



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado en Ciencias de la Tierra
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Desarrollo de una Cámara UV para el Monitoreo de
las Emisiones de SO_2 del Volcán Popocatepetl desde
Altzomoni

TESIS
para optar por el grado de:
Doctor en Ciencias de la Tierra

PRESENTA:
Benedetto Schiavo

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. Wolfgang Stremme
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Ciudad Universitaria, Febrero 2019



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.

1 Resumen

2 La medición del flujo de SO_2 de volcanes activos es de gran importancia para el mo-
3 nitoreo y el peligro de la actividad volcánica, el impacto ambiental y las emisiones de
4 flujo relacionadas con los cambios de la actividad magmática. El flujo total de dióxido
5 de azufre del volcán Popocatépetl se determinó utilizando una cámara UV (o cámara
6 SO_2) con diferentes filtros paso de banda. El flujo se obtiene del producto de la concen-
7 tración de gas sobre la sección transversal integrada de la pluma (columna de densidad
8 en molec/cm^2 o $\text{ppm}\cdot\text{m}$) y los valores de velocidad del viento. El modelo de la altura
9 de la pluma y la medición de la velocidad del viento se usan para calcular la velocidad
10 del viento, pero un nuevo método de imágenes secuenciales es ampliamente utilizado
11 desde varios años para este cálculo. Las mediciones de la pluma volcánica, por un total
12 de aproximadamente 186 días desde septiembre de 2016 hasta mayo de 2018, fueron
13 recolectadas y utilizadas para generar las series temporales de SO_2 . Muchos estudios
14 científicos describen y prueban la importancia del monitoreo y la serie cronológica
15 de las emisiones de gases volcánicos. Una serie temporal del volcán Popocatépetl nos
16 permitirá detectar el gas volcánico, las anomalías en los procesos volcánicos y estimar
17 el flujo promedio de SO_2 del volcán. Presentamos una descripción detallada de la co-
18 rrección posterior del efecto de dilución, que se produce debido a una simplificación
19 de la ecuación de transferencia radiativa. El esquema de corrección es especialmente
20 aplicable para el monitoreo a largo plazo desde un sitio de observación fijo. Se pre-
21 sentan imágenes de pluma volcánica de SO_2 del volcán Popocatépetl en México, que
22 muestran desgasificación pasiva persistente. Las mediciones se tomaron desde el Ob-
23 servatorio Atmosférico Alzomoni (19.12N, -98.65W, 3.985 msnm), que forma parte
24 de las redes RUOA (www.ruoa.unam.mx) y NDACC (<https://www2.acom.ucar.edu/irwg>). Está ubicado al norte del cráter a 11.3 km de distancia. En estos 20 meses de
25 medición se pudo recuperar el flujo volcánico con 4 filtros pasa banda, con un valor
26 promedio de 22.1 kg/s (filtro de 310 nm). Los datos para calcular el flujo de SO_2
27 (kg/s o t/d) se registraron con la cámara UV (QSI, modelo 1.6 megapixel) utilizando
28 scripts en Python.
29

30 Agradecimientos

31 Quiero agradecer a mi tutor Wolfgang Stremme por el apoyo y la paciencia que me
32 brindó en estos 4 años de doctorado. A Michel Grutter para sus comentarios y su-
33 gerencias durante los exámenes de evaluación semestral, y darme la oportunidad de
34 realizar mi doctorado en el grupo de Espectroscopía y Percepción Remota. A mis
35 sinodales, Claudia Rivera, Robin Campion y Aron Jazcilevich para las correcciones
36 del trabajo de tesis.

37 Al personal técnico del Centro de Ciencias de la Atmósfera, José Manuel Hernández
38 Solís, Alfredo Rodríguez y Alejandro Bezanilla para el soporte técnico de este trabajo.
39 A CONACYT por el apoyo económico brindado en los 4 años de doctorado.

40 A DGAPA-PAPIIT (IN111418) y CONACYT (263918), por financiar el proyecto de
41 doctorado.

42 A mis compañeros del grupo de Espectroscopía y Percepción Remota, Josué Arellano,
43 Adriana Ipiña, Jorge Baylón, César Guarín, Alejandro Bezanilla, Noemí Taquet, Bea-
44 triz Herrera, Alain García, Rubén Pavia y Zuleica Ojeda.

45

46

47 A la persona que siempre estuvo a mi lado desde que la conocí: “*Sovra candido vel*
48 *cinta d’uliva donna m’apparve, sotto verde manto vestita di color di fiamma viva.*”
49 (Dante Alighieri, Divina comedia, Purgatorio, Canto XXX)

50 Índice general

51	Resumen	II
52	Agradecimientos	III
53	1. Introducción	1
54	1.1. El volcán Popocatepetl	1
55	1.2. Monitoreo de las emisiones volcánicas	4
56	1.2.1. Peligro volcánico	4
57	1.2.2. Emisiones volcánicas	6
58	1.2.3. Percepción remota de gases volcánicos	7
59	1.3. El SO ₂ y su interacción con la atmósfera	10
60	1.3.1. La atmósfera: composición y características	10
61	1.3.2. Compuestos sulfúricos en la atmósfera	13
62	1.3.3. El bióxido de azufre: formación y comportamiento	14
63	1.3.4. Fuentes de SO ₂ : volcánicas y antropogénicas	16
64	2. Principios de la espectroscopía	20
65	2.1. Radiación y moléculas	21
66	2.1.1. Interacción entre materia y radiación	21
67	2.2. Absorción molecular	24
68	2.2.1. Transiciones electrónicas	25
69	2.2.2. Transiciones vibracionales y rotacionales	26
70	3. La cámara UV	28
71	3.1. Principios físicos	28
72	3.2. Componentes de la cámara UV	33
73	3.3. Sitio de medición: el Observatorio Atmosférico de Alzomoni.	35
74	4. Caracterización de la cámara UV	38
75	4.1. Código de recuperación	38
76	4.2. Descripción de los filtros de interferencia	39

77	4.3. Segundo pico de transmitancia	41
78	4.4. Enfoque del objetivo	45
79	4.5. Adquisición de las imágenes espectrales	47
80	5. Artefactos en las imágenes	50
81	5.1. Efectos instrumentales: Corriente oscura y sesgo de lectura	50
82	5.2. Efecto óptico: Vignetting	51
83	5.3. Efecto ambiental: Flattening	54
84	6. Efecto de dilución de la luz	57
85	6.1. Esparcimiento Rayleigh	58
86	6.2. Esparcimiento Mie	60
87	6.3. Esparcimiento total (Rayleigh+Mie)	62
88	7. Calibración de la cámara UV	66
89	7.1. Calibración teórica	66
90	7.2. Calibración experimental con celdas de SO ₂	68
91	7.2.1. Llenado de las celdas	68
92	7.2.2. Medición y recuperación del SO ₂ de las celdas	72
93	7.2.3. Obtener de los factores de calibración	76
94	7.3. Calibración afuera del rango lineal	77
95	7.4. Re-calibración utilizando dos filtros de interferencia	78
96	7.5. Calibración a posteriori usando 4 filtros pasa banda	80
97	8. Resultados	85
98	8.1. Recuperación de la columna de densidad del SO ₂	85
99	8.2. Cálculo flujo de gas volcánico	89
100	8.3. Serie de tiempo de flujo de SO ₂ del volcán Popocatépetl	90
101	8.4. Comparación entre datos satelitales y de cámara UV	93
102	9. Conclusiones	97

103 Capítulo 1

104 Introducción

105 1.1. El volcán Popocatepetl

106 El volcán Popocatepetl (Fig. 1.1) es un estratovolcán cuaternario localizado en la zona
107 central de México entre los estados de Puebla, Morelos y del Estado de México. El
108 volcán forma parte del extremo sur de la Sierra Nevada compuesta por los volcanes
109 Tláloc, Telapón, Teyotl e Iztaccíhuatl.

110

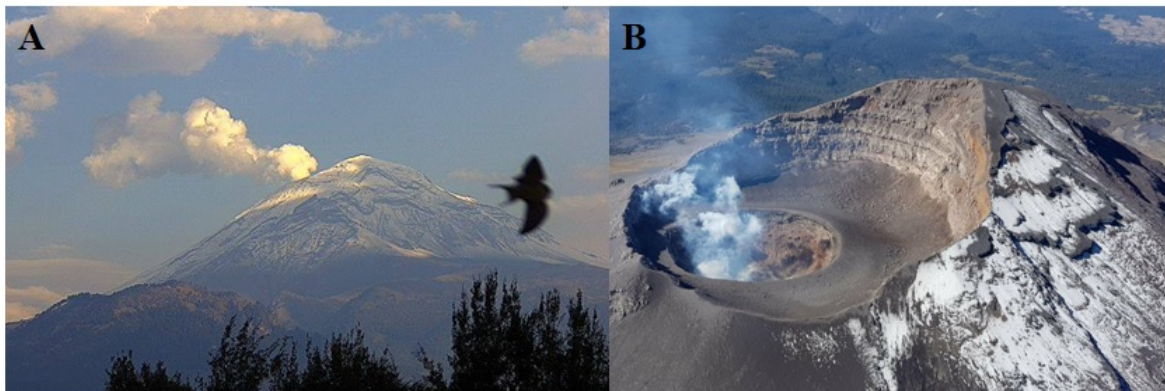


Figura 1.1: A) Volcán Popocatepetl. B) Vista del cráter del volcán. Foto realizada con un sobrevuelo por parte del CENAPRED (Centro Nacional de Prevención de Desastres).

111 El vulcanismo holocénico en México es variado y generalizado. En el noroeste del país,
112 los volcanes recientes están asociados con el proceso de expansión que actualmente
113 está abriendo el Golfo de Cortés, o debido a los restos de la subducción de la placa
114 de Farallón. La mayor parte del vulcanismo reciente ocurre a lo largo del Cinturón
115 Volcánico Transmexicano (TMVB) que tiene una posición oblicua con respecto a la
116 trinchera en la costa del Pacífico que se cree que es el resultado de la subducción de
117 ángulo variable de las placas de Rivera y Cocos bajo la Placa de América del Norte

118 (Fig. 1.2). El vulcanismo, en el sureste de México, es paralelo a la zanja que marca la
 119 subducción de la placa de Cocos bajo la placa del Caribe [Armienta et al., 2000].
 120 El volcán Popocatepetl (5452 m msnm), que forma parte del Trans-Mexican Volcanic
 121 Belt (TMVB), es uno de los volcanes más activos del mundo y representa un peligro
 122 geológico importante para una de las áreas más pobladas del mundo, incluida la Ciu-
 123 dad de México (65 km al noroeste del cráter) [Armienta et al., 1998].
 124



Figura 1.2: Mapa de la distribución de los volcanes en México (arriba) y mapa simplificado de la tectónica de placas para la parte central de México [Langridge et al., 2013], que incluye la TMVB.

125 Los depósitos volcánicos, representados con rocas de composición andesítica, dacíti-
 126 ca y riódacítica, alcanzan un rango bastante amplio de rocas sialicas, eso debido al
 127 origen y a la geodinámica continental. Según Siebe et al. (1997), la última intensa
 128 actividad del Popocatepetl fue hace 23 000 años, siguiendo con varias erupciones ca-
 129 taclísmicas desde el 14 000 AP (Antes del Presente) hasta el año 1 200 AP. Estas
 130 fuertes erupciones influenciaron de manera significativa el desarrollo de las civilizacio-

131 nes pre-hispánicas [De la Cruz Reyna et al., 1995]. En la historia geológica del volcán
 132 Popocatepetl se registraron tres eventos hidromagmáticos/plinianos ocurridos hace
 133 aproximadamente 5 000, 2 150 y 1 100 años AP [Macías., 2005]. Las tres erupcio-
 134 nes empezaron como hidromagmáticas (i.e. erupciones muy violentas con interacción
 135 entre agua y magma), con dispersión de “*surge*”, típicos productos de estos tipos de
 136 eventos, y evolucionaron como erupciones plinianas, cuya columna eruptiva alcanzó
 137 los 20 km de altura para después colapsar y depositar una gran magnitud de ceniza
 138 [Siebe et al., 1996b, Siebe et al., 1996a].

139 Siebe et al. (1995 y 2005) [Siebe et al., 1995, Siebe and Macías, 2005] describieron de
 140 manera simple y detallada la columna estratigráfica desde el último colapso del cono
 141 (hace 23 000 años) hasta nuestros días. Empezando desde los depósitos más antiguos
 142 (i.e. descripción estratigráfica), la columna incluye [Macías., 2005]:

143

- 144 ■ Colapso Paleo-Popo \approx **23 000 AP** \implies generó un depósito de pómez y un flujo
 145 de ceniza.
- 146 ■ \approx **14 000 AP** \implies evento caracterizado por flujos piroclásticos y depósitos de
 147 caídas (e.g. pómez).
- 148 ■ \approx **10 700, 9 100 y 7 100 AP** \implies los tres periodos están caracterizados por
 149 depósitos de flujos piroclásticos, caída de ceniza y pómez.
- 150 ■ \approx **5 000 AP (3 050 a.C.)** \implies depósitos de suelo arenoso con evidencias
 151 de restos arqueológicos. Bajo este suelo se encuentra un estrado de pómez y
 152 fragmentos piroclásticos sobretodo de ceniza.
- 153 ■ \approx **2 150 y 1 700 AP (respectivamente 200 y 250 AP)** \implies comprende
 154 depósitos de ceniza y pómez junto con artefactos de cerámica encontrados en el
 155 suelo de textura arenosa.
- 156 ■ \approx **1 100 AP (823 d.C.)** \implies depósito más superficial y reciente del área
 157 alrededor del Popocatepetl compuesto por capas de flujos piroclásticos y ceniza
 158 fina.

159 Una descripción más detallada y una columna estratigráfica más completa se puede
 160 encontrar en varios trabajos de investigación [Macías., 2005].

161 En este siglo la primera actividad del Popocatepetl fue durante los años 1919-1927, y
 162 consistió principalmente en las emisiones de cenizas y gases junto con el crecimiento
 163 del domo de lava [Robin, 1984, Cruz-Reyna and Siebe, 1997]. En el mismo periodo se
 164 registró la formación de una laguna cratérica de agua ácida en el cráter del volcán,

165 con un diámetro de 40 m, una profundidad de 10 m y una temperatura promedio de
166 29 °C, aproximadamente. En el 1994, por causa de la intensa actividad fumarólica, el
167 lago sufrió una evaporación total [SEAN-Bulletin., 1986]. La última fuerte explosión
168 fue en el 1997 y alcanzó un índice VEI (Índice de Explosividad Volcánica) de 2 a 3.
169 Después de este último periodo de actividad, las únicas evidencias de actividad fueron
170 esporádicas explosiones de baja intensidad y desgasificación pasiva (i.e. fase de quies-
171 cencia). La mayor parte de la masa expulsada por cualquier volcán, corresponde al
172 material consolidado, es decir, que consiste en tefra, piroclastos o lava, cuyo impacto,
173 aunque potencialmente devastador, generalmente se limita a distancias relativamente
174 cortas respecto a la fuente (i.e. cráter o emisiones periféricas). Por el contrario, las
175 emisiones de gas y partículas pequeñas tienen el potencial de alcanzar capas superio-
176 res de la atmósfera y ser transportadas a grandes distancias.

177 Fuerte actividad hidrotermal y de interacción gas-agua [Inguaggiato et al., 2005] se re-
178 gistra en aguas de manantial (spring water, por sus siglas en inglés) alrededor del
179 volcán Popocatépetl. Varios estudios [Inguaggiato et al., 2005] sugieren un obvio ori-
180 gen volcánico de los gases y un origen meteórico de las aguas de manantial. Esto
181 también está en línea con los bajos valores de salinidad y temperatura (baja inter-
182 acción agua-roca) que confirman los estudios previos [Martin-DelPozzo et al., 2002a,
183 Martin-DelPozzo et al., 2002b]. El agua caliente que emerge a unos 40 km al sur del
184 cráter de Popocatépetl es probablemente la única manifestación superficial del siste-
185 ma geotérmico ubicado debajo del volcán, con una temperatura estimada entre 80 y
186 100 °C.

187 La UNAM y el CENAPRED mantienen una red de monitoreo geofísico y geoquí-
188 mico para evaluar los cambios en la actividad eruptiva [Inguaggiato et al., 2005]. Los
189 métodos de monitoreo basados en cambios químicos relacionados con la actividad vol-
190 cánica también han demostrado ser muy útiles para determinar o al menos establecer
191 límites al peligro volcánico. El monitoreo geoquímico usualmente se basa en estudios
192 de emisiones de gas de fumarolas (instrumentos de percepción remota en el rango
193 infrarrojo o ultravioleta también son utilizados para éstos estudios), y con menor fre-
194 cuencia, de aguas subterráneas influenciadas por productos volcánicos o aumento de
195 la fracturación inducida por la actividad volcánica [Armienta et al., 2008].

196 1.2. Monitoreo de las emisiones volcánicas

197 1.2.1. Peligro volcánico

198 Los volcanes son la manifestación superficial de todos los procesos de transporte de
199 calor que acontecen en el interior de nuestro planeta.

200 El conjunto de condiciones particulares presentes en cualquier sistema volcánico de-
201 termina el tipo de volcán y su actividad eruptiva. Dichas condiciones están determi-
202 nadas principalmente por la configuración tectónica que determina la velocidad de
203 producción y composición del magma (contenido de sílice, cantidad y tipo de crista-
204 les, cantidad y tipo de volátiles) y las tensiones locales regionales, pero también por
205 la actividad histórica (estructura litológica del edificio volcánico y sus alrededores)
206 y la presencia de agua líquida (océanos, lagos, sistemas hidrotermales y glaciares)
207 [Wright and Pilger, 2008, Connor et al., 1988].

208 Los volcanes como el Kilauea, en las islas Hawaii, son considerados volcanes rela-
209 tivamente poco peligrosos, porque no generan explosiones, columnas sustentables y
210 consecuentes flujos piroclásticos, los productos generalmente consisten en flujos de
211 lava (erupciones hawaianas). Otra cuestión son los volcanes que se originan de zonas
212 donde hay convergencia de las placas tectónicas, como el vulcanismo típico de México
213 y del Caribe. Los volcanes que se encuentren en estas zonas, y tienen esta particu-
214 lar origen, están monitoreados con diferentes técnicas e instrumentos, sobretodo si se
215 encuentran cerca de una zona densamente poblada, como es el caso del volcán Po-
216 pocatépetl. Como descrito en la sección 1.1, los volcanes que se originan en zonas de
217 subducción producen erupciones estromboliana (e.g. volcán Stromboli, islas Eolie),
218 vulcanianas (e.g. volcán Vulcano, islas Eolie) o plinianas (e.g. volcán Vesuvio, Italia),
219 éstas últimas pueden generar columnas eruptivas que pueden alcanzar los 20-25 km
220 de altura.

221 Asociado a márgenes divergentes, el magma basáltico de baja viscosidad se genera
222 por fusión causada por descompresión y se caracteriza por una baja volatilidad y
223 bajo contenido de sílice (SiO_2) (aproximadamente 50-60 % en peso). En márgenes
224 convergentes, por otro lado, el magma es andesítico/dacítico de alta viscosidad que
225 tiene un contenido intermedio de SiO_2 (60-70 % en peso) y es rico en compuestos vo-
226 látiles. En los puntos calientes oceánicos el ascenso de calor funde una capa de corteza,
227 no muy espesa, que genera magmas basálticos de baja viscosidad. Por fin, el magma
228 basáltico de los volcanes continentales intraplaca, funden una capa de corteza bastan-
229 te espesa para producir magma riolítico muy viscoso, que tiene un alto contenido de
230 SiO_2 (70 % en peso), como es el caso del parque nacional de Yellowstone en Estados
231 Unidos.

232 La caracterización primaria de un sistema volcánico se realiza mediante un mapeo geo-
233 lógico básico para definir la petrología y la morfología, así como la historia del volcán.
234 El monitoreo sísmico es el método más extendido para monitorear volcanes. El ascenso
235 del magma produce fracturas de las rocas, resonancias de magma y gases en las grietas
236 que se transmiten como señales acústicas a través de la litosfera y las capas terrestres

237 más profundas [Reyes Pimentel and Cárdenas-Soto, 2013, Berger et al., 2011]. Otro
 238 método de monitoreo muy empleado es la geodésica, que incluye una serie de medi-
 239 dores de desplazamiento estáticos o dinámicos, como los GPS, radar interferométrico
 240 (InSAR), indicadores de inclinación y otros instrumentos. El ascenso poco profundo
 241 del magma suele ir acompañado de señales de inflación, mientras que las cámaras
 242 de magma empobrecidas pueden producir depresiones en el suelo [Pinel et al., 2011,
 243 Chaussard et al., 2013]. La tercera técnica más común implica el muestreo directo y
 244 la detección remota de gases volcánicos. Estas últimas técnicas de detección remota
 245 serán explicadas en la sección 1.2.3

246 1.2.2. Emisiones volcánicas

247 Las emisiones de gases volcánicos dependen de las condiciones termodinámicas (pre-
 248 sión, temperatura) y del tipo de magma (i.e. su composición química, que a su vez
 249 depende del ambiente tectónico). La composición de los gases volcánicos es controlada
 250 por el equilibrio entre la parte fluida (exsolución de los gases) y la masa fundida de
 251 silicato que se encuentra en la cámara magmática [Symonds et al., 1994]. Los más
 252 abundantes compuestos volátiles en el magma están descritos en la Tabla 1.1:

253

Tabla 1.1: Composición de los gases más comunes que se pueden encontrar en la pluma volcánica [Symonds et al., 1988, Symonds et al., 1994, Textor et al., 2004].

Comp.	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	HCl	HBr	HF
% Vol.	50-90	1-40	1-25	1-10	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	1-10	?	<10 ⁻³
Tg/yr.	?	75	1.5-50	1-2.8	6 ⁻³ -0.1	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	1-10	?	<10 ⁻³

254 En las emisiones volcánicas el H₂O (vapor de agua) es el compuesto más abundante
 255 junto con el CO₂ (dióxido de carbono), ver tabla 1.1. Los volcanes contribuyen a las
 256 emisiones globales de CO₂ solo por el 1%, este valor es despreciable en comparación
 257 con las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono que se estiman 100 veces más
 258 abundantes [Textor et al., 2004]. Los gases sulfúricos (SO₂ y H₂S) provenientes de
 259 volcanes, contribuyen de 2 a 35% en volumen del total global, el más abundante de
 260 estos gases es el dióxido de azufre, con emisiones por año de 1.5 - 50 Tg. Symonds
 261 et al.(1988) [Symonds et al., 1988] establece este valor en 18.7 Tg por año. Especies
 262 químicas como el SO₂ y H₂S tienen un tiempo de vida que es del orden de horas/días
 263 en la troposfera, y semanas en la estratosfera, donde generalmente se convierten en
 264 H₂SO₄, una especie con una vida de meses/años. Más detalles sobre el bióxido de
 265 azufre y su interacción con la atmósfera ver la sección 1.3.

266 El grupo químico de los halógenos, compuesto de flúor, cloro, bromo, yodo y astato, es
 267 solo el cuarto tipo más abundante de los componentes volátiles en las emisiones volcá-
 268 nicas, después del vapor de agua, azufre y dióxido de carbono (e.g. [Symonds et al., 1994]).
 269 Los compuestos con F y Cl son los más abundantes, como se muestra en la tabla 1.2.
 270 Estos compuestos se presentan como ácidos (HF y HCl) disueltos en el magma. La
 271 solubilidad de los halógenos es muy elevada en comparación a compuestos como SO₂
 272 y CO₂, esto se refleja en la exsolución de los compuestos de haluros solo cuando el
 273 magma se encuentra cerca de la superficie [Aiuppa et al., 2009]. En la literatura es
 274 ampliamente aceptada la secuencia de solubilidad volátil *S – Cl – F* en magmas ba-
 275 sálticos. Esta secuencia sugiere una fase de transición entre magma rico en S a magma
 276 rico en haluros. Esta fase de transición se puede atribuir a la partición del azufre en la
 277 fase de gas y a una consecuente liberación de los compuestos más solubles, HCl y HF,
 278 en las etapas finales de la desgasificación volcánica [Aiuppa, 2009]. En volcanes como
 279 el Popocatépetl, que varían en un rango de composición de andesítica a dacítica, las
 280 abundancias de los halógenos varían muy poco, como se puede ver en la tabla 1.2.

Tabla 1.2: Abundancia de los halógenos en vidrios volcánicos e inclusiones de fundidas de silicato con particular enfoque en ambiente tectónico de subducción [Aiuppa et al., 2009].

Contenido en halógenos (wt. %)	Zona de subd. (andesite)	Zona de subd. (dacite)
F	0.01-0.09	0.01-0.15
Cl	0.01-0.85	0.01-0.3
Br	0.0005-0.03	no hay datos
I	0.00006-0.011	no hay datos

281 El HCl, HF y HBr son mucho más solubles en agua y por lo tanto se eliminan fácilmen-
 282 te por gotas de agua, precipitación o están sujetos a reacciones químicas produciendo
 283 radicales secundarios (e.g. ClO y BrO) que tienen un gran impacto en la destrucción
 284 catalítica de O₃ [Bobrowski et al., 2003].

285 1.2.3. Percepción remota de gases volcánicos

286 En el transcurso de los años varias técnicas de percepción remota para gases de origen
 287 antropogénico y volcánico fueron desarrolladas con el fin de poder hacer mediciones
 288 a distancias y seguras, realizadas de manera continua. Esto se puede lograr desde
 289 una plataforma estacionaria o móvil, desde vehículos en tierra, agua, aire o espacio.
 290 Enseguida, una lista de los principales instrumentos utilizados para las mediciones de
 291 gases volcánicos:

- 292 ■ El **COSPEC** (COrrrelation SPEcTrometer), es un instrumento desarrollado en
293 Canadá durante la década de 1960 para medir la contaminación de las chimeneas
294 de plantas energéticas cuantificar los gases traza en la atmósfera. El espectróme-
295 tro puede detectar los espectros de transmisión o emisión en cualquier sistema
296 donde múltiples especies están presentes en un volumen conocido. La idea fun-
297 damental de COSPEC es analizar las características de absorción (bandas de
298 absorción) de los componentes atmosféricos impresas en la luz del Sol dispersa-
299 da. El COSPEC mide la cantidad de luz ultravioleta absorbida por las moléculas
300 de dióxido de azufre dentro de la pluma volcánica. Para calibrar la medición, se
301 emplean celdas con concentraciones conocidas de SO_2 , cuya medición se realiza
302 mientras se apunta el espectrómetro a una región sin el gas de interés. Aunque
303 el COSPEC se puede utilizar desde el suelo en un vehículo o en un trípode para
304 escanear la pluma, las mediciones de la más alta calidad se obtienen mediante
305 el montaje del equipo en una avión [Moffat and Millan, 1971]. Con el COSPEC
306 es posible medir y recuperar SO_2 y NO_2 .
- 307 ■ EL **mini-DOAS**, primer remplazo del COSPEC, es un espectrómetro de ab-
308 sorción óptica diferencial en miniatura. El espectrómetro, equipado con una
309 fibra óptica y un telescopio, recolecta la luz a diferentes longitudes de onda que
310 posteriormente se refracta en el interior del instrumento por parte de un jue-
311 go de espejos hasta llegar a la CCD (Charge-Coupled Device). En general, las
312 mediciones con mini-DOAS se hacen en una plataforma móvil (automóvil o heli-
313 cóptero), y los espectros se registran mientras la plataforma se mueve bajo de la
314 pluma en un plano aproximadamente perpendicular a la dirección de transporte
315 de la misma. La calibración no necesita de celdas con concentración conocida,
316 el espectrómetro mini-DOAS registra espectros completos, permitiendo superar
317 los problemas de interferencia y manejar los cambios de longitud de onda den-
318 tro del software, proporcionando una buen señal-ruido debido a la eficiencia del
319 detector[Galle et al., 2003, McGonigle et al., 2002]. El mini-DOAS permite re-
320 cuper muchos más gases de interferencia en comparación con el COSPEC, entre
321 los cuales SO_2 , BrO , NO_2 , ClO , etc, que sean de origen volcánica o industriales.
- 322 ■ La técnica **FTIR** (Fourier Transform Infra-Red spectroscopy) ofrece una signifi-
323 cativa ventaja para la determinación química de la pluma, es decir la capacidad
324 de detectar y medir abundancias de varios gases de interés, incluidos SO_2 , HCl ,
325 HF , CO_2 , CO y SiF_4 , de forma rápida y remota [Oppenheimer et al., 1998].
326 La posibilidad de medir más gases al mismo tiempo permite generar razo-
327 nes entre los gases y evaluar de manera detallada las dinámicas del volcán
328 [Oppenheimer et al., 1998, Taquet et al., 2017]. Las mediciones se pueden rea-

329 lizar por medio de la absorción solar, donde el gas absorbe los fotones y la
330 intensidad cambia en función de la frecuencia, o con emisión térmica. Esta ul-
331 tima técnica permite medir los gases en continuo, también en ausencia de luz
332 natural, porque aprovecha de la radiación emitida por el mismo gas volcánico,
333 permitiendo el monitoreo continuo durante el día y la noche.

334 ■ El **IDOAS** (Imaging Differential Optical Absorption Spectroscopy) es una téc-
335 nica relativamente nueva que combina el uso de la luz solar esparcida como fuente
336 de radiación con un espectrometro que genera imágenes 2D [Lohberger et al., 2004].
337 También en este caso muchos gases pueden medirse al mismo tiempo, como SO₂,
338 BrO, NO₂, O₃, HCHO, etc. El método de espectroscopía de imágenes emplea
339 un espectrómetro con un detector CCD bidimensional. Una dimensión se usa
340 para medir las intensidades espectrales de la luz incidente, mientras que la se-
341 gunda dimensión contiene la información espacial de una dirección en el espacio
342 [Bobrowski et al., 2006].

343 ■ **Instrumentos Satelitales** En las ultimas décadas las mediciones con satélites
344 fueron las más desarrolladas y utilizadas por generar largas series de tiempo por
345 el monitoreo de varios volcánes alrededor del mundo [McLinden et al., 2016,
346 Carn et al., 2017]. El **OMI** (Ozone Monitoring Instrument), midiendo en el
347 rango ultravioleta y el **IASI** (Infrared atmospheric sounding interferometer)
348 que mide en el rango infrarrojo, son solo dos de varios instrumentos a bordo
349 de los satélites por mediciones de gases volcánicos. Los satélites pueden medir
350 una gran cantidad de compuestos diferentes, entre los más importantes por la
351 predicción de las erupciones tenemos el bióxido de azufre y el bióxido de car-
352 bono. El seguimiento de las emisiones de dióxido de azufre vía satélite también
353 podría ayudar con el pronóstico de la erupción, ya que los aumentos notables
354 en las emisiones de gas SO₂ pueden preceder a las erupciones. Las mediciones
355 basadas en tierra son cruciales, pero los datos satelitales podrían permitirnos
356 enfocar nuevas mediciones en volcanes no monitoreados de manera más efectiva,
357 lo que llevaría a mejores estimaciones también de las emisiones de CO₂ volcá-
358 nico [Carn et al., 2017]. Este último compuesto, todavía, no se pudo medir de
359 manera confiable en volcanes con medición de satélite.

1.3. El SO₂ y su interacción con la atmósfera

1.3.1. La atmósfera: composición y características

La atmósfera terrestre es la parte gaseosa de la Tierra, siendo por esto la capa más externa y menos densa del planeta. Está constituida por varios gases que varían en cantidad según la presión a diversas alturas. El 99 % de la masa total de la atmósfera se encuentra por debajo de los 30 km de altura desde la superficie del mar. La atmósfera está formada por una mezcla de gases, la mayor parte de los cuales se concentra en la denominada homosfera, que se extiende desde el suelo hasta los 80-100 kilómetros de altura. La atmósfera es un sistema extremadamente complejo, su temperatura y presión cambian dentro de amplios límites con la altitud. La atmósfera esta sujeta al bombardeo de radiación y de partículas con gran energía provenientes del Sol y de la radiación cósmica del espacio exterior. Esta energía tiene efectos químicos importantes, especialmente en los límites exteriores de la atmósfera. Además, debido a la atracción gravitacional de la Tierra, los átomos y las moléculas más ligeros tienden a elevarse. Como resultado de estos factores, la composición de la atmósfera no es uniforme y se pueden distinguir dos regiones con distinta composición, la homosfera y la heterosfera (Fig. 1.3).

Chemical species		Concentration	Residence time	Sources					
Name	Formula			Biogenic	Anthropogenic	Photochemical	Volcanic	Radioactive	Other
Nitrogen	N ₂	78.084%	1.6×10 ⁷ years	✓			✓		
Oxygen	O ₂	20.946%	3×10 ³ –10 ⁴ years	✓					
Argon	Ar	0.934%						✓	
Water vapour*	H ₂ O	0–4% (0– 40 000 ppm)	10 days	✓	✓		✓	(1)	
Carbon dioxide	CO ₂	3.94×10 ⁻² % (394 ppm)	20–150 years	✓	✓		✓		
Neon	Ne	1.818×10 ⁻³ % (18.18 ppm)					✓?		
Helium	He	5.24×10 ⁻⁴ % (5.24 ppm)	10 ⁷ years					✓	
Methane	CH ₄	1.79×10 ⁻⁴ % (1.79 ppm)	10 years	✓	✓				
Krypton	Kr	1.14×10 ⁻⁴ % (1.14 ppm)						✓	
Hydrogen	H ₂	5.3×10 ⁻⁵ % (0.53 ppm)	2 years	✓	✓			(2)	
Nitrous oxide	N ₂ O	3.25×10 ⁻³ % (0.325 ppm)	150 years	✓	✓				
Carbon-monoxide	CO	5–25×10 ⁻⁶ % (0.05–0.25 ppm)	0.2–0.5 year	✓	✓				
Xenon	Xe	8.7×10 ⁻⁶ % (0.087 ppm)							
Ozone	O ₃	1–5×10 ⁻⁶ % (0.01–0.05 ppm)	weeks - months			✓			
Nitrogen-dioxide	NO ₂	0.1–5×10 ⁻⁷ % (0.001–0.05 ppm)	8–10 days	✓	✓	✓			
Ammonia	NH ₃	0.01–1×10 ⁻⁷ % (0.0001–0.01 ppm)	~5 days	✓	✓				
Sulphur-dioxide	SO ₂	0.003–3×10 ⁻⁷ % (0.03–30×10 ⁻³ ppm)	~2 days	✓	✓	✓			
Hydrogen-sulphide	H ₂ S	0.01–6×10 ⁻⁸ % (0.01–0.6×10 ⁻³ ppm)	~0.5 day	✓	✓		✓		

Figura 1.3: Especies químicas presentes en la atmósfera de la Tierra representadas con sus concentraciones (en porcentaje y parte por millón), tiempo de residencia y fuentes de emisión [Seinfeld and Spyros, 1999]. En gris están representados los gases constantes, en azul lo gases variables y en naranja los gases altamente variables en la atmósfera.

377 Los gases fundamentales que forman la atmósfera son: Nitrógeno (78.084 %), Oxí-
378 geno (20.946 %), Argón (0.934 %). El vapor de agua es el constituyente que sigue más
379 abundante, se encuentra principalmente en la atmósfera inferior y su concentración
380 es muy variable. Otros gases de interés presentes en la atmósfera son los gases traza
381 (ppm o fracción molar), que representan menos del 1 % de la atmósfera. Estos gases
382 desempeñan un rol crucial en el balance radiativo de la Tierra y en las propiedades
383 químicas de la atmósfera.

384 En función del comportamiento de la temperatura atmosférica con la altura, la at-
385 mósfera terrestre ha sido dividida en cinco capas (Fig. 1.4). Estas capas presentan
386 distintas características y comportamientos:

387 **Troposfera:** es la capa más cercana a la superficie, que se extiende hasta unos 12 km
388 sobre ella (unos 19 km en el Ecuador y unos 9 km sobre los Polos). La temperatura
389 disminuye a una tasa promedio de 6.5 °C por kilómetro. En esta capa, que concentra
390 un 80 % de toda la masa de la atmósfera, ocurren los fenómenos meteorológicos más
391 relevantes. En el límite superior de la troposfera, denominado tropopausa, donde la
392 temperatura deja de disminuir, la temperatura es cercana a -55 °C.

393 **Estratosfera:** es la capa ubicada por encima de la tropopausa. Esta región muestra
394 un incremento de la temperatura en función de la altura, debido a que contiene a
395 la capa de ozono que absorbe la energía de alta intensidad (radiación UVC) de la
396 radiación solar. La estratosfera se extiende hasta aproximadamente 50 km por encima
397 de la superficie terrestre, donde se encuentra la estratopausa. Allí es posible encontrar
398 temperaturas de hasta 0 °C. La estratosfera, que contiene menos del 10 % de la masa
399 de la atmósfera, es una región químicamente activa debido a la presencia de mayores
400 niveles de radiación solar, en particular la mencionada radiación ultravioleta.

401 **Mesosfera:** se extiende entre los 50 y 80 km de altura, contiene sólo cerca del 0.1 %
402 de la masa total del aire. Es importante por la ionización y las reacciones químicas que
403 ocurren en ella. La disminución de la temperatura combinada con la baja densidad
404 del aire en la mesosfera determinan la formación de turbulencias y ondas atmosféricas
405 que actúan a escalas espaciales y temporales muy grandes. La mesosfera es la región
406 donde las naves espaciales que vuelven a la Tierra empiezan a notar la estructura de
407 los vientos de fondo, y no sólo el freno aerodinámico.

408 **Termosfera:** la termosfera se caracteriza con un continuo aumento de la tempera-
409 tura debido a la absorción directa de la radiación solar de alta energía por los gases
410 atmosféricos. Las temperaturas son muy dependientes de la actividad solar, y puede
411 elevarse más allá de los 1000 °C. Este valor de temperatura no es comparable con las
412 capas inferiores de la atmósfera, como la densidad del aire extremadamente baja en
413 esta capa.

414 **Exosfera:** es la región más externa de la atmósfera (>500 km de altitud) donde los
 415 gases con suficiente energía pueden escapar de la atracción gravitacional de la Tierra.
 416 Debajo de la exosfera, las moléculas y los átomos colisionan constantemente entre ellos
 417 mismos. Sin embargo, el aire en la exosfera es muy enrarecido que tales colisiones son
 418 muy raras.

419

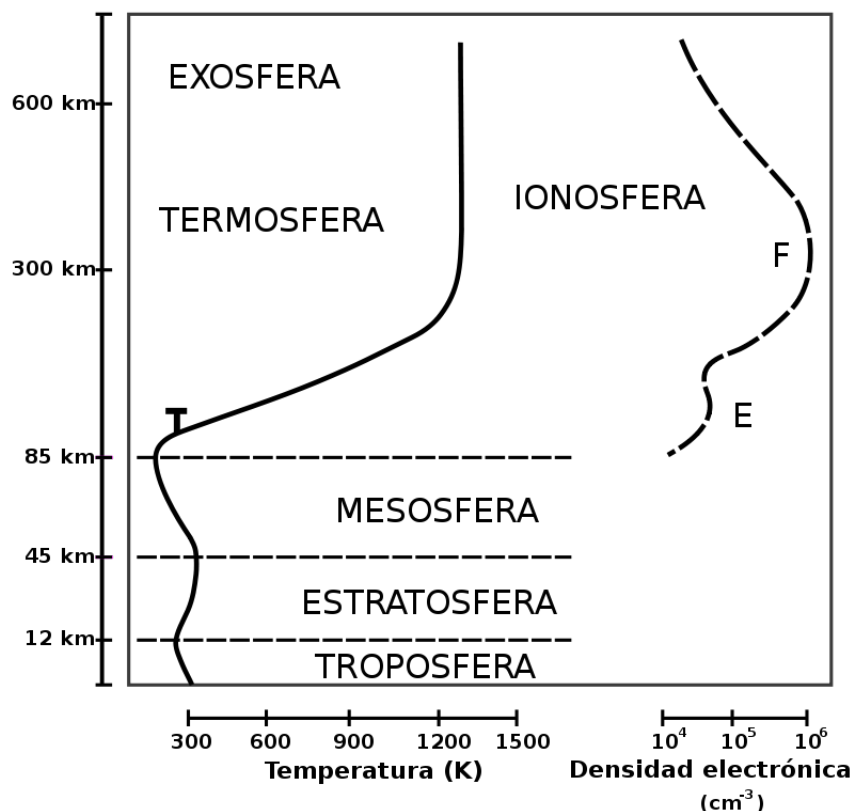


Figura 1.4: Estructura vertical de la atmósfera en función de la temperatura (imagen tomada por <https://en.wikipedia.org/wiki/Ionosphere>).

420 También se distinguen otras capas, como la **ozonoesfera**, entre los 12 y 50 km de
 421 altura, donde se encuentra la máxima concentración de ozono (O₃) y la **ionosfera**,
 422 una extensión de la termosfera, entre los 90 y 1.100 kilómetros de altura. Debido
 423 a la alta energía del Sol y de los rayos cósmicos, los átomos en esta área han sido
 424 despojados de uno o más de sus electrones, o “ionizados” y, por lo tanto, están cargados
 425 positivamente. La ionosfera tiene una gran importancia porque, entre otras funciones,
 426 influye en la propagación de las onda de radio a lugares distantes de la Tierra y entre
 427 satélites y la Tierra. Para las ondas de muy baja frecuencia (VLF) la ionosfera y el
 428 suelo producen una “guía de onda” a través de la cual las señales radio pueden rebotar
 429 y abrirse camino alrededor de la Tierra curva.

430 1.3.2. Compuestos sulfúricos en la atmósfera

431 El azufre es un elemento esencial de la materia orgánica (aminoácidos y proteínas),
432 existe en diversas formas en la Tierra tales como azufre elemental, sulfuros, sulfi-
433 tos, sulfatos y otras especies. Los combustibles fósiles, las emisiones de los océanos
434 debido a la actividad de los microorganismos, las erupciones volcánicas, y la descom-
435 posición de la materia orgánica son las principales fuentes de azufre en la atmósfera
436 [Seinfeld and Spyros, 1999]. El sulfuro y sus diversos componentes, presentes en la
437 corteza terrestre (500 ppm en masa) y en la atmósfera (<1 ppm en volumen), ejercen
438 una profunda influencia en la química atmosférica y en el clima. Los principales com-
439 puestos de azufre en la atmósfera son: H₂S, CH₃SCH₃, CS₂, OCS y SO₂. El azufre se
440 puede encontrar en cinco estados diferentes de oxidación (-2, -1, 0, 4 y 6) y por sus
441 estados de oxidación depende su reactividad química en la atmósfera. Los compuestos
442 reducidos reaccionan rápidamente con los radicales libres y por lo tanto sus tiempos
443 de vida es muy cortos, algunos días, de lo contrario, la solubilidad en agua aumenta
444 con el número de oxidación. Por lo tanto, el ácido sulfúrico, los iones de sulfato y bi-
445 sulfato de iones (número de oxidación +6) se eliminan de la atmósfera por deposición
446 húmeda y esto determina los tiempos de residencia. Los iones de sulfato también tien-
447 den a formar sales que pueden formar partículas, y éstos podrían ser removidos por
448 deposición seca. Así, los materiales que contienen azufre tienen tiempos de residencia
449 cortos, materiales de bajo azufre en estado de oxidación debido a la reactividad y
450 materiales en estado de oxidación alto debido a la solubilidad en agua o formación
451 de sal. En consecuencia las concentraciones varían ampliamente en todo el mundo.
452 Los combustibles fósiles favorecen la emisión de miles de sustancias contaminantes,
453 entre los peores se encuentran los gases de azufre, ya que causan graves problemas
454 medioambientales como la lluvia ácida y potencialmente afectan el cambio climáti-
455 co. Pero también producen daños para la salud, su inhalación induce el aumento de
456 los problemas respiratorios y cardiovasculares. Las zonas más industrializadas son las
457 más afectadas, principalmente a causa de las centrales termoeléctricas, las refinerías
458 o los coches con motores diésel. Pero este gas también se origina en la propia natu-
459 raleza a partir de las erupciones volcánicas y oceánicas. Cuando el gas se dispersa
460 en el medio ambiente suele ser el responsable de diversos efectos negativos sobre la
461 atmósfera, afectando a los seres vivos, plantas y otros animales. Sobre un total de 98
462 - 120 millones de toneladas de SO₂ a nivel globales, tenemos:

- 463 ■ Desde 73 hasta 80 millones de toneladas son antrópicas; 90 % de los cuales provie-
464 ne del hemisferio norte, por estar más densamente poblado [Klimont et al., 2013,
465 Smith et al., 2001].

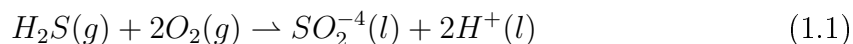
466 ■ Desde 25 hasta 40 millones de toneladas son naturales; la actividad volcánica
 467 representa la mayor parte del azufre natural en la atmósfera [Halmer et al., 2002,
 468 Graf et al., 1997a].

469 1.3.3. El bióxido de azufre: formación y comportamiento

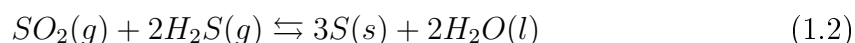
470 El SO_2 es un compuesto incoloro y de olor irritante, que tiende a disolverse fácilmente
 471 en agua. La fuente primaria de emisiones es la quema de combustibles fósiles que
 472 contienen azufre, tales como combustible, diésel y carbón. Otras importantes fuentes
 473 esporádicas de bióxido de azufre son las erupciones volcánicas, el decaimiento biológico
 474 y los incendios forestales.

475 El SO_2 es, además, precursor de otros contaminantes, como el trióxido de azufre (SO_3),
 476 el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y los sulfatos, que contribuyen a la formación de partículas
 477 finas en la atmósfera y de la lluvia ácida. Los ciclos de vida y cargas atmosféricas
 478 de estos compuestos se determinan mediante una combinación de procesos biológicos,
 479 físicos y químicos.

480 El dióxido de azufre y el sulfuro de hidrógeno son los compuestos más emitidos en
 481 la troposfera. El H_2S en la atmósfera se oxida muy rápido y produce SO_2 , luego
 482 ocurre la oxidación de SO_2 en ácido sulfúrico o ion sulfato (H_2SO_4 o SO_2^{-4}). El
 483 ácido sulfúrico se disuelve en agua, por lo tanto el contenido de azufre se lleva de
 484 nuevo a la tierra, entonces el ion sulfato puede ser absorbido por la planta y se
 485 incorpora en compuestos orgánicos (aminoácidos). El azufre necesario por sintetizar
 486 los aminoácidos se transfiere de los productores (plantas) para los consumidores (i.e.
 487 animales y seres humanos). La excreción y la muerte de los consumidores llevan de
 488 vuelta el azufre a los cuerpos de agua y suelo, donde puede ser utilizada por las
 489 bacterias. El sulfuro de hidrógeno(g) se puede oxidar en una condición aerobia a
 490 SO_2^{-4} por bacterias (Ec.1.1),



491 o en ambiente volcánico puede reaccionar rápidamente con el $\text{SO}_2(g)$ para formar
 492 partículas de azufre (Ec.1.2), según la siguiente ecuación:

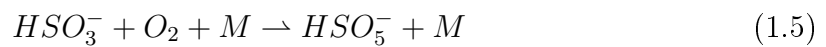
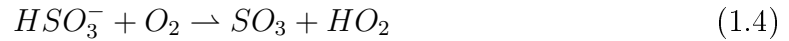


493 El SO_2 es uno de los más importantes contribuyentes a la contaminación del aire. El
 494 azufre en baja concentración es esencial para los organismos vivos, pero se vuelve
 495 nocivo cuando aumenta su concentración. El ácido sulfúrico se produce a través de una
 496 serie de reacciones con radicales OH, que normalmente se producen a partir de vapor

497 de agua a través de la reacción con el oxígeno atómico electrónicamente excitado, que
 498 a su vez se forma a partir de fotólisis de ozono:



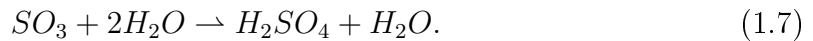
499 El radical HSO₃ reacciona rápidamente con el oxígeno molecular para producir el
 500 complejo intermedio HSO₅⁻ [Kurtén et al., 2011]



501 donde M es típicamente nitrógeno molecular o el oxígeno. El radical HSO₅ también
 502 puede descomponerse en SO₃ y HO₂:

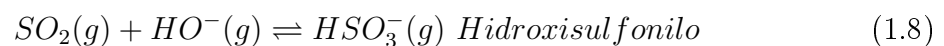


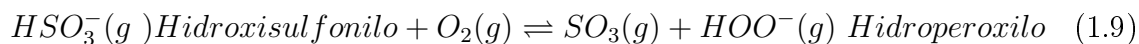
503 El SO₃ producido reacciona con el agua para producir ácido sulfúrico:



504 El SO₂ se somete a varias reacciones químicas en la atmósfera que forman partículas
 505 y aerosoles, que son rescatados desde el aire. El dióxido y trióxido de azufre se trans-
 506 forman y se lavan fuera de la atmósfera en forma de ácido sulfúrico. El aumento de
 507 la concentración de ácido sulfúrico en la troposfera implica la aparición de la lluvia
 508 ácida. Un número de factores tales como la temperatura, la intensidad de la radiación,
 509 y la humedad pueden afectar estas reacciones.

510 La oxidación del SO₂(g) a SO₃(g) es una reacción lenta, catalizada por el ion hidroxilo
 511 HO⁻(g) e hidroperoxilo HOO⁻(g) radicales presentes en la estratosfera (ecuaciones
 512 1.8 y 1.9). La estratosfera es un ambiente distintivo, esencialmente sin agua líquida
 513 y radiación ionizante intensa. Esta combinación mantiene niveles apreciables de ra-
 514 dicales hidroxilo gaseosos [J. Margitan, 1984]. Margitan (1984) [J. Margitan, 1984],
 515 cita un SO₂(g) de vida de 1-2 meses para las emisiones durante algunas fuertes erup-
 516 ción volcánicas (e.g. erupción del 1982 de El Chichón, México), un lapso sustancial
 517 considerando el alto potencial de reacción fotolítica en la estratosfera.





518 Una fuente importante del radical hidroxilo $HO^-(g)$ es la fotólisis del ozono, (ecuacio-
 519 nes 1.10 y 1.11) para producir oxígeno atómico fotoexcitado $O^*(g)$ que luego reacciona
 520 con moléculas de agua para producir radicales hidroperoxilo $HOO^-(g)$.



521 La fotólisis del dióxido de nitrógeno $NO_2(g)$ es otra fuente del oxígeno atómico foto-
 522 excitado $O^*(g)$.

523 1.3.4. Fuentes de SO_2 : volcánicas y antropogénicas

524 Los volcanes han sido siempre una importante fuente de SO_2 en la atmósfera. Los
 525 estudios encontraron partículas de aerosoles de sulfato generados a partir de las emi-
 526 siones volcánicas de gas rico en azufre. El rol de los aerosoles en el cambio climático
 527 está documentado y científicamente probado, enfrían el clima tanto de forma directa
 528 debido a la retrodispersión de la luz solar e indirectamente a través de un aumento
 529 de la reflectividad de las nubes y el tiempo de residencia [Robock, 2000]. El tiempo
 530 de residencia de los gases sulfúricos solubles en agua (en particular SO_2) emitidos en
 531 la atmósfera es bastante efímero, depende de la altura de una columna de erupción.
 532 Por lo tanto, es crucial saber si los gases volcánicos se inyectan directamente en la
 533 estratósfera o permanecen en la tropósfera. Las principales fuentes para la entrada de
 534 azufre estratosférico son las erupciones volcánicas altamente explosivas.

535 El total de las emisiones volcánicas globales anuales de SO_2 en la atmósfera desde el
 536 1972 hasta 2000 están en el orden de 15 a 21 Tg/yr [Halmer et al., 2002]. La mayor
 537 cantidad de flujo anual de SO_2 se encuentra en las zonas de subducción, sólo unos
 538 pocos volcanes activos subaéreos se encuentran en zonas de rift y en las islas oceáni-
 539 cas. El input de SO_2 en la tropósfera 1975-1985 es de aproximadamente de 14 Tg/yr
 540 [Graf et al., 1997b], sin embargo, las emisiones anuales en la estratósfera 1972-2000
 541 están en el orden de 2.4 a 4.0 Tg/yr [Halmer et al., 2002]. Los datos muestran que la
 542 cantidad de emisiones de dióxido de azufre son más altos en la troposfera y en la parte
 543 inferior de la estratosfera, esto porque las erupciones explosivas son menos frecuentes
 544 en comparación con la normal actividad volcánica (Fig. 1.5).

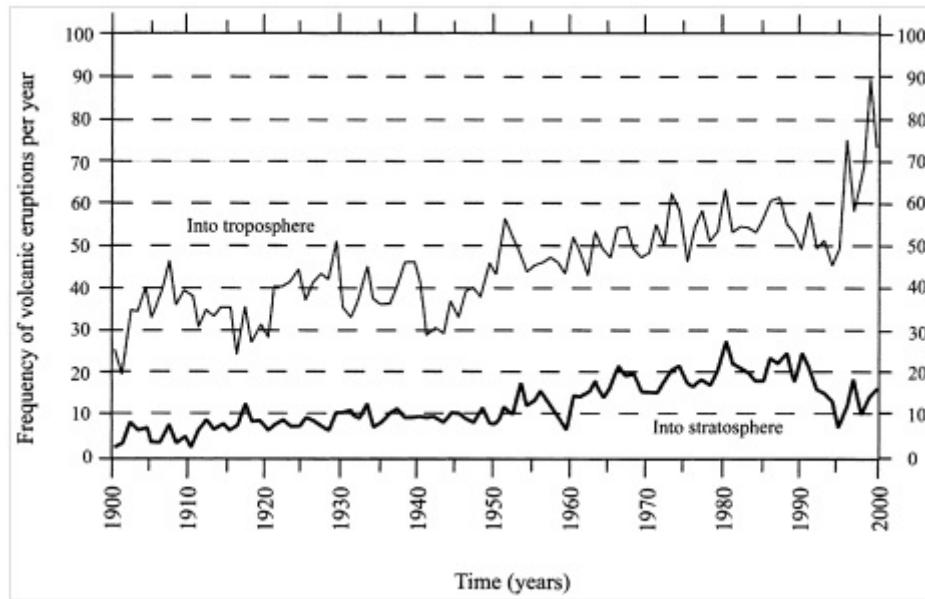


Figura 1.5: Frecuencia de las erupciones volcánicas de 1900 a 2000. La mayoría de las erupciones producen columnas de erupción que pueden contaminar sólo la tropósfera, las emisiones más significativas son generados por erupciones altamente explosivas, raras pero son capaces de alcanzar la estratósfera [Halmer et al., 2002].

545 Las emisiones de SO₂ de la actividad volcánica son mucho menores en comparación
 546 con las fuentes antropogénicas de SO₂ pero tienen un impacto climático desproporcio-
 547 nado, esto debido a que el vulcanismo explosivo tiene la capacidad de inyectar azufre
 548 directamente en la estratosfera. Con el fin de comprender el impacto de la actividad
 549 volcánica en la atmósfera de la Tierra se debe conocer las frecuencias de las erupcio-
 550 nes y las tasas de desgasificación además de comprender los aspectos de la actividad
 551 volcánica. Las emisiones antropogénicas de dióxido de azufre han ido disminuyendo
 552 en muchos países debido a controles más estrictos y los avances tecnológicos. A medi-
 553 da que esas emisiones disminuyen, aumenta la importancia relativa de las emisiones
 554 volcánicas persistentes considerando que el dióxido de azufre liberado por los volcanes
 555 es la mitad de la cantidad liberada por las actividades humanas. Estos nuevos datos
 556 ayudarán a refinar los modelos de clima y química atmosférica y proporcionarán más
 557 información sobre los riesgos para la salud humana y ambiental.

558

559 La evolución de las emisiones globales y regionales de SO₂ antropogénicas tienen
 560 una fuerte variabilidad espacial debido a la diferente distribución de los países más
 561 industrializados del mundo. El SO₂ antropogénico es más difícil de detectar que el
 562 SO₂ volcánico porque generalmente se encuentra en altitudes más bajas, donde la
 563 sensibilidad de los instrumentos es también baja. Después de la entrada en vigor
 564 del Protocolo de Kyoto en el 2004, muchos países disminuyeron las emisiones de

565 contaminantes, sobre todo Europa y América del Norte [Klimont et al., 2013]. China e
 566 India, siguen siendo los contribuyentes claves de contaminación [Klimont et al., 2013],
 567 pero la introducción de límites más estrictos en las emisiones, seguido por un ambicioso
 568 programa con la instalación de filtros de desulfuración de gases de combustión en las
 569 plantas energéticas, se tradujo en una disminución significativa de las emisiones del
 570 sector de la energía y la estabilización de las emisiones totales de SO_2 por parte de
 571 estos dos países. Las partículas de aerosoles de sulfato, formadas como consecuencia
 572 de estas emisiones, perjudican la visibilidad y afectan a la salud humana. Además, las
 573 partículas de aerosoles de sulfato son uno de los más importantes agentes climáticos
 574 antropogénicos. Las emisiones mundiales de dióxido de azufre se han incrementado
 575 dramáticamente en este siglo en paralelo con el aumento del uso de combustibles
 576 fósiles (Fig. 1.6).

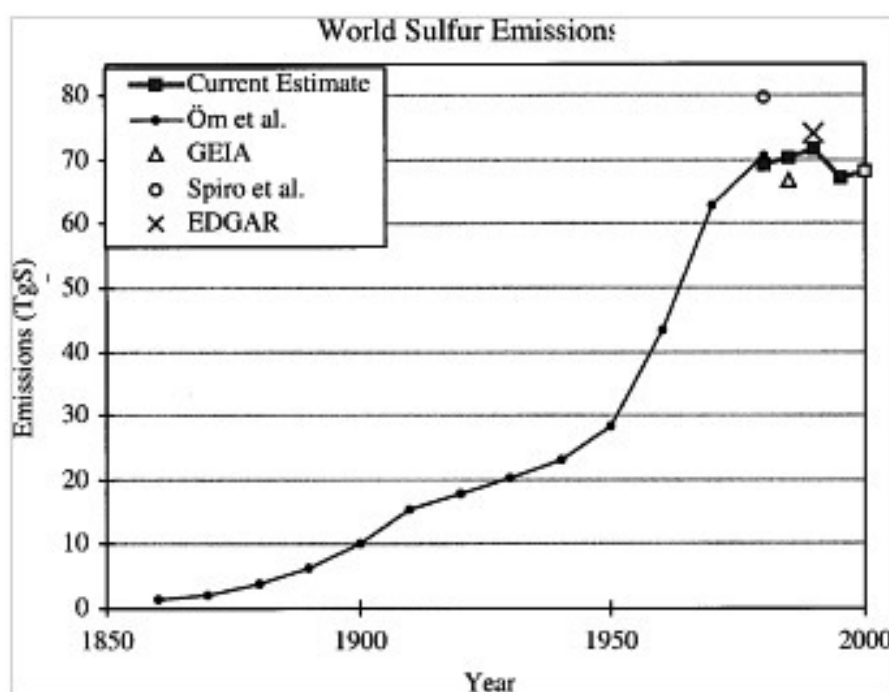


Figura 1.6: Las tendencias en las emisiones de origen antropogénico de dióxido de azufre (SO_2) desde el 1850 hasta el 2000, de acuerdo con diferentes autores [Smith et al., 2001].

577 Las fuentes de emisiones han cambiado considerablemente con el tiempo, tanto geo-
 578 gráficamente como por sectores. Las emisiones en los países más industrializados, sin
 579 embargo, han disminuido en las últimas dos décadas debido a la implementación de los
 580 controles de azufre y un cambio a combustibles bajos en azufre. El colapso económico
 581 en la Unión Soviética y Europa del Este contribuyó a una reducción de azufre y de las
 582 emisiones de carbono. Las emisiones de dióxido de azufre varían según la temporada
 583 como el consumo de combustibles fósiles cambia con las condiciones climáticas del

584 ambiente. La estacionalidad es importante, ya que la conversión de dióxido de azufre
585 en sulfato de aerosol y por tanto dióxido de azufre y aerosoles varían según la tem-
586 porada debido a cambios en la composición química de la atmósfera, el nivel de la
587 radiación solar y el clima [Rasch et al., 2008]. Por ejemplo, las emisiones son mayores
588 donde hay un gran uso de calefacción residencial (países de Europa septentrional o
589 Canadá) y luego un incremento de la contaminación en invierno. En conclusión, los
590 estudios de las emisiones antropogénicas de dióxido de azufre tienen varias incógnitas,
591 las más importantes son las variaciones regionales y estacionales, que deben incluir-
592 se en cualquier modelo futuro. Los mayores aumentos de SO₂ se produjeron en los
593 años 1850 a 1980 (la revolución industrial), en las últimas décadas, los cambios fueron
594 pequeños y sólo recientemente la tendencia comenzó a cambiar.

Capítulo 2

Principios de la espectroscopía

La espectroscopía es el uso de la absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética para estudiar cualitativamente o cuantitativamente los átomos o moléculas [Pavia D., 2008].

El espectro visible constituye solo una pequeña parte del espectro de radiación total. La mayoría de la radiación que nos rodea no se puede ver, pero puede detectarse mediante instrumentos de detección especializados. Este espectro electromagnético (Fig. 2.1) abarca desde longitudes de onda muy cortas (que incluyen rayos gamma y rayos X) hasta longitudes de onda muy largas (incluyendo microondas y ondas de radio de difusión).

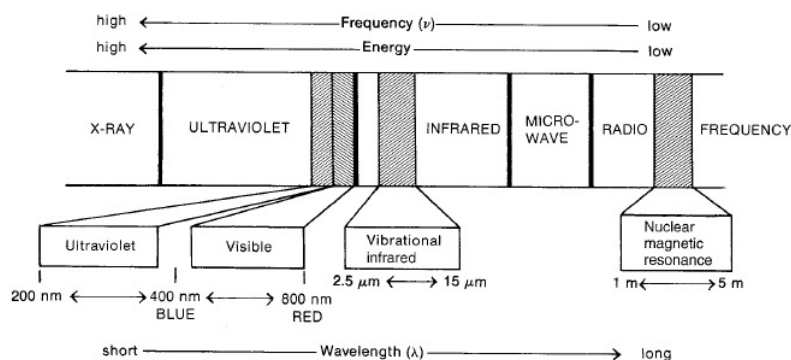


Figura 2.1: La imagen muestra las regiones importantes del espectro electromagnético y demuestra la relación inversa entre la longitud de onda y la frecuencia [Atkins P., 2013].

Es importante tener en cuenta que toda la radiación natural es una forma de energía y esa energía es inversamente proporcional a la longitud de onda: cuanto más corta sea la longitud de onda, mayor será la energía. Toda la radiación electromagnética viaja a una velocidad fija de 3×10^{10} cm por segundo, que es la velocidad de la luz, c , en el vacío. La distancia entre dos picos a lo largo de la línea de viaje es la longitud de onda, λ , y el número de picos que pasa un punto en el tiempo unitario es la frecuencia,

612 ν , generalmente expresada en ciclos por segundo (Hertz).

613 La relación aritmética entre velocidad de la luz, frecuencia y longitud de onda, se
614 expresa por:

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

615 Las leyes de la mecánica cuántica se pueden aplicar a los fotones para mostrar que:

$$E = h \nu \quad (2.2)$$

616 donde E es la energía de la radiación, ν es la frecuencia y h es la constante de Planck.

617 Combinando estas dos ecuaciones, obtenemos:

$$E = h c / \lambda \quad (2.3)$$

618 Este trabajo de tesis se concentrará más en la radiación electromagnética en la región
619 del ultravioleta que es normalmente definida desde 200 hasta 380 nm.

620 2.1. Radiación y moléculas

621 2.1.1. Interacción entre materia y radiación

622 La radiación electromagnética, en la física clásica, es el flujo de energía a la velocidad
623 universal de la luz a través del espacio libre o a través de un medio material en
624 forma de campos eléctricos y magnéticos que forman ondas electromagnéticas como
625 ondas de radio, luz visible y rayos gamma . En dicha onda, los campos eléctricos y
626 magnéticos variables en el tiempo están mutuamente vinculados entre sí en ángulos
627 rectos y perpendiculares a la dirección del movimiento (Fig. 2.2).

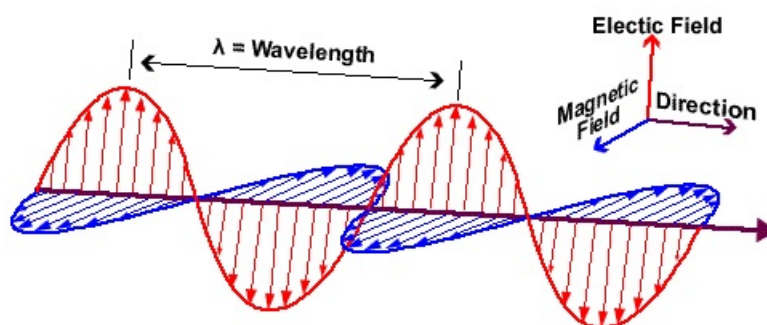


Figura 2.2: Naturaleza de la radiación electromagnética [Banwell, 1994].

628 En términos de la teoría cuántica moderna, la radiación electromagnética es el flujo
629 de fotones (también llamado cuanto de luz) a través del espacio. Los fotones son pa-

630 quetes de energía que siempre se mueven con la velocidad universal de la luz.
 631 La interacción de la radiación con la materia puede causar una redirección de la ra-
 632 diación y/o transiciones entre los niveles de energía de los átomos o moléculas. Una
 633 transición de un nivel inferior a un nivel superior con transferencia de energía desde
 634 el campo de radiación al átomo o molécula se llama "absorción". Una transición de un
 635 nivel superior a un nivel inferior se denomina "emisión" si la energía se transfiere al
 636 campo de radiación o decadencia no radiativa si no se emite radiación. El redirecciona-
 637 miento de la luz debido a su interacción con la materia se denomina "esparcimiento",
 638 y puede o no ocurrir con la transferencia de energía, es decir, la radiación dispersa
 639 tiene una longitud de onda ligeramente diferente o la misma.

640

641 En la **emisión atómica**, una muestra se somete a un entorno térmico de alta energía
 642 para producir átomos en estado excitado (Fig. 2.3), capaces de emitir luz. La fuente de
 643 energía puede ser un arco eléctrico, una llama o un plasma. El espectro de emisión de
 644 un elemento expuesto a dicha fuente de energía consiste en una colección de longitudes
 645 de onda de emisión permitidas, comúnmente llamadas líneas de emisión, debido a
 646 la naturaleza discreta de las longitudes de onda emitidas. Este espectro de emisión
 647 se puede usar como una característica única para la identificación cualitativa del
 648 elemento. La emisión atómica con arcos eléctricos se ha utilizado ampliamente en el
 649 análisis cualitativo. Las técnicas de emisión también se pueden usar para determinar
 650 qué cantidad de un elemento está presente en una muestra.

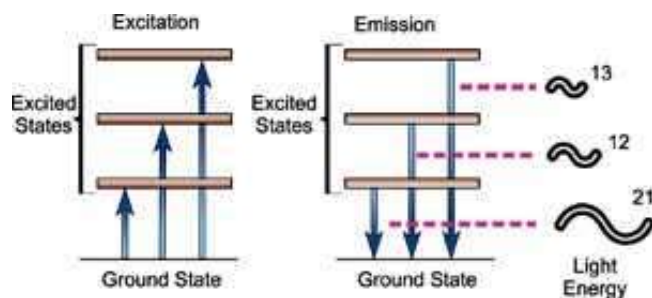


Figura 2.3: Estado de excitación y emisión de los átomos.

651 Para un análisis cuantitativo, se mide la intensidad de la luz emitida a la longitud
 652 de onda del elemento a determinar. La intensidad de emisión a una longitud de onda
 653 será mayor a medida que aumente el número de átomos del elemento del analito. La
 654 técnica de fotometría de llama es una aplicación de emisión atómica para el análisis
 655 cuantitativo.

656

657 Si la luz de la longitud de onda justa incide en un átomo de estado fundamental
 658 libre, el átomo puede absorber la luz cuando entra en un estado excitado en un

659 proceso conocido como **absorción atómica**. La absorción atómica (Fig. 2.4) mide
 660 la cantidad de luz en la longitud de onda de resonancia que se absorbe cuando pasa
 661 a través de una nube de átomos. A medida que aumenta el número de átomos en la
 662 trayectoria de la luz, la cantidad de luz absorbida aumenta de manera predecible. Al
 663 medir la cantidad de luz absorbida, se puede hacer una determinación cuantitativa de
 664 la cantidad del elemento presente.

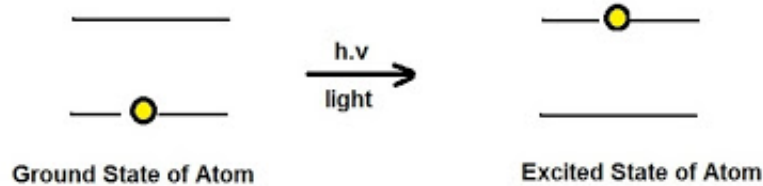


Figura 2.4: Estado de excitación y absorción de los átomos.

665 El uso de fuentes de luz especiales y la selección cuidadosa de la longitud de onda
 666 permiten la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en presen-
 667 cia de otros. La nube atómica requerida para las mediciones de absorción atómica se
 668 produce al suministrar suficiente energía térmica a la muestra para disociar los com-
 669 puestos químicos átomos. Aspirar una solución de la muestra en una llama alineada
 670 en el haz de luz sirve para este propósito. Bajo las condiciones de llama apropiadas,
 671 la mayoría de los átomos permanecerán en la forma fundamental y son capaces de
 672 absorber luz a la longitud de onda analítica de una lámpara fuente.

673

674 Cuando la radiación electromagnética pasa a través de la materia, la mayor parte de la
 675 radiación continúa en su dirección original, pero una pequeña fracción se dispersa en
 676 otras direcciones, este fenómeno se llama **esparcimiento** (Fig. 2.5). El esparcimiento
 677 Rayleigh ocurre cuando las dimensiones de las partículas son mucho menores que la
 678 longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Las moléculas de aire,
 679 como el oxígeno y el nitrógeno, por ejemplo, son más pequeñas de tamaño y, por lo
 680 tanto, más eficaces en la dispersión de longitudes de onda de luz más cortas (azul y
 681 violeta). El esparcimiento Rayleigh de las moléculas de aire es responsable de producir
 682 el cielo azul.

683 El esparcimiento Mie ocurre cuando las dimensiones de las partículas son mucho ma-
 684 yores que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Un ejemplo
 685 es cuando la luz se dispersa por pequeñas gotas de agua en las nubes. Las gotas de
 686 nubes con un diámetro de 20 o más micrómetros aproximadamente, son lo suficien-
 687 temente grandes como para dispersar todas las longitudes de onda visibles más o

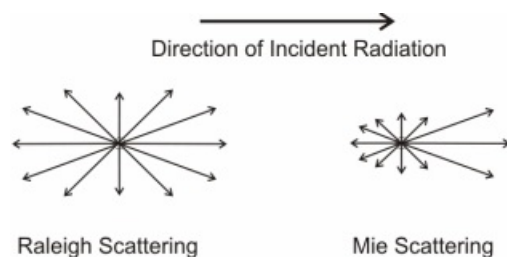


Figura 2.5: Representación esquemática del esparcimiento Rayleigh y Mie.

688 menos de manera igual. Esto significa que casi toda la luz que entra en las nubes se
 689 dispersará. Más informaciones sobre los efectos de esparcimiento Rayleigh y Mie, se
 690 encuentran en el capítulo 6.

691 2.2. Absorción molecular

692 Todos los átomos o moléculas poseen un número discreto de niveles de energía. A
 693 temperaturas muy frías la mayoría de las moléculas se encuentran en su nivel energé-
 694 tico más bajo denominado estado fundamental.

695 Los espectros moleculares observados más comúnmente involucran transiciones elec-
 696 trónicas, vibratorias o rotacionales. Para una molécula diatómica, los estados electró-
 697 nicos se pueden representar mediante gráficas de energía potencial en función de la
 698 distancia internuclear (Fig. 2.6).

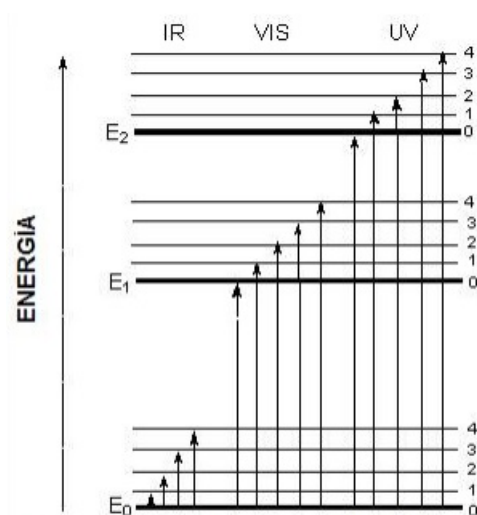


Figura 2.6: Niveles de energía de un átomo o molécula.

699 La excitación originada por radiaciones visibles o ultravioleta promueve transferen-
 700 cias de electrones que se hallan en niveles bajos de energía hasta orbitales de energía
 701 superior. La transición de un electrón entre diferentes niveles de energía se denomina
 702 transición electrónica y el proceso de absorción asociado es conocido como absorción

703 electrónica. Las transiciones electrónicas son cambios en la energía interna que sufren
 704 las moléculas o átomos a través de la interacción con la radiación electromagnética.
 705 Las transiciones vibracionales ocurren entre diferentes niveles de energía vibracional
 706 del mismo estado electrónico. Las transiciones rotacionales ocurren principalmente
 707 entre niveles rotacionales del mismo estado vibracional, aunque hay muchos ejem-
 708 plos de transiciones combinadas de rotación, y aquellas que involucran transiciones
 709 electrónicas, como se describirá a continuación.

710 2.2.1. Transiciones electrónicas

711 Los electrones en el átomo ocupan niveles de energía diferentes, solamente el par de electrones que ocupan el mismo orbital o se encuentren en or-
 712 bitales isoenergéticos tienen similares niveles de energía. Los electrones asociados con
 713 más de un núcleo, los llamados electrones de enlace, son particularmente suscepti-
 714 bles a las transiciones del nivel de energía bajo el estímulo de la radiación apropiada
 715 [Pavia D., 2008]. Los electrones en cuestión, por lo general de tipo p de electrones,
 716 pueden estar presente en una de dos condiciones: σ localizados en enlaces con baja
 717 probabilidad de transiciones (y por lo tanto de absorción) o π donde la probabilidad
 718 de transición es mucho más alta. La presencia de un doble enlace carbono-carbono en
 719 la molécula, por ejemplo, aumenta la probabilidad de enlaces de tipo π , especialmente
 720 cuando los dobles enlaces conjugados están involucrados, es decir, dobles enlaces que
 721 se alternan con enlaces simples (Fig. 2.7).
 722

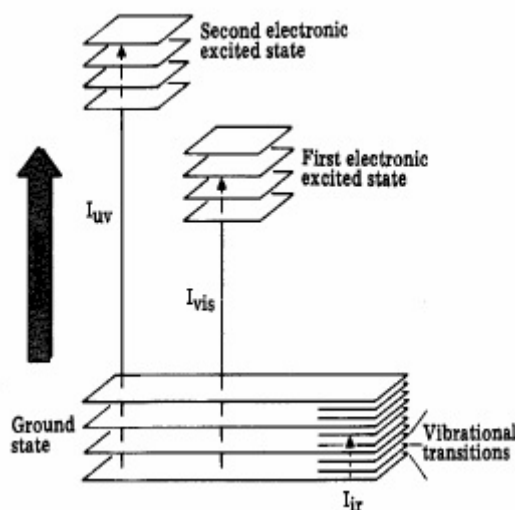


Figura 2.7: Transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energías [Atkins P., 2013].

723 La absorción de energía es más típicamente asociada con transiciones inducidas en
 724 electrones involucrados en vinculando orbitales, y los átomos involucrados son, en su

725 mayor parte, aquellos que contiene $s + p$ electrones.
726 La probabilidad de que ocurra la transición (y, por lo tanto, la absorción) está estre-
727 chamente relacionada con la estructura orbital molecular. Si se conoce con exactitud
728 la configuración de los orbitales moleculares, la probabilidad se puede calcular con
729 cierta certeza y se puede hacer una estimación de la intensidad energética (en relación
730 con otras transiciones), indicando un valor aproximado para la absorptividad molar de
731 la especie. Cuando dos dobles enlaces se conjugan (es decir, se alternan con enlaces
732 simples), uno de los orbitales de enlace se eleva en energía y la otra baja en relación
733 con la energía de un doble enlace aislado. Como resultado, la probabilidad de tran-
734 sición se mejora, la longitud de onda de la absorción máxima se mueve a una mayor
735 longitud de onda y la intensidad de la absorción aumentan con la frecuencia.
736 La molécula de bióxido de azufre tiene un doble enlace de valencia entre el átomo
737 de S y los dos átomos de O . Debido a este doble enlace de valencia, las transiciones
738 energéticas entre diferentes orbitales requieren menor energía. La energía absorbida,
739 proveniente de la radiación UV-visible, produce transiciones electrónicas entre orbita-
740 les, cambiando el estado energético de basal a excitado [Strickler and Howell, 1968].
741 La estructura de Lewis de la molécula de SO_2 muestra cómo la molécula no sea si-
742 métrica. Un par de electrones están presentes en la parte superior del elemento S ,
743 mientras que del lado izquierdo y derecho son iguales. El bióxido de azufre es una
744 molécula polar que resulta de una distribución desigual de los electrones de valencia.
745 Debido a que la molécula de SO_2 no es simétrica, existe una región de distribución de-
746 sigual. La forma doblada, con ángulo de 117.5° , significa que la parte superior (donde
747 está el par de electrones solitario) es menos electronegativa y los átomos de oxígeno
748 en la parte inferior de la estructura son más negativos.

749 2.2.2. Transiciones vibracionales y rotacionales

750 La estructura interna de una molécula puede responder a la energía radiante por algo
751 más que transiciones electrónicas. En algunas moléculas los electrones de enlace tam-
752 bién tienen frecuencias de resonancia naturales que dan lugar a la vibración molecular,
753 mientras que otros exhiben un fenómeno conocido como rotación. Las transiciones de
754 rotación y vibración (que en una primera aproximación se pueden describir con el
755 modelo del rotor rígido y el oscilador armónico, respectivamente) de las moléculas nos
756 ayudan a identificar cómo las moléculas interactúan entre ellos. Para conocer cada
757 transición, tenemos que considerar otros términos como número de onda, constante
758 de fuerza, número cuántico, etc. Hay niveles de energía rotacional asociados con todos
759 los niveles de vibración. A partir de esto, las transiciones vibratorias pueden acoplarse
760 con transiciones rotatorias para proporcionar espectros roto-vibracionales.

Podemos tratar las vibraciones de la molécula como las de un oscilador armónico. Bajo las soluciones de la mecánica cuántica para una molécula biatómica, la energía se cuantifica en niveles discretos y dada por:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.4)$$

donde v es el número cuántico vibracional y ν es la frecuencia de vibración dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.5)$$

donde k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida de una molécula biatómica con masas atómicas m_1 y m_2 , dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

Si tratamos las rotaciones de la molécula como las de un rotor rígido, la energía de una rotación también se cuantifica en niveles discretos dados por:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \quad (2.7)$$

donde h es la constante de Planck y J es el número cuántico rotacional. I es el momento de inercia, que se calcula con la siguiente ecuación:

$$I = \mu r^2 \quad (2.8)$$

donde μ es la masa reducida y r es la longitud del enlace de equilibrio.

Cuando existen concentraciones anómalas de moléculas suspendidas en el aire debido a un proceso de emisión, como es el caso del SO_2 proveniente de un volcán, éstas se pueden identificar a través de su interacción con ondas electromagnéticas. En nuestro caso, estudiamos la radiación solar en el UV y visible esparcida por la misma atmósfera y sus características espectrales causadas por la absorción debido a transiciones electrónicas, acompañadas de transiciones roto-vibracionales de este gas, para detectar su concentración. A continuación se describe la técnica experimental con la que realizamos estas mediciones.

780 Capítulo 3

781 La cámara UV

782 La cámara UV es un instrumento de percepción remota utilizado hace varios años
783 para el monitoreo de SO_2 que permite, mediante la captura de imágenes en diferentes
784 rangos espectrales, la identificación de este gas con información cuantitativa y espacial
785 al rededor de su fuente de emisión.

786 Este dispositivo utiliza la radiación solar dispersa en la atmósfera como fuente de luz
787 para las mediciones. Originalmente fue desarrollada para medición de bióxido de azu-
788 fre en emisiones industriales. Solo recientemente los detectores CCD (Charge-Couple
789 Device) hicieron posible el diseño de instrumentos pequeños y ligeros para producir
790 imágenes en dos dimensiones para obtener la distribución de dióxido de azufre en la
791 pluma volcánica. Los instrumentos hacen uso de la absorción selectiva de la luz UV
792 por las moléculas de SO_2 para determinar la concentración integrada a lo largo del
793 paso de luz.

794 La cámara UV tiene muchas ventajas, incluyendo una resolución temporal del orden
795 de segundos, la posibilidad de recuperación de la densidad de la columna de SO_2 por
796 cada medición y una relación señal/ruido (SNR, por sus siglas en inglés) bastante alto
797 con la posibilidad de utilizar esta técnica con plumas diluidas o poco concentradas. El
798 desarrollo de esta técnica permite mejorar el conocimiento sobre las dinámicas erup-
799 tivas y monitorear cambios en la desgasificación pasiva de SO_2 , importante indicador
800 de la variabilidad del sistema volcánico y de la actividad eruptiva. La cámara UV se
801 están utilizando cada vez más para medir la distribución bidimensional de dióxido de
802 azufre en plumas volcánicas y plantas de generación.

803 3.1. Principios físicos

804 La cámara UV se basa en la ley de Beer-Lambert (Ec. 3.1), relación lineal entre la
805 absorbancia y la concentración de una especie absorbente.

806

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{(-\sigma(\lambda) \cdot col(\lambda))} \quad (3.1)$$

807 donde $I(\lambda)$ es la intensidad de la luz transmitida, $I_0(\lambda)$ es la intensidad de la luz
 808 incidente, $\sigma(\lambda)$ es la sección transversal del compuesto analizado, y $col(\lambda) = \int_L c(x) dx$
 809 es la columna de densidad (Fig. 3.1). Los factores L y c representan la longitud del
 810 camino óptico y la concentración, respectivamente.

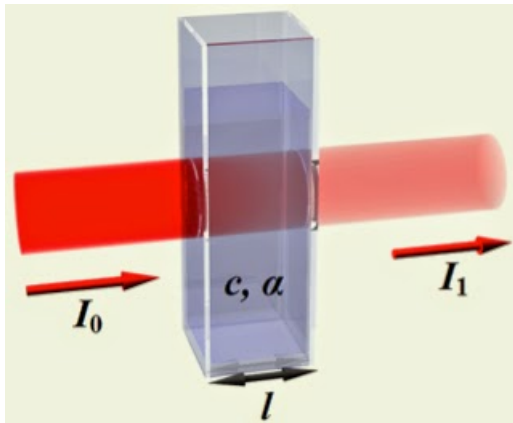


Figura 3.1: Representación esquemática de la ley de Beer-Lambert.

811 La absorbancia y la transmitancia (Fig. 3.2) son dos cantidades relacionadas, pero
 812 diferentes, que se usan en la espectrometría. La principal diferencia entre la absor-
 813 bancia y la transmitancia es que la absorbancia mide la cantidad de luz incidente
 814 que se absorbe cuando viaja en un material, mientras que la transmitancia mide la
 815 cantidad de luz que se transmite.

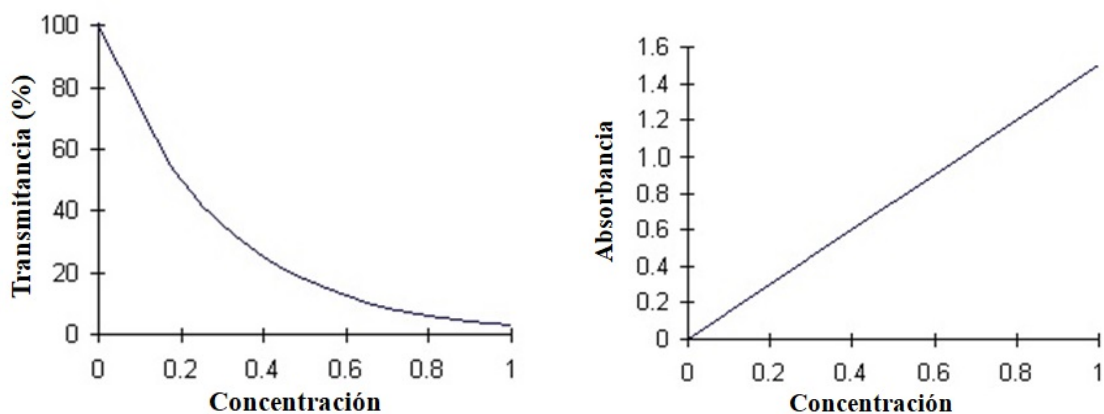


Figura 3.2: Relación entre transmitancia, absorbancia y la concentración relativa.

816 A medida que la luz pasa a través de un material, es absorbido por las moléculas en
 817 el material. En consecuencia, la intensidad de la luz disminuye exponencialmente con

818 la distancia a medida que la luz pasa a través del material. La transmitancia a través
 819 de una solución, o muestra de gas, se mide fácilmente midiendo las intensidades de
 820 luz incidente y transmitida. Utilizando el valor de transmitancia, es posible calcular
 821 la absorbancia de la muestra (Ec. 3.2).

$$A = -\ln T = -\ln \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

822

823

824 La más sencilla configuración de una cámara UV es compuesta de una lente, un filtro
 825 de interferencia y un detector CCD [Bluth et al., 2007, Kern et al., 2010b].

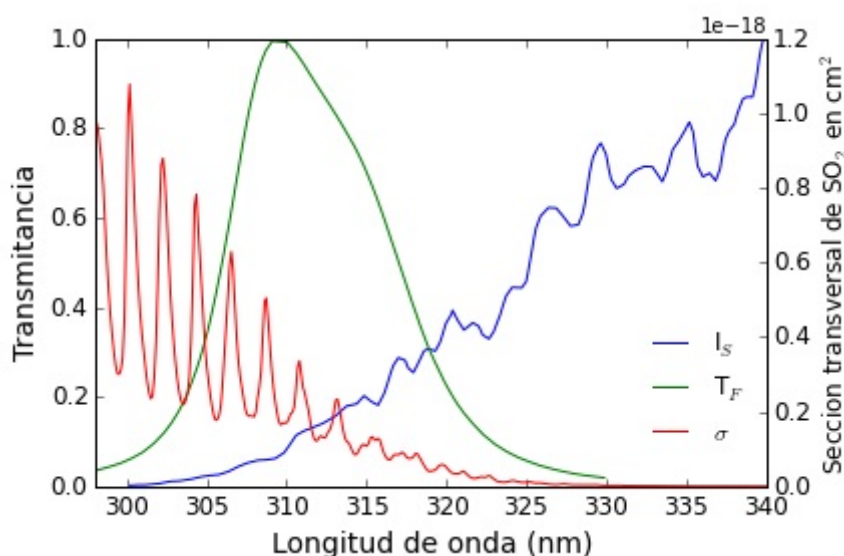


Figura 3.3: En verde, espectro de transmitancia T_F del filtro de interferencia. En rojo la sección transversal del SO_2 . En el ejemplo, se muestra un filtro pasa banda con el pico máximo de transmitancia en 310 nm, región donde hay absorción de SO_2 ($\sigma(\lambda)$) [Bogumil et al., 2003]. La línea azul representa la luz esparcida en la atmósfera I_S . El espectro de transmitancia fue medido con un espectrometro USB2000+ del Ocean Optics, con resolución de 0.73.

826 Para cada píxel, la señal de intensidad recolectada a través del filtro se compara
 827 con la intensidad del fondo, este último medido en una región donde no hay pluma.
 828 En ausencia de SO_2 , la intensidad de la luz $I_0(\lambda)$ llega al CCD es compuesta por
 829 la radiación solar esparcida $I_S(\lambda)$, la transmitancia del filtro $T_F(\lambda)$ y la eficiencia
 830 cuántica del detector.

$$I_0(\lambda) = I_S(\lambda) \cdot T_F(\lambda) \cdot Q(\lambda) \quad (3.3)$$

831

832

833 Si hay SO₂ presente en el camino óptico, se aplica la ecuación de Beer-Lambert (Ec.
834 3.1). Una vez obtenidas las ecuaciones 3.2 y 3.3 podemos calcular la "densidad óptica
835 (τ)".

$$\tau(\lambda) = -\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \sigma(\lambda) \cdot col(\lambda) \quad (3.4)$$

836

837

838 La densidad óptica es la cantidad de atenuación (o pérdida gradual de intensidad)
839 que ocurre cuando la luz pasa a través del camino óptico. En otras palabras, τ es
840 proporcional a la densidad de columna de SO₂ solo si este último compuesto es la
841 única fuente de atenuación en el camino óptico [Kern et al., 2010b].

842 La cámara UV tiene un enfoque diferente, por cada pixel que llega al detector la
843 intensidad medida $I_{M,F}(\lambda)$ y la intensidad del fondo por un determinado filtro $I_{B,F}(\lambda)$
844 es expresada por un integral según las siguientes ecuaciones:

$$I_{M,F}(\lambda) = \int_{\lambda} I_F(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

$$I_{B,F}(\lambda) = \int_{\lambda} I_{0,F}(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

845

846

847 donde I_F y $I_{0,F}$ son, respectivamente, las intensidades del fondo y de la luz después
848 de pasar por el filtro pasa banda. .

849 En la realidad la presencia de SO₂ no es la única fuente de atenuación de la luz
850 presente en el camino óptico. La presencia de aerosoles (gotas de agua o cenizas) en
851 la pluma volcánica, radiación entrante por detrás en la pluma y esparcida en parte
852 fuera del campo de visión del instrumento, pueden ser causa de una disminución en
853 la intensidad [Kern et al., 2010b]. Por otro lado, la luz que ingresa en la pluma desde
854 otros ángulos se esparcirá en parte hacia el instrumento, causando un aumento de la
855 intensidad. Por último, otra especie química diferente del SO₂ podría estar presente
856 en la pluma y también absorber la luz en la ventana de longitud de onda de medición.
857 Todos estos procesos compiten entre ellos y pueden conducir a la atenuación o al au-
858 mento de la intensidad de la radiación emitida desde la pluma hacia el instrumento en
859 comparación con la intensidad del cielo de fondo [Kern et al., 2010b]. La absorción de
860 SO₂ es más fuerte en las longitudes de onda desde 250 hasta 320 nm. En este rango
861 de longitud de onda los procesos de absorción y esparcimiento debidos a aerosoles

862 dependen débilmente de la longitud de onda.

863 Para poder cuantificar con más precisión el SO₂ de la pluma volcánica necesitamos
 864 una aproximación diferente de la que utilizamos en la ecuación 3.4, donde la densidad
 865 óptica es calculada utilizando un solo filtro de interferencia. El uso de un segundo
 866 filtro pasa banda, con absorción afuera del rango de SO₂, aproxima mejor la aten-
 867 nuación o la sobrestimación de la luz que no es originada por la absorción de SO₂
 868 [Mori and Burton, 2006]. Este último filtro, que puede encontrarse en los alrededores
 869 de los 330 nm (Fig. 3.4), sirve también por quitar la radiación de interferencia genera-
 870 da por otras especies químicas (e.g. O₃ y aerosoles) que absorben en el mismo rango
 871 de absorción del SO₂.

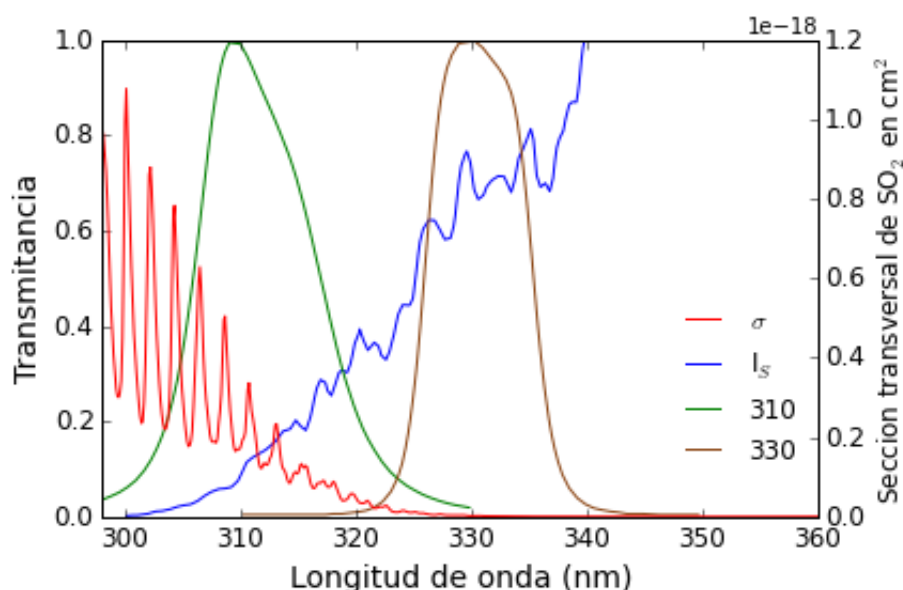


Figura 3.4: Filtros de interferencia en el rango de 310 nm (absorción de SO₂, línea verde) y 330 nm (no absorción de SO₂, línea marrón), necesarios para calcular la absorbancia aparente.

872 El uso de dos filtros de interferencia nos permite calcular la "absorbancia aparente
 873 AA", como expresado en la siguiente ecuación [Kern et al., 2010b]:

$$AA = -\ln\left(\frac{I_{M,F_1}/I_{B,F_1}}{I_{M,F_2}/I_{B,F_2}}\right) = -\ln\left(\frac{I_{M,F_1}}{I_{B,F_1}}\right) + \ln\left(\frac{I_{M,F_2}}{I_{B,F_2}}\right) \quad (3.7)$$

874

875

876 La normalización entre las intensidades de los píxeles medidos por los dos filtros paso
 877 banda, i.e. $F_1(I_{M,F_1}/I_{B,F_1})$ y $F_2(I_{M,F_2}/I_{B,F_2})$, es necesaria siempre y cuando el aerosol
 878 o el vapor de agua se encuentren en el camino de la luz hacia el instrumento. Solo así
 879 es posible recuperar la más exacta cantidad de columna de SO₂.

880 3.2. Componentes de la cámara UV

881 La cámara UV es una QSI (Quantum Scientific Imaging), modelo RS 1.6, un chip
 882 CCD, un objetivo con una lente Edmund Optics y diferentes filtros paso de banda
 883 (Fig. 3.5).



Figura 3.5: Cámara QSI (izquierda). Rueda con 8 posiciones para los filtros (derecha).

884 La cámara UV permite una vista bidimensional de la pluma de SO_2 , permitiendo
 885 un estudio más detallado de la dinámica y velocidad de la pluma, además de tener
 886 una alta frecuencia temporal y alta resolución espacial. Estas últimas representan las
 887 ventajas de éste instrumento, las desventajas incluyen el efecto de dilución y el uso
 888 de filtros con una específica longitud de onda.

889 Las propiedades de la cámara QSI incluyen:

- 890 ■ Full-frame 1.6 megapíxel KAF-1603 sensor sin tapa de vidrio para máxima trans-
 891 mitancia en el rango ultravioleta.
- 892 ■ Sensor con dimensiones originales de $1536 \times 1024 \times 9 \mu\text{m}$ píxels.
- 893 ■ Optimizado para aplicación desde 250 nm hasta 450 nm.
- 894 ■ Obturador (shutter) mecánico incorporado para un tiempo de exposición preci-
 895 so.
- 896 ■ Enfriamiento automático con temperaturas $> 45^\circ\text{C}$.
- 897 ■ Rueda con 8 posiciones para filtros de interferencia.

898 Para las mediciones utilizamos una lente con distancia focal de 50 mm. Originaria-
 899 mente, compramos dos lentes una de 50 mm y un de 90 mm, pero debido a la distancia

900 del instrumento hacia al cráter decidimos utilizar la lente con distancia focal de 50
 901 mm para ampliar el campo de visión y así poder alcanzar ver mejor la pluma volcá-
 902 nica. La distancia focal es la distancia entre el centro de la apertura y el punto en el
 903 espacio donde los rayos de luz distantes se enfocan. En la figura 3.6, tanto una lente
 904 como un espejo curvado adecuadamente pueden tener puntos focales.

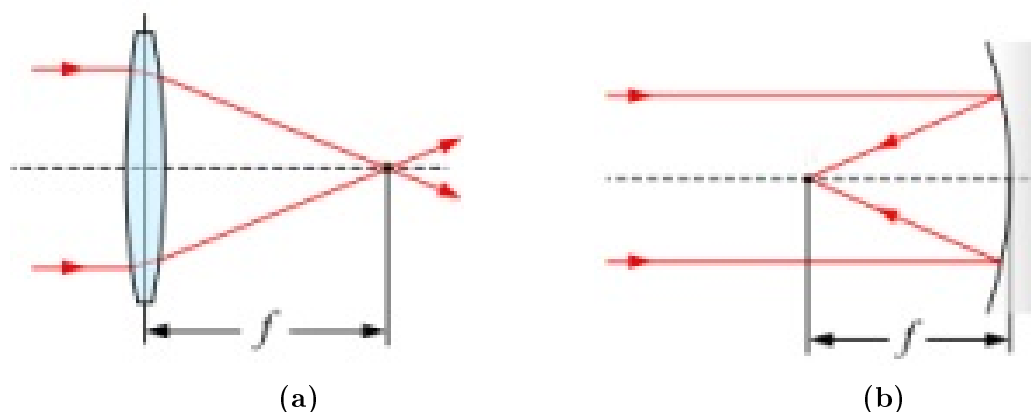


Figura 3.6: Puntos focales en lentes (a) y en espejos (b).

905 Una importante característica de las lentes es la *apertura*, llamada de forma más
 906 técnica y específica "f/number". La apertura es el diámetro de una lente, a través del
 907 cual la luz viaja hacia el cuerpo de la cámara.

$$\begin{aligned}
 F/number_{50mm} &= \frac{f}{D} \\
 &= f/1.9
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

908

909

910 donde D es la apertura efectiva de la lente y f es la distancia focal. El valor final
 911 de $f/1.9$ de la ecuación 3.8 se refiere a la lente de 50 mm puesta en el objetivo de la
 912 cámara. Entre más grande sea el F/number, menor es la apertura. La apertura tiene
 913 varios efectos en sus fotografías, uno de los más importantes es el brillo o la exposición
 914 de las imágenes. A medida que la apertura cambia de tamaño, altera la cantidad total
 915 de luz que llega al sensor de la cámara y, por lo tanto, la iluminación de la imagen.
 916 En una apertura grande pasará mucha luz, lo que dará como resultado una fotografía
 917 más brillante. Una pequeña apertura hace justo lo contrario, haciendo que una foto
 918 sea más oscura.

919 Otra importante característica de la cámara es su "campo de visión (FOV)". La dis-
 920 tancia focal de una lente define el campo de visión angular de la lente. Para un tamaño
 921 de sensor dado, cuanto más corta es la distancia focal, más ancho es el campo angular

922 de la lente. Además, cuanto más corta es la distancia focal de la lente, más corta es
 923 la distancia necesaria para obtener el mismo FOV en comparación con una lente de
 924 mayor longitud focal. El AFOV (Angular Field of View) (Ec. 3.9) se especifica típi-
 925 camente como el ángulo completo (en grados) asociado con el ancho y la dimensión
 926 horizontal ($W \times H$) del sensor con el que se usará la lente. El AFOV se calcula con la
 927 siguiente ecuación:

$$AFOV_{50mm} = 2 \cdot \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{W \times H}{2f} \right) \quad (3.9)$$

$$= 15.7^\circ \times 10.5^\circ \text{ Angular Field of View}$$

928

929

930 donde f es la distancia focal de la lente (en milímetros), W es el ancho y H es el
 931 tamaño horizontal de la CCD (en milímetros).

932 Varios filtros de interferencia, Andover Optics, se utilizaron para las mediciones, al-
 933 gunos en la banda de absorción del SO_2 y uno donde no hay absorción de SO_2 .

Tabla 3.1: Lista de filtros usados por las mediciones.

Filtros		
Longitud de onda (nm)	Ancho de banda (nm)	Diámetro (nm)
300	10	25
300	25	25
307	25	25
310	10	25
330	10	25

934 Los primeros 4 filtros en la tabla 3.1, dos de 300 nm, 307 nm y 310 nm, absorben
 935 en el rango del bióxido de azufre. El último filtro de la tabla 3.1, el de 330 nm, lo
 936 utilizamos como fondo (3.7). Desde ahora en adelante, por simplificar la terminología
 937 llamaremos 300a, el filtro de 300 nm con anchura de 10 nm y 300b, el filtro de 300
 938 nm con ancho de banda de 25 nm.

939 3.3. Sitio de medición: el Observatorio Atmosférico 940 de Altzomoni.

941 Desde el mes de septiembre de 2016 la cámara UV está fija en la estación atmosféri-
 942 ca de Altzomoni (Fig. 3.7a). El observatorio de Altzomoni, puesto en marcha por el

943 Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM, se encuentra en el *Parque*
 944 *Nacional Iztaccihuatl-Popocatepetl, Zoquiapan* (Fig. 3.7c), en las faldas del volcán Iz-
 945 taccihuatl, a una altura de 4000 metros sobre el nivel de mar.

946



Figura 3.7: (A) Estación de Altzomoni. (B) Vista del volcán Popocatepetl desde la estación. Imágenes tomadas desde la página <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aaBhnmU=%27>. (C) Imagen que ilustra el Parque Nacional Iza-Popo, donde se encuentra el cerro Altzomoni. La estación se ubica a 11.3 km del cráter del volcán Popocatepetl.

947 El observatorio se encuentra en un sitio estratégico que permite estudiar, además de
 948 la composición atmosférica, el transporte de contaminantes y los procesos convectivos
 949 entre la tropósfera y la estratósfera, así como el impacto de la actividad volcánica
 950 en la atmósfera. Entre sus objetivos está la medición, con gran exactitud, de gases
 951 contaminantes y de efecto invernadero tanto en superficie como en columna vertical.
 952 . Dos equipos instalados en Altzomoni, un FTIR Open-path y la cámara UV (Fig.
 953 3.8), monitorean de manera continua el SO_2 emitido por el volcán Popocatepetl.
 954 El CCA ve la consolidación de este proyecto de muchos años, gracias a la colabora-
 955 ción de universidades extranjeras y nacionales, como el Institut für Meteorologie und
 956 Klimaforschung del Karlsruhe Institut für Technologie, que puso unos equipos.
 957 El Observatorio de Altzomoni ha sido recientemente aceptado como parte de la Red
 958 internacional para la detección del cambio de composición atmosférica (NDACC). La
 959 Red NDACC está compuesta por más de 70 estaciones con instrumentos de percep-
 960 ción remota de alta calidad para observar y comprender el estado físico y químico de
 961 la estratósfera y de la tropósfera superior y el cambio clima global.

3.3. SITIO DE MEDICIÓN: EL OBSERVATORIO ATMOSFÉRICO DE ALTZOMONI.37



Figura 3.8: Cámara UV instalada de forma permanentemente en la estación de Altzomoni.

Capítulo 4

Caracterización de la cámara UV

4.1. Código de recuperación

Con el fin de utilizar una cámara UV para el análisis cuantitativo de SO_2 , hay varias consideraciones que deben tenerse en cuenta. El diagrama de flujo, representado en la figura 4.1, explica de manera simple los pasos seguidos para procesar las imágenes, las correcciones aplicadas para mejorar significativamente los resultados, hasta llegar al cálculo de la concentración y flujo de gases volcánicos.

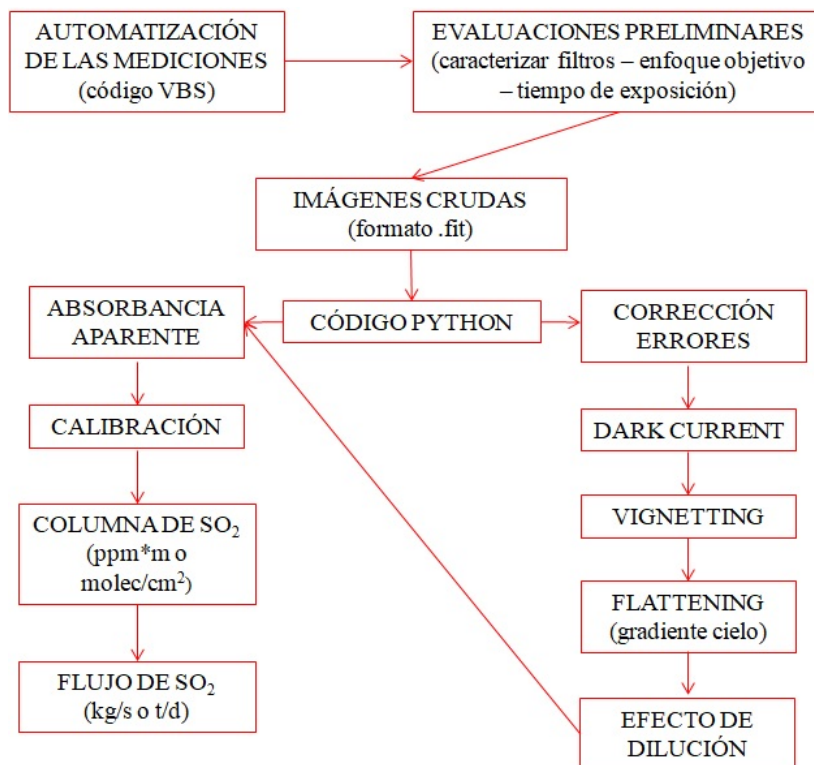


Figura 4.1: Diagrama de flujo que muestra el tratamiento de las imágenes de la pluma.

970 La cámara y su configuración óptica deben estar completamente caracterizados para
 971 saber con precisión cómo la luz ilumina los elementos del detector. La primera parte
 972 del código incluye la automatización en VBScript (Visual Basic Script) para tomar
 973 las imágenes y la descripción completa de los filtros de interferencia utilizados para
 974 analizar la señal de absorbancia de la molécula de bióxido de azufre (sección 4.2).
 975 La segunda parte incorpora las correcciones de los efectos ambientales (gradiente del
 976 cielo) e instrumentales (dark current y vignetting), explicados en el capítulo 5. Una
 977 parte importante será dedicada a la corrección de la dilución de la luz producida por
 978 los procesos de transferencia radiativa, efecto muy fuerte que perjudica los resultados
 979 y la recuperación del SO_2 (capítulo 6). En el capítulo 7, describimos el procedimiento
 980 llevado a cabo para calibrar la cámara UV y recuperar las columnas inclinadas de SO_2 .
 981 La tercera y última parte del código está relacionada y enfocada en el cálculo de la
 982 absorbancia aparente, procedimiento para la recuperación de las columnas inclinadas
 983 y del flujo de SO_2 (capítulo 8).

984 4.2. Descripción de los filtros de interferencia

985 Como hemos mencionado en la sección 3.2, utilizamos 5 filtros pasa banda para poder
 986 aplicar la ecuación 3.7 y calcular la absorbancia aparente. Dos de estos filtros, uno de
 987 300 nm y el otro de 307 nm, tienen características peculiares. El ancho de banda de 25
 988 nm permite recolectar más fotones y medir un rango más grande de longitud de onda,
 989 pero al mismo tiempo juntan más fotones donde no está registrada la información,
 990 con un aumento del ruido (Fig. 4.2).

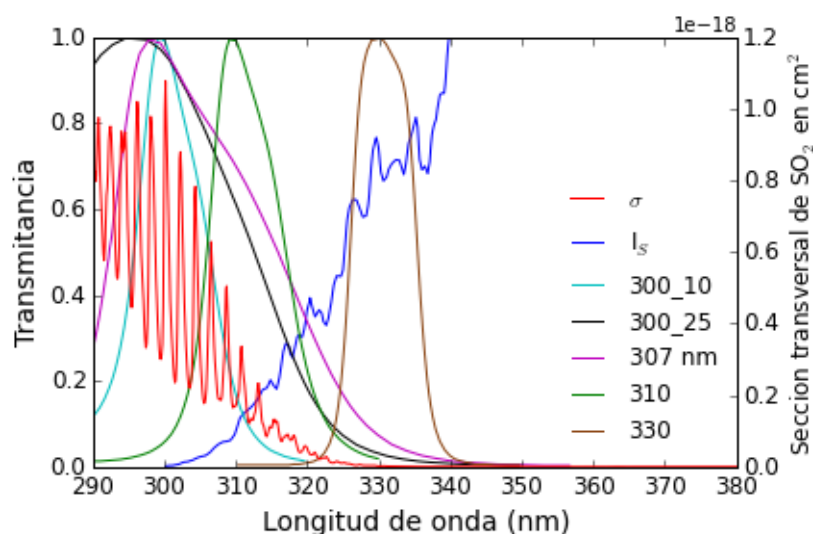


Figura 4.2: Espectro de transmittancia de los 5 filtros paso de banda usados en las mediciones.

991 La información espectral de los 5 filtros proporcionada por el fabricante se comparó
 992 con las mediciones espectrales realizadas en el laboratorio. Los espectros solares se
 993 midieron con un espectrómetro comercial USB2000+ de Ocean Optics y un pequeño
 994 telescopio conectado con una fibra óptica. El uso del telescopio permite concentrar
 995 más la luz procedente del Sol y recolectarla en un punto. Se utilizó un rastreador
 996 solar para detectar la radiación directa en el telescopio, como se muestra en la Figura
 997 4.3. Para obtener detalles sobre cómo funciona el rastreador, consulte Bezanilla et al.
 998 (2014).

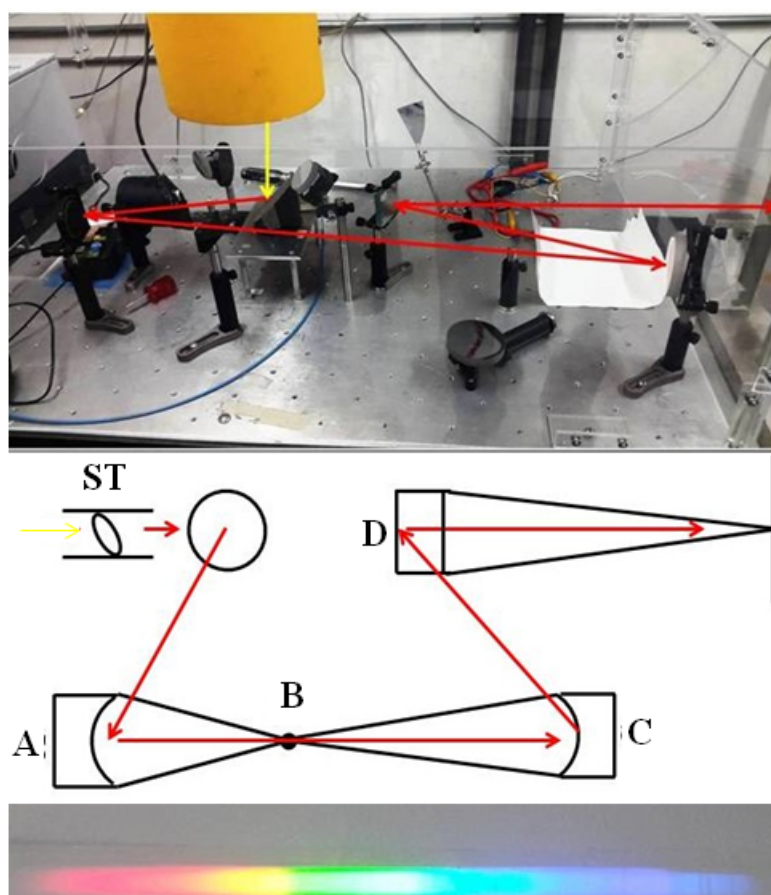


Figura 4.3: Representación esquemática de la mesa óptica que recibe luz de un seguidor solar (Solar Tracker). La luz casi paralela se envía a un espejo curvo (A) $f=20$ mm, pasa a través de una slit variable (B) y a otro espejo colimador (C) $f=500$ mm, que ilumina la grating de difracción (D). El monocromador tiene un diseño Czerny-Turner y el espejo está ligeramente separado para producir una imagen nítida en la pared [Bezanilla et al., 2014].

999 En la Figura 4.4 se muestra una comparación de la transmitancia del filtro medida
 1000 en el laboratorio con radiación solar directa (a) y los valores proporcionados por el
 1001 fabricante (b). Los datos proporcionados por Andover Optics Corporation se midieron
 1002 con un espectrofotómetro Cary 500 que utiliza una fuente de luz artificial. Se obser-

1003 va una correspondencia clara entre estos conjuntos de datos. La principal diferencia
 1004 entre las dos gráficas se encuentra en longitudes de onda por debajo de 300 nm. Esta
 1005 disminución es evidente en los valores de transmisión y, en consecuencia, en un au-
 1006 mento del ruido de los espectros que usan luz esparcida por la atmósfera. Ésto se debe
 1007 principalmente a los procesos de esparcimiento y al ozono estratosférico que reducen
 1008 la disponibilidad de los rayos ultravioleta en éste rango de longitud de onda.

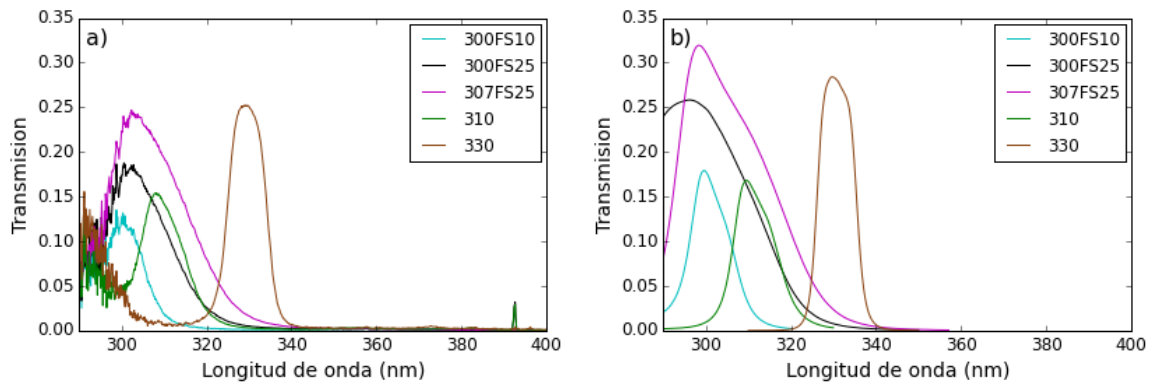


Figura 4.4: Las curvas de transmisión espectral de 5 filtros paso de banda se midieron a) en el laboratorio utilizando radiación solar directa y un espectrómetro USB2000+ y b) valores proporcionados por el fabricante (Andover Optics).

1009 En este primer análisis es evidente un pico de transmitancia secundario en la longitud
 1010 de onda de 393 nm para los filtros de 300 y 310 nm. Esto significa que los filtros
 1011 permiten el paso de la radiación solar en una longitud de onda fuera del rango y como
 1012 resultado tendremos una intensidad que resulta afectado de fotones procedentes de
 1013 otra longitud de onda. Las especificaciones del fabricante no incluyen estas imperfec-
 1014 ciones de fabricación, porque los valores espectrales llegan a un máximo de longitud
 1015 de onda de 360 nm. Los filtros con longitudes de onda centradas entre 307 y 330 nm
 1016 no muestran éste segundo pico de transmitancia.

1017 4.3. Segundo pico de transmitancia

1018 Los filtros también se evaluaron con imágenes grabadas directamente con la cámara
 1019 UV (Fig. 4.5). Para lograr este propósito, la radiación del rastreador solar pasó a través
 1020 de una rejilla de difracción (600 líneas/mm con 300 nm de blazeangle, Thorlabs)
 1021 y el espectro resultante se proyectó sobre una superficie del laboratorio, como se
 1022 muestra, por generar algo parecido a un arcoíris, como se muestra en la Figura 4.3.
 1023 La distribución de densidad espectral de la luz solar se capturó al tomar imágenes
 1024 de los rangos visibles y ultravioleta, colocando la cámara a aproximadamente 2 m de
 1025 distancia y de frente a la pared.

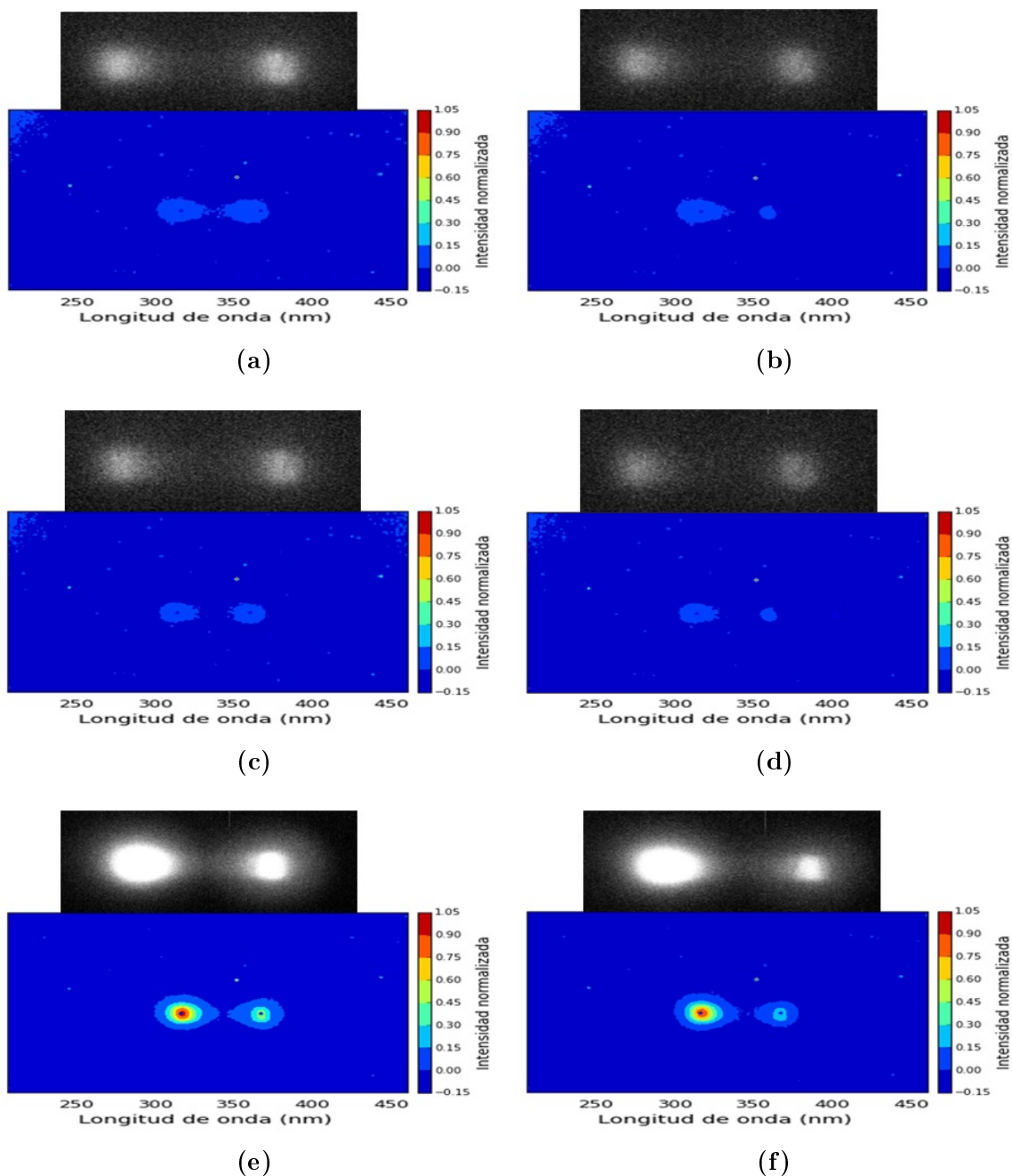


Figura 4.5: Las imágenes crudas en blanco y negro (arriba) y procesadas a color (abajo), evidencian la fuga de luz que afecta los filtros de interferencia. Las fotos en (a), (c) y (e) representan los filtros de 300a, 300b y 310 nm respectivamente, donde son evidentes dos puntos de transmitancia, a la izquierda el pico de transmitancia natural del filtro y a la derecha se encuentra un segundo pico de transmitancia. Del otro lado, las fotos en (b), (d) y (f) muestran el segundo pico de transmitancia con una intensidad más suave, esto debido al uso de un filtro de cut-off.

1026 El espectro proyectado se centró con precisión para que las líneas de Fraunhofer pu-
 1027 dieran identificarse y utilizarse para la calibración espectral. Las líneas de Fraunhofer
 1028 son un conjunto de líneas espectrales que inicialmente se observaron como bandas
 1029 oscuras (líneas de absorción) en el espectro óptico del sol. Cada banda espectral tiene
 1030 una longitud de onda particular. Más adelante, Kirchhoff y Bunsen, descubrieron que
 1031 cada elemento químico tenía asociado un conjunto de líneas espectrales.
 1032 Con el mismo filtro puesto se sacaron dos distintas fotos, una con la normal con-
 1033 figuración óptica (i.e. lente, filtro y CCD) y una con un filtro de cut-off (Fig. 4.6)
 1034 puesto enfrente del obturador. Un filtro de cut-off permite el paso de la luz con una
 1035 determinada longitud de onda y deja transmitir la restante luz.

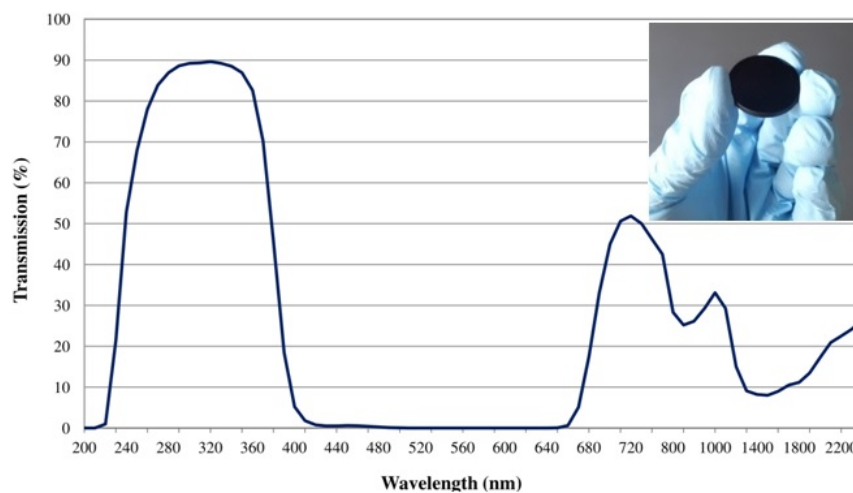


Figura 4.6: Gráfica de transmisión del filtro de cut-off por diferentes longitudes de onda. En la parte superior derecha se puede apreciar un ejemplo de un filtro de cut-off.

1036 Normalmente, esperaríamos ver solo un punto de luz de transmisión correspondiente a
 1037 la longitud de onda central del filtro de pasa banda. Pero el experimento nos permitió
 1038 constatar la existencia de una fuga óptica en otra longitud de onda. Cuando se coloca
 1039 un filtro de corte en frente de la cámara, el efecto se reduce, como se puede ver en las
 1040 imágenes de las figuras 4.5b, d, y f. Este filtro bloquea la luz que comienza en una
 1041 longitud de onda específica, en nuestro caso la transmisión de intensidad comienza a
 1042 disminuir a 340 nm y se bloquea completamente a 400 nm. Las imágenes muestran
 1043 una disminución en el pico de transmitancia secundaria, pero este filtro de corte no
 1044 resuelve el problema por completo. El problema no es resuelto porque el segundo pico
 1045 de transmitancia se encuentra a los 393 nm y el corte completo de luz por parte del
 1046 filtro de cut-off empieza solo a los 400 nm (Fig. 4.6).

1047

1048

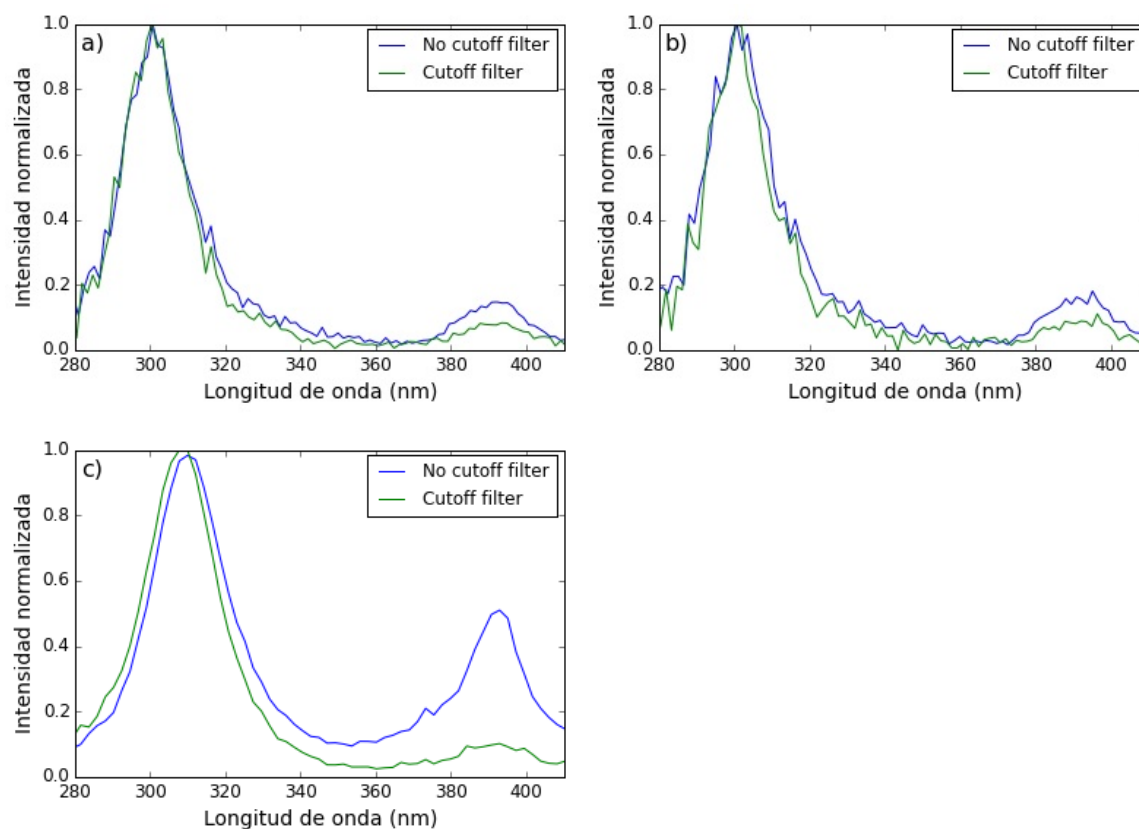


Figura 4.7: Gráfica de transmitancia del filtro de a) 300a , b) 300b y c) 310 nm respectivamente. Las gráficas se sacaron a partir de las imágenes crudas de la cámara, recogidas en el laboratorio. El filtro de cut-off (UG330) suprime en parte la fuga óptica presente a los 393 nm.

1049 La figura 4.7 muestra las gráficas procesadas desde las imágenes crudas tomadas, con
 1050 o sin cut-off puesto en el obturador, con la cámara ultravioleta usando 3 filtros de
 1051 interferencia. Se aprecia muy bien el efecto que el cut-off tiene en el pico de transmi-
 1052 tancia secundario, donde la intensidad de la fuga de luz baja significativamente en el
 1053 filtro de 310 nm (Fig. 4.7c) y de manera más leve en los dos filtros de 300 nm (Fig.
 1054 4.7a, y b). Los filtros de 300a y 300b, encontrándose cerca de los 290 nm, limite donde
 1055 la luz ultravioleta empiece a pasar la capa de ozono, presentan el efecto del segundo
 1056 pico más fuerte y al mismo tiempo más difícil de corregir. En estos dos filtros el ruido
 1057 es más apreciable en comparación con el filtro de 310 nm y el beneficio de poner el
 1058 filtro de cut-off se hace más leve. Llegando una intensidad más baja en los filtros de
 1059 300 nm, la luz proveniente del segundo pico se hace más importante e influye de ma-
 1060 nera más significativa. De las gráficas es apreciable el hecho que las curvas espectrales
 1061 nunca llegan a cero, tienen un pequeño offset. La luz parásita (Stray Light, por su
 1062 nombre en inglés) es responsable de este efecto, que se origina al dispersarse de la
 1063 luz por el sistema óptico, el polvo o la luz que proviene del exterior del laboratorio a

1064 través de ventanas o puertas. La ecuación 4.1 se usó para estimar cuánto el filtro de
1065 cut-off ayuda a mejorar las mediciones.

$$LL_{\lambda,lente} = \left(\frac{I_{393}^c/I_F^c}{I_{393}^{nc}/I_F^{nc}} \right) \cdot 100 = \frac{T^c}{T^{nc}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

1066

1067

1068 donde $LL_{\lambda,lente}$ es el porcentaje de transmitancia de la fuga de luz en función de la
1069 longitud de onda y la distancia focal, I^c y I^{nc} son las intensidades con y sin cut-off
1070 de un determinado filtro y T^c y T^{nc} son las transmitancias normalizadas con y sin
1071 cut-off. Esta forma de medir las intensidades normalizadas tiene en cuenta la eficacia
1072 cuántica del detector, que dependiente de la longitud de onda de la cámara UV. Con
1073 la ecuación 4.1, estimamos una contribución del pico de transmitancia secundaria de
1074 aproximadamente 20 % por el filtro de 310 nm y de un 60 % con los filtros de 300 nm.
1075 Estos resultados están resumidos en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Cálculos de las porcentajes de cuanta luz, procedente del segundo pico de transmitancia, influye en la medición con o sin el filtro de cut-off.

Filtros (nm)	300a	300b	310
T_{nc}	0.14	0.15	0.51
T_c	0.08	0.09	0.10
$LL_{\lambda,lens}(\%)$	57.1	60	19.6

1076 4.4. Enfoque del objetivo

1077 La cámara UV tiene una lente con una distancia focal de 50 mm, que utilizamos por
1078 las mediciones y detectar la pluma volcánica. Para saber a que distancia poner la lente
1079 con respecto a la CCD es posible aplicar la ecuación de Gauss:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{f} - \frac{1}{d} \quad (4.2)$$

1080

1081

1082 donde f es la distancia focal de la lente (50 mm) y d es la distancia entre la estación
1083 de Alzomoni, donde la cámara es fija, y el Popocatepetl (11.3 km). Resolviendo la
1084 ecuación 4.2 se obtiene el valor entre la CCD y la lente para tener imágenes nítidas

1085 (Fig. 4.8).

1086

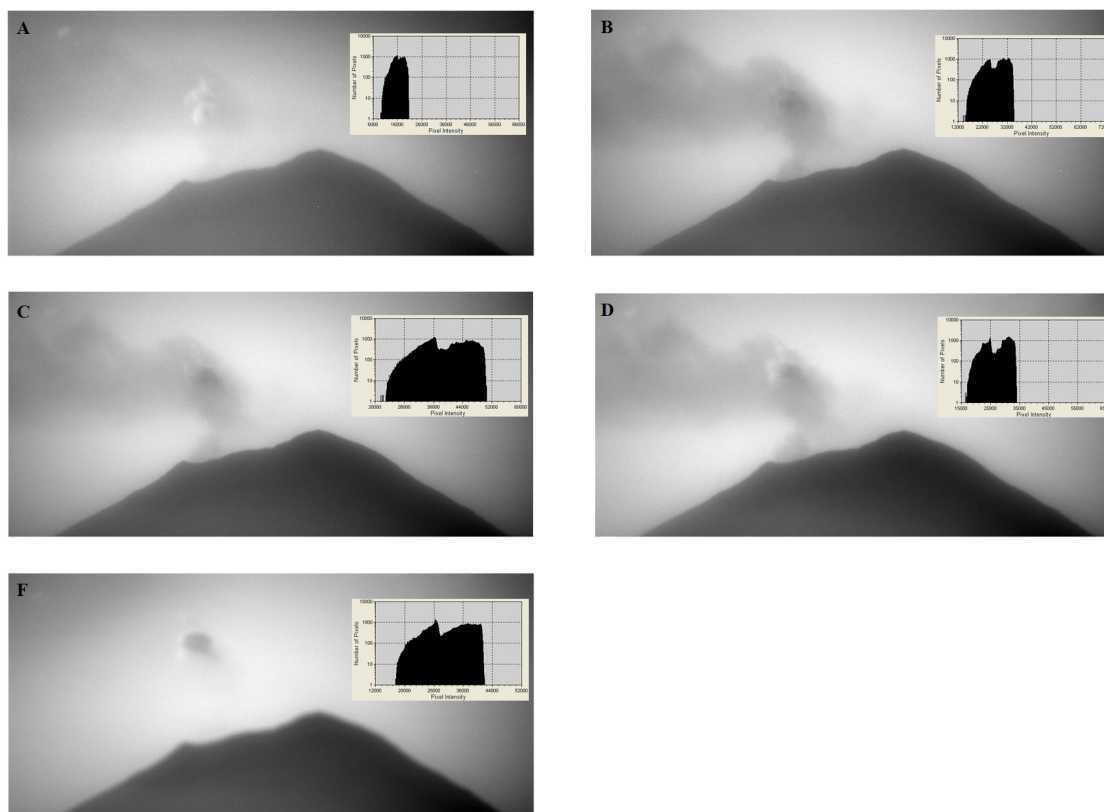


Figura 4.8: Enfoque de la cámara UV, con los 5 filtros paso de banda, en el volcán Popocatepetl. En la parte de arriba a la derecha, en cada imagen, es posible ver un histograma de las intensidades de los pixeles que llegan al detector. Esta intensidad depende del tiempo de exposición y del tipo de filtro. A) 300a, B) 300b, C) 307, D) 310, F) 330.

1087 En Figura 4.8 es apreciable como en 4 filtros (300a, 300b, 307 y 310), donde hay
 1088 absorción de SO_2 , es evidente una pluma, a lo contrario, en el filtro de 330 nm, donde
 1089 no hay absorción de bióxido de azufre, la pluma no es evidente.

1090 Otra evidencia entre los filtros es el diferente enfoque entre ellos. El enfoque depende
 1091 de muchas variables como, el tipo de lente, la distancia a que se quiere medir y el
 1092 objeto que se quiere detectar. Debemos tener en cuenta algunos problemas que pueden
 1093 ocurrir durante el proceso de enfoque, uno de estos es el diferente espesor de los filtros
 1094 (Fig. 4.9).

1095 Tenemos un grupo de filtros con espesor de 3.5 mm (310, 307 y los dos filtros de 300)
 1096 y otro grupo con espesor de 6.9 mm (330), esto implica que con la misma distancia
 1097 entre la CCD y la lente nunca podemos tener todos los filtros enfocados (Fig. 4.9).

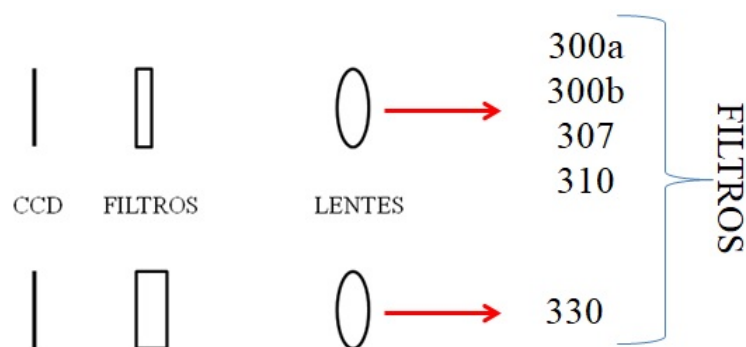


Figura 4.9: Esquema de la configuración de CCD, filtros y lente dentro de la cámara UV.

1098 Es posible explicar este efecto con la siguiente ecuación:

$$f = L + (n - 1)D \quad (4.3)$$

1099

1100

1101 donde f es el valor de la distancia entre CCD y lente, L es la distancia focal, n es el
1102 índice de refracción y D es el espesor.

1103 Como se puede ver a partir de la ecuación, el índice de refracción afecta el valor final
1104 de f . Por resolver el problema existen lentes que modifican el espesor, así que el valor
1105 de distancia sea igual para todos los filtros. El enfoque que tenemos permite tener
1106 buenas imágenes de los primeros 4 filtros, donde hay absorción de SO_2 y fotos menos
1107 nítidas con el filtro de 330 nm que utilizamos como fondo.

1108 4.5. Adquisición de las imágenes espectrales

1109 La adquisición de las imágenes espectrales y el consecuente cálculo de la absorbancia
1110 aparente es el análisis previo a i) corrección de los errores, ii) calibración y iii) recu-
1111 peración de la columna y del flujo de SO_2 (como explicado en la figura 4.1).

1112 Desde que se armó el proyecto de instalar una cámara UV fija en la estación atmosfé-
1113 rica de Alzomoni, se pensó cómo automatizar lo más posible el procesamiento de las
1114 imágenes. Para poder calcular la absorbancia aparente (ec. 3.7) se necesita encontrar
1115 el fondo, es decir parte del cielo en la imagen donde no hay SO_2 , en cada imagen.
1116 Dos matrices, nombradas “sobel matrix” y “time variance matrix”, se insertaron en el
1117 código fuente y se utilizaron para discriminar todas las porciones de la imagen donde
1118 no es posible recuperar el fondo (Fig. 4.10).

1119

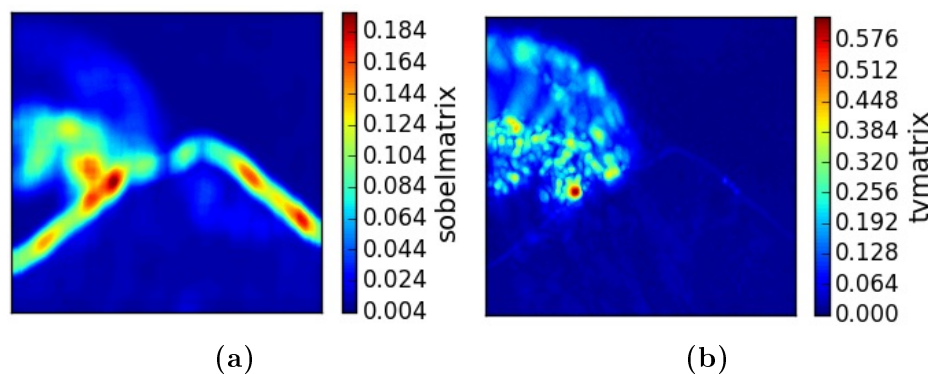


Figura 4.10: Imágenes del volcán Popocatépetl capturadas desde la estación de Alzomoni. a) Matriz “sobel” que permite reconocer todo lo que tiene estructura y b) matriz “time variance” que indentifica todo lo que se despaza en el tiempo.

1120 La matriz “sobel” permite reconocer, en la imagen, todo lo que tiene estructura, como
 1121 por ejemplo el cuerpo del volcán (Fig. 4.10a). La otra matriz “time variance” reconoce
 1122 todo lo que varía con el tiempo (i.e. todo lo que se mueve entre una imagen y la otra),
 1123 que sea pluma volcánica o nubes (Fig. 4.10b). En esta manera el código identifica-
 1124 rá automáticamente el cuerpo del volcán, la pluma y las eventuales nubes presentes,
 1125 así que el fondo se buscará en lugares afuera de estas tres regiones (Fig. 4.11). Si el
 1126 proceso de encontrar el fondo no fuera automatizado, por cada imagen tomada de la
 1127 cámara, el operador tendría que buscar puntos por puntos lugares del cielo libres de
 1128 gases de interferencia y nubes. Evidente es la ventaja de encontrar automáticamente
 1129 estos puntos por acelerar el procesamiento de las imágenes.

1130

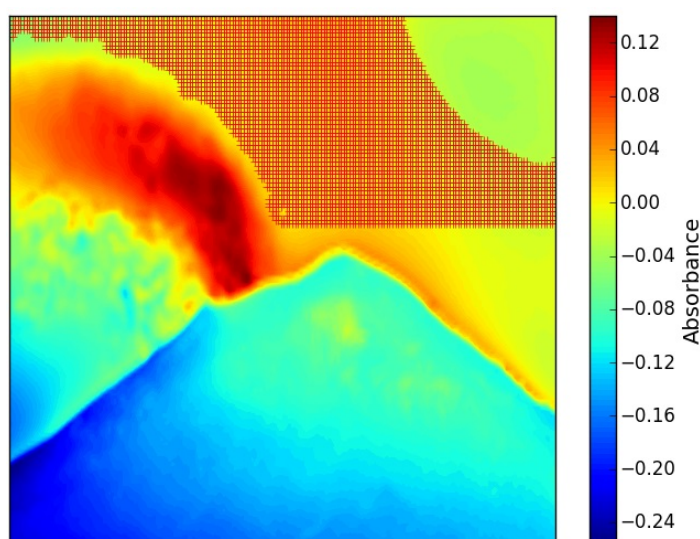


Figura 4.11: Los punto rojos representan el fondo utilizado en la ecuación 3.7 e identifican las áreas donde no hay presencia de gas SO₂ ni nubes.

1131 La cámara UV analiza la luz solar esparcida que ha penetrado la pluma volcánica
1132 que contiene gas SO₂. La absorbancia (o densidad óptica) es una medida cuantitativa
1133 expresada por la relación logarítmica entre la radiación original I_0 y la radiación
1134 transmitida I , según la ecuación 3.7. En el caso de filtros (nuestro caso), la densidad
1135 óptica es la cantidad que depende de la longitud de onda. La AA de la pluma se
1136 recuperó en diferentes ventanas de longitud de onda (300a, 300b, 307 y 310 nm) con
1137 ancho de banda variable entre 10 y 25 nm, utilizando filtros paso de banda. Un filtro
1138 de 330 nm se usa para corregir la extinción adicional de la luz de banda ancha, por
1139 ejemplo, como resultado de aerosoles o gotas de agua en la pluma. Una vez obtenida
1140 la absorbancia aparente, es posible dedicarse a la recuperación de la cantidad de SO₂
1141 en la pluma.

1142 Capítulo 5

1143 Artefactos en las imágenes

1144 5.1. Efectos instrumentales: Corriente oscura y ses- 1145 go de lectura

1146 El detector de la cámara es una CCD que es activado, durante un determinado tiempo
1147 de exposición, con un shutter mecánico que se abre y deja pasar la luz por el tiempo
1148 de exposición especificado por el operador. En cada CCD se registra una señal aun si
1149 el shutter mecánico está cerrado y el campo de fotones externos es cero. Esta señal,
1150 medida en número de cuentas, tiene dos componentes: a) Las cuentas, que son pro-
1151 ducidas con una probabilidad y una tasa que depende de la temperatura de la CCD.
1152 Esta es el razón por qué la cámara está enfriando la CCD y la componente lineal
1153 con el tiempo de exposición. La tasa de las cuentas producidas por efecto térmico
1154 se suma a la tasa de cuentas generadas por los fotones. La señal producida por el
1155 efecto térmico es en secuencia lineal en la duración de la activación del detector y el
1156 tiempo de exposición. b) La segunda parte es un error que ocurre durante el proceso
1157 de leer los pixeles de la CCD. Éste afecta cada imagen independientemente del tiempo
1158 de exposición. El origen de la señal oscura es descrito en detalle por Stutz y Platt
1159 [Stutz and Platt, 1993] y otros como e.g. [Carlson et al., 2010].
1160 En este trabajo se determina una tasa de corriente oscura y una constante de
1161 corrección asociado con la lectura de la CCD para cada "pixel" después del "bin-
1162 ning" (promedio de pixeles vecinal para reducir ruido y el tamaño de los datos de la
1163 imagen).

1164 5.2. Efecto óptico: Vignetting

1165 El vignetting, también conocido como "light fall-off" (caída de luz) es común en óptica
1166 y fotografía, lo que en términos simples significa oscurecimiento de las esquinas de la
1167 imagen en comparación con el centro. El vignetting es causado por la óptica o se agre-
1168 ga intencionalmente en el post-procesamiento para alejar la atención del espectador
1169 de las distracciones en la esquina, hacia el centro de la imagen. Según el tipo y la
1170 causa del vignetting, puede ser gradual o abrupto. Hay varias causas de vignetting
1171 óptico: puede ocurrir naturalmente en todas las lentes, o puede ser causado o aumen-
1172 tado debido al uso de herramientas externas como filtros.

1173 Aunque no es objetable para el espectador promedio, el vignetting puede perjudicar
1174 significativamente los algoritmos de visión por computadora que dependen de datos
1175 precisos de intensidad para analizar una escena. Aplicaciones en donde hay vignetting
1176 pueden ser particularmente dañinas, incluido los métodos fotométricos como la forma
1177 del sombreado, técnicas basadas en el aspecto como el reconocimiento de objetos y
1178 mosaicos de imágenes.

1179 Hay varios factores que contribuyen al vignetting, algunos surgen de las propiedades
1180 ópticas de las lentes de las cámaras, la mayoría de los cuales es la caída de la ilumina-
1181 ción fuera del eje o la ley del \cos^4 . Aquí, el vignetting, es el resultado del acortamiento
1182 de la lente cuando se ve en ángulos crecientes desde el eje óptico. Otras fuentes de
1183 vignetting son puramente geométricas, la luz llega con ángulos oblicuos al eje óptico
1184 que puede ser parcialmente obstruido por la parada de campo o el borde del objetivo
1185 [Zheng et al., 2009].

1186 Hay muchas causas de vignetting de imágenes. Estos son debido al bloqueo de la luz
1187 entrante (fotones) por ciertas partes de la cámara (filtros, diafragma del objetivo), o
1188 debido a las propiedades físicas de la lente. Hay tres tipos diferentes de vignetting:

1189 ■ El **vignetting natural** depende de la geometría de la lente. En general, es un
1190 problema de pérdida de energía de los fotones que pasan a través de la lente por
1191 un ángulo mayor que 0° entre la perpendicular al eje de la lente y la dirección
1192 entrante de los fotones. Cuanto mayor sea el ángulo, mayor será la distorsión
1193 (en términos de pérdida de iluminación). Entonces, cuanto más nos alejamos
1194 del centro de la imagen, "más oscura" aparece la imagen.

1195 ■ El **vignetting óptico** es bastante similar al natural, en el sentido de que ambos
1196 son causados por las propiedades de la lente (el natural por las propiedades del
1197 cristal de la lente mientras óptico depende de la abertura del diafragma que
1198 atenuando la intensidad). La atenuación radial es proporcional a la apertura de
1199 la lente. Por lo tanto, cuanto menor sea la apertura, menor será el vignetting.

1200 Esto se debe a que al usar una apertura más pequeña, los diferentes caminos
 1201 en los que la luz pueda pasar a través del diafragma y llegar a la CCD se están
 1202 distribuyendo cada vez menos en la área de la CCD. Mientras que si se utiliza
 1203 una gran apertura la luz incidente en las regiones centrales de la CCD es más
 1204 que el de la periferia.

- 1205 ■ El último tipo, es el **vignetting de píxeles**, que ocurre solo en cámaras digi-
 1206 tales. Es causado por la naturaleza CCD para producir una señal más fuerte de
 1207 los fotones incidentes en un ángulo recto que otros fotones de la misma energía
 1208 que alcanzan el CCD por cualquier otro ángulo. Los efecto del vignetting de
 1209 píxeles en la imagen capturada es similar a al vignetting natural y óptico.

1210 El vignetting, que es una disminución y desplazamiento de transmitancia de los filtros
 1211 cuando aumenta el ángulo de incidencia de la luz [Kern et al., 2010b], es parecido
 1212 como un vignetting natural pero tiene unas particularidades, porque tenemos un filtro
 1213 de cutoff como apertura, una lente y los filtros de interferencia (Fig. 5.1), estos últimos
 1214 se comportan también como una lente, generando problemas de vignetting.

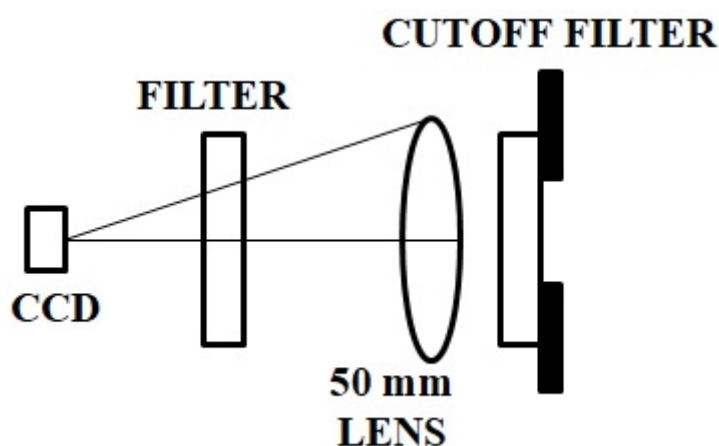


Figura 5.1: Los filtros como las lentes generan oscurecimiento de las esquinas en las imágenes.

1215 Para la corrección del vignetting la cámara UV se apunta a un área abierta del cielo
 1216 sin nubes con un ángulo de elevación de 45 grados cuando el sol estaba colocado apro-
 1217 ximadamente en el cenit. Esto permite tener una buena distribución de iluminación,
 1218 teniendo cuidado de no apuntar el instrumento directamente hacia el sol (es decir, la
 1219 luz solar directa produce saturación del sensor). Se puede lograr una corrección para
 1220 el vignetting a través de la ecuación 5.1.

$$imagen_{\lambda,corr} = \frac{imagen_{\lambda}}{cielo_{\lambda}} \quad (5.1)$$

1221 donde $imagen_{\lambda,corr}$ es la intensidad corregida de la imagen para una longitud de onda
 1222 o filtro específico, $imagen_{\lambda}$ es la imagen en bruto y $cielo_{\lambda}$ es el fondo. La imagen se
 1223 corrige al dividir píxel por píxel y el cielo debe estar normalizado [Barnie et al., 2015].

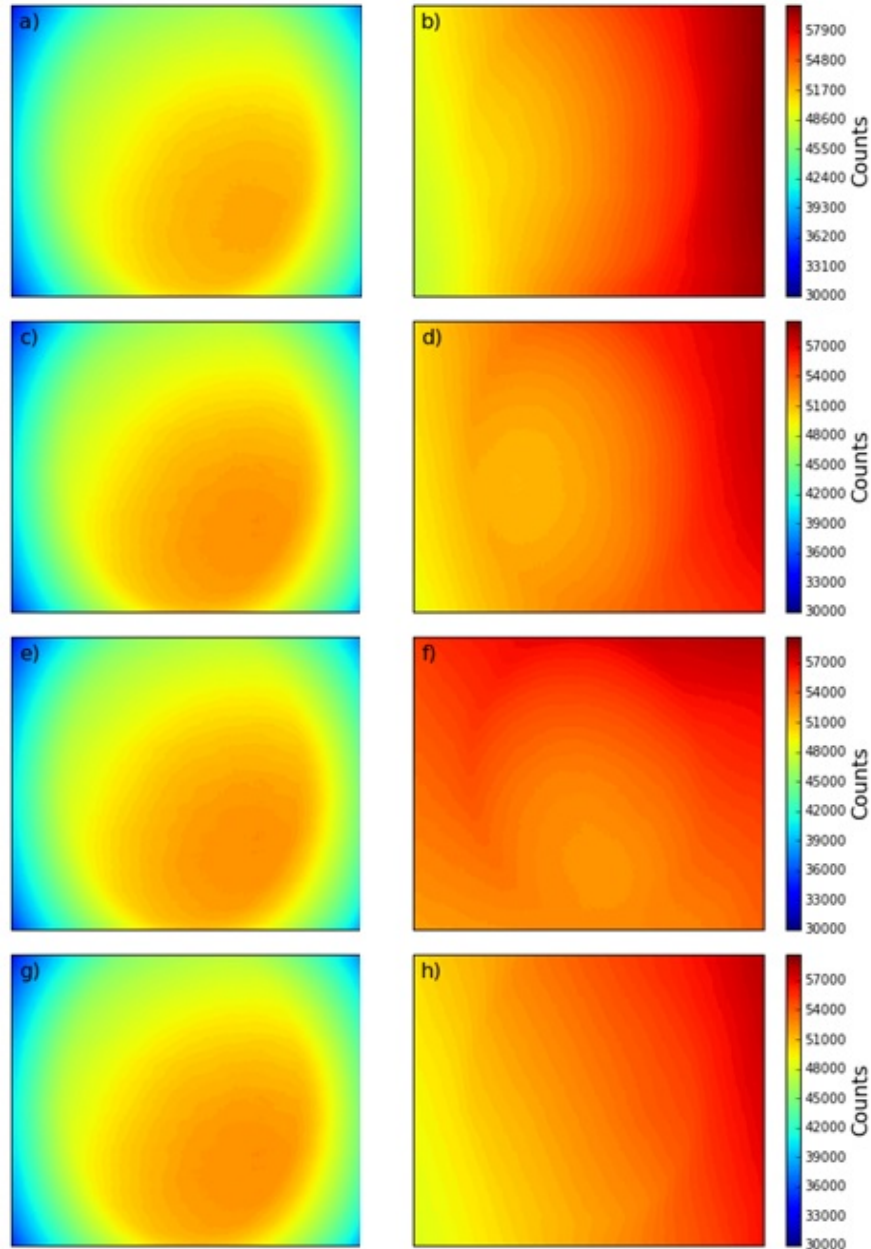


Figura 5.2: A la izquierda, con las letras a), c), e) y g) como se ve el vignetting en los filtros de 300a, 300b, 307 y 310, respectivamente. A la derecha, campo de intensidad después de la corrección del vignetting.

1224 En la figura 5.2 podemos apreciar el vignetting en los diferentes filtros paso de banda.
 1225 La corrección logra obtener una imagen con iluminación más homogénea posible. Las
 1226 fotos que se muestran en la figura 5.2 se adquirieron el 12 de noviembre de 2016 a las
 1227 10:50 LT (16:50 UTC), con la cámara apuntando en dirección norte a una altitud de

1228 3985 msnm (elevación de la estación Altzomoni) y con un ángulo cenital del Sol de
 1229 42.7° valor del ángulo. Las imágenes se obtuvieron de nuestro sitio de observación en
 1230 Altzomoni con la lente de 50 mm y 4 filtros de interferencia.

1231 En general, cuando hablamos de aperturas grandes y lentes gran angular, el vignetting
 1232 natural afecta las fotos y causa un oscurecimiento involuntario de las esquinas de la
 1233 imagen. El contraste en la iluminación de la imagen juega un papel importante, en
 1234 general cuanto mayor sea el contraste, más evidente es el vignetting. La fuerza del
 1235 efecto de vignetting depende, por lo tanto, del ancho de la abertura (es decir, abertura
 1236 efectiva), en nuestro caso, la abertura efectiva del filtro de corte (cutoff) de 2,55 cm.

1237 5.3. Efecto ambiental: Flattening

1238 El flattening es la corrección de un efecto ambiental debido a la no uniformidad de la
 1239 luz que se dispersa en la atmósfera, generando un gradiente. Este gradiente del cielo
 1240 es el responsable de este efecto, dejando una imagen con una iluminación de fondo no
 1241 uniforme.

1242 La ecuación 5.2 explica la corrección para eliminar el gradientes debido a la ilumina-
 1243 ción desigual del fondo, similar a la ecuación 5.1 pero en este caso, la medición ha
 1244 consistido en dirigir la cámara hacia el cielo despejado con un ángulo de inclinación
 1245 de 45 grados y girar la cámara en dirección azimutal, alrededor de su dirección de
 1246 orientación, cada 10 grados hasta completar un ciclo completo (36 imágenes).

1247

$$A_{eff} = -\ln\left(\frac{\frac{imagen_F}{cielo_F}}{\frac{imagen_{330}}{cielo_{330}}}\right) = -\ln\left(\frac{imagen_F}{imagen_{330}}\right) + \underbrace{\ln\left(\frac{cielo_F}{cielo_{330}}\right)}_{\text{Dependencia del ángulo}} \quad (5.2)$$

1248

1249 En la ecuación 5.2, A_{eff} es la absorbancia efectiva por una específica longitud de
 1250 onda, $imagen_F$ y $cielo_F$ son respectivamente, la imagen cruda y el fondo sacado con
 1251 un determinado filtro paso de banda e $imagen_{330}$ y $cielo_{330}$ son respectivamente la
 1252 imagen bruta y la intensidad del fondo con el filtro de 330 nm, donde no hay absorción
 1253 de SO_2 . Los valores de intensidad de cada imagen y del fondo, fueron tomadas a cada
 1254 rotación.

1255 La figura 5.3 muestra las correcciones del vignetting y del flattening en el mismo expe-
 1256 rimento. Las fotos que se muestran en la figura 5.3 se adquirieron el 12 de noviembre
 1257 de 2016 a las 12:15 LT (18:15 UTC), la cámara apuntando en dirección norte con un
 1258 cenit solar de 38.7°.

1259

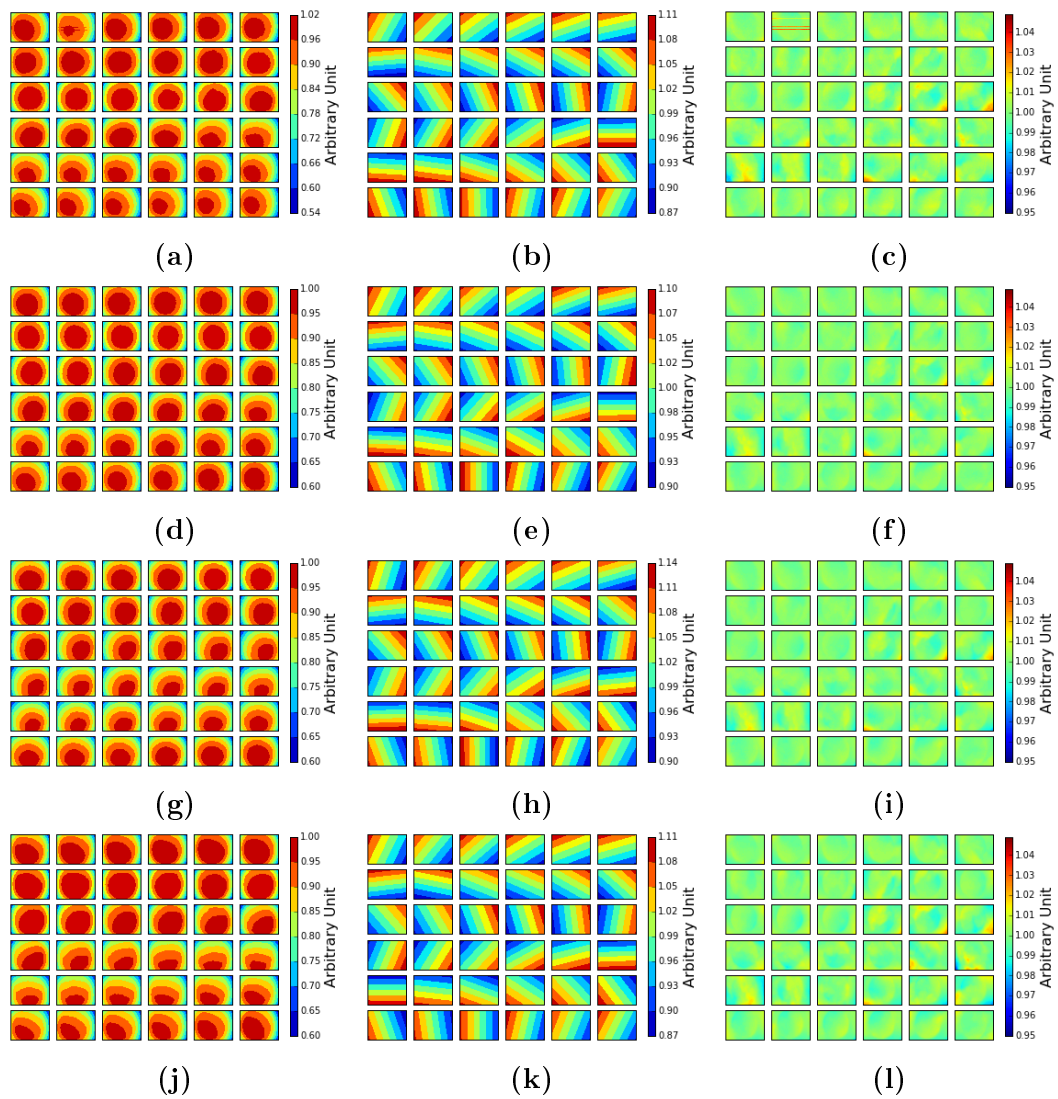


Figura 5.3: Conjuntos de 36 imágenes con corrección de vignetting y del fondo del cielo, rotando la cámara cada 10° entre 0° y 360° . La primera imagen es la misma que la última. La medición de toda la secuencia duró aproximadamente 20 minutos, suponiendo que durante este período las condiciones del cielo y, por lo tanto, la iluminación no cambiaron significativamente. a), d), g) y j) imagen del cielo con efecto vignetting. b), e), h) y k) efecto de radiante del cielo con el vignetting corregido. c), f), i) y l) resultado final con un fondo uniforme con los efectos ópticos y ambientales corregidos. Desde arriba hasta abajo, respectivamente filtro de 300a, 300b, 307 y 310 nm.

1260 Las imágenes se recolectaron en la estación de Alzomoni utilizando una lente de 50
1261 mm y 4 filtros de interferencia. Los resultados son los mismos por todos los filtros una
1262 vez que el vignetting (Fig 5.3a, d, g y j) y el gradiente de cielo (Fig 5.3b, e, h y k)
1263 fueron eliminados. De acuerdo con la ecuación 5.2, podemos restar el campo plano y
1264 obtener imágenes con iluminación homogénea. Solo pequeñas estructuras residuales
1265 son evidentes en la figura 5.3e, f, i, y l. Estas gráficas resumen la corrección debido
1266 a los efectos ópticos y ambientales que afectan a la cámara UV. El resultado es un
1267 fondo uniforme con pocas estructuras residuales.

1268 Capítulo 6

1269 Efecto de dilución de la luz

1270 El esparcimiento (o scattering) se puede definir como el redireccionamiento de la
1271 radiación de su dirección original de propagación, generalmente debido a interacciones
1272 con moléculas y partículas. La reflexión, la refracción y la difracción, son todas las
1273 formas de cómo la radiación electromagnética puede ser afectada por el scattering.
1274 Existen 3 tipos diferentes de esparcimientos:

- 1275 ▪ **Elástico**, cuando la longitud de onda (frecuencia) de la luz dispersa es la misma
1276 que luz incidente (esparcimiento Rayleigh y Mie).
- 1277 ▪ **Inelástico**, la radiación emitida tiene una longitud de onda diferente a la ra-
1278 diación incidente (esparcimiento Raman y fluorescencia).
- 1279 ▪ **Casi-elástico**, la longitud de onda (frecuencia) de los cambios de luz dispersos
1280 (por ejemplo, en la materia en movimiento debido al efectos Doppler).

1281 La principal fuente de error en las mediciones con cámara UV es el efecto de dilución
1282 de la luz provocado por el esparcimiento de los fotones en el camino óptico entre la
1283 pluma volcánica y el instrumento [Campion et al., 2015]. Este efecto causa una sub-
1284 estimación de las concentraciones integradas de SO₂ y se hace más fuerte aumentando
1285 la distancia desde la pluma.

1286 Los primeros experimentos sobre la subestimación de la concentración del SO₂ a di-
1287 ferentes distancias fueron presentados por Mori et al. (2006). Estos investigadores
1288 [Mori et al., 2006] evaluaron el efecto del esparcimiento UV al realizar mediciones
1289 simultáneas, estimando de la tasa de emisión de SO₂, utilizando varios espectróme-
1290 tros UV (mini-DOAS) desde diferentes distancias [Mori and Burton, 2006]. La tasa
1291 de emisión de SO₂ cambia con la distancia, alejando el instrumento de la fuente se
1292 pierde mucha señal y además este efecto es más fuerte por longitudes de ondas cortas,
1293 cercana a los 300 nm. Kern et al. [Kern et al., 2010a] confirmó el problema de la sub-
1294 estimación descrito por Mori et al. 2006 y propuso un primer modelo de transferencia

1295 radiativa por la técnica DOAS.

1296 El objetivo de desarrollar un modelo de transferencia radiativa es derivar el coeficiente
 1297 de scattering total, Rayleigh y Mie (Fig. 6.1). En los siguientes párrafos calcularemos
 1298 los coeficientes de esparcimiento, Rayleigh y Mie, y por último aplicaremos un modelo
 1299 de transferencia radiativa simplificado [Campion et al., 2015] para corregir el efecto
 1300 de dilución de luz.

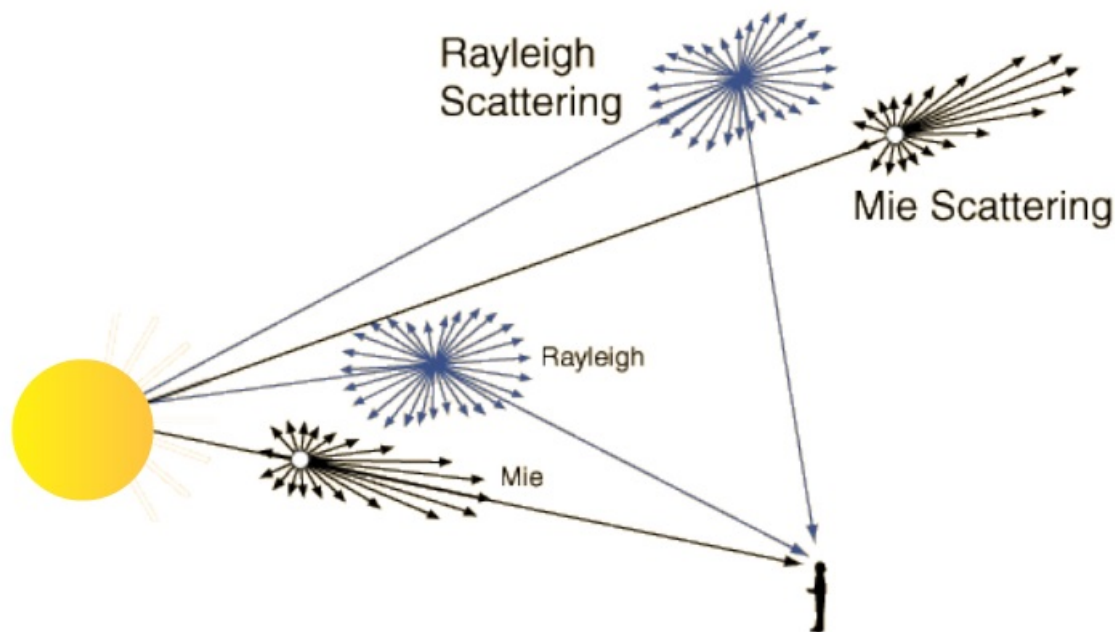


Figura 6.1: Simple representación esquemática de los esparcimientos Rayleigh y Mie. Desde arriba, el scattering de Rayleigh es dominante, la intensidad dispersa Mie se proyecta hacia adelante. Como el esparcimiento de Rayleigh favorece fuertemente las longitudes de onda cortas, vemos un cielo azul. Cuando hay una gran cantidad de particulado en el aire, el scattering de Mie es dominante. Como no depende mucho de la longitud de onda, vemos una luz blanca alrededor del sol.

1301 6.1. Esparcimiento Rayleigh

1302 El scattering (o esparcimiento) Rayleigh es dispersión de la radiación electromagnética
 1303 de las partículas cuyo tamaño es menor de la longitud de onda de los fotones ($d \ll \lambda$).

1304 El esparcimiento Rayleigh es responsable de que el cielo se vea de color azul. En
 1305 una nube, la luz del sol (que es blanca) es esparcida por millones de gotas de agua
 1306 relativamente grandes. Estas gotas dispersan todos los colores casi por igual, lo que
 1307 significa que la luz del sol sigue siendo blanca. Esta es la razón por la cual las nubes
 1308 aparecen blancas contra el fondo de un cielo azul (Fig. 6.2). El esparcimiento Rayleigh
 1309 se puede considerar como dispersión elástica ya que la energía de los fotones dispersos

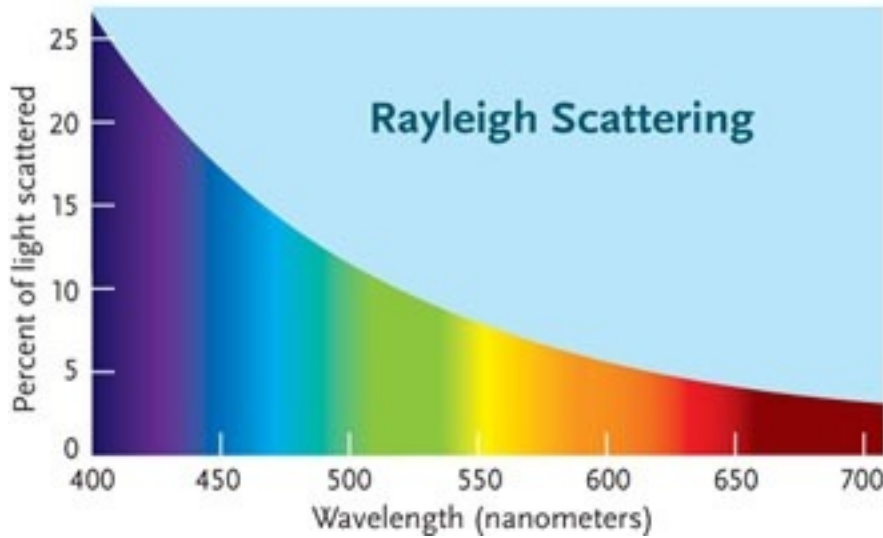


Figura 6.2: Efecto del esparcimiento Rayleigh sobre la radiación electromagnética. La fuerte dependencia de λ^{-4} hace que el scattering sea más evidente en longitudes de onda más pequeñas.

1310 no se modifica. El grado de esparcimiento depende del coeficiente de dispersión, en
1311 concreto del tamaño de la partícula y de la longitud de onda.

1312 Rudolf Penndorf [Penndorf, 1957] propuso el uso de una ecuación para el cálculo del
1313 coeficiente de Rayleigh $\beta(cm^{-1})$:

$$\beta = \frac{32\pi^3(n-1)^2}{3\lambda^4N} \left(\frac{6+3\rho_n}{6-7\rho_n} \right) \quad (6.1)$$

1314

1315

1316 donde $(n-1)$ es el índice de refracción del aire estándar, λ es la longitud de on-
1317 da en μm , $N = 2.68e^{19}cm^{-3}$ es el número de densidad calculado con temperatura
1318 $T_0 = 273.15 K$ y densidad $\rho_0 = 1.29e^{-3}g/cm^3$. El término $\rho_n = 0.035$ es el factor de
1319 depolarización. Este factor fue calculado en laboratorio y representa el valor del aire
1320 puro.

1321 La densidad numérica, presente en la ecuación 6.1, se puede describir como una can-
1322 tidad relativa utilizada para conocer la concentración de las partículas y/o moléculas:

$$N = N_a \frac{\rho_a}{M_{avg}} \quad (6.2)$$

1323

1324

1325 donde N_a es el número de Avogadro, ρ_a es la densidad del aire seco y M_{avg} es la masa
1326 molar promedio del aire (28.97 g/mol).

1327 Antes de poder calcular el valor del coeficiente de Rayleigh (6.1), se necesita calcular el
 1328 índices de refracción del aire estándar $(n - 1)$ influenciado por temperatura y presión,
 1329 según la siguiente ecuación [Edlén, 1953]:

$$(n - 1) = (n_s - 1) \left(\frac{1 + \alpha t_s}{1 + \alpha t} \right) \frac{p}{p_s} \quad (6.3)$$

1330

1331

1332 donde $\alpha = 0.00367$ es el coeficiente de temperatura volumétrica de expansión del aire.
 1333 Este valor fue calculado por un intervalo de temperatura entre 0° - 80° y presión de 1
 1334 atm [Edlén, 1953]. El valor de temperatura $t_s = 15^\circ C$ es fijo como el de la presión
 1335 $P_s = 760 \text{ mmHg} = 1013 \text{ hPa}$, se consideran las condiciones estándares del aire.
 1336 Por otro lado, los parámetros $t = 0^\circ C$ y $P_s = 480 \text{ mmHg} = 638 \text{ hPa}$ se establecen
 1337 dependiendo el sitio de medición, en nuestro caso el promedio diario de temperatura y
 1338 el de presión de la estación de Altzomoni. El índice de refracción n_s por aire estándar
 1339 a temperatura de $15^\circ C$ es dado por Edlén [Edlén, 1953]:

$$(n_s - 1)10^8 = 6432.8 + \frac{2949810}{146 - \nu^2} + \frac{25540}{41 - \nu^2} \quad (6.4)$$

1340

1341

1342 donde $\nu = 1/\lambda$, con λ expresada en μm .
 1343 Para facilitar los cálculos asumimos que los valores de temperatura y presión regis-
 1344 trados en la estación de Altzomoni son representativos para todo el camino entre la
 1345 fuente (cráter del volcán) y el instrumento. Ésta es una suposición que genera erro-
 1346 res porque, con toda probabilidad, el valor promedio de temperatura y presión si se
 1347 pudiera calcular por toda la longitud del camino, sería diferente. Otro problema que
 1348 se encontró utilizando las ecuaciones desarrolladas por Penndorf, es el hecho de no
 1349 poder discriminar los dos filtros de 300 nm, que tienen anchos de banda diferentes.
 1350 El valor final de esparcimiento Rayleigh por estos dos filtros es igual cosa que en la
 1351 realidad no tendría que ser. Los valores de $(n_s - 1)$, $(n - 1)$ y β son resumidos en la
 1352 tabla 6.1.

1353 6.2. Esparcimiento Mie

1354 El esparcimiento Mie es la dispersión de la luz que involucra partículas con tamaño
 1355 más grande que la longitud de onda ($d \gg \lambda$). Esta dispersión produce una distribu-
 1356 ción de la intensidad espacial como un lóbulo de antena, con un lóbulo delantero más

Tabla 6.1: Esparcimiento Rayleigh calculado por diferentes filtros de interferencia.

Filtros (nm)	300	307	310	330
$(n - 1) \cdot 10^4$	1.9389	1.9326	1.9320	1.9169
$(n_s - 1) \cdot 10^4$	2.9156	2.9062	2.9022	2.8796
$\beta(km^{-1})$	0.0607	0.0549	0.0528	0.0405

1357 agudo y más intenso para partículas más grandes (Fig. 6.1). El esparcimiento Mie no
 1358 es fuertemente dependiente de la longitud de onda y produce el resplandor blancuzco
 1359 alrededor del sol y una reducción significativa de la visibilidad cuando existe una gran
 1360 cantidad de material particulado en el aire.

1361 La teoría de Lorenz-Mie es una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell para
 1362 obtener la dispersión de las ondas electromagnéticas por partículas homogéneas, iso-
 1363 trópicas y dieléctricas. Estas ecuaciones son aplicables a esferas de todos los tamaños,
 1364 índices de refracción y para radiación en todas las longitudes de onda (ec. 6.5).

$$\sigma_{Mie} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (6.5)$$

1365

1366

1367 La ecuación 6.5 pone en evidencia cómo el esparcimiento Mie σ_{Mie} depende menos de
 1368 la longitud de onda λ en comparación con el esparcimiento Rayleigh. Los coeficientes
 1369 de expansión (o también llamados coeficientes de Mie) a_n y b_n son los parámetros
 1370 clave para el cálculo de esparcimiento Mie.

$$a_n = \frac{\Psi_n(\alpha)\Psi_n(m\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\Psi_n(\alpha)}{\xi(\alpha)\Psi_n(m\alpha) - m\Psi_n(m\alpha)\xi_n(\alpha)} \quad (6.6)$$

$$b_n = \frac{m\Psi_n(\alpha)\Psi_n(m\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\Psi_n(\alpha)}{m\xi(\alpha)\Psi_n(m\alpha) - \Psi_n(m\alpha)\xi_n(\alpha)} \quad (6.7)$$

1371

1372

1373 En las ecuaciones 6.6 y 6.7 los coeficientes de Mie están expresados en términos de
 1374 la función Riccatty-Bessel Ψ y la función de Bassel ξ . El término α representa el
 1375 parámetro del tamaño de la partícula, que se calcula con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{2\pi am}{\lambda} \quad (6.8)$$

1376

1377

1378 donde a es el radio esférico de la partícula y m es el índice de refracción complejo del
1379 material particulado en el medio circundante.

1380 El problema que se enfrenta cuando se utilizan estas ecuaciones es conocer el tamaño,
1381 forma e índice de refracción de las partículas en todo el camino óptico entre la fuente
1382 y el instrumento. Estos parámetros son muy difíciles de obtener, sobre todo pensando
1383 a la distancia que nos separa del cráter desde la estación de Alzomoni, más o menos
1384 11 km. También suponiendo conocer la forma, el tamaño y el índice de refracción, se
1385 necesitaría saber estos valores cada día en diferentes horas del día para poder calcular
1386 el esparcimiento Mie. La ecuación para calcular el esparcimiento Rayleigh (ec. 6.1) no
1387 contemplaba parámetros como forma o tamaño de partículas, por esta razón resultó
1388 más fácil llegar a un resultado de scattering asumiendo valores de temperatura, presión
1389 y densidad del aire.

1390 6.3. Esparcimiento total (Rayleigh+Mie)

1391 Un modelo de transferencia radiativa es necesario para la corrección del efecto de
1392 dilución, y así tomar en cuenta las contribuciones de luz de los procesos de esparci-
1393 miento que se producen en el camino óptico entre la pluma volcánica y el observador,
1394 especialmente para las mediciones realizadas a gran distancia del volcán. La figura 6.3
1395 muestra imágenes procesadas del volcán Popocatepetl, recolectadas con dos filtros de
1396 interferencia, a una distancia de 11,3 km (distancia entre Alzomoni y el volcán).

1397 La ecuación 6.9 describe un modelo simplificado de transferencia radiativa que in-
1398 cluye el efecto de dilución y su corrección [Campion et al., 2015]. Aquí, los fotones
1399 esparcidos en primer plano $I(\lambda)$, que no atraviesan la pluma volcánica, contribuyen
1400 a la intensidad medida $I_d(\lambda)$ y provocan que las columnas recuperadas se “diluyan”,
1401 subestimando el valor real de bióxido de azufre.

$$I_d(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot (e^{-\sigma_s(\lambda)d}) + I_A(\lambda) \cdot (1 - e^{-\sigma_s(\lambda)d}). \quad (6.9)$$

1402

1403 donde $I_0(\lambda) \cdot (e^{-\sigma_s(\lambda)d})$ es la radiación Lambertiana, fotones que recién atravesaron
1404 la pluma, $I_A(\lambda)$ es la intensidad de la luz ambiental, σ_s es el esparcimiento total
1405 (Rayleigh and Mie) y d es la distancia entre la pluma y el instrumento. $I_d(\lambda)$ está
1406 dada por la intensidad de la parte oscura del volcán, asumiendo que en el punto más
1407 oscuro no hay una contribución relevante de la reflexión Lambertiana. El reflector
1408 Lambertiano I_0 en la parte iluminada de cuerpo volcánico es la diferencia entre la
1409 intensidad en cada píxel y el píxel más oscuro del cuerpo. La intensidad puede ser

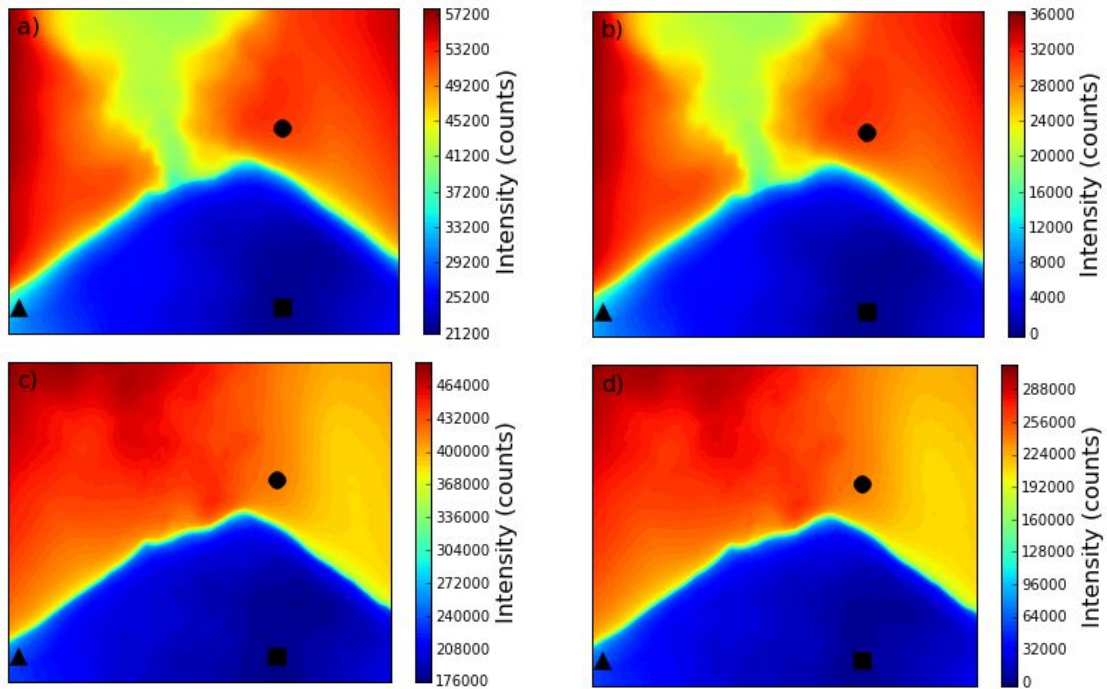


Figura 6.3: Ejemplo de una corrección de dilución del volcán Popocatepetl con la lente de 50 mm desde el sitio de Alzomoni. Los marcadores cuadrados (■) representan las intensidades en la parte más oscura del cuerpo volcánico, los marcadores circulares (●) identifican las intensidades del fondo (el cielo) y los marcadores triangulares (▲) corresponden a las intensidades en las partes más brillantes del cuerpo volcánico. Las imágenes a) del filtro de 310 nm y c) del filtro de 330 nm, muestran una diferencia entre un filtro donde hay absorción de SO_2 y otro donde no hay absorción, respectivamente. Las imágenes correspondientes en b) y d) muestran las correcciones de las reflexiones Lambertianas que se eliminan completamente y el residual de reflexión Lambertiana

1410 reportada en unidades arbitrarias o como fracción de I_A , que es la intensidad del cielo
1411 azul.

1412 En ambas imágenes mostradas en las figuras 6.3a y 6.3b, usando los filtros de 310 nm
1413 y 330 nm, respectivamente, tres marcadores negros se colocaron en diferentes partes
1414 de la imagen. Campion et al., 2015, considera también para la reflexión Lambertiana
1415 (LR) en el cuerpo del volcán. Los cálculos estiman el efecto LR (Tabla 6.2), para
1416 los diferentes filtros, restando la intensidad en las partes más iluminadas (triángulo)
1417 y más oscuras (cuadradas) del cuerpo volcánico. El efecto Lambertiano es variable
1418 dependiendo del filtro, pero en general el porcentaje no cambia significativamente
1419 para las diferentes regiones espectrales (Tabla 6.2). Finalmente, en la figura 6.3b y
1420 6.3d, se elimina la LR y se supone que la reflexión de la luz solar en la parte más
1421 oscura de la imagen dentro del cuerpo volcánico es despreciable.

1422 El coeficiente de esparcimiento (scattering) total se puede calcular a partir de la
1423 ecuación 6.10, suponiendo que la diferencia entre las intensidades puede explicarse

1424 por los fotones dispersos detrás del cuerpo volcánico y que no se absorben o dispersan
 1425 en el primer plano (foreground).

$$\sigma_s = -\ln\left(1 - \frac{I_d(\lambda)}{I_A(\lambda)}\right) \frac{1}{d} \quad (6.10)$$

1426

1427

1428 Después de estos pasos, el propósito ha sido procesar las imágenes de la mejor ma-
 1429 nera posible para eliminar los efectos de los errores instrumentales, atmosféricos y de
 1430 calibración, con el fin de obtener la densidad de la columna inclinada (SCD) de SO₂.
 1431 Estos datos se pueden usar para registrar la variabilidad temporal media de la colum-
 1432 na dentro de una región de observación específica como se muestra en la figura 6.4a.
 1433 Como paso siguiente, que se muestra en la figura 6.4d, se puede ver una estrategia
 1434 utilizada para calcular el flujo total, en kg/s, al observar la cantidad de gas que se
 1435 aleja del cráter a través de un límite determinado, en este caso un rectángulo.

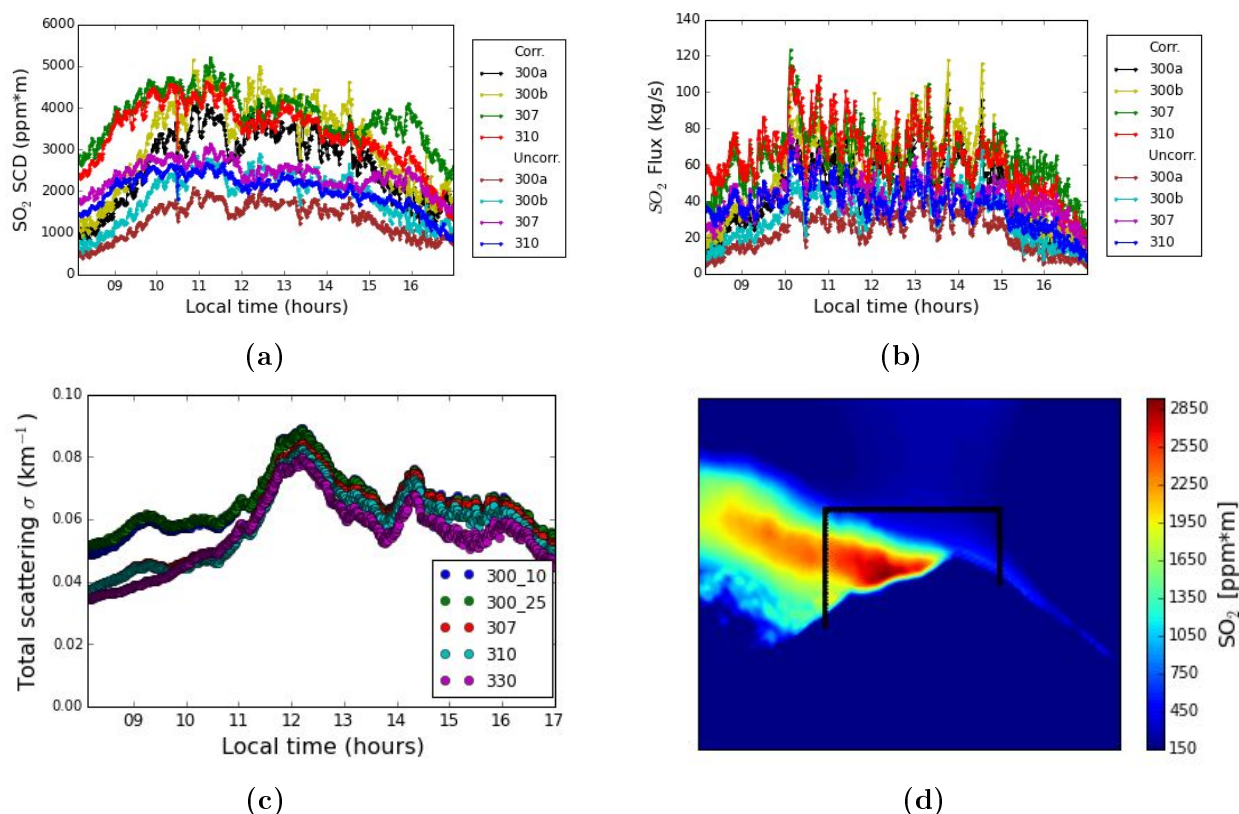


Figura 6.4: a) y b) densidad de la columna inclinada de SO₂ y series de tiempo del flujo de dióxido de azufre, respectivamente, del volcán Popocatepetl. c) Esparcimiento total de la variabilidad diaria dependiendo del ángulo del cenit solar y de la influencia de las partículas en la atmósfera (por ejemplo, aerosol). d) Imagen espectral del volcán Popocatepetl desde la estación de Altzomoni.

1436 Los coeficientes de scattering total se pueden calcular a partir de la ecuación 6.10,
 1437 en unidades de km^{-1} , así que las imágenes pueden reprocesarse para obtener valo-
 1438 res de coeficientes que nos ayudan a calcular el flujo sin efecto de dilución (Figu-
 1439 ra 6.4c). Se calculó una serie de tiempo de flujo, con y sin la corrección de dilu-
 1440 ción, para un solo día, para diferentes filtros (Figura 6.4b). El modelo WRF (Weat-
 1441 her Research and Forecasting) se ha utilizado para extrapolar el vector de viento “
 1442 U ” y “ V ” (dependiendo de la altitud de la pluma) y calcular el flujo volcánico
 1443 [Reynoso and Mora-Ramírez, 2017].

1444

Tabla 6.2: Promedios y rangos del coeficiente de scattering σ_s por varios filtros y de las intensidades de dilución relativa (I_d), así como el porcentaje de intensidad del reflector lambertiano (I_L). Se presenta el análisis de 80 días de mediciones para el volcán Popocatépetl entre septiembre 2016 y septiembre de 2017.

Filtros (nm)	300	300	307	310	330
Ancho de banda (nm)	10	25	25	10	10
$\sigma_s(km^{-1})$ promedio	0.097 \pm 0.0134	0.084 \pm 0.0102	0.078 \pm 0.0112	0.076 \pm 0.0132	0.069 \pm 0.0118
$\sigma_s(km^{-1})$ min - max	0.088 - 0.107	0.065 - 0.111	0.059 - 0.105	0.058 - 0.102	0.054 - 0.098
$I_d(\%)$ promedio	65.7 %	60.3 %	57.5 %	56.6 %	53.1 %
$I_d(\%)$ min - max	55.9 - 74.8	51.1 - 70.5 %	47.7 - 68.4 %	47.1 - 67.4 %	44.7 - 65.9 %
$I_L(\%)$	43.4	29.6 %	39.2 %	35.1 %	25.3 %

1445 Capítulo 7

1446 Calibración de la cámara UV

1447 La calibración es una parte importante de todo el proceso para obtener mediciones
1448 confiables y un producto final de calidad. Para obtener la SCD del SO₂ a partir de
1449 la absorción medida de las imágenes, el factor de calibración es una parte esencial.
1450 En éste capítulo nos enfocamos en la estimación de los factores de calibraciones uti-
1451 lizando diferentes herramientas entre las cuales, i) cálculos teóricos (7.1) y ii) celdas
1452 de calibración a concentración conocida (7.2). Los resultados están resumidos en la
1453 tabla 7.1 y explicados en las siguientes secciones.

1454

Tabla 7.1: Comparación entre varios factores de calibración calculados en dos regio-
nes espectrales y 6 celdas de gas SO₂ con concentraciones conocidas.

Filtros (ancho de banda)	Cálculos teóricos (300-350 nm)	Cálculos teóricos (300-400 nm)	Celdas de calibración. 50 mm lens
Calibration Factor [ppm m /fraction]			
300 (10) nm	8432	14312	16897
300 (25) nm	5335	10075	10272
307 (25) nm	7399	11626	13637
310 (10) nm	4544	9238	10370

1455 7.1. Calibración teórica

1456 Los primeros factores de calibración se obtuvieron con los cálculos teóricos utilizando
1457 una sección transversal del SO₂, la transmisión del filtro y el fondo (Figura 7.1). Un
1458 espectrometro USB2000+ de la marca Ocean Optics fue utilizado para obtener los

1459 espectros necesarios para derivar los factores.

1460 Los factores de calibración aproximados a partir de las estimaciones teóricas se pueden
 1461 obtener calculando el integral de la intensidad, en número de cuentas, en unidades
 1462 arbitrarias, dentro de un rango espectral específico con la ecuación 7.1:

$$N_{\text{mero de cuentas}} = \int QE \cdot T_F \cdot T_{SO_2} \cdot I_{\text{cielo}} d\lambda \quad (7.1)$$

1463

1464

1465 donde QE es la eficiencia cuántica del detector, T_F es la transmitancia del filtro
 1466 (Figura 7.1a), T_{SO_2} es la transmitancia del dióxido de azufre calculada a partir de su
 1467 sección transversal de absorción (Figura 7.1c), y I_{sky} es la intensidad espectral del
 1468 cielo (Figura 7.1b).

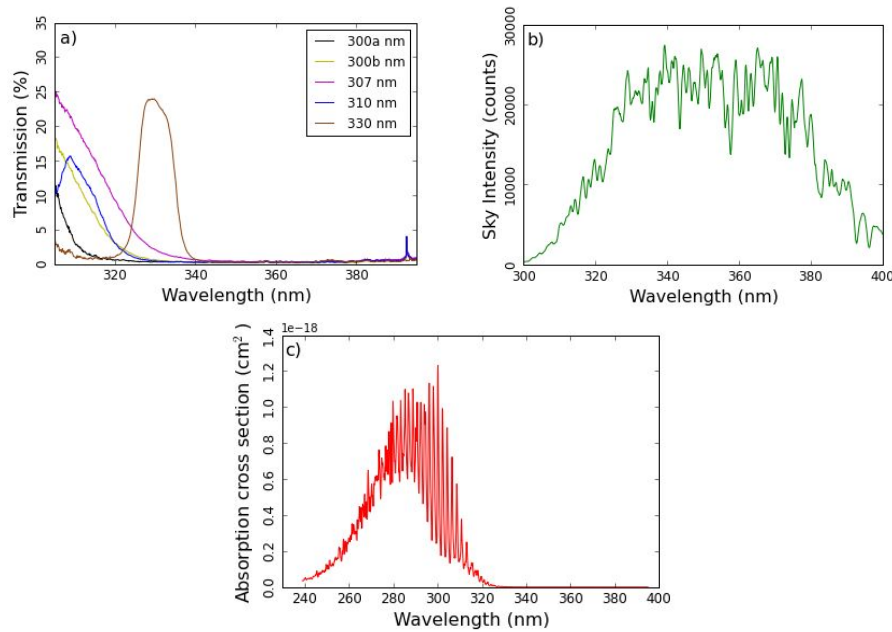


Figura 7.1: a) Gráfico de transmisión de los filtros medidos con un espectrómetro USB2000+. El segundo pico de transmisión es visible en la longitud de onda de 393 nm en los filtros de 300 y 310 nm. b) Intensidad de fondo del cielo con filtro de cutoff. c) Sección transversal de absorción de bióxido de azufre. [Bogumil et al., 2003].

1469 Las especificaciones del fabricante de los espectrómetros Ocean Optics no incluyen
 1470 valores absolutos de QE en la región UV cerca de 300 nm. Por esta razón, la eficiencia
 1471 cuántica se coloca fuera del integral, suponiendo que permanezca constante en todo
 1472 el rango de integración. Los factores de calibración se pueden calcular teóricamente
 1473 estimando la absorbancia efectiva A_{eff} esperada de la ecuación 7.2:

$$\begin{aligned} \frac{A_{eff}}{Col_{SO_2}} &= -\ln \left(\frac{Intensidad\ counts_{SO_2}}{Intensidad\ counts_{fondo}} \right) / Col_{SO_2} \\ &= -\ln \left(\frac{QE \int T_{SO_2} \cdot T_F \cdot I_{cielo} d\lambda}{QE \int 1.0 \cdot T_F \cdot I_{cielo} d\lambda} \right) / Col_{SO_2}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

1474

1475

1476 Los factores de calibración resultantes cambian considerablemente al integrarse sobre
1477 la región espectral estrecha (300-350 nm) o una extendida (300-400 nm) que incluye
1478 la fuga de luz descrita en la sección 4.3. Como se puede ver en la tabla 7.1, el valor
1479 teórico del rango extendido es similar al valor medido de la celda, que resalta el im-
1480 pacto y la importancia de pequeñas fugas ópticas para la calibración.

1481 Si la transmisión del filtro idealmente podría ser lo suficientemente estrecha para ser
1482 descrita por la función delta Dirac $\delta(\lambda - 310)$, el factor de calibración sería indepen-
1483 diente de la intensidad de fondo y dada por la sección transversal $\sigma(\lambda)$, como en la
1484 ecuación 7.3:

$$-\ln(T_{SO_2}(\lambda))/Col_{SO_2} = -\ln(e^{-\sigma(\lambda) \cdot Col_{SO_2}}) = \sigma(\lambda). \quad (7.3)$$

1485

1486

1487 Para rangos más amplios, el factor de calibración viene dado por una media pon-
1488 derada de una microventana espectral, donde la función de ponderación incluye la
1489 intensidad de fondo que es altamente variable y una relación lineal entre la cantidad
1490 SO_2 y la absorción efectiva que es una aproximación válida para columnas SO_2 no
1491 muy concentradas. Las columnas inclinadas SO_2 observadas en el volcán Popocatépetl
1492 y utilizadas también en las celdas de calibración exceden el rango válido de la aproxi-
1493 mación lineal, así que se decidió desarrollar y utilizar un procedimiento de calibración
1494 cuadrático (sec.7.3).

1495 7.2. Calibración experimental con celdas de SO_2

1496 7.2.1. Llenado de las celdas

1497 Las celdas de calibración desde muchos años han sido utilizadas para calibrar instru-
1498 mentos, entre los cuales están la cámara UV, los DOAS y los COSPEC.. En la figura
1499 7.2 se presenta un ejemplo de una celda de calibración vacía compuesta enteramente
1500 de cuarzo y con paso óptico de 1 cm.

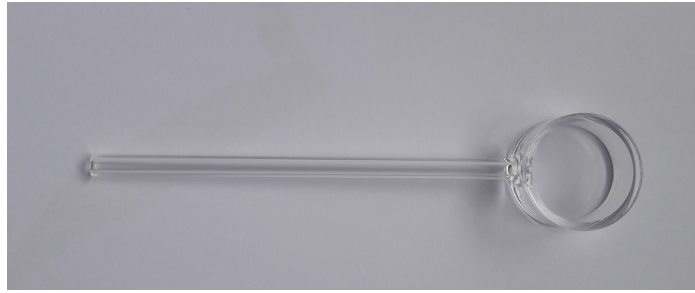


Figura 7.2: Ejemplo de celda de calibración. Existen diferentes tipos de celdas que se distinguen por forma, tamaño y paso óptico.

1501 Para llenar las celdas con el gas requerido, el bióxido de azufre en nuestro caso, fue
1502 necesario armar un sistema de vacío conectando diferentes herramientas a una cámara
1503 de mezcla:

- 1504 ■ Una bomba termo-molecular Edwards RV3 que puede alcanzar una presión de
1505 vacío de 1.5×10^{-3} Torr.
- 1506 ■ Un tanque de SO₂ puro al 99.98 % de la compañía INFRA.
- 1507 ■ Dos medidores de presión, uno relativo y uno absoluto.
- 1508 ■ Una celda de cuarzo.

1509 Todo el procedimiento para llenar las celdas se llevó a cabo en el CCA (Centro de
1510 Ciencias de la Atmósfera) de la UNAM. El objetivo fue llenar varias celdas con gas
1511 SO₂ cuya concentración se calcula en función de la presión medida. El SO₂ es un
1512 gas muy tóxico y altamente corrosivo, por esta razón todo el proceso se desarrolló
1513 bajo una campana de extracción, dejando el extractor siempre encendido. Una vez
1514 obtenidas todas las piezas necesarias (mangueras, teflón, grasa de vacío, válvulas etc.)
1515 el siguiente paso es conectar la bomba, el tanque, los medidores de presión y las celdas
1516 a la cámara de mezcla (Figura 7.3). Estas conexiones entre los aparatos y la cámara se
1517 realizaron con mangueras de teflón y PVC que son inertes y no reaccionan con el gas.
1518 Para mejorar la integridad del sistema de vacío entre las conexiones se puso teflón,
1519 grasa de vacío y en unos caso pagamento epoxico.

1520 La celda está acoplada con una llave esmerilada, que tienen la posibilidad de cerrarse,
1521 aislando todo el sistema así de mantener el gas adentro de la celda. El vidrio esmerilado
1522 se utiliza en laboratorio para experimentos donde se busca que el sistema sea a prueba
1523 de fuga así de poder llegar a un alto vacío. Para que las llaves no tuvieran fricción
1524 al abrirse o cerrarse, se utilizó la grasa de vacío para facilitar este movimiento y
1525 aumentar la integridad del sistema. Las celdas se llenaron una por vez, desalojando el
1526 aire adentro de la cámara de vacío y dejando la bomba encendida por 3 o 4 horas. Las

1527 otras dos llaves esmeriladas se acoplaron entre ellas así de conectar las dos cámaras y
 1528 vaciar toda la línea.

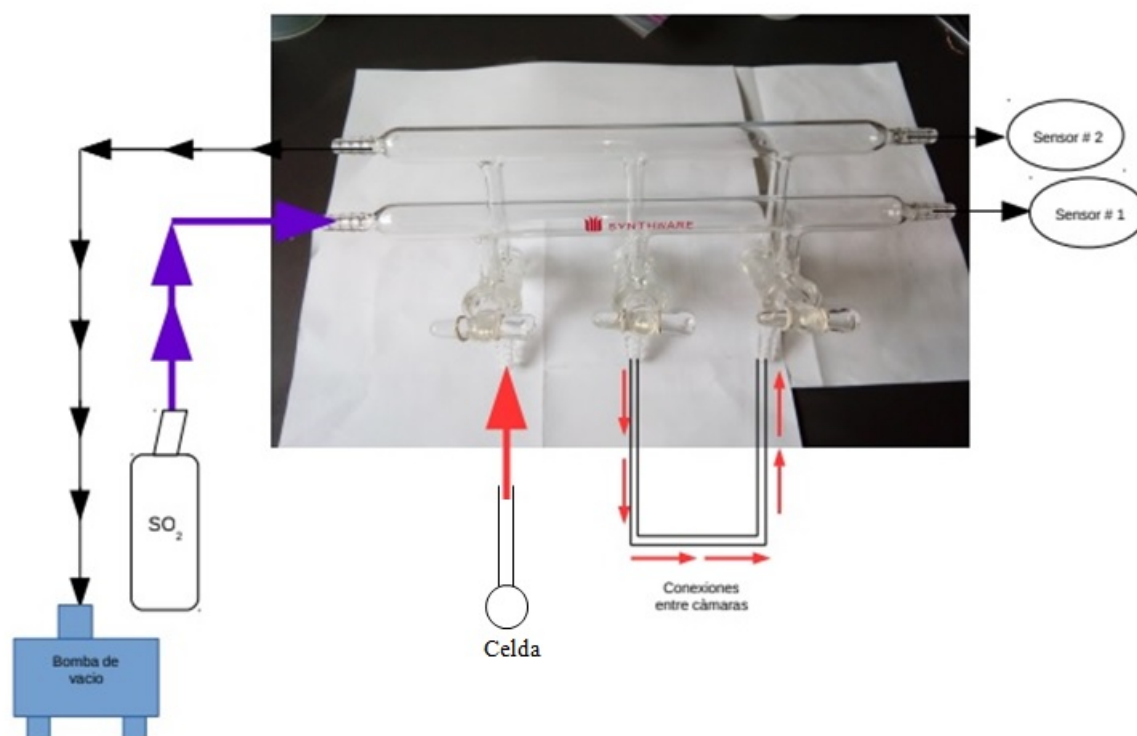


Figura 7.3: Representación gráfica de la estructura del sistema de vacío armado para llenar las celdas de concentración. Ver el texto para la explicación.

1529 Una vez que todo el sistema se encuentra conectado necesitamos revisar que esté bien
 1530 aislado del ambiente circundante (no fugas o entradas de aire, conexiones bien seguras,
 1531 mangueras fijas, llaves esmeriladas bien cerradas, válvula del tanque de SO₂ cerrada,
 1532 etc). Los medidores de presión nos ayudaron en determinar la ausencia de fugas, el
 1533 medidor relativo (sensor#2) una vez que alcanzaba el valor de 12 mbar se paraba,
 1534 así como el medidor absoluto (sensor#1) llegando a 0 mbar. El medidor de presión
 1535 relativa resultó ser un poco menos sensible en comparación con el medidor de presión
 1536 absoluta, así que por medir la exacta presión adentro de la celda el medidor absoluto
 1537 se conecto con la parte de la cámara donde se dejó entrar el gas. Todo el proceso de
 1538 llegar a un alto vacío y mantenerlo, evitando fugas o entradas de aire, tiene como
 1539 objetivo eliminar la humedad contenida en la línea de vacío, evitando que el H₂O
 1540 reaccione con el SO₂ para formar ácido sulfúrico.

1541 Una vez obtenido el vacío requerido, abrimos la válvula de presión interna del tan-
 1542 que de bióxido de azufre, donde el manómetro debería medir como un 3000 psi, y
 1543 luego cerrarla. Esto sirvió para que se purgara la válvula del regulador, así de hacer
 1544 racionar cualquier residuo de humedad o otros compuesto antes de conectar el tanque

1545 con la cámara de mezcla. Abriendo la válvula del regulador el gas entra en la cámara
1546 de mezcla ya puesta en conexión con la celda de cuarzo. La lectura de esta presión
1547 es muy importante, porque establece a que presión de SO₂ podríamos llegar adentro
1548 dentro de la cámara cuando se abre la válvula del tanque. Esperamos unos segundo
1549 para que el gas se expande y se equilibre adentro del sistema, luego cerramos la llave
1550 esmerilada donde está conectada la celda y apuntamos el valor de presión del medidor
1551 absoluto.

1552 La celdas se cerraron utilizando una mezcla de acetileno y oxígeno que alcanza tem-
1553 peraturas de 3000 °C, para fundir el cuarzo se necesitan temperaturas superiores a
1554 1700 °C. Todo el proceso de llenado de celdas, juntos con las herramientas (tanques
1555 de gases, bomba de vacío y conexiones) que se utilizaron, están resumidos en figura 7.4.

1556



Figura 7.4: A) Medidor de presión absoluta. B) Cámara de mezcla. C) Bomba de vacío. D) Medidor de presión relativa. E) Tanques de acetileno y oxígeno. F) Celda de cuarzo y su cierre. G) Tanque de bióxido de azufre.

1557 Este procedimiento se hizo muchas veces hasta llegar a llenar varias celdas con dife-
1558 rentes concentraciones de SO₂. Siendo el Popocatépetl uno de los volcanes que emite
1559 más SO₂ en el mundo, antes de empezar el experimento se decidió llenar las celdas
1560 con concentraciones muy altas, hasta llegar a los 6000 ppm*m. Conociendo la con-
1561 centración que se quiere alcanzar, se puede aplicar la ecuación 7.4 para saber a qué

1562 presión cerrar la línea de vacío.

$$C = \frac{P}{1e^{-6} \cdot 1013.25 \text{ mbar}} \cdot 0.01 \text{ m} \quad (7.4)$$

1563

1564

1565 donde C es la concentración en ppm*m, P es la presión en milibares y 0.01 m es el
 1566 paso óptico de las celdas. Para conocer la presión requerida es suficiente calcularse la
 1567 P de la ecuación 7.4. Las celdas se llenaron con una cantidad de gas de 50, 100, 253,
 1568 419 y 614 milibar.

1569 7.2.2. Medición y recuperación del SO_2 de las celdas

1570 Las concentraciones de bióxido de azufre dentro de las celdas de calibración se recu-
 1571 peró utilizando el software QDOAS [Dankert et al., 2013]. QDOAS es una aplicación
 1572 multiplataforma que realiza la recuperación de gases traza a partir de mediciones es-
 1573 spectrales (satélite, terrestre, móvil o instrumentos basados en aeronaves). Antes de
 1574 utilizar el QDOAS por la recuperación de SO_2 fue necesario medir con un espectro-
 1575 metro las celdas de calibración. Para las mediciones de las celdas se utilizaron dos
 1576 espectrometros, un Ocean Optics USB2000+ y un Avantes modelo ULS3648. En la
 1577 tabla 7.2 están resumidas las características de los dos espectrometros.

1578

Tabla 7.2: Principales diferencias entre los dos espectrometros. El valor de resolu-
 ción es el promedio en todo el rango del espectrometro (dato proporcionado por el
 proveedor).

Espectrometro	Slit size (μm)	Grating (Lines/mm)	Pixeles	Resolución (nm)	Rango spectral (nm)
USB2000+	50	1800	2048	0.69	286-508
Avantes	25	300	3648	0.2	200-1100

1579 Para las mediciones de las celdas se utilizó la luz del sol directa recolectada por el
 1580 seguidor solar puesto en el laboratorio de Espectroscopia del CCA. Una vez obtenidos
 1581 los espectros necesarios, entre los cuales la medición del dark y del fondo, se pudieron
 1582 recuperar las concentraciones usando el QDOAS. Para la recuperación fue necesario
 1583 usar el Ring y el O_3 estratosférico como gas de interferencia. El Ring es un efecto
 1584 generado por la pérdida o ganancia de energía por parte del fotón esparcido. Ésto
 1585 produce un cambio en la energía incidente y a su vez un cambio en la longitud de on-
 1586 da, causando pérdidas de intensidad. Aunque este efecto represente solo una pequeña

1587 parte de las intensidades medidas, puede afectar significativamente la recuperación
 1588 del gas. El O₃ absorbe en el mismo rango que el SO₂, por esta razón lo usamos como
 1589 gas de interferencia intentando quitarlo en el post-procesamiento y recuperación del
 1590 bióxido de azufre.

1591 El QDOAS, antes de poder recuperar un gas específico, requiere una configuración
 1592 y unos archivos necesarios para poder caracterizar el espectrómetro, calcular el poli-
 1593 nomio y separar las estructuras de los otros absorbentes. Cada espectrómetro tiene
 1594 su archivo de calibración (.clb) y su función de línea (o Line Shape, .slf), además de
 1595 tener que añadir la resolución promedio dada por el proveedor. En tabla 7.3 están
 1596 resumidas las secciones transversales usadas en la recuperación junto con el atlas solar
 1597 de referencia. El atlas solar es un espectro solar tomado afuera de la atmósfera, y en
 1598 general tiene una resolución muy alta en comparación con la de los espectrómetros
 1599 empleados para estos experimentos.

1600

Tabla 7.3: Secciones transversales utilizadas en el QDOAS para recuperar el SO₂.

Sección transversal	Referencia
SO ₂	Bogumil et al., 2003
O ₃ a 203 K	Bogumil et al., 2003
Atlas solar	Kurucz, 2010

1601 El SO₂ se recuperó en el rango espectral de 315-325 nm, rango ligeramente diferente
 1602 en comparación con lo utilizado por NOVAC, 310-325 o 312-325 nm ([https://novac-](https://novac-community.org)
 1603 [community.org](https://novac-community.org)).

1604

Tabla 7.4: Comparación entre los resultados de la concentración sacados con diferentes instrumentos y la concentración esperada. Esta última se obtuvo aplicando la ecuación 7.4 sabiendo el valor de presión una vez cerradas las celdas.

Instrumentos \ Presión (mbar)	50	100	253	419	614
Concentración esperada (ppm*m)	493	987	2497	4135	6060
Avantes (ppm*m)	472	1018	2531	4349	6097
USB2000+ (ppm*m)	423	843	2081	2795	3472
Avantes (residual)	5.75e ⁻³	6.73e ⁻³	5.30e ⁻³	5.10e ⁻³	5.38e ⁻³
USB2000+ (residual)	8.08e ⁻³	5.23e ⁻³	5.16e ⁻³	5.57e ⁻³	6.34e ⁻³

1605 Una vez configurado el QDOAS y puestos todos los archivos y secciones transversales
 1606 necesarias para la recuperación, el software te regresa varias gráficas entre las cuales
 1607 la cantidad de gas recuperado (en moléculas/cm²) y el error (residual). Los valores
 1608 de columna de SO₂ y el error derivado de la recuperación con los dos espectrómetros,
 1609 están resumidos en la tabla 7.4. Diferentes ajustes de “shift” y “stretch” fueron aplica-
 1610 dos para quitar la interferencia del Ring y del O₃, además de ser útil para ajustar el
 1611 espectro medido con el espectro de referencia. En la figura 7.5 se muestran las gráfi-
 1612 cas con los espectros y el residual sacados con las mediciones del Avantes y del Ocean
 1613 Optics.

1614

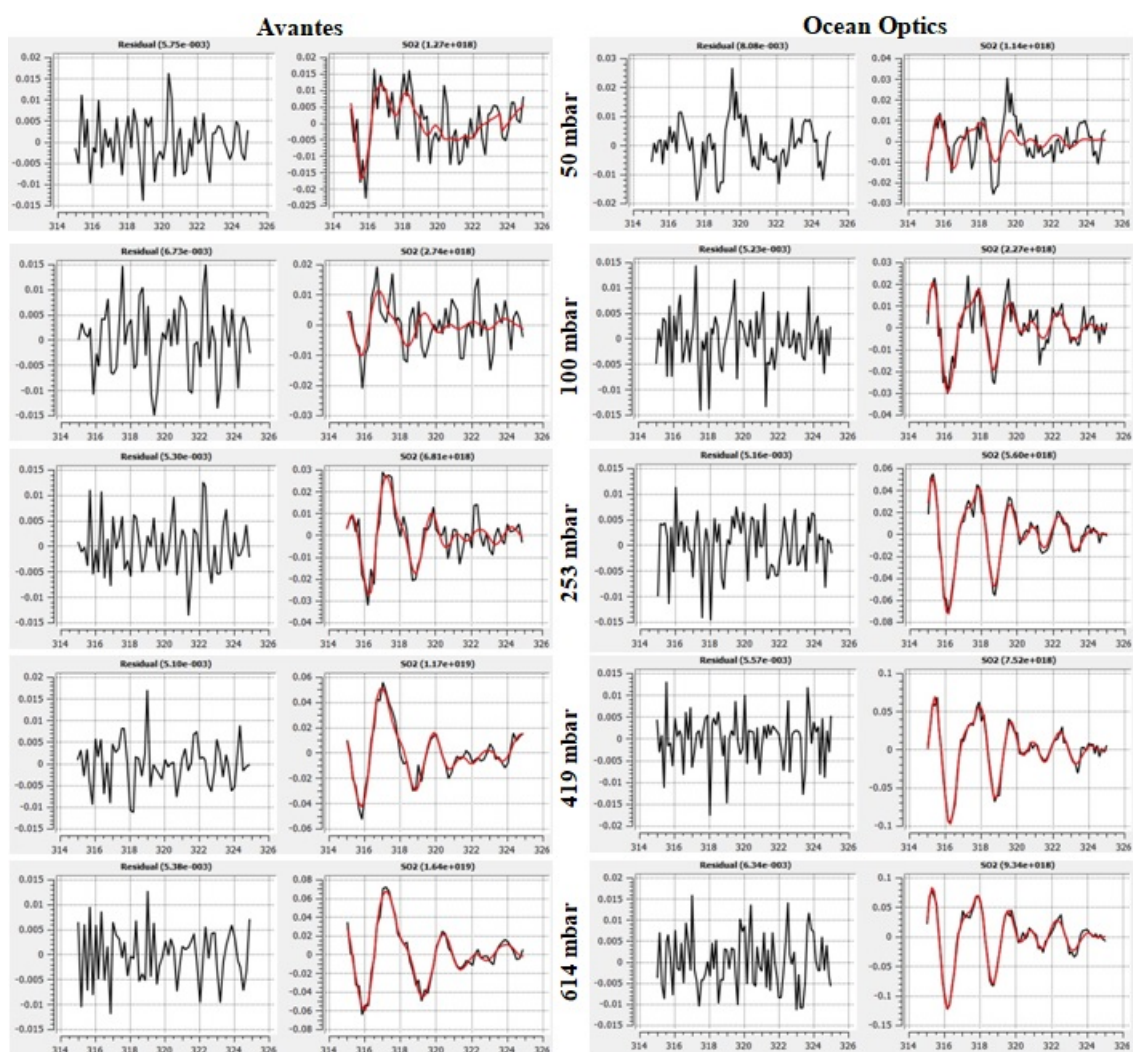


Figura 7.5: La recuperación del bióxido de azufre con los dos espectrómetros, en la misma ventana de recuperación (315–325 nm), dio resultados muy diferentes. El Avantes recuperó concentraciones de SO₂ mucho más plausibles que el Ocean Optics. En cada gráfica, en el eje y se encuentra la densidad óptica y en el eje x se encuentra la longitud de onda en nanómetros.

1615 En la tabla 7.4 se puede apreciar cómo los errores, representados por los residuales en
 1616 unidades de nanómetros, sean muy bajo en ambos instrumentos. Las concentraciones
 1617 recuperadas del Avantes reflejan mejor lo que tendría que ser la verdadera concen-
 1618 tración adentro de las celdas, representada por la presión en el momento de cerrar la
 1619 celda, en comparación con los resultados del USB2000+. En la figura 7.6, comparando
 1620 los resultados obtenidos, es evidente cómo después de una determinada concentración
 1621 (arriba de los 1000 ppm*m) los valores del Ocean Optics pierden la linealidad, subes-
 1622 timando la concentración de SO₂ adentro de las celdas. Todo eso es también reflejado
 1623 en los valores de slope y del coeficiente de determinación (R²) sacados por las diferen-
 1624 tes curvas, $y=1.104x$ y $R^2=0.999$ por el Avantes y $y=0.595x$ y $R^2=0.963$ por el Ocean
 1625 Optics.

1626

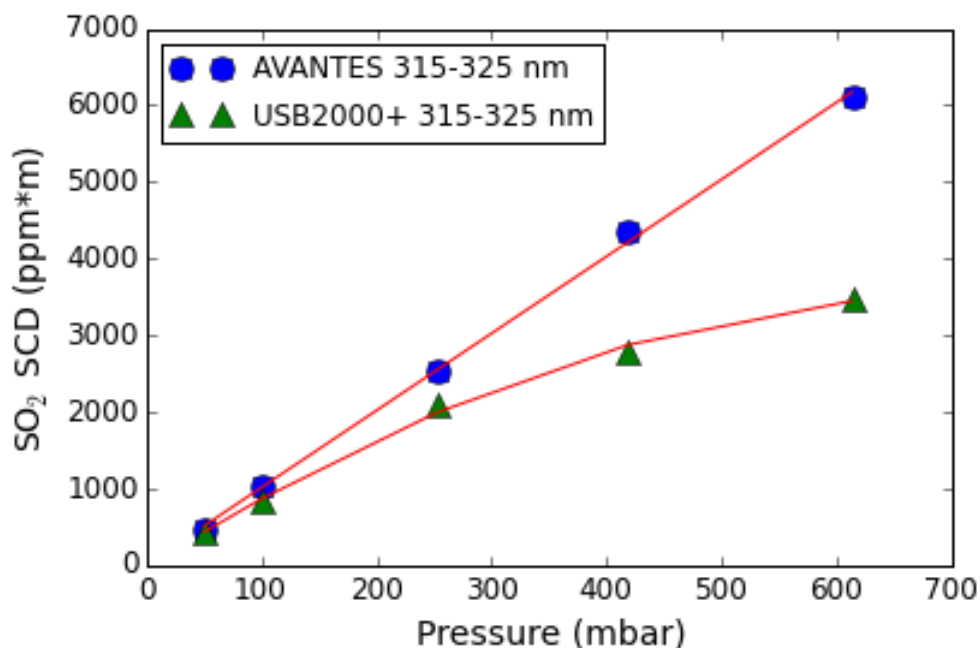


Figura 7.6: Comparación entre dos espectrometros en la recuperación de SO₂ en celdas de calibración.

1627 Lo que provoca esta discrepancia entre las dos recuperaciones es la cantidad de luz
 1628 parásita que influye en las mediciones (Figura 7.7). La diferente resolución entre los
 1629 instrumentos, 0.2 nm por el Avantes y 0.69 nm por el Ocean Optics, no es la responsa-
 1630 ble de la subestimación de bióxido de azufre por el USB2000+. La resolución depende
 1631 del rango espectral donde se está midiendo, no es fija por todo el rango. El valor de
 1632 resolución que nos proporciona el proveedor es un valor promedio de todo el rango
 1633 espectral. La razón de estas diferencias tiene que ver con la variación en la dispersión
 1634 en el grating. El espacio entre los píxeles es el mismo, pero el grating dispersa la luz

1635 en el detector de forma diferente al comienzo del rango desde el final del rango.
 1636 Se calculó que el Avantes tiene 2 o 3 veces menos luz parásita que el Ocean Optics,
 1637 eso es evidente en la figura 7.7 donde la parte final de la curva no baja hasta cero.
 1638 Para resolver el problema de la luz parásita en el espectrómetro se tiene que hacer una
 1639 corrección y quitar todas las intensidades generadas afuera del rango de medición, así
 1640 de poder obtener unas concentraciones parecidas entre los dos instrumentos.

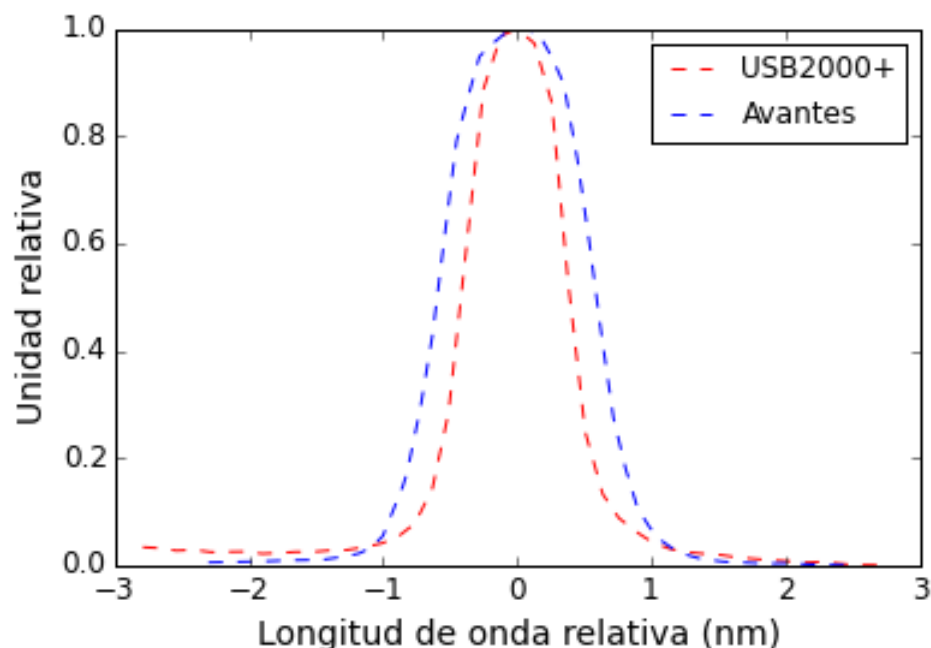


Figura 7.7: El FWHM (Full Width at Half Maximum) de la función de línea es mucho más estrecho por el Ocean Optics en comparación con el Avantes. Con esto se deduce que en el rango cercano a los 300 nm la resolución del Ocean Optics es mejor que la del Avantes. El problema se encuentra en la cantidad de luz parásita (straylight) que entra en el instrumento. La línea roja del Ocean Optics, en la parte baja izquierda de la imagen, no se reduce hasta llegar a un valor de cero, cosa que acontece en la parte baja derecha. Esto sugiere una contribución de intensidades parásitas en el rango 286-300 nm.

1641 7.2.3. Obtener de los factores de calibración

1642 Los factores de calibración se obtuvieron experimentalmente usando celdas rellenas
 1643 con SO_2 a diferentes concentraciones conocidas (Tabla 7.1). Se utilizaron 6 celdas de
 1644 calibración con concentración de “0, 472, 1018, 2531, 4349 y 6097” ppm*m (parte por
 1645 millón metros a presión y temperatura estándar). Las figuras 7.8c, d, e y f muestra
 1646 varios puntos de calibración que se tomaron en diferentes momentos del día con con-
 1647 diciones de cielo despejado con diferentes filtros, respectivamente con los filtros de
 1648 300a, 300b, 307 y 310 nm.

1649 El factor de calibración necesario para el análisis es el inverso de la pendiente de una
 1650 línea recta que pasa por el origen de una gráfica de la absorción efectiva $A_{Filtro} =$
 1651 $-\ln\left(\frac{I_{Filtro}/I_{Filtro}^{fondo}}{I_{330}/I_{330}^{fondo}}\right)$ contra de la concentración de SO_2 conocida en las celdas. I_{Filtro}^{fondo} y
 1652 I_{330}^{fondo} son los valores obtenidos de la celda vacía.
 1653 La sensibilidad de la intensidad de fondo del factor de calibración es diferente para
 1654 cada filtro. En la práctica, para la cámara instalada permanentemente solo se usa un
 1655 factor de calibración, incluso si la intensidad de fondo está cambiando.

1656 7.3. Calibración afuera del rango lineal

1657 De acuerdo con la ecuación 7.2 existe una relación entre la transmisión del SO_2 y la
 1658 absorción efectiva. Para simplificar, definimos la notación para el promedio ponderado:

$$\langle \dots \rangle = \frac{\int \dots \cdot QE \cdot T_F \cdot I_{cielo} d\lambda}{\int QE \cdot T_F \cdot I_{cielo} d\lambda} \quad (7.5)$$

1659

1660

1661 Luego se aproxima la transmisión del SO_2 con los primeros 3 términos de la serie de
 1662 Taylor:

$$T_{SO_2} = e^{-\sigma(\lambda) \cdot Col_{SO_2}} \approx 1 - \sigma(\lambda) \cdot Col_{SO_2} + \frac{1}{2!}(\sigma^2(\lambda) \cdot Col_{SO_2}^2) \quad (7.6)$$

1663

1664

1665 En lugar de la ecuación 7.2, esperamos que:

$$A_{eff} = -\ln(\langle T_{SO_2} \rangle) \quad (7.7)$$

$$\exp(-A_{eff}) = \langle T_{SO_2} \rangle \quad (7.8)$$

1666 y usando la aproximación anterior

$$\left\langle 1 - \sigma \cdot Col_{SO_2} + \frac{1}{2}(\sigma^2 \cdot Col_{SO_2}^2) \right\rangle = \exp(-A_{eff}) \quad (7.9)$$

$$1 - \langle \sigma \rangle Col_{SO_2} + \frac{\langle \sigma^2 \rangle}{2} Col_{SO_2}^2 = \exp(-A_{eff}) \quad (7.10)$$

1667

1668

1669 la expresión cuadrática de Col_{SO_2} tiene dos soluciones matemáticas para las cuales la
 1670 segunda solución se completa con el hecho de que $Col_{SO_2} = 0$ pertenece a $A_{eff} = 0$.

$$Col_{SO_2} = \frac{\langle \sigma \rangle}{\langle \sigma^2 \rangle} \left(1 \pm \sqrt{1 - 2 \cdot \frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma \rangle^2} \cdot (1 - e^{-A_{eff}})} \right) \quad (7.11)$$

$$Col_{SO_2} = \frac{\langle \sigma \rangle}{\langle \sigma^2 \rangle} \left(1 - \sqrt{1 - 2 \cdot \frac{\langle \sigma^2 \rangle}{\langle \sigma \rangle^2} \cdot (1 - e^{-A_{eff}})} \right) \quad (7.12)$$

1671

1672

1673 La expansión de Taylor de la Col_{SO_2} es expresada como función de A_{eff} que está
 1674 alrededor de $A_{eff} = 0$ hasta que el término cuadrático da como resultado la siguiente
 1675 aproximación:

$$Col_{SO_2} \approx \underbrace{\frac{1}{\langle \sigma \rangle}}_{=:CL} \cdot A_{eff} + \underbrace{\frac{\langle \sigma^2 \rangle - \langle \sigma \rangle^2}{2\langle \sigma \rangle^3}}_{=:CQ} \cdot A_{eff}^2 \quad (7.13)$$

1676

1677

1678 donde los términos CL y CQ representan la calibración lineal y cuadrática, respecti-
 1679 vamente. La Figura 7.8c,d,e,y f, muestra varios ejemplos del rango espectral alrededor
 1680 de los 300a, 300b, 307 y 310 nm, respectivamente donde el término cuadrático es im-
 1681 portante para las columnas inclinadas de SO_2 que superan las 6000 ppm*m.

1682

1683 7.4. Re-calibración utilizando dos filtros de interfe- 1684 rencia

1685 Para entender la diferencia en la cantidad recuperada de la columna de SO_2 , se necesi-
 1686 tan aplicar tres pasos, a) derivar un modelo de cómo el factor de calibración verdadero
 1687 pero desconocido está relacionado con la diferencia relativa de la recuperación de SO_2
 1688 entre dos filtros. Aquí la recuperación de SO_2 se calcula con la calibración cuadrática,
 1689 b) medir con dos filtros que tienen diferente sensibilidad en los cambios de la intensi-
 1690 dad de fondo (300a y 310 nm, por ejemplo), y c) corregir los resultados de b), ver la
 1691 ecuación 7.2.

1692 El modelo (punto a), requiere conocer la verdadera cantidad de columna de SO_2 , que

1693 sólo se conoce al hacer las mediciones de celda para la calibración. El error en la
 1694 recuperación de bióxido de azufre ingresa mediante el uso de un factor de calibración
 1695 generalizado que no se ha determinado con la misma intensidad de fondo.

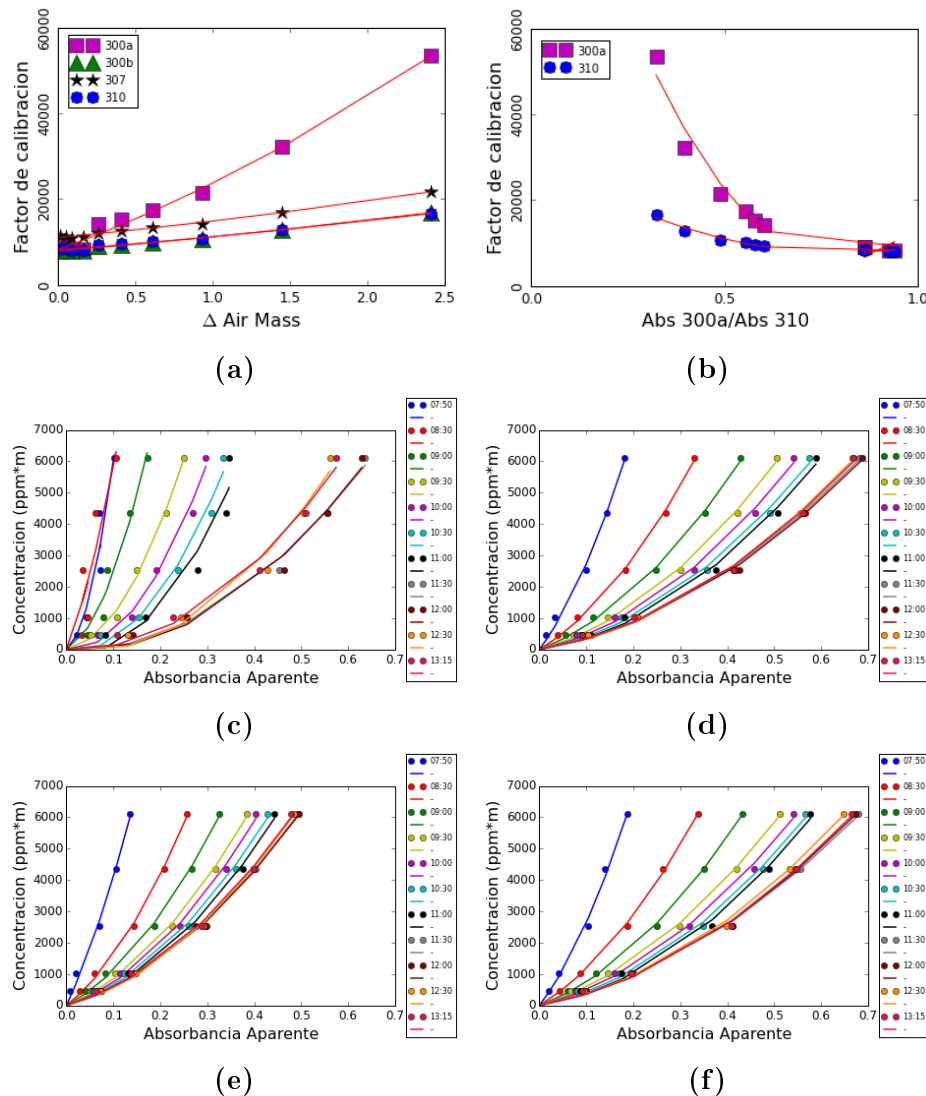


Figura 7.8: Los puntos de calibración se obtuvieron en la estación de Alzomoni, con la lente de 50 mm en diferentes momentos del día. a) Factor Air Mass ($\frac{1}{\cos SZA-1}$) por diferentes filtros paso de banda. Los filtros de 300a and 300b tienen 10 y 25 nm de ancho de banda, respectivamente; b) Relación entre el factor de calibración y la absorbancia por dos filtros. 300a y 310 nm; Las gráficas en figura c), d), e) y f) representan los puntos de calibración de los filtros de 300a, 300b, 307 y 310, respectivamente. Las mediciones se adquirieron cada 30 minutos.

1696 La figura 7.8b representa los factores de calibración usando la misma escala del eje
 1697 y contra la relación de la “absorbancia” de dos filtros en el eje x . La absorbancia se
 1698 calculó teniendo en cuenta la absorbancia de la celda con la concentración más alta
 1699 (6097 ppm*m, en este caso).

$$SO_2 = (CL_0^{300a} + CL_1^{300a} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{300a} \quad (7.14)$$

$$SO_2 = (CL_0^{310} + CL_1^{310} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{310}$$

1700

1701

1702 donde A_{eff} es la absorbancia efectiva del filtro ($A = -\ln(I_{pluma}/I_{fondo})$), CL_0 es el off-
 1703 set de la calibración lineal, CL_1 es la pendiente de la calibración lineal y el $\Delta airmass$
 1704 es la variación del factor air mass durante el día (Figura 7.8a). La pendiente y el
 1705 coeficiente de determinación (R^2) son diferentes para cada relación entre dos filtros.
 1706 De la calibración teórica, en la sección 7.1, se espera un comportamiento sistemático
 1707 de la cantidad recuperada de la columna de SO_2 para todos los filtros. La aplicación
 1708 de este concepto tan simple es, sin embargo, limitada ya que de un lado hay fugas
 1709 ópticas (sec. 4.3) y de el otro lado hay varias razones por las cuales la intensidad de
 1710 fondo está cambiando, 1) la absorción del O_3 y otras especies cambia con el ángulo
 1711 cenital solar y 2) tanto el esparcimiento Mie como el de Rayleigh, también cambian.
 1712 Las líneas rectas ajustadas describen un modelo de corrección, cómo la diferencia re-
 1713 presentada en la relación de la absorbancia recuperada por un factor de calibración
 1714 fijo permite obtener los factores de calibración corregidos y corregir la cantidad de
 1715 bióxido de azufre. Por lo tanto, el mencionado modelo teórico simple no es válido y no
 1716 puede explicar en ningún caso el modelo de corrección encontrado experimentalmente.

1717 7.5. Calibración a posteriori usando 4 filtros pasa 1718 banda

1719 Como se muestra en las secciones anteriores, la calibración debe realizarse utilizando
 1720 un factor de calibración lineal (CL) y cuadrático (CQ) y ambos dependen de la inten-
 1721 sidad de fondo. La explicación más simple para los cambios en la intensidad del fondo
 1722 es el cambio de la longitud del camino de la luz del sol debido al ángulo cenital del sol,
 1723 llamado factor airmass $\frac{1}{\cos(SZA)}$ or $\Delta airmass \frac{1}{\cos(SZA)} - 1$. Especialmente debido
 1724 a la absorción de ozono estratosférico, que absorbe más fuerte a menor longitud de
 1725 onda, la media ponderada de la sección transversal de SO_2 podría cambiarse a valores
 1726 de absorción menores y de longitud de onda más largos y, por lo tanto, los factores
 1727 de calibración podrían aumentar sistemáticamente con el $\Delta airmass$.

1728 La parametrización con el factor $\Delta airmass$ es solo una simplificación, se asume que
 1729 el estado de la atmósfera resultaba bastante constante durante el tiempo en que se

1730 realizaron las diversas calibraciones en diferentes ángulos cenitales solares, pero tam-
 1731 bién podría llamarse ΔCol_{O_3} y ser negativo si la concentración y no la longitud del
 1732 camino, está cambiando.

1733 Los factores CL_0 y CQ_0 describen los factores de calibración lineal y cuadrático para
 1734 el estado atmosférico en el día en que se realizó la calibración y la mayor parte del
 1735 año en la situación ficticia donde el sol se encuentre en el cenit ($SZA=0$).

1736 Los parámetros CL_1 y CQ_1 describen cómo los factores de calibración CL y CQ au-
 1737 mentan linealmente mediante el aumento del camino del Δ airmass en el día de la
 1738 calibración o con el cambio en la columna de ozono en la atmósfera, lo que podría
 1739 explicar incluso una disminución del parámetro del modelo Δ airmass <0 .

1740 Como se muestra en esta sección, la dependencia de los factores de calibración en los
 1741 diferentes filtros es diferente para cada filtro y, por lo tanto, el parámetro Δ airmass
 1742 se puede reconstruir a partir del uso sinérgico de diferentes filtros paso de banda.

$$\begin{aligned}
 SO_2 &= (CL_0^{300a} + CL_1^{300a} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{300a} + \\
 &\quad (CQ_0^{300a} + CQ_1^{300a} \cdot \Delta airmass) \cdot (A_{eff}^{300a})^2 \\
 \\
 SO_2 &= (CL_0^{300b} + CL_1^{300b} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{300b} + \\
 &\quad (CQ_0^{300b} + CQ_1^{300b} \cdot \Delta airmass) \cdot (A_{eff}^{300b})^2 \\
 &\hspace{20em} (7.15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 SO_2 &= (CL_0^{307} + CL_1^{307} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{307} + \\
 &\quad (CQ_0^{307} + CQ_1^{307} \cdot \Delta airmass) \cdot (A_{eff}^{307})^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 SO_2 &= (CL_0^{310} + CL_1^{310} \cdot \Delta airmass) \cdot A_{eff}^{310} + \\
 &\quad (CQ_0^{310} + CQ_1^{310} \cdot \Delta airmass) \cdot (A_{eff}^{310})^2
 \end{aligned}$$

1743

1744

1745 Las columnas inclinadas de SO_2 y el air mass son las cantidades que estamos buscando
 1746 y, por lo tanto, reorganizamos las ecuaciones 7.15 en la siguiente manera:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} CL_0^{300a} A_{eff}^{300a} + (CQ_0^{300a} \cdot (A_{eff}^{300a})^2) \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}}_y = K \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} SO_2 \\ \Delta airmass \end{pmatrix}}_x \quad (7.16)$$

1747

1748 La matriz K de acuerdo con la ecuación 7.15, se puede expresar de la siguiente forma:

$$K = \begin{pmatrix} 1 & -(CL_1^{300a} A_{eff}^{300a} + CQ_1^{300a} (A_{eff}^{300a})^2) \\ 1 & -(CL_1^{300b} A_{eff}^{300b} + CQ_1^{300b} (A_{eff}^{300b})^2) \\ 1 & -(CL_1^{307} A_{eff}^{307} + CQ_1^{307} (A_{eff}^{307})^2) \\ 1 & -(CL_1^{310} A_{eff}^{310} + CQ_1^{310} (A_{eff}^{310})^2) \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

1749

1750

1751 De acuerdo con la adaptación de mínimos cuadrados (ec. 7.17), obtenemos la can-
1752 tidad desconocida como componentes del vector del estado de la atmósfera $x =$
1753 $(SO_2; \Delta airmass)$.

$$x = (K^T K)^{-1} K^T \cdot y \quad (7.18)$$

1754

1755

1756 Los parámetros de SO_2 y A_{eff} así como $(A_{eff})^2$ en las ecuaciones 7.15, 7.16 y 7.17
1757 para cada filtro en los vectores x, y y en la matriz K , tienen el mismo número de ele-
1758 mentos, que pueden elegirse como compensación de la simplicidad, robustez, tiempo
1759 de procesamiento y disponibilidad de memoria computacional. Si el SO_2 está en x
1760 como valor promedio y como escalar los parámetros A_{eff} y A_{eff}^2 son también valores
1761 promedio, pero si SO_2 y A_{eff} así como A_{eff}^2 están relacionados con los píxeles elegidos
1762 como en el ejemplo presentado, el 1 en la ecuación 21 representa la matriz de identidad
1763 con el número de dimensiones correspondiente.

1764 En el ejemplo presentado en figura 7.9, se seleccionaron los píxeles con una absorben-
1765 cia efectiva de más de 0,35 con el filtro de 310 nm, con el título índice booleano. El
1766 modelo para recuperar un “best” factor de calibración se muestra en la figura 7.9. Se
1767 usaron cuatro filtros para obtener un único valor absoluto de calibración para cada
1768 filtro. Utilizamos tres modelos diferentes: a) calibración lineal, sin dependencia del air
1769 mass, b) calibración cuadrática, sin dependencia de air mass y c) calibración cuadrá-
1770 tica con dependencia del air mass. En cada imagen podemos apreciar que la detección
1771 de la pluma cambia entre un modelo y el otro. Varios pasos se han tomado para llegar
1772 a la mejor calibración, primero elegir una serie de tiempo diaria sin nubes y con una
1773 pluma volcánica bien visible, luego se utilizó un índice booleano para distinguir los
1774 mismos píxeles de pluma en cada imagen para los diversos filtros y finalmente se apli-
1775 caron varios modelos para obtener la mejor estimación de la concentración del SO_2
1776 (última imagen en la figura 7.9).

1777

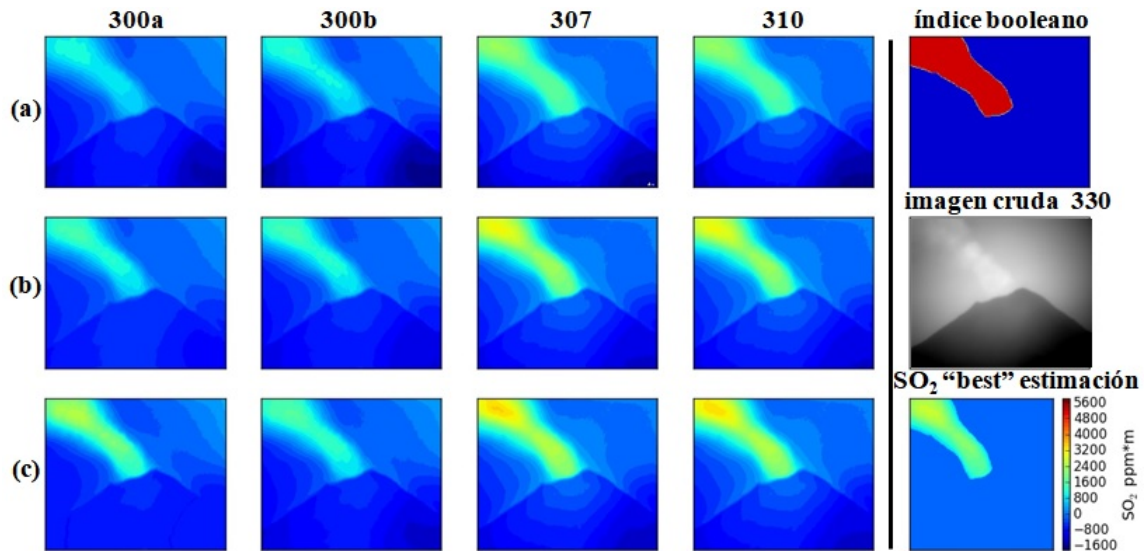
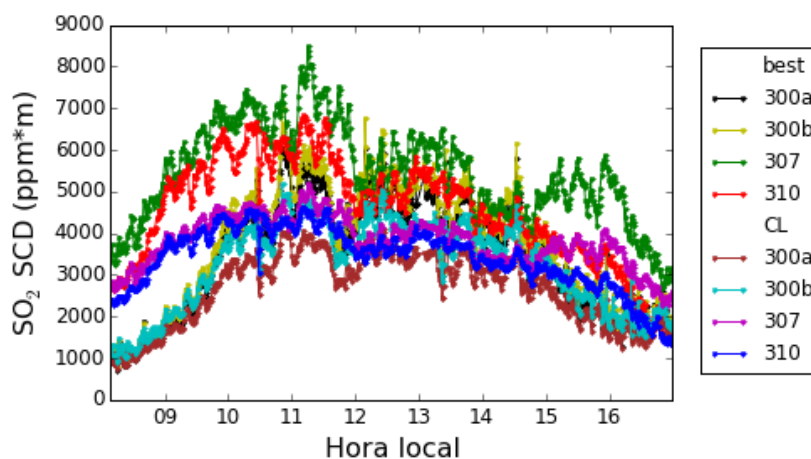


Figura 7.9: Ejemplo de la “mejor” calibración usando 4 filtros paso de banda diferentes. Varias imágenes de un día de medición de la pluma del volcán Popocatépetl se aplicaron a los modelos desarrollados para llegar a la mejor calibración: a) calibración lineal, sin dependencia del air mass, b) calibración cuadrática, sin dependencia del air mass, y c) calibración cuadrática, con dependencia del air mass.

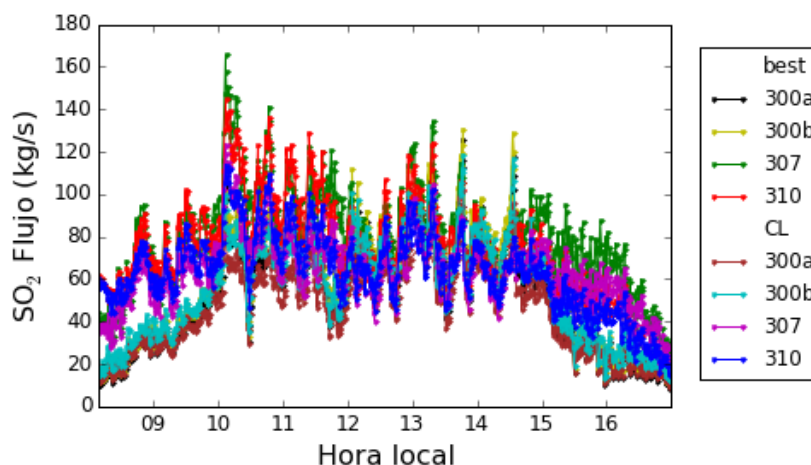
Tabla 7.5: Promedio de los valores de columna inclinada (SCD) y flujo obtenidos por 4 filtros paso de banda tomando como ejemplo un día de medición. Los resultados de la comparación entre la calibración cuadrática (best) y la lineal (CL) se denotan en el porcentaje de subestimación. El flujo está expresado en kg/s y el SCD en ppm*m.

Filtros(nm)	300	300	307	310
Ancho de banda(nm)	10	25	25	10
SO_2 CL SCD	2659.3	3208.1	3820.2	3428.5
SO_2 best SCD	3451.5	3714.4	5473.5	4552.2
SO_2 CL Flujo	46.0	55.8	64.2	63.9
SO_2 best Flujo	52.8	57.6	79.2	74.2
SCD subestimado(%)	22	13	30	24
Flujo subestimado(%)	12	3	19	13

1778 El modelo utilizado por la calibración cuadrática, dependiente del factor air mass,
1779 recupera cantidades de SO_2 más concentradas. En un solo caso, con el filtro de 300b
1780 el modelo no consigue obtener valores de concentración muy diferentes de los valo-
1781 res recuperados con la calibración lineal. Probablemente el problema es la banda de
1782 absorción del filtro y su ancho de banda, que recolecta fotones de una banda más
1783 ancha en comparación al filtro de 300a, donde la mayoría solo traen ruidos y poca
1784 información sobre el absorbente (i.e. el SO_2). En la figura 7.10 y en la tabla 7.5 se
1785 muestran los resultados, para diferentes filtros, entre la calibración cuadrática y las
1786 celdas de cuarzo (calibración lineal).



(a)



(b)

Figura 7.10: Ejemplo de serie de tiempo de un día, 24 de enero 2017, de SCD (a) y flujo (b), del volcán Popocatépetl. En ambas gráficas se muestra una comparación entre la calibración cuadrática (best) y la lineal (CL).

1787 Capítulo 8

1788 Resultados

1789 8.1. Recuperación de la columna de densidad del SO₂

1790 Este trabajo consistió en la estimación de la columna de densidad del bióxido de azu-
1791 fre a partir de imágenes espectrales, en el rango ultravioleta, de la pluma del volcán
1792 Popocatepetl. Las mediciones se hicieron desde la estación atmosférica de Altzomoni
1793 (19.1187 °N, 98.6552 °W, 3985 m s.n.m) y se tomaron en cuenta aquellas realizadas
1794 desde septiembre 2016 hasta mayo 2018.

1795 Las imágenes adquiridas fueron procesadas con el código de recuperación desarrollado
1796 en el transcurso del doctorado. Uno de los primeros pasos del código es aplicar un bin-
1797 ning a las imágenes tomadas con la cámara UV. El binning permite tener imágenes
1798 con una resolución menor que la original, se pasa de 1523x1024 pixeles y se disminuye
1799 a una resolución de 192x128 pixeles. Esto se consideró necesario por la gran cantidad
1800 de datos, más o menos un día completo de medición de 8 horas nos regresaba un 15
1801 GB de de imágenes por filtro.

1802 El segundo paso antes de calcular la columna de densidad fue la corrección de los
1803 errores de la cámara UV, como vignetting, el gradiente del cielo (flattening) y la di-
1804 lución de la luz (sec. 6). Una vez corregidos estos errores se pasó a una de las partes
1805 más fundamental del proceso de desarrollo de la cámara SO₂, la calibración. Sin una
1806 buena calibración no se pueden obtener datos confiables. Esto se logró llenando nues-
1807 tras propias celdas de calibración y midiendo estas últimas en Altzomoni. Obtenidos
1808 los factores de calibración para cada filtro, conseguimos calcular la densidad de la
1809 columna inclinada.

1810 Los datos reportados en figura 8.1 representan el valor de densidad de columna de
1811 SO₂ promedio de la pluma volcánica detectada por la cámara UV. La mayoría de
1812 los puntos están concentrados sobretodo en las horas centrales del día, donde llega al
1813 instrumento una buena cantidad de luz y se obtienen mejores mediciones. En la figura

1814 8.1, se muestra la serie de tiempo diaria de un año de mediciones de SO_2 de la pluma
 1815 del volcán Popocatépetl.

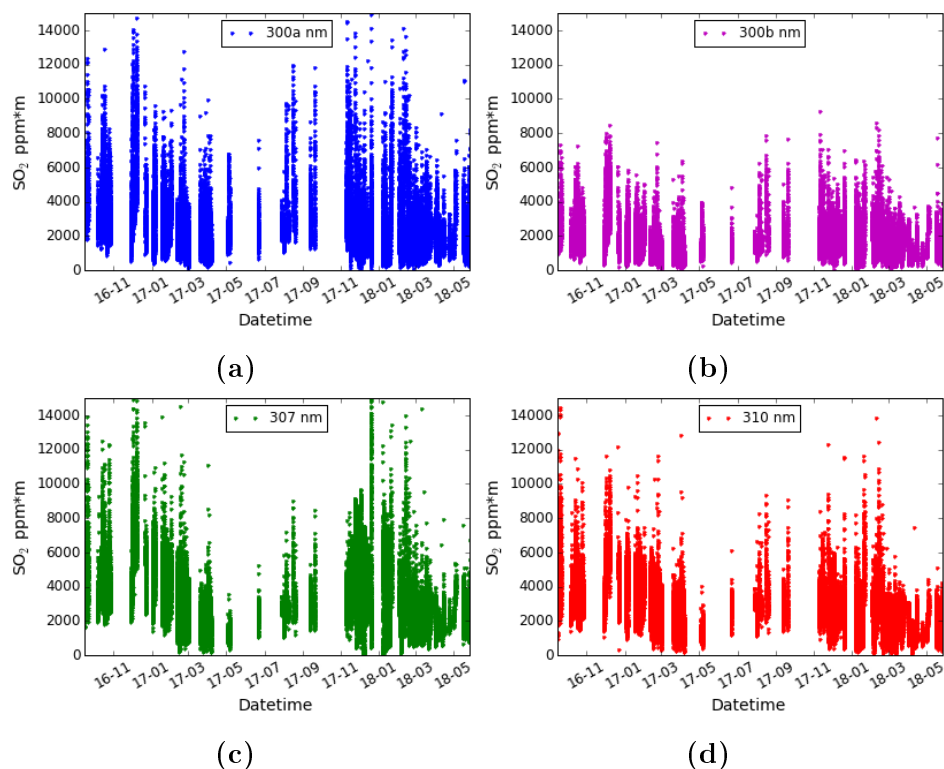


Figura 8.1: Serie de tiempo diaria de columna inclinada de densidad del bioxido de azufre de la pluma del volcán Popocatépetl desde el 16 de septiembre 2016 hasta el 25 de mayo 2018. En a), b) c) y d) las serie de tiempo con los filtros de 300a, 300b, 307 y 310 nm, respectivamente.

1816 Los resultados del análisis del código de recuperación de la columna de SO_2 muestran
 1817 una tendencia muy parecida entre los diferentes filtros de interferencia. Los valores
 1818 mayores se concentraron en los primeros meses de medición, entre septiembre 2016
 1819 y febrero 2017, y una caída de las concentraciones en los meses, entre abril y sep-
 1820 tiembre 2017 para subir de nuevo en los meses entre diciembre 2017 y febrero 2018.
 1821 Las explicaciones pueden ser varias, i) las dinámicas internas del volcán jugaron un
 1822 rol importante, generando menos salida de SO_2 , ii) las condiciones climáticas (nubes
 1823 o lluvia) no permitieron medir por muchos días seguidos, así que se perdieron datos
 1824 y posibilidad de obtener mejores imágenes y iii) subestimación del SO_2 debido a la
 1825 dirección de salida de la pluma.

1826 La diferencia entre los varios filtros se enfocan sobretodo en los valores de columna
 1827 ($\text{ppm} \cdot \text{m}$ o molec/cm^2) recuperada. En la literatura los filtros más usados para recupe-
 1828 rar la cantidad de bióxido de azufre de la pluma volcánica son los de 307 y 310 nm. El
 1829 uso de estos filtros es un compromiso entre fotones capturados y la absorción del SO_2
 1830 en esta longitud de onda (Fig. 4.2). Los filtros de 300 nm, sobretodo el filtro de 300

1831 con ancho de banda de 10 nm (300a), resultaron válidos para la recuperación del gas
 1832 y en muchos casos recuperaron una densidad de la columna más alta en comparación
 1833 con los filtros de 307 y 310 nm.

Tabla 8.1: Valores promedios de concentración en 186 días de medición por 4 filtros pasa banda.

Filtros (nm)	300a	300b	307	310
Concentración (ppm*m)	2467	1634	2760	2604
Concentración (molec/cm ²)	6.63e ¹⁸	4.39e ¹⁸	7.42e ¹⁸	7.0e ¹⁸

1834 En la tabla 8.1 se aprecian los valores promedios en ppm*m o en molec/cm² de 80
 1835 días de medición de la pluma del volcán Popocatepetl. El valor promedio más alto
 1836 se registra en el filtro de 307, con 3307 ppm*m y el más bajo en el filtro de 300b,
 1837 con 1693 ppm*m. El filtro de 300b se presenta como una anomalía en las mediciones,
 1838 probable la causa sea el ancho de banda de 25 nm, que no permite de poder obtener
 1839 valores de SO₂ confiables o cercanos a los valores de los otros filtros. El ancho de banda
 1840 más largo permite recolectar más fotones pero al mismo tiempo junta informaciones
 1841 afuera del rango de absorción del bióxido de azufre y probable eso genera problema
 1842 en la concentración final.

Tabla 8.2: Valores mensuales promedio desde septiembre 2016 hasta mayo 2018, expresados en ppm*m, para 4 filtros pasa banda.

Filtros	Meses																				
	sept	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sept	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may
Días de medición	5	12	3	7	17	15	11	4	3	2	2	4	3	-	17	12	13	21	16	9	10
300a	4171	3948	2990	4945	2778	2108	2265	2114	2474	2262	2263	5221	3402	-	2750	2070	1987	2264	1982	1856	2052
300b	2424	2331	1779	2928	1667	1258	1281	1277	1425	1315	1348	2645	1992	-	1773	1670	1634	1813	1317	1304	1431
307	3860	3843	3408	5113	3591	3305	1837	2515	2808	2590	2655	4548	3923	-	3154	3313	2800	2326	1834	1719	1983
310	3224	2943	2494	3800	2843	2179	1815	1810	1020	2186	1973	2716	2337	-	2245	1979	1844	1914	1414	1414	1346

1843 En la tabla 8.2 los valores mensuales promedios de los 4 filtros de interferencia. La
 1844 recuperación de la columna de densidad también en el caso mensual es baja en el filtro
 1845 de 300b en comparación con los otros filtros. Solo en el mes de mayo la concentración
 1846 recuperada del filtro de 300b es mayor que la del filtro de 310, una pequeña anomalía
 1847 en el conjunto de datos.

1848 Los meses donde las concentraciones recuperadas son más altas son los primeros donde
 1849 se pudo medir, de septiembre hasta diciembre 2016 y desde diciembre 2017 hasta
 1850 febrero 2018. Probablemente durante estos meses, se juntaron todas las condiciones
 1851 esperadas y favorables (cielo limpio, buena actividad del volcán etc.) para obtener
 1852 buenas mediciones. En general conociendo las condiciones climáticas en el área del
 1853 Popocatepetl en los diferentes meses, es más probable obtener más mediciones en

1854 periodos de octubre/noviembre hasta marzo/abril, donde hay menos precipitaciones
 1855 y cielo despejado. En la figura 8.2 se muestra la correlación entre los varios filtros,
 1856 representados por promedios diarios. En las tres gráficas se ven buenas correlaciones,
 1857 con valores de más o menos 0.60. La correlación más baja se encuentra entre el filtro
 1858 de 300a y 310 nm (Tabla 8.3), los dos filtros extremos en sentido de longitud de onda
 1859 y transmitancia. Por otro lado, el valor de correlación más alto es de 0.60 entre los
 1860 filtros de 307 y 310 nm (Tabla 8.3).

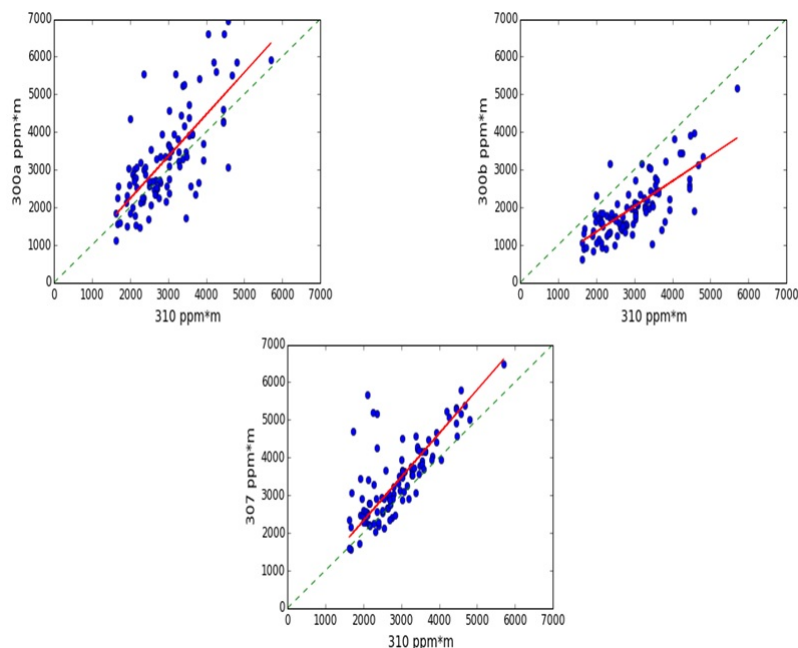


Figura 8.2: Gráficos de correlación entre los 4 filtros. Están representados 186 puntos de medición, donde cada punto es el promedio diario de concentración en ppm*m.

Tabla 8.3: Resumen de los valores de correlación (R^2) de la columna de densidad entre los filtros de 300a, 300b y 307 nm en comparación con el filtro de 310 nm.

Filtros	300a/310	300b/310	307/310
Pendiente	1.12	0.67	1.16
Error	0.029	0.016	0.023
Correlación	0.53	0.60	0.53

1861 En todas las gráficas el filtro de 310 nm, descrito en la literatura como el mejor filtro
 1862 para medir concentraciones y flujo, fue puesto en el eje x para poder validar la bondad
 1863 de los otros filtros. Los resultados están representados en la table 8.3 y indican cómo
 1864 el filtro de 300a y 307 dieron valores de densidad de columna superiores al filtro de
 1865 310 nm, eso se expresa con valores de pendiente mayores a 1.

1866 8.2. Cálculo flujo de gas volcánico

1867 El flujo (ϕ), expresado por la ley de Gauss, es una medida cuantitativa de la cantidad
 1868 de líneas de fuerza de un campo vectorial que pasa perpendicularmente a través de
 1869 una superficie (S).

1870 Para poder calcular el flujo volcánico varios factores tienen que tomarse en cuenta,
 1871 entre las cuales están i) pasar de ppm*m a kg/m² aplicando un factor de conversión
 1872 (ec. 8.1), ii) calcular la altura de la pluma (Fig. 8.3), iii) obtener las velocidades del
 1873 viento y iiiii) conocer el tamaño del pixel de la imagen.

1874 El factor de conversión permite de transformar los datos de ppm*m a kg/m², así como
 1875 explicado en la siguiente ecuación 8.1:

$$Conv. = 1e^{-6} \cdot \frac{MM \cdot P}{k_B \cdot T(K)} / NA = 2.71e^{-6} \quad (8.1)$$

1876

1877 donde MM es la masa molar del SO₂, P es la presión en Pascal a nivel del mar, k_B
 1878 es la constante de Boltzmann, T es la temperatura promedio de la tierra en grados
 1879 Kelvin y NA es el numero de Avogadro.

1880 Una vez obtenido el factor de conversión, el paso siguiente es calcular el valor de
 1881 velocidad del viento y su componente.

$$Velocidad\ viento = \sqrt{u^2 + v^2} \quad (8.2)$$

$$Componente = \arctan \frac{U}{V} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (8.3)$$

1882

1883 Las componentes u y v son, respectivamente, la "Zonal Velocity" (componente del
 1884 viento horizontal hacia el este) y "Meridional Velocity" (componente del viento ho-
 1885 rizontal hacia el norte). El modelo WRF (Weather Research and Forecasting, por
 1886 su sigla en inglés) es un sistema numérico de circulación global desarrollado por la
 1887 predicción de las condiciones climáticas en mesoescala. El WRF puede producir simu-
 1888 laciones basadas en las condiciones atmosféricas reales (observaciones y análisis) o en
 1889 condiciones idealizadas. Se usaron los valores de u y v de las salidas del modelo WRF
 1890 que se corren operativamente por el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM
 1891 [Reynoso and Mora-Ramírez, 2017]. El modelo regresa valores de componentes a di-
 1892 ferentes alturas de la atmósfera y en distintas horas del día. Conocer la exacta altura
 1893 del la pluma volcánica es de fundamental importancia para poder escoger los valores
 1894 correctos de u y v . La altura de la pluma se puede calcular desde una imagen 2D

1895 del volcán tomada con la cámara UV y conociendo el tamaño del pixel de la imagen
1896 mencionada (Fig. 8.3).

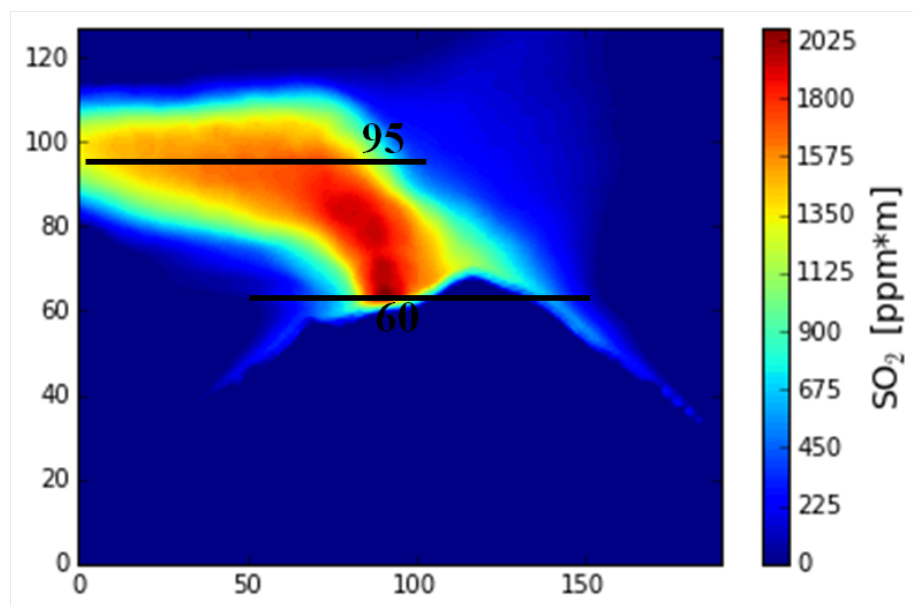


Figura 8.3: Imagen procesada tomada desde el Observatorio Atmosferico de Altzomoni, desde 11 km del volcán Popocatépetl. Las faldas del volcán y la pluma son muy evidentes. En los bordes de la imagen, vertical y horizontal, se puede apreciar el número de pixel de cada lado. Los valores de 60, altura del cráter, y 95, altura promedio de la pluma, enfatizan la técnica usada por saber la altura de la pluma.

1897 El tamaño del pixel en la imagen es de 16 metros, valor obtenido teniendo en cuenta
1898 el binning aplicado a la imagen cruda original, distancia focal de la lente y la distancia
1899 desde el volcán. En la figura 8.3 los dos números puestos en la imagen identifican el
1900 valor del pixel a nivel del cráter (60 pixel) y a nivel de la pluma (95 pixel). Sabiendo
1901 estos valores y conociendo la altura del cráter del volcán (5426 metros) podemos cal-
1902 cular la altura de la pluma para esta imagen, aproximadamente 5986 metros.
1903 Todo eso sirvió para llegar a obtener los datos de flujo en kg/s, valor adquirido mul-
1904 tiplicando los datos en ppm*m por el factor de conversión, la velocidad del viento (en
1905 m/s) y el tamaño del pixel (en metros).

1906 8.3. Serie de tiempo de flujo de SO₂ del volcán Po- 1907 pocatépetl

1908 Ha sido de suma importancia desde ya varias décadas para el monitoreo volcánico,
1909 conocer los flujos del gas SO₂ para conocer el estado de su actividad e identificar cam-
1910 bios el equilibrio de la cámara magmática. Los resultados obtenidos, representados

8.3. SERIE DE TIEMPO DE FLUJO DE SO₂ DEL VOLCÁN POPOCATÉPETL91

1911 en figura 8.4, muestran, como en el caso de los datos de densidad de columna pre-
1912 sentados en la figura 8.1, una tendencia parecida a partir del uso de los varios filtros.
1913 En comparación con los valores de concentración, el flujo dio resultados cercanos a
1914 cero o muy bajos. Eso se debe a la técnica de cómo se mide el flujo y la necesidad
1915 de poner una superficie por donde pase la pluma. Cuando la pluma no es muy evi-
1916 dente o tiene una dirección preferente afuera del campo de visión de la cámara, eso
1917 genera subestimación del flujo de SO₂. Para calcular el flujo, en el código de recupe-
1918 ración, utilizamos un “umbral” necesario para discriminar partes de la pluma que no
1919 queremos en el cálculo final. De esa manera no tomamos en cuenta las partes más
1920 diluidas de la pluma, para así poder recuperar valores de flujo más confiables. Una
1921 vez que el gas sale del cráter del volcán en un determinado tiempo se equilibra con la
1922 atmósfera, sigue la dirección preferente de los vientos y empieza a diluirse, bajando
1923 la concentración del SO₂ y en consecuencia del flujo recuperado.

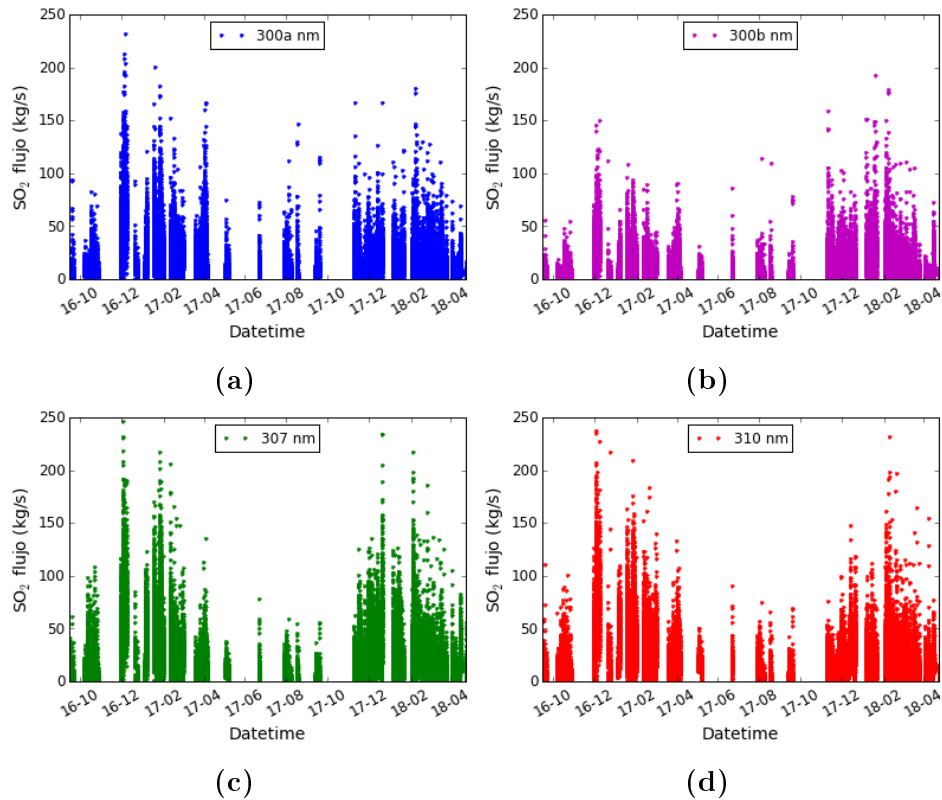


Figura 8.4: Serie de tiempo diaria de flujo del volcán Popocatépetl desde septiembre 2016 hasta mayo 2018. En a), b) c) y d) las serie de tiempo con los filtros de 300a, 300b, 307 y 310 nm, respectivamente.

1924 Los resultados de flujos promedios (Tabla 8.4) de los 186 días de medición dieron
1925 valores muy bajos por el filtro de 300b nm, como en el caso de la concentración. El
1926 filtro de 307 nm dio los flujos más altos, alrededor de lo 23 kg/s. En este caso, diferente
1927 si lo comparamos con los resultados de la concentración, los filtros de 300a y 310 nm

dieron valores de flujo muy parecidos, como es evidente en tabla 8.4.

Tabla 8.4: Valores promedios de flujo (kg/s y t/d) en 186 días de medición por 4 filtros paso de banda.

Filtros (nm)	300a	300b	307	310
Flujo (kg/s)	18.3	14.2	23.4	22.1
Flujo (t/d)	1581	1226	2021	1909

La tabla 8.5 resume las estimaciones mensuales promedio del flujo en kg/s. Los valores más altos se registraron por todos los filtros en los meses de noviembre, diciembre y enero, donde las condiciones climáticas permitieron buena visibilidad y estimación del flujo. En los meses desde abril hasta septiembre 2017 la estimación del flujo regresa valores inferiores a los precedentes meses. En muy pocos días fue posible medir y en estos días los valores no superan los 10 kg/s por todos los filtros. Como en el caso de la recuperación de la columna de densidad, la estimación más baja del flujo es representada por el filtro de 300b y la más alta por el filtro de 307.

Tabla 8.5: Valores mensuales promedio de flujo desde septiembre 2016 hasta mayo 2018, expresados en kg/s, por 4 filtros pasa banda.

Filtros	Meses																				
	sept	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may	jun	jul	ago	sept	oct	nov	dic	ene	feb	mar	abr	may
Días de medición	5	12	3	7	17	15	–	4	3	2	2	4	3	–	17	12	13	21	16	9	10
300a	8.6	10.3	28	52.2	25.7	17.8	16.6	30.6	10.9	14.9	17.9	16.9	13.1	–	13.8	14.3	14.7	17.6	14.5	11.9	8.9
300b	5.2	6.7	16.7	32.6	16.5	10.8	9.8	17.6	6.5	9.3	10.8	10.2	7.8	–	16.4	14.8	17.1	14.8	9.5	10.6	6.2
307	6.5	12.3	33.8	68.6	40.3	20.4	12.5	19.4	11.2	13.9	12.9	8.9	11.4	–	15.5	29.1	21.9	22	16.2	19.2	15.7
310	7	9.8	29.5	62.8	37.6	23.2	18.8	26.9	17.4	19.8	15.6	9.7	13.2	–	11.8	18.2	18.6	22.4	15.9	16.4	12.8

En la figura 8.5 están representados las gráficas de correlaciones del flujo volcánico entre los filtros. Como en el caso de las correlaciones de la concentración en figura 8.2, el filtro de 310 nm fue puesto en el eje x .

Tabla 8.6: Resumen de los valores de correlación (R^2) del flujo entre los filtros de 300a, 300b y 307 nm en comparación con el filtro de 310 nm.

Filtros	300a/310	300b/310	307/310
Pendiente	0.85	0.52	1.03
Error	0.024	0.020	0.020
Correlación	0.83	0.68	0.92

En comparación con los valores de correlación entre los filtros en la concentración, los valores de flujo muestran correlaciones muchas más altas, alrededor de un 0.80

1942 (Tabla 8.6), y en un caso se acerca al valor de 1 entre los filtros de 307 y 310 nm. La
 1943 pendiente es casi del valor de 1 entre los filtros de 300a y 310 nm, lo que demuestra
 1944 la posibilidad de poder utilizar estos dos filtros para obtener estimaciones de SO_2
 1945 confiables con ambos filtros. Como en el caso de la columna de densidad, la pendiente
 1946 más baja se registra en los filtros de 300b y 310 nm. Esto es una confirmación más
 1947 de cómo el filtro de 300b, por lo explicado anteriormente, no se puede utilizar para
 1948 mediciones de de pluma volcánica.

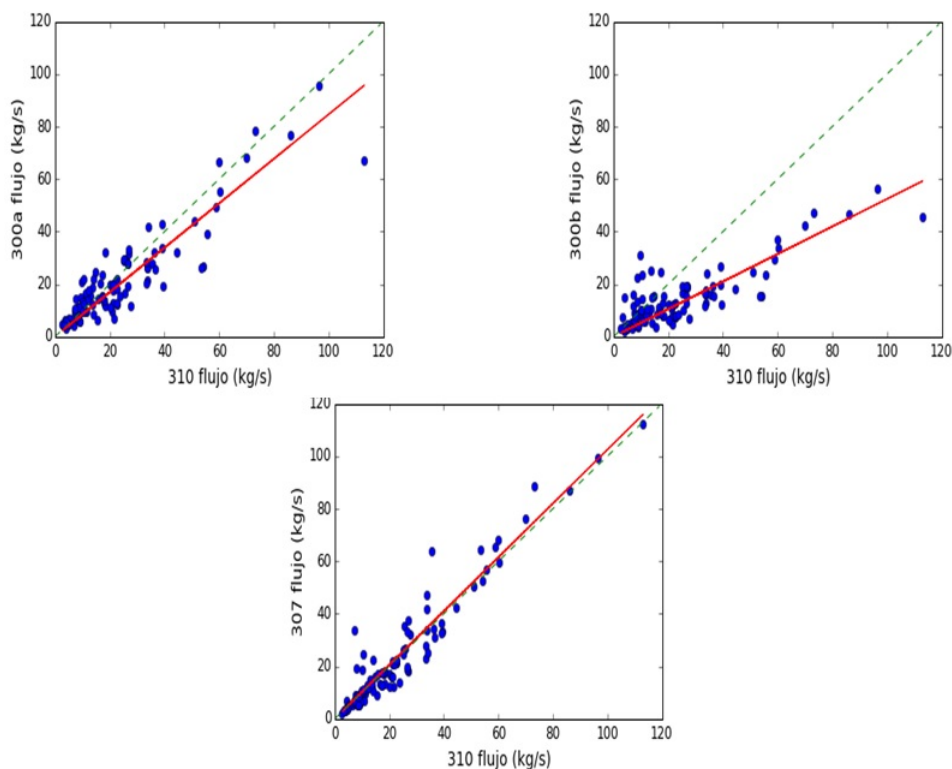


Figura 8.5: Gráficos de correlación entre los 4 filtros de interferencia. 186 puntos de medición están representados, donde cada punto es el promedio diario del flujo en kg/s.

1949 8.4. Comparación entre datos satelitales y de cámara 1950 UV

1951 El instrumento OMI (Ozone Monitoring Instrument) permite medir desde el espacio
 1952 durante su paso sobre la región del volcán Popocatépetl (aproximativamente entre las
 1953 13 y las 14 pm, LT), la densidad de columna de varios compuestos, entre los cuales O_3 ,
 1954 NO_2 , SO_2 , BrO y aerosoles, en diferentes rangos de longitud de onda. Los intervalos
 1955 espectrales que utiliza el OMI [Theys et al., 2015] son i) w1, de 312-326 nm, ii) w2,
 1956 de 325-335 nm y iii) w3, 360-390 nm. El OMI emplea imágenes hiperespectrales para

1957 observar la radiación solar retrodispersada en el visible y el ultravioleta. La resolución
 1958 espacial nominal es de 13x24 km útil para detectar y rastrear fuentes de contamina-
 1959 ción a escala urbana. Las capacidades hiperspectrales mejorarán la detección de las
 1960 cantidades totales de ozono y permiten una autocalibración radiométrica.

1961 Para el cálculo del flujo de SO_2 con el OMI se utilizaron las imágenes y los valo-
 1962 res en masa de bióxido de azufre (Fig. 8.6) descargados en la página de la NASA
 1963 (<https://so2.gsfc.nasa.gov/>).

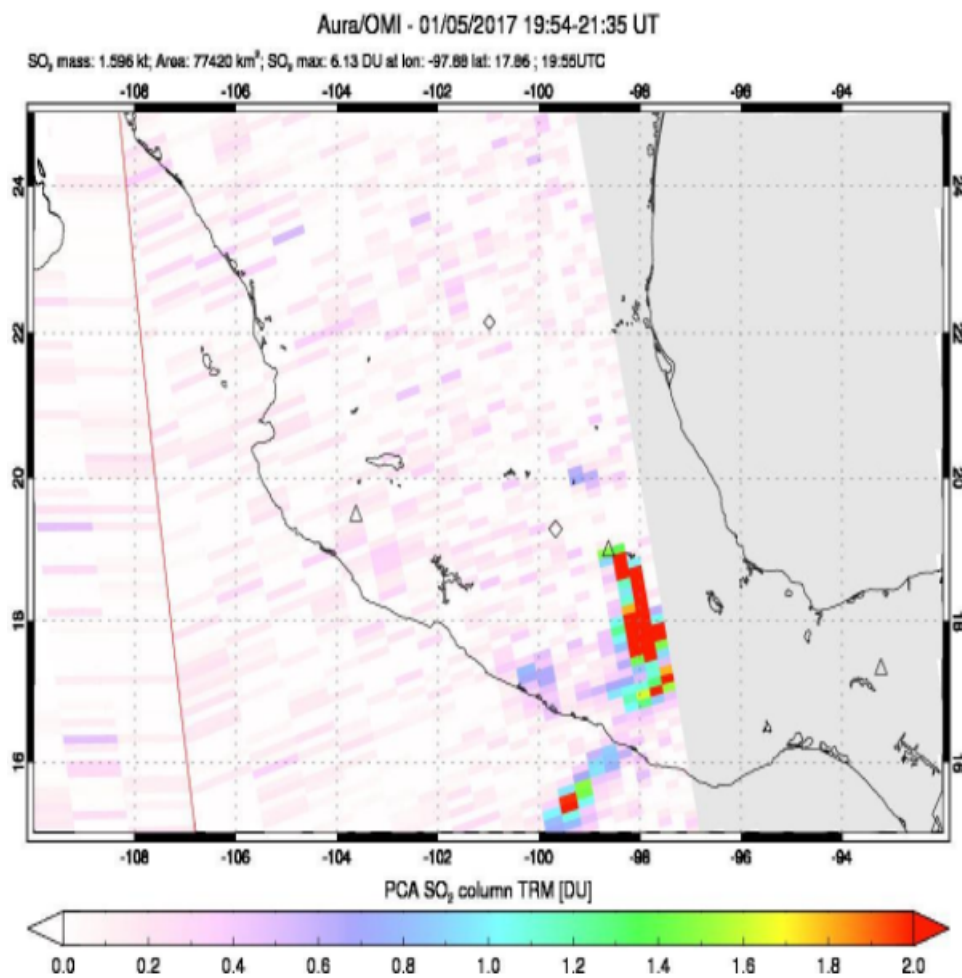


Figura 8.6: Imagen de satélite AURA/OMI, de la pluma del volcán Popocatépetl. La estimación de SO_2 se encuentra en Dobson unit o en masa.

1964 El satélite pasa arriba de México entre las 2 y las 3 de la tarde, detectando el SO_2
 1965 solo en un determinado momento. Para pasar del valor de masa en flujo se tiene que
 1966 tomar en cuenta la distancia recorrida por la pluma y la velocidad del viento (modelo
 1967 WRF). En un año de mediciones con la cámara UV se pudieron comparar 41 días
 1968 entre datos terrestres y de satélite.

1969 En figura 8.7, se presentan los datos del OMI comparados con los 4 filtros paso de
 1970 banda. En general la comparación sirve para validar los datos de satélite y estimar

1971 cuanto se está sub o sobre-estimando el gas o contaminante medido. El promedio de
 1972 la serie de tiempo de 41 días de comparación regresa los valores de flujo medidos por
 1973 la cámara UV que resultan más altos que los datos de OMI (promedio de 1736 t/d).
 1974 Solo en un caso el promedio es más bajo, con el filtro de 300b, que resulta de 1220
 1975 t/d. El filtro de 307 nm detectó un promedio de flujo alrededor de 2265 t/d y el filtro
 1976 de 310 nm recuperó un valor de flujo de 1966 t/d.

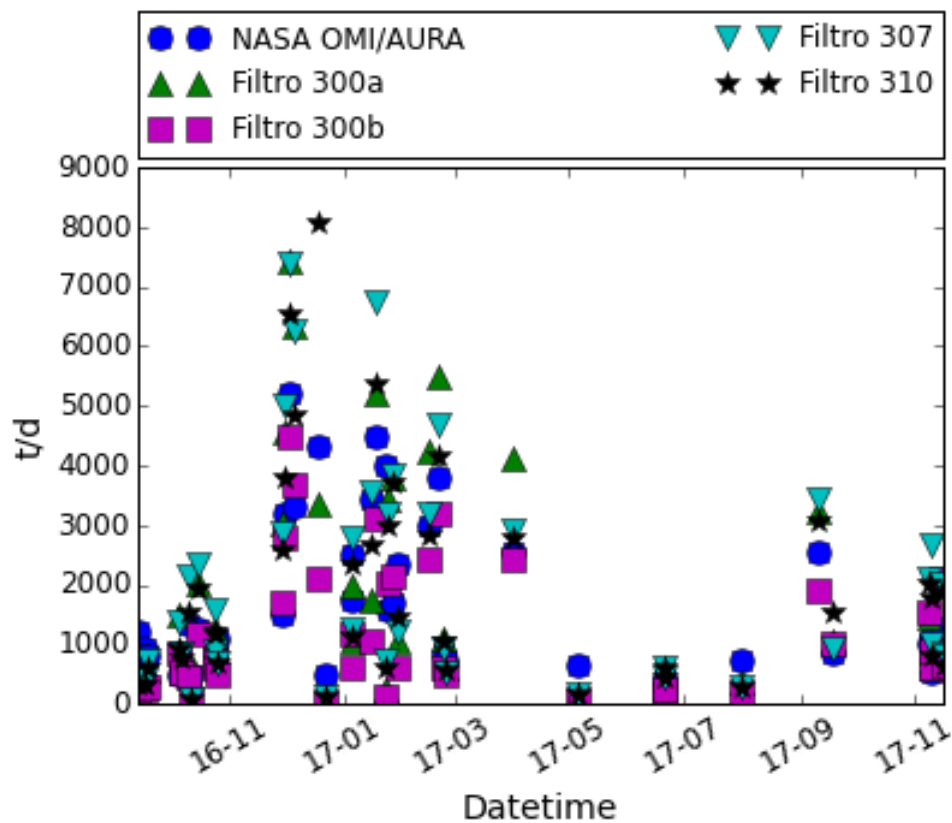


Figura 8.7: Serie de tiempo de comparación entre datos satelitales y terrestres con cámara UV. En la parte superior del gráfico la leyenda para entender los puntos en el plots.

1977 La tendencia es igual para todos los filtros y los datos del OMI, un flujo muy alto se
 1978 registró en los meses finales del 2016 (noviembre/diciembre) y los primeros meses del
 1979 2017 (enero/febrero). Después de estos meses los puntos de comparación registran una
 1980 disminución de la estimación del flujo para subir de nuevo en septiembre del 2017. En
 1981 general, la recuperación del flujo por la cámara UV regresó valores de flujo superiores
 1982 a los datos de OMI.

1983 En la figura 8.8, se muestran gráficos de correlación entre los filtros de interferencia
 1984 y el OMI. Los resultados de los filtros fueron puestos en el eje x para comprobar
 1985 cuando la recuperación del flujo con OMI resulte sub o sobre-estimado. La tabla 8.7
 1986 resume los valores de pendiente y R^2 de las varias gráficas de correlación. La pendiente

1987 regresa valores menores que 1, lo que sugieren la comparación con los resultados de
 1988 cámara UV, el satélite subestima el flujo de SO_2 . En el caso del filtro de 300b, la
 1989 pendiente resulta ser de 1.18, superior a la unidad. Por los filtros de 307 y 310 en
 1990 comparación con el OMI la desviación estándar resulta de un valor alrededor de 0.70,
 1991 por los otros filtros alrededor de los 0.60, como se puede ver en tabla 8.7. Teniendo
 1992 en cuenta los pocos días que se pudieron comparar, la medición puntual del satélite
 1993 y de los problemas de visibilidad, hay una buena correlación en las 4 gráficas.

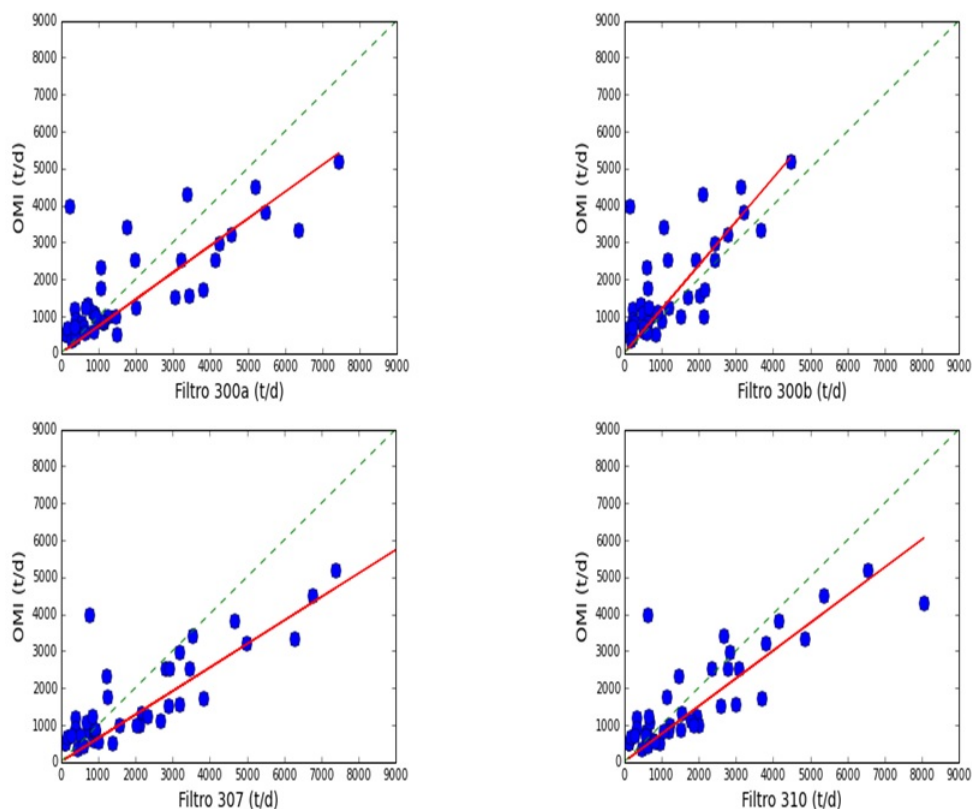


Figura 8.8: Gráficas de correlación entre datos de OMI y filtros de la cámara UV. a) OMI vs. 300a, b) OMI vs. 300b, c) OMI vs. 307 y d) OMI vs. 310.

Tabla 8.7: Resumen de los valores de correlación del flujo entre los filtros de 300a, 300b, 307, 310 nm en comparación con los datos de satélite (OMI)

OMI/Filtros	OMI/300a	OMI/300b	OMI/307	OMI/310
Pendiente	0.72	1.18	0.64	0.76
Error	0.051	0.087	0.039	0.046
R^2	0.60	0.56	0.68	0.68

1994 Capítulo 9

1995 Conclusiones

1996 Desde el mes de septiembre del 2016 la cámara UV está instalada en el observatorio
1997 atmosférico de Altzomoni, en el parque natural Izta-Popo. La cámara tiene la capa-
1998 cidad de detectar la concentración de SO₂ de la pluma del volcán Popocatepetl en
1999 diferentes longitudes de onda utilizando varios filtros de interferencia.

2000 Varias pruebas y correcciones de errores, entre los cuales está el vignetting, flattening
2001 y dilución de luz, se hicieron antes de instalar el instrumento fijo en la estación de
2002 Altzomoni. Esto se reflejó en la cantidad de datos obtenidos, se presentaron 80 días
2003 de mediciones a lo largo de un año (septiembre 2016 - septiembre 2017).

2004 La cámara UV sigue actualmente en operación y está instalada de forma permanente.
2005 Las mediciones se realizaron desde que se completó la instalación del instrumento. La
2006 poca cantidad de datos en un año de mediciones se debe a las condiciones climáti-
2007 cas (nubes, lluvia, etc.), no siempre óptimas ya que impidieron obtener más datos.
2008 La recuperación de la densidad de columna se realizó exitosamente para aproxima-
2009 damente 65000 puntos de mediciones, donde cada punto representa un valor de SO₂
2010 en una imagen espectral. Las mediciones se pudieron automatizar con la ayuda de
2011 un algoritmo en VBScript para tomar las imágenes y otro algoritmo desarrollado con
2012 Python con el que corregimos los errores que afectan las mediciones y recuperamos
2013 las columnas de densidad del SO₂.

2014 Las correcciones de los errores que afectan las imágenes de la cámara UV represen-
2015 taron una parte fundamental de este trabajo. Obtener imágenes con una iluminación
2016 uniforme, eliminar el efecto de vignetting y del gradiente de cielo, permitieron mejorar
2017 la bondad de los valores finales de SO₂. El efecto de dilución es el mayor problema
2018 que tenemos en las mediciones, sobretodo debido a la distancia a la que está instalado
2019 el instrumento. Entre mayor la distancia instrumento/pluma, mayor es el efecto de
2020 dilución y más difícil se vuelve corregirlo. El modelo de transferencia radiativa ayuda
2021 disminuir considerablemente este último efecto pero tiene sus limitaciones, por ejem-

2022 plo en temporadas del año donde las faldas del volcán y el cráter están recubiertas
2023 de nieve. En este caso la reflectividad es casi total y corregir la dilución se vuelve muy
2024 complicado.

2025 La calibración fue la parte más crítica de este trabajo de tesis, para llenar las celdas
2026 de calibración y armar el sistema de vacío fueron necesarias varias pruebas y reco-
2027 lectar diferentes equipos y herramientas. La calibración con celdas llenas de gas SO_2
2028 mejoró mucho la estimación de la columna en comparación con la calibración teórica.
2029 El uso de varios filtros para llegar a obtener factores de calibración cuadráticos y en
2030 consecuencia una columna optimizada, evidencia el gran potencial de esta técnica.
2031 En la tesis se presenta el ejemplo usando un sólo día de medición, pero ya es posible
2032 apreciar como la recuperación de la columna y del flujo regresan valores en general
2033 superiores que al utilizar una calibración lineal como se realiza comúnmente.

2034 Los resultados presentados en este trabajo representan los primeros datos de concen-
2035 tración y flujo con 4 diferentes filtros de interferencia, 300a, 300b, 307 y 310 nm. El
2036 uso de varios filtros pasa banda nos permitió llegar a optimizar la estimación de la
2037 columna y del flujo volcánico. La serie de tiempo larga de bióxido de azufre presen-
2038 tada en este trabajo de tesis es la primera con cámara UV, utilizando varios filtros,
2039 desde la estación atmosférica de Alzomoni. Los filtros de interferencia centrados en
2040 el rango de 300a, 300b y 307 nm, se compararon con el filtro de 310 nm. El filtro de
2041 300a recuperó cantidades de gas parecidas al filtro de 310 nm, y por otro lado el filtro
2042 de 300b presentó unos problemas en el momento de la recuperación, estimando con-
2043 centraciones y flujos de SO_2 inferiores en comparación a los otros filtros. Por último,
2044 el filtro de 307 nm recuperó las columnas más altas de bióxido de azufre.

2045 El siguiente paso a realizar es incrementar las mediciones, sobretodo en las temporadas
2046 del año donde las condiciones climáticas permiten medir con continuidad. Procesar
2047 más días de medición sacando los valores de calibración cuadrática para cada día y
2048 generar una serie de tiempo larga, comparando está última con la serie de tiempo
2049 utilizando la calibración lineal. Por último, pretendemos desarrollar un modelo por el
2050 cálculo de los errores y hacer una comparación entre los errores en las mediciones con
2051 calibración lineal y cuadrática.

Bibliografía

- [Aiuppa, 2009] Aiuppa, A. (2009). Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations. *Chemical Geology*, 263(1):99 – 109. Halogens in Volcanic Systems and Their Environmental Impacts.
- [Aiuppa et al., 2009] Aiuppa, A., Baker, D., and Webster, J. (2009). Halogens in volcanic systems. *Chemical Geology*, 263(1):1 – 18. Halogens in Volcanic Systems and Their Environmental Impacts.
- [Armienta et al., 2000] Armienta, M., Cruz-Reyna, S. d. l., and L. Macías, J. (2000). Chemical characteristics of the crater lakes of popocatetl, el chichon, and nevado de toluca volcanoes, mexico. 97:105–125.
- [Armienta et al., 2008] Armienta, M., la Cruz-Reyna, S. D., Gómez, A., Ramos, E., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A., and Martínez, A. (2008). Hydrogeochemical indicators of the popocatépetl volcano activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 170(1):35 – 50. The 1994-Present eruption of Popocatépetl: Background, current activity, and impacts.
- [Armienta et al., 1998] Armienta, M. A., Martin-Del-Pozzo, A., Espinasa, R., Cruz, O., Cenicerros, N., Aguayo, A., and Butron, M. (1998). Geochemistry of ash leachates during the 1994–1996 activity of popocatépetl volcano. *Applied Geochemistry*, 13(7):841 – 850.
- [Atkins P., 2013] Atkins P., D. P. J. (2013). *Elements of physical chemistry*. Oxford university press, 6 edition.
- [Banwell, 1994] Banwell, C. (1994). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 4 edition.
- [Barnie et al., 2015] Barnie, T., Bombrun, M., Burton, M. R., Harris, A., and Sawyer, G. (2015). Quantification of gas and solid emissions during strombolian explosions using simultaneous sulphur dioxide and infrared camera observations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300:167–174.

- [Berger et al., 2011] Berger, P., Got, J.-L., González, C. V., and Monteiller, V. (2011). Seismic tomography at popocatepetl volcano, mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 200(3):234 – 244.
- [Bezanilla et al., 2014] Bezanilla, A., Krüger, A., Stremme, W., and Grutter, M. (2014). Solar absorption infrared spectroscopic measurements over mexico city: Methane enhancements. *Atmósfera*, 27(2):173 – 183.
- [Bluth et al., 2007] Bluth, G., Shannon, J., Watson, I., Prata, A., and Realmuto, V. (2007). Development of an ultra-violet digital camera for volcanic so₂ imaging. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 161(1):47–56.
- [Bobrowski et al., 2006] Bobrowski, N., Hönninger, G., Lohberger, F., and Platt, U. (2006). Doas: A new monitoring technique to study the 2d distribution of volcanic gas emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 150(4):329 – 338.
- [Bobrowski et al., 2003] Bobrowski, N., Honninger, G., Galle, B., and Platt, U. (2003). Detection of bromine monoxide in a volcanic plume. *Nature*, 423:273–276.
- [Bogumil et al., 2003] Bogumil, K., Orphal, J., Homann, T., Voigt, S., Spietz, P., Fleischmann, O., Vogel, A., Hartmann, M., Kromminga, H., Bovensmann, H., Fre-
rick, J., and Burrows, J. (2003). Measurements of molecular absorption spectra with the sciamachy pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(2):167 – 184. Atmospheric Photochemistry.
- [Campion et al., 2015] Campion, R., Delgado-Granados, H., and Mori, T. (2015). Image-based correction of the light dilution effect for so₂ camera measurements. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300:48 – 57.
- [Carlson et al., 2010] Carlson, D., Donohoue, D., Platt, U., and Simpson, W. R. (2010). A low power automated max-doas instrument for the arctic and other remote unmanned locations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(2):429–439.
- [Carn et al., 2017] Carn, S. A., Fioletov, V. E., McLinden, C. A., Li, C., and Krotkov, N. A. (2017). A decade of global volcanic so₂ emissions measured from space. *Scientific Reports*, 7:44095 EP –. Article.
- [Chaussard et al., 2013] Chaussard, E., Amelung, F., and Aoki, Y. (2013). Characterization of open and closed volcanic systems in indonesia and mexico using insar time series. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118(8):3957–3969.

- [Connor et al., 1988] Connor, C. B., Stoiber, R. E., and Malinconico, L. L. (1988). Variation in sulfur dioxide emissions related to earth tides, halemaumau crater, kilauea volcano, hawaii. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93(B12):14867–14871.
- [Cruz-Reyna and Siebe, 1997] Cruz-Reyna, S. d. l. and Siebe, C. (1997). Volcanology: The giant popocatépetl stirs. 388:227–227.
- [Danckert et al., 2013] Danckert, T., Fayt, C., Van Roozendaal, M., De Smedt, I., Letocart, V., Merlaud, A., and Pinardi, G. (2013). Qdoas, software user manual. *Belgian Institute for Space Aeronomy, Uccle, Belgium*.
- [De la Cruz Reyna et al., 1995] De la Cruz Reyna, S., Quezada, J., Peña, C., Zapeda, O., and Sánchez, T. (1995). Historia de la actividad del popocatépetl (1354–1995). *Comité Científico Asesor (Ed.), Volcán Popocatépetl: Estudios Realizados Durante la Crisis de 1994–1995. Sistema Nacional de Protección Civil, Centro Nacional de Prevención de Desastres, UNAM México, pp. 3–22*.
- [Edlén, 1953] Edlén, B. (1953). The dispersion of standard air*. *J. Opt. Soc. Am.*, 43(5):339–344.
- [Galle et al., 2003] Galle, B., Oppenheimer, C., Geyer, A., McGonigle, A. J., Edmonds, M., and Horrocks, L. (2003). A miniaturised ultraviolet spectrometer for remote sensing of so2 fluxes: a new tool for volcano surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 119(1):241 – 254.
- [Graf et al., 1997a] Graf, H., Feichter, J., and Langmann, B. (1997a). Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D9):10727–10738.
- [Graf et al., 1997b] Graf, H., Feichter, J., and Langmann, B. (1997b). Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102(D9):10727–10738.
- [Halmer et al., 2002] Halmer, M., Schmincke, H.-U., and Graf, H.-F. (2002). The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115(3):511 – 528.
- [Inguaggiato et al., 2005] Inguaggiato, S., Pozzo, A. M.-D., Aguayo, A., Capasso, G., and Favara, R. (2005). Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from popocatepetl volcano (mexico): evidence of gas–water interaction between

- magmatic component and shallow fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141(1):91 – 108.
- [J. Margitan, 1984] J. Margitan, J. (1984). Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide - catalysis by hydroxyl radicals. 88.
- [Kern et al., 2010a] Kern, C., Deutschmann, T., Vogel, L., Wöhrbach, M., Wagner, T., and Platt, U. (2010a). Radiative transfer corrections for accurate spectroscopic measurements of volcanic gas emissions. *Bulletin of Volcanology*, 72(2):233–247.
- [Kern et al., 2010b] Kern, C., Kick, F., Lübcke, P., Vogel, L., Wöhrbach, M., and Platt, U. (2010b). Theoretical description of functionality, applications, and limitations of so₂ cameras for the remote sensing of volcanic plumes. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(3):733–749.
- [Klimont et al., 2013] Klimont, Z., Smith, S. J., and Cofala, J. (2013). The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions. *Environmental Research Letters*, 8(1):014003.
- [Kurtén et al., 2011] Kurtén, T., Lane, J., Jørgensen, S., and Kjaergaard, H. (2011). A computational study of the oxidation of so₂ to so₃ by gas-phase organic oxidants. 115:8669–81.
- [Langridge et al., 2013] Langridge, R. M., Persaud, M., Zúñiga, F. R., Aguirre-Díaz, G. d. J., Villamor, P., and Lacan, P. (2013). Preliminary paleoseismic results from the Pastores fault and its role in the seismic hazard of the Acambay graben, Trans-Mexican Volcanic Belt, Mexico. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 30:463 – 481.
- [Lohberger et al., 2004] Lohberger, F., Hönninger, G., and Platt, U. (2004). Ground-based imaging differential optical absorption spectroscopy of atmospheric gases. *Appl. Opt.*, 43(24):4711–4717.
- [Macías., 2005] Macías., J. L. (2005). Geología e historia eruptiva de algunos de los grandes volcanes activos de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen Conmemorativo del Centenario Temas Selectos de la Geología Mexicana.*, Tomo LVII:379–424.
- [Martin-DelPozzo et al., 2002a] Martin-DelPozzo, A., Aceves, F., Espinasa, R., Aguayo, A., Inguaggiato, S., Morales, P., and Cienfuegos, E. (2002a). Influence of volcanic activity on spring water chemistry at Popocatepetl volcano, Mexico. *Chemical*

- Geology*, 190(1):207 – 229. Geochemistry of Crustal Fluids-Fluids in the Crust and Chemical Fluxes at the Earth's Surface.
- [Martin-DelPozzo et al., 2002b] Martin-DelPozzo, A., Inguaggiato, S., Aceves, F., Sáenz, H., and Aguayo, A. (2002b). Spring water and co2 interaction at popocatepetl volcano, mexico. *Geofísica Internacional.*, 41:345–351.
- [McGonigle et al., 2002] McGonigle, A. J. S., Oppenheimer, C., Galle, B., Mather, T. A., and Pyle, D. M. (2002). Walking traverse and scanning doas measurements of volcanic gas emission rates. *Geophysical Research Letters*, 29(20):46–1–46–4.
- [McLinden et al., 2016] McLinden, C. A., Fioletov, V., Shephard, M. W., Krotkov, N., Li, C., Martin, R. V., Moran, M. D., and Joiner, J. (2016). Space-based detection of missing sulfur dioxide sources of global air pollution. *Nature Geoscience*, 9:496 EP –.
- [Moffat and Millan, 1971] Moffat, A. J. and Millan, M. M. (1971). The applications of optical correlation techniques to the remote sensing of so2 plumes using sky light. *Atmospheric Environment (1967)*, 5(8):677 – 690.
- [Mori and Burton, 2006] Mori, T. and Burton, M. (2006). The so2 camera: A simple, fast and cheap method for ground-based imaging of so2 in volcanic plumes. *Geophysical Research Letters*, 33(24):n/a–n/a. L24804.
- [Mori et al., 2006] Mori, T., Mori, T., Kazahaya, K., Ohwada, M., Hirabayashi, J., and Yoshikawa, S. (2006). Effect of uv scattering on so2 emission rate measurements. *Geophysical Research Letters*, 33(17).
- [Oppenheimer et al., 1998] Oppenheimer, C., Francis, P., R. Burton, M., Maciejewski, A., and Boardman, L. (1998). Remote measurements of volcanic gases by fourier transform infrared spectroscopy. 67:505–515.
- [Pavia D., 2008] Pavia D., Gary Lampman, G. K. J. V. (2008). *Introduction to spectroscopy*. Brooks/Cole CENGAGE learning, 4 edition.
- [Penndorf, 1957] Penndorf, R. (1957). Tables of the refractive index for standard air and the rayleigh scattering coefficient for the spectral region between 0.2 and 20.0 μ and their application to atmospheric optics. *J. Opt. Soc. Am.*, 47(2):176–182.
- [Pinel et al., 2011] Pinel, V., Hooper, A., la Cruz-Reyna, S. D., Reyes-Davila, G., Doin, M., and Bascou, P. (2011). The challenging retrieval of the displacement field from insar data for andesitic stratovolcanoes: Case study of popocatepetl and

- colima volcano, mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 200(1):49–61.
- [Rasch et al., 2008] Rasch, P. J., Tilmes, S., Turco, R. P., Robock, A., Oman, L., Chen, C.-C. J., Stenchikov, G. L., and Garcia, R. R. (2008). An overview of geo-engineering of climate using stratospheric sulphate aerosols. 366(1882):4007–4037.
- [Reyes Pimentel and Cárdenas-Soto, 2013] Reyes Pimentel, T. A. and Cárdenas-Soto, M. (2013). Seismic Monitoring studies at Popocatepetl volcano, México. *AGU Spring Meeting Abstracts*, pages S24A–06.
- [Reynoso and Mora-Ramírez, 2017] Reynoso, J. G. and Mora-Ramírez, M. (2017). Implementation of the unified post processor (upp) and the model evaluation tools (met) for wrf-chem evaluation performance. *Atmósfera*, 30(3):259–273.
- [Robin, 1984] Robin, C. (1984). Volcan popocatepetl (mexico): Structure, petrology and risks. *Bulletin Volcanologique*, 47(1):1–23.
- [Robock, 2000] Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2):191–219.
- [SEAN-Bulletin., 1986] SEAN-Bulletin. (1986). Popocatépetl (mexico): Increased fumarolic activity in summit crater.
- [Seinfeld and Spyros, 1999] Seinfeld, H. and Spyros, N. (1999). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. *Journal of the American Chemical Society*.
- [Siebe et al., 1996a] Siebe, C., Abrams, M., Macías, J., and Obenholzner, J. (1996a). Repeated volcanic disasters in prehispanic time at popocatépetl, central México: Past key to the future?. *Geology*, 24:399–402.
- [Siebe and Macías, 2005] Siebe, C. and Macías, J. (2005). Volcanic hazards in the Mexico city metropolitan area from eruptions at popocatepetl, nevado de toluca, and jocotitlán stratovolcanoes and monogenetic scoria cones in the sierra de chichinautzin volcanic field. *Geological Society of America*, 1:1–77.
- [Siebe et al., 1995] Siebe, C., Macías, J., Abrams, M., Castro, R., and Delgado, H. (1995). Quaternary explosive volcanism and pyroclastic deposits in east-central México: Implications for future hazards. *Geological Society of America*, 1:1–48.
- [Siebe et al., 1996b] Siebe, C., Macías, J., Abrams, M., and Obenholzner, J. (1996b). La destrucción de cacaxtla y cholula: un suceso en la historia eruptiva del popocatépetl. *Ciencias*, 41:36–45.

- [Smith et al., 2001] Smith, S. J., Pitcher, H., and Wigley, T. (2001). Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Global and Planetary Change*, 29(1):99 – 119.
- [Strickler and Howell, 1968] Strickler, S. J. and Howell, D. B. (1968). Luminescence and radiations transitions in sulfur dioxide gas. *The Journal of Chemical Physics*, 49(4):1947–1951.
- [Stutz and Platt, 1993] Stutz, J. and Platt, U. (1993). Problems in using diode arrays for open path doas measurements of atmospheric species. *Proc.SPIE*, 1715:1715 – 1715 – 12.
- [Symonds et al., 1994] Symonds, R., Rose, W., Bluth, J., and Gerlach, T. (1994). Volcanic gas studies: methods, results and applications, in: Volatiles in magma. *Mineral Society of America.*, 30:1–66.
- [Symonds et al., 1988] Symonds, R., Rose, W., and Reed, M. (1988). Contribution of cl- and f-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature.*, 334:415–418.
- [Taquet et al., 2017] Taquet, N., Meza Hernández, I., Stremme, W., Bezanilla, A., Grutter, M., Champion, R., Palm, M., and Boulesteix, T. (2017). Continuous measurements of SO_2 and SO_4 by thermal emission spectroscopy: Insight from a 6-month survey at the Popocatepetl volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 341:255–268. cited By 1.
- [Textor et al., 2004] Textor, C., Graf, H.-F., Timmreck, C., and Robock, A. (2004). Emissions from volcanoes. In Granier, C., Artaxo, P., and Reeves, C. E., editors, *Emissions of Atmospheric Trace Compounds*, pages 269–303, Dordrecht. Springer Netherlands.
- [Theys et al., 2015] Theys, N., De Smedt, I., Gent, J., Danckaert, T., Wang, T., Hendrick, F., Stavrakou, T., Bauduin, S., Clarisse, L., Li, C., Krotkov, N., Yu, H., Brenot, H., and Van Roozendaal, M. (2015). Sulfur dioxide vertical column doas retrievals from the ozone monitoring instrument: Global observations and comparison to ground-based and satellite data. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120(6):2470–2491.
- [Wright and Pilger, 2008] Wright, R. and Pilger, E. (2008). Radiant flux from earth’s subaerially erupting volcanoes. *International Journal of Remote Sensing*, 29(22):6443–6466.

- [Zheng et al., 2009] Zheng, Y., Lin, S., Kambhamettu, C., Yu, J., and Kang, S. B. (2009). Single-image vignetting correction. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 31(12):2243–2256.