROFFIT para la recuperación de O ₂ en función del ángulo cenital solar (SZA).	52
5.7	Errores totales obtenidos de PROFFIT en el ensamble de KBr para la recuperación CO ₂ en función del ángulo cenital solar (SZA). Solo se incluyen las fuentes de error que no presentaron diferencias significativas entre ensambles de divisores. El error total (línea negra) es la suma de las fuentes de error mostradas además del ruido de la medición (Fig. 5.5). Es importante notar que el error de espectroscopía tiene valores casi iguales al error total por la diferencia de un orden de magnitud con respecto a las otras fuentes de error.	53
5.8	Errores totales obtenidos de PROFFIT en el ensamble de KBr para la recuperación O ₂ en función del ángulo cenital solar (SZA). . . .	53
5.9	Izquierda: Precisión de X _{CO₂} en conjuntos de mediciones consecutivas de Alzomoni usando un divisor de haz de CaF ₂ (línea morada) y uno de KBr (línea naranja) en función del ángulo cenital solar, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Función acumulativa de la precisión de X _{CO₂} . También se muestran las precisiones de referencia para CO ₂ encontradas en la literatura.	55
5.10	Izquierda: Precisión de CO ₂ y O ₂ en conjuntos de mediciones consecutivas de Alzomoni usando un divisor de haz de CaF ₂ (línea morada) y uno de KBr (línea naranja) en función del ángulo cenital solar, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Funciones acumulativas para las precisiones de CO ₂ y O ₂	56
5.11	El panel superior muestra las coincidencias entre los promedios horarios de X _{CO₂} de los ensambles de mediciones de KBr (naranja) y CaF ₂ (morado) y de mediciones <i>in situ</i> del Observatorio Mauna Loa (MLO), las líneas verticales punteadas representan los límites de los intervalos formados a partir de los datos de MLO para determinar el sesgo en X _{CO₂} entre ensambles. El panel inferior muestra la diferencia entre los promedios de KBr y CaF ₂ de cada intervalo en donde había al menos una coincidencia en cada ensamble. La línea negra sólida horizontal es el sesgo, dado por el promedio de los puntos mostrados en el panel. La región sombreada es el error estándar de las diferencias mientras que las líneas negras discontinuas horizontales son la desviación estándar.	57

- 5.12 El panel superior muestra las coincidencias entre los promedios horarios de la columna de O_2 de los ensambles de mediciones de KBr (naranja) y CaF_2 (morado) y de la columna de aire seco calculada con la ecuación 5.6 y multiplicada por la fracción molar de O_2 (0.2095). El panel inferior muestra la diferencia entre los promedios de KBr y CaF_2 de cada intervalo en donde había al menos una coincidencia en cada ensamble. La línea negra sólida horizontal es el sesgo, la región sombreada es el error estándar de las diferencias y las líneas negras discontinuas horizontales son la desviación estándar. 59
- 5.13 Ciclos anuales de la columna total de CO_2 (panel superior) y de la columna total de O_2 (panel inferior) de Altzomoni con promedios diarios entre el 24 de noviembre de 2012 y el 30 de marzo de 2017. Las líneas negras representan la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos y las líneas quebradas la tendencia de la serie de tiempo. 60
- 5.14 Ciclo anual de X_{CO_2} de Altzomoni con promedios diarios entre el 24 de noviembre de 2012 y el 30 de marzo de 2017. La línea negra representa la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos y la línea quebrada la tendencia de la serie de tiempo. 61
- 5.15 X_{CO_2} de Altzomoni (panel superior) y diferencia de X_{CO_2} y la función de la ecuación 5.8 (panel inferior) en función del ángulo cenital solar cuando se hace una corrección por masa de aire (líneas grises) y cuando no (líneas negras). Las líneas sólidas representan el promedio mientras que las líneas quebradas y las áreas sombreadas representan el promedio más/menos la desviación estándar. 62
- 5.16 Ciclo diario de X_{CO_2} (panel superior) de Altzomoni y de las diferencias entre X_{CO_2} con la ecuación 5.8 (panel inferior) en tiempo solar verdadero cuando no se usa corrección de masa de aire (línea negra) y cuando se usa (línea gris). 63
- 5.17 Ciclos diarios de las columnas totales de CO_2 (panel superior izquierdo) y de O_2 (panel superior derecho) de Altzomoni y de las diferencias entre las columnas de CO_2 (panel inferior izquierdo) y O_2 (panel inferior derecho) con la ecuación 5.8 en tiempo solar verdadero. 64
- 5.18 Averaging kernels de la recuperación de la columna de CO_2 (panel izquierdo) y de la columna de O_2 (panel derecho) para un día de mediciones en Altzomoni. Los colores muestran como varía el averaging kernel al ir de un ángulo cenital solar (SZA) alto (rojos) a uno bajo (azules). 65

6.1	Microventana usada para la recuperación de CO ₂ en CCA-UNAM. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y sumandole 3×10^{-1}	68
6.2	Microventana usada para la recuperación de O ₂ en CCA-UNAM. La línea azul representa el espectro medido mientras que la línea roja es el espectro simulado por PROFFIT. La línea verde es la diferencia entre ambos espectros multiplicada por un factor 10 y sumandole 1×10^{-1}	69
6.3	Errores totales en función del ángulo cenital solar (SZA) para la recuperación de CO ₂ en CCA-UNAM.	70
6.4	Errores totales en función del ángulo cenital solar (SZA) para la recuperación de O ₂ en CCA-UNAM.	70
6.5	Izquierda: Precisión de X _{CO₂} en conjuntos de mediciones consecutivas de CCA-UNAM, la línea sólida es el promedio y la línea quebrada el promedio mas una desviación estándar. Derecha: Función acumulativa de la precisión de X _{CO₂} . También se muestran las precisiones de referencia para CO ₂ encontradas en la literatura. . .	71
6.6	Ciclos anuales de la columna total de CO ₂ (panel superior) y de la columna total de O ₂ (panel inferior) de CCA-UNAM con promedios diarios entre el 7 de marzo de 2016 y el 30 de marzo de 2017. Las líneas negras representan la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos.	72
6.7	Ciclo anual de X _{CO₂} de CCA-UNAM con promedios diarios entre el 7 de marzo de 2016 y el 30 de marzo de 2017. La línea negra representa la ecuación 5.8 ajustada sobre los datos.	72
6.8	X _{CO₂} de CCA-UNAM (panel superior) y diferencia de X _{CO₂} y la función de la ecuación 5.8 (panel inferior) en función del ángulo cenital solar. Las líneas sólidas representan el promedio mientras que las líneas quebradas representan el promedio más/menos la desviación estándar.	73
6.9	Ciclo diario de X _{CO₂} (panel superior) de CCA-UNAM y de las diferencias entre X _{CO₂} con la ecuación 5.8 (panel inferior) en tiempo solar verdadero.	74
6.10	Ciclos diarios de las columnas totales de CO ₂ (panel superior izquierdo) y de O ₂ (panel superior derecho) de CCA-UNAM y de las diferencias entre las columnas de CO ₂ (panel inferior izquierdo) y O ₂ (panel inferior derecho) con la ecuación 5.8 en tiempo solar verdadero.	74

6.11	Averaging kernels de la recuperación de la columna de CO_2 (panel izquierdo) y de la columna de O_2 (panel derecho) para un día de mediciones en CCA-UNAM. Los colores muestran como varía el averaging kernel al ir de un ángulo cenital solar (SZA) alto (rojos) a uno bajo (azules).	75
7.1	Mapa con la localización de las mediciones de GOSAT que cumplieron con los criterios espaciales impuestos y que tuvieron mediciones de Alzomoni con que compararse.	78
7.2	Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de Alzomoni (puntos grises) con X_{CO_2} de GOSAT (octágonos) y promedios de Alzomoni 90 minutos alrededor del tiempo de medición de GOSAT (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de GOSAT y de Alzomoni. Panel inferior: Altitud de mediciones de GOSAT, la línea quebrada representa la altitud de Alzomoni	79
7.3	Diferencia promedio entre mediciones de GOSAT y de Alzomoni en función de la distancia.	79
7.4	X_{CO_2} de GOSAT contra X_{CO_2} de Alzomoni y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.	80
7.5	Mapa con la localización de las mediciones de GOSAT que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de CCA-UNAM con que compararse.	81
7.6	Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de CCA-UNAM (puntos grises) con X_{CO_2} de GOSAT (octágonos) y promedios de CCA-UNAM 90 minutos alrededor del tiempo de medición de GOSAT (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de GOSAT y de CCA-UNAM. Panel inferior: Altitud de mediciones de GOSAT, la línea quebrada representa la altitud de CCA-UNAM	82
7.7	Diferencia promedio entre mediciones de GOSAT y de CCA-UNAM en función de la distancia.	82
7.8	X_{CO_2} de GOSAT contra X_{CO_2} de CCA-UNAM y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.	83
7.9	Mapa con la localización de las mediciones de OCO-2 que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de Alzomoni con que compararse.	85

7.10	Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de Altzomoni (puntos grises) con X_{CO_2} de OCO-2 (octágonos) y promedios de Altzomoni 90 minutos alrededor del tiempo de medición de OCO-2 (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de OCO-2 y de Altzomoni. Panel inferior: Altitud de mediciones de OCO-2, la línea quebrada representa la altitud de Altzomoni.	86
7.11	Diferencia promedio entre mediciones de OCO-2 y de Altzomoni en función de la distancia.	86
7.12	X_{CO_2} de OCO-2 contra X_{CO_2} de Altzomoni y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.	87
7.13	Mapa con la localización de las mediciones de OCO-2 que cumplieron con el criterio espacial impuesto y que tuvieron mediciones de CCA-UNAM con que compararse.	87
7.14	Panel superior: Serie de tiempo de X_{CO_2} de CCA-UNAM (puntos grises) con X_{CO_2} de OCO-2 (octágonos) y promedios de CCA-UNAM 90 minutos alrededor del tiempo de medición de OCO-2 (rombos) para los diferentes criterios espaciales usados. Panel central: Diferencia entre mediciones de OCO-2 y de CCA-UNAM. Panel inferior: Altitud de mediciones de OCO-2, la línea quebrada representa la altitud de CCA-UNAM.	88
7.15	Diferencia promedio entre mediciones de OCO-2 y de CCA-UNAM en función de la distancia.	88
7.16	X_{CO_2} de OCO-2 contra X_{CO_2} de CCA-UNAM y ajustes lineales para los diferentes criterios espaciales usados.	89
8.1	Funciones ajustadas usando la ecuación 5.8 a los ciclos anuales de X_{CO_2} de Altzomoni (línea negra) y 4 sitios TCCON ubicados en el Hemisferio Norte: Lamont, Estados Unidos (azul marino, 36.6°N, 97.5°W), Park Falls, Estados Unidos (cyan, 45.9°N, 90.3°W), Bialystok, Polonia (amarillo, 53.2°N, 23.0°E) Sodankyla, Finlandia (marrón, 67.4°N, 26.6°E). También se incluye el ciclo anual de Altzomoni corregido por el factor de calibración que se utiliza en la red TCCON (línea púrpura). Las líneas quebradas representan la tendencia de cada conjunto de datos. Los coeficientes de los ajustes se muestran en la tabla 8.1	93
8.2	Ciclos anuales de la columna total de CO_2 Altzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y columna parcial de CO_2 entre sitios (panel inferior). Esta columna parcial se obtuvo de restar la función ajustada a las columnas totales de Altzomoni a las columnas de CCA-UNAM.	95

8.3	Ciclos anuales de la columna total de O_2 de Alzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y columna parcial de O_2 entre sitios (panel inferior). Esta columna parcial se obtuvo de restar la función ajustada a las columnas totales de Alzomoni a las columnas de CCA-UNAM.	95
8.4	Fracción molar X_{CO_2} de Alzomoni y de CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones de CCA-UNAM (panel superior) y fracción molar parcial entre sitios (panel inferior). Esta fracción molar parcial se obtuvo usando las columnas parciales de CO_2 y O_2 entre sitios.	96
8.5	Fracción molar X_{CO_2} entre sitios y mediciones in-situ de CO_2 del CCA-UNAM para el rango temporal de las mediciones FTIR de CCA-UNAM (panel superior) y diferencia entre ambos (panel inferior).	96
A.1	Diagrama de flujo de la clase specclass.	100

Bibliografía

- Bacastow, R. B., Keeling, C. D., and Whorf, T. P. (1985). Seasonal amplitude increase in atmospheric CO₂ concentration at Mauna Loa, Hawaii, 1959–1982. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 90(D6):10529–10540.
- Baker, D. F., Law, R. M., Gurney, K. R., Rayner, P., Peylin, P., Denning, A. S., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, Y.-H., Ciais, P., Fung, I. Y., Heimann, M., John, J., Maki, T., Maksyutov, S., Masarie, K., Prather, M., Pak, B., Taguchi, S., and Zhu, Z. (2006). TransCom 3 inversion intercomparison: Impact of transport model errors on the interannual variability of regional CO₂ fluxes, 1988–2003. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1). GB1002.
- Barthlott, S., Schneider, M., Hase, F., Wiegele, A., Christner, E., González, Y., Blumenstock, T., Dohe, S., García, O. E., Sepúlveda, E., Strong, K., Mendonca, J., Weaver, D., Palm, M., Deutscher, N. M., Warneke, T., Notholt, J., Lejeune, B., Mahieu, E., Jones, N., Griffith, D. W. T., Velazco, V. A., Smale, D., Robinson, J., Kivi, R., Heikkinen, P., and Raffalski, U. (2015). Using X_{CO₂} retrievals for assessing the long-term consistency of NDACC/FTIR data sets. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(3):1555–1573.
- Baylon, J. L., Stremme, W., Grutter, M., Hase, F., and Blumenstock, T. (2017). Background CO₂ levels and error analysis from ground-based solar absorption IR measurements in central Mexico. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2017:1–18.
- Bindoff, N., Stott, P., AchutaRao, K., Allen, M., Gillett, N., Gutzler, D., Hansingo, K., Hegerl, G., Hu, Y., Jain, S., Mokhov, I., Overland, J., Perlwitz, J., Sebbari, R., and Zhang, X. (2013). *Detection and Attribution of Climate Change: from Global to Regional*, book section 10, page 867–952. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Buchwitz, M., Schneising, O., Burrows, J. P., Bovensmann, H., Reuter, M., and Notholt, J. (2007). First direct observation of the atmospheric CO₂ year-to-year increase from space. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16):4249–4256.

- Báez, A., Reyes, M., Rosas, I., and Mosiño, P. (1988). CO₂ concentrations in the highly polluted atmosphere of Mexico City. *Atmósfera*, 1(2).
- Conway, T. J., Tans, P. P., Waterman, L. S., Thoning, K. W., Kitzis, D. R., Mamasie, K. A., and Zhang, N. (1994). Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the national oceanic and atmospheric administration/climate monitoring and diagnostics laboratory global air sampling network. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D11):22831–22855.
- Crevoisier, C., Chédin, A., Matsueda, H., Machida, T., Armante, R., and Scott, N. A. (2009). First year of upper tropospheric integrated content of CO₂ from IASI hyperspectral infrared observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14):4797–4810.
- Crisp, D. (2015). Measuring atmospheric carbon dioxide from space with the Orbiting Carbon Observatory-2 (OCO-2). *Proc. SPIE*, 9607:960702–960702–7.
- Deutscher, N., Notholt, J., Messerschmidt, J., Weinzierl, C., Warneke, T., Petri, C., Grupe, P., and Katrynski, K. (2014a). TCCON data from Bialystok, Poland, Release GGG2014R1. TCCON data archive, hosted by the Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. <http://dx.doi.org/10.14291/tccon.ggg2014.bialystok01.R1/1183984>. Última fecha de acceso: 30 de junio de 2017.
- Deutscher, N. M. (2009). *Investigating Greenhouse Gases In Australia using Atmospheric Measurements with Fourier Transform Spectrometry and Atmospheric Modeling*. PhD thesis, University of Wollongong.
- Deutscher, N. M., Griffith, D. W. T., Bryant, G. W., Wennberg, P. O., Toon, G. C., Washenfelder, R. A., Keppel-Aleks, G., Wunch, D., Yavin, Y., Allen, N. T., Blavier, J.-F., Jiménez, R., Daube, B. C., Bright, A. V., Matross, D. M., Wofsy, S. C., and Park, S. (2010). Total column CO₂ measurements at Darwin, Australia site description and calibration against in situ aircraft profiles. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(4):947–958.
- Deutscher, N. M., Sherlock, V., Mikaloff Fletcher, S. E., Griffith, D. W. T., Notholt, J., Macatangay, R., Connor, B. J., Robinson, J., Shiona, H., Velasco, V. A., Wang, Y., Wennberg, P. O., and Wunch, D. (2014b). Drivers of column-average CO₂ variability at Southern Hemispheric Total Carbon Column Observing Network sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(18):9883–9901.

- Dohe, S. (2013). *Measurements of atmospheric CO₂ columns using ground-based FTIR spectra*. PhD thesis, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT).
- Dohe, S., Sherlock, V., Hase, F., Gisi, M., Robinson, J., Sepúlveda, E., Schneider, M., and Blumenstock, T. (2013). A method to correct sampling ghosts in historic near-infrared Fourier transform spectrometer (FTS) measurements. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(8):1981–1992.
- Duren, R. M. and Miller, C. E. (2012). Measuring the carbon emissions of megacities. *Nature Climate Change*, 2.
- Falge, E., Baldocchi, D., Tenhunen, J., Aubinet, M., Bakwin, P., Berbigier, P., Bernhofer, C., Burba, G., Clement, R., Davis, K. J., Elbers, J. A., Goldstein, A. H., Grelle, A., Granier, A., Gudmundsson, J., Hollinger, D., Kowalski, A. S., Katul, G., Law, B. E., Malhi, Y., Meyers, T., Monson, R. K., Munger, J., Oechel, W., U, K. T. P., Pilegaard, K., Üllar Rannik, Rebmann, C., Suyker, A., Valentini, R., Wilson, K., and Wofsy, S. (2002). Seasonality of ecosystem respiration and gross primary production as derived from FLUXNET measurements. *Agricultural and Forest Meteorology*, 113(1–4):53 – 74. FLUXNET 2000 Synthesis.
- Feng, L., Palmer, P. I., Bösch, H., and Dance, S. (2009). Estimating surface CO₂ fluxes from space-borne CO₂ dry air mole fraction observations using an ensemble Kalman Filter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(8):2619–2633.
- Franco, J. L. G. (2016). Estudio sobre la evolución de la capa de mezcla en la Ciudad de México. Master's thesis, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gisi, M., Hase, F., Dohe, S., and Blumenstock, T. (2011). Camtracker: a new camera controlled high precision solar tracker system for FTIR-spectrometers. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(1):47–54.
- Gisi, M., Hase, F., Dohe, S., Blumenstock, T., Simon, A., and Keens, A. (2012). X_{CO₂}-measurements with a tabletop FTS using solar absorption spectroscopy. *Atmospheric Measurement Techniques*, 5(11):2969–2980.
- Goody, R. M. and Yung, Y. L. (1989). *Atmospheric Radiation Theoretical Basis*. Oxford University Press, second edition.
- Gordon, I. E., Kassi, S., Campargue, A., and Toon, G. C. (2010). First identification of the electric quadrupole transitions of oxygen in solar and laboratory spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111(9):1174 – 1183. Special Issue Dedicated to Laurence S. Rothman on the Occasion of his 70th Birthday.

- Griffiths, P. R. and de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc., second edition.
- Grutter, M. (2003). Multi-Gas analysis of ambient air using FTIR spectroscopy over Mexico City. *Atmósfera*, 16(1).
- Guzmán Torres, D., Camacho Rodríguez, P., Paz Ramírez, P., and Mendoza Pelcastre, S. (2014). *Inventario de Emisiones de la CDMX 2014, contaminantes criterio, tóxicos y de efecto invernadero*. Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México.
- Hartmann, D., Klein Tank, A., Rusticucci, M., Alexander, L., Bronnimann, S., Charabi, Y., Dentener, F., Dlugokencky, E., Easterling, D., Kaplan, A., Soden, B., Thorne, P., Wild, M., and Zhai, P. (2013). *Observations: Atmosphere and Surface*, book section 2, page 159–254. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Hase, F. (2000). *Inversion von Spurengasprofilen aus hochaufgelösten bodengebundenen FTIR-Messungen in Absorption*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Hase, F., Hannigan, J., Coffey, M., Goldman, A., Höpfner, M., Jones, N., Rinsland, C., and Wood, S. (2004). Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 87(1):25 – 52.
- Hungershofer, K., Breon, F.-M., Peylin, P., Chevallier, F., Rayner, P., Klonecki, A., Houweling, S., and Marshall, J. (2010). Evaluation of various observing systems for the global monitoring of CO₂ surface fluxes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(21):10503–10520.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Bainbridge, A. E., Ekdahl, C. A., Guenther, P. R., Waterman, L. S., and Chin, J. F. S. (1976). Atmospheric carbon dioxide variations at mauna loa observatory, hawaii. *Tellus*, 28(6):538–551.
- Keppel-Aleks, G., Wennberg, P. O., and Schneider, T. (2011). Sources of variations in total column carbon dioxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(8):3581–3593.
- Kiel, M., Wunch, D., Wennberg, P. O., Toon, G. C., Hase, F., and Blumenstock, T. (2016). Improved retrieval of gas abundances from near-infrared solar FTIR spectra measured at the Karlsruhe TCCON station. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(2):669–682.

- Kirtman, B., Power, S., Adedoyin, J., Boer, G., Bojariu, R., Camilloni, I., Doblaser-Reyes, F., Fiore, A., Kimoto, M., Meehl, G., Prather, M., Sarr, A., Schar, C., Sutton, R., van Oldenborgh, G., Vecchi, G., and Wang, H. (2013). *Near-term Climate Change: Projections and Predictability*, book section 11, page 953–1028. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Kivi, R., Heikkinen, P., and Kyro, E. (2014). TCCON data from Sodankyla, Finland, Release GGG2014R0. TCCON data archive, hosted by the Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. <http://dx.doi.org/10.14291/tcon.ggg2014.sodankyla01.R0/1149280>. Última fecha de acceso: 30 de junio de 2017.
- Klappenbach, F. W. (2016). *Mobile spectroscopic measurements of atmospheric carbon dioxide and methane*. PhD thesis, Karlsruhe Institute of Technology.
- Kulawik, S. S., Worden, J. R., Wofsy, S. C., Biraud, S. C., Nassar, R., Jones, D. B. A., Olsen, E. T., Jimenez, R., Park, S., Santoni, G. W., Daube, B. C., Pittman, J. V., Stephens, B. B., Kort, E. A., Osterman, G. B., and team, T. (2013). Comparison of improved Aura Tropospheric Emission Spectrometer CO₂ with HIPPO and SGP aircraft profile measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(6):3205–3225.
- Kuze, A., Suto, H., Nakajima, M., and Hamazaki, T. (2009). Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for greenhouse gases monitoring. *Appl. Opt.*, 48(35):6716–6733.
- Lindqvist, H., O'Dell, C. W., Basu, S., Boesch, H., Chevallier, F., Deutscher, N., Feng, L., Fisher, B., Hase, F., Inoue, M., Kivi, R., Morino, I., Palmer, P. I., Parker, R., Schneider, M., Sussmann, R., and Yoshida, Y. (2015). Does GOSAT capture the true seasonal cycle of carbon dioxide? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(22):13023–13040.
- Liou, K. N. (2002). *An Introduction to Atmospheric Radiation*. Academic Press, second edition.
- Macatangay, R. (2009). *Atmospheric Carbon Dioxide: Retrieval From Ground-Based Fourier Transform Infrared Solar Absorption Measurements and Modeling Using a Coupled Global-Regional Scale Approach*. PhD thesis, Universität Bremen.

- Mandrake, L., Frankenberg, C., O'Dell, C. W., Osterman, G., Wennberg, P., and Wunch, D. (2013). Semi-autonomous sounding selection for OCO-2. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(10):2851–2864.
- Messerschmidt, J., Geibel, M. C., Blumenstock, T., Chen, H., Deutscher, N. M., Engel, A., Feist, D. G., Gerbig, C., Gisi, M., Hase, F., Katrynski, K., Kolle, O., Lavrič, J. V., Notholt, J., Palm, M., Ramonet, M., Rettinger, M., Schmidt, M., Sussmann, R., Toon, G. C., Truong, F., Warneke, T., Wennberg, P. O., Wunch, D., and Xueref-Remy, I. (2011). Calibration of TCCON column-averaged CO₂: the first aircraft campaign over European TCCON sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(21):10765–10777.
- Messerschmidt, J., Parazoo, N., Wunch, D., Deutscher, N. M., Roehl, C., Warneke, T., and Wennberg, P. O. (2013). Evaluation of seasonal atmosphere–biosphere exchange estimations with TCCON measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(10):5103–5115.
- Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J. (2007). Air quality in North America's most populous city overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(10):2447–2473.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18):8697–8760.
- Myhre, G., Shindell, D., Breon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., and Zhang, H. (2013). *Anthropogenic and Natural Radiative Forcing*, book section 8, page 659–740. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- NOAA, NASA, and USAF (1976). *U.S. Standard Atmosphere, 1976*. U.S. Government Printing.
- Olsen, S. C. and Randerson, J. T. (2004). Differences between surface and column atmospheric CO₂ and implications for carbon cycle research. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D2). D02301.
- ONU (2014). *World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights (ST/ESA/SET.A/352)*.

- Palmer, P. I., Feng, L., and Bösch, H. (2011). Spatial resolution of tropical terrestrial CO₂ fluxes inferred using space-borne column CO₂ sampled in different earth orbits: the role of spatial error correlations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(9):1995–2006.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., and Flannery, B. P. (2002). *Numerical Recipes in C The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, second edition.
- Randerson, J. T., Thompson, M. V., Conway, T. J., Fung, I. Y., and Field, C. B. (1997). The contribution of terrestrial sources and sinks to trends in the seasonal cycle of atmospheric carbon dioxide. *Global Biogeochemical Cycles*, 11(4):535–560.
- Rayner, P. J. and O'Brien, D. M. (2001). The utility of remotely sensed CO₂ concentration data in surface source inversions. *Geophysical Research Letters*, 28(1):175–178.
- Requena Rodríguez, A. and Zuñiga Román, J. (2004). *Espectroscopía*. Pearson Educación.
- Rodgers, C. D. (2000). *Inverse Methods for Atmospheric Sounding Theory and Practice*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., first edition.
- Rodríguez Rivera, S., Ruiz Ramírez, M. C., Camacho Rodríguez, P., Paz Ramírez, P., and Mendoza Pelcastre, S. (2012). *Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero 2012 Zona Metropolitana del Valle de México*. Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México.
- Rothman, L., Gordon, I., Barbe, A., Benner, D., Bernath, P., Birk, M., Boudon, V., Brown, L., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L., Dana, V., Devi, V., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W., Mandin, J.-Y., Massie, S., Mikhailenko, S., Miller, C., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O., Nikitin, A., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C., Rotger, M., Šimečková, M., Smith, M., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toth, R., Vandaele, A., and Auwera, J. V. (2009). The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9):533 – 572. HITRAN.
- Ruzmaikin, A., Aumann, H. H., and Pagano, T. S. (2012). Patterns of CO₂ Variability from Global Satellite Data. *Journal of Climate*, 25(18):6383–6393.

- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, second edition.
- Steck, T. (2002). Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems. *Appl. Opt.*, 41(9):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(21):3559–3571.
- Stephens, B. B., Gurney, K. R., Tans, P. P., Sweeney, C., Peters, W., Bruhwiler, L., Ciais, P., Ramonet, M., Bousquet, P., Nakazawa, T., Aoki, S., Machida, T., Inoue, G., Vinnichenko, N., Lloyd, J., Jordan, A., Heimann, M., Shibistova, O., Langenfelds, R. L., Steele, L. P., Francey, R. J., and Denning, A. S. (2007). Weak Northern and Strong Tropical Land Carbon Uptake from Vertical Profiles of Atmospheric CO₂. *Science*, 316(5832):1732–1735.
- Stremme, W., Baylon, J., Grutter, M., Blumenstock, T., and Hase, F. (2017). CO₂ emission from Popocatepetl volcano. Preprint submitted to Earth Planetary Science Letter.
- Stremme, W., Grutter, M., Rivera, C., Bezanilla, A., Garcia, A. R., Ortega, I., George, M., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., Hurtmans, D., Hannigan, J. W., and Coffey, M. T. (2013). Top-down estimation of carbon monoxide emissions from the Mexico Megacity based on FTIR measurements from ground and space. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(3):1357–1376.
- Velasco, E., Pressley, S., Allwine, E., Westberg, H., and Lamb, B. (2005). Measurements of CO₂ fluxes from the Mexico City urban landscape. *Atmospheric Environment*, 39(38):7433 – 7446.
- Velasco, E., Pressley, S., Grivicke, R., Allwine, E., Coons, T., Foster, W., Jobson, B. T., Westberg, H., Ramos, R., Hernández, F., Molina, L. T., and Lamb, B. (2009). Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(19):7325–7342.
- Velasco Rodríguez, G., Becerra Delgado, M., Vazquez Ramírez, I., Skwierinski Durán, A., Haro González, M., and Ortega Ramírez, M. (2014). *Estrategia Local de Acción Climática de la Ciudad de México 2014-2020*. Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos sobre Energía y Medio Ambiente, A.C.
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science: an introductory survey*. Elsevier, second edition.

- Wang, Y., Deutscher, N. M., Palm, M., Warneke, T., Notholt, J., Baker, I., Berry, J., Suntharalingam, P., Jones, N., Mahieu, E., Lejeune, B., Hannigan, J., Conway, S., Mendonca, J., Strong, K., Campbell, J. E., Wolf, A., and Kremser, S. (2016). Towards understanding the variability in biospheric CO₂ fluxes: using FTIR spectrometry and a chemical transport model to investigate the sources and sinks of carbonyl sulfide and its link to CO₂. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(4):2123–2138.
- Wennberg, P. O., Roehl, C., Wunch, D., Toon, G. C., Blavier, J.-F., Washenfelder, R., Keppel-Aleks, G., Allen, N., and Ayers, J. (2014a). TC-CON data from Park Falls, Wisconsin, USA, Release GGG2014R0. TC-CON data archive, hosted by the Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. <http://dx.doi.org/10.14291/tccon.ggg2014.parkfalls01.R0/1149161>. Última fecha de acceso: 30 de junio de 2017.
- Wennberg, P. O., Wunch, D., Roehl, C., Blavier, J.-F., Toon, G. C., Allen, N., Dowell, P., Teske, K., Martin, C., and Martin, J. (2014b). TC-CON data from Lamont, Oklahoma, USA, Release GGG2014R1. TC-CON data archive, hosted by the Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. <http://dx.doi.org/10.14291/tccon.ggg2014.lamont01.R1/1255070>. Última fecha de acceso: 30 de junio de 2017.
- Wunch, D., Toon, G. C., Blavier, J. L., Washenfelder, R. A., Notholt, J., Connor, B. J., Griffith, D. W. T., Sherlock, V., and Wennberg, P. O. (2011). The Total Carbon Column Observing Network. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1943):2087–2112.
- Wunch, D., Toon, G. C., Wennberg, P. O., Wofsy, S. C., Stephens, B. B., Fischer, M. L., Uchino, O., Abshire, J. B., Bernath, P., Biraud, S. C., Blavier, J.-F. L., Boone, C., Bowman, K. P., Browell, E. V., Campos, T., Connor, B. J., Daube, B. C., Deutscher, N. M., Diao, M., Elkins, J. W., Gerbig, C., Gottlieb, E., Griffith, D. W. T., Hurst, D. F., Jiménez, R., Keppel-Aleks, G., Kort, E. A., Macatangay, R., Machida, T., Matsueda, H., Moore, F., Morino, I., Park, S., Robinson, J., Roehl, C. M., Sawa, Y., Sherlock, V., Sweeney, C., Tanaka, T., and Zondlo, M. A. (2010). Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(5):1351–1362.
- Wunch, D., Wennberg, P. O., Messerschmidt, J., Parazoo, N. C., Toon, G. C., Deutscher, N. M., Keppel-Aleks, G., Roehl, C. M., Randerson, J. T., Warneke, T.,

and Notholt, J. (2013). The covariation of Northern Hemisphere summertime CO₂ with surface temperature in boreal regions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(18):9447–9459.

Yang, Z., Washenfelder, R. A., Keppel-Aleks, G., Krakauer, N. Y., Randerson, J. T., Tans, P. P., Sweeney, C., and Wennberg, P. O. (2007). New constraints on Northern Hemisphere growing season net flux. *Geophysical Research Letters*, 34(12). L12807.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis tutores Michel Grutter y Wolfgang Stremme, por la paciencia, la confianza y todas las oportunidades que me brindaron en la realización de este proyecto. A Benjamín Martínez por sus comentarios y sugerencias durante las evaluaciones semestrales. A Thomas Blumenstock, Frank Hase y al grupo de Percepción Remota del KIT por el apoyo brindado en la redacción de mi artículo y durante mi estancia en Alemania. A los miembros del jurado, Jorge Peón y Laura Beramendi por sus comentarios y correcciones a este trabajo.

A todo el grupo de Espectroscopía y Percepción Remota, Alex Bezanilla, Claudia Rivera, Noemie Taquet, César Guarín, Benedetto Schiavo, Zuleica Ojeda, Beatriz Herrera, Rubén Pavia, Alain García, Eddy Plaza, Martina Friedrich, Jorge García e Israel Meza por su ayuda y amistad durante estos años. Al personal de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos: María Eugenia González, Delibes Flores, Omar López, Miguel Ángel Robles, Alfredo Rodríguez y Héctor Soto por el soporte a este trabajo.

A CONACYT por las becas brindadas durante mis estudios de maestría y doctorado y el financiamiento de los proyectos 239618, 249374 y 275239. A la UNAM-DGAPA por el financiamiento a los proyectos IN112216 y IN107417.

A mis padres, Lola y Lorenzo por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, no solo durante este proyecto sino a lo largo de mi vida.

A mi hermano y a su esposa, Javier y Pam por sus consejos y sus palabras de aliento.

A todos los amigos (Freak, Topo, Lucero, etc.) que me ayudaron a distraerme y a ver las cosas de otro color.



Lucha de San Jorge y el dragón de Rubens