

Kemijski sastav atmosfere

Martinčić, Matteo

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka / Sveučilište u Rijeci**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:194:818250>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Physics - PHYRI Repository](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

FAKULTET ZA FIZIKU

MATTEO MARTINČIĆ

KEMIJSKI SASTAV ATMOSFERE

ZAVRŠNI RAD

RIJEKA, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U RIJECI

FAKULTET ZA FIZIKU

KEMIJSKI SASTAV ATMOSFERE

ZAVRŠNI RAD

Mentorica: izv. prof. dr. sc. Gabriela Ambrožić

Student: Matteo Martinčić

RIJEKA, rujan 2023.

KEMIJSKI SASTAV ATMOSFERE

Matteo Martinčić

Sažetak

Zemljina atmosfera je sloj plinova koji ju okružuje i proteže se na 800 kilometara nadmorske visine od površine, a nakon te visine, ona postaje sve rjeđa i postupno nestaje u svemiru. Atmosfera je većinom sastavljena od dušika i kisika, dok ostale plinove nalazimo u manjim količinama, kao što su staklenički plinovi. Njihova količina i volumni udjeli nisu stalni te je svaka mala promjena u sastavu značajna i može više ili manje utjecati na svojstva atmosfere. Zemljinu atmosferu dijelimo na slojeve. Kemijske reakcije koje se odvijaju u gornjim slojevima atmosfere direktno utječu na niže slojeve te potom i na nas. U ovom se završnom radu dobiva uvid o važnosti Zemljine atmosfere za život na Zemlji. Pomoću istraživanja navedene literature, dobit ćemo opći pregled Zemljine atmosfere. Detaljnije će biti obrađeni i atmosferski ozon i aerosoli, čiju prisutnost i utjecaj najviše osjetimo u svakodnevnom životu. Osim njih, uvidjelo se da snažno djelovanje pokazuju i staklenički plinovi, čiji je udio u posljednjih par stotina godina naglo porastao. Njihov porast je dosta utjecao na klimatske promjene. Poznavanje kemijskih procesa u atmosferi nam uvelike pomaže u razumijevanju kako je život nastao na Zemlji i koji su čimbenici mogući pokazatelji života izvan Zemlje.

Ključne riječi

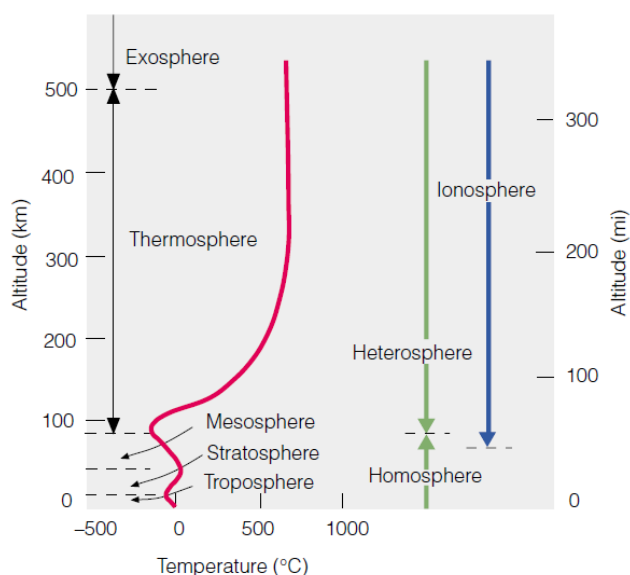
Atmosfera, ozon, staklenički plinovi, aerosoli, klimatske promjene

SADRŽAJ

Sažetak	2
1. UVOD	4
2. ATMOSFERSKA KEMIJA	5
3. RANA ATMOSFERA	5
4. BIOGEOKEMIJSKI CIKLUSI	8
4.1. CIKLUS UGLJIKA	8
4.2. CIKLUS DUŠIKA	10
4.3. CIKLUS SUMPORA	11
5. FOTOKEMIJSKE REAKCIJE U ATMOSFERI	12
6. TERMOSFERA	13
7. MEZOSFERA	16
8. STRATOSFERA	17
8.1. RAZVOJ ISTRAŽIVANJA STRATOSFERSKOG OZONA	19
8.2. STRATOSFERSKI OZON	20
8.3. CHAPMANOV MEHANIZAM	21
8.4. UNIŠTAVANJE OZONA	23
8.5. MONTREALSKI PROTOKOL	25
9. TROPOSFERA	26
9.1. TROPOSFERSKI OZON	28
9.2. AEROSOLI	30
9.3. HLAPLJIVI UGLJIKOVODICI	31
10. IONOSFERA	32
11. ZAKLUČAK	34
Popis priloga	35
Popis literature	36

1. UVOD

Zemljina atmosfera je plinoviti omotač oko Zemlje koji štiti život na Zemlji od štetnog ultraljubičastog Sunčevog zračenja, zagrijava površinu zadržavanjem topline (efekt staklenika) i smanjuje temperaturne ekstreme između dana i noći. Zemljinu atmosferu izgrađuju 4 visinska područja koja su određena na osnovi promjene temperature (Slika 1). Tako Zemljinu atmosferu sačinjavaju termosfera (najniži sloj atmosfere), stratosfera, mezosfera i termosfera (najviši sloj atmosfere). Iznad termosfere se nalazi tanak sloj eksosfere s gotovo konstantnom temperaturom koji se smatra dijelom međuplanetarnog prostora. Unutar glavnih slojeva atmosfere, nekoliko sekundarnih slojeva može se razlikovati po drugim svojstvima. U ovisnosti od sposobnosti miješanja plinova, atmosferu možemo podijeliti na homosferu (homogena smjesa plinova) i heterosferu (nehomogena smjesa plinova). Ionosfera, ionizirani sloj u atmosferi, sastoji se od elektrona i električni nabijenih atoma i molekula. Svaki sloj počevši od egzofere direktno utječe kemijskim procesima koji se tamo odvijaju na slojeve koji se nalaze na nižim visinama. Iako su istraživanja atmosfere započela prije više od dvjesto godina, još uvijek nismo u potpunosti otkrili sve procese unutar atmosfere niti kako oni dugoročno utječu na život na Zemlji.



Slika 1: Podjela Zemljine atmosfere

Izvor: C. D. Ahrens, *Essentials of Meteorology*, str. 11.

2. ATMOSFERSKA KEMIJA

Atmosferska kemija je područje znanosti o atmosferi čiji je glavni cilj proučavanje strukture, evolucije, kemijskih i fizikalnih procesa koji se odvijaju u atmosferi. Zasniva se na temeljnim istraživanjima iz raznih područja kemije, kao što su spektroskopija, fotokemija i kemijska kinetika.

Istraživanje i brzi razvoj ovog područja kemije od velike je važnosti zbog boljeg razumijevanja međusobnih interakcija atmosfere i biosfere, te se zbog toga nalazi na sjecištu kemije, fizike i biologije.

Proučavanje atmosfere započelo je u 18. stoljeću, gdje je glavni cilj bio odrediti glavne kemijske komponente atmosfere, a tek kasnije, krajem 19. stoljeća istraživanja su bila usmjerena na manje zastupljene komponente, odnosno plinove u tragovima. Početkom 20. stoljeća zbog sve većeg zagađenja zraka, posebno u brojnim velikim gradovima pozornost je okrenuta prema otkrivanju kako i koji elementi utječu na atmosferu. Tada je ujedno i uočen princip nastanka kiselih kiša iz plinovitih oksida sumpora i dušika. Jedan od zadnjih velikih događaja koje je utjecalo na važnost atmosferske kemije bio je nastanak prve ozonske rupe u atmosferi 1985. godine. Pod ozonskom rupom podrazumijevao se nestanak velikog dijela stratosferskog ozonskog omotača iznad Antarktike zbog utjecaja klorofluorouglijika, tada masovno korištenih u industriji i u uređajima za hlađenje.^[1]

Kasnije su 1995. M. Molina, F. S. Rowland i P. Crutzen dobili Nobelovu nagradu za otkriće štetnog utjecaja CFC-a na ozon.

Do tada stečeno znanje iz različitih istraživanja atmosferske kemije odigralo je veliku ulogu u sprječavanju i smanjenju mogućnosti nastanka ozonskih rupa i kiselih kiša. Današnja istraživanja su većinom usredotočena na smanjenje efekta staklenika, uzrokovanog nakupljanjem stakleničkih plinova.

3. RANA ATMOSFERA

Od svog nastanka, Zemlja je u svom sastavu sadržavala atome 92 prirodna elementa, uz zanemariv unos materijala iz izvanzemaljskih izvora poput meteorita.^[2]

Točan sastav Zemljine rane atmosfere još uvijek je nepoznat, ali se zna da se sastojala od mješavine raznih plinova, najmanje njih 12. Najznačajniji od njih su N_2 (78%), O_2 (21%) i Ar (1%), sumporovodik, amonijak, metan, a kroz razna geološka razdoblja njihovu je količinu kontroliralo upijanje i otpuštanje elemenata iz Zemljine kore, te biosfera (područje u kojemu se nalaze živi organizmi).

Prije 4,5 milijardi godina iz hladnog oblaka plina i prašine nastali su planetezimali¹ privučeni gravitacijom, a hlapljivi spojevi (voda, metan, amonijak) uglavnom su bili u obliku leda.

Nakon svog nastanka Sunce je zagrijalo unutarašnjost međuzvezdanog oblaka, oslobodilo hlapljive tvari, koje su potom otpuhane u svemir. Laki elementi kao što su vodik i helij dobili su dovoljno energije da pobjegnu iz gravitacijskog polja Zemlje. Taj bijeg vodika je doveo do oksidacije minerala u kori i gornjem plaštu, te je omogućio nakupljanje O_2 , potrebnog za uklanjanje CO_2 iz atmosfere putem stvaranja karbonata.

U atmosferi su u značajnim količinama bili su prisutni i plemeniti plinovi, posebno argon i helij koji su vulkanskim erupcijama i kroz mikropukotine u litosferi (gornjem plaštu Zemljine kore) dospijevali na površinu. Dok je površina Zemlje bila preplavljena rastopljenom magmom, vulkani su oslobađali kroz svoje mlaznice plinove zarobljene u silicijskom omotaču. Ubrzo je atmosfera bila zasićena ugljičnim monoksidom (CO), sumpor dioksidom (SO_2), klorom (Cl_2), amonijakom (NH_3), dušikom (N_2) i metanom (CH_4). Amonijak i metan kasnije su se razgradili u dušik, koji je kemijski inertan, nekondenzirajući i ne otapa se u vodi te se akumulira u atmosferi tijekom geoloških razdoblja.

Oslobođenu toplinu zadržavao je i sloj gustih oblaka, a staklenički plinovi poput ugljičnog dioksida i vodene pare spriječavali su emitiranje topline u svemir.

Nakon razdoblja krede, prije 65 milijuna godina, kada su temperature zraka bile znatno više te je koncentracija CO_2 bila za red veličine veća od današnjih, uslijedio je interval hlađenja i pada koncentracije CO_2 , kao rezultat uloge tektonike ploča i pomicanja kontinenata. To je dovelo do njegovog skladištenja na kopnu kao karbonata u karbonatno-silikatnom ciklusu².

Drugi događaji koji su bitno utjecali na smanjenje CO_2 bio je i uspon Himalaje zbog kojeg se povećala stopa trošenja $CaSiO_3$ te povećala dostupnost iona Ca^{2+} za stvaranje vapnenca $CaCO_3$ u

¹ svemirski objekti nastali unutar solarnih maglica

² dugotrajni geokemijski ciklus u kojemu se silikatne stijene taloženjem pretvaraju u karbonatne i obratno vulkanskim erupcijama

oceanima. To je ujedno ubrzalo uklanjanje CO₂ iz atmosfere i oceana te dovelo do hlađenja. Još jedan čimbenik koji je doprineo zahlađenju je bila glacijacija (ledeno doba) antarktičkog kontinenta koji se pomaknuo u više geografske širine te se time povećao udio sunčevog zračenja koje se reflektiralo natrag u svemir.

Znanstvenici su došli do ovih otkrića proučavajući mikroskopske mjehuriće zraka zarobljene u ledu, a s obzirom da su plinovi CO₂ i CH₄ vrlo dobro izmješani, njihove koncentracije u jezgrama su dobar pokazatelj globalnih uvjeta.

Vodena para se pod utjecajem sunčevog ultraljubičastog zračenja razgradila na vodik i kisik. Pojava kisika je predstavljala pravu revoluciju u sastavu atmosfere iako se nije mogao dugo zadržati u atmosferi. Naime, nastali kisik potpomognut sunčevim zračenjem i visokim temperaturama, brzo je reagirao s ugljičnim monoksidom, sumporom, slobodnim željezom i nizom drugih elemenata na površini planeta. Postupnim hlađenjem, vodena para u atmosferi se kondenzirala stvarajući kišu, koja je padala eonima³ formirajući oceane. Zemlja je vodu dobila također i putem sudara s kometima i asteroidima.

Oceani su imali ogromnu ulogu u karbonatno-silikatnom ciklusu koji je zarobio velike količine ugljika u Zemljinom sustavu te su poslužili i kao medij u kojem su nastali jednostavni oblici života zaštićeni od UV zračenja. Izumiranjem vulkanske aktivnosti došlo je do promjene kemijskog sastava oceana i promjene mikrobni zajednica (od anaerobnih do aerobnih), a višak kisika formirao je ozonski omotač, koji je počeo štititi žive organizme od ultraljubičastog zračenja.^[1]

Cijanobakterije, tada jedini prokariotski organizmi sposobni za fotosintezu kisika razvili su kapacitet pretvaranja CO₂ u organski ugljik procesom fotosinteze. Ujedno, živi organizmi koristili su atmosferski ugljik za izgradnju vlastitih kostura što je obogaćivalo zemljinu koru slojevima organskih materijala iz fosilnih ostataka. Ovim procesom oslobađao se O₂ koji se odmah trošio na oksidaciju stijena, otopljenih spojeva i atmosferskih plinova te se postupno akumulirao u atmosferi. Ipak, visoka koncentracija stvarala se samo lokalno te se počeo radikalno mijenjati njen sastav. Geokemijski dokazi nam govore da se atmosferski kisik dramatično počeo povećavati prije otprilike 2300 milijuna godina. Još danas je predmet rasprave period od 400 milijuna godina između pojave cijanobakterija i porasta atmosferskog O₂. Razlog ovog tako dugog razmaka mogli

³ najveće vremensko razdoblje za opis Zemljine geološke povijesti

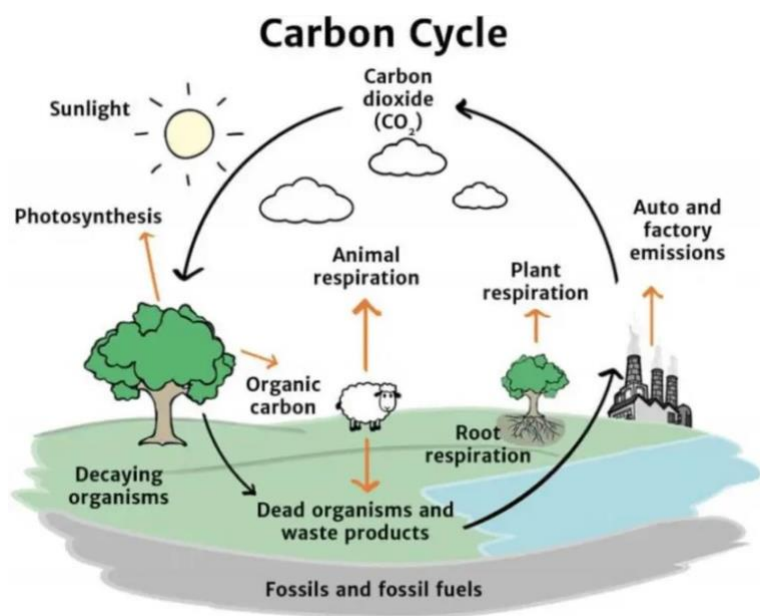
bi naći u pretpostavci da su se najprije, zbog većeg prioriteta počeli puniti rezervoari, pa tek onda cijela atmosfera.

Polako se život sve više razvijao stvarajući naprednije oblike te su se među bakterijama i algama počeli pojavljivati sve složeniji i organiziraniji oblici.^[3]

4. BIOGEOKEMIJSKI CIKLUSI

Biogeokemijski ciklusi obuhvaćaju sve cikluse koji se pojavljuju u organizmima i predstavljaju kretanje kemijskih elemenata između biosfere, hidrosfere, litosfere i atmosfere. Najvažniji ciklusi su ciklusi ugljika, dušika, sumpora, fosfora i vode, a u novije vrijeme znanstvenici proučavaju i cikluse žive i atrazina.^[4]

4.1. CIKLUS UGLJIKA



Slika 2: Ciklus ugljika

Izvor: <https://microbeonline.com/carbon-cycle-definition-steps-and-importance/>

Ugljik je jedan od najvažnijih elemenata za živi svijet, on je glavni sastojak tvari organskog podrijetla, a u prirodi ga možemo naći u obliku nafte, zemnog plina, ugljena i ugljičnog dioksida. Važan je izvor energije te je danas život nemoguće zamisliti bez njegova doprinosa živom svijetu.

Ciklus ugljika dijelimo na dva podciklusa, geološki i biološki, ovisno o području njegovog odvijanja. Geološki ciklus se odnosi na izmjenu ugljika u litosferi (Zemljina kora i gornji plašt), hidrosferi (sveukupni Zemljin vodeni omotač) i atmosferi, dok se biološki odnosi na kruženje ugljika između biosfere i atmosfere. Geološki ciklus u usporedbi sa biološkim je jako dug proces, može trajati i po nekoliko milijuna godina, dok biološki može trajati samo nekoliko dana.

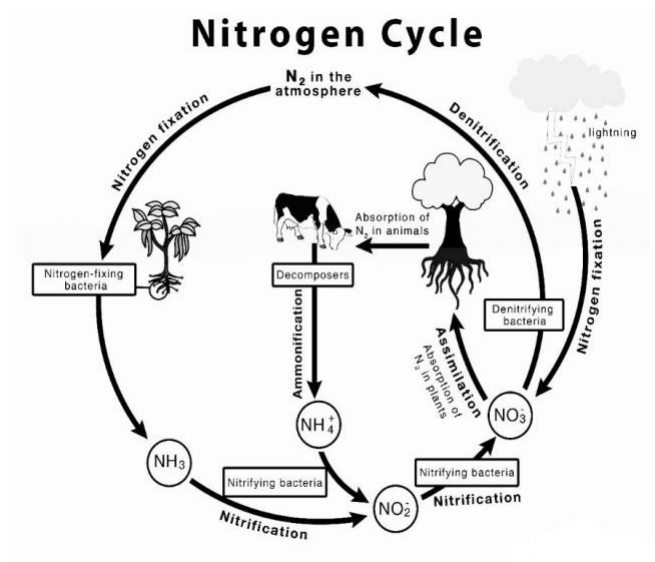
Izmjena između biosfere i atmosfere odvija se procesom fotosinteze i staničnog disanja. Autotrofni organizmi⁴ koriste ugljični dioksid, dok ga heterotrofni otpuštaju u atmosferu.

U hidrosferu ugljik dospijeva procesom difuzije, gdje može poprimiti karbonatni ili bikarbonatni oblik ili pak ostati nepromijenjen. Neki morski organizmi ga pretvaraju u kalcijev karbonat, a jednostanični organizmi, fitoplankton ga, slično biljkama, procesom fotosinteze pretvara u energiju. Također ugljik nalazimo u kosturu planktona i većih morskih životinja koji svojim taloženjem stvaraju sedimentne stijene.

U litosferi se ugljik nalazi u organskom i anorganskom obliku, pa je tako u sastavu stijena i u fosilnim gorivima (nafta, zemni i prirodni plin, ugljen) nastalim taloženjem i raspadanjem živih organizama. Tijekom erupcije vulkana oslobađaju se i značajne količine ugljičnog dioksida. Ugljik se oslobađa u atmosferu i antropogenim utjecajem, a najviše krčenjem šuma, ispušnim plinovima tvornica te motornih vozila.^[4]

⁴ organizmi koji ili uz pomoć energije dobivene ili iz fotosinteze ili iz kemijskih reakcija mogu proizvoditi organske spojeve iz anorganskih

4.2. CIKLUS DUŠIKA



Slika 3: Ciklus dušika

Izvor: <https://unacademy.com/content/neet-ug/study-material/chemistry/what-is-nitrogen-cycle/>

Dušik je sastavni dio proteina, aminokiselina, nukleinskih kiselina i drugih složenih organskih molekula. U prirodi je prisutan u obliku organskog i molekularnog dušika, amonijevih iona, nitrata i nitrita. Tijekom kruženja dušika događa se promjena oblika dušika u oblik pogodan za pojedini živi organizam. Najvažniji procesi su fiksiranje, mineralizacija, nitrifikacija i denitrifikacija.

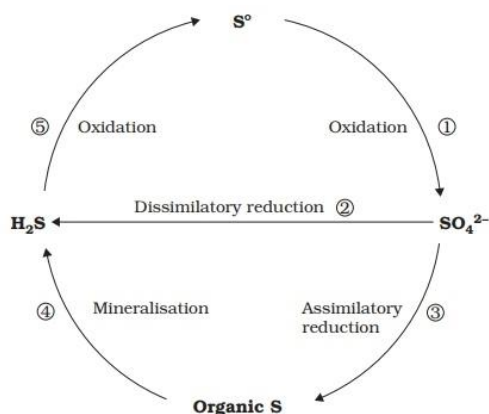
Fiksiranje može biti biološko i nebiološko. Biološko se odvija pretvaranjem molekularnog dušika u amonijak pomoću bakterije *Nitrogenase*, a nebiološko pomoću električnih izbijanja i industrijskih procesa.

Mineralizacija je biološka razgradnja biljnih i životinjskih ostataka gdje se organski dušik pretvara u amonijev oblik.

Nitrifikacija je proces oksidacije amonijevih iona u nitrite (pomoću bakterije *Nitrosomonas*) i onda u nitrata (pomoću bakterije *Nitrobacter*).

Denitrifikacija je proces redukcije nitrata u molekularni dušik, odvija se u anaerobnim uvjetima gdje različite bakterije tijekom respiracije koriste dušik u zamjenu za kisik.^[5]

4.3. CIKLUS SUMPORA



Slika 4: Ciklus sumpora

Izvor: https://www.brainkart.com/article/The-sulphur-cycle---Microorganisms-in-the-Environment_17343/

Sumpor je sastavni dio proteina, hormona i vitamina, a općenito ga nalazimo u prirodi u obliku soli, aminokiselina, sulfata i elementarnog sumpora. Elementarni sumpor je četrnaesti najzastupljeniji element na Zemlji, dok je sulfatni ion drugi. Svake godine se prenosi ogromna količina sumpora kroz atmosferu, a ljudske djelatnosti su značajno doprinjele ciklusu.

Procesima oksidacije elementarni sumpor se pretvara u sumporne okside i sulfate, koji se lako otapaju i mogu se putem vode pojaviti u obliku soli ili kiselih kiša. Spojevi nastali oksidacijom mogu se uz pomoć bakterija u vodi i tlu i reducirati.

Nastali spojevi prenose se vjetrom, vodom i geološkim događajima, a jedan od poznatih štetnih oblika prijenosa sumpora je preko kiselih kiša⁵. [5]

⁵ padaline čija pH vrijednost je manja od 5

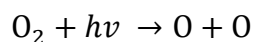
5. FOTOKEMIJSKE REAKCIJE U ATMOSFERI

Fotokemijski procesi su reakcije u kojima uz djelovanje fotona nastaje novi kemijski spoj. Na višim područjima atmosfere (iznad stratosfere) se odvijaju 2 fotokemijska procesa: fotodisocijacija i fotoionizacija. Ti procesi štite područje troposfere u kojoj živimo od visokoenergijskih zračenja.

Fotoionizacija je fotokemijska reakcija gdje molekula prilikom primanja energije zračenja otpušta elektron, gdje time nastaju ioni koji su zaslužni za radiokomunikaciju velikog dometa

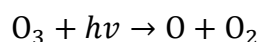
Za proces fotoionizacije je važno napomenuti da kao produkt reakcije nastaju ionizirane vrste.

Fotodisocijacija je fotokemijska reakcija gdje uslijed primanja energije zračenja dolazi do pucanja veze u molekuli. Jedna od bitnih reakcija je fotodisocijacija molekule kisika u atom kisika:

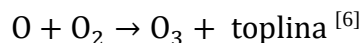


Kako se ta reakcija odvija u gornjim slojevima atmosfere, dio nadolazećeg Sunčevog zračenja se upija prije nego li dosegne površinu.^[3]

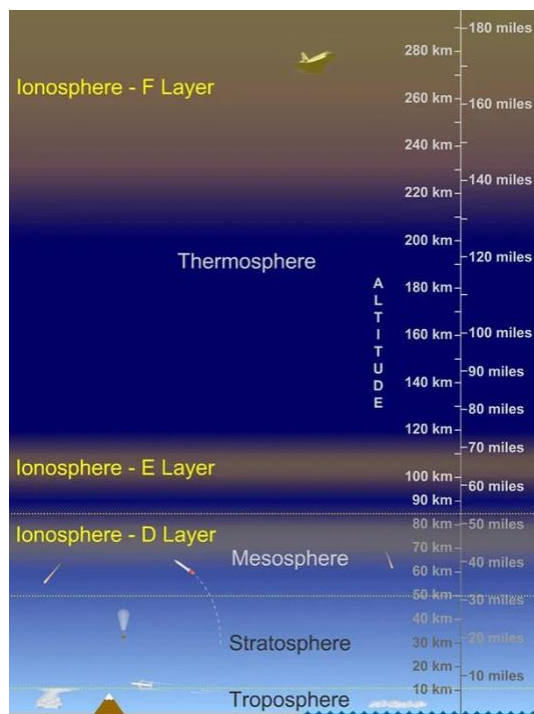
Taj proces koji se već desetljećima proučavao, posebno od nastanka prve ozonske rupe. Ona nije ograničena samo na fotone valnih duljina vidljive svjetlosti, ali je za reakciju potrebno da foton ima dovoljnu energiju za razbijanje kemijskih veza unutar kemijskog spoja na koje djeluje. Jedna od važnijih procesa u atmosferi je fotodisocijacija ozona, gdje foton disocira molekulu ozona na atom i na molekulu kisika.



Taj se kisik kasnije vezuje ponovno u ozon uz toplinu kao produkt reakcije. Ta reakcija je eksotermna i ima ulogu održavanja temperature u stratosferi.



6. TERMOSFERA



Slika 5: Položaj termosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/thermosphere>

Naziv „termosfera“ nastao je zbog fotokemijskih aktivnosti Sunca i procesa koji tamo prevladavaju, a uzrokuju vrlo visoke temperature.

Termosfera je najviši i najširi sloj atmosfere u kojem zbog procesa ionizacije i apsorpcije visokoenergetskog sunčevog zračenja (valne duljine niže od 200 nm), razrijeđeni plin može doseći izrazito visoke temperature, po čemu je i dobila ime. ^[3]

Termosfera se proteže od 80-90 km nadmorske visine do između 500 i 1000 km iznad Zemljine površine. Kako intenzitet sunčeve aktivnosti raste s nadmorskom visinom, postupno rastu i temperature. Tlak je u termosferi 10^6 manji od tlaka zraka na Zemljinoj površini. Varijacije u apsorpciji sunčevog UV zračenja tijekom dana koje zagrijevaju i šire dnevnu termosferu stvaraju horizontalne gradijente tlaka iz dana u noć stvarajući vjetrove. Sunčeva aktivnost snažno utječe i na dnevne promjene temperature u termosferi. Termosfera je tipično oko 200°C toplija danju nego noću i otprilike 500°C toplija kada je Sunce vrlo aktivno. ^[7]

U donjoj termosferi na visini iznad 85 km, a ispod 200 km, jačina sunčevog zagrijavanja ovisi o kutu upada Sunčevih zraka. Zbog izuzetno niske gustoće zraka, interakcije među molekulama su izuzetno rijetke i ne omogućavaju prijenos zvuka, a niti povratni prijenos energije iz termosfere prema nižim atmosferskim razinama. Zbog toga većinu termosfere iznad visine od 100 km smatramo svemirom. Tu uvjetnu granicu između Zemlje i svemira zovemo Kármánovom linijom.^[8]

U nižim slojevima termosfere (ispod 200 km do 300 km nadmorske visine) temperature se naglo penju zbog procesa fotoionizacije i fotodisocijacije, a zatim se spuštaju i ostaju stabilne s porastom nadmorske visine.

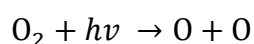
U tankoj gornjoj termosferi, iznad 200-300 km nadmorske visine, raspodjela sunčevog zračenja tijekom dana je ujednačena. Na izuzetno velikim visinama temperatura doseže konstantnu vrijednost, a egzosferska temperatura varira od oko 700 K do 2000 K u ovisnosti od jačine Sunca.^[9]

Termopauza se prostire između termosfere i egzofere na nadmorskoj visini između 500 km i 1000 km ili više, međutim visina varira zbog utjecaja sunčevog zračenja. Zovemo je još i egzobazom, jer se nalazi donjoj granici egzofere.^[3]

Zbog izuzetno niske gustoće molekula u termosferi nastaje temperaturna inverzija. Temperatura molekula plina u ovom sloju može doseći vrlo visoku vrijednost od 2773 K, ali su molekule toliko udaljene da je neki objekt neće osjetiti jer zbog izuzetno niske gustoće plina (vakuum) nema dovoljno molekula koje provode toplinu. Zbog toga svemirske letjelice ostaju neoštećene, iako se željezo na 1811 K, počinje topiti.

Promjene u gustoći zraka stvaraju silu otpora na brojne satelite koji kruže unutar termosfere te na Međunarodnu svemirsku postaju i postaju Tiangong koje kruže na visinama između 340 km i 450 km oko Zemlje.

Unutar termosfere i iznad nje glavne komponente zraka su atomski kisik (O_2), atomski dušik (N_2) i helij (He). Donja i srednja termosfera sastavljene su prvenstveno od N_2 i O_2 , dok je zbog fotodisocijacije i molekularne difuzije, atomski kisik dominantan plin:



Ovaj sloj je potpuno bez oblaka i bez vodene pare, čestice su nejednako raspoređene i sudari između njih su rijetki.

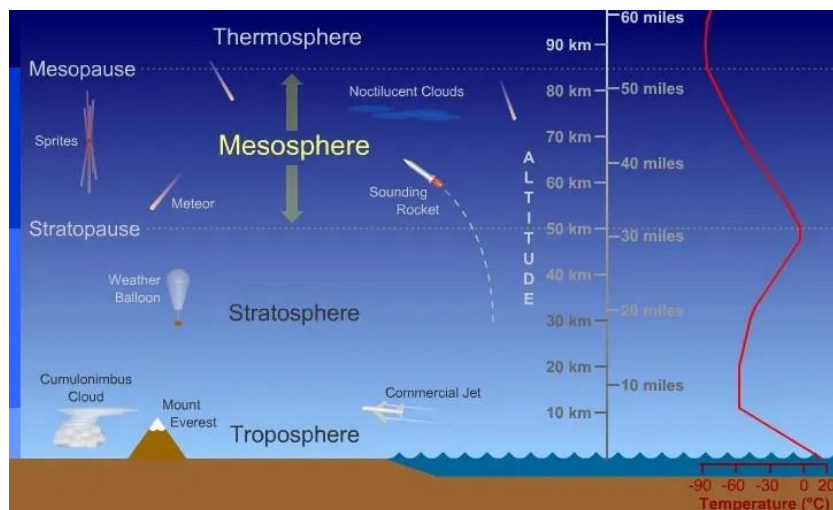
U termosferi važan proces postaje molekularna difuzija koja uzrokuje gravitacijsko razdvajanje vrsta prema njihovoj molekularnoj ili atomskoj težini. U većem dijelu termosfere, dominiraju toplinske reakcije izazvane sunčevim zračenjem, a ne termodinamički i dinamički procesi.

U termosferi energetski ultraljubičasti i rendgenski fotoni Sunca razbijaju molekule plina pa atmosferske čestice u ovom sloju postanu električki nabijene tako omogućujući lomljenje radiovalova. U vrijeme visoke aktivnosti Sunca, ovo povećano rendgensko i UV zračenje se velikim dijelom apsorbira u termosferi koje zagrijavajući proširuje ovaj sloj tako da visina vrha termopauze varira.

Cjelokupna cirkulacija u termosferi potiče od atmosferskih valova i plima koji postoje u Zemljinoj atmosferi baš kao i u oceanima na njenoj površini. Od dinamičkih procesa u termosferi prevladava utjecaj atmosferske plime, koje pokreću dnevno zagrijavanje, dok je manji utjecaj atmosferskih valova.

U Zemljinoj atmosferi raspodjela radijacijskog zagrijavanja je neravnomjerna, što proizvodi kruženje zraka u smjeru sjever-jug s uzlaznim kretanjem na niskim geografskim širinama i spuštanjem na srednjim i visokim geografskim širinama. Ali u polarnoj termosferi, spajanje magnetosfere-ionosfere-termosfere glavni je pokretač termodinamike i dinamike.^[8]

7. MEZOSFERA



Slika 6: Položaj mezosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/mesosphere>

Mezosfera, (od grčke riječi *mesos* - sredina) dio je srednje atmosfere koja se prostire na visini od 50 do 85 km. Zauzima samo 0,1% ukupne zračne mase, pa je najtanji sloj atmosfere.

U mezosferi temperatura zraka smanjuje se s visinom, zbog neznatne količine vodene pare.^[10]

Mezopauza, predstavlja granični sloj između mezosfere i termosfere i nalazi se na visini od oko 85-90 km, sa vrlo niskom, ali stabilnom temperaturom, koja pri polarnoj ljetnoj sunčevoj svjetlosti može doseći 100 K. To je najhladnija prirodna temperatura pronađena na Zemlji i u njoj blizini. Nakon ove visine, zbog povećane apsorpcije sunčevog zračenja valnih duljina manjim od 200 nm, temperatura počinje rasti.^[11]

Gustoća zraka u mezosferi izuzetno je niska, jer su zbog intenzivnog ultraljubičastog zračenja Sunca plinovi u zraku fotodisocirani ili ionizirani. Zato ovaj sloj obiluje velikim količinama slobodnih iona i elektrona koji su kratkog vijeka, sudarajući se s drugim ionima, atomima ili molekulama formiraju neutralne vrste.

S obzirom da se na ovim visinama ne susreću brzo s drugom vrstom, aktivne vrste mogu u gornjim slojevima atmosfere preživjeti jako dugo.^[12]

Tlak plina je od tisuću do deset tisuća puta niži od površinskog tlaka, onemogućavajući tako let mlaznih zrakoplova i balona koji se ne mogu pomaknuti sa mjesta, jer je njihova sila podizanja nula. Nizak tlak usporava (pa čak i spaljuje) svemirske letjelice.^[3]

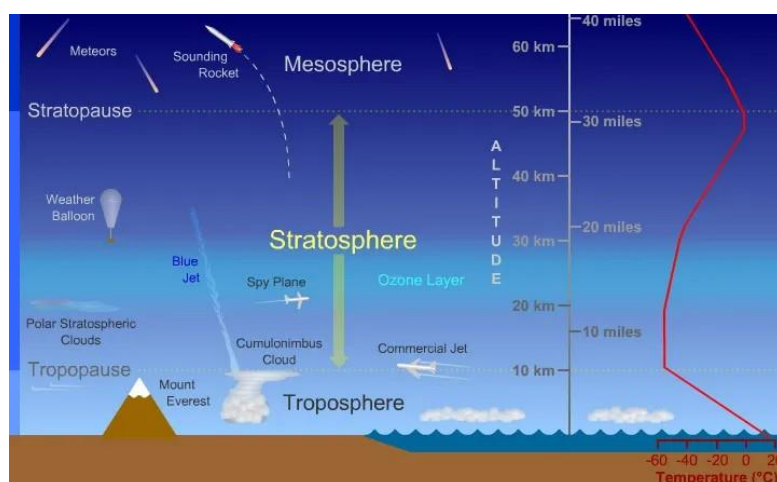
S povećanjem visine u mezosferi prevladavaju laki plinovi koji se stratificiraju po svojoj molekulskoj masi.

U mezosferi vodena para se može sublimirati u najviše oblake u atmosferi, polarne mezosferske noktilucentne (noćne sjajne) oblake, dok su metalni spojevi u vidu čestica prašine ili pojedinačnih molekula glavni izvor jezgri za njihovo stvaranje.

Mezosfera predstavlja najmanje istražen dio Zemljine atmosfere, jer ju nije moguće proučavati uz pomoć satelita ili suborbitalnih sonde, u njoj mogu letjeti samo rakete ili letjelice s raketnim motorima.

Mezosfera je sloj u kojem pušu jaki zonski vjetrovi te se pojavljuju atmosferska kretanja kojima dominiraju slabo istraženi atmosferski gravitacijski valovi i atmosferske plime.^[10]

8. STRATOSFERA



Slika 7: Položaj stratosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/stratosphere>

Osobina koja najbolje opisuje ovaj sloj je njegova stratificiranost, slojevitost, pa je po toj osobini i nazvan, a prema grčkoj riječi *stratos* - "pod, sloj".

Stratosfera se prostire, od područja tropopauze (temperaturnog minimuma), čija visina varira ovisno o geografskoj širini i iznosi 15 km u tropima i 10 km na visokim geografskim širinama, pa sve do stratopauze (temperaturnog maksimuma) na visini od oko 50 km.

Ovdje se atmosferski tlak eksponencijalno smanjuje s visinom zbog nadmetanja molekularne kinetičke energije koja molekule održava u kretanju i gravitacije koja povlači zrak prema Zemljinoj površini.

Stoga je tlak zraka u donjem dijelu stratosfere oko 100hPa, dok u gornjem dijelu iznosi 0,1 hPa. Temperatura u stratosferi ponaša se suprotno ponašanju temperature u troposferi pa se tako povećava rastom nadmorske visine uslijed upijanja više sunčevih zraka, dok stratopauza ima vrlo stabilne temperature, zbog smanjene koncentracije ozona.

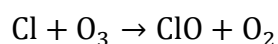
Temperature u ovom atmosferskom sloju variraju ovisno da li se radi o donjoj stratosferi (hladna stratosfera) ili gornjoj (topla stratosfera), ali ovise i o geografskoj širini i godišnjem dobu. Pa tako u tropopauzi temperature iznose oko 190-215 K, dok u stratopauzi, dostižu 240-250 K i zagrijavanje postupno prestaje.

Po svom kemijskom sastavu, vrlo je slična troposferi, ali prelazeći preko tropopauze, mijenjaju se koncentracije nekih njenih komponenti. Tako se količina vodene pare smanjuje iz razloga što temperature u tropopauzi dosežu vrlo niskih 200 K, što kondenzira vodu koja stiže iz troposfere, dok u samoj stratosferi nastaje vrlo malo vode, fotooksidacijom metana. Koncentracija ozona se naprotiv povećava za red veličine uslijed reakcija fotodisocijacije.

U stratosferi kemijske vrste posjeduju različite funkcije, pa tako izvorne vrste opstaju dugo u troposferi, te bivaju transportirane u stratosferu gdje u kemijskim reakcijama koje pokreće sunčevo UV zračenje bivaju uništene. Pri tome nastaju reaktivne⁶ i rezervoarske⁷ vrste. S površine Zemlje, izvorni plinovi ulaze u stratosferu kroz tropske krajeve i odlaze na visoke geografske širine, te su isti za cijelu stratosferu.

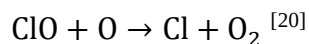
Stratosfera je sloj atmosfere sa vrlo malim količinama antropogenih onečišćenja, izuzev dušikovih oksida i klorofluorouglijaka (CFC).^[13]

Klorofluorouglijaci su korišteni u industriji, rashladnim sredstvima i dezodoransima. Razlog njihove štetnosti ozonu dolazi od same strukture CFC-a, naime kada su u stratosferi, kao i ozon, oni upijaju UV zračenje i fotodisociraju. Atom klora koji se oslobodio tijekom tog procesa uništava nekoliko tisuća atoma ozona prije nego li on sam bude uništen:^[19]



⁶ slobodni radikali i druge kemijske vrste koje se fotoliziraju u slobodne radikale

⁷ kiseline i nitrati koji se reakcijama ili fotolizom izmjenjuju sa slobodnim radikalima



U stratosferi ne postoji mehanizam snažnog čišćenja aerosola i plinova u tragovima kroz taloženje, kao u troposferi. U stratosferi, razni onečišćivači koji ulaze kroz tropopauzu, prenoseći se u stratosferu jakim uzlaznim strujanjima, ostaju tamo duže vrijeme, kao slojeviti slojevi, bilo da se radi o prirodnim (vulkanski aerosoli) ili antropogenim izvorima (otpadne vode iz aviona, ispušni plinovi iz visokoletećih zrakoplovnih motora).

Naime, u stratosferi skoro da ne postoji okomito kretanje zraka, ali pušu jaki vjetrovi u vodoravnom smjeru dosežući 200 km/h, šireći tako i najmanji izvor onečišćenja po cijeloj Zemljinoj atmosferi. ^[13]

8.1. RAZVOJ ISTRAŽIVANJA STRATOSFERSKOG OZONA

C. F. Schönbein (1840. god.) je provodeći spektroskopske studije, otkrio ozon u atmosferi, plin vrlo jakog mirisa po kojem je ovaj atmosferski sloj i dobio ime, a kojeg se u većim koncentracijama pronalazi u gornjim slojevima atmosfere. ^[11] 1913. god. francuski fizičari C. Fabry i H. Buisson prvi su otkrili ozonski omotač. Brojni znanstvenici su pokušali objasniti podrijetlo tog atmosferskog plina, ali tek su početkom 20. st. provedena prva mjerenja ozonskog stupca. ^[14]

Ubrzo su shvatili koje tvari imaju utjecaj na smanjenje razine ozona u stratosferi i povećanje njegove razine u troposferi. 1960-tih znanstvenici P. Crutzen, M. Molina i F. Sherwood Rowland, otkrili su katalitičke reakcije u kojima halogeni disociraju u slobodne radikale, da bi nakon toga u reakciji s ozonom nastao kisik. ^[11]

Od 1960-tih, provedena su brojna mjerenja globalne raspodjele ozona uz pomoć ozonskih sondi i satelita. Otkrivena je i dvojaka uloga ozona i njegova sposobnost izazivanja zdravstvenih problema ukoliko se nalazi u troposferi, ali isto tako i njegova sposobnost zaštite od opasnih UV zračenja u stratosferi.

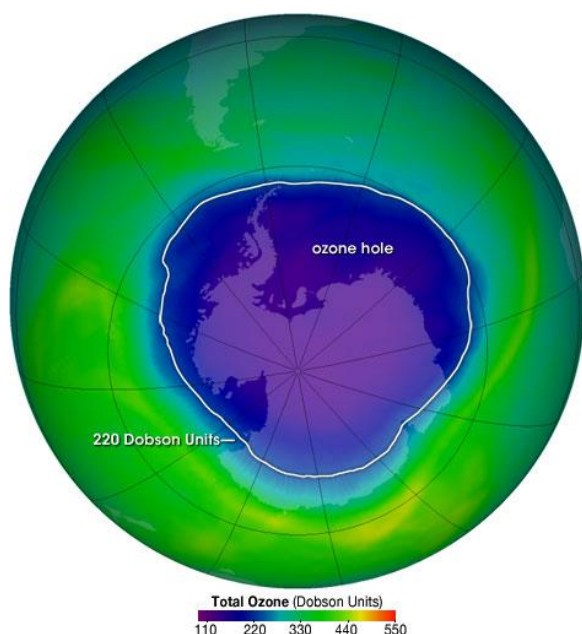
Na temelju istraživanja utvrđeno je da se rezultati, dobiveni mjerenjima ukupnog stupca ozona, bitno razlikuju od pretpostavljenih, ne samo po količini, nego i po pretpostavljenoj rasprostranjenosti po geografskim širinama. Naime, najveća proizvodnja ozona bila je na visokim geografskim širinama, umjesto u tropima kako se smatralo. ^[1]

Brojne dileme zbog neusklađenih rezultata mjerenja, riješene su nakon što je bolje proučen stratosferski transport. Naime, Dobson je 1956. shvatio da postoji svojevrsni ciklus ozona, u kojem zrak iz troposfere ulazi u tropima u stratosferu, polako se spušta prema visokim geografskim širinama da bi se tamo, završavajući ciklus, ponovo spustio u troposferu.^[14]

8.2. STRATOSFERSKI OZON

Ozon, po grčkoj riječi *ozein*, što znači "mirisati" je troatomna molekula, vrlo reaktivnog oksidacijskog plina. Ima vrlo oštar miris i prirodno se proizvodi u tragovima u donjem dijelu stratosfere od otprilike 15 do 35 kilometara iznad razine tla, uz sezonske i geografske varijacije, u koncentracijama od oko 10 dijelova na milijun (ppm).

Ozonski omotač ili ozonski štit nije poseban sloj nego područje stratosfere koje sadrži najvišu koncentraciju ozona (O_3) (Oko 90%) u odnosu na druge dijelove atmosfere. Apsorbirajući oko 4% Sunčeve energije koja prolazi kroz atmosferu i štiti nas od opasnog ultraljubičastog zračenja. Ukoliko bi komprimirali sav ozon na tlak zraka na razini mora, tada bi debljina ozonskog sloja iznosila samo 3 milimetra. Ozon se mjeri se u Dobsonovim jedinicama (DU) nazvanim po G. M. B. Dobsonu, koji je 1923. proizveo prvi ozonski spektrometar kojim se mjerio ozon sa zemlje.^[3]



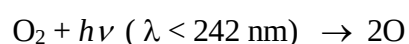
Slika 8: Ozonska rupa iznad Antarktika

Izvor: https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/hole_SH.html

8.3. CHAPMANOV MEHANIZAM

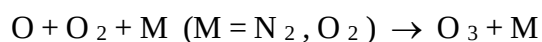
Fizičar Sydney Chapman je 1930. god. objasnio prirodno kruženje ozona u stratosferi, kroz fotokemijske mehanizme danas poznate kao Chapmanov ciklus. Ovaj kontinuirani proces stvaranja ozona naziva se još ciklus ozon-kisik.

U Zemljinoj stratosferi, ozon nastaje utjecajem ultraljubičastog (UV) svjetla kraće valne duljine i visoke energije na obične molekule kisika koje sadrže dva atoma kisika (O_2), pokrećući tako mehanizme kemije ozona.

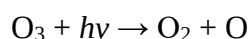


Samo fotoni visoke energije prisutni u Sunčevom spektru na velikoj visini, odnosno zračenja valnih duljina manjih od 240 nm mogu fotolizirati O_2

U početku dolazi do cijepanja molekule kisika u jednoatomni radikal kisika. Kako je ovaj radikal kisika jako nestabilan, brzo reagira s drugom molekulom kisika, stvarajući ozon.

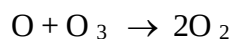


Nastali ozon može se ponovno razdvojiti UV zračenjem te ponovno dobivamo kisik



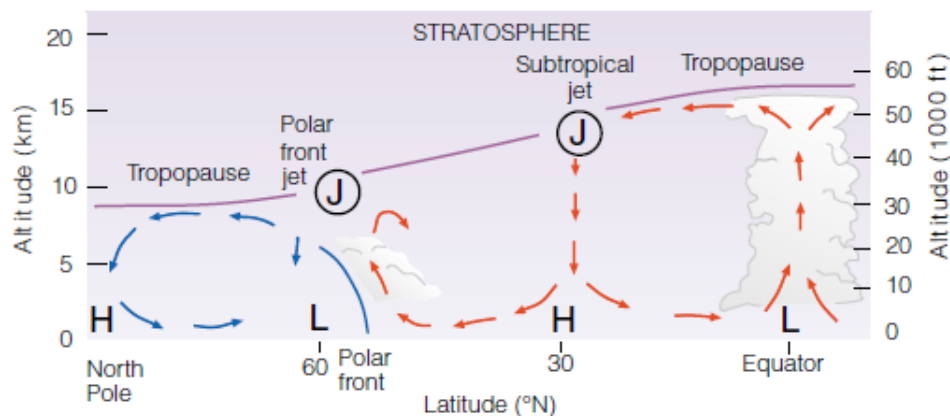
U ovoj reakciji se oslobađa toplina koja zagrijava stratosferu.

Nestabilni radikal kisika ponovo može reagirati s molekulom ozona i tako stvoriti 2 molekule kisika.



Količina proizvedenog ozona ovisi o nadmorskoj visini i širini, intenzitetu sunčeve svjetlosti, temperaturi te cirkulaciji zraka u stratosferi pa tako je najveća proizvodnja u tropima zbog najintenzivnije sunčeve svjetlosti. U tropskoj stratosferi, ukupni ozon ipak ostaje malen tijekom cijele godine i tamo je debljina ozonskog omotača najmanja, a vrhovi u koncentracijama ozona se nalaze u polarnim širinama u proljeće na sjevernoj polutci i na srednjim geografskim širinama u južnoj polutci. Do toga dolazi zbog utjecaja stratosferskog vjetera koji tropski zrak bogat ozonom

odnosi prema dolje, od ekvatora prema polovima. Zrak se na visokim geografskim širinama zatim spušta natrag u troposferu i tako dovršava ciklus. Na sjevernoj polutci ova cirkulacija poznata je kao Brewer-Dobsonova cirkulacija koja čini ozonski omotač najdeblji u proljeće, a najtanji u jesen. [2]



Slika 9: Cirkulacija zraka u stratosferi

Izvor: C. D. Ahrens, *Essentials of Meteorology*, str. 186.

Dušikovi oksidi i klorofluorougijci su dvije vrste spojeva koje oštećuju ozon nizom kemijskih reakcija. Dušikovi oksidi (NO_x), nastaju u motorima nadzvučnih transportnih zrakoplova, koji ih onda ispuštaju izravno u stratosferu. Klorofluorougijci, poznati kao freoni su spojevi koji sadrže Cl, F i C.

U potrazi za netoksičnim, nezapaljivim rashladnim sredstvom, 1928. sintetizirani su klorofluorougijci. Imali su izuzetno širok raspon upotrebe i koristili su se kao pogonsko gorivo u limenkama, kao otapalo i sredstvo za čišćenje.

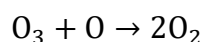
U 1970-ima je otkriveno da industrijski plinovi koji sadrže klor i brom, emitirani na Zemljinoj površini i otporni na kemijsko uništenje ili uklanjanje oborina u troposferi, na kraju dospiju u stratosferu, gdje se klor i brom oslobađaju fotolizom molekula. Tek 1973. primjećen je njihov negativan utjecaj na stratosferu. Naime dok njihov boravak u troposferi nije predstavljao posebnu opasnost, smatralo se da su ti plinovi prilično sigurni, nezapaljivi, netoksični. Ubrzo se shvalilo da su CFC-i hlapljivi spojevi koji su inertni te da se ne mogu lako uništiti. Zbog izuzetno dugog vremena boravka (do nekoliko stotina godina u troposferi), CFC-i mogu preći u stratosferu gdje na visinama od 20 km, gdje apsorbiraju UV zračenje i fotodisociraju. [1]

Slično se zbiva i sa halonima, industrijskim plinovima, sličnim CFC-u, koji sadrže brom, a uglavnom se upotrebljavaju kao sredstva za gašenje požara. [3]

U fotokemijskoj reakciji nastaju atomi klora koji mogu dovesti do uništenja velikog broja molekula ozona u stratosferi.

Reaktivni atomi klora uništavaju veliki broj molekula ozona, u katalitičkoj reakciji koja se stalno može ponavljati jer se atomi klora regeneriraju u drugoj reakciji.

Jedna molekula O₃ i jedan atom kisika u prisutnosti atoma klora reagiraju time dajući dvije molekule O₂. Atom klora, koji je neophodan za ovu reakciju, ne pojavljuje se u jednadžbi, nego služi kao katalizator ubrzavajući reakciju pretvaranja ozona u kisik.



Reagirajući s molekulom vode atom klora stvara klorovodičnu kiselinu koja se ispire kišom iz troposfere.

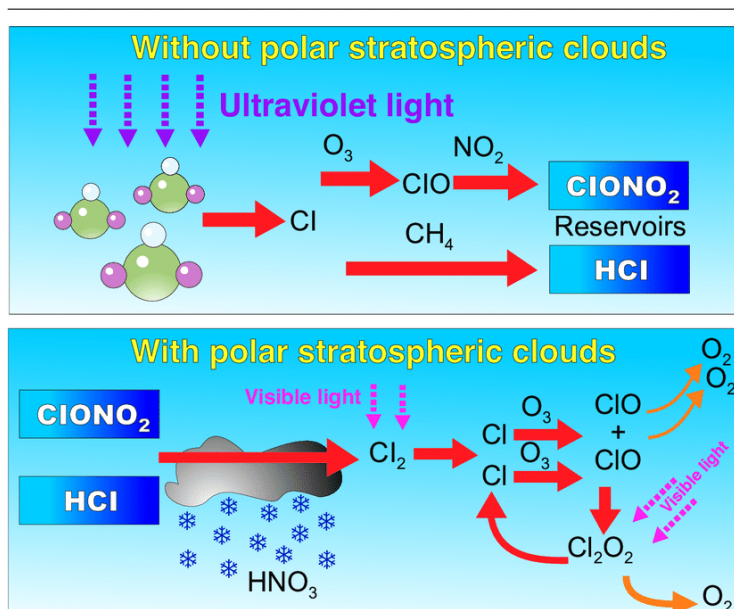
U novije vrijeme, zabrinutost uključuje emisije kemikalija na Zemljinoj površini, kao što je dušikov oksid emitiran iz dušičnih gnojiva, koji mogu dospjeti u stratosferi, gdje bi mogla uništiti ozon.^[1]

8.4. UNIŠTAVANJE OZONA

U zimskim mjesecima zbog nedostataka solarnog grijanja na višim geografskim širinama dolazi do brzog hlađenja polova, a zbog temperaturnog gradijenta u odnosu na srednje zemljopisne širine stvaraju se jaka vrtložna kruženja, a polove okružuju jaki zapadni vjetrovi. U takvim uvjetima nastaju divovski polarni vrtlozi u kojima je zrak unutar vrtloga izoliran od zraka iz srednjih geografskih širina. Zbog različitog udjela mora i kopna, sjeverni stratosferski vrtlog je puno slabiji od južnog. Slabljenje vrtloga nastaje zbog obilnijeg mješanja troposferskog zraka sa onim iz stratosfere. Ovi polarni vrtlozi ponašaju kao veliki kemijski reaktori u kojima se odvijaju heterogene kemijske reakcije⁸. Zrak koji je u ovoj regiji stratosfere cirkulirao godinama, pretvorio je ogroman broj izvornih plinova u rezervuarske i reaktivne vrste. Smatra se da se polarni stratosferski oblaci (PSC), postupno formiraju, najprije smrzavanjem „pozadinskih“ čestica koje sadrže sumpor, a koje se oslobađaju vulkanskim erupcijama. Na čestice sumpora kondenziraju se

⁸ reakcije koje se odvijaju u više faza

čestice vode i dušične kiseline (HNO_3), pa unutar stratosferskih oblaka nastaju tekuće i čvrste čestice koje se dalje, zbog gravitacijske sile, kreću prema dolje.

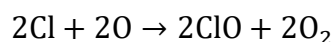
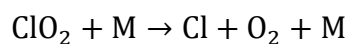
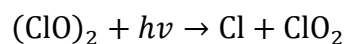
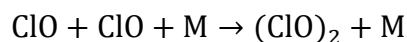


Slika 10: Utjecaj polarnih stratosferskih oblaka na uništavanje ozona

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Diagram-showing-the-effect-of-polar-stratospheric-clouds-on-ozone-loss-The-upper-panel_fig1_260734591

Čestice oblaka sadrže HNO_3 , gdje prilikom spuštanja oblaka kroz atmosferu dolazi do značajnog uklanjanja HNO_3 iz ozonskog omotača. Proces po imenu denitrifikacija ponavlja se svake zime u Antartičkom području gdje se NO_2 najprije prevodi u HNO_3 te se zatim uklanja iz atmosfere.

U području tropopauze na vrlo niskim temperaturama ispod 198 K, čestice u polarnim stratosferskim oblacima mogu vrlo lako pokrenuti reakcije klora, pa se pojavom sunčeve svjetlosti mogu potaknuti katalitički ciklusi kemijskog uništavanja ozona koji uključuju ClO. Ove cikluse možemo smatrati odgovornima za nestajanje oko 75 % ozona u području ozonskih rupa.



M označava katalizatore koji preuzimaju višak energije stvorenog u kemijskoj reakciji, katalizatori mogu biti N_2 ili O_2 .

Na površini polarnih stratosferskih oblaka, dolazi do znatnog nastajanja ClO, te međusobne reakcije molekula ClO, koji se stvaraju u velikim količinama uništavajući tako ozon.

Gubitak ozona nije podjednak na cijelom području zemljine stratosfere. Najmanji gubitak ozona je oko ekvatora, jer je zrak u ovo područje iz drugih dijelova atmosfere, donesen u periodu od oko 2 godine, dok je u polarnim područjima cirkulirao i po nekoliko godina, omogućavajući tako stvaranje više reaktivnih klorovih spojeva i veću razgradnju ozona.^[13]

8.5. MONTREALSKI PROTOKOL

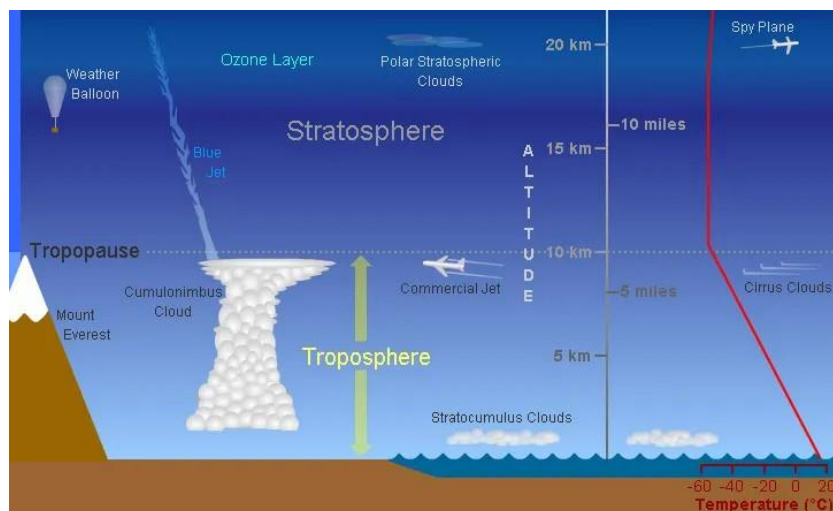
1987. god. više od 180 zemalja ratificiralo je Montrealski protokol, pravno se obvezujući na kontrole proizvodnje i potrošnje plinova, odgovornih za uništavanje ozonskog omotača. Montrealski protokol je tako postao prvi međunarodni ugovor za zaštitu okoliša.

Ovaj protokol podležan je stalnim izmjenama, uz dodavanje novih tvari. Također, predloženo je korištenje HCFC-a u prijelaznom razdoblju, umjesto CFC-11 i CFC-12 kao glavnih tvari koje uzrokuju oštećenje ozonskog omotača.

Kao posljedica ovog sporazuma, primjećeno je blago zaustavljanje smanjenja ozonskog omotača, ali još uvijek nedovoljno, pretpostavlja se, uslijed nepridržavanja smjernica od strane pojedinih država.

Osim svoje osnovne zadaće, Montrealski protokol, ima još jednu važnu ulogu koja se sastoji od stalnog praćenja najnovijih znanstvenih dostignuća.^[3]

9. TROPOSFERA



Slika 11: Položaj stratosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/troposphere>

Ovaj atmosferski sloj, nazvan je po starogrčkoj riječi *tropos*, što možemo prevesti kao okretanje ili promjenu, opisujući ga tako kao sloj atmosfere gdje se događaju stalne promjene, neprestane turbulencije i miješanja.

Dijelimo je na površinski granični sloj gdje je atmosfera u dodiru s litosferom i koji se proteže do oko 1 km iznad Zemljine površine te sloj slobodne troposfere koja se rasprostire na oko 1 km do tropopauze.

U njemu se nalazi 80% zračne mase i 99% sve vodene pare u atmosferi i igra veliku ulogu u regulaciji temperature zraka. Formiranje oblaka, isparavanje i padaline dovode do nehomogenosti u distribuciji vode.

Tropopauza je gornja granica troposfere čija visina varira i ovisi o geografskoj širini i godišnjem dobu, pa je tako viša na ekvatoru zbog centrifugalne sile Zemljine rotacije i proteže se do 18 km, dok se prema polovima smanjuje i iznosi oko 7 kilometara. Prema godišnjem dobu visina tropopauze je niža zimi, a viša ljeti, jer što je zrak topliji, to se gornja granica diže. Tropopauza je iz istog razloga najviša nad tropima, pa se snižava prema polovima i proteže se na oko 5 km iznad ledenih kapa.

U tropopauzi temperatura doseže vrlo stabilne minimalne vrijednosti te predstavlja granicu koja onemogućava prelazak vodene pare u više slojeve stvarajući tako stabilne uvjete na Zemlji. Vodena para se kondenzira do leda spriječavajući tako fotodisocijaciju u višim slojevima, a ujedno je i mjesto gdje se odvija dvosmjerna izmjena između sastava gornje troposfere i donje stratosfere koja je izuzetno važna za kemijski sastav i klimu ovog dijela atmosfere.

Preko tropopauze u tropima odvija se prijenos troposferskih sastojaka prema stratosferi te se pokreće kemija odgovorna za smanjenje stratosferskog ozona. Obratno kroz tropopauzu u ekstraprima odvija se prijenos iz stratosfere natrag u troposferu služeći kao ponor sastojaka koji uništavaju ozon, te kao izvor troposferskog ozona.

Zagrijavajući se od tla, troposfera apsorbira sunčevo zračenje koje se zatim otpušta u vidu infracrvenog zračenja pa stoga temperatura zraka opada linearno s porastom nadmorske visine od ekvatora prema polovima. Ovo opadanje temperature od oko 0,5-0,7 K na 100 m neravnomjerno je i najviše koncentrirano u suptropima. Prosječna je temperatura 288 K na razini mora dok je oko 217 K u gornjoj granici, kao posljedica sve veće udaljenosti od Zemlje. U troposferi, pod određenim uvjetima nastaju tanki slojevi gdje može doći do pojave temperaturnih inverzija (temperatura zraka raste s porastom visine i gdje relativno topli zrak prekriva sloj relativno hladnog zraka u dodiru s tlom uz snažno inhibiranje okomitog miješanja zraka). Inverzije temperature zraka najčešće se javljaju u vedrim noćima i imaju tendenciju zarobljavanja zagađivača u blizini tla.

Dok je normalni tlak na površini Zemlje oko od 1013 mbara, tj. jedna "atmosfera" tlak brzo pada s povećavanjem nadmorske visine, pa npr. u tropopauzi, na visini od 12 kilometara iznosi 200 mbar, dok na 45 kilometara nadmorske visine pada na samo 1 mbar.^[3]

Po kemijskom sastavu troposferu čine brojni plinovi, čije koncentracije ostaju konstantne sve do mezopauze. Najzastupljeniji plinovi su molekularni dušik 78 % (N_2) i molekularni kisik 21 % (O_2), dok se preostalih 1 % odnosi na plinove kao što su ugljični dioksid (CO_2), argon (Ar) te druge plinove u tragovima koji iako u nižim koncentracijama ne gube time na značaju.^[15]

Koncentracije ovih plinova ostaju konstantne sve do mezopauze. Izuzetci su vodena para, koja se većinom nalazi u troposferi, te ozon čije su najveće koncentracije u stratosferi.

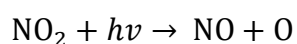
Osim navedenih plinova, tu su i brojni onečišćivači u tragovima koji zagađuju zrak u troposferi i snažno utječu na naš klimatski sustav, a potječu iz raznih izvora bilo prirodnog, bilo antropogenog podrijetla. ^[3]

9.1. TROPOSFERSKI OZON

Osim u stratosferi, ozon nalazimo i u troposferi, međutim troposferski ozon je štetan zbog svog utjecaja na respiratorni sustav živih bića i jer povećava učinak staklenika. Zemljina površina dio Sunčevog zračenja apsorbira, a dio energije emitira natrag u atmosferu. U nižim se slojevima atmosfere nalaze staklenički plinovi kao što su vodena para i ugljični dioksid. Ti plinovi tu emitiranu energiju ponovno apsorbiraju i ponovno ju emitiraju natrag na površinu, time dodatno zagrijavajući Zemljinu površinu. Bez njih temperature na Zemlji bi bile puno niže nego li su one danas, međutim povećane koncentracije stakleničkih plinova uzrokuju dodatno zagrijavanje. ^[12]

U troposferi se nalazi otprilike 10% od ukupnog ozona prisutnog u atmosferi. Nastaje difuzijom iz stratosfere ili nizom fotokemijskih reakcija koje uključuju dušikove okside i hlapljive organske spojeve, uz posredno sudjelovanje ugljikovog monoksida. Koncentracija ozona u troposferi je promjenjiva i ovisi o reljefu, klimi i meteorološkim parametrima.

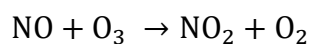
Jedna od reakcija koja igra ulogu uspostavljanja dinamičke ravnoteže između ozona i dušikovih oksida je fotoliza dušikovog (IV) oksida:



Nastali kisik sudjeluje u istoj reakciji već spomenutoj u Chapmanovom mehanizmu, odnosno procesu stvaranja ozona u stratosferi:

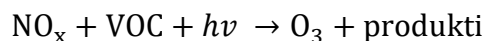


gdje onda produkti prethodnih dviju reakcija sudjeluju stvarajući dušikov (IV) oksid s kisikom:



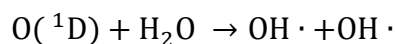
kao što je to vidljivo, nema niti nastanka niti gubitka bilo koje od sastavnica, to je takozvani „multi ciklus“.

U slučaju prisutnosti lebdećih organskih spojeva i dušikovih oksida u atmosferi, dolazi do stvaranja ozona u reakciji:



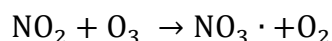
gdje je reakcija prvobitno započeta reakcijom jednog od prekursora ozona i hidroksilnog radikala.

Hidroksilni radikali su kratkotrajni slobodni radikali koji su daleko najučinkovitiji čistač troposfere i dosta su važni zbog svoje jake reaktivnosti i reagiraju gotovo sa svim elementima i spojevima koji se nalaze u atmosferi. Razlog jake reaktivnosti, posebno u troposferi je njihova visoka koncentracija, gdje jednoatomni kisik nastao fotolizom ozona u reakciji s vodenom parom kida OH vezu u molekuli vode i stvara dva hidroksilna radikala:

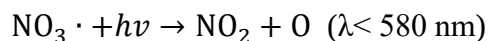
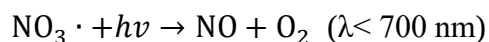


Još jedni radikali koji su dosta važni su dušikovi radikali, jaki oksidansi koji lako reagiraju s hlapljivim organskim spojevima. Koncentracija im je također dosta visoka, posebno noću, gdje preuzimaju ulogu dominantnog oksidansa.

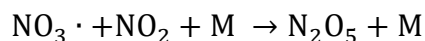
Izvor nitratnih/dušikovih radikala je reakcija gdje dušikov dioksid s ozonom stvara dušikov radikal i molekulu kisika:



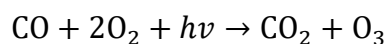
dok su ponori reakcije fotolize:



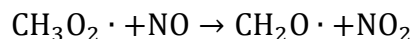
i reakcija dušikovog radikala s dušikvim dioksidom gdje pritom nastaje dušikov (V) oksid:



U troposferi se i pomoću reakcija oksidacije također stvara ozon. Jedna od tih reakcija je ciklus oksidacije ugljikovog monoksida:



Također i u ciklusu oksidacije metana imamo jedan proces pomoću kojeg se stvara ozon:



gdje nastali dušikov dioksid može fotolizirati i time dati atom kisika koji kasnije može stupati u reakciju s dvoatomnim kisikom i tvoriti ozon.

Ozon nastaje i oksidacijom reaktivnih ugljikovodika uz prisutnost dušikovitih oksida:



9.2. AEROSOLI

Aerosoli su suspenzije krutih (lebdeće čestice) ili tekućih čestica (pare) u zraku koje su emitirane izravno od izvora u obliku čestica (primarni aerosol) ili nastaju procesima pretvorbe u atmosferi (sekundarni aerosol). Aerosoli mogu nastati prirodnim i antropogenim procesima.

Prirodni aerosoli uključuju sulfatne aerosole (emitirani iz vulkanskih erupcija ili fitoplanktona), čestice morskih soli (s površine oceana) i aerosole mineralne prašine (emitirane zbog učinka erozije vjetra u sušnim područjima).

Antropogeni aerosoli uključuju sulfate, nitrare (ljudskom aktivnošću) i organske ugljike (nastale izgaranjem fosilnih goriva, krčenjem šuma i šumskim požarima).

Dimenzije aerosola mogu biti nekoliko nanometra do nekoliko milimetara, a veličine i sastav mijenjaju se kondenzacijom, isparavanjem, koagulacijom i drugim kemijskim reakcijama.

Aerosoli utječu na klimu i klimatske promjene, ali i klimatske promjene utječu na emisiju prirodnih aerosola i taj mehanizam zovemo mehanizam klimatske povratne sprege, primjer toga je utjecaj aerosola na smanjene vlažnosti gdje dolazi do povećane emisije mineralne prašine u sušnim područjima. Aerosoli također apsorbiraju i raspršuju zračenja natrag u atmosferu što utječe na albedo snijega i leda, na temperaturu i klimu.

Osim na klimu, povećana koncentracija aerosola u troposferi utječe i na smanjenu vidljivost i predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

Mehanizmi uklanjanja aerosola iz atmosfere su suho i mokro taloženje. Suho taloženje je proces taloženja aerosola na površini Zemlje, a mokro taloženje je njihovo inkorporiranje u obliku oborina. Općenito se manje čestice uklanjaju mokrim taloženjem, dok se veće čestice uklanjaju procesom suhog taloženja.

Aerosoli mogu ovisno o dimenzijama i sastavu u atmosferi ostati danima ili čak tjednima prije nego što se s nekim od procesa taloženja uklone.^[5]

9.3. HLAPLJIVI UGLJIKOVODICI

Hlapljivi ugljikovodici ili *Volatile Organic Compounds* (VOC) se ubrajaju u skupinu ugljikovodika, međutim osim atoma ugljika i vodika, mogu sadržavati i druge atome. Također se smatra da su to organski spojevi s točkom vrelišta između 323K i 533 K, koji su emitirani u plinovitom obliku. Ukoliko su emitirani u troposferi uz dušikove okside i pritom izloženi ultraljubičastom zračenju, stvoriti će fotokemijski smog. Njihov intenzitet mijenja se ovisno o intenzitetu Sunčevog zračenja.

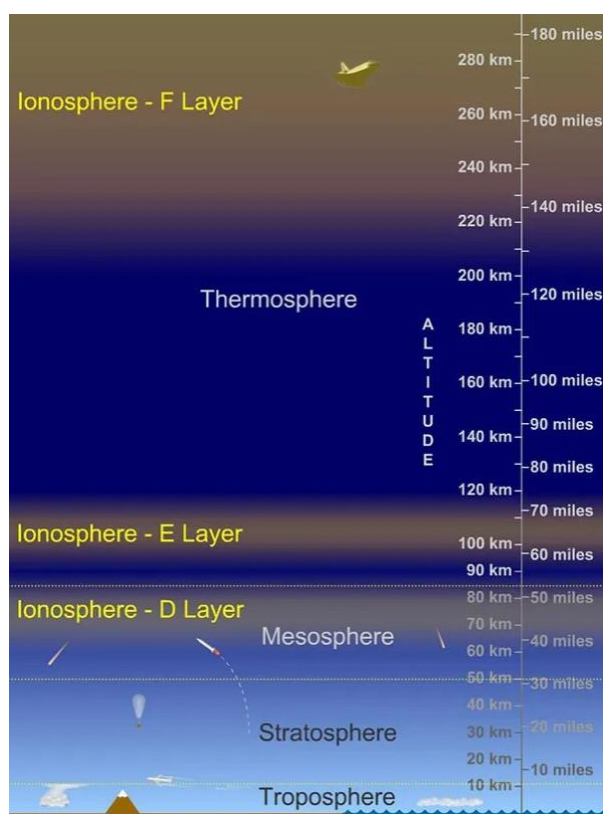
Pripadaju primarnim zagađivačima zraka, odnosno zagađivačima zraka koji se iz izvora zagađenja izravno emitiraju u okolinu.

Primjeri ugljikovodika koji utječu na smanjenu kvalitetu zraka su: oksidirani ugljikovodici, halogenirani ugljikovodici, poliklorirani dibenzo-p-dioksini i poliklorirani dibenzo-furani, olefini i aromati.

Izvori nastanka hlapljivih ugljikovodika su industrija, izgaranje fosilnih goriva i biomasa i emisijom iz listova biljaka.

Načini taloženja, odnosno ponori hlapljivih ugljikovodika su suho i mokro taloženje i fotokemijske reakcije s ozonom, hidroksilnim i dušikovim radikalima.^[16]

10. IONOSFERA



Slika 12: Položaj ionosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/ionosphere>

Zahvaljujući sunčevom zračenju koje prodire kroz Zemljinu atmosferu nastaje ionosfera koja se preklapa s električno neutralnom termosferom.

Podjeljena je na tri sloja ioniziranih čestica: D, E-sloj i F-sloj. Godine 1901. Guglielmo Marconi otkrio je prvi sloj, E-sloj, šaljući signal između Europe i Sjeverne Amerike da bi dokazao da se

signal mora odbiti od vodljivog sloja na visini oko 100 km, kasnije nazvanog (E) električni sloj. Drugi kasnije otkriveni slojevi nazvani su D i F.

F-sloj se podijeli tijekom dana na dva sloja da bi se noću ponovo vratio na prijašnji sastav. Sunčevo zračenje povećava gustoću svih slojeva, a noću se njihova gustoća smanjuje, da bi D-sloj potpuno nestao.

Ionosfera se prostire na nadmorskoj visini od 60 do 1000 km, a njena debljina se povećava danju, bliže je Zemlji nego noću kada se udaljava od Zemljine površine poboljšavajući tako domet određenim radio frekvencijama. Danju ionosfera uključuje mezosferu, termosferu i dijelove egzofere.^[17]

U ionosferi dnevna temperatura raste s porastom visine, apsorpcijom Sunčevog zračenja i procesom ionizacije od 200 K u blizini mezopauze do više od 1000 K u termosferi. Noću, iako više nema Sunčevog zračenja koje ionizira sastojke ionosfere, ona ne nestaje u potpunosti.

U ionosferi postoji neravnomjerno raspoređena gustoća elektrona, pa se tako dnevna gustoća elektrona mijenja se s visinom i količinom sunčevog zračenja.

Ionizacija u F-sloju, do 300 km, je pod snažnom solarnom kontrolom, odnosno ionizacija noću ima minimalnu vrijednosti, zatim se brzo povećava po izlasku Sunca, da bi joj vrhunac bio u podne. Međutim, iznad 300 km na ionizaciju utječu i drugi čimbenici: neutralni vjetrovi, temperature elektrona i iona i slično, stoga se maksimalna ionizacija odvija poslijepodne jer ionizirajući procesi ne pokazuju snažnu ovisnost o solarnom zenitnom kutu.

Sunčeva energija omogućava nesmetano gibanje elektrona. Energija u obliku ultraljubičastog (UV) i rendgenskog (X) zračenja je izvor neutralnih iona, čijom izravnom ionizacijom nastaju pozitivni ioni, bilo uz pomoć fotona i fotoelektrona danju ili česticama iz magnetosfere, najčešće energetskim elektronima u polarnim područjima. Nastali ioni se u reakcijama ion-molekula dalje transformiraju i odlaze u druga područja atmosfere.

Ionosfera nastaje kada visokoenergetski fotoni (X-zrake i ekstremno ultraljubičasto (EUV) svjetlo) pogađaju dnevnu, osvijetljenu stranu Zemlje i tako ioniziraju gornju atmosferu pritom gubeći energiju u vidu topline. Stoga su u ovom dijelu atmosfere temperature mnogo više, nego u drugim dijelovima ispod. Ionizirajuća zraka slabi dok prodire u atmosferu i za sobom ostavlja sloj ionizacije.

Sastav ionosfere razlikuje se od površinskog sastava Zemljine atmosfere. Sastojci atmosfere više nisu izmješani u poznatim omjerima. Na 200 km visinine, kisik je dominantan, dok je vodik dominantan iznad 700 km. Pri tom vodik, kao izuzetno lagan plin, može napustiti Zemljinu atmosferu formirajući aureolu od vodika, geokoronu, sličnu Sunčevoj.

Najvažniji sastojak ionosfere je H^+ (uz He^+), koji prevladavaju na vrlo velikim visinama, zatim slijedi O^+ te u donjoj termosferi mješavina O_2^+ , N_2^+ i NO^+ .

Vodik i kisik su gotovo identičnih potencijala ionizacije, izmjenjuju naboje vrlo lako, pa tako ako je ion kisika O^+ okružen plinom H, odustati će od naboja i formirati će ion vodika (H^+), što objašnjava fenomen kisikovih iona koji su nastali na niskim visinama da bi u toku dana prešli u ione vodika na visokim nadmorskim visinama.

Čestice u ionosferi se kreću dvojako ili spiralno u krugovima oko linija magnetskog polja te paralelno ili antiparalelno u smjeru linija magnetskog polja. Kao posljedica ovakvog kretanja čestica, cijelo se područje, tijekom dana ispuni vodikovom plazmom nastalom izmjenom naboja. Noću se odvija obrnuti proces u ovom području zvanom plazmosfera koja se spušta prema dolje zadržavajući plazmu kisika u ionosferi tijekom noći. Plazma se dakle puni danju a prazni noću.

U nižoj termosferi dominiraju molekularni ioni koji se zalaskom sunca polako raspadaju ostavljajući sloj O^+ .^[18]

11. ZAKLJUČAK

Atmosfera je jedan jako kompleksan i još uvijek nepotpuno istražen sustav, gdje svi procesi imaju veliku važnost u oblikovanju atmosfere kakvu danas poznajemo. Svaki proces i svaka drastična promjena u sastavu pojedinog sloja atmosfere direktno utječe na slojeve ispod njega. Iako su ljudi utjecali na promjene u koncentracijama pojedinih plinova u atmosferi, taj utjecaj se nakon mnogo godina istraživanja i raznih poduhvata drastično smanjio.

Popis priloga

Slika 1: Podjela Zemljine atmosfere

Izvor: C. D. Ahrens, *Essentials of Meteorology*, str. 11.

Slika 2: Ciklus ugljika

Izvor: <https://microbeonline.com/carbon-cycle-definition-steps-and-importance/>

Slika 3: Ciklus dušika

Izvor: <https://unacademy.com/content/neet-ug/study-material/chemistry/what-is-nitrogen-cycle/>

Slika 4: Ciklus sumpora

Izvor: https://www.brainkart.com/article/The-sulphur-cycle---Microorganisms-in-the-Environment_17343/

Slika 5: Položaj termosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/thermosphere>

Slika 6: Položaj mezofere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/mesosphere>

Slika 7: Položaj stratosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/stratosphere>

Slika 8: Ozonska rupa iznad Antarktika

Izvor: https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/hole_SH.html

Slika 9: Cirkulacija zraka u stratosferi

Izvor: C. D. Ahrens, *Essentials of Meteorology*, str. 186.

Slika 10: Utjecaj polarnih stratosferskih oblaka na uništavanje ozona

Izvor: https://www.researchgate.net/figure/Diagram-showing-the-effect-of-polar-stratospheric-clouds-on-ozone-loss-The-upper-panel_fig1_260734591

Slika 11: Položaj stratosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/troposphere>

Slika 12: Položaj ionosfere u atmosferi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/ionosphere>

Popis literature

[1] J. M. Wallace, P. V. Hobbs, *Atmospheric Science: An Introduction Survey*, 2nd Edition, University of Washington, 2016., str. 48.-56., 153.-174.,

[2] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, 1999., str. 83., 162.-169-,

[3] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd Edition, Wiley, 2016., str. 3.-7., 44.-46., 88.-265.,

[4] Biokemijski ciklusi

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/earth-system/biogeochemical-cycles>

Zadnji pristup: rujan 2023.

[5] Zrak

Izvor: <https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Zrak.pdf>

Zadnji pristup: rujan 2023.

[6] M. L. Brusseau, A. D. Matthias, A. C. Comrie, S. A. Musil, *Atmospheric Pollution*, 3rd Edition, Academic Press, 2019., str. 293.–309.

[7] Termosfera

Izvor: <https://scied.ucar.edu/learning-zone/atmosphere/termsphere>

Zadnji pristup: rujan 2023.

[8] Kármánova linija

Izvor: https://hr.m.wikipedia.org/wiki/K%C3%A1rm%C3%A1nova_cрта

Zadnji pristup: rujan 2023.

[9] J. L. Fox, *Chemistry of the Atmosphere*, Academic Press, 2003. ,str. 359.-375.

[10] K. S. Schmitz, *Physical Chemistry: Multidisciplinary Applications in Society*, Elsevier, 2016., str. 611.-754.

[11] B.J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, 2000., str. 1.-3., 10.-11.,

[12] T. Moeller, J. C. Bailar, J. Kleinberg, *Chemistry: With Inorganic Qualitative Analysis*, Academic Press, 1980., str. 137.-156.

[13] Stratosferska kemija

Izvor: https://personal.ems.psu.edu/~brune/m532/meteo532_ch7_stratospheric_chemistry.htm

Zadnji pristup: rujan 2023.

[14] Ozonski omotač

Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_layer

Zadnji pristup: rujan 2023.

[15] A. D. Matthias, *Enviromental Monitoring and Characterization*, Academic Press, 2004., str. 163.-181.

[16] M. Kovačević, *Troposferski ozon i njegovi prekursori*, Završni rad, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku, 2020. str. 6.-15.

Izvor: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:995493>

Zadnji pristup: kolovoz 2023.

[17] Ionosfera

Izvor: <https://www.noaa.gov/jetstream/ionosphere-max>

Zadnji pristup: rujan 2023.

[18] M. C. Kelley, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Academic Press, 2003., str. 1022.-1030.

[19] C. D. Ahrens, *Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere*, 3rd Edition, Brooks/Cole/Thompson Learning, 2001., str. 313.-339.

[20] Uništavanje ozonskog sloja

Izvor:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/07%3A_Case_Studies-Kinetics/7.03%3A_Depletion_of_the_Ozone_Layer](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/07%3A_Case_Studies-Kinetics/7.03%3A_Depletion_of_the_Ozone_Layer)

Zadnji pristup: rujan 2023.