

# Атмосферные осадки: химический состав и кислотность

П.Ф.Свистов, Н.А.Першина, М.Т.Павлова

Попадание в атмосферу загрязняющих веществ никогда не проходит бесследно. Одни из них оказываются вредными или даже губительными для живой природы, другие влияют на физические свойства и процессы в атмосфере. Поэтому перед природоохранными организациями стоит задача контролировать состояние воздуха и выявлять тенденции к изменению содержания в нем наиболее действенных примесей. На международном уровне такие исследования входят в систему Глобальной службы атмосферы (ГСА), включающую заповедники и специальные станции фоновочного мониторинга. Программа ГСА рассчитана на заблаговременные предупреждения о любых изменениях химического состава и связанных с ним физических характеристик атмосферы, которые могут не только оказать пагубное воздействие на природную среду, но и привести к изменениям климата.

В Российской Федерации по химическому составу воздуха и осадков одной из самых чистых территорий считается Приокско-Террасный государственный природный биосферный заповедник. Здесь отсутствуют локальные источники загрязнения воздуха, что дает возможность хотя бы качественно оценить воздействие на состав осадков некоторых климатических параметров.

© Свистов П.Ф., Першина Н.А., Павлова М.Т., 2015



**Петр Филиппович Свистов**, кандидат географических наук, старший научный сотрудник отдела мониторинга и исследований химического состава атмосферы Главной геофизической обсерватории им.А.И.Воейкова (Санкт-Петербург), химик-аналитик. Многие годы занимается химической географией атмосферных вод.



**Наталья Алексеевна Першина**, заместитель начальника информационно-аналитического центра той же обсерватории, ведущий специалист в области внедрения современной измерительной техники. Область интересов — мониторинг загрязнения природной воды.



**Маргарита Тихоновна Павлова**, ведущий химик-аналитик того же центра. Научные интересы связаны с разработкой и совершенствованием методов химического анализа природных вод.

Наблюдения за химическим составом атмосферных осадков ведутся в заповеднике с 1983 г.: до 2000 г. ежемесячно, затем еженедельно. Все измерения приведены к месячному сроку таким образом, что разность суммы анионов и катионов (эквивалентная) не превышает 10% (табл.1).

Таблица 1

**Результаты наблюдений за химическим составом осадков в заповеднике в разные периоды времени**

Параметры	Значение в недельных осадках 2001–2013 гг.			Среднее за 1983–2013 гг.
	минимальное	максимальное	среднее	
Сумма ионов, мг/л	1.7	21.8	5.7	5.5
Сумма осадков, мм	0.7	91.6	16.6	640.5
Проводимость, мкСм/см	4.0	68	13.6	17.1
Величина pH	4.0	7.5	5.7	5.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0.1	7.0	1.4	2.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0.1	9.8	0.9	0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0.01	10.2	1.4	1.5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	0.05	6.7	0.4	0.6
Cl <sup>-</sup> , мг/л	0.04	6.8	0.7	0.7

Абсолютно минимальная минерализация (сумма ионов) осадков составляет 1.7 мг/л и поддерживается содержанием в воздухе углекислого газа, газовых примесей и аэрозолей (жидких и твердых частиц в атмосфере). Естественные источники могут повысить ее до 3 мг/л. Этот интервал называют *глобальным фоном*. Периодичность таких выпадений в Приокско-Тerrasном заповеднике — одна из самых высоких в России (от 1 до 15%, в среднем около 3%).

Величина естественного фона искажается из-за деятельности человека, поэтому на региональном уровне кислотность, минерализация осадков и влажные выпадения веществ превышают минимальный природный фон примерно в 4–5 раз. В заповеднике же такое превышение значительно ниже, чем на других станциях. Среднегодовая минерализация в интервале от 3 до 15 мг/л (так называемый *региональный фон*) встречается здесь в 80–90% случаев. Это значит, что *за период с 1983 по 2013 г. в Приокско-Тerrasном заповеднике чаще всего выпадали глобально или регионально фоновые осадки*.

Повторяемость глобального фона оказывает влияние на среднюю минерализацию. В 83% недельных осадков она определяется повторяемостью минимальных значений. В осадках за месяц эта связь наблюдается не так часто. На распределение и величину минерализации влияет также сумма осадков. Обычно чем чаще выпадают осадки, тем они чище и кислее. Хотя это положение справедливо только при наличии локальных источников загрязнения воздуха, которых около заповедника практически нет.

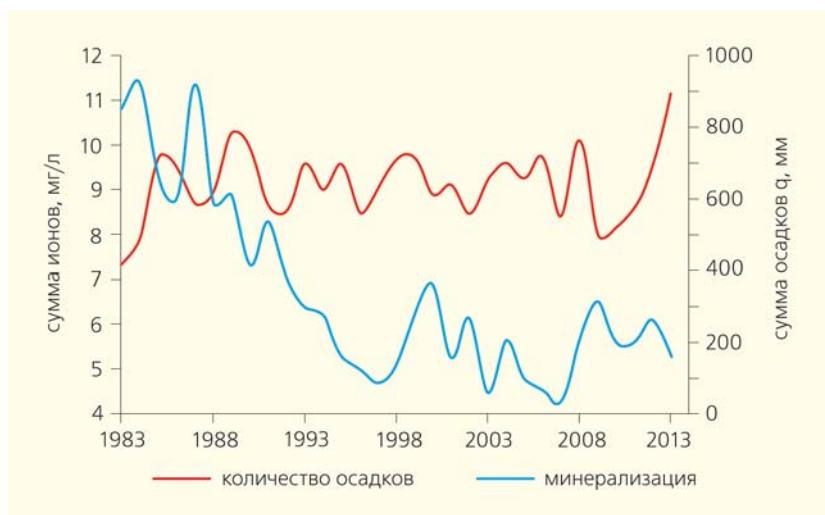
Коэффициент линейной корреляции между суммой осадков и их минерализацией, по не-

дельным, месячным и среднегодовым наблюдениям, составляет –0.2, т.е. связь между этими величинами фактически отсутствует, и это еще одна важная особенность Приокско-Тerrasного заповедника. В многолетнем ходе наибольшим колебаниям подвержена именно годовая сумма осадков, отклонение от среднего значения которой достигает 40%. После резкого падения минерализации осадков в 1990-х годах значимые изменения со временем (тенденции) проявляются в основном у отдельных компонентов. Следовательно, в заповеднике имеются все условия для сравнительно надежных оценок изменения химического состава осадков в зависимости от климатических характеристик.

Интересно проследить связь выбросов в атмосферу загрязняющих веществ в Центральном федеральном округе с выпадением осадков в Приокско-Тerrasном заповеднике. Коэффициент корреляции выпадений в Центральном округе и в заповеднике изменился от 0.7 до 0.51. Следовательно, произошло уменьшение влияния региональ-



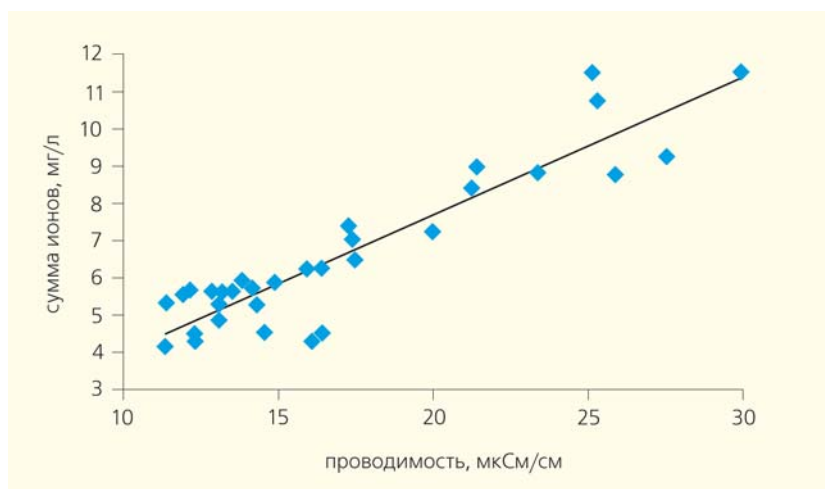
Повторяемость осадков с фоновой минерализацией и средняя сумма ионов.



Многолетний ход минерализации и среднегодовой суммы осадков в заповеднике.



Изменение выбросов и выпадений загрязняющих веществ в Центральном федеральном округе и выпадений в заповеднике [1].



Зависимость проводимости осадков от суммы ионов по средним за год значениям в Приокско-Террасном заповеднике.

ных источников загрязнения на осадки в заповеднике примерно в два раза (с 51 до 25%).

Влажные выпадения в обоих случаях рассчитывались по минерализации. При этом необязательно определять содержание каждого компонента и брать их сумму. Достаточно измерить электрическую проводимость осадков\*. Она определяется суммой ионов, из которых большая часть измеряется непосредственно. Однако в растворе присутствуют и другие токопроводящие компоненты (в том числе органические). Поэтому зависимость между минерализацией и проводимостью осадков измеряют отдельно для каждой станции. Отметим, что все максимальные среднегодовые значения суммы ионов (от 8 до 11 мг/л) были зафиксированы в 1990-х годах.

## Ионный состав осадков

В настоящей статье представлены данные по общей минерализации, содержанию сульфатов, нитратов и аммония за последние 10 лет. Более ранние измерения опубликованы в 2013 г. [2].

Среднемесячные значения минерализации осадков изменяются в интервале от 1.7 до 21.8 мг/л при средней величине 5.7 мг/л. В 16% случаев сумма ионов не превышает 3.5 мг/л, а средняя сумма минимальных значений близка к абсолютно фоновой. На минерализацию от 4 до 8 мг/л приходится около 70% измерений. Некоторое увеличение повторяемости максимальных значений приходится обычно на весенне-летний период и, возможно, связано с повсеместной традицией сжигать отходы.

Концентрации сульфатов изменяются от 0.1 до 7.0 мг/л.

\* Подробнее о связи минерализации осадков и их электропроводности см.: Свистов П.Ф., Полищук А.И. Атмосферные осадки над городами и регионами России // Природа. 2014. №3. С.28—36.

В 65% случаев они не превышают 1.5 мг/л, в 22% — не опускаются ниже 0.5 мг/л. Максимальные значения наблюдаются всего в 3 (и менее) процентах всех измерений и также характерны для начала теплого сезона. Экспериментальные наблюдения показывают, что основным источником сульфатов в осадках служит диоксид серы, который через сульфиты окисляется полностью до сульфатов в течение 7–10 сут и таким образом постепенно выводится из равновесия: диоксид серы воздуха — сульфиты облачных капель — сульфаты облаков и осадков.

Концентрация *нитратов* в осадках находится главным образом в интервале 0.5–4.0 мг/л, хотя в отдельных случаях наблюдаются и более высокие значения. Так, в марте 2005 г. она составляла 7.6 мг/л, а в июне 2013 г. достигала 10.2 мг/л. Средняя доля нитратов в осадках примерно равна сульфатной, а их происхождение также связывают с оксидами азота в воздухе.

Содержание *аммония* невелико из-за аномально высокой растворимости и химической активности аммиака. В диапазоне 0.1–3.2 мг/л примерно 90% значений не превышают 0.7 мг/л. Среднемесячные и среднегодовые (многолетние) величины изменяются незначительно — от 0.2 до 0.5 мг/л. Аммиак, выделяясь повсеместно в результате жизнедеятельности и окислительно-восстановительных реакций, легко взаимодействует с парами воды и другими газами. Время пребывания его в атмосфере оценивается примерно в одни сутки, в отличие от оксидов серы и азота (от 4 до 7 сут).

Содержание *гидрокарбонатов*  $[\text{HCO}_3^-]$  в растворе нередко называют щелочностью. В идеальных условиях (минерализация меньше или равна 5 мг/л) щелочность связана с кислотностью  $[\text{H}^+]$  капель в облаках соотношением:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx K_1 K_2 p / [\text{H}^+],$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — табличные константы равновесия,  $K_1 = 0.045$  моль/л·атм (моль на литр при давлении газа в одну атмосферу),  $K_2 = 3.8 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $p$  — содержание диоксида углерода в воздухе (0.03% = 0.0003 атмосферы).

Средняя многолетняя концентрация гидрокарбонатов близка к единице и регулируется кислотностью осадков, поэтому наметившийся в 1996 г. рост щелочности заметно отражается на уменьшении их кислотности. Естественно, средние за год абсолютно минимальные концентрации  $[\text{HCO}_3^-]$  не совпадают с абсолютно максимальной кислотностью осадков. Такое возможно только в индивидуальных пробах. Главные источники



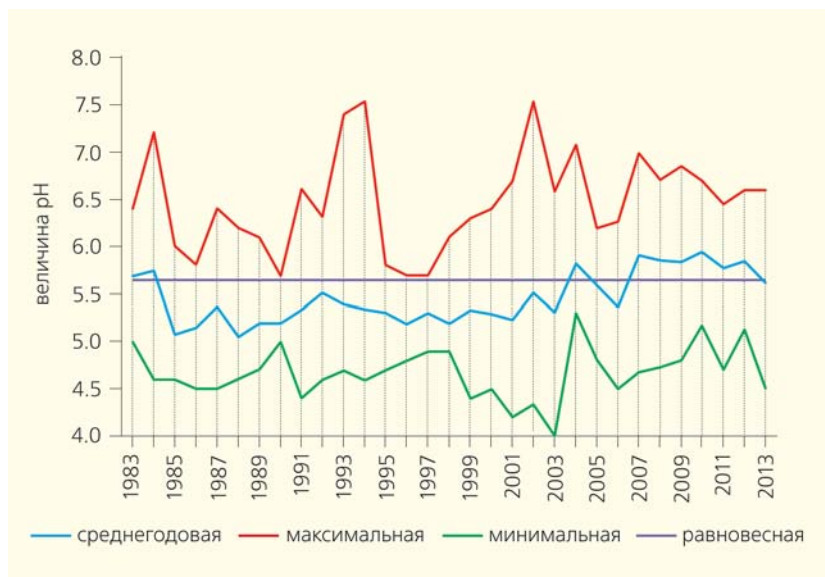
Многолетний ход концентрации гидрокарбонатов.

гидрокарбонатов — углекислый газ и карбонаты аэрозолей. Карбонатная составляющая будет, по-видимому, возрастать с развитием транспортных средств и освоением земель под сельскохозяйственные нужды. При величине  $\text{pH} \geq 4.8$  содержание гидрокарбонатов в осадках стремится к нулю. Максимальные значения щелочности в заповеднике достигают 10 мг/л.

Широко известный рост диоксида углерода в атмосфере происходит в четвертом знаке после запятой, если концентрацию выражать в объемных процентах ( $0.0300 \pm 0.0005\%$ ). Такие отклонения, скорее всего, еще не влияют на изменения химического состава осадков. Незначительно их воздействие и на парниковый эффект. Другое дело, что в связанных с ним моделях по колебаниям климата берутся заведомо высокие содержания углекислого газа. Если над дистиллированной водой повысить концентрацию диоксида углерода до 0.1%, ее величина  $\text{pH}$  снизится до 5.2 (при 18°C); далее при 1% — до 4.9. При равновесном значении 5.7 кислотность атмосферных осадков может возрасти с 2 до 12.6 мкг/л. При такой кислотности современные ракообразные и рыбы гибнут в течение нескольких часов, микроорганизмы и бактерии видоизменяются [3]. Предельно допустимая разовая концентрация углекислоты в рабочей зоне — 1.4%, что в растворе соответствует величине  $\text{pH} = 4.8$ , т.е. гидрокарбонаты в нем будут полностью отсутствовать. Возвращаясь к реальным измерениям, видим, что их взаимное влияние по среднегодовым значениям приходится на значения  $\text{pH} > 5.1$ .

В 2003 г. в отдельном выпадении *кислотность* осадков достигла абсолютно максимального значения  $\text{pH} = 4.0$  (или 100 мкг/л). Перед этим рекордом величина  $\text{pH}$  единичных осадков последовательно в течение четырех лет была ниже 4.5. В настоящее время она близка к 5.0 (в единичных осадках).



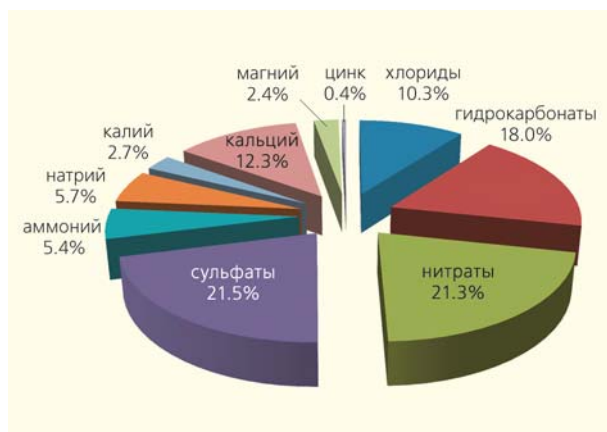


Изменение величины pH осадков в заповеднике.

### Влажные выпадения ионов

Количество вещества, которое вымывается осадками на одном квадратном километре (влажные выпадения) получают умножением концентрации компонента (переменная величина) на сумму выпавших осадков (постоянная), поэтому соотношение между ионами в анализируемом растворе и во влажных выпадениях одинаково.

Выпадения суммы ионов в Приокско-Террасном заповеднике составляют примерно 4 т/км<sup>2</sup> в год. По вкладу отдельных веществ они располагаются в ряд: сульфаты и нитраты (43%), гидрокарбонаты и хлориды (28%), кальций, натрий, аммоний, калий и магний (29%), цинк (менее 0.1%). Три первых иона составляют более 60% суммы выпадений. Около 70% из них приходится на теплый период. Выпадение сульфатной серы не превышает



Среднегодовые выпадения ионов с атмосферными осадками за период 2004—2013 гг.

0.3 т/км<sup>2</sup> в год, что в 6.5 раза меньше критического значения 2 т/км<sup>2</sup> в год. Вместе с тем суммарного азота (нитратного и аммиачного) поступает 0.4 т/км<sup>2</sup> в год, что не только больше нагрузки от серы, но и всего в 2.5 раза ниже критического уровня (1 т/км<sup>2</sup> в год).

**Тренд основных компонентов.** По линейному тренду сумма выпадений в заповеднике уменьшается каждые 10 лет примерно на 1 т/км<sup>2</sup>. Заметные изменения произошли в выпадениях серы и азота. При начальном превышении серы (более 30%) с внедрением газового топлива преобладающими постепенно становятся суммарные выбросы соединений азота. По сравнению с выпадением суммы ионов скорость снижения азота и серы значительно меньше 0.2 т/км<sup>2</sup> за 10 лет, а коэффициенты линейной корреляции — 0.7 и 0.85 соответственно для суммарного азота и серы. В 2010 г. влажные выпадения обоих компонентов и суммы ионов стали синхронно возрастать, что, вероятно, связано с увеличением суммы осадков и с возможным появлением других источников загрязнения (например, пожаров).

По *средним за год* значениям максимальные кислые осадки (pH = 5.05) соответствуют небольшим выпадениям гидрокарбонатов. Минимальное вымываемое количество гидрокарбонатов (в том числе углекислого газа из воздуха) близко к 0.02 т/км<sup>2</sup>, а максимальное — к 1 т/км<sup>2</sup> в год. При естественном фоновом состоянии атмосферы по легко измеряемой величине pH можно оценить содержание гидрокарбонатов и других составляющих карбонатной системы в осадках. Для заповедника коэффициент корреляции между pH и гидрокарбонатами составляет 0.75, и это значит, что они взаимно связаны всего на 56%. Поскольку равновесная величина pH близка к 5.6, возрастание ее от pH = 5.0 считают благоприятным событием.

**Перенос воздушных масс.** В качестве иллюстрации роли переноса воздушных масс при поступлении кислых компонентов на территорию заповедника из последних 20 лет выбраны два года: с абсолютно высокой суммой осадков (2013 г., 894 мм) и с абсолютно низкой (2009 г., 487.2 мм).

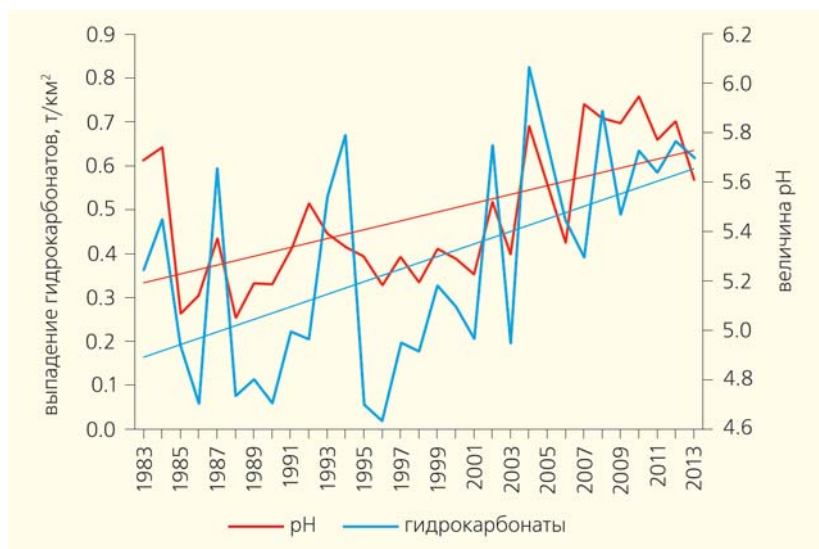
В более сухой год чаще, чем в дождливый, осадки выпадают при полном безветрии (до 10% случаев за год). С юго-западного, южного и юго-восточного направлений повторяемость их поступления примерно одинакова (от 13 до 16.5%). Наибольшее же количество осадков приходит из юго-восточного сектора в сухой год и из северо-северо-восточного — в дождливый. Максимальное количество

во закисленных осадков в обоих случаях поступает с южного и юго-восточного направлений. Все четыре распределения свидетельствуют о более устойчивом состоянии погоды в 2009 г.

В дождливый год повторяемости направлений и большего количества осадков качественно совпадают, но диаметрально противоположны: север—северо-восток и юго-запад—юг—юго-восток. Максимальное число закисленных осадков (до 30%) поступает с востока, т.е. с направления, откуда осадки вообще приходят сравнительно редко (менее 10%). Экстремальные значения количества кислых выпадений находятся в пределах от 2 до 30%.

Следует заметить, что многолетняя роза ветров на метеостанции Серпухов, расположенной вблизи заповедника, выглядит иначе. В январе здесь преобладают юго-западные ветры (число штилей — 10), в июле — северо-восточные (32 штиля), а в целом за год — юго-западные (в среднем 18 штилей).

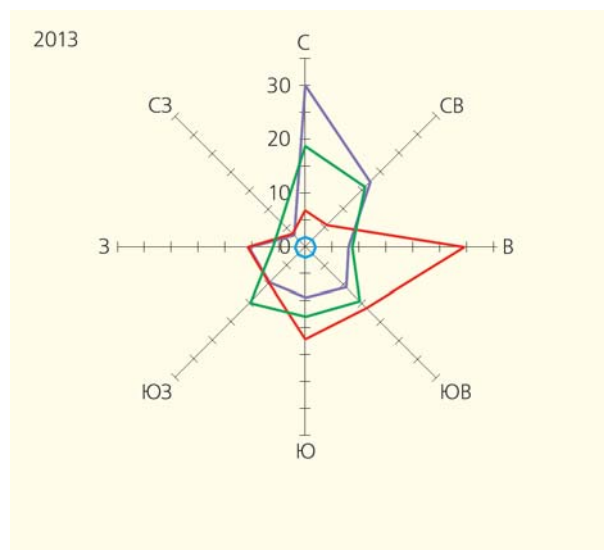
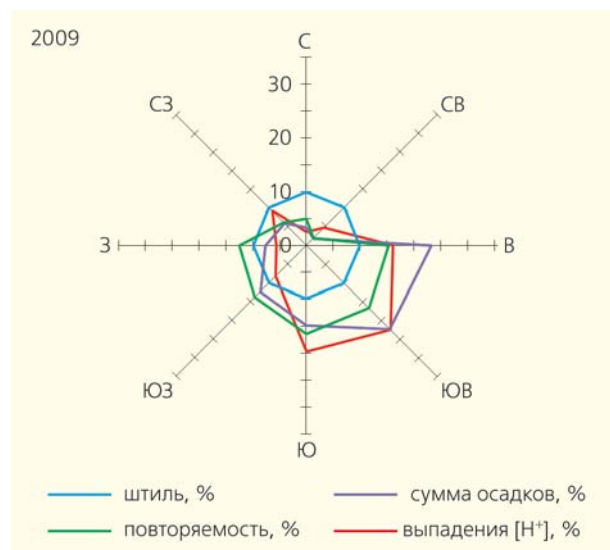
Штиль относится к довольно редким событиям — около 1% случаев в самый дождливый и до 10% в самый сухой год. Но оценить распределения кислотности и величины pH в осадках во время отсутствия ветра также представляется интересным. Минимальная величина pH или максимальная кислотность (январь, июнь и декабрь), как правило, не совпадает с максимальным количеством закисленных выпадений (июль, август), по-



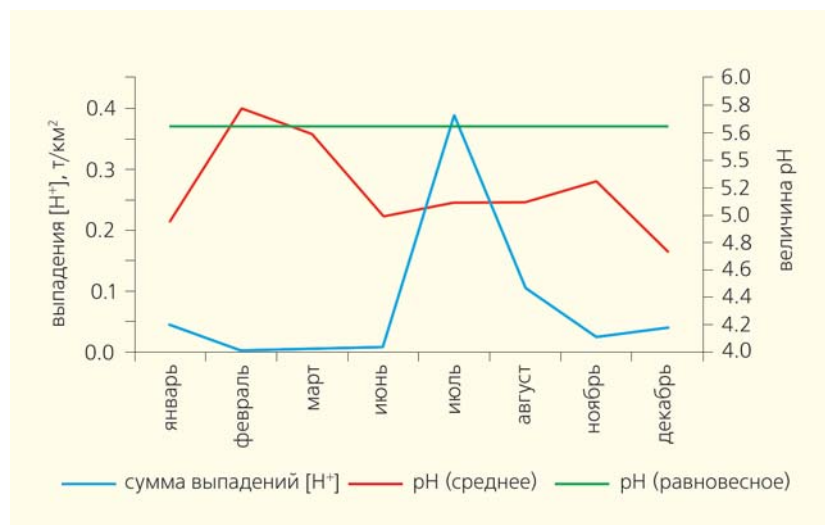
Изменение величины pH и выпадений с осадками гидрокарбонатов (прямыми показаны линии тренда).

скольку определяющая роль принадлежит сумме атмосферных осадков.

Подтверждаются данные прошлых наблюдений о приближении к абсолютно фоновым значениям состава и кислотности осадков в зависимости от их продолжительности и повторяемости. Но проявляется, возможно, еще один фактор — погодный. Кислотность осадков возрастает с повышением температуры за счет увеличения влагосодержания (усиления испарения и роста влагоемкости атмосферы). Получается, что в условиях недостаточного увлажнения обильные дожди способствуют закислению подстилающей поверхности. Однако представленные материалы показы-



Повторяемость по направлениям числа случаев выпадения осадков, их суммы и влажных выпадений кислых компонентов  $[H^+]$  в сухой (2009) и влажный (2013) годы.



Влажные выпадения ионов водорода  $[H^+]$  и pH атмосферных осадков в период отсутствия ветра (штиль).

вают, что присутствие в атмосфере мелких карбонатных частиц, плохо вымываемых осадками, в конце концов приводит к увеличению их щелочности.

#### Колебания климатических характеристик.

В связи с широким интересом к проблемам климата и его колебаниям [4, 5] рассмотрим наблюдаемые изменения химического состава атмосферных осадков. При отборе для этих целей исходных (месячных) данных на результаты измерений было наложено единственное ограничение — проводимость осадков не должна превышать 30 мкСм/см (минерализация 15 мг/л), что делает их глобально и регионально фоновыми. При этом около 300 случаев по каждому компоненту распределяются по нормальной или логнормальной кривой. В качестве опорного параметра принята среднегодовая (реже среднемесячная) величина, отклонения от которой и представлены далее.

При определении тренда в многолетнем ходе компонента наиболее важной представляется оценка его значимости. Для этой цели используют критерий Стьюдента:  $t = [r^2(n - 2)/(1 - r^2)]^{0.5}$ , где  $r$  — коэффициент корреляции ( $r^2 = R^2$  — коэффициент детерминации),  $n$  — число случаев. Тренд имеется, если значение  $t$  будет больше критического, которое при выбранном уровне значимос-

ти определяется по таблице. При уровне значимости 0.05 и числе случаев 31 критическое значение критерия равно 2.0. Это означает, что направленность изменений со временем значима для всех выбранных компонентов (табл.2), кроме месячной и годовой суммы осадков. Однако, если доверительный интервал уменьшить с 95 до 88%, тенденция возрастания с повышением температуры прослеживается и у суммы осадков. Эту связь оценивают по-разному, иногда с абсолютно противоположными выводами [4–7]. Основным источником различий служит расхождение роли двух факторов: связь компонентов и влагосодержания с температурой в пределах одного пункта

и связь в пункте (или районе) с глобальными изменениями температуры через атмосферную циркуляцию. С другой стороны, колебания происходят в пределах факторов, формирующих облака и осадки. Нередко изменения температуры и осадков почти полностью сопряжены с перемещениями воздуха. Так, О.А.Дроздов [6], коррелируя осадки с температурой для отдельных пунктов по годам для разных месяцев, получил отрицательные коэффициенты для летних месяцев. Другими словами, повышение температуры приводило к уменьшению осадков. Однако зимой рост температуры становится причиной увеличения количества осадков. В переходные сезоны изменение знака корреляции происходит примерно по линии снежного покрова (рост температуры — увеличение осадков над снежным покровом; рост температуры — уменьшение осадков при отсутствии снежного покрова). В рассматриваемом случае связь температуры с проводимостью и содержанием сульфатов и хлоридов оказалась отрицательной; с величиной pH, гидрокарбонатами и суммой осадков — положительной.

Сравнительно просто объяснить тесную связь проводимости и сульфатов, поскольку сульфаты преобладают в сумме ионов. Труднее установить причину резкого уменьшения количества самих

Таблица 2

Химический состав осадков в связи с изменениями климатических характеристик

	Температура, °С	Сумма осадков за месяц, мм	Проводимость, мкСм/см	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л
Среднее значение за 31 год	5.3	52.2	15.9	5.4	0.6	2.1	0.6
Уровень надежности (95%)	0.36	3.24	1.44	0.11	0.14	0.43	0.03
Коэффициент корреляции, $r$	0.49	0.30	-0.77	0.68	0.53	-0.89	-0.52
Величина $t$	3.03	1.69	6.50	4.99	3.37	10.51	3.28

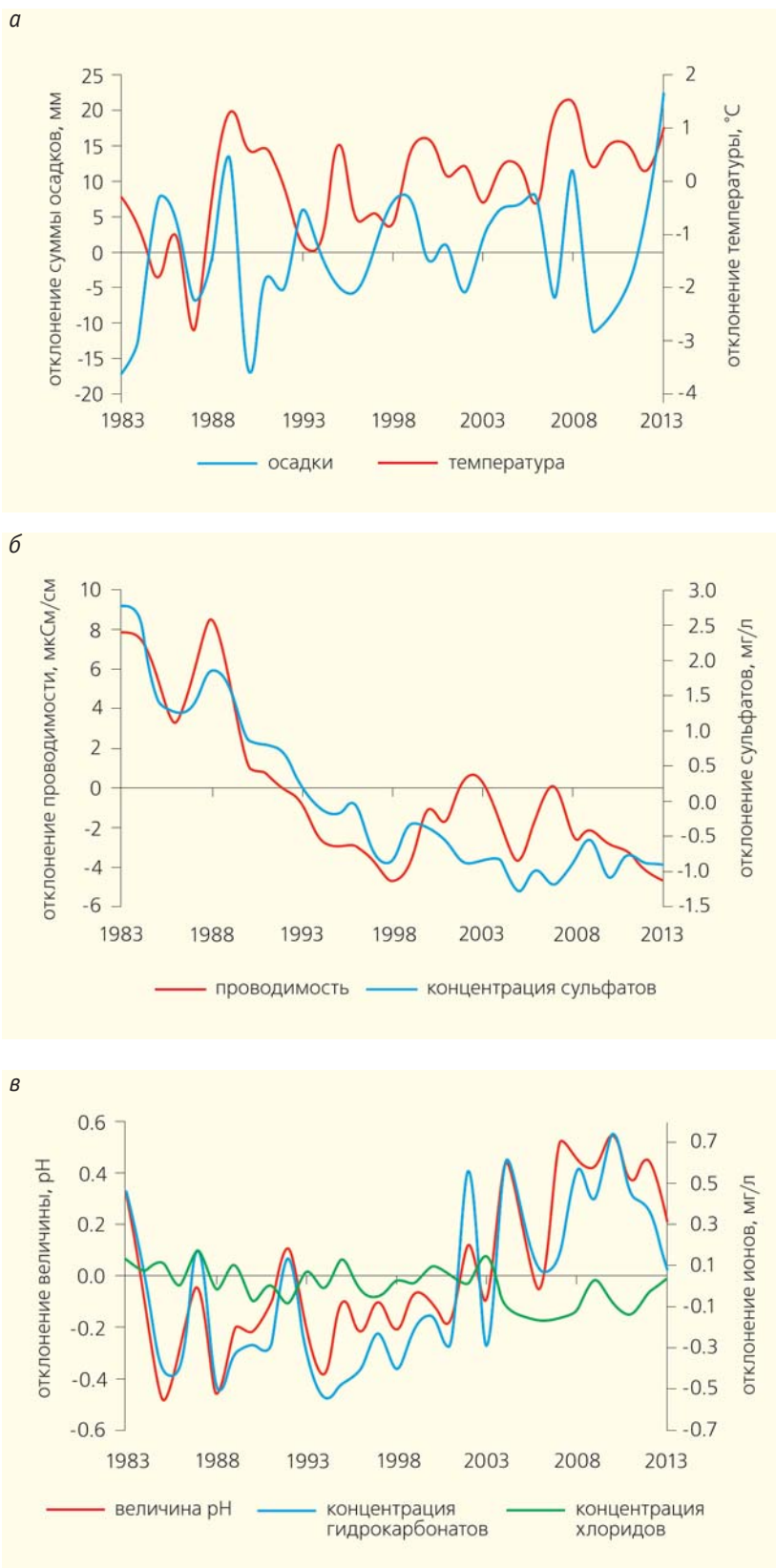


сульфатов с 1983 по 2005 г. Возможно, это результат борьбы с выбросами.

Связь суммы ионов, а также концентрации сульфатов в осадках заповедника с общими выбросами по РФ отсутствует. Коэффициент линейной корреляции сульфатов и диоксида серы составляет 0.46, и относится он к той ветви кривой, где содержание сульфатов изменяется со временем очень слабо.

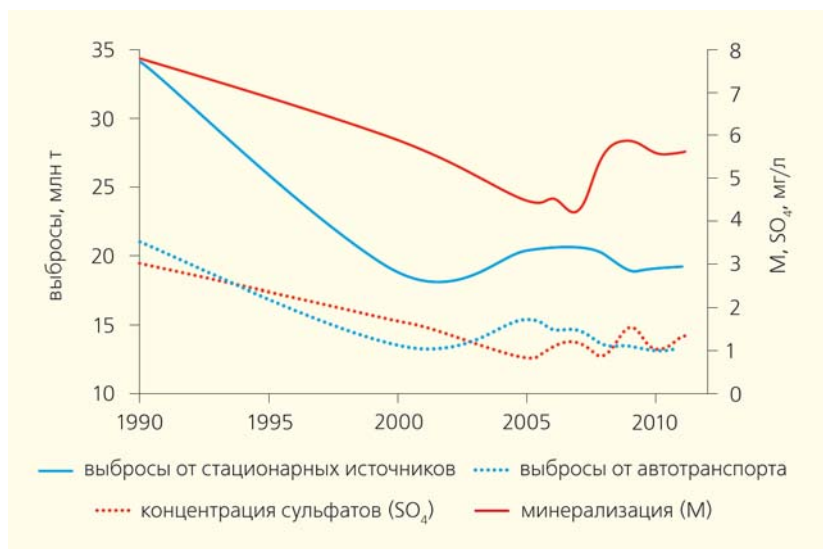
Резкое уменьшение сульфатов могло быть вызвано возрастанием запыленности воздуха, которая благодаря наличию карбонатов уменьшает закисление осадков и приводит к повышению величины pH. Однако коэффициент линейной корреляции в одних и тех же пробах между гидрокарбонатами и сульфатами составляет  $-0.3$ . В то же время более 80% снижения кислотности осадков обеспечивается присутствием именно гидрокарбонатов ( $r = 0.9$ ).

Данные по содержанию хлоридов в осадках заповедника указывают на значимое сокращение выноса «циклических солей», под которыми подразумевают морские аэрозоли. Обычно основная масса хлорида натрия и сульфата магния выпадает недалеко от побережья — максимум в 100-километровой полосе, чему способствуют высокая гигроскопичность и хорошая растворимость этих солей в воде. Оставшиеся морские соли, возможно, служат ядрами конденсации или просто вымываются при сухом и влажном выпадении, создавая на континенте фон хлоридов в осадках около 0.6–1.0 мг/л или 10% суммы ионов. Для абсолютного большинства внегородских станций России, расположенных в лесной и лесостепной зонах, выполняются все три сценария временного хода концентрации хлоридов: их содержание в осадках возрастает, уменьшается либо остается неизменным. По многочисленным исследованиям, интенсивность выноса морских аэрозолей связывают с вол-



Многолетний ход отклонений от средней величины температуры воздуха и месячной суммы осадков (а), проводимости осадков и концентрации сульфатов (б), величины pH, концентрации гидрокарбонатов и хлоридов (в).





Суммарные выбросы по РФ от стационарных источников и автотранспорта в сравнении с минерализацией и концентрацией сульфатов в атмосферных осадках Приокско-Террасного заповедника [1].

нением, прибоем, а также с температурой воздуха и поверхности воды.

По данным о химическом составе осадков вполне определенно можно говорить о возрастании фоновой запыленности воздуха в центре европейской территории России, что, как известно, может привести к изменению радиационных характеристик атмосферы (похолоданию). Эти результаты не согласуются с данными по сульфатам и сумме ионов, содержание которых снижается. Возможно, карбонатов поступает в атмосферу

вого и возрастанием пылевого загрязнения воздуха от региональных и дальних источников.

Исходя из результатов наблюдений за химическим составом осадков и опубликованных данных [7, 8], на территории заповедника следует ожидать наличия временных видовых изменений флоры и, возможно, водной фауны [3].

Очевидно, что ввиду небольшого ряда наблюдений какие-либо определенные выводы о климатической чувствительности химического состава осадков пока делать преждевременно. ■

## Литература

1. Охрана окружающей среды в России в 2012 году. М., 2013.
2. Першина Н.А., Павлова М.Т. Фоновая составляющая атмосферных осадков // Труды Главной геофизической обсерватории им.А.И.Воейкова. 2013. Вып.569. С.116—142.
3. Виноградов Г.А. Процессы ионной регуляции у пресноводных рыб и беспозвоночных. М., 2000.
4. Будыко М.И., Бютнер Э.К., Винников К.Я. и др. Антропогенные изменения глобального климата // Метеорология и гидрология. 1981. №8. С.5—14.
5. Груза Г.В., Ранькова Э.Я. Колебания и изменения климата на территории России // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2003. Т.39. №2. С.166—187.
6. Дроздов О.А., Григорьева А.С. Многолетние циклические колебания атмосферных осадков на территории СССР. Л., 1971.
7. Крышнякова О.С. Пространственно-временная изменчивость температуры воздуха и осадков в природных зонах европейской территории России. Автореферат. дисс. ... канд. геогр. наук. СПб., 2010.
8. Оценка влияния изменения режима вод суши на наземные экосистемы / Под ред. Н.М.Новиковой. М., 2005.