

С.Г. Бойченко

ДИНАМІКА ВМІСТУ ЗАКИСУ АЗОТУ В ЗЕМНІЙ АТМОСФЕРІ

Розглянуто особливості вертикального профілю, вікового ходу (за останні 45 тис. років), сезонно-широтного розподілу та сучасні тенденції в динаміці відносного вмісту закису азоту в земній атмосфері. Проаналізована геофізична роль закису азоту, як одного з основних парникових (в тропосфері) та озоноруйнуючих (в нижній стратосфері) хімічних сполук.

Загальна характеристика закису азоту

Закис азоту N_2O – безкольоровий газ зі слабо вираженим запахом, солодкуватим смаком і анестезуючими властивостями. Він досить активно розчиняється у воді, але хімічно з нею не взаємодіє, і при типових земних умовах він веде себе, як практично інертний газ.

Молекула N_2O – лінійна. Вона має наступну структуру: $N \equiv N = O$ [5].

Безпосередньо хімічним шляхом закис азоту в земній атмосфері не утворюється. Це продукт дегазації земної поверхні, в якій він утворюється в результаті складних процесів у водоймах і ґрунтах за допомогою відповідних бактерій. Закис азоту в атмосферу потрапляє також в результаті антропогенної діяльності (агропромисловий сектор, енергоємна індустрія, транспортні засоби тощо).

В атмосфері закис азоту протягом досить довгого періоду, після ряду складних фізико-хімічних та фотохімічних реакцій, перетворюється, головним чином, на оксид азоту NO та молекулярний азот N_2 .

За результатами аналізу повітря, законсервованого у бульбашках вікового льоду Антарктиди і Гренландії, відносний вміст N_2O в нижній атмосфері в доіндустріальну епоху (до середини 19-ого ст.) складав ~ 275 млрд⁻¹. В сучасну епоху (~ 2000 р.) відносний вміст N_2O нижньої атмосфери складає ~ 315 млрд⁻¹, а середня інтенсивність його викидів в атмосферу – $19,2$ Мт/рік. Розрахункова кількість закису азоту, який потрапляє щорічно в атмосферу з усіх природних наземних джерел

(океан, ґрунти, тропічні і помірні ліси, савани тощо) дорівнює $11,5 \pm 5,0$ $Mt/рік$ [9, 10], що складає ~60% загальної інтенсивності його викидів в атмосферу. В сучасну епоху антропогенні джерела N_2O додатково вносять $\sim 7,7 \pm 4,3$ $Mt/рік$, тобто 40% загальної інтенсивності його викидів [12].

Відносний вміст закису азоту в тропосфері з висотою практично не змінюється. Тривалість життя молекули N_2O в тропосфері вища, ніж інших основних парникових газів (CO_2 , CH_4 та тропосферного O_3) і становить 120 ± 30 років [9].

У стратосфері концентрація N_2O з висотою різко зменшується внаслідок фотодисоціації та хімічної реакції з атомарним киснем. Зауважимо, що збільшення концентрації закису азоту у стратосфері може істотно вплинути на вміст стратосферного озону (результат руйнування O_3 оксидом NO , який є продуктом фотодисоціації N_2O).

Надзвичайно високий інтерес до проблеми динаміки відносного вмісту закису азоту в земній атмосфері пов'язаний, головним чином, з його властивостями, як парникового газу – сильним поглинанням молекулами N_2O інфрачервоного випромінювання земної поверхні. Але, як буде видно з подальшого, закис азоту може відігравати також роль і одного з важливих механізмів антропогенного підсилення сучасної деградації стратосферного озонового екрану.

Основні джерела та стоки атмосферного закису азоту

Основне природним джерелом атмосферного закису азоту – життєдіяльність біосфери.

Інертні властивості не дозволяють ні молекулярному азоту, ні закису азоту безпосередньо засвоюватися живими організмами. Процес трансформації відповідними мікроорганізмами атмосферного азоту у форми, які можуть використовуватись рослинами, називають азотною фіксацією. У той же час інші мікроорганізми виводять азот з його “фіксованих” форм до N_2 або N_2O , які знову поступають в атмосферу.

Виділяють два процеси біогенного перетворення азоту та його сполук за участю бактерій нітрифікацію і денітрифікацію [8]:

Процес нітрифікації – перетворення нітрифікуючими бактеріями (*Nitrobacteraceae*) амонійних солей ґрунтів і водойм у нітрати, які потім засвоюються рослинами.

Процес нітрифікації у водоймах і ґрунтах проходить в три фази:

Перша – трансформація мікроорганізмами атмосферного азоту у форми, придатні для використання рослинами, – NH_3 тощо. Правда, перетворення атмосферного азоту в аміак може відбуватися і в атмосфері під впливом блискавок.

Друга – окислення аміаку до азотистої кислоти (нітритів), яке здійснюється амонійноокислюючими бактеріями (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* тощо).

Третя – окислення нітритів до азотної кислоти (нітратів), яке здійснюється нітроокислюючими бактеріями (*Nitrobacter*, *Nitrococcus* тощо).

Загальну схему процесу нітрифікації можна представити у наступному вигляді:



Усі нітрифікуючі бактерії – аероби, їх життєдіяльність можлива при наявності кисню.

Мікробіологічна нітрифікація відіграє дуже важливу роль у процесах кругообігу азоту у природі. Але вона має як позитивне, так і негативне значення. Трансформація азоту з нітритної форми у нітратну сприяє азотному виснаженню ґрунтів, бо нітрати безпосередньо вимиваються з них. Але в той же час нітрати досить добре засвоюються рослинами, до того ж в процесі нітрифікації відбувається підкислення ґрунтів, що сприяє розчиненню і переходу в доступні форми інших, необхідних рослинам, хімічних елементів (фосфор, залізо тощо).

Процес денітрифікації – мікробіологічний процес, що призводить до відновлення нітратів у воді, ґрунтах та в органічних субстратах до газоподібних сполук: молекулярного азоту N_2 та закису азоту N_2O .

Для життєдіяльності денітрифікуючих бактерій (*Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus denitrificans* тощо) необхідні джерела енергії та ряд специфічних умов. Зауважимо, що, руйнуючи органічні сполуки, денітрифікуючі бактерії якраз і добувають необхідну енергію в результаті процесу відновлення азотних сполук. Денітрифікація протікає при ускладненому доступі кисню (в анаеробних умовах), при цьому дихання мікроорганізмів забезпечується завдяки кисню, зв'язаного в нітратних сполуках (так зване, нітратне дихання).

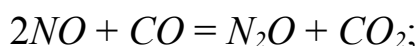
Загальну схему процесу денітрифікації можна представити так:



Сучасні потреби людства у більш комфортному і енергоємному житті, а також стрімке зростання населення на планеті нагально вимагають більш інтенсивного землевикористання, подальшого розвитку індустрії та транспорту. Усе це призводить до значного збільшення антропогенних викидів закису азоту в земну атмосферу.

Антропогенними джерелами атмосферного закису азоту є:

- сільське господарство, а саме: збільшення площі культивованих ґрунтів та інтенсифікація їх обробки (через підвищення доступу кисню в ґрунти інтенсифікується нітрифікуюча діяльність аеробних бактерій); використання азотних добрив, збільшення відходів тварин, ріст об'ємів спалювання або мікробіологічної деструкції біомаси тощо;
- викиди в атмосферу відходів енергоємного виробництва;
- забруднення атмосфери вихлопними газами з транспортних технічних засобів (автомобілі, кораблі, літаки тощо) – в основному, внаслідок реакції:



- хімічний розпад азотних добрив та азотних кислот до N_2O ;
- спалювання викопного палива.

Оцінки емісії N_2O в атмосферу (табл.1) вказують на те, що головну роль у цьому процесі в сучасну епоху відіграють природні джерела (~60%). Серед антропогенних джерел, внесок яких в загальну сучасну інтенсивність викидів N_2O в атмосферу складає ~40%, основним постачальником атмосферного закису азоту є сільське господарство (~70% від загальної інтенсивності антропогенних джерел).

Кліматоформуюча роль закису азоту

Кліматоформуюча роль закису азоту в земній атмосфері пов'язана, в основному, з властивостями, які притаманні всім парниковим газам - сильним поглинанням молекулами інфрачервоного випромінювання Землі [6, 9]. Закис азоту інтенсивно поглинає інфрачервоне випромінювання в діапазоні довжин хвиль $7,8 \pm 0,3$ і $8,6 \pm 0,3$ мк [3].

Разом з іншими парниковими газами (H_2O , CO_2 , CH_4 та тропосферним O_3) N_2O формує природний глобальний атмосферний парниковий ефект, в результаті якого температура приземного повітря підвищується на 32,5 К. Зауважимо, що внаслідок перевипромінювання атмосферою поглинутої енергії (і короткохвильової – від Сонця, і довгохвильової – від земної

Таблиця 1

Джерела надходження та стоків N_2O в атмосферу
в 90-і роки 20 ст. [9, 10, 12]

Фізико-хімічні процеси	Інтенсивність, Мт/рік	
	Межі інтервалу	Середнє значення
<i>Природні джерела</i>		
Глобальні притоки з Світового океану	2,8-5,7	4,25
Окислення атмосферного аміаку	0,3-1,2	0,75
Тропічні ґрунти, в тому числі:	2,7-5,7	4,20
Вологі ліси	2,2-3,7	2,95
Сухі савани	0,5-2,0	1,25
Ґрунти помірної зони, в тому числі:	0,6-4,0	2,30
Поля	0,5-2,0	1,25
Ліси	0,1-2,0	1,05
Всі ґрунти	3,3-9,7	6,50
Всього	6,4-16,6	11,50
<i>Антропогенні джерела</i>		
Агрокультивовані ґрунти	0,6-4,8	2,70
Спалювання біомаси	0,2-1,0	0,60
Скотарство	0,6-3,1	1,85
Виробництво азотних кислот та добрив	0,6-1,1	0,85
Енергоємна індустрія	0,7-1,8	1,25
Транспортні засоби	0,2-0,6	0,40
Всього:	2,9-12,4	7,65
<i>Стік</i>		
Поглинання ґрунтами	<i>Оцінки відсутні</i>	
Реакції в середній атмосфері:	9-16	12,5
а) фотодисоціація $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$, або $N_2 + O(^1S)$, $N_2O + h\nu \rightarrow NO + N$		
б) реакції з $O(^1D)$ $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$ - 60%, або $N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$ - 40%		

поверхні) земна поверхня отримує від своєї атмосфери в 2,4 разу більше тепла, ніж безпосередньо від Сонця [2].

Порівняно низький вміст N_2O в атмосфері (в $\sim 10^3$ раз нижчий від відносного вмісту CO_2) компенсується його надзвичайно високою радіаційною активністю – молекула N_2O в 200-400 раз сильніше сприяє утворенню атмосферного парникового ефекту, ніж молекула CO_2 . Така властивість молекул надає N_2O одне з основних місць і у формуванні природного атмосферного парникового ефекту, і у антропогенному підсиленні цього ефекту. За модельними оцінками подвоєння відносного вмісту N_2O в атмосфері може призвести до підвищення глобальної температури приземного повітря на 0,7 K [6, 9, 10]. За модельними оцінками при подвоєнні відносного вмісту CO_2 в атмосфері глобальна температура приземного повітря може підвищитись на $3 \pm 1,5$ K (при подвоєнні вмісту CH_4 – на 0,3 K, а NH_3 – на 0,1 K).

Приблизні оцінки внеску різних парникових газів в атмосферний парниковий ефект нашої планети, отримані шляхом модельних розрахунків, та внеску в природне підвищення глобальної температури приземного повітря ΔT (для безхмарної атмосфери) наведені в табл. 2.

Таблиця 2

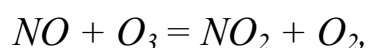
Оцінки внеску різних парникових газів в атмосферний парниковий ефект

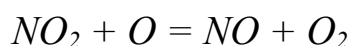
Газ	H_2O	CO_2	O_3 (тропосфера)	N_2O	CH_4	Інші гази
Внесок, %	61	21	7	4	2	5
ΔT , K	20,4	7,1	2,3	1,3	0,7	1,7

Незважаючи на те, що N_2O за таблицею серед природних парникових газів займає тільки четверте місце, за даними Міжнародної групи експертів, його внесок саме в антропогенне підсилення атмосферного парникового ефекту настільки вагомий в сучасну епоху, що він перейшов на третє місце, з точки зору антропогенного впливу на термічний режим нашої планети [9].

Вплив закису азоту на загальний вміст стратосферного озону

Один з основних механізмів руйнування озону в нижній стратосфері є каталітична реакція NO з O_3 :



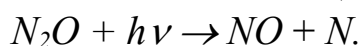
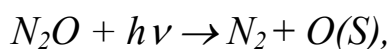
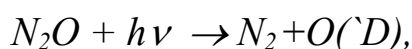


Особлива небезпечність цієї реакції пов'язана з тим, що:

по-перше, при цьому руйнується не тільки озон, але зв'язується й атомарний кисень, концентрація якого – один з основних факторів відновлення стратосферного озонового екрану;

по-друге, один атом монооксиду азоту може зруйнувати до 10^2 - 10^4 молекул озону і тільки після цього створити *in situ* хімічну сполуку, нейтральну по відношенню до озону та атомарного кисню.

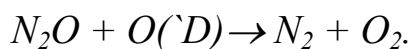
Монооксид азоту досить інтенсивно утворюється в приземній атмосфері. Правда, він настільки хімічно активний, що з тропосфери в стратосферу практично не встигає потрапити. Але в нижній стратосфері монооксид азоту, головним чином, також утворюється безпосередньо шляхом фотодисоціації закису азоту. Як відомо, фоторозпад закису азоту може проходити за наступними схемами [4]:



Силова константа валентного зв'язку в молекулі закису азоту між атомами азоту ($N \equiv N$) в 1,5 разу перевищує силову константу між атомами азоту і кисню ($N = O$) [5]. А це означає, що третя реакція із наведених вище може проходити тільки при бомбардуванні молекули закису азоту більш високоенергетичними фотонами.

Реакція розпаду N_2O на NO і N відбувається не тільки при бомбардуванні молекули високоенергетичними сонячними фотонами, а й високоенергетичними протонами фонового космічного випромінювання. Вважають, що саме це і є основним механізмом впливу ритмів сонячної активності на коливання загального вмісту озону у стратосфері.

Слід відмітити, що в результаті хімічних реакцій атомарного кисню із закисом азоту в нижній стратосфері відбувається також зв'язування так необхідного для утворення O_3 атомарного кисню і одночасне утворення при цьому руйнуючого O_3 монооксиду азоту, а саме [1, 4]:



Широтний розподіл закису азоту в нижній тропосфері

Розподіл відносного вмісту закису азоту з широтою має характерні особливості, які пов'язані із географічним розташуванням джерел-постачальників, як природних, так і антропогенних.

На рис.1 зіставляються відносні оцінки інтенсивності викидів природних і антропогенних джерел закису азоту для чотирьох широтних зон земної кулі (90^0 - 30^0 і 30^0 - 0^0 обох півкуль). Як видно з цього рисунку, максимальні викиди N_2O характерні для тропічних зон (30^0 - 0^0 і 0^0 - 30^0) обох півкуль. Домінуючими в цих широтних зонах є природні джерела.

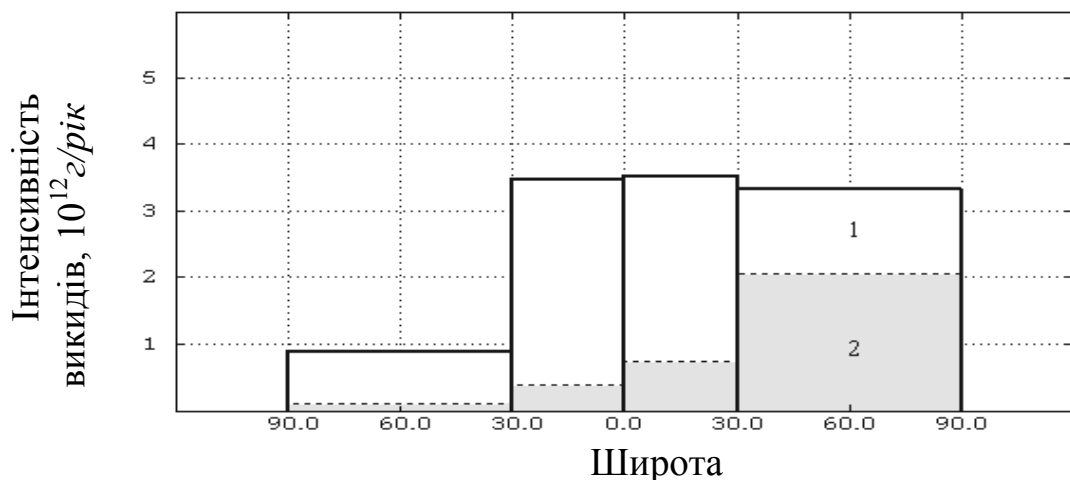


Рис.1. Широтний розподіл викидів N_2O в північній і південній півкулях: 1 – внесок природних джерел, 2 – внесок антропогенних джерел

Висока інтенсивність викидів закису азоту має місце також у помірних і високих широтах північної півкулі, причому в цих широтних зонах основну роль у сучасну епоху відіграють антропогенні джерела. Саме в широтній зоні 30^0 - 90^0 північної півкулі розташовані найбільші індустриальні і аграрні країни.

Мінімальна інтенсивність викидів N_2O характерна для помірних і високих широт південної півкулі, що пояснюється меншим співвідношенням частки материків і океану, ніж у північній півкулі для цих широт, а також значно меншим зосередженням джерел антропогенного походження.

Оцінка широтного розподілу викидів закису азоту в атмосферу в північній і південній півкулях з основних природних і антропогенних джерел наведена в табл.3. Наведені дані тільки по порядку величини узгоджуються з даними табл.1, що допускається у зв'язку з надзвичайними труднощами при проведенні такого типу оцінок.

Таблиця 3

Широтний розподіл викидів N_2O в атмосферу в 10^{11} г/рік [12]

	Північна півкуля		Південна півкуля		Всього на Землі
	90-30 ⁰	30-0 ⁰	0-30 ⁰	30-90 ⁰	
Природні джерела					
Природні ґрунти	6,0	17,0	20,0	1,0	44,0
Ліс	0,01	2,0	1,0	0	3,01
Поля	3,0	4,0	5,0	1,0	13,0
Океан	4,0	5,0	5,0	6,0	20,0
Антропогенні джерела					
Розорані землі	5,0-10,0	1,0-6,0	0-2,0	0-1,0	6,0-19,0
Тваринні відходи	2,0	2,0	1,0	0	5,0
Спалювання біомаси	0	1,0	1,0	0	2,0
Енергоємна індустрія + транспортні засоби	11,0	1,0	1,0	0	13,0

Сезонні коливання загального вмісту закису азоту в атмосфері не спостерігалися [9], тому це питання потребує додаткового аналізу.

Вертикальний профіль відносного вмісту N_2O в атмосфері

Вертикальний хід відносного вмісту N_2O визначався методом відбору проб з наступним газохроматографічним аналізом. Аналіз показав, що в нижній і середній тропосфері відносний вміст N_2O практично не змінюється з висотою (в кінці 90-х років 20-го ст. він становив ~ 315 млрд⁻¹).

Типовий вертикальний профіль відносного вмісту закису азоту для 90-х років 20-го ст. за даними [1] наведено на рис.2. Відносний вміст N_2O (відносна концентрація молекул, об'ємне співвідношення суміші) в подальшому позначаємо через ν і будемо визначати його в мільярдних долях (млрд.⁻¹). Таким чином, співвідношення $\nu=315$ млрд.⁻¹ буде відповідати 315-ти молекулам N_2O в 1 млрд. молекул сухого повітря.

Як видно з цього рисунку, в середній атмосфері відносний вміст закису азоту поступово зменшується з висотою і в мезосфері досягає мінімальних значень ($\sim 4,0$ млрд.⁻¹). Такий хід відносного вмісту закису азоту пов'язаний з впливом реакцій фотодисоціації та реакцій з атомарним киснем (див. табл.2).

Спостерігаються також деякі відмінності вертикального ходу відносного вмісту N_2O вище тропопаузи, в тропічній зоні і в зоні помірних та високих широт. В тропічних широтах відносна концентрація N_2O з висотою зменшується повільніше, ніж у більш високих широтах, можливо, під впливом інтенсивної циркуляції атмосфери в області внутрішньотропічної зони конвергенції (висхідна гілка комірки Гадлея).

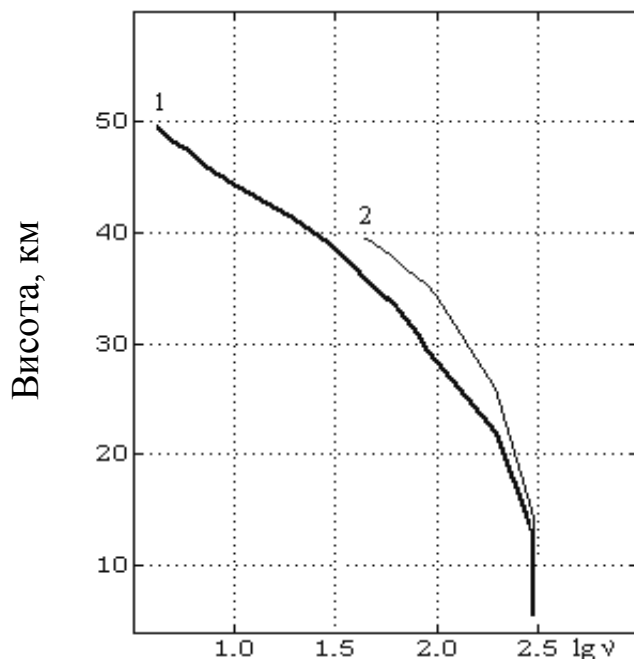


Рис.2. Вертикальний профіль відносного вмісту закису азоту в середній атмосфері для різних широтних зон: 1 – 43-45⁰ пн.ш., 2 – тропіки (v - відносний вміст N_2O , млрд.⁻¹)

Віковий хід вмісту N_2O в атмосфері за останні ~45 тис. років

Відносний вміст основних парникових газів в атмосфері для далекого минулого було відновлено шляхом проведення міжнародних досліджень законсервованих бульбашок повітря в кернах льоду, отриманих в результаті буріння віковічних льодів Гренландії та Антарктиди. На основі цього методу відновлено відносний вміст CO_2 , CH_4 за останні 415 тис. років, а відносний вміст N_2O – за останні ~45 тис. років [11].

Зауважимо, що для цього періоду характерні досить різкі зміни кліматичних умов нашої планети. Довгоперіодні коливання вмісту основних парникових газів в атмосфері чітко корелюють з коливаннями температури приземного повітря. За теорією Міланковича такі довгоперіодні коливання кліматичних умов викликані варіаціями елементів земної орбіти (ексцентриситету, нахиленням осі власного обертання до екліптики, прецесією) [2, 7].

Як видно з рис.3, відносний вміст закису азоту в атмосфері за останні 45 тис. років коливався в межах від 270 млрд^{-1} до 185 млрд^{-1} . Істотні мінімальні значення відносного вмісту закису азоту припадають на останнє потужне зледеніння на нашій планеті 15-25 тис. років тому.

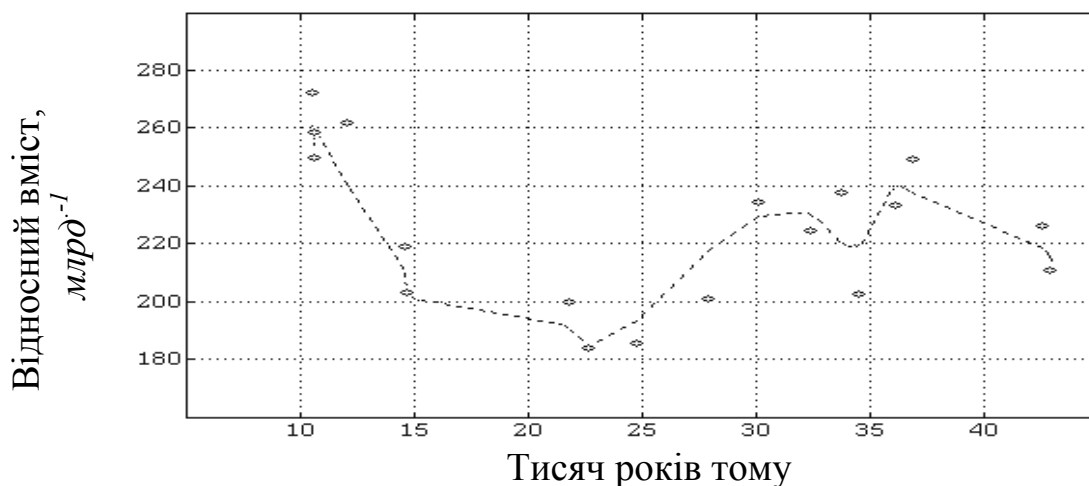


Рис.3. Віковий хід відносного вмісту закису азоту за останні ~45 тис. років, відновлений в результаті аналізу кернів льоду Гренландії та Антарктиди [9].

Останньому тисячоліттю також були притаманні певні коливання температурного режиму (малий кліматичний оптимум (9-12 ст.) та малий льодовиковий період (15-17 ст.)). Однак коливання температури повітря останнього тисячоліття досить мало корелює з коливаннями відносного вмісту парникових газів в атмосфері, причому відмічені коливання відносного вмісту парникових газів не були настільки значними, щоб істотно вплинути на термічний режим планети. Наприклад, за останнє тисячоліття (до 1850 р.), як видно з рис.4, відносний вміст закису азоту в атмосфері змінювався лише в межах $268\text{-}275 \text{ млрд}^{-1}$.

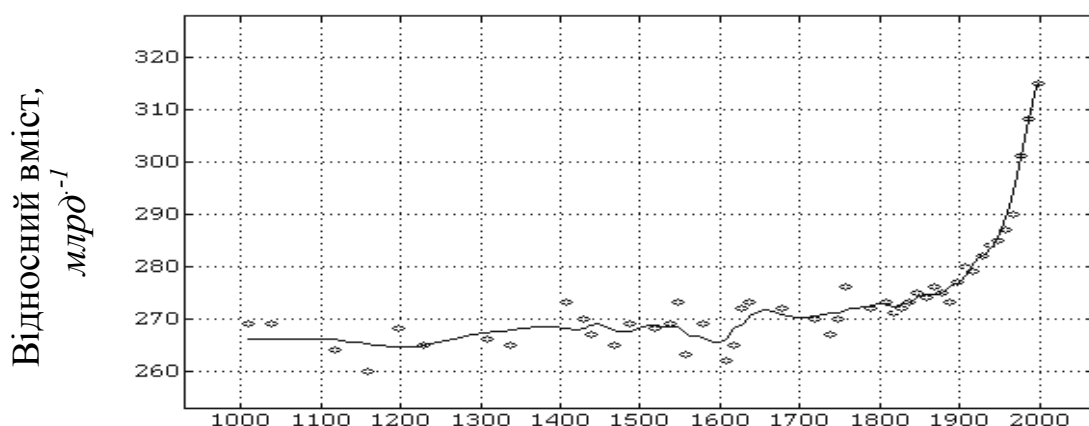


Рис.4. Віковий хід відносного вмісту закису азоту за останнє тисячоліття, відновлений в результаті аналізу кернів льоду Гренландії та Антарктиди

Вважають, що причиною коливань температурного режиму планети в останньому тисячолітті були або довгоперіодні ритми сонячної активності або якісь інші космічні фактори X , які одночасно провокували інтенсивність процесів і на Сонці, і на планетах Сонячної системи [2].

Сучасна динаміка відносного вмісту закису азоту в атмосфері

Динаміка відносного вмісту закису азоту в атмосфері за останні 25 років за даними, опублікованими в [9], наведена на рис.5. Вона характеризується різко вираженим лінійним трендом і з достатньою точністю може бути апроксимована наступним співвідношенням:

$$v(N_2O) = 315,2 + 0,74 (t-2000),$$

де $v(N_2O)$ – в млрд.⁻¹, t – номер року.

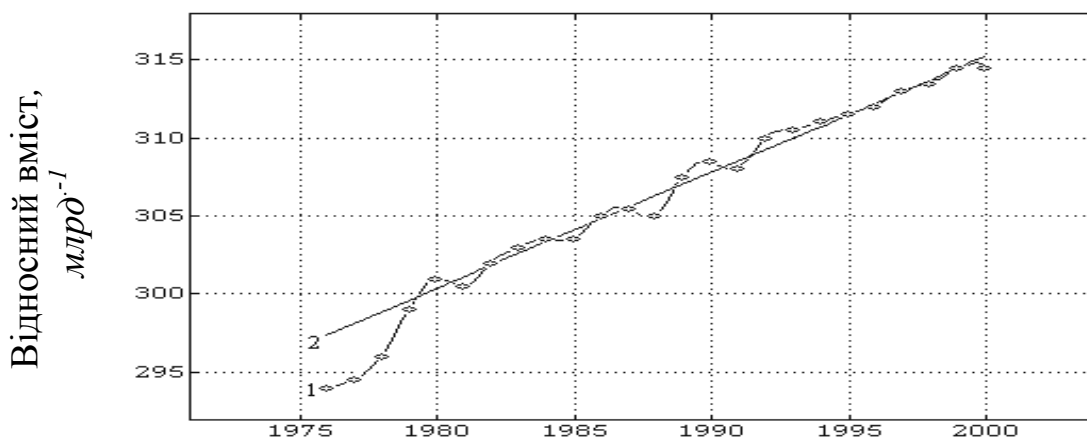


Рис.5. Динаміка відносного вмісту закису азоту в сучасній атмосфері

Середня квадратична помилка цієї апроксимації дорівнює 0,5 млрд.⁻¹, а коефіцієнт лінійного тренду відносного вмісту закису азоту за останні 25 років складає 0,74 млрд.⁻¹/рік.

Вважають, що досить інтенсивне зростання відносного вмісту закису азоту, яке розпочалося у другій половині 19 ст., пов'язане в основному з антропогенною діяльністю (див.табл.1).

Основні характеристики динаміки вікового ходу вмісту закису азоту в атмосфері наведені в табл.4.

Висновки

Діапазон коливань концентрації закису азоту за останні 45 тис. років складає від 190 млрд⁻¹ до 315 млрд⁻¹. Середній вміст N₂O в атмосфері для цього періоду становить 250 млрд⁻¹, що майже на 21% менше, ніж в сучасну епоху. Яка причина таких коливань вмісту закису азоту в атмосфері протягом останніх 45 тис. років, до цього часу чітко не встановлено.

Закис азоту відіграє надзвичайно важливу геофізичну роль. Він, з одного боку, один з основних парникових газів, внесок якого в сучасне антропогенне підсилення атмосферного парникового ефекту займає третє місце (після вуглекислого газу та метану). З другого боку, закис азоту – одна з основних (правда, непрямих) озоноруйнуючих хімічних сполук в нижній стратосфері (після його фотодисоціації до моноξειду азоту).

Розроблену і представлену вище апроксимацію щодо динаміки відносного вмісту закису азоту в сучасній атмосфері можна використовувати для побудови сценаріїв коливань вмісту закису азоту в найближчому майбутньому. Прогноз на 2050 і 2100 рр. становить відповідно 340-360 і 380–400 млрд⁻¹.

Таблиця 4

Віковий хід відносного вмісту закису азоту в атмосфері

Період	Відносний вміст, млрд ⁻¹
Середнє за останні 45 тис. років	210
Останнє зледеніння (~18 тис. років тому)	190
Початок голоцену (~11 тис. років тому)	260
Середнє за останнє тисячоліття (до 1850 р.)	265
1850	275
1900	285
1950	290
1970	295
1980	298
1990	308
2000	315
Приріст з 1900 р.	10%
Щорічний приріст (за останні 25 років)	0,74 тобто 0,25%
Прогноз (на основі лінійних тенденцій):	
2050	340-360
2100	380–400

Автор щиро вдячна доктору фізико-математичних наук, професору Волощуку В.М. за цінні консультації при проведенні цієї роботи.

* *

В статье рассмотрены особенности вертикального профиля, векового хода (за последние 45 тыс. лет), сезонно-широтного распределения и современные тенденции динамики относительного содержания закиси азота в земной атмосфере. Проанализирована геофизическая роль закиси азота, как одного из основных парниковых (в тропосфере) и озоноразрушающих (в нижней стратосфере) химических соединений.

* *

1. Атмосфера – справочные данные и модели /Под ред. Седунова Ю.С. и др.). –Л.: Гидрометеиздат, 1991. –509 с.
2. Волощук В.М., Бойченко С.Г., Степаненко С.Н та ін. Глобальне потепління і клімат України: регіональні екологічні та соціально-економічні аспекти. –К.: ВПЦ “Київський університет”, 2002. –117 с.
3. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И. Тепловое излучение планет. –Л.: Гидрометеиздат, 1977. –262 с.
4. Мак-Ивен, Филлипс Л. Химия атмосферы. - М.: Мир, 1978. –376 с.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973, т.1. –656 с.
6. Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы (под ред. Болина Б. и др.). –Л.: Гидрометеиздат, 1989. –557 с.
7. Поток энергии Солнца и его изменения /Под ред. О.Уайта.– М.: Мир, 1980. –558 с.
8. Сельскохозяйственная энциклопедия /Под ред. Мацкевича В.В. и Лобанова П.П.- М.: ”Сов. энциклопедия”, 1971. - Т.2. –1232 с.
9. Climate change 1994. Intergovernmental panel on climate change. – Cambridge University Press, 1995. –320 p.
10. Climate change 2001. The Scientific Basis. –UNEP/WMO, 2001. –520 p.
11. Leuenberger, M. and U.Siegenthaler. Ice-age atmospheric concentration of nitrous oxide from an Antarctic ice core. -Nature, 1992, v.360. p. 449-451.
12. Methane and Nitrous Oxid, Proceedings (Edit. A.R. van Amstel).- UNEP/WMO,1993. –450 p.