

Владимир Вернадский

**Опыт описательной
минералогии**

**Том 1. Самородные Элементы.
Выпуск 4**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 55
ББК 26.3
В35

В35 **Вернадский В.И.**
Опыт описательной минералогии: Том 1. Самородные Элементы. Выпуск 4 /
Владимир Вернадский – М.: Книга по Требованию, 2023. – 163 с.

ISBN 978-5-458-48167-0

ISBN 978-5-458-48167-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

287. К числу мѣсторожденій сѣры, связанныхъ с гипсами, относятся и богатѣйшія в мірѣ мѣсторожденія *Сциліи*. Залежи самородной сѣры расположены здѣсь южнѣ центральной Мадуанской цѣпи гор, проходящей черезъ всю Сидилію; лишь небольшое Леркарское мѣсторожденіе (в провинціи Палермо) лежитъ сѣвернѣ Мадуанскихъ гор. Наибольшая длина площади, занятой сѣрными мѣсторожденіями, равна 160 километрамъ, наибольшая ширина (от Ликаты до Никозіи) достигаетъ 90 кил., а общая площадь, занятая сѣрными мѣсторожденіями, должна исчисляться в 800 квадр. километров. Залежи сѣры не лежатъ непрерывными пластами; онѣ распадаются на отдѣльные болѣе богатые участки, из которыхъ наиболѣе важны мѣсторожденія около Леркары, Ракальмута, Кальтанисетты, Джибеллины и т. д. Самородная сѣра находится в морскихъ третичныхъ отложенияхъ, относящихся къ нижнему пліоцену (по нѣкоторымъ опредѣленіямъ верхнему міоцену), мѣстами прикрытыхъ верхнимъ пліоценомъ и отложениями четвертичной эпохи. Эти морскія отложения образовались надъ лагунами, мелкихъ бассейновъ. Подъ ними лежатъ мезозойскіе и эоценовые слои — известняки, глины, мергеля. В строеніи сѣрныхъ мѣсторожденій рѣзко сказались физико-географическія условія ихъ образованія: явленія замиранія мелководныхъ морскихъ и солонцоватыхъ бассейновъ, химическія реакціи, в нихъ происходившія. В основаніи средне-третичныхъ слоевъ лежатъ песчанистыя глины, богатыя гипсомъ и каменной солью. Надъ ними находится мощный слой трепела (60—70 метровъ, до 150 метровъ), подстилающій сѣрно-гипсовую формацію. Эта послѣдняя состоитъ изъ глины, гипсовъ, известняковъ, содержащихъ сѣру, песчаниковъ. Сѣрная руда образуетъ пласты, мощностью в 1.5—2 метра, иногда до 30 метровъ. Мѣстами наблюдается нѣсколько ея пластовъ в одномъ и томъ же мѣсторожденіи. Характерно, по опытамъ Спеція, постоянное нахожденіе стронціевыхъ соединеній в слояхъ, богатыхъ самородной сѣрой. Сѣрно-гипсовая формація в среднемъ достигаетъ до 100 метровъ мощностью, иногда до 150. Обычно снизу сѣра встрѣчается отдѣльными включениями, в известнякахъ; вверху скопленія сѣры неправильной формы все увеличиваются и наконецъ прикрываются онѣ гипсами. В гипсахъ также встрѣчаются богатые скопленія сѣры. Вся эта мѣстность сильно дислоцирована и эти дислокаціи вызвали процессы вторичной метаморфизаціи сѣры; м. б. этими процессами объясняется выдѣленіе CO_2 , H_2S , наблюдаемое мѣстами, образованіе различныхъ сопровождающихъ сѣру кристаллизованныхъ минераловъ, особенно целестина. Всюду здѣсь сѣра сопровождается асфальтомъ, нефтью, газообразными углеводо-

родами. Подавляющая масса руды состоит из землистой сѣры; известняка, заключающей 8—10% сѣры, составляет уже хорошую сѣрную руду; однако, извѣтны болѣе мощныя отложения, дававшя 30% чистой сѣры в среднем (напр. Регнѣсе, около Ракальмута). Были даже слои, состоявшіе на 80—90% из самородной сѣры. В небольших количествах сѣра разсѣяна, однако, во всѣх третичных (от эоцена до плиоцена) слоях острова. Уже из этого описанія ясно образованіе сицилійской сѣры на мѣстѣ, путем обычных химических процессов, идущих в морской грязь, в осадочных отложениях, внѣ участія вулканических процессов, но такое объясненіе проникало в науку медленно благодаря грандіозным размѣрам сицилійских мѣсторожденій. Впервые в 1810 году аббат Ф. Феррара опредѣленно указал на необходимость признать для сицилійской сѣры *морское* происхожденіе¹⁾, в 1830-х годах Джеммелларо (§ 278) указал на значеніе организмов в ея образованіи. Но мы не имѣем здѣсь простаго химическаго процесса. Сѣра образовалась сложным распаденіем остатков организмов в присутствіи морских солей и м. б. при участіи метаморфических процессов. В образованіи ея здѣсь участвовали углеводороды, м. б. частію происшедшіе из организмов: в результатѣ их дѣйствія на гипс должно было идти образованіе CaCO_3 и S, причем % S может при этом процессѣ доходить до 24%. Это количество как раз отвѣчает богатой сѣрной рудѣ. Но вполне возможно, что часть сѣроводорода образовалась в этих мѣстах помимо гипса, давая обычным образом (§ 290) начало отложениям сѣры. Несомнѣнно, сѣра этих мѣсторожденій выдѣлилась не одновременно. Различают по крайней мѣрѣ два разных выдѣленія самородной сѣры — одно одновременно с образованіем CaCO_3 мергеля или известняка и другой, когда сѣра выдѣлилась много позже, послѣ отложенія известняка²⁾. Процесс ея выдѣленія длится до сих пор и несомнѣнно, в этих колоссальных скопленіях самородной сѣры шли разнообразныя процессы измѣненія и образованія, как сѣры, так и сѣрных соеди-

1) G. Jervis. I tesori sotter. d. Italia. III. T. 1881. p. 23f.

2) Об этих важнѣйших мѣсторожденіях см. S. Mottura. Sulla formazione solfif. d. Sicilia. T. 1870 (Memorie d. Carta Geol. Ital. I). Ero-же. Memorie d. Academia d. Torino. (2). XXV. T. 1871. 375. G. v. Rath. N. Jahrbuch f. Min. St. 1873. 584. Von Lasaulx. N. Jahrbuch f. Min. St. 1879. p. 503 сл. G. Jervis. I tesori sotter. d. Italia III. T. 1881. p. 227 сл. Baldacci. Descrizione geol. d. Sicilia. R. 1886. (Memorie Com. Geol.). Spezia. Sull'origine d. solfo. Tor. 1892. E. Fuchs et L. De Launay. Traité des gites minér. I. P. 1893. p. 265 сл. A. Stelzner u. A. Bergeat. Die Erzlagerstätten. L. 1904—1906. p. 457 сл.

неній в теченіи долгих столѣтій, прошедших послѣ замиранія пліоценовых мелководных морских бассейнов (§ 289).

288. Очень схожія мѣсторожденія того же или почти того же возраста извѣстны в другой мѣстности Итали, гдѣ развиты мощныя отложенія сѢры — в Романъ (около Чезенн, Пертгары и т. д.)¹⁾. Здѣсь слои сѢры, перемежаемые с гипсом, болѣе богаты органическими веществами, чѣм сицилійскіе и процесс образованія сѢры еще не закончился, идет на наших глазах. Слои мощностью в 0.3—3 метра относятся, повидимому, к конгеріевым пластам верхняго міоцена.

Аналогичны, когда то мощные, слои сѢры в Испаніи около Кадикса (Кониль и другія мѣсторожденія), гдѣ сѢра лежит в третичных известняках и мергелях²⁾ или Галиціи в нижнеміоценовых слоях (Своцовице, Трускавице и т. п.)³⁾.

Мѣсторожденія этого типа широко распространены в земной корѣ, но нигдѣ они не дали скопленій, сравнимых по значенію с сицилійскими. Отложенія Луизианы, занимающіе наиболѣе близкое мѣсто к сицилійским, повидимому, отличны по своему генезису (§ 293). Вездѣ в таких мѣсторожденіях можно наблюдать и теперь процесс образованія сѢры, напр. в Чарковах⁴⁾ (§ 297) или в Сювѣвѣ⁵⁾ (§ 297). Здѣсь слои гипса пропитаны до сих пор органическими веществами и хотя главная часть процесса образованія сѢры закончилась, но она все еще временами выдѣляется.

Выдѣленіе сѢры находится в тѣсной связи с климатическими условіями, так напр. в сѣверных странах нашей области главная масса сѢры выпадает зимой — вслѣдствіе замерзанія H_2O и выдѣленія раствореннаго в ней сѢроводорода⁶⁾. Обычно при этом мы не имѣем больших залежей сѢры, а наблюдаем лишь ея отложеніе в водѣ источников, временных или постоянных, образующихся распаденіем гипса. Так в богатых гипсом мѣстностях Архангельской и Олонецкой губерній послѣ таянія снѣгов идет в небольших озерах и палых водах выдѣленіе сѢры, собраніе которой дает начало кустарному промыслу. В болѣе южных мѣстах, напр. в Андалузіи⁷⁾, процесс усиливается

1) Jervis. l. c. III. 1881. Bombicci. Memorie d. Acad. di Bologna. IV. B. 1894.

2) Tenne u. Calderón. Die Minerallagerstätten d. Iber. Halb. B. 1901.

3) Bar. v. Foullon. Verhandlungen d. Geolog. Reichsanst. W. 1885. 1887. V. v. Zepharovich. Jahrbuch d. Geolog. Reichsanst. XIX. W. 1869. 229.

4) Кондаки. Горн. Журналъ. Спб. 1896. IV. 324.

5) Виленіусъ. Протоколы Казанск. Общ. Ест. 1885. Прилож. № 71.

6) Ср. Игнатъевскій. Горн. Журналъ. Спб. 1882. I. 184.

7) Calderón. Bulletin de la Soc. Géol. de Fr. (3). XVII. P. 1889. p. 107.

послѣ дождей — м. б. в связи с жизнедѣятельностью организмов, вызывающих разложеніе гипса. Многочисленные источники этого типа и связанные с ними небольшія мѣсторожденія сѣры наблюдаются всюду в слоях земной коры, богатых осадочными породами, содержащими гипсы. В Европейской Россіи они развиты в Поволжьѣ — в губерніях Симбирской, Самарской, Казанской¹⁾. К тому же типу относится сѣра Закаспійской области, напр. Каракумской песчаной степи²⁾ (ср. § 301) и т. д.

289. Во всѣх сѣрных залежах идут дальнѣйшіе химическіе процессы под вліяніем воды, измѣненія температуры и давленія. Эти процессы усиливаются в болѣе древних сѣрных отложеніях, напр. в Сицилійских, подвергавшихся процессам метаморфизаціи или пронизанных трещинами, открывающими доступ водам, жильным выдѣленіям (§ 287).

Наиболѣе рѣзко выражается измѣненіе сѣры в ея *перекристаллизациі*, выдѣленіи ея многогранников. В отличіе от сѣры вулканических мѣстностей, кристаллы сѣры этих мѣсторожденій всегда вторичны, вызваны переработкой ея первичных землестых (§ 276) выдѣленій. Здѣсь в пустотах и трещинах сѣрной руды идет перекристаллизаціа сѣры из *водных растворов*³⁾, доставляющая нерѣдко в коллекціи великолѣпные штуфы этого минерала. Многогранники сѣры, таким образом образованные, часто параллельные сростки, достигают иногда длины многих сантиметров, до дециметра и больше.

Здѣсь сѣра сопровождается кристаллами новообразованій — меланофлогита, барита, целестина, кварца, халцедона, арагонита, кальцита, образованіе которых шло мѣстами одновременно с перекристаллизаціей сѣры; мѣстами кристаллы сѣры находятся внутри кристаллов горнаго хрусталя, выпавших из водных растворов (Пфорцгейм в Баденѣ, Своцковице в Галиціи⁴⁾ и т. д.).

1) О них см. Озерскій. Сборникъ въ память столѣтія Горн. Инст. Спб. 1867. стр. 77 сл. Ср. § 297.

2) Маевскій. Полезн. ископ. Закасп. обл. Спб. 1897. стр. 75 сл.

3) Несомнѣнно α-сѣра отчасти растворима в водѣ, особенно заключающей слѣды сѣрнистых щелочей. Процесс, к сожалѣнію, плохо выяснен. См. об этом Н. Любавинъ. Технич. химія. I. М. 1897. стр. 167. Bütschli. Zeitschrift f. Krystall. XXXI. L. 1899. p. 279. Engel. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. CXII. P. 1891. p. 867. H. Moissan. ib. CXXXV. P. 1902. p. 1282. Растворенная сѣра найдена Муассаномъ в водѣ горячаго источника Bordeu, ок. Люшона. Несомнѣнно, что частію растворена коллоидальная сѣра или ея гидрат. Ср. В. Linne. Gmelin-Kraut's Handbuch d. anorg. Chemie, her. von Friedheim. I. Heid. 1907. p. 857, 361, 847.

4) A. Breithaupt. Paragenesis. 1849. p. 27. V. v. Zepharovich. Jahrbuch d. geolog. Reichsanst. XIX. W. 1869. p. 227.

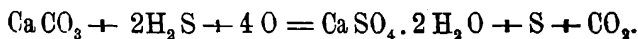
Очень возможно, что уже при перекристаллизации, часть сѣры исчезает — переходит в новыя соединенія, т. е. объем сѣрной залежи уменьшается и перекристаллизация идет в водных растворах, богатых кислородом или содержащих вещества, способствующія окисленію тонко раздробленной сѣры (§ 294). Этим окисленіем как бы завершается цикл ея исторіи на земной поверхности.

Нельзя не отмѣтить закономерность изучаемаго процесса. Повсемѣстность образованія самородной сѣры из гипса особенно интересна благодаря исторіи гипса в осадочных породах. В них гипс, прямо или косвенно, связан с жизнедѣятельностію организмов. Поэтому можно говорить об *органическом происхожденіи выдѣляющейся из него сѣры*. Проходя через гипс и сѣрный колчедан самородная сѣра является окончательным продуктом распаденія сложных (бѣловых) тѣл, в состав которых она входит в организмъ или образуется распадениемъ сульфатовъ насчетъ энергіи, скопленной организмами.

290. Во всѣх случаях образованія самородной сѣры из *сульфатовъ*, самородная сѣра в конечномъ результатѣ, как мы видѣли, выпадает из *сѣроводорода*. Но сѣроводород на земной поверхности образуется не только из сульфатов; он выдѣляется из тектоническихъ трещин, при вулканическихъ изверженіях, вывѣтриваніи сѣрнистыхъ соединеній, жизнедѣятельности организмов и т. д. Очевидно, самородная сѣра будетъ выпадать из сѣроводорода на земной поверхности, какого бы происхожденія он ни был. Поэтому и парагенетическія условія такихъ ея мѣсторожденій будутъ очень разнообразны.

Самый процесс распаденія H_2S с выдѣленіемъ сѣры довольно сложен. Повидимому, мы имѣемъ два рѣзко различныхъ способа его измѣненія: 1) разложеніе сѣроводорода путемъ простыхъ химическихъ реакцій и 2) распаденіе его при участіи организмов.

Сѣроводород при обычныхъ условіяхъ в газообразномъ состояніи почти не разлагается на воздухъ и при его выдѣленіи в какой-нибудь мѣстности он уносится в атмосферу, а затѣмъ окисляется и даетъ сѣрнокислыя и сѣрнистовислыя соединенія. Но уже при болѣе высокой температурѣ, в сольфатарахъ (§ 279) и горячихъ сѣрныхъ источникахъ, идетъ прямой процессъ окисленія сѣроводорода, связанный с выдѣленіемъ сѣры и синтезомъ воды. При болѣе низкихъ температурахъ, тот же процессъ м. б. связан с болѣе сложными реакціями, напримѣр с дѣйствіемъ на H_2S углекислаго кальція в присутствіи кислорода:



Этот процесс, повидимому, идет в природѣ в широких размѣрах и характеризуется *одновременным выпаденіем тинса* (иногда ангидрита — напр. в Кукург-тау около Петровска¹⁾) и *спры*. Одновременное образование сѣрнокислых солей и сѣры характеризует подобнаго рода генезис и одновременно с этим *спра выпадает повидимому не в форму α-спры, а в форму β-спры*¹⁾.

Гораздо рѣзче и при болѣе низких температурах, идет окисленіе H_2S , находящагося в *водных растворах*, всюду сопровождающих газообразный H_2S в природѣ, т. к. сѣроводород легко растворяется в водѣ. Эта реакція была уже извѣстна давно, еще в XVIII вѣкѣ; она дает коллоидальную сѣру, но, к сожалѣнію, совсѣм не изучена²⁾. В природѣ наблюдается выдѣленіе такой сѣры, в видѣ бѣлой мути в сѣрных источниках. В Россіи, кажется, такого рода источники широко распространены на Кавказѣ в связи с выходами H_2S , напр. в Дагестанѣ около Петровска, около Деси, Абано и т. д., вблизи Военно-Грузинской дороги и т. д. (§ 299).

С другой стороны при разложеніи организмов в морской водѣ или илѣ, при большом доступѣ воды, содержащей в растворѣ кислород, происходит прямое окисленіе H_2S и выдѣленіе сѣры на счет раствореннаго в водѣ кислорода. Такой процесс идет на берегу морей, напр. в небольших и мелких заливах около Гельголанда, гдѣ огромное количество водорослей омывается морем; тот же процесс идет в соленых озерах, напр. в Вейсовом озерѣ, Харьковской губ.³⁾. Повидимому надо отличать этот процесс окисленія H_2S от его распаденія жизнѣдѣтельностью водорослей и грибов.

291. Образование сѣры из H_2S путем его окисленія происходит еще другим путем — жизнѣдѣтельностью *организмов*, главным образом *спробактерій*⁴⁾. Их можно найти почти всегда в прудах и болотах, в стоячих водах, на днѣ которых гниют органическіе остатки и которыя всегда содержат нѣкоторое количество H_2S . В мѣстах выдѣленія H_2S — напр. в лиманах, мелких морских заливах, в Черном морѣ (§ 292) и проч. — эти сѣробактеріи образуют значитель-

1) См. В. Вернадскій. Bulletin de la Soc. d. Natur. de Moscou. 1902. p. 480.

2) О ней см. T. Svedberg. Die Methoden zur Herstel. kolloid. Lösung. anorg. St. Dr. 1909. p. 238 сл.

3) Г. Надсонъ. Микроорганизмы, какъ геол. дѣят. Спб. 1903. стр. 32.

4) О них см. F. Cohn. Beiträge z. Biol. d. Pflanz. I. Bg. 1875. E. Planchud. Comptes Rendus de l'Acad. d. Sc. de Paris. LXXXIV. P. 1877. 235. Wino-gradsky. Botan. Zeitung. XLVI. 1888 (лит.). Манебу Miyoshi. Journal of Univ. Tokyo. X. T. 1897. p. 140. Надсонъ. Микроорганизмы, какъ геол. дѣят. Спб. 1903. стр. 32, 38 сл. В. Ожелянскій. Основы микроб. 1909. 310.

ныя скопленія, цѣлыя колоніи. Онѣ живут и в горячих сѣрных водах. Трудно, поэтому, иногда отдѣлить процессе прямого окисленія H_2S , указанный в предыдущем параграфѣ от процессов, связанных с жизнедѣятельностію микроорганизмов.

Сѣробактеріи образуют разнообразныя группы — безцвѣтныя *Beggiatoa*, *Rhiotria*, *Rhiorhysa* и т. д., — цурцуровыя *Chromatium*, *Rhabdochromatium* и т. д. Эти бактеріи, разлагаая сѣроводород, выдѣляют *жидкую сѣру*, собирающуюся в видѣ капель в их клѣтках, гдѣ она составляет для них запасное питательное вещество. Сѣра иногда составляет в нитях *Beggiatoa* 95% по вѣсу всей их массы¹⁾. Сѣра сохраняется в них лишь в присутствіи H_2S ; позже эти бактеріи при жизни окисляют ее в сульфаты. Понятно, поэтому, что этим путем не может образоваться значительных ея отложений при сохраненіи сѣрных бактерій живыми. Жидкая сѣра сѣрных бактерій часто еще до отмирания клѣток переходит в аморфную, в β -сѣру и наконец в α -сѣру.

292. Такое участіе низших организмов в образованіи самородной сѣры вызывает усиленное накопленіе ея в тѣх участках земной коры, в которых живут эти организмы. Но сверх того условія жизни организмов сказываются на формах выдѣленія сѣры — тонких микроскопических каплях, порошинках, микроскопических кристаллах.

Организмы, связанные с выдѣленіем сѣры, часто сосредоточиваются в мѣстах, гдѣ скопляется разлагающееся органическое вещество, в средѣ котораго они нерѣдко живут, т. к. гніеніем организмов выдѣляется H_2S . Поэтому, в этих мѣстах нерѣдко находится и самородная сѣра. Так она выпадает в грязи морей и океанов, гдѣ гніют морскіе организмы, в лиманах Чернаго моря (§ 297); попадает в водах океана²⁾.

В Черном морѣ на нѣкоторой глубинѣ, над уровнем, содержащим растворенный в нем H_2S , вѣроятно находится тонкая пленка колоній бактерій, окисляющих H_2S и выдѣляющих сѣру³⁾. Эта тонкая пленка в общем занимает огромныя пространства, т. к. всѣ нижніе слои воды Чернаго моря лишены жизни и богаты H_2S . Однако, образующаяся в этой узкой пленкѣ сѣра не дает скопленій: она является временным продуктом жизнедѣятельности организмов.

1) В. Омелянскій. Основы микроб. Спб. 1909. стр. 317.

2) F. E. Wilmot. Abstract of the papers of R. Soc. 1843. V. L. 1851. 476. Анализ Фарадэя.

3) М. Егунувъ. Ежегодникъ по минер. геол. Россіи. IV. Варш. 1900. стр. 61.

В болотах и въ некоторых торфяниках (т. наз. Niedermoore) иногда скопляются тѣм же путем значительныя массы порошокватой сѣры¹⁾.

Процессы образованія сѣры, идущіе этим путем, иногда приводят къ выдѣленію самородной сѣры непосредственно в остатках организмов, получаются *окаменлости* и отпечатки, превращенные в самородную сѣру. Так напр. в Свощовицах она находится на отпечатках листьев и т. д. (см. § 275).

293. Может быть отчасти в тѣсной связи с выдѣленіем H_2S должны быть поставлены и мѣсторожденія сѣры, сопровождающія нѣкоторыя мѣсторожденія нефтей, хотя этот вопрос далеко не ясен.

Как извѣстно, есть ряд нефтей и асфальтов, содержащих сѣру и обычно выдѣляющих на воздухъ H_2S . В каком видѣ там находится сѣра неизвѣстно вполнѣ точно; в нефти (маберитѣ) она повидимому находится частію в видѣ 1) H_2S , раствореннаго в нефти, 2) тиофенов и меркаптанов или их аналогов, входящих в состав нефти и 3) наконец, в видѣ *сѣры в растворѣ в нефти*. На это послѣднее указывают опыты американских ученых²⁾, которые нашли, что в Техасской нефти, послѣ удаленія из нея H_2S , нѣкоторыя фракціи перегонки выдѣляли при стояніи кристаллы сѣры. Эти кристаллы могли выдѣлиться или при распаденіи тиоуглеродородов или из раствора³⁾.

Генезис сѣры при распаденіи нефтей, содержащих сѣру, таким образом, неясен. И эта неясность еще болѣе увеличивается, благодаря тому, что сѣра может выдѣляться при образованіи самой нефти и таким образом быть парагенетически с ней связана. Так напр. самородная сѣра может выпадать вмѣстѣ с нефтью, если допустить возможность образованія углеродородов при дѣйствіи H_2S или SO_2 на известняк, процесс, который, весьма вѣроятно происходит в большом видѣ при вулканических изверженіях и который, как мы видѣли, иногда дает самородную сѣру (§ 290). При этом сѣра (и гипс) будет *спутником* нефти⁴⁾. С другой стороны возможно разложеніе гипса нефтью с выдѣленіем сѣры (см. § 286).

Как бы то ни было сѣра очень часто связана с залежами нефти

1) Уже Шпренгель (K. Sprengel. Die Bodenkunde. 1844) указал на ея выдѣленіе в торфяниковых почвах. Для болот Австріи см. G. Krämer u. A. Spilker. Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch. XXXII. B. 1900. p. 2941.

2) C. Richardson a. E. Wallace. Journal of the Soc. of chem. industry. XXI. L. 1902. 317.

3) К послѣднему мнѣнію склоняются также C. W. Hayes a. W. Kennedy. Oilfields of the Texas-Louisiana Gulf Coastal Plain. W. 1903. p. 150 (Bulletin of U. S. Geol. Survey. № 212).

4) Такова теорія образованія нефти, высказываемая Россомъ. См. O. C. D. Ross. Chemical News. LXIV. L. 1891. 191.

или асфальта, напр. около Еникале в Крыму (§ 297), в Эльзасѣ¹⁾ и т. д. Значительныя скопленія такой сѣры наблюдаются в неогеновых слоях Луизианы²⁾ (§ 296).

На этом не заканчиваются условія образованія самородной сѣры. Она может выпадать из других природных соединеній, нестойких и быстро измѣняющихся на земной поверхности, но постоянно на ней образующихся, напр. из солей тионовых кислот, м. б. обычных в морской грязи. Существует одна группа микробов, выделяющих сѣру, но не отлагающая ее внутри клѣток и не употребляющая ее для питанія. Это живущія в морском илѣ тионовокислыя бактеріи. Сѣра выделяется при окисленіи ими тионовокислых солей в сѣрновокислыя. Роль в природѣ этих бактерій не ясна³⁾. С другой стороны сѣра может выпадать распаденіем алюмосиликатов и силикатов, заключающих в боковой цѣпи сѣру (напр. ультрамарина — ср. § 278).

294. Измѣненіе самородной сѣры. Образовавшись в корѣ вывѣтриванія, самородная сѣра однако в ней неустойчива⁴⁾. Она медленно окисляется и дает начало сульфатам. Это измѣненіе совершается в тѣсной связи с тонким раздробленіем сѣры (§ 66).

Впервые такое измѣненіе было наблюдаемо для сѣры, употреблявшейся для борьбы с филлоксерой. Марс⁵⁾ замѣтил, что земля около участков, в которые внесена сѣра, обогащается гипсом и в тоже самое время сѣра исчезает (окисляется).

Наблюденія Поллаччи⁶⁾ подтвердили эти данныя и доказали, что, порошок сѣры окисляется в присутствіи CaCO_3 и других щелочноземельных карбонатов. Однако и в их отсутствіи, достаточно влажности, чтобы шел тот же процесс окисленія порошковатой сѣры (сѣрнаго цвѣта и α -S); при нагреваніи интенсивность процесса увеличивается, т. напр. он болѣе ясно замѣтен в предѣлах $+35^\circ$ и $50^\circ \text{C}^7)$. При обработкѣ водой такая сѣра дает сѣрную кислоту, быстро переходящую в раствор и затѣм в сульфаты — гипс и др. Эти опыты Поллаччи были подтверждены Муассаномъ. Процесс этот несомнѣнно играет крупную роль в природѣ (ср. § 66).

Возможен и другой процесс ея вывѣтриванія — процесс *идроге-*

1) С. Hintze. l. c. I. 76 — генезис неясен.

2) С. W. Hayes a. W. Kennedy. l. c. 1903. p. 23, 71.

3) О них см. В. Омелянскій, Основы микроб. Спб. 1909. стр. 319.

4) Она неизвѣстна в розсыпях. О ея нахожденіи в *атмосферѣ* см. Т. L. Phipson. Researches on earth's atm. L. 1901. p. 42, 70.

5) H. Marès. Journal de pharm. et ch. (4). XI. P. 1870. 219.

6) E. Pollacci. Rendiconti d. Istit. Lomb. d. Sc. VII. Mil. 1874. p. 242 сл.

7) E. Pollacci. ib. M. VIII. 1875. p. 270.

низации *стры* водородом, выдѣляющимся всюду в почвѣ при гнилом распадѣ органических остатков. Виноградскій наблюдал переход S в H_2S у гниющих *Beggiatoa*. Нѣкоторые изслѣдователи допускают у нѣкоторых микробов (дрожжей) существованіе особаго энзима, *филотіона*, переводящаго *сѣру* в H_2S ¹⁾. К сожалѣнію, эти процессы *вытѣриванія* *сѣры*, как мы видим, изучены и выяснены крайне недостаточно и в настоящее время могут бытъ лишь указаны в общих чертах, но не поддаются точному учету и объясненію.

Но *сѣра* должна исчезать не только в корѣ *вытѣриванія*, гдѣ она дает, как мы видѣли, кислородныя соединенія. Она исчезает и в *метаморфической области земной коры*, ибо, как указано (§ 66, 277) в этой области никогда не наблюдается самородная *сѣра*. Здѣсь, однако, она должна давать соединенія другого рода, чѣм в корѣ *вытѣриванія*; она должна соединяться с водородом и металлами, переходить в *сѣрнистыя металлы*, *сѣроводород*, ж. б. *многосѣрнистыя соединенія*. К сожалѣнію, эти процессы совершенно не изучены. Их неизбѣжность для нас вытекает только логически из наблюденія типов ея мѣсторожденій.

295. Труд человекѣа. Самородная *сѣра* служит главным источником этого тѣла в практической жизни. Долгое время *сѣра* имѣла относительно небольшое примѣненіе главным образом в народной и врачебной медицинѣ (*сѣрный цвѣт*) и ветеринаріи, употреблялась для военных цѣлей, для алхимических опытов.

Лишь с развитіем артиллерійскаго дѣла и с открытіем пороха, с XIII столѣтія, *сѣра* получила важное значеніе в жизни культурнаго человечества, и залежи ея приобрѣли серьезное экономическое значеніе в жизни государств.

Употребленіе *сѣры* для горючих и даже взрывчатых смѣсей уходит в далекую древность. Очень может быть правы нѣкоторые военные писатели²⁾, отодвигающіе в древнія жреческія общины открытіе взрывчатых смѣсей, употребленіе *сѣры* для военных цѣлей. Но развитіе этого дѣла шло медленно.

В культурном округѣ Средиземнаго моря *сѣра* употреблялась для военных цѣлей несомнѣнно уже в эллинистическую эпоху; она шла для зажигательных смѣсей. В это время в рецептах смѣсей особенно рекомендуется с этой цѣлью употребленіе природной *сѣры*³⁾.

1) В. Омелянскій. Основы микробиологіи. Спб. 1909. стр. 309. Существованіе *филотіона* требует подтвержденія.

2) M. Jähns. Geschichte d. Kriegswesen. L. 1880. p. 511.

3) Sp. S. J. v. Romoeki. Geschichte d. Explosivstoffe. I. B. 1895. p. 8 сл.