

еполаризованной компонент экспериментального спектра соответствует полученному в расчете: $(A)_{\text{поляриз}} < \nu(F_2)_{\text{деполяриз}}$, что подтверждает присутствие в растворе аниона сурьмы с тетраэдрической координацией атомов серы.

Лучшее соответствие расчетных и наблюдаемых параметров получено при рассмотрении протонированных комплексов. Моделировалось протонирование, сохраняющее достаточно высокую симметрию комплекса, при котором не должны пропадать наблюдаемые в эксперименте поляризационные характеристики КР света. Рассмотрение частиц HSbS_4^{-2} в симметрии C_{3v} и H_2SbS_4^- в симметрии D_{2d} обнаруживает следующие основные тенденции, связанные с протонированием. Для протонированных форм характерно приближение длин связей Sb—S к экспериментальному значению, а рассчитанные частоты оказываются несколько выше экспериментальных, что и должно иметь место при расчете в рамках метода Карри—Фока. Однако колебательные частоты протона в этих конфигурациях оказываются мнимыми. Это указывает на неустойчивое положение протона, занимающего локальные минимумы на потенциальной поверхности.

Экспериментальным указанием на возможное протонирование тиокомплекса служит появление низкочастотного крыла $2574\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ у линии 2574 см^{-1} , относящейся к колебанию иона SH^- в растворителе.

Проведенные расчеты показывают возможность окисления сурьмы и ее перехода из состояния SbS_3^{-3} в SbS_4^{-3} в реальном растворе Na_2S , содержащем, как правило, элементарную серу, поскольку из данных таблицы видно, что увеличение заряда на сурьме при этом составляет лишь 0,62 е.

Заключение. Спектроскопия КР обладает значительными возможностями в изучении комплексообразования в водных растворах. Спектр КР, наблюдаемый при умеренных концентрациях Sb (линии 367 и 378 см^{-1}), отвечает комплексу SbS_4^{-3} или его протонированной форме. Только линия 350 см^{-1} , наблюдаемая нерегулярно, возможно, связана с более сложным комплексом.

Полученные данные заставляют критически пересмотреть результаты предыдущих исследований системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{—Na}_2\text{S—H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 95-05-14560 и № 96-05-64646).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Шикина Н.Д. Экспериментальные исследования и согласования термодинамических данных в системе Sb(III)—S(II)—O—H // Геохимия. 1993. № 12. С. 1709—1723.
2. Банис Ю., Жунаускас А. Спектры комбинационного рассеяния света Sb_2S_3 // Литовский физический сборник. 1987. Т. 27, № 2. С. 214—219.
3. Коваленкер В.А., Колотаев В.П., Колтакова Н.Н. О содержании и формах нахождения Au , Fe , Sb и As в минералообразующих растворах золото-сульфидных эпитеpmальных месторождений // Геохимия. 1995. № 12. С. 1786—1799.
4. Колтакова Н.Н. Физико-химические условия образования сурьмяной и золото-сурьмяной минерализации: Автореф. канд. ис. М., 1988.
5. Некрасов И.Я., Коношук А.А., Сорокин В.И. О форме существования золота (I) в сероводородных сурьмяносодержащих растворах // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 5. С. 1228—1232.
6. Сорокин В.И., Орлов Р.Ю., Дадзе Т.П. и др. Распределение S в системе $\text{S—H}_2\text{O}$ между жидкой и газовой фазами при $30\text{—}350^\circ\text{C}$. Метод высокотемпературной рамановской спектроскопии // Докл. РАН. 1998. Т. 359, № 2. С. 239—242.
7. Шестико В.С., Демина О.Г. Потенциометрическое определение состава сульфидных анионов сурьмы // ЖНХ. 1971. Т. 16, № 11. С. 3167—3168.
8. Byer H.H., Bobb L.C., Lefkowitz I. et al. Raman and far-red spectra of proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3) // Ferroelectrics. 1973. Vol. 5. P. 207—217.
9. Graf von H.A., Schäfer H. Zur Strukturchemie der Alkalisalze der Tetrathiosäuren der Elemente der 5. Hauptgruppe // Z. anorg., allg. Chem. 1976. Vol. 425, H. 1. S. 67—80.
10. Kato M., Arai T. Far infrared and Raman spectra in $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ glasses // Jap. J. Appl. Phys. 1983. Vol. 22, N 9. P. 1382—1387.
11. Krupp R.E. Solubility of stibnite in hydrogen (H_2S) sulfide solutions, speciation and equilibrium constants from 25 to 350°C // Geohim. et Cosmochim. Acta. 1988. Vol. 52. P. 3005—3015.
12. Mikenda W., Preisinger A. Vibrational spectra of Na_3SbS_4 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ // Spectr. Acta. 1980. Vol. 36A. P. 367—370.
13. Tossell J.A. The speciation of antimony in sulfidic solutions: A theoretical study // Geohim. et Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 23. P. 5093—5104.
14. Wood S.A. Raman spectroscopic determination in alkaline of the speciation of ore metals in hydrothermal solutions at 25°C // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53, N 2. P. 237—244.

Поступила в редакцию
10.06.98

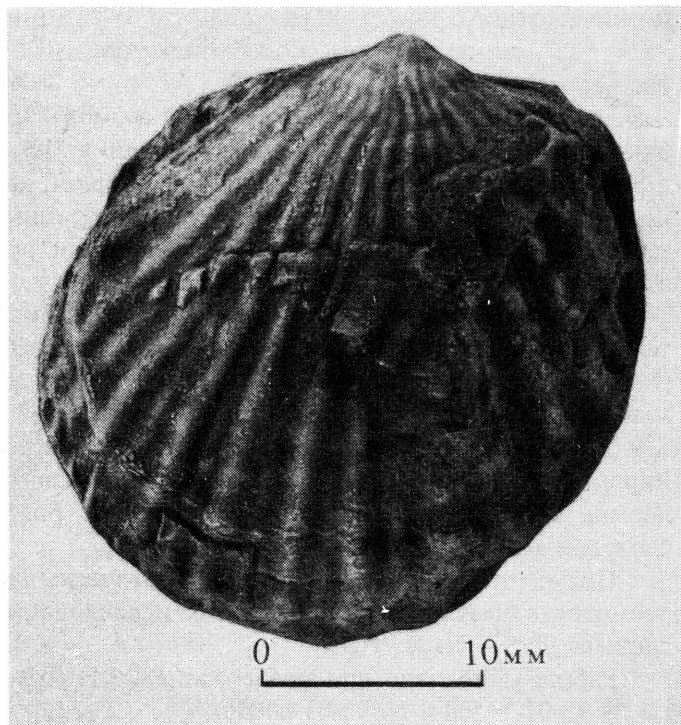
ДК: 551.761.3 (477.75)

С.Н. Болотов, А.В. Донт

О НОВОЙ НАХОДКЕ *Monotis Bronn, 1830 (Monotidae, Bivalvia)* В ДОЛИНЕ р. БОДРАК (ГОРНЫЙ КРЫМ)

Во время проведения практики со студентами геологического факультета МГУ летом 1997 г. в одном из маршрутов по долине р. Бодрак в породах

салгирской свиты [12,14] (альминской толщи [9]) была найдена раковина двустворчатого моллюска, отнесенного нами к роду *Monotis Bronn*.



Monotis ochotica (Keyserling, 1848) из триасовых отложений в долине р. Бодрак. Место хранения: Геологический музей Крымского учебно-научного центра им. проф. А.А. Богданова геологического факультета МГУ; № Т-24 (сборы С.Н. Болотова, 1997 г.)

Образец найден на левобережье Бодрака у подножья юго-восточного склона водораздела между оврагами Мендер и Шара, в промоине у оросительного лотка (в 250 м к югу от вершины водораздела, абс. отм. 300,7). Здесь в дождевой промоине наблюдались коренные выходы пачки, представленной неравномерным чередованием буровато-серых плотных полимиктовых (с множественными включениями серицита) песчаников и алевролитов, причем песчаники занимают доминирующее положение. Песчаники мелко- и среднезернистые, в основном массивные, но встречаются плитчатые прослои с тонкой косою слоистостью. На подошве многих из них наблюдаются слепки механоглифов. В большом количестве встречается растительный детрит. Мощность прослоев песчаников изменяется от 3 до 15 см. Алевролиты более светлые и кое-где имеют рыжевато-серую окраску. В них, как и в песчаниках, в большом количестве встречаются остатки детрита и включения серицита.

Породы находятся в опрокинутом залегании и, насколько можно судить по нескольким фрагментарным выходам, смяты в мелкие складки, определить вергентность которых не представляется возможным. Азимуты падения выдержаны в северо-западных румбах, углы падения изменяются от 30 до 65°.

Наблюдаемая протяженность выходов пород салгирской свиты составляет около 50 м. Толща обнаже-

на неравномерно. Большая часть коренных выходов вторично перекрыта пролювиальными конусами. Однако по общему характеру окрестных делювиально-пролювиальных высыпок можно заключить, что взаимоотношение прослоев песчаников и алевролитов в разрезе сильно меняется. На задернованных участках толща уверенно опознается по появлению в делювии характерных плитчатых обломков буровато-серых песчаников с растительным детритом.

Раковина найдена в развале на коренных выходах и можно с большой долей уверенности полагать, что она первоначально находилась в этих отложениях *in situ*.

Раковина представлена одной почти полной, внешне не деформированной правой створкой (рисунком), ее длина 26,5 мм, ширина 25,8, толщина \approx 4, длина замочного края 11,5 мм. Створка косо-овальная, внешний край округлый. Макушка раковины гладкая и немного выдается над верхним краем. Скульптура радиально-ребристая. Ребра трех порядков, слабо волнистые. Всего вдоль внешнего края их насчитывается 29. Ребра I порядка (всего 12) начинаются в 3 мм от вершины. Они слабо волнистые, широкие, но низкие. Ребра II порядка начинаются не одновременно, в среднем на 1,5 мм дальше от макушки, чем ребра I порядка. Ребра III порядка выражены слабо, они максимально проявляются лишь у внешнего края раковины и имеют длину 3,0÷3,2 мм. На расстоянии 23,2 мм от вершины и параллельно внешнему краю раковины ясно прослеживается широкая концентрическая складка и вслед за ней, вплоть до края, наблюдаются тонкие концентрические линии. Заднее ушко сохранилось плохо и имеет неопределенную сглаженную форму. Переднее ушко почти не сохранилось и бисусная выемка не наблюдается.

Описанный образец — первая находка монотиса из песчаников салгирской свиты, обнажающихся на водоразделе Шара—Мендер. Ранее монотисы из этой толщи были найдены непосредственно в русле Бодрака, а также на северном борту Джидайрского оврага [8] (южная окраина с. Трудолобовка).

Для установления видовой принадлежности найденного образца мы изучили историю исследования рода *Monotis* в Крыму. Первые находки монотисов в Крыму сделаны еще в начале XX столетия. К.К. фон Фохт [16, 31], а за ним А.А. Борисьяк [1, 2] упомянули о находках двустворок рода *Monotis* (первоначально описаны как *Pseudomonotis*) в триасовых отложениях Крыма. Уже в работах К.К. фон Фохта было отмечено, что в таврической серии Крыма существуют два типа монотисов. А.А. Борисьяк установил, что плоские тонкостенные раковины с тонкими ребрами, аналогичные европейским *M. (Pseudomonotis) salinaria* von Schlotheim [29], встречаются в тонкозернистых осадках (аргиллиты и алевролиты таврической серии), тогда как в грубых, относительно мелководных образованиях распространены толстостенные выпуклые раковины с широкими ребрами — *M. (Pseudomo-*

notis ochotica (Keyserling). А.А. Борисьяк [3] выразил удивление в связи с обнаружением «*Pseudomonotis ochotica*» на таком удалении от известных в то время мест распространения данного таксона (первоначально вид был описан А.Г. Кейзерлингом [27] на Дальнем Востоке в охотоморском регионе).¹

П.В. Виттенбург [4] изучил строение замка и других признаков крымских и кавказских *Pseudomonotis* и, учитывая значительную удаленность Крыма и Кавказа от охотоморского региона, предложил выделять новый вид *Pseudomonotis kaukasica* (sic) и включил в этот новый таксон все кавказские и крымские образцы, описанные ранее К.К. фон Фохтом и А.А. Борисьяком под названием *Pseudomonotis ochotica*. Надо заметить, что в последующем вопросы обоснованности выделения этого таксона и его систематического положения не раз поднимались в [7, 13, 26, 32].

В 20-х годах изучением крымского триаса занимался А.С. Моисеев. Он исследовал долины рек Альма [10] и Салгир [11] и описал фауну и флору из встреченных там триасовых отложений. В своих работах для вновь обнаруженных раковин *Pseudomonotis* он использовал название, предложенное П.В. Виттенбургом: «*Pseudomonotis caucasica*». А.С. Моисеев также отметил, что данный вид встречается в двух различных стратиграфических горизонтах в глинистых сланцах и глыбах известняков, залегающих в песчаниках. Вслед за А.А. Борисьяком и К.К. фон Фохтом он также отметил некоторые различия в скульптуре раковин из «чистых» сланцев и конкреций глинистых сланцев. Позднее А.С. Моисеев в [28] развил представления о присутствии двух таксонов *Monotis* и предложил в противоположность *Pseudomonotis caucasica* s.s. (с широкими ребрами и толстой выпуклой раковиной) выделять новый подвид *Pseudomonotis caucasica* nov. var. *taurica* — с тонкими низкими ребрами и плоской раковиной (в отложениях триаса Центральной Европы эти раковины известны как *Pseudomonotis salinaria*).

Таким образом, крымские монотисы, ранее описанные А.А. Борисьяком и К.К. фон Фохтом как *Pseudomonotis ochotica* и *Pseudomonotis salinaria*, получили наименования *Pseudomonotis caucasica* и *Pseudomonotis caucasica* var. *taurica* соответственно.

М.В. Муратов при подготовке крымского тома Геологии СССР [5] привел видовые названия, используемые А.С. Моисеевым, тем самым прочно закрепив их в литературе.

Найденный образец мы исследовали на предмет его сходства с описанными европейскими экземплярами. После изучения *Monotidae* из Южных Альп Австрии и из стратотипа нория в Словении (коллекции Венского естественно-исторического музея) стало очевидно, что найденная раковина не относится к разновидности группы *salinaria*¹.

Детали орнамента раковины нового экземпляра имеют значительное сходство с новозеландскими *Monotis (Entomonotis) richmondiana* Zittel [35] из коллекции Венского естественно-исторического музея и монотисами из работ Дж. Грант-Макки [21, 22]. Вместе с тем Дж. Грант-Макки [21] утверждает, что *M. (Entomonotis) richmondiana* Zittel [35] очень близок *M. (Entomonotis) ochotica* Keyserling [27] из северо-восточной Сибири и Японии. Развивая его взгляды, Х. Андо [17] провел детальное изучение монотисов из Японии и описал широту их внутривидовой изменчивости. Если следовать этим интерпретациям, то описываемый нами образец близок к «поздней стадии» *M. ochotica ochotica* Ando [17]. Найденный образец также очень близок к экземпляру, изображенному на фиг. 2 табл. 1 в работе П.В. Виттенбурга [4].

Таким образом, найденная створка *Monotidae* наиболее близко соответствует виду *Monotis ochotica* Keyserling (или *Pseudomonotis kaukasica*, по Виттенбургу).

Следует отметить, что это определение входит в противоречие с мнениями некоторых исследователей [17, 33], что таксоны группы «*ochotica*» не известны из Тетической области. Такое положение представляется спорным, так как *M. (Entomonotis) richmondiana* Zittel, входящий в группу «*ochotica*», представлен в Новой Зеландии, которая в позднем триасе находилась на окраине названной области [25]. Попытки привязать ту или иную группу монотид к определенным палеобиогеографическим провинциям не всегда позволяют дать группе однозначную характеристику. Например, как указывает Х. Андо [17], таксоны группы «*subcircularis*» встречаются на Кавказе, тогда как основная область их распространения — Западно-Тихоокеанская.

Ареал рода *Monotis* чрезвычайно широк. Монотисы имели глобальное распространение [13, 17, 33], обитали группами и их остатки представляют часто почти одновидовую ассоциацию, не содержащую представителей других форм. Это затрудняет датировку и корреляцию слоев с монотисами.

Monotis Bronn [19] и его подрода (или группы видов), по мнению большинства исследователей [6, 13, 15, 17, 24, 30, 33, 34], указывают на средне-позднеорийский возраст. В Британской Колумбии (Канада) монотисовые слои ассоциируются с двумя аммонитовыми зонами: *Himavatites columbianus* и *Gnomohalorites cordilleranus*, которые относятся к верхам среднего нория — верхнему норию [30]. Сходные датировки получены для большинства других территорий: Японии [17], Южной Америки [18], Новой Зеландии [20 — 24, 33] и др.

Выводы. 1. Найденный экземпляр относится к виду *Monotis ochotica* Keyserling [27].

2. Возраст песчаников салгирской свиты в долине Бодрака определяется как конец среднего нория — поздний норий.

¹ Большая часть образцов *Monotidae*, хранящихся в Геологическом музее научно-исследовательского центра им. проф. А.А. Богданова геологического факультета МГУ в Крыму, представлена типичными представителями *Monotis salinaria* (определены как «*Monotis caucasica*» и «*Monotis caucasica* var. *taurica*». Определения Л.Д. Кипарисовой и И.В. Полуботко).

3. Название вида *Pseudomonotis kaukasica* Witt. [4] (ныне «*Monotis caucasica*») является младшим синонимом вида *Monotis ochotica* Keyserling [27].

4. Выделенный А.С.Моисеевым [11] вариант *Pseudomonotis caucasica* var. *taurica* есть аналог широко распространенного в отложениях триаса Центральной и Западной Европы вида *Monotis salinaria* Schlottheim [29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисяк А.А. Крымско-Кавказская область // Изв. геологического комитета. 1904. № 23. С. 18—27.
2. Борисяк А.А. Крымско-Кавказская область // Изв. геологического комитета. 1906. № 25. С. 25—29.
3. Борисяк А.А. *Pseudomonotis ochotica* Tell. крымско-кавказского триаса // Изв. геологического комитета. 1909. № 28. С. 87—102.
4. Виттенбург П. В. О руководящей форме псевдоманотисовых слоев верхнего триаса Северного Кавказа и Аляски // Изв. Императ. Академии наук. VI серия. СПб., 1913. № 9. С. 475—490.
5. Геология СССР. Т. VIII, ч. I. Крым. Геологическое описание. М., 1969.
6. Громов В.В., Тучков И.И. О биостратиграфическом значении норийских монотисов // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. Вып. 5. С. 1169—1171.
7. Кипарисова Л.Д., Бычков Ю.М., Полуботко И.В. Верхнетриасовые двустворчатые моллюски Северо-востока СССР. Магадан, 1966.
8. Короновский Н.В., Милеев В.С. О соотношении отложений таврической серии и эскиординской свиты в долине р. Бодрак (Горный Крым) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 1974. № 1. С. 80—87.
9. Милеев В.С., Вишневский Л.Е., Фролов Д.К. Триасовая и юрская системы // Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия мезозоя / Ред. О.А. Мазарович, В.С. Милеев. М., 1989.
10. Моисеев А.С. О триасовых известняках окрестностей д. Бешуй в Крыму // Изв. Геол. Ком. 1926. Т. 45, № 7. С. 747—754.
11. Моисеев А.С. О фауне и флоре триасовых отложений долины реки Салгир в Крыму // Известия Всесоюз. Геол.-разв. Объединения. LI, вып. 39. 1932. С. 591—606.
12. Панов Д.И., Гушин А.И., Смирнова С.Б. и др. Новые данные о геологическом строении триасовых и юрских отложений Лозовской зоны Горного Крыма в бассейне р. Бодрак // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 1994. № 3. С. 19—29.
13. Позднетриасовые моллюски рода *Monotis* Bronn (опыт логико-математических исследований). Л., 1985.
14. Славин В.И. Основные черты геологического строения зоны сопряжения поздних и ранних киммерид в бассейне р. Салгир в Крыму // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 1982. № 5. С. 68—79.
15. Тучков И.И. О фауне *Pseudomonotis* норийского яруса северо-восточной части Сибири // Докл. АН СССР. 1955. Т. 104. С. 608—610.
16. Фохт К.К. фон. О древних осадочных образованиях Крыма // Тр. СПб. Об-ва естествоиспытателей. Т. XXXII, вып. 1. 1901. С. 302.
17. Ando H. Paleobiological Study of the Late Triassic bivalve *Monotis* from Japan // Bull. of the Univer. Museum of the University of Tokyo. 1987. Vol. 30.
18. Beltan L., Freneix S., Janvier Ph. et al. Triasique de la Formation de Vitiacua // Neues Jahrb. Monatshefte. 1987. N 2. P. 99—115.
19. Bronn H. Ueber die Muschel-Versteinerungen des süd-Dutschen Steinsalzgebirges, welche bisher unter des Namen *Pectini salinarius* zusammenbegriffen wurden. Jahrbuch für Mineralogie Geognosie und Petrefaktenkunde. 1830. N 1. S. 279—285.
20. Grant-Mackie J.A. Subgenera of the Upper Triassic bivalve *Monotis* // New Zealand J. of Geol. and Geophys. 1978. Vol. 21. N 3. P. 97—111.
21. Grant-Mackie J.A. Status and identity of the New Zealand Upper Triassic bivalve *Monotis salinaria* var. *richmondiana* Zittel // New Zealand J. of Geol. and Geophys. 1978. Vol. 21. N 3. P. 375—402.
22. Grant-Mackie J.A. Systematics of New Zealand *Monotis* (Upper Triassic — Bivalvia) — subgenus *Entomonotis* // New Zealand J. of Geol. and Geophys. 1978. Vol. 21. N 4. P. 483—502.
23. Grant-Mackie J.A. Systematics of New Zealand *Monotis* (Upper Triassic—Bivalvia): subgenus *Eomonotis*. // New Zealand J. of Geol. and Geophys. 1980. Vol. 23. P. 639—663.
24. Grant-Mackie J.A. The Warepan Stage of the Upper Triassic redefinition and subdivision // New Zealand J. of Geol. and Geophys. 1985. Vol. 28. N 4. P. 701—724.
25. Hallam A. Atlas of Palaeobiogeography / Elsevier. Amsterdam, London, New York, 1973.
26. Ichikawa K. Zur Taxonomie und Phylogenie der triadischen «Pteriidae» (Lamellibranchia) mit besonderer Berücksichtigung der Gattungen *Claraia*, *Eumorphotis*, *Oxytoma* und *Monotis* // Palaeontographica. 1958. A 111 (5—6). P. 131—212.
27. Keyserling A.G. Fossile Mollusken // Reise in den äusseren Norden und Osten Sibiriens. 1848. 1 (1). S. 1—20.
28. Moisseev A.G. New data on the Upper Triassic of Northern Caucasus and the Crimea // Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS. 1939. Vol. XXIII, N 8. P. 816—818.
29. Schlottheim E. von. Die Petrefaktenkunde. Gotha. 1820.
30. Tozer E.T. Latest Triassic (Upper Norian) ammonoid a *Monotis* faunas and correlations // Rivista italiana di Paleontologia. 1980. Vol. 85. P. 843—876.
31. Voght K.K. von. Ältesten Ablagerungen der Krym // Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. 1902. S. 85—86.
32. Westermann G.E.G. Species distribution of the world-wide Triassic pelecypod *Monotis* Bronn // XXII Internat. Geol. Cong. India, 1964, Proceedings 8: 1973. P. 374—389.
33. Westermann G.E.G. The Late Triassic Bivalve *Monotis*. Hallam, A. (Ed.) Atlas of Palaeobiogeography / Elsevier. Amsterdam, London, New York, 1973. P. 251—258.
34. Westermann G.E.G., Verma H. The Norian Pine River Bridge Section, British Columbia, and the succession of *Monotis* // J. of Paleontology. 1967. Vol. 41, N 3. P. 798—803.
35. Zittel K.A. von. Fossile Mollusken und Echinodermen aus Neuseeland / Reise der Österreichischen Fregatte Novara um die Erde in den Jahren 1857, 1858, 1859. // Geol. Theil. 1864. Vol. 1 (2) S. 17—68.

Поступила в редакцию
28.09.98