论文

利用单斜辉石和铁钛氧化物识别长白山千年大喷发火山灰

孙春青^{①②}, 刘嘉麒^{①*}, 游海涛^③, 储国强^①

① 中国科学院地质与地球物理研究所新生代地质与环境研究室, 北京 100029;

② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;

③ 中国科学院大学地球科学学院计算地球动力学国家重点实验室, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: liujq@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2015-11-27; 接受日期: 2016-04-20; 网络版发表日期: 2016-08-04

国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号: 41320104006)和国家自然科学基金项目(批准号: 41272369, 41472320)资助

摘要 火山层的对比和源区识别取决于其年龄的相近和成分的相似, 然而, 一些成分变化较大的火山层, 则较难实现火山灰的对比. 长白山千年大喷发(公元 10 世纪中叶)产生的火山灰在俄罗斯远东、朝鲜半岛、日本和格陵兰冰芯等地均有出现, 在第四纪环境与火山序列研究领域是一层极为重要的等时对比参考. 但是, 长白山西侧对于此层火山灰的成分特征有着较大的不一致性, 很难实现区域内的对比分析, 从而不能作为一个绝对的等时参考. 本文对长白山千年大喷发近源的黑色和灰色浮岩中单斜辉石和铁钛氧化物矿物进行成分测试, 同时得到了远源四海龙湾沉积物火山灰层中与火山玻璃共生的单斜辉石和铁钛氧化物微晶的成分. 结果显示, 四海龙湾玛珥湖火山灰具有与千年大喷发黑色浮岩一致的矿物组成, 即为普通辉石-透辉石和钛磁铁矿的微晶, 与灰色浮岩的富铁钙辉石和钛铁矿截然不同, 说明四海龙湾中的火山灰应主要来自于千年大喷发黑色浮岩喷发阶段, 即为粗面质的喷发阶段, 而碱流质的灰色浮岩相关的火山玻璃占少数. 本文单斜辉石和铁钛氧化物微晶方法为长白山千年大喷发火山灰对比分析提供了一个新的参考标准.

关键词 火山灰, 千年大喷发, 长白山, 四海龙湾, 单斜辉石, 铁钛氧化物

1 引言

大规模的火山喷发产生的火山灰, 通常可以短时间内在广大区域内沉降, 因此, 这样沉降的火山灰层为重建火山喷发历史以及对比第四纪环境变迁,

都提供了无与伦比的等时参考面. 火山区近源堆积物中常常是颗粒较大的火山灰, 多为广义上的火山灰; 在远源的沉积物中, 火山灰一般呈现为狭义上的火山灰, 而且, 这些火山灰多是由火山玻璃(glass shard)构成的, 火山玻璃的总量可以达到95%以上.

中文引用格式: 孙春青, 刘嘉麒, 游海涛, 储国强. 2016. 利用单斜辉石和铁钛氧化物识别长白山千年大喷发火山灰. 中国科学: 地球科学, 46: 1095–1105, doi: 10.1360/N072015-00546
英文引用格式: Sun C Q, Liu J Q, You H T, Chu G Q. 2016. Clinopyroxene and Fe-Ti oxides for correlating the ash from Changbaishan Millennium eruption. Science China Earth Sciences, 59: 1454–1462, doi: 10.1007/s11430-016-5312-x

所以, 在过去几十年的火山灰年代学的研究中, 例如, 识别火山层的来源以及不同地点之间的相互对比, 对火山玻璃进行原位主量元素测试以及微量元素测试所得到的火山灰成分是最为常用而且是较为有效的方法(Shane和Froggatt, 1992; Lee等, 2004; Lowe, 2011; Tomlinson等, 2012; Lane等, 2013; Pearce等, 2014; Sun等, 2014a, 2015). 由于近源火山堆积物常常受到后期火山喷发的破坏, 所以堆积物可能记录不完整, 然而, 远源的火山灰中可以记录不同期次的火山喷发, 而且, 不同远源地点之间的火山灰成分对比, 可以很好地揭示火山喷发的过程及火山灰扩散模式. 一些来自同一火山或者相似的地质背景的火山灰, 它们可以拥有相似的火山玻璃的地球化学组成, 相反, 由于岩浆房的作用过程使得同一次的火山喷发也可能产生成分不均一的火山灰(Smith等, 2005; Peate等, 2008; Shane等, 2008), 这些复杂的火山灰地球化学组成都给火山灰源区的识别带来了困难. 所以, 在火山灰年代学研究中, 需要进行详细的火山玻璃甚至是相应矿物的成分测试, 这样才可以很好地识别火山灰的源区.

火山灰中的矿物晶体相对火山玻璃密度较大, 在火山灰运移和沉降过程中, 通常会先于火山玻璃沉降在距离火山口较近的区域. 然而, 在中-远源火山灰中通常也会有与火山玻璃同源的若干矿物晶体出现, 因此, 这为火山灰的对比和识别提供了另一个有力的证据. 例如, 在距离Toba火山口数千公里的印度等地均有YYT(Younger Toba Tuff)的出现, 在这些火山灰中均有10 μ m左右的黑云母出现, 这为区分YYT、MYT(Middle Toba Tuff)和OYT(Older Toba Tuff)提供了有力证据(Smith等, 2011), 另外, 火山灰中的黑云母在识新西兰及欧洲等地的火山灰也有着广泛的应用(Shane等, 2003a, 2003b; Harangi等, 2005). 此外, 通过电子探针分析火山玻璃共生的铁钛氧化物, 即为钛磁铁矿和钛铁矿, 在火山灰比对识别中应用的也较为广泛, 但是由于分布的局限性, 因此, 应用范围远不及火山玻璃. 由于铁钛氧化物的稳定性较好, 所以, 通过电子探针分析铁钛氧化物分析得到的化学成分和相应的岩浆喷发温度与氧逸度却能很好地区分各火山灰层(Cronin等, 1996a, 1996b; Shane, 1998, 2000; Jensen等, 2008, 2011; Turner等, 2011;

Preece等, 2011, 2014; Marcaida等, 2014). 在日本及美洲等火山多发区利用镁铁闪石的化学组成及锆石年龄数据等, 可以对年龄相对较老的火山灰层进行有效地识别, 弥补了因火山玻璃脱玻化而造成地球化学数据不确定性的影响(Matsu'ura等, 2011, 2012; Coffey等, 2014). 在一些近源-中远源火山灰中, 火山玻璃同源的矿物颗粒较为富集, 这些矿物成分较为均一, 因此, 一些研究中成功地利用了火山灰中的橄榄石、辉石和磷灰石等矿物的地球化学组成来进行火山灰的识别(Cronin等, 1996a, 1996b; Brauer等, 2007; Westgate等, 2008; Sell和Samson 2011), 但是在相对火山口更远的地区, 由于较长的运移过程使得这些相对较重的矿物优先沉降, 这些矿物在远源火山灰中出现较少, 因此, 利用这些矿物进行火山灰源区识别也较少.

长白山天池火山千年大喷发是地球历史上过去2000年里两次最大的火山喷发之一(Horn和Schmincke, 2000; Wei等, 2003; Zou等, 2010), 这次火山喷发产生的火山灰广泛分布于朝鲜半岛、日本海地区、日本岛弧甚至是格陵兰冰芯中也有这层火山灰的发现(图1)(Machida和Arai, 1983; Sun等, 2014a). 长白山西侧的龙岗地区位于天池火山的上风向, 因此, 对于此次火山喷发, 截止目前在龙岗地区没有肉眼可见的火山灰层产出, 在龙岗火山区的四海龙湾中只有一层肉眼不可见的显微火山灰层出现(郭正府等, 2005; Sun等, 2015). 最近, 在孤山屯泥炭中也识别出来4粒流纹质火山灰, 通过成分及年龄(即使是显著地较千年大喷发年龄年轻)对比, 也认为是来自长白山火山千年大喷发或者是近代的一些喷发(Zhao和Hall, 2015; Zhao等, 2015). 此层火山灰在中国东北地区、日本海、日本岛弧及格陵兰地区的识别和对比, 仅仅是依靠火山玻璃的主量元素实现的. 然而, 火山玻璃的结果显示, 这些地区的火山灰化学成分都有明显的差异, 这为火山灰对比识别带来了困难(Sun等, 2014b). 为此, 本文首次将显微火山灰中与火山玻璃共生的单斜辉石和铁钛氧化物作为对比标志, 利用电子探针分析得到其主量元素组成, 进而更加可靠地进行了长白山千年大喷发火山灰的识别与对比, 同时也为火山灰地层学应用又提供了另一个有力的对比和识别指标.

图 1 长白山千年大喷发火山灰分布范围及相应识别地点(a)、长白山火山及龙岗火山区火山地质图(b)和四海龙湾照片及钻孔位置图(c)

(a) 据 Machida 和 Arai (1983); (c) 据 Sun 等(2015). (b)中数字代表龙岗火山区的玛珥湖, 数字 1~9 分别代表龙泉龙湾、东龙湾、南龙湾、三角龙湾、旱龙湾、大龙湾、孤山屯泥炭、二龙湾、小龙湾

2 地质背景

长白山天池火山位于华北克拉通的东北缘,地处中朝边境的一座典型的新生代复式层状火山,区域内的火山活动始于更新世早期,即为~2Ma,而距今最近的一次火山喷发为公元1903年的一次水热火山喷发(崔中燮等, 1995; 樊祺诚等, 2006). 长白山火山喷发中最引人注目的就是千年大喷发,受到了世界范围内的广泛关注,这次火山喷发在火山周边沉降了巨厚的空降浮岩以及火山碎屑流堆积物(Horn和Schmincke, 2000; Stone, 2010, 2011, 2013; Liu等, 2015). 这层火山灰由于其分布范围的广泛性,因此,在东北亚地区形成了一个等时地层对比参考,在火山喷发序列、植被演化、事件地层学以及古气候演变等领域有着重要的作用(Nakagawa等, 2002; Ikehara, 2003; Machida和Arai, 2003; Nanayama等, 2003; Hughes等, 2013; Sun等, 2015). 然而,对于此次火山喷发的精确年龄以及相应的气候环境效应一直都存在较大争议. 此层火山灰在长白山近源地区堆积中有着大量的炭化木的存在,因此,过去几十年的研究中放射性 ^{14}C 定年是主要的定年方法(刘嘉麒, 1999),但是,限定出的喷发时间也有很大的不一致性(Sun等, 2014b). 最新的关于格陵兰冰芯的研究显示,此次火山喷发的火山灰已经降落到了格陵兰地区,冰芯的纹层纪年限定了此次火山喷发最为精确的年龄结果,即为公元940~941年(GICC05)或者(945 $\pm$ 4)年(GISP2)或者946~947年(校正GICC05),而且,此层火山灰为冰芯之间的年龄校正等提供了参考,同时,冰芯的气候记录显示,此次火山喷发没有造成明显的全球性-半球性的气候环境影响(Sun等, 2014a; Sigl等, 2015).

在长白山西约120km的龙岗火山区有8个玛珥湖,四海龙湾(42°17'N, 126°36'E)就是其中的一个玛珥湖(图1),四海龙湾周边有着10~119m高的凝灰岩环,这里是较为封闭的环境,没有河流的汇入和汇出,大气降水是湖泊的主要补给来源. 这样的封闭环境较少受到人类活动的影响,同时,湖泊沉积物发育很好的年纹层,是一个非常好的古气候研究对象(Chu等, 2014; Stebich等, 2015).

3 样品与实验方法

四海龙湾玛珥湖钻孔取自2008年,钻孔位于四海龙湾水深最深区域. 对沉积物中的火山灰层即为52cm处的样品进行处理,首先利用10%的稀盐酸浸泡12小时用于去除沉积物中的可溶性碳酸盐,然后,将样品置于双氧水里加热,直至将样品中有机质去除干净. 化学处理之后的样品进行30 μm 的筛子进行筛取,去除小于30 μm 的部分,将样品进行岩石薄片的制作. 长白山近源的样品采集于长白山北坡,即天文峰顶,这里记录了较为完整的近代火山喷发产物. 在巨厚的黄色浮岩(千年大喷发之前,年龄约为4.2ka(Yang等, 2014))之上,有一层较为明显的灰白色浮岩,继续向上为一层黑色的浮岩层,这两层的浮岩可能都是千年大喷发的产物(魏海泉, 2013),同时,这些黑色的浮岩可以在锦江大峡谷等地产出. 在本研究中,采集了典型的灰白色浮岩和天文峰顶部及沟谷中的黑色浮岩.

火山玻璃和矿物的主量元素测试在中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化国家重点实验室的JEOL JXA 8100电子探针上执行,分析了Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti和Mn,分析电压为15kV,电流为6nA. 在本研究中,由于四海龙湾中火山灰颗粒相对较小,所以,火山玻璃的测试时束斑大小为5~10 μm ,与火山玻璃共生的矿物微晶粒径更小,分析束斑的大小为1 μm .

4 结果与讨论

根据千年大喷发的火山灰的分布显示,此次火山喷发的火山灰应主要受到西风的作用,向天池火山的东侧漂移,进而沉降在朝鲜半岛以及日本海等地(Machida等, 1990; Horn和Schmincke, 2000). 对于长白山西侧,少有空降浮岩的出现,主要是以诸如锦江大峡谷等的火山碎屑流. 因此,此次火山喷发的火山灰以及长白山其他一些喷发在长白山西侧到底能否作为一个如日本等地的等时标志一直备受争论. 龙岗火山区有着大量的玛珥湖以及泥炭的沉积物,因此,这些地区开展相应的火山灰年代学的研究可以用于解决这些此层火山灰记录问题,进而建立整个东北亚地区的火山灰格架.

通过对龙岗地区西大甸子以及哈尼泥炭等沉积物的研究, 一些类似于火山灰的砂质层可以在其中发现. 成分研究显示, 这些可能与龙岗本地的火山喷发相关, 而没有记录长白山的火山喷发产物, 并且认为上风向地区可能没有记录长白山的一些喷发产物(Cheng等, 2008; Mao等, 2009; 毛绪美等, 2002). 然而, 对孤山屯泥炭的研究发现, 这些沉积物中在260~420cal a BP位置存在四粒流纹质的火山玻璃, 通过主量元素组成以及与长白山千年大喷发的火山灰对比, 认为孤山屯泥炭可能记录了长白山千年大喷发或者是近代的一些喷发(Zhao和Hall, 2015; Zhao等, 2015; 赵宏丽和刘嘉麒, 2012). 另外, 四海龙湾玛珥湖中在公元1000年左右的位置也有一层肉眼不可见的火山灰层产物, 火山玻璃的主量元素显示这层火山灰是来自长白山千年大喷发的产物(郭正府等, 2005; Sun等, 2015). 因此, 对于长白山火山的喷发产物是否沉降在龙岗火山区一直是有所争论的.

过去对长白山火山千年大喷发火山灰的对比研究, 主要是根据火山玻璃的主量元素组成, 长白山千年大喷发近源沉积物的成分是以粗面质和碱流质为主的, 呈现双端元的特征, 也就是千年大喷发中的黑色浮岩和灰色浮岩的地球化学组成(Horn和Schmincke, 2000; Nishimoto等, 2010). 根据对日本海地区、日本岛弧地区此层火山灰的成分测试, 在这些地区千年大喷发的火山灰既有粗面质的也有碱流质的火山玻璃产出, 碱流质的火山玻璃数据数量多于或者等于粗面质玻璃(Furuta等, 1986; Nakagawa等,

2002; Okuno等, 2011; Hughes等, 2013; Nakamura, 2015). 因此, 千年大喷发的碱流质空降浮岩阶段可能在这些区域有着广泛的分布. 在格陵兰NGRIP和NEEM-2001-S1两个冰芯中产出的千年大喷发的火山灰, 同样是具有碱流质的火山玻璃和粗面质的火山玻璃(Coulter等, 2012; Sun等, 2014a). 然而, 在我国东北龙岗地区却有着截然不同的成分特征, 郭正府等(2005)在四海龙湾玛珥湖沉积物约1000年的位置得到了12个碱流质的火山玻璃数据, Sun等(2015)在相同的湖泊沉积物中得到了以粗面质火山玻璃为主的千年大喷发火山灰层. 根据年龄数据, 我们很难确定孤山屯泥炭中的4粒火山玻璃是来自千年大喷发的火山灰, 或者是来自千年大喷发之后的某次历史喷发, 根据地球化学数据只能说明这几粒火山玻璃是来自长白山的产物(Zhao和Hall, 2015; Zhao等, 2015; 赵宏丽和刘嘉麒, 2012). 所以, 千年大喷发产生的火山灰是否碱流质和粗面质火山灰共同产出, 还是某一种火山玻璃占主导优势, 或者在区域上存在成分上的不均一性, 这些问题为千年大喷发的火山灰对比识别带来了困难. 例如, 通过少量的孤山屯泥炭中火山灰的成分很难进行源区的识别.

四海龙湾玛珥湖沉积物中的火山玻璃周边及内部常出现铁钛氧化物和单斜辉石微晶(图2), 这些晶体可以很明显地与火山玻璃区分开来. 由于这些微晶的粒径相对较小, 因此, 在进行主量元素分析时可能受到周边火山玻璃成分的影响, 尤其是铁钛氧化物的主量元素组成(表1, 图3). 但是, 整体结果显示,

表1 四海龙湾沉积物中火山灰铁钛氧化物和单斜辉石微晶的主量元素组成(%)

编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
铁钛氧化物										
点1	2.19	20.63	1.98	67.38	1.03	1.17	0.30	0.18	0.22	95.08
点2	2.45	19.74	1.97	67.00	0.95	1.14	0.42	0.33	0.19	94.18
点3	1.78	18.85	1.77	68.45	0.99	0.88	0.11	0.26	0.25	93.32
点4	1.67	24.92	2.36	64.56	0.64	3.50	0.94	0.02	0.03	98.64
点5	2.10	18.82	1.67	70.91	0.90	0.89	0.15	0.25	0.23	95.91
点6	2.88	19.32	1.92	70.42	0.96	0.97	0.07	0.20	0.22	96.96
点7	1.40	20.04	4.29	66.17	0.51	4.52	0.10	0.12	0.19	97.34
点8	1.50	20.61	1.74	67.28	0.91	1.12	0.36	0.10	0.11	93.72
点9	1.37	20.18	4.45	67.11	0.50	4.76	0.18	0.10	0.10	98.73
点10	1.71	19.31	4.70	66.68	0.49	4.62	0.31	0.25	0.13	98.20
点11	1.71	20.66	2.79	66.56	0.76	3.41	0.30	0.24	0.17	96.60
单斜辉石										
点1	47.90	3.27	4.83	10.31	0.21	11.98	20.81	0.67	0.02	100.00
点2	50.42	1.54	3.03	11.63	0.37	11.68	19.76	0.50	0.13	99.05
点3	50.26	1.31	2.91	13.83	0.39	10.05	19.61	0.56	0.22	99.14
点4	51.69	0.71	1.45	16.18	0.56	9.63	20.09	0.46	0.13	100.89

这些微晶均以钛磁铁矿产出。火山玻璃相关的单斜辉石主要以普通辉石-透辉石为主。长白山近源黑色浮岩和灰色浮岩有着明显的岩相学和矿物组成的差异,黑色浮岩中会有大量的铁钛氧化物以及单斜辉石微晶出现,而灰色浮岩中较少有这些微晶的出

现(图2)。这些晶体的主量元素组成显示,黑色浮岩中的铁钛氧化物以钛磁铁矿为主,灰色浮岩中以钛铁矿为主;黑色浮岩中的单斜辉石以普通辉石-透辉石为主,而灰色浮岩中的单斜辉石以富铁的钙铁辉石为主(表2、3,图4)。

表2 长白山千年大喷发黑色浮岩中铁钛氧化物和单斜辉石的主量元素组成(%)

编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
铁钛氧化物										
点1	1.90	20.71	2.24	65.15	0.72	2.39	0.13	0.34	0.25	93.82
点2	0.23	26.00	1.28	68.55	1.19	0.71	0.04	0.09	0.03	98.10
点3	0.08	25.63	1.10	69.10	1.01	0.67	0.11	0.08	0	97.77
点4	1.19	21.64	2.28	63.79	0.60	1.95	0.32	0.23	0.09	92.08
点5	0.18	25.67	1.16	68.00	1.08	0.64	0.02	0.03	0.02	96.40
点6	1.53	18.70	3.14	67.28	0.55	2.32	0.12	0.21	0.15	93.99
点7	0.31	24.96	1.10	68.57	1.10	0.63	0.08	0.10	0.05	96.90
点8	0.18	25.29	0.94	69.59	1.13	0.42	0.03	0.03	0.02	97.61
点9	1.39	18.17	2.41	71.39	0.66	1.32	0.02	0.16	0.17	95.68
点10	0.13	26.20	1.29	68.43	1.04	0.73	0.07	0.04	0	97.92
点11	0.16	26.65	1.29	68.08	0.99	0.79	0.04	0.05	0.01	98.05
点12	0.39	26.05	1.23	68.49	1.03	0.82	0.10	0.02	0.02	98.14
点13	1.84	24.43	2.38	62.99	0.66	2.98	0.20	0.25	0.19	95.90
点14	1.60	23.16	2.27	64.93	0.72	2.10	0.12	0.18	0.17	95.22
点15	2.32	22.15	2.47	64.51	0.69	2.39	0.11	0.30	0.24	95.19
点16	2.13	23.13	2.27	63.41	0.72	2.14	0.08	0.29	0.23	94.41
点17	0.45	24.61	1.56	68.03	0.88	1.69	0.02	0.02	0.04	97.3
点18	1.83	20.66	1.95	68.12	0.92	1.04	0.06	0.18	0.24	94.98
点19	2.14	22.20	1.70	67.62	0.93	0.76	0.13	0.37	0.22	96.07
点20	0.20	25.92	1.30	69.13	1.04	0.72	0.07	0.02	0	98.40
单斜辉石										
点1	49.63	0.53	0.71	22.11	0.82	6.00	20.34	0.46	0.02	100.62
点2	49.56	0.56	0.76	20.32	0.81	6.80	20.42	0.40	0.02	99.64
点3	52.45	0.54	0.82	18.37	0.49	8.34	20.17	0.54	0.09	101.81
点4	51.51	0.50	0.95	18.71	0.62	8.27	19.66	0.49	0.08	100.79
点5	47.99	2.93	5.73	12.47	0.34	10.67	18.52	0.99	0.28	99.92
点6	48.60	2.87	5.22	11.22	0.25	11.42	20.22	0.64	0.17	100.60
点7	46.26	3.87	6.01	12.54	0.24	9.91	19.84	0.74	0.25	99.64
点8	46.36	3.49	6.28	12.30	0.26	9.90	20.22	0.74	0.14	99.68
点9	47.49	3.31	5.14	11.28	0.21	11.17	19.66	0.60	0.19	99.04
点10	49.95	2.13	3.98	10.73	0.29	12.58	19.30	0.58	0.16	99.69
点11	51.51	1.24	2.13	10.08	0.29	14.30	19.29	0.37	0.12	99.32
点12	48.15	2.89	5.02	11.70	0.27	11.23	20.36	0.70	0.18	100.50
点13	49.44	2.41	4.92	10.87	0.28	11.65	19.97	0.69	0.30	100.52
点14	50.45	1.72	3.73	11.68	0.30	12.13	20.01	0.58	0.17	100.78
点15	48.68	2.42	4.86	11.77	0.25	11.35	20.04	0.57	0.21	100.14
点16	48.63	2.29	5.19	11.06	0.23	11.33	20.78	0.65	0.10	100.26
点17	47.65	3.03	5.23	11.73	0.24	10.85	19.70	0.67	0.11	99.22
点18	45.67	3.55	6.57	11.90	0.25	10.71	20.31	0.62	0.09	99.65
点19	49.12	2.52	4.88	12.13	0.27	10.46	20.04	0.69	0.28	100.40

图 2 四海龙湾沉积物远源火山灰((a)、(b)、(c))、长白山近源火山灰黑色浮岩((d)、(e))和灰色浮岩(f)中的火山玻璃、单斜辉石和铁钛氧化物 SEM 照片

照片中比例尺为 10 μ m

图 3 四海龙湾沉积物中火山灰及长白山近源浮岩中的铁钛氧化物地球化学组成

表 3 长白山千年大喷发灰色浮岩中铁钛氧化物和单斜辉石的主量元素组成(%)

编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
铁钛氧化物										
点1	1.50	47.64	0.22	45.89	1.23	0.06	0.02	0.19	0.16	96.91
点2	1.05	48.38	0.15	45.40	1.13	0.08	0.05	0.12	0.1	96.46
点3	0.39	46.32	0.00	42.04	1.05	0.02	3.35	0.05	0	93.91
点4	0.44	49.59	0.09	46.04	1.19	0.07	0.07	0.03	0.04	97.56
点5	0.13	49.37	0	46.48	1.21	0.09	0.05	0.01	0	97.34
点6	0.17	50.36	0.05	46.00	1.29	0.05	0.06	0.02	0.03	98.03
点7	0.21	49.16	0	45.95	1.20	0.11	0.03	0	0.01	96.66
点8	0.34	49.90	0.05	46.97	1.18	0.04	0.04	0.07	0.03	98.62
点9	0.65	50.07	0.13	46.67	1.10	0.09	0.11	0.08	0.07	98.96
点10	0.32	50.51	0.04	47.38	1.17	0.10	0.03	0.11	0.04	99.68
点11	0.24	49.91	0.05	47.17	1.14	0.08	0.05	0.01	0.02	98.67
点12	0.67	49.91	0.11	46.16	1.12	0.06	0.07	0.10	0.08	98.28
点13	0.62	50.51	0.09	47.23	1.18	0.06	0.04	0.04	0.04	99.82
点14	0.13	50.67	0.00	46.46	1.09	0.08	0.12	0.06	0.01	98.63
点15	0.28	49.79	0.02	47.15	1.19	0.05	0.02	0.03	0.03	98.56
点16	0.16	50.92	0.03	47.35	1.14	0.07	0.07	0.01	0.02	99.76
点17	0.17	50.68	0.03	46.70	1.17	0.09	0	0.02	0.02	98.87
单斜辉石										
点1	48.72	0.33	0.29	33.37	1.59	1.28	11.95	1.25	0.15	98.98
点2	49.73	0.29	0.75	29.66	1.35	1.33	14.66	1.52	0.22	99.51
点3	49.30	0.70	0.17	28.25	0.86	1.47	17.93	1.57	0	100.25
点4	48.93	0.20	0.12	28.28	0.90	1.57	17.72	1.46	0	99.19
点5	49.39	0.25	0.15	28.80	0.79	1.08	16.98	1.99	0	99.45
点6	49.60	0.19	0.15	28.68	0.71	0.94	17.29	2.26	0	99.77
点7	49.65	0.30	0.17	29.10	0.9	1.08	18.75	1.13	0.02	101.10
点8	48.81	0.24	0.18	28.56	0.84	1.38	17.81	1.62	0.01	99.44
点9	48.63	0.27	0.14	29.03	0.82	1.18	17.85	1.64	0.00	99.55
点10	48.81	0.24	0.13	28.90	0.84	1.34	18.17	1.76	0.04	100.23
点11	49.50	0.26	0.18	28.83	0.79	1.21	18.24	1.64	0.02	100.67
点12	49.13	0.27	0.12	29.01	0.74	0.10	17.17	2.31	0	99.73
点13	49.12	0.23	0.14	29.27	0.90	1.3	17.55	1.82	0.00	100.33

图 4 四海龙湾沉积物中火山灰及长白山近源浮岩中的辉石地球化学组成
数据点符号同图 3

长白山千年大喷发中少有两类辉石、长石或者铁钛氧化物的存在(Zou等, 2010), 因此, 很难利用这些

矿物来理解相应的岩浆过程. 然而, 本研究在近源的两类浮岩以及远源的火山玻璃中都得到了单斜辉石和铁钛氧化物的微晶, 由于铁钛氧化物其成分的稳定性, 可以很好地用于火山灰来源的识别(Shane, 1998, 2000). 本文也首次利用了与火山玻璃共生的单斜辉石和铁钛氧化物微晶来识别千年大喷发. 结果显示, 四海龙湾中火山灰主要是来自千年大喷发中黑色浮岩的组分, 而没有与灰色浮岩相似的单斜辉石或者铁钛氧化物的产出, 一方面可能是由于灰色浮岩本身微晶发育较少, 另一方面, 可能是由于黑色浮岩对应的喷发阶段在龙岗地区分布可能比灰色浮岩喷发阶段更广泛. 另外, 本文利用的铁钛氧化物以及单斜辉石微晶方法, 有望用于长白山近代喷发产物各单元的区分和对比, 为火山灰年代学增添了对比手段.

5 结论

长白山天池火山千年大喷发火山灰同时具有黑色和灰色两类浮岩, 这两类浮岩具有明显不同的矿物组成, 黑色浮岩具有普通辉石和钛磁铁矿的微晶产出, 灰色浮岩的辉石是以富铁的钙铁辉石和钛铁矿为主. 四海龙湾玛珥湖沉积物中千年大喷发火山灰有与火山玻璃共生的铁钛氧化物和单斜辉石微晶, 本文首次给出了这些微晶的地球化学组成, 结果显示, 这层火山灰主要是来自于千年大喷发黑色浮岩的喷发阶段, 较少有灰色浮岩相关的火山玻璃出现. 四海龙湾中火山灰矿物成分及火山玻璃成分与日本海及日本地区的火山灰在成分上有着较大的不一致性, 长白山西侧的龙岗地区可能主要受到千年大喷发以粗面质浮岩喷发为主的阶段的控制. 所以, 本区内关于此层火山灰成分后续的对比过程中, 应至少同时具有碱流质和粗面质的火山玻璃组成或者以粗面质火山玻璃为主, 这样才可以很好地与千年大喷发的浮岩相互对比. 本文利用的单斜辉石和铁钛氧化物微晶方法为长白山千年大喷发火山灰对比分析提供了一个新的参考标准.

参考文献

- 崔中燮, 魏海泉, 刘若新. 1995. 长白山天池火山喷发的历史记录. 见: 刘若新, 主编. 火山作用与人类环境. 北京: 地震出版社
- 樊祺诚, 隋建立, 王团华, 李霓, 孙谦. 2006. 长白山天池火山粗面玄武岩的喷发历史与演化. 岩石学报, 22: 1449–1457
- 郭正府, 刘嘉麒, 樊祺诚, 贺怀宇, 隋淑珍, 储国强, 刘强, Negendank J F W. 2005. 四海龙湾玛珥湖沉积物中碱流质火山灰的来源及其意义. 岩石学报, 21: 251–255
- 刘嘉麒. 1999. 中国火山. 北京: 科学出版社
- 毛绪美, 洪业汤, 朱咏煊, 王华. 2002. 金川泥炭沉积中火山喷发物的发现及其意义. 矿物学报, 22: 9–14
- 魏海泉. 2013. 长白山天池火山. 北京: 地震出版社
- 赵宏丽, 刘嘉麒. 2012. 东北龙岗火山区孤山屯泥炭中显微火山灰的发现及其意义. 地震地质, 34: 516–530
- Brauer A, Wulf S, Mangili C, Moscariello A. 2007. Tephrochronological dating of varved interglacial lake deposits from Piànico-Sèllere (Southern Alps, Italy) to around 400 ka. J Quat Sci, 22: 85–96
- Cheng S, Mao X, Wang F, Hong Y, Zhu Y, An Q. 2008. Tephra discovered in high resolution peat sediment and its indication to climatic event. J China Univ Geosci, 19: 174–183
- Chu G, Sun Q, Xie M, Lin Y, Shang W, Zhu Q, Shan Y, Xu D, Rioual P, Wang L, Liu J. 2014. Holocene cyclic climatic variations and the role of the Pacific Ocean as recorded in varved sediments from northeastern China. Quat Sci Rev, 102: 85–95
- Coffey K T, Schmitt A K, Ford A, Spera F J, Christensen C, Garrison J. 2014. Volcanic ash provenance from zircon dust with an application to Maya pottery. Geology, 42: 595–598
- Coulter S E, Pilcher J R, Plunkett G, Baillie M, Hall V A, Steffensen J P, Vinther B M, Clausen H B, Johnsen S J. 2012. Holocene tephra highlight complexity of volcanic signals in Greenland ice cores. J Geophys Res, 117: D21303
- Cronin S J, Neall V E, Stewart R B, Palmer A S. 1996a. A multiple-parameter approach to andesitic tephra correlation, Ruapehu volcano, New Zealand. J Volcanol Geotherm Res, 72: 199–215
- Cronin S J, Wallace R C, Neall V E. 1996b. Sourcing and identifying andesitic tephra using major oxide titanomagnetite and hornblende chemistry, Egmont volcano and Tongariro Volcanic Centre, New Zealand. Bull Volcanol, 58: 33–40
- Furuta T, Fujioka K, Arai F. 1986. Widespread submarine tephra around Japan—Petrographic and chemical properties. Mar Geol, 72: 125–142
- Harangi S, Mason P R D, Lukács R. 2005. Correlation and petrogenesis of silicic pyroclastic rocks in the Northern Pannonian Basin, Eastern-Central Europe: *In situ* trace element data of glass shards and mineral chemical constraints. J Volcanol Geotherm Res, 143: 237–257
- Horn S, Schmincke H-U. 2000. Volatile emission during the eruption of Baitoushan Volcano (China/North Korea) ca. 969 AD. Bull Volcanol, 61: 537–555
- Hughes P D M, Mallon G, Brown A, Essex H J, Stanford J D, Hotes S. 2013. The impact of high tephra loading on late-Holocene carbon accumulation and vegetation succession in peatland communities. Quat Sci Rev, 67: 160–175
- Ikehara K. 2003. Late Quaternary seasonal sea-ice history of the Northeastern Japan Sea. J Oceanogr, 59: 585–593
- Jensen B J L, Froese D G, Preece S J, Westgate J A, Stachel T. 2008. An extensive middle to late Pleistocene tephrochronologic record from east-central Alaska. Quat Sci Rev, 27: 411–427
- Jensen B J L, Preece S J, Lamothe M, Pearce N J G, Froese D G, Westgate J A, Schaefer J, Begét J. 2011. The variegated (VT) tephra: A new regional marker for middle to late marine isotope stage 5 across Yukon and Alaska. Quat Int, 246: 312–323
- Lane C S, Chorn B T, Johnson T C. 2013. Ash from the Toba supereruption in Lake Malawi shows no volcanic winter in East Africa at 75 ka. Proc Natl Acad Sci USA, 110: 8025–8029
- Lee M Y, Chen C H, Wei K Y, Iizuka Y, Carey S. 2004. First Toba supereruption revival. Geology, 32: 61–64
- Liu J Q, Chen S S, Guo Z F, Guo W, He H Y, You H T, Kim M H, Sung G H, Kim H. 2015. Geological background and geodynamic

- mechanism of Mt. Changbai volcanoes on the China-Korea border. *Lithos*, 236-237: 46–73
- Lowe D J. 2011. Tephrochronology and its application: A review. *Quat Geochronol*, 6: 107–153
- Machida H, Arai F. 1983. Extensive ash falls in and around the sea of Japan from large late quaternary eruptions. *J Volcanol Geotherm Res*, 18: 151–164
- Machida H, Arai F. 2003. *Atlas of Tephra In and Aroud Japan*. Tokyo: University of Tokyo Press
- Machida H, Moriwaki H, Zhao D C. 1990. The recent major eruption of changbai volcano and its environmental effects. *Geogr Rep Tokyo Metrop Univ*, 25: 1–20
- Mao X, Cheng S, Hong Y, Zhu Y, Wang F. 2009. The influence of volcanism on paleoclimate in the northeast of China: Insights from Jinchuan peat, Jilin Province, China. *Chin J Geochem*, 28: 212–219
- Marcaida M, Mangan M T, Vazquez J A, Bursik M, Lidzbarski M I. 2014. Geochemical fingerprinting of Wilson Creek formation tephra layers (Mono Basin, California) using titanomagnetite compositions. *J Volcanol Geotherm Res*, 273: 1–14
- Matsu'ura T, Miyagi I, Furusawa A. 2011. Late Quaternary cryptotephra detection and correlation in loess in northeastern Japan using cummingtonite geochemistry. *Quat Res*, 75: 624–635
- Matsu'ura T, Furusawa A, Yanagida M. 2012. Detection and correlation of widespread cryptotephra in middle Pleistocene loess in NE Japan using cummingtonite geochemistry. *J Asian Earth Sci*, 60: 49–67
- Nakagawa M, Ishizuka Y, Kudo T, Yoshimoto M, Hirose W, Ishizaki Y, Gouchi N, Katsui Y, Solovyow A W, Steinberg G S, Abdurakhmanov A I. 2002. Tyatya Volcano, southwestern Kuril arc: Recent eruptive activity inferred from widespread tephra. *Isl Arc*, 11: 236–254
- Nakamura Y. 2015. Stratigraphy, distribution, and petrographic properties of Holocene tephra in Hokkaido, northern Japan. *Quat Int*, 397: 52–62
- Nanayama F, Satake K, Furukawa R, Shinokawa K, Atwater B F, Shigeno K, Yamaki S. 2003. Unusually large earthquakes inferred from tsunami deposits along the Kuril trench. *Nature*, 424: 660–663
- Nishimoto J, Nakagawa M, Miyamoto T, Taniguchi H. 2010. Magma system of 10th century eruption of Baitoushan volcano: Inferred from petrological and geochemical characteristics (in Japanese with English abstract). In: Taniguchi H, ed. *Earth Science of Baitoushan Volcano and Its Adjacent Area, Northeast China*, Center for Northeast Asian Studies. Sendai: Tohoku University Monograph Series. 71–94
- Okuno M, Torii M, Yamada K, Shinozuka Y, Danhara T, Gotanda K, Yonenobu H, Yasuda Y. 2011. Widespread tephra in sediments from lake Ichi-no-Megata in northern Japan: Their description, correlation and significance. *Quat Int*, 246: 270–277
- Pearce N J G, Westgate J A, Gatti E, Pattan J N, Parthiban G, Achyuthan H. 2014. Individual glass shard trace element analyses confirm that all known Toba tephra reported from India is from the c. 75-ka Youngest Toba eruption. *J Quat Sci*, 29: 729–734
- Peate I U, Kent A J R, Baker J A, Menzies M A. 2008. Extreme geochemical heterogeneity in Afro-Arabian Oligocene tephra: Preserving fractional crystallization and mafic recharge processes in silicic magma chambers. *Lithos*, 102: 260–278
- Preece S J, McGimsey R G, Westgate J A, Pearce N J G, Perkins W T. 2014. Chemical complexity and source of the White River Ash, Alaska and Yukon. *Geosphere*, 10: 1020–1042
- Preece S J, Pearce N J G, Westgate J A, Froese D G, Jensen B J L, Perkins W T. 2011. Old Crow tephra across eastern Beringia: A single cataclysmic eruption at the close of Marine Isotope Stage 6. *Quat Sci Rev*, 30: 2069–2090
- Sell B K, Samson S D. 2011. A tephrochronologic method based on apatite trace-element chemistry. *Quat Res* 76: 157–166
- Shane P A R. 1998. Correlation of rhyolitic pyroclastic eruptive units from the Taupo volcanic zone by Fe-Ti oxide compositional data. *Bull Volcanol*, 60: 224–238
- Shane P A R. 2000. Tephrochronology: A New Zealand case study. *Earth-Sci Rev*, 49: 223–259
- Shane P A R, Nairn I A, Martin S B, Smith V C. 2008. Compositional heterogeneity in tephra deposits resulting from the eruption of multiple magma bodies: Implications for tephrochronology. *Quat Int*, 178: 44–53
- Shane P A R, Smith V C, Nairn I. 2003a. Biotite composition as a tool for the identification of Quaternary tephra beds. *Quat Res*, 59: 262–270
- Shane P A R, Smith V C, Lowe D J, Nairn I. 2003b. Re-identification of c.15 700 cal yr BP tephra bed at Kaipo Bog, eastern North Island: Implications for dispersal of Rotorua and Puketarata tephra beds. *New Zealand J Geol Geophys*, 46: 591–596
- Shane P A R, Froggatt P C. 1992. Composition of widespread volcanic glass in deep-sea sediments of the southern Pacific-Ocean—An Antarctic source inferred. *Bull Volcanol*, 54: 595–601
- Sigl M, Winstrup M, McConnell J R, Welten K C, Plunkett G, Ludlow F, Büntgen U, Caffee M, Chellman N, Dahl-Jensen D, Fischer H, Kipfstuhl S, Kostick C, Maselli O J, Mekhaldi F, Mulvaney R, Muscheler R, Pasteris D R, Pilcher J R, Salzer M, Schüpbach S, Steffensen J P, Vinther B M, Woodruff T E. 2015. Timing and climate forcing of volcanic eruptions for the past 2500 years. *Nature*, 523: 543–549
- Smith V C, Pearce N J G, Matthews N E, Westgate J A, Petraglia M D, Haslam M, Lane C S, Korisettar R, Pal J N. 2011. Geochemical fingerprinting of the widespread Toba tephra using biotite

- compositions. *Quat Int*, 246: 97–104
- Smith V C, Shane P A R, Nairn I A. 2005. Trends in rhyolite geochemistry, mineralogy, and magma storage during the last 50 kyr at Okataina and Taupo volcanic centres, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *J Volcanol Geotherm Res*, 148: 372–406
- Stebich M, Rehfeld K, Schlutz F, Tarasov P E, Liu J, Mingram J. 2015. Holocene vegetation and climate dynamics of NE China based on the pollen record from Sihailongwan Maar Lake. *Quat Sci Rev*, 124: 275–289
- Stone R. 2010. Is China's riskiest volcano stirring or merely biding its time? *Science*, 329: 498–499
- Stone R. 2011. Vigil at North Korea's mount doom. *Science*, 334: 584–588
- Stone R. 2013. Sizing up a slumbering giant. *Science*, 341: 1060–1061
- Sun C, Plunkett G, Liu J, Zhao H, Sigl M, McConnell J R, Pilcher J R, Vinther B, Steffensen J P, Hall V. 2014a. Ash from Changbaishan Millennium eruption recorded in Greenland ice: Implications for determining the eruption's timing and impact. *Geophys Res Lett*, 41: 694–701
- Sun C, You H, Liu J, Li X, Gao J, Chen S. 2014b. Distribution, geochemistry and age of the Millennium eruptives of Changbaishan volcano, Northeast China—A review. *Front Earth Sci*, 8: 216–230
- Sun C, You H, He H, Zhang L, Gao J, Guo W, Chen S, Mao Q, Liu Q, Chu G, Liu J. 2015. New evidence for the presence of Changbaishan Millennium eruption ash in the Longgang volcanic field, Northeast China. *Gondwana Res*, 28: 52–60
- Tomlinson E L, Kinvig H S, Smith V C, Blundy J D, Gottsmann J, Muller W, Menzies M A. 2012. The Upper and Lower Nisyros Pumices: Revisions to the Mediterranean tephrostratigraphic record based on micron-beam glass geochemistry. *J Volcanol Geotherm Res*, 243–244: 69–80
- Turner M B, Cronin S J, Bebbington M S, Smith I E M, Stewart R B. 2011. Integrating records of explosive and effusive activity from proximal and distal sequences: Mt. Taranaki, New Zealand. *Quat Int*, 246: 364–373
- Wei H, Sparks R S J, Liu R, Fan Q, Wang Y, Hong H, Zhang H, Chen H, Jiang C, Dong C, Zheng Y, Pan Y. 2003. Three active volcanoes in China and their hazards. *J Asian Earth Sci*, 21: 515–526
- Westgate J A, Preece S J, Froese D G, Pearce N J G, Roberts R G, Demuro M, Hart W K, Perkins W. 2008. Changing ideas on the identity and stratigraphic significance of the Sheep Creek tephra beds in Alaska and the Yukon Territory, northwestern North America. *Quat Int*, 178: 183–209
- Yang L, Wang F, Feng H, Wu L, Shi W. 2014. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Holocene volcanic activity at Changbaishan Tianchi volcano, Northeast China. *Quat Geochronol*, 21: 106–114
- Zhao H, Hall V A. 2015. Assessing the potential for cryptotephra studies in Northeastern China. *Holocene*, 25: 772–783
- Zhao H, Li X, Hall V. 2015. Holocene vegetation change in relation to fire and volcanic events in Jilin, Northeastern China. *Sci China Earth Sci*, 58: 1404–1419
- Zou H, Fan Q, Zhang H. 2010. Rapid development of the great Millennium eruption of Changbaishan (Tianchi) Volcano, China/North Korea: Evidence from U-Th zircon dating. *Lithos*, 119: 289–296