

Atmosfärskemi, förel. 2

- Geokemiska kretslopp (kapitel 6)
- Klimat (kapitel 7)

Temperaturstrålning

- Total temperaturstrålning från svart kropp:
 $\Phi = \sigma T^4$; σ = Stefan-Boltzmanns konstant

- Enhet för Φ : [W m^{-2}]

- Planck's strålningslag (svart kropp):
$$\frac{d\Phi}{d\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp(\frac{hc}{kT\lambda}) - 1)}$$

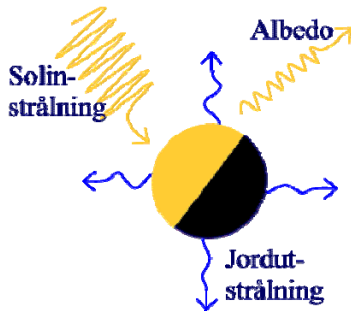
- Kirchhoff's lag:

Ett objekt (t.ex. atmosfären) absorberar andelen ε [0 - 1] vid våglängden $\lambda \Rightarrow$ emission av samma andel av svartkroppsstrålning vid objektets egen temperatur vid aktuella våglängden

Jordens strålningsbalans

- Solen emitterar ungefär som en svartkropp med temp 5800 K \Rightarrow strålning mot jorden (solarkonstanten):

$$F_S = \frac{\sigma T_S^4 R_S^2}{d^2} = 1370 \text{ W/m}^2$$



- Satellitmätn. visar att jorden reflekterar 28% av instrålningen (albedo; $A = 0.28$)

- Absorberad strålning i medeltal:
 $\Phi = F_S(1-A)\pi R_E^2/4 \quad \pi R_E^2 = F_S(1-A)/4$

- För balans krävs att jorden i medeltal emitterar lika mycket. Betrakta jorden som en svart kropp:

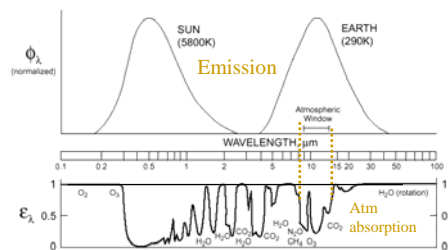
$$\sigma T_E^4 = F_S(1-A)/4; \quad T_E = 255 \text{ K}$$

- Betraktad från rymden är jordens *effektiva temperatur* **-18°C**

- Klimat - Vad är temp på jordytan?

Atmosfärens absorption av strålning

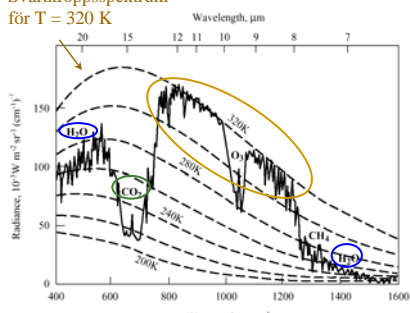
- O_2 och O_3 abs UV effektivt
- Atm ganska transparent för solinstrålning (H_2O)
- H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2O , O_3 och CFC abs stor andel av utstråln
- Atm fönstret speciellt störningskänsligt



Jordens strålningspektrum

- Temp avgör utstrålningen (σT^4)
- Atmosfärstemp avtar med höjden
- Utstrålningen från jorden kan uppfattas som ett antal överlagrade svartkropsstrålare med olika temperatur

Svartkroppsspektrum för T = 320 K

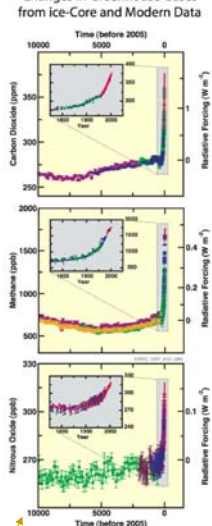


Spektrum taget med satellit över Nordafrika

- Atmosfärens "fönster" (8-13μm):**
 - Svag absorption i atm \Rightarrow
 - stråln jordytan $T \approx 320K$ (Nordafrika!)
- CO₂ vid 15 μm:**
 - $T \approx 215K$
 - effektiv emissionshöjd ca 10 km
- H₂O (7 & 20 μm):**
 - $T \approx 260K$
 - effektiv emissionshöjd ca 5 km (H₂O när ej högt pga nederbörd)
- Växthuseffekten:**
 - Atm absorption parat med atm temp-avtagande med höjden \Rightarrow
 - del av utstråln sker vid lägre temp ("djupa dalar" i strålningspektrat) \Rightarrow
 - Balans kräver kraftigt höjd utstrålning från jordytan jfrt med eff temp (255K)
 - Skär genom höjd ytemperatur

Klimatförändring orsakad av människan?

Changes in Greenhouse Gases from Ice-Core and Modern Data



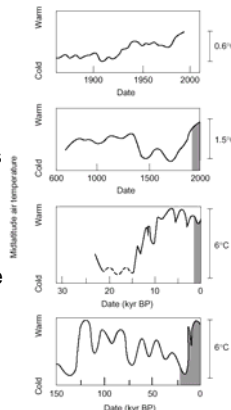
Senaste istidens slut: -11 500 år

Fossil bränsle

Ökarr (jordbruk + ändrad atmosfär?)

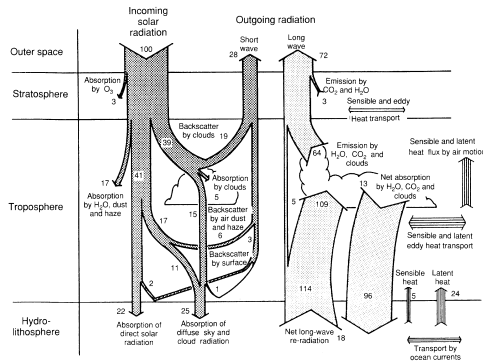
Konstgödsel

- Naturlig växthuseffekt höjer jordytans temp 33°C
- Pågående klimatförändring:
 - Ökande luft- och oceantemp.
 - Vidsträckt smältning av snö och is
 - Global höjning av havsytan
- Konc. av viktiga gaser har ökats, vilket ökar jordens växthuseffekt
- Förklarar GHG-utsläpp pågående förändring av klimat?
 - Tempsvängningarna historiskt betydligt större
 - Pga variationer i solaktivitet(?)
- Naturliga variationer förklarar temp.utvecklingen?
 - Klimatmodellerna motsäger den förklaringen och förutspår ytterligare ökning - IPCC (FN:s klimatpanel):
 - "... very high confidence that the globally averaged net effect of human activities since 1750 has been one of warming ..."



Klimatsystemet

Global energibalans(årsmedelvärde)



- Kortvågig stråln. (in):
 - 28% refl. (19% moln)
 - 72% abs. (47% ytan)
- Långvågig stråln:
 - 96% atm till ytan
 - 24+5% värmetransp. ytan till atm (ånga+konv.)
- Växthuseffekten
 - Strålning mot jordytan:
$$\Phi_{rel} = 22 + 25 + 96 - 5 - 24 = 114\%$$
 - Växthusgaser och moln ökar kraftigt instrålningen mot ytan: 14% starkare än solens strålning in mot jorden

Förenklad modell för strålningsbalans

- Antaganden om atmosfären:
 - Solstrålning
 - Ett tunt, isotermt skikt
 - Absorberar andelen f av långvågiga strålningen
 - Transparent för solstrålning

Strålningsbalans:

Hela jorden :

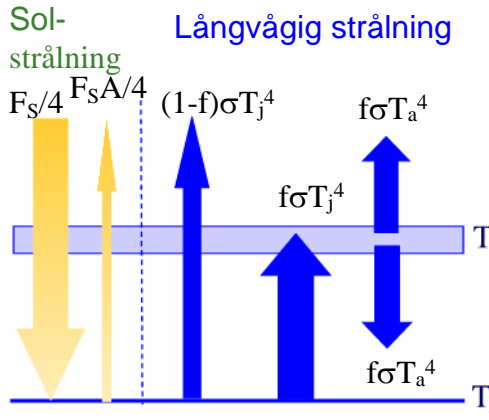
$$\frac{F_s(1-A)}{4} = (1-f)\sigma T_j^4 + f\sigma T_a^4$$

$$\text{Atmosfären : } f\sigma T_j^4 = 2f\sigma T_a^4$$

⇒

$$T_j = \left(\frac{F_s(1-A)}{4\sigma(1-f/2)} \right)^{1/4}$$

Jordens uppmätta medeltemperatur: 288 K
- Fås med $f = 0.77$



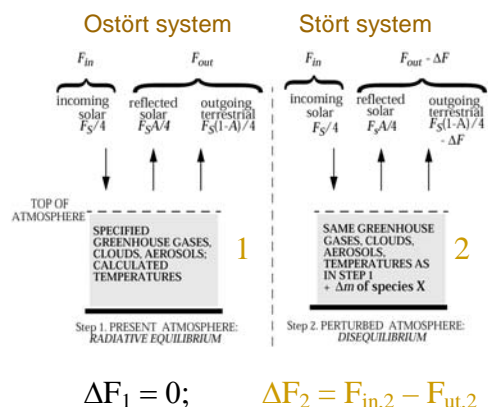
Klimatförändring

- Störning av strålningsegenskaperna leder till:
 - Initial temperaturförändring
 - Återkopplingsmekanismer
- ger tillsammans klimatstörningen
- Beskrivs med "General Circulation Models" (GCM)
- Återkoppling pga temp-förändring
 - komplicerad
 - ⇒ stora kvantitativa osäkerheter
- större säkerhet i det initiala förloppet
- Potentialen för klimatstörning från tex växthusgaser känd med hög noggrannhet
- Radiative Forcing - Strålningsstörning

Vi vet att vi påverkar jordens strålningsegenskaper påtagligt
 - Svårare att uppskatta temperaturförändringar pga återkoppling

Strålningsstörning (*Radiative Forcing*)

- Vad blir den initiala störningen orsakad av förändrade strålningsegenskaper?
- Utgångsläget beskrivs (jämvikt)
 - Strålningsmodell
 - Specificerar sammansättning
 - Beräknar temperaturer
- Systemet störs
 - Specificerar nya sammansättningen
 - Temperaturerna från utgångsläget behålls
 - Ger upphov till obalans mellan inkommande och utgående strålning
 - Strålningsstörning ΔF [W/m^2]
- ΔF en "teoretisk" produkt (naturen "fryser" inte utgångsläget)
- ΔF används mycket för att beskriva potentialen för klimatstörningar



Klimatkänslighet

- Hur förhåller sig ΔF till temp-förändring, om man bortser från komplicerande återkopplingar?

Strålningsstörning (växthusgaser):

$$\Delta F = F_S(1-A)/4 - (1 - \frac{f+\Delta f}{2})\sigma T_0^4 =$$

$$= (1 - \frac{f}{2})\sigma T_0^4 - (1 - \frac{f+\Delta f}{2})\sigma T_0^4 = \frac{\Delta f}{2}\sigma T_0^4 \quad (1)$$

ur (1) och (4) fås :

$$\Delta T_0 = \lambda \Delta F;$$

Anta att ny temp-jämvikt inställer sig:

$$\frac{F_S(1-A)}{4} = (1 - \frac{f}{2})\sigma T_0^4 = (1 - \frac{f+\Delta f}{2})\sigma(T_0 + \Delta T_0)^4 \quad (2)$$

där :

$$\lambda = \frac{1}{4(1 - \frac{f}{2})\sigma T_0^3} = 0.3 \text{ K/(W/m}^2\text{)}$$

Små störningar:

$$(T_0 + \Delta T_0)^4 \approx T_0^4 + 4T_0^3\Delta T_0 \quad (3)$$

Kombinera (2) och (3) och försumma andra ordn termer:

$$\Delta T_0 = \frac{T_0 \Delta f}{8(1 - \frac{f}{2})} \quad (4)$$

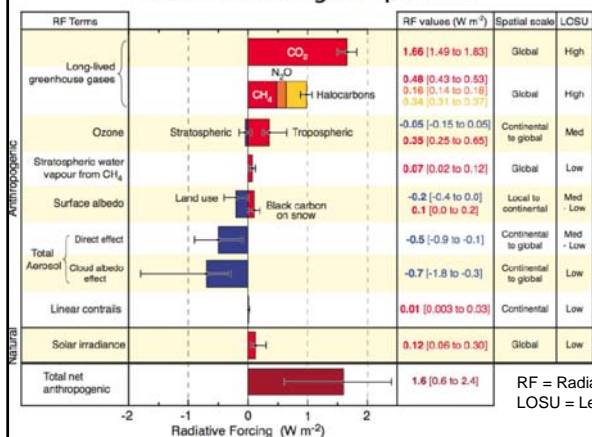
$$(T_0 = 288 \text{ K}; f = 0.77)$$

$\lambda =$ klimatkänslighetsparametern

Strålningsstörning

FN följer upp forskningen kring klimatet (IPCC):

Radiative Forcing Components



- Störningen från växthus-gaserna (+2.6 W/m²) välkänd
- Stora osäkerheter kring aerosoler, speciellt moln
- Antropogen:
 - $\Delta F = +1.6$ (0.6-2.4) W/m²
- Klimatkänslighetsfaktor (bortseende från återkoppling):
 - $\Delta T = \Delta F \lambda = + 1.6 \times 0.3 = 0.5 \text{ K}$
 - jfr observerade 0.7 K för senaste 100 åren

RF = Radiative Forcing
LOSU = Level of Scientific Understanding

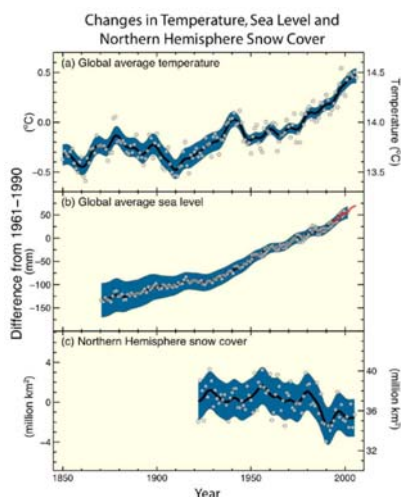
Återkoppling av temperaturförändring

Återkoppling vattenånga

- H₂O den viktigaste växthusgasen. Utsläppen mycket små jfrt naturliga förekomsten.
- Ökning av annan växthusgas ⇒ ökad temp ⇒ förångning H₂O ⇒ ytterligare ökad temp ⇒ mer förångning...
- Motvikt: molnbildning och nederbörd hindrar vattenånga från att nå högt upp i atmosfären
- Oklart hur molnen påverkas av temp-ökning:
 - mer vatten ⇒ ökad molnighet ⇒ ökat albedo
 - mer vatten ⇒ större molndroppar ⇒ mer nederbörd ⇒ minskad molnighet ⇒ minskat albedo
- Stor osäkerhet kring molnens funktion i klimatsystemet (även vxv med aerosoler)

FNs klimatpanel - 2007

■ Klimatutveckling

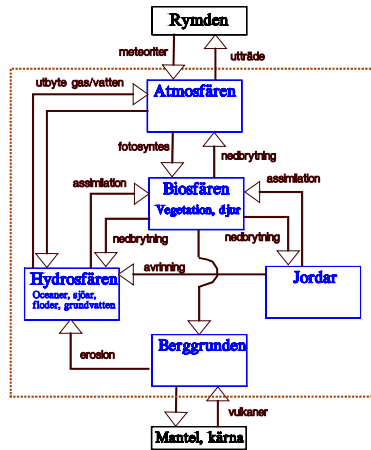


Observed changes in

- (a) global average surface temperature;
- (b) global average sea level rise from tide gauge (blue) and satellite (red) data and
- (c) Northern Hemisphere snow cover for March-April.

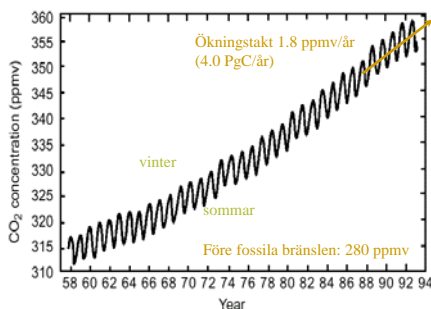
All changes are relative to corresponding averages for the period 1961-1990. Smoothed curves represent decadal averaged values while circles show yearly values. The shaded areas are the uncertainty intervals estimated from a comprehensive analysis of known uncertainties (a and b) and from the time series (c).

Geokemiska kretslopp



- Kretslopp – slutet system
 - Grundämnen
 - Inte kemiska föreningar
- Jorden är praktiskt taget alltid ett slutet system
 - utbytet med rymden försumbart
- Ofta är utbytet med jordens djupa lager (vulkanism, kontinentaldrift) långsamt
 - cykeln kan då begränsas till **ytereservoarerna**.
- Kretslopp: ett litet schema baserat på detaljkännedom om ett stort antal processer inom och mellan reservoarer

Atmosfärens CO₂ konc. ökar



- CO₂-källor (antropogena):
 - Fossila bränslen: 6.0 ± 0.5 PgC/år
 - Skogsavverkning: 1.6 ± 1.0 PgC/år

- Massbalans:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = \sum \text{källor} - \sum \text{sänkor}$$

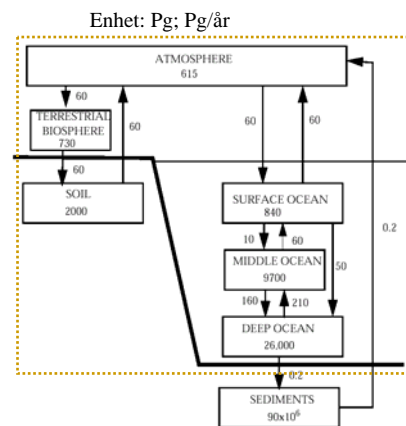
$$\Sigma \text{sänkor} = 6.0 + 1.6 - 4.0 = 3.6 \text{ PgC/år}$$

- Hela utsläppet ackumuleras inte i atmosfären. Varför?
 - Vi måste förstå kretsloppet.

Förindustriellt kretslopp för kol

- Kolkretsloppet
 - Sedimenten – Dominerande C-reservoar
 - Liten andel av C i atmosfären
 - Ungefär lika stort utbyte med biosfär och oceanen
- Hur lång tid krävs för att återställa kols kretslopp efter CO₂-utsläpp till atmosfären? (dvs återföra till sediment):

$$t = (26000 + 9700 + 840 + 2000 + 730 + 615) / 0.2 = 200000 \text{ år}$$
 - Fossila bränslen är en mycket långsiktig störning av kolkretsloppet
- Störningar på atmosfärens CO₂-koncentration kan tas upp via:
 - inlösning i oceanerna
 - ökad inlagring i biosfären



Inlösning i oceanerna

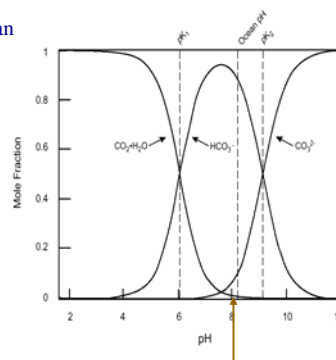
- CO₂ löses i vatten

CO₂ partialtryck vid havsytan

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O \quad K_H = [CO_2 \cdot H_2O] / P_{CO_2}$$

$$CO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad K_1 = [HCO_3^-][H^+] / [CO_2 \cdot H_2O]$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad K_2 = [CO_3^{2-}][H^+] / [HCO_3^-]$$



- Hur stor andel av CO₂ går till oceanerna?

Oceanernas pH 8.2 - Vittring av alkaliska bergarter gör oceanerna basiska

Inlösning i oceanerna vid jämvikt

- Andel CO₂ i atmosfären (F):

$$F = N_{\text{CO}_2(\text{g})} / (N_{\text{CO}_2(\text{g})} + N_{\text{CO}_2(\text{aq})})$$

- Koncentration av löst CO₂:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$= K_H P_{\text{CO}_2} (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2)$$

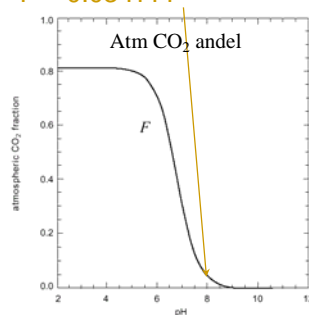
- Antar att atmosfären står i jämvikt med hela oceanvolymen (V_{OC} = 1.4 × 10¹⁸ m³):

$$N_{\text{CO}_2(\text{aq})} = V_{\text{OC}} [\text{CO}_2(\text{aq})]$$

$$N_{\text{CO}_2(\text{g})} = C_{\text{CO}_2(\text{g})} N_a = N_a P_{\text{CO}_2} / P$$

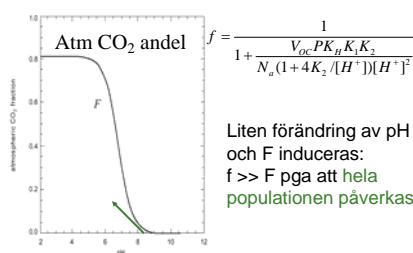
- Vi får:
$$F = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{OC}} P K_H (1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2})}{N_a}}$$

- Med typiska värden på K_H, K₁, K₂ fås **F = 0.03 !???**



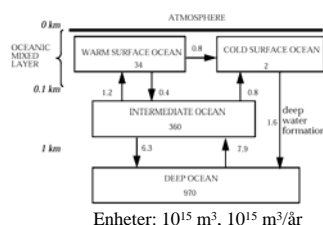
Inlösning i oceanerna

- F = 0.03, men**
- CO₂ påverkar oceanernas pH
 - Ökad CO₂ ⇒ lägre pH ⇒ ökat F
- Formulerar frågan: Hur stor andel av CO₂-ökning tas upp?
 - Bilda $f = dN_{\text{CO}_2(\text{g})} / dN$
 - På liknande sätt fås: **f = 0.28**



Liten förändring av pH och F induceras: $f \gg F$ pga att hela populationen påverkas

Oceanernas circulation



- Vxv med hela oceanerna grov approx.
 - Välblandat 100 m djupt ytskikt
 - Blandning över alla djup: ca 200 år
- Bästa skattning: **f = 0.7**, dvs
- oceaner tar upp 30 % av CO₂-utsläppen

CO₂-upptag av biosfären

NPP ("net primary productivity"): fotosyntes - respiration

NPP ≈ 60 Pg C/år
- Jfr fossila bränslen 6 Pg C/år

NPP balanseras av biologisk nedbrytning

Möjlig förklaring till den saknade sänkan på 20%:

- Indikationer på ökad NPP pga:
- omvandling av jordbruksland till skog
 - ökad fotosyntes pga klimatförändr. (temp)
 - CO₂-ökningen kan verka gödande

Sammanfattning CO₂

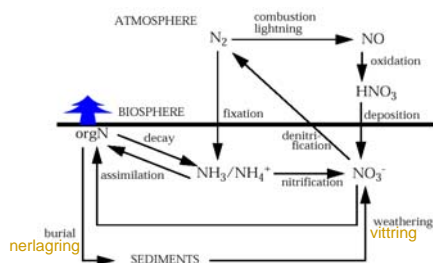
- CO₂-halten i atmosfären ökar med 1.8 ppmv/år, motsvarande 4 PgC/år
- CO₂-emissioner (7.6 PgC/år) från fossila bränslen (6) och skogsavverkning (1.6)
- Ca 50% av emissionerna stannar i atmosfären
- Ca 30% löses i oceanerna
- Ca 20% (?) lagras in i ökande vegetation

Kväves kretslopp

- Kväve - viktig "byggsten" i aminosyror.
- N₂ biologiskt svårtillgängligt.
- Viktiga processer:

Fixering genom olika bakterietyper i ekosystemen:

- Reduktion: N₂ → NH₃
- Nitrifikation: NH₃ → NH₄⁺ → NO₃⁻
- Denitrifikation: NO₃⁻ → N₂

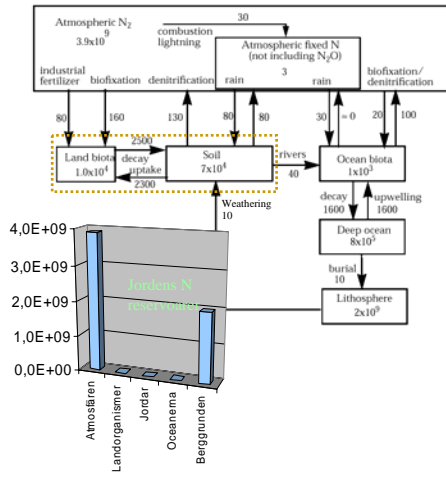


Oxidation genom högtemperaturprocesser och åska tillför atmosfären NO bildat från N₂

- NO → HNO₃ → deposition
- Jordens industrialiserade områden: Förbränningsmotorer göder mycket mer än naturliga nitrifikationen
- Sediment: utbyte via nerlagring (döda organismer) och vittring

Kväves kretslopp

Enheter: Tg; Tg/år



Problem 6.5.1:

- Bestäm residenstider!

Atmosfärens N:

$$N_2: \tau = \frac{3.9 \times 10^9}{80 + 160 + 30 + 20} = 13 \times 10^6 \text{ år}$$

$$\text{fixerat N: } \tau = \frac{3}{80 + 30} = 0.03 \text{ år} \approx 1.5 \text{ veckor}$$

- Enorm N₂ reservoar med små flöden →
Kemiska stabiliteten styr atm. konc.

- Pss övriga reservoarer:

- Landorganismer 4 år
- Jord 27 år
- Oceanorganismer 0.59 år
- Djupocceanen 500 år

Jfr!

Problem 6.5.2:

- Slå ihop Landorganismer och Jord till en Landreservoar. Beräkna residenstiden!

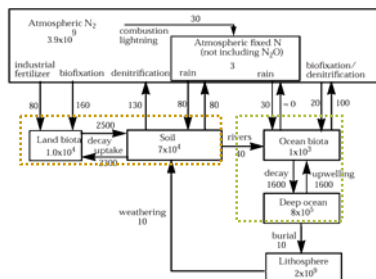
- $\tau(\text{Landreservoar}) = 320 \text{ år}$
- Varför? → Kraftig cirkulation mellan landreservoarerna ⇒ Tillförsel stannar länge i landreservoaren

Kväves kretslopp

Problem 6.5.3:

- Uppskatta ökningen av fixerat kväve på land och i hav under det senaste århundradet! Riskerar vi övergöda i globalt perspektiv?

- Människans tillförsel av fixerat N senaste århundradet:
 - konstgödning + fixerande grödor 130 Tg/år
 - fossila bränslen 25 Tg/år



- Landreservoaren:

- Tillförsel från människan:
 - fossila bränslen $25 \times 80 / (80 + 30) = 18 \text{ Tg/år}$ (resterande 7 Tg/år till oceanerna)
 - Totalt $130 + 18 \approx 150 \text{ Tg/år}$
 - $\tau = 320 \text{ år} \Rightarrow 100 \text{ år}$ relativt kort tid ⇒ det mesta ackumuleras i vår tidsram
- Ökning med $150 \times 100 \text{ Tg}$ på 100 år
- Relativ ökning de sista 100 åren: $80000 / (80000 - 15000)$, dvs 23%

- Oceanerna:

- Tillförsel från människan:
 - Fossila bränslen: 7 Tg/år
 - $\tau = 8 \times 10^5 / (100 + 10) \approx 7000 \text{ år} \gg 100 \text{ år}$
- Ökning med $7 \times 100 \text{ Tg}$ över 100 år pga fossila bränslen, motsvarande 0.1%

- Övergödning:

- Risk för global övergödning av landvegetation, men liten risk för oceanerna.