

RESUMEN DE LAS PRINCIPALES TÉCNICAS DE PERCEPCIÓN REMOTA USADAS EN VOLCANES PARA MONITOREAR LAS EMISIONES DE GAS EN LA SUPERFICIE

SUMMARY OF THE MAIN REMOTE SENSING TECHNIQUES USED IN VOLCANOES FOR MONITORING GAS EMISSIONS ON SURFACE

Lizzette A. Rodríguez^{1*} & Patricia Nadeau²

¹Departamento de Geología, Universidad de Puerto Rico – Recinto Universitario de Mayagüez, Mayagüez, Puerto Rico 00681

²American Museum of Natural History, Depts. of Earth and Planetary Science and Education, Central Park West at 79th St., New York, NY 10024

*Autora para contacto: lizzette.rodriguez1@upr.edu

(Recibido: 18/09/2011; aceptado: 26/10/2014)

ABSTRACT: Volcano monitoring seeks to better understand volcanic systems, in order to be able to predict their activity. The monitoring techniques include seismic, deformation, gas, hydrologic, and visual monitoring, among others. Gas monitoring is important, among other reasons, because it provides information about the dynamics and evolution of magmatic and hydrothermal systems. Measurements can be conducted directly or by remote sensing methods (ground-based or satellite-based). Here we focus on the main ground-based remote sensing methods, which are currently used at volcanoes. These include the correlation spectrometer (COSPEC), the DOAS, the ultraviolet camera, and the Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR). Each technique has its advantages and disadvantages, and to understand them, we describe here the general aspects of each one, including methods to conduct the measurements, the sources of error, and some examples of case studies.

Keywords: Sulfur dioxide, DOAS, COSPEC, UV camera, FTIR, volcanic plumes.

RESUMEN: El monitoreo volcánico busca entender mejor los sistemas volcánicos, para poder realizar predicciones de su actividad. Las técnicas de monitoreo incluyen el sísmico, de deformación, de gases, hidrológico, y visual, entre otros. El monitoreo de gases es importante, entre otras razones, porque nos provee información sobre la dinámica y evolución de los sistemas magmáticos e hidrotermales. Las medidas se pueden hacer de forma directa o por métodos de percepción remota (en superficie o satelital). Aquí nos enfocamos en los principales métodos de percepción remota en superficie, que se usan actualmente en volcanes. Estos incluyen el espectrómetro de correlación (COSPEC), el DOAS,

la cámara ultravioleta y el espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Cada una de estas técnicas tiene ventajas y desventajas, y para entenderlas, aquí se describen los aspectos generales de cada una, incluyendo métodos para conducir las mediciones, las fuentes de error y algunos ejemplos de estudios hechos.

Palabras clave: Dióxido de azufre, DOAS, COSPEC, cámara UV, FTIR, plumas volcánicas.

INTRODUCCIÓN

Monitoreo volcánico

La actividad volcánica se puede entender mejor si conocemos el comportamiento y podemos entender los cambios en los sistemas magmáticos y lo que caracteriza el ascenso del magma a la superficie. Para poder lograr esto se utilizan diferentes técnicas de monitoreo volcánico, las cuales estudian diferentes aspectos del sistema, con el objetivo de obtener todos los datos necesarios para entender la actividad. Las técnicas más usadas son el monitoreo sísmico, de deformación, de gases, de temperatura, volcanológico, visual e hidrológico. Este artículo se enfoca en el monitoreo de las emisiones de gases volcánicos, especialmente del dióxido de azufre.

El monitoreo de gases se puede hacer tanto de forma directa, como por percepción remota en superficie y por percepción remota satelital. Aquí resumimos las principales técnicas de monitoreo de gases en superficie, incluyendo información general, los métodos, los errores y algunos ejemplos de casos. Sin embargo, la discusión de estos temas se hace de manera general y referimos al lector a utilizar las referencias que se citan para detalles más específicos de estas aplicaciones.

Dióxido de azufre y otros gases

Las medidas de emisiones de gases volcánicos pueden proveer información importante sobre la dinámica y evolución de los sistemas magmáticos (Stoiber et al., 1983; Aiuppa et al., 2002; Allard et al., 2005; Sawyer et al., 2008a). Los elementos dominantes en una pluma volcá-

nica son C, O, H, S, Cl, Br, F y Si, los cuales entonces se combinan para formar las especies más abundantes de gas: vapor de agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2), ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF). En menores cantidades se puede encontrar también OCS, H_2S y H_2 , y muchas otras especies se encuentran en proporciones traza (Sawyer et al., 2008b). Las variaciones temporales en los flujos y la abundancia de los gases emitidos puede dar importante información sobre su almacenamiento y transporte (Sawyer et al., 2008b).

El SO_2 es típicamente el tercer gas volcánico más abundante, después del H_2O y el CO_2 . También es un componente traza de la atmósfera terrestre y está presente principalmente en la troposfera (Vandaele et al., 1994). La desgasificación de azufre (S) de volcanes es importante en parte porque puede influenciar sustancialmente la evolución magmática, incluso al punto de disparar erupciones (Oppenheimer et al., 2011a). El SO_2 también se asocia ambientalmente con daños a ecosistemas terrestres (especialmente por la acidificación de la lluvia) (Delmelle, 2003) y a la salud humana (Hansell & Oppenheimer, 2006). Las emisiones de S también son relevantes para la química y transferencia de radiación de la atmósfera, particularmente por la acción de aerosoles de sulfato (Lacis et al., 1992). Por lo tanto, el entender la desgasificación de S volcánico nos da información sobre procesos magmáticos, volcánicos e hidrotermales, los impactos del volcanismo en el sistema terrestre, y ciclos biogeoquímicos (Oppenheimer et al., 2011a).

Las erupciones explosivas pueden llevar >1010 kg de S a la estratosfera, mientras que hay emisiones continuas de 'chimenea abierta' y de fumarolas a la troposfera (Oppenheimer et

al., 1998a). El impacto de estas emisiones de SO₂ y aerosoles de sulfato en concentraciones relativamente bajas a la troposfera (pasivas) no se ha estudiado mucho, pero su contribución se debe conocer si se quiere cuantificar las emisiones antropogénicas y sus efectos climáticos (Robock, 2003). Existe mucha incertidumbre en las medidas de emisiones pasivas, incluyendo aquellas de volcanes que son monitoreados. Esta incertidumbre se propaga a los estimados de emisiones globales de SO₂ volcánico, en los cuales ya existen incertidumbres causadas por el bajo porcentaje de volcanes activos de los cuales se tienen datos (p. ej.: 20%, Andres & Kasgnoc, 1998). Estudios previos han estimado un rango de emisiones volcánicas globales de 1,5 y 50 Tg yr⁻¹ SO₂ (de Tabla 5, Andres & Kasgnoc, 1998), el cual incluye tanto desgasificación pasiva como explosiva. El rango de estimados es una indicación de la incertidumbre en los cálculos de emisiones globales anuales de SO₂.

Además de las especies ya mencionadas, otras especies en las plumas volcánicas que se han medido, sobre todo con las nuevas técnicas, son el óxido de bromo (BrO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). Ambas se forman en la pluma. El BrO se detectó por primera vez en la pluma troposférica emitida por el volcán Soufrière Hills, Montserrat (Bobrowski et al., 2003). La formación de BrO es consistente con la química heterogénea rápida de halógenos, la cual envuelve aerosoles de sulfato en la pluma (Oppenheimer et al., 2006). El BrO, en consecuencia, no se detecta usualmente en plumas más jóvenes de unos pocos minutos (Oppenheimer et al., 2006; Bobrowski & Platt, 2007; Bobrowski et al., 2007). La importancia de medir esta especie es que tiene un impacto en el ozono atmosférico. Especies de nitrógeno, como NO₂, se piensa que se generan por fijación térmica de nitrógeno atmosférico en la superficie caliente de la lava (Sawyer et al., 2008b). El N₂ reacciona con O₂ para formar NO, que luego reacciona rápidamente con oxidantes, como O₃ y OH, para producir NO₂ (y HNO₃ si ocurre más oxidación) (p. ej.: Hubler et al., 1992; Huebert et al., 1999; Atkinson et al., 2004; Mather et al., 2004).

Absorción de radiación

La mayoría de los gases absorben radiación en ciertos largos de onda, específicos a la estructura molecular del gas. La radiación que se absorbe se usa para excitar niveles de energía electrónicos, vibracionales y rotacionales, o una combinación de estos. En gases monoatómicos, los niveles de energía tienden a seguir secuencias que producen líneas de absorción (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). En gases biatómicos y moléculas más grandes, los niveles de energía tienden a ser agrupados en secuencias que producen bandas de absorción, como por ejemplo, grupos de líneas de absorción, que pueden o no ser resueltas espectroscópicamente. Las secuencias de bandas son específicas para cada gas, por lo tanto ninguna es exactamente igual a otra. Luego de la absorción la radiación puede ser re-emitida en el mismo largo de onda, a largos de onda mayores o ser transformada en calor (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

El uso de la espectroscopía de absorción para medir las concentraciones de gas en la atmósfera (incluyendo gases volcánicos) se basa en la aproximación a la ecuación de transferencia de radiación, que resulta en la Ley de Absorción de Beer-Lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-L\sigma(\lambda)c) \quad (1)$$

Esta ley fue presentada en diversas formas por Pierre Bouguer (1729), Johann Heinrich Lambert (1760) y August Beer (1852). Describe la absorción de radiación ($I_0(\lambda)$ e $I(\lambda)$) a medida que esta pasa a través de una capa de grosor L (longitud de trayecto), donde la especie (con una sección transversal de absorción $\sigma(\lambda)$ en el largo de onda λ) está presente en una concentración c (Platt, 1994; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Platt & Stutz, 2008) (Fig. 1). $I(\lambda)$ es la intensidad de radiación observada en el largo de onda λ , mientras que $I_0(\lambda)$ es la intensidad de radiación original, antes de la interacción con la muestra. Esta ecuación forma la base de la mayoría de las medidas analíticas de gases en laboratorio, usando instrumentos espectroscópicos (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

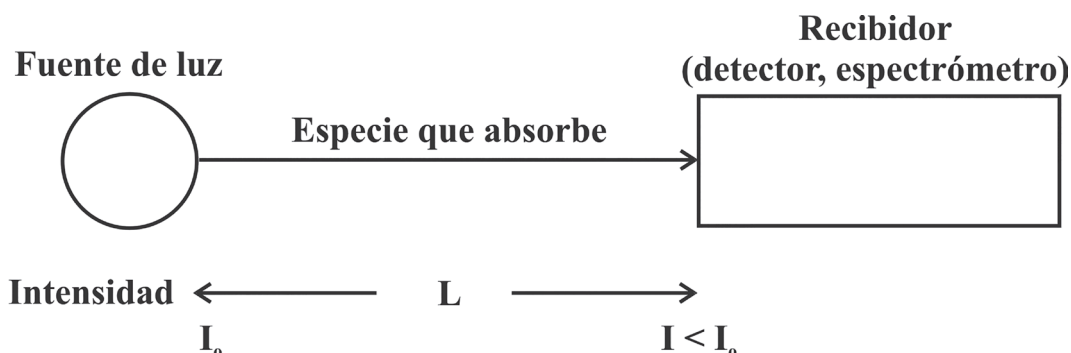


Fig. 1: Diagrama que muestra cómo una especie absorbe radiación a medida que pasa por una capa de grosor L , según la Ley de Beer-Lambert (modificado de Platt, 1994).

TÉCNICAS DE MONITOREO DE GAS EN SUPERFICIE (POR PERCEPCIÓN REMOTA)

Para poder cuantificar la emisión de SO_2 y otros gases volcánicos, se puede medir su masa y su flujo (cantidad emitida en un periodo de tiempo). Las tasas de emisión de SO_2 volcánico se determinan comúnmente midiendo transectos perpendiculares de la pluma volcánica mediante técnicas de espectroscopía en superficie. El producto que se obtiene al multiplicar el ancho de la pluma (que incluye el número total de moléculas dentro de una rebanada de la pluma del gas) medida perpendicularmente a su dirección de transporte, por la velocidad de la pluma, es lo que determina la tasa de emisión. En esta sección describimos los cuatro instrumentos más usados para medir gases volcánicos en superficie. Estos son el espectrómetro de correlación o COSPEC, el espectrómetro ultravioleta pasivo (DOAS o DOAS pasivo), la cámara ultravioleta (UV) y el espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR). Estos instrumentos pueden medir diferentes especies, como el SO_2 , HCl, HF, NO_2 , BrO, etc. Existen también técnicas de láser para medidas de plumas volcánicas, como el LIDAR (“light detection and ranging”) y el LIDAR de absorción diferencial (DIAL), que miden la composición atmosférica como función de la distancia de propagación de la luz a lo largo de la trayectoria del haz (Oppenheimer et al., 2011a).

COSPEC

El instrumento de percepción remota más usado para detectar y cuantificar tasas de emisión de SO_2 de volcanes y algunos contaminantes atmosféricos en las últimas décadas es el espectrómetro de correlación (COSPEC) (Fig. 2). Este mide la radiación proveniente de la luz solar dispersada por la atmósfera y se aprovecha de la absorción selectiva de radiación UV que tiene el SO_2 entre 300 y 330 nm (Stoiber et al., 1983; Williams-Jones et al., 2008). El espectro de absorción electrónica de SO_2 provee una huella contra el trasfondo de luz UV en el cielo. Esta técnica de espectroscopía UV (como también la del DOAS pasivo) elimina el problema de tener que alinear de forma precisa el espectrómetro con respecto a la fuente de luz (Oppenheimer et al., 2011a). Aunque el COSPEC no se produce actualmente, en muchos volcanes aún está en uso (p. ej.: Rodríguez et al., 2004) y es importante conocer sus características y funcionamiento.

El diseño óptico del COSPEC consiste de componentes ópticos frontales (telescopio, adaptador de 45° , etc.), componentes ópticos en el medio o sección del policromador (entrada, espejos, rejilla, etc.) y componentes ópticos en la parte de atrás (disco de cuarzo, fotomultiplicador, celdas de calibración, filtros, etc.) (Millán, 2008). La rejilla (o malla de dispersión) divide o dispersa el rayo incidente en sus componentes espectrales o

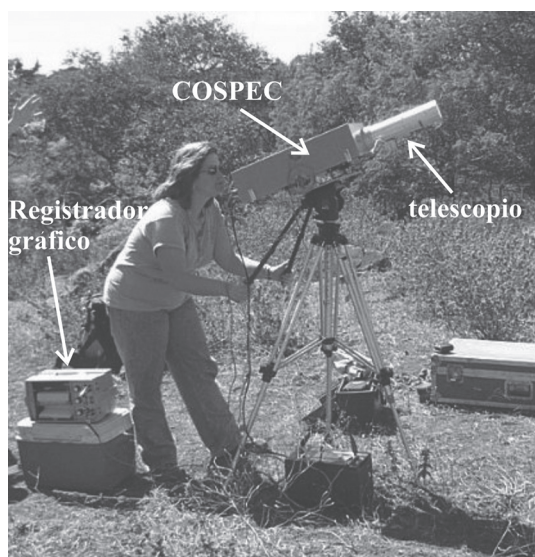


Fig. 2: Foto mostrando una configuración del COSPEC, con el telescopio apuntando hacia una pluma horizontal del volcán Fuego, Guatemala. Se puede ver el tamaño del instrumento, incluyendo su telescopio, además del trípode, el registrador gráfico y la batería. Foto por Y. Branán.

‘colores’. Cada uno de estos emerge de la rejilla en rayos casi paralelos, pero separados angularmente según determinados por los parámetros de la rejilla, y forman entonces la irradiancia espectral. Un elemento de enfoque recoge los rayos que divergen y los enfoca al plano de salida del policromador, para hacer el espectro, que sería una imagen de la apertura de entrada para cada largo de onda transmitido por el sistema (Millán, 2008). Las celdas de calibración contienen cantidades seleccionadas de SO_2 . Tradicionalmente el producto cL (de la ecuación Beer-Lambert) se ha expresado como una columna del gas, por ejemplo en partes por millón a lo largo de una longitud del trayecto (ppm m) o número de moléculas por unidad de área (molec/cm^2). Para el SO_2 el factor de conversión es: $1 \text{ ppm m} = 2708 \mu\text{g m}^{-2}$, a 15°C (Millán, 2008). El campo de visión (FOV) del COSPEC es la imagen de la apertura de entrada formada por el telescopio sobre el trasfondo. Otros detalles sobre los componentes del COSPEC han sido discutidos por otros autores y resumidos por Millán (2008).

Metodología

El COSPEC (Fig. 2) mide el SO_2 como una carga que se expresa en unidades de concentración multiplicada por la longitud de trayecto (ppm m). Para esto, utiliza dos celdas de calibración con concentraciones conocidas de SO_2 . Los datos se van recolectando en forma análoga (como un voltaje) y tradicionalmente se usa un registrador gráfico, el cual está conectado al COSPEC. Recientemente también se han desarrollado instrumentos que permiten que se recolecten los datos de forma digital o que se usen convertidores análogo-digital y una computadora para digitalizar los datos (Williams-Jones et al., 2008). Las cantidades de columna verticales de SO_2 (en ppm m) son entonces integradas para obtener la cantidad total de SO_2 en una sección de dos dimensiones de la pluma o transecto (en ppm m^2). Las tasas de emisión o masa de SO_2 emitida por unidad de tiempo, en kilogramos por segundo (kg s^{-1}) o toneladas métricas por día (t d^{-1}), se obtienen multiplicando las cantidades integradas por el valor promedio de la velocidad del viento (p. ej.: en m s^{-1}) (Stoiber et al., 1983; Millán, 1980; Williams-Jones et al., 2008).

Los siguientes pasos resumen el cálculo de tasas de emisión de SO_2 , especificando las unidades más usadas (aplica también al DOAS):

- Resultado del procesamiento inicial:
 $\text{ppm} \cdot \text{m}$
 Ancho de pluma: m
 Velocidad de pluma: $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Resultado del procesamiento inicial x Ancho de pluma = sección transversal de pluma de SO_2
 $(\text{ppm} \cdot \text{m}) (\text{m}) = \text{ppm} \cdot \text{m}^2$
 - Conversión a kg/m :
 (densidad de gas SO_2 : $2,86 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$; factor de corrección STP: $273/293$)
 $(\text{ppm} \cdot \text{m}^2) (2,86 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$
 $(273/293) (10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1})$
 $= X \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$

- sección transversal de pluma de SO₂ x
 velocidad de pluma = tasa de emisión de SO₂
 $(X \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}) (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
 $= Y \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$
 • Conversión a toneladas métricas por día
 $(\text{t} \cdot \text{d}^{-1})$:
 $(Y \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}) (10^{-3} \text{ t} \cdot \text{kg}^{-1}) (86\,400 \text{ s} \cdot \text{d}^{-1})$
 $= Z \text{ toneladas} \cdot \text{día}^{-1}$

Las técnicas para medir la pluma y cuantificar las tasas de emisión de SO₂ incluyen:

(1) medidas estacionarias para escanear la pluma con el COSPEC montado en un trípode: escaneo vertical cuando la pluma se mueve horizontalmente, escaneo horizontal cuando la pluma asciende verticalmente, o incluso medidas estáticas sobre la chimenea (Figs. 3a y 3b) (Rodríguez et al., 2004; Williams-Jones et al., 2008). La geometría de la pluma es más difícil de determinar cuando se hacen medidas estacionarias, por lo que hay que realizar más correcciones geométricas. Para las correcciones es importante registrar el ángulo al que apunta el telescopio y los ángulos verticales o horizontales a los cuales se mueva el telescopio cuando escanea la pluma (Fig. 4), además de conocer el azimut de la pluma. Aunque se pueden hacer muchos transectos de la pluma con esta técnica, cuando comparamos con las técnicas (2) a (4), la confianza en los resultados obtenidos por medidas estacionarias es generalmente menor a la que se tiene en los obtenidos por técnicas móviles (Rodríguez et al., 2004; Williams-Jones et al., 2008). Sin embargo, las medidas estacionarias son muchas veces las únicas posibles, ya sea por ejemplo por el acceso al volcán, porque no hay carreteras, o porque no hay posibilidad de utilizar las otras técnicas móviles.

(2) transectos de la pluma desde un vehículo (Fig. 5a): Las medidas se pueden hacer también caminando o a caballo, si no hay carreteras disponibles. En el caso de las caminatas sólo se deben hacer si las demás técnicas no se pueden utilizar y si las plumas son pequeñas. Como las carreteras cerca de los volcanes la mayoría de las veces no son derechas o perpendiculares a la pluma, un transecto se divide en segmentos para así corregir

la desviación de la perpendicularidad del segmento con respecto a la columna, y se mide el azimut de cada segmento usando un mapa (Williams-Jones et al., 2008).

(3) transectos de la pluma desde un avión o helicóptero: Estas medidas tienen la ventaja de que la geometría de la pluma se puede definir con mayor exactitud porque se puede medir de forma perpendicular o casi perpendicular a la dirección de la pluma. También tienen la ventaja de que se pueden hacer muchos transectos en un tiempo corto, y a diferentes distancias de la chimenea. La desventaja principal es que el alquiler de aviones y helicópteros es costoso, además de que no necesariamente están disponibles en todos los lugares (Williams-Jones et al., 2008). Si la pluma está muy baja, este método no se puede utilizar. En el caso del uso de helicópteros, las aspas del rotor causan interferencia si se apunta directamente hacia arriba con el COSPEC (Williams-Jones et al., 2008). Para reducir esta interferencia, se han hecho medidas en que el campo de visión del telescopio es oblicuo al plano de las aspas del rotor (Caltabiano et al., 1992).

(4) transectos de la pluma desde un bote: Estas medidas también tienen la ventaja de que la geometría de la pluma se puede definir con mayor exactitud. El instrumento se debe instalar en un área protegida para prevenir el contacto con agua salada, dependiendo de las condiciones marítimas (Williams-Jones et al., 2008). Es importante mantener una velocidad de movimiento del bote que permita que no se mueva mucho de lado a lado, para no afectar las medidas.

En todas las técnicas mencionadas se hacen calibraciones de las celdas de gas antes y después de cada transecto. Para las técnicas (2) a (4) el uso de un GPS para rastrear el camino que está llevando el vehículo, avión, helicóptero, bote, etc., puede facilitar las medidas. La dirección de la pluma se determina asumiendo que el punto de mayor concentración de SO₂ en el registro gráfico representa el centro de la pluma. Se debe mantener una velocidad constante al hacer los transectos, lo cual dependerá del ancho de la pluma (Williams-Jones et al., 2008). Por ejemplo, si la pluma es

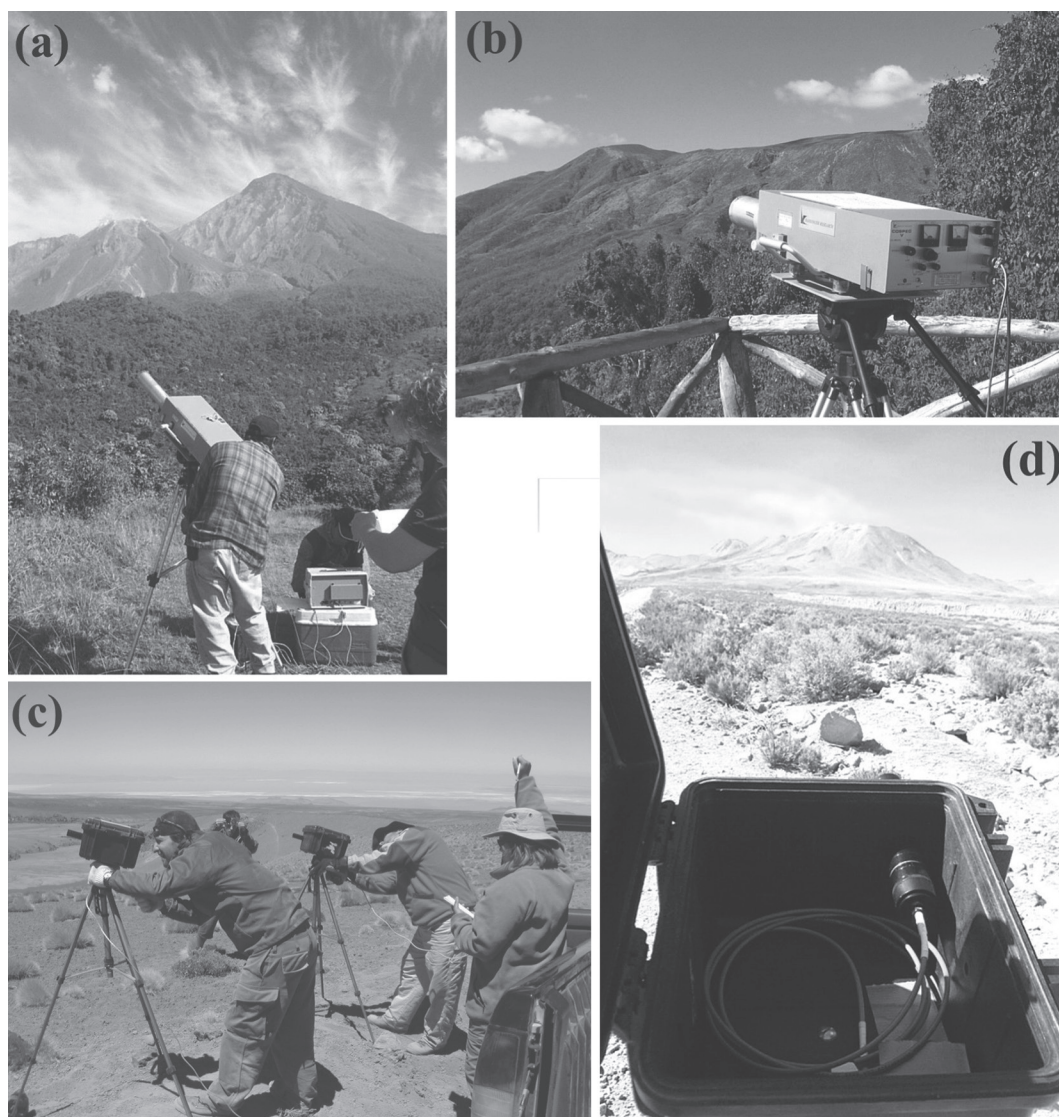


Fig. 3: Fotos mostrando configuración para medidas estacionarias con el COSPEC: (a) Volcán Santiaguito, Guatemala y (b) Volcán Santa Ana, El Salvador, y el mini-DOAS: (c) y (d) Volcán Láscar, Chile.

estrecha la velocidad debe ser menor y si la pluma es ancha la velocidad debe ser más alta. Siempre se debe tratar de medir en lo posible un transecto que contenga una misma porción de gas, lo cual por consiguiente dependerá también de la velocidad de la pluma (Rodríguez et al., 2008). En el caso del uso de vehículos, el estado de las carreteras afecta el que se pueda mantener la velocidad constante. Además de

esto también las medidas serán afectadas si hay árboles que interfieran, porque bloquean la radiación UV (Williams-Jones et al., 2008). Algo que siempre hay que tomar en cuenta es que para todas las técnicas es necesario que el transecto cubra el ancho completo de la pluma y por lo tanto haya 'cielo azul' a ambos lados cuando se mide. Esto es de particular importancia cuando la pluma está casi en el suelo.

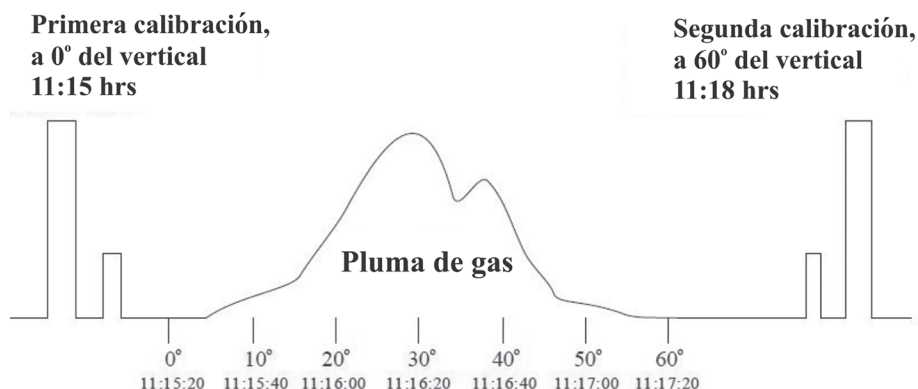


Fig. 4: Ejemplo de un registro gráfico para un transecto a través de una pluma, usando medidas estacionarias. Se deben registrar el grado de inclinación y el tiempo en el registro gráfico antes y después de medir. En el ejemplo, 0° se refiere a un punto arbitrario de comienzo con el campo de visión del COSPEC fuera de la pluma, y por lo tanto es independiente del ángulo entre el COSPEC y el suelo. En el ejemplo se está escaneando verticalmente, a 0,5°/s (modificada de Fig. 26 de Williams-Jones et al., 2008).

Es importante que antes de comenzar las mediciones se determine la técnica que se utilizará, dependiendo sobre todo del acceso al volcán y de la dirección de la pluma. Lo ideal es hacer las medidas lo más cerca posible a la fuente, para reducir los efectos de dispersión y dilución de la pluma (Williams-Jones et al., 2008; Rodríguez et al., 2008). Sin embargo también hay que considerar que la pluma tiende a ser más heterogénea cerca del volcán. En la mayoría de las veces es difícil alcanzar un balance y conducir las medidas desde un

lugar ideal, al menos que se hagan medidas aéreas, donde hay mayor libertad de cambiar la localización del COSPEC.

Análisis de errores

El COSPEC ha tenido un rol importante en muchas erupciones y crisis volcánicas, y los datos han provisto una base para la evaluación de tasas de emisión volcánicas a nivel global a la



Fig. 5: Fotos mostrando configuración para medidas vehiculares con (a) el COSPEC (Foto por L. Rodríguez, Volcán Pacaya, Guatemala) y (b) el FLYSPEC (Foto por J.L. Palma).

atmósfera (Stoiber et al., 1987; Graf et al., 1997, 1998; Andres & Kasgnoc, 1998). Sin embargo, este tiene varias limitaciones, incluyendo su tamaño y peso (incluye la pieza del espectrómetro, un trípode grande para aguantar el peso, registrador de datos, baterías de auto, etc.) (Fig. 2) y el alto costo de servicio y remplazo (Galle et al., 2002). El COSPEC, como todas las técnicas que miden radiación UV, sólo puede tomar medidas durante el día.

El COSPEC está sujeto a varias fuentes de error, incluyendo: incertidumbre en los valores de velocidad del viento (que representan la velocidad de la pluma), dispersión y absorción de radiación UV por otros componentes de la pluma (p. ej.: ceniza y H₂O), y la geometría de la pluma (Millán, 1980; Stoiber et al., 1983). El error depende también de la técnica empleada en el campo y el método de procesamiento (Rodríguez et al., 2004). Es importante considerar también la presencia de nubes y neblina. Si la pluma está sobre la nube, la dispersión de rayos UV pasando a través de la pluma y la nube puede causar que aparezca una nube secundaria en el registro gráfico, aumentando entonces la emisión total de SO₂ medida (Williams-Jones et al., 2008). Se debe por lo tanto medir en días claros o cuando las nubes estén sobre la pluma.

Diferentes autores han discutido los errores envueltos en las medidas de COSPEC (Stoiber et al., 1983; Williams-Jones et al., 2008; Edmonds et al., 2003a, b; Rodríguez et al., 2004). Estos están en el rango entre $\pm 13\%$ y $\pm 42\%$, incorporando errores instrumentales y de metodología (Stoiber et al., 1983; Williams-Jones et al., 2008). Los errores relacionados con las técnicas usadas para medir (p. ej.: estacionarias, vehiculares, aéreas) hacen que estos porcentajes puedan ser aún mayores (Rodríguez et al., 2004). El error total en las medidas de COSPEC (y de los demás instrumentos) se calcula como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores individuales, para errores positivos y negativos. Los errores relacionados con el COSPEC se resumen en el cuadro 1. Es importante siempre considerar que es necesario analizar las condiciones específicas en las que se mide y modificar entonces los porcentajes de acuerdo con ellas.

Al trabajar con instrumentos que miden en las regiones UV-visible del espectro electromagnético, como lo es el COSPEC y el DOAS pasivo (a ser discutido en la próxima sección), también se deben considerar los efectos relacionados al cambio espectral de las radiancias de trasfondo en función de la elevación solar y el área del cielo que es usada (Millán, 2008): (1) existe una variación pronunciada en el contenido espectral de la radiación, la cual es casi simétrica con respecto al Sol de mediodía, (2) hay una variación anual causada por cambios por temporada en la cantidad de ozono atmosférico, y (3) la mayoría de los tipos de nubes actúan como buenos difusores de radiación solar.

Estudios de casos

Debido a que el COSPEC ha sido el instrumento más usado durante las últimas cuatro décadas para medir SO₂, existen numerosos ejemplos de su uso en volcanes a través del mundo. Aquí describimos tres de ellos basándonos en Stix et al. (2008), quien resume los datos de algunos de los volcanes donde se ha utilizado el COSPEC por más tiempo y donde sus datos han ayudado a entender mejor la actividad volcánica.

En el volcán Etna, Italia, las primeras medidas con COSPEC se hicieron en la década de los setentas del siglo XX y mostraron que el volcán produce grandes cantidades de SO₂ y otros gases (Haulet et al., 1977; Malinconico, 1979). Por ejemplo en el 1977 se observaron aumentos en SO₂ entre 2-5 días antes de erupciones de ceniza y “cortinas de fuego” en la cumbre (Fig. 6). Estos aumentos antes y durante las erupciones eran seguidos por disminuciones rápidamente después (Malinconico, 1979). Los resultados llevaron a Malinconico (1979) a sugerir que los flujos de SO₂ correlacionan positivamente con el nivel de magma en el conducto central, lo que se puede utilizar entonces para predecir erupciones. Desde 1987, las medidas se han conducido por técnicas vehiculares. Caltabiano et al. (1994) observaron, por ejemplo, que cuando el conducto estaba abierto, el nivel de magma y la cantidad de temblores correlacionaban positivamente con los flujos de

Cuadro 1

Errores en las mediciones con COSPEC

Errores instrumentales	
Concentraciones de celdas de calibración – con base en el COSPEC V	±2% ^a (usando celdas de 339,2 ppm · m)
Error al leer el registro gráfico	±2% ^a
Errores de técnica	
Velocidad variable de vehículo o avión	±5% ^a
Errores en la velocidad del viento	
	±0-60% o mayor ^a -5%, +30% ^b
Error en determinación de distancia (relacionado con el cálculo del ancho y dirección de la pluma)	
	±5% (promedio) ^c ±10% (peor caso) ^c

^a basado en Williams-Jones et al., 2008

^b basado en Edmonds et al., 2003a

^c basado en Stoiber et al., 1983

SO₂. Esto los llevó a concluir que los niveles de magma y el aumento en temblores resultan de aumentos en vesiculación y desgasificación.

En volcanes como Masaya, en Nicaragua, las medidas de COSPEC se conducen desde un vehículo, debido a lo bajo que la pluma viaja. La zona al oeste del volcán ha sufrido por mucho tiempo los efectos de los gases ácidos, como el

SO₂ (Stoiber et al., 1986; Delmelle et al., 1999). Stoiber et al. (1986) observaron correlaciones entre las emisiones de SO₂ y las mareas en el curso de un día. Esta relación se piensa que surge porque es un sistema abierto y por lo tanto es más sensitivo a la influencia de los cambios mareales en la Tierra. Los resultados del COSPEC también han sido comparados con medidas de microgravedad durante la

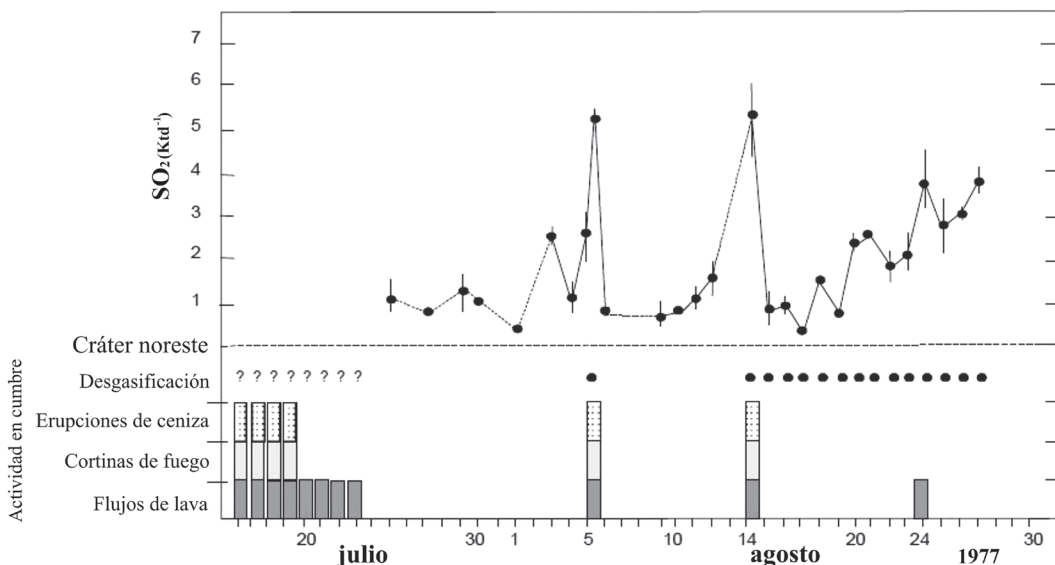


Fig. 6: Ejemplo de datos obtenidos con el COSPEC (flujos de SO₂), para Mt. Etna, Italia, en julio-agosto de 1977 (Malinconico, 1979), en comparación con los periodos de desgasificación en la cumbre, erupciones de ceniza, cortinas de fuego y flujos de lava. Los dos picos de SO₂ se correlacionan con aumentos en la actividad en la cumbre (modificada de Fig. 7 de Stix et al., 2008).

crisis que comenzó en 1993 (Rymer et al., 1998; Williams-Jones et al., 2003). Observaron que los cálculos de pérdida de masa derivados de ambas técnicas fueron iguales, lo cual los llevó concluir que la pérdida de masa era resultado de la desgasificación progresiva.

La erupción de Mte. Pinatubo, Filipinas, en julio de 1991, fue una de las erupciones más grandes del siglo XX. Luego de su reactivación en marzo de 1991, se comenzaron a realizar medidas de COSPEC en helicópteros y aviones el 13 de mayo (Stix et al., 2008). Los valores iniciales fueron de $5,8 \text{ kg s}^{-1}$ (500 t d^{-1}), lo que indicó la presencia de magma (Daag et al., 1996). Se registró un aumento significativo para finales de mayo, cuando se alcanzaron los $\sim 58 \text{ kg s}^{-1}$ (5000 t d^{-1}), lo que indicó que el magma estaba ascendiendo o que estaba desgasificando activamente, o ambos. Para principios del mes de junio se registró una disminución con mínimos de 3 kg s^{-1} (260 t d^{-1}), lo que indicó que probablemente el sistema se estaba sellando (Daag et al., 1996). Esto a su vez estuvo seguido por un aumento aún mayor, en que los flujos de SO_2 alcanzaron los 156 kg s^{-1} ($13\,500 \text{ t d}^{-1}$) el 10 de junio y lo cual se interpretó como una señal de que se acercaba una gran erupción (Fig. 7) (Daag et al., 1996). Posterior a esto no se pudieron tomar más medidas en superficie.

Espectrómetro UV pasivo

El espectrómetro UV pasivo (DOAS pasivo) es un instrumento desarrollado recientemente para la medida de emisiones de SO_2 y otros gases volcánicos, en el cual la luz UV del Sol, dispersada por aerosoles y moléculas en la atmósfera, se recolecta por medio de un telescopio (Fig. 8) (Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a). En estudios previos y dependiendo de la configuración, se le ha llamado de diferentes formas, por ejemplo mini-DOAS, FLYSPEC y MUSE (Edmonds et al., 2003a; Horton et al., 2006; Rodríguez et al., 2008). La absorción característica del SO_2 está aproximadamente en el rango de $\sim 300\text{-}315 \text{ nm}$. En general, el límite de detección del instrumento es de $\sim 5\text{-}10 \text{ ppm m}$, por lo que puede detectar flujos mínimos de hasta $0,3\text{-}0,7 \text{ kg/s}$ ($25\text{-}60 \text{ t/d}$) (Edmonds et al., 2003a).

Metodología

El DOAS pasivo usa el método de Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial (DOAS, acrónimo en inglés) (Platt, 1994; Platt & Stutz, 2008). DOAS es un método para determinar concentraciones de gases traza midiendo sus estructuras de absorción de banda estrecha en las regiones espectrales UV y visible (Platt, 1994; Platt & Stutz, 2008). Es una modificación de la Ley de Beer-Lambert ($I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-L\sigma(\lambda)c)$), ya descrita en una sección anterior. La verdadera intensidad I_0 es difícil de determinar en la atmósfera, debido a que no tan sólo está presente la especie que buscamos medir, sino que ocurre absorción por otros gases traza y ocurre dispersión por moléculas de aire y partículas de aerosoles. La técnica DOAS utiliza las características espectrales de la absorción por los gases traza y de los procesos de extinción por aerosoles para separar las estructuras espectrales de banda ancha y de banda estrecha en un espectro de absorción y así aislar las absorciones de banda estrecha. El espectro ancho entonces se utiliza como un nuevo espectro de intensidad I_0' y la ecuación se puede aplicar a las absorciones de banda estrecha (Platt & Stutz, 2008). Por esta razón lo que medimos es la absorción diferencial y es importante medir la intensidad de radiación en múltiples largos de onda. En el caso de σ , se usa una σ diferencial calibrada y ajustada al instrumento.

Durante una medida, la luz se transfiere desde el telescopio al espectrómetro, por medio de una fibra óptica de cuarzo. Ahí se realiza la separación en las diferentes componentes espectrales mediante una rejilla, y se registra el espectro típicamente en un detector CCD. Diferentes científicos han discutido en mayor detalle las características del espectrómetro UV y la técnica DOAS (p. ej.: Platt, 1994; Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a; McGonigle, 2005; Platt & Stutz, 2008). La Figura 8 muestra un ejemplo de la configuración del espectrómetro UV, el cable de fibra óptica y el telescopio. En la siguiente sección se describirán algunas configuraciones de equipos DOAS.

El DOAS pasivo, como el COSPEC, se usa para hacer transectos de la pluma volcánica, de forma perpendicular a su dirección de transporte.

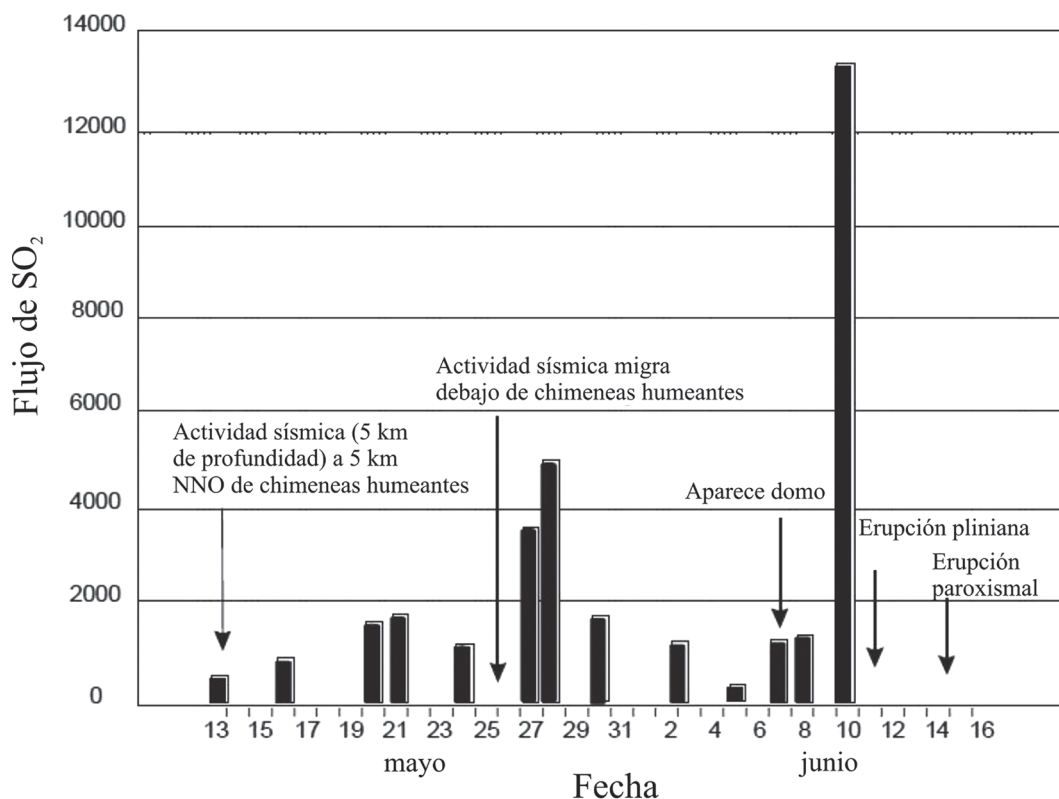


Fig. 7: Ejemplo de datos obtenidos con el COSPEC (flujos de SO₂), para Mte. Pinatubo, Filipinas, en mayo-junio de 1991 (Daag et al., 1996). Se pueden observar las diferencias entre los valores por ejemplo en junio 5 versus junio 10, unos días antes de su erupción paroxismal (modificada de Fig. 16 de Stix et al., 2008).

Para obtener cantidades de columna de SO₂, se pueden usar métodos estacionarios (para escanear la pluma) (Fig. 3c y 3d), vehiculares (Fig. 5b), de caminata, en helicóptero (Fig. 9), en avión o en bote (Fig. 10), dependiendo de la geometría de la pluma, acceso a carreteras que viajan bajo la pluma, y fondos para tiempo de alquiler de aviones o helicópteros, entre otros. Para transectas de helicóptero, la técnica del DOAS pasivo (a diferencia del COSPEC) tiene la ventaja de que no se observa interferencia en los espectros porque las aspas del rotor corten la línea de visión del telescopio orientado al cenit (Galle et al., 2002). Los detalles sobre las diferentes técnicas de medición fueron descritos en la metodología del COSPEC. En el caso del DOAS, se han desarrollado estaciones de monitoreo en instalaciones fijas que escanean el cielo de forma continua, en un plano que intersecta la pluma (Fig. 11) (Oppenheimer et

al., 2011a). Se han instalado redes continuas en diferentes volcanes, incluyendo Soufrière Hills, Montserrat (Edmonds et al., 2003a), Tungurahua, Ecuador (Arellano et al., 2008), Estrómboli, Italia (Burton et al., 2009) y Etna, Italia (Salerno et al., 2009a; 2009b).

El procedimiento para el cálculo de la concentración por longitud de trayecto (ppm m) o las cantidades de columna verticales de SO₂ (Fig. 12), teniendo como base los datos espectrales crudos, sigue una serie de pasos. Luego de la remoción del ruido instrumental (“espectro oscuro” que se obtiene cubriendo el telescopio completamente para eliminar la entrada de luz), cada espectro se normaliza por un espectro de “cielo azul” adquirido fuera de la pluma (“espectro de trasfondo”), eliminando entonces la absorción y dispersión por fuentes no volcánicas (Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a) y las

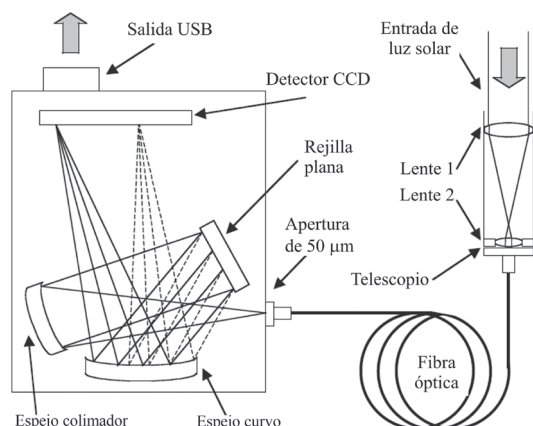


Fig. 8: Configuración del espectrómetro UV (DOAS), cable de fibra óptica y telescopio (no a escala). Los rayos dentro del espectrómetro, representados por líneas entrecortadas y sólidas, corresponden a los pasos ópticos de la luz en dos largos de onda. Esto demuestra cómo el espectrómetro dispersa la luz en el CCD (modificada de Fig. 1 de Galle et al., 2002).

interferencias causadas por la estructura espectral solar (líneas Fraunhofer) (Oppenheimer et al., 2011a). Utilizando la ecuación modificada de la Ley de Beer-Lambert, el logaritmo negativo es el espectro de absorbancia diferencial y contiene la absorbancia por gases volcánicos solamente. Los espectros de absorbancia son filtrados utilizando los procedimientos estándar de evaluación de DOAS (Platt, 1994; Platt and Stutz, 2008). Los espectros son luego ajustados a un espectro de referencia para SO_2 (único para cada espectrómetro), usando un algoritmo no lineal de mínimos cuadrados

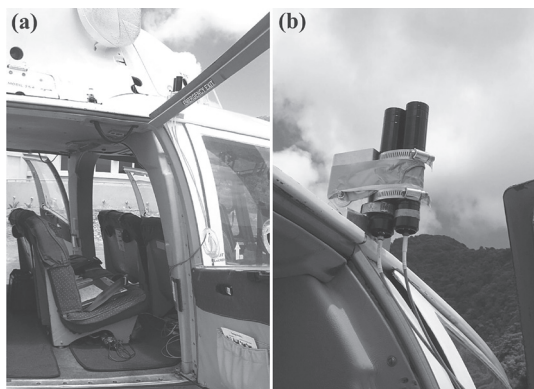


Fig. 9: Fotos mostrando configuración para medidas en helicóptero con el DOAS, en el volcán Soufrière Hills, Montserrat (9b está basada en la Fig. 2b de Rodríguez et al., 2008).

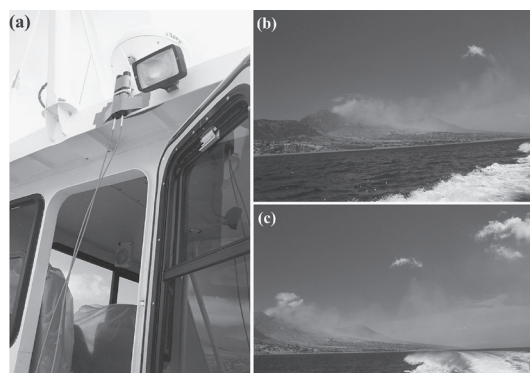


Fig. 10: Fotos mostrando (a) configuración de telescopios para medidas en bote con el DOAS en el volcán Soufrière Hills, Montserrat, (b) y (c) pluma volcánica viajando a elevación baja.

(Galle et al., 2002) o son correlacionados con celdas de calibración (Horton et al., 2006). El espectro de referencia de SO_2 se deriva de un espectro de laboratorio de alta resolución (Vandaele et al., 1994), convolucionado con la función de forma de línea del espectrómetro. La figura 13 muestra secciones transversales de absorción para diferentes gases, en las regiones visible y UV, obtenidas por experimentos de laboratorio (Oppenheimer et al., 2011a).

Al igual que se describió para el procesamiento de los datos del COSPEC, las cantidades de columna verticales de SO_2 (en ppm m) son integradas para obtener la cantidad total de SO_2 en una sección de dos dimensiones de la pluma (en ppm m^2 , o kg m^{-1}). Las tasas de emisión, en kg s^{-1} o t d^{-1} , se obtienen multiplicando las cantidades integradas por el valor promedio de la velocidad del viento. El uso del DOAS ha provisto la primera indicación real y consistente de que las tasas de emisión de SO_2 varían en periodos de tiempo de hasta minutos u horas, lo cual se puede entonces correlacionar con la actividad volcánica (Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a).

Configuraciones de equipos DOAS

En una de las muchas configuraciones de DOAS pasivos (en este caso usando espectrómetros USB de *Ocean Optics, Inc.*), los componentes ópticos y

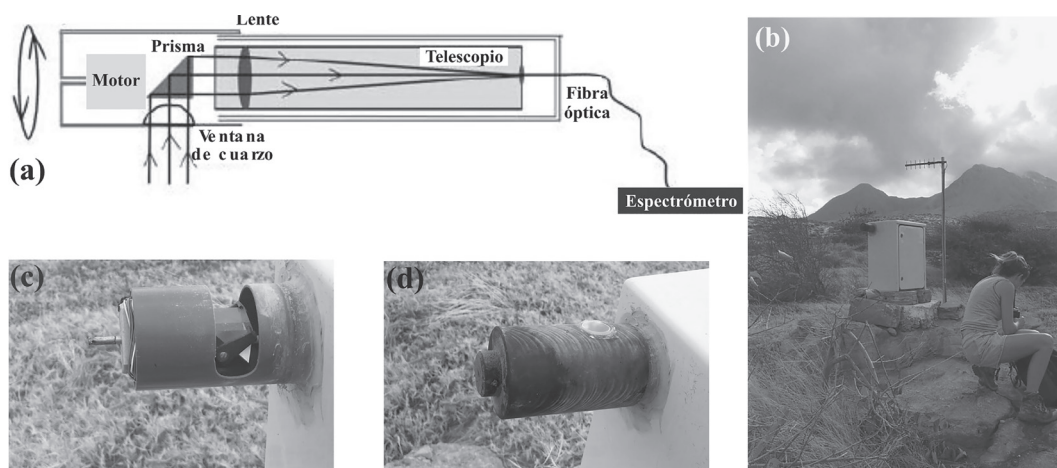


Fig. 11: (a) Configuración óptica de un instrumento de tipo escáner, específicamente el que se utiliza en el Observatorio Volcanológico de Montserrat. El prisma y la cubierta protectora son rotados alrededor del eje óptico del telescopio, de manera que escanean el campo de visión del instrumento en un plano perpendicular al eje óptico (basado en Fig. 2 de Edmonds et al., 2003a). (b) Foto de la estación de mini-DOAS continuo en Brodericks (a ~4,3 km de la chimenea), con el volcán Soufrière Hills detrás. (c) Acercamiento de la pieza frontal del telescopio, mostrando el prisma y el motor. (d) Foto que muestra la cubierta protectora de la pieza frontal del telescopio, con la ventana de cuarzo, por donde entra la luz.

electrónicos del espectrómetro y el detector están contruidos en una unidad de dimensiones de 89 mm x 64 mm x 34 mm (0,2 kg), que obtiene su energía (requiere 1 W) a través del puerto USB de una computadora portátil, que también permite la transferencia de datos (Galle et al., 2002) (Fig. 14). Este “mini-DOAS” puede recolectar más de un espectro por segundo, dependiendo del tiempo de integración (tiempo de exposición de un espectro individual) y el número de espectros que se promedien. Cuando se adquiere un espectrómetro, se tiene que especificar el largo de onda de interés, escogiendo el tipo de rejilla óptimo para la especie que se va a medir, en este caso SO_2 . El rango de largos de onda se escoge entonces con base en la especie de interés y es generalmente de ~170 nm. La rejilla utilizada y el tamaño de la apertura controlan la resolución óptica, que en estudios previos ha sido de alrededor de ~0,32-0,44 nm (Rodríguez et al., 2008). El espectrómetro tiene una rejilla plana (variable) con eficiencia mejorada entre 200 y 400 nm y una apertura de 50- μm . El campo de visión (FOV) de este “mini-DOAS” es variable, dependiendo de las características del telescopio. Por ejemplo, Rodríguez et al. (2008) determinaron un campo de visión de aproximadamente $1,57^\circ$

(~27,4 mrad) para los telescopios que usaron. Como se discutió en la sección anterior, la luz se transfiere desde el telescopio al espectrómetro, por medio de una fibra óptica de cuarzo. Esta generalmente consiste de cuatro fibras individuales de 200 μm de diámetro (hechas de cuarzo resistente

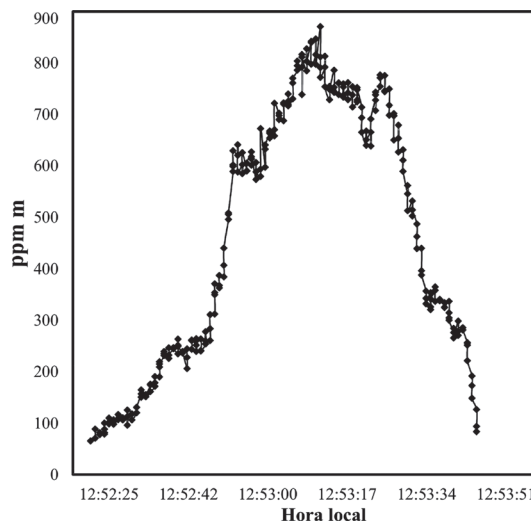


Fig. 12: Ejemplo de datos de ppm m (vs. hora local) obtenidos del procesamiento de los datos del DOAS, para un transecto de la pluma del volcán Soufrière Hills, Montserrat, el 26 de marzo de 2004, tomado desde un helicóptero.

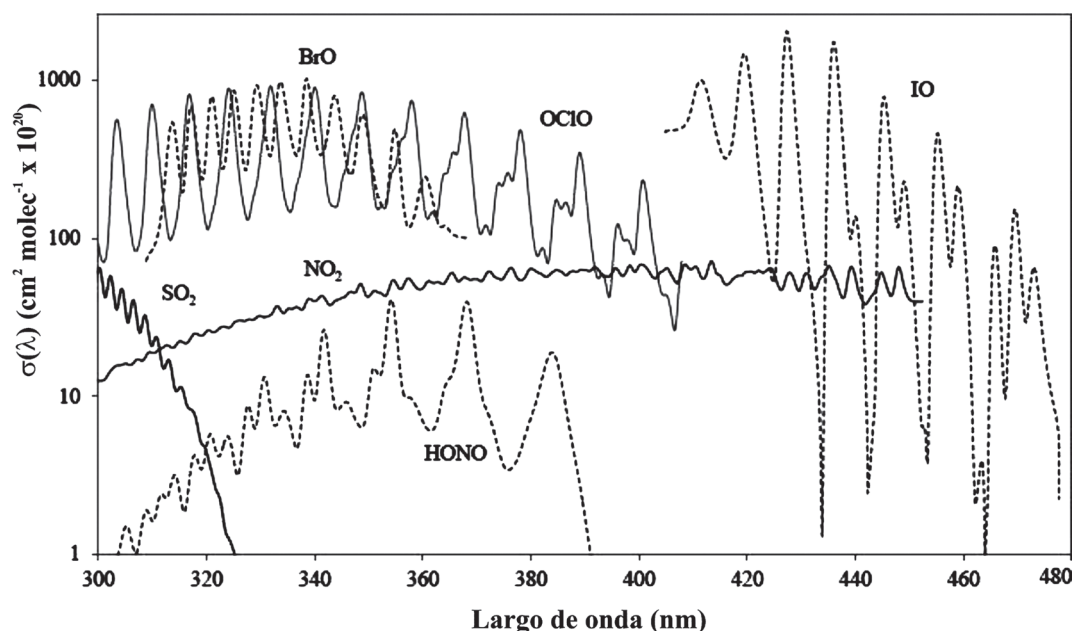


Fig. 13: Gráficas de secciones transversales de absorción (σ) en el UV y visible para los siguientes gases: SO_2 , NO_2 , BrO , HONO , IO y OClO . Modificada de Fig. 7 de Oppenheimer et al., 2011, con los datos de Vitchko Tsanev (Universidad de Cambridge).

a solarización), arregladas en configuraciones circulares (lado del telescopio) y lineales (lado del espectrómetro) (Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a). Para la detección de otras especies (NO_2 , BrO , etc.) se escoge el largo de onda y rejilla con las características espectrales específicas para cada una.

Otras configuraciones generales en que se puede utilizar la técnica DOAS para medir diferentes especies traza en la atmósfera tienen aplicaciones variadas y todas tienen ventajas y desventajas. Dos de ellas son las siguientes (basado en Platt & Stutz, 2008):

a. Instrumentos MAX-DOAS: Espectroscopía de múltiples ejes. El instrumento apunta fuera del cenit por un ángulo α . Esta técnica muestra mejor sensibilidad cuando hay ángulos de cenit muy grandes y detecta mejor los gases traza cerca del instrumento, lo que permite entonces detectar mejor las especies traza en la troposfera. La desventaja es que los cálculos relacionados al transporte de radiación son más complejos. Esta técnica se ha utilizado para hacer medidas de SO_2 volcánico.

b. Instrumentos de DOAS con imágenes (I-DOAS): En este sistema se adquiere un espectro

de absorción en cada pixel en un conjunto de dos dimensiones. La dimensión espectral adicional contiene información sobre las intensidades de radiación que dependen del largo de onda. La medida por lo tanto resulta en un producto tridimensional con dos dimensiones espaciales y una dimensión de largo de onda, que se puede llamar una imagen 'hiperespectral'.



Fig. 14: Configuración del DOAS, mostrando el espectrómetro, telescopio y cable de fibra óptica, al igual que la computadora portátil usada para recolectar los datos (modificada de Fig. 2 de Rodríguez et al., 2008).

Actualmente existen también diferentes unidades que se adquieren ya listas para ser usadas en el campo. Dos ejemplos son el FLYSPEC y los modelos de *Resonance Ltd.* (p. ej.: RMD-TCU). El FLYSPEC es un COSPEC miniatura, más compacto y de bajo costo, que usa un espectrómetro USB2000+ de *Ocean Optics, Inc.* (Fig. 15a, resolución de $\sim 0,25$ nm) y celdas de calibración, para determinar las cantidades de columna de SO_2 (Horton et al., 2006). Este sistema incluye el espectrómetro UV, el GPS integrado, los componentes ópticos de calibración automatizados que consisten de celdas de baja y alta concentración, computadora portátil para usar en el campo, y el programa de recolección y procesamiento a tiempo real (Fig. 16). El telescopio (consiste de un lente colimador pequeño de fibra óptica) se monta directamente a la apertura de entrada del espectrómetro (Horton et al., 2006). El campo de visión del telescopio es de $\sim 2,5^\circ$. El FLYSPEC usa una variación del método de evaluación del DOAS, incorporando un sistema de calibración de espectroscopia de correlación (Horton et al., 2006). El espectro completo se muestra y se almacena. El sistema tiene la opción de una pieza que permite que la pluma sea escaneada a velocidad constante, sin mover manualmente los componentes ópticos (Keith Horton, com. pers., 2010).

En el caso del modelo RMD-TCU, se obtienen espectros entre ~ 285 - 450 nm, lo que permite la adquisición de datos de diferentes especies de gas (SO_2 , NO_x , O_3 , etc.) (RMD-TCU operation manual). La unidad se compone del espectrómetro USB4000 (de *Ocean Optics, Inc.*, Fig. 15b), el programa de adquisición y procesamiento de datos instalado en una computadora portátil, la unidad de control de temperatura, un GPS, un escáner, fibra óptica, trípode y celdas de calibración (Fig. 17). El escáner se conecta al espectrómetro y consiste de un espejo elíptico cuya orientación se controla con un motor. El escáner tiene un lente para enfocar la luz al cable de fibra óptica (RMD-TCU operation manual). El programa de adquisición y procesamiento de datos produce resultados en ppm m, pero los espectros crudos permanecen disponibles para más análisis (RMD-TCU operation manual).

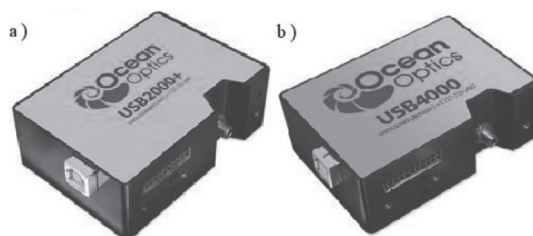


Fig. 15: Espectrómetros (a) USB2000+ y (b) USB4000, de Ocean Optics (<http://www.oceanoptics.com/products/usb4000.asp> y <http://www.oceanoptics.com/products/usb2000+.asp>).

Análisis de errores

La geometría observacional del DOAS es similar a la usada por las medidas de COSPEC, con las ventajas de que el equipo es mucho más compacto, puede ser completamente automatizado y provee mejor resolución temporal y espectral. El instrumento provee espectros completos en el rango de largos de onda de interés, permitiendo que los problemas de interferencia se superen, y además que los cambios en largo de onda se puedan manejar durante el procesamiento, proveyendo

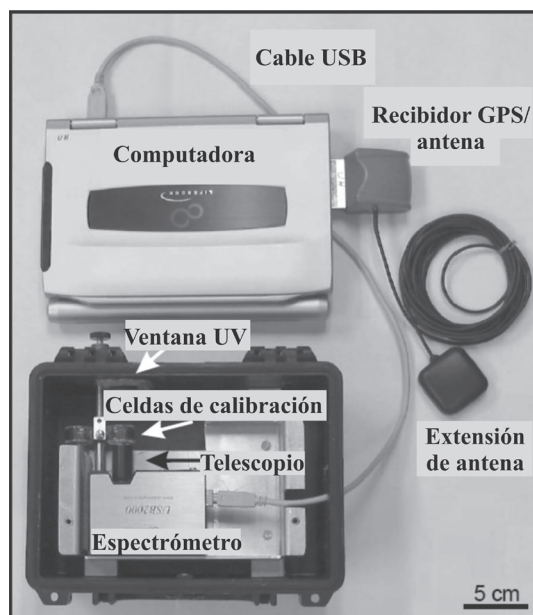


Fig. 16: Componentes de un FLYSPEC: espectrómetro USB2000 de Ocean Optics, computadora portátil, GPS con antena, celdas de calibración y telescopio (modificada de Fig. 1 de Horton et al., 2006).

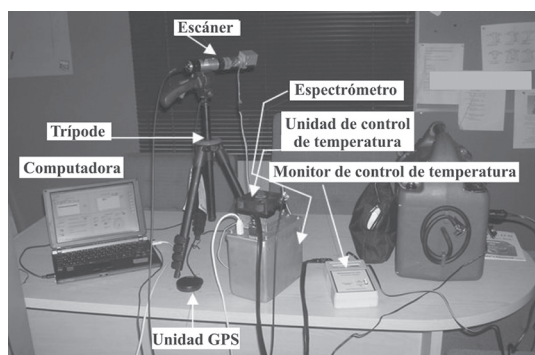


Fig. 17: Componentes del sistema RMD-TCU, de Resonance Ltd. (modificada del RMD-TCU Operation Manual).

mejor relación señal-ruido por la eficiencia de la luz de los detectores (Galle et al., 2002). Sin embargo, está sujeto a la mayoría de los mismos errores que el COSPEC.

Las principales fuentes de error en los cálculos de tasas de emisión de SO_2 son las siguientes (basados principalmente en Edmonds et al., 2003a y Rodríguez et al., 2008):

- a. Velocidad de la pluma (con base en los cálculos de velocidad del viento).
- b. Errores en los cálculos relacionados a la geometría de la pluma (ancho y dirección de pluma y determinación de altura de pluma).
- c. Dispersión y absorción de radiación UV por otros componentes de la pluma.
- d. Método DOAS: errores relacionados con la rutina de suavizado, filtración y ajuste espectral.
- e. Cambios en la relación señal-ruido (p. ej.: determinar los bordes de la pluma con exactitud cuando las concentraciones son bajas).
- f. Errores causados por las técnicas usadas (p. ej.: velocidad variable de un avión).
- g. Tasas de pérdida de SO_2 (cambios en la química de la pluma).

De estas fuentes de error, las más importantes son las relacionadas con la velocidad de la pluma y a la dispersión. El error relacionado con la velocidad de la pluma será discutido más adelante. En relación con la dispersión es difícil establecer el camino efectivo a través de la pluma volcánica cuando se mide con técnicas ópticas pasivas como el DOAS (Millán, 1980; Edner et al., 1994). Es así porque la fuente de luz no se

puede considerar que esté completamente sobre la pluma volcánica, ya que la luz se dispersa dentro y bajo la pluma también (Edner et al., 1994). La dispersión múltiple puede entonces influenciar las cantidades de columna obtenidas, potencialmente resultando en flujos sobrestimados. Edner et al. (1994) condujeron medidas de flujo de SO_2 en los volcanes Vulcano, Estrómboli, y Etna en 1992, usando el DOAS y el LIDAR, que es una técnica de percepción remota activa. Encontraron que las medidas de flujo de SO_2 del DOAS eran de 5-33% más altas que las obtenidas simultáneamente con LIDAR. Estudios más recientes (Kern et al., 2010) han observado cómo los efectos de la radiación atmosférica, cómo la dispersión múltiple en plumas densas y la dispersión de luz frente a las plumas cuando se observa de distancias largas, afectan las medidas. Sin embargo, queda mucho trabajo para poder entender estos efectos y corregirlos.

Para medidas móviles (avión, auto, caminatas, etc.) se deben usar datos de GPS para rastrear el camino tomado y determinar la dirección y el ancho de la pluma. Con estos datos se pueden hacer mapas del camino del vehículo y así determinar también los centros de las plumas para calcular la dirección de la pluma. El error relacionado al cálculo de la geometría de la pluma en estos casos es de <1% y por lo tanto se considera insignificante. En el caso de medidas estacionarias se tienen que hacer correcciones de la geometría, lo cual puede llevar a errores en el ancho y dirección de la pluma. Estas están sujetas a otros problemas como que la longitud de trayecto sea mayor, condiciones de trasfondo inconsistentes, ángulos de visión oblicuos, etc. (Stoiber et al., 1983; Shannon et al., 2001; Williams-Jones et al., 2008).

El error total para las medidas de DOAS varía entre tan bajo como 10% a tan alto como 40%, dependiendo de la técnica empleada y las condiciones meteorológicas (Galle et al., 2002; Edmonds et al., 2003a; McGonigle et al., 2003; Rodríguez et al., 2008). Los errores envueltos en el uso del DOAS se resumen en el cuadro 2. Es importante, al igual que al determinar errores de medidas COSPEC, considerar que las condiciones de cada volcán y cada pluma son diferentes, por lo que se debe evaluar el error en cada caso y dependiendo de la técnica utilizada para las mediciones.

Cuadro 2

Errores en las mediciones con DOAS pasivo

Errores de procesamiento en el método DOAS (p. ej.: suavizado, filtración y ajuste)	±5% (peor caso ±10%) ^{a, b}
Errores relacionados con cambios en relación señal-ruido	±5% ^a
Efectos de dispersión múltiple	-5% a -33% ^c
Velocidad variable de vehículos, helicópteros o aviones	±5% ^d
Errores en velocidad del viento cuando: se calcula a la altura del helicóptero o avión (altura aproximada de la pluma)	±5% ^{a, b}
se estima usando datos de estaciones meteorológicas (altura menor a la altura de la pluma)	-5% +30% ^{a, b}

^a basado en Edmonds et al., 2003a

^b basado en Rodríguez et al., 2008

^c basado en Edner et al., 1994

^d basado en Williams-Jones et al., 2008

Estudios de casos

Las primeras observaciones volcánológicas con la técnica DOAS se hicieron en el 1992 en los volcanes Etna, Estrómboli y Vulcano (Edner et al., 1994; Wiebring et al., 1998, 2002). Sin embargo, el espectrómetro era grande, caro y operacionalmente complejo. Esto cambió en la última década con el desarrollo de versiones más pequeñas del instrumento, como lo es el “mini-DOAS” (descrito en secciones anteriores) y sus variedades. Muchos grupos lo están utilizando para el monitoreo en volcanes en todo el mundo e incluso científicos han organizado redes de espectrómetros que escanean de forma automatizada, como es el caso del NOVAC (“Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change”, Galle et al., 2010). Aquí describimos algunos estudios que se han hecho en los últimos años, que muestran aplicaciones de la técnica.

Las primeras medidas en volcanes con el mini-DOAS se realizaron en Masaya, Nicaragua, en el 2001 (McGonigle et al., 2002; Galle et al., 2002), desde un auto a una distancia de ~4,5-6 km de la fuente, usando un GPS para tener un registro continuo de la posición en la que se tomaron los espectros. En los primeros años se hicieron varios estudios para comparar los resultados del mini-DOAS con los del COSPEC y así determinar si se debía cambiar a la nueva tecnología (Oppenheimer et al., 2011a). Por ejemplo, Elias et al. (2006) realizaron comparaciones entre los

resultados del COSPEC y medidas tomadas con el mini-DOAS, tanto la configuración que utiliza un espectro de laboratorio como referencia como la del FLYSPEC, en el volcán Kilauea, Hawái (2003-04). Tomaron medidas desde la cumbre y desde la zona de rift oriental, y los resultados fueron consistentes entre las técnicas, con <8% de diferencia en cantidades de hasta 800 ppm m (Elias et al., 2006).

Edmonds et al. (2003a) desarrollaron, para el volcán Soufrière Hills, un sistema automatizado de espectrómetros que escanean la pluma y por telemetría los resultados se envían durante el día al Observatorio Volcanológico de Montserrat. Este sistema comenzó con dos espectrómetros situados ~4500 m al oeste del volcán, en la dirección predominante del viento. Las tasas de emisión de SO₂ se calculan usando las concentraciones, ángulos del transecto y velocidades de la pluma (usando una estación meteorológica) (Edmonds et al., 2003a). La geometría de la pluma se calcula tomando en consideración la posición de los espectrómetros y su relación angular. Los resultados obtenidos han mostrado características de las series de tiempo de SO₂ y de la dinámica de la pluma, y a su vez dieron las primeras indicaciones de los errores y límites de detección de la técnica. Además proveyeron los primeros datos reales y consistentes de que las tasas de emisión de SO₂ varían en periodos de minutos a horas (Edmonds et al., 2003a), lo que se puede correlacionar con la actividad volcánica y con los datos obtenidos

por otras técnicas de monitoreo volcánico. Este sistema sirvió de modelo para otras redes de espectrómetros que se han desarrollado en diferentes volcanes.

Diferentes grupos han hecho estudios para comparar las emisiones de SO₂ medidas con el DOAS con las medidas obtenidas mediante otras técnicas de monitoreo volcánico. Por ejemplo, Palma et al. (2008) realizaron observaciones de las emisiones de SO₂ en el volcán Villarrica, Chile, en diferentes periodos entre los años 2000-2006. Estos hicieron comparaciones entre la actividad sísmica, las emisiones de SO₂ y los cambios en el lago de lava. Durante el periodo de estudio observaron una muy buena correlación entre los resultados de las medidas de amplitud sísmica a tiempo real (RSAM por sus siglas en inglés) y las tasas de emisión de SO₂ (Palma et al., 2008).

Otros grupos han comparado los resultados obtenidos con el DOAS y el COSPEC a los obtenidos simultáneamente por sensores de percepción remota satelital, como el “Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection radiometer” (ASTER), el “Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer” (MODIS) y el “Ozone Monitoring Instrument” (OMI). Campion et al. (2010) compararon los resultados de un nuevo método de medición con datos de ASTER, con los resultados de mini-DOAS en los volcanes Miyakejima (Japón) y Etna (Italia). Ambos volcanes son medidos regularmente en superficie y en el caso de Etna, tiene una red de espectrómetros continua (Salerno et al., 2009a, 2009b). En ambos casos las cantidades de columna de SO₂ estuvieron de acuerdo con lo determinado con las imágenes de ASTER (Campion et al., 2010).

Cámara UV

Los muchos tipos de instrumentación basada en la técnica DOAS ofrecen una variedad de mejoras sobre las medidas de tasas de emisión de SO₂ volcánico que originalmente se hacían con el COSPEC. Mejoras en las resoluciones temporales, espectrales y espaciales existen en varias combinaciones. Sin embargo, las medidas deberían incluir una vista a gran escala de la pluma y

la chimenea volcánica en unión a un rango de información espectral a una razón de ~1 Hz o mejor. La técnica I-DOAS ofrece imágenes de la pluma en dos dimensiones con resolución espacial baja (100×64 píxeles) en un rango espectral ancho, pero requiere un transecto a través de la pluma y por consiguiente no es una vista instantánea de la pluma y tiene una resolución temporal en el orden de decenas de minutos (Bobrowski et al., 2006). Múltiples instrumentos DOAS de ángulo ancho registran a ~1 Hz e incluyen información espectral al igual que un medio para derivar la velocidad de la pluma (Boichu et al., 2010), pero no preservan información espacial sobre la pluma. Para poder alcanzar resoluciones temporales comparables con otros conjuntos de datos geofísicos, las cámaras UV sacrifican la información espectral en favor de una velocidad de adquisición de datos en el orden de 1 Hz, además de vistas sinópticas de la pluma por medio de imágenes de ~1 Mpx (Mori & Burton, 2006; Bluth et al., 2007).

Metodología

Las cámaras UV fueron usadas inicialmente en volcanes a mediados de la década del 2000 y desde entonces se han adoptado por un número de grupos de investigación que aumenta cada día. Los sistemas de cámara usados hasta ahora para medidas de gases volcánicos han sido construidos típicamente con cámaras CCD destinadas para imágenes astronómicas (*Apogee Imaging Systems*) (p. ej.: Bluth et al., 2007; Mori & Burton, 2006; Tamburello et al., 2011), a pesar de que los modelos más nuevos incorporan cámaras *Hamamatsu* (Prata, 2011). Los lentes son de cuarzo para transmitir radiación UV y pueden ser de longitud focal variable, dependiendo de la geometría en el campo y los objetivos a medir. Para aislar el sector o sectores del espectro UV en los cuales absorbe el SO₂, se incorporan filtros (de tipo “band-pass”) en el sistema de la cámara. Un filtro (largo de onda central de ~310 nm) es suficiente para identificar SO₂ en una pluma volcánica, pero no puede diferenciar el SO₂ de otras especies que también absorben radiación. Los componentes principales de la cámara se pueden

ver en la figura 18a. Se pueden incorporar al sistema de la cámara filtros de otros largos de onda fuera de la absorción característica de SO_2 , para aislar mejor la absorción por el SO_2 . Filtros adicionales se pueden incluir en la rueda de filtros en una cámara para obtener imágenes sucesivas con diferentes filtros (Fig. 18b), pero esto puede ser problemático en situaciones con plumas que cambian rápidamente. Alternativamente, múltiples cámaras se pueden usar de manera que tomen simultáneamente imágenes con un campo de visión casi idéntico, con cada cámara teniendo un filtro de largo de onda diferente (Fig. 18c).

En el campo la localización de la cámara se determina por (1) la accesibilidad, (2) el largo focal del lente, (3) el objeto de interés (p. ej.: tamaño de la pluma y la chimenea) y (4) el ángulo del Sol. Generalmente el Sol se debe mantener detrás de la cámara para que así haya cielo brillante más uniforme en el trasfondo de las imágenes de la pluma. El sistema de la cámara es típicamente colocado en un trípode y conectado a una computadora portátil pequeña equipada con el software que controla la cámara. La configuración inicial en el campo requiere imágenes preliminares para poder determinar el foco ideal, tiempo de exposición de la imagen, y ajuste de apertura para las condiciones ambientales. Las imágenes de la pluma se obtienen a una razón de ~ 1 Hz, con imágenes de calibración intercaladas tomadas de celdas de cuarzo con concentración-longitud de trayecto

(ppm m) conocido de SO_2 , al menos que un sistema basado en la técnica DOAS y yuxtapuesto se use para la determinación de cantidades de columna de SO_2 .

Luego de recolectar los datos, la conversión de las imágenes a series de tiempo de tasas de emisión de SO_2 se logra corrigiendo la oscuridad del borde o ‘vignetting’ en las imágenes crudas (Fig. 19a), y convirtiendo el brillo de los píxeles a concentración-longitud de trayecto de SO_2 (ppm m), usando imágenes de celdas de calibración (Fig. 19b) o medidas simultáneas de DOAS. Secciones transversales de la pluma se seleccionan e integran para obtener una cantidad integrada de la columna de SO_2 , la cual es entonces multiplicada por la velocidad de la pluma y un factor de conversión de unidades para obtener tasas de emisión. Las velocidades de la pluma se pueden derivar rastreando características dentro de la pluma sobre distancias conocidas en imágenes sucesivas.

Análisis de errores

Las tasas de emisión de SO_2 derivadas de la cámara UV tienen también problemas que pueden llevar a errores si no son corregidos. En volcanes explosivos un aspecto de particular importancia es la presencia de cenizas dentro de la pluma volcánica. La ceniza atenúa la señal UV que pasa a través de la pluma y puede aparentar ser SO_2

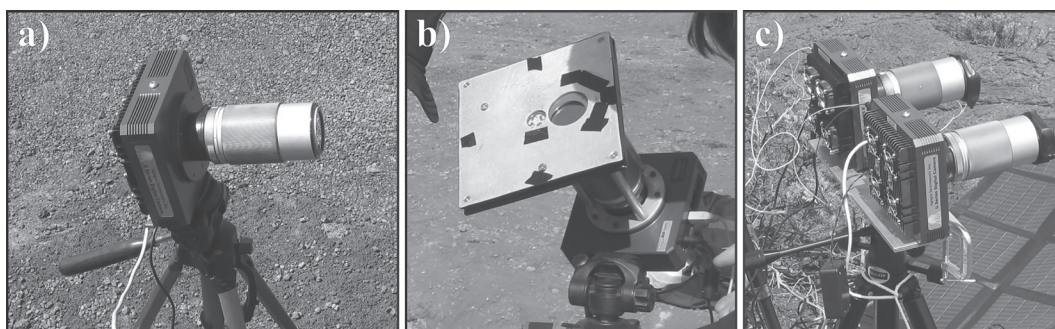


Fig. 18: a) Configuración básica de la cámara UV, que consiste de una cámara Apogee Alta U6, un lente de cuarzo *Coastal Optics* de 105 mm y un filtro “band-pass” centralizado en 307 nm (*Andover Optics*). También está incluido un trípode, cordón eléctrico y cable USB. b) Sistema de cámara UV con la adición de la rueda de filtros que contiene el mismo filtro centralizado en 307 nm y un filtro adicional de *Andover Optics*, centralizado en 326 nm. Un segundo cable USB se adjunta al motor que controla la rueda de filtros. c) Sistema de cámara dual, que utiliza los mismos filtros centralizados en 307 y 326 nm, pero montados en cámaras Apogee U6 separadas. Cada cámara tiene su propio cordón eléctrico y cable USB, y un cable adicional une las dos cámaras para facilitar la sincronización.

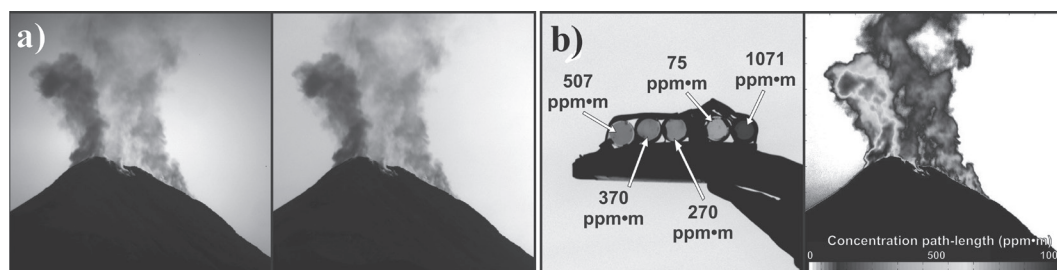


Fig. 19: a) Imagen UV cruda mostrando la oscuridad de los bordes, o 'vignetting', al lado de una imagen en que se ha corregido ese efecto. b) Imagen de las celdas de calibración de SO_2 al lado de una imagen UV que se ha convertido en un mapa de concentración-longitud de trayecto, usando la información de las celdas de calibración.

en las imágenes de la cámara UV. En estos casos las imágenes con ceniza presente se pueden remover del conjunto de datos por completo o se puede aplicar una corrección basada en datos de DOAS (Holland et al., 2011). Otras especies de gas también pueden absorber en la misma porción UV del espectro de SO_2 . El uso de más de un filtro o una corrección basada en el DOAS puede mitigar la clasificación de otros gases como SO_2 . Los efectos atmosféricos dentro de la pluma y entre la pluma y la cámara también pueden ser problemáticos. Especialmente a distancias largas, la luz difusa dispersada hacia el camino entre la pluma y la cámara compensa parte de la absorción UV que resulta del SO_2 en la pluma, lo que puede causar subestimaciones de la tasa de emisión. De la misma forma se puede aplicar una corrección empírica de la distancia (Bluth et al., 2007). Sin embargo, fenómenos como la dispersión múltiple dentro de la pluma puede causar sobrestimados de la razón de emisión de SO_2 . Kern et al. (2010) sugirieron la corrección a través de modelos de transferencia de radiación basados en medidas simultáneas de DOAS.

Estudios de casos

A pesar de que la tecnología de la cámara UV es relativamente nueva y ha sido implementada en pocos volcanes, los resultados son prometedores y muestran el rango de aplicabilidad del instrumento. Una de las principales deficiencias de métodos previos para medir tasas de emisión de SO_2 era la disparidad en resolución temporal entre datos de

SO_2 y sísmicos y otros datos geofísicos. A pesar de esto, muchos modelos de actividad volcánica dependen, en parte, en el comportamiento de los volátiles. Desde el advenimiento de la cámara UV, la resolución temporal de los datos de tasa de emisión ha mejorado mucho (Fig. 20), y se ha hecho posible detectar vínculos entre sismicidad y desgasificación. Por ejemplo, una correlación directa entre el temblor sísmico de baja frecuencia y las emisiones pasivas de SO_2 se ha observado en el volcán Fuego, en Guatemala (Nadeau et al., 2011). Datos concurrentes de cámara UV y sismicidad en el volcán Asama, Japón, también indican un vínculo entre pulsos sísmicos de muy largo periodo y emisiones eruptivas de SO_2 (Kazahaya et al., 2011).

Los datos de la cámara UV también han hecho posible distinguir estilos de desgasificación y sus relaciones al mecanismo de erupción. En el volcán Pacaya, Guatemala una discrepancia entre las emisiones de SO_2 calculadas de registros de infrasonido de explosiones estrombolianas de burbujas y las calculadas por la cámara UV indican que una porción significativa de la desgasificación fue resultado de un proceso diferente al de la explosión de burbujas (Dalton et al., 2010). A través de modelos de viscosidad y análisis de patrones en los datos de la cámara UV, Holland et al. (2011) mostraron que las explosiones en el volcán Santiaguito, Guatemala, son el resultado de fracturamiento en cizalla y no de presurización de la chimenea. Por el contrario, las tasas de emisión de SO_2 obtenidos por datos de la cámara UV en Fuego indican inhibición de la liberación de gas antes de las explosiones ricas en ceniza (Nadeau et al., 2011).

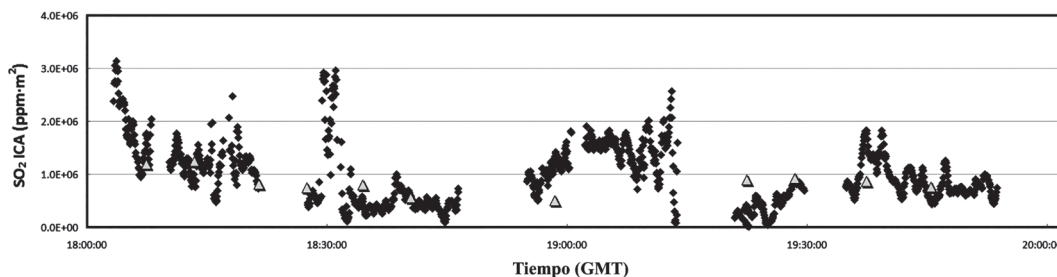


Fig. 20: Ejemplo de series de tiempo de cámara UV (diamantes) y FLYSPEC (triángulos), que muestran como la resolución temporal de las tasas de emisión de SO_2 derivadas de la cámara UV han mejorado mucho sobre los métodos usados anteriormente (modificada de Fig. 2.7 de Nadeau, 2011).

Finalmente, la resolución espacial de la cámara puede permitir la extracción de tasas de emisión de SO_2 únicas de múltiples chimeneas volcánicas dentro de la misma imagen. La evaluación de imágenes UV de Fuego llevó a la identificación de una chimenea secundaria y no explosiva con patrones de desgasificación que se diferenciaban de aquéllos de la chimenea principal (p. ej.: SO_2 más diluido a la derecha de la porción de gas principal en la cumbre en la Fig. 19b) (Nadeau et al., 2011). Tamburello et al. (2011) usaron una cámara UV en unión a un sensor de múltiples gases en el campo fumarólico La Fossa, en Vulcano, Italia, y pudieron calcular series de tiempo de tasas de emisión de SO_2 distintas de cuatro áreas fumarólicas. La multiplicación de las tasas de emisión de SO_2 por las razones molares de gas obtenidas del sensor de gases múltiples produjo las tasas de emisión de H_2O , H_2S , y CO_2 .

Espectrómetro Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR de camino abierto detecta gases en la pluma (p. ej.: HCl , HF , SO_2 , CO_2 , H_2O , CO , OCS) a través de sus absorciones en la región infrarroja (IR) del espectro electromagnético (Edmonds et al., 2002). Las medidas son tomadas usando fuentes de radiación IR naturales (p. ej.: Sol, Luna, lagos de lava, “cortinas de fuego”, rocas calientes, etc.) o artificiales (p. ej.: lámparas IR) (Oppenheimer et al., 1998b, 2011a) (Fig. 21). Diferentes autores han resumido los principios y aplicaciones de la

espectroscopía FTIR, incluyendo Oppenheimer et al. (1998b) y Bacsik et al. (2004, 2005). La espectrometría FTIR permite medir todos los largos de onda detectables simultáneamente, por lo tanto cada espectro registra la composición instantánea de la mezcla entre el gas volcánico y el aire (Burton et al., 2003). Las medidas de la abundancia relativa de diferentes gases se pueden hacer a una razón de muestreo temporal de ~ 1 Hz (Oppenheimer et al., 2011a). Esta técnica permite recolectar datos durante episodios eruptivos, lo que da información importante de la dinámica del transporte del magma y su desgasificación (p. ej.: Allard et al., 2005; Oppenheimer et al., 2009, 2011b).

Metodología

Los espectros de absorción son recolectados con el espectrómetro, y se recolectan interferogramas consecutivos para mejorar la relación de señal-ruido, lo cual controla la resolución temporal. Los interferogramas son luego transformados por inversa de Fourier usando correcciones de fase Mertz para producir espectros en el dominio de largo de onda (Sawyer et al., 2008b; Oppenheimer & Kyle, 2008). Para analizar los espectros estos son simulados por modelos directos (“forward models”) de transferencia de radiación junto con datos de parámetros de línea de la base de datos de HITRAN (“high-resolution transmission molecular absorption database”) (Rothman et al., 2005), usando estimados para presión,

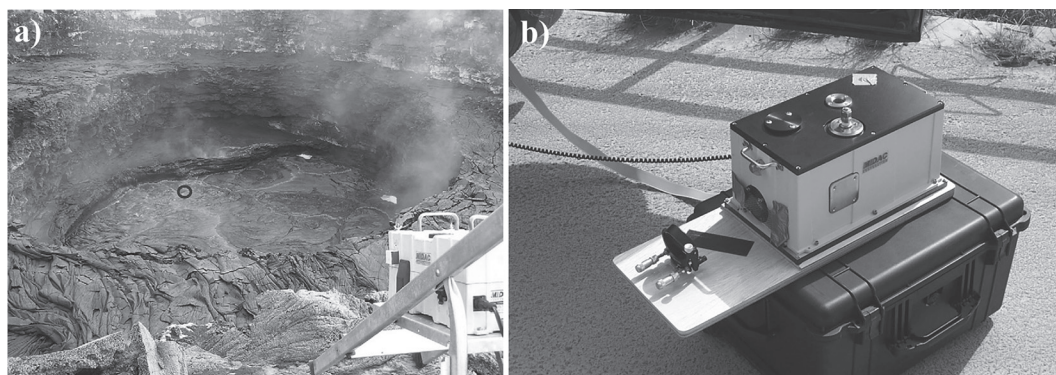


Fig. 21: Fotos que muestran ejemplos del uso del FTIR, con fuentes de radiación IR diferentes. a) Fotografía del lago de lava del volcán Erta Ale (Etiopía) desde un punto de observación en el borde noreste del hueco central. El círculo negro aproxima la huella de 1,5 m del FTIR (basado en Fig. 2 de Sawyer et al., 2008b). b) Configuración del FTIR durante medidas en el volcán Soufrière Hills (Montserrat), en marzo de 2003, usando como fuente de radiación IR la luz solar, reflejada de un espejo (Foto por L. Rodríguez).

temperatura y cantidades iniciales de columna, especificados para gases volcánicos y atmosféricos (Sawyer et al., 2008b). Luego se utiliza un algoritmo no lineal de mínimos cuadrados para encontrar el mejor ajuste para los espectros medidos (Rodgers, 1976).

Cuando se utilizan fuentes naturales de radiación IR, como por ejemplo un lago de lava, tiene que haber contraste suficiente de temperatura entre la fuente y la pluma de gas (Sawyer et al., 2008b). La temperatura de pluma predominante en el campo de visión del espectrómetro FTIR se puede calcular incluyéndola como parámetro en el procedimiento de ajuste para especies de gas volcánico como SO_2 y HCl, cuyas estructuras rotacionales de línea dependen mucho de la temperatura (Sawyer et al., 2008b). Para obtener la proporción entre dos especies de gas volcánico se grafican las cantidades de columna de las especies una contra la otra y se ajusta una línea de regresión a los datos. La pendiente de la línea de regresión ajustada a cada conjunto de datos representa la proporción molar de, por ejemplo, X/SO_2 en la pluma (Sawyer et al., 2008b). La pendiente de las líneas de regresión en las gráficas es entonces representativa, por ejemplo, de las proporciones de $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ y CO_2/SO_2 (X/SO_2) en las emisiones volcánicas. Para estimar las tasas de emisión de cada gas individual entonces se convierten las

proporciones molares de especies de gas volcánico a las proporciones de masa y se multiplican por el flujo promedio de SO_2 obtenido por medidas de DOAS o de COSPEC (Edmonds et al., 2002; Sawyer et al., 2008b) (Fig. 22). Por ejemplo, para calcular el flujo de HCl de un volcán, combinamos la proporción de masa HCl: SO_2 derivada del FTIR con la tasa de emisión de SO_2 (Edmonds et al., 2002).

Configuraciones de espectrómetros FTIR

Dos ejemplos muy usados de espectrómetros FTIR son el MIDAC y el Bruker OPAG-22. Los componentes del FTIR, en el caso de un MIDAC (Edmonds et al., 2002; Simon Carn, com. pers., 2011), incluyen el espectrómetro de emisión MIDAC M4406-S, con resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, el telescopio newtoniano de 10", los componentes ópticos y ventana de ZnSe (rango de transmisión de $0,5\text{-}22 \mu\text{m}$), los componentes ópticos cubiertos de oro (reflectancia mejorada en el IR), el interferómetro Michelson, un láser de HeNe ($\lambda = 633 \text{ nm}$, que monitorea la diferencia en el camino óptico), un detector de mercurio-cadmio-teluro (MCT; HgCdTe) o de indio-antimonio (InSb), y la fuente IR de 20" para medidas activas. La diferencia en el camino óptico ("Optical Path Difference", OPD) máximo es de 2 cm (resolución espectral

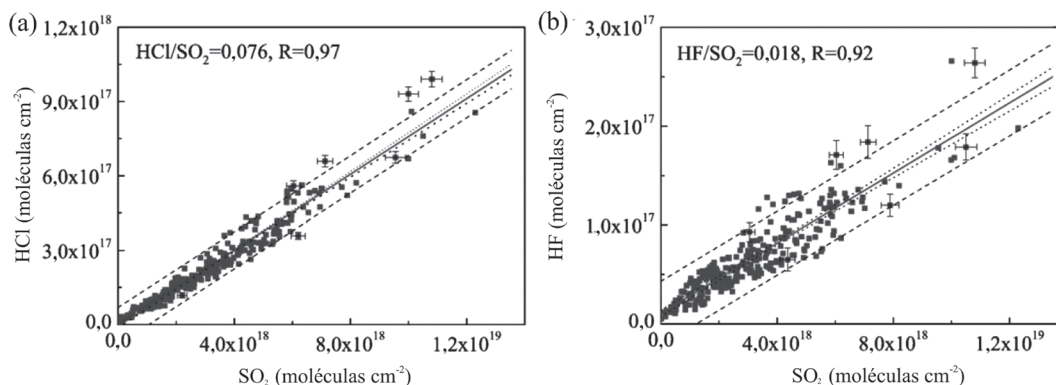


Fig. 22: Gráficas mostrando las cantidades de columna de especies de gas volcánico vs. SO_2 : (a) HCl y (b) HF. El número de datos en cada gráfica es de 288 y las líneas entrecortadas y en puntos muestran las bandas de predicción y los límites de confianza de 95% de la regresión, respectivamente (Modificada de Fig. 3 de Sawyer et al., 2008b).

= 1/OPD). El FTIR es sensible desde ~ 2000 - 5000 cm^{-1} (~ 2 - $5 \mu\text{m}$) si el detector es el MCT y es enfriado termoeléctricamente (Efecto Peltier). El FTIR es sensible desde ~ 1800 - 6000 cm^{-1} ($1,6$ - $5,6 \mu\text{m}$) si el detector es de InSb y es enfriado por nitrógeno líquido (Simon Carn, com. pers., 2011).

Otro ejemplo de espectrómetro FTIR es el Bruker OPAG-22 (Burton et al., 2003), que también tiene una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Su detector es un semi-conductor fotovoltaico de In-Sb, enfriado con Ni líquido, con sensibilidad entre 1500 y 10000 cm^{-1} (Burton et al., 2003).

Análisis de errores

Los estimados de error para el FTIR están basados en la desviación estándar del residual a través de la ventana espectral escogida y son calculados como parte del procedimiento de recuperación (Sawyer et al., 2008b). Los errores en las proporciones están basados en el error estándar de las líneas de regresión. Los rangos de flujos inferidos toman en consideración los errores en las proporciones X/SO_2 y un error en la tasa de emisión de SO_2 , que dependerá de la técnica utilizada para obtenerla (Sawyer et al., 2008b). En el caso, por ejemplo, de los estudios de Sawyer et al. (2008b), en Erta Ale, se utilizó un error de 25% en la tasa de emisión. Las cantidades de columna de las especies de gas volcánico pueden fluctuar entre espectros por variaciones en el transporte

atmosférico de la pluma o por emisión discontinua de radiación IR. En el caso de los datos de H_2O puede también haber dispersión causada por fluctuaciones en la humedad relativa durante las mediciones (Sawyer et al., 2008b). En el caso de las medidas de ocultación solar, las fuentes de error en los datos finales de FTIR se piensa que son las variaciones en las proporciones de gases a través del día y proporciones de decadencia y barrido de las especies a medida que diferentes secciones transversales de la pluma se observan mientras que el Sol se mueve a través del cielo (Edmonds et al., 2002). El error analítico en las concentraciones varía entre 4% y 10% (Burton et al., 2003).

Estudios de casos

Desde la primera mitad de la década de 1990 versiones portátiles del FTIR se comenzaron a usar comúnmente (Oppenheimer et al., 2011a) para determinar las proporciones de especies de gas en volcanes alrededor del mundo, y aquí describimos algunos ejemplos. Estudios en el volcán Soufrière Hills, en la isla de Montserrat, han dado importante información sobre las diferencias entre la desgasificación durante periodos de crecimiento de domo volcánico y aquéllos en que el domo no ha estado creciendo. Edmonds et al. (2002) hicieron medidas durante la segunda fase de crecimiento de domo entre noviembre 1999 y noviembre 2000, concluyendo que proporciones

de masa HCl:SO₂ de >1 y tasas de emisión de HCl de >2,3 kg/s (>200 t d⁻¹) caracterizan periodos de crecimiento de domo en el volcán. Edmonds et al. (2002) concluyeron también que la tasa de emisión de HCl está relacionada a cambios en la velocidad de extrusión de lava andesítica, lo que corrobora el vínculo entre la partición de cloro hacia el fluido y la desgasificación descompresional del agua.

Estudios en el Etna llevaron a Burton et al. (2003) a concluir que los tres cráteres principales en la cumbre del volcán están conectados a un sistema de conducto central que se ramifica a poca profundidad. Burton et al. (2003) midieron en mayo de 2001 utilizando un FTIR con fuentes de radiación pasiva (roca caliente o lava) y métodos de ocultación solar, desde los flancos del volcán. Los resultados mostraron una proporción HCl/HF constante, pero proporciones de SO₂/HCl y SO₂/HF distintas en los gases emitidos, lo que interpretaron en términos del escape de gases de un magma parcialmente desgasificado a diferentes profundidades bajo la cumbre. Resultados como este confirman que la espectrometría de FTIR puede detectar variaciones espaciales y temporales en los procesos de desgasificación magmática en sistemas de conductos someros (Burton et al., 2003).

Sawyer et al. (2008b) reportaron medidas de la composición química y flujo de gas emitido por el lago de lava central en el volcán Erta Ale, en Etiopía, en octubre de 2005, usando el lago como fuente de radiación. Estas medidas fueron las primeras observaciones espectroscópicas en el Erta Ale y están entre las primeras medidas de gas en el volcán desde la década de 1970 (Gerlach, 1980). Estos utilizaron medidas de DOAS para determinar el flujo de SO₂ de ~0,69±0,17 kg s⁻¹, y el FTIR para determinar proporciones molares de H₂O, CO₂, SO₂, CO, HCl y HF, de 93,58; 3,66; 2,47; 0,06; 0,19 y 0,04%, respectivamente. Utilizando estos datos, Sawyer et al. (2008b) calcularon flujos de 7,3; 0,7; 0,008; 0,03 y 0,004 kg s⁻¹ para H₂O, CO₂, CO, HCl y HF, respectivamente. Los resultados obtenidos en diferentes volcanes se pueden comparar con otros volcanes que comparten origen tectónico, composición, etc. Por ejemplo, para la proporción SO₂/HCl el Erta

Ale es comparable con medidas en el Nyiragongo (Sawyer et al., 2008a), menor que medidas en la zona oriental de Kilauea (Symonds et al., 1994) y más alta que medidas en volcanes como Agustín, Masaya, Merapi, Momotombo, Usu, y Poás (Symonds et al., 1994; Horrocks et al., 1999), donde hay un enriquecimiento de Cl posiblemente por un componente de agua marina en la corteza oceánica que se subduce (Perfit et al., 1980).

RESUMEN DE LOS ERRORES EN LAS TÉCNICAS

Las fuentes de error que afectan las medidas de gases volcánicos fueron descritas individualmente para cada técnica (principalmente el COSPEC y DOAS) y en resumen incluyen (basado p. ej. en Millán, 1980; Stoiber et al., 1983; Edmonds et al., 2003a; Rodríguez et al., 2004; Rodríguez et al., 2008; Williams-Jones et al., 2008): (1) incertidumbre en los valores de velocidad del viento (se describen en la próxima sección), (2) dispersión y absorción de radiación UV por otros componentes en la pluma, (3) la geometría de la pluma, (4) la técnica empleada para medir, (5) el método de procesamiento, (6) cambios en la relación señal-ruido y (7) cambios en la química de la pluma (se describe de forma general en la última sección).

Técnicas para determinar la velocidad del viento

La velocidad de la pluma es la que contribuye en mayor proporción al error en las tasas de emisión de gases volcánicos medidos por percepción remota (p. ej.: Edmonds et al., 2003a; Rodríguez et al., 2008a). Por esto se ha tratado de mejorar la forma en que se determina la velocidad del viento, que representa la velocidad de la pluma volcánica en los cálculos de tasas de emisión. Generalmente las medidas de velocidad del viento no se hacen a la altura de la pluma, lo cual ha llevado a que se utilicen diferentes métodos para medir la velocidad de la pluma en el campo, dependiendo de su altura y geometría. Algunos de estos se describen a continuación:

a. El método que ha sido usado por más tiempo es el que utiliza anemómetros (Fig. 23) o estaciones meteorológicas portátiles o permanentes, pero



Fig. 23: Fotos de anemómetros (a) portátiles y (b) estacionarios (modificada de Fig. 2 de Williams-Jones et al., 2008).

tiene la desventaja de que las medidas son hechas generalmente a una altura menor a la altura de la pluma, por lo que reflejan velocidades menores a la velocidad real de la pluma. Estudios previos han determinado que el error relacionado con esta medición es de aproximadamente +30%, dependiendo de la diferencia en altura (p. ej.: Edmonds et al., 2003a; Rodríguez et al., 2008). Es importante tomar en cuenta la topografía y cualquier obstáculo que haya en el camino de la pluma, entre el volcán y el anemómetro, porque estos pueden causar turbulencia (Williams-Jones et al., 2008). La ventaja del uso de estaciones meteorológicas es que pueden proveer datos de temperatura, humedad relativa y presión, que son importantes para estudios de la pluma y de las interacciones entre volcán y atmósfera. En volcanes donde la pluma está cerca del suelo la técnica es muy útil. Si las medidas se hacen desde un helicóptero o avión con una estación meteorológica integrada, se puede entonces determinar la velocidad de la pluma con mayor exactitud, porque se puede volar a su altura (Doukas, 2002; Rodríguez et al., 2008). Si el volcán está cerca de un aeropuerto o una gran ciudad, se pueden obtener la velocidad (generalmente a ~10 m de altura) y dirección del

viento contactando estaciones meteorológicas locales o aeropuertos (Williams-Jones et al., 2008).

b. El método discutido por Williams-Jones et al. (2006) y McGonigle et al. (2005) usa dos o más espectrómetros sincronizados en tiempo y midiendo simultáneamente, que son posicionados a una distancia conocida uno del otro (~20-50 m), debajo de la pluma, en el punto de mayor concentración (Fig. 24). Para determinar la velocidad de la pluma, la estructura de las señales de concentración de SO_2 en cada instrumento es analizada. El tiempo requerido para que viaje una porción de gas del campo de visión de un espectrómetro a otro se determina y se usa junto a la distancia entre ellos para calcular la velocidad de la pluma (Fig. 25) (Williams-Jones et al., 2006).

c. El método mini-DOAS de doble haz fue desarrollado por Johansson et al. (2009) y permite la determinación de la velocidad y altura de la pluma usando un instrumento, recolectando luz solar dispersada en dos direcciones simultáneamente (Fig. 26). El instrumento consiste de dos espectrómetros acoplados a un mismo telescopio, que enfoca la luz a dos terminaciones de fibra óptica. Este método permite la determinación de la altura de la pluma, ya que se producen dos series

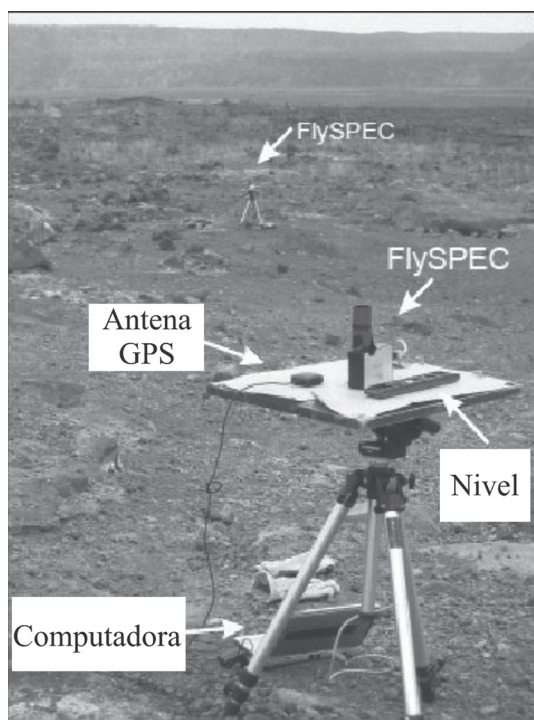


Fig. 24: Configuración de espectrómetros usada para determinar la velocidad de la pluma volcánica según el método de Williams-Jones et al. (2006) y McGonigle et al. (2005). La foto muestra medidas en el volcán Kilauea (Hawaii), el 9 de marzo de 2003. Dos FLYSPECs están montados en trípodes, viento abajo de la chimenea y separados por ~20 m. Para lograr sincronizar el tiempo se coloca una antena de GPS junto a cada espectrómetro. En este ejemplo las medidas se hicieron por ~30 minutos (modificada de Fig. 1 de Williams-Jones et al., 2006).

de tiempo ligeramente desplazadas una con respecto a la otra, y se conoce la distancia que se recorrió entre el punto en que el primer espectrómetro (viendo adelante) ve la pluma y el punto en que el segundo (viendo atrás) la ve (Johansson et al., 2009). Boichu et al. (2010) modificaron esta técnica usando dos espectrómetros unidos a telescopios con lentes cilíndricas. En este método los campos de visión son paralelos y permiten registrar todo el SO_2 ascendiendo de un cráter simultáneamente y calcular la velocidad del viento por correlación de las series de tiempo de SO_2 .

d. Otro método utiliza imágenes obtenidas por una cámara UV para seguir la estructura de la pluma de gas a medida que se mueve

a favor del viento. Este método de rastreo de la pluma se puede también hacer utilizando la forma de la pluma y siguiendo el movimiento de secciones o rasgos identificables de ésta y usando la topografía para seguir porciones de la pluma del punto A al punto B y determinar su velocidad (Fig. 27). Para este método es por lo tanto necesario conocer la distancia entre A y B (usando un mapa) y el tiempo que le toma a la porción de gas llegar de A hasta B. Si se tiene un teodolito, una brújula o binocular telemétrico se puede rastrear ópticamente una porción de gas de la pluma con mayor exactitud (Fig. 28) (Williams-Jones et al., 2008). En la Figura 28 se puede observar cómo se usan tres medidas de una porción de gas y se registra el ángulo horizontal y tiempo en cada punto (puntos 1-3). Una medida se debe hacer en un ángulo perpendicular a la pluma, y de esta se calcula el trayecto más corto del observador a la pluma (c), ya sea conociendo la distancia horizontal perpendicular entre observador y pluma (b) ($c = b/\cos A$) o conociendo la altura de la pluma sobre el observador (a_1) ($c = a_1/\sin A$). Una vez se conoce el valor de c , las distancias entre los puntos 1 y 2 (a_2) y entre puntos 2 y 3 (a_3) se puede calcular ($a_2 = c \tan \phi$, $a_3 = c \tan \tau$) (Williams-Jones et al., 2008). Usando esta información y los tiempos registrados para cada punto, se calcula la velocidad del viento.

e. Otro método consiste en el uso de radiosondas, que son plataformas de instrumentos llevadas por un globo que asciende a alturas de hasta ~30 km. Miden varios parámetros atmosféricos a diferentes alturas, incluyendo temperatura, humedad relativa y presión, y los transmiten a un receptor fijo o estación en tierra por medio de un transmisor de radio localizado en el instrumento (<http://www.aos.wisc.edu/~hopkins/wx-inst/wxi-raob.htm>). Un GPS se usa para registrar la trayectoria durante el ascenso para determinar la velocidad y dirección del viento. Para obtener los datos de radiosondas de estaciones de lanzamiento alrededor del mundo se puede utilizar el sitio de internet de la Universidad de Wyoming, a través del ciber sitio <http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>.

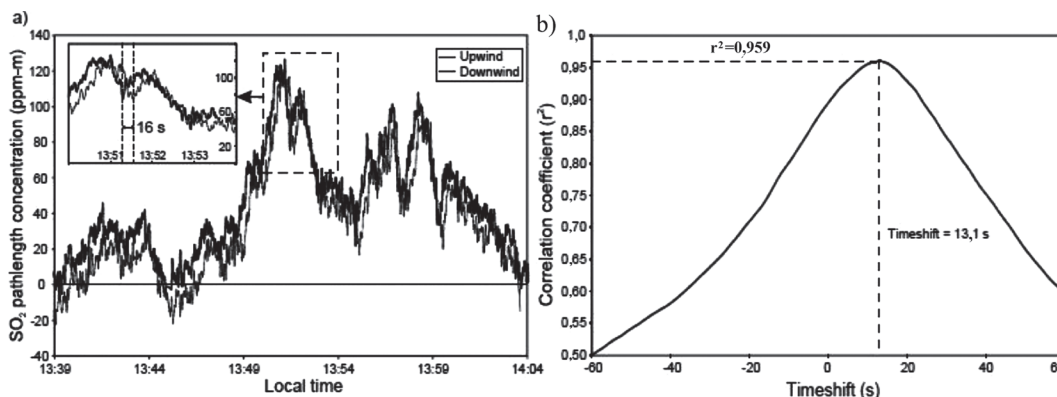


Fig. 25: a) Datos (señales) de concentración-longitud de trayecto de SO₂ para dos FLYSPECs en el volcán Masaya, Nicaragua (25 de marzo de 2003). La línea ancha negra representa el instrumento viento arriba. La separación entre instrumentos es de ~40,5 m (determinada con cinta métrica). Se muestra un acercamiento a un periodo de tiempo de 4 min, donde se observa una separación de tiempo (16 s) entre las 2 señales. b) Las señales de SO₂ para el periodo de muestreo de 30 min se comparan una con la otra para cambios de tiempo entre -60 y 60 s, en iteraciones de 0,1 s. El coeficiente máximo de correlación ($r^2 = 0,959$) para las señales ocurre en una diferencia de tiempo de 13,1 s, que para una separación de 40,5 m resulta en una velocidad de la pluma de 3,1 m s⁻¹ (basado en Fig. 2 de Williams-Jones et al., 2006).

Química troposférica de las plumas volcánicas

Las medidas de SO₂ en volcanes usualmente se hacen viento abajo de la chimenea activa (fuente), permitiendo que haya tiempo para que el SO₂ interactúe con otros gases volcanogénicos, partículas y gotas de origen volcanogénico y meteórico, así como gases y aerosoles atmosféricos (Oppenheimer et al, 1998a). Las tasas de emisión por consiguiente no necesariamente representan los flujos de SO₂ en la fuente, por

lo que puede estar ocurriendo subestimación de estos. Es importante medir la velocidad de pérdida de SO₂ como función del ambiente meteorológico y la edad de la pluma, porque la incertidumbre en la química de las plumas cerca de la fuente puede complicar interpretaciones de la actividad y el peligro volcánico (Rodríguez et al., 2008). La meteorología local afecta el destino de las plumas troposféricas primeramente a través de dispersión y transporte viento abajo, y segundo a través de factores como humedad, temperatura, cantidad

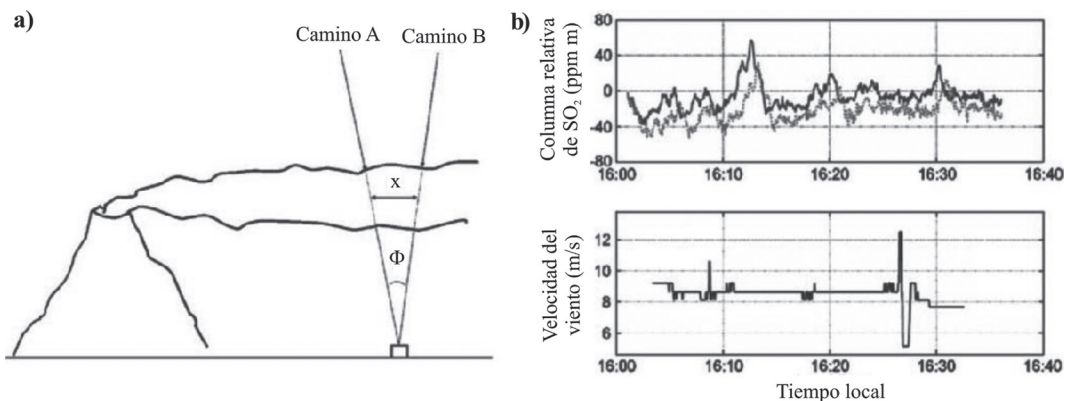


Fig. 26: Método para medir la velocidad de la pluma volcánica, según Johansson et al. (2009, modificada de Fig. 3). (a) Se coloca un instrumento bajo el centro de la pluma, con un espectrómetro mirando más pluma arriba (camino A) que el otro (camino B). (b) Ejemplo de una serie de tiempo medida en Mte. Etna, Italia, el 9 de mayo de 2005. La velocidad del viento es calculada usando un promedio de 5 min y una altura de pluma asumida de 2700 m sobre el lugar donde se mide. En el ejemplo se puede observar cómo hay un periodo a las ~16:25 en que no hay estructuras que se puedan comparar bien y la velocidad de la pluma como consecuencia no es confiable.

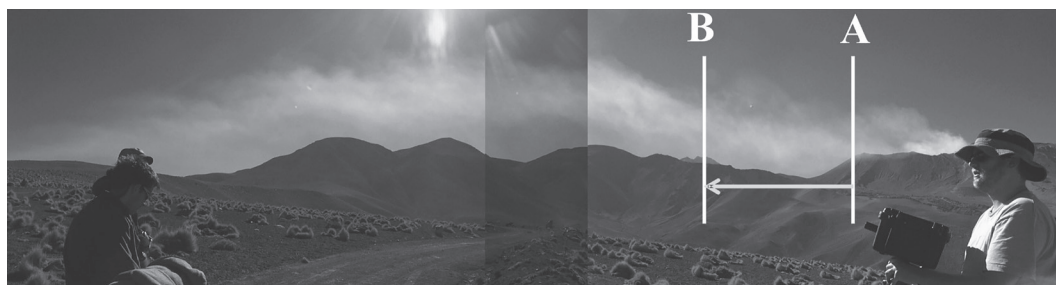


Fig. 27: Ejemplo del método para medir la velocidad de la pluma rastreando secciones o rasgos identificables de esta (puntos A y B) y usando la topografía para seguir las porciones de gas del punto A al punto B. Volcán Láscar, Chile.

de luz solar que alcanza la pluma (radiación solar), cubierta de nubes, neblina y precipitación (Oppenheimer et al., 1998a; Horrocks et al., 2003).

El SO_2 troposférico se pierde principalmente por procesos de deposición seca y mojada, o por oxidación a sulfato (Oppenheimer et al., 2011a). Aproximadamente 50% del SO_2 globalmente se convierte en aerosol SO_4^{-2} (basado en modelos de emisiones antropogénicas) mientras el restante se remueve por deposición (30% por seca, 20% por mojada) (Chin et al., 1996). La conversión de SO_2 a SO_4^{-2} puede ocurrir por mecanismos homogéneos y heterogéneos para formar sulfato particulado en la atmósfera (Eatough et al., 1994). En la fase gaseosa (reacción homogénea), la oxidación ocurre por reacción con radicales hidroxilos para formar ácido sulfúrico, mientras que la oxidación en fase acuosa (reacción heterogénea, oxidación de S(IV) a S(VI)) de SO_2 envuelve la reacción con H_2O_2 u O_3 para formar sulfato (Eatough et al., 1994; Hewitt, 2001). La oxidación de SO_2 en una nube representa 85% de la fuente global de SO_4^{-2} . El 15% restante ocurre por reacciones en la fase gaseosa (Chin et al., 1996). El S(IV) también puede ser oxidado por catalizadores metálicos como Mn^{+2} y Fe^{+2} , que pueden ser abundantes en aerosoles volcánicos (Oppenheimer et al., 2011a).

Velocidades de pérdida de SO_2 desde 10^{-7} (p. ej.: Mount St. Helens) a 10^{-3} (Soufrière Hills) s^{-1} han sido determinadas en plumas volcánicas troposféricas de alturas variables (p. ej.: Martin et al., 1986; Oppenheimer et al., 1998a; McGonigle et al., 2004; Rodríguez et al., 2008) (Fig. 29). Sin embargo, no se han hecho medidas en muchos volcanes. Los flujos de SO_2 calculados para transectos individuales a diferentes distancias de

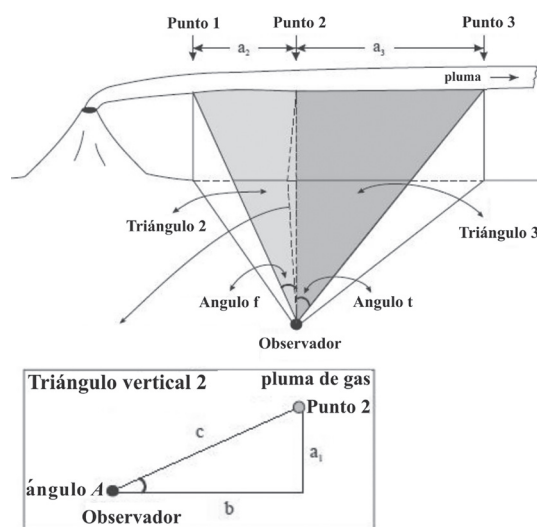


Fig. 28: Procedimiento para determinar la velocidad de una pluma horizontal, usando tres mediciones de una porción de gas y registrando el ángulo horizontal y tiempo en cada punto (puntos 1-3) (modificada de Fig. 1 de Williams-Jones et al., 2008).

la fuente se usan para calcular las velocidades de pérdida k , usando

$$\phi_{t1} = \phi_{t2} e^{k1(t2-t1)} \quad (2)$$

donde ϕ_t representa un flujo de SO_2 en un tiempo dado t (Oppenheimer et al., 1998a).

Estudios recientes han mostrado variaciones de por lo menos dos órdenes de magnitud para volcanes con condiciones similares: Soufrière Hills (Montserrat) y Masaya (Nicaragua). Velocidades de pérdida muy rápida (tiempos "e-folding" ~17 minutos) fueron calculadas por Oppenheimer et al. (1998a) en el volcán Soufrière Hills en 1996, mientras que McGonigle et al.

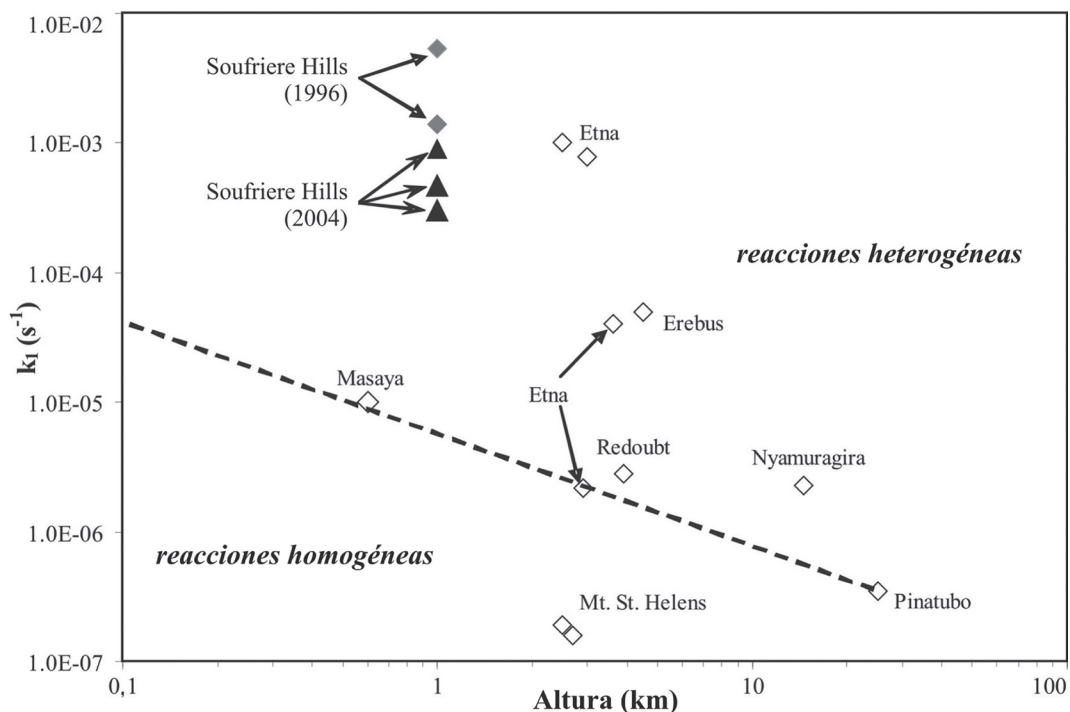


Fig. 29: Velocidades de pérdida de SO_2 en función de la altura de la pluma (datos de la Tabla 1 en Oppenheimer et al., 1998a; McGonigle et al., 2004; Rodríguez et al., 2008). La línea entrecortada indica la transición aproximada entre reacciones homogéneas y heterogéneas (basado en Eatough et al., 1994 y Thornton et al., 1996).

(2004) determinaron velocidades de pérdida de muy lenta a despreciable (tiempos “e-folding” ~28 horas) en el volcán Masaya en el 2003. El tiempo “e-folding” es el tiempo que le toma al SO_2 decaer exponencialmente a $1/2,718$ de su nivel inicial (Oppenheimer et al., 2011a). Los resultados obtenidos para el volcán Soufrière Hills se explican porque las condiciones húmedas llevan a que ocurra oxidación en partículas acuosas (Rodríguez et al., 2008). Para entender estas diferencias y tener un mejor estimado de cómo varía la velocidad de pérdida de SO_2 es necesario realizar más medidas en plumas volcánicas emitidas en diferentes condiciones atmosféricas.

CONCLUSIONES

El monitoreo volcánico, y en este caso el monitoreo de los gases emitidos, es esencial para el entendimiento de los sistemas magmáticos e

hidrotermales y para la posible predicción de la actividad volcánica, la cual afecta no tan sólo directamente a los seres humanos sino también al ambiente y al clima. En la última década hemos visto el desarrollo de nuevas técnicas para el estudio de los gases (p. ej.: técnicas de DOAS pasivo, cámara UV), y también se ha trabajado para mejorar técnicas que ya estaban en uso (p. ej.: FTIR). Importantes erupciones han ocurrido en los últimos años (p. ej.: Eyjafjallajökull, Chaitén, Cordón del Caulle, Kasatochi), las cuales además de haber sido perjudiciales a muchos seres humanos, han emitido gases y ceniza en grandes volúmenes a diferentes partes de nuestra atmósfera. Para poder entender los efectos de eventos como estos en la química atmosférica y el clima, es necesario seguir trabajando para mejorar la exactitud de los resultados obtenidos por las técnicas de monitoreo y así poder utilizarlos, por ejemplo, en modelos de dinámica y transporte de las plumas volcánicas.

En este artículo se describieron las técnicas principales para el monitoreo de gases volcánicos desde la superficie, por percepción remota. Estas son sólo algunas de las técnicas que podemos utilizar, ya que el muestreo directo y la percepción remota satelital también contribuyen gran parte de la información que tenemos disponible de las emisiones de gases. Para decidir qué técnicas utilizar para el monitoreo de gases, es importante evaluar las condiciones específicas del volcán que se va a estudiar, incluyendo el nivel de actividad, el posible acceso al cráter y a las áreas alrededor del volcán, la existencia de carreteras o caminos transitables, los recursos económicos disponibles para alquiler de aviones o helicópteros, la disponibilidad de imágenes satelitales de buena resolución, y otras. Es esencial además conocer las fuentes de error para cada técnica y entender que los errores dependerán no tan solo del instrumento y la técnica utilizada, sino del volcán y las características de las plumas. Aunque aquí presentamos de forma general los errores envueltos y sus contribuciones al error total de cada técnica, para adjudicar un error, se debe hacer un análisis de las fuentes de error que afectan a las plumas volcánicas que se están estudiando.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer primero que todo a los organizadores del taller “Open Vent Volcano Hazards” (9-23 enero 2011, Costa Rica), auspiciado por el programa Pan-American Advanced Studies Institutes (PASI) de la Fundación Nacional de Ciencias (NSF) de los Estados Unidos, Michigan Technological University y la Universidad de Costa Rica. En especial agradecemos a Simon Carn, José L. Palma y Fred Prata, que participaron también en la sección dedicada a los estudios de emisiones de gas. Este artículo surge a raíz de las discusiones sobre monitoreo volcánico que surgieron en el taller, y por la necesidad de una publicación en español sobre el monitoreo de gases volcánicos. Agradecemos además las revisiones hechas al manuscrito, las cuales mejoraron su calidad grandemente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIUPPA, A., FEDERICO, C., PAONITA, A., PECORAINO, G. & VALENZA, M., 2002: S, Cl and F degassing as an indicator of volcanic dynamics: the 2001 eruption of Mount Etna.- *Geophys. Res. Lett.* 29(11): 54-1-54-4.
- ALLARD, P., BURTON, M. & MURE, F., 2005: Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas.- *Nature*, 433(7024): 407–410.
- ANDRES, R.J. & KASGNOC, A.D., 1998: A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions.- *J. Geophys. Res.* 103 (D19): 25 251 - 25 261.
- ARELLANO, S., HALL, M., SAMANIEGO, P., LE PENNEC, J.-L., RUIZ, A., MOLINA, I. & YEPES, H., 2008: Degassing patterns of Tungurahua volcano (Ecuador) during the 1999-2006 eruptive period, inferred from remote spectroscopic measurements of SO₂ emissions.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 176: 151-162.
- ATKINSON, R., BAULCH, D.L., COX, R.A., CROWLEY, J.N., HAMPSON, R.F., HYNES, R.G., JENKIN, M.E., ROSSI, M.J., TROE, J. & IUPAC SUBCOMMITTEE, 2004: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I — gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species.- *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4: 1461–1738.
- BACSIK, Z., MINK, J. & KERESZTURY, G., 2004: FTIR spectroscopy of the atmosphere. Part I. Principles and methods.- *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(3): 295–363.
- BACSIK, Z., MINK, J. & KERESZTURY, G., 2005: FTIR spectroscopy of the atmosphere. Part 2. Applications.- *Applied Spectroscopy Reviews*, 40(4): 327–390.

- BEER, A., 1852: Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten (Determination of the absorption of red light in colored liquids): *Annalen der Physik und Chemie*, 86: 78–88.
- BLUTH, G.J.S., SHANNON, J.M., WATSON, I.M., PRATA, A.J. & REALMUTO, V.J., 2007: Development of an ultra-violet digital camera for volcanic SO₂ imaging.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 161(1-2): 47-56.
- BOBROWSKI, N. & PLATT, U., 2007: SO₂/BrO ratios studied in five volcanic plumes.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 166(3–4): 147–160.
- BOBROWSKI, N., HONNINGER, G., GALLE, B. & PLATT, U., 2003: Detection of bromine monoxide in a volcanic plume, *Nature*, 423: 273-276.
- BOBROWSKI, N., HÖNNINGER, G., LOHBERGER, F. & PLATT, U., 2006: IDOAS: A new monitoring technique to study the 2D distribution of volcanic gas emissions.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 150(4): 329-338.
- BOBROWSKI, N., VON GLASOW, R., AIUPPA, A., INGUAGGIATO, S., LOUBAN, I., IBRAHIM, O.W. & PLATT, U., 2007: Reactive halogen chemistry in volcanic plumes.- *J. Geophys. Res.: Atmospheres*, 112(D6): D06311, doi:10.1029/2006JD007206.
- BOICHU, M., OPPENHEIMER, C., TSANEV, V. & KYLE, P.R., 2010: High temporal resolution SO₂ flux measurements at Erebus volcano, Antarctica.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 190(3-4): 325-336.
- BOUGUER, P., 1729: *Essai d'Optique, sur la gradation de la lumière*.- Paris, France, 16–22.
- BURTON, M., ALLARD, P., MURE, F. & OPPENHEIMER, C., 2003: FTIR remote sensing of fractional magma degassing at Mount Etna, Sicily.- *Geol. Soc., London, Sp. Pub.* 213(1): 281–293.
- BURTON, M.R., CALTABIANO, T., MURE, F. & RANDAZZO, D., 2009: SO₂ flux from Stromboli during the 2007 eruption: Results from the FLAME network and traverse measurements.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 182: 214-220.
- CALTABIANO, T., ROMANO, R. & BUDETTA, G., 1994: SO₂ flux measurements at Mount Etna (Sicily).- *J. Geophys. Res.* 99: 12809-12819.
- CALTABIANO, T., GUIDUZZI, G., LEUZZI, S. & ROMANO, R., 1992: Helicopter borne COSPEC SO₂ flux measurement.- *Acta Vulcanol.* 2: 95-98.
- CAMPION, R., SALERNO, G.G., COHEUR, P.-F., HURTMANS, D., CLARISSE, L., KAZAHAYA, K., BURTON, M., CALTABIANO, T., CLERBAUX, C. & BERNARD, A., 2010: Measuring volcanic degassing of SO₂ in the lower troposphere with ASTER band ratios.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 194: 42-54.
- CHIN, M., JACOB, D.J., GARDNER, G.M., FOREMAN-FOWLER, M. & SPIRO, P.S., 1996: A global three-dimensional model of tropospheric sulfate.- *J. Geophys. Res.* 101: 18667–18690.
- DAAG, A.S., TUBIANOSA, B.S., NEWHALL, C.G., TUNGOL, N.M., JAVIER, D., DOLAN, M.T., DE LOS REYES, P.J., ARBOLEDA, R.A., MARTÍNEZ, M.L. & REGALADO, T.M., 1996: Monitoring sulfur dioxide emission at Mount Pinatubo.- En: NEWHALL, C.J.

- & 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, 409-414.
- DALTON, M.P., WAITE, G.P., WATSON, I.M. & NADEAU, P.A., 2010: Multiparameter quantification of gas release during weak Strombolian eruptions at Pacaya Volcano, Guatemala.- *Geophys. Res. Lett.* 37(9): L09303.
- DELMELLE, P., 2003: Environmental impacts of tropospheric volcanic plumes.- En: OPPENHEIMER, C., PYLE, D.M. & BARCLAY, J. (eds.): *Volcanic Degassing*.- *Geol. Soc., London, Sp. Pub.* 213: 381-389.
- DELMELLE, P., BAXTER, P., BEAULIEU, A., BURTON, A., FRANCIS, P., GARCÍA-ALVAREZ, J. HORROCKS, L., NAVARRO, M., OPPENHEIMER, C., ROTHERY, D., RYMER, H., ST. AMAND, K., STIX, J., STRAUCH, W. & WILLIAMS-JONES, G., 1999: Origin, effects of Masaya volcano's continued unrest probed in Nicaragua.- *EOS Transactions, American Geophysical Union*, 80(48): 575-581.
- DOUKAS, M.P., 2002: A new method for GPS-based wind speed determinations during airborne volcanic plume measurements.- *US Geol. Surv. Open-File Report*, 02-395, 13 págs.
- EATOUGH, D.J., CAKA, F.M. & FARBER, R.J., 1994: The Conversion of SO₂ to Sulfate in the Atmosphere.- *Israel J. Chemistry*, 34: 301-314.
- EDMONDS, M., PYLE, D. & OPPENHEIMER, C., 2002: HCl emissions at Soufrière Hills Volcano, Montserrat, West Indies, during a second phase of dome building: November 1999 to October 2000.- *Bul. Volcanol.* 64: 21-30.
- EDMONDS, M., HERD, R.A., GALLE, B. & OPPENHEIMER, C.M., 2003a: Automated, high time resolution measurements of SO₂ flux at Soufrière Hills Volcano, Montserrat.- *Bul. Volcanol.* 65(8): 578-586.
- EDMONDS, M., OPPENHEIMER, C.M., PYLE, D.M., HERD, R.A. & THOMPSON, G., 2003b: SO₂ emissions from Soufrière Hills Volcano and their relationship to conduit permeability, hydrothermal interaction and degassing regime.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 124: 23-43.
- EDNER, H., RAGNARSON, P., SVANBERG, S., WALLINDER, E., FERRARA, R., CIONI, R., RACO, B. & TADDEUCCI, G., 1994: Total fluxes of sulfur dioxide from the Italian volcanoes Etna, Stromboli, and Vulcano measured by differential absorption lidar and passive differential optical absorption spectroscopy.- *J. Geophys. Res.* 99(D9): 18827-18838.
- ELIAS, T., SUTTON, A.J., OPPENHEIMER, C., HORTON, K.A., GARBEIL, H., TSANEV, V., MCGONIGLE, A.J.S. & WILLIAMS-JONES, G., 2006: Comparison of COSPEC and two miniature ultraviolet spectrometer systems for SO₂ measurements using scattered sunlight.- *Bul. Volcanol.* 68: 313-322.
- FINLAYSON-PITTS, B.J. & PITTS JR., J.N., 2000: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*.- 969 págs. Academic Press, San Diego.
- GALLE, B., OPPENHEIMER, C., GEYER, A., MCGONIGLE, A., EDMONDS, M. & HORROCKS, L.A., 2002: A miniaturized

- ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 119: 241-254.
- GALLE, B., JOHANSSON, M., RIVERA, C., ZHANG, Y., KIHLMAN, M., KERN, C., LEHMANN, T., PLATT, U., ARELLANO, S. & HIDALGO, S., 2010: Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC)—A global network for volcanic gas monitoring: Network layout and instrument description.- *J. Geophys. Res.* 115(D05304), doi:10.1029/2009JD011823.
- GERLACH, T.M., 1980: Investigation of volcanic gas analyses and magma outgassing from Erta 'Ale lava lake, Afar, Ethiopia.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 7(3-4): 415-441.
- GRAF, H.-F., FEICHTER, J. & LANGMANN, B., 1997: Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution.- *J. Geophys. Res.* 102: 10,727-10,738.
- GRAF, H.-F., LANGMANN, B. & FEICHTER, J., 1998: The contribution of Earth degassing to the atmospheric sulfur budget.- *Chem. Geol.* 147: 131-145.
- HANSELL, A.L. & OPPENHEIMER, C., 2006: Health hazards from volcanic gases: a systematic literature review.- *Arch. Environm.l Health*, 59(12): 628.
- HAULET, R., ZETTWOOG, P. & SABROUX, J.C., 1977: Sulphur dioxide discharge from Mount Etna.- *Nature*, 268: 715-717.
- HEWITT, C.N., 2001: The atmospheric chemistry of sulphur and nitrogen in power station plumes.- *Atmospheric Environment*. 35: 1155-1170.
- HOLLAND, A.S.P., WATSON, I.M., PHILLIPS, J.C., CARICCHI, L. & DALTON, M.P., 2011: Degassing processes during lava dome growth: Insights from Santiaguito lava dome, Guatemala.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 202(1-2): 153-166.
- HORROCKS, L., BURTON, M., FRANCIS, P. & OPPENHEIMER, C., 1999: Stable gas plume composition measured by OP-FTIR spectroscopy at Masaya Volcano, Nicaragua, 1998-1999.- *Geophys. Res. Lett.* 26(23): 3497-3500.
- HORROCKS, L.A., OPPENHEIMER, C., BURTON, M.R. & DUFFELL, H.J., 2003: Compositional variation in tropospheric volcanic gas plumes: evidence from ground-based remote sensing.- En: OPPENHEIMER, C., PYLE, D.M., BARCLAY, J. (eds.): *Volcanic Degassing*.- *Geol. Soc., London, Sp. Pub.* 213: 349-369.
- HORTON, K., WILLIAMS-JONES, G., GARBEIL, H., ELIAS, T., SUTTON, A.J., MOUGINIS-MARK, P., PORTER, J.N. & CLEGG, S., 2006: Real-time measurement of volcanic SO₂ emissions: validation of a new UV correlation spectrometer (FLYSPEC).- *Bul. Volcanol.* 68: 323-327.
- HÜBLER, G., MONTZKA, D.D., NORTON, R.B., MURPHY, P.C., FEHSENFELD, F.C., LIU, S.C., RIDLEY, B.A., WALEGA, J.G., ATLAS, E., GRAHEK, F.E., HEIDT, L.E., MERRILL, J., HUEBERT, B.J. & BODHAINE, B.A., 1992: Total reactive oxidized nitrogen (NO_y) in the remote Pacific troposphere and its correlation with O₃ and CO — Mauna-Loa-Observatory photochemistry experiment 1988.- *J. Geophys. Res.:* Atmospheres, 97(D10): 10427-10447.

- HUEBERT, B., VITOUSEK, P., SUTTON, J., ELIAS, T., HEATH, J., COEPPICUS, S., HOWELL, S. & BLOMQUIST, B., 1999: Volcano fixes nitrogen into plant-available forms.- *Biogeochemistry*, 47(1): 111–118.
- JOHANSSON, M., GALLE, B., ZHANG, Y., RIVERA, C., CHEN, D. & WYSER, K., 2009: The dual-beam mini-DOAS technique: Measurements of volcanic gas emission, plume height and plume speed with a single instrument.- *Bul. Volcanol.* 71: 747-751.
- KAZAHAYA, R., MORI, T., TAKEO, M., OHMINATO, T., URABE, T. & MAEDA, Y., 2011: Relation between single very-long-period pulses and volcanic gas emissions at Mt. Asama, Japan.- *Geophys. Res. Lett.* 38 (11), L11307.
- KERN, C., DEUTSCHMANN, T., VOGEL, L., WÖHRBACH, M., WAGNER, T. & PLATT, U., 2010: Radiative transfer corrections for accurate spectroscopic measurements of volcanic gas emissions.- *Bul. Volcanol.* 72(2): 233-247.
- LACIS, A., HANSEN, J. & SATO, M., 1992: Climate forcing by stratospheric aerosols.- *Geophys. Res. Lett.* 19: 1607-1610.
- LAMBERT, J.H., 1760: *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae* (Photometry, or, On the measure and gradations of light, colors, and shade).- Eberhardt Klett, Germany.
- MALINCONICO, L.L., 1979: Fluctuations in SO₂ emission during recent eruptions of Etna.- *Nature*, 278: 43-45.
- MARTIN, D., ARDOUIN, B., BERGAMETTI, G., CARBONELLE, J., FAIVRE-PERRET, R., LAMBERT, G., LE CLOAREC, M.F. & SENNEQUIER, G., 1986: Geochemistry of sulfur in Mount Etna plume.- *J. Geophys. Res.* 91: 12249-12254.
- MATHER, T.A., ALLEN, A.G., PYLE, D.M., DAVISON, B.M., OPPENHEIMER, C. & MCGONIGLE, A.J.S., 2004: Nitric acid from volcanoes.- *Earth Planet. Sc. Lett.* 218: 17-30.
- MCGONIGLE, A.J.S., 2005: Volcano remote sensing with ground-based spectroscopy.- *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363: 2915–2929.
- MCGONIGLE, A.J.S., HILTON, D.R., FISCHER, T.P. & OPPENHEIMER, C., 2005: Plume velocity determination for volcanic SO₂ flux measurements.- *Geophys. Res. Lett.* 32: L11302, DOI:10.1029/2006GL022470.
- MCGONIGLE, A.J.S., OPPENHEIMER, C., GALLE, B., MATHER, T.A. & PYLE, D.M., 2002: Walking traverse and scanning DOAS measurements of volcanic gas emission rates.- *Geophys. Res. Lett.* 29 (20): 1985, DOI:10.1029/2002GL015827.
- MCGONIGLE, A.J.S., DELMELLE, P., OPPENHEIMER, C., TSANEV, V.I., DELFOSSE, T., WILLIAMS-JONES, G., HORTON, K. & MATHER, T.A., 2004: SO₂ depletion in tropospheric volcanic plumes.- *Geophys. Res. Lett.* 31, L13201, doi:10.1029/2004GL019990.
- MCGONIGLE, A.J.S., OPPENHEIMER, C., HAYES, A.R., 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.- *J. Geophys. Res.* 108 (B9): 2455, DOI:10.1029/2002JB002261.

- MILLÁN, M.M., 1980: Remote sensing of air pollutants — a study of some atmospheric scattering effects.- *Atmospheric Environment*, 14(11): 1241–1253.
- MILLÁN, M., 2008: Absorption correlation spectrometry.- En: WILLIAMS-JONES, G., STIX, J. & HICKSON, C. (eds.): *The COSPEC Cookbook: Making SO₂ Measurements at Active Volcanoes*.- IAVCEI, *Methods in Volcanology*, 1: 1-62.
- MORI, T. & BURTON, M., 2006: The SO₂ camera: A simple, fast and cheap method for ground-based imaging of SO₂ in volcanic plumes.- *Geophys. Res. Lett.* 33, L24804, doi:10.1029/2006GL027916.
- NADEAU, P.A., 2011: *Ultraviolet Digital Imaging of Volcanic Plumes: Implementation and Application to Magmatic Processes at Basaltic Volcanoes*.- 181 págs. Michigan Technological University [Tesis Ph.D.]
- NADEAU, P.A., PALMA, J.L. & WAITE, G.P., 2011: Linking volcanic tremor, degassing, and eruption dynamics via SO₂ imaging.- *Geophys. Res. Lett.* 38 (1), L01304.
- OPPENHEIMER, C. & KYLE, P.R., 2008: Probing the magma plumbing of Erebus volcano, Antarctica, by open-path FTIR spectroscopy of gas emissions.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 177: 743-754.
- OPPENHEIMER, C., FRANCIS, P. & STIX, J., 1998a: Depletion rates of sulfur dioxide in tropospheric volcanic plumes.- *Geophys. Res. Lett.* 25(14): 2671–2674.
- OPPENHEIMER, C., SCAILLET, B. & MARTIN, R., 2011a: Sulfur Degassing from Volcanoes: Source Conditions, Surveillance, Plume Chemistry and Earth System Impacts.- *Rev. Mineral. Geochem* 73: 363-421.
- OPPENHEIMER, C., FRANCIS, P., BURTON, M., MACIEJEWSKI, A.J.H. & BOARDMAN, L., 1998b: Remote measurement of volcanic gases by Fourier transform infrared spectroscopy.- *Applied Physics. B, Lasers and Optics*, 67(4): 505–515.
- OPPENHEIMER, C., LOMAKINA, A., KYLE, P.R., KINGSBURY, N.G. & BOICHU, M., 2009: Pulsatory magma supply to a phonolite lava lake.- *Earth Planet. Sc. Lett.* 284: 392-398.
- OPPENHEIMER, C., MORETTI, R., KYLE, P., ESCHENBACHER, A., LOWENSTERN, J. & HERVIG, R., 2011b: Mantle to surface degassing of alkaline magmas at Erebus volcano, Antarctica.- *Earth Planet. Sc. Lett.* DOI:10.1016/j.epsl.2011.04.005.
- OPPENHEIMER, C., TSANEV, V.I., BRABAN, C.F., COX, R.A., ADAMS, J.W., AIUPPA, A., BOBROWSKI, N., DELMELLE, P., BARCLAY, J. & MCGONIGLE, A.J.S., 2006: BrO formation in volcanic plumes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(12): 2935-2941.
- PALMA, J.L., CALDER, E.S., BASUALTO, D., BLAKE, S. & ROTHERY, D.A., 2008: Correlations between SO₂ flux, seismicity, and outgassing activity at the open vent of Villarrica volcano, Chile.- *J. Geophys. Res.* 113, B10201, DOI: 10.1029/2008JB005577.
- PERFIT, M.R., GUST, D.A., BENCE, A.E., ARCULUS, R.J. & TAYLOR, S.R., 1980: Chemical characteristics of island-arc basalts — implications for mantle sources.- *Chem. Geol.* 30(3): 227–256.
- PLATT, U., 1994: Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS).- En: SIGRIST, M.W. (ed.): *Air Monitoring*

- by Spectroscopic Techniques, Chemical Analysis Series, 127, John Wiley & Sons, Inc.: 27–84.
- PLATT, U. & STUTZ, J., 2008: Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and applications.- 272 págs. Springer-Verlag, Heidelberg.
- PRATA, A.J., 2011: UV Ground-based imaging camera: EnviCam.- Presentado en Open Vent Volcanoes PASI Workshop, San José, Costa Rica, 15 enero 2011, https://vhub.org/resources/365/download/Prata_UVcamera.pdf.
- Resonance Mini DOAS Spectrometer Model # RMD-TCU, Operation Manual, octubre 2007, Versión 1, 21 p.
- ROBOCK, A., 2003: Volcanoes: Role in climate.- En HOLTON, J., CURRY, J.A. & PYLE, J. (eds.): Encyclopedia of Atmospheric Sciences.- Academic Press, London: 2494-2500.
- RODGERS, C.D., 1976: Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation.- *Rev. Geophys.* 14(4): 609–624.
- RODRÍGUEZ, L.A., WATSON, I.M., EDMONDS, M., RYAN, G., HARDS, V., OPPENHEIMER, C. & BLUTH, G.J.S., 2008: SO₂ loss rates in the plume emitted by Soufrière Hills volcano, Montserrat.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 173: 135-147.
- RODRÍGUEZ, L.A., BRANAN, Y.K., WATSON, I.M., BLUTH, G.J.S., ROSE, W.I., CHIGNA, G., MATÍAS, O., CARN, S.A. & FISCHER, T., 2004: SO₂ emissions to the atmosphere from active volcanoes in Guatemala and El Salvador, 1999-2002.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 138, 325-344.
- ROTHMAN, L.S., JACQUEMART, D., BARBE, A., BENNER, D.C., BIRK, M., BROWN, L.R., CARLEEF, M.R., CHACKERIAN JR., C., CHANCE, K., COUDERT, L.H., DANA, V., DEVI, V.M., FLAUD, J.-M., GAMACHE, R.R., GOLDMAN, A., HARTMANN, J.-M., JUCCS, K.W., MAKI, A.G., MANDIN, J.-Y., MASSIE, S.T., ORPHAL, J., PERRIN, A., RINSLAND, C.P., SMITH, M.A.H., TENNYSON, J., TOLCHENOV, R.N., TOTH, R.A., VANDER AUWERA, J., VARANASI, P. & WAGNER, G., 2005: The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database.- *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 96(2): 139–204.
- RYMER, H., VAN WYK DE VRIES, B., STIX, J. & WILLIAMS-JONES, G., 1998: Pit crater structure and processes governing persistent activity at Masaya volcano, Nicaragua.- *Bul. Volcanol.* 59: 345-355.
- SALERNO, G.G., BURTON, M.R., OPPENHEIMER, C., CALTABIANO, T., TSANEV, V.I., BRUNO, N. & RANDAZZO, D., 2009a: Novel retrieval of volcanic SO₂ abundance from ultraviolet spectra.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 181: 141-153.
- SALERNO, G.G., BURTON, M., OPPENHEIMER, C., CALTABIANO, T., RANDAZZO, D., BRUNO, N. & LONGO, V., 2009b: Three-years of SO₂ flux measurements of Mt. Etna using an automated UV scanner array: comparison with conventional traverses and uncertainties in flux retrieval.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 183: 76-83.
- SAWYER, G.M., OPPENHEIMER, C., TSANEV, V.I. & YIRGU, G., 2008b: Magmatic degassing at Erta 'Ale volca-

- no, Ethiopia.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 178: 837–846.
- SAWYER, G.M., CARN, S.A., TSANEV, V., OPPENHEIMER, C. & BURTON, M., 2008a: Investigation into magma degassing at Nyiragongo volcano, Democratic Republic of the Congo.- *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 9(2), Q02017, DOI: 10.1029/2007GC001829.
- SHANNON, J.M., WATSON, I.M., BLUTH, G.J. & CARN, S., 2001: Investigating errors in static COSPEC measurements of volcanic SO₂ Plumes.- [resumen] *Eos Transactions American Geophysical Union*, 82(47), Fall Meeting Supplement, V42B-1008.
- STIX, J., WILLIAMS-JONES, G. & HICKSON, C., 2008: Applying the COSPEC at Active Volcanoes.- En: Williams-Jones, G., Stix, J. & Hickson, C. (eds.): *The COSPEC Cookbook: Making SO₂ Measurements at Active Volcanoes*.- IAVCEI, *Methods in Volcanology*, 1: 121-167.
- STOIBER, R.E., MALINCONICO, L.L. & WILLIAMS, S.N., 1983: Use of the correlation spectrometer at volcanoes.- En: TAZIEFF, H. & SABROUX, J.C. (eds): *Forecasting volcanic events*.- Elsevier, Amsterdam: 425-444.
- STOIBER, R.E., WILLIAMS, S.N. & HUEBERT, B.J., 1986: Sulfur and halogen gases at Masaya caldera complex, Nicaragua: total flux and variations with time.- *J. Geophys. Res.* 91: 12215-12231.
- STOIBER, R.E., WILLIAMS, S.N. & HUEBERT, B.J., 1987: The annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes.- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 33: 1-8.
- SYMONDS, R.B., ROSE, W.I., BLUTH, G.J.S. & GERLACH, T., 1994: Volcanic gas studies: methods, results, and applications.- En: CARROLL, M.R. & HOLLOWAY, J.R. (eds.): *Volatiles in Magmas*.-*Rev. Mineral.* 30: 1-66.
- TAMBURELLO, G., KANTZAS, E.P., MCGONIGLE, A.J.S., AIUPPA, A. & GIUDICE, G., 2011: UV camera measurements of fumarole field degassing (La Fossa crater, Vulcano Island).- *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 199(1-2): 47-52.
- THORNTON, D.C., BANDY, A.R., BLOMQUIST, B.W., DAVIS, D.D. & TALBOT, R.W., 1996: Sulfur dioxide as a source of condensation nuclei in the upper troposphere of the Pacific Ocean.- *J. Geophys. Res.* 101 +(D1): 1883–1890.
- 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.- *J. Geophys. Res.* 99: 25599-25605.
- WEIBRING, P., EDNER, H., SVANBERG, S., CECCHI, G., PANTANI, 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).- *Ap. Phys. B*, 67: 419-426.
- WEIBRING, P., SWARTLING, J., EDNER, H., SVANBERG, S., CALTABIANO, T., CONDARELLI, D., CECCHI, G. & PANTANI, L., 2002: Optical monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions—

comparison between four different remote-sensing spectroscopic techniques.- Optics and Lasers in Engineering, 37(2-3): 267-284.

- WILLIAMS-JONES, G., STIX, J. & NADEAU, P.A., 2008: Using the COSPEC in the Field.- En: WILLIAMS-JONES, G., STIX, J. & HICKSON, C. (eds.): The COSPEC Cookbook: Making SO₂ Measurements at Active Volcanoes.- IAVCEI, Methods in Volcanology, 1: 63-119.
- WILLIAMS-JONES, G., RYMER, H. & ROTHERY, D.A., 2003: Gravity changes and passive degassing at the Masaya caldera complex, Nicaragua.- J. Volcanol. Geotherm. Res. 123: 137-160.
- WILLIAMS-JONES, G., HORTON, K.A., ELIAS, T., GARBEIL, H., MOUGINIS-MARK, P.J., SUTTON, A.J. & HARRIS, A.J.L., 2006: Accurately measuring volcanic plume velocity with multiple UV spectrometers.- Bul. Volcanol. 68: 328-332.

