

长白山天池火山千年大喷发岩浆含水量研究 ——熔融包裹体含水量的红外光谱测试^{*}

李霓¹ Nicole MÉTRICH² 樊祺诚¹

LI Ni¹, Nicole MÉTRICH² and FAN QiCheng¹

1. 中国地震局地质研究所, 北京 100029
2. Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France
1. Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China
2. Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

2006-02-13 收稿, 2006-03-22 改回.

Li N, Métrich N and Fan QC. 2006. FTIR study on water content of the melt inclusions in phenocrysts from Changbaishan Tianchi volcano's great eruption in Holocene. *Acta Petrologica Sinica*, 22(6) 1465–1472

Abstract Changbaishan Tianchi volcano once occurred a great eruption around 1000AD, the eruption materials of which were widely distributed gray comenditic pumice and pyroclastic flow. Melt inclusions were found in phenocrysts of olivines, hedenbergites and alkaline feldspars. The main phenocrysts, alkaline feldspars, have large quantity of melt inclusions. Most of them have more than one bubble and some of them have daughter crystals. These melt inclusions can be separated into two distinct groups according to their characteristics of shape, color and bubble. With lots of information of magma prior to eruption, these melt inclusions become the best candidates to understand the behavior of deep magma during complicated effusive and explosive eruptions. We can somehow know the reason why there occurred the great eruption through testing the volatile content, especially the water content contained in melt inclusions. Analysed by FTIR, these melt inclusions are found to have high water contents reaching 1.6% ~ 3.6%, which provides a powerful evidence for the reason of the great explosive eruption. But at present the application of the FTIR instruments to volcanic rocks is very limited. We hope the application field would be widened someday.

Key words Changbaishan Tianchi volcano, Great eruption around 1000AD, Alkaline feldspar, Melt inclusions, FTIR

摘 要 长白山天池火山在公元一千年左右曾发生过大规模喷发,其产物为大面积分布的灰白色碱流质浮岩和碎屑流,在其斑晶矿物橄榄石、钙铁辉石和碱性长石中均可见到熔融包裹体。在最主要的斑晶矿物——碱性长石中含有数量众多且个体也较大的熔融包裹体,多数含有一个以上的气泡,其中部分含有子晶,根据形貌特征的不同可分为截然不同的两组包裹体。这些熔融包裹体带有大量喷发前地下岩浆的信息,成为研究地下深部的岩浆在复杂的溢流-爆炸喷发中所发生变化的最好媒介,也是本文的研究对象,通过其中挥发份尤其是水的含量,可以推知天池火山发生大喷发的原因。经 Nicolet Magna-IR 550 红外光谱仪测定,这些熔融包裹体的含水量较高,达 1.6% ~ 3.6%,为当时天池火山发生了巨大规模爆炸喷发的原因提供了强有力的证据。但目前红外光谱仪的应用范围还比较有限,有待今后拓宽其应用领域。

关键词 长白山天池火山;千年大喷发;碱性长石;熔融包裹体;红外光谱测试

中图法分类号 P317.6

^{*} 本文得到了国家自然科学基金(No. 40372044)、中国教育部国家公派留学基金和中国地震局地震科学联合基金项目(106052)的资助。
第一作者简介:李霓,女,1967年生,副研究员,深源岩石学与地球化学专业, E-mail: lini8589@hotmail.com

1 概况和研究目的

长白山天池火山位于我国东北吉林省与北朝鲜的交界处,历经悠久喷发而形成巨大规模的山体。天池火山在全新世也曾有多次喷发,目前已知至少有三期喷发物,在天池北坡的天文峰处清晰可见,分别为公元四、五千年前的淡黄色碱流质浮岩,公元一千年左右灰白色碱流质浮岩及距今约300年前喷发的灰黑色粗面质熔结凝灰岩(刘若新等,1998;樊祺诚等,1999)。其中公元一千年左右的喷发为巨大规模的爆炸式喷发,喷出物覆盖了方圆几千平方公里,也是全球近两千年来大喷发之一。当时天池火山为何会发生这样大规模的喷发,这正是本文的研究目的。

目前,了解地下深部的岩浆在复杂的溢流-爆炸喷发中所发生变化的最有效和直接方式就是研究其各种喷发物斑晶中的熔融包裹体,因为全岩(新喷发的火山渣和熔岩)是来自不同比例的熔体和晶体的混合物,因此也就不能完全代表深部的岩浆(Marianelli *et al.*, 2005),而熔融包裹体是矿物在岩浆里结晶生长过程中捕获了原始熔浆而成,带有岩浆喷发前的各种信息(Roedder, 1984; Lowenstern *et al.*, 1991)。郭正府等(2001)利用电子探针针对熔融包裹体测试结果的“差异法”,对白头山火山(即天池火山)在公元1199/1200年大喷发(即“千年大喷发”)的火山气体总量(HCl 、 HF 、 H_2O 等)进行了估算,并指出这些巨量的挥发性气体可能会造成气候与环境的改变;Horn *et al.* (2000)用SIMS法也对那次大喷发的熔融包裹体进行过详细研究。

天池火山在公元一千年左右喷发产物中的主要斑晶为橄

榄石、钙铁辉石和碱性长石(歪长石和透长石),其中橄榄石本身数量极少,钙铁辉石数量虽较之橄榄石要多,但都因本身颜色较深而无法清楚地观察到熔融包裹体的存在,而无色透明的长石在显微镜下可以清晰地观察到大量的熔融包裹体,为我们了解天池火山地下岩浆在全新世的喷发活动状况提供了极好的研究对象。保存完好的熔融包裹体可能含有初始熔浆和挥发分含量,带有较多的原始岩浆的信息(Danyushevsky *et al.*, 2002),因此我们选择天池火山大喷发产物——灰白色碱流质浮岩和碎屑流中碱性长石(歪长石和透长石)里的熔融包裹体进行分析和测试,希望了解其中主挥发分水的含量,从而为当时的大规模爆炸式喷发寻找原因。

2 样品的观察和准备

对熔融包裹体中主挥发分 H_2O 的测试,本研究采用傅利叶变换红外光谱法(FTIR)。具体做法是:粉碎浮岩和碎屑流样品,在双目镜下仔细挑出长石,制成单矿物薄片。据镜下观察发现,长石斑晶中的熔融包裹体均为玻璃质,颜色分无色透明和棕黄色两种,不含气泡或含有一个及多个不等的气泡。在天池火口附近采集的浮岩里长石中的熔融包裹体都呈棕黄色,气泡丰富,部分包裹体含有子晶(图1A、B),表明其寄主熔岩在熔融包裹体捕获后冷却率极慢,使其有足够时间形成子晶(Kent *et al.*, 2002)。而距天池以东30km处圆池浮岩里长石中熔融包裹体的形貌却与近火口处的完全不同,均为无色透明且不含子晶(图1C、D、E),说明此处岩浆冷却速率快,而包裹体形态完好,也说明其成分与寄主晶成分是相平衡的。

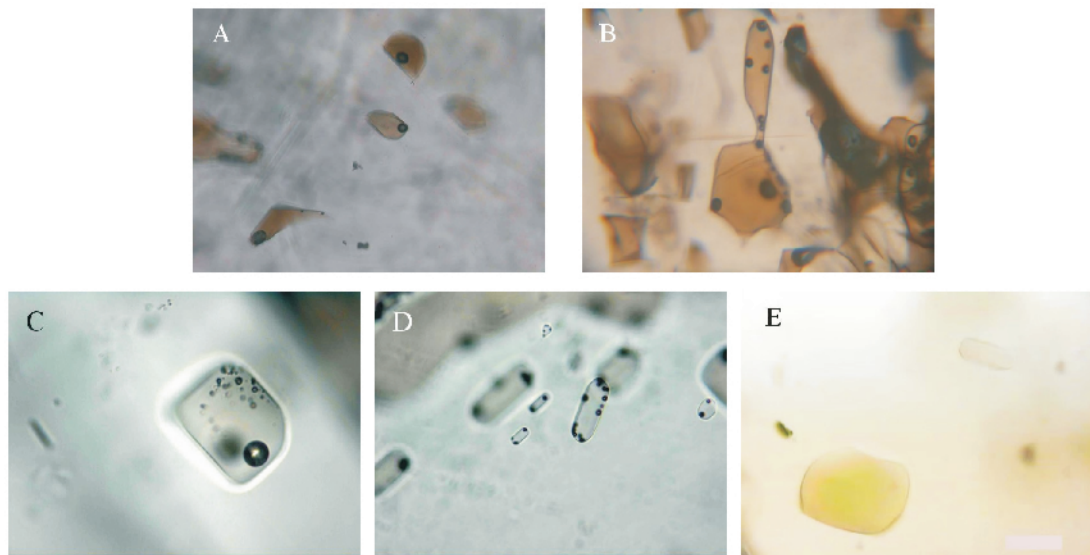


图1 千年大喷发时碱性长石中各种形态的熔融包裹体

A、B-样品采集于火山口附近;C、D、E-样品采集于圆池

Fig. 1 Various shapes of melt inclusions hosted in alkaline feldspars from the great eruption

Sample A and B were collected around the crater, samples C, D and E were collected in Yuanchi

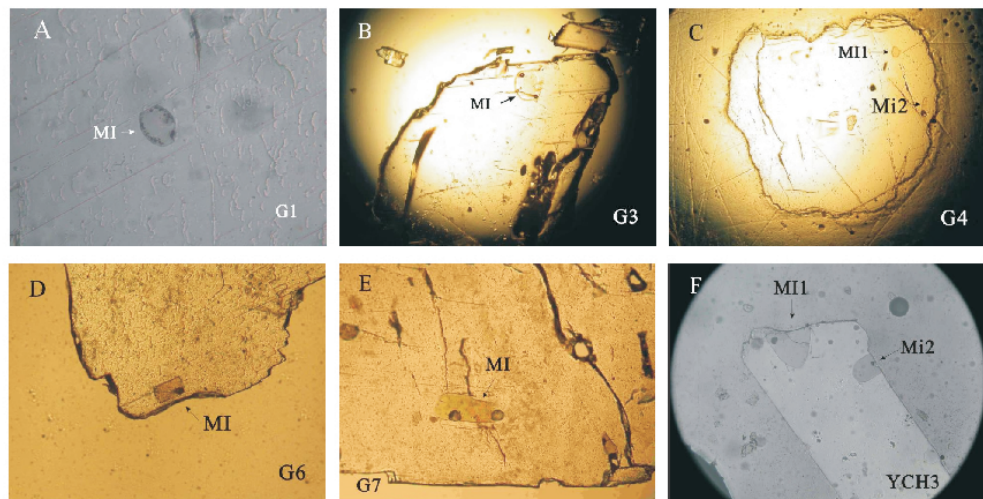


图2 经红外光谱测试的部分样品

Fig.2 Part of samples of this study for FTIR analyses

选择样品的理想条件是在显微镜下挑选玻璃质、个体较大(一般 $>60 \times 50 \mu\text{m}$)且不含气泡、无裂纹的熔融包裹体,这样的包裹体成分代表着捕获的熔体成分,用笔圈出,单独制成双抛光薄片,使熔融包裹体上、下表面均露出且平行,要求出露区域宽度不小于 $20 \mu\text{m}$,薄片厚度范围一般在 $20 \mu\text{m} \sim 70 \mu\text{m}$ 之间,尤以 $50 \mu\text{m}$ 左右为好,这样的样品就可以做红外光谱(FTIR)测试了,图2即为本次研究中实际测试的部分样品。然后根据其在特征波长处出现的峰高分别测出各自的吸光率,再分别计算出熔融包裹体里 H_2O 的含量。

从图2可以看出,做测试的熔融包裹体个体均较大,而且其中一些样品含有冷凝收缩气泡,实际测试时要避开气泡或子晶所在的区域。在镜下观察时发现样品G4和G6的熔融包裹体都有裂纹,可能会有挥发分逃逸现象。

3 红外光谱的原理

就目前技术而言,测试玻璃中的含水量有三种方法:离子探针(二次离子质谱SIMS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、利用钠衰减的电子探针方法(EMP)(Devine *et al.*, 1995)。因目前国内尚无SIMS,故此手段未及应用,而电子探针是用全岩中氧化物成分总和与百分之百的差额来间接估算水含量(也称“差异法”),误差较大,因此到目前为止红外光谱法就是我们能利用的直接测试水含量的较好方法。

3.1 有关红外光谱的基本情况

从红外谱图上看,近红外光谱的范围是波长 $\lambda = 1.3 \sim 2.7 \mu\text{m}$,而波长 $\lambda = 2.38 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 则属于红外光谱的范围,与此相对应的波数(wavenumbers)分别是: $\lambda = 1.41 \mu\text{m} \leftrightarrow \text{Abs-}7100\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 1.91 \mu\text{m} \leftrightarrow \text{Abs-}5230\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 2.22 \mu\text{m} \leftrightarrow \text{Abs-}4500\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 2.8 \mu\text{m} \leftrightarrow \text{Abs-}3550\text{cm}^{-1}$,含水(包括 H_2O 和

OH^-)的谱峰大多分别出现在上述几处及 $\text{Abs-}1630\text{cm}^{-1}$ 处。由于 OH 键的伸展振动是主要振动,红外光谱中波长 $2.7 \sim 2.8 \mu\text{m}$ 范围内谱峰高度可用来定量地测知硅酸盐玻璃中全水的含量(Stolper, 1982)。而红外谱图上出现波数为 3550cm^{-1} 左右的谱峰是全水, 4550cm^{-1} 左右是 OH^- , 5230cm^{-1} 左右是 H_2O ; 7100cm^{-1} 左右是 OH^- 。

由于水可以在红外区域显示出很强的、清晰的和有特征的吸收光谱,因此目前红外光谱已有效地用于硅酸盐玻璃中水的测定,可在直径为 $25 \sim 35 \mu\text{m}$ 的样品上进行测量(Devine *et al.*, 1995)。虽然水对大部分波长范围的红外线基本上是不透明的,但对 $0.8 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 波长范围的红外线是透明的,因此可以了解包裹体中内含物的详细情况(卢焕章等译,1985)。正如前文已强调过,选择样品测试的区域要避开气泡或有子晶的部位。

据前人研究证实,所有水含量大于或等于 0.5% 的玻璃都可探测到分子水,水含量小于 0.2% 的玻璃则探测不到分子水。硅酸盐玻璃中分子水可能是结构水而非作为独立相水存在于流体包裹体中,因为在液氮温度下红外谱带中未出现冰的谱峰,而且几乎所有样品都未出现流体包裹体(Stolper, 1982),天池火山在千年大喷发时的产物也正是如此。

3.2 红外光谱法的优缺点

与其它测试手段一样,傅里叶变换红外吸收光谱法也是优缺点并存,特点鲜明。

其优点有:(1)非破坏性,做完红外光谱测试的样品可直接进行电子探针、离子探针等分析;(2)熔融包裹体小至 $30 \mu\text{m}$ 即可,检测限低(含量可低至几个ppm),对 H_2O 有极好的分析灵敏度和精度($<0.1\%$);(3)很容易确定样品玻璃中的 H_2O 、 CO_2 等的存在形式(如 CO_2 、 CO 、 CO_3^{2-} 、 H_2O 、 OH^-),这是其他分析方法做不到的;(4)红外光束可以聚焦到很小的一点,可研究样品的非均质性,同时避开斑晶、气孔

或其它情况(Newman *et al.* ,1986)。

缺点有：(1) 制样难(需双抛光、控制一定厚度)，耗时间,因而不能进行大批量测试(Hauri *et al.* ,2002)；(2) 样品需要精确测定厚度,而这对厚度仅几十至几百 μm 的样品来说极易破碎；(3) 仪器有限的空间分辨率只能测试个体稍大的熔融包裹体(>30μm)；(4) 含水(H₂O、OH⁻)矿物的消光系数值是全玻璃成分的函数(Newman *et al.* ,1986；Silver *et al.* ,1990；Hauri *et al.* ,2002)。

3.3 红外光谱法测水的计算过程

利用傅利叶变换红外光谱仪测试熔融包裹体中的水含量,可以利用 Beer 定律(Beer-Lambert Law),其计算公式为(Stolper,1982)：

$$C = \frac{18.02A}{\rho d \varepsilon} \tag{1}$$

其中 C 是水含量的重量百分数,ρ 是密度(g/L),d 是样品厚度(cm),ε 是摩尔吸收率(L/mol·cm),A(absorbance)是吸光率,本身无量纲。

在红外光谱的谱图上,由于波数 Abs-3550cm⁻¹左右是全水,只用它的吸光率数据即可计算熔融包裹体中水含量,公式为：

$$C = 18.02A_{-3550}/\rho d \varepsilon_{-3550} \tag{2}$$

如果红外谱图上 3550cm⁻¹峰不清晰,而 4550cm⁻¹(OH⁻)和 5230cm⁻¹(H₂O)两峰却比较清晰,则可以用这两峰的吸光率数据来计算水含量,公式(1)变为：

$$C = 18.02(A_{-4500}/\varepsilon_{OH-4500} + A_{-5200}/\varepsilon_{H_2O-5200})/\rho d \tag{3}$$

应用公式(3)还有两个严格假设：在所研究的成分范围内的摩尔吸收率恒定；溶解的含水种类要么是 H₂O,要么就是 OH⁻(Newman *et al.* ,1986)。

需要强调的是,如果红外谱图上 3550cm⁻¹附近峰值清晰,单用它来计算水含量即可,毕竟测量峰值存在着误差,用

4550cm⁻¹和 5230cm⁻¹两个峰值来计算显然比单用 3550cm⁻¹峰值多了一项误差,但若 3550cm⁻¹附近峰值太高(吸光率 absorbance 的数值一般在 0.1~1 之间为好,实际工作中一般取上限为 1.3),数据就不够可靠。对天池火口样品中的玻璃质包裹体,在波数 3550cm⁻¹附近的摩尔吸收率 ε 的选择是 80 L/mol·cm(Carroll *et al.* ,1994),在波数 4500cm⁻¹和 5230cm⁻¹附近的摩尔吸收率 ε 的选择分别是 1.41L/mol·cm 和 1.57L/mol·cm,而对成分更偏流纹质的圆池样品中的玻璃包裹体,在波数 4500cm⁻¹和 5230cm⁻¹附近的摩尔吸收率 ε 的选择分别是 1.73L/mol·cm 和 1.61L/mol·cm(Newman *et al.* ,1986)。双抛光样品的厚度是用数字式测厚计(Mitutoyo digital comparator)测量的,误差范围为 ±2~3μ；而对本研究中的熔融包裹体——碱流质玻璃的密度,综合多项实验数据和文献,本文采用 2.33g/cm³(天池火口)和 2.30g/cm³(圆池)。

在实际应用上,因受摩尔吸收率 ε 的限制,红外光谱法目前仅可以用在成分为玄武岩、碧玄岩和流纹岩等几种有限的玻璃中含水量的计算上。

4 熔融包裹体的红外光谱测试结果及部分谱图解读

本次研究中对熔融包裹体中水的测试是在法国科学研究中心 Laboratoire Pierre S  e 实验室的傅利叶变换红外光谱仪 Nicolet Magna-IR 550 上完成的,它以碳硅棒为发射源,MCT/A 探测器,以液氮冷却,KBr-XT 为束流分样器,仪器还与 Spectra-Tech 显微镜相连接,样品被放置在孔径为 300μm 的黄铜载物台上。根据红外光谱测试数据计算出的天池火山全新世大喷发期寄主晶碱性长石中熔融包裹体的水含量见表 1,从红外光谱曲线上看本次研究的样品中仅测出水,并未检测出含有 CO₂或可能低于检测限,实验误差估计为 10%~20%。

表 1 天池火山全新世大喷发期寄主晶碱性长石中熔融包裹体的水含量

Table 1 Water contents of melt inclusions in hosted alkaline feldspars from the great eruption of Tianchi volcano in Holocene

样品号	采样地点	密度 (g/L)	厚度 (cm)	4500cm ⁻¹ (1.41L/mol·cm)	5230cm ⁻¹ (1.57L/mol·cm)	水含量 (%)	3550cm ⁻¹ (80L/mol·cm)	水含量 (%)
G1	天池火口	2330	0.00300	0.0033	0.0075	1.83	0.531	1.73
G2	天池火口	2330	0.00420	—	—	—	0.692	1.61
G3	天池火口	2330	0.00891	0.0156	0.0236	2.26	1.786	1.96
G4-1	天池火口	2330	0.00303	—	—	—	0.143	0.46
G4-2	天池火口	2330	0.00303	—	—	—	0.244	0.79
G5	天池火口	2330	0.00231	—	—	—	0.333	1.40
G6	天池火口	2330	0.00263	—	—	—	0.261	0.97
G7	天池火口	2330	0.00277	—	—	—	0.526	1.86
样品号	采样地点	密度 (g/L)	厚度 (cm)	4500cm ⁻¹ (1.73L/mol·cm)	5230cm ⁻¹ (1.61L/mol·cm)	水含量 (%)	3550cm ⁻¹ (80L/mol·cm)	水含量 (%)
YCH1	圆池	2300	0.0070	0.0163	0.0358	3.54	2.30	3.22
YCH2	圆池	2300	0.0040	0.0110	0.0197	3.64	1.40	3.43
YCH3-1	圆池	2300	0.0048	0.0101	0.0248	3.47	1.56	3.20
YCH3-2	圆池	2300	0.0048	0.0116	0.0222	3.35	1.53	3.14

* G-天池火口灰浮岩样品；YCH-圆池灰浮岩样品。

由于样品 G4、G5 和 G6 的熔融包裹体中都发现有裂纹(见图 2C、D),而测试结果也证实了这一点,同时表 1 数据也显示这两个样品中水含量明显低于其它样品的水含量,说明其中所含水已部分逃逸。从表 1 还可以看出,分别依据波数 3550cm^{-1} 附近峰值以及 4500cm^{-1} 和 5230cm^{-1} 附近两个波数峰值来计算的水含量在误差范围内差别不大,可比性较好。

出现在图 3 至图 6 中的红外谱峰都是非对称性的,曲线突起的长尾巴方向朝向低能量方向,红外峰的非对称性可能反映了氢到非桥氧的氢键振幅宽度的连续谱带(Nakamoto *et al.*, 1955)。根据波数 3550cm^{-1} 附近或波数 4500cm^{-1} 和 5230cm^{-1} 附近曲线都可计算水的含量,如果从减少误差考虑,以根据单一波数 3550cm^{-1} 计算的数据为好,但如果此波数数值较高,超出合理的范围,则以后者数值为好。

天池火口样品 G1 的红外曲线——图 3B 的曲线显然不太理想,而图 3A 曲线圆滑,较适合用来计算水含量;而圆池样品虽然都在波数 3550cm^{-1} 附近显示了完美的峰值曲线(如图 4A、5A、6A),但峰高数据整体都较高,吸光率 A 分别为 2.3、1.4、1.56 和 1.53,其中个别数据远大于吸光率上限 1.3(表 1),因此并不适合采纳;而波数 4500cm^{-1} 和 5230cm^{-1} 附近曲线虽不尽完美,略微呈锯齿状,但也显示了较为清晰的波形(如图 4B、5B、6B),水的谱峰很明显,因此相比之下更适合用来计算水含量。从表 1 结果上看根据不同波数的计算结果相差不多,但天池火口样品 G3 在波数

3550cm^{-1} 上峰值较高(见表 1,比 1.3 高得多),也不适合采用,故对 G3 样品选用 4500cm^{-1} 和 5230cm^{-1} 两个波数来计算较好。

由于红外光谱对所测试物品的灵敏度极好,因此从红外谱图上还可以看出样品是否含有其它杂质。如样品 G5 的谱图在波数 3000cm^{-1} 左右出现两个极小的突起(图 7),那是粘结矿物晶体样品的粘结剂未清除干净引起的。如果为避开气泡或子晶等原因而使可测区域面积太小,则红外谱图的曲线呈大量的锯齿状,测出的峰高就不够精确(如图 6B 和图 8),从而影响了计算出的含水量。

5 与‘差异法’及离子探针数据的比较和讨论

把经电子探针测试得出的样品的全部氧化物含量之和与 100% 之间的差值视为水的含量,这种简便的估算方法被称为‘差异法’(表 2)。把根据红外光谱测量而计算出的 H_2O 含量与利用电子探针‘差异法’得出的 H_2O 含量和离子探针数据进行比较(表 3),可以评估‘差异法’的可靠性。实际工作中选用何种方法测量含水量,取决于我们对测试精度、灵敏度、空间分辨率、测试方便性等方面的综合评估(Devine *et al.*, 1995)。

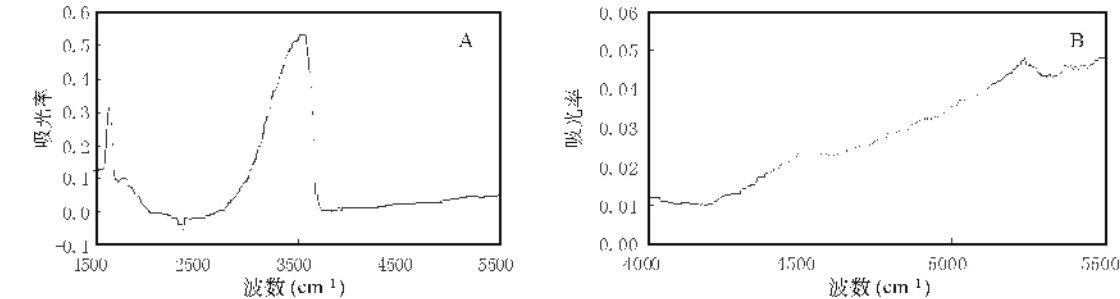


图 3 天池火口样品 G1 的红外图谱
Fig. 3 FTIR graph of sample G1 collected around the crater

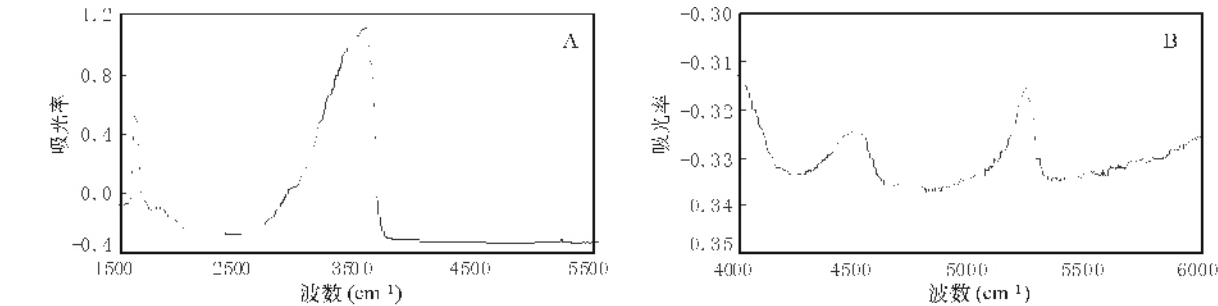


图 4 圆池样品 YCH2 的红外图谱
Fig. 4 FTIR graph of sample YCH2 collected in Yuanchi

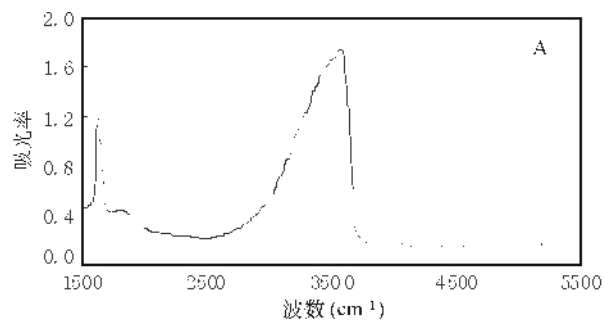


图 5 圆池样品 YCH3-1 的红外图谱

Fig. 5 FTIR graph of sample YCH3-1 collected in Yuanchi

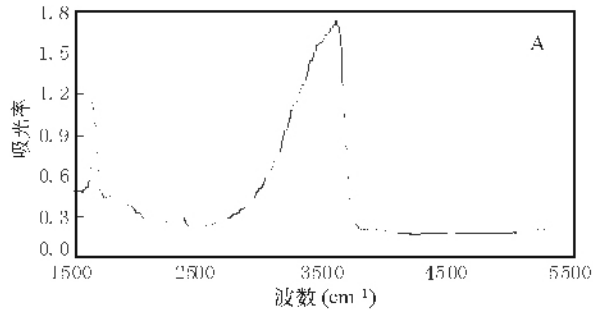
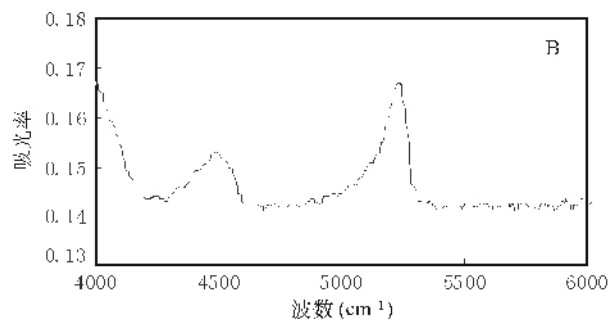


图 6 圆池样品 YCH3-2 的红外图谱

Fig. 6 FTIR graph of sample YCH3-2 collected in Yuanchi

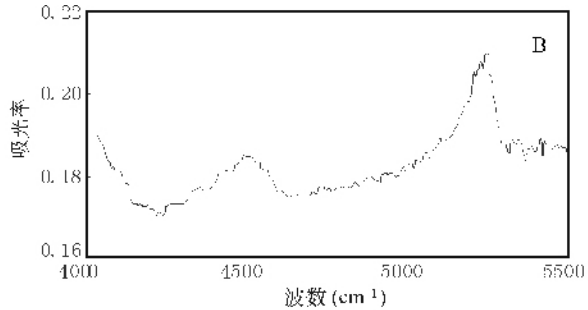


表 2 据“ 差异法 ”估算的天池火山全新世喷发的长石中熔融包裹体中的水含量(%)^a

Table 2 Water contents of melt inclusions in alkaline feldspars calculated by method of“ by-difference ”

样品号	MI1	MI2	MI3	MI4	MI5	平均含量	平均含量 ^b	平均逃逸率
G1	2. 31 (3)	2. 51 (3)	2. 87 (3)			2. 68		
G2	0. 02 (3)	1. 04 (3)				0. 53		79%
YCH1	4. 57 (6)	4. 97 (3)	4. 43 (3)	5. 77 (3)	4. 17 (3)	4. 78	5. 06 (23)	
YCH2	0. 28 (3)	0. 78 (3)				0. 53		89%

a-对熔融包裹体的电子探针测试是作者在法国巴黎六大电子探针室完成的,括号内数字为同一包裹体中电子探针点数,数据为平均值。
MI 代表熔融包裹体,样品 G 和 YCH 中为未经加热的熔融包裹体,而 G-h 和 YCH-h 中为经过高温热台均一的包裹体。

b-据 Horn *et al.* (2000) 一文计算,括号内数字“ 23 ”为熔融包裹体数目,

a-All the EMP analyses for the melt inclusions were done in Paris VI. Numbers in parentheses were numbers of EMPA on a single melt inclusion. The values were averaged. MI stands for melt inclusion. Sample G and YCH were unheated glassy melt inclusions, and Sample G-h and YCH-h were heated and quenched melt inclusions.

b-After Horn *et al.* (2000). 23' in parenthesis was the number of melt inclusions analysed.

表 3 三种方法估算的天池火山全新世喷发的长石中熔融包裹体的水含量(%)

Table 3 Water contents of melt inclusions in feldspars from the great eruptions tested by three methods of by-difference, FTIR and SIMS

样品号	差异法		红外光谱		离子探针 ^a	
	含量范围	平均值	含量范围	平均值	含量范围	平均值
G	1. 82-3. 13	2. 68 (9)	1. 61-2. 26	1. 89 (4)	5. 44	5. 44 (1)
YCH	3. 59-6. 32	4. 78 (18)	3. 35-3. 64	3. 50 (4)	3. 30-6. 55	5. 21 (6)

a-据 Horn *et al.* (2000)。括号内数字为测试的次数。

a-After Horn *et al.* (2000). Numbers in parentheses were number of analyses

表 2 最后一列中的数据是据 Horn (2000) 一文得出,由于作者未说明样品是在何处采集的,根据其含水量极高的特点 (23 个样品的平均值高达 5. 06%), 与我们采自圆池的样品 YCH 接近,故列入圆池样品一栏。由于 Horn 等人已用离子探针对天池火山喷发物中的熔融包裹体含水量进行了测定,这样我们就可以把三种测水含量方法作个比较:

表 3 数据表明依据不同方法测出的熔融包裹体含水量有很大差别,用离子探针法测出的数据明显高于“ 差异法 ”和红外光谱法的数据,由于 Horn 等对棕色玻璃包裹体只做了一次测试,而且用离子探针测水时与标样精度密切相关,因此可能存在一定误差。

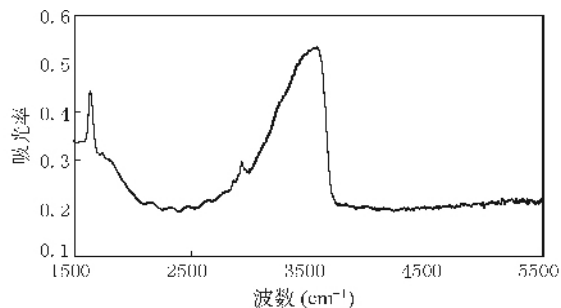


图7 天池火口样品 G5 的红外图谱

Fig. 7 FTIR graph of sample G5 collected around the crater

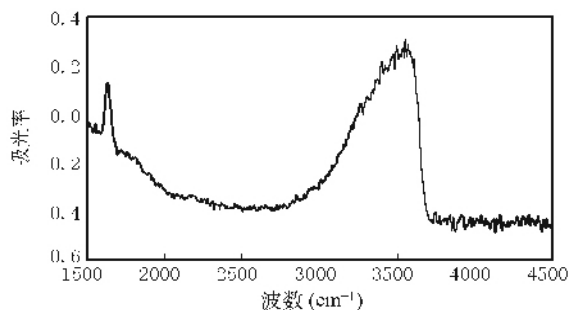


图8 天池火口样品 G2 的红外图谱

Fig. 8 FTIR graph of sample G2 around the crater

从表2和表3数据可知以下几点：

(1) 从火口采集的样品与来自距天池30km的圆池样品长石中的熔融包裹体含水量明显不同,二者相差约2%以上;而经过高温热台均一的样品,其含水量基本相同。为何被认为是同一次喷发产物的天池火口浮岩和距天池30km的圆池浮岩长石里熔融包裹体含水量会有如此大的差别?从样品的准备到整个实验过程,可以排除并非是由偶然误差所造成的。火口处样品的气泡要比圆池的丰富,结合两者含水量数据差别,我们认为火口岩浆在喷发前可能比圆池岩浆经历了更大程度的脱气作用。

(2) 结合表1数据,用红外光谱仪测出的熔融包裹体含水量与用“差异法”估算的含水量存在一定的差异:对天池火口样品G来说,据红外数据计算的含水量为1.61%~2.26%;“差异法”为2.56%,二者相差约0.3%~0.9%;而对距天池30km的圆池样品YCH,两种方法估算的水含量则相差1.1%~1.4%;这些差异对本身占氧化物总量比重不大的水来说可谓较大。

(3) 经过高温热台加热后的圆池样品YCH-h中熔融包裹体平均含水量仅为0.53%,远低于未加热的YCH熔融包裹体(4.78%),同样对天池样品G来说加热后熔融包裹体平均含水量也远低于未加热样品的2.56%,这说明高温加热后熔融包裹体中的水已大部分逃逸,逃逸率高达79%~89%,所测出的数据是残留在熔融包裹体中的水。前述数据也说明绝不可以用经过高温热台加热的熔融包裹体含水量代替原来熔体的含水量。

其实从“差异法”的概念上看,样品的全部氧化物含量之和与100%之间的差值应是包括水在内的各种挥发分的总和,尽管水是其中的主要成分,但还会有其它挥发分的存在,仅从定义上看把差值全视为水的含量就不够准确,所以据“差异法”估算的水含量自然偏高,因此用红外光谱法计算得出的水含量低于“差异法”的数据,也就丝毫不奇怪了。再者“差异法”毕竟是间接计算水含量的方法,显然误差较大。至于离子探针测试数值为何偏高,原因还不清楚。

在重量百分数基础上,实验证明水在硅酸质熔体里的溶解度比在镁铁质熔体中大得多(Burnham,1979);由于温度降低水的溶解度增加,因此大多数硅酸质岩浆由于喷发温度较低,可以比喷发温度高的镁铁质岩浆含水量更高(Williams *et al.*, 1979);此外,水从地球化学特性上来说与大多数硅酸盐系统不相容,因此在较为演化的岩浆中更易富集(Cas & Wright,1987)。上述研究成果都从理论上证明了流纹质岩浆可能含有较多的水,这与天池火山公元发生千年大喷发时的流纹质岩浆含水量较高完全一致,从红外光谱测试的数据中也证实了这一点。

一个火山的喷发类型与其化学成分密切相关,其中挥发分的种类(H_2O 、 CO_2 、Cl、S等)、含量和岩浆气泡化的速率影响着岩浆的粘度、喷发方式和强度,主挥发分 H_2O 或 CO_2 强烈影响着岩浆系统的喷发动力过程(Dunbar *et al.*, 1989)。火山喷发的方式和强度主要取决于喷发机制和岩浆气泡化的速率。对气孔化过程的理论研究和模拟类似冲击管实验表明,极猛烈的喷发可能是岩浆上升过程中挥发分超饱和的结果。特别超饱和导致了岩浆爆炸性的气泡化作用,快速膨胀和向上加速,并在近地表破碎(Mangan & Sisson,2001)。大量挥发分的迅速逃逸加速了爆炸式喷发过程,使岩浆喷发更为猛烈。在天池火山千年大喷发样品的熔融包裹体中除检测到高含量的 H_2O 外,没有检测出 CO_2 或低于检测限,因此当时岩浆中高达1.6%~3.6%的水应该是天池火山发生特大规模爆炸式大喷发的主要原因。据研究还证实,当时岩浆中挥发分Cl含量也较高(将在另文发表),可能是大喷发的辅因,与含量最高的 H_2O 一起促成了天池火山的千年大喷发。

6 结论

本次研究中用 Nicolet Magna-IR 550 红外光谱仪对天池火山千年大喷发产物10个样品中的12个玻璃质熔融包裹体进行了测试,是国内首次发表的直接测定那次喷发前岩浆中的含水量数据,以往的研究结果都是采用了“差异法”的数据。我们发现：

(1) 红外光谱极其灵敏,对样品中所含的微量水即可测出,且可以准确区分水的存在状态,从不同波数处出现的谱峰可清楚得知水的种类(H_2O 或 OH^-)和含量,同时对非水成分如粘胶也可明确区分出来,从谱峰的异常小凸起可知有不同于水的成分存在；

(2) 如果样品的可测区域面积较小,则红外谱图中曲线多呈锯齿状而非圆滑曲线,较难确定峰高,从而影响了准确计算水的含量;

(3) 分别依据红外谱图波数 3550cm^{-1} 附近峰值以及 4500cm^{-1} 和 5230cm^{-1} 附近两个波数来计算的水含量差别在误差允许范围内,若峰高数值在合理范围内,以前者数据为好,可以减少误差;

(4) 用红外光谱仪测出的熔融包裹体含水量与用‘差异法’和离子探针测量的含水量有一定差异,相比较而言,‘差异法’因是间接法,误差较大,而离子探针测试数值偏高,红外光谱的数据更可信一些;但无论是天池火口浮岩,还是圆池浮岩,其中水含量较高是不争的事实,为公元一千年左右的大喷发提供了一个强有力的证据,即当时挥发分含量较高,故流纹质岩浆喷发极为猛烈;

(5) 用红外光谱仪测试熔融包裹体中的水,是目前国内较为理想的直接测试微小包裹体中水含量的方法。但从目前来看,红外光谱的应用还比较有限,因受摩尔吸收系数的限制,只适宜用于计算有限几种玻璃成分的含水量,对其它成分的样品尚无能为力,而且大批量制样有困难,这些都有待今后的工作加以改进。

(6) 长白山天池火山在公元一千年前后发生巨大规模的爆炸式喷发,其岩浆中含水量高是主因,经 Nicolet Magna-IR 550 红外光谱仪测定,熔融包裹体的含水量高达 $1.6\% \sim 3.6\%$,得到本文红外数据的有力支持。电子探针分析表明挥发分中 Cl 的含量也很高,可能是大喷发的辅因,与挥发分含量最高的 H_2O 一起促进了天池火山当时的爆炸性喷发。

致谢 法国国家科学研究中心 Laboratoire Pierre Süe 实验室给作者提供了磨制熔融包裹体样品的各种条件和红外光谱测试便利,在此表示深深的感谢;此外,作者得到了教育部国家留学基金委的支持,得以有机会到法国进行科学研究,因此作者同样对国家留学基金委表示深深的谢意。

References

- Burnham, C.W. 1979. The importance of volatile constituents, In: The evolution of the igneous rocks, H. S. Yoder, Jr (ed.), Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 439–482
- Carroll MR, Holaway JR. 1994. Volatiles in magmas, Reviews in mineralogy. Mineralogical society of America, V30 1–517
- Cas RAF, Wright JV. 1987. Volcanic and successions, modern and ancient. London: ALLEN & UNWIN, 1–528
- Danyushevsky LV, McNeill AW, Sobolev AV. 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. Chemical Geology, 183 5–24
- Devine JD, Gardner JE, Brack HP, et al. 1995. Comparison of microanalytical methods for estimating H_2O contents of silicic volcanic glasses. Am. Mineral., 80 319–328
- Dunbar NW, Hervig RL, Kyle PR. 1989. Determination of pre-eruptive H_2O , F and Cl contents of silicic magmas using melt inclusions: examples from Taupo volcanic center, New Zealand. Bull. Volcanol,

- 51 177–184
- Fan Q, Liu R, Wei H, et al. 1999. Petrogeochemical characteristics of Holocene eruption of the Tianchi volcano, Changbai mountains. Geological review, 45 (sup.) 263–71 (in Chinese with English abstract)
- Guo Z, Liu J, Sui S, et al. 2001. Rough calculation of total amount of volcanic gases erupted from Baitoushan volcano in 1199/1200 AD and its significance. Science in China (Series D), 31(8): 668–676 (in Chinese)
- Hauri E, Wang J, Dixon JE, et al. 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate Glasses, 1: Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. Chemical Geology, 183 99–114
- 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
- Kent A, Elliott T. 2002. Melt inclusions from Marianas arc lavas: implications for the composition and formation of island arc magmas. Chemical Geology, 183 263–286
- Liu Ruoxin, Fan Qicheng, Zheng Xiangshen et al. 1998. The magma evolution of Tianchi volcano, Changbaishan. Science in China (Series D), 41(4) 382–389
- Liu R, Wei H, Li J, et al. 1998. The modern eruption of Changbaishan Tianchi volcano. Beijing Science Press, 1–159 (in Chinese)
- Lowenstern J, Mahood G. 1991. New data on magmatic H_2O contents of pantellerites, with implications for petrogenesis and eruptive dynamics at Pantelleria, Bull. Volcanol, 54 78–83
- Mangan M, Sisson T. 2001. Delayed, disequilibrium degassing in rhyolite magma: decompression experiments and implications for explosive volcanism. Earth and Planetary Science Letters, 183 441–455
- Marianelli P, Sbrana A, Métrich N, and Cecchetti A. 2005. The deep feeding system of Vesuvius involved in recent violent strombolian eruptions. Geophysical Research Letters, 32 102306
- Mysen BO. 1980. Solubility mechanisms of water in basalt melt at high pressures and temperatures: $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ as a model. Am. Mineral, 65 1176–1184
- Mysen BO, Virgo D, Harrison WJ, Scarfe CM. 1980. Solubility mechanisms of H_2O in silicate melts at high pressures and temperatures: A Raman spectroscopic study. Am. Mineral, 65 900–914
- Nakamoto K, Margoshes M, Rundle R E. 1955. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. J. Am. Chem. Soc., 77 6480–6486
- Newman S, Stolper EM, Epstein S. 1986. Measurement of water in rhyolitic glasses: Calibration of an infrared spectroscopic technique. American Mineralogist, 71 1527–1541
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Reviews in mineralogy. Mineral Soc. Amer., 12 1–644
- Silver LA, Ihinger PD, Stolper E. 1990. The influence of bulk composition on the speciation of water in silicate glasses. Contrib. Mineral. Petrol., 104 142–162
- Stolper E. 1982. Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. Contributions to Mineralogy and Petrology, 81 1–17
- Williams H, McBirney AR. 1979. Volcanology. San Francisco: Freeman, Cooper, 1–79

附中文参考文献

- 樊祺诚, 刘若新, 魏海泉等. 1999. 长白山天池火山全新世喷发与岩石地球化学特征. 地质论评, 45 (增刊): 263–271
- 郭正府, 刘嘉麒, 隋淑珍, 刘强, 贺怀宇, 倪云燕, 白头山火山公元 1199/1200 年喷发的火山气体总量估算及其意义, 中国科学 (D 辑), 2001, 31(8): 668–676
- 刘若新, 樊祺诚, 郑祥身等. 1998. 长白山天池火山的岩浆演化. 中国科学 (D 辑), 28(3): 226–231
- 刘若新, 魏海泉, 李继泰等. 1998. 长白山天池火山近代喷发. 北京: 科学出版社, 1–159
- 卢焕章, 王卿泽等译. (EDWIN ROEDDER 著). 1985. 流体包裹体 (上下册). 中南工业大学出版社, 1–303