

SASTAV ATMOSFERE

Atmosfera je vrlo dobro izmiješana sve do visine od oko 100 km, ako ne uzmemo u obzir prisutnost ozona na visinama većim od 20 km s maksimumom gustoće blizu visine od 30 km, i naravno prisutnost vodene pare koja je praktički ograničena na troposferu. Na visinama koje prelaze 100 km, lagani plinovi postaju sve češći jer je u tom području glavni regulirajući mehanizam difuzija, a ne miješanje. Ako uzmemo u obzir da troposfera sadrži oko 80% mase svih plinova atmosfere (odnosno, 90% sastojaka po volumenu) uzorak zraka uzet bilo gdje pri površini Zemlje bio bi reprezentativan za kemiju naše atmosfere. Kao rezultat toga, sastav atmosfere se može smatrati gotovo jednoličan.

Vodena para je naravno, najveći izuzetak od tog pravila. Kako je atmosferski pH_2O u prosjeku, vrlo blizu zasićenju tlaka, pa stoga male lokalne promjene u temperaturi mogu prouzročiti značajne promjene u razlici između evaporacije i precipitacije. Prijelaz tekuće vode u paru i obrnuto glavni je oblik transporta energije na Zemljinoj površini. Općenito, kad govorimo o sastavu Zemljine atmosfere, možemo praktički zanemariti sastav iznad oko 12 km (iako neke fotokemijske reakcije koje se događaju u višim dijelovima atmosfere mogu utjecati na geokemijske procese na Zemlji). Ipak pažljivija opažanja pokazat će da u dodatku glavnim sastojcima atmosfere, postoji razmjerno veliki raspon sastojaka u tragovima koji se mijenjaju od mjesta do mjesta, i to kao odgovor na prirodne i antropogene emisije. Ako su ti sastojci konzervativne prirode mogu se korisno upotrijebiti za fizičko praćenje zračnih masa. Međutim, ako ti sastojci međusobno reagiraju ili bivaju izmijenjeni ili razoreni, mogu pomoći u uočavanju kemijskih i fotokemijskih procesa koji se događaju u atmosferi.

Zrak se uglavnom sastoji od tri plina, **dušika, kisika i argona**, koji čine više od 99.9% ukupnog volumena. Ostali plinoviti sastojci, u kemijskom smislu, predstavljaju nečistoće ranga veličine tragova. Ta tri glavna plina, zajedno s relativno brojnim inertnim plinovima (helij, neon i kripton), zbog svog dugog vremena zadržavanja u atmosferi (o konceptu vremena zadržavanja tvari - "**residence time**", javljaju se u međusobnim stalnim omjerima, i ti omjeri ostaju stalni u civilizacijskoj vremenskoj skali. To se ne odnosi na druge plinove, čiji su sadržaji promjenljivi kao posljedice ulaza prirodnih procesima, ili što je mnogo važnije procesima djelovanja ljudi što dovodi do velikih promjena njihovih koncentracija, lokalno ali i globalno. Možda je najvažniji primjer porast sadržaja CO₂ u posljednjem stoljeću, uglavnom kao posljedica izgaranja fosilnih goriva.

Sastojak	Koncentracija u ppmv	Vrijeme zadržavanja u atmosfera
Dušik-N₂	78,084%	50 mil.
Kisik-O₂	20,948%	80,000 god.
Argon-Ar	0,934%	?
Ugljikov dioksid-CO₂	360 ppm	4 god.
Neon-Ne	18,18 ppm	?
Helij-He	5,24 ppm	?
Kripton-Kr	1,14 ppm	?
Vodik-H₂	0,5 ppm	?
Ksenon-Xe	0,089 ppm	?
Metan-CH₄	1,7 ppm	3,6 god.
Dušikov dioksid-NO₂	0,3 ppm	4 dana
Amonijak-NH₃	1 ppb	2 dana
Sumporov dioksid-SO₂	0,01-0.1 ppb	3-7 dana
Voda-H₂O	0,5-4%	11 dana

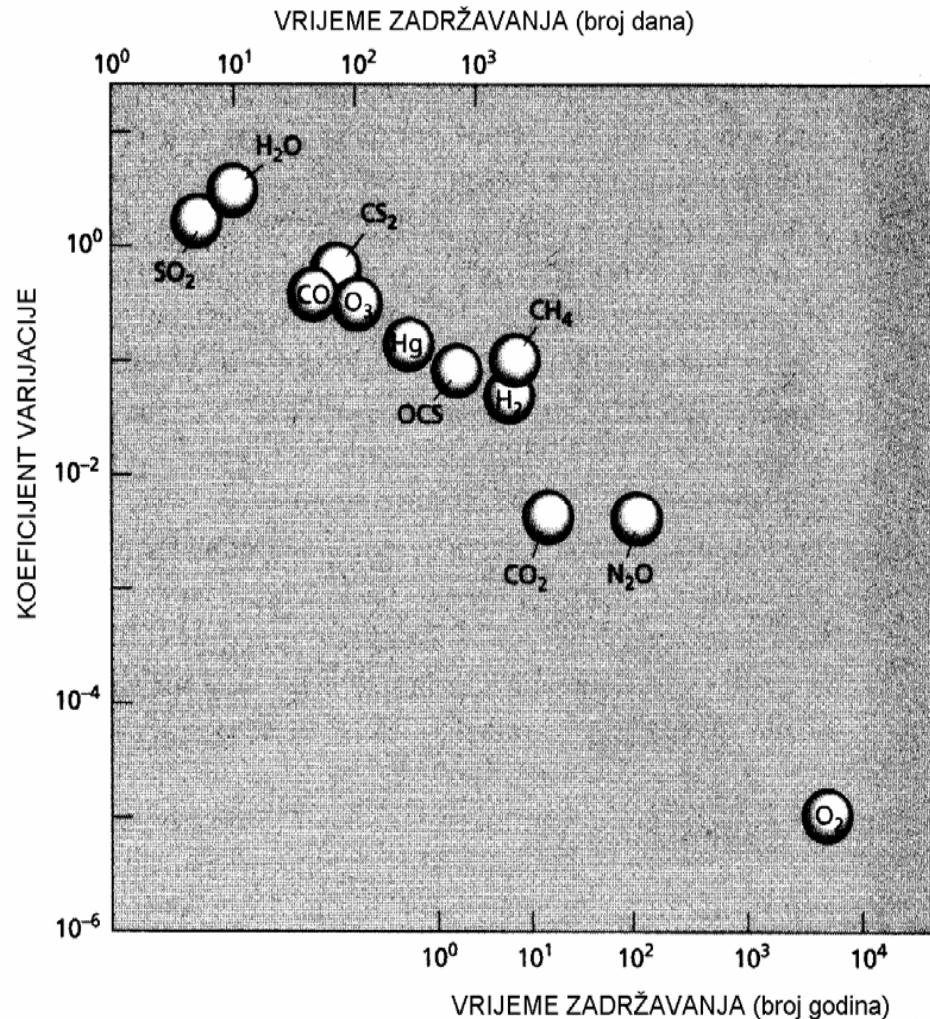
Principi sastojci atmosfere

Pitanja koja se odmah nameću gledajući podatke iz tabele 7.1 jesu : *zašto su dušik, kisik i argon dominantno prisutni plinoviti sastojci atmosfere i zašto baš u omjeru 78 : 21 :1 ?*

Vrijeme zadržavanja je temeljna veličina koja opisuje neki geokemijski sustav u stabilnom stanju. To je vrlo moćan koncept koji ima važnu ulogu, ne samo u općoj geokemiji nego, poglavito, u geokemiji okoliša. Spojevi s dugim vremenom zadržavanja mogu se akumulirati do relativno visokih koncentracija, u usporedbi s onima kraćeg vremena zadržavanja. Ipak treba napomenuti da, iako su neki plinovi kraćeg vremena zadržavanja u atmosferi mogu brzo ukloniti, njihova visoka reaktivnost može dovesti do nastanka produkata koji, s pozicija geokemije okoliša mogu stvoriti značajne probleme.

Varijacije sadržaja sastojaka u tragovima i drugih sastojaka atmosfere u funkciji njihovog vremena zadržavanja u atmosferi

- Poznati atmosferski kemičar C.E. JUNGE je usporedio vremena zadržavanja tvari i njihove promjenljivosti u atmosferi. Ako neki plin ima dugo vrijeme zadržavanja, tada će imati dovoljno vremena za vrlo dobro miješanje u atmosferi, i time i jednoličan sastav bez obzira na položaj na Zemlji (Slika 7-4).



Iako se dušik, najobilniji plin atmosfere, općenito smatra inertnim plinom, to je samo djelomično točno jer je određena količina N_2 direktno vezana mikroorganizmima i uključena u rast biljaka. Smatra se da se od 4.700×10^{12} g dušika koji se svake godine troši u marinskoj fotosintezi, samo 85×10^{12} g - manje od 2% - dolazi iz atmosfere. To znači da se najveći dio dušika u ciklusu hranjivih soli u oceanu ili kontinentima obnavlja unutar biosfere.

Međutim, vrijeme zadržavanja molekularnog dušika u atmosferi iznosi čak oko 50 milijuna godina, pa proizvodnja gnojiva, a ni bilo koji drugi antropogeni procesi, ne mogu bitnije djelovati na količinu dušika u našoj atmosferi, čak ni u nekom dužem periodu.

Dugo vrijeme zadržavanja u atmosferi uzrok je otpornosti na antropogene procese i drugog po zastupljenosti atmosferskog sastojka, kisika, O₂,.

Današnji je sadržaj kisika u atmosferi posljedica primarne produkcije na kopnu i u vodi. Još je od vremena Juliusa Roberta von MAYERA (1814.-1878.) poznato da Sunčeva svjetlost daje energiju za sintezu biljnog materijala uz nastanak molekularnog kisika, prema :



Fotosinteza - kako se taj mehanizam naziva - je u stvarnosti mnogo kompleksniji proces nego što to opisuje gornja formula. Što se tiče nastanka O_2 , mora se imati u vidu da se molekularni kisik može akumulirati u zraku samo u količini koja je ekvivalentna sumi organskog ugljika pohranjenog u tlima, sedimentima i biljnom pokrovu, jer će se u procesima disanja CO_2 i H_2O ponovno vratiti u atmosferu. Ipak treba imati u vidu da se mora uključiti određeni mali korekcijski faktor, jer se manji dio kisika upotrebljava kod oksidacije metala kao što su željezo i mangan; hrđa je tipični krajnji produkt. Nadalje, organska tvar nastala u neko vrijeme u prošlosti, primjerice, fosilno gorivo, ugljevita tvar ili humus tla mogu izgarati i na taj način smanjivati O_2 , a povećavati CO_2 u atmosferi.

Iz ovoga je vidljivo da su (bio)geokemijski ciklusi O_2 i CO_2 , iako bitno različitih koncentracija u atmosferi, gotovo nedjeljivi, međusobno uvjetovani i uravnoteženi. Smatra se da se godišnje troši u procesu fotosinteze (gubitak u atmosferi) oko $83 \times 10^{15} \text{ g}$ ugljika (oko 12% atmosferskog rezervoara), pri čemu se oslobada u atmosferu oko $2,2 \times 10^{17} \text{ g } O_2$. Uzimajući u obzir ukupnu masu atmosferskog kisika, dijeljenjem njegove oslobođene godišnje količine s masom dobijemo da biosfera može regenerirati ukupnu masu atmosferskog kisika u 5.500 godina. Imajući u vidu relativno manje količine CO_2 u atmosferi, proizlazi da je znatno kraće vrijeme, i to 9 godina, teoretski potrebno da se kompletni atmosferski CO_2 potroši u procesu fotosinteze, što je, u stvarnosti najvećim dijelom funkcija relativnih količina oba ova plina u atmosferi.

U stvarnosti biogeokemijski ciklusi O_2 i CO_2 su gotovo u potpunosti uravnoteženi. Masa ugljika vezana u organskoj tvari fotosintezom svake godine gotovo se potpuno kvantitativno oksidira novonastalim količinama O_2 i vraća u atmosferu. Nijedan od ova dva plina, ni u kojem se slučaju, stoga, ne može smatrati nereaktivnim (za razliku od dušika i plemenitih plinova). Količine O_2 i CO_2 koje sudjeluju u procesu trošenja bilo da se oslobadaju ili vežu u čvrstoj materiji su manje od 1 % od ukupne mase O_2 i CO_2 .

Sumarno, dvije su osnovne uloge ugljikovog dioksida, CO₂ :

(1) *Ugljikov dioksid snažno apsorbira infracrveno (dugovalno) zračenje sa Zemlje i reemitira energiju natrag na Zemlju, čime pomaže održavanju temperature Zemljine površine (tzv. efekt staklenika); i*

(2) *On je izvor ugljika koji je dominantni element života i biogeokemijskog ciklusa Zemlje.*

Međutim, vratimo se mi unatrag na "problem" kisika. Da bi se uklonio sav O_2 iz atmosfere, a uz izgaranje fosilnih goriva na današnjoj razini, trebalo bi više od 80.000 godina. Na većoj skali, prirodni procesi globalne fotosinteze (produkcija O_2) i disanja (potrošnja O_2) gotovo su idealno uravnoteženi (unutar 0,4%). Kad bi zbog ljudske aktivnosti prestala fotosinteza, a nastavilo se disanje na današnjem stupnju (drastičan i potpuno nestvaran scenarij), trebalo bi ipak još preko 8.000 godina da se potroši sav atmosferski O_2 . Slično tome, kad bi sutra prestala produkcija N_2 globalnom denitrifikacijom, a potrošnja N_2 vezivanjem dušika se nastavila na današnjem stupnju, trebalo bi više od 9 milijuna godina da se ukloni sav N_2 iz atmosfere.

Od plinova "čudesnog" omjera 78 : 21 : 1, možda je najinteresantniji argon, kojem je sadržaj u atmosferi gotovo 1% (tj. točno 0,934 vol.%). Argon ima tri izotopa: ^{36}Ar , ^{38}Ar , i ^{40}Ar , od kojih je ^{40}Ar daleko najzastupljeniji na Zemlji (postotni omjeri $^{36}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar} : ^{40}\text{Ar} = 0,307 : 0,067 : 99,632$). Međutim, u međuplanetarnom prostoru izotop ^{36}Ar je njegov najzastupljeniji izotop. Ova se pojava objašnjava tzv. T-Tauri događajem, zvjezdanim vjetrom enormne snage koji je u ranoj fazi evolucije Zemlje uklonio sav primordijalni zrak (pra-atmosfera) oko pra-Zemlje. To upućuje na zaključak da su svi plinovi danas prisutni u našoj atmosferi generirani iz same Zemlje.

^{40}Ar je produkt radioaktivnog raspada ^{40}K . Sadržaj radiogenog kalija iznosi 0,01% od ukupnog kalija sadržanog u mineralima Zemljine kore i plašta. Prema tome, poznavajući sadržaj kalija na Zemlji, postotni udio ^{40}K i vrijeme poluraspada ^{40}K ($1,3 \times 10^9$ godina) može se jednostavno izračunati koliko je godina potrebno da se dobije koncentracija argona prisutnog u atmosferi. Drugim riječima, atmosfera je konačno odlagalište za ^{40}Ar .

Pitanje koje se sada nameće je : *što je s drugim plemenitim plinom helijem* ? Kod radioaktivnog raspada mnogih teških elemenata, primjerice, ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th , emitiraju se alfa čestice koje su ustvari jezgre helija. Kao posljedica toga u litosferi se povećava koncentracija helija. Iz litosfere helij se može kao plin migrirati u atmosferu. Međutim, sadržaj helija u zraku je samo 5 ppm, jer zbog male molekularne mase helija doći će do vertikalne difuzije u atmosferi, pa će se helij "izgubiti" u prostoru, dok će 10 puta teži argon-40 ostati vezan za Zemlju. Razlog zbog čega je helij uopće prisutan u atmosferi je određena ravnoteža između emisije iz litosfere i difuzije helija u međuplanetarni prostor.

Teži plemeniti plinovi kao primjerice, neon, kripton i ksenon značajno su prisutni u svemiru ali ne i na Zemlji. Oni su nestali iz atmosfere primitivne Zemlje pod snažnim djelom Sunčeva (zvjezdanog) vjetra, zajedno s najvećim dijelom vodika, helija i ostalih plinova. Vrlo male količine teških plemenitih plinova, ipak prisutne u modernoj atmosferi konzervativno su se nakupljale tijekom Zemljine geološke prošlosti.

Plinovi manjeg sadržaja u atmosferi, ali pod snažnim utjecajem djelovanja čovjeka (antropogeni utjecaj) su : **ugljikov dioksid, CO_2 , metan, CH_4 , dušikov oksid, N_2O , amonijak, NH_3 , ozon, O_3 , ugljikov monoksid, CO , sumporov dioksid, SO_2 , i dušikovi oksidi (kombinacija $\text{NO}_2 + \text{NO}$, predstavljeni kao No_x).** Ugljikov dioksid, metan, i N_2O najduže borave u atmosferi (vrijeme zadržavanja im je reda veličine od nekoliko godina), tako da su njihove koncentracije u određenom vremenu relativno jednolične oko Zemlje.

Komponente atmosfere, koje su prisutne u atmosferi u koncentracijama manjim od 1%, uobičajeno se nazivaju **sastojci, spojevi, metali ili elementi u tragovima**. Potpuna analogija s pojmom "*element u tragovima*" koji se koristi u opisu sastojka litosfere nije moguća jer se pod tim pojmom, najopćenitije i prema najvećem broju autora, označavaju elementi prisutni u Zemljinoj kori ("klark") u srednjim koncentracijama manjim od 0,1% (1.000 ppm), za razliku od elemenata prisutnih u koncentracijama između 0,1 i 1% (*mikroelementi*) i onih srednjih koncentracija preko 1% (*makroelementi ili glavni elementi*). Međutim, činjenica je da većina podređenih sastojaka atmosfere nije u atmosferi prisutna u elementarnom (ili molekularnom) obliku već kao spojevi elemenata, pa izraz element (metal) u tragovima ni obzirom na oblik, a ni na srednji sadržaj, *sensu stricto*, nije prikladan, a pogotovo to nije izraz mikroelement kojeg treba potpuno izbjegavati. Neki autori, da bi istakli promjenjivost sastava takvih sastojaka, koriste i izraz **varijabilni sastojci** atmosfere koji se može, uvjetno i ograničeno koristiti. Ipak, za te sastojke atmosfere, djelomično promjenjivog i sadržaja manjeg od oko ppmv (osim ugljikovog dioksida i metana) najpravičnije je koristiti izraz **atmosferski kemijski sastojci u tragovima**.

PODRIJETLO I IZVORI ATMOSFERSKIH KEMIJSKIH SASTOJAKA U TRAGOVIMA

Atmosfera se, globalno, može promatrati kao stabilni sustav tako da se može uspostaviti model koji će atmosferu promatrati kao sustav koji ima *izvore, odnosno izvorišta* (eng. "source"), *rezervoar* (tj. sama atmosfera), i procese uklanjanja ili kao što smo ih mi nazvali *pohranilišta* (engl. "sink"), svi u skladnoj ravnoteži. Spomenuti izvori trebaju biti stabilni neko duže vrijeme. Ako to nije slučaj, ravnoteža će se pomaknuti i stabilnost sustava ugroziti. Najpoznatiji primjer takovog pomaka, a i onaj koji najviše zaokuplja javnost znanstvenu i neznanstvenu, je primjer pomaka kao posljedica povećanja koncentracija antropogenog CO₂.

Izvora kemijskih sastojaka atmosfere u tragovima ima više, a općenito se mogu podijeliti u tri veće skupine :

1) geokemijske ili prirodne izvore,

2) biološke izvore, i

3) ljudske ili antropogene izvore.

Neke od tih izvora je teško uklopiti samo u jednu grupu, primjerice, je li emisija tvari kao posljedica šumskog požara (primjerice prouzročena nemarom čovjeka) geokemijski, biološki ili antropogeni izvor. Ipak, iako ova podjela nije savršena i ima nedostatke, koristi od grupiranja izvora veće su od njenih nedostataka.