

Peculiarities of the Diatom Valve Chemical Composition (Inorganic Components) Study by Electron Probe X-Ray Microanalysis

L.A. Pavlova*, L.L. Tkachenko, A.V. Goreglyad, M.I. Kuzmin

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Favorsky str., 1A, Irkutsk, 664033; *e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Received: November 09, 2013; Accepted: April 09, 2014

The authors have studied diatom valves from Hovsgol (Mongolia) and Baikal (Russia) lakes by electron-probe microscopy and electron probe x-ray microanalysis (EPMA). The procedure to determine chemical composition of diatoms via wave and energy-dispersive spectrometers has been developed. The obtained composition of diatoms from Lake Baikal indicates that Al, Fe, Mg and Ca contents vary down core following the variations of biogenic, while aluminum contents increases with the age of sediment. The composition of diatoms from Hovsgol Lake depends on their preservation. Some elements show that the diatoms with a good preservation contain less inorganic components while the valves with poor preservation the elemental concentrations increase. Intervals with a poor preservation are thin (1-3 cm thick) resulting most likely from short-term periods of climatic instability. Silica content shows smooth transitions from periods with satisfactory diatom preservation to the periods marked by a poor preservation of diatom valves. The number of intervals with a poor preservation increases with the depth.

Keywords: diatom valves, chemical composition, electron probe x-ray microanalysis

Особенности изучения элементного состава (неорганических компонентов) створок диатомовых водорослей методом РСМА

Л.А. Павлова*, Л.Л. Ткаченко, А.В. Горегляд, М.И. Кузьмин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Фаворского, 1А, Иркутск, Россия, 664033; *e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Поступила: 09 ноября 2013 г; Принята в печать: 09 апреля 2014 г

Створки диатомовых водорослей из озер Хубсугул (Монголия) и Байкал (Россия) изучались методами электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Разработана методика определения химического состава створок диатомовых водорослей с помощью волновых и энергодисперсионного спектрометров. Полученные результаты определения состава створок диатомовых водорослей оз. Байкал свидетельствуют о том, что содержание Al, Fe, Mg и Ca в них меняется по разрезу с изменением содержания в осадке биогенного кремнезема, а содержание алюминия возрастает с увеличением возраста осадка. Состав створок диатомовых водорослей оз. Хубсугул зависит от их степени сохранности. Для некоторых элементов замечено, что створки с хорошей сохранностью содержат меньшие концентрации неорганических компонентов, а в створках с плохой сохранностью содержание элементов повышается. Интервалы с плохой сохранностью створок имеют небольшую мощность (1-3 см), скорее всего из-за кратковременности периодов климатической нестабильности. Содержание кремния в створках говорит о плавных переходах от периодов с удовлетворительной сохранностью створок к периодам, где створки имели плохую сохранность. Отмечается увеличение интервалов с плохой сохранностью створок с увеличением глубины опробования.

Ключевые слова: диатомовые водоросли, элементный состав, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ

Введение

Одной из важнейших задач современной науки является изучение глобальных изменений окружающей среды и климата Земли в прошлом

и настоящем. Прогнозировать состояние окружающей среды и климата Земли невозможно без получения и расшифровки подробных летописей климата, записанных в осадках морей,

океанов, континентальных водоемов также как в наземных осадочных комплексах, лессовых образованиях и антарктических ледниках. Для континентов интерес представляют непрерывные долговременные записи, хранящие индикаторы климатических изменений. Байкальская рифтовая зона богата осадочным материалом, сосредоточенным в расположенных здесь озерах Байкал и Хубсугул. В этом материале записана история за более чем 30-миллионов лет геологических и климатических изменений в Центральной Азии. Непрерывные долговременные записи для континентов представляют интерес как индикаторы, хранящие климатические изменения. В последнее время ведется интенсивное изучение осадков этих крупнейших озер [1]. Для байкальской воды новая концепция растворения биогенного кремнезема, основанная на расчетах его термодинамических свойств по химическому составу створок диатомовых водорослей, объясняет стабильность концентрации кремния в физико-химической модели озера [2].

Литологическое и первичное описание осадков озера Хубсугул выявило в них огромное количество диатомовых водорослей [3]. Элементный состав диатомей может дать уникальную информацию об изменении среды их обитания, а значит и об изменении климата и окружающей среды Евразийского континента.

Цель настоящей работы – разработка методики изучения створок диатомовых водорослей и их элементного состава для выявления принципиально новых геохимических индикаторов, характеризующих изменения палеоклимата в изучаемых регионах, и возможной экстраполяции полученных данных на Центральную Азию.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются створки диатомовых водорослей, извлеченные из озер Байкал (Россия) и Хубсугул (Монголия). Для решения поставленной задачи важен выбор конкретного типа водорослей, пригодных для изучения. Среди байкальских диатомовых определяли состав створок водорослей типа *A. baicalensis* и *Stephanodiscus* sp. Из диатомовых водорослей озера Хубсугул выбрали для изучения створки водоросли типа *Cyclotella ocellata*, которые при изучении распространенности диатомовых водорослей в озере оказались представительными на всех глубинах опробования (90 % от всего видового состава диатомей, встречаемых в осадке).

Метод исследования выбран с учетом микронных размеров створок. Для определения химического состава створок любым макрометодом аналитической химии необходимо набрать достаточную массу материала, что составляет огромное число створок. Метод РСМА [4] дает возможность проводить исследования объектов микронных раз-

меров и изучать химический состав в 10^{-13} г вещества, что позволяет определять содержание неорганических компонентов в каждой отдельно взятой створке, причем в нескольких точках.

Исследование створок проводили на электронно-зондовых рентгеноспектральных микроанализаторах JCXA-733 и JXA8200 (JEOL Ltd., Япония) и электронном микроскопе Quanta 200. Изучали створки диатомовых водорослей в режиме электронного микроскопа в обратно рассеянных и вторичных электронах, а также с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) и спектрометров с волновой дисперсией (ВДС), используя программное обеспечение микроанализаторов. Определение состава створок проводили по разным методикам. Управление съемкой и пересчет регистрируемых относительных интенсивностей в концентрации при регистрации излучения на волновых спектрометрах проводили на микроанализаторе JXA8200, используя ZAF-метод учета матричных эффектов из программного обеспечения прибора [5], а на JCXA-733 по оригинальной расчетно-управляющей программе MARSHALL [6] PAP методом [7]. Коэффициенты поглощения рассчитывали в первом случае по Heinrich [8] и в программе MARSHALL по Маренкову [9]. Интенсивность фона определяли при измерениях на JCXA-733 расчетным способом [10] и на микроанализаторе JXA8200 измеряли с двух сторон от аналитической линии. Определение состава створок с помощью ЭДС проводили, используя программное обеспечение микроанализатора JXA8200 для ЭДС (программа EDS SemiQuantitative Analysis).

Результаты исследования и их обсуждение

Подготовка створок диатомовых водорослей к анализу, являясь крайне трудоемким процессом для макрометодов [11, 12], значительно упрощается для РСМА, хотя и в этом случае требует внимания и особой тщательности. Упрощение связано с возможностью предварительного (в режиме электронного микроскопа) просмотра изображения изучаемой створки во время анализа и выбора на ней места, свободного от терригенной составляющей. Пробу створок современных диатомовых водорослей Байкала готовили, фиксируя 70 % этиловым спиртом. После полного обесцвечивания водоросли отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Затем для избавления от органики их обрабатывали по стандартной методике [13]. Каждую створку байкальских диатомовых пропитывали каплей эпоксидной смолы, после застывания смолы разрезали створку по нужному сечению и монтировали в брикетный шлиф [2]. Полированная поверхность такого шлифа показана на рис. 1а. Створки диатомовых водорослей озера Хубсугул получали из образца в 5 мг, который го-

товили следующим образом. На 12 часов образец заливали 50-ю мкл дистиллированной воды, высушив его предварительно в термостате в течение суток при температуре 60 градусов. Затем, удалив пипеткой воду, добавляли 100 мкл пирофосфата натрия (5% раствор) и в течение 1.5 – 2 часов подогревали в термостате до 50 градусов. Далее, трижды промыв осадок дистиллированной водой (путем центрифугирования в течение 1 минуты на скорости 12 тыс. об./мин), разводили его в 500 мкл дистиллированной воды. Для изучения методом РСМА створки диатомовых а) заливали эпоксидной смолой в виде полированных брикетных шлифов и б) осаждали на подложку. Для изготовления брикетного шлифа створки особым способом [14, 15] пропитывали эпоксидной смолой и полировали на алмазных пастах. Для осаждения створок на поверхность подложки взвесь объемом 5 мкл с помощью пипетки наносили на латунную или медную подложку с полированной поверхностью и высушивали. Обеспечение электропроводности поверхности, как брикетных шлифов, так и осажденных створок обеспечивали вакуумным напылением золота или углерода. Изображение осажденных на подложку створок приведено на рис. 1б и 1в.

Проверку чистоты изучаемых створок специально проводили в режиме электронного микроскопа, рассматривая створки при разных увеличениях, выявляя в них наличие областей свободных от посторонних примесей. На рис. 2 показаны примеры створок, на которых проводили измерения содержания неорганических компонентов. На снимках створок видны области, очищенные от терригенной составляющей, на которых можно измерять состав. Области определения состава выделены квадратами.

Оптимальные условия анализа

Биологические образцы при РСМА, как правило, неустойчивы под действием электронного пучка. Исключить или учесть искажение аналитического сигнала за время анализа можно, выбрав оптимальные условия возбуждения и регистрации излучения по зависимости интенсивности рентгеновского излучения со временем. Оказалось, что при плотности потока электронов не более $2,54 \text{ мкВт/мкм}^2$ в течение минуты аналитический сигнал от поверхности створки диатомовой водоросли не искажается под действием электронного зонда. Этого времени достаточно для проведения измерения. Оптимальными условиями измерения осажденных на подложку образцов можно считать те, при которых излучение подложки не возбуждается, то есть наличие подложки не влияет на величину аналитического сигнала. На рис. 3 показаны спектры, полученные от створки при разных ускоряющих напряжениях (E_0) и токах электронного зонда (i_3).

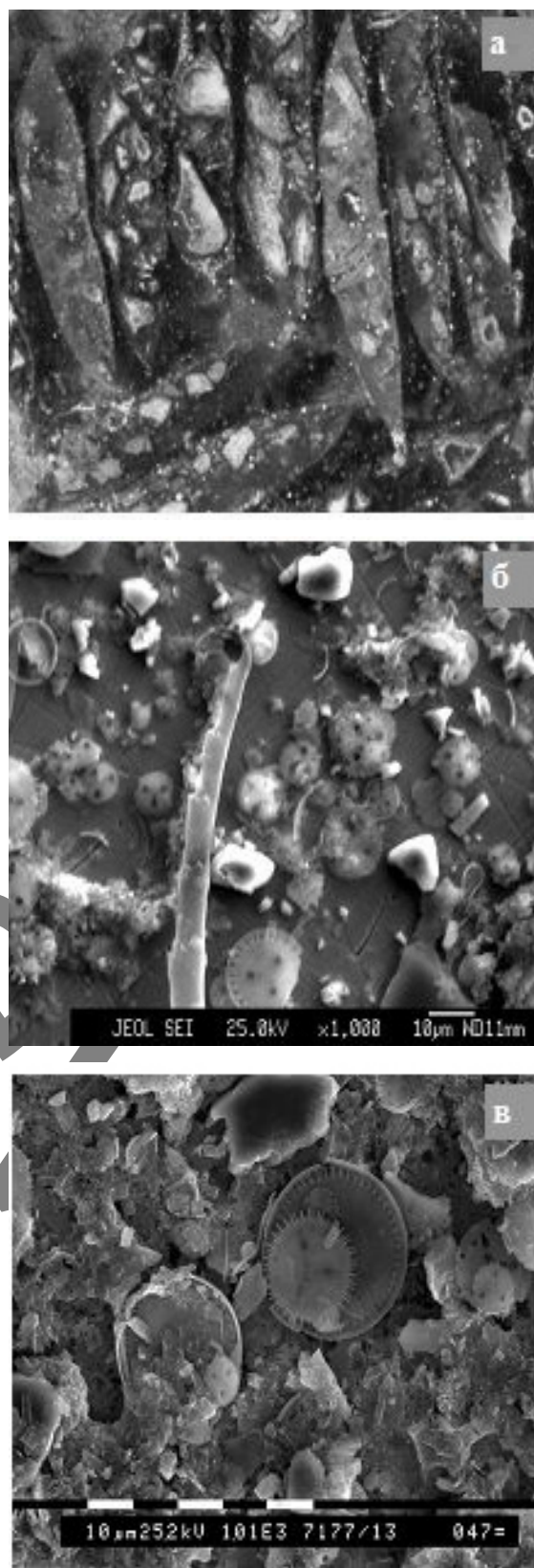


Рис.1 Изображение в оптическом микроскопе (а) поверхности брикетного шлифа с диатомовыми водорослями из Байкала; изображение во вторичных электронах высушенных на подложках каплей со створками диатомовых водорослей из озера Хубсугул, полученное при увеличении 1000-крат с помощью микро-анализатора JXA8200 (б) и электронного микроскопа Quanta 200 (в).

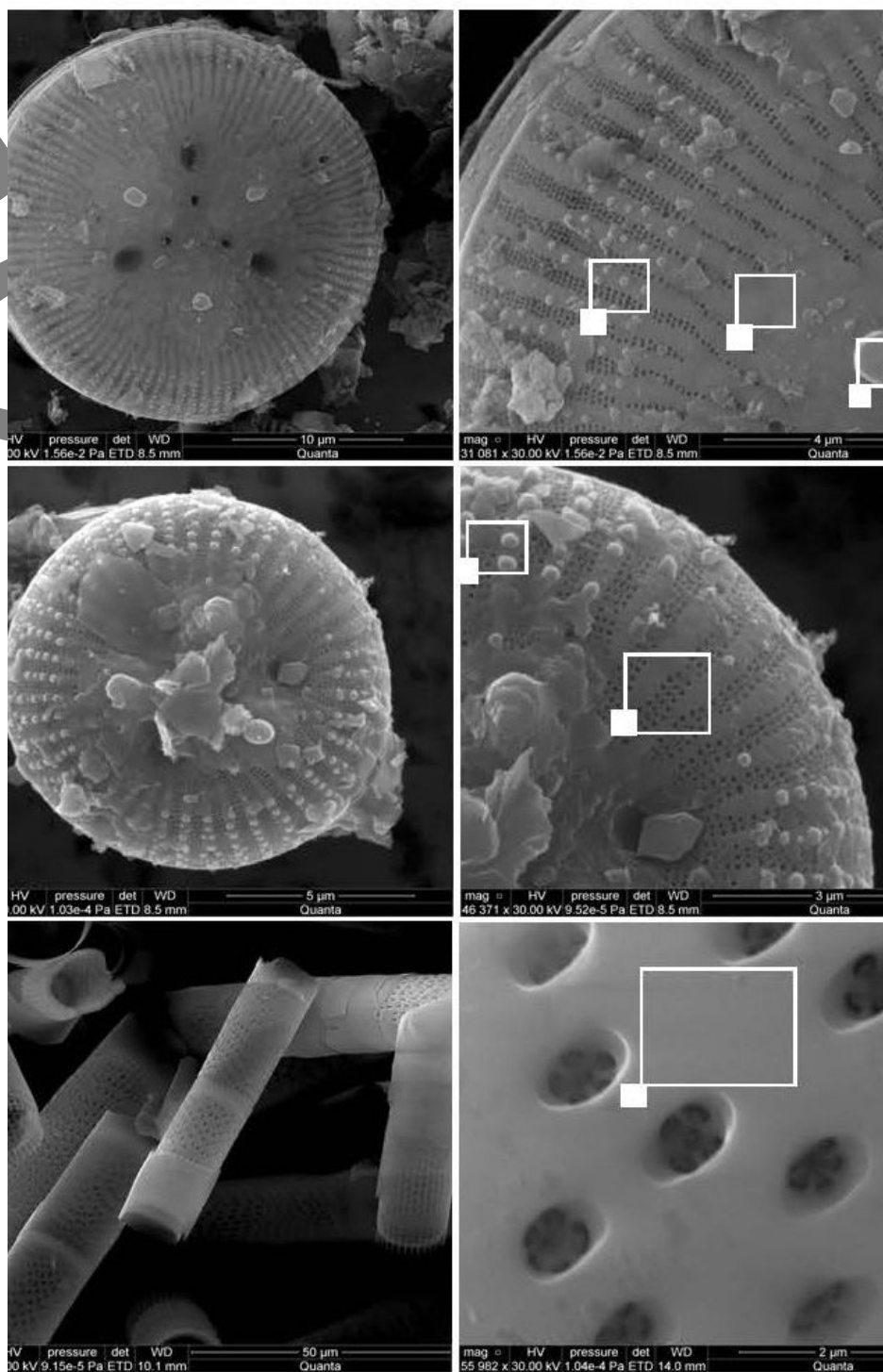


Рис.2 Изображение во вторичных электронах створок диатомовых водорослей из озера Хубсугул, полученное с помощью электронного микроскопа Quanta 200. Квадратами обозначены области, выбранные для определения состава створок.

Хорошо видно, что при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда 2 нА, медная подложка не возбуждается (интенсивности линий меди на спектре отсутствуют).

Измерения и расчеты

Химический состав створок диатомовых водорослей Байкала определяли с помощью волновых

и энергодисперсионного спектрометров на микроанализаторах JCSA-733 и JXA8200. Створки из Хубсугула изучали на микроанализаторе JXA8200. Метрологические характеристики методик определения состава створок рассчитывали (табл. 1), определив оптимальные условия измерения. Воспроизводимость оценивали по 10 измерениям. Полученные результаты соответствуют II категории анализа [16, 17].

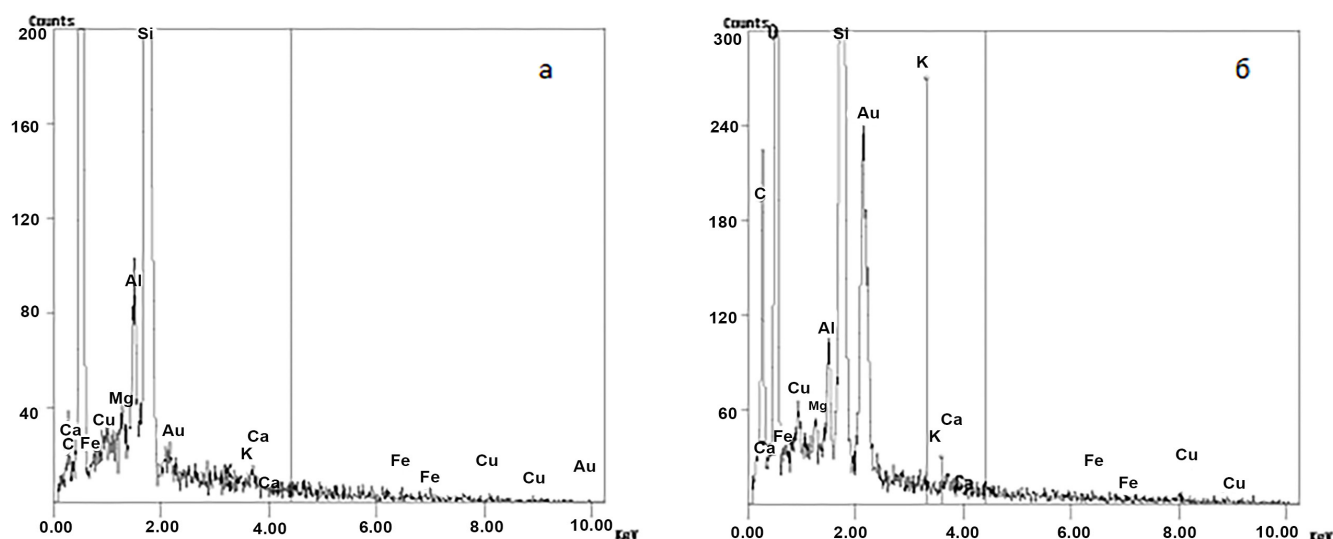


Рис.3 Рентгеновские спектры, зарегистрированные от створки диатомовой водоросли типа *Cyclotella ocellata* из озера Хубсугул при разных условиях измерения: а – ускоряющее напряжение $E_0=10\text{ kV}$, ток зода $i_b=2\text{ nA}$; б – $E_0=10\text{ kV}$, $i_b=20\text{ nA}$.

Химический состав створок диатомовых водорослей Байкала типа *A. baicalensis* и *Stephanodisus sp.*, полученный с помощью волновых спектрометров на микроанализаторе JCXA-733, приведен в табл. 2. В створках содержится не только кремний, но и другие элементы, в частности алюминий. Содержание алюминия в створках возрастает с увеличением возраста осадка, из которого они извлечены. По данным химического анализа [2] кремния в створках больше, чем при определении методом РСМА. Различие данных химического и РСМА анализа легко можно объяснить сложностями очистки створок диатомовых для химического анализа ввиду малых размеров отдельных створок. Полученные составы створок диатомовых использовали при определении изобарно-

изотермического потенциала биогенного кварца [2].

Створки диатомовых водорослей из Байкала типа *A. baicalensis* и *Stephanodisus sp.* значительно крупнее, чем створки диатомовых типа *Cyclotella ocellata* из Хубсугула. В полированном виде длина поверхности створки диатомовой типа *Cyclotella ocellata*, пригодной для исследования, не превышает 10-15 микрон и при токах зонда, необходимых для проведения РСМА с помощью волновых спектрометров, частицы “тонут” в эпоксидной смоле.

В связи с вышесказанным была разработана специальная методика по изучению створок диатомовых типа *Cyclotella ocellata* с помощью энергодисперсионного спектрометра. Использование ЭДС позволяет измерять интенсивности рентге-

Таблица 1. Метрологические характеристики методик РСМА створок диатомовых водорослей для микроанализаторов JCXA-733 и JXA8200

Метрологические характеристики	Методика	
	JCXA-733 (ВДС)	JXA8200 (ЭДС)
$\sigma_r = 100 \cdot 0.02 \cdot C^{0.8495}/C$ [16]	0.96%	1.06%
$\Delta C = 1.96 \cdot s/\sqrt{n}$	0.87%	0.91%
$C_{\min} = FC^{cs} \frac{\sqrt{2}t(p,f)}{\sqrt{n\tau I_l^{cs}}} \sqrt{\frac{I_{bg}^{cs}}{I_l^{cs}}}$ [18]	0.08 масс. %	0.09 масс. %

Примечание. σ_r – относительное стандартное отклонение; C – концентрация элемента в образце сравнения, выраженная в массовых процентах; ΔC – доверительный интервал для среднего значения при 95% статистической достоверности; s – среднеквадратическое отклонение; $C_{\min}$ – предел обнаружения; F – фактор учета матричных эффектов; C^{cs} – концентрация элемента в образце сравнения, выраженная в массовых процентах; t – коэффициент Стьюдента; n – число измерений; I – интенсивность излучения в образце сравнения; индексы l и bg соответствуют линии и фону; τ – экспозиция; p и f – соответствующие вероятности.

Таблица 2. Химический состав диатомовых водорослей из озера Байкал (масс. %)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
<i>A. baicalensis</i>	98.90	0.08	н.о.	0.11	н.о.	0.40	н.о.	н.о.
	66.70	0.27	3.09	н.о.	0.08	0.14	0.19	0.13
	15.90	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.08	н.о.
	70.10	н.о.	0.14	н.о.	н.о.	0.10	н.о.	н.о.
	58.60	н.о.	2.14	0.11	н.о.	0.09	0.13	н.о.
	32.10	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.08	0.09	н.о.
	69.10	0.23	0.42	н.о.	0.14	0.21	0.37	0.18
	70.70	0.19	0.26	0.10	0.09	н.о.	0.08	н.о.
<i>Stephanodiscus</i> sp.	51.60	1.84	0.30	н.о.	0.26	0.30	0.11	0.43
	59.90	2.10	0.51	н.о.	0.37	0.25	0.58	0.65
	61.80	0.21	0.30	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.14
	46.10	1.19	0.57	н.о.	0.18	0.71	0.36	0.31
	52.60	0.55	0.16	н.о.	н.о.	0.11	0.14	н.о.
	55.50	4.41	0.39	н.о.	н.о.	0.08	0.64	0.08
	68.60	0.18	0.13	н.о.	0.09	0.19	0.33	0.22

Примечание. Измерения выполнены на брикетных шлифах с помощью микроанализатора JСХА733. н.о. означает не обнаружено

новского излучения при токах зонда на порядок ниже, чем при измерениях с помощью волновых спектрометров и, кроме того, в этом случае возможно определение состава неполированных поверхностей. Измерение состава на ЭДС проводили в течение 60 сек, при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе электронного пучка 2 нА. По разработанной методике определяли также состав створок диатомовых из Байкала, подготовленных осаждением на подложку. При определении состава с помощью ЭДС на створках, осажденных на подложку, без потери в точности и правильности в несколько раз сокращается время подготовки проб к анализу. Метрологические характеристики (табл.1) предложенной методики для измерения состава створок диатомовых водорослей с использованием энергодисперсионного спектрометра (JXA8200 ЭДС) незначительно отличаются от полученных для методики с волновыми спектрометрами (JСХА-733 ВДС).

Концентрации неорганических компонентов в створках диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata* из озера Хубсугул, определенные по разработанной методике, приведены в виде графиков изменения их с глубиной опробования на рис. 4. Здесь же показаны графики изменения с глубиной опробования количества диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata*, содержания биогенного кремния (SiO_{2bio}) и диатомового ила. Проследивание концентраций элементов в створках в зависимости от их сохранности позволило выявить связь хорошей сохранности створок с повышенным содержанием кремния. Это говорит о бурном росте и развитии диатомовых водорослей и соответственно о благоприятных климатических условиях

в эти периоды, что подтверждается результатами спорово-пыльцевого анализа [19]. Интервалы границ степь/лес, определенные по результатам спорово-пыльцевого анализа [19], совпадают с интервалами, выделенными нами по изменению концентраций в створках диатомей (рис. 4). Интервалы с плохой сохранностью створок, имеют небольшую мощность (1-3 см) что, скорее всего, говорит о кратковременности периодов климатической нестабильности. С глубиной отмечается увеличение интервалов с плохой сохранностью створок. Изменение содержания кремния позволяет сказать, что переходы от периодов с удовлетворительной сохранностью створок к периодам с плохой сохранностью происходили плавно. Для алюминия с глубиной прослеживается незначительное, но стабильное повышение содержаний. Отмечено, что створки, имеющие хорошую сохранность, имеют пониженные содержания железа. Содержание Na₂O, K₂O, MgO и CaO в створках повышается с глубиной опробования.

Заключение

Разработана методика определения химического состава створок диатомовых водорослей из озер Байкал и Хубсугул методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Полученные по разработанной методике результаты свидетельствуют о том, что содержание Al, Fe, Mg, Ca в створках диатомовых водорослей озера Байкал меняется по разрезу с изменением содержания в осадке биогенного кремнезема. Содержание алюминия в них возрастает с увеличением возраста осадка.

Для створок диатомовых водорослей озера

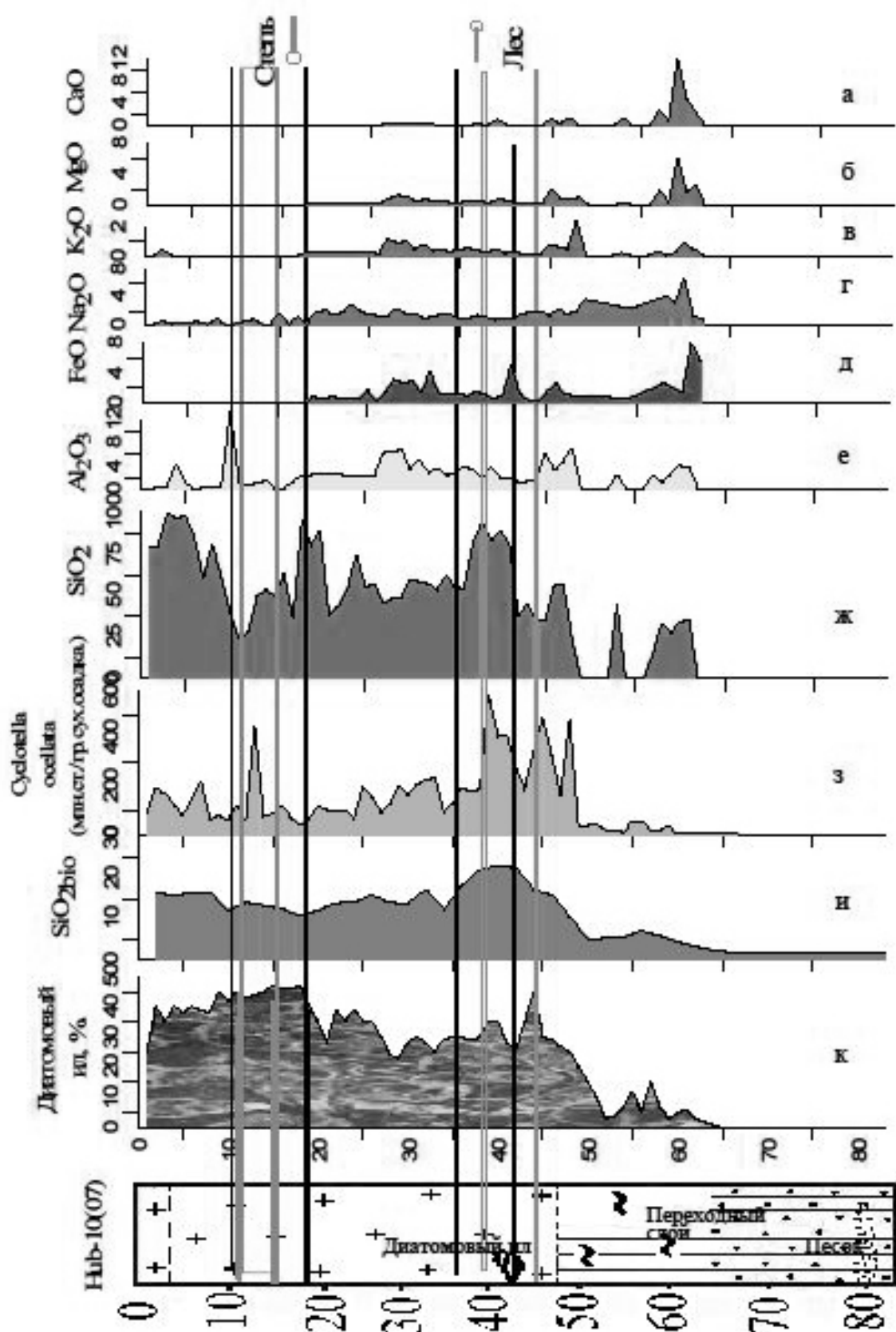


Рис.4 Изменение с глубиной опробования: содержания (масс. %) неорганических компонентов (а-ж) в створках диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata*; количества диатомовых водорослей типа *Cyclotella ocellata* (з); концентраций биогенного кремния (и) и диатомового ила (к). Диапазон границ степь/лес выделен по результатам спорово-пыльцевого анализа [19].

Хубсугул замечены, учитывая данные возрастных датировок, изменения содержания неорганических компонентов с глубиной опробования и в зависимости от сохранности створок.

Сопоставление результатов с литературными данными спорово-пыльцевого анализа [19] показало прямую корреляцию результатов. Такое совпадение не может быть случайным и подтверждает перспективность используемого в данной работе метода исследования.

Информацию о содержании элементов в створках диатомовых водорослей, извлеченных из донных отложений, можно использовать для палеоклиматических реконструкций, поскольку особенности элементного состава диатомовых водорослей, как, впрочем, и любых организмов, связаны с состоянием среды их обитания.

Литература

- Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Каваи Т., Вильямс Д., Бычинский В.А., Кербер Е.В., Кравчинский В.А., Безрукова Е.В., Прокопенко А.А., Гелетий В.Ф., Калмычков Г.В., Горегляд А.В., Антипин В.С., Хомутова М.Ю., Сошина Н.М., Иванов Е.В., Хурсевич Г.К., Ткаченко Л.Л., Солотшина Е.П., Йошида Н., Гвоздков А.Н. Глубоководное бурение на Байкале – основные результаты. Геология и геофизика, 2001, 42(1-2), 8-34.
- Левина О.В., Бычинский В.А., Пройдакова О.А. и др. Химический состав и геодинамические свойства створок диатомовых применительно к процессам осаждения-растворения биогенного кремнезема в озере Байкал. Геология и геофизика, 2001, 42, 319-328.
- Прокопенко А.А., Кузьмин М.И., Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Гвоздков А.Н., Солотчин Р.А. Изменение состава донных осадков озера Хубсугул как показатель изменений климата в байкальском регионе на рубеже 15-14 тыс. лет назад. Доклады РАН, 2003, 390(1), 109 – 112.
- Reed S. J.B. Electron-microprobe microanalysis and scanning microscopy in geology. M.: Technosphere, 2008. 232 pp.
- Instruction. Software of electron-probe microanalyzer JXA8200. Spec. publ. 2006.
- Канакин С.В., Карманов Н.С. Программное обеспечение электронно-зондовых микроанализаторов MAP-3 и MAP-4 для IBM PC Тез. докл. III Всерос. и VI Сибирской конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 1998, с. 67.
- Pouchou J. L and Pichoir F. A new model for quantitative x-ray microanalysis. Part 1. Applications to the analysis of homogeneous samples. *Recherche Aerospatiale*. 1984, 3, 13-38.
- Heinrich K.F.J., Proc. of 11th Intern. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis. Canada: Ontario Univ. Press. 1987, p. 67.
- Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекоменда-
- ции. Л.: Машиностроение, 1982. 101 с.
- Карманов Н. С., Канакин С.В. (2002) Моделирование тормозной составляющей фона в РСМА с волновой дисперсией. Тез. докл. IV Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, 2002, с. 34.
- Калмычков Г.В., Кострова С.С., Гелетий В.Ф., Ткаченко Л.Л., Рахлин В.И. Способ выделения створок диатомовых водорослей из донных осадков для определения их кислородного изотопного состава и реконструкции палеоклимата. Геохимия, 2005, 12, 1358–1360.
- Morley, D.W., Leng, M.J., Mackay, A.W., Sloane, H.J., Rioual, P., Battarbee, R.W. Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. *Journal of Paleolimnology*. 2004, 31, 391–401.
- Mortlock R.A., Froelich Ph.N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments. *Deep-Sea Research*, 1989, 36(9), 1415-1426.
- Paradina L.F., Suturin A.N., Kulikova N.N., Saibatalova Ye.V. Sample preparation and ICP-MS chemical analysis of baikalian sponges. Proc. of 5th Internat. Conf. on the Analysis of Geological and Environmental Materials, Rovaniemi, Finland, 2003, p. 133.
- Павлова Л.А., Павлов С.М., Парадина Л.Ф. и др. Изучение представителей флоры и фауны Байкала методами электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии. Экологическая химия. 2004, 13(4), 249-256.
- Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. GeoPT1. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories - report on round 1 (July 1996). Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1996, 20, 295-325.
- Остроумов Г.В. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов. М.: Недра, 1979. 400 с.
- Бернер А.И., Гимельфарб Ф.А., Ухорская Т.А. Метрологические аспекты рентгеноспектрального микроанализа. *Журн. аналит. химии*. 1982, 37, 338–348
- Prokopenko A.A., Khursevich G.K., Bezrucova E.V., Kuzmin M.I., Boes X., Williams D.F., Fedenya S. A., Kulagina N. V., Letunova P.P. & Abzaeva A., Pale environmental proxy records from Lake Hovsgol, Mongolia, and a synthesis of Holocene climate change in the Lake Baikal watershed, Quatern. Res. 2007, 68, 2-17.