ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

ESCUELA DE CIENCIAS

ESTUDIO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE MEDICIÓN REMOTA CONTINUA DE FLUJO DE GAS SO₂ DE ORIGEN VOLCÁNICO BASADO EN ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA DIFERENCIAL DE ABSORCIÓN

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

SANTIAGO RAFAEL ARELLANO ARELLANO

DIRECTOR: EDY AYALA, PhD

Quito, Abril de 2005

DECLARACIÓN

Yo, Santiago Rafael Arellano Arellano, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Santiago Rafael Arellano Arellano

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Santiago Rafael Arellano Arellano, bajo mi supervisión.

> Edy Ayala, PhD DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi gratitud a las personas e instituciones que permitieron mi participación en el fascinante proyecto DOAS en el Tungurahua y que tuvo como resultado la ejecución de este trabajo. Gracias a todos los miembros del Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional, en las personas de Hugo Yepes, director, y de Wilson Enríquez, Pablo Samaniego y Alexandra Alvarado, jefes de las áreas Técnica, Vulcanología y Sismología, respectivamente. Su confianza en mi trabajo, profesionalismo y experiencia fueron vitales para la buena ejecución del proyecto. Gracias asimismo a Peter Dunkley del Servicio Geológico Británico, buen amigo del Ecuador, quien constituyó el nexo entre el IG y el Observatorio Volcanológico de Montserrat, así como a Marie Edmonds y Richard Herd, principales autores del sistema SCANSPEC, hermano mayor de nuestro sistema en el Tungurahua, su generosa colaboración es altamente apreciada. También agradezco la hospitalidad y ayuda de Graham Ryan y Vicky Herds del MVO y de Lizzette Rodríguez del MTU, durante y después de mi estadía en Montserrat. Reconozco y agradezco el apoyo financiero de La Fundación para la Ciencia y la Tecnología en este proyecto. Finalmente, pero no con menos importancia, agradezco a Pete Hall, director del proyecto, por haber confiado en mi capacidad y haberme permitido aprender de su experiencia y talento y a Edy Ayala por su valiosos aportes y discusiones como director de mi tesis así como a César Costa por sus valiosas correcciones al texto original; y, por supuesto, a mi amada esposa, Vivi, por su paciencia y apoyo durante estos meses.

Al amor y apoyo de Viviana, A la abnegación y ejemplo de Rafael y Maria Dolores A la ilusión y esperanza de Isaac

CONTENIDO DEL TRABAJO

CARÁTULA1			
CO]	ANATOLA		
RES	SUME	ÁTULA 1 FENIDO DEL TRABAJO 6 JMEN 10 IRODUCCIÓN 11 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 11 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS 11 CONTENIDO 14 FINICIONES 16 MEDICIÓN REMOTA 16 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA 18 ATMÓSFERA 25 1 ESTÁTICA ATMOSFÉRICA 25 2 DINÁMICA ATMOSFÉRICA 33 INTERACCIONES DE LA RADIACIÓN CON LA ATMÓSFERA 45 1 NATURALEZA DE LAS TRANSICIONES ESPECTRALES 45 2 TRANSICIONES ELECTRÓNICAS 46 2.4.2.1 Momentos angulares: estructura fina e hiperfina 48 2.4.2.1 Momentos angulares: estructura fina e hiperfina 48 2.4.2.3 Espectros rotacionales y vibracionales 52 2.4.2.3 Espectros de moléculas con más de dos átomos 56 3 PROCESOS DE INTERACCIÓN RADIACIÓN-ATMÓSFERA 58	
1. II	NTRC	DUCCIÓN	1 6 10 11 11 14 14 16 15 16 15 16
1.1	MOT	IVACIÓN Y OBJETIVOS	11
1.2	CON	TENIDO	14
2. D	EFIN	ICIONES	16
2.1	MED	ICIÓN REMOTA	16
2.2	RAD	IACIÓN ELECTROMAGNÉTICA	18
2.3	ATM	ÓSFERA	25
2.	3.1 ES	TÁTICA ATMOSFÉRICA	25
2.	3.2 DI	NÁMICA ATMOSFÉRICA	33
2.4	INTE	RACCIONES DE LA RADIACIÓN CON LA ATMÓS	SFERA
			45
2	.4.1 NA	ATURALEZA DE LAS TRANSICIONES ESPECTRALES	45
2.	4.2 TR	ANSICIONES ELECTRÓNICAS	46
	2.4.2.1	Momentos angulares: estructura fina e hiperfina	48
	2.4.2.2	Espectros rotacionales y vibracionales	52
	2.4.2.3	Espectros de moléculas con más de dos átomos	56
2.	4.3 PR	OCESOS DE INTERACCIÓN RADIACIÓN-ATMÓSFERA	58
	2.4.3.1	Transferencia de radiación en la atmósfera	58
	2.4.3.2	Absorción de la radiación en la atmósfera	64

	2.4.3.3	Procesos involucrados en la absorción	. 72
	2.4.3.4	Dispersión de la radiación en la atmósfera	75
2.5	LEY D	E BEER-LAMBERT, SECCIÓN EFICAZ DE	
	ABSOF	RCIÓN	. 84

3.	ESF	PECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN	86
3.1	l E	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	86
	3.1.1	FUENTES LUMINOSAS	
	3.1.2	COMPONENTES ÓPTICOS Y EFICACIA INSTRUMENTAL	89
3.2	2 A	ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN UV	98
3.3	3 E	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DIFERENCIAL DE ABSOI	RCIÓN
	(]	DOAS)	100
	3.3.1	PRINCIPIO DE DOAS: LA ABSORCIÓN DIFERENCIAL	101

4. MONITOREO DE GASES DE ORIGEN VOLCÁNICO.

	109
4.1 LOS VOLCANES	109
4.1.1 EFECTOS CLIMÁTICOS DE LAS EMISIONES VOLCÁNICAS	117
4.2 MONITOREO DE VOLCANES	120
4.3 LOS GASES VOLCÁNICOS	123
4.3.1 TÉCNICAS DE MONITOREO DE GASES VOLCÁNICOS	127
4.3.2 COLUMNA ERUPTIVA	129
4.3.3 PLUMA VOLCÁNICA	137
4.3.3.1 Modelos de difusión atmosférica	143
4.4 EL VOLCÁN TUNGURAHUA	148
4.4.1 REACTIVACIÓN DEL VOLCÁN TUNGURAHUA	149
4.4.2 MONITOREO Y VIGILANCIA DE LA ACTIVIDAD ERUPTIVA	153

5.	5. DIÓXIDO DE AZUFRE (SO ₂)			
5.	1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES	155		
5.	2 ABSORCIÓN DEL SO ₂	161		
	5.2.1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SO ₂	166		

6. SI	ISTEMA	A DOAS	168
6.1	SISTEM	A DOAS	168
6.2	REVISIO	ÓN DE OTRAS TÉCNICAS	. 169
6.3	ESPECT	RÓMETRO DE CORRELACIÓN (COSPEC)	. 175
6.4	ESPECT	RÓMETRO DOAS	. 177
6.4	4.1 COMI	PONENTES DEL SISTEMA	178
	6.4.1.1	Configuración instrumental	178
	6.4.1.2	Costos y proveedores	181
	6.4.1.3	Requerimientos energéticos	183
	6.4.1.4	Telemetría	183
	6.4.1.5	Sitios de instalación	184
6.5	SOFTW	ARE DE ADQUISICIÓN Y DE PROCESAMIENTO .	. 187
6.5	5.1 PROG	RAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS DOAS.exe	188
6.5	5.2 PROG	RAMA DE PROCESAMIENTO DE DATOS newPROC.exe	190
6.6	VENTA	JAS Y DESVENTAJAS DE DOAS	. 199

7. INSTRUMENTOS, INSTALACIÓN Y CALIBRACIÓN .

7.1	ENSAMBLAJE	202
7.2	INSTALACIÓN	205
7.3	CALIBRACIÓN Y OPERACIÓN	207

8.	RESULTADOS	
8.1	CAMPAÑA GENERAL	

8.2	COMPARACIÓN CON EL COSPEC	
8.3	CORRELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS	
	VOLCANOLÓGICOS	
9. P	PROBLEMAS ENCONTRADOS Y POSIBLE	S
S	SOLUCIONES	219
10.	PROGRAMA DE PROCESAMIENTO DE D	ATOS . 242
10.1	PROGRAMA DE UNA ESTACION	
10.2	PROGRAMA DE DOS ESTACIONES	
11.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	5 279
12.	BIBLIOGRAFÍA	284
13.	ANEXOS	306
	- HOJAS DE DATOS INSTRUMENTALES	
	- NOTAS DE PRENSA	

RESUMEN

En este documento se reportan los resultados del ensamblaje, la calibración y la operación de un sistema espectrofotométrico de monitoreo remoto de emisiones de gas SO₂ del volcán Tungurahua, compuesto de dos estaciones multi-eje y un equipo portátil y que utiliza el método de análisis espectroscópico por absorción diferencial, DOAS, en el rango ultravioleta cercano de la radiación solar dispersada por la atmósfera.

El trabajo incluye los principales conceptos relativos al monitoreo de gases en la atmósfera, como son las modelizaciones de la transferencia de radiación, modelos de difusión-advección, técnicas usuales de medición, efectos termodinámicos. Incluye además un estudio general de los procesos de degasificación magmática y de las condiciones locales, presentes en el volcán Tungurahua. Los resultados son comparados con los obtenidos con otro instrumento (COSPEC) y correlacionados con otros parámetros de la actividad volcánica. Como fruto de este estudio, se ha desarrollado un programa de procesamiento automático de los datos, mismo que se detalla en éstas páginas.

El sistema DOAS trabaja satisfactoriamente desde Junio de 2004 y pertenece al Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Identificar y cuantificar las concentraciones y caudales de gases emitidos en la atmósfera y su distribución en ella, han sido necesidades acuciantes en varias actividades como el monitoreo de volcanes, cuyas emisiones gaseosas son señales importantes de su actividad, para los consiguientes fines de mitigación de sus efectos nocivos; la medición de emisiones contaminantes en sectores poblados; o, la cuantificación del efecto que tienen en el clima, la propiedad privada o la aeronavegación, por citar unos ejemplos. Al mismo tiempo, han constituido desafíos importantes para los científicos por la dificultad que conlleva la modelización de sistemas complejos, como la atmósfera, o la medición de ciertos parámetros, como la recolección de muestras de gases magmáticos, que puede resultar difícil o peligrosa, cuando no imposible.

La dinámica atmosférica está sujeta a un sinnúmero de parámetros que dificultan en gran medida su análisis, sobre todo a escalas no locales, por lo que el problema se aborda desde un punto de vista estadístico, bosquejando ciertas regularidades generales en desmedro del detalle. De esta manera ha sido posible, con el concurso de especialistas en varios campos, determinar la estructura y propiedades atmosféricas y hacer, en base a ellas, ciertas predicciones de carácter probable.

La Espectroscopía Óptica y la Espectrofotometría, como técnicas de análisis óptico de las sustancias, han jugado un papel importantísimo en el desarrollo de nuestros conocimientos sobre la estructura de la materia y su interacción con la radiación electromagnética. Con el advenimiento de la Mecánica Cuántica se ha podido explicar en detalle los espectros más sencillos observados en el laboratorio a la par que nuevas técnicas experimentales, basadas en el desarrollo de nuevos materiales y avances computacionales, han fortalecido a estas

11

técnicas. El conocimiento del espectro óptico de una sustancia es condición necesaria para comprender su estructura, lo que nos da una señal de la especificación y detalle susceptibles de alcanzarse. Tradicionalmente, los rangos visible e infrarrojo cercano de la radiación electromagnética han sido los más utilizados para análisis espectrofotométricos, pero existe un creciente interés por explotar los rangos del ultravioleta en muchas interesantes aplicaciones.

El Ecuador es uno de los países con mayor cantidad de volcanes activos en el mundo, en relación a su extensión. Esto ha significado una marcada relación cultural con el entorno: los otrora dioses tan venerados como temidos, han propiciado, como consecuencia de su actividad, la celebración de fiestas populares, vigentes hasta nuestros días. Esta cualidad de nuestro país es asimismo apreciada para el estudio geológico y geofísico, y hasta suscita el interés turístico, pero a su vez, entraña una amenaza para la población, sobre todo si ésta no está capacitada para enfrentar una eventual emergencia. EI proceso eruptivo de los volcanes es complejo y su conocimiento demanda la medición de varios parámetros. Uno de los más importantes es la concentración de ciertos gases liberados por el magma, como el SO₂, directamente relacionado con el dinamismo eruptivo. Generalmente, resulta muy peligroso tomar muestras in situ del gas de una forma no esporádica, propicia para el monitoreo. Por ello se han investigado y construido sistemas de medición remota, generalmente fundamentados en espectrofotometría. El Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional, organismo oficial de monitoreo y vigilancia sismológica y volcanológica en el país, cuenta para el monitoreo de las emisiones de SO₂ con un equipo llamado COSPEC (COrrelation SPECtrometer), un espectrofotómetro optomecánico de operación manual construido a inicios de los años ochenta y capaz de cuantificar caudales de SO₂ y NO₂. Este sistema ha brindado una importante ayuda durante las emergencias del Guagua Pichincha, Tungurahua y El Reventador, e incluso ha sido prestado a Colombia durante las erupciones del Nevado del Ruiz y Galeras. La calidad de las mediciones realizadas con el COSPEC depende de las condiciones atmosféricas y su reparación o reposición de piezas, en caso de daño, es muy costosa.

12

Con la tecnología existente es posible construir un sistema de medición remota de concentraciones de gases que sea de fácil operación y transporte, alta resolución permanente funcionamiento, automatizable, capaz de enviar espectral, información telemétricamente y de bajo costo respecto a otras técnicas. EI principio de medición se basa en el análisis espectral de la radiación solar que atraviesa la muestra gaseosa. La información es procesada mediante una técnica matemática conocida como Espectroscopía Óptica Diferencial de Absorción (Differential Optical Absorption Spectroscopy -DOAS-), que permite disminuir drásticamente los efectos atmosféricos en la evaluación de las concentraciones requeridas y se basa en la separación de los rasgos espectrales finos del absorbente, removiendo las absorciones de baja frecuencia (bajo número de ondas) y las atenuaciones debidas a dispersiones moleculares y de aerosoles. Esta técnica está en pleno desarrollo a nivel mundial y ha mostrado sus ventajas en el monitoreo de gases volcánicos, por lo que está paulatinamente reemplazando al COSPEC.

El Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional mediante un convenio de cooperación con la Fundación para la Ciencia y Tecnología FUNDACYT y el Servicio Geológico Británico, BGS, ha adquirido los componentes y la asesoría para la conformación de un sistema DOAS de monitoreo de gases de origen volcánico. El presente trabajo tiene por objetivo mostrar la eficacia del nuevo sistema DOAS para medir caudales de SO₂, con la posibilidad de analizar otras especies, mediante el ensamblaje, la calibración y la operación de dos estaciones en el volcán Tungurahua y un sistema portátil. Para tratar los datos obtenidos con este sistema se escribe un programa que incluye un modelo de transferencia de radiación en la atmósfera y correcciones derivadas de consideraciones termodinámicas, con el propósito de reducir considerablemente el error en los resultados respecto a experiencias anteriores, de manera que la precisión espectroscópica no se pierda por la incertidumbre metereológica. El autor espera contribuir al conocimiento de la dinámica volcánica y atmosférica y de esta manera a una eficaz labor preventiva de desastres que beneficie a la sociedad.

1.2 CONTENIDO

Este trabajo está dividido en dos partes y los anexos. En la primera parte se discuten los modelos teóricos existentes y propuestos para enfrentar el problema particular que se desarrolla en la segunda parte. Se incluyen los fundamentos teóricos de la interacción de la radiación electromagnética con la atmósfera y los procesos de difusión en ésta (capítulo 2); las técnicas de análisis espectrofotométrico en el rango ultravioleta y visible (capítulo 3); los modelos de geoquímica de gases volcánicos y su monitoreo (capítulo 4); la estructura y propiedades de la especie de interés (capítulo 5); y, una descripción del sistema DOAS de monitoreo remoto de gases disueltos en la atmósfera (capítulo 6). En la segunda parte se presenta un resumen del procedimiento de ensamblaje y calibración del equipo (capítulo 7) así como los resultados de las campañas de medición y comparación con el COSPEC efectuadas en el volcán Tungurahua y su correlación con otros parámetros geofísicos (capítulo 8). Finalmente se expone una discusión de los problemas encontrados y las soluciones propuestas (capítulo 9) y su inclusión en el programa de procesamiento elaborado (capítulo 10). Finalmente, se exponen las conclusiones extraídas de la investigación y las recomendaciones para el futuro (capítulo 11) y las fuentes de consulta empleada (capítulo 12). En los anexos se muestran datos técnicos del instrumental y notas de prensa afines al trabajo (capítulo 13).

PRIMERA PARTE

2. DEFINICIONES

2.1 MEDICIÓN REMOTA

Por medición remota se entiende la obtención de información cuantificable de algún objeto, sin contacto con éste. Dicha información se obtiene identificando y midiendo las variaciones que el objeto produce en el campo físico que le rodea (gravitacional, electromagnético, térmico, etc.) o la emisión o reflexión de ondas (electromagnéticas, mecánicas -acústicas-) por el mismo Cuando la medida proviene de la interacción del sistema (Elachi, 1987). sondeado con una fuente natural de energía es llamada detección pasiva, contrariamente a la llamada detección activa, cuando dicha fuente es creada por el hombre. La medición remota está justificada por el hecho de que muchos sistemas no pueden ser estudiados in situ, ya por su distancia (mediciones astrofísicas), ya por su peligrosidad o difícil acceso (fumarolas volcánicas, diagnosis médica, prospección minera). Además suele tener la ventaja de un mayor rango de observación, aunque generalmente se pierda precisión.

Cuando la información es provista por radiación electromagnética, se analiza su espectro en los distintos rangos, pudiéndose inferir importantes conclusiones acerca del objeto de análisis. La Espectroscopía es conocida desde los inicios de la ciencia moderna, y ha servido para dilucidar la composición de la fuente radiante o identificar y cuantificar algunos parámetros como la concentración de sustancias que interactúan con la radiación en su camino hasta el detector o su íntima estructura. Entender la causa de los espectros observados ha sido una tarea resuelta, en parte, por la Mecánica Cuántica, pues solo pueden entenderse como señales de una estructura energética discreta, en la que se producen transiciones que involucran la absorción o emisión de radiación electromagnética, estructura que es distinguible a nivel atómico-molecular. La Espectroscopía utiliza los procesos de emisión, absorción o dispersión de la radiación electromagnética por los objetos interferentes, lo que permite además estudiar estos procesos físicos. Las técnicas espectroscópicas de monitoreo remoto han sido usadas

desde la segunda década del siglo XX, cuando Dobson creó un instrumento para medir concentraciones de ozono estratosférico. Le han seguido innumerables investigadores -Brewer (1973), Noxon (1975, 1979), Perner (1976), Platt (1979-), Millán (1980s), Stoiber (1980s), Francis, Oppenheimer (1990-)- que han creado o aplicado diversas técnicas e instrumentos con los que han podido sondear los más inaccesibles ambientes, incluso extraterrestres.

Entre los dispositivos capaces de analizar el espectro de la radiación electromagnética, citamos los espectroscopios, que permiten visualizar el haz de radiación dispersado; los espectrógrafos, que además registran dicho espectro; hasta los espectroradiómetros, espectrofotómetros o espectrómetros que dan una señal cuantitativa de la radiación analizada. Éstos instrumentos tienen varias configuraciones pero básicamente están constituidos por un sistema de separación de la radiación en los rangos de longitud de onda que la forman, mediante procesos de refracción (prismas), difracción (redes de difracción) o interferencia (interferómetros); un conjunto de elementos ópticos focalizadores (lentes, espejos, rendijas, polarizadores) y un dispositivo de detección y conversión (semiconductores, CCDs, tubos fotomultiplicadores) que conviertan la señal óptica en eléctrica para su tratamiento. Estos instrumentos suelen ser muy sensibles a influencias electromagnéticas o térmicas externas, por lo que demandan un adecuado aislamiento para optimizar su funcionamiento.

La radiación incidente, como se anotó, puede provenir de una fuente natural (medición pasiva) o artificial (medición activa) que den un espectro aproximadamente continuo, emitido según una ley de distribución (el Sol puede modelizarse como un emisor perfecto o cuerpo negro, por ejemplo), o líneas discretas que generalmente provienen de lámparas de descarga o de un láser. Ésta puede ser recolectada por un arreglo óptico de tipo telescópico (reflector o refractor) que además de focalizar la radiación puede incluso filtrarla previamente. Entre el sistema de recolección y el espectrofotómetro, la transmisión suele realizarse por una guía de ondas como fibra óptica.

17

La información obtenida del análisis espectroradiométrico permite derivar conclusiones directas, referentes a los procesos fundamentales ocurridos con la radiación en su camino hasta el detector; así como, resultados indirectos, en el marco de un modelo teórico, sobre parámetros como la concentración de una sustancia absorbente, la velocidad de la fuente emisora respecto al marco de laboratorio, la sección eficaz como medida de la probabilidad de ocurrencia de un evento, la temperatura del sistema emisor, por citar unos ejemplos. Según el rango de la radiación que se analice, pueden observarse distintos procesos, como se muestra en el apartado siguiente. Cabe recalcar la necesidad de considerar los efectos instrumentales en el análisis de datos para evitar conclusiones erróneas, lo que exige el conocimiento del equipo y de los métodos estadísticos de inferencia y de análisis de errores.

2.2 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La radiación electromagnética es la propagación de oscilaciones de un campo electromagnético que transporta energía a una velocidad, v, igual a la razón entre la velocidad de la luz en el vacío, *c*, estimada en 2,99792 x 10⁸ m/s, y el índice de refracción en el medio de propagación, *m*. En su viaje, presenta las propiedades de una onda transversal en la que los campos eléctrico y magnético son perpendiculares entre sí. Como cualquier onda, está caracterizada por su longitud de onda, λ , que es la longitud de una oscilación completa, y/o la frecuencia, *v*, que indica el número de oscilaciones por unidad de tiempo. La relación entre estos parámetros es:

$$\upsilon = \frac{c}{m} = \lambda v$$

A su vez, la radiación electromagnética presenta propiedades corpusculares, observables en ciertos fenómenos de interacción. Estos corpúsculos, llamados fotones, son las partículas mediadoras del campo (según la concepción de la Teoría Cuántica de Campos –Electrodinámica Cúantica en este caso-), que transportan la información electromagnética como energía, *E*, de valor:

18

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Donde *h* es la constante de Planck, cuyo valor es de 6,62618 x 10^{-34} Js. Esta energía corresponde estrictamente a una diferencia, ΔE , entre la energía de los estados cuánticos de un sistema de partículas cargadas, cuya transición origina la radiación.

Precisamente, esta dualidad operativa para la radiación, que es un caso particular de la dualidad entre ondas y partículas materiales, dada por las relaciones de de Broglie, permite entender la discretización energética observada en los espectrómetros.

Tradicionalmente y por conveniencia, se ha dividido al espectro de radiación electromagnética en distintos rangos, cuyos orígenes y aplicaciones prácticas se detallan en la Figura 2.1.



Figura 2.1 Espectro electromagnético. Se muestran los fenómenos detectados en cada rango, la energía (frecuencia, longitud de onda), la transmisión en la atmósfera y las técnicas de detección (adaptado de Halvatzis, 2002)

El postulado de Heisenberg, según el cual existe una imposibilidad no superable en la medición exacta y simultánea de parejas de observables físicos, expresados formalmente por operadores conjugados, como la posición y la cantidad de movimiento lineal de una partícula, o la energía y el tiempo de una transición, indica que no puede ser medido un haz de radiación puro (entiéndase monocromático), pues hasta la más cuidadosa medición perturba al observable y con ello lo que se mide es en realidad un haz de ondas (o partículas) superpuestas ($\Delta E \Delta \tau \ge h/4\pi$), lo que determina un ancho primario o natural de las líneas espectrales. Más aún, todo cuerpo a una temperatura absoluta, T (> 0), emite y absorbe radiación electromagnética. El más eficiente emisor es llamado cuerpo negro (emisividad, ε , igual a la unidad, según la ley de Kirchoff) y, en equilibrio térmico con el medio que le rodea, emite toda la energía que absorbe. La cantidad de radiancia espectral, R, emitida por un sistema a la temperatura T, se puede determinar, según la ley de distribución de Planck, dada por:

$$R(\lambda) = \varepsilon \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

En la que $R(\lambda)$ es la radiancia emitida, o sea el flujo de energía con longitud de onda entre $\lambda y \lambda + d\lambda$ por unidad de área y por unidad de ángulo sólido; y *k* es la constante de Boltzmann, aproximadamente igual a 1,38 x 10⁻²³ Js⁻¹.

De esta manera, la distribución energética de un cuerpo negro depende únicamente de la temperatura absoluta a la que se encuentra en equilibrio con su medio, como se ilustra en la Figura 2.2.





La radiancia total (en todo el espectro), R_T , emitida por el cuerpo negro a la temperatura T está dada por la ley de Stefan-Boltzmann, expresada en la ecuación:

$$R_T = \varepsilon \sigma T^4 = \sigma T^4$$

Donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann igual a 5,67 x 10⁻⁸ Wm⁻²K⁻⁴. El máximo de la distribución espectral se calcula con la ley de desplazamiento de Wien, dada por:

$$\lambda_{max} \approx \frac{2878}{T} \ \mu \text{mK}$$

Esta abstracción es útil para modelar muchos objetos físicos como el Sol que se asemeja en su distribución espectral a un cuerpo negro a una temperatura de 5900 K, como se ilustra en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Radiancia espectral solar comparada con la de un cuerpo negro a 5900 K, fuera de la atmósfera y a nivel del mar para un ángulo cenital de 0°. Las zonas sombreadas corresponden a bandas de absorción en la atmósfera (Elachi,

La radiación solar proviene de una compleja interacción entre los fenómenos de fusión nuclear exoérgicos y los campos electromagnéticos generados por la rotación solar, más el propio campo gravitatorio terrestre. El gráfico indica que el máximo de radiación emitida por el Sol se da en el rango de longitudes de onda de entre 400 y 500 nm, que corresponden a la radiación percibida por el ojo humano (entre 400 –color violeta- y 800 nm –color rojo-, aproximadamente) o luz visible.

La región espectral en la que se adquieren los datos determina su interpretación. Por ejemplo, los datos colectados en la región visible corresponden a la luz solar, mientras que aquellos de la región infrarroja termal se deben a fluctuaciones de temperatura. En el ultravioleta cercano (280 – 390 nm) se produce la absorción de especies como el ozono estratosférico y del dióxido de azufre volcánico. El principal problema en esta región, para la medidas pasivas, es la débil señal que se recibe del Sol, además que las medidas están restringidas al día. En el visible (390 – 700 nm), la señal recibida es obviamente útil para la observación directa de las propiedades del objeto medido, como la geometría de la pluma o nube de emisión volcánica. En el infrarrojo de onda corta $(0,7 - 3,5 \mu m)$ se aprecian fenómenos de alta temperatura. En el infrarrojo medio $(3,5 - 8 \mu m)$ se produce una buena absorción del vapor de agua, lo que permite determinar su abundancia. En el infrarrojo termal (8 - 12μ m) se distinguen las variaciones térmicas más importantes. En la región de microondas (1 mm – 1m) se observan pequeñas señales térmicas y absorción de especies como el H₂O, CIO, NO₂ y HCI, en función de su altura, es decir sirve para sondear la atmósfera. También es la región de los radares (RADAR -Radio Detection and Ranging-), que permiten mapear extensas superficies o guiar aeronaves o barcos.

Además de los procesos ópticos bien conocidos de reflexión, refracción, interferencia y difracción de la radiación electromagnética, interesa conocer los procesos cuánticos más fundamentales de interacción de la radiación con la materia, que están relacionados con la redirección de la radiación incidente y las transiciones entre niveles de energía de los átomos y moléculas, gobernadas por reglas de selección cuánticas. La cuantización de la energía explica la existencia

de niveles electrónicos en átomos y niveles de rotación y vibración moleculares, a los que corresponden valores de energía bien definidos.

La absorción es el proceso por el cual la energía de la radiación incidente, que como se indicó, depende de la frecuencia (o longitud de onda), es utilizada para producir transiciones a niveles de energía superiores permitidos. Generalmente, los fotones más energéticos (ultravioleta) producen transiciones electrónicas y los menos energéticos (infrarrojos) promueven transiciones entre niveles de vibración o de rotación moleculares. Cuando la absorción se produce en los rangos correspondientes o cercanos a la luz visible, es llamada absorción óptica. El espectro de radiación solar que alcanza la alta atmósfera presenta un perfil característico bien diferenciado conocido como líneas de Fraunhofer, por el científico que las describió correctamente por primera vez. Estas líneas corresponden a procesos de absorción y re-emisión selectivos en la atmósfera solar (principalmente sodio Na, hidrógeno H, potasio K y calcio Ca). Éstas líneas son substancialmente más intensas que las típicas señales de absorción de gases atmosféricos, y necesitan ser eliminadas correctamente.

La emisión se produce por la transición desde niveles de energía excitados hacia niveles inferiores. De la misma manera que con la absorción, se define la emisión óptica. Para moléculas, la emisión es fluorescente, si la transición se produce entre estados con el mismo spin, y fosforescente cuando el spin cambia.

La dispersión ocurre cuando la radiación interactúa con la materia, cambiando su dirección. Este proceso puede ser elástico (dispersión de Rayleigh, dispersión de Mie) o inelástico (dispersión de Raman, dispersión de Brillouin) y generalmente dependiente de las dimensiones de las partículas interactuantes. Más adelante se estudia con mayor detalle algunos de los procesos aquí esbozados.

2.3 ATMÓSFERA

Para el propósito de este trabajo, es necesario conocer la estructura y propiedades dinámicas de la atmósfera, pues constituye el medio de propagación e interacción de la radiación solar que se analiza.

La atmósfera debe ser entendida como una extensión del material conformador de la Tierra (espesor medio de 1000 kmsnm), pues presenta un acoplamiento acústico con la litosfera e hidrosfera. La mezcla heterogénea de gases, aerosoles y gotas de agua y otras sustancias que la integran, es muy dinámica internamente e interactúa en gran medida con el material más compactado (léase litosfera e hidrosfera). La rotación de la Tierra y la irradiación solar, así como el intercambio de materia-energía intra y extraterrestre, son determinantes de la actividad (dinámica) de este sistema, por lo que su estructura y componentes han cambiado desde su origen.

2.3.1 ESTÁTICA ATMOSFÉRICA

Por otra parte, la estructura (estática) de la atmósfera y sus propiedades delineantes está dada por sus componentes. Los principales gases que la conforman en la actualidad son:

CONSTITUYENTE / TIPO	FÓRMULA	MASA MOLECULAR	% POR VOLUMEN
Nitrógeno / Permanente	N ₂	28,01	78,08
Oxígeno / Permanente	O ₂	31,99	20,95
Argón / Permanente	Ar	39,95	0,94
Vapor de Agua / Variable	H ₂ O	18,02	0-7
Dióxido de carbono / Variable	CO ₂	44,01	0,01-0,1
Ozono / Variable	O ₃	47,99	0-0,01
Neón / Permanente	Ne	20,18	0,001818
Helio / Permanente	He	4,00	0,000524
Metano / Permanente	CH ₄	16,04	0,0002
Dióxido de azufre / Variable	SO ₂	64,07	0-0,0001
Hidrógeno / Permanente	H ₂	2,02	0,00005

Dióxido de Nitrógeno / Variable	NO ₂	46,01	0-0,000002

Tabla 2.1 Principales componentes gaseosos de la atmósfera. Los comentariosde variabilidad se refieren a su abundancia (adaptado de Halvatzis, 2002)



Figura 2.4 Perfil vertical promedio de razones de mezcla de algunos gases en la atmósfera (University of San Diego, 2003)

Estos gases tienen un comportamiento ideal con muy buena aproximación, dada su baja concentración; esto es, obedecen la ecuación de estado:

$$PV = NRT$$

Donde *P* es la presión de cada componente (aditiva según la ley de Dalton), *V* es volumen que ocupa, *N* el número de moles existentes, *R* la constante universal de los gases (= 8,31441 Pa m³ mol⁻¹ K⁻¹) y *T* es la temperatura absoluta. En consecuencia con la idealidad supuesta para los gases atmosféricos, éstos siguen la ley de distribución de velocidades clásica de Maxwell-Boltzmann, *f*(*v*), (que asume equilibrio térmico):

$$f(\upsilon) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} \upsilon^2 \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2KT}\right)$$

$$\upsilon_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
$$\bar{\upsilon} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}$$

Siendo *m* la masa de la partícula (molécula), v_{mp} su velocidad más probable y v su velocidad media.

La cantidad de gas puede ser expresada en varias maneras como densidad (masa de moléculas por unidad de volumen de aire), densidad molecular (número de moléculas de gas por unidad de volumen de aire), o razones de mezcla en masa (masa de gas respecto a la masa de todos los gases en un volumen dado por el factor 10⁶, expresado en partes por millón por masa -ppmm-) o en volumen (número de moléculas de gas respecto al número al número de moléculas de todos los gases en un volumen dado por el factor 10⁶, expresado en partes por millón por masa -ppmm-) o en volumen (número de moléculas de gas respecto al número al número de moléculas de todos los gases en un volumen dado por el factor 10⁶, expresado en partes por millón por volumen -ppmv-). En el presente trabajo se usará la razón de mezcla en volumen, la cual es, por definición, independiente de las condiciones de temperatura o presión, variables con la altura.

Otros componentes atmosféricos son los aerosoles, materia sólida o líquida (exceptuando las nubes) disuelta en la atmósfera con tamaños comprendidos entre 0,002 y 100 μ m, cuyo origen, composición, tamaño, distribución espacial y temporal (tiempo de vida o permanencia en la atmósfera), son altamente variables. Pueden clasificarse como aerosoles primarios (si son emitidos directamente en la atmósfera como sal marina, ceniza volcánica, smog, polvo mineral) o secundarios (si se forman en la atmósfera por procesos químicos como sulfatos, nitratos, radicales OH). Están limitados, por su densidad, forma y tamaño, a permanecer en la troposfera y estratosfera. Una clasificación natural es debida al tamaño, pues las propiedades ópticas, químicas, mecanismos de formación y transporte difieren según los aerosoles sean finos (tamaño típico < 2,5 μ m) o gruesos (caso contrario) (University of San Diego, 2003).

27

Los aerosoles están sujetos a procesos de transporte por el viento (advección, mezcla turbulenta), sedimentación gravitacional o deposición, transformación microfísica (nucleación, condensación), transformación química (homogénea o heterogénea). Su distribución puede modelarse con la suma de tres leyes lognormales (tres, según el tamaño medio de las partículas):

$$N(r) = \sum_{i=1}^{3} \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_i) r} \exp\left(-\frac{\ln(r/r_{0,i})^2}{2\ln(\sigma_i)^2}\right)$$

 $\begin{aligned} r_{0,1} &\in \left] 0,005 - 0,1 \right] \mu m \\ r_{0,2} &\in \left] 0,1 - 2,5 \right] \mu m \\ r_{0,3} &> 2,5 \,\mu m \end{aligned}$

Donde N(r) es la concentración de partículas, N_i la concentración de partículas de radio medio $r_{0,i}$, y desviación estándar σ_i .

Los aerosoles más grandes son responsables de la turbidez atmosférica. Además los aerosoles juegan un papel importantísimo en la génesis de las nubes y su permanencia en la atmósfera, al comportarse como núcleos de condensación.

Además de gases y aerosoles, las gotas son importantes componentes atmosféricos. Éstas se forman por la condensación de gases y vapor de agua cuando la temperatura y presión atmosféricas corresponden a la transición de fase gas-líquido o cuando la concentración de gas alcanza el punto de saturación (la ocurrencia de atmósferas supersaturadas depende en gran medida de la abundancia de núcleos de condensación). Entre sus características principales están el tamaño (entre 1 y 100 μ m, con valores medios comprendidos entre 10 y 20 μ m); la concentración (estimada entre 10 y 1000 cm⁻³); el contenido de agua líquida en las nubes que forman (típicamente entre 0,05 y 0,3 g_{agua} cm⁻³); el área que cubren (alrededor de un 60% de la superficie terrestre) y el tipo de nubes que forman (estratos, cúmulos, nimbos, cirros y sus combinaciones).

La estructura de la atmósfera está estratificada, de acuerdo al asentamiento gravitacional de sus componentes en compensación con la difusión molecular preponderante sobre la difusión turbulenta. En consecuencia, existe una estratificación termodinámica y radiante (radiación solar).

La estratificación termodinámica da lugar a la siguiente denominación de capas atmosféricas:

La Troposfera está ubicada entre la superficie terrestre y unos 8 km en los polos hasta casi 28 km en el ecuador, espesor que está sujeto a variaciones diarias y estacionales. En ella se realizan la mayor parte de fenómenos climáticos, pues aloja un 90 % de la materia atmosférica y la casi totalidad de nubes. En su límite superior se encuentra la Tropopausa, donde las bajas temperaturas (siempre inferiores a 0 °C y estables) impiden el normal paso de nubes. Esta capa es calentada por la radiación terrestre de onda larga (la Tierra se comporta aproximadamente como un cuerpo negro a la temperatura de 300 K) y la mezcla turbulenta de calor latente y sensible lo que produce un régimen de vientos intenso.

Termodinámicamente, la troposfera se comporta cuasi-adiabáticamente, en dependencia del régimen de vientos y de irradiación solar. El gradiente vertical adiabático de temperatura, Γ , que puede derivarse a partir de la primera ley termodinámica es igual a (para una atmósfera estándar en latitudes medias):

$$\Gamma = -\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{g}{c_p} = \begin{cases} 9,76 \ ^{\circ}C/Km & \text{para aire seco} \\ 6,5 \ ^{\circ}C/km & \text{para aire saturado} \end{cases}$$

Siendo *g* la aceleración debida a la gravedad (= 9,806 ms⁻², como promedio) y *c*_P el calor específico atmosférico a presión constante (= 1005 J kg⁻¹ K⁻¹). El gradiente atmosférico de temperatura, $\Lambda = -\frac{\partial T}{\partial z}$, puede ser

distinto del predicho para un ambiente adiabático y esa diferencia determina la dinámica de las masas de aire. Así para $\Lambda > \Gamma$, la atmósfera se dice superadiabática y es inestable el equilibrio entre las parcelas de aire; en cambio, para $\Lambda < \Gamma$, existe estabilidad y la atmósfera se dice subadiabática (el caso $\Lambda = \Gamma$, produce un equilibrio indiferente).



Figura 2.5 Perfil de gradiente térmico troposférico promedio para varias latitudes y relación con los gradientes adiabáticos (http://www.auf.asn)

La estabilidad térmica de la atmósfera que se deriva de la relación entre los gradientes atmosférico y adiabático de temperatura influyen en el transporte de las columnas de gas (como las plumas volcánicas), tema que se analiza más adelante.

La estratosfera es la segunda capa atmosférica y es así llamada por la marcada estratificación que presenta. Alberga la mayoría de ozono (O₃) presente en la atmósfera, producido por la fotodisociación y reacción catalítica del oxígeno (O₂). Éste se deposita gravitacionalmente definiendo estratos y por la absorción de radiación ultravioleta que le caracteriza,

produce un incremento en la temperatura hasta la estratopausa, donde se estabiliza. El límite superior de la estratopausa alcanza los 60 kmsnm y la estabilidad estratosférica hace que las partículas o gases que en ella ingresan permanezcan por largo tiempo.

- La mesosfera es la siguiente capa, extendida hasta unos 80 kmsnm. En ella la densidad y presión es muy pequeña, y la temperatura desciende bruscamente.
- Finalmente, la termosfera se extiende unos 300 km y está tan rarificada que el mismo concepto de temperatura no es muy adecuado. En ella se absorbe una gran cantidad de radiación ultravioleta proveniente del Sol y se producen alteraciones térmicas importantes en la noche.

Desde el punto de vista composicional, la atmósfera es homogénea hasta la mesosfera (con la composición mostrada en la Tabla 2.1), por lo que esta capa se conoce como Homosfera. La Heterosfera se extiende hasta el espacio extraterrestre y en ella existe una estratificación según el peso de los componentes (nitrógeno -N₂- hasta los 200 km, oxígeno atómico -O- entre los 300 y 1000 km, helio –He, He₂- entre los 1000 y 2000 km e hidrógeno –H, H₂- en el límite atmosférico).

Atendiendo a su interacción con la radiación electromagnética, la atmósfera está dividida en Ozonósfera, lonosfera, Exosfera y Magnetosfera.

- La ozonósfera está comprendida entre la estratosfera y mesosfera y en ella se produce la fotoquímica productora del ozono. La radiación UV disocia las moléculas de agua, lo que produce el ascenso de radicales OH, oxígeno e hidrógeno atómicos, hacia las capas superiores.
- La ionosfera está ubicada entre la termosfera (principalmente) y mesosfera, donde se produce la absorción de la radiación ultravioleta solar y las partículas de radiación cósmica que producen la fotodisociación de las

moléculas de nitrógeno y oxígeno. Al interactuar éstas con el viento solar (iones y fotones de alta energía emitidos durante los ciclos de actividad solar intensa), se producen los fenómenos de las auroras, apreciables en las altas latitudes. La ionosfera está estratificada, dando lugar a diversas capas importantes para las comunicaciones de radiofrecuencia: la capa F2 o de Appleton, de altitud variable [200 - 400 km], donde las ondas LF, MF y HF son refractadas; la capa F1 [200 km de altura], donde se produce la ionización del nitrógeno; la capa E o de Heaviside-Kennelly [90 - 150 km], presente durante el día, donde se reflejan parcialmente las ondas LF, MF, HF y VHF; la capa D, donde el N₂O es ionizado, está presente durante el día hasta alturas de 50 - 90 km. Esta capa refleja las ondas VLF y LF, absorbe MF y atenúa HF. La ionosfera se comporta como un gas enrarecido de electrones y se caracteriza por tener una frecuencia de plasma, que relaciona el índice de refracción del medio con la frecuencia del campo oscilante que en él se propaga. La frecuencia de plasma es de un valor tal, que impide el paso de frecuencias bajas (generalmente en el rango de las radioondas) y es prácticamente transparente para la radiación ultravioleta (Jackson, 1966).

- La exosfera se encuentra desde los 500 km de altitud y es una capa donde predominan los elementos ligeros (hidrógeno y helio), que eventualmente escapan de la atmósfera. La radiación cósmica incidente en esta capa es intensa y muy energética.
- La magnetosfera es la capa límite exterior de la atmósfera. En ella se encuentran los cinturones de Van Allen, el interno a 3000 km del ecuador, constituido básicamente de protones y el externo a unos 18000 km, formado de electrones. Son trampas magnéticas de partículas ionizadas del viento solar y la radiación cósmica.

La Figura 2.6 muestra la estratificación atmosférica:



Figura 2.6 Estratificación atmosférica termodinámica, composicional y electromagnética (adaptado de Marino, 1999)

2.3.2 DINÁMICA ATMOSFÉRICA

La dinámica atmosférica comprende fenómenos de transferencia de materiaenergía procedente del Sol, el espacio extraterrestre y la propia superficie terrestre; reacciones químicas y movimiento de masas de aire (viento). Esta actividad es intensa y ha permitido la evolución de la atmósfera que ha propiciado la vida en nuestro planeta.

Los vientos son característicos de toda la atmósfera y sus intensidades varían en amplio rango. A nivel global, éstos están sometidos a fuerzas gravitacionales que favorecen la deposición actuando verticalmente hacia abajo, gradientes de presión vertical y horizontal, fuerzas de Coriolis que producen la torsión en el flujo rectilíneo horizontal y fuerzas de rozamiento, importantes cerca de la superficie (http://web.univi.es/).

Las fuerzas gravitacionales no son idénticas en todas las latitudes, por la rotación terrestre y su posición relativa con los demás astros, y depende, lógicamente, de la altura (variación que resulta despreciable a pequeñas altitudes). Tienen el efecto de depositar la materia en la superficie terrestre y es responsable de la estratificación atmosférica. Su variación con la latitud ϕ al nivel del mar puede ser calculada con gran aproximación por la fórmula:

$$g = 9,78049 (1+5,2884 \times 10^{-5} sen^2 \phi - 5,9 \times 10^{-8} sen^2 2\phi) \text{ m s}^{-2}$$

Fórmula adoptada por la Unión Internacional de Geodesia y Geofísica en 1930 (Parasnis, 1970) y que da como resultado, con aproximación suficiente para latitudes ecuatoriales, el valor de 9,78 m s⁻² (Existen anomalías gravimétricas locales, debidas a la presencia de estratos de diversa densidad -Anomalías de Bouguer-, muy útiles para prospección geofísica).

Los gradientes de presión vertical son producto de la estratificación gravitacional principalmente y corresponden al peso de la masa de aire que actúa sobre una superficie dada. Maxwell derivó la ley barométrica de la forma:

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{RT}\right)$$

Que permite encontrar la presión *P* a la altura *z*, dada una presión P_0 en la superficie (*z* = 0), una masa molar media de aire *m*, una aceleración gravitacional *g* y una temperatura media *T*. Ésta fórmula, sin embargo, admite una corrección si consideramos una capa atmosférica con un gradiente lineal de temperatura, como sucede en la troposfera. Así, asumiendo que el aire se comporta como un gas ideal en un medio con gradiente adiabático de temperatura *A*, proponemos la siguiente corrección:

$$P = nRT T(z) = T_0 - \Lambda z$$
 $\Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T dn + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n dT$

$$dP = RTdn + nRdT$$
$$dP = R(T_0 - \Lambda z)dn - nR\Lambda dz$$

Por otra parte, un incremento infinitesimal de presión dP se debe, por definición, a un incremento en el número de moles N o un incremento en el peso por mol. Despreciando este último efecto (alturas menores a 25 kmsnm):

$$dP = \frac{dF}{dA} = \frac{dN}{dA} \left(-\frac{\partial U}{\partial z} \right) + N \frac{d\left(-\frac{\partial U}{\partial z} \right)}{dA}$$
$$dP \approx -\frac{dN}{dV} dU$$
$$dP \approx -nmgdz$$

Donde *U* es la energía potencial gravitatoria, cuyo gradiente corresponde al peso, aproximado con la expresión p = mg, y *n* es el numero de moles por unidad de volumen.

Entonces:

$$RT_0 dn - R\Lambda z dn - nR\Lambda dz = -nmgdz$$

Reordenando los términos:

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{R\Lambda - mg}{R}\right) \frac{dz}{T_0 - \Lambda z}$$

Integrando entre los límites z = 0 ($n = n_0$) y z = z (n = n):

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = \ln\left(1 - \frac{\Lambda z}{T_0}\right)^{\left(\frac{mg}{\Lambda R} - 1\right)}$$
$$\implies n = n_0 \left(1 - \frac{\Lambda z}{T_0}\right)^{\left(\frac{mg}{\Lambda R} - 1\right)}$$

Por lo que la presión resulta:

$$P = nRT = n_0 \left(1 - \frac{\Lambda z}{T_0}\right)^{\left(\frac{mg}{\Lambda R} - 1\right)} R(T_0 - \Lambda z)$$
$$P = n_0 RT_0 \left(1 - \frac{\Lambda z}{T_0}\right)^{\left(\frac{mg}{\Lambda R}\right)}$$
$$P = P_0 \left(1 - \frac{\Lambda z}{T_0}\right)^{\left(\frac{mg}{\Lambda R}\right)}$$

Este resultado muestra una buena aproximación con los datos obtenidos mediante estudios de radiosonda realizados por el Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología -INAMHI-, en la atmósfera de Quito durante los meses de octubre a diciembre de 1999 (INAMHI, 1999). La fórmula obtenida muestra una buena correlación con una fórmula exponencial ($R^2 = 0,9997$, cf. Figura 2.7).


Figura 2.7. Presión atmosférica en Quito medida con radiosonda durante octubrediciembre de 1999. Se indican las fórmulas barométrica (diamantes), la corrección debida al gradiente térmico (triángulos) y los datos (cuadrados) (adaptado de INAMHI, 1999)

Las masas de aire están sujetas, en consecuencia, a una fuerza debida al gradiente de presión vertical actuando hacia arriba, la cual se equilibra con el peso.

También existen gradientes de presión horizontales, originados por anomalías térmicas y que producen el movimiento de masas de aire desde zonas de alta presión (anticiclones) a las de baja presión (depresiones). El movimiento horizontal atmosférico se conoce como advección.

El movimiento horizontal está modificado por la fuerza de Coriolis *f* debida a la rotación terrestre y la fricción. La curvatura debida a la fuerza de Coriolis es proporcional al factor $2V\Omega \operatorname{sen\phi}(\mathbf{f} = 2\mathbf{V} \times \boldsymbol{\Omega})$, donde *V* es la velocidad con la que

se mueve la parcela de aire, Ω la velocidad angular de rotación terrestre (= 7,29 x 10⁻⁵ rad s⁻¹) y ϕ la latitud geográfica. Por ello, este efecto es máximo en los polos y mínimo (nulo) en el ecuador y la dirección en la que actúa es desviando hacia el Este toda partícula que se mueve en sentido Norte-Sur en el hemisferio Sur, o al Oeste si el movimiento es en sentido Sur-Norte y al contrario en el hemisferio Norte.

La fricción es un parámetro importante que define la llamada Capa Límite Atmosférica (alrededor de 1 km sobre la superficie terrestre). Sobre esta altura es despreciable. La relación entre los gradientes de presión, la fuerza de Coriolis, las fuerzas centrífugas que aparecen como consecuencia de la curvatura en las isobaras (zonas de igual presión) y la fricción da lugar a los llamados vientos geostróficos, que definen un campo vectorial global que varía según la época del año.



Figura 2.8. Campo geostrófico de vientos (http://www.senamhi.gob) Así, las diferencias de presión debidas a las alteraciones térmicas que son producto de la irradiación solar y su balance energético u otros factores como la topografía, sumada a la rotación terrestre, son las causas principales del campo geostrófico de vientos, altamente variable.

Otro fenómeno dinámico son las llamadas mareas atmosféricas, ondas de presión semi-diurnas que aparecen por la atracción gravitatoria solar y lunar, el calentamiento y el acoplamiento acústico (resonancia) con la litosfera e hidrosfera.

Atendiendo al régimen de vientos predominante en el Ecuador, cabe señalar la importancia capital que tiene la cordillera de los Andes, cuyas elevaciones constituyen obstáculos importantes (crean zonas de bajas presiones y turbulencia); la Amazonía; y, las corrientes marinas en la conformación del clima local, ya que el efecto de Coriolis es prácticamente nulo. Los diferentes complejos atmosféricos presentes en nuestro País, de acuerdo a la época son (INAMHI, 2004):

- Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT).- Este sistema, en general se caracteriza por tener baja presión en las proximidades al Ecuador, cuyos límites constituyen las zonas de alta presión subtropicales; además la circulación de los vientos alisios del Norte y el Sur dan lugar a la formación de un cinturón de nubes, el mismo que durante el año tiene un desplazamiento hacia Occidente. Las posiciones extremas que alcanza en enero son próximos a los 5 grados de latitud Sur, permitiendo el desarrollo de la época lluviosa en el Ecuador; para el mes de julio la ZCIT se desplaza al hemisferio Norte situándose cerca de los 12 grados de latitud Norte.
- Anticiclón del Pacífico Sur (APS).- Las superficies terrestres de la latitudes dónde se hallan los cinturones del alta presión son generalmente más calientes durante todo el año que la superficie del agua. Por esta razón los cinturones de alta presión se rompen formando los Anticiclones Subtropicales semipermanentes, los mismos que varían de posición y de intensidad, pero los centros generalmente se encuentran en las latitudes comprendidas entre los 25 y 40 grados

Sur y su presión es superior a 1020 hPa. Tienen mayor influencia que los correspondientes anticiclones del Norte, por la posición, ligeramente meridional de nuestro país.

 Perturbaciones de la Amazonía (PA).- Estas perturbaciones, se generan en la cuenca amazónica. Debido a la gran cantidad de radiación por unidad de superficie, que es más intensa en el trópico, se produce un calentamiento marcado durante el día. La humedad existente en la zona permite la formación de nubosidad de gran desarrollo vertical y de fuerte actividad convectiva.

Otro mecanismo dinámico en la atmósfera son las reacciones químicas (http://chsfpc5.chem.ncsu.edu/). Según el estrato atmosférico, intervienen en éstas distintos parámetros, como la intensa radiación UV en las capas superiores que producen ionización y fotoquímica, la presencia de vapor de agua y aerosoles en las capas inferiores que favorecen reacciones heterogéneas por adsorción y conversión catalítica. Juegan un papel notable la hidrosfera (humedad, reflexión de radiación solar, suministro de aerosoles salinos), la litosfera (arena y otros aerosoles, volcanismo, topografía) y la biosfera (productos fotosintéticos, humedad, radiación solar), pues proveen de materia y energía para las reacciones, cuyos productos finales son arrastrados por los vientos geostróficos hacia zonas de acumulación característica (como la capa de ozono que presenta una desigual distribución en el planeta). La intensa actividad química en la atmósfera ha definido su evolución: desde el papel primordial de los gases volcánicos en las etapas primigenias y el rol de las algas azules en la formación de una atmósfera respirable que favorezca la vida, hasta el incremento acelerado de contaminantes y gases invernaderos (CO₂, N₂O, CH₄, CFCs) desde la Revolución Industrial hasta nuestros días, han delineado la composición actual de la atmósfera. Todos estos factores definen ciclos geobioquímicos, de distinta duración e incidencia espacial, según se representan con las Figuras 2.9 y 2.10.



Figura 2.9. Ciclos geobioquímicos en la Tierra (University of Bremen, 2004)



Figura 2.10. Escalas espacial y temporal de permanencia de especies químicas en la atmósfera (University of Bremen, 2004)

La radiación electromagnética, cuyos principios teóricos ya se anotaron, es la fuente primordial de energía en el planeta, particularmente del dinamismo atmosférico. El Sol, como la principal fuente de radiación extraterrestre, la propia corteza terrestre, que emite radiación de longitud de onda larga (termal) y el calor latente involucrado en las transiciones de fase proveen de la energía necesaria a la capa atmosférica intermedia.

COLOR LONGITUD DE ONDA (µm)		IRRADIANCIA (Wm ⁻²)	% DE IRRADIANCIA TOTAL
Violeta	0,390 – 0,455	108,9	7,9
Azul	0,455 – 0,492	73,6	5,4
Verde	0,492 – 0,577	160,0	11,7
Amarillo	0,577 – 0,597	35,9	2,6
Naranja	0,597 – 0,622	43,1	3,2
Rojo	0,622 – 0,770	212,8	15,6
BANDAS			
Ultravioleta	< 0,390	109,8	8,0
Visible	0,390 – 0,770	634,4	46,4
Infrarrojo	> 0,770	622,8	45,6
ENERGÍA SOLAR (%)		BANDA ESPECTRAL (μm)	
	95	0,300 – 2,400	
	1,2	< 0,300	
	3,6	> 2,400	

 Tabla 2.2 Contribuciones energéticas de las distintas bandas espectrales que conforman la radiación solar (adaptado de http://www.uv.es/)

El flujo de radiación proveniente del Sol, en la atmósfera exterior, depende de la posición terrestre y el día. En términos generales, éste flujo F_0 es igual a 1366 +/-3 W m⁻². Para conocer el flujo medio que alcanza la alta atmósfera en un día cualquiera, se suele emplear la siguiente relación (University of San Diego, 2003):

$$F_{S} = \left(\frac{d_{es}}{d_{es}^{*}}\right)^{2} F_{0}$$

Donde d_{es} es la distancia media al Sol (= 1,5 x 10¹¹ m) y d_{es}^* es la distancia real en un día dado, cuya razón al cuadrado se aproxima con:

$$\left(\frac{d_{es}}{d_{es}^{*}}\right)^{2} \approx 1,00011 + 0,031221\cos(\theta_{j}) + 0,00128\sin(\theta_{j}) + 0,00719\cos(2\theta_{j}) + 0,000077\sin(2\theta_{j}) + 0,0000077\sin(2\theta_{j}) + 0,000077\sin(2\theta_{j}) + 0,000$$

Siendo $\theta_j = 2\pi D_j/D_y$, con D_y el número de días del año (= 365 o 366) y D_j el día Juliano del año.

El flujo es asimismo dependiente de la latitud, como queda manifiesto en la Figura 2.11.



Figura 2.11. Distribución latitudinal del flujo de radiación al tiempo de arribo (TOA), excepto (d) que muestra el flujo horizontal acarreado para mantener el equilibrio. Las curvas sólidas representan los promedios anuales y las

segmentadas y punteado-segmentadas representan los promedios de verano e invierno en el hemisferio Norte, respectivamente

Respecto a la variación diurna en este flujo, es común referirse al ángulo de cenit solar θ_{s} (Solar Zenith Angle -SZA-), igual a:

$$\cos \theta_{s} = \sin(\varphi)\sin(\delta) + \cos(\varphi)\cos(\delta)\cos(h)$$

Donde φ es la latitud, δ es la declinación solar y *h* es el ángulo de hora local.

Se produce un balance entre la energía emitida, reflejada, absorbida y dispersada, que en términos generales se esboza en la Figura 2.12. Desde luego, las propiedades intrínsecas de cada superficie determinan su emisividad, reflectividad y absorbancia, así como la transmisividad para los medios de propagación. Así por ejemplo, el albedo terrestre de aproximadamente 24 %, corresponde a la media ponderada sobre las diversas superficies terrestres, según las emisividades:

TIPO DE SUPERFICIE	ALBEDO (%)
Mares y nubes	10 – 60
Bosque	10 – 20
Asfalto	5 – 10
Nieve	80 –95
Pastos	25 – 30
Terreno cultivado	10 – 25
Concreto	17 – 27
Arena – roca	20 - 40

Tabla 2.3 Albedo promedio de diversas superficies. Nótese la gran variabilidad para mares y nubes, pues depende de la forma, altitud, carga de hidrosoles y posición solar. El promedio terrestre es de 30 % (adaptado de http://geography.berkeley.edu)





2.4 INTERACCIONES DE LA RADIACIÓN CON LA ATMÓSFERA

2.4.1 NATURALEZA DE LAS TRANSICIONES ESPECTRALES

Las líneas espectrales son producto de transiciones cuánticas. Corresponden a éstas las energías cinéticas (de rotación, vibración pero no de traslación térmica o relajación por colisiones, usualmente continua) y las energías potenciales de interacción con un campo específico (gravitatorio, electromagnético, nuclear), de manera que se observan diversas contribuciones a la energía:

$$E_{\textit{total}} = E_{\textit{traslación}} + E_{\textit{gravitatoia}} + E_{\textit{rotación}} + E_{\textit{vibración}} + E_{\textit{electrónica}} + E_{\textit{nuclean}}$$

Para comprender con detalle la naturaleza de las transiciones espectrales es necesario conocer la estructura de la molécula, cuya mejor descripción se hace en términos de la Mecánica Cuántica. La ecuación de Schrödinger para estados estacionarios solo puede dar cuenta de cuáles son los posibles estados estacionarios en que se puede hallar el sistema, pero es incapaz de explicar cómo se puede pasar de unos estados a otros absorbiendo o emitiendo (inducida o espontáneamente) energía radiante. Por ello es necesario tratar el problema dependiente del tiempo, situación compleja que exige la cuantización del propio campo de radiación y que fue tratada por Dirac en 1927, dando lugar a la Electrodinámica Cuántica, y puso de manifiesto la importancia de considerar la cuantización del campo de radiación (fotones) y su interacción con el campo electromagnético asociado a las partículas cargadas para entender los procesos de absorción, emisión o dispersión de la radiación. Para los procesos de absorción y emisión inducidas, así como para la dispersión Rayleigh o Raman, el tratamiento puede hacerse de manera más simple, basados en el Principio de Correspondencia, considerando solo la descripción clásica de la radiación, e incorporando nociones cuánticas solo en el cado del sistema material. Esto da lugar a la teoría de perturbaciones, en la que se basan los resultados posteriores.

Para un sistema materia-radiación en equilibrio, Einstein consideró tres tipos de procesos: la emisión espontánea, la emisión inducida y la absorción inducida, a los que asignó respectivos coeficientes que expresan la probabilidad de transición por unidad de tiempo. Éstos coeficientes determinan el ancho (dependiente inversamente del tiempo, definiendo la vida media de los estados) de las líneas espectrales.

2.4.2 TRANSICIONES ELECTRÓNICAS

La comprensión cabal de las energías involucradas en el enlace se consigue resolviendo la ecuación de Schrödinger para un sistema de N núcleos (molécula de N átomos) y n electrones sometidos a uno o varios potenciales.

$$H\Psi = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Si solo se considera la interacción eléctrica, que es la preponderante, el hamiltoniano del sistema es (Svanberg, 2001):

$$H = \sum_{\substack{i=1\\j$$

Donde M_i , R_i , Z_i representan la masa, posición respecto a un sistema de referencia (generalmente escogido de acuerdo a la simetría de la molécula) y carga del i-ésimo núcleo y m_i y r_i la masa y posición del i-ésimo electrón. No se ha considerado la interacción gravitatoria que no tiene efecto considerable en la Tierra (todas las medidas se hacen en el mismo potencial que, además, varía débilmente).

La función de onda, ψ , de este sistema depende de [3(N + n)+1] variables independientes correspondientes a las tres coordenadas espaciales, X_i , de los Nnúcleos, tres coordenadas espaciales, x_i , los n electrones y una coordenada temporal, común a todos los componentes (por la no-localidad cuántica), así:

 $\Psi = \Psi \Big(X_1, X_2, X_3, ..., X_N, x_1, x_2, x_3, ..., x_n, t \Big)$

La solución analítica de esta ecuación es conocida para el caso de un electrón y un protón (problema de los dos cuerpos), es decir, para el átomo de hidrógeno (protio).

Debido a la complejidad en el tratamiento matemático del problema, se han formulado distintos métodos aproximados de resolución. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno, la solución de estado estacionario (independiente del tiempo), considerando al núcleo estático, es:

$$E_n = -\frac{m}{2} \left(\frac{e_2 Z}{4\pi \varepsilon_0 \hbar n} \right)^2$$
; $n = 1, 2, 3, ...$

Otras aproximaciones consideran el modelo del átomo independiente (los electrones no interactúan) o la influencia de ciertos campos como perturbaciones o la utilización de métodos numéricos.

2.4.2.1 Momentos angulares: estructura fina e hiperfina

Internamente, los electrones se comportan como magnetos que interactúan con el campo nuclear (acoplamiento spin – órbita). La estructura fina de los espectros atómicos y moleculares se debe a la interacción de los electrones dotados de spin intrínseco con un campo magnético externo (efecto Zeeman) que rompe la degeneración (ocupación de dos electrones con spin opuesto de un mismo nivel energético), o a la polarización del átomo por la influencia de un campo eléctrico externo (efecto Stark). La estructura hiperfina se debe asimismo a la interacción del núcleo (constituido por nucleones que son fermiones) que tiene spin intrínseco con un campo magnético o eléctrico externo. La interacción depende de la intensidad y variación de dichos campos (acoplamiento de momento angular, aproximación cuadrupolar, etc.). Efectos de masa en los isótopos producen corrimientos en las líneas espectrales, en fin, cada espectro debe ser analizado de acuerdo a las condiciones específicas, tanto internas (estructurales) como externas (influencia de campos) del problema, pero el comportamiento esencial es simple y obedece a la existencia de niveles de energía cuantizados.

Las moléculas son sistemas dinámicos complejos cuyo estudio debe ser abordado haciendo ciertas simplificaciones que dependen, básicamente, de la geometría de la molécula y la forma y magnitud del campo al que está sometido. Para describir las funciones de onda moleculares se utiliza el método de la combinación lineal de orbitales atómicos, (método LCAO, por sus siglas en Inglés), considerando la dependencia direccional de las funciones armónicas esféricas para los orbitales atómicos. El llenado de los estados con los electrones disponibles, atendiendo al Principio de Exclusión de Pauli, permite obtener las configuraciones electrónicas moleculares.

El momento angular total de los electrones en una molécula no es una constante de movimiento, pues los electrones no se mueven en un campo central. El acoplamiento de momentos angulares juega un papel importante en la dinámica de la molécula; así, para el caso de una molécula diatómica, solo el componente

48

del momento angular orbital electrónico, L_z a lo largo del eje de simetría será una constante de movimiento. El momento angular total *L* precesionará respecto al eje de simetría, según se esquematiza en la Figura 2.13.



Figura 2.13 Precesión de L en una molécula biatómica (adaptado de Svanberg, 2001)

La proyección del momento angular sobre el eje z está caracterizado por el número cuántico M_L .

$$M_L = L, L-1, ..., L.$$

Sin embargo, ya que el campo internuclear es de naturaleza preponderantemente eléctrica, la energía no cambia por el intercambio $M_L \rightarrow -M_L$. Ya que el campo es muy fuerte, la energía de separación entre estados con diferente valor de M_L es pequeña. El valor absoluto de M_L se designa por Λ y está dado por:

$$\Lambda = |M_L|; \Lambda = 0, 1, 2, ..., L$$

Los estados se simbolizan por:

$$A = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$$
$$\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi$$

La simetría $M_L \rightarrow -M_L$ hace que los estados tengan doble degeneración, excepto el Σ .

El número cuántico de spin total **S** es también necesario para caracterizar los estados moleculares. En moléculas diatómicas con $\Lambda > 0$, **S** precesiona alrededor del eje internuclear y puede tener (2S + 1) proyecciones bien definidas. El número cuántico para S_z es llamado Σ . Se adopta la misma notación que para los átomos, colocando la multiplicidad, 2S + 1, como superíndice del símbolo Λ , por ejemplo ${}^{3}\Pi$, ${}^{1}\Delta$.El momento angular total a lo largo del eje internuclear se designa por Ω y se obtiene de Λ y Σ , así:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \Lambda + \Sigma - 1, ..., |\Lambda - \Sigma|$$

Para $\Lambda > 0$ se obtienen (2S + 1) valores de Ω con diferentes energías. En la Figura 2.14 se muestran los estados posibles para $\Lambda = 2$ y S = 1. La fuerza y el tipo de enlace entre átomos depende de la tendencia de los átomos participantes a donar, atraer y compartir electrones. La variación de la energía electrónica con la longitud del enlace se muestra en la Figura 2.15.



Figura 2.14 Separación de estados para moléculas biatómicas (modificado de Svanberg, 2001)





Figura 2.15 Estados ligados para moléculas (arriba) y ejemplos para el hidrógeno y el oxígeno (abajo) Nótese que el espaciamiento entre niveles es bastante grande para los niveles más bajos y conforme aumentan se aproximan a un continuo (http://www.sbfisica.org. -Chiquito, 1999-)

2.4.2.2 Espectros rotacionales y vibracionales

En cuanto al movimiento, las moléculas admiten rotaciones y vibraciones. Por ejemplo, para el caso de una molécula diatómica rotante, con las masas atómicas m_1 y m_2 a las distancias r_1 y r_2 del centro de gravedad, el momento de inercia respecto al eje de rotación, *I* es:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = \mu r^2$$

Donde μ es la masa reducida. El momento angular y la energía clásicos están dados por:

$$L = \frac{I\omega}{\hbar}$$
$$E = \frac{I\omega^2}{2}$$

De donde se infiere:

$$E = \frac{L^2 \hbar^2}{2I}$$

Siendo ω el vector de frecuencia angular. La expresión cuántica para el momento angular es:

$$|L| = \sqrt{J(J+1)}$$
; J = 0, 1, 2, ...

De manera que la energía del rotor cuántico está dada por:

$$E_{J} = \frac{J(J+1)\hbar^{2}}{2I} = BJ(J+1)$$

Por lo que los niveles de energía están cuantizados.

Usualmente el rotor no es rígido y sufre leves alargamientos que incrementan el momento de inercia y reducen los valores de energía. El rotor elástico está descrito por:

$$E_{J} = BJ(J+1) - D^{+}J^{2}(J+1)^{2}$$

Ecuación en la que D^+ es una constante positiva y $D^+/B << 1$. la separación entre niveles rotacionales es del orden de 10^{-3} eV.

En las moléculas que tienen capas electrónicas no llenas existe acoplamiento entre el momento angular de los electrones y la rotación molecular (acoplamiento Hund).

En cuanto a la vibración molecular, un modelo usual de potencial molecular es el potencial Morse, cuya expresión es:

$$V(r) = D\{1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]\}^2$$

En la que r_0 corresponde a la curva de potencial del estado base y *D* es la energía de disociación. Una expansión de Taylor en torno a $r = r_0$ da:

$$V(r) = D\alpha^2 (r - r_0)^2$$

Los cual demuestra que la curva de potencial puede aproximarse como una parábola y la molécula se comporta como un oscilador armónico, cuya frecuencia clásica se encuentra a partir de:

$$v_C = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde μ es la masa reducida y *k* la fuerza elástica constante ($F = -k(r - r_0)$). La expresión cuántica es:

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu c$$
; $\nu = 0, 1, 2, ...$

Definiendo niveles vibracionales equidistantes y una energía de punto cero igual a hvc/2. Para niveles vibracionales más altos, esta aproximación falla por cuanto se vuelven importantes los términos de orden superior de la expansión de V(r), como se ilustra en los esquemas siguientes.



Figura 2.16 Potencial exacto en función de la distancia interatómica para una molécula diatómica. Además del potencial exacto se consideran las aproximaciones armónica, cúbica y cuártica (http://web.univi.es/).

Para un oscilador inarmónico los valores propios de la energía están dados aproximadamente por:

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu c - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 x_e hc$$

Expresión en la que x_e es una pequeña constante positiva. Así aparecen niveles de energía cada vez más cercanos hasta que en el límite clásico E = D. La separación entre niveles vibracionales es típicamente de 0.1 eV.



Figura 2.17 Energía potencial en función de distancia interatómica para el oscilador armónico cuántico (a) y para el oscilador cuántico con corrección inarmónica (b) (http://web.univi.es/).



Figura 2.18 Esquema de un espectro electrónico-vibracional-rotacional (Marino, 1999)

2.4.2.3 Espectros de moléculas con más de dos átomos

Describir los niveles de energía para moléculas con más de dos átomos es muy complejo, pues se requiere la determinación simultánea de varios parámetros como las distancias internucleares, constantes de fuerza o energías de disociación. Analíticamente, el tratamiento de un sistema dinámico de tres o más cuerpos no ha sido resuelto de manera que solo pueden hacerse aproximaciones aprovechando la geometría específica del problema y otras consideraciones de carácter físico. Para las moléculas biatómicas es posible llegar a interpretaciones teóricas a partir de regularidades empíricas, tal procedimiento se complica para las moléculas poliatómicas, para las cuales es ventajoso empezar por desarrollar la teoría y luego interpretar los espectros observados. Un punto de considerable importancia es la forma de la molécula, es decir el arreglo interno de los átomos, pues ciertas características cualitativas están asociadas a la geometría molecular. El estudio de las propiedades de simetría es por ello muy importante para entender moléculas complicadas. La simetría es descrita en la teoría de grupos como grupos puntuales (que admiten operaciones que dejan un punto fijo) (Morcillo y Orza, 1972). El movimiento vibracional de una molécula poliatómica es descrito por las frecuencias fundamentales (modos), correspondientes a

diferentes tipos de vibración. Cada átomo tiene tres grados de libertad (por las tres dimensiones espaciales) obteniéndose así 3N grados de libertad para una molécula N-atómica. De estos grados de libertad, tres describen la rotación alrededor de un centro de masas, los cuales no corresponden a ningún movimiento vibracional. Tres grados de libertad adicionales describen un movimiento traslacional, los cuales tampoco pertenecen a ningún tipo de vibración. Por ello, en general una molécula N-atómica tiene (3N – 6) modos de vibración. Por ello, en general una molécula N-atómica tiene (3N – 6) modos de vibración. Para una molécula lineal existe un modo adicional (3N - 5) debido a que existen solamente dos movimientos rotacionales independientes. Los diferentes modos de vibración en la molécula representan estiramiento (stretching), en el que cambia la distancia entre los átomos en la molécula, o torcimiento (bending), en el cambia el ángulo entre los mismos. En la Figura 2.19 se muestran ejemplos de estiramiento y torcimiento para grupos moleculares triatómicos.

ESTIRAMIENTO	TORCIMIENTO		
		+0,0 +	
SIMÉTRICO	TIJERETEO	SACUDIDA	
	+00 -		
ASIMÉTRICO	REMOLINEO	ENROSCAMIENTO	

Figura 2.19 Modelos de estrechamiento y torcimiento para moléculas triatómicas (adaptado de Svanberg, 2001)

2.4.3 PROCESOS DE INTERACCIÓN RADIACIÓN-ATMÓSFERA

2.4.3.1 Transferencia de radiación en la atmósfera

La transferencia de la radiación solar en la atmósfera terrestre está gobernada por la ecuación de transferencia radiante. Ésta se deriva a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann para fotones, despreciando las interacciones entre ellos. Para una atmósfera dispersiva heterogénea y sin referencia a ningún sistema de coordenadas en particular dicha ecuación es (http://www.ess.uci.edu/):

$$\frac{1}{k_{\varepsilon}\left(\stackrel{\rightarrow}{s}\right)c}\frac{\partial I\left(\stackrel{\rightarrow}{s};\stackrel{\wedge}{\Omega};\lambda;t\right)}{\partial t} + \frac{1}{k_{\varepsilon}\left(\stackrel{\rightarrow}{s}\right)}\left(\stackrel{\wedge}{\Omega}\cdot\stackrel{\rightarrow}{\nabla}\right)I\left(\stackrel{\rightarrow}{s};\stackrel{\wedge}{\Omega};\lambda;t\right) = -I\left(\stackrel{\rightarrow}{s};\stackrel{\wedge}{\Omega};\lambda;t\right) + J\left(\stackrel{\rightarrow}{s};\stackrel{\wedge}{\Omega};\lambda;t\right)$$

En la que *c* es la velocidad de la luz, $\hat{\Omega}$ es un vector unitario que indica la dirección del fotón dispersado, \vec{s} es el vector posición del centro dispersor, *t* el tiempo y k_{ε} es el coeficiente de extinción, relacionado con la sección eficaz de extinción (que define la probabilidad de ocurrencia de cualquier proceso dispersivo o de absorción) por la densidad *n* mediante la relación:

$$k_{\varepsilon} = n\sigma_{\varepsilon}$$

J representa la función fuente (en la atmósfera corresponde a la contribución de radiación de todas las direcciones debida a la dispersión o emisión) y el primer término de la derecha simboliza la atenuación debida a la dispersión y absorción. Existen muchos métodos para resolver esta ecuación, entre los que se incluyen: el de duplicación y adición, el de coordenadas discretas, el de armónicos esféricos, el de las funciones X e Y de Chandrasekhar el de dispersiones simples o sucesivas y las soluciones de Monte-Carlo. En el presente estudio se empleará el método de dispersión simple, por ser más intuitivo y permitir simplificaciones

importantes, basado en un modelo que se propone más adelante. (Cf. referencias en http://www.ess.uci.edu/).

Considerando una atmósfera plano-paralela (asunción válida en base a la estratificación típica de la atmósfera sobre un radio mucho mayor al del campo de observación), en la que las propiedades horizontales son homogéneas y solo existen gradientes verticales de las mismas, se puede reemplazar \vec{s} con el escalar z y $\hat{\Omega}$ por las coordenadas polares θ y ϕ . Además se puede considerar el caso estacionario para el campo de radiación $\frac{\partial I}{\partial t} = 0$, lo que permite rescribir la ecuación así:

$$\cos\theta \frac{dI(z;\theta;\phi)}{k_{\varepsilon}dz} = -I(z;\theta;\phi) + J(z;\theta;\phi)$$

Las propiedades del medio de propagación, aun no consideradas, son incorporadas ad-hoc, mediante la profundidad óptica definida por (Platt et al, 1997):

$$\frac{d\tau}{dz} = -k_{\varepsilon} \Longrightarrow \tau(z) = \int_{z}^{\infty} k_{\varepsilon} dz'$$

Mediante la sustitución μ =cos θ :

$$-\mu \frac{dI(\tau;\mu;\phi)}{d\tau} = I(\tau;\mu;\phi) - J(\tau;\mu;\phi)$$

El ángulo de dispersión Θ , en términos de los parámetros de la radiación incidente (μ ', ϕ ') y dispersada (μ , ϕ) es igual a:

$$\cos\Theta = \mu\mu' + \sqrt{1 - \mu^2} \sqrt{1 - {\mu'}^2} \cos(\phi - \phi')$$

La función fuente de múltiple dispersión es:

$$J(\tau;\mu;\phi) = \frac{\hat{\varpi}(\tau)}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{-1}^{1} I(\tau;\mu';\phi') P(\mu;\phi;\mu';\phi') d\mu' d\phi'$$

Donde $\hat{\sigma}$ es la función de albedo de dispersión simple $\left(\hat{\sigma} = \frac{k_{dispersión}}{k_{absorción} + k_{dispersión}}\right)$, F_0

es el flujo solar extraterrestre (no polarizado) y *P* es la función de fase de dispersión que indica la probabilidad de transición entre los estados (μ , ϕ) y (μ ', ϕ ').

Si no se considera la función fuente de reflexión o emisión superficial por ser insignificante en el UV cercano (caso pertinente), la solución de la ecuación de transferencia es:

$$I_{total}(\tau;\mu;\phi) = \pi F_0 \exp\left(-\frac{\tau(L;0)}{\mu_0}\right) \delta(\mu-\mu_0) \delta(\phi-\phi_0) + \int_0^L J(z') \exp\left(-\frac{\tau(L;z')}{\mu}\right) k_{z'} dz'$$

Siendo δ la función Delta de Dirac. El primer término corresponde al componente directo y el segundo al difuso de la radiación.

Para la propagación de radiación monocromática solo interesan las propiedades ondulatoria de la radiación electromagnética, que se definen mediante las propiedades de amplitud, longitud de onda, fase y polarización y están plenamente descritas por las ecuaciones de Maxwell, que definen la estructura del campo electromagnético que oscila. Sin embargo, el concepto de fotón es útil cuando se analizan los métodos de dispersiones sucesivas (justamente porque las propiedades corpusculares se evidencian en los procesos de interacción).

Las ondas electromagnéticas son transversales y su propagación (flujo de energía) sigue la dirección del vector $E \times B$, donde E representa el vector intensidad de campo eléctrico y B la inducción magnética. La representación de

una onda electromagnética de frecuencia ω que se propaga en la dirección z, se hace según dos componentes, perpendicular || y paralela \perp a un plano de referencia cualquiera, de la siguiente manera:

$$E_{\parallel} = a_{\parallel} \exp i(\omega t - kz + \delta_{\parallel})$$
$$E_{\perp} = a_{\perp} \exp i(\omega t - kz + \delta_{\perp})$$

Siendo E_{\parallel} y E_{\perp} , los vectores de intensidad del campo eléctrico (a los que corresponden campos magnéticos, usualmente más débiles); *k*, el número de onda (= $2\pi/\lambda$); a_{\parallel} y a_{\perp} , las amplitudes y δ_{\parallel} y δ_{\perp} las fases. Las amplitudes y la diferencia de fases determinan el estado de polarización de la onda. La radiación detectada por cualquier sensor es una superposición de ondas monocromáticas y es generalmente no polarizada (sus componentes poseen diferentes estados de polarización).

La dispersión independiente requiere que no exista interferencia detectable entre la radiación dispersada por diferentes partículas, condición que se satisface cuando la separación media entre los centros dispersores es de unas pocas veces el radio de los mismos). La importancia de esta dispersión radica en que permite afrontar el problema en el dominio de la intensidad, adoptando una representación diferente mediante los llamados parámetros de Stokes. Éstos forman un vector columna de cuatro elementos dados por:

$$I = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle E_{\parallel} E_{\parallel}^{*} + E_{\perp} E_{\perp}^{*} \rangle \\ \langle E_{\parallel} E_{\parallel}^{*} - E_{\perp} E_{\perp}^{*} \rangle \\ \langle E_{\parallel} E_{\perp}^{*} + E_{\perp} E_{\parallel}^{*} \rangle \\ \langle E_{\parallel} E_{\perp}^{*} - E_{\perp} E_{\parallel}^{*} \rangle \end{bmatrix}$$

Donde < > simboliza los promedios temporales y * el complejo conjugado. Cada término tiene unidades de radiancia espectral, perfectamente mensurable y cumplen la relación:

$$I^{2} = Q^{2} + U^{2} + V^{2}$$

I representa la radiancia total, Q la radiancia polarizada paralela o perpendicularmente al plano de referencia, *U* la radiancia polarizada a 45 ° del plano referente y *V* la radiancia polarizada circularmente. El grado de polarización *P* está dado por:

$$P = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}$$

Mientras que para la polarización lineal PL y circular PC :

$$PL = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2}}{I}$$
$$PC = \frac{V}{I}$$

La dirección de polarización χ y las componentes perpendicular y paralela al plano de referencia de la radiancia se calculan por:

$$\tan 2\chi = \frac{U}{Q}$$
$$I_{\perp} = \frac{I - Q}{2}$$
$$I_{\parallel} = \frac{I + Q}{2}$$

La irradiancia espectral E o simplemente irradiancia es la integral sobre el ángulo sólido definido por la dirección del vector radiancia. En una atmósfera planoparalela, la irradiancia es igual al vector de Poynting para una onda monocromática o a la diferencia entre los vectores radiancia ascendente y descendente respecto a un plano de referencia. El flujo de radiación F es el número de fotones por unidad de volumen que cubren un área por unidad de tiempo y de longitud de onda. En coordenadas polares se definen por:

$$E(z;\lambda) = \int_{0}^{2\pi\pi} \int_{0}^{2\pi\pi} I(z;\theta;\phi;\lambda) \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi$$
$$F(z;\lambda) = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi\pi} \int_{0}^{2\pi\pi} I(z;\theta;\phi;\lambda) \sin\theta d\theta d\phi$$

A los que falta añadir los términos de radiancia directa para un análisis completo. Los procesos básicos de interacción radiación-materia en la atmósfera terrestre son formalmente los de absorción y dispersión (la reflexión es un tipo de dispersión). Además, aun cuando menos importante, se produce la refracción de la radiación como consecuencia de un gradiente atmosférico en el índice de refracción, proceso que sigue la ley de Snell y produce una desviación de los haces de radiación hacia la superficie (el índice de refracción disminuye con la altura en la Homosfera). Cuando las medidas espectroscópicas se hacen en un ambiente evacuado, de bajísima presión (espectroscopia de vacío), se requiere una corrección cuando las medidas espectroscópicas son hechas con el aire como medio de transmisión. Para ello se usa la fórmula de Edlén:

$$\Delta \lambda = (m-1)\lambda_{aire} > 0$$

 $\left(\sigma = \frac{1}{\lambda}\right)$

Donde:

$$(m-1) = 10^{-8} \left(8342.13 + \frac{2406030}{130 - \sigma^2} + \frac{15997}{38.9 - \sigma^2} \right)$$

Siendo *m* el índice de difracción del aire (real) y λ_{aire} la longitud de onda de la radiación en el aire (medida en m).



Figura 2.20 Procesos de interacción radiación-materia en la atmósfera y las condiciones bajo las cuales ocurren (Balin, 1998)

2.4.3.2 Absorción de la radiación en la atmósfera

La absorción fotónica es un proceso cuántico en el que la radiación incidente es utilizada por las moléculas atmosféricas para realizar procesos que involucran cantidades de energía determinadas. Si AB representa la molécula de componentes A y B y h γ el fotón absorbido, el proceso que excita a la molécula AB^{*} se representa por:

$$AB + h\gamma \rightarrow AB^*$$

Y puede desembocar en los siguientes procesos:

PROCESO		SO	NOMBRE	SIMBOLOGÍA
AB [*]	\rightarrow	AB⁺+e⁻	Fotoionización	
AB [*]	\rightarrow	A+B	Fotodisociación	AB⁺: molécula ionizada, e⁻: electrón,
AB [*]	\rightarrow	AB+hγ'	Fluorescencia	γ': frecuencia distinta -menor- a la
	``		Transferencia de energía-	incidente,
	\rightarrow		impulso	M, C: moléculas
AB [*] +C	\rightarrow	A+BC	Reacción química	

Tabla 2.4 Procesos involucrados con la absorción fotónica en la atmósfera(adaptado de http://www.ess.uci.edu/)

La eficiencia de estos procesos es caracterizada por el llamado rendimiento cuántico, definido como la razón entre los eventos producidos (por unidad de volumen y por unidad de tiempo) y los fotones absorbidos (por unidad de volumen y de tiempo).

Como consecuencia de la composición atmosférica y de la radiación solar, los procesos de absorción más importantes son:

	MOLÉCULAS		
RANGO DE RADIACIÓN	ABSORBENTES	BANDA DE ABSORCIÓN	
	Oxígeno molecular	- 100 nm (Hopfield)	
		100 – 125 nm (Lyman principalmente)	
		125 – 200 nm (Schumann-Runge)	
		200 – 260 nm (Herzberg)	
	Nitrógeno molecular	- 80 nm (Ionización)	
		80 – 100 nm (Tanaka-Werley)	
l lltravioleta v visible		100 – 145 nm (Lyman-Birge-Hopfield)	
	Ozono	200 – 300 nm (Hartley	
		principalmente)	
		300 – 360 nm (Huggins)	
		440 – 1180 nm (Chappuis –única	
		importante en el visible-)	
	Diávido de nitrágeno	290 – 600 nm (menor que la del	
	Bloxido do filidogorio	ozono)	
	Diáxido de carbono	4,3 y 15 μ m (modos de vibración).	
		Otros isótopos tienen bandas	
		centradas en 10; 5; 2,7; 1,6 y 1,4	
		μm.	
Infrarrojo	Agua	Bandas de rotación puras entre 16 y	
		150 μ m. Modos principales de	
		vibración en 2,66; 2,74 y 6,25 μ m,	
		cuyas combinaciones producen	
		bandas más débiles.	

Tabla 2.5 Principales bandas de absorción atmosféricas



Figura 2.21 Bandas de absorción atmosféricas del ozono y el oxígeno molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro (http://www.uv.es/~jmartine/docencia/)

La absorción define ventanas atmosféricas explotadas para el monitoreo remoto de contaminantes atmosféricos, según se representa en la Figura 2.22.

La mayor parte de atenuación corresponde a la absorción molecular en la troposfera. En cuanto al rango UV de interés en este estudio, el Ozono es el principal absorbedor, por ello la penetración de esta radiación, difícilmente supera la tropopausa (Cf. Figura 3.3).



Figura 2.22 (Arriba) Emisión de cuerpo negro normalizada $T^4 \lambda R_{\lambda}$, para el Sol (T = 6000 K) y la Tierra (T = 255 K) como función de *In \lambda*. (Medio) Fracción de radiación solar absorbida en su paso de la superficie terrestre al techo atmosférico. (Abajo) Fracción de radiación absorbida entre la tropopausa y el techo atmosférico. Las moléculas responsables de la absorción más representativa son también indicadas (adaptado de http://www-paoc.mit.edu/)

La radiación por resonancia ocurre cuando un sistema (por ejemplo átomos o moléculas) con niveles de energía discretos, E_k , es afectado por una perturbación dependiente del tiempo, H', como un campo eléctrico de una señal monocromática, durante un tiempo t.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para este proceso es:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = (H_0 + H')\Psi(t)$$

 H_0 corresponde al sistema no perturbado, cuyas funciones propias y cuyos valores propios se asume que son conocidos y que están normalizados y que aquellos con los mismos valores propios han sido ortogonalizados.

$$H_0 \Psi_k^0 = E_k \Psi_k^0$$

Estas funciones propias tienen una dependencia temporal dada por:

$$\Psi_k^0(t) = \Psi_k^0 \exp(-i\omega_k t)$$

Con $\omega_k = \frac{E_k}{\hbar}$. Dado que las funciones constituyen un sistema completo, una función arbitraria dependiente del tiempo puede expresarse como:

$$\Psi(t) = \sum_{k} c_{k}(t) \Psi_{k}^{0} \exp(-i\omega_{k}t)$$

De manera que la ecuación de Schrödinger resultante es:

$$i\hbar \sum_{k} \frac{dc_{k}(t)}{dt} \exp(-i\omega_{k}t) \Psi_{k}^{0} = H' \sum_{k} c_{k}(t) \exp(-i\omega_{k}t) \Psi_{k}^{0}$$

La Teoría de Perturbaciones permite obtener:

$$c_{n}(t) = -\frac{1}{2\hbar} \langle n | C | i \rangle \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{ni} - \omega)t] - 1}{\omega_{ni} - \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{ni} + \omega)t] - 1}{\omega_{ni} + \omega} \right\}$$

El caso cuando $\Delta \omega = \omega_{ni} - \omega$ es cercano a cero, es decir, cuando la frecuencia de la radiación incidente es cercana a la diferencia entre las frecuencias correspondientes a los estados *i* e *n*, permite despreciar el segundo término del segundo miembro de la última ecuación y, mediante la relación euleriana, escribir:

$$c_{n}(t) = -\frac{1}{2\hbar} \langle n | C | i \rangle \exp\left(\frac{i\Delta\omega t}{2}\right) \frac{sen\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right)}{\frac{\Delta\omega t}{2}} dt$$

La probabilidad temporal de transición de *n* a *i* es:

$$|c_n(t)|^2 \propto \left[\frac{sen\left(\frac{\Delta\omega t}{2}\right)}{\frac{\Delta\omega t}{2}}\right]^2 t^2$$

El gráfico de probabilidad de transición en función de $\Delta \omega$ tiene un pico muy pronunciado en el origen, cuando $\omega_{ni} = \omega$, como se muestra en la Figura 2.23. Esta condición se llama resonancia.



Figura 2.23 Probabilidad de transición para absorción y emisión estimulada Este resultado explica tanto transiciones ascendentes (excitaciones) como descendentes (emisión estimulada). Así, la emisión estimulada consiste en la emisión de un fotón de energía igual a la de la radiación perturbadora. Las probabilidades de estos dos procesos son las mismas, además que el fotón emitido tiene la misma dirección y fase que los fotones incidentes, condición conocida como coherencia.

La probabilidad de transición es el área bajo la curva mostrada en la figura 2.23 y su valor es proporcional a *t*, pues el máximo es proporcional a t^2 , mientras el ancho medio lo es a t^{-1} . Este resultado se conoce como Regla de Oro de Fermi.

La condición necesaria para cualquier proceso es que el elemento de matriz $\langle n | C | i \rangle$ no sea nulo. Para transiciones que involucren electrones externos se requiere radiación en la región óptica o UV, en las que $\lambda > 100$ nm; o sea, mucho más grandes que las dimensiones atómicas típicas (~ 0.1 nm). Ello permite despreciar la variación espacial de la amplitud, de manera que puede obtenerse:

$$\langle n | C | i \rangle = i e \omega_{ni} A_0 \cdot \langle n | r | i \rangle = -i \omega_{ni} A_0 \cdot \langle n | p | i \rangle$$

Donde A_0 representa el potencial magnético base y **p** = -*er* es el operador de dipolo eléctrico.

Además de la absorción y emisión estimulada, un átomo puede emitir radiación aun cuando no sea perturbado externamente, proceso que se conoce como emisión espontánea. La explicación de este proceso requiere la cuantización del campo electromagnético descrita por la Electrodinámica Cuántica (QED) y el correspondiente acoplamiento entre el átomo y el estado de vacío (Morcillo y Orza, 1972).

A partir de las leyes estadísticas conocidas se puede obtener una relación entre las probabilidades de transición para los procesos de absorción, emisión estimulada y emisión espontánea. Ésto se logra a partir de los coeficientes de Einstein que describen las tasas de variación de la población de los estados E_1 y E_2 , entre los que ocurren las transiciones, B_{12} , B_{21} y A_{21} , y determinan la intensidad de las líneas espectrales (en tanto que el perfil está determinado por procesos termodinámicos –ensanchamientos Doppler, Lorentz y de presión-). Tales relaciones son:

$$B_{12} = B_{21}$$
$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16\pi^2 \hbar v^3}{c^3}$$

La primera expresión indica que las probabilidades de absorción y emisión estimulada son iguales para una transición entre los estados 1 y 2. La probabilidad de transición espontánea es:

$$A_{ik} = \frac{32\pi^3 v^3}{3(4\pi\varepsilon_0 \hbar c^3)} \left| \left\langle i \right| er \left| k \right\rangle \right|^2$$

Que, como se indica, depende del mismo elemento de matriz que las transiciones inducidas. Estas son las reglas de selección comunes a estas transiciones (Morcillo y Orza, 1972).

Además de las transiciones dipolares eléctricas consideradas, existen otras como las dipolares magnéticas (que dependen del dipolo magnético del átomo). Aproximaciones más finas permiten describir al campo de radiación mediante multipolos eléctricos y magnéticos.

Se puede demostrar que si el tiempo de vida media de un átomo en un estado dado es τ , su varianza en ese estado es τ^2 , de manera que, a partir de la relación de incertidumbre de Heisenberg $\left(\Delta E \cdot \Delta t \ge \frac{\hbar}{2}\right)$ se puede obtener el llamado ancho de radiación natural:

$$\Delta v_N = 2\Delta v = \frac{1}{2\pi\tau}$$

2.4.3.3 Procesos involucrados en la absorción

Las reglas de selección cuánticas se determinan atendiendo a la conservación del momento angular del sistema molécula – fotón. Además es importante considerar la simetría de la función de onda que describe a los estados involucrados en la transición. En la absorción, se considera un continuo de longitudes de onda, del cual ciertas longitudes son absorbidas. Los espectros de emisión pueden generarse en una descarga en una fuente de luz, cuando los niveles excitados son poblados por mecanismos como colisiones electrónicas. Si los átomos o moléculas son irradiados por radiación de una longitud de onda que coincida con la diferencia energética entre dos niveles, existirá una resonancia de absorción. Seguida por la liberación de energía como resonancia de emisión. Si el decaimiento ocurre a niveles de energía mayores que el nivel base original, la radiación se llama fluorescente.

La fosforescencia ocurre cuando un átomo o molécula que ha sido excitada, realiza transiciones a niveles más bajos de distinta multiplicidad a la del estado base original. Las moléculas se acumulan en este estado por un largo tiempo de vida media, emitiendo una tenue radiación cuando la excitación termina.

En moléculas, la emisión de radiación ocurre solo si el momento dipolar cambia. Una molécula diatómica con dos tipos de átomos tiene un momento dipolar permanente en la dirección del eje de simetría. Clásicamente, la rotación predice una radiación; sin embargo, según la Mecánica Cuántica, y los datos observados, la radiación ocurre solo si la rotación cambia. Para el número cuántico rotacional se tiene:

$$\Delta J = \pm 1$$

Así que se obtienen líneas rotacionales equidistantes en el lejano infrarrojo (~ 100 μ m).
Si la molécula tiene un momento dipolar permanente en la distancia de equilibrio, este momento variará periódicamente durante la vibración. Clásicamente existirá una radiación. Si una molécula diatómica tiene un movimiento armónico oscilatorio, la regla de selección cuántica es:

$$\Delta v = \pm 1$$

Ya que los niveles de energía del oscilador armónico son equidistantes, se obtiene una línea vibracional IR (~ 10 μ m). Para potenciales no armónicos son posibles transiciones de $\Delta v = \pm 2$ o superiores, las mismas que son débiles y se llaman sobretonos o armónicos. Las moléculas homonucleares (N₂, O₂, etc.) no presentan espectros vibracionales de dipolo eléctrico, pero sí transiciones de orden superior (cuadripolares, inducidas por presión).

En primera aproximación se pueden considerar los efectos rotacionales y vibracionales como independientes, de manera que sus energías pueden sumarse. Sin embargo, el momento de inercia de la molécula es alterado por la vibración molecular durante la rotación. La energía vibracional tiene una magnitud mucho mayor que la de rotación, así que se puede usar un valor medio de r^2 para calcular una constante rotacional efectiva, B', ligeramente menor que la correspondiente a la constante en la separación de equilibrio. Así, de la energía para un nivel molecular, $E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h v_c + B' J (J+1)$, y las reglas de selección,

 $\Delta \upsilon = \pm 1, \Delta J = \pm 1$, se obtiene el espectro de absorción:

$$\Delta E = h\upsilon_c \begin{cases} +2B'(J+1) & J \to J+1 & J=0,1,\dots \\ -2B'J & J \to J-1 & J=1,2,\dots \end{cases}$$

Donde la primera expresión corresponde a la llamada rama R y la segunda a la rama P.

Para estados vibracionales más altos:

$$\Delta E = h \upsilon_{c} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^{2}$$

Con m = 1, 2, 3, ... para la rama R; y, m = -1, -2, -3, ... para la rama P.



Figura 2.24 (Izquierda) Diagrama de energía que muestra el desdoblamiento en ramales P y R. (Derecha) Espectro típico resultante de tal desdoblamiento (adaptado de Galle et al, 2004)

Esta ecuación corresponde a una parábola conocida como parábola Fortrat, cuya forma depende de los valores relativos de *B*' y *B*'', así, si *B*' < *B*'' se dice que la banda tiende al rojo, o al violeta, en el caso contrario.

La distancia entre líneas decrece sucesivamente en la rama R, mientras sucede lo contrario en la rama P. Para valores suficientemente grandes de *J* puede haber una inversión de la rama R, formando una cabeza de banda. Ya que los valores de *B* difieren aun más entre estados de niveles electrónicos distintos, las cabezas de banda son observadas en los espectros de transiciones electrónicas.

En transiciones entre diferentes configuraciones electrónicas están involucradas energías mucho mayores (~ eV, regiones visible y UV). Este tipo de transiciones normalmente involucran otras transiciones de tipo roto-vibracional, lo que lleva a la formación de bandas en la región visible del espectro. El principio de Franck-Condon explica la intensidad de los componentes observados de la estructura

vibracional. Durante las rápidas transiciones electrónicas, el núcleo no cambia su posición relativa en el movimiento vibratorio. De esta manera se produce una transición vertical seguida de una relajación vibratoria y la emisión correspondiente, según se ilustra en la Figura 2.24.



Figura 2.25 Transición vertical, relajación vibratoria y re-emisión en el efecto Franck-Condon (http://chsfpc5.chem.ncsu.edu/).

De acuerdo al gráfico anterior, la transición de retorno al estado base puede ocurrir en diferentes formas. Pueden ocurrir transiciones por emisión directa de un fotón. La desexcitación puede además acontecer a través de transiciones sucesivas por los niveles vibracionales. La radiación es así corrida hacia el rojo en comparación con la longitud de onda excitante (Corrimiento Stokes).

2.4.3.4 Dispersión de la radiación en la atmósfera

Además de la emisión resonante, pueden ocurrir efectos de dispersión cuando la radiación incidente no corresponde exactamente a la diferencia entre estados energéticos. Este es el caso de las dispersiones Rayleigh y Raman.

Por ejemplo, si el sistema está sometido a la acción de un campo eléctrico oscilante, se induce un dipolo eléctrico que oscila con la misma frecuencia, produciéndose una dispersión elástica conocida como dispersión Rayleigh.

Desde el punto de vista clásico, si se considera un campo incidente

$$E = E_0 sen(2\pi vt)$$

Se induce un dipolo

 $P = \alpha E$

En el que la polarizabilidad, α , es un tensor.

La energía total irradiada es, clásicamente:

$$I = \frac{16\pi^4 c}{3\lambda^4} \alpha^2 E_0$$

La polarizabilidad de la molécula varía mientras la molécula rota, de manera que se puede definir:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{1\nu} sen(2\pi v_{\nu} t) \quad \alpha_{1\nu} << \alpha_0$$

Para el movimiento vibratorio y:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{1v} sen(2\pi 2v_r t) \quad \alpha_{1r} << \alpha_0$$

Para el movimiento rotatorio. Esto se debe a que existe un acoplamiento entre la oscilación interna y la externa.

Para movimiento vibracional se tiene:

$$P = \alpha_0 E_0 sen(2\pi vt) + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_{1\nu} E_0 \left[\cos 2\pi (v - v_{\nu})t - \cos 2\pi (v + 2v_{\nu})t\right]$$

Y para el rotacional:

$$P = \alpha_0 E_0 \operatorname{sen}(2\pi v t) + \left(\frac{1}{2}\right) \alpha r E_0 \left[\cos 2\pi (v - v_r) t - \cos 2\pi (v + 2v_r) t\right]$$

El primer término corresponde a la dispersión Rayleigh, mientras los dos últimos a las dispersiones de Stokes y Anti-Stokes (~ 1/1000 de la intensidad de la línea Rayleigh). Éste es un proceso inelástico que se conoce como Efecto Raman. El espectro se origina atendiendo a la regla de selección $\Delta v = \pm 1$, para un oscilador armónico y $\Delta J = \pm 2$, para un rotor cuántico. Asimismo, existen transiciones rotovibracionales como en las transiciones dipolares, originando tres ramas (usualmente denotadas por S, Q y O). Se requiere, como se ve en las ecuaciones, de cambios en la polarizabilidad de las moléculas para que se produzca este efecto. Además, su espectro puede considerarse como un espectro IR, pero en la región visible.

La dispersión Rayleigh ocurre cuando la radiación incidente tiene longitudes de onda mayores a las dimensiones del sistema perturbado. Si ocurre a la inversa, se produce una dispersión elástica conocida como dispersión Mie, en honor a su descubridor. La sección eficaz de este proceso depende en forma complicada de la longitud de onda, λ , el radio de la partícula, *r*, el índice de refracción y la absorción, así:

$$\sigma_{Mie} = f\left(\frac{2\pi r}{\lambda}, \frac{m_1}{m_2}\right)$$

Donde m_1 es el índice de refracción complejo ($m_1 = m - ik$) para las partículas y m_2 lo es para el medio que las rodea ($m_2 \approx 1$ para el aire). Ésta función oscila

rápidamente en función del parámetro $\frac{2\pi r}{\lambda}$ por efectos de interferencia relacionados a ondas superficiales en las partículas. Para distribuciones naturales de partículas en la atmósfera, las oscilaciones se compensan y la intensidad de dispersión varía solo lentamente con la longitud de onda. En las longitudes de onda más cortas esta dependencia se aproxima con λ^{-2} .

La dispersión Mie puede usarse para monitorear partículas en el aire o en el agua, a partir de la determinación de las distribuciones de polarización y angular, luego de atravesar una muestra con un rayo de luz de intensidad conocida.

La dependencia de la longitud de onda de las dispersiones Rayleigh y Mie es responsable del color azul del día claro y el rojo del ocaso: el sol emite esencialmente luz "blanca". La luz azul es dispersada más efectivamente que la roja de manera que la roja es transmitida mejor cuando el ángulo en el cual brilla el sol (ángulo de cenit solar) es pequeño (largo camino óptico a través de capas densas atmosféricas).

Además de la excitación por radiación, ocurren procesos de excitación por colisiones moleculares.

La dispersión de Mie se formuló inicialmente para partículas esféricas, dieléctricas e isótropas, aunque su extensión natural a centros dispersores heterogéneos en forma o en propiedades ópticas, ha sido ya tratada. La solución de campo lejano para las ecuaciones de Maxwell, en coordenadas esféricas, por separación de variables dentro y fuera de la esfera, es:

$$S_1(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)]$$

$$S_2(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [b_n \pi_n(\cos \Theta) + a_n \tau_n(\cos \Theta)]$$

Donde *S* representa las funciones de dispersión (normal y paralela al plano de referencia) y Θ es el ángulo de dispersión. Es, como se ve, una expansión de luz dispersada, en la que el primer término es la radiación dipolar, el segundo la cuadrupolar y así sucesivamente, mientras que:

$$\pi_n(\cos\Theta) = \frac{1}{\sin\Theta} P_n^1(\cos\Theta)$$
$$\tau_n(\cos\Theta) = \frac{d}{d\Theta} P_n^1(\cos\Theta)$$

Siendo P_n^{1} los polinomios asociados de Legendre de primer tipo, y:

$$a_{n} = \frac{\psi_{n}'(m\alpha)\psi_{n} - m\psi_{n}(m\alpha)\psi_{n}'(\alpha)}{\psi_{n}'(m\alpha)\xi_{n}(\alpha) - m\psi_{n}(m\alpha)\xi'(\alpha)}$$
$$b_{n} = \frac{m\psi_{n}'(m\alpha)\psi_{n}(\alpha) - \psi_{n}(m\alpha)\psi_{n}'(\alpha)}{m\psi_{n}'(m\alpha)\xi_{n}(\alpha) - m\psi_{n}(m\alpha)\xi'(\alpha)}$$

Donde $\alpha = 2\pi a/\lambda$ es el parámetro de tamaño, siendo *a* el radio de la partícula, *m* el índice de refracción del medio y ψ y ξ las funciones de Bessel esféricas. Se pueden derivar los coeficientes de extinción, dispersión y absorción (si el índice de refracción tiene componente compleja) de Mie, iguales a:

$$\sigma_e = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$
$$\sigma_d = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left(|a_n|^2 + |b_n|^2 \right)$$
$$\sigma_a = \sigma_e - \sigma_d$$

Usualmente la dependencia respecto a la longitud de onda es proporcional a λ^{-n} , con n = 0...4, incrementándose según el tamaño de las partículas disminuye (y

converge entonces a la dispersión de Rayleigh). Para abarcar la asimetría de los dispersores, se define el factor de asimetría de Mie:

$$g = 2\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{n(n+2)}{n+1} \operatorname{Re}\left(a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*\right) + \frac{2n+1}{n(n+1)} \operatorname{Re}\left(a_n + b_n^*\right) \right]$$

La dispersión de Rayleigh explica el color azul del cielo y anaranjado de los crepúsculos. Puede derivarse a partir de la teoría electromagnética clásica. La condición necesaria para que se cumpla este proceso es que la longitud de onda de la radiación involucrada sea mucho mayor que el radio de la partícula, dentro y fuera de ella; es decir:

$$a \ll \lambda$$
 $\alpha \ll 1$
 δ
 $a \ll \frac{\lambda}{|m|}$ $|m|\alpha \ll 1$

Es aplicable, por lo tanto, para la radiación ultravioleta y visible dispersada por moléculas, la radiación infrarroja dispersada por aerosoles y la radiación de microondas dispersada por gotas (usualmente el límite aceptado es $0,03\lambda$). Su tratamiento, como un caso límite de la dispersión de Mie, resulta en:

$$S_1(\Theta) \approx \frac{3}{2}a_1$$
$$S_2(\Theta) \approx \frac{3}{2}a_1 \cos \Theta$$
$$a_1 = -\frac{i2\alpha^3(m^2 - 1)}{3(m^2 + 2)}$$

De donde puede obtenerse el coeficiente de dispersión de Rayleigh:

$$\sigma_{R} = \frac{8\pi^{3}(m^{2}-1)^{2}(6+3\delta)}{3\lambda^{4}n^{2}(6-7\delta)}$$

En la que *n* es el número de partículas por unidad de volumen a condiciones normales y δ es el factor de despolarización, distinto de cero para partículas no esféricas (para el aire puro es de alrededor de 0,031).

Además, en la dispersión Rayleigh o efecto Tyndall, la intensidad de la radiación difundida por unidad de volumen del medio según la dirección Θ con la dirección de propagación de la radiación incidente puede escribirse:

$$I_{g} = a \frac{nV^{2}}{L^{2}\lambda^{4}} I_{0} \left(1 + \cos^{2}\Theta\right)$$

Donde *V* es el volumen de una partícula, *n* el número de partículas por unidad de volumen del medio, *R* la distancia desde el volumen difusor hasta el punto de observación y *a* un factor que depende de la turbiedad óptica del medio (si *m* = $m_{\text{vacío}}$, entonces a = 0). Para partículas dispersoras eléctricamente isótropas:

$$I_{g} = I_{\frac{\pi}{2}} \left(1 + \cos^{2} \Theta \right)$$

En la que $I_{\frac{\pi}{2}}$ es la intensidad de la radiación difundida según el ángulo $\frac{\pi}{2}$.



Figura 2.26 Campo de intensidades de dispersión de Rayleigh (adaptado de Yavorski et al, 1977)

Para la dispersión de Mie, la indicatriz tiene solamente un eje de simetría, coincidente con la dirección del haz primario. Con el aumento de las dimensiones de las partículas, la difusión hacia delante (en la región de ángulos de dispersión agudos) predomina sobre la difusión hacia atrás.

Ambos tipos de dispersión se deben a la interacción de una onda electromagnética con cargas eléctricas, pero mientras que una molécula de gas puede asimilarse a un dipolo (dispersión Rayleigh), en el caso de una partícula formada por varias moléculas hay que considerar un conjunto de multipolos que originan ondas parciales (dispersión Mie). Además, debido a que el tamaño de las partículas es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, se originan diferencias de fase, espaciales y temporales, entre dichas ondas parciales. De esta forma, cuando éstas se superponen para formar la onda secundaria dispersada, aparecen interferencias debidas a estas diferencias de fase. Estas interferencias dependen de la longitud de onda de la radiación incidente, del tamaño y del índice de refracción de la partícula y de la posición angular del observador.

La dispersión no selectiva se debe a partículas con tamaño típico mucho mayor que la longitud de onda de la radiación incidente y afecta por igual a todas las radiaciones (puede haber dispersión no selectiva en el rango UV provocada por grandes partículas, por ejemplo).

La Tabla 2.5 muestra los valores medios de las diferentes secciones eficaces de los procesos de radiación y dispersión, para una atmósfera estándar al nivel del mar. La intensidad varía considerablemente para un proceso particular, pero los números expuestos indican las intensidades relativas. La fluorescencia intensa se produce únicamente a bajas presiones, de manera que los procesos de colisión puedan ser despreciados. A la presión atmosférica, el retorno al estado más bajo usualmente ocurre a través de procesos de colisión y la intensidad de fluorescencia puede reducirse por un factor de 10³ - 10⁵. La intensidad de la dispersión Mie varía fuertemente con el tamaño de la partícula dispersora.

PROCESO	SECCIÓN EFICAZ [cm ²]	
Absorción por resonancia	10 ⁻¹⁶	
Fluorescencia	10 ⁻¹⁶	
Fluorescencia por colisiones	10 -20	
Dispersión Rayleigh	10 ⁻²⁶	
Dispersión Raman	10 ⁻²⁹	
Dispersión Mie	10 ⁻²⁶ - 10 ⁻⁸	

Tabla 2.6 Comparación entre diferentes procesos de radiación y dispersión, indicando valores medios para una atmósfera estándar (Svanberg, 2001).

La extinción es el término genérico usado para nombrar a los procesos por los cuales la radiación no es transmitida en la dirección que incide (coeficiente de extinción + coeficiente de transmisión = 1). Se define como el producto de la sección eficaz del proceso disipativo σ por la concentración de las partículas disipadoras *n*:

 $\mathcal{E} = \sigma.n$

Extinciones típicas debidas a los procesos de dispersión de Rayleigh y Mie en una atmósfera de concentración 2,4 x 10^{19} cm⁻³, temperatura de 293 K y presión de 1 atm, para longitudes de onda de 300 nm son: 1,3 x 10^{-6} cm⁻¹ y 1-10 x 10^{-6} cm⁻¹, respectivamente.

2.5 LEY DE BEER-LAMBERT, SECCIÓN EFICAZ DE ABSORCIÓN

Considerados los procesos fundamentales de interacción de la radiación con la materia, incluidos en la ecuación general de transferencia radiante, y tomando en cuenta que, desde el punto de vista experimental, lo que se obtiene es la intensidad en la superficie, que bajo las asunciones de atmósfera plano-paralela, campo estacionario de radiación y despreciando las interacciones inter-fotónicas, es igual a:

$$I_{total}(\tau;\mu;\phi) = \pi F_0 \exp\left(-\frac{\tau(L;0)}{\mu_0}\right) \delta(\mu-\mu_0) \delta(\phi-\phi_0) + \int_0^L J(z') \exp\left(-\frac{\tau(L;z')}{\mu}\right) k_{z'} dz'$$

Que puede rescribirse, considerando la trayectoria vertical que elimine la dependencia angular, como:

$$I_{total}(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\tau_z) + \int_0^L J(\lambda) \exp(-\tau_{z'}) k_{z'} dz'$$

El primer término del segundo miembro corresponde a la radiación directa y el segundo a la difusa (emisión estimulada, emisión espontánea, dispersión, difracción). En la atmósfera terrestre estándar el componente directo es preponderante cuando el campo visual del sensor está dirigido hacia la fuente, por ello, la radiación total que se recibe en el sensor (integrada en el ángulo sólido que abarca a la fuente) es aproximadamente igual a:

$$I(\lambda) \approx I_0(\lambda) \exp(-\tau_z)$$

$$\Rightarrow I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\sigma_{\varepsilon}(\lambda)\bar{n}L\right]$$

Expresión en la que I_0 (= πF_0) es la intensidad solar extraterrestre, σ_{ε} es el coeficiente de extinción total, \bar{n} es la concentración media de partículas y *L* representa el camino óptico recorrido, en dirección de la línea que une a la fuente y al sensor. Esta ecuación recibe el nombre de Ley de Beer-Lambert-Bouguer, de Beer-Lambert o simplemente de Beer, y es la ecuación fundamental de atenuación de radiación en un medio dispersivo. A partir de ella se puede conocer cualquier propiedad, si todas las demás son conocidas, generalmente el coeficiente de absorción de una especie de concentración conocida, o la concentración de alguna especie presente, caso en el cual:

$$\bar{n} = \frac{\ln\left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right]}{\sigma(\lambda)L}$$

La validez de esta ley permanece mientras la concentración de los centros dispersores (o absorbentes) sea lo suficientemente baja para evitar interacciones electromagnéticas y reacciones químicas entre ellas, y no se produzcan cambios drásticos en el índice de refracción del medio. Además, para algunas sustancias, a intensidades suficientemente elevadas de la radiación incidente, el coeficiente de absorción disminuye con el aumento de l_0 . Este efecto se debe a que en la sustancia, en la cual el tiempo de vida media de la molécula en estado excitado es relativamente grande (su ancho energético natural es pequeño), la parte de moléculas excitadas puede ser considerable y tanto mayor, cuanto mayor sea l_0 . La ecuación de Beer-Lambert arriba descrita, puede ser analizada en detalle, considerando por separado los procesos de extinción en la atmósfera y en el sistema óptico de recolección. Así, si existen *p* elementos absorbedores-dispersores con distinta concentración entre la fuente y el sensor (separados una distancia *L*), la expresión se modifica así:

$$I(\lambda;s;T_s) = \left(I_0(\lambda)\exp\left\{-\left[\left(\sum_{i=1}^p \left[\sigma_{absorción_i}(\lambda;s) + \sigma_{dispersión_i}(\lambda;s)\right]\right)\int_0^L n_i ds\right]\right\}\right) A(\lambda) + R(T_s)$$

Donde se ha hecho explícita la dependencia de la intensidad medida con el camino *s* (que aporta con cambios en la temperatura *T* y la presión *P* que afectan a estos procesos) además del efecto de dispersión instrumental *A* y el ruido *R* (explícitamente dependiente de la temperatura del sensor T_s). Tomando en cuenta valores medios para eliminar la dependencia con el camino, la ley de atenuación es:

$$I(\lambda;T_s) = \left(I_0(\lambda)\exp\left\{-\left[\sum_{i=1}^p \left(\sigma_{absorción_i}(\lambda)\bar{n}_i + \bar{\varepsilon}_{dispersión_{i_i}}(\lambda)\right)\right]L\right\}\right)A(\lambda) + R(T_s)$$

Cuando el sensor no está dirigido en sentido de la fuente, la radiación que se recibe es la dispersada, y su interpretación puede ser compleja, pues la profundidad óptica, que es función de la trayectoria de la radiación recibida, es difícil de conocer. En el desarrollo de la aplicación que nos concierne, se emplea la radiación dispersada, por lo que se plantea un modelo teórico que tome en cuenta los requerimientos antedichos.

3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

3.4 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

La radiación electromagnética correspondiente al rango visible se conoce como luz. El método espectroscópico que utiliza fuentes de luz y aparatos espectrales para el análisis de la radiación se conoce como espectroscopia óptica y tiene su campo natural de aplicación en la determinación de la estructura energética cuantizada en el rango visible, aunque sus principios se extienden a los rangos UV (ultravioleta) e IR (infrarrojo). Aunque el método clásico de espectroscopia óptica tiene baja precisión, comparado con los métodos de resonancia o las técnicas láser, su campo de aplicación es extenso (Svanbeg, 2001). Un gran número de niveles excitados pueden estudiarse por el gran número de líneas emitidas por una fuente luminosa. La estructura en líneas espectrales que conecta un estado base o un estado meta-estable bien poblado con estados superiores de vida media corta, puede estudiarse en experimentos de absorción, en los que se registra la absorción atómica o molecular en un espectro continuo. Los instrumentos espectroscópicos más importantes se discuten a continuación.

3.4.1 FUENTES LUMINOSAS

Se han desarrollado muchas fuentes luminosas o lámparas con fines espectroscópicos. Si se analiza directamente la radiación de la fuente, la lámpara debe contener las especies cuyo espectro se estudia. Estas lámparas se conocen como fuentes de línea. Si la fuente se usa para la excitación de las especies deben tener una intensidad suficientemente grande en las longitudes de onda excitantes. En ciertos experimentos, como los de absorción, pueden usarse fuentes luminosas continuas que no producen espectros con líneas características. Sin embargo, tales fuentes luminosas tienen generalmente muy baja intensidad por intervalo espectral como para ser útiles para propósitos de excitación, aunque tiene anchas bandas de absorción. El tercer tipo de fuentes luminosas corresponde a los láseres, para los cuales se tiene lo opuesto a lo indicado para las fuentes continuas, con la particularidad de que se han desarrollado láseres sintonizables que tienen un amplio rango de aplicaciones.

La exactitud de una medida espectroscópica depende de la intensidad de las líneas a medirse, dada por la población de los estados cuánticos que se puede calcular con los coeficientes de Einstein. El ancho o perfil de las líneas registrado experimentalmente se debe a dos contribuciones: el ancho primario (de los emisores) y el ancho instrumental. El primero es importante en los experimentos de absorción y se explica por el ancho natural de los niveles de energía de la radiación (por la relación de incertidumbre) y por el ensanchamiento Doppler

87

presente por las distintas direcciones y velocidades de movimiento de los átomos o moléculas bajo estudio. Este ensanchamiento suele ser simétrico respecto a una línea dada.

El ensanchamiento Doppler es heterogéneo debido a que diferentes átomos (o moléculas) contribuyen a perfilar la línea espectral. Así, la luz emitida con frecuencia v_0 desde una fuente que se mueve con velocidad térmica v, hacia o en contra de un observador, se registra con un corrimiento en la frecuencia dado por:

$$\Delta v = v - v_0 = v_0 \frac{v}{c}$$

Considerando una distribución clásica (Maxwell-Boltzman) de las velocidades de las moléculas, el ensanchamiento Doppler tiene un perfil Gaussiano cuyo ancho medio está dado por:

$$\delta v = \frac{v - v_0}{2} = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2KT}{m}}$$

El ancho completo Doppler en la mitad del máximo (full-width at half-maximun - FWHM-), es entonces:

$$\Delta v_D = 2\delta v = \frac{2\sqrt{2K\ln 2}}{c} v_0 \sqrt{\frac{T}{m}}$$

Por ejemplo, para λ = 300 nm, *T* = 300 K y *m* = 100, el ensanchamiento Doppler es:

$$\Delta v_D \approx 123 MHz \leftrightarrow 0.0004 nm$$

Si las partículas bajo estudio colisionan frecuentemente, las líneas espectrales se ensanchan. Con el incremento de la presión, el ensanchamiento Lorentz (debido a las colisiones entre átomos de distinto tipo) y el ensanchamiento Holtsmark (debido a las colisiones entre átomos del mismo tipo) serán más prominentes. Ambos procesos suelen estudiarse juntos como un ensanchamiento por presión. Este ensanchamiento puede calcularse a partir de:

$$\Delta v_{colisiones}(P,T) = \Delta v_{colisiones}(P_0,T_0)\frac{p}{P_0}\sqrt{\frac{T_0}{T}}$$

Donde $\Delta v_{colisiones}(P_0, T_0)$ varía entre 0,5 y 1 GHz a presión y temperatura ambiente.

El ensanchamiento Stark ocurre cuando hay colisiones entre partículas cargadas, debido al fuerte campo eléctrico que afecta a los átomos.

La fuente de emisión perfecta es el cuerpo negro, por ello, el Sol es la fuente natural de radiación más utilizada. La luna exhibe una distribución espectral similar, aunque 10⁶ veces más débil. El cielo claro ofrece una distribución continua, con bandas considerablemente grandes en la región azul del espectro visible, debido a la dispersión Rayleigh y una emisión de tipo cuerpo negro de carácter termal a 300 K. En el cielo nocturno, la distribución espectral está determinada por la dispersión de la luz de estrellas y galaxias (Svanberg, 2001).

3.4.2 COMPONENTES ÓPTICOS Y EFICACIA INSTRUMENTAL

Los instrumentos comerciales suelen tener incorporados arreglos ópticos con lentes o espejos para colimar la luz incidente y enfocar los rayos refractados hacia la placa fotográfica o rendija de salida.

Los prismas permiten desviar los rayos de luz, invertir o rotar imágenes y separar diferentes estados de polarización.

Un prisma de ángulo recto usa la reflexión total interna de la hipotenusa descubierta para desviar un rayo luminoso en 90°, cuando este incide perpendicularmente sobre una de las otras superficies. Otros tipos de prismas,

que desvían la luz en forma diferente son los Amici, Penta, Pellin-Broca, entre los principales (Edmund Industrial Optics, 2004).

Los espectrómetros de red utilizan una red de reflexión para la separación espectral. La interferencia constructiva se obtiene cuando la diferencia de camino óptico de los rayos difractados en líneas adyacentes es un número entero (*m*) de longitudes de onda, según la relación:

$$m\lambda = d(sen\alpha + sen\beta)$$

Siendo d, la separación de las líneas y α y β los ángulos de incidencia y reflexión, respectivamente. La potencia de resolución está determinada por el número de líneas iluminadas *N* y por el orden de difracción *m*, así:

$$R = N \cdot m$$

En general, los espectrómetros de red emplean espejos en lugar de lentes. La configuración Czerny-Turner (figura 3.1) es una de las más comunes, especialmente cuando se analiza luz visible. Esta consiste en dos espejos cóncavos esféricos y una red de difracción móvil.



Figura 3.1 Sistema de análisis espectral donde el espectrómetro cuenta con un montaje Czerny-Turner. La red plana produce dispersión y los espejos cóncavos producen enfoque hacia la red (pequeño) y hacia el detector (grande) (http://www.oceanoptics.com/)

El rayo que abandona un filtro monocromático siempre contiene pequeñas cantidades de radiación en longitudes de onda distintas a la observada. Ésta luz

perdida se debe a reflexiones y dispersión producidas en el aparato. Un filtro doble, compuesto de dos simples separados por una rendija, reduce significativamente esta pérdida.

Entre los aparatos capaces de reconocer la radiación, las placas fotográficas han estado entre las más utilizadas. Éstas actúan como integradores de las fluctuantes emisiones de una fuente luminosa. Su sensibilidad abarca un rango comprendido entre el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano, según el material del que estén hechas.

Los tubos fotomultiplicadores (PMT por photomultiplier tube) son fotoceldas amplificadoras. En éstos, se usa el efecto fotoeléctrico en varias etapas, obteniéndose ganancias del orden de 10⁶ y son usados, sobre todo, en los rangos visible y UV de la radiación. La sensibilidad de los componentes de estos tubos se expresa mediante la eficiencia cúantica, o sea, la cantidad de fotoelectrones emitidos por la absorción de un fotón. Para disminuir la corriente obscura (ruido), lo cual es requerido en muchas aplicaciones, suele hacerse refrigeración con hielo seco (222 K) o nitrógeno líquido (77 K), por ejemplo.

Para radiación IR, suelen emplearse termocuplas, bolómetros, elementos piroeléctricos, y una gran variedad de detectores fotocondutores (hechos de PbS, InAs, InSb, HgCdTe, usualmente refrigerados). En este rango de la radiación, la amplificación del ruido es mayor que en los otros rangos.

Los detectores compuestos de un arreglo de dispositivos (array detectors), combinan las ventajas de la integración y el multiplexado de las placas fotográficas, así como la lectura electrónica de los tubos fotomultiplicadores. En estos dispositivos de estado sólido, un gran número de elementos fotosensitivos (256, 512, 1024 o 2048) están arreglados estrechamente en una fila. Cada uno está conectado a un canal de un analizador multicanal, en el cual un cierto número de cuentas es almacenado, proporcionalmente a la intensidad de la luz incidente. Si el arreglo de detectores es dispuesto en el plano focal del espectrógrafo, el espectro es inmediatamente obtenido en el analizador multicanal

91

(Optical multichannel analyser, OMA). Un arreglo de diodos lineal puede consistir de 512 diodos ópticos, por ejemplo, cada uno de 50 μ m de ancho por 2.5 mm de altura. Los elementos forman así una "placa fotográfica electrónica" de 25 x 2,5 mm². Para incrementar la sensibilidad del detector, el arreglo puede ubicarse junto a un tubo intensificador de imagen, basado en una placa de microcanales. La amplificación se produce por la emisión de fotoelectrones en cada canal, de manera análoga a lo que ocurre en los tubos fotomultiplicadores. La radiación es luego transferida al arreglo de diodos, donde se integra la información, sobre todo la distribución espacial, para formar el espectro.

Los detectores CCD (charge coupled device) son circuitos integrados que contienen un arreglo de capacitores acoplados. Bajo el control de un circuito externo, cada capacitor puede transferir su carga eléctrica a uno de sus vecinos. Los CCDs son usados en fotografía digital, astronomía y fotometría óptica y UV. Cuando la radiación incide en la superficie de un CCD, se liberan electrones que se acumulan en los capacitores. Estos electrones son transmitidos a través del CCD por pulsos electrónicos regulares y contabilizados por un circuito que además amplifica la señal de salida y luego vacía el último capacitor. Repitiendo este proceso, el circuito de control convierte el contenido del arreglo en un voltaje variable, el cual puede ser muestreado, digitalizado y almacenado en una memoria. Muchos factores pueden determinar la emisión de un electrón: circuitos en la superficie del CCD pueden bloquear la entrada de la radiación, ondas de longitudes largas pueden penetrar hasta cierta profundidad sin interactuar con los átomos, algunas de longitudes cortas pueden reflejarse en la superficie, entre otros. De esta manera, la eficiencia cuántica determina la sensibilidad del CCD. A diferencia de las placas fotográficas, que solo son sensibles a un 2% de la luz incidente, los CCDs tienen una eficiencia de hasta un 70%.



Figura 3.2 Esquema del funcionamiento de un detector de CCD. La gama de colores en la parte superior representa la fuente de radiación que incide sobre los fotodiodos conectados a los píxeles de CCD. Estos fotodiodos de corriente inversa, descargan unos capacitores a una velocidad proporcional al flujo de fotones. Finalizado el tiempo de integración, la carga es registrada, digitalizada y desplegada en un computador

(http://www.oceanoptics.com/technical/operatingprinciples.asp)

Los filtros permiten seleccionar una región espectral para su análisis. Los filtros de interferencia son los más usados. En su forma más simple, estos filtros son interferómetros Fabry-Pérot con una separación entre espejos de $\lambda/2$. Además, son usados para la región de longitudes de onda corta, $\lambda < 240$ nm. Los máximos de transmisión para longitudes de onda más corta son absorbidos por el material del sustrato (por ejemplo, cuarzo). Para aumentar la reflexión y disminuir la absorción se emplean filtros multicapas, de manera que el máximo de transmisión está determinado por el espesor la capa espaciadora. Dicho máximo de transmisión puede desplazarse a longitudes de onda más corta si el filtro se usa a cierto ángulo de inclinación, según la relación:

$$\lambda_{\theta} = \lambda_0 \, \frac{\sqrt{n^2 - sen^2 \theta}}{n}$$

Siendo θ el ángulo de incidencia (o inclinación) y *n* el índice de refracción del medio entre capas adyacentes (Svanberg, 2001).

Los espejos también utilizan capas dieléctricas de espesor $\lambda/4$. Mientras más capas se añadan, mayor es la reflectividad en cierta región espectral. Estos dispositivos están compuestos de sustratos cubiertos de una placa metálica (oro en el IR, aluminio en el UV, por ejemplo). El espesor de la capa es de unos 150 nm.

Además es frecuente el uso en espectroscopia de filtros de absorción para impedir el paso de radiaciones no deseadas y polarizadores que emplean prismas o películas polarizantes para permitir el paso de radiación polarizada.

Los materiales ópticos más usados son el vidrio y el cuarzo, por ser materiales transparentes con índices de refracción adecuados para la transmisión homogénea de la radiación. El vidrio óptico es transparente para longitudes de onda entre 350 nm y 2.6 μ m. Para el cuarzo, la transparencia ocurre para longitudes de onda menores de hasta 170 nm, aunque fuertes bandas de absorción ocurren en la región IR cercana, particularmente a 2.7 μ m. Entre los materiales que pueden extender la transmisión para longitudes de onda más cortas están el CaF₂ (hasta 125 nm) y el LiF (hasta 110 nm).

La eficacia de un instrumento espectroscópico depende fundamentalmente de una serie de características intrínsecas de las que las más importantes son la dispersión, la resolución y la luminosidad.

La dispersión angular es la relación existente entre el ángulo $d\Theta$, que forman entre sí dos rayos monocromáticos de longitud de onda muy próxima y la diferencia $d\lambda$ de longitud de onda de los mismos:

Dispersión angular =
$$\frac{d\Theta}{d\lambda}$$

Mientras que la dispersión angular es una propiedad del elemento dispersor, para caracterizar un espectroscopio se utiliza la dispersión lineal, relación existente entre la separación en el plano focal de dos imágenes de la rendija muy próximas entre sí *dl*, y la diferencia de longitudes de onda. Estas dos dispersiones se relacionan entre sí por medio de la distancia focal *f* así:

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{d\Theta}{d\lambda}$$

En la práctica suele emplearse la dispersión recíproca, inversa de la dispersión lineal, que se expresa como el intervalo de longitudes de onda que están separadas por 1 mm en el plano focal *S*. Un valor de 30 $\stackrel{\circ}{A}$ /mm se considera de baja dispersión, mientras que 1 $\stackrel{\circ}{A}$ /mm es ya bastante alta.

La resolución es el intervalo $\Delta\lambda$ entre dos líneas próximas tales que pueden considerarse ya justamente como dos líneas separadas. Aunque cada línea espectral es una imagen de la rendija , esto no significa que se pueda aumentar indefinidamente la resolución, haciendo más pequeña la rendija de entrada; las líneas espectrales son realmente figuras de difracción con un máximo central cuya anchura depende de las dimensiones del sistema óptico y de la longitud de onda de la luz. Cada instrumento tiene, entonces, un límite de resolución máxima; para caracterizarlo, se utiliza el llamado poder de resolución a una longitud de onda dada, definido como:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$$

Donde $\delta \lambda$ es el ancho de línea espectral del aparato cuando se usa radiación monocromática de longitud de onda λ .

Para espectrómetros de prisma (también llamados espectroscopios o espectrógrafos), la potencia de resolución está determinada por la dispersión, $\frac{dn}{d\lambda}$ (*n* es el índice de refracción del material) y la longitud de la base del prisma; así:

$$R = b \frac{dn}{d\lambda}$$

Si el prisma está hecho de sílice, $\frac{dn}{d\lambda} = 1200cm^{-1}$ cuando $\lambda \sim 500$ nm y tiene una base de 5 cm de longitud. Para un prisma así, *R* es de 6000. Sin embargo, la resolución disminuye considerablemente en la práctica, pues los prismas son más pequeños así como las rendijas de entrada de la radiación que suelen incorporarse. Además, la dispersión es dependiente de la longitud de onda, incrementándose para las más pequeñas (según las relaciones de Kramers-Krönig).

El poder de captación de luz de un espectrómetro está definido por la luminosidad, que determina la iluminación de la línea espectral formada en la superficie focal, varía proporcionalmente a la relación $(d/f)^2$, siendo d el diámetro efectivo de la lente de cámara. La relación inversa, f/d expresa la relación de apertura de la lente de cámara. Para espectrógrafos de prisma, los valores de f/d están comprendidos entre 7 y 15.

Una característica importante de cualquier registro espectral, que depende no sólo del instrumento utilizado sino del modo de utilización, es la relación señal/ruido. En el caso de registro fotoeléctrico, por ejemplo, una señal luminosa dada produce una cierta respuesta en el detector, medida en una corriente eléctrica o voltaje. Sin embargo, dada la naturaleza térmica, inevitable de los minúsculos componentes del detector, el ruido está siempre presente, aun en ausencia de señal. El nivel de ruido es la amplitud media de tales fluctuaciones. Por tal motivo, una señal detectable es aquella que supere el nivel de ruido. Una forma de mejorar la razón señal/ruido es haciendo incidir sobre el detector un flujo

luminoso más grande, usando rendijas más anchas, pero a costa de una peor resolución. También puede amortiguarse el nivel de ruido por medios eléctricos o mecánicos, caso en el cual, para no distorsionar la respuesta debida a la señal luminosa, es necesario barrer el espectro a menor velocidad. Así, para cada caso es necesario elegir una solución de compromiso entre las variables operativas de resolución, amortiguamiento del ruido y velocidad de registro.

La elección de los componentes y su posición en un sistema óptico depende de la aplicación. La mayoría de las soluciones a este problema se dividen en tres tipos de sistemas: conjugado finito/finito, conjugado infinito/infinito y conjugado infinito/finito. El primer diseño enfoca la luz de una fuente a un punto (las cámaras de video, por ejemplo, enfocan la luz en un arreglo bidimensional de CCD). Un diseño conjugado infinito/infinito toma la radiación colimada (paralela) y la desvía de acuerdo a la magnificación requerida (relación entre el tamaño de la imagen y del objeto), para luego colimarla nuevamente con el diámetro adecuado. El caso infinito/finito toma la luz colimada y la enfoca en un punto. Una vez definida la aplicación, se resuelve el sistema óptico geométrico paraxialmente (sin tomar en cuenta las propiedades intrínsecas de los materiales de los componentes ópticos - índice de refracción, transmisividad, reflectividad, etc.) y en forma real (tomando en cuenta tales propiedades) (Edmund Industrial Optics, 2004).



Figura 3.3 Tipos de soluciones ópticas según la aplicación requerida (adaptado de Edmund Industrial Optics, 2004)

3.5 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN UV

Ya se han expuesto los fundamentos teóricos concernientes a la generación, transmisión, dispersión, absorción y detección de la radiación electromagnética proveniente del Sol que atraviesa la atmósfera terrestre. En esta sección se pretende especificar lo que sucede con la radiación solar en el rango ultravioleta cercano, rango donde la absorción del dióxido de azufre de origen volcánico es importante.

La radiación ultravioleta comprende las ondas con longitud menor a 390 nm. Su irradiancia es un 8 % aproximadamente de la irradiancia solar total y su aporte energético se aproxima al 1 % en la superficie (Cf. Tabla 2.2). Sus principales absorbedores son el oxígeno y nitrógeno foto-ionizados en la alta atmósfera, el ozono en la estratosfera y el dióxido de nitrógeno en la troposfera (Cf. Tabla 2.4), conformando un perfil característico de penetración en la atmósfera según se esquematiza en la Figura 3.4. Otras especies que presentan importante absorción entre 200 y 230 nm son NO, NH₃ y SO₂. En el rango de 230 a 260 nm predomina la absorción del ozono y del benceno y sus derivados, así como la de otros compuestos aromáticos como el naftaleno. Entre 290 y 315 nm es bien conocida la absorción del SO₂, los radicales OH (cerca de 308 nm) y las bandas de Huggins del O₃. El formaldehído absorbe entre 260 y 360 nm. Entre 300 y 400 nm existe absorción de CH₂O, NO₂, HNO₂ y BrO. Sobre los 400 nm domina la absorción del NO₂, siendo también importante la del IO, NO₃, H₂O y (O₂)₂.



Figura 3.4 Penetración de radiación solar en función de su energía en el rango ultravioleta. Las altitudes corresponden a una atenuación de 1/e (adaptado de Marino, 1999)

En términos de sus efectos biológicos, la radiación ultravioleta está dividida en tres regiones: UV-A (315-390 nm), UV-B (280-315 nm) y UV-C (100-280 nm). La radiación UV-B es fuertemente absorbida por el ozono estratosférico. Se ha reportado que causa cáncer de piel, daños oculares y otros efectos en animales y plantas (Guarneri et al, 2004). Por otra parte, la radiación UV-A y UV-B constituyen el llamado rango ultravioleta cercano. La variación natural de la intensidad de la radiación UV en la superficie terrestre depende de factores geométricos (ángulo de cenit solar, distancia Tierra-Sol, altitud y latitud) y factores atmosféricos (nubosidad, aerosoles y absorbentes). La variación anual debida al ángulo de cenit solar es mayor en latitudes altas.

Como se explica en el capítulo correspondiente, la absorción de la radiación UVcercana por las moléculas presentes en la atmósfera terrestre es usada para llevar a cabo transiciones electrónicas fundamentalmente, a las que se añaden complejos movimientos roto-vibracionales, que configuran bandas da absorción muy elaboradas.

La detección de la radiación en este rango demanda la utilización de materiales ópticos especiales; por ejemplo, lentes de cuarzo fundido, reflectores con recubrimiento de aluminio, fibras ópticas de transmisión adecuada. Los sensores más comunes son los tubos fotomultiplicadores y arreglos de CCD. Las fuentes artificiales para experimentos de absorción son los láseres y la natural es el Sol, por lo que las medidas pasivas en esta región del espectro se realizan durante el día. En fin, la longitud de onda de la radiación que se va a analizar y el objetivo de su análisis se deben tomar en cuenta para el diseño del sistema óptico.

Usualmente, los métodos espectroscópicos de análisis se aplican por igual a las diferentes regiones espectrales. No obstante, dado que los procesos que se llevan a cabo a nivel atómico-molecular con la radiación UV son más complejos, se han desarrollado métodos específicos para este rango, renunciando en muchos casos a una descripción analítica detallada y exacta de los espectros. Así, por ejemplo, la técnica de Espectroscopía Óptica Diferencial de Absorción,

DOAS, ha sido usada exitosamente con este propósito en la región UV y visible del espectro electromagnético.

3.6 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DIFERENCIAL DE ABSORCIÓN (DOAS)

Cuando se necesita llevar a cabo el monitoreo remoto del aire por métodos espectroscópicos, los requerimientos del método a utilizar dependen de la aplicación particular ya que aun no existe una técnica universal que cubra todas las necesidades en todo caso. Se debe considerar, por ejemplo, cuáles y cuántas especies deben ser monitoreadas simultáneamente, en qué rango espectral se va a trabajar, si existen señales espectrales de especies que no interesan y que pueden interferir en la señal buscada, cuál es el límite de detección necesario, si será activa o pasiva la medida, cuál es la resolución espectral, temporal y espacial que deben ser cubiertas. No menos importantes son las consideraciones logísticas relativas a la elección del sitio de medida o instalación que debe garantizar la medición, seguridad, fácil acceso y enlace de transmisión de datos y adecuado suministro de energía, el peso, robustez, portabilidad y precio del instrumento.

En el caso estudiado en el presente documento, la especie a medir es solo una: el gas SO₂ emitido por el volcán Tungurahua. Esta especie presenta absorción importante en el rango ultravioleta cercano, específicamente en 290-315 nm, requiriendo una resolución de, al menos, 2 nm para ser distinguida. En esta región solo el ozono también presenta absorción, aunque dos órdenes de magnitud más débil. La concentración típica del SO₂ en la pluma volcánica es del orden de las partes por millón y debe emplearse la radiación solar como fuente de medida, pues ninguna fuente artificial que apunte al sensor puede ser colocada detrás de la pluma. Las medidas deben realizarse permanentemente y en forma automática para fines de monitoreo e intersecar completamente la pluma. Por ello, el sitio de instalación debe estar ubicado cerca del volcán y bajo buenas condiciones meteorológicas y logísticas. Entre las técnicas que cubren estos requisitos, la conocida como Espectroscopia Óptica Diferencial de Absorción o DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), es una de las más confiables, fáciles de operar y menos costosas, por lo que su implementación en el campo del monitoreo remoto es cada vez mayor. Esta técnica fue desarrollada por Perner (1976), Noxon (1979) y Platt (1979) con el fin de detectar contaminantes atmosféricos. Su antecesor en aplicaciones volcanológicas es el COSPEC (Espectrómetro de Correlación), que aunque fue también desarrollado para monitoreo ambiental, se constituyó en el instrumento más difundido para medir emisiones de SO₂ volcánico desde que Moffat (1972) y Stoiber y Jensen (1973) lo usaran en volcanes de Centroamérica.

3.7 PRINCIPIO DE DOAS: LA ABSORCIÓN DIFERENCIAL

DOAS trabaja principalmente en las regiones UV/Visible (Espectroscopia Óptica), aunque recientemente se ha implementado en el rango IR. Emplea la absorción de los gases en la atmósfera (Espectroscopía de Absorción) para inferir su concentración, por lo que se basa en la ley de Beer-Lambert-Bouguer y utiliza fuentes continuas. Su principio específico consiste en medir la absorción diferencial de las moléculas (Espectroscopia de Absorción Diferencial), en lugar de la total. La absorción diferencial es la parte de la absorción total de cualquier molécula que varía "rápidamente" con la longitud de onda. De acuerdo a esto, la sección eficaz de absorción de una molécula dada puede separarse en dos porciones:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'(\lambda)$$

Siendo $\sigma_{i0}(\lambda)$ la parte que varía lentamente con la longitud de onda λ , determinando un perfil general de la absorción; y, $\sigma'(\lambda)$ expresa las variaciones rápidas, predominantemente debida a la absorción cuántica. El significado de variación "rápida" y "lenta" de la sección eficaz de absorción depende del intervalo espectral observado y el ancho de las bandas de absorción ha detectarse. Esta peculiaridad no siempre se cumple, ya sea porque no hay bandas estrechas de

101

absorción o porque su ancho no puede ser resuelto por la resolución del espectrómetro, lo que supone una limitación en las especies que pueden medirse. Se asume que la extinción debida a las dispersiones del medio (Rayleigh y Mie, principalmente) y a factores instrumentales, pertenece a la variación lenta, de modo que la ecuación de atenuación puede escribirse como:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\sum_{i=1}^p \left(\sigma_i'(\lambda)\bar{n}_i\right)L\right] \exp\left[-\left(\sum_{i=1}^p \left(\sigma_{i0}(\lambda)\bar{n}_i\right) + \varepsilon_{dispersion_{total}}(\lambda)\right)L\right]A(\lambda)$$

Donde no se ha considerado efectos instrumentales "rápidos" (típicamente el ruido, controlable por medios electrónicos, térmicos o estadísticos). La primera exponencial corresponde a la absorción estructurada diferencial de las especies y el segundo a los efectos de absorción lenta. Así, agrupando éstos para definir una intensidad diferencial inicial I_0 ':

$$I(\lambda) = I_0'(\lambda) \exp\left[-\sum_{i=1}^p \left(\sigma_i'(\lambda)\bar{n}_i\right)L\right]$$

Donde:

$$I_{0}'(\lambda) = I_{0}(\lambda) \exp\left[-\left(\sum_{i=1}^{p} \left(\sigma_{i0}(\lambda)\bar{n}_{i}\right) + \varepsilon_{dispersión}(\lambda)\right)L\right]A(\lambda)$$

La sección eficaz de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$, se puede determinar en el laboratorio a partir de la sección eficaz de absorción total $\sigma(\lambda)$. Así se puede definir el espesor óptico diferencial τ' :

$$\tau' = \ln\left(\frac{I_0'(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \left[\sum_{i=1}^p (\sigma_i'(\lambda)n_i)\right]L$$

La intensidad inicial diferencial I_0 , debe ser modelada de algún modo, generalmente ajustando un polinomio o por filtrado digital, dado que usualmente no se conocen la intensidad inicial I_0 , los coeficientes de extinción (absorción y dispersión) σ ni de atenuación instrumental *A*. Para inferir la concentración de una especie en particular, se debe evitar, en lo posible, la interferencia de otras especies, caso contrario, se deben conocer y emplear los coeficientes de extinción sintéticos de las especies interferentes que más se ajusten al espectro medido. Entonces:



Donde la sumatoria en el numerador (sintética o nula, si no hay especies interferentes en el rango espectral analizado) excluye a la especie cuya concentración se desea conocer.



Figura 3.5 (Izquierda) Secciones eficaces de absorción diferencial σ' y lenta σ^s, separadas mediante el método DOAS. (Derecha) Espectro de absorción total y diferencial de varias muestras interferentes (NO₂, SO₂, O₃ y O₂) y sus contribuciones respectivas (adaptado de Brohede, 2002 y Balin, 1998)



Figura 3.6 Absorción absoluta (izquierda) y diferencial (derecha) del SO₂ (modificado de Arellano et al, 2004)

Nótese que se necesita conocer la distancia entre la fuente y el sensor *L*, lo que es trivial en medidas activas, pero requiere ser estimada en medidas pasivas. Cuando es posible, debe elegirse una distancia óptima, ni tan grande como para evitar la detección del gas, ni tan pequeña como para saturar el sensor. Las configuraciones activas más usadas son la monoestática (muestra ubicada entre la fuente y el sensor) y la biestática (fuente y sensor en el mismo sitio y retrorreflector tras la muestra, duplicando el camino óptico); mientras que las mediciones activas pueden ser por ocultación de la luz directa o mediante la luz dispersada, según se indican en la Figura 3.7.





Figura 3.7 (Arriba) Configuración instrumental de un sistema DOAS activo en modo monoestático (izquierda) y biestático (derecha). (Abajo) Sistema DOAS pasivo en modo de ocultación y por luz dispersada (adaptado de Brohede, 2002 y http://clu-in.org)

En ambientes de laboratorio suele determinarse la concentración del absorbente o su sección eficaz de absorción comparando el espectro de una muestra "limpia", sin absorbente, con la de una muestra que lo contiene. Esto puede simularse en medidas de campo tomando una muestra fuera del volumen donde se presume la ausencia del absorbente, como es fuera de la pluma volcánica en la medida de SO₂. De acuerdo a este concepto:

$$n_{SO_2}L = \frac{\left\{ \ln \left[\frac{I_c(\lambda)}{I_p(\lambda)} \right] \right\}'}{\sigma_{SO_2}'(\lambda)}$$

Donde I_c representa la intensidad de la radiación en cielo "limpio", I_p expresa la intensidad medida en la pluma y el apóstrofe indica el proceso de diferenciación DOAS. Se ha puesto de manifiesto que el resultado incluye la longitud de camino óptico *L*, difícil de cuantificar en medidas pasivas. El resultado anterior es válido en la medida en que los espectros a comparar sean parecidos, para que así se cancelen las interferencias de otras especies, ruidos instrumentales e

intensidades iniciales. Para garantizar tal similitud, se debe estudiar la difusión de la radiación en la atmósfera en base a un modelo de transferencia de radiación o RTM, por sus siglas en inglés -Radiative Transfer Model- (resolución de la ecuación de transferencia), para derivar factores de masa de aire o *AMF* (del inglés Air Mass Factor) que normalicen las densidades ópticas a comparar, tomando trayectorias verticales de la radiación, en lugar de las oblicuas. Más adelante se propone un RTM para las condiciones del presente estudio.



Figura 3.8 Proceso de medición de SO₂ mediante DOAS activo. En 1° se indican los espectros de la lámpara (*I*₀) en azul, y de la muestra (*I*) en rojo; en 2° se muestran las absorbancias total y lenta del SO₂; en 3° se indica la absorción diferencial medida y su ajuste con el espectro teórico; y, en 4° se ve la correlación entre esos espectros e inferencia de concentraciones (adaptado de Balin, 1998)

DOAS permite conocer las concentraciones de diversas especies simultáneamente y ha sido ampliamente favorecida por la inclusión de sensores de gran resolución como los CCD e instrumentos informáticos de tratamiento de datos. Ha sido utilizado con otros sistemas como FTIR o LIDAR, y desde plataformas estáticas o móviles, superficiales (fijas a suelo, en automóviles, barcos) o elevadas (globos, helicópteros, aviones, satélites), ya que no es una

técnica instrumental, sino una herramienta matemática de análisis espectroscópico (Cf. Bibliografía).

ESPECIE	RANGO ESPECTRAL USADO	LÍMITE DE DETECCIÓN	CAMINO ÓPTICO
	(nm)	(ppt)	(km)
SO ₂	290 – 310	17	0,2
CS ₂	320 – 340	500	5
NO	200 – 230	240	0,2
NO ₂	330 – 500	80	5
NO ₃	600 – 670	2	5
NH ₃	200 – 230	800	0,2
HNO ₂	330 – 380	40	5
O ₃	300 – 330	4000	5
CH₂O	300 – 360	400	0,2
Benceno	250 – 290	200	2
p-Xileno	250 – 290	100	2
Banzaldehído	250 – 290	46	2
Etilbenceno	250 – 290	560	2
Estireno	250 – 290	122	2
Trimetilbenceno	250 – 290	600	2

Entre las especies medidas con esta técnica se encuentran:

Tabla 3.1 Principales especies medidas con la técnica DOAS en configuraciónactiva. (adaptado de Platt, 1994)



Figura 3.9 Principales especies absorbentes en el rango UV/VIS, susceptibles de ser medidas con DOAS, su sección eficaz de absorción y límite de detección a distancias dadas en configuración activa (-Arriba- Platt, 1994; -Abajo- Chance et al, 2001)
4. MONITOREO DE GASES DE ORIGEN VOLCÁNICO

4.5 LOS VOLCANES

El volcanismo es una manifestación superficial del intenso y potente dinamismo geológico subyacente a la corteza terrestre. Huelga anotar el preponderante papel que ha jugado desde la formación del planeta en la conformación de la corteza terrestre, su morfología y composición, lo mismo que con la atmósfera. Sus agentes, los volcanes, son básicamente chimeneas o fisuras en la corteza terrestre, por donde se expulsa el magma, entonces llamado lava, partículas sólidas y gases a elevadísimas temperaturas (típicamente entre 700 y 1300 °C) (Gilbert y Sparks, 1998). Su distribución en el planeta corresponde a las zonas activas de la tectónica de placas; esto es, las dorsales oceánicas y rifts las altas zonas montañosas producidas por la colisión y continentales: subducción de placas; o, en puntos calientes, regiones de conexión directa con profundas zonas del interior de la Tierra (se piensa que en el manto). Existen alrededor de medio millar de volcanes activos en la actualidad, adjetivo adjudicado a aquellos complejos volcánicos que han presentado actividad en tiempos históricos. El volcanismo submarino es el más extenso en cuanto a material expulsado y el volcanismo activo continental o insular está rodeado, en muchos casos, por zonas densamente pobladas, hecho acrecentado por el incremento demográfico y que justifica plenamente su estudio y monitoreo con el fin de mitigar las devastadoras consecuencias que las erupciones pueden tener.



Figura 4.1 Mecanismos de generación de volcanismo asociados a la tectónica de placas. En las dorsales oceánicas, zonas de divergencia de placas, se inyecta material basáltico por flujos convectivos en el manto terrestre y a través de la corteza oceánica. En las zonas de subducción continentales, formadas por la convergencia de placas, el material más silícico emerge a la superficie (http://pubs.usgs.gov)



Figura 4.2 Mapa mostrando el Cinturón de Fuego del Pacífico, extensa zona donde se encuentra la mayor parte de alrededor de 500 volcanes activos subaéreos en tiempos históricos en el mundo (http://pubs.usgs.gov)

Por la forma del foco emisor de material, los volcanes son centrales o de fisura. Admiten además otras clasificaciones con arreglo a la composición y contenido de volátiles disueltos en el magma que expulsan, a la forma resultante del cono o al estilo de actividad eruptiva. La cantidad de parámetros involucrados en el proceso eruptivo de un volcán es tan amplia, que su estudio es muy complejo, dando sitio a una larga tradición descriptiva de estos fenómenos; sin embargo, la nueva ciencia de la Volcanología, vive uno de sus momentos más importantes, con el aporte de varias disciplinas (geología, física, química, meteorología, tecnologías de la información y nuevas técnicas de monitoreo, etc.) y el interés cada vez mayor de los gobiernos y las instituciones no gubernamentales en impulsar su desarrollo.

Morfológicamente, los volcanes centrales son estratovolcanes, si presentan una forma típicamente cónica, constituida por la acumulación de material viscoso emitido en distintas erupciones y propio de los centros volcánicos de subducción; o, volcanes escudo, cuando tienen un perfil aplanado y extenso, debido a la sedimentación de material poco viscoso y muy común en el volcanismo de las dorsales oceánicas. Se debe entender que los volcanes son un complejo sistema que se extiende desde la cámara magmática, que acumula el material ha ser emitido en las erupciones; el conducto magmático, que comunica a la cámara o reservorio con el vento o cráter en la superficie. El camino que sigue el magma liberado es usualmente intrincado, y es común la formación de diques y lacolitos en el interior del edificio volcánico, así como la presencia de complejos sistemas de acuíferos. Como producto de grandes eventos explosivos, el vento puede destruirse formando una enorme caldera, o, incluso, puede provocarse el colapso sectorial del edificio.

El magma es una mezcla de material fundido, inclusiones cristalinas y gases, sometido a elevadísimas presiones y temperaturas a gran profundidad, que emana a la superficie como consecuencia de complejos procesos convectivos o tectónicos, venciendo las presiones litostáticas (hidrostáticas) de la corteza terrestre y la acción de la gravedad y se comporta como un fluido (dada la mayor concentración de material en fase líquida). Su composición es muy variada, en

atención a su génesis y la constitución del material que le confina y rodea hasta emisión (aporte de sistemas hidrotermales, petrología local), pero su fundamentalmente, los magmas son complejos sistemas de silicatos, cuyos contenidos de sílice (SiO₂) varía entre 45 y 77 % en peso, salvo el caso de rarísimos magmas carbonatados (Gilbert y Sparks, 1998). Otros elementos importantes son el aluminio, calcio, hierro, magnesio, potasio, sodio y titanio. El porcentaje en peso de sílice permite clasificar a los magmas en cuatro amplias categorías: silícico (> 63 %), intermedio (52 - 63 %), básico (52 - 45 %) y ultrabásico (< 45 %). También el contenido de óxidos de sodio (Na₂O) y potasio (K₂O), es usado como criterio de clasificación. La presencia de ciertos minerales en los magmas permite establecer cierta filiación genética entre varios centros volcánicos, asunto de la petrología ígnea; por ejemplo, los magmas calcoalcalinos son típicos de los arcos insulares y márgenes continentales que bordean el Océano Pacífico (que constituyen el llamado Cinturón de Fuego del Pacífico), y se caracterizan por tener magmas con contenidos de SiO₂ entre 50 y 77 % en peso, de tipo basáltico, dacítico, andesítico y riolítico. También se incluyen como componentes magmáticos varios volátiles, entre los que se destacan el agua, dióxido de carbono, azufre y halógenos como el cloro y el flúor; gases que tienen una enorme importancia en la explosividad de la erupción, siendo las fuerzas directrices de la misma por procesos de exsolución y expansión y controlando la reología del magma. Estos gases se hallan disueltos a presión en el magma y en resquicios inter-cristalinos y son liberados a medida que el magma asciende y se despresuriza. El agua es el más abundante e importante para la explosividad. El azufre tiene importantes efectos climáticos y se presenta principalmente como dióxido de azufre o ácido sulfhídrico.

El estilo eruptivo varía entre efusivo y explosivo, en un continuo que se ha separado para su estudio en varios tipos, cuyos nombres obedecen a los comportamientos observados en diferentes volcanes (estilos hawaiano, sursteyano, vulcaniano, estromboliano, pliniano -Cf. Figura 4.3-). Cabe indicar que se han observado comportamientos intermedios entre estas clases, e incluso cambios en el estilo eruptivo de un volcán durante un mismo periodo de actividad. El estilo de erupción depende en gran medida de las propiedades físicas del

magma, derivadas, a su vez, de su composición. Entre las principales propiedades del magma se encuentran: la temperatura (usualmente inversa al contenido de sílice del magma, así es usualmente de unos 1200 °C para basaltos -50 % SiO₂- y entre 700 y 900 °C para riolitas -75 % de SiO₂-); la viscosidad (dependiente del contenido de volátiles, la temperatura y la composición y variable entre un comportamiento newtoniano, seudo-plástico, o, como un fluido Bingham - que fluye al aplicársele un esfuerzo umbral- (Astiz y García, 2002). La presencia de volátiles influye grandemente en la viscosidad por el efecto de cambio en las propiedades reológicas de la matriz); la permeabilidad (asociada a la viscosidad y que determina en gran medida la exsolución de volátiles y por ende, la explosividad de la erupción). Un fenómeno importante que ocurre en el ascenso de magma es la cristalización, función de la temperatura, presión, estado de oxidación y contenido de volátiles, deducible a partir del análisis de los depósitos pétreos de las erupciones y determinante del comportamiento final del magma: líquido o vítreo (Gilbert y Sparks, 1998).



Figura 4.3 Relación de la explosividad con la altura de la columna eruptiva para diferentes tipos de erupción (http://www.geology.sdsu.edu)

El volcanismo explosivo, potencialmente más peligroso para la población y muy común en muchos volcanes ecuatorianos, es producido por la exsolución de

volátiles y/o la interacción del magma con agua externa. La primera causa actúa por el tremendo cambio en volumen que los volátiles experimentan al ser liberados del magma en el que se hallaban disueltos a altísimas presiones (obedeciendo la ley de Henry, en primera aproximación), hasta constituir una fase separada en la superficie. Este mecanismo da lugar a distintas regiones dentro del edificio volcánico: desde el reservorio que contiende al magma con los gases disueltos: la superficie de exsolución, donde, debido a la despresurización, empieza la degasificación del magma, la formación de burbujas por sobresaturación o ayudada por la presencia de cristales que actúan como núcleos de condensación y, finalmente, la coalescencia de burbujas hasta que alcanzan un tamaño crítico para definir la región de fragmentación, zona en la que el magma pasa de una fase predominantemente líquida a una gaseosa, para que así, el flujo fragmentado sea expulsado por el vento hacia el exterior. La interacción magma-agua externa es importante para el volcanismo explosivo por la rápida transferencia de energía térmica del magma (con elevada capacidad calorífica) al agua, que produce un vapor sobrecalentado con una elevadísima Este mecanismo da lugar al freatomagmatismo, plumas de vapor, presión. géiseres, fumarolas o fuentes termales y es también dependiente de la geometría del sistema (Sparks, 2003).

El material expulsado durante una erupción volcánica es una mezcla heterogénea de magma fragmentado y partículas del edificio volcánico, agrupados bajo el nombre de piroclastos o tefra (bombas o bloques los fragmentos mayores a 64 mm de diámetro, lapilli entre 64 y 2 mm y ceniza los menores a 2 mm); aerosoles sulfatados, gases liberados y vapor de agua. Estos materiales interactúan con la atmósfera formando plumas convectivas, con la inclusión de aire del ambiente, que, según la velocidad de salida del material, su composición, el régimen de vientos y la estratificación atmosférica, puede formar una nube flotante o colapsar y formar un flujo piroclástico que se traslada por los flancos del volcán. El material más pesado sigue trayectorias balísticas y cae relativamente cerca del volcán y el más liviano, que conforma la pluma, puede ser transportado sobre extensas regiones por advección. La forma de los piroclastos juveniles refleja los procesos de fragmentación, composición magmática y transporte. Aquellos formados por la

exsolución de volátiles suelen presentar una marcada vesiculación (como las pumitas). Los fragmentos grandes, liberados a gran temperatura y sometidos a un rápido enfriamiento, suelen presentar una fisonomía aerodinámica peculiar. También son piroclastos los cristales y líticos (ígneos, sedimentarios o metamórficos).

Para caracterizar a un evento eruptivo se definen la intensidad, que es la tasa de descarga del magma (kg s⁻¹); la magnitud, que es la cantidad de magma emitido (km³); el poder dispersivo, que es el área cubierta por el material emitido; la violencia, que es la distribución de productos según su momento; y, el potencial destructivo, como un indicativo del área donde la destrucción de edificios, sembríos o vegetación ocurre (Gilbert y Sparks, 1998). Se ha convenido en usar el índice de explosividad volcánica (VEI -Volcanic Explosivity Index-), como una medida de la explosividad de una erupción, que es una escala entre 1 y 8 que agrupa a algunos de los parámetros ya definidos y que asume una interrelación entre ellos, así, a mayor violencia suele corresponder un mayor poder dispersivo, etc. La frecuencia de los eventos explosivos es inversa al VEI y se han desarrollado modelos estadísticos (distribuciones de Poisson o Cadenas de Markov, por ejemplo) como un esfuerzo de carácter predictivo (Astiz y García, 2002).

VEI	DESCRIPCIÓN	ALTURA DE LA PLUMA (km)	Volumen Emitido	ESTILO ERUPTIVO	FRECUENCIA	EJEMPLO
0	No explosiva	< 0,1	10 ³ m ³	Hawaiano	Diariamente	Kilauea
1	Leve	0,1 – 1	10 ⁵ m ³	Hawaiano / Estromboliano	Diariamente	Stromboli
2	Explosiva	1 – 5	1 ⁶ m ³	Estromboliano / Vulcanicano	Semanalmente	Galeras, 1992
3	Severa	3 – 15	10 ⁷ m3	Vulcaniano	Anualmente	Nevado del Ruiz, 1985
4	Cataclísmica	10 – 25	10 ⁸ m ³	Vulcaniano / Pliniano	10s de años	Galunggung, 1982
5	Paroxismal	> 25	10 ⁹ m ³	Pliniano	100s de años	Saint

						Helens,
						1981
6	Colosal	> 25	10 ¹⁰ m ³	Pliniano / Ultra	100s do años	Krakatoa,
				pliniano		1883
7	Super colosal	> 25	10 ¹¹ m ³	Ultra pliniano	1000a da añoa	Tambora,
						1815
8	Mega colosal	> 25	10 ¹² m ³	Ultra pliniano	10000s de	Yellowstone,
					años	2 Ma

Tabla 4.1 Escala eruptiva de acuerdo al Índice de Explosividad Volcánica (VEI)(adaptado de http://www.geology.sdsu.)

Entre los peligros asociados a las erupciones volcánicas se destacan: flujos de lava, flujos piroclásticos o nubes ardientes, flujos de lodo o lahares, avalanchas de escombros, colapsos sectoriales del edificio, sismos, caída de partículas, incluidos proyectiles y lluvia ácida, la emisión de gases nocivos para la vida, tormentas eléctricas, ondas acústicas de choque. Sus efectos pueden ser devastadores, como lo atestiguan numerosos casos en todo el mundo; por ejemplo los materiales emitidos por la pluma volcánica pueden ocasionar laceraciones, quemaduras, abrasión, sepultura, asfixia, irritación de ojos, colapso de edificios y contaminación de agua y alimentos, cuando son depositados gravitacionalmente y tienen notables efectos en el clima e incluso pueden afectar a la navegación aérea (Sparks et al, 1997). Es importante por ello, elaborar adecuados mapas de peligros, de acuerdo al estilo eruptivo característico de cada volcán, en base a los cuales se elaboren mapas de riesgos, que toman en cuenta además los conceptos de vulnerabilidad, costo y preparación; y, sobre todo, mantener planes vigentes y actualizados de prevención y emergencia con la participación de todos los miembros de la sociedad.



Figura 4.4 Gráfico que esquematiza la estructura de un estratovolcán y muestra los principales peligros asociados a los volcanes activos (http://www.igepn.edu.ec/)

4.5.1 EFECTOS CLIMÁTICOS DE LAS EMISIONES VOLCÁNICAS

Las emisiones volcánicas en la atmósfera han tenido un efecto considerable en su formación y en el clima. Los principales efectos constituyen el enfriamiento producido por la dispersión no selectiva de la radiación solar de las partículas que ascienden a alturas importantes; los aerosoles sulfatados que permanecen por largo tiempo en la estratosfera y la calientan, provocando un enfriamiento de la troposfera; y, el CO₂, que es uno de los principales gases invernaderos (también, aunque menos importante, el CH₄) y que, por ello, absorben gran parte de la radiación solar de onda corta que refleja la superficie terrestre y provocan un

calentamiento atmosférico. El aporte volcánico de SO₂ al total de esta especie presente en la atmósfera es mucho más significativo que el de CO₂, además que alcanza grandes alturas por lo que los efectos climáticos del SO₂ de origen volcánico son más intensos.

Las emanaciones volcánicas de SO₂ constituyen un 10 % del actual suministro global de este gas en la atmósfera, esto es, 9,3 Mt, incluyendo el H₂S, que rápidamente se convierte en SO₂ (las otras fuentes son antropogénicas: 70 %, plankton oceánico: 18 %, quema de biomasa y suelos: 2 %). No obstante, los volcanes han aportado con un 26 % de la carga total del mismo gas y un 14 % de la carga total de aerosoles sulfatados. La mayor parte de azufre que ingresa en la atmósfera lo hace como SO₂, donde tiene una vida media de un día, luego de lo cual desciende o se oxida formando aerosoles sulfatados. Como gas, reacciona con los radicales OH para formar ácido sulfúrico H₂SO₄, que condensa muy rápido para formar aerosoles con el agua o se adhiere a los ya existentes. El SO₂ también se descompone en fase acuosa, donde reacciona con H₂O₂ o con ozono O₃ para formar SO₄. Los aerosoles sulfatados se depositan como lluvia ácida y afectan el balance de radiación solar, por efectos dispersivos directos o modificando el albedo de las nubes (Stevenson et al, 2003). Los aportes volcánicos de SO₂ provienen de volcanes continuamente degasificados (v.g. Etna, Italia) -36 %- y volcanes que presentan moderadas erupciones esporádicas (v.g. Tungurahua, Ecuador) o grandes eventos explosivos poco frecuentes (v.g. Pinatubo, Filipinas) –64 %- (Stoiber y Jepsen, 1973; Stoiber et al, 1987).

La mayor parte de SO₂ atmosférico se encuentra en las latitudes medias del Norte, a alturas menores a los 7 kmsnm y concentraciones en volumen de hasta 100 ppt. Sin embargo, el componente volcánico predomina en las latitudes tropicales, donde está concentrado un 70 % hasta alturas de 10 kmsnm. El tiempo de vida varía según la altura que alcanza, entre 1 día bajo los 2 kmsnm y 100 días en la estratosfera, para todas las latitudes. Para los aerosoles sulfatados (SO₄) la distribución espacial es similar, pero tienen una vida media mucho mayor.

El CO₂ volcánico no representa más que un 1 % del total presente en la atmósfera y es unas cien veces menor que el aporte antropogénico actual.

Los sulfatos en la atmósfera no solo alteran el balance de radiación solar que alcanza la Tierra, sino que juegan un importante papel en la química atmosférica y en las propiedades microfísicas de las nubes. Los aerosoles sulfatados dispersan la radiación incidente y absorben y reemiten radiación de longitud de onda larga, además, al constituir núcleos de condensación de nubes, aumentan el albedo terrestre provocando un efecto neto de enfriamiento en la troposfera (por ejemplo, luego de la erupción del volcán Pinatubo en 1991, se midieron descensos en la temperatura global de 0,5 °C) (Daag et al, 1996).

El calentamiento estratosférico debido a la absorción de radiación infrarroja termal y ultravioleta cercana por los aerosoles que permanecen en esta capa atmosférica aumenta el gradiente térmico polo-ecuador (en el caso del Pinatubo, el incremento de temperatura estratosférica alcanzó los 5 °C). Este efecto a gran escala influye en el clima e incluso en el régimen de olas troposféricas (oscilaciones atmosféricas estacionales que se producen marcadamente en latitudes medias). Juega un papel importante la posición del volcán emisor, siendo así que los ubicados en zonas tropicales (+- 30°) tienen un efecto más global y sus productos pueden ser transportados más rápidamente.

Los compuestos halogenados, principalmente el HCl que es activado en la estratosfera, afectan considerablemente a la capa de ozono. También los aerosoles sulfatados tienen impacto en el ozono, pues constituyen superficies para la destrucción de esta especie. Se han estimado variaciones en el espesor de la capa de ozono debida a erupciones volcánicas de un 2 % en los trópicos y de hasta 7 % en latitudes medias (Sparks et al, 1997).



Figura 4.5 Principales procesos con incidencia en el clima, operados por las emisiones volcánicas (Textor, 2003)

4.6 MONITOREO DE VOLCANES

El monitoreo volcánico es la aplicación de las ciencias y técnicas necesarias para conocer el estado de la actividad eruptiva de un volcán y predecir cuándo y cómo ocurrirá una posible erupción. El monitoreo de volcanes activos cercanos a centros poblados es indispensable, pero aún el volcanismo que presenta menor riesgo y hasta el volcanismo extraterrestre, han sido objeto de estudio, porque constituyen sistemas activos muy interesantes para conocer la dinámica geológica interna y los efectos climáticos de las erupciones. Existen muchas técnicas de monitoreo volcanológico y su aplicación depende fundamentalmente del volcán al que se las aplique y de los recursos económicos y logísticos disponibles. Los fenómenos comúnmente vigilados son:

- Sismicidad
- Geoquímica
- Electromagnetismo

- Gravedad
- Geodesia
- Acústica
- Geología
- Paleovolcanismo
- Temperatura
- Observación visual

Tradicionalmente, el área de mayor desarrollo ha sido la de la sismología volcánica, porque constituye una extensión particular de la sismología tectónica, lo que ha permitido aplicársele métodos de resolución conocidos; y, porque la instrumentación requerida es usualmente menos costosa y más eficaz. Los instrumentos empleados se conocen genéricamente como sismógrafos y tienen un rango dinámico característico, para instrumentos de banda ancha, de 0 a 50 Hz. Los eventos sísmicos de origen volcánico registrados se originan por fenómenos tectónicos (ruptura de rocas y la consecuente formación de grietas, dislocación de fallas internas -típicamente de alta frecuencia-), por movimiento de fluidos o resonancia en conductos (eventos de largo periodo) o eventos híbridos.

La geoquímica incluye el estudio petrológico del material consolidado depositado tras la erupción o el análisis de la composición y concentración de los gases emitidos en la atmósfera por el vento o fumarolas, así como de aquellos disueltos en acuíferos, además de sus propiedades de pH, conductividad eléctrica, etc. Se emplean con este fin, botellas de muestreo, métodos de monitoreo remoto y técnicas de laboratorio de análisis químico.

El monitoreo de las propiedades eléctricas y magnéticas se realiza por el hecho de que el movimiento de material bajo el volcán trae consigo alteraciones en el campo electromagnético total, suma del campo ionosférico, el campo terrestre y el campo volcánico. La actividad solar es influyente y debe ser considerada, así como las posibles tormentas que se forman por la densa atmósfera, producto de la emisión de material en ella. Los instrumentos necesarios suelen ser costosos y requieren de una adecuada calibración.

También se presentan anomalías locales en el campo gravitatorio en el área volcánica, que pueden dar indicios de la presencia de nuevo material subyacente. Se deben considerar las variaciones diurnas (mareas terrestres) y otras alteraciones, y el estudio es similar que en las técnicas electromagnéticas.

Las medidas geodésicas incluyen las de deformación o inclinometría y son importantes porque dan una medida directa de la presencia de nuevo material cercano a la superficie. Existen clinómetros y medidores de deformación de diversos tipos, como los distanciómetros electrónicos o sensores basados en GPS, y las medidas suelen requerir gran precisión, sobre todo en estratovolcanes.

Las medidas acústicas dan cuenta de las explosiones u otros eventos que generan ondas atmosféricas de choque u ondas superficiales como los detectores de lahares. Estos sensores suelen ser micrófonos especiales.

Los estudios geológicos y de paleovolcanismo son importantes para inferir las características de erupciones anteriores y definir el estilo, frecuencia e historia geológica del volcán en estudio.

Las medidas de temperatura son necesarias para conocer los cambios en ese parámetro debidos a la presencia de material caliente. Se suelen usar técnicas in situ (usualmente termopares) y de monitoreo remoto (cámaras térmicas).

La observación visual directa es indispensable para corroborar la observación instrumental más notoria y familiarizarse con la actividad del volcán. Se recomienda un equipo multidisciplinario para integrar el observatorio También es importante la observación satelital que, cuando es efectiva, da información a gran escala del transporte de materiales por los vientos. Otro instrumento útil es un visor nocturno, usualmente en el infrarrojo termal, lo que permite detectar anomalías térmicas durante la noche.



Figura 4.6 Distintas actividades de monitoreo usualmente desarrolladas en los volcanes (http://www.igepn.edu.ec/)

4.7 LOS GASES VOLCÁNICOS

Los gases de origen volcánico permanecen disueltos en el magma o atrapados en cavidades líticas en el edificio volcánico a altísimas presiones y temperaturas, crecientes con la profundidad y afectan considerablemente las propiedades reológicas de su matriz. La composición de los gases emitidos por un volcán activo depende de procesos profundos, como la degasificación del magma por despresurización a medida que asciende por el conducto, saturación, nucleación, formación de burbujas, coalescencia, vesiculación y fragmentación y procesos someros, como la interacción del magma con acuíferos o con las paredes del conducto, próximos a su salida. La viscosidad del magma, derivada de su composición mineral y la presencia de cristales, además de la temperatura, es un factor primordial en la exsolución, favoreciéndola en el caso de magmas calientes y poco viscosos como los básicos y actuando al contrario para los más viscosos y

fríos magmas silícicos. Así, la zona de fragmentación, si es profunda y da lugar a una fase gaseosa continua, contaminada de fragmentos sólidos y, eventualmente, gotas de agua o aerosoles sulfatados (principalmente H₂SO₄), es porque los gases se han volatilizado en su mayor parte y la erupción es efusiva; en tanto que, si el proceso de fragmentación no llega a producirse sino hasta que el fluido alcanza el vento y se somete a la presión atmosférica, la erupción será más explosiva y se favorece el escape de gases por fracturas existentes en las paredes del edificio volcánico. Para los magmas intermedios, es común que se produzcan procesos de degasificación sostenida, lo cual contribuye a un mejor monitoreo de sus emisiones gaseosas, y cambios en el estilo eruptivo entre efusivo y explosivo.

Los principales gases volcánicos son el agua, el dióxido de carbono, el dióxido de azufre, el ácido sulfhídrico, el ácido clorhídrico y el ácido fluorhídrico. Los dos primeros se originan fundamentalmente en la corteza, por lo que su génesis puede corresponder a cualquier etapa del edificio volcánico. Son los más abundantes y menos solubles y conforman, por lo tanto, la mayor parte de la presión de la fase gaseosa. Su baja solubilidad hace que su comportamiento se ajuste a la ley de Henry (proporcionalidad entre la solubilidad de un gas y la presión a la que está sometido el mismo). El CO₂, se comporta en ambientes volcánicos como un gas conservativo, en el sentido de que está poco expuesto a reacciones secundarias, a la manera de un gas noble, por lo que la razón molar CO₂/He, por ejemplo, suele permanecer inalterada.

ESPECIE	H ₂ O	CO ₂	SO ₂	H_2S	COS	CS ₂	HCI	HBr	HF
% DEL VOLUMEN DE EMISIONES TOTALES	50-90	1- 40	1-25	1-10	10 ⁻⁴ -10 ⁻²	10 ⁻⁴ - 10 ⁻²	1-10	?	< 10 ⁻³
MAGNITUD EN LA TROPOSFERA (Tg año ⁻¹)	?	75	1,5- 50	1– 2,8	0,006– 0,1	0,007– 0,096	0,4- 11	0,0078– 0,1	0,06- 6

Tabla 4.2 Principales gases de origen volcánico y volúmenes característicos enlos que son emitidos (adaptado de Textor, 2003)

En el caso del azufre, presente en ambientes volcánicos principalmente como ácido sulfhídrico o dióxido de azufre, es mucho más soluble en el magma y tiene un rol capital en la estabilización química del mismo. Su origen es más profundo que en el caso del H_2O y el CO_2 . Puede también encontrarse en estado puro o formar sólidos no volátiles como sulfuros o sulfatos. Puede originarse a partir de la pirita (FeS₂), a través de la reacción:

La solubilidad de los compuestos de azufre depende además de la composición y estado de oxidación del fluido matriz, por lo que resulta difícil derivar coeficientes de distribución, al estilo de los coeficientes de Henry.

En el caso del cloro, éste se presenta como volátil ácido, HCI, o como sólido, formando cloratos alcalinos. Similar comportamiento tiene el flúor y otros halógenos menos frecuentes. Éstos tienen elevadísima solubilidad en el magma y al ser expulsados en la atmósfera juegan un importante papel en el vaciamiento de la capa de ozono (v.g. HCI) o efectos adversos en la vida vegetal, principalmente, al ser depositados (v.g. HF).

Existen otros componentes gaseosos no-reactivos como el N₂, el He y el Ar. Su concentración es usualmente baja y permiten conocer básicamente variaciones en las concentraciones de otras especies.

Los procesos de degasificación sostenidos del magma, propios de magmas andesíticos, presentan patrones típicos de concentración, generalmente poco variables en períodos cortos de observación, determinados por el suministro virtualmente ilimitado de volátiles liberados en profundidad. La principal especie generadora de presión en magmas basálticos es el CO₂, y en magmas más silícicos es el H₂O. La presencia de otros volátiles y la geometría del conducto pueden provocar acumulaciones de gas cuando existen obstrucciones, fenómeno que puede provocar el descenso de una columna de magma en equilibrio y un aumento de actividad que lleva a grandes tasas de degasificación cuando el

conducto se libere. Este mecanismo es contrario al de inyección de nuevo magma y explica satisfactoriamente los grandes volúmenes de gas emitidos en muchas erupciones con poco material consolidado. Muchas variaciones en la composición de gases liberados por un volcán, en el tiempo y en el espacio, son probablemente debidas a procesos secundarios, como enfriamiento y reequilibrio o la interacción con rocas y agua de sistemas hidrotermales asociados. La contribución de estos procesos secundarios, no magmáticos, varía con el grado de actividad volcánica. Por ello, para entender los mensajes llevados por los gases, es esencial comprender los procesos que afectan la composición de los volátiles en el ambiente cercano a la superficie.

Las condiciones de oxidación instantánea en gases volcánicos a elevadas temperaturas son gobernadas por la presencia de H_2S y SO_2 , en cantidades comparables. Los gases carbónicos (CO_2 , CH_4 , CO) no juegan un papel notable en este aspecto. Además, la concentración de SO_2 se ve afectada por reacciones secundarias que resultan en:

$$4 \text{ SO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} = 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$$

Ó:

$$3 SO_2 + 2 H_2O = 2 H_2SO_4 + S$$

Procesos que pueden ocurrir cerca de la superficie o en la atmósfera y que explican las grandes variaciones que experimenta el flujo de SO₂, usualmente registrado. Sin embargo, la acidificación del SO₂ toma alrededor de 35 días en la estratosfera; a la vez que, el producto (H_2SO_4) es muy soluble en agua - constituyen aerosoles por nucleación homogénea (favorecida por la presencia de pequeñas partículas que sirven de núcleos de condensación) en la concentración típica de (0,75 H_2SO_4 + 0,25 H_2O)-. Si los aerosoles se forman en la troposfera, son removidos por deposición seca o húmeda en poco tiempo (lluvia ácida en alrededor de 1 semana), pero en la estratosfera pueden permanecer hasta por

cuatro años y cubrir el globo terrestre en menos de 1 mes, en dependencia de la latitud y el campo de vientos.

4.7.1 TÉCNICAS DE MONITOREO DE GASES VOLCÁNICOS

Se ha indicado la importancia que tiene el monitoreo de gases para conocer el estado del proceso eruptivo de un volcán. Sin embargo, esta demanda constituye un desafío por el peligro para acceder a las fuentes directamente (corrosión, quemaduras, envenenamiento), cuando ello es posible, pues usualmente están ubicadas en lugares remotos. El monitoreo remoto se impone entonces como una necesidad, pero sus limitaciones inherentes tienen que ver con la alta dependencia que tienen de factores como el clima o disponibilidades logísticas (caminos de acceso, seguridad). Adicionalmente, es necesario un esfuerzo de interpretación valedera de los resultados obtenidos, tomando en cuenta los muchos procesos que actúan para formar el gas excedente que se muestrea.

Varios métodos de monitoreo de emisiones gaseosas volcánicas se han desarrollado, entre los que se destacan:

- Medidas de tasas de emisión en plumas volcánicas
- Muestreo directo para análisis de laboratorio
- Monitoreo in-situ continuo
- Medidas petrológicas

La determinación de la concentración de gases y partículas en una pluma volcánica es difícil por la opacidad inherente. Se han desarrollado métodos terrestres, aéreos y satelitales para este propósito. El SO₂ se presta para este tipo de estudio porque su concentración excede el nivel normal atmosférico. Los instrumentos más usados han sido el COSPEC (COrrelation SPECtrometer), el FTIR (Fourier Transform InfraRed Spectrometer) y el LIDAR (LIght Detection And Ranging) usualmente desde el suelo o desde un avión, haciendo travesías junto a la pluma o dentro de ella (cuando las condiciones lo permiten). El DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometer) es de aplicación reciente y se usa

en el mismo modo. Otras técnicas similares incluyen el FLYSPEC, el espectrómetro Brewer, el GASPEC, el NUVIS (Naval Postgraduate School UltraViolet Imaging Spectrometer) o el LINUS (Lineate Imaging Near-Ultraviolet Spectrometer). Recientemente, el monitoreo desde plataformas satelitales ha ampliado enormemente este campo. Observaciones satelitales incluyen TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), AVHRR (Advanced Very High Resolution Radiometer), GOME (Global Ozone Mapping Experiment), SCIAMACHY (SCanning Imaging Absorption SpectroMeter for Atmospheric CHartographY), por citar algunos y son capaces de medir concentraciones de SO₂, partículas y otros gases. La dificultad propia de estos métodos radica en su dependencia de factores atmosféricos (radiación solar, nubosidad, vientos) para inferir caudales.

El muestreo directo persigue caracterizar la composición y el origen de los gases emitidos por un volcán. Se emplean con este objetivo botellas especiales con soluciones que eviten cambios químicos en la muestra para su análisis en laboratorio. Esta técnica está limitada, por estas razones, espacial y temporalmente, además del peligro que representan.



Figura 4.7 Fotografía del muestreo directo de gases en el domo del volcán
Guagua Pichincha, (fumarola No. 2, temperatura 120 °C, fecha: 1997-10-03), por científicos del IG-EPN (Fotografía: Mothes P. En: http://www.igepn.edu)

El monitoreo in-situ continuo suele hacerse en fumarolas o fuentes termales. También limitado espacialmente tiene ventajas temporales respecto al muestreo para laboratorio, pero existen pocos sensores (y material logístico asociado) capaces de resistir las condiciones extremas típicas de los ambientes volcánicos.

Las medidas petrológicas analizan la concentración de gases atrapados en muestras de rocas o la vesicularidad en ellas para inferir la historia de la erupción y la cantidad de gas implicado.

Respecto a los procesos involucrados en el transporte de los gases hasta su monitoreo, poco se ha establecido con certeza, dadas las dificultades ya anotadas. Los gases que componen la pluma volcánica están acompañados por partículas y gotas de agua que contribuyen a remover los gases o inducir reacciones entre ellos, propiciadas por procesos de adsorción y excitación fotoquímica. En erupciones explosivas que emiten plumas estratosféricas, el tiempo de transporte hasta la estratosfera es menor al implicado en las reacciones químicas que remueven el material original, más aun, las especies sulfurosas (SO₂, H₂S) presentan una solubilidad en agua insuficiente como para producir reciclaje inmediato de las mismas, hecho que no ocurre con el HCL, por ejemplo. También los cristales de hielo (generalmente cercanos a la tropopausa) encierran ciertos gases, imposibilitando su apreciación instrumental. Entran en juego, entonces, tanto las características del magma, como las meteorológicas en la interpretación de las mediciones obtenidas.

4.7.2 COLUMNA ERUPTIVA

En una erupción explosiva, la columna que se genera, luego del complicado proceso de fragmentación, incluye volátiles, vapor y aire, que forman la fase gaseosa continua, e inclusiones de cristales y fragmentos líticos, además de agua. La formación de la pluma depende de su composición química y granulométrica, la cantidad de material expulsado y entrante, la energía térmica que aloja, la geometría del vento, la interacción con sistemas hidrotermales, la estratificación atmosférica y el campo de vientos. Cuando la columna eruptiva

fracasa en su sustentación, colapsa y puede generar flujos piroclásticos (nubes ardientes) devastadores o depositar material de fácil remoción en una futura avalancha. Cuando logra mantenerse, en cambio, constituye un fenómeno interesante de transferencia de materia-energía a la atmósfera, impelida por el impulso dado por la energía térmica transferida y el flotamiento a través de corrientes convectivas con el aire circundante. También se generan plumas co-ignimbriticas, cuando logran emerger por flotamiento de un flujo piroclástico (ignimbrita) (Sparks et al, 1997).

Los modelos existentes más elaborados para tratar este problema resuelven las ecuaciones de conservación de masa, energía y cantidad de movimiento y aplican los principios generales de la dinámica de fluidos en un medio multi-componente y multi-fásico, donde las propiedades de la columna están distribuidas en forma Gaussiana respecto a un eje vertical (en ausencia de vientos dominantes). Existen dos mecanismos por los que asciende y se sostiene la columna eruptiva: el impulso dado por la transferencia de energía térmica almacenada en el magma y las partículas calientes (flujo de momento) y el flotamiento adquirido por la entrada de aire circundante y la correspondiente disminución de densidad respecto a la atmósfera.

Se distinguen tres regiones en una columna: la región de empuje, la región convectiva y la región de sombrilla.

La región de empuje inicia en el vento y está dominada por el flujo de momento. La densidad de la columna en esta zona es generalmente mayor que la correspondiente a la atmósfera, así que el ascenso no puede ser controlado por flotamiento. El gradiente de temperatura entre la columna y el medio externo puede ser de 1000 K. Inmediatamente luego de ingresar en la atmósfera, la columna pierde su material más pesado, que es depositado cerca del vento, siguiendo trayectorias balísticas o llevados por el viento, a la vez que incorpora aire circundante y se expande en un proceso adiabático, propiciando la formación de la nueva región convectiva. La velocidad de salida de los productos de la erupción puede calcularse a partir de las ecuaciones de conservación de la masa

y del momento y es igual a (Astiz y García, 2002):

$$u = \sqrt{\Phi_0 R T_0} \ln \left(\frac{P_0}{P}\right)$$

Donde Φ_0 es el contenido en volumen de cristales en el magma, *R* la constante de los gases ideales (= 8,3143 J K⁻¹ mol⁻¹), *T*₀ la temperatura original (en la fragmentación del magma y *P*₀ y *P* las presiones inicial y final de las burbujas

 $\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)$ expresa el proceso de expansión).

La región convectiva está controlada por flotamiento y se forma si ha ingresado suficiente aire a la columna para que ésta adquiera una densidad menor a la atmosférica, caso contrario, la columna colapsa. El ingreso de aire más frío a la columna produce remolinos turbulentos que favorecen el proceso de mezcla y la expansión adiabática, aproximadamente a una tasa proporcional a un octavo de la distancia a la fuente, ocasiona la disminución de la densidad. Si el ingreso de aire es efectivo, la pluma adquiere la propiedad de auto-similitud, que significa que el ingreso de fluidos ambientales y su esparcimiento a medida que la columna asciende, tiene la misma forma para todas las escalas del movimiento. La auto-similitud exige que el movimiento sea puramente turbulento (esto es que el número de Reynolds *R*, dado por $R = \frac{uL}{v}$, donde *u* es la velocidad típica del fluido, *L* la longitud y *v* la viscosidad cinemática, supere el valor crítico de 0,1), de manera que las propiedades moleculares no influyan en el movimiento. El flotamiento *B* se define formalmente como:

$$B = \frac{g(\alpha - \beta)}{\alpha_0}$$

Siendo g la aceleración gravitacional, α y β son las densidades del fluido ambiente y del fluido convectivo y α_0 es la densidad referencial (la del fluido ambiente junto a la fuente, por ejemplo). Debido a la simetría del ascenso, en ausencia de vientos definidos, las propiedades de velocidad, temperatura, concentración, y otras suelen ser gaussianas respecto al eje de simetría, como ya se anotó.

El flujo flotante es el producto del flotamiento, el flujo de masa emitido Q sobre la densidad del fluido ambiente ($F = \frac{QB}{\alpha}$); el coeficiente de entrada de aire $\varepsilon = 0,09\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$; y, la estratificación atmosférica, determinada por la frecuencia de Brunt-Väisälä *N* (cuyo inverso define un tiempo característico asociado al gradiente de densidad atmosférica), dada por $N^2 = -\frac{g}{\alpha_0}\frac{d\alpha}{dz}$ (z es la altura); determinan las propiedades adimensionales de altura z^* , radio máximo b^* , velocidad de ascenso u^* y flotamiento B^* de la columna, así:

$$z^{*} = zF^{-\frac{1}{4}}N^{\frac{3}{4}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

$$b^{*} = bF^{-\frac{1}{4}}N^{\frac{3}{4}}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$$

$$u^{*} = uF^{-\frac{1}{4}}N^{-\frac{1}{4}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

$$B^{*} = BF^{-\frac{1}{4}}N^{-\frac{5}{4}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$$

Expresiones que son soluciones numéricas del problema de ascenso de la columna (Sparks et al, 1997). La altura máxima se alcanza cuando el flotamiento es nulo, esto es, cuando las densidades de la columna y el ambiente son iguales, aunque puede seguir ascendiendo por inercia. Esta altura es igual a:

$$H = 5F^{\frac{1}{4}}N^{-\frac{3}{4}}$$

Entonces la columna deja de ascender y se dispersa horizontalmente hasta igualar su densidad a la del ambiente, formando una especie de hongo o sombrilla, término que da el nombre a esta región.

Desde criterios termodinámicos puede deducirse una expresión análoga para una atmósfera estándar, dada por:

$$H = 1,37Q^{\frac{1}{4}}$$

La misma que da la altura de la columna en km en función de la energía térmica convertida en potencial Q en J, para explosiones instantáneas (Sparks et al, 1997).



Figura 4.8 Solución numérica de las ecuaciones que gobiernan el ascenso de un columna en una atmósfera estratificada linealmente (adaptado de Sparks et al,

1997)

La geometría del conducto y el vento producen una fuerza friccional de ascenso muy importante, dependiente de la densidad de la mezcla heterogénea que asciende y la viscosidad del medio. La mezcla multi-fásica presenta diversas velocidades del sonido y puede llegar al vento con velocidades supersónicas, produciendo una onda de choque que afecte a la estructura del mismo vento. La presencia de agua externa contribuye al impulso inicial por la rápida transferencia de calor del magma al agua y su explosiva vaporización.

El ancho de la región de sombrilla ΔH depende la intensidad de la erupción, o de la altura máxima de la región de sombrilla H_t , dependiente del flujo de material en la base de la pluma Q_b y el radio del vento b_0 y está dada por:

$$\Delta H = 0.24H_t - 8b_0 = 0.07(Q_b)^{0.19} - 8b_0$$

La estructura de una columna magmática y de erupción se muestran gráficamente a continuación:



Figura 4.9 (Izquierda) Estructura de la columna magmática, compuesta de reservorio, conducto y vento con las regiones de exsolución, vesiculación y fragmentación; y, estructura de la columna de erupción, integrada por las regiones de chorro, de convección y de dispersión horizontal o región de paraguas. (Derecha) Densidad atmosférica y de la columna (adaptado de: http://www.geology.sdsu.edu y Sparks et al, 1997)



Figura 4.10 Fotografías de columnas de emisión del volcán Tungurahua en las que se muestra el comportamiento turbulento debido a la interacción con la troposfera (Fotografías: -izquierda- Mothes P., IG-EPN, 1999-11-16, -derecha-Hall M., IG-EPN, 1999-12-25, la columna ascendió entre 2 y 3 kmsnc. En: http://www.igepn.edu)



Figura 4.11 Fotografías que indican la secuencia de la hermosa columna eruptiva que resultó de la explosión ocurrida el 7 de octubre de 1999 en el volcán Guagua Pichincha (Fotografía: IG-EPN En: http://www.igepn.edu)

4.7.3 PLUMA VOLCÁNICA

Los vientos controlan a la pluma ya equilibrada con el ambiente y producen el transporte (advección) del material. La pluma entonces tiene un componente no estacionario (convectivo) y otro estacionario (el viento, asumido como un fluido laminar, pero que representa un flujo turbulento a gran escala). Obviamente, el efecto de los vientos dependerá de cuán vigoroso sea el ascenso de la columna, lo que puede parametrizarse relacionando la velocidad del viento w con la velocidad característica de ascenso de la columna u, dada por:

$$u = 4,38(FN)^{\frac{1}{4}}$$

Si $\frac{w}{v} >> 1$ la pluma es débil y será fácilmente transportada por los vientos. La interacción de la pluma ascendente con el viento transversal crea vorticidad y esta lleva a la formación de remolinos que giran en sentido contrario, dentro de la pluma dominada por los vientos (Sparks et al, 1997). A su vez, en la advección, la pluma se ensancha por difusión a medida que avanza, pudiendo calcularse el ancho medio *y* para un flujo estacionario (difusión Fickiana) mediante:

$$y = 4\sqrt{\frac{\kappa_h x}{w}} + b_0$$

Expresión en la que κ_h es la difusividad atmosférica horizontal (en dirección transversal a la de propagación). El ensanchamiento termina si la velocidad del viento es muy grande, llevando a un flujo casi paralelo a la dirección del viento.

La topografía también influye en el transporte de la pluma. Dado que el mismo volcán representa un obstáculo topográfico, en su derredor se produce un salto hidráulico que lleva a turbulencia. Pero además, se ha observado la formación de ondas de transporte, cuando la pluma es débil, cuya longitud de onda *L* es igual a:

$$L = \frac{2\pi w}{N}$$

La condición para que esto suceda es la aproximación a la unidad del llamado número de Froude *Fr*, dado por:

$$Fr = \frac{w}{Nh} = \frac{L}{2\pi h}$$

Donde *h* es la altura del volcán.

El material transportado lo integran volátiles remanentes, vapor de agua, aerosoles y partículas sub-micrométricas. Todavía en la pluma existen procesos internos que incluyen reacciones químicas homogéneas o heterogéneas, favorecidas por la presencia de catalizadores y radiación solar; agregación de partículas; formación de gotas, ayudada por abundantes núcleos de condensación; y, sedimentación gravitacional. Los materiales más densos son depositados (ayudados por los procesos de condensación y agregación), pero antes, la sedimentación separa por densidad los distintos componentes, muchos de los cuales pueden ascender a estratos superiores de la atmósfera y viajar cubriendo extensas regiones. La velocidad de caída de las partículas V_c depende de las propiedades de las mismas (densidad α_r , forma *C* y tamaño *a*) y del medio (densidad α , y gravedad *g*), y es igual a:

$$V_c = \sqrt{\frac{8r\alpha_r g}{3C\alpha}}$$

Asimismo, el colapso de la columna eruptiva está dado por factores como la variación en el contenido de gas, disminución en la velocidad de salida (por pérdida de presión o por aumento en el tamaño del conducto), entre otros. La condición de colapso se alcanza cuando:

$$m = K b_0^{\frac{5}{2}}$$

Expresión en la que *m* es la masa de magma emitida y b_0 es el radio del conducto de emisión o vento (Astiz y García, 2003). La constante *K* depende mayoritariamente del contenido de gas en el magma.

A continuación se esquematizan algunos de los procesos que intervienen en la emisión de la columna convectiva y la posterior advección de la pluma volcánica.



Figura 4.12 Principales procesos que afectan a la pluma de emisión volcánica (adaptado de Horrocks et al, 2003)



Figura 4.13 Principales procesos involucrados en la advección de una pluma volcánica (http://vulcan.wr.usgs.gov)

Si los efectos del viento y de la turbulencia son fácilmente comprensibles (a mayor turbulencia, mayor dispersión del penacho), la estabilidad atmosférica es un concepto que, como hemos visto en su definición, requiere consideraciones propias. Por la mañana, el calentamiento solar provoca la ruptura de la capa estable próxima a la superficie terrestre que domina durante la noche, mediante la formación de corrientes verticales de aire caliente que ascienden desde el suelo; debido a este efecto la capa estable se eleva. Estas corrientes alcanzan su máxima intensidad en las primeras horas de la tarde, para comenzar a decrecer a medida que disminuye el flujo de calor solar. Por la noche, con viento en calma, vuelve a aparecer una capa estable muy definida a baja altura, que suele crecer a lo largo del período nocturno; este crecimiento se acelera si aumenta la velocidad del viento. Existe una estrecha interrelación entre las formas que adopta un penacho emitido a cierta altura sobre el suelo y el gradiente vertical de temperatura presente en la capa límite, indicativo de la estabilidad existente a diferentes alturas.



Figura 4.14 Diversas formas de penachos y su relación con la estabilidad atmosférica derivada de la relación entre el gradiente adiabático –línea entrecortada- y real –línea continua- de temperatura (http://www.cesga.es)

Frente a un perfil súper adiabático -Figura 4.14 (a)-, que implica una atmósfera muy inestable, el penacho ve favorecidos sus desplazamientos verticales, por lo que presenta fuertes oscilaciones en esa dirección. Se produce el denominado looping, que implica la posibilidad de que el penacho impacte en puntos dispersos del terreno próximo al foco emisor irregularmente distribuidos y durante cortos períodos de tiempo. Cuando el gradiente vertical de temperatura es negativo - Figura 4.14 (b)-, pero menos negativo que el adiabático, el penacho, como la capa

atmosférica, se estabiliza; esto se debe a que encuentra más restringida su movilidad vertical. La dispersión turbulenta, si es suficientemente intensa, puede no haber sido anulada por los efectos térmicos, de manera que el penacho se equilibra en una forma cónica característica. Su impacto sobre el terreno próximo, en estas circunstancias, es poco probable y, de producirse, se debería a la escasa altura de emisión o a la presencia de elevaciones topográficas importantes. Ante un perfil de temperatura netamente positivo -Figura 4.14 (c)-, indicativo de una capa atmosférica estable, el penacho se encuentra atrapado en el nivel de emisión, puesto que su movimiento vertical está absolutamente imposibilitado. Se habla entonces de un penacho extendido horizontalmente (fanning). La aparición de una inversión de temperatura (cambio de estabilidad), en la capa atmosférica dentro de la que se produce la emisión del penacho, puede tener dos efectos opuestos: Si la capa que se encuentra debajo del penacho -Figura 4.14 (d)presenta un gradiente vertical de temperatura positivo (capa estable) y la situada por encima, un gradiente negativo próximo a la neutralidad (capa neutra o inestable), el penacho solo podrá ascender, pues la capa estable le impide acercarse a tierra. Este efecto se denomina elevación del penacho (lofting). Cuando se presenta el caso contrario, con una capa inestable por debajo del penacho -Figura 4.14 (e)- y otra estable por encima, la corriente de gases que busca su equilibrio en la atmósfera se ve forzada a caer a tierra, pudiendo impactar sobre una zona de manera continuada en tanto las condiciones meteorológicas no varíen. Este fenómeno se denomina fumigación, y es la situación más peligrosa en el comportamiento de un penacho de contaminantes (http://www.cesga.es).

Nótese que en esta caracterización apenas se ha evaluado el efecto de la turbulencia mecánica, otro factor a tener en cuenta en la dispersión del penacho. Pero, en cualquier caso, aunque turbulencia y estabilidad atmosféricas están relacionadas, la segunda no implica necesariamente un fuerte incremento de la primera, puesto que la magnitud del viento y los efectos topográficos también son importantes.

4.7.3.1 Modelos de difusión atmosférica

Los modelos de difusión atmosférica son una de las soluciones más extendidas al problema del comportamiento de las plumas sujetas a advección.

El balance de N elementos transportados en la atmósfera, en forma general es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (u_j c_i) = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_j^2} + R_i (c_1; ...; c_N; T) + Q \begin{pmatrix} \vec{x}; t \end{pmatrix}$$
$$i = 1, 2, ..., N$$
$$j = 1, 2, 3$$

Donde el primer término representa la variación de concentración de contaminante *i*-ésimo c_i con el tiempo t; el segundo, la entrada neta de contaminante asociada al flujo atmosférico u_jc_i ; el tercero, la variación de la concentración de contaminante debido a la difusión molecular D_i ; el cuarto, la velocidad de desaparición del contaminante por reacción química R_i ; y, el quinto, la aparición de contaminante en el entorno considerado, proveniente de focos emisores en el propio entorno.

La resolución analítica de estas ecuaciones generalmente se imposibilita, puesto que no se conoce la forma de la función fuente ni de la difusión turbulenta (*Di*). Además, hay que tener en cuenta que es necesario resolver las *N* ecuaciones diferenciales simultáneamente, para tener en cuenta la influencia de la concentración de un contaminante en la velocidad de reacción de los otros contaminantes (dependiente de la temperatura *T*) y, por lo tanto, en su balance. Por ello existen dos aproximaciones generales a la resolución de este problema: la vía euleriana y la vía lagrangiana, y muchas soluciones particulares, especialmente para la vía lagrangiana.

La resolución simultanea de todas las ecuaciones de conservación, tal y como se estudia en los modelos de predicción meteorológica, es compleja, y esta complejidad es mucho mayor si se añaden las ecuaciones de balance de materia Hay que tener en cuenta que, generalmente, los para cada componente. productos de emisión volcánica se encuentran en mucha menor concentración que los componentes principales de la atmósfera, por lo que su influencia sobre el flujo atmosférico, es decir, sobre la meteorología, se puede despreciar en cortos períodos de tiempo. Por lo tanto la ecuación de balance de cada componente puede ser resuelta independientemente de las demás ecuaciones de conservación (de continuidad, de energía, de cantidad de movimiento). De acuerdo con esto, la velocidad y la temperatura del aire se consideran independientes de las concentraciones de las diferentes especies, y esto implica indirectamente que las concentraciones no se verán afectadas por los cambios de temperatura en el ambiente, es decir, que las velocidades de reacción no varían sensiblemente con las variaciones de temperatura habitualmente presentes en la atmósfera.

La hipótesis de flujo estacionario considera, por tanto, que la ecuación de difusión es resuelta en cada período de tiempo en el que se considera que el flujo es estacionario, aunque puede resolverse de forma consecutiva a lo largo de varios periodos estacionarios diferentes, de modo que se tenga en cuenta la variación del flujo sobre el transporte del contaminante de forma discreta; sin embargo, esta solución no permite que exista ninguna influencia del contaminante sobre el flujo.

La forma en que se lleve a cabo la resolución de la ecuación de difusión puede ser bastante diferente, y así, clásicamente, se han planteado dos soluciones genéricas al problema: la solución euleriana, según la cual se establece un sistema de referencia fijo (habitualmente, en el foco emisor), y se tratan de resolver las ecuaciones de balance de materia, energía y cantidad de movimiento, con diferentes grados de aproximación; y, la solución lagrangiana, que utiliza dos sistemas de coordenadas, uno fijo (en el foco emisor) para el movimiento general de los contaminantes (advección) y otro móvil, que se desplaza con el penacho,
para la descripción de la difusión turbulenta en el seno del penacho. Ambas soluciones son alternativas válidas al mismo problema y, además, se ha demostrado que aplicando las mismas aproximaciones en las dos vías con el fin de obtener una solución analítica, el resultado es el mismo: la ecuación de difusión Gaussiana.





Figura 4.15 (Arriba) Aproximaciones euleriana y lagrangiana al problema de la difusión de contaminantes en la atmósfera, aplicable a la pluma de emisión

volcánica. (Abajo) Elemento lagrangiano genérico de contaminante (http://www.cesga.es)

La ecuación Gaussiana se obtiene considerando que las especies transportadas son inertes ($R_i = 0$), así que resta por definir una expresión para el flujo turbulento, la cual se asume que sigue un comportamiento de acuerdo a la ley de Fick:

$$u_{j}c = -\kappa_{jk} \frac{\partial c}{\partial x_{j}}$$
$$j = 1, 2, 3$$
$$k = 1, 2, 3$$

Siendo κ_{jk} la difusividad turbulenta en la dirección *j* provocada por un gradiente de concentración en la dirección *k*, pero se puede asumir que los gradientes en direcciones distintas a las de transporte no afectan al flujo turbulento (lo que reduce el número de ecuaciones a 3). Además, estimando que la difusión molecular es mucho menor que la difusión turbulenta en la misma dirección, de modo que resulta despreciable, $D_i \frac{d^2c}{dx_j^2} \ll \frac{d(u_jc)}{dx_j}$, la ecuación de continuidad se

reduce a la condición de un campo de vientos con divergencia nula $\left(\frac{du_j}{dx_j}=0\right)$.

Consecuentemente, para un sistema isótropo (difusividades constantes en cada dirección), y sin aporte posterior de contaminantes (Q(x;y;z;t) = 0, para *t* distinto de 0), la ecuación de balance, para transporte en la dirección x, se transforma en:

$$\frac{d\langle c\rangle}{dt} = \kappa_{xx} \frac{d^2 \langle c\rangle}{dx^2} + \kappa_{xx} \frac{d^2 \langle c\rangle}{dy^2} + \kappa_{xx} \frac{d^2 \langle c\rangle}{dz^2}$$

Donde los corchetes y el guión indican valores medios. Para las condiciones iniciales y de contorno:

$$\langle c(x; y; z; 0) \rangle = Q \delta(x) \delta(y) \delta(z)$$

$$\lim_{x,y,z \to \infty} \langle c(x; y; z; t) \rangle = 0$$

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$\langle c(x;y;z;t)\rangle = \frac{Q}{8\sqrt{(\pi t)^3}\sqrt{\kappa_{xx}\kappa_{yy}\kappa_{zz}}} \exp\left[-\frac{\left(x-\bar{ut}\right)^2}{4\kappa_{xx}t} - \frac{y^2}{4\kappa_{yy}t} - \frac{z^2}{4\kappa_{zz}t}\right]$$

O, de otra forma:

$$\langle c(x;y;z;t)\rangle = \frac{Q}{\sqrt{(2\pi)^3}\sigma_x(t)\sigma_y(t)\sigma_z(t)} \exp\left[-\frac{\left(x-\bar{u}t\right)^2}{2\sigma_x^2(t)} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2(t)} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2(t)}\right]$$

Que es una Gaussiana, donde $\sigma_j(t) = \sqrt{2\kappa_{jj}t}$, para j = 1, 2, 3, representa las desviaciones estándar del flujo en las direcciones *x*, *y* y *z*.

El coeficiente de difusión turbulenta es mucho mayor que el de difusión molecular que puede calcularse a partir de la relación:

$$\kappa = \frac{kT}{\alpha} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \approx \frac{kT}{6\pi \left(0.533\frac{\sqrt{mkT}}{4\pi a^2}\right)a} \approx 1.25a\sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Donde α es el coeficiente de viscosidad para esferas duras de la ley de Stokes, η el coeficiente de viscosidad y m la masa media de las partículas difundidas. Para valores típicos a la altura de la pluma de T = 270 K, $a \approx 10^{-5}$ m y $m \approx 20$ kg/kmol, la difusividad es $\kappa \approx 10^{-3}$ m² s⁻¹. En cambio, para las mismas condiciones, la difusividad turbulenta es de unos 100 m² s⁻¹. Esta comparación permite comprobar la eficiencia en la mezcla que se produce con la difusión turbulenta, condición necesaria para el análisis que nos ocupa.

4.8 EL VOLCÁN TUNGURAHUA

El volcán Tungurahua (Lat. 01°28'S; Long. 78°27'W) está localizado en la Cordillera Oriental de los Andes Ecuatorianos, 120 km al Sur de Quito y 33 km al Sureste de Ambato. Es un estratovolcán que tiene una altitud de 5023 msnm y es notable su relieve (3200 m), sus flancos de alta pendiente (30-35° cerca del cono) y sus pequeña capa glaciar, hoy extinta. Su diámetro basal es de 14 km. La topografía que le rodea varía entre 2000 y 3000 msnm en elevación y los principales ríos que bordean el cono son el Chambo, Puela y Pastaza. ΕI complejo consiste en tres edificios sucesivos, los dos primeros destruidos en sendos colapsos sectoriales. Los flancos norte, este y sur pertenecen al Tungurahua I. La parte superior del flanco Sur representa lo que fue el cono intermedio perteneciente al Tungurahua II (14000 aAP). El edificio joven, Tungurahua III, ocupa la parte occidental en un tercio de lo que fue el complejo volcánico más antiguo, y ha sido formado hace apenas 3000 años (Hall et al, 2002). Su magma es andesítico (últimas mediciones realizadas en el IG-EPN revelan un porcentaje de SiO₂ de 58 % en peso, muy constante) (Hall, 2005 comunicación personal).

Es uno de los centros volcánicos más activos del territorio ecuatoriano, prueba de ello son las erupciones de 1640, 1773, 1886, 1916-1918 y 1999, la presente. Se estima que ha experimentado 17 erupciones desde que fue descubierto en 1532 (10 de las cuales son inciertas). Todos los períodos eruptivos indicados presentaron flujos piroclásticos y flujos de escombros por muchas quebradas, tanto por los flancos occidentales como por las de Vascún y Ulba cerca de Baños. En las erupciones de 1773 y 1886 se presentaron flujos de lava que llegaron a represar los ríos Pastaza y Chambo durante varias semanas. Sobretodo, ha sido importante la caída de ceniza que ha afectado gravemente toda la región al Oeste del volcán. Ya existen mapas de la distribución y clases de fenómenos peligrosos que frecuentemente afectan las cercanías del Tungurahua (Hall et al 1988; Hall et

al 2002). Es así que, en base a la evidencia histórica y geológica, existe una posibilidad muy concreta de que el actual período eruptivo tenga fases más intensas que las actuales. En tales casos es muy posible que se generen flujos piroclásticos que podrían tener un efecto desastroso en la zona.

Típicamente, el Tungurahua presenta procesos eruptivos cada 80-100 años, caracterizados por eventos explosivos con emisión de rocas incandescentes cerca del cráter y ceniza (periodo eruptivo iniciado en 1999); eventos explosivos de mayor envergadura que forman flujos piroclásticos y expulsan pumitas y ceniza (erupciones de 1773, 1886 y 1916-1918); y, la emisión de flujos de lava (finales de los procesos eruptivos de 1773 y 1886).



Figura 4.16 Fotografías que muestra el proceso eruptivo actual del volcán Tungurahua (izquierda) y la ubicación de la cercana población de Baños (derecha) (Fotografía: Monzier M., IRD/IG-EPN, 1999-10-17 En: http://www.igepn.edu y Arellano et al, 2004)

4.8.1 REACTIVACIÓN DEL VOLCÁN TUNGURAHUA

Desde 1988, el Tungurahua viene monitoreado por el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional mediante métodos sismológicos, geoquímicos, térmicos, geodésicos y visuales. En 1994 se detectó el primer incremento de actividad sísmica propia del volcán, con la aparición de un tremor volcánico. En Septiembre y Diciembre de 1998 y luego en Mayo de 1999, se registraron sendos

enjambres sísmicos compuestos por decenas de microsismos, cada vez más intensos. En Julio de 1999, se registró un número alto y creciente de sismos de largo período de origen profundo que indicaban un ascenso de magma en el interior del volcán, el cual fue acompañado por una columna visible de vapor. En Agosto se registraron los primeros valores anómalos del gas magmático de SO₂, los cuales crecieron hasta alcanzar las 10.000 t d⁻¹ en Octubre de 1999. El mismo mes se constató que las explosiones del volcán estaban acompañadas por la eyección de bloques de material incandescente, lo que indicaba que el magma estaba muy cerca de la superficie. Para la segunda semana de Octubre, la caída de ceniza fue casi constante en los flancos occidentales del volcán. Dado el alto peligro que significa la presencia de lava en el cráter, así como la amenaza constante de generar flujos piroclásticos, el entonces Presidente de la Republica decidió que sería prudente evacuar la población de Baños y de los alrededores, amenazada por cualquier erupción del volcán, la misma que sucedió los días 16 y 17 de Octubre de 1999.

Durante los meses de Noviembre y Diciembre de 1999 se observaron grandes columnas de ceniza con la fuerte eyección de mucho material incandescente. En Abril, Agosto y Octubre del 2000, se registraron señales sísmicas que correspondieron a pequeñas intrusiones magmáticas adicionales. Luego, y hasta finales de Mayo del 2001, el volcán presentaba solamente bajos niveles de actividad, cuando inició nuevamente un segundo ciclo de actividad acompañado por un incremento en el número de sismos de largo período de origen profundo y la generación de tremores volcánicos. En Agosto del 2001 la región sufrió la primera gran caída de ceniza que provocó muchas desgracias sobre los flancos occidentales del cono y gran parte de la Provincia de Tungurahua.

Desde el año 2002 hasta hoy en día, el volcán ha experimentado variaciones periódicas en su actividad eruptiva que consisten típicamente en un notable aumento, primeramente, en la sismicidad; y, luego, en explosiones y una de las mayores emisiones de gases y ceniza que duró 6 - 8 semanas. Este periodo activo fue seguido por varios meses sin mayor actividad sísmica ni de explosiones. Afortunadamente, no se experimentó ningún flujo piroclástico, ni

siquiera un derrame de lava durante estos años. Sin embargo, con frecuencia se observa incandescencia en el cráter, y a veces el volcán lanza al aire bloques incandescentes, lo que significa que el conducto magmático permanece abierto, caliente y fluido, o sea que el volcán permanece muy activo y peligroso. Es por esta razón que el Instituto Geofísico considera sumamente importante que se mantenga un monitoreo instrumental y una vigilancia visual del volcán las 24 horas del día, al menos hasta cuando disminuya el presente nivel de actividad (Marzo de 2005).

La producción de mucha ceniza fina ha sido muy negativa, tanto por los aviones que vuelan entre Quito, Cuenca y Guayaquil, como por su impacto sobre todos los sectores agrícolas y de ganadería al oeste y suroeste del volcán. Además, la ceniza que se ha acumulado en los flancos del volcán ha sido fácilmente removida por las lluvias, lo que ha generado grandes avenidas de lodo y de escombros que en múltiples ocasiones han cortado la vía Baños-Riobamba y la vía Ambato-Baños-Puyo, y ha afectado seriamente el funcionamiento normal de la Central Hidroeléctrica Agoyán, la segunda en importancia en el país. Los habitantes del lado occidental del cono abandonaron la zona durante varios años, pero ahora han regresado a sus casas y terrenos; sin embargo, la ceniza sigue causando problemas para su salud y para sus negocios.



Figura 4.17 Mapa de los Peligros Potenciales del Volcán Tungurahua (Hall et al, 2002)

4.8.2 MONITOREO Y VIGILANCIA DE LA ACTIVIDAD ERUPTIVA

Con la reactivación del volcán Tungurahua en Agosto de 1999, el Instituto Geofísico fortaleció inmediatamente su monitoreo instrumental, instalando un mayor número de sismógrafos, desde los tres originales a los ocho actuales, con su sistema de telemetría respectivo. Se inició un programa sistemático de colección y análisis de las aguas termales de los cuatro balnearios que se encuentran en los lados opuestos del cono. Se estableció también un mayor número de líneas de control de la deformación geodésica del cono. Se miden periódicamente estas líneas por medio de un distanciómetro electrónico de láser (Electronic Distance Meter -EDM-) que tiene el propósito de detectar la inflación o hinchamiento del volcán debido a la intrusión de magma. Con el mismo propósito se instalaron dos inclinómetros telemétricos que miden en tiempo real cualquier variación en las pendientes del cono. Además, la utilidad de las imágenes y datos proporcionados por satélites ha resultado muy importante, pues permite una vigilancia remota del volcán, y en unos casos durante la noche o en condiciones climáticas no favorables. En Agosto a Octubre de 1999 se midió un aumento del gas SO2, desde cero, aproximadamente, hasta más de 10.000 t d⁻¹, un aumento récord que implicó que una erupción del volcán Tungurahua era inminente.



Figura 4.18 Red de monitoreo de sismicidad, deformación y control geoquímico (en aguas superficiales) del volcán Tungurahua (http://www.igepn.edu)



Figura 4.19 Fotografía que muestra la actividad estromboliana que caracterizó las primeras etapas del actual proceso eruptivo (Fotografía: Calahorrano A., IG-EPN, 1999-11-02 En: http://www.igepn.edu)

5. DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂)

5.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES

El dióxido de azufre es una molécula presente en la atmósfera terrestre, principalmente en la troposfera, emitido por los volcanes activos y por actividades antropogénicas. También está presente en la estratosfera luego de vigorosas explosiones volcánicas y en las densas atmósferas de Venus e lo. Juega un rol importante en la química atmosférica, formando ácido sulfúrico y aerosoles. Se ha discutido previamente (capítulo 4) el papel predominante que desempeña controlando las propiedades de oxidación del magma, su reología y la dinámica eruptiva, así como también sus reacciones químicas preponderantes. El SO₂ funde a 197 K (calor latente de fusión a 1 atm en el punto triple es de 115,48 kJ kg⁻¹), evapora a 263 K (calor latente de vaporización a 1 atm en el punto triple es de 389,37 kJ kg⁻¹) y su temperatura y presión críticas son de 430,75 K y 77,82 atm, respectivamente.

Estructuralmente, el enlace S-O tiene una longitud de 1,43 *A* y forma un ángulo O-S-O de 119° +- 2°, mientras que la longitud de enlace O-O es 2,46 $\overset{\circ}{A}$. Presenta un dipolo permanente de 2,184163 Debye, por lo que la absorción por resonancia es predominante. Desde la Teoría del Enlace Molecular, el SO₂ se forma por dos enlaces dobles entre el azufre y el oxígeno (O = S = O), para lo cual es necesario que el átomo central (S) promueva a un estado excitado a uno de sus electrones del orbital 3p al 4s (configuración electrónica S₁₆ = [Ne] $3s^2 3p_x^{-1} 3p_y^{-1} 3p_z^{-1} 4s^{-1}$). Por su parte, el oxígeno tiene un electrón desapareado en sendos orbitales 4p (configuración electrónica O₈ = [He] $2s^2 2p_x^{-2} 2p_y^{-1} 2p_z^{-1}$). Así se pueden formar enlaces σ y π , dando lugar a las configuraciones:

TIPO DE ENLACE	σ_{g}	π _u		σ_{u}	π^{+}_{g}		πg		DISTANCIA	ÁNGULO	
ORBITAL MOLECULA	a ₁	b ₁	a ₁	b ₂	a ₂	b ₂	A ₁ s _A	b ₁	S-O (Â)	O-S-O (°)	
ESTADO ELECTRÓNICO Y	X^1A_1	2	4		2	2	2	2		1,432	119,5
NÚMERO DE ELECTRONES	A ³ B ₁	2	4		2	2	2	1	1	1,496	126,1
DISPONIBLES	${}^{1}A_{2}$	2	4		2	2	1	2	1	1,530	99
	¹ B ₂	2	4		2	1	2	2	1	1,560	104,3

Donde:

ÁTOMO S	GRUPO O ₂
s _A , a ₁	
р _х , а ₁	(1p + 1p), a ₁
p _y , b ₂	(1p – 1p), b ₂
p_z, b_1	

Tabla 5.1 Enlaces presentes en el SO₂ y población base de estados electrónicos (adaptado de ICTP, 1981)

Siendo los estados A puramente electrónicos y los B puramente vibracionales (las mezclas de ambos determinan los estados electrónico-vibracionales).

El dióxido de azufre tiene tres modos de vibración principales (es una molécula no lineal con N = 3 átomos, así que tiene 3N-6 = 3 grados de libertad vibracionales). Éstos son: el estiramiento simétrico v_1 , el doblamiento v_2 y el estiramiento antisimétrico v_3 . A pesar de que se han hecho muchos estudios sobre el SO₂, es aun difícil comprender todos sus niveles energéticos por su complicada estructura electrónica. Se ha observado, por ejemplo, en el rango de 224-235 nm, que el nivel de energía del estado C(¹B₂) es anómalo porque el estiramiento antisimétrico v_3 está acoplado con el simétrico v_1 , lo cual resulta en una intensidad incrementada en la transición del modo de estiramiento antisimétrico C(¹B₂) <----X(¹A₁) como se muestra en la Figura 5.1.



Figura 5.1 Espectro de excitación del SO₂ mostrando la transición C(¹B₂) <---X(¹A₁) inducida por chorro supersónico (adaptado de Yang, 1999)

Por medio de espectroscopia de fluorescencia inducida por láser (LIF), se ha demostrado que el único modo de vibración en el que existe decaimiento fluorescente es el v_3 y su banda de combinación $v_1 + v_2 + v_3$. En otros experimentos, se ha observado que el salto cuántico de fluorescencia decae en el modo de vibración v_3 junto con las bandas de combinación $v_2 + v_3$. La Figura 5.2 muestra los tres tipos de decaimiento fluorescente. En *a* se muestra el modo normal de decaimiento exponencial. En *b* y *c* se indican los decaimientos para los niveles acoplados 2 y 3, respectivamente.



Figura 5.2 (a) Señales fluorescentes en el dominio del tiempo. (b) Transformada de Fourier del mismo espectro (a: Modo normal de decaimiento exponencial, b: Decaimiento por salto cuántico para el nivel acoplado 2, c: Decaimiento por salto cuántico para el nivel acoplado 3)
(adaptado de Yang, 1999)

En suma, la molécula de SO₂ admite rotaciones, vibraciones, transiciones electrónicas (rompimiento de degeneración por campos electromagnéticos – efectos Zeeman y Stark-), transiciones nucleares y complejas interacciones entre

estos procesos que definen bandas en las tres regiones del espectro. Se muestran en la Figura 5.3 algunos de los estados que así se forman:

	Q	(up)	Q	N(lo	r)	Frag	E(low)			QN((up)	Q	N(la	r)	Freq	E(low)
J	K-1	K+1	1	<u>K-1</u>	K+1	(GHz)	<u>(K)</u>	J	K	-1	K +1	J	<u>K–1</u>	K+1	(GHz)	<u>(K)</u>
01	01	01	00	00	00	69.5759	0.000	10	0	1 (39	10	00	10	104.2393	49.710
01	01	01	02	00	02	12.2566	8.751	10	0	1 (99	69	02	08	76.4122	61.046
02	01	01	02	00	02	63.5289	2.751	OB	0	9 9	06	08	00	CB	488.9095	32.699
08	01	03	260	00	044	104.0294	8.701	08		3,3	30 36	07	30	06	410.6082	30,497
14	D1	P4 P0	04	01	04	68.0610 50 2240	0.151	08		a (9 (36	00	02	08	A01.6100	51.045
02	D2	00	01	01	DI	192.6510	3.339	06	Ö	4 (12	05	03	d3	472.8514	35.667
02	02	00	02	01	01	151.3786	5.320	06	ō	Ā (32	06	03	03	357.9260	41.403
02	02	00	03	01	08	100.8781	7.744	06	0	4 (32	07	63	06	223.8836	47.858
60	02	S0	30	01	01	208.7003	6.920	11	0	1 1	11	10	00	10	221.9662	49.710
03	50	80	03	01	03	168,1997	7.744	10		2 (80	09	01	09	394.5819	41.991
05	D2	05	D41	01	04	195 8080	11.993	10	0	2 (9 7	18 19	10	01	11	11 7888	64.713
04	02	02	09	D1	09	295.1517	7.744	OB TO		а 9 (30	08	02	ă a	429.5137	43.147
04	02	02	04	01	03	146.6056	11.993	08	0	ā (07	10	õõ	10	266.7693	49.710
04	02	02	06	01	05	70.1944	16.668	09	0	9 (07	09	02	CB	258.9422	51.045
00	00	- 80	06	01	05	72.7582	15,665	09	0:	9 (07	10	80	08	59.0152	60.928
60	01	05	De	00	66	68.9722	19.155	07	Q.	4 (14	0 B	03	03	491.9347	41.403
00	02	04	04	D1	03	241.6168	11.993	07	Q.	4 (14	07	69	QD 26	307.8924	47.838
05	02	04	00	01	05	100.1447	13.003	19	0	94 L 0 1	14 10	11	03	11	204.3043	605.66 PAP 06
07	01	07	06	00	08	166,2256	19,166	11	ă	2 1	10	10	01	ά <u>β</u>	923.0265	54.713
09	08	Õi	04	00	04	384.8366	9.151	11	Ō	ē	10	īī	01	11	205.3008	60.965
60	03	01	02	02	00	313,2797	12.585	08	0	4 (04	0ē	03	06	357.5814	66.203
BO	03	01	03	02	02	265.9580	15.336	08	Q	4 (34	QB	63	G7	185.2785	63.473
BO	D3	01	04	02	02	179.0081	19.029	10	Q :	9 (37	10	00	10	479.3175	49.710
08	220	04	05	01	05	202.0300	15.663	10	0:	3 (17	08	02	08	451.4904	51.045
00	02	04	02	01	00	44.0590	86.400 97 085	10		a \ 9 /	07 07	11	02	10	59 06 17	20.860
64	03	01	ŏ4	00	04	461.9897	9.161	12	ă	1	11	12	õõ	12	131.0149	70.124
04	03	Ď1	03	02	02	332.5052	15.336	12	ā	1 3	11	11	02	10	129.1068	70.216
04	03	01	04	02	02	265.5533	19.029	08	Q-	4 (90	90	03	07	357.6718	63.473
04	03	01	05	02	04	160.5431	23.569	08	Q-	4 (36	10	03	07	165.1236	78.714
80	00	08	07	01	07	116.9804	27.085	13	0	1 1	13	12	00	12	251.1997	70.124
07	082	00	00	01	00	271.0290	22.400 97 AB5	12			10	10	01	11	405.0114	00.003
05	09	08	ŏ4	08	09	561.2572	19.029	12	a:	с. В 1	10	13	01	19	8.4203	89.180
õõ	õã	õš	Ďē	õõ	õã	348.6334	19.165	11	ă;	ãč	iğ –	ĩõ	Č2	đě	455,7888	60.938
06	03	03	06	02	04	255.2469	23.589	11	- Ci	9 (99	12	00	12	264.1660	70.124
05	03	03	08	02	04	199.3551	29.199	11	0:	9 (19	11	02	10	262.2569	70.216
80	01	07	08	00	80	03.6801	32.609	11	0:	3 (80	12	20	10	4.5480	62.584
60	01	07	07	202	06	25.3926	26.497	07			80	07	04	04	469.9361	66.012
00	60	60	05	8	04	921 1226	23 680	10		4 7	10 18	10	03	07	354 7562	76.000
DB	63	ñã	00	02	04	254,2805	29.199	10	ō	4	38	11	03	ag .	146.5501	82,802
DØ	03	03	07	02	08	123.0577	35.497	13	ā	ê i	12	12	01	11	345.3385	78.412
99	01	09	08	00	80	193.6095	32.899	13	0;	2 1	12	13	01	13	225.1537	82.160
60	02	06	07	01	07	384.6784	27.085	14	0	0 1	14	19	01	18	244.2542	82.160
08	02	06	08	01	07	184.0049	56.716	18	0	9 (99	12	00	12	496.6886	70.124
08	03	05	09	01	04	84.0030	41.991	18		3, 3	99 70	11	02	10	494.7797	70,810
07	03	05	DA DA	00	08	300.3660	32,400	12	0	9 (9 (19	13	02	12	20,9354	02.004
07	03	05	07	02	08	257.1000	35.497	<u>Ó</u> B	0	5 (BB	ŌB	04	04	459.8700	72.365
07	03	05	08	02	08	07.7023	43.147	08	0	5 (33	0ē	04	06	287.4854	80.639
10	00	10	09	01	09	160.8279	41.991	11	0	4 (08	12	01	11	490.5387	76.412
09	20	08	60	01	07	298.6763	36.716	11	<u>0</u>	• •	98	11	69	09	357.5878	82.802
08	0.4	08	09	01	09	188,6560	41.991	11	0	• •	9 0	12	03	09	124.8647	93.968
00	D4-	02	04	03	01	403.7171 968.0191	31.294 35 897	14	- U.	1 1	19	13	02	14	165.7009	92.906
05	04	02	08	09	03	243.0876	41.403	08	0	ŝ (35	0P	04	<u>de</u>	459.7999	80.639

Tabla 5.3 Niveles energéticos, degeneración y números cuánticos de las transiciones permitidas para la molécula de SO₂ (adaptado de NASA, 1997)



Figura 5.4 Simulación computarizada de la molécula de SO₂ por métodos ab initio. Las esferas más grandes representan a los átomos de oxígeno (adaptado de Yang, 1999)

5.2 ABSORCIÓN DEL SO₂

El espectro ultravioleta del SO₂ está dominado por dos extensas bandas de absorción: de 175 a 230 nm, que es la más fuerte, y de 250 a 320 nm. Debido a que los estados electrónicos más energéticos que participan en estas transiciones son fuertemente perturbados, no existe una descripción analítica exhaustiva. Consecuentemente, la dependencia con la temperatura del espectro de absorción del SO₂, lo que es útil conocer, sobre todo, en espectroscopia de atmósferas planetarias (Venus, Io), no puede ser resuelta analíticamente, mas si puede ser medida. Estas bandas se muestran en la Figura 5.4, y corresponden a transiciones electrónico-vibracionales y sobretonos de vibración y rotación.



Figura 5.5 Sección eficaz de fotoabsorción del SO_2 gaseoso a 295 K en el rango ultravioleta medida con una resolución de 40 a 320 nm. En el cuadro interno se muestra una sección con resolución de 0,2 nm (adaptado de Smith et al, 2002)

En el rango infrarrojo, el SO₂ muestra bandas de rotación-vibración, como se muestra en la Figura 5.6.



Figura 5.6 Espectro de absorción del SO₂ gaseoso en la región infrarroja (2,5 – 10 μm a la izquierda y 7,1-7,8 μm a la derecha) medido a 324 K y varias concentraciones (50 ppm a la izquierda; 95,9, 187, 468 ppm a la derecha) (adaptado de http://www.ansyco.de/IR-Spektren y Shimadzu, 2004, respectivamente)

Lo mismo que en la región submilimétrica (~ 0,3 mm), donde se aprecian transiciones roto-vibracionales (bandas P y R) (Cf. Figura 5.7).



Figura 5.7 Sección eficaz de absorción de un espectro submilimétrico (~ 0,3 mm) de SO₂, donde se muestra la transición de bandas R a P (sobre las bandas se muestran los números cuánticos) (adaptado de Müller et al, 2000)

En este trabajo se ha empleado las medidas realizadas por Vandaele et al (Vandaele et al, 1994) en el rango de 250 a 370 nm y con resoluciones de 2 y 16 cm⁻¹ (aproximadamente 0,02 nm y 0,1 nm, respectivamente, alrededor de los 300 nm), empleando un espectrómetro por Transformada de Fourier a 295 K. Ha sido necesario convolucionar el espectro patrón con la función de respuesta del espectrómetro para garantizar la convergencia de los datos. Esta banda corresponde a la transición electrónico-vibracional $A^1B_2 \leftarrow X^1A_1$ (Platt, 1994), y se muestra en la Figura 5.8.



Figura 5.8 Sección eficaz de absorción del SO₂ en la región de interés para este estudio (250-370 nm) (adaptado de Vandaele et al, 1994)

Aunque esta banda de absorción (250-370 nm) es menos fuerte que la de 175-230 nm, es empleada porque: (a) tiene menor interferencia de la banda de Huggins del Ozono; (b) la intensidad de la radiación en el rango de la banda fuerte de absorción es muy débil, del orden del ruido del espectrómetro; (c) Las bandas del infrarrojo son fuertemente perturbadas por otros absorbentes y por radiación termal del ambiente.

Aun cuando no interesa al presente estudio, que se refiere al SO₂ gaseoso, el cristal de SO₂ es ortorrómbico, con cuatro moléculas como base. La celda unitaria tiene las constantes a = 6,07 $\stackrel{\circ}{A}$, b = 5,94 $\stackrel{\circ}{A}$ y c = 6,14 $\stackrel{\circ}{A}$ a 143 K. El grupo espacial más probable es ABA con los átomos de azufre ubicados en los centros de las caras. Los parámetros para los átomos de oxígeno son x = 0,140, y = 0,150 y z = 0,118.



Figura 5.9 Celda unitaria del cristal de SO_2 . Los planos moleculares son paralelos al eje *c* de la figura (adaptado de Yang, 1999)

5.2.1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SO₂

El dióxido de azufre es un gas incoloro, de sabor ácido, olor sofocante y más denso que el aire. Es soluble en agua y se licua con facilidad (constante de solubilidad de la ley de Henry: 126 mol m⁻³ Pa⁻¹). La reacción con el agua es muy rápida y produce una solución débilmente ácida, llamada ácido sulfuroso:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

El ácido sulfuroso es muy inestable. Al reaccionar con las bases, forma sales llamadas sulfitos.

El trióxido de azufre se forma por la oxidación del SO₂ en presencia de catalizadores:

$$2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3$$

Es un gas incoloro muy ávido de agua, formando en la reacción ácido sulfúrico:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

El ácido sulfúrico es incoloro, inodoro, espeso y de aspecto aceitoso. Es un gran corrosivo y muy soluble en agua, desprendiendo grandes cantidades de calor. Por su alta solubilidad en agua, ataca violentamente los tejidos vivos, deshidratándolos y corroyéndolos con gran rapidez. Reacciona con casi todos los metales desprendiendo dióxido de azufre o hidrógeno. Las sales del ácido sulfúrico son los sulfatos.

En ambientes volcánicos es además importante el ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno, H₂S, es un gas incoloro de olor fétido a huevo podrido, muy soluble en el agua. Es extraordinariamente tóxico. Al arder en el aire (por colisiones moleculares) produce dióxido de azufre y agua:

$$2 H_2 S + 3 O_2 = 2 SO_2 + 2 H_2 O$$

Debido a la reacción precedente, la mayor parte de H_2S volcánico es transformado a SO₂ en un tiempo de vida media de alrededor de dos días en la troposfera. El H_2S es muy reductor y sus sales se llaman sulfuros.



Figura 5.10 Ciclo natural del azufre mostrando las fuentes biogénicas, volcánicas y antropogénicas, las reacciones principales y los procesos que operan en la atmósfera (tomado de Brohede, 2002)

6. SISTEMA DOAS

6.1 SISTEMA DOAS

La necesidad e importancia de cuantificar los caudales de emisión de SO₂ del volcán Tungurahua ya han sido argumentadas. Mediante el sistema DOAS se puede cubrir este requerimiento y entender otros procesos con él asociados. Así, se busca con el mismo instrumento:

- Proveer información sobre los procesos que ocurren en la interfase volcánatmósfera: la composición de la pluma en escalas temporales cortas puede ser afectada por procesos superficiales de almacenamiento y salida de gases.
- Proveer información sobre la interacción inmediata de los volcanes con la troposfera y los efectos de la meteorología local.
- Indicar un rango de variación composicional natural de los gases, dado un estado de actividad particular en el volcán, para así definir un nivel de fondo e identificar salidas del mismo, con el propósito de monitoreo eruptivo y mitigación del riesgo.

El Montserrat Volcano Observatory, en la isla de Montserrat, Antillas Británicas, cuenta con un sistema DOAS automatizado (SCANSPEC), controlado por telemetría, siendo una institución pionera en este aspecto, y es la asesora principal de la implementación de nuestro sistema local. Las ventajas de esta técnica respecto al COSPEC son numerosas, como su mayor sensibilidad (un 80% mayor que la del COSPEC), su automatización y telemetría, y sobre todo su bajo costo (alrededor de diez veces menor que el COSPEC). En los siguientes apartados se describe la instrumentación usada y se discuten las limitaciones, problemas y soluciones aplicadas, en base a la experiencia adquirida con el COSPEC y con el tiempo de funcionamiento del DOAS.

6.2 REVISIÓN DE OTRAS TÉCNICAS

En el subcapítulo titulado "Técnicas de monitoreo de gases volcánicos", en el presente estudio, se presentan algunas de las técnicas usadas con tal propósito y que van desde el muestreo directo en fumarolas en botellas especiales hasta avanzadas técnicas de monitoreo satelital en tiempo real. En este numeral se especifican las técnicas usadas en el Instituto Geofísico de la Escuela Politécnica Nacional –IGEPN-, y que están más relacionados con el sistema DOAS.

Las botellas para recolección de muestras en fumarolas deben ser resistentes a la corrosión y mantener en su interior un ambiente que impida la degradación de los gases muestreados (por reacciones químicas), que deben ser analizados posteriormente. Se destaca su gran especificidad pero son peligrosos, con baja resolución espacial y temporal, como para llevar a cabo un monitoreo permanente. En el volcán Tungurahua se han llevado a cabo estos análisis por parte del IGEPN, los mismos que han revelado la alta concentración de CO₂ y SO₂ frente a especies menores como He, H₂, N₂, Ar, O₂, CH₄ y CO, lo que demuestra la inevitable presencia de gases atmosféricos. Además el IGEPN realiza habitualmente el monitoreo de los gases disueltos en las fuentes termales cercanas al Tungurahua y otros volcanes. Se mide pH, conductividad eléctrica y temperatura.

El monitoreo satelital tiene gran alcance espacial, pero está limitado a los momentos en que el satélite cubre el área de interés y a la presencia de plumas estratosféricas, principalmente por la presencia de nubes. Las medidas satelitales de absorción son usualmente activas (luz solar) y pueden tener tres modos, según la posición relativa de la fuente, la muestra y el sensor, que son: por dispersión retroreflectiva desde el nadir (backscattering), por ocultación (occultation) y por dispersión en el extremo (limb scattering). Estos modos se ilustran en la Figura 6.1.



Figura 6.1 Modos de detección remota de gases desde plataformas satelitales (tomado de McQuaid , 2004)

Entre las plataformas satelitales de monitoreo de gases atmosféricos lanzadas o en proyecto de ser lanzadas, se encuentran:

	RANGO ESPECTRAL	MODO DE	GASES	AÑO DE	
INSTRUMENTO	USADO	OPERACIÓN	MEDIDOS	LANZAMIENTO	
	(nm)		(H ₂ O en el IR)		
TOMS	300-380	Nadir	O ₃ , SO ₂	1978	
SBUV/POEES	250-405	Nadir	O ₃	1978	
POAM	350-1060	Ocultación	O ₃ , NO ₂ , H ₂ O	1993	
GOME			O ₃ , NO ₂ , BrO,		
	240-790	Nadir	OCIO, SO ₂ ,	1995 (2005)	
(GOME-2)			HCHO, H ₂ O		
			O ₃ , NO ₂ , BrO,	200	
ODIN/OSIRIS	280-800	Limb	OCIO, SO ₂ ,		
			HCHO, H ₂ O		
SAGE III	280 1040	Ocultación	O ₃ , NO ₂ , BrO,	2001	
	200-1040	Ocultación	OCIO, H ₂ O		
COMOS/Envicat		Ocultación estelar	O ₃ , NO ₂ , H ₂ O,	2002	
GOMOG/Envisat		Ocultación estelai	NO ₃ ,		
SCIAMACHY	250-952		O ₃ , H ₂ O, NO ₂ ,		
		Nadir/Limb/Ocultación	NO ₃ , N ₂ O, CH ₄ ,	2002	
			CO, CO ₂ , BrO		
			O ₃ , NO ₂ , BrO,		
OM/Aura	270-500	Nadir	OCIO, SO ₂ ,	2003	
			НСНО		
MAESTRO/ACE	285 1030	Ocultación	O ₃ , NO ₂ , BrO,	2003	
WALSTRUAUE	200-1000		OCIO, SO ₂ ,	2003	

			HCHO, H ₂ O	
			O ₃ , NO ₂ , BrO,	
ODUS/GCOM	306-420	Nadir	OCIO, SO ₂ ,	2006
			нсно	
			O ₃ , NO ₂ , BrO,	
OMPS/MPOESS	250-1000	Nadir/Limb	OCIO, SO ₂ ,	2010
			НСНО	

Tabla 6.1 Plataformas satelitales para monitoreo de gases(adaptado de Chance et al, 2001)

En el monitoreo del volcán Tungurahua han sido útiles para conocer la trayectoria y alcance de la pluma y coordinar acciones preventivas con la Dirección de Aviación Civil.



Figura 6.2 Imagen satelital de GOME, donde se muestra la pluma del volcán Tungurahua dirigiéndose al SSO.

La gran señal al NE corresponde a nubes meteorológicas elevadas (2002-10-02, 02:14:15 UTC) (tomado de IGEPN: Base de Datos Tungurahua)

Entre las técnicas de monitoreo desde el suelo, la más común es el espectrómetro de correlación COSPEC, que ha sido usado en volcanología desde hace treinta años. Basados en este instrumento, han aparecido nuevos equipos que hacen uso de nuevas tecnologías de fotodetección y tratamiento de datos. Entre ellos se encuentran el DOAS, el FTIR, el LIDAR, el FLYSPEC, el GASPEC, el LI-COR, el

FTUV, los láseres sintonizables, los contadores de partículas, los fotómetros, los espectrómetros Dobson y Brewer, los espectrómetros de imagen NUVIS y LINUS, entre otros. Un resumen de las principales técnicas, sus aplicaciones, ventajas y desventajas, se encuentra en la tabla 6.2.

TÉCNICA	APLICACIÓN		
(REGIÓN	VOLCANOLÓGICA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
ESPECTRAL)	TÍPICA [*]		
COSPEC (UV)	Caudales de SO ₂	Tecnología de caja negra,	Tecnología antigua, difícil
		fácil de operar y	de obtener repuestos,
		determinar resultados,	costo de \$ 60000,
		registro sin necesidad de	contar registros lleva
		computadoras	mucho tiempo, muchos
			errores asociados a
			efectos atmosféricos
DOAS (UV)	Caudales y	Mini-DOAS es fácil de	Requiere procesamiento
	concentraciones	operar, muy ligero y	computarizado y es
	de SO ₂ , BrO y H ₂ S	barato	afectado por efectos
		(\$ 5000), automatizable	atmosféricos
		por largo tiempo y capaz	
		de dar resultados en	
		tiempo real	
FTIR (IR)	Caudales,	Muy versátil en el campo,	El equipo puede ser
	concentraciones y tasas	puede medir el más	pesado y de alto consumo
	de concentración de	grande rango de especies,	energético, requiere
	H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , OCS,	fortaleciendo las	procesamiento
	CO, HCI, HF, CH ₄ , SiF ₄	interpretaciones	computarizado, cuesta
		volcanológicas, es capaz	unos \$ 70000
		de dar resultados en	
		tiempo real	
LIDAR (UV-	Caudales y	Única técnica capaz de	Sistema costoso, pesado
Visible-IR)	concentraciones	hacer mapeos	y no muy disponible en el
	de SO ₂ y aerosoles	tridimensionales	mercado
GASCOFIL	Abundancias y tasas de	El uso de celdas de	Aun no probado en
(IR)	concentración de CO,	calibración facilita obtener	volcanes
	OCS	las medidas	
LI-COR (IR)	Caudales y	Gran sensibilidad para	Muy costoso cuando se lo
	concentraciones	detectar CO ₂ , a pesar de	realiza desde un avión y

	de CO ₂	las grandes	es muy dependiente de
		concentraciones	condiciones climáticas
		atmosféricas	
FTUV (UV)	Concentraciones	Capaz de medir H ₂ S	Requiere una lámpara UV
	de SO ₂ y H ₂ S	remotamente, aunque no	y aun no ha sido probado
		usado en volcanes	en volcanes
Láseres DFG,	Concentraciones de H ₂ O,	Gran sensibilidad y	Compleja operación y
DFB (IR)	CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, OCS,	selectividad que permite	tratamiento de datos, no
	CO,	medir isótopos	es aun muy disponible en
	HCI, HF, CH ₄ , SiF ₄		el mercado
Contadores	Concentraciones y	Mide ceniza respirable	El muestreo directo está
ópticos	tamaños de aerosoles	para prevenir su	restringido a muy pocos
de partículas		inhalación	volcanes
(IR)			
Fotometría	Caudales y tamaños de	Permite investigar	Complejo tratamiento de
solar	aerosoles	remotamente aspectos de	datos e incertidumbres en
(UV cercano-		la química, dinámica e	las propiedades ópticas
Visible-IR		impactos en la radiación	de los aerosoles
cercano)		de la pluma	

* Especies en cursiva no han sido medidas en volcanes, pero son en principio capaces de medirse con las técnicas en cuestión

Tabla 6.2 Resumen de las técnicas de monitoreo óptico remoto de emisionesvolcánicas (adaptado de McGonigle et al, 2003)

Un esquema de las configuraciones de algunos sistemas, comparaciones en sus medidas y resoluciones y rangos de operación, se ofrece en la Figura 6.3.









Figura 6.3 Configuraciones instrumentales y comparación entre varias técnicas de monitoreo remoto de gases volcánicos: (a) Modo de operación y configuración del COSPEC; (b) Configuración del LIDAR; (c) Esquema de diodos láser para monitoreo de CH₄, H₂O y O₂; (d) Interferómetro de Michelson usado en un sistema FTIR y obtención de espectros por Transformada de Fourier;

(e) Comparación de resultados de medición de SO₂ desde un barco entre
 Differential Absorption LIDAR -DIAL-, DOAS y COSPEC;
 (f) Esquema de varios instrumentos y plataformas con su resolución espacial para monitoreo de gases;

(g) Comparación de la resolución espectral de varios instrumentos ópticos

(adaptado de Weibring et al, 1998; Svanberg, 2002; Halvatzis, 2002)

6.3 ESPECTRÓMETRO DE CORRELACIÓN (COSPEC)

El COSPEC es un instrumento opto-mecánico que tiene cuatro máscaras o discos de correlación con pequeñas rendijas que corresponden a los picos y valles de absorción del SO₂ en el rango de 300-315 nm. Utiliza celdas de calibración (de concentración baja ~ 150 ppm.m y alta = 315 ppm.m) para inferir las densidades de columna en ppm.m y tiene un sistema de ganancia cuando la radiación que ingresa en el sistema es muy débil. El sensor es un tubo fotomultiplicador y tiene un sistema óptico externo, compuesto de un telescopio Cassegrain y uno interno, integrado por espejos, rejilla de difracción, discos de correlación y tubo fotomultiplicador. El COSPEC es usado en medidas pasivas desde el suelo, montado en un trípode para hacer barridos de la pluma, desde vehículos

terrestres y aéreos. Para inferir los caudales de gas, se requiere medir el ancho de la pluma, la velocidad del viento a la altura de la pluma y tomar correcciones sobre temperatura, presión y oblicuidad de la medida respecto a la pluma (Stoiber et al, 1983). La configuración interna del COSPEC y un registro de medida se observan en la Figura 6.4.





Figura 6.4 (Arriba) Diseño interno del COSPEC. (Abajo) Registro típico de medidas del COSPEC. El área bajo la curva es calculada para determinar la densidad y ancho de la pluma (tomado de Barringer, 1981 y Halvatzis, 2002)

El cálculo de la emisión volcánica total de SO₂ se realiza de la siguiente manera:

$$E_{SO_2} = \int_0^t DC(t) x(t) w(t) a dt$$

Donde E_{SO2} es la emisión de SO₂ en t -kg- durante el tiempo *t* en d -s-; *DC* es la densidad de la columna en ppm.m, obtenida al comparar el promedio medido con las medidas de calibración con densidades conocidas; *x* es el ancho de la pluma en m; *w* la velocidad de la pluma (asumida igual a la velocidad del viento a esa altura) en m s⁻¹; *a* es un factor de conversión de ppm.m a t d⁻¹ -kg s⁻¹- (1 ppm.m = 2,3 x 10⁻⁴ xw t d⁻¹ -2,663 x 10⁻⁶ xw kg s⁻¹- a 1 atm de presión y 293,15 K). La fórmula asume condiciones estándar de temperatura y presión y perpendicularidad entre el barrido y la pluma. El integrando de esta expresión es el caudal de gas, expresado en t d⁻¹ (kg s⁻¹).

Se han estimado los errores instrumentales del COSPEC en un 10 %, mientras que la mayor fuente de incertidumbre proviene de la determinación de la velocidad del viento, calculada entre 10 y 30 %. Otras limitaciones del COSPEC incluyen: la turbulencia atmosférica puede hacer difícil medir o ajustar a un modelo teórico (típicamente gaussiano) el ancho de la pluma; la baja razón señal/ruido por intensidades bajas de radiación UV en presencia de nubes o por altos ángulos de cenit solar; los problemas relacionados con la distancia a la pluma y la cantidad de radiación dispersada que ingresa al instrumento desde los lados de la pluma y subestima el contenido de SO₂; y, la presencia de ceniza en la pluma que tiende a enmascarar los resultados, proveyendo sobreestimaciones de la cantidad de gas presente en la misma (Millán, 1980).

6.4 ESPECTRÓMETRO DOAS

El sistema DOAS de monitoreo geoquímico instalado en el Ecuador, bajo la asesoría del Observatorio Volcanológico de Montserrat (MVO) del Servicio Geológico Británico (BGS), está constituido por dos estaciones fijas y una portátil. La asesoría abarca la instrumentación y la adquisición y tratamiento de datos, mediante los programas DOAS.exe y newPROC.exe, desarrollados en lenguaje RealBASIC por el personal del MVO (MVO staff, 2003, Galle et al, 2002, Edmonds et al, 2003). Mediante el desarrollo de esta tesis se ponen de manifiesto las mejoras instrumentales y de programación, basadas en el estudio teórico del

problema y la investigación de los resultados obtenidos durante los primeros meses de operación del sistema.

Las estaciones fijas fueron puestas en operación a finales de Junio de 2004 y se encuentran en correcto funcionamiento, proveyendo de datos sobre la emisión del gas SO₂ diariamente (Base de datos OVT). Éstas son automatizadas y controladas desde el Observatorio del volcán Tungurahua, ubicado en el sector de Guadalupe, cantón Pelileo. El campo visual de los instrumentos permite abarcar el cielo de horizonte a horizonte, orientados de tal manera que puedan interceptar la nube de emisión volcánica la mayor parte del tiempo (Cf. Sitios de Instalación para ver orientación de los equipos). La configuración del sistema es de medición pasiva, usando la radiación solar en el ultravioleta cercano como fuente. El modo de operación empleado para inferir los flujos de gas es el de atenuación de la intensidad de la luz solar dispersada por la atmósfera, al atravesar la nube de emisión volcánica. Por ello, la determinación teórica de la concentración de gas debe basarse en la solución de la ecuación de transferencia radiante para luz dispersada, dada por:

$$I_{dispersada}(\lambda) = \int_{0}^{L} J(\lambda) \exp(-\tau_{z'}) k_{z'} dz'$$

Expresión que depende de manera muy compleja de las propiedades dispersoras del medio (carga de aerosoles, concentración del aire), de la dirección de la radiación extraterrestre (posición solar) y de la geometría de observación.

6.4.1 COMPONENTES DEL SISTEMA

6.4.1.1 Configuración instrumental

La configuración pasiva del sistema restringe su operación a las horas de iluminación solar. Esta radiación ingresa al espectrómetro, instrumento fundamental del sistema, a través de un sistema óptico compuesto de una ventana de cuarzo (necesaria para transmitir en el rango ultravioleta), un prisma especular rectangular de cuarzo fundido que enfoca la radiación a un telescopio newtoniano de diez centímetros, constituido de dos lentes plano-convexos de cuarzo. A continuación, la radiación colimada se transmite vía fibra óptica por una entrada de 50 µm hacia el espectrómetro, implementado con una configuración Czerny-Turner cruzada con una rejilla de dispersión de 2400 líneas. Un detector lineal de CCD de 2048 elementos genera una señal analógica en el rango de 250 a 400 nm, señal que luego es digitalizada y transmitida a la estación base, a través de un radio Spread Spectrum de 900-928 MHz equipado con una antena direccional, para ser procesada. La parte exterior del sistema óptico (ventana de cuarzo y prisma) está montada en un dispositivo rotante, impulsado por un motor de paso de 0,9° (1,8° opcional), controlado por el propio espectrómetro, de manera que su velocidad de giro impida la saturación del instrumento. El sistema es alimentado por baterías de 12 V y circuitos conversores apropiados, regulados por fuentes de energía, aprovechando el suministro eléctrico de los lugares escogidos para la instalación. Todos los elementos están ubicados en una caseta metálica, cerrada herméticamente. La resolución del instrumento es del orden de los 0,6 nm y el campo visual de observación es reducido por el sistema óptico a tan solo 7 mrad. En las Figuras 6.5 y 6.6 se muestra un esquema de las estaciones fijas y el sistema óptico externo.



Figura 6.5 Esquema de la estación DOAS fija



Figura 6.6 Esquema del sistema óptico externo

El envío de comandos desde la base (en Guadalupe) y la recepción de datos (considérese que los radios son transmisores-receptores) se realiza mediante el programa DOAS.exe, del que se proporcionan detalles en el siguiente apartado.

La estación portátil, para uso cuando la nube de emisión está fuera del campo visual de las estaciones fijas, o en otros volcanes, es más simplificada, pues no requiere del sistema óptico de barrido, de la alimentación con baterías, ni del sistema de transmisión. Está por lo tanto constituido de un telescopio, la fibra óptica, el espectrómetro-conversor, alimentado por y comunicado con un computador portátil, a través de un cable USB. El equipo está encapsulado en una caja adaptable a un trípode, según se esquematiza en la Figura 6.7.


Figura 6.7 Esquema de la estación DOAS portátil. El esquema inferior corresponde al utilizado en Montserrat y es el mismo utilizado por el IGEPN (Edmonds et al, 2003, McGonigle et al, 2003)

6.4.1.2 Costos y proveedores

El detalle de los componentes del sistema DOAS se proporciona en la Tabla 6.3.

ÍTEM	CANTIDAD	DESCRIPCIÓN	PROVEEDOR	PAÍS	PRECIO (USD)
1	2	Espectrómetro S2000	US Bio Solutions	EE.UU	3600,00
	1	Espectrómetro USB2000			2199,00
2	3	Lentes colectores del detector			450,00

3	3	Rendija de 50 um			450,00
4	3	Detector UV (CCD)	-		450,00
5	2	Rejilla de dispersión #2			´
	1	Rejilla de dispersión #7	-		
6	2	Conversor A/D con interfase RS232 y USB	-		1198,00
7	3	Conector SMA	-		27,00
8	2	Baud Rate especificado por el usuario			300,00
9	2	Fibra Óptica QP1000-1-UV/VIS			464,70
10	1	Fibra Óptica 1000um			299,00
11	3	Adaptador SMA/C-mount	-		297,00
12	2	Cable Serial y Adaptador de 5 V	-		108,88
	L	Subtotal Us Bio Solutions (incluidos impuesto	os y descuento)		9483,58
13	2	Telescopio de 10 cm y montura rotativa	BGS	Reino Unido	
14	2	Ventana de sílice fundido D=25 mm			206,00
15	2	Prisma en ángulo recto A=B=C=25,4 mm	Melles Griot	EE.UU	528,00
	L	Subtotal Melles Griot (incluidos impu	iestos)		790,52
16	3	Lente plano-convexo UV (9x27)	Edmund Optics	EE.UU.	259,50
17	3	Lente plano-convexo UV (25.4x100)			283,80
	1	Subtotal Edmund Optics (incluidos imp	ouestos)		610,00
18	3	Motor de paso (+ 17,5% VAT)	RS	Reino Unido	127,88
19	3	Tarjeta de control de motor (+ 17,5% VAT)	Components	Reino Unido	197,55
		Subtotal RS Components (incluidos im	puestos)		382,40
20	5	Radio FreeWave	Westel	EE.UU.	6500,00
21	5	3 m cable coaxial con SMA	Westel	EE.UU.	300,00
22	5	Adaptador SMA-N	Westel	EE.UU.	55,00
23	4	Antena YAG Direccional	Westel	EE.UU.	300,00
	I	Subtotal Westel (incluidos impues	tos)		7155,00
24	4	Protectores de antena contra rayos	Electro-comm Distributing	EE.UU.	280,00
25	2	Caseta de protección	Local	Ecuador	80,00
26	2	Batería 12V, 70 AH	Local	Ecuador	400,00
27	1	Electrónica asociada y material de instalación	Local	Ecuador	100,00
28	1	Expansor de puertos seriales	Local	Ecuador	50,00
Subtotal Local (incluidos impuestos)				910,00	
TOTAL (incluidos impuestos)				19764,10	
				, -	

Tabla 6.3 Componentes del sistema DOAS de dos estaciones fijas y una portátil

Los detalles técnicos de los componentes indicados se incluyen en los anexos del presente trabajo.

6.4.1.3 Requerimientos energéticos

Los sitios elegidos para la instalación de las estaciones DOAS cuentan con suministro de energía eléctrica de uso doméstico (120 V, 60 Hz). Esta ventaja ha permitido prescindir de paneles solares que mantengan la carga de las baterías selladas de 12 V, 70 AH que alimentan al sistema, reemplazándolos con un transformador (12 VDC, 1,75 A), conectado directamente a la acometida eléctrica. Para los elementos cuyo voltaje de operación no es de 12 V, se han diseñado y construido circuitos conversores apropiados. En la Tabla 6.4 se detallan los requerimientos energéticos de los componentes del sistema:

ELEMENTO	VOLTAJE DE OPERACIÓN (VDC)	CORRIENTE DE OPERACIÓN (A)	POTENCIA CONSUMIDA (W)
Espectrómetro	+5	0,13	0,65
Motor de paso	+12	0,16	1,92
Radio esclavo	+12	0,18	2,16
Radio repetidora	+12	0,18	2,16
	6,89		
-ESTACIÓ	-,		

Tabla 6.4 Requerimientos energéticos de la estación DOAS fija con repetidora

A su vez, la fuente de poder consume una potencia eficaz de 192,5 W.

Por su parte, en el sistema portátil, el único elemento que requiere alimentación energética es el espectrómetro y la obtiene de la computadora portátil mediante una interfaz USB (Potencia: 0,65 W).

6.4.1.4 Telemetría

Las estaciones fijas se comunican con el Observatorio en Guadalupe mediante radios Spread Spectrum que trabajan en la banda de 900 a 928 MHz. La

información recibida por el conector serial DB9 del conversor análogo-digital incorporado al espectrómetro, es transmitida por un cable coaxial a una antena direccional YAGI de 6 dB de ganancia. Ésta transmite y recibe información del radio "amo" en la base, de las mismas características que los "esclavos" en las estaciones. De acuerdo a los sitios de instalación, la red de telemetría consta de 5 radios y cuatro antenas: 2 radios esclavos en las estaciones, una radio repetidora ubicada en la estación cercana y dos radios amos en la base. La recepción en base se realiza a través de una sola antena y cables bifurcados hacia los radios amos (Cf. Sitios de Instalación). La configuración de la red es en modo Punto-Punto Esclavo/Repetidora y a una velocidad de 9600 bit/s.

6.4.1.5 Sitios de instalación

La elección de los sitios de instalación para las estaciones fijas del sistema DOAS exige tomar en consideración aspectos técnicos y logísticos. Entre los primeros se deben considerar la dirección prevaleciente de la nube (dirección del viento en los primeros kilómetros sobre el cráter), la existencia de obstáculos topográficos, la cercanía a la nube y la geometría involucrada con la posición del sol. Entre los segundos se debe tomar en cuenta la seguridad, la facilidad de acceso y de transmisión de datos y el suministro energético.

La dirección prevaleciente de la nube es hacia Occidente, por lo que las estaciones deben estar ubicadas hacia este flanco del volcán. La Figura 6.8 contiene información sobre este asunto:



Figura 6.8 Azimut vs. Frecuencia de las nubes de ceniza del volcán Tungurahua durante el periodo 1999 - 2004, obtenidos de observaciones satelitales de la NOAA. Se aprecia una tendencia marcada hacia Occidente (adaptado de Ruiz et al., 2004)

Para garantizar que el barrido de las estaciones cubra eficazmente las nubes de emisión, deben interceptarlas en forma perpendicular. Además, la geometría de la posición solar, asociada al camino recorrido por la radiación UV detectada por el instrumento, es simple, si el barrido se realiza perpendicularmente al camino que recorre el Sol, de Este a Oeste. Finalmente, debe evitarse la presencia de obstáculos topográficos en el barrido del instrumento. Ventajosamente, todas estas consideraciones exigen que los instrumentos se encuentren en dirección Norte-Sur, distanciadas entre sí de tal manera que no intercepten la nube a más de 10 km de distancia.

Desde el punto de vista de la telemetría, resulta imposible establecer comunicación radial directa entre la estación ubicada al Sur y la base en Guadalupe, por lo que el sistema requiere de al menos una estación repetidora (lo que introduce pérdidas en la transmisión). Con apego a lo expuesto y considerando el acceso, la seguridad y aún la existencia de suministro energético,

previa la autorización de sus propietarios, se han escogido los siguientes sitios de instalación:

Estación Norte:

Nombre: TN Latitud: 9844964 UTM Longitud: 0779026 UTM Altura: 2925 msnm Azimuth: 185° Sector: Loma de Huayrapata (cantón Pelileo, provincia de Tungurahua) Propietario: Estación repetidora de Hidroagoyán

Estación Sur:

Nombre: TS Latitud: 9829606 UTM Longitud: 0776519 UTM Altura: 2785 msnm Azimuth: 5° Sector: San Antonio de Bayushig (cantón Penipe, provincia de Chimborazo) Propietario: Residencia del Sr. José Lliguai

Las estaciones Norte y Sur están separadas aproximadamente 15,5 km entre sí y a unos 9 y 11 km del cráter del volcán, respectivamente. La estación repetidora de la señal de la estación TS está ubicada en la misma estación TN. La instalación de las estaciones se realizó en dos jornadas, los días 17 (TN) y 18 (TS) de junio de 2004. En la Figura 6.9 se indican los sitios escogidos.



Figura 6.9 Mapa de los peligros potenciales del volcán Tungurahua (adaptado de Hall et. al, 2002), mostrando los sitios de instalación del sistema DOAS fijo (cuadros azules) y del Observatorio del Volcán Tungurahua en Guadalupe (triángulo rojo), el plano de observación instrumental (línea roja entrecortada), la dirección prevaleciente de la nube volcánica (flecha negra) y la red de transmisión radial de datos (línea azul)

6.5 SOFTWARE DE ADQUISICIÓN Y DE PROCESAMIENTO

6.5.1 PROGRAMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS DOAS.exe

La adquisición de datos, así como el envío de comandos para el control de las estaciones fijas del sistema DOAS, se realiza mediante el programa DOAS.exe, desarrollado por técnicos del BGS.

En el siguiente gráfico se muestra el entorno de visualización del programa.



Figure 6.10 Entorno de visualización del programa de adquisición de datos

DOAS.exe

El programa es configurado según los datos que se ingresan en el archivo DEFS.txt, y que se visualizan en las celdas de la derecha de la pantalla. Éstos datos son:

- *Site*: Las iniciales de identificación de las estaciones, mismas que sirven para identificar los archivos que se generen.
- Integ. (ms): El tiempo de integración del espectrómetro en milisegundos, que coincide con el tiempo por paso del sistema óptico externo. Cuando se habilita la opción de auto-ajuste del tiempo de integración, este parámetro cambia para evitar la saturación del espectrómetro.
- *Average*: El promedio de muestras que toma el espectrómetro para enviar un dato. A mayor número de datos, resulta una mayor razón señal-ruido.
- Min pix: El número de píxel (entre 0 y 2048) correspondiente al límite inferior del espectro medido. La relación entre píxel y longitud de onda es determinada mediante una regresión polinómica de tercer grado, y es propia de cada instrumento.
- *Max pix*: El número de píxel (entre 0 y 2048) correspondiente al límite superior del espectro medido.
- ComPort: El puerto serial (RS232) del computador por el que ingresa la señal del espectrómetro. Fue necesario incorporar una extensión de puerto USB a seriales, pues el computador asignado a la adquisición tiene un solo puerto serial y está ocupado.
- Baud Rate: La velocidad de transmisión de datos en bit s⁻¹.
- *Start time*: La hora de inicio de la adquisición automática de datos (tomada del reloj interno del computador).
- Stop time: La hora de finalización de la adquisición automática de datos.
- Loop time: El tiempo de retardo que permita al espectrómetro enviar completamente un dato sin que interfiera con el siguiente (es una función de la velocidad de transmisión y el tamaño de los datos enviados cada vez).

Los parámetros escogidos para las estaciones fijas son:

- TN TS /Identificador de las estaciones Norte y Sur/
- 370 340 /Tiempo de integración en ms/
- 4 4 /Promedio de espectros a enviarse/
- 323 323 /Píxel inferior (~ 304 nm)/
- 465 465 /Píxel superior (~ 316 nm)/

3	4		/Número de puerto serial -4 y 5 , respectivamente-/
9600	9600		/Velocidad de transmisión de los datos en bit s ⁻¹ /
08:00:	00	08:00:00	/Hora de inicio de la adquisición/
16:00:	00	16:00:00	/Hora de finalización de la adquisición/
0	0		/Tiempo de retardo para envío de datos/

De esta manera se pueden ingresar datos para varias estaciones (dos en nuestro caso para el sistema telemétrico y una para el portátil). Cuando se inicia el programa DOAS.exe, éste lee la información de DEFS.txt y genera dos ventanas por cada estación ingresada al sistema. La ventana de la izquierda, Current Spectrum, grafica el espectro adquirido (Intensidad en cuentas -límite de 4095 por ser el conversor de 12 bits- versus longitud de onda) y el derecho, 315nm intensity, grafica la intensidad correspondiente a los 315 nm (donde se supone absorción del SO₂) versus el tiempo, para su posterior procesamiento. Conforme se van adquiriendo los datos, bajo las ventanas se indica la hora y las condiciones de medida -velocidad de adquisición, tiempo de adquisición, tiempo de transmisión, seguido de información acerca de si fue bueno o malo el espectro (si ha ingresado o no) y la cuenta de los buenos espectros-. Por ejemplo: Info: 14:13:52 - measuring at 9600 baud - 3.5s measurement, 0.8s transmission. / 14:13:52 – Good Spectrum (3517 today). Finalmente, el programa tiene las opciones de arranque (Start) y parada (Stop) y de auto-ajuste del tiempo de integración (Auto int-time adjust). Todos los cambios que se realicen a los parámetros son indicados con una levenda, por ejemplo: "***Auto-integration time change OFF***" ó "Not time to run spectrometer. Start at 08:00:00.". Los espectros se guardan automáticamente en C:\Spectra\iniciales de la estación\mes-año, desde donde deben trasladarse los archivos a la carpeta C:\scanspec\spectra\iniciales de la estación\mes-año, para su procesamiento.

6.5.2 PROGRAMA DE PROCESAMIENTO DE DATOS newPROC.exe

El procesamiento de los datos se realiza con el programa newPROC.exe, desarrollado también por los técnicos del BGS. En la Figura 6.11 se muestra el entorno de visualización del programa.

Al iniciar el programa, éste lee la información de los archivos Specrom.txt y VanRef21.txt. El primero de ellos contiene información sobre los sitios de instalación de las estaciones, la misma que es desplegada en el lado izquierdo de la pantalla. Esta información incluye:

- Las iniciales y el nombre de cada estación.
- Ser. no.: El número de serie del espectrómetro.
- 1st co., 2nd co., 3rd co., Intercept: Los coeficientes de calibración del espectrómetro. Éstos corresponden a una aproximación polinómica de tercer grado que da la relación entre los píxeles del espectrómetro y las longitudes de onda en nm.
- *Easting*: Las coordenadas UTM de longitud de la estación.
- Northing: Las coordenadas UTM de latitud de la estación.
- Heigth: La altura (en msnm) de la estación.
- Scan Azi.: El azimut (en grados desde el Norte) de barrido de la estación.

Los datos de los sitios de instalación del archivo Specrom.txt se dan en la Tabla 6.5.

PARÁMETRO	ESTACIÓN NORTE	ESTACIÓN SUR
Iniciales	TN	TS
Nombre	Huayrapata	Bayushig
Número de serie	12J4969	I2J4970
1° coeficiente	0.084719449	0.084860309
2° coeficiente	-5.87094E-06	-6.25444E-06
3° coeficiente	-4.10815E-10	-2.6523E-10
Intercepción	277.8748714	277.8679293
Latitud	779026.00	776519.00
Longitud	9844964.00	9829606.00
Altura	2925.00	2785.00
Azimut	185.0	5.0

Tabla 6.5 Datos de los sitios de instalación de las estaciones fijas DOAS,

cargados en el archivo Specrom.txt

Cabe señalar que, puesto que el programa fue escrito para el MVO, las coordenadas de las estaciones debieron modificarse tomando en cuenta la posición relativa de las mismas respecto al volcán Soufriére Hills en Montserrat. Las verdaderas coordenadas se especifican en Sitios de Instalación.

El archivo VanRef21.txt contiene el espectro de absorción diferencial en la región UV del SO₂ correspondiente a 1 ppm.m, el mismo que servirá para ajustar y cuantificar el gas en el procesamiento.

Una vez iniciado newPROC.exe, la única opción activada es *Read Summary File...*, la que permite elegir el archivo respectivo, cargado en la dirección: C:\scanspec\spectra\iniciales de la estación\mes-año\carpeta de archivos. Esta carpeta de archivos contiene los espectros individuales del día, un archivo resumen que contiene la intensidad registrada en 315 nm, la hora y el tiempo de integración, archivo que se elige para el procesamiento. Además, contiene un archivo resumen que informa la calidad de cada espectro tomado y las razones cuando el mismo es malo. Una vez cargado el archivo respectivo, éste se muestra como en la Figura 6.12.



Figura 6.11 Entorno de visualización del programa de procesamiento de datos newPROC. Se muestra el procesamiento de los datos de la estación "Bayushig (TS)" del 8 de julio de 2004

La Figura 6.12 muestra la absorción en 315 nm durante las 08:00:00 y 16:00:00 horas. El salto observado en la curva se debe a que está activada la opción de auto ajuste del tiempo de integración. No obstante, se observa algunos picos saturados en las horas del medio día. Los cursores indicados por < >, debajo y a la derecha del gráfico sirven como "zoom" para facilitar el procesamiento. El gráfico de la esquina superior derecha muestra el espectro completo correspondiente a una determinada hora y se habilita mediante la opción *Spectrum updates*. La opción *Auto bk'gnd adjustment*, permite calcular el

parámetro *315nm threshold*, que indica el umbral de procesamiento. Todo lo que se realice en el procesamiento es indicado en la leyenda sobre el gráfico principal.



Figura 6.12 Entorno de visualización del programa newPROC.exe mostrando los datos sin procesar de la estación Bayushig (TS) del 2 de agosto de 2004

Cuando se ha cargado el archivo respectivo, se deben llenar los siguientes parámetros de procesamiento:

- HP loops: Número de pasos del filtro binomial pasa altos que se aplica en el método DOAS.
- *Min. fit pixel*: Número de píxel inferior para ajuste con patrón de medida.
- Max. fit pixel: Número de píxel superior para ajuste con patrón de medida.
- *Pixels to shift*: Cantidad de píxeles que deben correrse para ajuste correcto con el patrón de referencia.
- *315nm threshold*: Umbral de procesamiento. No se procesarán intensidades menores a la establecida.
- Motor angle (deg): Ángulo por paso rotado por el motor.

Los parámetros elegidos son:

250	/Pasos del filtro pasa altos/
323	/Límite inferior de ajuste (~ 304 nm)/
445	/Límite superior de ajuste (~ 314 nm)/
0	/No se necesitó corrimiento de píxeles en los dos espectrómetros/
~ 120	/Debe establecerse de manera tal que supere a la primera medida
	Dark/
0.9	/Ángulo rotado por el motor (1.8° es otra opción)/

Como se infiere del mecanismo de adquisición de datos, el gráfico desplegado mostrará valles, cuando la ventana de prisma se halla en la semicircunferencia de picos cuando la ventana se encuentra en la semicircunferencia sombra y iluminada; o, pequeñas depresiones entre picos, cuando la ventana apunta a la nube de emisión u otro obstáculo. Por ello, se debe marcar con Dark en cualquier punto de los valles y con Blue, donde se presume la ausencia del gas de interés. Luego se activa Process spectra y se generan cuatro ventanas en la parte superior derecha de la pantalla, las mismas que informan (a la vez que la leyenda) sobre el estado del procesamiento (Cf. Figura 6.11). La figura superior izquierda muestra el sobrelapamiento de los espectros Blue, Dark y Medido. La figura superior derecha muestra el ajuste de las curvas correspondientes a los espectros de absorción diferencial medido y de referencia. La figura inferior izquierda indica el procedimiento de filtrado de las señales de baja frecuencia (bajo número de ondas) y la figura inferior derecha da una medida del error (cuadrado del residuo) en el ajuste de curvas. Usualmente, se requiere reprocesamiento, hasta identificar correctamente el lugar de la nube volcánica.

Cuando se ha logrado un buen procesamiento, lo que se indica con la generación de picos azules sobre la línea de umbral, se procede a la integración entre los puntos que definen la nube, con *Mark*. Cuando se desee, se puede detener el procesamiento (*Stop*) y guardar los cambios (*Write Slant data...* y *Write Column data...*) en C:\scanspec\slantdata\mes-año y C:\scanspec\columndata\mes-año, para los datos procesados e integrados, respectivamente.

El espectro *Blue* sirve como referencia y el *Dark* como una medida de ruido instrumental. Éstos se combinan, de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert, de la siguiente manera:

$$ppm.m_{SO_2} = \frac{\ln\left\{smooth\left[\left(\frac{I_{Blue} - I_{Dark}}{I_{Medido} - I_{Dark}}\right) - \left(\frac{I_{Blue} - I_{Dark}}{I_{Medido} - I_{Dark}}\right)^{S}\right]\right\}}{\sigma'_{SO_2}}$$

Donde $ppm.m_{SO2}$ es la concentración (densidad superficial) en ppm.m de SO₂, σ'_{SO2} es el espectro de absorción diferencial patrón (1 ppm.m de SO₂), que se muestra en la Figura 6.13, I_{Blue} , I_{Dark} , I_{Medido} , son las intensidades de los espectros Blue, Dark y Medido, respectivamente, el superíndice *S* corresponde a un filtro binomial pasa-bajos y *smooth* y *In* a las funciones "suavizante" y logaritmo natural, respectivamente.

La correcta elección de la "ventana atmosférica"; es decir, del rango UV en el que la absorción del SO_2 es la predominante, garantiza la ausencia de ruido interferente; mientras que el proceso de filtrado elimina los efectos dispersivos (de Rayleigh y Mie).





Figura 6.13 (Arriba) Espectro de Absorción de SO₂ a la resolución de 2 cm⁻¹. (Abajo) Espectro de Absorción Diferencial de 1 ppm.m de SO₂ (adaptado de Arellano et al, 2004)

A continuación, el programa newPROC.exe requiere que se realice el procesamiento de la otra estación en forma completamente análoga. Hecho esto, se activa Switch to angles, el mismo que lleva a otra pantalla con la información de la estación últimamente procesada (de la que tomará los datos de concentración) y las opciones Load 2nd..., para cargar el archivo de la segunda estación; Heights, para calcular los flujos, altura de la nube volcánica, ancho perpendicular, etc.; Export table..., para guardar los datos generados en C:\scanspec\heights\mes-año; y, Switch to slants, para regresar a la pantalla de procesamiento. Para calcular los flujos de gas, el programa lee los archivos de dirección y velocidad del viento de C:\scanspec\wind\direction(speed)\mes-año, por lo que deben estar generados de alguna manera (Se han empleado los datos reportados por la Dirección de Aviación Civil (DAC) en el sector del Tungurahua a la altura promedio de la nube de emisión (~ 18000 pies) o los reportes satelitales de la NOAA, www.noaa.gov, cuando ha sido posible). Para generar los flujos, el programa calcula:

$$t/d_{SO_2} = ppm.m_{SO_2} * factor \sin^* x_{nube} * w_{viento} * a$$

Donde t / d_{SO2} es el flujo diario de SO₂, *factor* sin es un factor de corrección de la perpendicularidad del barrido respecto a la nube, x_{nube} es el ancho de la misma, w_{viento} es la velocidad del viento, y *a* es un factor de conversión de ppm a t m⁻³. La Figura 6.14 ilustra lo antes indicado.



Figura 6.14 Entorno de visualización de la fase final del procesamiento con el programa newPROC.exe

La tabla generada en la pantalla contiene la siguiente información:

Scan	/Número de barrido del instrumento/	
Wind speed (m/s)	/Velocidad del viento en m s ⁻¹ /	
Wind dir (deg)	/Dirección del viento en grados desde el Norte/	
Calc azi (deg)	/Dirección de la pluma calculada en grados desde el Norte/	
Scan Start time	/Hora de inicio del barrido/	
Baseline angle (deg)	/Ancho angular de la nube volcánica en grados/	
Seg conc (ppm.m)	/Concentración promedio de la nube en ppm.m/	
Int time (ms)	/Tiempo de integración del espectrómetro en ms/	
SO2 max angle (deg) /Ángulo de observación de la máxima concentración de		
	SO ₂ /	

Easting (m)	/Coordenadas de longitud del punto de máxima concentración/
Northing (m)	/Coordenadas de latitud del punto de máxima concentración/
Height (m)	/Altura de la nube en msnm/
Beta (m)	/Medida de la distancia entre vectores de observación en m/
Sine factor	/Factor de corrección de oblicuidad/
Dist to plume (m)	/Distancia de la estación m/as cercana a la nube/
Perp width (m)	/Ancho de la nube volcánica/
Flux (kg/s)	/Flujo de SO ₂ en kg s ⁻¹ /
Flux (t/d)	/Flujo de SO ₂ en t d ⁻¹ /

Diariamente se pueden generar unos 150 flujos, aumentando en gran medida el número de datos respecto al COSPEC (entre 4 y 5 flujos).

6.6 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE DOAS

Siguiendo a Platt (Platt, 1994), entre las ventajas de la técnica DOAS se encuentran:

- Permite omitir bandas anchas de extinción como las debidas a dispersión molecular, de aerosoles e instrumental
- No es necesario conocer la intensidad inicial *I*₀
- Tiene alta especificidad porque analiza una banda y no una sola línea espectral
- Puede tener gran sensibilidad permitiendo medir especies de débil absorción cuando el camino óptico se incrementa
- Posibilita medir varias especies simultáneamente
- Los requerimientos instrumentales son mucho más baratos que los de sistemas similares (COSPEC, FTIR, LIDAR, etc.)

Entre las desventajas, se enfatizan:

- La turbulencia atmosférica puede ocasionar variaciones en la intensidad medida
- Solo pueden ser medidas con este método las especies que presenten perfiles de absorción diferencial (estrecha)
- En medidas pasivas, condiciones climatológicas adversas (nieve, lluvia, alta nubosidad), pueden provocar una atenuación enorme en la región UV/Visible, haciendo imposibles las medidas

SEGUNDA PARTE

7. INSTRUMENTOS, INSTALACIÓN Y CALIBRACIÓN

7.1 ENSAMBLAJE

DOAS ha sido ensamblado íntegramente en el laboratorio de electrónica del Instituto Geofísico de la EPN. Los elementos llegaron en Marzo de 2004, provenientes de las casas fabricantes, según se indica con oportunidad en la tabla de costos y proveedores.

El ensamblaje llevó dos meses y consistió en:

- Montaje de la óptica externa (motor de paso, prisma, telescopio).
- Montaje de la óptica interna (fibra óptica, espectrómetro)
- Configuración de los radios
- Diseño y elaboración de los conversores de voltaje apropiados.
- Pruebas de campo.

En la Figura 7.1 se muestra una secuencia del ensamblaje instrumental del sistema DOAS.



Tarjeta controladora del motor de paso del escáner





Espectrómetro





Figura 7.1 Fotografías que muestran la secuencia de ensamblaje de las estaciones DOAS. De arriba hacia abajo: ensamblaje de la óptica externa, panorámica del sistema telescópico, ensamblaje y pruebas del sistema óptico interno y externo, sistema DOAS completo, pruebas en la Escuela Politécnica Nacional

7.2 INSTALACIÓN

La instalación de las estaciones se realizó los días 17, 18 y 19 de junio de 2004, según el itinerario:

- Salida del IG-EPN al OVT (17)
- Preparación de la recepción en el OVT (17)
- Instalación de la estación TS en Bayushig (18)
- Instalación de la estación TN en Huayrapata (19)
- Pruebas de funcionamiento en el OVT (19).

Ventajosamente, la instalación no tuvo mayor inconveniente y tomó alrededor de dos horas por cada estación. El trabajo se hizo en dos grupos para establecer los enlaces de radio en los sitios de repetición (Huayrapata). La Figura 7.2 muestra el proceso de instalación del sistema DOAS.



Figura 7.2 Fotografías que muestran la instalación de las estaciones DOAS en su orden: Bayushig y Huayrapata

7.3 CALIBRACIÓN Y OPERACIÓN

Las campañas de calibración del sistema DOAS llevaron un mes (Junio-Julio, 2004), aunque se puede decir que siempre se ha conseguido mejorar algún factor debido a la experiencia que se va acumulando en los meses siguientes.

Los espectrómetros fueron probados buscando la correspondencia entre las líneas teóricas y las medidas de los espectros de emisión en el UV cercano de las lámparas fluorescentes de mercurio del laboratorio de Electrónica del IGEPN. La buena correlación permitió comprobar que las constantes de calibración del fabricante eran las correctas y se prevé re-calibrarlos en Junio de 2005. Para la calibración de los espectrómetros se constató el ajuste de regresión con las constantes por defecto de 0,999999839 y 0,999999613 para los dos espectrómetros.

Los radios funcionan muy bien por cuanto en el sector no existen muchas transmisiones en el rango de 900-930 MHz y por la ventaja del sistema Spread Spectrum que permite elegir la frecuencia libre dentro de una banda.

Los elementos ópticos son de muy buena calidad y han mostrado un excelente comportamiento hasta la fecha. Se tuvo especial cuidado con la alineación de los elementos del escáner, práctica común en el mantenimiento periódico que se les da a las estaciones.

La operación de las estaciones es plenamente gobernada desde el OVT y se puede comunicar con los radios, los espectrómetros y por supuesto, mediante el programa DOAS.exe, elegir el tiempo y los parámetros de adquisición.

Las pruebas de calibración-operación más importantes son las de comparación con el COSPEC. Han existido muy pocas oportunidades para realizar medidas óptimas de COSPEC, pero ellas han demostrado la excelente correspondencia de los dos métodos, habiéndose realizado las pruebas por diferentes personas, como por ejemplo se ilustra en la Figura 7.3.





8. RESULTADOS

8.1 CAMPAÑA GENERAL

Desde su instalación el sistema DOAS fijo ha trabajado satisfactoriamente. Los sitios de instalación se han visitado por lo menos una vez al mes, y se ha constatado el buen estado de las estaciones, incluyendo el voltaje en las baterías.

Pese a su aparente mayor cercanía a la nube de emisión volcánica, la estación TN tiene el inconveniente de estar cubierta por una densa nubosidad la mayor parte del tiempo, ello ha dificultado la obtención de medidas confiables provenientes de esta estación. En cambio, la estación TS cuenta con mejores condiciones meteorológicas, por lo que sus datos son considerados generalmente como los definitivos. El mal tiempo ha impedido una permanente calibración, tomando como patrón de referencia las medidas simultáneas con el COSPEC (Cf. Figura 7.3). De estas medidas, se ha logrado constatar la buena respuesta del instrumento, pero la geometría de la nube, por las condiciones adversas, ha reportado datos inconsistentes (imposibilidad de determinar con buena precisión los límites de la pluma).

Se ha pensado en un método mono-estático de procesamiento, simulando la existencia de otra estación virtual, ubicada simétricamente respecto a la nube de emisión. Sin embargo, la incertidumbre en la dirección del viento introduce errores significativos (se estima que los errores asociados a la dirección y velocidad del viento pueden alcanzar hasta un 50%) (Archivo personal).

Los datos generados por las dos estaciones siguen, en general, la misma tendencia, aunque varían en su valor absoluto en aproximadamente un 10 %, según se puede colegir de la Figura 8.1 que resume los datos correspondientes al mes de Julio de 2004.

Las dos estaciones reportan diferentes valores en relación a su distintas condiciones de observación, tanto meteorológicas, como de distancia a la pluma, como puede advertirse en la misma figura.



Figura 8.1 Comparación entre las estaciones DOAS Norte y Sur durante el mes de julio de 2004. Se aprecia una misma tendencia en los resultados de las dos estaciones (diferencia de hasta un 10%), con ciertas variaciones debidas a las condiciones meteorológicas locales o la distancia de la estación a la pluma volcánica

Los datos instrumentales corresponden a densidades superficiales de gas (ppm.m), que son luego convertidas a flujos (t d⁻¹) o masas (t). En la Figura 8.2 se puede apreciar un detalle de tales resultados.



Figura 8.2 Tasas de emisión y concentraciones de SO₂ del volcán Tungurahua medidas con DOAS en los primeros meses de operación. Los datos meteorológicos son proporcionados por la VAAC o la DAC (tomado de Arellano et al, 2004)



Figura 8.3 Evolución de la pluma del volcán Tungurahua durante 15 días de febrero y marzo de 2005. Cada celda es un promedio diario de densidad superficial de gas, ancho de la pluma y velocidad del viento

8.2 COMPARACIÓN CON EL COSPEC

DOAS ha sido diseñado como un reemplazo del COSPEC, por lo que su comparación resulta inevitable y ha sido reportada en varios trabajos, como puede consultarse en la Bibliografía, al final de este trabajo.

Instrumentalmente, podemos resumir la comparación en la Tabla 8.1 y Figura 8.4.

CARACTERÍSTICA	Mini-DOAS	DOAS estacionario	COSPEC V
Masa (kg)	0.4 (excluyendo laptop)	10 (excluyendo batería)	19,3 (excluyendo caja portable y batería)
Potencia consumida (W)	1 (del puerto USB del computador)	7 (de la batería de 12 V DC)	8 (de la batería de 12,5 V DC)
Rango espectral de trabajo (nm)	280-433 (304-314 nm usado para ajuste con espectro sintético de SO ₂ de concentración conocida)	280-422 (304-314 nm usado para ajuste con espectro sintético de SO ₂ de concentración conocida)	300-315
Resolucion (nm)	0,6	0,6	0,2
Dimensiones (mm)	89 x 64 x 34 (solo el espectrómetro)	600 x 400 x 250 (incluyendo caseta metálica)	787 x 375 x 203 (solo el espectrómetro)
Límite inferior de detección (ppm.m)	2,5 (por método de desviación estándar DS con 3 s de tiempo de integración)	2,5 (por método de DS con 3 s de tiempo de integración	2,5 (por método de razón Señal/Ruido con 8 s de tiempo de integración)
Campo visual típico (mrad)	20	20	IU X 30

Tabla 8.1 Comparación entre Mini-DOAS, DOAS estacionario y COSPEC V(adaptado de Galle et al, 2002)



Figura 8.4 Fotografía que muestra al COSPEC V abierto y al pequeño espectrómetro y fibra óptica, componentes básicos del Mini-DOAS. La escala es de 30 cm (adaptado de Galle et al, 2002)

En la calibración se ilustra la comparación en los resultados que ambos sistemas ofrecen, donde se destaca la mayor sensibilidad del DOAS (aunque peor resolución espectral). Una ventaja importante del DOAS es su mejor resolución temporal, ya que mientras COSPEC permite hacer medidas esporádicas, DOAS trabaja permanentemente y permite estudiar procesos instantáneos, como puede constatarse en las Figuras 8.5 y 8.6.

Finalmente, un hecho importante es el precio, pues DOAS cuesta alrededor de doce veces menos que el COSPEC (\$ 5000 vs. \$60000), lo que significa una enorme ventaja de la nueva técnica.



Figure 8.5 Resultados de COSPEC en el Tungurahua, demostrando su baja resolución temporal frente al DOAS (adaptado de Arellano et al, 2004)





Figura 8.6 Resultados de dos días de operación de DOAS donde se indica la gran resolución temporal de esta técnica que permite estudiar procesos como explosiones, tremor o la presencia de nubes (Base de datos OVT)

8.3 CORRELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS VOLCANOLÓGICOS

Un hecho indiscutible es que el buen funcionamiento del equipo se verá reflejado en la correspondencia de sus medidas con el estado general de la actividad volcánica. Puesto que el volcán Tungurahua es uno de los mejor vigilados por el IG-EPN, resulta ventajoso comparar varios parámetros con la emisión de gas y de allí inferir resultados valederos.

Como se observa en la Figura 8.6, los eventos y las condiciones meteorológicas inciden en la cantidad de gas detectado. Por ello, la interpretación de los resultados debe hacerse en consideración de las condiciones de medida.

En las Figuras 8.7-9 se observa e interpreta algunos de las correlaciones más importantes entre las medidas de SO₂ y otros parámetros volcanológicos.



Figura 8.7 Correlación entre las medidas de DOAS y el número de eventos de largo periodo en el volcán Tungurahua. No se aprecia una buena correspondencia entre estos parámetros, debido a la influencia de factores externos en el conducto y vento volcánicos y a las condiciones meteorológicas.
Los resultados más valiosos de DOAS, libres de influencias meteorológicas, a largo plazo, pueden servir como indicadores valiosos de procesos profundos como las intrusiones magmáticas (tomado de Arellano et al, 2004)

Una correlación interesante se observó en los primeros meses de operación de DOAS, cuando las condiciones de medición fueron favorables. En la Figura 8.8 se señala la comparación entre tales medidas y el número total de eventos sísmicos.


Figura 8.8 Emisiones de SO₂ del volcán Tungurahua durante los meses de Junio, Julio y Agosto de 2004. El promedio, reportado como 49,58 ppm.m, equivale a 558,77 ton/día, tomando en cuenta factores estándar de conversión (Ancho de la pluma = 7 km, Velocidad del viento = 7 m/s, Perpendicularidad = 1, presión y temperatura estándares). Este valor es bajo, en concordancia con el nivel de actividad general, exceptuando los picos de inicios de julio, días en los que la actividad tuvo un importante incremento

Además, las explosiones son buenos indicadores del aumento de la cantidad de gas. En la Figura 8.9 se muestra su correlación, mostrando (aunque no siempre) una anticipación de las explosiones frente a las medidas de gas, lo cual es coherente.



Figure 8.9 Resultados de DOAS en resolución de minutos y su correlación con la cantidad de explosiones. La anticipación temporal de las explosiones, registradas por sensores sísmicos permite estimar la velocidad de la pluma, dada la distancia conocida de los planos de barrido DOAS. Los resultados en corto plazo son útiles evidencias de procesos superficiales en el edificio volcánico, como los cambios en la permeabilidad del conducto (tomado de Arellano et al, 2004)

9. PROBLEMAS ENCONTRADOS Y POSIBLES SOLUCIONES

Múltiples han sido los desafíos que la implementación y los resultados del sistema DOAS han planteado. Algunos de ellos corresponden a factores internos, como la elección de los parámetros adecuados de observación, mientras que otros son externos, principalmente debido a las condiciones climatológicas. A continuación se indican algunos de estos factores y las soluciones que han motivado.

- Nubosidad

La ubicación del volcán Tungurahua en las puertas de la Región Oriental del Ecuador, la existencia de ríos cercanos y el campo de vientos predominantes, hacen que la atmósfera local esté saturada de humedad la mayor parte del tiempo. Así, la presencia de nubes es un factor inevitable que merece mucha atención, pues la atenuación en la radiación que producen, puede confundirse con una exagerada absorción que no existe. El efecto de las nubes en mediciones de radiación UV no ha recibido la atención que merece, pues los primeros trabajos en este campo consideraban que la alteración en las densidades de columna medidas, debida a las nubes, es despreciable. Sólo recientemente se ha demostrado cuán determinante resulta la nubosidad en este tipo de medidas (Bassford et al, 2001; Mayer et al, 1998; Wen et al, 1995; Pfeilsticker et al, 1998); pues, aun cuando las especies generalmente presentes en las nubes no absorben la radiación UV (con la obvia excepción de la pluma volcánica y la molécula O₂-O₂, aunque sobre los 350 nm), efectos como la dispersión de Rayleigh y Mie, el incremento notable del albedo, el llamado "efecto Ping-pong", llegan a incrementar notablemente el camino óptico de la radiación, enmascarando los resultados.

En atmósferas libres de nubosidad, los modelos de simple dispersión difieren con los de dispersión múltiple en hasta un 5 %. En cambio, la presencia de nubes puede incrementar esa diferencia en un 40 % para altos ángulos de cenit solar, aunque la diferencia es menor para ángulos bajos (Bassford et al, 2001). Los modelos de dispersión simple funcionan tanto mejor, cuanto a mayor altitud se encuentran las especies en estudio. Se ha demostrado que el efecto de la múltiple dispersión es el más significativo en las nubes; así, el "efecto Ping-Pong" se produce por la reflexión entre distintas capas de nubes. Los efectos de albedo y la presencia de aerosoles tienen una influencia mucho menor.

Una capa definida de nubes actúa como una capa dispersora efectiva, por lo que el modelo de simple dispersión, bajo condiciones de extrema nubosidad, resulta inexacto. Para cuantificar en cierto modo el incremento en la longitud de camino óptico se han elaborado complejas simulaciones de Monte-Carlo. La complejidad inherente a estos métodos los hacen poco prácticos en una aplicación de monitoreo continuo, por lo que, la mejor manera de afrontar el problema de las nubes en la aplicación en curso, es evitar el procesamiento de datos cuya intensidad luminosa está por debajo de un nivel de referencia, cuando la atenuación se debe a las nubes.



Figura 9.1 Procesos de aumento de camino óptico que ocurren debido a la presencia de nubes: (izquierda) múltiple dispersión; (derecha) efecto Ping-Pong (Pfeilsticker et al, 1998)





Para tratar este problema se ha optado por desactivar la opción de auto-ajuste del tiempo de integración del espectrómetro, eligiendo valores que eviten la saturación y permitiendo determinar las horas de nubosidad extrema para desechar las medidas en ellas.

El nuevo software de procesamiento supera este problema midiendo canales estratégicos (alrededor de los 310 nm) para determinar la presencia de nubes.

- Efecto Ring

La intensidad de la radiación extraterrestre es atenuada por procesos de absorción y de dispersión elástica (Rayleigh, Mie) e inelástica (Brillouin, Raman). Los procesos dispersivos elásticos afectan en forma continua a la radiación, mientras que los de absorción y dispersión inelástica suelen presentar líneas características, siendo las de absorción generalmente más intensas. El efecto Ring, llamado así por su descubridor, consiste en el llenado de las líneas de absorción de Fraunhofer o de gases atmosféricos por la dispersión Raman rotacional de las moléculas presentes en la atmósfera. Este llenado es diferente según la posición solar y la geometría de observación, por lo que, al comparar dos intensidades, las líneas de Fraunhofer no son removidas por completo y pueden interferir con las líneas de absorción buscadas. La dispersión de Raman presenta las típicas ramas de Stokes y Anti-Stokes, según se muestra en la Figura 9.3.



Figura 9.3 Efecto Raman rotacional para el N₂ y el O₂. Los gráficos muestran líneas normalizadas (la suma de todas es igual a la unidad) y tienen una línea central en los 390 nm y a una temperatura de 273 K (adaptado de Joiner et al, 1995)

Para inferir las concentraciones de absorbentes, se debe tomar en cuenta este efecto, definiendo una intensidad de efecto Ring, ya sea en base a modelos teóricos que tomen en cuenta la dependencia de la temperatura, o realizando

medidas de espectros en los que se presume que el efecto Raman es significativo (a bajos ángulos solares). Afortunadamente, la intensidad de las líneas del efecto Ring son varios órdenes de magnitud inferiores a la absorción del SO₂, confundiéndose con el ruido instrumental. Éste no es el caso para absorbedores más débiles como el BrO.

Método DOAS

En la ecuación fundamental de absorción de Beer-Lambert-Bouguer, la cantidad $\int_{0}^{L} n(s) ds$ se conoce como densidad de columna inclinada, y se simboliza abreviadamente con *S* (del inglés Slant Column Density). Dado que en medidas pasivas de DOAS se usa como fuente principal la luz solar, el camino que recorre el haz de radiación depende de la posición solar, determinada por el ángulo de cenit solar, y por la geometría de observación. Por ello, para comparar medidas realizadas con diferentes geometrías y ángulos solares (y, en general, para la comparación de medidas con distinto camino óptico), se define la magnitud conocida como densidad de columna vertical, representada por *V*, independiente de los factores de observación. Consecuentemente, el factor de masa de aire o *AMF*, por sus siglas en inglés (Air Mass Factor), se define como la razón entre *S* y *V*:

$$AMF = \frac{\int_{0}^{L} n(s)ds}{\int_{0}^{\infty} n(z)dz} = \frac{S}{V}$$

El teorema DOAS afirma que la razón entre el espesor óptico y la sección eficaz de absorción de una especie dada es igual a la razón entre el espesor óptico diferencial y la sección eficaz de absorción diferencial de la misma:

$$S = \frac{\tau}{\sigma} = \frac{\tau'}{\sigma'} = \frac{\tau - \tau_0}{\sigma - \sigma_0} = S'$$

Así, para $\sigma' \rightarrow 0$:

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{d\tau}{d\sigma}$$

Entonces:

$$\tau(\lambda) = c\,\sigma(\lambda), \ c \in R$$

Lo que significa que el teorema DOAS es válido si y solo si el espesor óptico tiene una dependencia lineal con la sección eficaz de absorción.

Sobre un análisis estadístico de las trayectorias que recorre el haz de radiación que se detecta (Cf. Marquard et al, 2000), se puede demostrar que el teorema DOAS es estrictamente válido cuando la radiación tiene alta probabilidad de seguir un solo camino, como es el caso de las medidas directas, garantizando que el *AMF* sea independiente de σ y de *V*. Éste no es necesariamente el caso de las medidas de radiación dispersada, en las que el haz sigue diferentes caminos. La condición necesaria para que el teorema DOAS (reemplazo de *S* por *S*') sea aplicable en este caso es que el espesor óptico sea proporcional al producto de σ y *V*, lo que, a su vez, significa que:

$$V = \frac{S}{AMF(V)}$$

Desde el punto de vista operacional, esta exigencia puede ser resulta a partir de postulados a priori, como establecer una dependencia lineal entre el *AMF* y *V* y determinado las constantes experimentalmente. Sin embargo de su rigurosidad, representa un grave inconveniente práctico y se ha demostrado que en todo caso, tal dependencia es muy débil, por lo que, para efectos de la aplicación que en este trabajo se presenta, se seguirá utilizando la expresión original para el *AMF* y se lo derivará a partir de postulados teóricos.

- AMF

La solución de la ecuación de transferencia radiante para el caso estacionario, en el que no se consideran emisiones térmicas ni de otro tipo ni reflexión superficial, condiciones muy razonables en el rango UV cercano de radiación, para la radiación recibida por un sensor, es:

$$I(\lambda;s) = I(\lambda;0) \exp\left[-\tau(\lambda;L)\right] + \int_{0}^{L} J(\lambda;s) \exp\left[-\tau(\lambda;s)\right] \sigma(\lambda) \bar{n} \, ds$$

En la que el primer término representa la radiación transmitida directamente desde la fuente y el segundo corresponde a la radiación dispersada en la atmósfera. Sin duda, el componente directo es mucho más intenso que el dispersado, en el cual, la función fuente, *J*, se forma por la contribución de radiación desde todas las direcciones, según una función de fase de dispersión (la de Rayleigh para una atmósfera limpia, por ejemplo). El resultado en una atmósfera Rayleigh es una distribución homogénea e isótropa, que para la medida instrumental puede variar según la posición solar y la geometría de observación.

En el barrido de una pluma volcánica, se puede demostrar que la cantidad de radiación dispersada que se detecta depende de la altura de la pluma y que mientras más alta ésta sea, mayor cantidad de radiación dispersada de los lados de la pluma es registrada y esa radiación tiende a enmascarar la señal de absorción en la misma, por la absorción bajo ella y efectos de turbiedad atmosférica ("efecto de radiación de lado", Cf. Millán, 1980). En cambio, la radiación que proviene directamente de la pluma, otorga información más certera de la concentración del gas en cuestión, quizá sobrestimando la señal en un 10 %, por causa de múltiple dispersión dentro de la pluma (Cf. Millán, 1980). Por ello, la mejor geometría de observación es la cenital, y tanto mejor, cuanto menos elevada sea la pluma.

Un análisis exhaustivo de la radiación detectada demanda el conocimiento de las infinitas contribuciones de radiación, según los caminos ópticos. Esa tarea es imposible, pero se han realizado importantes avances en casos muy sencillos, con ayuda de tratamientos estadísticos avanzados, como las simulaciones de Monte-Carlo, por ejemplo.

Puesto que en el procedimiento DOAS se deben comparar observaciones que tienen distinta geometría, la aplicación del concepto de AMF es indispensable. Para derivarlo se parte de las siguientes condiciones:

- La configuración observacional usada es la llamada MAX-DOAS (Multi-AXis DOAS: DOAS multi-eje), que emplea la luz solar dispersada en varios ejes de observación, en lugar de la directa.
- Dado que el componente directo es el predominante en el campo global de radiación, se asume que la mayor cantidad de radiación que ingresa por el campo visual del instrumento proviene de la dispersión simple del componente directo en la región atmosférica que tenga mayor cantidad de centros dispersores -efecto de espejo- (por ejemplo, en la región visible, podemos ver las nubes porque actúan como centros dispersores que dirigen la radiación en distintas direcciones -dadas por las funciones de fase-).
- En el rango espectral analizado (alrededor de los 300 nm), como resultado de la distribución de densidad en la atmósfera, sus propiedades dispersivas y la absorción selectiva de la radiación en este rango por las bandas continuas de Hartley y las bandas de Hartley-Huggins del ozono, la principal banda dispersora es la capa de ozono estratosférico, hecho confirmado experimentalmente (Millán, 1985). Así, la radiación en el UV cercano sufre su primera dispersión importante en la capa de ozono, llamada para este propósito "capa dispersora efectiva" y luego es dispersada en la troposfera.

 El camino que recorre la radiación hasta alcanzar el sensor depende de la posición solar, la ubicación de la capa dispersora efectiva y la geometría de observación.

La validez de estas hipótesis se sustentan precisamente en la relativamente bien confinada capa de ozono, que indudablemente actúa como una "fuente" importante de radiación en este rango espectral. No obstante, la posición de la capa dispersora efectiva varía según la posición solar (es más alta a medida que se incrementa el SZA) y la longitud de onda de la radiación (es más alta a medida que disminuye λ). Esto se debe a que cuando el Sol está cerca del cenit, la radiación tiene el camino más corto y la mayor cantidad de dispersión efectiva se produce en la troposfera, en tanto que cuando el Sol está cerca del horizonte, tal dispersión se produce mayoritariamente sobre la capa de ozono según se bosqueja en la Figura 9.5. El mismo resultado lo obtuvo Mateer en 1965, definiendo perfiles bien localizados de capas dispersoras efectivas, descritas según las funciones fuente de Mateer (Mateer, 1965)



Figura 9.4 Funciones de Mateer. Indican básicamente el perfil de las capas dispersoras efectivas. A la izquierda se muestra la altura como función del SZA. A la derecha se ve la dependencia de la altura con la longitud de onda de la radiación (adaptado de Mateer, 1965)



Figura 9.5 Esquema de las geometrías de dispersión de la radiación solar para capas troposféricas y estratosféricas, según la dirección del haz primario



Figura 9.6 Geometría de observación multi-eje del sistema DOAS. La radiación solar ingresa formando un ángulo con el cenit y es dispersada a diferentes alturas en la atmósfera, mientras el escáner barre el cielo desde el horizonte (adaptado de Wittrock et al, 2003)

Un modelo de dispersión simple fue utilizado por Hönninger et al (Hönninger et al, 2004) para estimar el *AMF* en una atmósfera Rayleigh y con distintos perfiles de capas dispersoras y albedos. Como se puede deducir fácilmente de su modelo, el AMF es igual a:

$$AMF = \frac{S}{V} = \left[\frac{a}{\sin \alpha} + \frac{(1-a)}{\cos \sigma}\right]$$

(a \le 1)

Lo que demuestra que el ángulo de elevación α y el de cenit solar σ tienen una importancia relativa según la posición de la capa dispersora efectiva dada por el factor *a*.



Figura 9.7 Geometrías de observación para DOAS estacionario usando luz solar dispersada: La luz ingresa a la atmósfera a cierto ángulo de cenit solar.
La dirección de observación está definida por el ángulo de elevación. El panel izquierdo representa la situación en la que la capa absorbente es alta y la derecha cuando la capa es baja (adaptado de Hönninger et al, 2004)



Figura 9.8 Dependencia del AMF con el ángulo de observación para los casos con bajo (izquierda) y alto (centro) albedo y los diferentes perfiles usados en el modelo de Höninger et al. Cuando el absorbente es estratosférico, el factor 1 / sin α es predominante. A la derecha se muestra la dependencia respecto al ángulo de cenit solar

(adaptado de Hönninger et al, 2004)

Estas asunciones significan que se está considerando la altura de la última dispersión, que puede tener grandes variaciones, dependientes de los ángulos de elevación y cenital, cuando la capa es gruesa, como se esquematiza en la Figura 9.9.



Figura 9.9 Altura de última dispersión donde se muestra que el camino óptico es mayor para bajos ángulos de elevación (adaptado de Hönninger et al, 2004)

El problema que afrontamos incluye otros factores en la geometría de observación, sobre todo el hecho de que el sistema es autónomo y continuo, por lo que debe tomar en cuenta las variaciones diurnas y estacionales de los ángulos solares σ y γ , así como las variaciones en el ángulo de observación (barrido) α y la asimetría que introduce el ángulo azimutal de barrido δ (orientación del plano de barrido).

Un esquema de la geometría involucrada se indica en la Figura 9.10.





Figura 9.10 Geometría de observación del sistema DOAS Multi-eje usada en este trabajo. (Arriba) Factores involucrados en la observación. (Abajo) Esquema del barrido de la pluma y las medidas generadas (adaptado de Hönninger et al, 2004)

Resolviendo el problema geométrico que relaciona el camino óptico inclinado *S* con el vertical *V*, se obtiene:

$$AMF = \frac{S}{V} = \left[\frac{a}{\sin\alpha} + \sqrt{\left(\tan\gamma - \frac{a\cos\delta}{\tan\alpha}\right)^2 + \left(1 - a\right)^2 + \left(\tan\sigma - \frac{a\sin\delta}{\tan\alpha}\right)^2}\right]$$

Para introducir esta corrección de camino óptico hay que considerar la variación de los ángulos:

α: Varía desde 0° hasta 180° en pasos de 0.9° dados por el tiempo de integración del espectrómetro (α ' = 0,9/ I_t ° s⁻¹).

 γ : Varía desde (+23,5 - latitud de la estación)^o hasta (-23.5 - latitud de la estación)^o en seis meses (γ ' = 0,257 ^o día⁻¹).

δ: Varía entre 0° y 360° medidos desde el Norte y es fijo para cada estación

σ: Varía desde +90° hasta -90°, medidos desde el Este, en 12 horas (σ' = 0,25 ° min⁻¹)

Como podrá comprobarse en el programa de procesamiento.

La corrección del *AMF* permite comparar diferentes espectros adquiridos por el método multi-eje. Se puede demostrar que tal corrección implica multiplicar el espectro medido *I* por un factor dado por:

$$I_{correcto} = I * \exp\left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) * \left(1 - \frac{1}{AMF}\right)\right]$$

Donde el espectro solar extraterrestre I_0 debe ser estimado y, en el presente trabajo, es tomado como el espectro de emisión de un cuerpo negro a 6000 K.

Si el *AMF* está bien calculado, los espectros corregidos deben simular una medición directa por ocultación solar cenital. De esa manera se escoge el factor *a* que mejor se ajuste a tal propósito, lo que se demuestra en la Figura 9.11.



Figura 9.11 Comparación entre los registros de intensidad de radiación medidos (rojo) y corregidos con el AMF adecuado (azul)

- Geometría de la pluma

Para calcular el ancho de la pluma, factor muy importante en la determinación de la masa de gas emitida, se debe asumir una geometría característica de la pluma. De acuerdo a la solución Gaussiana, si la difusión es isótropa, el penacho se trasladará como un cilindro (sección transversal circular) y el ancho puede encontrarse con una sola estación mediante la fórmula:

$$x = 2\sigma = 2b\tan\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)$$



Figura 9.12 Geometría circular de la pluma resuelta mediante una sola estación

Siendo *b* igual la diferencia de alturas entre el cráter volcánico y la estación dividido para la semisuma de los ángulos limites de la pluma.

Sin embargo, se observa con frecuencia que la sección transversal de la pluma es más bien elipsoidal, por lo que se pueden usar las aproximaciones:

Mono-estacionaria:

$$x = L \frac{\sin(\omega - \varphi)}{\sin(\delta - \varphi)} \tan\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \left(\frac{1}{\tan \alpha} - \frac{1}{\tan \beta}\right)$$



Figura 9.13 Geometría elipsoidal de la pluma resuelta mediante una sola estación

Bi-estacionaria:

$$x = h \frac{\tan \alpha_1 - \tan \beta_1}{\tan \alpha_1 \tan \beta_1} - \frac{y}{\tan \alpha_1}$$

Donde:

$$y = \frac{h \tan \alpha_2 \tan \beta_2 (\tan \alpha_1 - \tan \beta_1) - (h+H) \tan \alpha_1 \tan \beta_1 (\tan \alpha_2 - \tan \beta_2)}{\tan \beta_1 \tan \beta_2 (\tan \alpha_1 - \tan \alpha_2)}$$



Figura 9.14 Geometría rectangular de la pluma que puede ser resuelta mediante dos estaciones ubicadas en puntos conocidos

- Tamaño de los Datos

El software de adquisición, DOAS.exe, trabaja de acuerdo a los parámetros: tiempo de integración (I_t), número de espectros promediados (P), rango espectral adquirido (Δp), velocidad de transmisión de datos (Baude rate -*BR*-) y tiempo de funcionamiento t, almacenados en el archivo de texto DEFS.txt. Puede demostrarse que el tamaño del archivo generado, T, con cada espectro enviado, depende de la combinación de estos parámetros según la relación:

 $T = k \frac{b\Delta p}{PI_t BR + b\Delta p} \text{ [bit s}^{-1}\text{]}$

$$T_{\text{Total}} = T * t \text{ [bit]}$$

Donde *k* [espectro s⁻¹] y *b* [Byte píxel⁻¹] son constantes. Analizando la expresión anterior se concluye que para optimizar el tamaño de los datos, los parámetros de adquisición deben cumplir:

$$\begin{array}{l} \Delta p \rightarrow 0 \\ P \rightarrow \infty \\ I_t \rightarrow \infty \\ BR \leftarrow \infty \end{array}$$

Los valores que se elijan deben seguir tal tendencia, pero obviamente guardando las consideraciones siguientes:

- El rango espectral debe contener, al menos, la región de absorción característica, cuya sección eficaz teórica se tenga y debe corresponder a la zona en la que el espectrómetro tenga una buena señal.
- El promedio de espectros a enviarse por cada dato debe ser tal que se asegure una buena relación señal/ruido, pero que no cubra el espesor estimado de la muestra en cada medida.
- El tiempo de integración debe permitir que el espectrómetro no se sature.
- La tasa de transmisión debe permitir un enlace fuerte de radio y una completa compatibilidad con la máquina de recepción.

De acuerdo a los requerimientos anotados, se han elegido como óptimos los siguientes valores:

 $\Delta p = 465 - 323 = 142 \text{ pixel espectro}^{-1}$

P = 4 muestra espectro⁻¹

 $I_{\rm t}$ = 370 (TN) y 340 (TS) ms muestra⁻¹

 $BR = 9600 \text{ bit s}^{-1}$

T = 2.5 bit s⁻¹ (72 Mbit por 8 horas de funcionamiento)

Este análisis ha permitido reducir el tamaño de los datos hasta en un 50 % respecto a lo sugerido por los creadores del software de adquisición, además de que tales datos son comprimidos luego de procesados.

ESTACIÓN	LL	BR
TIEMPO DE INTEGRACIÓN (ms)	1000	1000
NÚMERO DE MUESTRAS PROMEDIADAS	4	4
	0	0
ΜΑΧΙΜΟ ΡΙΧΕΙ	511	511
VELOCIDAD DE TRANSMISIÓN (baud)	38400	38400
TAMAÑO DEL ESPECTRO (Byte)	64 Kbit	64 Kbit
TAMAÑO DEL ARCHIVO POR 8 HORAS	163,2 Mbit	163,2 Mbit

Tabla 9.1 Parámetros de adquisición por defecto

- Otros

- Sobrelapamiento de los espectros de absorción diferencial de diferentes gases, sobre todo cuando tienen secciones coincidentes.
- Efecto de distorsión espectral debido a efectos térmicos o mecánicos en el espectrómetro
- El efecto de "aliasing" instrumental que ocurre cuando la resolución espectral del espectrómetro es demasiado grande respecto al número de píxeles del detector en el plano focal del instrumento. Para corregirlo se deben tomar varias muestras por intervalo espectral (Cf. Figura 9.15)



Figura 9.15 Efecto de Aliasing instrumental. Para la misma señal de absorción (línea acampanada), un corrimiento de ½ del ancho de los píxeles ya produce una distorsión grande en la señal que cada píxel registra, por lo que deben promediarse varias muestras para evitar esos corrimientos naturales (adaptado de Platt et al, 1997)

 Dependencia de las secciones eficaces de absorción con la temperatura. No tomar en cuenta este efecto cuando se substraen los espectros de absorción interferentes o cuando se ajusta la medida a un espectro patrón, puede llevar a errores considerables.



Figura 9.16 Efecto en el ajuste de dos espectros tomados a diferente presión y temperatura, con el sistema DOAS: (Arriba) Ajuste del espectro medido -rojo- con el teórico -azul-.

(Abajo) Medida de tal diferencia -cuadrado del residuo-(tomado del programa newPROC.exe el 2004-08-16 para la estación TS)

 Efecto de "stray light", que es la radiación instrumental no deseada (efectos de difracción, reflexión, etc.) y que lleva a un enmascaramiento de los resultados.

- Efecto de "corriente oscura" de los sensores, principalmente apreciable cuando el espectrómetro no recibe una señal intensa, y que lleva a un incremento del ruido. Este problema puede controlarse con un adecuado aislamiento térmico.
- Efectos de luz polarizada. Cuando el espectrómetro recibe radiación polarizada, ésta suele afectar la señal, por lo que es recomendable incluir un elemento despolarizador como una fibra de cuarzo en el sistema de recolección de radiación.
- Los "Fantasmas Vibracionales Raman", de naturaleza semejante al efecto Ring, pero debido a movimientos vibracionales de N₂ y O₂ y con diferente dependencia angular. Su efecto es más significativo en bajos ángulos solares.
- La incertidumbre en el cálculo de AMF cuando existe una atmósfera con una carga importante de aerosoles, difícil de modelar y que puede llevar a errores significativos de hasta un 30 % (Platt et al, 1997).
- Efectos de fotoquímica que producen un gradiente vertical de concentración de las especies en estudio, es particularmente importante cuando tales especies son muy reactivas y su tiempo de reacción es comparable o menor al de observación (no es el caso del SO₂).
- Dispersión debida a nubes. Este efecto es importantísimo en las condiciones locales y llevan a una sobreestimación de la concentración de SO₂ que se estima entre 12 y 30 %, según cuán bajo sea el ángulo de observación. Mediante la detección de moléculas de O₄ (O₂-O₂ presente en las nubes), puede tratarse este problema.



Figura 9.17 (Izquierda) Cambio en el camino óptico debido a la presencia de nubes -dispersores Mie-, respecto a una atmósfera Rayleigh. (Derecha) Cambio en el perfil de la capa dispersora efectiva -línea entrecortada- asumida para cálculos de AMF, debido a nubes -línea continua-(adaptado de Platt et al, 1997)

 Variación del AMF con la longitud de onda. Éste efecto bien conocido afecta la correlación de los espectros cuando se asume independencia. La variación es mayor con el incremento de la longitud de onda, y para el caso aquí tratado no es muy significativa, pues se utiliza un rango espectral muy reducido.

10. PROGRAMA DE PROCESAMIENTO DE DATOS

El software de procesamiento de datos desarrollado en el MVO, newPROC.exe, no toma en cuenta las necesarias correcciones que deben hacerse a los datos instrumentales, entre las que se anotan:

- No considera AMFs en el marco de un modelo de transferencia de radiación en la atmósfera. Según los autores (MVO staff, 2004), los errores asociados con esto son del 15 %, aunque en las condiciones locales del volcán Tungurahua se ha hecho evidente un porcentaje mayor, por la mayor altura de la pluma respecto a las estaciones.
- Deriva los datos como si la geometría de observación garantizara la adquisición directa en lugar de la difusa del sol.
- No considera correcciones a los efectos de altura (temperatura, presión), que según ciertos autores (Gerlach, 2003), pueden ser tan significativos que para el Tungurahua demanden un factor de corrección cercano a 2.
- No cuenta con un algoritmo de validación espectral que permita determinar los límites de la pluma en forma eficiente.
- No evita los datos corrompidos por la excesiva nubosidad o la saturación del espectrómetro.
- Es ineficiente al emplear dos estaciones y considerar únicamente los datos espectrales de una de ellas.
- Genera demasiados datos, saturando la capacidad de memoria de la computadora de adquisición y/o procesamiento.

- El procesamiento de los datos está sujeto en gran medida a la experticia del técnico encargado, pues no existe un método seguro de selección del espectro "blue" ni de la integración.
- El procesamiento es además lento y engorroso y demanda gran capacidad de memoria y velocidad de la máquina.
- Los resultados que arroja necesitan ser reevaluados (en hojas de cálculo, por ejemplo) para su reporte final.

Estos inconvenientes se hicieron patentes desde el primer día, pero se necesitó el análisis detallado de los datos de varios meses para poder garantizar el origen y el adecuado tratamiento de estos problemas. Para superarlos se ha desarrollado un nuevo software de procesamiento, en lenguaje MatLab[®], que procura resolver los problemas antes mencionados y que además permita ser utilizado en cualquier ambiente. Existen dos versiones del programa: una mono-estacionaria (emplea una sola estación) y otra, apenas bosquejada, bi-estacionaria (usa las dos estaciones). Además permite leer archivos de velocidad y dirección del viento o ingresar datos promedio de estos parámetros hasta que se adquiera una estación meteorológica.

10.1 PROGRAMA DE UNA ESTACION

El software de procesamiento de datos mono-estacionario ha sido escrito en MatLab[®] y permite derivar masas de SO₂ por el método DOAS con una sola estación de barrido. El usuario debe abrir MatLab[®] y elegir desde el Path Browser el archivo generado por el programa DOAS.exe que se almacena en la dirección C:/Spectra/Iniciales_de_la_estación/Mes/Fecha. A continuación, debe digitar las iniciales de la estación (TN ó TS en nuestro caso) y el programa solicita los datos de velocidad y dirección de viento, como se muestra en la Figura 10.1 y los límites de procesamiento como se indica en la Figura 10.2.

MATLAB Command Window		_ & ×
To get started, type one of these: I For product information, visit www.	helpwin, Nelpdesk , or demo. .mathworks.com. Path Browser	Ă
Path Browser File Edit View Path Tools Help	_ I X	
Current Directory C:\Spectra\TS\TS_20050324 Path C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ C:\Program Files\MATLABRII\ Ready	Current Path	
	OK Cancel	



		W	4	📣 MATLAB Command Window
File	File Edit Tools	p	Fil	
C	Window Help	🕮 ta 🔚 ?		[File Edit Tools Window Help
	ARCHIVO INICIAL (hora)			ARCHIVO FINAL (hora)
	7:00	pe one of these: helpwin, helpdesk, ation, visit www.mathworks.com.	nelpwin, nelpdesk, mathworks.com.	8:00 e: neipwin, heipdesk, ww.mathworks.com.
»» »»	8:00		»>	3:00
	9:00			10:00
	10:00			11:00
	11:00			12:00
	12:00			13:00
	13:00			14:00
	14:00			15:00
	15:00			16:00
	16:00			17:00
	17:00			18:00
	PROCESAR TODOS			PROCESAR HASTA EL ÚLTIMO ARCHIVO
		1		

Figura 10.1 Procesamiento de datos con el nuevo software. (Arriba) El usuario debe determinar el Current path con los datos que desea analizar, a través del Path Browser de MatLab[®]. (Centro) El usuario elige los datos meteorológicos más representativos de las condiciones del día cuyos datos se procesan. (Abajo)

El usuario determina los límites de procesamiento en función del tiempo

El código fuente del programa contiene como datos todos los parámetros de adquisición: los límites espectrales de ajuste de las curvas teórica y medida, el ángulo de paso del escáner, las coordenadas geográficas de la estación y del volcán, las constantes de calibración del espectrómetro, como se indica a continuación:

9838000	784300	5023			Datos del volcán
9829606	776519	2785	5	Bayushig	Datos de la estación
277.8749	8.4719e-002	-5.870)9e-000	5 -4.1082e-010	Datos del espectrómetro

Una vez ingresados los datos meteorológicos, estos son puestos a prueba, de manera que sean consistentes con la observación instrumental (si, por ejemplo, la dirección del viento no permite que el plano de observación interseque la pluma,

el programa envía el mensaje "EL ESCANER DOAS NO INTERSECA LA PLUMA").

Una variable global importante es la definición del filtro pasa-bajos que se emplea para el procesamiento. Se ha elegido un filtro digital Butterworth de orden 250 y frecuencia de corte igual a 1×10^{-16} de la mitad de la frecuencia de muestreo.

El programa lee el archivo que contiene el espectro patrón de absorción de SO₂ (Vandaele et al, 1994), convolucionado con la respuesta del espectrómetro, y lo filtra para compararlo luego con cada medida.

A continuación se calculan las variables globales que definen la geometría de observación (distancia entre el volcán y la estación, ángulo entre los mismos, distancia entre el foco emisor -vento- y el plano de observación, ángulo entre la pluma y el plano de observación).

Una vez definidas las variables globales, el programa lee cada archivo y obtiene su información, asignando a los espectros las condiciones de ruido, medida y referencia.

Si un espectro es candidato a obtener información sobre la presencia del gas, primero se le resta un espectro de ruido, luego se corrige la atenuación por dispersión Rayleigh y finalmente, se corrige la atenuación por la geometría de observación, mediante la aplicación del RTM y el AMF derivado. También se verifica que no este afectado por demasiada nubosidad (atenuación general importante) ni saturación.

Seguidamente, se aplica al espectro la técnica DOAS mediante filtrado en secuencia 1-2-1. Se le ajusta al espectro patrón y se valida su condición de medida de gas mediante el criterio: error > 0,75 donde error es la parte real del coeficiente de correlación entre el espectro medido y el espectro unidad.

Si el espectro indica la presencia de gas se registra su ángulo y cuando el espectro ha salido de la pluma se calcula, en base a los ángulos registrados, la geometría de la misma y la masa de gas presente, tomando en cuenta las correcciones de temperatura/presión y perpendicularidad de observación.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos que revistan interés (masa emitida de SO₂, geometría de la pluma, nubosidad detectada, etc.), todo en secuencia temporal. Si no existen datos confiables se despliega la leyenda: "*NO SE REGISTRAN MEDIDAS CONFIABLES*". El usuario puede solicitar información sobre otros resultados como promedios de densidad superficial, AMFs, número de medidas confiables, etc., simplemente digitando en la ventana de comandos de MatLab[®] el nombre de la variable requerida.

El procesamiento es completamente autónomo y genera archivos de texto (*.txt) en la misma carpeta de datos que ocupan una fracción insignificante del tamaño de los archivos generados por newPROC.exe (reducción del 90 % en tamaño de datos generados y un 98 % en el tiempo de procesamiento)



Figura 10.2 Visualización de algunos de los resultados que el programa obtiene del procesamiento. (De izquierda a derecha y de arriba hacia abajo): Foto de la estación TS, nombre y fecha; Iluminación solar medida y corregida; Registro diario de masa emitida de gas medida y estimada; Registro diario de concentración medida; Registro histórico de masa emitida y acumulada; Datos geométricos de la pluma y meteorológicos



(Datos correspondientes a la estación TS del 24-3-2005)

Figura 10.3 Correlación entre los espectros lo (magenta), Referencia (rojo), Corregido (negro), Medido (azul) y Ruido (cian)



Figura 10.4 (Arriba) Ajuste de curva medida (azul) y teórica (rojo) obtenido con el programa DOAS mono-estacionario (el coeficiente de correlación es 0.9062).
(Abajo) Ajuste de curva medida (azul) y teórica (rojo) obtenido con el programa mini-DOAS en tiempo real (el error en el ajuste no lineal es 0.16801).



Figura 10.5 Visualización de los resultados de masa de gas emitida para el procesamiento de los datos generados por la estación TS el 27-3-2005. El total es de apenas 11 t

A continuación se indica el diagrama de flujo del programa:




Figura 10.6 (Arriba) Diagrama de flujo del programa de procesamiento de datos DOAS mono-estacionario. (Abajo) Diagrama de flujo de la subrutina DOAS

A continuación se muestra el código fuente del programa.

2005 %ACLARACIÓN DE VARIABLES clear; warning off; %APERTURA DE ARCHIVOS DE IMAGENES X=imread('VOLCAN TS','jpg'); Y=imread('PLUMA','jpg'); Z=imread('PLUMA CAMPO','jpg'); %ASIGNACIÓN DE LÍMITE DE ARCHIVOS t=dir: f=length(t); %VALIDACION DE DATOS DE LA ESTACION nam=t (end) .name (1:2); if (nam=='TN') colordef white; %ELECCION DE DATOS METEOROLOGICOS < 5 velv=menu('VELOCIDAD DEL VIENTO (nudos)',' ','5','10','15','20','> 20'); switch (velv) case (1) velviento=0; case (2) velviento=5; case (3) velviento=10; case (4) velviento=15; case (5) velviento=20; case (6) velviento=25; end dirv=menu('RUMBO DEL VIENTO',' Ν ', 'NNE', 'NE', 'ENE', 'E', 'ESE', 'SE', 'SSE', 'S', 'SSW', 'SW', 'WSW', 'W', 'WNW', 'N W', 'NNW'); switch (dirv) case (1) dirviento=0; case (2)

```
dirviento=22.5;
                   case (3)
                  dirviento=45;
                   case (4)
                  dirviento=67.5;
                   case (5)
                  dirviento=90;
                   case (6)
                  dirviento=112.5;
                   case (7)
                  dirviento=135;
                   case (8)
                  dirviento=157.5;
                   case (9)
                  dirviento=180;
                   case (10)
                  dirviento=202.5;
             case (11)
                     dirviento=225;
                   case (12)
                  dirviento=247.5;
                case (13)
                  dirviento=270;
                case (14)
                  dirviento=292.5;
                case (15)
                  dirviento=315;
                   case (16)
                  dirviento=337.5;
      end
%VELOCIDAD DE VIENTO + DIFUSIÓN
     velviento=(velviento*0.5144)+1.2500;
%LECTURA DE PARAMETROS DE LA ESTACION Y VOLCAN
   station=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\est2.txt');
   latvol=fscanf(station,'%f',1);
      longvol=fscanf(station,'%f',1);
      altvol=fscanf(station,'%f',1);
      latest=fscanf(station,'%f',1);
      longest=fscanf(station,'%f',1);
      altest=fscanf(station,'%f',1);
  scanazi=fscanf(station,'%f',1);
  namest=fscanf(station,'%s',1);
      stop=0;
%VALIDACION DE DATOS METEOROLOGICOS
   if ((velviento<=0) | (dirviento<(10+scanazi)) | (dirviento>(560-scanazi)))
      colordef black;
      image(Y);
      set(1, 'Name', ' DOAS');
      axis off;
      title(['EL ESCÁNER DOAS NO INTERSECA LA PLUMA']);
     stop=1;
  else
%ELECCION Y VALIDACIÓN DE LÍMITES INGRESADOS
```

colordef white; inic=menu('ARCHIVO INICIAL (hora)','7:00','8:00','9:00','10:00','11:00','12:00','13:00','14:00','15: 00', '16:00', '17:00', 'PROCESAR TODOS'); ini=0; fin=0; switch (inic) case {1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} for g1=1:f if ((length(t(g1).name)==22)&(str2num(t(g1).name(13:14))==(inic+6))) ini=q1; break end end while ((ini==0) | (ini>(f-10))) inic=menu('INGRESE OTRO ARCHIVO INICIAL (hora)',' 7:00 ','8:00','9:00','10:00','11:00','12:00','13:00','14:00','15:00','16:00',' 17:00', 'PROCESAR TODOS'); switch (inic) case $\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11\}$ for g1=1:f if ((length(t(g1).name)==22) & (str2num(t(g1).name(13:14))==(inic+6))) ini=g1; break end end case (12)ini=1; fin=f; end end if (fin==0) fina=menu('ARCHIVO FINAL (hora)','8:00','9:00','10:00','11:00','12:00','13:00','14:00','15:00','16 :00','17:00','18:00','PROCESAR HASTA EL ÚLTIMO ARCHIVO'); switch (fina) case $\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11\}$ for g2=1:f if ((length(t(g2).name)==22)&(str2num(t(g2).name(13:14))==(fina+7))) fin=g2; break end end while ((fin<=ini) | (fin>f)) fina=menu('INGRESE OTRO ARCHIVO FINAL (hora)','8:00','9:00','10:00','11:00','12:00','13:00','14:00','15:00','16 :00', '17:00', '18:00', 'PROCESAR HASTA EL ÚLTIMO ARCHIVO'); switch (fina) case $\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11\}$ for g2=1:f

```
if
((length(t(g2).name)==22)&(str2num(t(g2).name(13:14))==(fina+7)))
                                                            fin=g2;
                                                            break
                                                        end
                                                    end
                                               case (12)
                                                    fin=f;
                                        end
                                  end
                            case (12)
                                 fin=f;
                     end
                  end
             case (12)
                        ini=1;
                        fin=f;
         end
%PARÁMETROS DE PROCESAMIENTO
            inipix=347;%323;
      finpix=412;%465;
     nube=1400;
     noise=150;
     paso=0.9000;
      err=0.7500;
%CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO
      inter=fscanf(station,'%f',1);
      fst=fscanf(station,'%f',1);
      snd=fscanf(station,'%f',1);
      trd=fscanf(station,'%f',1);
      numpix=fscanf(station,'%f',1);
%GENERACIÓN DE ARCHIVOS DE RESULTADOS
      tiempo=fopen('hour.txt','w');
      flujo=fopen('fl.txt','w');
      dens=fopen('den.txt','w');
      alfa=fopen('alfa.txt','w');
     beta=fopen('beta.txt','w');
%ESPECTRO DE ABSORCION DIFERENCIAL PATRON
      so2=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\1ppmm3.txt');
      dxs=fscanf(so2,'%100000f').*(3.2907/1000);
%FACTORES GEOMÉTRICOS DE OBSERVACIÓN
      L=((((latest-latvol)^2)+((longest-longvol)^2))^0.5);
      gamma=(270-(atan((longest-longvol)/(latest-latvol))*(180/pi)));
      d=(L*((sin(abs(gamma-scanazi)*(pi/180)))/(sin(abs(dirviento-
scanazi) * (pi/180))));
      sinfac=abs(sin(abs(dirviento-scanazi)*(pi/180)));
      Dis=((((d^2)+(L^2)-(2*d*L*cos(abs(gamma-
dirviento) * (pi/180)))) + ((altvol-altest)^2))^0.5);
%DEFINICION DE VARIABLES
     ruido=0;
      ang=0;
     colmax=0;
```

```
refer0=0;
      refer=0;
%REGION ESPECTRAL (LONGITUD DE ONDA)
         for k=0:(numpix-1)
          wl(k+1,1)=inter+(fst*k)+(snd*(k^2))+(trd*(k^3));
      end
%ESPECTRO DE CUERPO NEGRO IO
      io0=((2*(6.63e-034)*(27e+051))./((w1).^5))./(exp((6.63e-
034*3e+017)./((w1).*(1.38e-023)*5900))-1);
      io=(io0/max(io0)).*4095;
SELECCIÓN Y LECTURA DE ARCHIVOS DE DATOS
      for i=ini:fin
          if (length(t(i).name)==22)
             n(i)=fopen(t(i).name);
nombre=fscanf(n(i),'%s',1);
             fecha=fscanf(n(i),'%s',1);
             hora=fscanf(n(i),'%s',1);
             integ=fscanf(n(i),'%100000f',1);
             promuest=fscanf(n(i),'%100000f',1);
             minpix=fscanf(n(i),'%100000f',1);
             maxpix=fscanf(n(i),'%100000f',1);
             spec=fscanf(n(i),'%100000f');
             h=datenum(hora);
%REGION ESPECTRAL ESPECIFICA (LONGITUD DE ONDA)
             for j=minpix:maxpix
                    wll(j-minpix+1,1)=wl(j,1);
                 Io(j-minpix+1, 1) = io(j, 1);
             end
SASIGNACIÓN DE ESPECTRO DE RUIDO Y DE VARIABLES
             if (mean(spec)<noise)</pre>
                   ruido=spec;
                   horar=hora;
                   ang=0;
                   ang1=0;
                   ang2=0;
                   h1=0;
                   h2=0;
                   correct=spec.*0;
                   refer=spec.*0;
                refer0=spec.*0;
                measu=0;
                   ppmm=0;
                last=0;
                column=0;
                   flux=0;
                   concm=0;
                   limit=0;
                   error=0;
                   e(i,1) =error;
                   angu(i,1) = ang*(180/pi);
                   or(i,1) = mean(spec);
                   co(i,1) = mean(abs(correct));
                   ti(i,1)=h*24;
```

```
%IMPRESION DE RESULTADOS
```

```
fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
                fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                    fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                    fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                    fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
%VALIDACIÓN DE ESPECTRO NO SATURADO
             elseif ((ruido~=0)&(spec(2*end/3)<4095))</pre>
                    espec=spec;
%FACTOR RAYLEIGH
                    ray=(wl1.^(-4))./max(wl1.^(-4));
%ASIGNACIÓN DE ÁNGULO
                    angxmuest=((paso*pi/180)*(promuest+(1134/integ)));
                    ang=ang+angxmuest;
%AMF
                     [Y, M, D, hour, min, sec] = datevec (hora);
                    mon=str2num(t(i).name(8:9));
                    day=str2num(t(i).name(10:11));
                    saa = ((22 - (abs((mon + (day/30)) - 6) * (47/6))) * (pi/180));
                    sza=(((12-(hour+(min/60)+(sec/600)))*15)*(pi/180));
                    a=(0.2+abs((0.2/6)*(12-(h*24))));
                    amf=abs((a/sin(ang))+(((tan(saa) -
((a*cos(scanazi))/tan(ang)))^2)+((1-a)^2)+((tan(sza)-
((a*sin(saa))/tan(ang)))^2))^(0.5)));
                    if (amf>4)
                        amf=4;
                    end
                    am(i,1) = amf;
                    or(i,1) =mean(spec);
                    co(i,1) = mean(abs(correct));
                    ti(i,1)=h*24;
%ELIMINACIÓN EFECTO RAYLEIGH
                    difer0=(espec-ruido);
                    difer=(espec-
ruido).*(exp(ray.*amf)./max(exp(ray.*amf)));
                    Io=Io.*(4095/max(Io));
%ELIMINACIÓN EFECTO DE CAMINO
                    correct0=(difer.*(exp((log((1)./difer)).*(1-
(1/amf))));
                    correct=(correct0./max(correct0)).*4095;
%VALIDACIÓN DE ESPECTRO NO SOBREATENUADO
                     if (mean(abs(correct))>nube)
%ASIGNACIÓN DE ESPECTRO DE REFERENCIA
                        if (refer0==0)
                           refer0=difer0;
                           refer=correct;
                                 horab=hora;
                                 flux=0;
                                 concm=0;
                           column=0;
                           ang1=0;
                              ang2=0;
```

```
fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
                              fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                                    fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                                    fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                                    fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
%DOAS
                       else
                              ratio=(difer0./refer0);
                          refer0=difer0;
%FTLTRADO
                           [b,a]=ellip(4,0.1,40,[1.0000e-020,10]*2/100);
                           ratio1=filter(b,a,ratio);
%x=[wl1(1);wl1(end/4);wl1(end/2);wl1(3*end/4);wl1(end)];
%y=[ratio(1);ratio(end/4);ratio(end/2);ratio(3*end/4);ratio(end)];
                           %xi=wl1(1):(((wl1(end)-
wl1(1))/length(ratio))):wl1(end);
                           %yi=interp1(x,y,xi,'spline');
                           %for j=1:length(yi)
                                %Yi(j,1)=yi(j);
                           %end
                           %ratio1=ratio./Yi(1:end-1);
                          med=log(abs(ratio1));
%ANCHO DE AJUSTE DE LONGITUD DE ONDA
                           for m=inipix:finpix
                               uni(m-inipix+1,1) = dxs(m,1);
                               measu(m-inipix+1,1) = med(m-minpix+1,1);
                               wl2(m-inipix+1,1)=wl(m,1);
                              end
%ESCALAMIENTO
                           vcd=measu./uni;
                           concm=mean(vcd);
%DETERMINACION DE ERROR
                              error0=corrcoef(measu,uni);
                              error=abs(error0(1,2));
%INICIO DE LA PLUMA
                           if ((error>=err) & (ang1==0))
                              ang1=ang;
                              ang2=0;
                              h1=h;
                              h2=0;
                              base=i;
                              limit=0;
                              ppmm(i,1)=concm;
                              last(i,1)=sum(ppmm);
                              flux=0;
                              column=0;
                              e(i,1) =error;
                                 angu(i,1) = ang.*(180/pi);
```

%IMPRESION DE RESULTADOS fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux); fprintf(dens,'%5.4f\r',concm); fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h); fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1); fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2); %CONTINUACIÓN DE LA PLUMA elseif (error>=err) ang2=ang; h2=h;ppmm(i,1)=concm; last(i,1) = sum(ppmm); limit=0; flux=0; column=0; e(i,1) =error; angu(i,1) = ang.*(180/pi); %IMPRESION DE RESULTADOS fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux); fprintf(dens,'%5.4f\r',concm); fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h); fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1); fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2); %FIN DE LA PLUMA CON VARIAS MEDIDAS elseif ((ang2~=0)&(limit==0)) limit=1; column=mean(last(base:end)); h2=h;int0=(h2-h1)*10000; %VALIDACION DE LA EXTENSION TEMPORAL DE LA PLUMA if ((0<int0)&(int0<25)&(column>0)) %FACTORES GEOMETRICOS Y TERMODINAMCOS DE LA PLUMA height=(altvol-altest); temp = (-0.0065*(height)+300);pressure=1.5*((temp/300)^((0.029*9.75)/(0.0065*8.3145))); width=abs(2*(d/cos((ang2+ang1)/2))*tan(abs(ang2-ang1)/2)); wi=(300+(((4000*d)/(velviento))^0.5)); %VALIDACION DE LA EXTENSION ESPACIAL DE LA PLUMA Y CALCULO DE LA MASA EMITIDA if ((0<width)&(width<8000)) flux=abs((2*column*width*sinfac*velviento*2.6630*int0*24*60*60)/100000000 00000);else flux=abs((2*column*wi*sinfac*velviento*2.6630*int0*24*60*60)/10000000000 00); end %ACALRACION DE VARIABLES DE LA PLUMA

```
ang1=0;
```

```
ang2=0;
                                            h1=0;
                                            h2=0;
                                            base=0;
                                            ppmm=0;
                                            last=0;
SANCHO MEDIDO Y CALCULADO DE LA PLUMA
                                         wid1(i,1)=width;
                                         wid2(i,1)=wi;
%IMPRESION DE RESULTADOS
                                         fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
                                         fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                                         fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                                         fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                                         fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
                                      else
                                         wid1(i,1)=0;
                                         wid2(i,1)=0;
                                      end
%FIN DE LA PLUMA CON UNA MEDIDA
                                   elseif (limit==0)
                                          limit=1;
                                          ang2=ang1+angxmuest;
                                          column=mean(last(end));
                                          h2=h;
                                          int0=(h2-h1)*10000;
                                          if
((0<int0)&(int0<25)&(column>0))
                                             height=(altvol-altest);
                                             temp=(-0.0065*(height)+300);
pressure=1*((temp/300)^((0.029*9.75)/(0.0065*8.3145)));
width=abs(2*(d/cos((ang2+ang1)/2))*tan(abs(ang2-ang1)/2));
wi=(300+(((4000*d)/(velviento))^0.5));
                                             if ((0<width)&(width<8000))
flux=abs((2*column*width*sinfac*velviento*2.6630*int0*24*60*60)/100000000
00000);
                                             else
flux=abs((2*column*wi*sinfac*velviento*2.6630*int0*24*60*60)/10000000000
00);
                                             end
                                             ang1=0;
                                             ang2=0;
                                             h1=0;
                                             h2=0;
                                             base=0;
                                             ppmm=0;
                                             last=0;
                                             e(i,1)=error;
                                             wid1(i,1)=width;
                                                wid2(i,1)=wi;
```

```
fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                                              fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                                              fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                                              fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
                                           else
                                              wid1(i, 1) = 0;
                                              wid2(i,1)=0;
                                           end
                           end
                        end
                     else%
                        ang1=0;
                        ang2=0;
                        last=0;
                        correct=spec;
                        error=0;
                        ti(i,1)=h*24;
                           e(i,1) =error;
                           angu(i,1) = ang.*(180/pi);
                        limit=1;
                        flux=0;
                        concm=0;
                        or(i,1) = mean(spec);
                        co(i,1)=mean(spec);
                        wid1(i,1)=0;
                        wid2(i,1)=0;
                        fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
                        fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                        fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                           fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                           fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
                     end%
                  else
                     ang1=0;
                     ang2=0;
                     last=0;
                     correct=spec;
                     error=0;
                        ti(i,1)=h*24;
                        e(i,1)=error;
                        angu(i,1) = ang.*(180/pi);
                     limit=1;
                     flux=0;
                     concm=0;
                     or(i,1) = mean(spec);
                        co(i, 1) = mean(spec);
                     wid1(i,1)=0;
                     wid2(i,1)=0;
                     fprintf(flujo,'%5.4f\r',flux);
                     fprintf(dens,'%5.4f\r',concm);
                     fprintf(tiempo,'%1.4f\r',h);
                     fprintf(alfa,'%1.4f\r',ang1);
                     fprintf(beta,'%1.4f\r',ang2);
             end
```

```
%CIERRE DE ARCHIVOS
             fclose(n(i));
          end
      end
   end
%COMPROBACIÓN DE EXISTENCIA DE DATOS
   if (stop==0)
%CARACTERES DE FECHA
fec=([num2str(fecha(4:5)),'/',num2str(fecha(1:2)),'/',num2str(fecha(9:10)
)]);
%CALIDAD DE LAS MEDIDAS
            Q=(100*((0.7*(abs(mean(co))/1500))+(0.3*((30000-
(Dis))/(30000-(altvol-altest)))));
      if (Q>=75)
                  qua='Excelentes';
      elseif ((50<=Q)&(Q<75))
                         qua='Buenas';
                   elseif ((25<=Q)&(Q<50))
                             qua='Regulares';
                          else
                 qua='Malas';
      end
%IMPRESION Y LECTURA DE RESULTADOS
      ml=fopen('hour.txt');
      hol=fscanf(m1,'%100000f');
          ho2=1-ho1;
          [q r]=max(ho2);
          t1=(ho1*24.0000);
          int=1/(max(ho1)-ho1(r));
         m2=fopen('fl.txt');
                                    fl=fscanf(m2,'%100000f');
      m3=fopen('den.txt');
                                densi=fscanf(m3,'%100000f');
      cronos=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\time1.txt','r+');
      time=fscanf(cronos,'%s\t');
      fprintf(cronos,'%s\r',fec);
      fclose(cronos);
      cronosf=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\time1.txt','r');
      time=fscanf(cronosf,'%s\t');
      for s=1:((length(time))/8)
          z(s, 1) = (datenum(time(((s*8)-7):(s*8))));
      end
      [cro, ord] = sort(z);
      reg=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\so2 1.txt','r+');
      gas=fscanf(reg,'%100000f\t');
      fprintf(reg,'%.4f\n',sum(fl)*int);
      fclose(reg);
      regf=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\so2 1.txt','r');
      gas=fscanf(regf,'%100000f\t');
      for l=1:length(gas)
          gasf(1,1) = gas(ord(1),1);
```

```
acum(1,1)=sum(gas(1:1,1));
      end
      [torta,orden]=hist(gas,[0 1000 1000 3000]);
      desv=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\stdf.txt','r+');
      stdfl=fscanf(desv,'%100000f\t');
      fprintf(desv,'%.4f\n',std(fl));
      fclose(desv);
      desvf=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\stdf.txt','r');
      stdfl=fscanf(desvf,'%100000f\t');
      for l=1:length(stdfl)
          stdflf(l,1) = stdfl(ord(l),1);
      end
      res=fopen('C:\Program files\MATLABR11\work\Resultados.txt','r+');
      resu=fscanf(res,'%s\t');
      fprintf(res,'%s\t',nombre);
      fprintf(res,'%s\t',fec);
      fprintf(res,'%.4f\t',mean(or));
      fprintf(res, '%.4f \setminus t', Q);
      fprintf(res,'%.4f\t',max(wid1));
      fprintf(res,'%.4f\t',max(wid2));
      fprintf(res,'%.4f\t',velviento);
      fprintf(res,'%.4f\t',dirviento);
      fprintf(res, '%.4f \ t', t1(1));
      fprintf(res,'%.4f\t',t1(end));
      fprintf(res,'%.4f\t',mean(densi));
      fprintf(res,'%.4f\t',(sum(fl)*int));
      fprintf(res,'%.4f\r',std(fl));
      fclose(res);
      if (max(wid1)<8000)
         pluma=max(wid1);
      else
         pluma=max(wid2);
      end
      colordef black;
%COMPROBACIÓN DE EXISTENCIA DE RESULTADOS
      i f
((length(t1)>0)&(length(f1)>0)&(max(or)>noise)&((sum(f1)*int)>10))
%VISUALIZACIÓN DE RESULTADOS
         subplot('position',[0.08 0.7133 0.25 0.2066]);set(1,'Name','
     ','Position',[5 35 1018 643]);image(X);axis off;title(['Estación
DOAS
DOAS ', namest, ' - ', fecha, ' -
'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529 0.7529]);
                  subplot('position',[0.43 0.7133 0.5
0.2066]);plot(ti,or,'g',ti,co,'b:');title(['ILUMINACIÓN SOLAR
Condiciones de medida: ',qua,' -
'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);axis([ho1(r)*24 max(ho1)*24 0 4095]);xlabel('Hora local
(h)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529 0.7529]);ylabel('Iluminación
(cuentas)', 'FontSize', [8], 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);legend('Medido','Corregido',-1);
subplot('position',[0.08 0.4066 0.2325
0.2066]); hist(fl); title(['HISTOGRAMA DE FLUJO
```

```
DIARIO'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);xlabel('Masa de SO2 (t)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529
0.7529]); ylabel('Frecuencia', 'FontSize', [8], 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);legend('Estimación
(t/d):',num2str(sum(fl)*int),'Muestras:',num2str(i-10));
                subplot('position',[0.3775 0.4066 0.5775
0.2066]);plot(t1,f1,'r');title(['EMISIÓN DIARIA
                                                                                               - Medida:
',num2str(sum(fl)),' +- ',num2str(std(fl)),' t /',' Estimación:
',num2str(sum(fl)*int),' t -
'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);xlabel('Hora local (h)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529]
0.7529]); ylabel('Masa de SO2 (t)', 'FontSize', [8], 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);legend('Emisión medida (t)', 'Ancho de la pluma (m):
',num2str(pluma),'Velocidad (m/s): ',num2str(velviento-1.25),'Dirección
(°): ',num2str(dirviento),-1);
                                  %subplot('position',[0.5575 0.4066 0.3775
0.2066]);plot(t1,abs(densi),'b');title(['CONCENTRACIÓN
                                                                                                        - Máximo:
',num2str(max(densi)),' +- ',num2str(std(densi)),' ppm-m -
'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);xlabel('Hora local (h)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529]
0.7529]); ylabel('Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Color', [0.7529]); ylabel('Concentración (ppm-m)', [8], 'Color', [8], 'Color', [8], 'Color', [8], 'Color', [8], 'Color', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Color', [8], 'Color', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Color', [8], 'Concentración (ppm-m)', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Color', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Color', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'FontSize', [8], 'Concentración (ppm-m)', 'Concentración (ppm-m)', "Concentración (ppm-m)', "Concentración
0.7529 \ 0.7529]);
                                  subplot('position',[0.08 0.1 0.4775
0.2066]);plot((cro./(365.24239399999)),gasf,'g',(cro./(365.24239399999)),
acum.*(max(gas)/max(acum)),'r');title(['EMISIÓN ACUMULADA - Promedio:
',num2str(mean(gas)),' t /',' Suma: ',num2str(sum(gas)),' t -
'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);xlabel('Fecha (a)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529
0.7529]);ylabel('Masa de SO2 (t)','FontSize',[8],'Color',[0.7529 0.7529
0.7529]);legend('Emisión estimada (t)', 'Acumulado',2);
                subplot('position', [0.5775 0.1 0.3775
0.2066]);pie(torta);legend('0-500 t/d','500-1000 t/d','1000-2000 t/d','>
2000 t/d',4);title(['HISTOGRAMA DE FLUJO
TOTAL'], 'FontSize', [9], 'FontAngle', 'Italic', 'Color', [0.7529 0.7529
0.7529]);
%MENSAJE DE INEXISTENCIA DE RESULTADOS CONFIABLES
           else
                image(Z);
                 set(1, 'Name', ' DOAS ', nombre);
                 axis off;
                 title(['NO SE REGISTRAN MEDICIONES CONFIABLES']);
           end
     end
%INVALIDACION DE DATOS DE LA ESTACION
else
     colordef black;
     image(Z);
     set(1, 'Name', ' DOAS');
     axis off;
     title(['LOS DATOS CORRESPONDEN A OTRA ESTACIÓN']);
end
%CIERRE GLOBAL
fclose('all');
```

El software de adquisición y procesamiento de datos en tiempo real para el sistema portátil mini-DOAS fue escrito en la plataforma libre DOASIS, desarrollada en la Universidad de Heidelberg, Alemania. Este programa permite adquirir espectros de ruido instrumental, referencia y de la pluma volcánica y cuantificar las abundancias de SO₂ (en ppm*m) en tiempo real. Al inicio del programa, un algoritmo de calibración permite determinar el tiempo de integración necesario para evitar la saturación del espectrómetro en todo su rango espectral. Luego el programa guía al usuario en la adquisición de los diferentes espectros y crea un libro Excel con los resultados.

El código fuente de este programa se indica a continuación:

11 ***** ***** PROGRAMA PARA COLECCION Y 11 EVALUACION DOAS DE ESPECTROS EN TIEMPO REAL **** 11 INSTITUTO GEOFISICO EPN // Rafael Arellano / 2006 ***** 11 ***** function main() { window.Status = "DOAS IG EN TIEMPO REAL"; dispSystem.Sleep(1000); // CORRECCION DE TIEMPO DE EXPOSICION

```
11
/**/ var NoScans = 10; // /**/ PARA TRAVESIAS TERRESTRES CAMBIAR
A 6, PARA SOBREVUELOS CAMBIAR A 2
11
var expTime =400;
  var Sat = 24570;
  var minexpTime = 100;
  var testSpec = dispTools.CurrentSpectrum;
  testSpec.Name="Prueba";
  testSpec.MinChannel = 1;
  testSpec.MaxChannel = 2048;
  dispSystem.Sleep(1000);
  window.Status = "ADQUIERA ESPECTROS DE CIELO CLARO";
  dispSystem.Sleep(5000);
  window.Status = "Determinación de parámetros de medida";
  dispSpectrograph.Scan(testSpec,NoScans,expTime);
  while ((testSpec.Max >= Sat)&(expTime >= minexpTime))
          {
          expTime = expTime - 50;
dispSpectrograph.Scan(testSpec,NoScans,expTime);
          }
             while (window.confirm( ";DESEA REPETIR LA CALIBRACIÓN?"
) ! = 0)
              {
          var expTime =400;
          var Sat = 24570;
          var minexpTime = 100;
          var testSpec = dispTools.CurrentSpectrum;
          testSpec.Name="Prueba";
          testSpec.MinChannel = 1;
          testSpec.MaxChannel = 2048;
```

```
dispSystem.Sleep(1000);
             window.Status = "ADQUIERA ESPECTROS DE CIELO CLARO";
                   dispSystem.Sleep(5000);
             window.Status = "Determinación de parámetros de medida";
             dispSpectrograph.Scan(testSpec,NoScans,expTime);
             while ((testSpec.Max >= Sat)&(expTime >= minexpTime))
                       {
                       expTime = expTime - 50;
dispSpectrograph.Scan(testSpec,NoScans,expTime);
                      }
                   }
   window.Status = "Tiempo de integración: "+NoScans+" * "+expTime+" ms
";
// APERTURA DE ARCHIVOS DE RESULTADOS Y ESCENARIOS DE AJUSTE
  var time1 = ""+testSpec.StartDate+"";
  var test = time1.substring(18,19);
         if (test == " ")
      {
      var time2 = time1.substring(10,15);
                      }
   else
      {
                      var time2 = time1.substring(11,16);
                      }
  var year = time1.substring(24,28);
  var month = time1.substring(4,7);
  var day = time1.substring(8,10);
  var hour = time1.substring(11,13);
  var min = time1.substring(14,16);
  var header = "TUNG_"+year+"_"+month+"_"+day+"_"+hour+"_"+min+"";
   var fileroot = dispIO.PathSplitting( 1, "C:\\Documents and
Settings\\Administrator\\My Documents\\DOAS\\data\\tungurahua\\",1000);
  var ExcelSheet;
  ExcelApp = new ActiveXObject("Excel.Application");
  ExcelSheet = new ActiveXObject("Excel.Sheet");
```

```
var fitsc_SO2 = "C:\\Documents and Settings\\Administrator\\My
Documents\\DOAS\\scenarios\\scen_SO2.fsc";
// var fitsc_BrO = "C:\\Documents and Settings\\Administrator\\My
Documents\\DOAS\\scenarios\\scen BrO.fsc";
```

```
// REGISTRO DEL ESPECTRO DE RUIDO
dispSystem.Sleep(2000);
window.Status = "CUBRA EL TELESCOPIO (Ruido)";
dispSystem.Sleep(3000);
var darkSpec = dispTools.GetNewSpectrum("Ruido");
darkSpec.MinChannel = 1;
darkSpec.MaxChannel = 2048;
window.Status = "Adquiriendo espectro de ruido";
dispSpectrograph.Scan(darkSpec,NoScans,expTime);
dispSystem.Sleep(1000);
```

```
while (window.confirm( "¿DESEA REPETIR LA MEDIDA?"
) ! = 0
                   {
                   dispSystem.Sleep(1000);
             window.Status = "CUBRA EL TELESCOPIO (Ruido)";
             dispSystem.Sleep(3000);
                         var darkSpec =
dispTools.GetNewSpectrum("Ruido");
             darkSpec.MinChannel = 1;
             darkSpec.MaxChannel = 2048;
             window.Status = "Adquiriendo espectro de ruido";
             dispSpectrograph.Scan(darkSpec,NoScans,expTime);
                   }
   dispIO.AutoFileNumber( 1, ""+header+" Ruido.std",1,1);
                   dispIO.Save(darkSpec);
// REGISTRO DEL ESPECTRO DE REFERENCIA
   dispSystem.Sleep(1000);
   window.Status = "DESCUBRA EL TELESCOPIO (Referencia)";
   dispSystem.Sleep(3000);
  var refSpec = dispTools.GetNewSpectrum("Referencia");
   refSpec.MinChannel = 1;
```

refSpec.MaxChannel = 2048;

```
window.Status = "Adquiriendo espectro de referencia";
   dispSpectrograph.Scan(refSpec,NoScans,expTime);
  dispSystem.Sleep(1000);
  while (window.confirm( ";DESEA REPETIR LA MEDIDA?" )!=0)
                      {
                            dispSystem.Sleep(1000);
                            window.Status = "DESCUBRA EL TELESCOPIO
(Referencia)";
                            dispSystem.Sleep(3000);
                        var refSpec =
dispTools.GetNewSpectrum("Referencia");
                              refSpec.MinChannel = 1;
                  refSpec.MaxChannel = 2048;
            window.Status = "Adquiriendo espectro de referencia";
            dispSpectrograph.Scan(refSpec,NoScans,expTime);
                            dispSystem.Sleep(1000);
                            }
   dispIO.AutoFileNumber( 1, ""+header+" Referencia.std", 1, 1);
   dispIO.Save(refSpec);
   dispMath.SubSpec(refSpec,darkSpec);
 // REGISTRO DE LOS ESPECTROS DE MEDIDA
   dispSystem.Sleep(1000);
  window.Status = "INTERSEQUE LA PLUMA";
  dispSystem.Sleep(2000);
  dispIO.AutoFileNumber(1,""+header+" Medida.std", 5, 1);
  var j = dispIO.AutoFileNumberFindLastIndex() + 1;
                  while ( !window.Checkstop())
         {
  var m=j+1;
   if (m<10)
      {
                      var k="0000"+m+"";
                      }
                  else if (m<100)
                {
```

```
var k="000"+m+"";
}
else if (m<1000)
{
var k="00"+m+"";
}
dispSystem.Sleep(2000);
var MeasSpec = dispTools.CurrentSpectrum;
MeasSpec.MinChannel = 1;</pre>
```

```
MeasSpec.MaxChannel = 2048;
MeasSpec.Name = "Espectro medido";
window.Status = "Adquiriendo espectro "+m+"";
dispSpectrograph.Scan(MeasSpec,NoScans,expTime);
dispIO.Save(MeasSpec);
```

```
// EVALUACION DOAS
```

```
dispSystem.Sleep(1000);
window.Status = "Evaluando espectro "+m+"";
dispMath.SubSpec (MeasSpec,darkSpec);
dispMath.DivSpec (MeasSpec,refSpec);
dispMath.HighPassBinomial (MeasSpec,500);
dispMath.Log (MeasSpec);
dispMath.LowPassBinomial (MeasSpec,5);
```

```
var DOASspec = MeasSpec;
DOASspec.Name = "Espectro analizado";
dispIO.Save (DOASspec);
```

```
// EVALUACION SO2
```

```
dispSystem.Sleep(1000);
```

```
var dispFitResult_SO2 = dispNLFit.DoFit(MeasSpec,""+fitsc_SO2+"");
var Error_SO2 = parseFloat(dispFitResult_SO2.FitError(1));
var Chi_SO2 = parseFloat(dispFitResult_SO2.ChiSquare);
var Residuo SO2 = parseFloat(dispFitResult_SO2.ODResiduum);
```

```
if ( ((Error_SO2 < 0.2) & (0 < Error_SO2 )) )//& (((Chi_SO2 < 0.005) &
(0 < Chi_SO2)) & ((Residuo_SO2 < 0.05) & (0 < Residuo_SO2))))
        {
        var SO2I = parseInt(dispFitResult SO2.FitCoeff(1));
        }
}</pre>
```

```
var S02F = parseFloat(dispFitResult S02.FitCoeff(1));
      }
   else
            {
     var SO2I = 0;
     var SO2F = 0;
              }
  var time = ""+MeasSpec.StartDate+"";
  var test1 = time.substring(18,19);
         if (test1 == " ")
      {
      var time3 = time.substring(10,18);
                      }
   else
      {
                      var time3 = time.substring(11,19);
                      }
  var name = "Medida"+k+"";
// REGISTRO DE RESULTADOS
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(1,1).Value = ""+header+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,1).Value = "ARCHIVO";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,2).Value = "HORA (hh:mm:ss)";
   ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,3).Value = "ABUNDANCIA SO2 (ppm*m)";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,4).Value = "ERROR SO2";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,5).Value = "CHI CUADRADO SO2";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(2,6).Value = "RESIDUO SO2";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,1).Value = ""+name+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,2).Value = ""+time3+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,3).Value = ""+SO2F+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,4).Value = ""+Error SO2+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,5).Value = ""+Chi SO2+"";
  ExcelSheet.ActiveSheet.Cells(m+2,6).Value = ""+Residuo SO2+"";
```

j++;

}

10.2 PROGRAMA DE DOS ESTACIONES

Éste programa emplea los resultados previos del software mono-estacionario para las dos estaciones y calcula con mayor precisión las masas emitidas de SO₂. El software lee los datos de densidad superficial y ángulos de inicio y final de la pluma obtenidos por cada instrumento y los correlaciona en el tiempo, determinando valores directores, para definir adecuadamente la geometría de la pluma. A continuación se indican el diagrama de flujo y el código fuente de este programa.





Código fuente del programa bi-estacionario:

```
%Aclaración de variables
clear;
v=input('VELOCIDAD DEL VIENTO (nudos): ');
v=v*0.5144;
d=input('DIRECCIÓN DEL VIENTO (grados): '); %Datos meteorológicos
latvol=9838000;
longvol=784300;
altvol=5023;
                                              %Coordenadas del volcán
latest1=9829606;
longest1=776519;
altest1=2785;
scanazi1=5;
                                              %Coordenadas de la estación
1
latest2=9829606;
longest2=776519;
altest2=2785;
scanazi2=5;
                                              %Coordenadas de la estación
2
X=imread('VOLCAN TS','jpg');
ml=fopen('tiempol.txt');
t1=fscanf(m1,'%2.4f');
m2=fopen('alfa1.txt');
a1=fscanf(m2,'%3.4f');
m3=fopen('beta1.txt');
b1=fscanf(m3,'%3.4f');
m4=fopen('concl.txt');
c1=fscanf(m4,'%5.4f');
```

```
m5fopen('tiempo2.txt');
t2=fscanf(m5,'%2.4f');
m6=fopen('alfa2.txt');
a2=fscanf(m6,'%3.4f');
m7=fopen('beta2.txt');
b2=fscanf(m7,'%3.4f');
m8=fopen('conc2.txt');
c2=fscanf(m8,'%5.4f');
                                                          %Lectura de
datos de las estaciones
%m9=fopen('tiempov.txt');
%tv=fscanf(m9,'%2.4f');
%m10=fopen('velov.txt');
%vv=fscanf(m10,'%3.4f');
%m11=fopen('dirv.txt');
%dv=fscanf(m11,'%3.4f');
p=[length(t1) length(t2)];
                                                          %Determinación
[q,r]=max(p);
de vector más extenso
if (r==1)
   T1=t1;T2=t2;C1=c1;C2=c2;A1=a1;A2=a2;B1=b1;B2=b2;
else
   T1=t2;T2=t1;C1=c2;C2=c1;A1=a2;A2=a1;B1=b2;B2=b1; %Asignación de
estación directora
for i=1:length(T1)
   for j=1:length(T2)
       %for k=1;length(tv)
           if ((abs(T1(i)-T2(j))<=0.0035))%&(abs(T1(i)-tv(k))<=0.0035))
   %Correlación temporal de los datos
              c(i,1)=max(C1(i),C2(j));
                                                          %Asignación de
concentración directora
```

```
t(i,1)=T1(i);
                                                        %Asignación de
vector tiempo director
             %v(i,1)=vv(k);
             %d(i,1)=dv(k);
             x(i,1)=f(A1(i),B1(i),A2(j),B2(j)); %Determinación
de ancho de la pluma
             y(i,1)=g(A1(i),B1(i),A2(j),B2(j));
                                                       %Determinación
de espesor de la pluma
             h(i,1)=h(A1(i),B1(i),A2(j),B2(j));
             f(i,1)=f(c,x,y,(t(i)-t(i-1)));%v,d,);
                                                      %Determinación
de masa emitida de SO2
          end
      end
  end
end
colordef none;
subplot(3,2,1);
  image(X);
  title(['ESTACIÓN DOAS']);
  axis off;
subplot(3,2,2);
  plot(t,c);
  title(['CONCENTRACIÓN DE SO2']);
  xlabel('Hora local (h)');
  ylabel('Concentración (ppm.m)');
  grid;
%subplot(3,2,3);
  %plot(t,d);
  %title(['DIRECCIÓN DEL VIENTO']);
  %xlabel('Hora local (h)');
  %ylabel('Dirección (grados)');
  %grid;
%subplot(3,2,4);
  %plot(t,v);
  %title(['VELOCIDAD DEL VIENTO']);
```

```
%xlabel('Hora local (h)');
   %ylabel('Velocidad (m/s)');
   %grid;
subplot(3,2,5);
  plot(t,h);
  title(['ALTURA DE LA COLUMNA']);
  xlabel('Hora local (h)');
  ylabel('Altura (msnc)');
  grid;
subplot(3,2,6);
  plot(t,f);
  title(['FLUJO DE SO2']);
  xlabel('Hora local (h)');
  ylabel('Flujo (t)');
                                                    %Visualización de
  grid;
resultados
fclose('all');
                                                    %Cierre global
```

11.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La versatilidad del sistema DOAS, tanto en lo instrumental como en lo informático, permiten hacer ciertas mejoras, adaptadas a las condiciones locales, en los componentes (reducción del campo visual del instrumento, alimentación del sistema) y en el tratamiento de los datos (evaluación de los datos de una sola estación, programación de nuevo software para tratar los mismos datos, incorporando correcciones debidas a las condiciones locales). Además se favorecen la realización de nuevas investigaciones (monitoreo de la carga de ceniza en la pluma, detección de nubes en el campo visual del instrumento).

La experiencia adquirida en el Instituto Geofísico con el sistema COSPEC y la investigación de campo con el reciente DOAS hacen que en lo instrumental, el nuevo sistema no tenga secretos. El ensamblaje, la calibración y la operación del sistema han sido realizados íntegramente por el personal técnico del Instituto, lo que garantiza un correcto mantenimiento y eventual reparación de los componentes del equipo, además que faculta al desarrollo de nuevos sistemas similares con diferentes aplicaciones.

A pesar de no contar con el código fuente de los programas originales de adquisición y procesamiento, éstos son muy aptos para diferentes configuraciones, como el monitoreo con una estación, antes citado. Sin embargo, el nuevo software de procesamiento automático, el mismo que incorpora modelos de transferencia de radiación electromagnética en la atmósfera y correcciones termodinámicas relacionadas con los gradientes verticales térmico y de presión en la troposfera, viene a cubrir las necesidades principales. El nuevo software dará información más valedera sobre la altura, ancho y dirección de la nube, con una configuración más acorde a nuestra situación geográfica.

Futuros avances en este sistema tienen como objetivo la detección y cuantificación de otros gases de interés volcanológico. Además se prevé la instalación de una estación meteorológica que vendrá a cubrir un importante vacío en la red de monitoreo.

279

En suma, el nuevo sistema de monitoreo remoto de flujos de dióxido de azufre emitidos por el volcán Tungurahua, posiblemente, el único en Latinoamérica con estas características, ha favorecido en gran medida una eficaz vigilancia del volcán y dará fundamento a futuros estudios volcanológicos y climatológicos en el territorio nacional.

En resumen se puede concluir que:

- Se ha ensamblado el sistema de monitoreo remoto continuo de flujos de SO₂ basado en el método DOAS y compuesto de dos estaciones telemétricas instaladas al Occidente del volcán Tungurahua a 8,984 km SO (Bayushig) y 11,662 km NO (Huayrapata) del cráter y gobernadas desde el Observatorio (Guadalupe), a 13 km del mismo. Además, se cuenta con un sistema mini-DOAS portátil de excelentes características.
- El sistema DOAS cuesta un tercio del precio del COSPEC y ofrece varias ventajas como mayor sensibilidad, operación autónoma, continua y más prolongada.
- Cada estación DOAS consta de varios subsistemas: uno óptico externo de recolección de radiación UV, uno óptico interno de análisis espectral, uno de telemetría y otro de alimentación, protegidos en una caseta metálica. La base tiene el sistema de transmisión/recepción y el computador de adquisición y procesamiento de datos.
- Para la adquisición de datos se emplea el software DOAS.exe desarrollado por los técnicos del Observatorio de Montserrat y los parámetros de adquisición han sido elegidos para optimizar la calidad y el tamaño de los datos.

- El sistema ha sido calibrado con pruebas de laboratorio para garantizar el buen funcionamiento de los instrumentos y pruebas de campo con el COSPEC, para validar la calidad de los datos muestreados.
- El procesamiento de los datos se realizó inicialmente con el software newPROC.exe, desarrollado en el MVO. No obstante, se evidenciaron con el tiempo ciertos problemas, surgidos del programa y de las condiciones locales, como la no consideración de correcciones de camino óptico que requieren modelos de transferencia de radiación en la atmósfera ni efectos de altitud o algoritmos de detección de nubes o saturación. Por ello, se ha escrito el software local, el cual corrige los problemas antedichos, además de ser automático y generar una fracción del tamaño de los datos generados por newPROC.exe en una fracción insignificante del tiempo que este programa requiere.
- El nuevo programa recoge correcciones derivadas de aproximaciones teóricas que han sido validadas con el experimento.
- DOAS ha estado trabajando eficientemente desde finales de junio de 2004 y ha proporcionado información de las emisiones de SO₂ en un promedio de 8 horas diarias. Además, permite conocer la iluminación en cada sector, la geometría de la pluma, su altura, entre otros parámetros.
- Los datos han sido correlacionados con otros parámetros geofísicos como la sismicidad del volcán y han mostrado coherencia con el estado de actividad general del volcán en un rango de días a meses.
- DOAS genera datos en el rango de los minutos, lo que ha permitido tener una secuencia muy fina de la actividad y ha mostrado una buena correlación con eventos individuales como explosiones o tremor de emisión, dando información valiosa de los procesos superficiales relacionados con la permeabilidad del conducto o la apertura del vento volcánicos.

- Operativamente, el sistema es muy accesible y ha presentado muy pocos problemas como descarga de baterías y desalineación del escáner. Las protecciones ante descargas eléctricas han funcionado satisfactoriamente hasta la fecha.
- Se ha estudiado los procesos particulares de emisión de gases volcánicos y los conceptos más generales del monitoreo de gases en la atmósfera, con lo cual se ha conseguido confianza en el desarrollo y uso de métodos similares y la posibilidad de extender este tipo de monitoreo a otros ambientes como las emisiones industriales para el control ambiental.
- La nubosidad es muy frecuente en el sector del volcán Tungurahua y constituye un problema para el monitoreo de gases, por eso, se ha puesto especial interés en el desarrollo de técnicas de detección de nubosidad, prefiriendo los datos generados en condiciones favorables de iluminación y poca dispersión.

Asimismo, se recomienda lo siguiente:

- Se recomienda la reubicación de la estación DOAS Huayrapata, puesto que, a pesar de su cercanía al volcán y facilidad en el enlace de telemetría, está constantemente cubierta de nubes provenientes del Oriente, por lo que sus datos, generalmente, no ofrecen resultados confiables. La nueva estación podría estar ubicada más al Sur (cerro Mulmul, por ejemplo) o al Norte del volcán (Loma Grande, por ejemplo), para así tener una mejor cobertura espacial de la pluma.
- Las estaciones requieren un mantenimiento preventivo de rutina. Se sugiere que sean visitadas, al menos, cada dos meses para constatar el estado de las baterías, limpiar la óptica externa, revisar las conexiones., ajustar el escáner. Además, es importante realizar una calibración general

periódica, cada año, para determinar las constantes del espectrómetro y comparar los datos con el COSPEC, cuando sea posible.

- Se ha previsto la instalación de una estación meteorológica para mejorar la calidad de los datos de velocidad y dirección del viento. Mientras no se cuente con la estación, se recomienda estimar dichos datos de las observaciones directas o de la información satelital o finalmente, usar los pronósticos de la Dirección de Aviación Civil.
- Se recomienda la utilización de los datos generados por DOAS en el contexto de una evaluación general del estado de actividad del volcán.
- Aunque el sistema de adquisición es autónomo, se recomienda su revisión permanente por el personal de turno en Base, para determinar si amerita detener la adquisición por mal tiempo u otras causas y revisar que trabaje correctamente.
- Se recomienda fortalecer el monitoreo geoquímico del volcán mediante nuevas estaciones DOAS o el empleo de otras técnicas (FTIR, LIDAR, etc.), considerando su importancia en el conocimiento del estado del proceso eruptivo y en el impacto que las emisiones volcánicas tienen en la vida y en la propiedad.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Andres R.J., Kasgon A.D. (1998). A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfure emissions. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D19, 22251-22261.
- Andres R.J., Rose W., Stoiber R., Williams S., Matías O., Morales R. (1993). A summary of sulfure dioxide emission rate measurements from Guatemala volcanoes. Bulletin of Volcanology 55: 379-388.
- Arellano S., Hall M., Ayala E., Pinajota E. (2004). Deployment of real-time Mini-DOAS monitoring of SO₂ emissions at Tungurahua volcano, Ecuador. Póster presentado en IAVCEI 2004, Pucón-Chile. IG-EPN, Departamento de Física EPN. Quito.
- Astiz M., García A. (Editores). (2002). Curso Internacional de Volcanología y Geofísica Volcánica Edición 2000. Servicio de Publicaciones Excmo. Cabildo Insular de Lanzarote. Serie Casa de los Volcanes No. 7. Lanzarote.
- Avallone L., Darin M., Toohey W., Fortin T.J., McKinney K., Fuentes J.D. (2003). In situ measurements of bromine oxide at two high-latitude boundary layer sites: Implications of variability. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D3, art. No. 4089.
- Balin I. Differential Optical Absorption Spectroscopy for Air Pollution Measurement. (1998). Postgraduate Cycle in Environmental Science EPFL-DGR. 1998. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D23, 31241-31254.

- Barberi F., Coltelli M., Ferrara G., Innocenti F., Navarro J.M. and Santacroce R. (1988). Plio-Quaternary Volcanism in Ecuador. Geological Magazine 125 (1): 1-14.
- Barringer Research Limited. (1981). Correlation Spectrometer COSPEC V:
 Operation and Maintance Manual. Barringer.
- Bassford M.R., McLinden C.A., Strong K. (2001). Zenith-Sky Observations of Stratospheric Gases: The Sensitivity of Air Mass Factors to Geophysical Parameters and the Influence of Tropospheric Clouds. Journal of Quantitaitve Spectroscopy and. Radiative Transfer, 68, 657- 677.
- Berresheim H., Jaeschke W. (1983). The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget. Journal of Geophysical Research 88, 3732³740.
- Bobrowski N., Hönninger E., Galle B., Platt U. (2003). Detection of bromine monoxide in a volcanic plume. NATURE, Vol. 423, 273-276.
- Brauers T., Hausmann M., Brandenburger U., Dorn H.P. (1995). Improvement of differential optical absorption spectroscopy with a multichannel scanning technique. Applied Optics, Vol. 34 No. 21, 4472-4479.
- Brohede S. (2002). DOAS –Differential Optical Absorption Spectroscopy-Department of Radio and Space Science, University of Chalmers. Suecia.
- Bruno M., Caltabiano T., Grasso M.F., Porto M., Romano R. (1994). SO₂ flux from Mt. Etna volcano during the 1991-1993 eruption: correlations and considerations. Acta Vulcanologica, Vol. 4, 143-147.

- Caltabiano T., Romano R., Budetta G. (1994). SO₂ flux measurements at Mount Etna (Sicily). Journal of Geophysical Research, Vol. 99, No. D6, 12809-12819.
- Caltabiano T., Guiduzzi G., Leuzzi S., Romano R. (1992). Helicopter borne COSPEC SO₂ flux measurement. Acta Vulcanologica, Vol. 2, 92-98.
- Casadevall T.J., Rose W.I., Gerlach T.M., Greenland, L.P., Ewert J., Wunderman R., Symonds R., (1983). Gas emissions and the eruption of Mt. St. Helens through 1982. Science 221, 1383^1385.
- Chance K., Hilsenrath E. (2001). Spectroscopic Database Needs for UV/VIS satellite Measurements of Atmospheric Trace Gases. Workshop on Spectroscopic Needs for Atmospheric Sensing. California.
- Chartier T., Rose W., Stokes B. (1988). Detailed record of SO₂ emissions from Pu'u 'O'o between episodes 33 and 34 of the 1983-86 ERZ eruption, Kilauea, Hawaii. Bulletin of Volcanology 50: 215-228.
- Ciencias Naturales. (1986). Áreas Consultor Didáctico. Ediciones Nauta.
 Barcelona.
- Daag A.S., Tubianosa B.S., Newhall C.G., Tuñol N.M., Javier D., Dolan M.T., De los Reyes P.J., Arboleda R.A., Martinez M.L., Regalado T.M. (1996). Monitoring sulfur dioxide emission at Mount Pinatubo. En: Newhall C.G., Punongbayan R.S. (Eds.). Fire and Mud: Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo, Philippines. Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Quezon City. University of Washington Press, Seattle, WA, pp. 409⁴34.
- Delmelle P., Stix J., Bourque C.P.A., Baxter P.J., Garcia-Alvarez J., Barquero J. (2001). Dry deposition and heavy acid loading in the vicinityof

Masaya Volcano, a major sulfur and chlorine source in Nicaragua. Environmental Scientific. Technology 35, 1289^1293.

- Duffell H., Oppenheimer C., Burton M. (2001). Volcanic gas emission rates measured by solar occultation spectroscopy. Geophysical Research Letters 28, 3131³134.
- Dufell H., Oppenheimer c., Pyle D., Galle B., McGonigle A., Burton M. (2003). Changes in gas composition prior to a minor explosive eruption at Masaya volcano, Nicaragua. Journal of Volcanology and Geothermal Research 126, 323-339.
- Edner H., Ragnarsson P., Svanberg S., Wallinder E., Ferrara R., Cioni R., Raco B., Taddeucci G. (1994). Total fluxes of sulfure dioxide from the Italian volcanoes Etna, Stromboli, and Volcano measured by differential absorption lidar and passive differential absorption spectroscopy. Journal of Geophysical Research, Vol. 99, No. D9,18,827-18,338.
- Edmonds M., Herd R.A., Galle B., Oppenheimer C. (2003). Automated, high time-resolution measurements of SO₂ at Soufriére Hills Volcano, Montserrat. Bulletin of Volcanology 65: 578-586.
- Edmonds M., Pyle D., Oppenheimer C. (2001). A model for degassing at the Soufriére Hills Volcano, Montserrat, West Indies, based on geochemical data. Earth Planet. Scientific Letters 186, 159^173.
- Edmonds M., Oppenheimer C., Pyle D.M., Thomson G. (2003). SO₂ emissions from Soufriére Hills Volcano and their relationship to conduit permeability, hydrothermal interaction and degassing regime. Journal of Volcanology and Geothermal Research 124, 23-43.
- Edmund Industrial Optics. (2004). Optics and Optical Instruments Catalog 2004.

- Eisinger M., Burrows J-P. (1998). Tropospheric Sulphur Dioxide observed by the ERS-2 GOME Instrument. Geophysical Research Letters, Vol. 25, No. 22, 4177-4180.
- Elachi C. (1987). Introduction to Physics and Techniques of Remote Sensing. John Wiley & Sons. New York.
- Erle F., Pfeilsticker K., Platt U. (1995). On the influence or tropospheric clouds on zenith-scattered-light measurements of stratospheric species.
 Geophysical Research Letters, Vol. 22, No. 20, 2725-2728.
- Erlick C., Ramaswamy V. (2003). Note on the definition of clear sky in calculations of shortwave cloud forcing. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D5, art. No. 4156.
- Fish D.J., Jones R.L. (1995). Rotational Raman scattering and the ring effect in zenith-sky spectra. Geophysical Research Letters 22, 811^814.
- Física y Química. (1986). Áreas Consultor Didáctico. Ediciones Nauta.
 Barcelona.
- Francis P., Horrocks L., Oppenheimer C. (2000). Monitoring gases from andesite volcanoes. Philosophical Transactions of the Royal Society London A 358, 1567^1584.
- Galle B., Mellqvist J., Simpson J. (2004). The Optical Remote Sensing group at RSS, Chalmers. IG-EPN.
- Galle B., Oppenheimer C., Geyer A., McGonigle A., Edmonds M., Horrocks L. (2002). A miniaturized ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO2 fluxes: a new tool for volcano surveillance. Journal of Volcanology and Geothermal Research 119, 241-254.
- Gerlach T.M. (2003). Elevation effects in volcano applications of the COSPEC. En: Oppenheimer C., Pyle D.M., Barclay J. (Editores). Volcanic Degassing. Geological Society London. Special Editions, 213, 149. Geological Society of London.
- Geshi N. (2000). Fractionation and magma mixing within intruding dike swarm: evidence from the Miocene Shitara-Otoge igneous complex, central Japan. Journal of Volcanology and Geothermal Research 98, 127-152.
- Giggenbach W.F. (1996). Chemical Composition of Volcanic Gases. En: Scarpa R., Tilling R. (Eds.). Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards. Springer-Verlag. Berlin. 221-256.
- Gilbert J.S., Sparks R.S.J. (Editores). (1998). The Physics of Explosive Volcanic Eruptions. Geological Society of London. Special publications 145. Londres.
- Grainger J.F., Ring J. (1962). Anomalous Fraunhofer line. Nature 193, 762.
- Grant R.H., Gao W. (2003). Diffuse fraction of UV radiation under partly cloudy skies as defined by the Automated Surface Observation System (ASOS). Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D2, art. no. 4046 Jan., 21, 2003,
- Guarneri R., Guarneri F., Balbueno D., Franco L., Echer E., Kirsch D., Passaglia A., Makita K., Schuch N. (2004). Ozone and UV-B radiation anticorrelations at fixed solar zenith angles in southern Brazil. Geofísica Internacional, Vol. 43, Núm. 1, pp. 17-22. Instituto de Geofísica – UNAM. México.

- Gutscher M.-A., Malavieille J., Lallemand S., Collot J.-Y. (1999). Tectonic segmentation of the North Andean margin: impact of the Carnegie Ridge collision. Earth and Planetary Science Letters 168 (3-4) 255-270.
- Hall M.L., Robin C., Beate B., Mothes P. & Monzier M. (1999) Tungurahua volcano, Ecuador: structure, eruptive history and hazards. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 91, 1-21.
- Hall M.L., Robin C., Samaniego P., Monzier M., Eissen J.P., Mothes P., Yepes H., von Hillebrandt C., Beate B. (2002). Mapa de los peligros potenciales del volcán Tungurahua, Esc. 1:50000. Edit. IG-EPN/IRD/IGM.
- Hall M.L., Beate B. (1991). El Volcanismo Plio-Cuaternario en los Andes del Ecuador. El Paisaje Volcánico de la Sierra Ecuatoriana. Estudios de Geografía Vol. 4. 5-18.
- Hamilton P.M., Varey R.H., Millán M.M. (1978). Remote sensing of sulphur dioxide. Atmospheric Environment, Vol. 12, No. 1-3, 127-133.
- Halvatzis A. (2002). Passive detection of gasses in the atmosphere. Case study: Remote sensing of SO₂ in the UV using LINUS. Master's Thesis. Naval Postgraduate School. EE.UU.
- Harder J.W., Jakoubek R.O., Mount G.H. (1997). Measurement of tropospheric trace gases by long-path differential absorption spectroscopy during the 1993 OH photochemistry experiment. Journal of Geophysical Research, Vol. 102, No. D5, 6215–6226.
- Hausmann M., Brandenburger U., Brauers T., Dorn H.P. (1999). Simple Monte Carlo methods to estimate the spectra evaluation error in differentialoptical-absorption spectroscopy. Applied Optics, Vol. 38, No. 3, 462-475.

- Hausmann M., Platt U. (1994). Spectroscopic measurements of bromine oxide and ozone in the high Arctic during polar sun-rise experiment 1992. Journal of Geophysical Research, Vol. 99, No. D12, 25399–25413.
- Hoff R.M. (1992). Differential SO2 column measurements of the Mt. Pinatubo volcanic plume. Geophysical Research Letters 19, 175¹⁷⁸.
- Hofmann D., Bonasoni P., De Maziere M., Evangelisti F., Giovanelli G., Goldman A., Goutail F., Harder J., Jakoubek R., Johnston P., Kerr J., Matthews W.A., McLeroy T., McKenzie R., Mount G., Platt U., Pommereau J.-P., Sarkissian A., Simon P., Solomon S., Stutz J., Thomas A., Van Roozendael M., Wu E. (1995). Intercomparison of UV/visible spectrometers for measurements of stratospheric NO₂ for the Network for Detection of Startospheric Changee. Journal of Geophysical Research, Vol. 100, No. D8, 16765-16791.
- Hofzumahaus A., Kraus A., Kylling A., Zerefos C.S. (2002). Solar actinic radiation (280-420 nm) in the cloud-free troposphere between ground and 12 km altitude: Measurements and model results. Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. D18: art. no. 8139.
- Hönninger G., von Friedeburg C., Platt U. (2004). Multi axis differential optical absorption spectroscopy. Atmospheric Chemical Physics, 4, 231-254.
- Hönninger G., Platt U. (2002). Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert. Atmospheric Environment, Vol. 36, 2481 –2489.
- Horrocks L., Burton M., Francis P., Oppenheimer C. (1999). Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya Volcano, Nicaragua, 1998^1999. Geophysical Research Letters 26, 3497^3500.

- Horrocks L.A., Oppenheimer C., Burton M.R., Duffell H.J. (2003). Compositional variation in tropospheric volcanic gas plumes: evidence from groud-based remote sensing. En: Oppenheimer C., Pyle D.M., Barclay J. (Editores). Volcanic Degassing. Geological Society London. Special Editions, 213, 349. Geological Society of London.
- Horton K., Williams-Jones G., Garbeil H., Mouginis-Mark P., Porter J., Elias T., Sutton J., Clegg S. (2003). Real-time measurements of volcanioc SO₂ emissions: Validation of a new UV correlation spectrometer (FLYSPEC). Paper submitted to Geophysical Research Letters.
- ICTP. (1981). Introduction to molecular electronic spectroscopy. En: Winter collage on Lasers in Atomic and Molecular Physics. Trieste-Italia, 3-Febrero / 3 Abril, 1981.
- IGEPN. (2005). Base de Datos Tungurahua. No publicado.
- INAMHI. (1999). Medidas meteorológicas de la ciudad de Quito durante octube-diciembre de 1999. Datos no publicados.
- INAMHI. (2004). La atmósfera en el Ecuador. Comunicación personal.
- Jackson J.D. (1966). Electrodinámica Clásica. Editorial Alambra. España.
- Joiner J., Bhartia P.K., Cebula R.P., Hilsenrath E., McPeters R.D., Park H. (1995). Rotational Raman scattering (Ring effect) in satellite backscatter ultraviolet measurements. Applied Optics, Vol. 34, No. 21, 4513-4525.
- Jourdan O., Oshchepkov S., Gayet J.-F., Shcherbakov V., Isaka H. (2003).
 Statistical analysis of cloud light scattering and microphysical properties obtained from airborne measurements. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D5, art. No. 4155.

- Kerminen V.-M., Wexler A.S.(1994). Particle formation due to SO₂ oxidation and high relative humidity in the remote marine boundary layer. Journal of Geophysical Research, Vol. 99, No. D12, 25607-25614.
- Knoll P., Singer R., Kiefer W. (1990). Improving spectroscopic techniques by a scanning multichannel technique. Applied Spectroscopy, Vol. 44, 776– 782.
- Kyle P.R., Sybeldon L.M., McIntosh W.C., Meeker K., Symonds R. (1994).
 Sulfur dioxide emission rates from Mount Erebus, Antarctica. En: Kyle P.R. (Ed.).
 Volcanological and Environmental Studies of Mount Erebus, Antarctica 66. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 69⁸².
- Leser H., Hoenninger G., Platt U. (2003). MAX-DOAS measurements of BrO and NO2 in the marine boundary layer. Geophysical Research Letters, Vol.. 30, No. 10, art. No. 1537.
- Lindsrom T., Holst U., Edner H. (2004). Robust local polynomial regression and statistical evaluation of DOAS measurements. Preprint, Lund Institute of Technology, Sweden.
- Marino S. (1999). Operation and Calibration of the NPS Ultraviolet Imaging Spectrometer (NUVIS) in the Detection of Sulfur Dioxide Plumes. Master's Thesis. Naval Postgraduate School. EE.UU.
- Marquard L. C., Wagner T., Platt U. (2000). Improved air mass factor concepts for scattered radiation differential optical absorption spectroscopy of atmospheric species. Journal of Geophysical Research, Vol. 105, No. D1, 1315–1327.
- Mateer C.L. (1965). On the information content of Unkher observations. Journal of Atmospheric Science 22, 370-381.

- Mayer B., Kylling A., Madronich S., Seckmeyer G. (1998). Enhanced observation of UV radiation due to multiple scattering in clouds: Experimental evidence and theoretical explanation. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D23, 31241-31254.
- Mayer B., Seckmeyer G., Killing A. (1997). Systematic long-term comparison of spectral UV measurements and UVSPEC modelling results. Journal of Geophysical Research, Vol. 102, No. D7, 8755-8767.
- McGonigle A.J.S., Oppenheimer C. (2003). Optical sensing of volcanic gas and aerosol emissions. En: Oppenheimer C., Pyle D.M., Barclay J. (Editores). Volcanic Degassing. Geological Society London. Special Editions, 213, 149. Geological Society of London.
- McGonigle A.J.S., Oppenheimer C., Hayes A., Galle B., Edmonds M., Caltabiano T., Salerno G., Burton M., Mather T.A. (2003). Sulphur dioxide fluxes from Mount Etna, Vulcano, and Stromboli measured with an automated scanning ultraviolet spectrometer. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No, B9, 2455.
- McGonigle A.J.S., Inguaggiato S., Aiuppa A., Hayes A.R., Oppenheimer C. (2005). Accurate measurement of volcanic SO₂ flux: determination of plume transport speed and integrated SO₂ concentration with a single device. Geochemistry Geophysics Geosystems, Vol. 6, No. 1.
- McQuaid J. (2004). Why and How we Measure Ozone in the Atmosphere.
 University of Leeds.
- Millán M. (1983). Absorption correlation spectrometry. En: Camagni P., Sandroni S. (Eds.). Optical Remote Sensing of Air Pollution. Elsevier Science Publishers. Amsterdam.

- Millán M. (1985). COSPEC Observations of Mt. St. Helens Volcanic SO₂
 Eruption Cloud of 18 May 1980 over Southern Ontario. Atmospheric
 Environment Vol. 19, No. 2, 255-263.
- Millán M. (1980). Remote Sensing of Air Pollutants. A study of some atmospheric scattering effects. Atmospheric Environment Vol. 14, 1241-1253.
- Millán M., Hoff R. (1977). Remote sensing of air pollutants by correlation spectroscopy -Instrumental response characteristics-. Atmospheric Environment, Vol. 12, 853-864.
- Millán M. (1983). Effects of atmospheric interactions in correlation spectrometry. En: Camagni P., Sandroni S. (Eds.). Optical Remote Sensing of Air Pollution. Elsevier Science Publishers. Amsterdam.
- Moffat A.J., Millán M.M. (1971). The application of optical correlation techniques to the remote sensing of SO2 plumes using skylight. Atmospheric Environment 5, 677⁶⁹⁰.
- Moffat A.J., Kakara T., Akitomo T., Langan L. (1972). Air Note. Environmental Measurements. San Francisco, CA.
- Morcillo J., Orza J.M. (1972). Espectroscopia: Estructura y espectros atómicos. Alhambra. España.
- Müller H., Farhoomand J., Cohen E., Brupbacher-Gatehouse B., Schäfer M., Bauder A., Winnewisser G. (2000). The Rotational Spectrum of SO₂ and the Determination of the Hyperfine Constants and Nuclear Magnetic Shielding Tensors of ³³SO₂ and SO¹⁷O. Journal of Molecular Spectroscopy 201, 1-8.

- MVO Staff. (2003). Scanspec proccedures. Montserrat Volcano Observatory. Montserrat, West Indies.
- NASA. (1997). Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. JPL Publication 97-4. California.
- Noel S., Bochwitz M., Hoogen R., Burrows J.P. (2004). Water vapour retrieval from GOME data Paper_40.pdf (original filename ESAMS paper.pdf).
- Noxon J.F., Whipple Jr., Hyde R.S. (1979). Stratospheric NO₂: 1.
 Observational Method and Behavior at Mid-Latitude. Journal of Geophysical Research, Vol. 84, No. C8, 5047-5064.
- O'Dwyer M., Padgett M.J., McGonigle A.J.S., Oppenheimer C., Inguaggiato S. (2003). Real-time measurement of volcanic H₂S abd SO₂ concentration by UV spectroscopy. Geophysical Research Letters, Vol. 30, No. 1032, 54-1/4.
- Oppenheimer C. (1996). On the role of hydrothermal systems in the transfer of volcanic sulfur to the atmosphere. Geophysical Research Letters 23, 2057²060.
- Oppenheimer C., Francis P., Stix J. (1998). Depletion rates of SO2 in tropospheric volcanic plumes. Geophysical Research Letters 25, 2671^2674.
- Oppenheimer C., Edmonds M., Francis P., Burton M.R. (2001). Variation in HCI/SO2 gas ratios observed by Fourier transform spectroscopy at Soufriére Hills Volcano, Montserrat. En: Druitt T., Kokelaar P. (Eds.). The Eruption of Soufriére Hills Volcano, Montserrat, from 1995 to 1999. Geological Society London Memories 21, 621^639.

- Parasnis D.S. (1970). Principios de Geofísica Aplicada. Editorial Paraninfo. Madrid.
- Pfeilsticker K., Erle F., Funk O., Veitel H., Platt, U. (1998). First geometrical pathlengths probability density function derivation of the skylight from spectroscopically highly resolving oxygen A-band observations, 1, Measurement technique, atmospheric observations, and model calculations. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D10. 11,483-11504.
- Pfeilsticker K., Erle F., Funk O., Marquard L., Wagner T., Platt U. (1998).
 Optical path modifications due to tropospheric clouds: Implications for zenith sky measurements of stratospheric gases. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, No. D19, 25323-25335.
- Plane J., Nien C.F. (1992). Differential optical absorption spectrometer for measuring atmospheric trace gases. Review of Scientific Instrumentation, Vol. 63, No. 3, 1867-1876.
- Plane J.M.C., Nien C.-F. (1992). Atmospheric monitoring by differential optical absorption spectrometry. En: Clark R.J.H., and Hester R.E. (Eds.).
 Advances in Spectroscopy, Vol. 24, Spectroscopy in Environmental Science, Wiley, New York.
- Platt U. (1994). Differential optical absorption spectroscopy. En: Sigrist M.W. (Ed.). Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Chemical Analysis Series 127. Wiley, New York, 27-84.
- Platt U., Marquard L., Wagner T., Perner D. (1997). Corrections for zenith scattered light DOAS. Geophysical Research Letters, Vol. 24, No. 14, 1759-1762.

- Platt U., Perner D. (1983). Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV / visible absorption spectroscopy. En: Killinger D.A., Mooradien A. (Eds.) Optical and Laser Remote Sensing 95-105. Springer Verlag. New York.
- Reif F. (1996). Fundamentos de Física Estadística y Térmica. McGraw-Hill Book Company. España.
- Richter D., Erdelyi M., Curl R.F., Tittel F.K., Oppenheimer C., Duffell H., Burton M. (2002). Field measurements of volcanic gases using tunable diode laser based mid-infrared and Fourier transform infrared spectrometers. Optics and Lasers in Engineering, Vol. 37, No. 2-3, 171-186.
- Rodgers C.D., Connor B.J. (2003). Intercomparison of remote sounding instruments. Journal of Geophysical Research, Vol. 108, No. D3, art. No. 4116.
- Ruiz A.G., Le- Pennec J.L., Palacios E., Hall M., Yepes H. (2005).
 Cálculo indirecto del volumen de material emitido por el volcán Tungurahua 1999-2004. Investigaciones en Geociencia No. 2. En prensa.
- Sanders R.W. (1996). Improved analysis of atmospheric absorption spectra by including the temperature dependence of NO₂ .Journal of Geophysical Research, Vol. 101, No. D15, 20945-20952.
- Sarkissian A., Vaughan G., Roscoe H. K., Bartlett L. M., O'Connor F. M., Drew D. G., Hughes P. A. Moore D. M. (1997). Accuracy of measurements of total ozone by a SAOZ ground-based zenith sky visible spectrometer. Journal of Geophysical Research, Vol. 102, No. D1, 1379-1390.
- Scarpa R., Tilling R.I. (1996). Monitoring and Mitigation of Volcano Hazards. Spreinger Verlag. Berlin-Heidelberg.

- Schaefer S.J., Kerr J.B., Millán M., Realmuto V.J., Krueger A.J., Krotkov N.A., Sprod I.E. (1997). Validating Volcanic SO₂ Measurements from Space-, Airborne-, and Ground-Based Instruments. Eos.
- Schmid B., Christoph Wehrli C. (1995). Comparison of Sun photometer calibration by use of the Langley technique and the standard lamp. Applied Optics, Vol. 34, No. 21, 4500-4512.
- Schwander H., Koepke P., Kaifel A., Seckmeyer G. (2002). Modification of spectral UV irradiance by clouds. Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. D16, art. no. 4296 AUG 27 2002.
- Shimadzu. (2004). Spectrometric Analysis: Measurement of Gas Samples (SO_x, NO_x, etc.) in High Resolution FTIR. Shimadzu Corporation. Tokio.
- Smith P., Rufus J., Yoshino K., Parkinson W.H., Stark G., Pickering J., Thorne A.P. (2002). UV photoabsroption cross sections of CO, N₂, and SO₂ for studies of the ISM and planetary atmospheres. NASA Law.
- Solomon S., Schmeltekopf L., Sanders R. (1987). On the interpretation of zenith sky absorption measurements. Journal of Geophysical Research, Vol. 92, No. D8, 8311–8319.
- Sparks R.S.J., Bursik M.I., Carey S.N., Gilbert J.S., Glaze L.S., Sigurdsson
 H., Woods A.W. (1997). Volcanic Plumes. John Wiley & Sons. Inglaterra.
- Sparks R.S.J. (2003). Dynamics of magma degassing. En: Oppenheimer
 C., Pyle D.M., Barclay J. (Editores). Volcanic Degassing. Geological
 Society London. Special Editions, 213, 149. Geological Society of London.
- Stevenson D.S., Johnson C.E., Collins W.J., Derwent G. (2003). The tropospheric sulphur cycle and the role of volcanic SO₂. En: Oppenheimer

C., Pyle D.M., Barclay J. (Editores). Volcanic Degassing. Geological Society London. Special Editions, 213, 195. Geological Society of London.

- Stoiber R., Malinconico L., Williams S. (1983). Use of the correlation spectrometer at volcanoes. En: Tazieff H., Sabroux J.-C. (Eds.).
 Forecasting volcanic events. Elsevier. Amsterdam.
- Stoiber R.E., Jepsen A. (1973). Sulfur dioxide contribution to the atmosphere by volcanoes. Science 182, 577⁵⁷⁸.
- Stoiber R.E., Williams S.N., Huebert B. (1987). Annual contribution of sulfure dioxide to the atmosphere by volcanoes. En: Williams S.N., Carr M.J. (Editores). Richard E. Stoiber 75th Birthday Volume. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 33. 1-8.
- Stutz J., Paltt U. (1996). Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods. Applied Optics, Vol. 35, No. 30, 6041-6053.
- Stutz J., Platt U. (1997). Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fiber mode mixer. Applied Optics, Vol. 36, No. 6, 1105-1115.
- Sutton A.J., Elias T., Gerlach T.M., Stokes J.B. (2001). Implications for eruptive processes as indicated by sulfur dioxide emissions from Kilauea Volcano, Hawaii, 1979¹⁹⁹⁷.
- Svanberg S. (2001). Atomic and Molecular Spectroscopy, Basic Aspects and Practical Applications. Springer-Verlag. Holanda.

- Svanberg S. (2002). Geophysical gas monitoring using optical techniques: volcanoes, geothermal fields and mines. Optics and Lasers in Engineering, Vol. 37, No. 2-3, 245-266.
- Svanberg S. (2004). Fluorescence Lidar. En: Fujii T. (Ed.). Recent Advance in Laser Remote Sensing. Elsevier. Amsterdam.
- Symonds R.B. Gerlach T.M., Reed M.H. (2001). Magmatic gas scrubbing: implications for volcano monitoring. Journal of Volcanology and Geothermal Research 108, 303³41.
- Textor C., Graf H., Timmreck C., Robock A. (2003). Emissions from volcanoes, capítulo 7 de: Granier C., Reeves C., Artaxo P., (Eds.). Emissions of Chemical Compounds and Aerosols in the Atmosphere. Kluwer, Dordrecht.
- Timofeyev, Yuriy M., Alexander V. Polyakov, Helen M. Steele, and Michael J. Newchurch. (2003). Optimal eigen-analysis for the treatment of aerosols in the retrieval of atmospheric composition from transmission measurements. Applied Optics, Vol. 42, No. 15, 2635-2646.
- UNAM. (2003). Curso de dinámica atmosférica. Capítulo 7: El Viento. IGEPN.
- University of Bremen. (2004). Passive Remote Sounding of the Atmosphere in the Ultraviolet, Visible and Near-IR Spectral Regions: GOME and SCIAMACHY from LEO, and the potential from GEO. IGEPN.
- University of San Diego. (2003). Composition and structure of planetary atmospheres. Lecture 4 Course of Atmospheric Science.

- Van Roozendael M., Lambert J.-C. (2004). Retrieval of Tropospheric BrO and NO₂ from UV-visible Observations. A contribution to subproject TROPOSAT, Task Group 1.
- Vandaele A.C., Simon P.C., Guilmot J.M., Carleer M., Colin R. (1994).
 SO₂ absorption cross section measurements in the UV using a Fourier transform spectrometer. Journal of Geophysical Research 99, 25599-25605.
- Wagner T., Erle F., Marquard L., Otten C., Pfeilsticker K., Senne Th., Stutz J., Platt, U. (1998). Cloudy sky photon path lengths as derived from differential optical absorption spectroscopy observations. Journal of Geophysical Research, Vol. 103, 25307-25321.
- Wagner T., von Friedeburg C., Wenig M., Otten C., Platt U. (2002). UV-visible observations of atmospheric O₄ absorptions using direct moonlight and zenith-scattered sunlight for clear-sky and cloudy sky conditions. Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. D20, art. No. 4424.
- Wagner T., Chance K., Frieß U., Gil M., Goutail F., Hönninger G., Johnston P.V., Karlsen-Tørnkvist K., Kostadinov I., Leser H., Petritoli A., Richter A., Van Roozendael A., Platt U. (2004). Correction of the Ring effect and I₀-effect for DOAS observations of scattered sunlight.
- Watson I.M., Oppenheimer C., Voight B., Francis P. Clarke A., Stix J., Miller A., Pyle D.M., Burton M.R., Young S.R., Norton G., Loughlin S., Darroux B., MVO Staff. (2000). The relationship between degassing and ground deformation at Soufriére Hills Volcano, Montserrat. Journal of Volcanology and Geothermal Research 98, 117^126.
- Weibring P., Edner H., Svanberg S., Cecchi G., Pantano L., Ferrara R., Caltabiano T. (1998). Monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions using differential absorption lidar (DIAL), differential optical absorption

spectroscopy (DOAS), and correlation spectroscopy (COSPEC). Applied Physics B, Vol. 67, No. 4, 419-426.

- Weibring P., Swartling J., Edner H., Svanberg S, CaltabianoT, Condarelli D., Cecchi G., Pantanim L. (2002). Optical monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions—comparison between four different remote-sensing spectroscopic techniques. Optics and Lasers in Engineering, Vol. 37, No. 2-3, 87-297.
- Wen G., Frederick J.E. (1995). The effect of horizontally extended clouds on backscattered ultraviolet sunlight. Jorunal of Geophysical Research, Vol. 100, No. D8, 16387-16393.
- Wendisch M., Mayer B. (2003). Vertical distribution of spectral solar irradiance in the cloudless sky: A case study. Geophysical Research Letters, Vol. 30, No. 4, art. No. 1183.
- Williams-Jones G., Horton K., Garbeil H., Mouginis-Mark J., Harris A., Elias T., Sutton J. (2003). Accurately measuring volcanic plume speeds with multiple UV spectrometers. Paper submitted to Geophysical Research Letters.
- Williams. The CO₂ GASPEC. IG-EPN.
- Winefordner J.D., Kolthoff I.M., Beer R. (1992). The Physics and Chemistry of Remote Sensing, Capítulo 3 de: Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry. Volume 120 (Chemical Analysis: A series of Monographs on Analytical Chemistry and its applications). John Wiley & Sons, Ic. EE.UU. 1992.
- Wittrock F., Oetjen H., Richter A., Fietkau S., Medeke T., Rozanov A., Burrows J.P. (2003). MAX-DOAS measurements of atmospheric trace

gases in Ny-Alesund. Atmospheric Chemical Physics Discussions, 3, 6109-6145.

- Yang C., Lin-Sen P., Jin J., Cong-Xing C., Xing-Xiao M. (1999). Quantum Beat Spectroscopy of SO2 in the 224-235 nm range. Chinese Physics Letters 16, No. 9, 641-642.
- Yavorski B.M., Detlaf A.A. (1977). Manual de Física. Editorial Mir. Moscú.
- Young S., Francis P.W., Barclay J., Casadevall T.J., Gardner C.A., Darroux B., Davies M.A., Delmelle P., Norton G.E., Maciejewski A.J.H., Oppenheimer C., Stix J., Watson I.M. (1998). Monitoring SO2 emission at the Soufriére Hills volcano: implications for changes in eruptive conditions. Geophysical Research Letters 25, 3681.
- http://www.doasis.com/.
- http://clu-in.org/programs/21m2/.
- http://www.igepn.edu.ec/.
- http://www.geology.sdsu.edu/how_volcanoes_work/Eruption_model.html.
- http://www.air-dispersion.com/gaussian.html.
- http://www.cesga.es/telecursos/MedAmb/medamb/mca3/MCA03_5.html.
- http://pubs.usgs.gov/gip/volc/fig34.html.
- http://www.geology.sdsu.edu/how_volcanoes_work/html.
- http://www.oceanoptics.com/technical/operatingprinciples.asp.

- http://web.univi.es/.
- http://www.sbfisica.org.br/rbef/Vol21/Num2/.
- http://chsfpc5.chem.ncsu.edu/.
- http://www.auf.asn.au/meteorology/section1a.html#atmospheric_structure.
- http://www.senamhi.gob.pe/aprendiendo/pdf/cap7.PDF.
- http://www.uv.es/~jmartine/docencia/Atmosfera%20y%20Radiaci%A2n/200
 3-04/Formulas%20Teoria/Tema%20XI.pdf.
- http://www.udel.edu/Geography/DeLiberty/Geog474/geog474_frame.html
- http://vulcan.wr.usgs.gov/Imgs/Jpg/Projects/Emissions/fsheet_fig1.jpg.
- http://geography.berkeley.edu/ProgramCourses/CoursePagesFA2004/Geog 40/L5Sept10.pdf.
- http://www-paoc.mit.edu/labweb/notes/chap2.pdf.
- http://www.ess.uci.edu/~cmclinden/link/xx/xx.html.

13.ANEXOS

- HOJAS DE DATOS DEL INSTRUMENTAL

SISTEMA ÓPTICO (LENTES Y PRISMAS)

Material	UV Grade Fused Silica
Diameter	+0.0/-0.05mm
Center Thickness	±0.2mm
Surface Quality	40-20
Focal Length	±2%
Design Wavelength	588nm; nd = 1.45848

Description	<u>Dia.</u> (mm)	<u>E.F.L.</u> (mm)	<u>Back F.L.</u> (mm)	<u>C.T.</u> (mm)	<u>E.T.</u> <u>(mm)</u>	<u>Radius R1</u> (mm)	<u>Coating</u>	Stock Number
				1	1	L	1 1	

• LENS PCX-UV 9 X 27 COATED	9.000	27.000	25.630	2.000	1.150	12.380	UV-AR	NT46-260

SPECIFICATIONS: HIGH PRECISION RIGHT-ANGLE UV FUSED SILICA PRISMS	
Dimension Tolerance: ±0.15 mm	
Surface Flatness: \u03c8/4 at 632.8 nm over 90% of edge dimension	
Angle: ± 30 arc seconds (polished to polished surfaces)	25 <i>A</i> mm
Material: UV-grade synthetic fused silica	
Surface Quality: 40-20 scratch and dig	
Clear Aperture: 90% of edge dimension	~
Chamfer: Slight protective bevel at 45°	



SPECIFICATIONS: SYNTHETIC FUSED-SILICA WINDOWS

Diameter: *ϕ*+0, − 0.15 mm

Thickness: t±0.2 mm

Coatings: Optional

Wavefront Distortion: at 632.8 mm over 80% of aperture

Parallelism: see product table below

Material: Optical quality synthetic fused silica

Surface Quality: 60-40 scratch and dig, beveled edges





ESPECTRÓMETRO

S2000

Dimensions:	141.6 mm x 104.9 mm x 40.9 mm (with enclosure, master channel only)
Weight:	390 g (with enclosure, master channel only)
Power	110 mA @ 5 VDC (master); 60 mA @ 5 VDC (slave)
consumption.	
Detector range:	200-1100 nm
Detector:	2048-element linear silicon CCD array
Gratings:	14 gratings: UV through Shortwave NIR
Entrance aperture:	5, 10, 25, 50, 100 or 200 μm wide slits
Order sorting	Installed bandpass and longpass filters
filters:	
Focal length:	42 mm (input); 68 mm (output)
Focal length: Optical resolution:	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM
Focal length: Optical resolution:	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture)
Focal length: Optical resolution: Stray light:	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range:	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range: Sensitivity	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan 86 photons/count; 2.9 x 10^{-17} joules/count; 2.9 x 10^{-17}
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range: Sensitivity (estimated):	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan 86 photons/count; 2.9 x 10^{-17} joules/count; 2.9 x 10^{-17} watts/count (for 1-second integration)
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range: Sensitivity (estimated): Fiber optic	42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan 86 photons/count; 2.9 x 10^{-17} joules/count; 2.9 x 10^{-17} watts/count (for 1-second integration) SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range: Sensitivity (estimated): Fiber optic connector:	 42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan 86 photons/count; 2.9 x 10⁻¹⁷ joules/count; 2.9 x 10⁻¹⁷ watts/count (for 1-second integration) SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
Focal length: Optical resolution: Stray light: Dynamic range: Sensitivity (estimated): Fiber optic connector: Integration time:	 42 mm (input); 68 mm (output) ~0.3-10.0 nm FWHM (depending on grating and size of entrance aperture) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm; <0.10% at 250 nm 2 x 10 ⁸ (system); 2000:1 for a single scan 86 photons/count; 2.9 x 10⁻¹⁷ joules/count; 2.9 x 10⁻¹⁷ watts/count (for 1-second integration) SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA) 3 milliseconds to 60 seconds with 1 MHz A/D card

Computer interface:	Universal Serial Bus (RS-232 available on side connector)
	• • • • • • • • • •
Spectrometer	Master spectrometer channel only
channels:	
Computer	IBM-compatible PC with Pentium or better
requirements*:	microprocessor
	32 MB RAM (16 MB)
	Windows 98 and Windows 2000 operating systems
Operating software:	<u>OOIBase32™ 32-bit software</u>
Integration time:	3 milliseconds-65 seconds
Data transfer rate:	Full scans (2048 wavelengths) into memory every
	13 milliseconds
	OOIBase32 time acquisition approximately every 25
	milliseconds
Dimensions:	3.5" x 2.5"x 1.31" LWH
	89 mm x 64 mm x 34 mm LWH
Weight:	0.45 lb. without cable, 0.60 lb. with cable
	200 grams without cable, 270 grams with cable

USB2000

DETECTOR

Detector:	2048-element linear silicon CCD array
Effective range:	200-1100 nm
Useable range:	350-1000 nm (grating-dependent)
Dynamic range:	2 x 10 ⁸
Sensitivity (estimate):	86 photons/count; also, 2.9 x 10 ⁻¹⁷ joule/count 2.9 x 10 ⁻¹⁷ watts/count (for 1-second integration)
Signal-to-Noise:	250:1 (at full signal)
Dark noise:	2.5-4.0 (RMS)

ÓPTICA

Grating:	600 lines/mm, set to 350-1000 nm (blazed at 500 nm)
Slit:	25 μm width (height is 1000 μm)

Focal length:	42 mm (input); 68 mm (output)
Order-sorting:	Single-piece, multi-bandpass detector coating to eliminate
	second-order effects from 350-1000 nm
Resolution:	1.5 nm (FWHM)
Stray light:	< 0.05% at 600 nm
	< 0.10% at 435 nm
Fiber optic connector:	SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)

MOTOR DE PASO



stock no. 440-436

Rated voltage (V)	12
Rated current (A)	0.16
Resistance (Ω)	75
Inductance (mH)	30
Detent torque	
(mNm)	4
Holding torque	
(mNm)	70
Step angle accuracy	

Compact Unipolar - 2A Stepper Motor Drive Boards





A stand alone drive board designed to drive a stepper motor in unipolar mode.

- Directly compatible with any of the RS stepper motors up to 2A
- 4-phase unipolar motor drive up to 2A/40V d.c. per phase
- Full, half and wave modes selectable
- Motor speed selectable via adjustable on-board clock or externally via logic connectors
- Enable and disable inputs allow a variety of start/stop control options to be implemented
- Logic input/outputs TTL LS and CMOS compatible
- Open drain power MOSFET phase outputs
- Supplied with user instructions

Note: Stepper motor must have four phases and either five, six or eight wires.

Caution: Turn OFF power supply before connecting or disconnecting any wiring. Disconnecting the motor with the power ON will destroy the drive board.

technical

specification		
Board supply voltage		9-24V d.c.
Motor supply voltage		9-40V d.c.
Motor current per phase		2A
On-board d.c. output		+5V d.c.
On-board clock speed		20-600Hz
External clock input		0-2000Hz
Operating temperature:	>1A	5-35°C
	<1A	5-65°C
Dimensions		61mm×46mm×15mm

TELEMETRÍA

RADIO

Radio link:	
Frequency Range	902-928 MHz
Method	Frequency hopping spread spectrum
Hopping Patterns	15 per band, 105 total, user selectable
Hopping Channels	50 to 112, user selectable
Hopping bands	7, user selectable
Range, Line-of-sight	60 miles

Occupied Bandwidth	230 KHz			
Modulation	GFSK, 144 ~ 188 Kbps			
DE Connector	Reverse SMA female (both models)			
KF Connector	Whip antenna			
System Gain	140 dB			
Transmitter:				
Output Power	100 mW to 1 Watt (+30 dBm)			
Receiver:	1			
Constitution	-108 dBm for 10 ⁻⁶ BER			
Sensitivity	-110 dBm for 10 ⁻⁴ BER			
Data Transmission:				
Error Detection	32 bit CRC, retransmit on error			
Data Encryption	Substitution, dynamic key			
Link Throughput**	115.2 Kbps			
** Uncompressed , measure	ed assuming 75% frequency availability			
Data Interface:				
Protocol	RS-232,			
	1200 Baud to 115.2 KBaud, DCE			
Connector	DB9-female			
Diagnostics Interface:	•			
Connector	Part of DB9 connector			
Power Requirements:				
Power Requirements: Voltage	6-30 Vdc			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar	6-30 Vdc			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar Operating temperature	6-30 Vdc hical: -40 °C - +75 °C			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar Operating temperature	6-30 Vdc nical: -40 °C - +75 °C Milled			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar Operating temperature Dimensions	6-30 Vdc hical: -40 °C - +75 °C Milled 8.05L X 4.00 W x 1.08 H ["]			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar Operating temperature Dimensions	6-30 Vdc hical: -40 °C - +75 °C Milled 8.05L X 4.00 W x 1.08 H ["] 204.5 L x 101.6 W x 27.5 H [mm]			
Power Requirements: Voltage Environment and mechar Operating temperature Dimensions Weight	6-30 Vdc hical: -40 °C - +75 °C Milled 8.05L X 4.00 W x 1.08 H ["] 204.5 L x 101.6 W x 27.5 H [mm] Milled			



ANTENA

							3-element; Mobile Mark;	
EAN0906YB	900 MHz	Yagi	6 dB	N-type fem	15" Long	<u>8</u>	100 °H / 60 °V Beamwidth.	
							100 MPH windload.	

900 MHz EAN0906YB (Mobile Mark) 6 dB



CABLE DE ANTENA

ASC0102SN	10 feet ((3 meters)	Straight SMA	male to N male	1.0 dB	1.5 dB
-----------	-----------	------------	--------------	----------------	--------	--------

- NOTAS DE PRENSA

Diferentes etapas de esta investigacion han sido presentadas en congresos internacionales y boletines de prensa, entre los que se incluyen:

- 2006: Congreso internacional IAVCEI-Cities on Volcanoes 4, Quito, Ecuador. Poster titulado Automated data processing of volcanic SO₂ fluxes form Tungurahua volcano, Ecuador and correlated seismicity. Arellano S., Hall M., Molina I., Ayala E., Edmonds M., Herd R., Oppenheimer C., Dunkley P., Samaniego P., Ruiz A.G.
- 2004: Asamblea General de IAVCEI, Pucón, Chile. Poster titulado Deployment of real-time mini-DOAS measurements at Tungurahua volcano, Ecuador. Arellano S., Hall M., Ayala E.
- 2005: Revista Optica Pura y Aplicada, Sociedad Española de Optica. Paper titulado Spectroscopic remote sensing techniques for volcanic gas monitoring: the Ecuadorian case (en prensa). Publicaciones del Third Workshop LIDAR Measurements in Latin America, Popayan, Colombia. Arellano S., Hall M., Ayala E., Samaniego P.
- 2005: Universidad del Cauca, Popayán, Colombia. Conferencista en el Third Workshop LIDAR Measurements in Latin America, organizado por la Universidad del Cauca, Universidad del Valle, NASA, ESA, International Centre for Theoretical Physics. Arellano S., Hall M., Ayala E., Samaniego P.
- 2005: Lima, Peru. Conferencia presentada por Edy Ayala en la Escuela Andina de Espectroscopia y Conferencia Internacional de Espectroscopia. Ayala E., Arellano S., Hall M.
- 2005: Instituto de Investigación para el Desarrollo-Francia, Instituto Geofísico EPN, Quito, Ecuador. Conferencista en el Congreso sobre el Tungurahua: Mitigando los riesgos de vivir cerca de un volcán activo. Arellano S., Hall M., Ayala E., Samaniego P.
- Varias notas de prensa en los diarios y revistas locales El Comercio, GAIA, Enlace, entre otros.



Poster presentado en la Asamblea General IAVCEI, Pucon, Chile, 2004