

洞穴硝石的成因

C.A. 希尔

前言 在1800年代中期以前, 洞穴硝石(钾硝)一直是用来制造黑色火药供美国早期三次战争军队以及家庭使用的。黑色火药是用七份硝石(KNO_3)与五份木灰和五份硫磺一起混合人工制成的。亚硝酸的硝石土类系从洞穴中采掘装在大槽中经淋滤处理, 然后将滤液和木炭一起煮沸使其浓缩成硝酸盐(硝酸钾)结晶体(希尔 1979年)。

前人的调查研究: 因为硝酸盐(硝酸钾)能够人工的从植物的堆肥中和动物的废弃物中产生, 因此可以设想洞穴里的硝酸盐是来源于有机物(主要的是蝙蝠粪团块)。这种看法在二十世纪之前是很普遍的, 直到1900年当赫斯对有机物来源的理论提出非议时才有所改变。赫斯注意到猛犸象洞穴中和位于东边的其它洞穴里, 其硝石沉积物中实际上只含有极少的有机物质。赫斯认为洞穴中的硝酸盐是洞穴上面土壤层中硝化细菌硝化作用引起的最终产物。雨水在下渗过程中溶解了土壤中的可溶性的硝酸盐, 淋滤的溶液渗透到石灰岩的裂缝、裂隙中和破碎、断裂处, 并从洞穴顶板滴到底部而沉积下来。按照赫斯的想法, 硝石洞穴仅仅起着接受从地表来的硝酸盐的储藏所的作用。尽管赫斯的理论有其独创见解和价值, 但其中有一些看法也是错误的。首先, 赫斯持有反对有机蝙蝠粪成因的理由是, 如他认为蝙蝠粪仅仅只在位于洞穴入口段不远的地方碰到, 而实际观察结果并非完全如此。其次, 赫斯使用的“渗透”的含意, 就是指的“滴”水, 可是靠近硝石土的地方没有滴水。尼科尔斯于1901年很尖锐地指出赫斯地下水理论中的这些缺点, 并为蝙蝠粪的成因辩护。自从赫斯——尼科尔斯之间展开争论以来, 洞穴硝石(钾硝)的成因一直悬而未决。

硝石沉积物与蝙蝠粪沉积物的比较: 东部的洞穴沉积物主要以沉积硝石为主, 而西部洞穴沉积物则以有机蝙蝠粪沉积为主, 其中有无碎屑沉积物是它们二者间的主要区别表(1)。在新墨西哥州卡斯巴洞穴国家公园的卡斯巴大山洞和新洞穴里, 其中的蝙蝠粪开采出来本身就可以直接作肥料使用; 而在肯塔基州猛犸洞国家公园里的猛犸洞和迪克森洞内的硝石沉积物(石英砂粒、粉砂粒、粉砂、粘土等)则是经过淋溶后残留在洞穴里的。

与地表状况之间相互作用的重要性, 才能制定出合理的计划和实施有效的行动, 以避免灾害重现。

(参考文献略)

陶礼文 王晓东

译自 NATO Advanced study Institute Series,
《CLimate Variations and Variability:
Facts and Theories》, P717—723.

李克让 校

表1 蝙蝠粪与硝石沉积物的比较

蝙 蝠 粪	硝 石 土
<p>有机的蝙蝠粪</p> <p>富产于美国西南部的洞穴中，</p> <p>主要的用途：肥料。</p> <p>有骨骼、毛等成因块状。</p> <p>全氮和全磷含量很高。</p> <p>在淋溶之后留下磷酸盐。</p> <p>常见在洞口或靠近洞口处集中。</p> <p>在任何层次都有利用价</p> <p>崭新的蝙蝠粪中昆虫很多</p>	<p>主要为碎屑沉积物(沙粒粘土)。</p> <p>仅仅在美国东南部的洞穴内有。</p> <p>仅有的用途：只穴能做黑色火药。</p> <p>很少或无蝙蝠留下。</p> <p>全氮和全磷含量很低。</p> <p>在淋溶之后，留下碎屑，而硝石土里的硝酸盐经 数年可以再生。</p> <p>在洞穴通道里，可分布几公里长。</p> <p>硝酸盐集中在沉积物顶部几米以内，</p> <p>在沉积物里和石灰岩的岩壁和洞顶上都有硝化细菌。</p>

如果把经过淋滤作用之后的硝石土放回(或保留在)洞穴里，则它的硝酸盐含量将会恢复。恢复再生的时间据报导有几个月的(科尼利厄斯 1819年)，有3—5年的(米切尔 1806年)和有8—10年的(克雷格1861年)。据报导，重新再生的硝酸盐成分是从硝石碎屑废物中加入提取出来的，不受时间限制。在迪克森洞穴中的硝石土经过1812年战争时期的淋滤作用后又重新再生。原来硝土经淋滤作用后其硝酸盐含量还不到0.01% (100PPm)；而今在迪克森洞穴的入口段侧旁倒塌的土堆中将土墩装入大桶里使其崩溃瓦解而又重新再生的硝酸盐成分立刻现白色，微有苦味，颗粒含量超过4% (即40,000PPm) (希尔 1980年)。迪克森洞的硝土矿工在1812年的时候，为了获得再生硝石的目的，将已被淋滤作用过的屑石碎硝矸石大量的倒回矿壁上，而后得到再生硝酸盐含量达到1.1% (11,000PPm)的硝石矿。

迪克森洞和猛犸洞里的硝石沉积物中氮(0.08—0.13重量百分比)和磷(0.1—1.4重量百分比)的含量较之为卡斯巴大山洞里新鲜的蝙蝠粪中的氮(10.8—12.2重量百分比)和磷(1.5—3.5重量百分比)以及新洞里的经腐烂分解的蝙蝠粪中的氮(0.1—2.7重量百分比)和磷(1.7—7.4重量百分比)都低。(希尔 1980年)°这些数值反映了在硝石沉积物中无机物成分的浓度高，而蝙蝠粪的成分的浓度低。(哈钦森1950年)。

亚硝酸盐的硝石土沿着洞穴通道到处伸展分布可达数公里之远，只要通道一直都干燥，(Feermans和Schmidt, 1977年。)蝙蝠粪则不一样，它主要聚集在洞穴口或接近洞穴入口处。(尽管在洞中较深的地方，有时也会有蝙蝠居住但这种现象通常是单独的一些蝙蝠，大量的蝙蝠喜欢在近洞穴口处空地上群居栖息，致大量蝙蝠粪聚集)。在沉积物顶部几米内硝酸盐含量充足，矿工们通常只开掘上部土层的硝石矿，因下部的利用价值不大。与此相反，而蝙蝠粪则在任何深度都是有利用价值的。

野外和实验室方法 不论硝酸盐是来自蝙蝠粪还是地下水都按规程进行化验检测，因此必须对位于西南部的石灰岩及其底部沉积物与位于东南部的蝙蝠粪二者的硝酸盐含量作一比较。在新洞(系蝙蝠粪洞)和迪克森穴洞(系硝石洞)的洞口各凿若干个直径1

厘米、深30厘米的孔眼，所钻孔眼假定硝酸盐是来自蝙蝠粪，则仅仅能浸染石灰岩的最外面一层，假若石灰岩里面深部的硝酸盐含量数值高，则应该证实是水文学上的原因。在迪克森洞里钻取的两个基岩岩心也同样作了磷的分析。由于硝酸盐是极其可溶的($K = 2 \times 10^4 + 1$)，而磷是极难溶的($K = 10^{-50} - 10^{-60}$) (Silln和Martell 1964年)，这两种元素的含量相比较就可以指出基岩受地下水淋溶的相应量的数值。

在迪克森洞穴的落水洞入口段（距猛犸洞约0.8公里）的地层属于吉科尼岩层的比弗本德段和保里段以及斯特的吉纳维夫岩层的焦普帕段，卡纳克段和斯特的弗丽多尼亚段，以上各岩层段全属于密西西比系。新洞（位于离卡斯巴大山洞大约12公里处）是发育在卡皮坦岩层上，为二迭系不成层的石灰岩。

每个石灰岩孔眼是用一台电动混凝土凿岩机钻取的，开业出如同人工炸的2.5厘米深的孔眼，这时用蒸馏水将钻头冲洗干净。这种技巧反复作业要钻到基岩的22.5—30厘米深度为止。钻取的岩样标本在实验室作硝酸盐含量的测定，有的还同样要作磷含量的分析测定，并与石灰岩的岩性特征作比较。

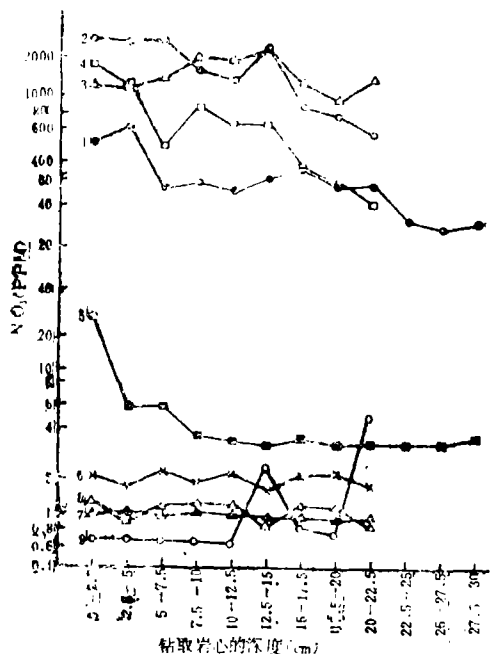


图1 猛犸洞国家公园的迪克森洞的石灰岩——弗丽多尼亚段1，卡纳克段2，焦普帕段3和保里段4——硝酸盐浓度都高。在迪克森洞的落水洞里石灰岩中硝酸盐含量低的是——保里段5和吉肯段6——和迪克森洞的焦普帕段7表面的石灰岩以及靠近猛犸洞的焦普帕段8地表的石上岩。在卡斯巴洞国家公园的新洞穴里的卡皮坦段9石灰岩也是低浓度的硝酸盐。

另两个孔眼是钻取在地表焦普帕段地层上，两个都在小山坡上，一个正好低于迪克森洞穴，孔眼（7），一个低于猛犸洞，孔眼（8）。（7）和（8）两个孔眼的硝酸盐含量都是1ppm，而位于洞穴内的焦普帕段地层中的孔眼（3）则高达2,300ppm。

分析硝酸盐是采用酚二磺酸 (phenobisulfonic) 酸性试验方法。测蝙蝠粪的全氮和全磷是用凯尔达 (kjeldah) 方法 (用 K_2SO_4 和 $CuSO_4$)，而蝙蝠粪的硝酸盐的测定是通过镉还原法 (因为有机质的干扰，酚二磺酸酸性方法不适用于测蝙蝠粪)，测石灰基岩中的全磷用钼蓝比色法。

实验数据 在迪克森洞穴里——弗丽多尼亚（1），卡纳克（2）和焦普帕（3）的地层所有的石灰岩——硝酸盐的含量(NO_3)都很高 (达到2750PPm) (图1)。（4）和（5）两个孔眼钻在保里段的地层上，出露在洞口底部的落水洞。孔眼（5）是钻在位于一个有雨水流入的落水洞里，而孔眼（4）则是钻在一个对雨水有掩蔽的位置上（恰好在洞穴里面）。该孔眼位置离孔眼（5）水平距离大约有3米，而垂直距离约低1.5米 (图2)。测得结果表明孔眼（4）的硝酸盐含量数值比孔眼（5）高出两个等级之多 (分别为2,000ppm和20ppm)。比弗本德段地层中孔眼（6）的位置较高，在落水洞部位，硝酸盐含量就更低些 (2 ppm)。

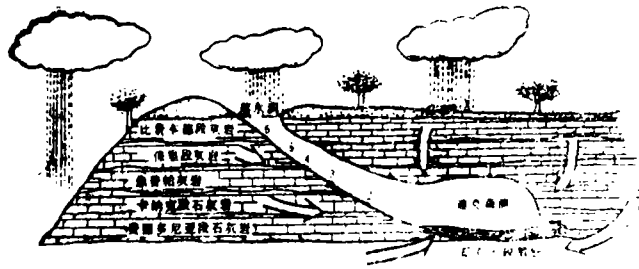


图2 迪克森洞灰穴的

最外层石灰岩的表面硝酸盐量最高。在孔眼(4)里石灰岩最表面几毫米内含有的硝酸盐量就10倍于最外层2.5厘米的地方的含量。[分别为17,871ppm (1.8%) 和1,754 ppm (0.18%)]。超出几米深的岩层中,硝酸盐含量随着地层单位的不同而有变化,随着石灰岩类型以及岩石内细小裂隙的裂缝和晶隙等变更而不同。它们都能起到贮存硝酸盐的作用。石灰岩类型是在上述两个因素中最不重要的因素。保里段岩层主要是鲕状石灰岩;焦普帕段岩层是富含化石的白云质的似晶质的石灰岩;弗丽多尼亚段岩层是细晶质的石灰岩;然而,这些因素均与硝酸盐含量无关。乔克和肯尼(1971年)通过他们对石灰岩的研究得出同样的结论:硝酸盐的含量同石灰岩的类型两者间无明确的关系。

在卡斯巴大山洞国家公园的新洞内,石灰岩里的硝酸盐含量与迪克森洞的石灰岩里含量(几千个ppm)相比是极其低的(几个ppm)[图1(9)]。新洞里硝酸盐含量的数值对解释迪克森洞里硝酸盐含量高是非常重要的,因为它说明了从蝙蝠粪里产生的硝酸盐溶液并不能运移到洞壁上去。即使迪克森洞的硝石沉积物里含有高量的蝙蝠粪(事实上没有),这些蝙蝠粪成分与石灰岩中硝酸盐含量高无关。

对保里段和弗丽多尼亚段石灰岩最上部的10厘米还作了磷的测定(表2)。仅管保里段石灰岩是裸露地表经受自然的风化作用,其全磷的含量与有掩蔽的弗丽多尼亚段石灰岩全磷含量相比,前者高达1,200ppm,而后者少于200ppm 磷的含量与岩石的裸露程没有相关性,而与硝酸盐类的极难溶解是一致的。从石灰岩沉积以来岩石内磷的含量数值明显的保持不变(常数),因而它可以反映最初沉积的有机物质的数量;反之,硝酸盐的浓度则在石灰岩的沉积和成岩过程中连续不断的变化着,因而它的含量值是直接地与岩石的裸露和岩层受淋溶程度相关的。

表2 迪克森洞穴中保里段和弗丽多尼亚段石灰岩的含磷量

	全 磷 量 PPm			
	0—2.5cm	2.5—5cm	5—7.5cm	7.5—10cm
保里石灰岩	700	500	1000	1200
弗丽多尼亚石灰岩	200	60	40	50

讨论 地下水理论:赫斯当时并未想到,下渗的地下水能把硝酸盐从地表携带进洞穴里(而不是通过滴水)。渗滤的地下水是饱气带中的水,靠重力作用和毛细管引力作用沿着岩石孔隙、裂隙和细小的通道运动,并不是在受淋和机械作用扩大的节理、断裂和层理面

中运动,毛细管水朝向洞穴里运动需要的毛细管水位能在洞穴内壁表面的孔隙较之周围石灰岩的孔隙要求的较低(亦即,一个较低的水分含量)。水分的蒸发量与流入量可以随着时间而改变,但水分蒸发量与流入量最后必须平衡。在洞穴内发生的蒸发作用,其证据就是有硫酸盐的沉积物,如石膏壳和石花等,这些都是渗出的溶液在洞穴中发生蒸发作用而生成的。(希尔 1976年)。

地下水在下渗过程中能把从地表获得的氮,例如铵(NH_4^+)通过岩石搬运到洞穴

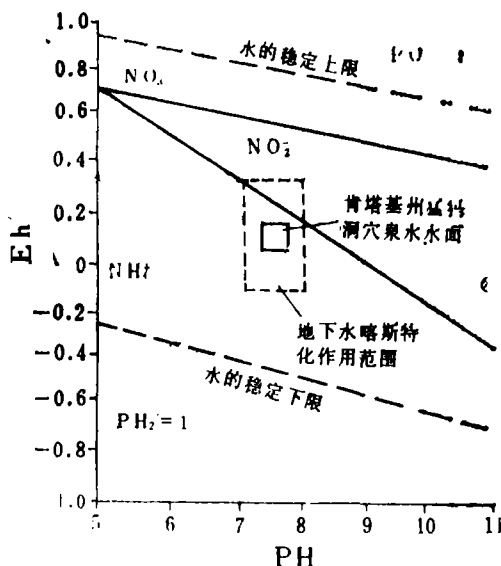


图 3: EH—PH图可预测铵离子(NH_4^+)

在饱气带的毛细管孔隙水中的稳定状态 磷、鸟粪石和蝙蝠遗骸;洞穴硝石土中的有机物质,对于硝石来源于地下水的解释不是必要的条件。

(2) 在洞穴沉积物中以及洞壁和洞顶上都存在硝化细菌;地下水中的铵作为洞穴里硝化细菌硝化的营养成分的来源而被分解。

(3) 硝石土具有区域均一性;因为下渗的地下水从任何干涸洞穴的通道渗出,而不论它们离洞口有多远。

(4) 硝酸盐在几年内即可以再生;由于地下水不断地朝洞穴渗出,所以在硝酸盐中充填有洞穴溶滤的杂质。

(5) 在洞壁基岩最外层的表面上,硝酸盐的浓度高;因为地下水的运动总是朝向岩壁与空气接触的蒸发表面。

(6) 硝酸盐集中在硝石洞穴沉积物最上面几米内;因为地下水是从基岩沿着多孔隙的沉积物向上运动,并在其表面蒸发。

(7) 在洞穴里石灰岩30厘米内硝酸盐浓度高(上千个ppm),这是地下水下渗不断搬运硝酸盐(铵与氧接触氧化而成的)通过岩石而流至洞穴里。

地下水中硝酸盐的来源——地下水下渗作用中的硝酸盐的来源多半是来自含有有机质的表土中。表土中含氮量的变化是随着气候、植被类型、地貌、土壤类型和微生物活动的不同而变化的。(巴塞洛缪和克拉 1965年)。有机质含量高的土壤其含氮量可高达

里,并被洞穴里氮细菌所利用。计算Eh--PH的关系(用Garrels和Christ于1965年制的自由位能表),就可预测出铵离子在有机系统的饱气带的毛细管孔隙水里应当保持稳定不变(图3)。当毛细管水渗入洞穴里时,其水溶液中的铵离子在无生物的作用下以分解方式缓慢地氧化成硝酸盐,或者把它作为营养的源泉被亚硝化细菌和硝化细菌所利用,把铵还原成亚硝酸盐,然后进一步变硝酸盐。Feiermams和Schmidt(1977)曾从猛犸洞和迪克森洞穴的沉积物中和洞壁与洞顶上鉴定出硝化细菌。

这些研究结果证实洞穴硝石源于地下水潜水的渗入作用。地下水理论阐明以下几点:

(1) 在硝石沉积物中存在低量的氮、

2%。

在美国东南部有硝石洞穴的地方与栎树，栎——山核桃森林类型区二者间有着紧密的相互关系（图4）。该地地表的植被、与适宜的温度和降雨相结合的条件下，才大量

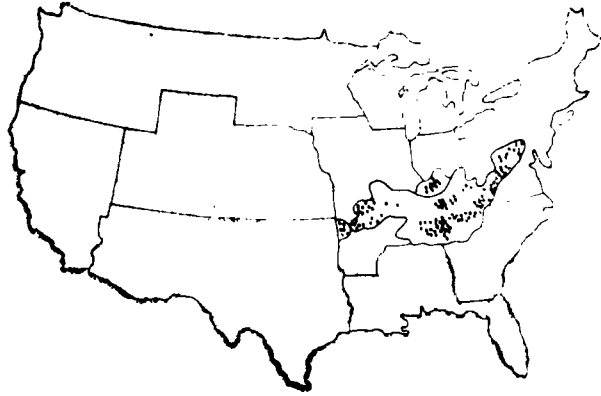


图4——硝石洞穴位置（黑色小圆点）与栎木，栎——山核桃森林类型（在黑色小圆点周围环绕的轮廓图）的相互关系（译者说明：此图简略）（国家地图册 1970年）

地能供应能溶滤的硝酸盐。而位于北面一大片地上的硝石洞穴则被低温所限制；东北面的硝石洞穴则被湿度所限制；南部的受较高温度和含有机质低的土壤类型所限制；西部的大片地域则受干旱气候和至今还保留的草地土壤所限制。在新墨西哥州的新洞的洞壁基岩里含有低浓度的硝酸盐，这可能是由于该地区干旱气候和漠沙被植被所引起的。硝石洞穴在地理分布上并不只限于在美国的东南部，但其他地区由于气候、植被及雨量条件限制了洞穴硝石沉积物的发育程度。

地下水的污染——地下水的污染源是多方面的，而硝酸盐是其中最重的要的污染物之一。它危害人类的健康，同时环境污染中的很多其他问题均与此有关。硝酸盐在地质学上的来源一直被忽视未能引起重视。可是在乔克和肯尼（1971年）的一篇学科研究论文中提出石灰岩可能是地下水渗漏过程中硝酸盐的潜在来源。

更有趣的是在猛犸洞区域内，虽然该地区即使有些石灰岩含有高浓度的硝酸盐，但地下水中硝酸盐的浓度并不是异常的高（0.1—3ppm，希尔 1980年）。研究结果表明石灰岩基岩中的硝酸盐的含量是经常在变化的，含量的变化取决于岩石的裸露程度和基岩的淋溶作用。如果石灰岩处在掩蔽的位置，它就能对硝酸盐起着—个贮藏库的作用，这种贮藏库的重新被淋溶可使该地区地下水中的硝酸盐含量增加。

黄伦先译自 《The Journal of Geology》

Vol. 89 March 1981 NO. 2

林华颜 黄云鳞 校