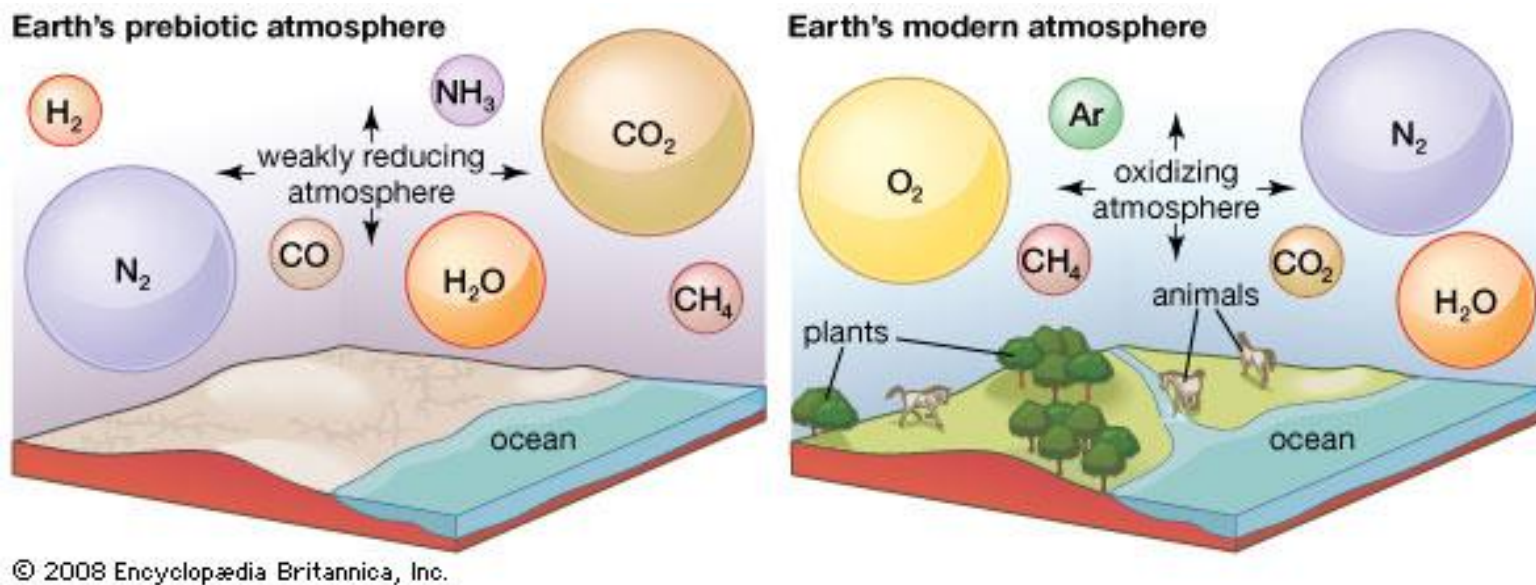


Порекло атмосферског омотача Земље

- Земљина чврста кора формирана пре 4 милијарде година
- атмосфера била редукциона, безкисеонична
- верује се да је садржавала H_2O (као и данас), CO_2 , CO (данас само CO_2), CH_4 , H_2S , NH_3 , H_2 , N_2 , велику количину разних јона и радикала насталих фотохемијским разлагањем



- два су објашњења, разлога, зашто верујемо у овакав састав

1. Велике планете Сунчевог система (Сатурн, Јупитер) имају овакву атмосферу јер...

...имају јаку гравитациону силу, захваљујућу којој се првобитни састојци нису изгубили у васиони, већ и данас имају атмосферу каква је првобитно била

...је код мањих планета (Земља, Венера, Марс) слаба гравитациона сила, са временом нестали првобитни лакши састојци атмосфере

...је гравитациона сила задржавала само теже састојке атмосфере

2. Друга индикација је састав гасова који излазе из унутрашњости Земље (вулканских гасова)...

...приближно је исти као и атмосфера великих планета-редукциони

- Земља је специфична планета

- садашњи састав атмосфере резултат великог броја процеса

- основне карактеристике Земљине атмосфере: велика $[O_2]$, велика количина водене паре и живог света

- приступ да је живот настао захваљујући органској еволуцији
- почетак: стварање органских супстанци абиогеним путем
- фактори који су омогућили органску еволуцију:

1. Оптимална редукциона атмосфера, гасови се нису оксидовали, већ се задржавали и могли да реагују
2. Присуство значајне количине воде у течном стању (вода је реакциона средина, али и катализатор)
3. Повољни климатски услови који су омогућили одвијање хемијских реакција (различитих у разним крајевима света → разноврсност)
4. Оптимум космичког значења које изазива фотохемијске реакције, довољно јако да ствара слободне радикале, а довољно слабо да не уништава настале молекуле
5. Повољан минералошки састав коре, Земљина кора садржи силикате од којих се многи одликују каталитичким особинама, на њиховој површини се одвијају усмерене органске синтезе



6. Постепено смањење редуктивности атмосфере (H_2 постепено одлазио)

7. Настанак оне органске супстанце која има способност за минимум саморегулације и одржавања у животној средини

- прелаз између неживог и живог света- резултат органске еволуције

- порекло кисеоника у атмосфери било нејасно

- прва идеја је да су извор биле супстанце које садрже O_2 , а биле су присутне у атмосфери (CO , CO_2 , H_2O)

- јако космичко зрачење које је постојало је могло да их разгради

- та енергија и разлагање једињења не би били довољни за више од 2-3% постојећег O_2

- тако настали O_2 би реаговао са редукционим супстанцама у атмосфери и Земљиној кори, резултат би била делимично оксидована кора, али без слободног кисеоника

- на другим планетама где постоји јако зрачење и CO_2 или CO , молекулског кисеоника практично нема
- овај, атмосферски извор кисеоника, стога практично одбачен
- друга могућност да је кисеоник настао геохемијским путем
- може да доспе у атмосферу ерупцијом вулкана
- ерупцијом мала количина, у 5×10^9 година само 4% данашње $[\text{O}_2]$
- преостало решење: O_2 из малих молекула, фотосинтезом
 $6 \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (уз светлост и хлорофил) $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$
- фотосинтеза може да се посматра и као редукција C из CO_2 са H из H_2O уз стварање атмосферског кисеоника
- резултујући O_2 потиче из H_2O , изотопско обележавање ^{18}O доказало
- неопходно је да постоје жива бића способна да врше фотосинтезу

- доказ: геохемијска истраживања потврдила да се кисеоник појавио упоредо са првим хлорофилским организмима, пре тога га нема
- кисеонични минерали нису нађени у слојевима старијим од фосила првих цијанофита, првих фотосинтетских бактерија, и плаво-зелених алги
- они су се појавили пре $3,7 \times 10^9$ година
- кисеонична атмосфера није настала одмах након појаве цијанофита
- доказ поново геолошка истраживања
- у дубоким морским седиментима, наслаге Fe, настале пре $4,5 \times 10^9$ година, простиру се све до пре око 2×10^9 година
- такође, у слично време настале наслаге редукционих облика Fe (II) (FeS_2) и U (IV) (уранинит, UO_2), минерала који могу само настати у редукционим условима

ове наслаге од пре 4×10^9 па до пре 2×10^9 година, када нестају



- од око пре 2×10^9 година се појављују оксидациони производи, наслаге $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- тек тада је, дакле, количина кисеоника у атмосфери постала довољна да се на копну оксидује гвожђе
- дакле, цијанофите и плаво-зелене алге су настале пре око $3,7 \times 10^9$ година, тада је и почела биосинтеза кисеоника
- све до пре око 2×10^9 година, присутни су редукциони минерали и талози. Тада се појављују оксидационе наслаге
- → прелаз из редукционе у оксидациону средину је трајао....
-око $1,7-2,0 \times 10^9$ година, од момента појаве цијанофита
- цијанофите су настањене у морима и океанима, тамо почела синтеза O_2
- овај O_2 није стигао у атмосферу, прво је оксидовао све што је могао у океанима.
- након тога је слободни O_2 почео да се раствара у води
- тек када је заситио воду, појавио се у атмосфери

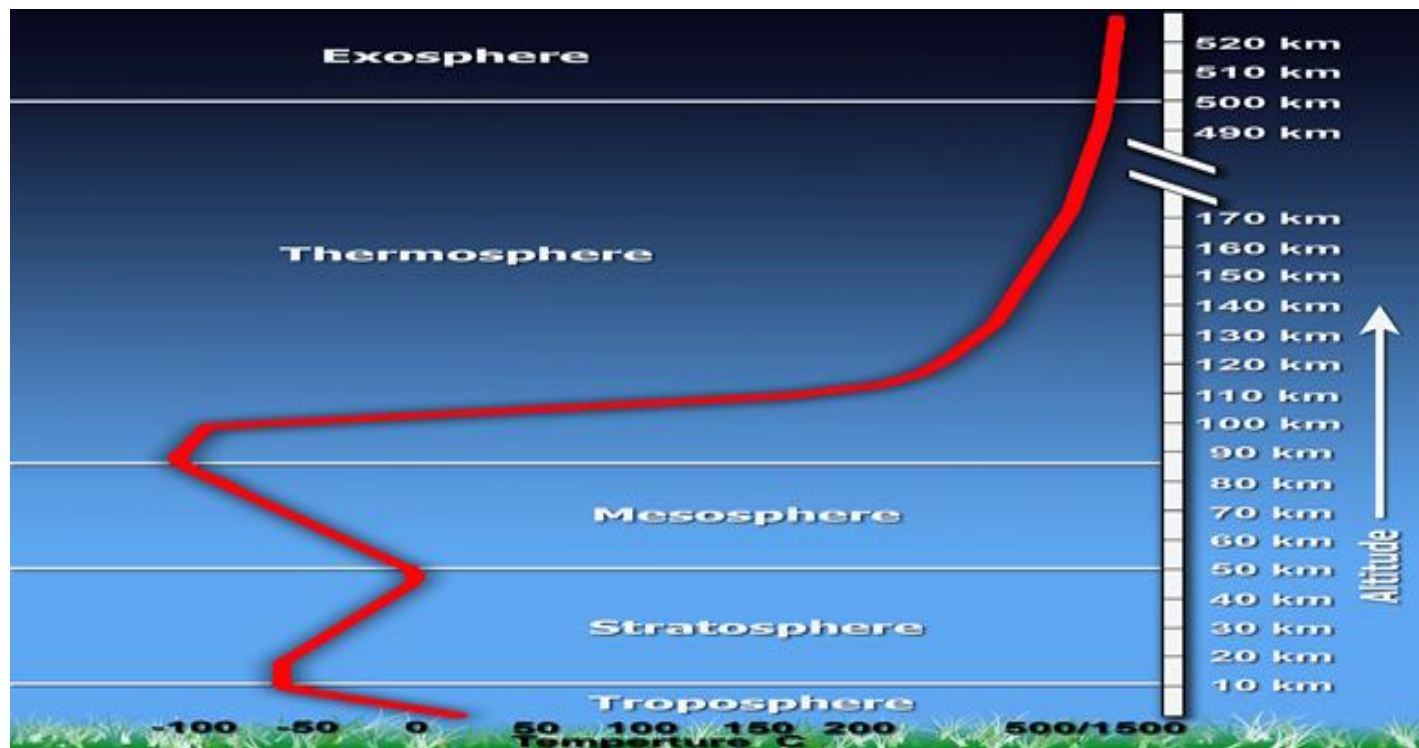
- ни овде није могао да буде слободан, сав O_2 који је напуштао мора и океане је “трошен” на оксидацију...
- ...оксидацију једињења Земљине коре и атмосфере насталих у постојећој редукционој средини
- тек када је оксидовано све што се могло оксидовати, појавио се слободни O_2 , тј. почела је да се ствара кисеонична атмосфера
- прво је било веома мало O_2 у атмосфери, али је концентрација расла, јер је било све више фотосинтетских организама
- садашња концентрација O_2 је постигнута релативно лако, али тек након што је формиран заштитни озонски слој
- јака космичка зрачења су узроковала дисоцијацију молекулског кисеоника
$$O_2 \rightarrow O + O$$
- дисоцијацијом настали атомски кисеоник је, реакцијом са молекулским кисеоником, давао озон, O_3

- озонски омотач је служио као заштитни слој, који је ублажавао јака космичка зрачења, и тиме умањивао могућност реакције дисоцијације кисеоника
- самим тим је, захваљујући настанку озона, расла и количина O_2
- после настанка кисеоничне атмосфере, формиран је копнени живот
- два су постулата која говоре од када атмосфера има садашњи састав
- геохемијски налази говоре да се то десило пре 280×10^6 година, у периоду горњег карбона
- биолошки докази указују да је константна, стабилна, атмосфера присутна 190×10^6 година, толико постоји континуитет у развоју сисара
- континуитет могућ само уколико је састав атмосфере, а поготово концентрација кисеоника, био константан

Структура атмосферског омотача Земље

- атмосферски омотач је саставни део планете Земље
- стари арабљански астрономи тврдили да је дебљине 1500 км
- данас знамо да је дебљина атмосфере око 2000 км,
- са удаљавањем од Земље, ваздух постаје све ређи и ређи, а после око 2000 км почиње васиона (безваздушни простор)
- узрок пада густине атмосфере са растом висине је сила теже
- 95% ваздуха се налази у првих 5 км, преосталих 5% у осталих 1995 км
- количина ваздуха која се налази око Земље резултанта је силе Земљине теже и дифузионих сила
- ближа атмосфера је простор до 110 км од Земљине површине ваздушни омотач није хомоген по вертикали, већ има структуру и температурни профил
- границе нису оштре

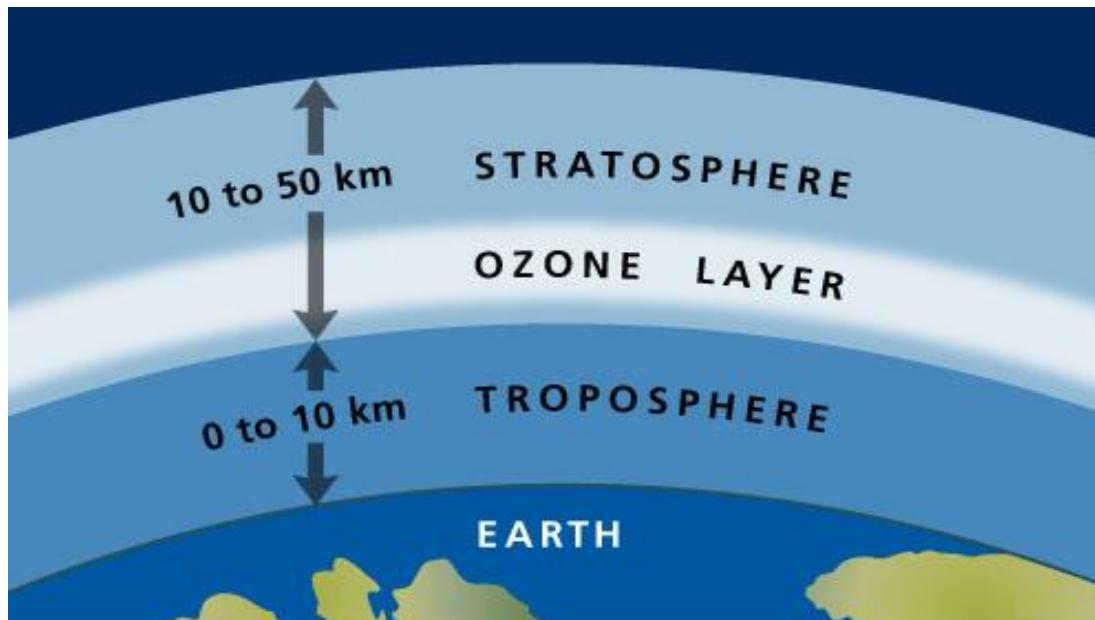
- ово је последица константног флукса енергије коју Земља прима из васионе, од Сунца и других космичких тела
- $1,39 \times 10^3 \text{ J}/(\text{m}^2 \times \text{sec})$, тзв. Сунчева константа
- осим енергије из космоса, промена T° је последица и разних процеса са различитим топлотним билансом који се одвијају у атмосфери



- најнижи слој атмосфере се назива тропосфером
- простире се до висине од 10-12 км у умереним подручјима
- на половима до 9-10 км, на екватору до 16-18 км
- у овом слоју је > 95% ваздуха, овде је највећи ваздушни притисак
- интензивна су хоризонтална и вертикална струјања → слој хомоген
- због јаког мешања, свака супстанца, теоријски, може да се нађе у било којој тачци тропосфере, ма где се у њој прво појавила
- по једној хемисфери теоријски се распореди за 30 дана
- прелази из хемисфере у хемисферу, преко екватора, отежани
- струјања која враћају ваздух спречавају прелаз преко екватора
- за ширење супстанце по целој тропосфери потребно годину дана
- кроз тропосферу, са висином, густина ваздуха нагло опада
- однос главних састојака (N_2 и O_2) остаје исти, састав тропосфере је константан

- температура кроз тропосферу са порастом висине опада, на граници тропосфере и стратосфере, у тропопаузи, минимум T° (-55 до -80° C)
- наредни слој, стратосфера, се простире од 12-50 км
- битно различита од тропосфере, сува, хладна област
- без облака, без водене паре, скоро нема вертикалних струјања, постоје само хоризонтална (оркански ветрови)
- у стратосфери T° расте са растом висине, у стратопаузи, на граници између стратосфере и мезосфере, T° максимум (0° C)
- разлог за раст температуре егзотермне реакције, пре свега у O_3 слоју
- како T° расте са растом висине, сваки је нови слој топлији и лакши
- то је разлог раслојавања и стабилности насталих слојева
- стратосфера је то слојевима (грч. стратос-слој) и добила име
- у доњем делу стратосфере, на висини од 20 км, почиње O_3 слој

- има га и другде, али је овде концентрација озона максимална
- овај слој, са максималном концентрацијом, је дебљине око 20 КМ
- 5×10^{12} молекула/ cm^3
- озон се налази практично у целој стратосфери и доњем делу мезосфере, али у мањим концентрацијама
- у слоју где се налази озонски омотач је веома низак притисак, а густина ваздуха је мала



- да је O_3 омотач на p који је у тропосфери, био би широк 3mm
- у стратосфери, на 35км налазе се SO_4^{2-} јони у највећој [] у атмосфери
- на висини од 50-85 км налази се мезосфера
- то је међуобласт, са особинама и стратосфере и термосфере
- T° са висином опада, јер нема онолико егзотермних реакција као у стратосфери, минимум у мезопаузи, на граници мезосфере и термосфере ($-70^\circ C$)
- ипак, има озона и других врста чије су реакције егзотермне, али у малим концентрацијама
- у мезосфери расте нагло $[e^-]$, али и других позитивно и негативно наелектрисаних врста којих, у принципу, нема на Земљи и у ближим слојевима атмосфере (Mg^+ , O_2^+ , Fe^+ , N_2^+ , N_2^- , Si^+)
- расте и концентрација “уобичајених” јона (NO_3^- , H_3O^+)
- на висини од 85-500 км простире се термосфера (јоносфера)

- за овај слој карактеристична висока јонизованост која почиње још у мезосфери
- доста егзотермних реакција, па T° стално расте
- на висини од 200 км-500 °С, на горњој граници термосфере и 1100°С
- при овој температури долази до сагоревања или оксидовања свих тела која дођу до термосфере
- до раста температуре долази због фотохемијских егзотермних реакција, реакција између позитивних и негативних честица...
...и сорпције зрачења високе енергије из космоса које се, разним трансформацијама у честицама, претвара у топлоту
- термосфера има компликовану структуру
- слојеви термосфере се разликују по врстама јона, радикала
- у наредном појасу, од 500-700 км, се простире егзобаза
- горња граница нејасна

- егзосфера или спољашња сфера почиње на 700 км
- нема константан састав, састав ваздуха се мења са висином
- са растом висине у егзосфери опадају концентрације O, H, He, O₂
- опадају различитим брзинама O₂ > O > He > H
- што је тежа врста, брже опада њена концентрација → долази до гравитационе сепарације, све је више лакших, све мање тежих честица
- егзосфера се углавном састоји од лаких гасова (H, He)
- интересантан слој је магнетосфера, налази се на 1000 км висине
- представља магнетни штит, одбија радио таласе (преносе се праволинијски) који долазе ка Земљи, али и оне који долазе са Земље
- омогућује пренос радио таласа по целој Земљи и без сателита
- атмосферски омотач дакле није хомоген, има сферну структуру, сфере се разликују по физичко-хемијском саставу

- по интензитету кретања, атмосферу је могуће поделити на:

1. Турбулентну област (до 60-100 км висине)

2. Мирну област (од 60-100 км висине)

- у турбулентној области кретање ваздуха је, осим у стратосфери, довољно јако, па постоји узбуркано, турбулентно кретање

- због тога се ова област назива и хомосфером

- мирна област се, због недостатка кретања ваздуха, назива и хетеросфером-слојеви су јасно разграничени

- ваздушни притисак опада са висином

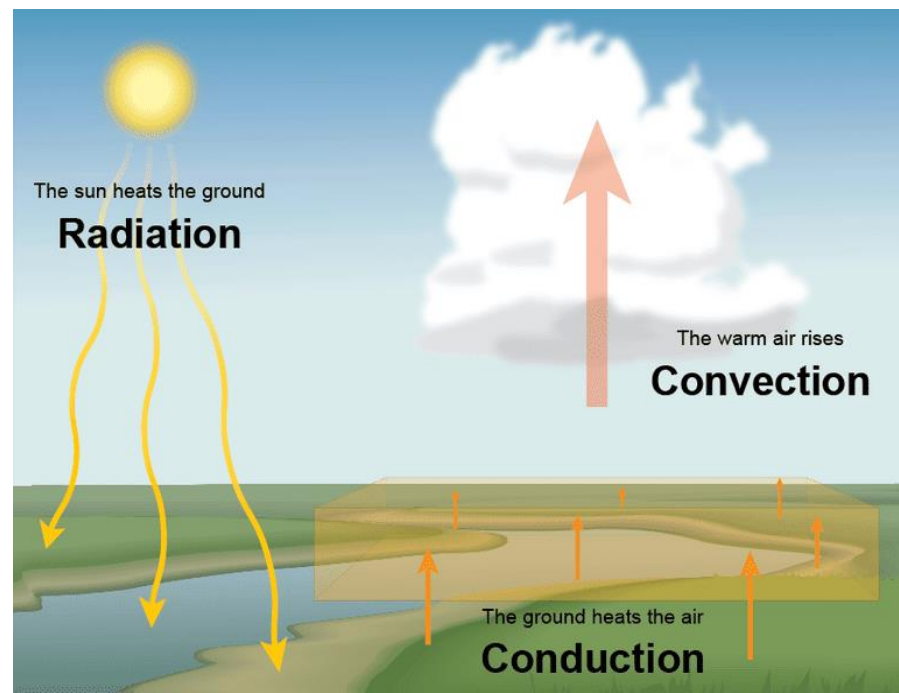
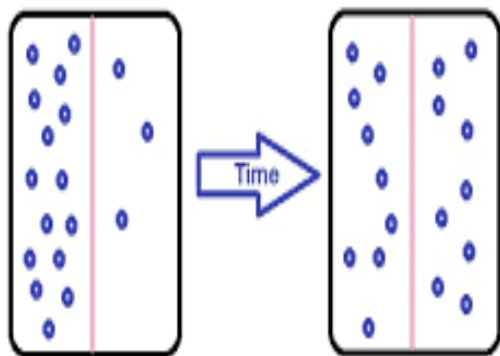
- на нивоу мора 101325 Pa, код тропопаузе 10300 Pa, стратопаузе 93 Pa

Специфичности атмосферске хемије

- када се посматрају водена тела или земљиште као реакционе средине, оне имају почетак и крај, тј. простор је ограничен
- реакције у атмосфери се одвијају у простору који практично нема границе
- атмосферска хемија се у много чему разликује од хемија других средина
- углавном се одвија у гасној фази, али и у интеракцијама на и у разним чврстим и течним фазама
- чврсте и течне фазе могу бити у ваздуху, али и на тлу и у води
- атмосферска хемија је део хемије животне средине која има више специфичности
- широк опсег концентрација- реакциони систем је састављен од компоненти чије се концентрације крећу у широком опсегу
- од десетина процената, преко делова процената, до ppm, ppb и ppt

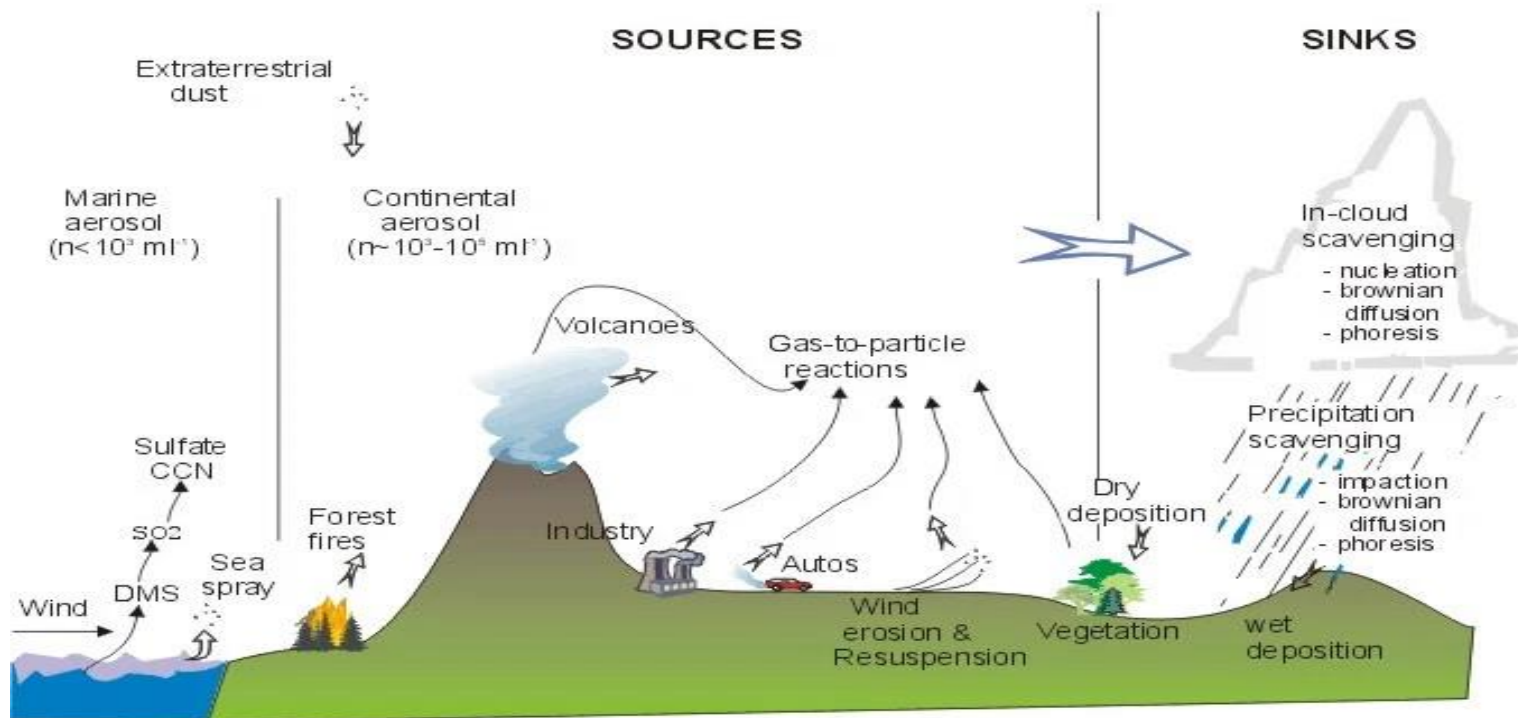
- за изражавање [] се користе и mg/m^3 , mmol/m^3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\mu\text{mol}/\text{m}^3$
- само у атмосферској хемији се користи и број честица/ m^3
- број честица представља број атома, молекула, слободних радикала...
- атмосфера је на обичном притиску врло разређен реакциони систем
- на већим висинама је још разређенији
- вероватноћа да се два реактанта сударе је много мања него у води
- у ваздуху могу бити истовремено присутна оксидациона и редукциона средства, а да не реагују међусобно
- да би дошло до реакције, супстанце морају да дођу у контакт
- због тога дифузија (зависи од концентрације) и конвекција (зависи од T°) имају велики значај
- дифузија- спонтано кретање честица услед постојања градијента концентрације, из предела више у предео ниже концентрације

- конвекција- кретање ваздуха у хоризонталном и вертикалном правцу, услед разлике у температури
- струјање меша ваздух, доприноси одвијању реакција јер спаја реактанте
- дифузија и конвекција су врло сложени процеси
- детаљно их изучава атмосферска физика
- у атмосфери практично нема препрека, једина препрека су Земљина површина и предмети на њој



- велики проблем је који део атмосфере треба да се посматра, атмосфера није ограничен систем
- да би се проучавао ваздух, на располагању мора бити читав систем мерних места, јер је ваздух хемијски реактор без зидова
- могуће је неки процес представити и веома малим и веома великим бројем реакција
- реакције у атмосфери се одвијају и у хомогеном и у хетерогеном реакционом систему
- ваздух се због струјања добро меша и хомоген је
- садржи гасовите, али и супстанце у течном и чврстом агрегатном стању
- аеросол- честице крупније од молекула, одређено време лебде у ваздуху
- могу бити чврсте, али и течне (ситне капи)
- и чврсте и течне честице учествују у реакцијама у атмосфери

ATMOSPHERIC AEROSOL



- систем у таквим ситуацијама није хомоген, гасови реагују са чврстом или течном фазом
 - у капљицама у ваздуху растворени гасови из ваздуха
 - у капљицама брже реакције између гасова, него у гасовитој фази
- на чврстим честицама реакције такође могуће

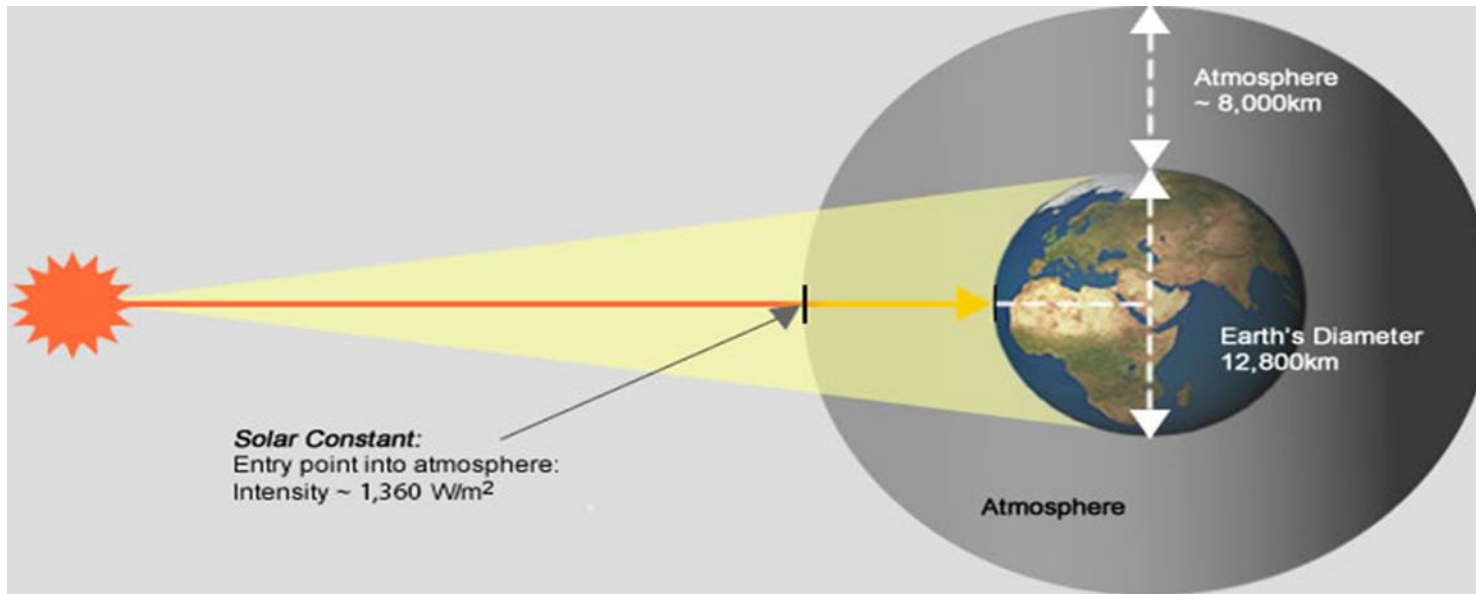
- реакције са самом честицом, или са супстанцама сорбованим за честице или раствореним у течној фази која је сорбована
- у атмосфери су значајне и хемијске и фотохемијске реакције
- обе врсте реакција теку паралелно
- под хемијским реакцијама се подразумевају реакције на које утиче T° , тј. реакције чији је покретач топлота, чија брзина зависи од T°
- фотохемијске реакције изазива светлост, њихова брзина не зависи од T°
- зависи само од интензитета светлости
- те реакције су најинтензивније по сунчаном времену, а ноћу их нема
- постоје, дакле, две атмосферске хемије, дневна и ноћна
- фотохемијски реагују само молекули који су довољно лабилни да подлежу променама при промени интензитета светлости
- у атмосферској хемији је битно знати механизам, али и кинетику реакција



- ако се брзине не узму у обзир, све реакције делују подједнако важно
- ипак, најзначајније су оне које су најбрже
- већина процеса у ваздуху је релативно споро, супстанце имају одређено време задржавања - време док супстанца не нестане јер реагује или се сорбује на земљишту или у води
- времена задржавања супстанци се могу израчунати
- највећа времена задржавања имају мало реактивне супстанце или оне које нису битне за живи свет
- N_2 , Ar - мало реактивне супстанце, очекује се велико време задржавања
- N_2 - 1×10^6 година, Ar - 10×10^6 година
- O_2 , CO_2 - реактивни, очекује се мало време задржавања
- O_2 - 5000 година, јер је ваздух велики резервоар O_2
- CO_2 - 10 дана, јер је градивна супстанца живог света, стално учествује у размени- фотосинтези, дисању, оксидацији

- за супстанце са малим временом задржавања се узима просечно време задржавања
- често је време задржавања тешко израчунати
- SO_2 се, између осталог, добија оксидацијом пирита
- део SO_2 се спушта у најближу околину места оксидације или сагоревања
- реагује са другим супстанцама, или са влагом из земљишта или ваздуха, ствара се H_2SO_3 , њеном оксидацијом H_2SO_4
- тај део SO_2 има веома мало време задржавања
- други део SO_2 се, после сагоревања или оксидације, широко распростире, иде на веће висине, разблажује се ваздухом
- време задржавања тог дела SO_2 знатно дуже, зависи од временских услова
- део се споро оксидује у H_2SO_4 , део се разблажује и даље ваздухом
- због тога је просечно време задржавања овог SO_2 велико

- Сунце емитује зрачење различитих енергија
- γ -зраке, x -зраке, UV, видљиве, IR, микроталасе и радиоталасе
- укупна количина E коју Сунце емитује ($1,390 \text{ kJ/m}^2 \times \text{sec}$)- Сунчева константа
- не долази до Земље, велика количина се утроши на различите реакције
- до Земље стижу само дуги таласи, чија је $\lambda \geq 270 \text{ nm}$



- када нека супстанца прима енергију, могу да се десе:

1. Флуоресценција ($\lambda_{\text{излазно}} > \lambda_{\text{улазно}}$, може бити видљива)
2. Реакције са другим молекулима
3. Реструктурирање молекула (промена e^- конфигурације, премештање e^- унутар атома или молекула)
4. Разлагање молекула (ако је E довољно велика)

- када светлост реагује са честицама у ваздуху, дешавају се различите реакције, настају побуђене честице или долази до фотохемијског распада

- које се честице распадају, а које не?

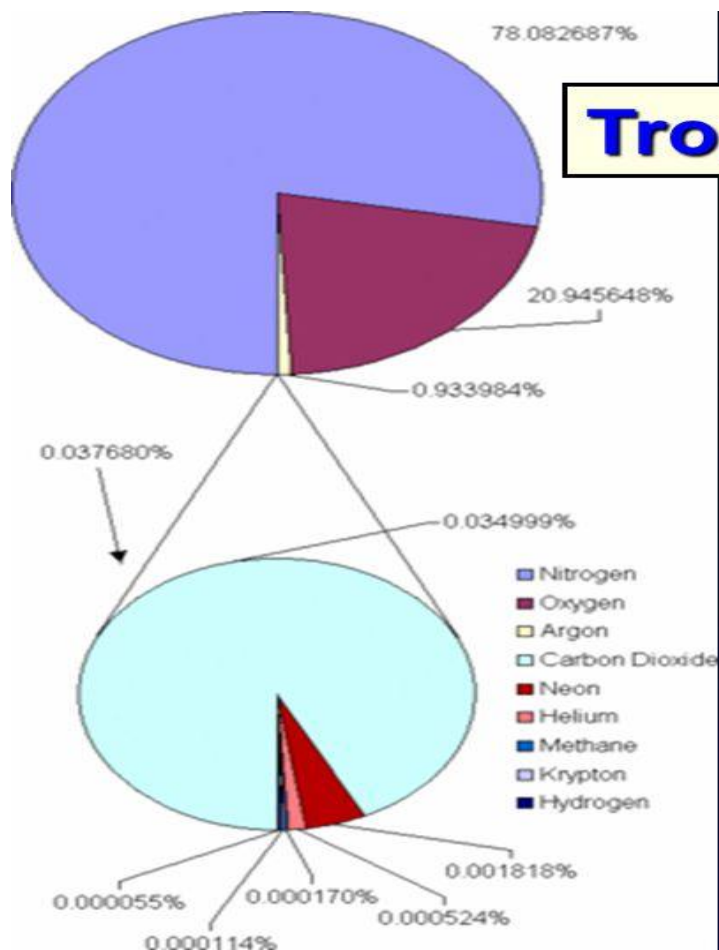
$$\lambda = h \times c \times L / E_M = 0,1197 \text{ (J} \times \text{m/mol)} / E_M \times 10^3 \text{ J/mol}$$

где је h - Планкова константа, c брзина светлости, L - Лодшмит-Авогардов број, E_M - моларна енергија зрачења потребна за разлагање

- да би до распадања дошло, енергија зрачења мора бити довољно велика
- мора бити довољна за разлагање или већа од ње
- за сваку врсту постоји енергија разлагања, за O_2 , на пример 494,3 kJ/mol
- из те вредности се израчунава λ светлости потребна за разлагање
- за O_2 је 242,2 nm
- светлост те таласне дужине не долази до тропосфере
- бива неутралисана углавном у стратосфери, у озонском омотачу
- због тога су у тропосфери присутне велике количине O_2
- практично нема атомског O , настаје само у посебним условима
- из истог разлога се у тропосфери налази и много N_2
- за сваки молекул се може наћи таласна дужина зрачења потребна за његово фотохемијско разлагање

Састав тропосферског ваздуха

- тропосфера садржи највећу количину ваздуха
- стога су процеси у тропосфери битни за целу атмосферу
- ваздух има, до око 60 км висине, приближно исти састав
- са висином само пада густина, односи компоненти остају исти
- због велике густине, реакције у тропосфери брже него другде
- тропосферски ваздух се састоји од гасовите и аеросолске фазе
- чине га стални и нестални састојци ваздуха
- стални састојци могу бити макро- и микро састојци
- тропосферски ваздух садржи до 4% водене паре, њена количина промењива, да не би утицала на рачуницу, узима се састав безводне (суве, чисте) атмосфере
- нестални састојци су микро састојци (врло ниске [])



Troposphere composition

ppmv: parts per million by volume

Gas	Volume
Nitrogen (N ₂)	78.084%
Oxygen (O ₂)	20.946%
Argon (Ar)	0.9340%
Carbon dioxide (CO ₂)	365 ppmv
Neon (Ne)	18.18 ppmv
Helium (He)	5.24 ppmv
Methane (CH ₄)	1.745 ppmv
Krypton (Kr)	1.14 ppmv
Hydrogen (H ₂)	0.55 ppmv
Not included in above dry atmosphere:	
Water vapor (<i>highly variable</i>)	typically 1%

стални састојци: N_2 (масени % 75,50, запремински % 78,10)

O_2 (масени % 23,15, запремински % 20,94)

Ar (масени % 1,28, запремински % 0,93)

CO_2 (масени % 0,046, запремински % 0,03-0,04)

Ne (масени % 0,0013, запремински % 0,0018)

He (масени % 0,00007, запремински % 0,0005)

Kr (масени % 0,00027, запремински % 0,0001)

Xe (масени % 0,00004, запремински % 0,00001)

- макросастојци су N_2 , O_2 и Ar

- микросастојци су Ne, He, Kr и Xe

- CO_2 је класично убрајан у сталне састојке ваздуха, данас се третира и као сталан и као несталан

- разлог: променљива, растућа, концентрација CO_2

нестални састојци ваздуха: NO + NO₂ 0-0,003 ppm

N₂O 0-0,25 ppm

NH₃ 0-0,02 ppm

CH₄ 1,2-1,5 ppm

O₃ 0-0,05 ppm

CO 0,01-0,02 ppm

H₂ 0,4-1 ppm

- нестални састојци ваздуха су и оксиди сумпора, H₂S, угљоводоници у ниским концентрацијама, CH₃Cl, HCl...
- када су нестални састојци присутни у концентрацијама већим од уобичајених/дозвољених могу бити загађивачи
- сви састојци ваздуха имају своја времена задржавања
- три извора састојака ваздуха: биосфера, геосфера и сама атмосфера
- неки састојци могу потицати из више, неки из једног извора

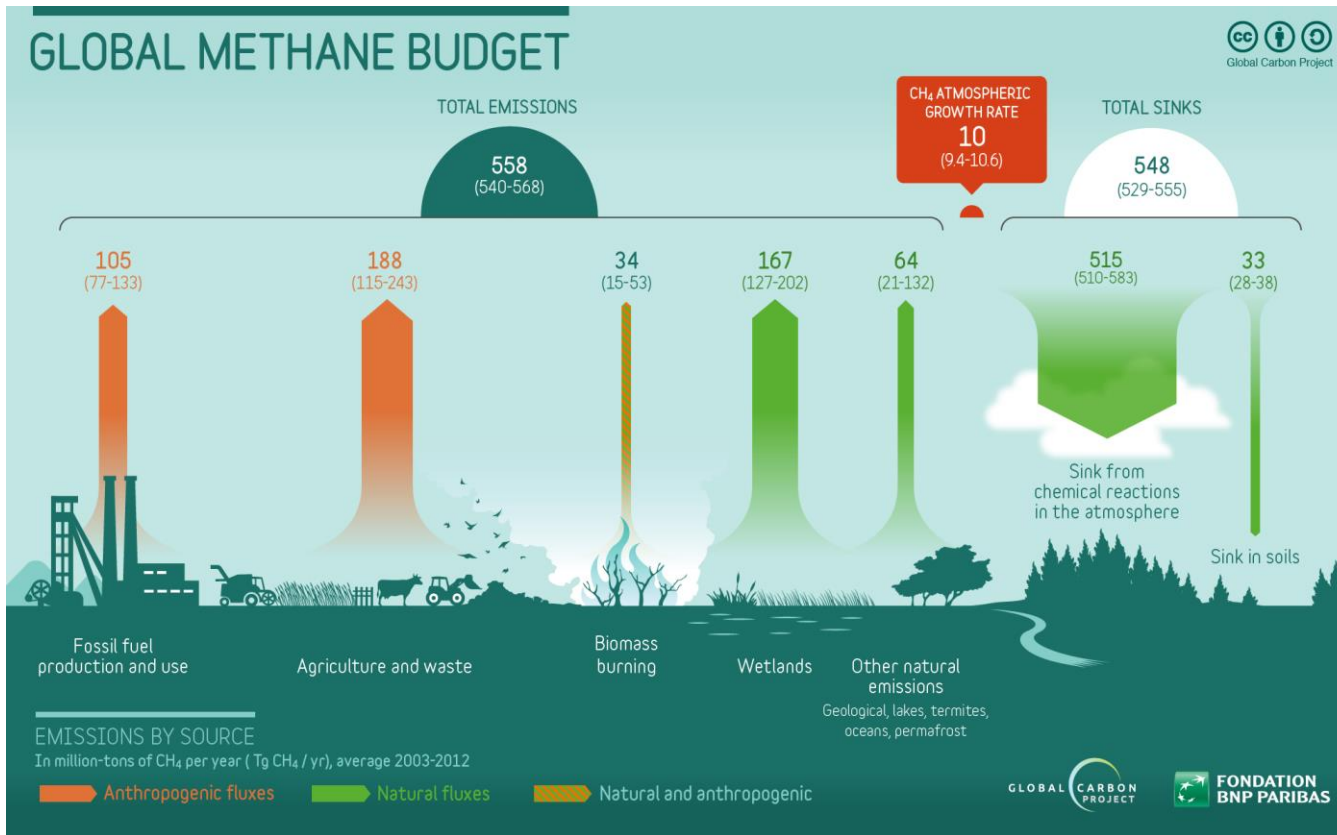
Биогени извори састојака тропосферског ваздуха

- O₂-потиче готово искључиво из биосфере, настаје фотосинтезом
- други извори безначајни, мало из геосфере, део реакцијама у атмосфери
- CO₂ потиче из свих сфера
- ипак, пре свега из биосфере, оксидацијом нижевалентних облика C
- CO₂ и O₂ су међусобно повезани процесима фотосинтезе и дисања
$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CH_2O + O_2$$
(CH₂O- поједностављена формула органске супстанце)
- реакција на десно се одвија у присуству хлорофила и светлости
- реакција на лево представља процес дисања
- фотосинтеза и дисање су просторно и временски донекле одвојени



дању се одвијају фотосинтеза и дисање, ноћу само дисање

- иако фотосинтезе нема ноћу, нема промене $[O_2]$ у атмосфери
- запремина атмосфере огромна у односу на биосферу
- немогуће ноћу потрошити O_2
- примећује се, ипак, промена $[CO_2]$
- она флукутира у свим срединама, непосредно је везана за биосферу
- нарочито у водама, ноћу већа $[CO_2]$ него дању, највиша пред зору
- тада је и $[O_2]$ најнижа
- и у ваздуху се $[CO_2]$ мења, посебно тамо где је густа вегетација
- изнад шума ноћу зна да иде и до 360 ppm, док је дању 305 ppm
- CH_4 је важан састојак ваздуха, обично у ниској концентрацији
- непожељан: апсорбује зрачење (гас стаклене баште), ступа у реакције стварања слободних радикала
- један део настаје абиогеним путем, у геосфери, разлагањем органске супстанце на високој температури

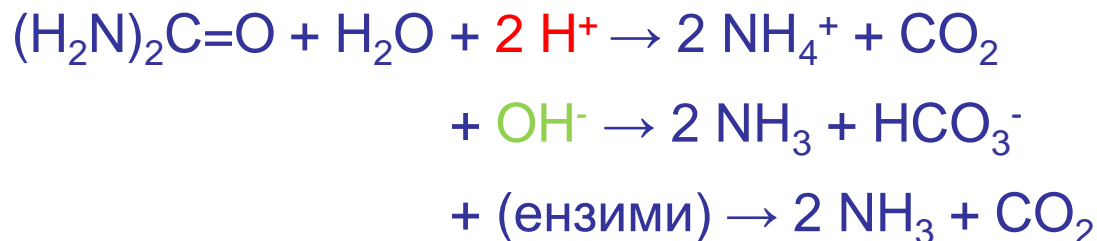


- првенствено из биосфере, настаје редуцијом органских супстанци у јако анаеробној средини (барски гас, гасови у муљевима)
- настаје и дејством метаногених бактерија у анаеробној средини
- оне редукују угљеник до метана

- највећи и најважнији биогени извор метана су преживари
- у њиховим органима за варење делимична ферментација хране
- из лигнинског материјала се ствара метан, избацује се кроз уста
- метан настао варењем преживара је из природног извора
- човек доприноси броју преживара → антропогено загађење
- човек доприноси и директно загађењу метаном
- метан може доспети и чисто антропогеним путем- цурењем гаса из гасовода
- биогени метан преовлађује: биогени:антропогени = 20:8
- CH₂CH₂ пре свега биљни производ, недовољно разјашњен начин настанка у стресним ситуацијама
- настанак проузрокован загађењем или механичким кидањем
- етен има улогу биљног, фитохормона, његовим лучењем биљка покушава да се лечи

- терпени потичу из биосфере, биљни свет и дрвеће их емитују на вишим °Т, испаравају па кондензују у ваздуху → аеросол
- NH₃ је најважније азотно једињење у атмосфери
- настаје разним процесима у биосфери и геосфери (вулкански гасови)
- биогеним путем различитим реакцијама, нпр. микробиолошком деаминацијом аминокиселина помоћу ензима
- деаминација може бити оксидативна, редуктивна и хидролитичка
- из аминокиселине м.о. помоћу ензима откидају амино групу
- ако је ензим оксидативан, уз амонијак се добија пирогрожђана кис.
$$\text{H}_2\text{NCH(R)COOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O=C(R)COOH}$$
- ако је ензим редуктиван, добија се и карбоксилна киселина
$$\text{H}_2\text{NCH(R)COOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C(R)COOH}$$
- осим микроорганизама, и биљке способне да врше деаминацију аминокиселина

- други део амонијака настаје хидролизом карбамида (уреа), главног састојка мокраће, присутног у водама и земљишту
- карбамид је нестабилан, подлеже хидролизи, лако се распада, дајући амонијак, и то на три начина:



- овако добијен амонијак делом остаје у средини у којој настаје
- делом одлази у атмосферу, где је присутан као реактант
- колико ће остати, а колико отићи, зависи и од рН
- поред NH_3 у биосфери могу настати и друга азотна једињења
- N_2 , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , NO_2^- , NO_3^-
- N_2 може да буде производ ензимске редукције неког вишевалентног облика, нитратног или нитритног, на пример

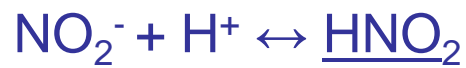
- део азота потиче из геосфере (улази у састав вулканских гасова)
- убедљиво највећи део азота потиче из праатмосфере
- у биосфери се одвијају и нитрификационе реакције, тј. оксидације амонијака до вишег оксидационог стања
- амонијак у води или земљишту може бити микробиолошки оксидован до нитрита, неопходни микроорганизми *nitrozomonas*



- настала азотаста киселина може да се оксидује до азотне, неопходни микроорганизми nitrobacter



- HNO_2 је увек у равнотежи са NO_2^- , положај зависи од pH



- ако је средина кисела, равнотежа померена ка HNO_2 , ако је базна равнотежа померена ка NO_2^-

- азотаста киселина нестабилна, распада се на анхидрид и воду



- N_2O_3 одлази у атмосферу, где се диспропорционише



- ова серија процеса је и разлог постојања различитих азотових оксида (који за извор имају биосферу) у ваздуху
- NO се временом спонтано оксидује ваздушним кисеоником до NO_2
- NO_2 не може да остане дуго у атмосфери јер је анхидрид киселина, реагује са водом и даје азотну киселину и азот-моноксид



- HNO_3 се испира водом и одлази у земљиште и воде, NO остаје
- оксиди азота се добијају и приликом ослобађања велике количине енергије, на пример електричног пражњења у ваздуху



- N₂O настаје у земљишту као резултат денитрификације, тј. редукције једињења вишег у једињења нижег оксидационог стања
- у једној споредној реакцији редукција не иде до N₂ или NH₃ већ до N₂O:
$$2 \text{NO}_3^- + 2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$$
- N₂O може да стигне до стратосфере и уништава озон
- у атмосфери су присутна и разноврсна једињења сумпора
- највише SO₂ који се брзо оксидује до SO₃²⁻ и H₂SO₄
- биогеним путем настају различита сумпорна једињења, пре свега водоник-сулфид
- стварају га анаеробни микроорганизми у процесу десулфуризације
- H₂S није стабилан, оксидује се до SO₂ и H₂SO₄
- H₂S је слаба киселина, у равнотежи је са HS⁻ јонима

- положај равнотеже зависи од рН



- ако је $[\text{H}^+]$ висока, равнотежа померена ка H_2S
- H_2S као гас напушта систем
- ово случај у већини речних и других средина где H_2S настаје при анаеробним условима, одлази, па се осећа непријатан мирис
- ако је средина базна, H_2S не излази из система већ дисосује
- јони тешких метала имају велики афинитет ка H_2S и HS^-
- ако дође до контакта, стварају се тешко растворни метални сулфиди
- ови сулфиди остају у анаеробном делу (тамо где сулфиди и постоје)
- када дођу у контакт са O_2 , оксидују се до S или до SO_2 и H_2SO_4
- сулфати из морске воде под дејством микроорганизама дају H_2S

- тако добијени H_2S може да прође кроз релативно дебео слој воде (> 2 метра), а да се не оксидује потпуно (нема кисеоника за потпуну оксидацију) и тако доспе у атмосферу
- тек у атмосфери такав H_2S реагује са кисеоником
- на површини такве морске воде осећа се мирис H_2S
- примери: Венеција (саграђена на редукционом земљишту), око Везува (заједно избијају H_2S и SO_2)
- у воденој средини H_2S може настати не само редукцијом сулфата, већ и тиаминокиселина, али у мањој количини
- друга важна једињења сумпора која стижу у атмосферу су COS , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ и CS
- настају разним процесима, одлазе у тропосферу, део се оксидује у њој, део прелази у стратосферу
- њихова улога у тропосфери је мала
- релативно су отпорна на оксидацију у тропосфери, оксидују се у стратосфери

- верује се да су заслужни за високу $[\text{SO}_4^{2-}]$ у стратосфери
- у анаеробној средини могу настати биогеним путем и гасовита једињења метала, која одлазе у атмосферу и загађују је
- неки микроорганизми су способни да у анаеробној средини (речном или језерском муљу) врше метиловање јона метала
- метиловање се врши посредством метилкобаламина, деривата витамина B_{12} , добро је проучено на примеру Hg
$$\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{CoV}_{12} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Hg}$$
- настало једињење је испарљиво, веома отровна супстанца
- тамо где жива доспе у анаеробну средину, стотинама година може да се одиграва трансформација у $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ и загађење атмосфере и воде кроз коју $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ пролази
- сличне реакције се одигравају и са Sn , Pb , Cd , Tl , ређе са Cu
- овако се атмосфера загађује природним путем на посредан начин
- због ових реакција ваздух изнад мочварног земљишта често загађен

- у јако анаеробној средини може доћи до микробиолошке редукције фосфорних једињења у PH_3 (фосфин)
- фосфин је у ваздуху самозапаљив уз светлуцање

Геохемијски извори састојака тропосферског ваздуха

- CO₂ настаје геохемијским процесима, редован је састојак вулканских гасова
- може да настане и у водама при померању CO₂/CO₃²⁻ равнотеже
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$$
- положај ове равнотеже у водама зависи од [H⁺], закишељавање воде помера равнотежу у правцу стварања CO₂
- створени CO₂ може да „изађе“ из воде и оде у атмосферу
- у дубљим слојевима земљине коре CO₂ настаје оксидацијом органских супстанци
- он је ипак биогеног порекла, настаје из биогене органске супстанце
- CO је редован састојак вулканских гасова, а и производ катагенетских процеса (термичког крековања горива, фосилне супстанце)

- CH₄ је састојак вулканских гасова и производ катагенетских процеса
- H₂ је састојак вулканских гасова и продукт катагенетских процеса
- азотна једињења углавном нису геохемијског порекла
- сумпорна једињења потичу из разноликих извора, тешко одредити колико настају биогеним, геохемијским путем или у атмосфери
- S је биогени елемент, у биосфери у више оксидационих стања
- S и његова једињења имају сложен биохемијски циклус
- преко 50% S једињења потиче из морске воде, у њој у већој мери биогеног, у мањој мери геохемијског порекла
- вулкани учествују у емисији S једињења у атмосферу са само 0,6%
- копнена и водена биосфера емитују главну количину S једињења
- специфичност геосфере: снабдева атмосферу халогеним елементима (Cl, Br, I) и њиховим једињењима (халогенидима и нижим халогеноалканима)



- углавном потичу из морске воде
- хлориди долазе у атмосферу распрскавањем морске воде
- у ваздуху могу да се трансформишу у гасовити хлороводоник
- у атмосфери и трагови јода, углавном из морске воде
- напуштају морску воду у облику јодида, у атмосфери се трансформишу у елементарни јод
- јодиди, дакле, имају геохемијско, а јод атмосферско порекло

Атмосферске реакције стварања састојака тропосферског ваздуха

- састојци тропосферског ваздуха углавном потичу из друге средине, биосфере или геосфере
- у ваздуху се трансформишу до коначног облика, у ком се појављују
- могућности трансформисања састојака атмосфере велике, постоје услови за хемијске (редокс, пре свега) и фотохемијске реакције
- најважнији реагенти у ваздуху су оксидоредукциона средства
- најбитније и најприсутније оксидоредукционо средство – O_2
- у ваздуху постоје и јача оксидациона средства (O_3 , $OH\cdot$, $OOH\cdot$)
- ове врсте су присутне у мањим [] од O_2
- O_3 углавном у тропосферу доспева из стратосфере
- може да настане и у тропосфери, али због реактивности брзо нестаје

- хидрокси-радикал настаје реакцијом воде са атомским кисеоником
$$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$$
- са становишта екохемије, $\text{OH}\cdot$ има и позитивне и негативне особине
- оксидује многе непожељне компоненте ваздуха- битан за самопречишћавање ваздуха, што је добро
- у загађеном ваздуху је и $\text{OH}\cdot$ загађивач, реагује са другим присутним загађивачима и даје различита једињења
- тиме се увећава спектар присутних загађивача
- лети [$\text{OH}\cdot$] највиша (3×10^6 радикала/ cm^3), због јаке фотохемијске активности
- зими [$\text{OH}\cdot$] знатно нижа (10^4 - 10^5 радикала/ cm^3)
- $\text{OH}\cdot$ може да реагује са O , другим $\text{OH}\cdot$, O_3 ...
- $$\text{OH}\cdot + \text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{H}\cdot \quad \text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{O}_2\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \quad \text{OH}\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2\text{H}\cdot + \text{O}_2$$
- у овим реакцијама настаје хидроперокси-радикал, $\text{O}_2\text{H}\cdot$

- јако оксидационо средство, као и $\text{OH}\cdot$ -и пречишћава и загађује ваздух

- $\text{O}_2\text{H}\cdot$ је ипак углавном карактеристика загађеног ваздуха, у међусобној реакцији два $\text{O}_2\text{H}\cdot$ настаје H_2O_2 , а он је загађивач



- важна реакција $\text{OH}\cdot$ је оксидација метана, у којој настаје метил-радикал



- метил-радикал са атомским кисеоником, даје, у присуству тежег молекула, метокси-радикал



- али може да, у присуству тежег молекула, реагује са молекулским кисеоником и да метилперокси-радикал



- ова реакција представља почетак загађивања, јер метилперокси-радикал може да реагује са азот-моноксидом присутним у ваздуху, а као производ настаје азот-диоксид



- ово је, уз класичну реакцију настанка NO_2 ($2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$), други начин добијања NO_2

- настали азот-диоксид подлеже фотохемијском разлагању



- овом реакцијом се добија атомски кисеоник у тропосфери, а то је карактеристика загађеног ваздуха

- атомски кисеоник може да награди озон у тропосфери, што је, такође, карактеристика, загађеног ваздуха



- метокси радикал се оксидује ваздушним кисеоником, уз настајање формалдехида, првог стабилног производа оксидације метана



- HCHO може бити оксидован или фотохемијски преведен у CO , који је нестабилан интермедијер и оксидује се до CO_2



- добија се, дакле, CO_2 који је сталан састојак ваздуха
 - дејство $\text{OH}\cdot$ је, колико негативно, толико и позитивно
 - ипак негативно дејство не изазива сам $\text{OH}\cdot$, већ CH_4 који је непожељан састојак ваздуха
 - реакцијама у атмосфери се стварају и азотна једињења
 - већ речено: NO настаје, на пример, приликом електричног пражњења
- $$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$$
- и амонијак присутан у атмосфери може да се оксидује, али само јаким оксидационим средствима

- SO_2 је најраспрострањеније једињење сумпора у ваздуху
- оксидује се кисеоником (споро) или озоном (брзо)
- оксидације се тешко врше у гасној фази
- најчешће се врше на честицама аеросола, на којима је сорбована и водена пара (у води је оксидација знатно лакша)
- у тропосфери су често присутне и каталитичке супстанце, попут, на пример, Fe_2O_3 и јона прелазних метала, оне олакшавају процес