**Приложение 2. Методики пробоподготовки материала**

1. *Методика электронно-микрозондового анализа стекла и минералов пепловых частиц и пемз*

Перед анализом от индивидуальных пемзовых лапиллей откалывался кусок размером примерно1х1х0,5 см и заливался в эпоксидную смолу в вакууме. Одна сторона эпоксидной шашки сошлифовывалась и полировалась на алмазных пастах для дальнейших электронно-микрозондовых и электронно-микроскопических исследований. В случае необходимости удаления избыточного количества вскрывающихся в процессе шлифовки и полировки пор, обрабатываемая поверхность повторно пропитывалась эпоксидной композицией в вакууме.

Для выделения стекловатых частиц из тефры почвенно-пирокластических отложений тефра выделялась и отмывалась от органических примесей. Частицы размером более 100 мкм отбирались вручную под бинокулярным микроскопом и монтировались на скотч. Более мелкая фракция высыпалась на скотч и равномерно распределялась в виде дорожки. В таком виде препараты заливались эпоксидной композицией в шашки, поверхность которых шлифовалась и полировалась алмазными пастами. После шлифовки поверхность шашек пропитывалась эпоксидной композицией в вакууме для удаления наиболее крупных пор. Идентификация минералов производилась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) по результатам количественного и качественного анализов методом энерго-дисперсионной спектрометрии (ЭДС).

Исследование состава стекла и минералов выполнено по единой методике электронно-зондовым методом на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN MIRA 3LMU (Tescan Orsay Holding) в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований в ИГМ СО РАН. СЭМ оснащён энергодисперсионной системой (ЭДС) микроанализа AZtec Energy (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd), включающей кремний-дрейфовый детектор рентгеновского излучения XMax-50. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток зонда - 1нА при диаметре зонда 10 нм, живое время накопления (live acquisition time) спектра - 60 сек. Анализ производился путем сканирования площадок, размером не менее 5х5 мкм2, чтобы избежать искажения результатов, обусловленного миграцией ионов щелочных металлов, прежде всего натрия, от места воздействия электронного пучка высокой плотности [Morgan, London, 2005 и ссылки в ней]. В качестве аналитического сигнала использовали интенсивность линий *K*-серии анализируемых элементов. Расчет концентраций, учет наложений и матричных эффектов производился с помощью программного обеспечения Aztec Energy в режиме «все элементы анализируемые». В этом режиме мы определяли содержания всех элементов, в том числе кислорода. Окончательный отчёт по каждой аналитической сессии получали с помощью специальной программы генерации отчётов [Канакин, 2011], модифицированной для создания отчётов для программного комплекса Aztec Energy. Отчёт представляет собой файл электронной таблицы, содержащий данные анализа в виде концентраций элементов (массовые и атомные), содержание компонентов в случае окисных материалов (кислород вычисляется по стехиометрии), формульные единицы для автоматически идентифицируемых минералов.

Анализ стекла пепловых частиц и основной массы пемз производился сканированием 3 - 6 площадок в пределах поля зрения, не превышавшего 500х500 мкм2. При анализе пеплов анализировалось 5 – 7 частиц. Результаты анализов площадок в пределах одной частицы усреднялись. Так как на качество анализа при исследовании методом ЭДС влияет общий наклон поверхности образца, для проверки правильности анализов стекол производился контрольный анализ кристаллов плагиоклаза или пироксена, включенного в это стекло или находящегося в непосредственной близости от места анализа. Удовлетворительными считались анализы указанных минералов, сумма (analytical total) которых попадала в диапазон 99 – 101 мас. % при отклонении коэффициентов стехиометрии не более 1 отн. %. В случае, если сумма контрольного анализа минерала не попадала в указанные пределы, все концентрации в анализе стекла домножались на коэффициент, равный отношению 100 к сумме анализа (analytical total) минерала. Следует заметить, что в используемом наборе данных коррекция вводилась не более чем в 1,5 % от всех случаев.

Калибровка спектрометра осуществлялась по набору образцов сравнения из блока MAC-55 (Micro-Analysis Consultants Ltd.) – registered standard number 7682, а также хорошо охарактеризованных внутрилабораторных стандартов, представляющих собой природные минералы, искусственные соединения или чистые металлы (табл. 1).

Таблица 1. Условия калибровки и метрологические характеристики электронно-зондовых анализов стёкол

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Элемент** | **Стандарт** | **Стандартное**  **отклонение, %** | **Предел обнаружения (3), %** |
| O | Al2O3 | 0.23 |  |
| Na | Альбит (Albite) | 0.04 |  |
| Mg | Диопсид (Gol\_diops) | 0.04 |  |
| Al | Al2O3 | 0.04 |  |
| Si | SiO2 | 0.07 |  |
| P | Монацит (CePO4) | 0.02 | 0.06 |
| S | Пирит (FeS2) | 0.02 | 0.06 |
| Cl | NaCl | 0.02 | 0.06 |
| K | Ортоклаз (359-1) | 0.02 | 0.06 |
| Ca | Ca2P2O7 | 0.04 | 0.12 |
| Ti | Ti | 0.02 | 0.06 |
| Mn | Mn | 0.03 | 0.09 |
| Fe | Fe | 0.07 | 0.21 |

Для проверки калибровки и стабильности параметров анализа выполнялась периодическая съемка стандартных стекол VG-2 (USNM 111240/52) и VG-568 (USNM 72854) из набора Смитсоновского музея естественной истории (США) [Jarosewich et al., 1980]. Результаты измерения стандартов представлены в электронном приложении 3.

В прил. 3 видно, что отклонения от заявленных значений для стандарта VG-2 составили от 0 до 11 отн. % для концентраций, чьи величины оказались выше пределов обнаружения. При этом максимальные отклонения, превышающие 5 отн. %, были установлены для P2O5. Высокие отклонения для Cl, связаны с тем, что его концентрация находилась на пределе обнаружения (0,06 3). Для остальных элементов отклонения не превышали 5 отн. %. Исключение составил K2O, для которого в одной из смен отклонение составило 8,6 отн. %. Во всех случаях проверки этого стандарта концентрации элементов укладывались в диапазон разброса значений, полученных в различных лабораториях, по данным GeoRem [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\_query.asp].

Для стандарта VG-568 отклонения менее 5 отн.% от заявленных значений были отмечены для SiO2, Al2O3, K2O и Na2O. Но в одной из смен отклонение для Na2O составило 7,8 отн.%. Для FeO и CaO отклонения составили от 5,1 до 7 отн.%. Наиболее сильные отклонения были отмечены для TiO2 и Cl. Содержания TiO2 хорошо воспроизводятся от смены к смене. Опираясь на то, что для стандарта VG-2 отклонение от заявленной концентрации титана были ничтожны, мы полагаем, что его концентрации в имеющемся у нас образце действительно не соответствуют заявленному производителем. Это согласуется с большим разбросом значений содержаний TiO2, измеренных в различных лабораториях и представленных в базе GeoRem [http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\_query.asp]. Полученное нами значение хорошо укладывается в диапазон разброса этих величин. Таким образом, проведенная нами калибровка спектрометра в пределах 5 – 7 отн. % воспроизводит концентрации большинства интересующих нас элементов в международных стандартах.

В процессе анализа сила тока зонда периодически контролировалась по интенсивности линий *K*-серии Co. Максимальные вариации силы тока в процессе анализа не превышали 0,5 отн. %.

1. *Методика проведения измерений валовых состав проб методом рентгенофлюоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой*

Содержание главных петрогенных элементов в породах определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Анализ проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900 XL (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН, Новосибирск). Потери при прокаливании измерялись после выдержки при 950°С в течение 2 часов.

Определение концентрации редких элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) на приборе NEXION 2000C (США) в Центре коллективного пользования Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН. Качество измерений и пробоподготовки контролировалось эталонными стандартами горных пород геологической службы США (USGS). Полученные значения соответствуют методике измерений НСАМ № 501-МС (2011). Пробоподготовка основных и средних пород проводилась методом кислотного разложения по методике [Бычкова и др., 2016], разложение кислых пород методом автоклавного разложения по рекомендации, описанной в работе [Okina et al., 2016].

1. *Радиоуглеродное датирование*

Радиоуглеродное датирование образцов почвы, погребенной горизонтом тефры, и обугленного стебля бамбучника (*Sasa kurilensis)* в его подошве выполнено с использованием жидкостного сцинтилляционного метода счета изотопа 14С в бензоле, синтезируемом из органогенных образцов [Арсланов, 1987], в Институте наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета.

Для заверки времени гибели бамбучника и уточнения даты рассматриваемого извержения была применена AMS технология радиоуглеродного датирования. Пробоподготовка, выделение анализируемой фракции, графитизация и прессование мишени проведены в Лаборатории радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии Института географии РАН, Москва. Графитизацию проводили с использованием системы графитизации AGE-3 с элементным анализатором Vario Micro Cube, соединенным с Isoprime PrecisION IRMS (Elementar). Отношения изотопов 14C/13C и 13C/12C в графите измеряли с помощью ускорительного масс-спектрометра CAIS 0,5 МэВ в Центре прикладных изотопных исследований Университета Джорджии, США. Для расчета возраста использован период полураспада 14С 5568 лет [Stuiver and Polach, 1977] (для перехода на период полураспада 5730 лет необходимо к дате ввести коэффициент 1.03). Радиоуглеродный возраст был скорректирован c учетом изотопного фракционирования с использованием измеренного AMS значения изотопного сдвига δ13C.

Конвенциональные значения радиоуглеродных возрастов, полученные в обеих лабораториях, калиброваны со стандартным отклонением 2σ (95.4 %) в программе OxCal 4.4.4 [Bronk Ramsey, 2021] с использованием базы калибровочных данных IntCal20 [Reimer et al., 2020]. В таблице 2 представлены конвенциональные (л. н. от 1950 г.) и калиброванные (кал. л. н. от 1950 г.) радиоуглеродные возрасты.

Табл. 2. Результаты датирования радиоуглеродным методом образцов из разреза Гурам (описание разреза Гурам см. в прил. 1).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Лаб.**  **номер** | **Номер образца** | **Интервал,**  **см** | **Материал** | **Радиоуглеродный возраст,**  **лет назад** | **Калиброванный возраст (2 σ), кал. лет назад** |
| IGANAMS-6527 | ИТ 18-64 |  | Обугленный бамбучник | 2090±20 | 2056±61 |
| ЛУ-9183 | Р22/2018 |  | Обугленный бамбучник | 2060±70 | 2064±237 |
| ЛУ-10775 | 188-А1 | 190-191 | Погребенная  почва | 2430±50 | 2528±178 |
| ЛУ-10776 | 188-А5 | 251-253 | Погребенная  почва | 6800±90 | 7663±176 |
| ЛУ-9184 | Р29/2018 | Кровля палеопочвы | Погребенная  почва | 2660±90 | 2744±254 |
| ЛУ-9185 | Р28/2018 | Подошва палеопочвы | Погребенная  почва | 6350±70 | 7253±174 |

**Список использованной литературы**

Арсланов Х.А. Радиоуглерод: Геохимия и геохронология. Ленинград: ЛГУ, 1987. 300 c.

Бычкова Я.В., Синицын, М.Ю., Петренко Д.Б., Николаева И.Ю., Бугаев И.А., Бычков А.Ю. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестник Московского университета. 2016. Геология. 6. 4. С. 56–63.

Методика количественного химического анализа. Определение примесных элементов в образцах Be, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La и других РЗЭ, Hf, Ta, W, Re, Os, Pb, Th и U, а также в образцах их оксидов и солей методом ИМП-МС (Методика НСАМ № 501-МС) // Отраслевая методика III категории точности. М.: РИС «ВИМС». 2011. 36 с.

Канакин С.В. Программа документирования результатов РСМА для INCAENERGY // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов (Новосибирск, 19—23 сентября 2011 г.). Новосибирск, с. 57.

Bronk Ramsey C. OxCal 4.4. 4 calibration program // Website: https://c14. arch. ox. ac. uk/oxcal/OxCal. html. 2021.

Jarosewich E., Nelen J. A., Norberg J. A. Reference samples for electron microprobe analysis // Geostandards Newsletter. 1980. 4. 1. p. 43-47.

GeoRem. http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample\_query.asp

Morgan G. B., London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses // American Mineralogist. 2005. 90. 7. p. 1131-1138.

Okina O., Lyapunov S., Avdosyeva M., Ermolaev B., Golubchikov V., Gorbunov A., Sheshukov V. An Investigation of the Reliability of HF Acid Mixtures in the Bomb Digestion of Silicate Rocks for the Determination of Trace Elements by ICP-MS // Geostand. Geoanal. Res. 2016. Vol. 40. Iss. 4. p. 583–597. <https://doi.org/10.1111/ggr.12124>

Reimer P., Austin WEN, Bard E., Bayliss A., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Butzin M., Cheng H., Edwards R.L., Friedrich M, Grootes P.M., Guilderson T.P., Hajdas I., Heaton T.., Hogg A.G. (2020) The IntCal2 Northern Hemisphere radiocarbon age calibration curve (0-55 kcal BP) // Radiocarbon. 2020. V. 62. № 4. P. 725-757. <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.41>.

Stuiver M., Polach H.A. Discussion: Reporting of 14C data // Radiocarbon. 1977. Т. 19. № 3. С. 355–363.