

УДК 549.1:53

АДДИТИВНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МИНЕРАЛАХ ПОЛИСОМАТИЧЕСКОЙ СЕРИИ ГУМИТА

Б.Б. Шкурский

Московский Государственный Геологоразведочный Университет, Москва, msgpa@msgpa.edu.ru

Показатели преломления минералов группы гумита подвержены заметному совокупному влиянию изоморфных замещений, как в катионной, так и в анионной матрицах структуры, что вызывает существенные перекрытия величин показателей преломления для разных минеральных видов группы. Имевшие место попытки количественной оценки влияния вариаций состава на оптические характеристики по опытным данным оцениваются как в разной степени неудачные (Дир, Хауи и Зусман, 1965, Минералы, 1972).

Теоретические расчеты среднего показателя преломления для магнезиальных минералов группы с учётом изоморфизма $F \leftrightarrow (OH)$, произведённые Сахамой (Sahama, 1953, Дир, Хауи и Зусман, 1965) с использованием величин поляризуемости, дали результаты, удовлетворительно согласующиеся с опытными данными, однако есть и отклонения, возрастающие в ряду хондродит-гумит-клиногумит одновременно с ростом самого показателя. Одним из возможных шагов к разрешению вышеизложенной проблемы автор считает попытку построения аддитивной модели изменчивости параметров индикатрисы минералов группы гумита согласно принципам, обсуждаемым в работе Ю.О. Пунина (1989), посвящённой оптике гетерогенных слоистых кристаллов. Условием применимости модели к минералам группы гумита является наличие в их структурах контрастных по составу и структуре слоёв или блоков в различающихся от минерала к минералу количествах. Однако и по настоящее время среди минералогов не существует единого мнения по вопросу о существовании таких слоёв или блоков в структуре минералов группы гумита (Брэгг и Кларингбулл, 1967, Ribbe and Gibbs, 1969).

Целью настоящей работы является построение аддитивных моделей оптических свойств чистых магнезиально-фтористых минералов группы гумита. Результаты могут так или иначе повлиять на оценку применимости традиционных принципов описания структуры минералов группы гумита, так как степень эффективности аддитивной модели индикатрисы минералов группы гумита существенным образом зависит от того, насколько корректно выбраны структурные фрагменты.

В статье 6 таблиц, 5 рисунков, в списке литературы 15 названий.

Оптическая индикатриса гетерогенных кристаллов

Гетерогенные кристаллы, масштабы неоднородности которых много меньше длины волны света, являются оптически гомогенными (Пунин, 1989). Оптические свойства слоистых гетерогенных кристаллов подчиняются правилу аддитивности: индикатрисы таких кристаллов зависят от объёмных долей V_j структурных компонентов, характеризующихся индивидуальными индикатрисами, причём $\sum V_j = 1$. В данной работе на первом этапе должна быть решена задача установления параметров индивидуальных индикатрис для структурных компонентов, содержание которых в различных минералах группы гумита предполагается известным.

Из трёх способов построения результирующей индикатрисы (Пунин, 1989) для решения поставленной задачи наиболее подходящими представляются способы Фёдорова-Поккельса и Хойзера-Венка, так как

способ Малляра, хотя и удобен при установлении объёмных долей компонент по оптическим характеристикам кристалла, в нашем случае должен привести к заметным отклонениям формы результирующей индикатрисы от эллипсоида. Нет оснований сомневаться в эллипсоидальности индикатрисы минералов группы гумита, так как аномалии, которые могли бы свидетельствовать об обратном, в доступной нам литературе не описаны.

По способу Фёдорова и Поккельса (Пунин, 1989) с весами, равными объёмным долям V_j , усредняются тензоры диэлектрической непроницаемости компонентов ϵ_j^{-1} . Главные значения результирующего тензора $\epsilon^{-1} = \sum V_j \epsilon_j^{-1}$ равны обратным величинам квадратов главных показателей преломления — полуосей индикатрисы.

В способе Хойзера и Венка взвешенному усреднению подвергаются тензоры диэлектрической проницаемости компонентов. Квадраты главных показателей преломления — полуосей результирующей индикат-

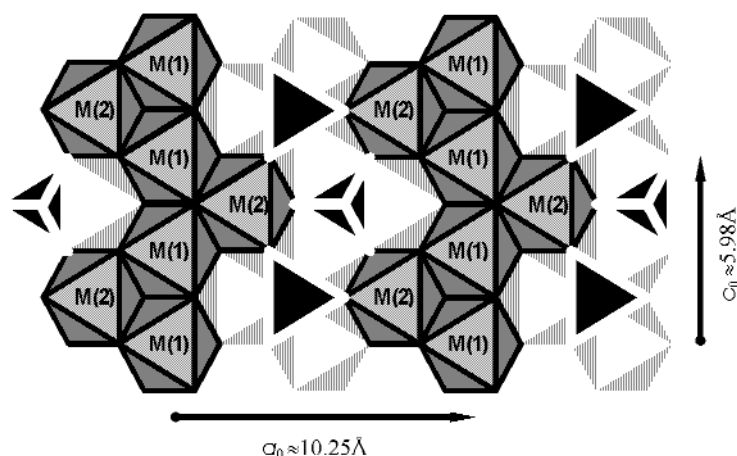


Рис. 1. Идеализированная структура форстерита в установке $R3m$, проекция на (010)

рисы равны главным значениям результирующего тензора $\epsilon = \sum V_j \epsilon_j$.

Применение правила аддитивности оптических свойств к минералам группы гумита предполагает наличие в их структурах по крайней мере двух типов структурных компонентов — разнородных слоёв, количество которых в ячейке закономерно изменяется от минерала к минералу.

Выделение структурных компонентов

Генеральную формулу минералов группы гумита в наиболее общем виде можно записать следующим образом (Jones, Ribbe *et al.*, 1969):



Здесь $\text{Me} = \text{Mg, Fe, Mn, Ca}$ и $\text{X} = \text{F, OH}$, а коэффициенты f и s — целые неотрицательные числа. В настоящее время известны только минералы с такими составами, для которых $s = 1$. В этом случае для магниальных безтитановых членов группы состав описывается заданием коэффициента f :

Таблица 1. Значение коэффициента f в формулах минералов группы гумита

Минерал	Значение f
Норбергит	1
Хондродит	2
Гумит	3
Клиногумит	4

Уже в конце позапрошлого века Пенфилдом и Хауи (Penfield and Howe, 1894) были выявлены морфотропные отношения между тремя известными в то время из четырёх

магниальных минералов группы гумита, что позволило выделить в качестве параметра морфотропии переменное отношение $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] : \text{Mg}(\text{OH, F})_2$. Рентгеноструктурные исследования всех четырёх минералов, проведённые Тейлором и Уэстом (Taylor and West, 1928), показали, что структуры минералов группы гумита характеризуются плотнейшей гексагональной упаковкой (ПГУ) анионов и имеют много общего со структурой оливина. Структуры были проинтерпретированы как составные, в которых выделяются форстеритовые — состава $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, и заключённые между ними брусит-селлаитовые — состава $\text{Mg}(\text{OH, F})_2$ слои, в определённых для каждого минерала количественных соотношениях.

Рассмотрим этот способ выделения ключевых деталей в идеализированной структуре минералов группы гумита, опираясь на систему обозначений, принятую в (Брэгг и Кларингбулл, 1967). Для соответствия ориентировки структур различных минералов группы и форстерита, примем единую установку для ячеек всех минералов так, как это предложено в (Минералы, 1972). В этом случае пространственная группа ромбических форстерита, норбергита и гумита выразится символом $R3m$, а пространственная группа моноклинных хондродита и клиногумита — $R12_1/a1$. Будем изображать структуры в проекции на (010) в направлении $[100]$.

В идеализированной структуре форстерита (рис. 1) плоскость ПГУ, как и во всех минералах группы, совпадает для выбранной проекции с плоскостью чертежа. Заполненные октаэдрические позиции, со-

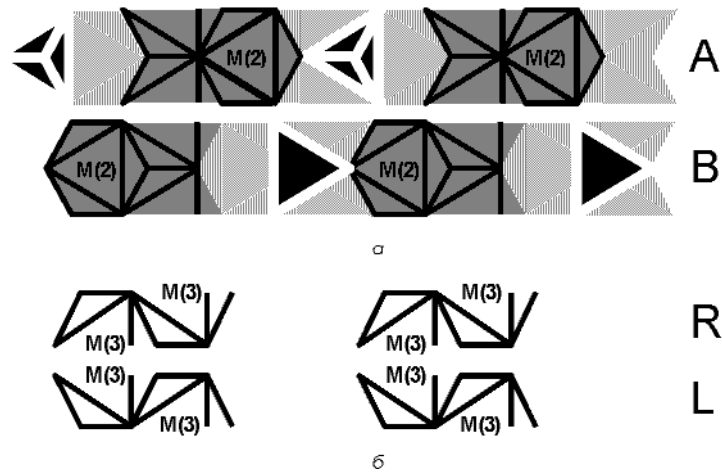


РИС. 2. Выделение структурных фрагментов минералов группы гюмита по Брэггу (Брэгг, Кларингбулл, 1967), проекция на (010) в принятой установке: а) форстеритовые слои А и В, б) селлаитовые слои R и L

держат Mg, подразделяются на два типа — M(1) и M(2). Форстеритовые блоки типа А и В, показанные на рис.2 (а), вырезаются из структуры форстерита и являются слоями высотой в половину параметра c_0 форстерита, параллельными (001) и в принятой проекции выглядящими как ленты. Брусит-селлаитовые энантиоморфные блоки R и L (рис. 2б) представлены слоями толщиной около четверти c_0 форстерита и содержат полуоктаэдров типа M(3). По структуре они являются рутилоподобными и бруситовыми могут называться лишь из-за обычного присутствия гидроксидов. Блоки соединяются таким образом, что R и L никогда не следуют подряд, тогда как блоки А и В могут соседствовать и друг с другом. Если порядок наложения блоков вдоль c^* (здесь и далее — вектор обратной решётки) обозначать буквами А, В, R и L, то в получающихся «словах» — циклических последовательностях для букв будут соблюдаться следующие правила сочетания: А следует только после В или после R, В — только после А или L, а R и L — только после В и А соответственно. Каждая последовательность однозначно определяет минерал, но не наоборот. Такую систему обозначения блоков, как и сами блоки, Н.В.Белов (Белов, 1976) называл Брэгговскими.

Период последовательности отвечает периоду вдоль c^* , равному $c_0 \sin \beta$ образовавшейся структуры. Число форстеритовых блоков в периоде всегда чётное. Параметры a_0 и b_0 сохраняются равными или очень близкими таковым форстерита. У ромбических минералов число блоков R и L совпада-

ет, у моноклинных — различается и величина разности определяет итоговый сдвиг за период и влияет на параметр решётки c_0 и угол моноклинности β . У известных моноклинных минералов группы разность составляет ± 1 . Чтобы угол моноклинности был тупым, в выбранных нами установке и проекции для моноклинных минералов преобладать должны блоки R. Приведём АВRL-формулы для магнезиальных минералов группы:

норбергит	ALBR
хондродит	ABR
гюмит	ABALBABR
клиногюмит	ABABR

Описанная схема выделения структурных фрагментов нашла широкое применение и использовалась многими исследователями группы гюмита, так что можно назвать её традиционной. Однако, уточнив структуру норбергита, Джиббс и Риббе с соавторами (Gibbs and Ribbe, 1968), хотя и подтвердили соответствие своих результатов и идеализированных структур, определённых Тейлором и Уэстом (Taylor and West, 1928), сделали вывод об интерпретации последними структур в виде чередования форстеритовых и селлаитовых слоёв как некорректной и послужившей источником ошибок. Так, оказалось, что традиционно выделяемые форстеритовые и селлаитовые слои не отвечают по составу форстериту и селлаиту (Jones, Ribbe *et al.*, 1969). Полностью отрицая возможность и целесообразность выделения подобных слоёв, Риббе и Джиббс (Ribbe, Gibbs *et al.*, 1968) рассматривают

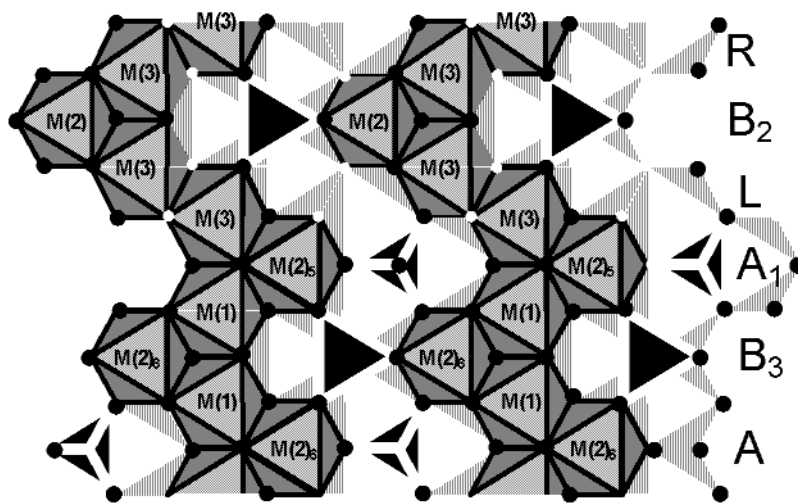


Рис. 3. Различия в координации октаэдрических позиций при различных способах сочетания блоков ABRL и три сорта форстеритовых блоков. ● – кислород, ○ – фтор

структуры минералов группы как существенно оливиноподобные с регулярным замещением части атомов кислорода в ПГУ на фтор и гидроксильную группу, сопровождаемым образованием вакансий в SiO_4 -тетраэдрах. В качестве ключевых деталей структуры принимаются зигзагообразные цепочки рёберно-связанных октаэдров. Достаточно ли в настоящее время оснований для полного отвержения традиционной схемы описания структуры или каких-либо её модификаций? Если достаточно, тогда группа гумита – морфотропный гомологический ряд, осложнённый изоморфизмом, а если выделение блоков возможно – то группу гумита можно считать ещё и полисоматической серией (Годовиков, 1997).

Анализ особенностей координации октаэдрических позиций в блоках R (L) и A(B) с учётом различия анионов и вариантов сочетания блоков (рис. 3) показывает, что состав так называемых «брусит-селлаитовых» блоков R и L – $2\text{Mg}(\text{F},\text{OH})\text{O}$ на ячейку, как и отметили Джонс и Риббе с соавторами (Jones, Ribbe *et al*, 1969). Остаётся добавить, что блоки A(B) имеют различный состав в зависимости от окружения и подразделяются на три сорта (рис. 3).

В случае норбергита форстеритовые блоки принадлежат к сорту $\text{A}_1(\text{B}_1)$, они окружены блоками R и L с обеих сторон. Октаэдр M(2) сохраняет своё обозначение, как единственный в своём роде и имеет два атома F на концах неподеленного ребра. Полуоктаэдры, образовавшиеся из октаэдров M(1) при вырезании блоков A(B) из структуры форстерита, объединяются с полуоктаэдра

ми M(3) селлаитовых блоков и получившиеся октаэдры получают обозначение M(3). Каждый блок сорта $\text{A}_1(\text{B}_1)$ вносит в ячейку вклад $2\text{Mg}_2\text{SiO}_3\text{F}^+$.

Форстеритовые блоки, контактирующие с селлаитовыми только с одной стороны, а с другой соседствующие с себе подобными, относятся к сорту $\text{A}_2(\text{B}_2)$. Полуоктаэдры блоков $\text{A}_2(\text{B}_2)$ – половинки октаэдров M(1) форстерита, со стороны контакта с блоком R или L объединяются с полуоктаэдрами M(3) и это обозначение применяется к составившимся из половинок октаэдров. Со стороны контакта с форстеритовым блоком полуоктаэдры объединяются с себе подобными и обозначаются M(1). Октаэдры M(2) блоков $\text{A}_2(\text{B}_2)$ со стороны контакта с блоком R или L имеют в качестве одного из лигандов атом F, позиция внутри такого октаэдра обозначается M(2)₅. Состав такого сорта блоков на ячейку – $\text{Mg}_4(\text{SiO}_4)\text{SiO}_3\text{F}^+$.

Наконец, блок $\text{A}_3(\text{B}_3)$, окружённый блоками $\text{B}_2(\text{A}_2)$ или своего сорта, обладает действительно форстеритовым составом и не содержит фтора, его октаэдрические позиции обозначаются M(1) и M(2)₆. На ячейку – $2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$.

Можно было бы конечно провести границы слоёв извилисто, не рассекая анионы полам, а относя их к одному из соседних блоков целиком и по желанию так, чтобы избежать заряженности блоков и привести составы слоёв к первоначально заявленным. Но это не изменит локализацию связей Me-F и Me-O в блоках разного типа. Однако, несмотря на выявленные факты, схема ABRL, при должном раскрытии различий

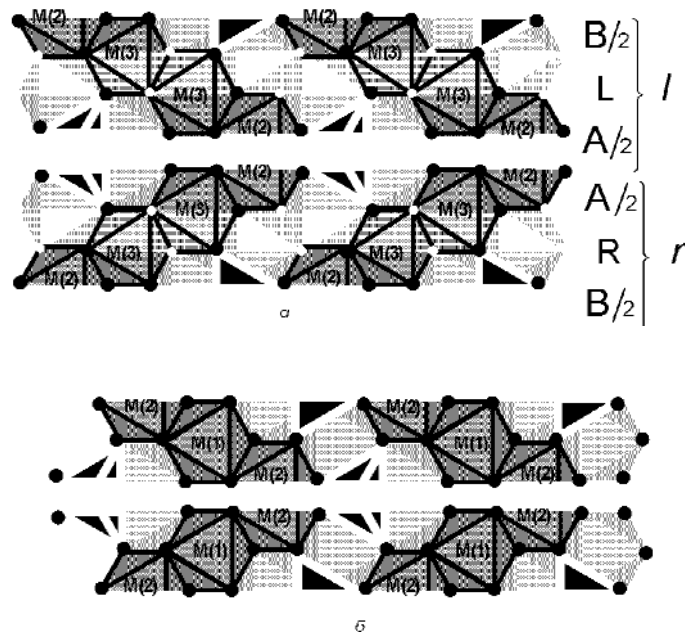


РИС. 4. Структурные фрагменты по схеме *abrl*: а) норбергитовые блоки *r* и *l*, б) форстеритовые блоки *a* и *b*. ● — кислород, ○ — фтор

между сортами блоков и устранении иллюзий о наличии фрагментов с составом и структурой селлаита, всё-таки однозначно задаёт состав и структуру и правильно передаёт топологические особенности координации атомов. Однако, различия в сортах блоков *A(B)* могут сказаться и на индивидуальных вкладах этих блоков в оптические свойства, так как различны связи *Me-O* и *Me-(F,OH)*, сосредоточенные в различных сортах блоков в неодинаковом количестве.

Учитывая высказанные опасения, рассмотрим альтернативную схему выделения блоков (рис. 4), приводящую к уменьшению числа сортов до двух, если игнорировать энантиоморфизм, как это делалось и в традиционной схеме. Присоединяя с обеих сторон к блокам *R(L)* тонкие слои высотой в половину октаэдра, отделённые от буферных блоков *A(B)*, получаем блоки (обозначим их соответственно *r (l)*), обладающие составом норбергита, в которых теперь собраны все атомы *F(OH)* и связи с их участи-

ем (рис. 4а). Платой за это преимущество является вхождение в такие блоки атомов *Si* и их связей с кислородом.

Два энантиоморфных блока *a* и *b* состава форстерита (рис. 4б) получим, вырезав слои из структуры форстерита со сдвигом на полкоктаэдра по сравнению с *A* и *B*. Такие слои содержат целиком октаэдры позиций *M(1)* и полукктаэдры *M(2)*, которые хотя и приобретают статус половин *M(2)₅* или *M(2)₆* в зависимости от типа соседей, тем не менее не изменяют набора атомов и связей в пределах своего блока. Предложенная схема выделения блоков не имеет слабых сторон, свойственных традиционной схеме и может служить для описания строения и состава любых минералов группы гумита наравне с традиционной до тех пор, пока не будут обнаружены минералы с неодинарными *R(L)*-вставками, что маловероятно.

Связь традиционных Брэгговских обозначений элементов последовательностей *ABRL* с новыми *abrl*, если сохранить ориентацию и последовательность упаковки

Таблица 2. Последовательность и содержание структурных компонентов в минералах группы гумита

Минерал	ABRL-схема	A+B	R	L	abrl-схема	a+b	r	l
Норбергит	ALBR	2	1	1	rl	0	1	1
Хондродит	ABR	2	1	0	br	1	1	0
Гумит	BABRABAL	6	1	1	abrbal	4	1	1
Клиногумит	ABABR	4	1	0	babr	3	1	0
Форстерит	AB	2	0	0	ab	0	0	0

вдоль c^* , выражается следующими символическими формулами:

$$r = B/2 + R + A/2, l = A/2 + L + B/2, \\ a = B/2 + A/2 \text{ и } b = A/2 + B/2.$$

Правила сочетания соответствующим образом изменяются. Для обозначения количеств блоков различных типов в периоде удобно для обеих схем — традиционной и предлагаемой, использовать те же буквенные обозначения, что и для самих блоков, различия в употреблении легко установить из контекста. Интересной особенностью количественных соотношений в схеме $ab|l$ является равенство избытков ($r-l$) и ($b-a$), тогда как всегда $A = B$ и не зависит от $(R-L)$. В таблице 2 приведены реализации и количественные характеристики в рамках традиционной и предлагаемой схем для минералов группы гумита и форстерита, являющегося крайним членом полисоматической серии форстерит — норбергит. Именно эти минералы должны считаться смешиваемыми компонентами полисоматической серии гумита, так как составов с содержанием более 50% $Mg(OH,F)_2$ не зафиксировано и селлаит не принадлежит серии.

Объёмные доли структурных компонентов, в качестве которых могут быть приняты как блоки ABRL, так и $ab|l$, связаны с числом блоков в ячейке и толщиной этих блоков. С использованием данных о параметрах ячеек 10 минералов группы гумита (Jones, Ribbe *et al.*, 1969), методом наименьших квадратов (МНК) установлены индивидуальные вклады q_j различных типов блоков в величину $c_0 \sin \beta$: $q_A = 3.018 \text{ \AA}$, $q_R = 1.354 \text{ \AA}$, $q_a = 3.018 \text{ \AA}$ и $q_r = 4.372 \text{ \AA}$. Среднеквадратичное отклонение (СКО) вычисленных с этими вкладами величин $c_0 \sin \beta$ от опытных составило 0.012 \AA . Вклады q_j являются оценками толщины блоков и могут быть приняты за их относительные объёмы.

Аддитивные модели индикатрисы

Объектом для первоначальной проверки гипотезы об аддитивности оптической индикатрисы минералов полисоматической серии гумита избраны синтетические Mg-F представители серии, в которых исключено влияние изоморфных замещений на оптические свойства и потому их связь с переменным содержанием структурных компонентов должна выступать в неосложнённом виде. Характеристики синтетических минералов группы, используемые при расчётах, взяты из (Винчелл и Винчелл, 1967).

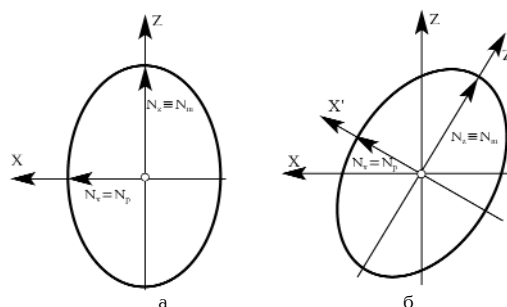


Рис. 5. Ориентировка индикатрисы относительно основной системы координат в проекции на (010): а) — ромбических минералов, б) — моноклинных.

Для моделирования индикатрисы выбрана кристаллофизическая правая система координат XYZ (далее — основная), в которой перечисленные оси совпадают с направлениями векторов a , b и c^* решётки в принятой установке. Для ромбических минералов группы ось Z направлена по направлению вектора c , совпадающему с направлением c^* . При таком выборе системы координат величины главных показателей ромбических минералов группы примут следующие обозначения: $N_g = N_y$, $N_m = N_z$ и $N_p = N_x$ (рис. 5а). Для случая моноклинных минералов условно приняты такие же соответствия, при этом подразумевается, что обозначения относятся к преобразованной системе координат $X'Y'Z'$, повернутой относительно основной вокруг оси X на угол γ , отсчитываемый в положительном направлении. Учитывая, что в моноклинных минералах группы ось индикатрисы N_p расположена в тупом угле β , угол погасания γ оказывается отрицательным, то есть штрихованная система координат для моноклинных минералов повернута относительно основной по часовой стрелке (Рис. 5б).

Тензоры диэлектрической непроницаемости ϵ^{-1} и диэлектрической проницаемости ϵ ромбических минералов в основной системе координат и моноклинных минералов — в штрихованной системе имеют канонический вид, характеризуются тремя главными значениями и записываются в виде

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}, \quad \epsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \epsilon_x^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z^{-1} \end{pmatrix}, \quad (1,2)$$

Тензоры моноклинных минералов в основной системе координат приобретут недиагональный вид, связанный с их главными значениями

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x \cos^2 \gamma + \varepsilon_z \sin^2 \gamma & 0 & (\varepsilon_x - \varepsilon_z) \cos \gamma \sin \gamma \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ (\varepsilon_x - \varepsilon_z) \cos \gamma \sin \gamma & 0 & \varepsilon_z \cos^2 \gamma + \varepsilon_x \sin^2 \gamma \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\varepsilon^{-1} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}_{11} & 0 & \varepsilon^{-1}_{13} \\ 0 & \varepsilon^{-1}_{22} & 0 \\ \varepsilon^{-1}_{31} & 0 & \varepsilon^{-1}_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}_x \cos^2 \gamma + \varepsilon^{-1}_z \sin^2 \gamma & 0 & (\varepsilon^{-1}_x - \varepsilon^{-1}_z) \cos \gamma \sin \gamma \\ 0 & \varepsilon^{-1}_y & 0 \\ (\varepsilon^{-1}_x - \varepsilon^{-1}_z) \cos \gamma \sin \gamma & 0 & \varepsilon^{-1}_z \cos^2 \gamma + \varepsilon^{-1}_x \sin^2 \gamma \end{pmatrix} \quad (4)$$

С главными значениями ε^{-1}_k и ε_k тензоров ε^{-1} и ε , где $k = X, Y, Z$, в отсутствие поглощения связаны соответствующие главные показатели преломления (Современная кристаллография, 1981):

$$N_k^{-2} = \varepsilon^{-1}_k \text{ и } N_k^2 = \varepsilon_k. \quad (5,6)$$

Таким образом, каждому минералу с измеренными главными показателями преломления отвечают определённые значения компонент тензора, который может быть записан в выбранной нами основной системе координат, для чего необходимо знать ориентировку индикатрисы, в частности – угол погасания γ для моноклинных минералов. Использование способов Фёдорова-Поккельса и Хойзера-Венка позволяет записать предполагаемые линейные зависимости известных из опыта компонент соответствующих тензоров минералов от подлежащих оценке неизвестных компонент индивидуальных тензоров, характеризующих различные типы блоков. Отыскание компонент индивидуальных тензоров по величинам компонент результирующих тензоров, оценённых с использованием измеренных показателей преломления, становится возможным при условии наличия предварительных сведений или предположений о форме выражения индивидуальных тензоров в основной системе координат. Во всех случаях, когда напрямую не учитывается связь компонентов тензоров ε^{-1} и ε с показателями преломления, выражения, относящиеся к тензорам обоих типов – непроницаемости и проницаемости, оказываются совершенно аналогичными и для экономии места достаточно приводить лишь выражения для тензоров ε .

С учётом особенностей симметрии структурных компонентов, выделяемых по

схемам ABRL и abrl и закономерностей их количественных соотношений в ячейке, индивидуальные оптические характеристики каждого сорта структурных компонентов описываются тензорами соответствующего вида. Так как энантиоморфные форстеритовые блоки А и В встречаются всегда в равных количествах, любому такому блоку может быть формально приписана одна и та же оптическая характеристика, отвечающая ромбическому минералу. Таким образом, тензоры блоков А и В в основной системе координат имеют канонический вид и характеризуются тремя главными значениями. Моноклинным по симметрии парам энантиоморфных блоков RL, ab и rl отвечают симметричные пары индивидуальных индикатрис, повернутых вокруг оси Y основной системы в противоположных направлениях на равные углы α_R , α_a и α_r , относительно оси Z. В преобразованных системах координат — повернутых относительно основной системы на соответствующие углы, тензоры моноклинных блоков будут иметь канонический вид и характеризоваться тремя главными значениями каждый. В основной системе координат тензоры моноклинных блоков приобретут недиагональный вид и их внедиагональные компоненты, если не будут компенсированы, войдут в результирующий тензор минерала, обусловив его косое погасание. Приведём соответствующие выражения только для тензоров ε блоков А(В), R и L, так как два последних аналогичны выражениям для других энантиоморфных моноклинных блоков:

$$\varepsilon_A = \varepsilon_B = \begin{pmatrix} \varepsilon_{AX} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{AY} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{AZ} \end{pmatrix}, \quad 7$$

$$\varepsilon_R = \begin{pmatrix} \varepsilon_{R11} & 0 & \varepsilon_{R13} \\ 0 & \varepsilon_{R22} & 0 \\ \varepsilon_{R31} & 0 & \varepsilon_{R33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{RX} \cos^2 \alpha_R + \varepsilon_{RZ} \sin^2 \alpha_R & 0 & (\varepsilon_{RX} - \varepsilon_{RZ}) \cos \alpha_R \sin \alpha_R \\ 0 & \varepsilon_{RY} & 0 \\ (\varepsilon_{RX} - \varepsilon_{RZ}) \cos \alpha_R \sin \alpha_R & 0 & \varepsilon_{RZ} \cos^2 \alpha_R + \varepsilon_{RX} \sin^2 \alpha_R \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_L = \begin{pmatrix} \varepsilon_{L11} & 0 & \varepsilon_{L13} \\ 0 & \varepsilon_{L22} & 0 \\ \varepsilon_{L31} & 0 & \varepsilon_{L33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{RX} \cos^2 \alpha_R + \varepsilon_{RZ} \sin^2 \alpha_R & 0 & (\varepsilon_{RZ} - \varepsilon_{RX}) \cos \alpha_R \sin \alpha_R \\ 0 & \varepsilon_{RY} & 0 \\ (\varepsilon_{RZ} - \varepsilon_{RX}) \cos \alpha_R \sin \alpha_R & 0 & \varepsilon_{RZ} \cos^2 \alpha_R + \varepsilon_{RX} \sin^2 \alpha_R \end{pmatrix}, \quad (9)$$

$$\varepsilon_R + \varepsilon_L = 2 \begin{pmatrix} \varepsilon_{R11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{R22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{R33} \end{pmatrix}, \quad (10)$$

Заслуживает внимания диагональная форма суммы тензоров $\varepsilon_R + \varepsilon_L$, что соответствует ромбической сингонии минералов группы с равными количествами блоков R и L, обеспечивающих компенсацию внедиагональных компонент результирующего тензора и, следовательно, прямое погасание. Соотношение (10) справедливо и для тензоров других пар энантиоморфных моноклиновых блоков – ab и l.

Содержание структурных компонентов в ячейке *i*-го минерала в зависимости от применяемой схемы выделения структурных компонентов характеризуется величинами $(A+B)_i$, R_i и L_i , или a_i , b_i , r_i и l_i (Табл. 3), которые после умножения на толщины q_i соответствующих блоков и нормировки на сумму всех произведений представляют собой V_{ji} – объёмные доли, с которыми индивидуальные тензоры *j*-х блоков дают вклады в результирующий тензор *i*-го минерала группы.

При интерпретации структуры в рамках ABRL и abrl – схем, результирующий тензор представляется следующими способами:

$$\varepsilon_i = V_{(A+B)i} \varepsilon_A + V_{Ri} \varepsilon_R + V_{Li} \varepsilon_L, \quad (11.1)$$

$$\varepsilon_i = V_{ai} \varepsilon_a + V_{bi} \varepsilon_b + V_{ri} \varepsilon_r + V_{li} \varepsilon_l. \quad (11.2)$$

Приравнявая отдельные компоненты результирующего тензора в (11.1) к суммам соответствующих компонент в правой части, с учётом (7), (8), (9) и компенсации внедиагональных компонент равными количествами энантиоморфных блоков R и L, получаем для схемы ABRL

$$\varepsilon_{11i} = V_{(A+B)i} \varepsilon_{AX} + (V_{Ri} + V_{Li}) \varepsilon_{R11}, \quad (12.1)$$

$$\varepsilon_{22i} = V_{(A+B)i} \varepsilon_{AY} + (V_{Ri} + V_{Li}) \varepsilon_{R22}, \quad (12.2)$$

$$\varepsilon_{33i} = V_{(A+B)i} \varepsilon_{AZ} + (V_{Ri} + V_{Li}) \varepsilon_{R33}, \quad (12.3)$$

$$\varepsilon_{13i} = \varepsilon_{31i} = (V_{Ri} - V_{Li}) \varepsilon_{R13}, \quad (12.4)$$

Для схемы abrl, в которой все блоки по отдельности являются моноклиновыми, приравнивание с учётом (7), (8), и (9) отдельных компонент в левой и правой частях в (11.2), приводит к более сложным зависимостям

$$\varepsilon_{11i} = (V_{ai} + V_{bi}) \varepsilon_{a11} + (V_{ri} + V_{li}) \varepsilon_{r11}, \quad (13.1)$$

$$\varepsilon_{22i} = (V_{ai} + V_{bi}) \varepsilon_{a22} + (V_{ri} + V_{li}) \varepsilon_{r22}, \quad (13.2)$$

$$\varepsilon_{33i} = (V_{ai} + V_{bi}) \varepsilon_{a33} + (V_{ri} + V_{li}) \varepsilon_{r33}, \quad (13.3)$$

$$\varepsilon_{13i} = \varepsilon_{31i} = (V_{ri} - V_{li}) (\varepsilon_{a13} + \varepsilon_{r13}). \quad (13.4)$$

Прежде оценки компонент индивидуальных тензоров была проведена предварительная проверка выполнения одного элементарного следствия предполагаемой модели, одновременно сравнивались при этом способы Фёдорова-Поккельса и Хойзера-Венка и был сделан выбор в пользу второго. Именно, в отношении тензоров соблюдается правило инвариантности следа (Ильин, Позняк, 1984) и должны оказаться весьма близки величины следов опытно установленных тензоров и сумм следов индивидуальных тензоров, умноженных на соответствующие V_{ji} . Для схем ABRL и abrl условия равенства следов получаем, суммируя (12.1-3) и (13.1-3) соответственно:

$$\text{tr}(\varepsilon_i) = V_{(A+B)i} \text{tr}(\varepsilon_A) + (V_{Ri} + V_{Li}) \text{tr}(\varepsilon_R), \quad (14)$$

$$\text{tr}(\varepsilon_i) = V_{(a+b)i} \text{tr}(\varepsilon_a) + (V_{ri} + V_{li}) \text{tr}(\varepsilon_r). \quad (15)$$

В левые части уравнений (14) и (15) в соответствии с (5) и (6) были подставлены величины следов тензора ε_i^{-1} диэлектрической непроницаемости $\text{tr}(\varepsilon_i^{-1}) = N_x i^2 + N_y i^2 + N_z i^2$, и следов тензора ε_i диэлектрической проницаемости $\text{tr}(\varepsilon_i) = N_x i^2 + N_y i^2 + N_z i^2$. Величины следов индивидуальных тензоров отыскивались процедурой МНК и вычисленные с этими величинами следы результирующих тензоров показали

Таблица 3. Оптические характеристики и содержание структурных компонентов в Mg-F-минералах группы гумита

Минерал	$N_x = N_p$	$N_y = N_g$	$N_z = N_m$	$x \angle N_p$	A+B	R	L	a	b	r	l
норбергит	1.548	1.570	1.552	0	2	1	1	0	0	1	1
хондродит	1.582	1.612	1.594	-22	2	1	0	0	1	1	0
гумит	1.598	1.63	1.606	0	6	1	1	2	2	1	1
клиногумит	1.608	1.636	1.618	-9	4	1	0	1	2	1	0

Таблица 4. Показатели преломления Mg-F-минералов группы гумита, рассчитанные с использованием индивидуальных тензоров блоков схемы ABRL

Минерал	$N_x = Np$	N_x выч.	$N_y = Ng$	N_y выч.	$N_z = Nm$	N_z выч.	$x \angle Np$	$x \angle Np$ выч.
норбергит	1.548	1.5477	1,570	1,5704	1.552	1.5521	0	0
хондродит	1.582	1.5824	1,612	1,6115	1.594	1.5931	-22	-22.9
гумит	1.598	1.5990	1,630	1,6284	1.606	1.6078	0	0
каингоумит	1.608	1.6068	1,636	1,6377	1.618	1.6171	-9	-11.9
СКО		0.0004		0.0006		0.0005		1.52

Таблица 5. Индивидуальные показатели преломления блоков схемы ABRL

«Селлаитовых» блоков (вычисл.)	Главные показатели преломления Селлаита (Минералы, 1963)		«Форстеритовых» блоков (вычисл.)		Форстерита (Минералы, 1972)
	N_x	N_y	N_x	N_y	N_z
N_x	1.3519	1,381 — 1,390	N_x	1.6352	1,635
N_y	1.3338	1,370 — 1,378	N_y	1.6683	1,670
N_z	1.2991	1,370 — 1,378	N_z	1.6471	1,651

хорошее согласие со значениями следов ϵ_i , полученными из показателей преломления по способу Хойзера-Венка — относительное СКО составило 0.017% для обеих схем выделения структурных компонентов. Для следов тензоров ϵ_i^{-1} (способ Фёдорова-Поккельса) относительное СКО = 0.039%, также для обеих схем выделения.

В рамках схемы ABRL по способу Хойзера-Венка с использованием МНК определялись, по уравнениям (12), (8) и (9), главные значения ϵ_{Ax} , ϵ_{Ay} , ϵ_{Az} и ϵ_{Rx} , ϵ_{Ry} , ϵ_{Rz} индивидуальных тензоров ϵ_A и ϵ_R , с одновременным формальным поиском угла α_R , оптимального в смысле обеспечения минимума суммы квадратов невязок вычисленных результирующих тензоров с тензорами ϵ_i . Получены следующие оценки главных значений тензоров ϵ_A и ϵ_R : $\epsilon_{Ax} = 2.6739$, $\epsilon_{Ay} = 2.7863$, $\epsilon_{Az} = 2.7129$, $\epsilon_{Rx} = 1.8276$, $\epsilon_{Ry} = 1.7791$, $\epsilon_{Rz} = 1.6877$ и угол $\alpha_R = 72.11^\circ$. Вычисленные с использованием главных значений индивидуальных тензоров ϵ_A и ϵ_R главные показатели преломления для четырёх и углы погасания для двух минералов находятся в хорошем согласии с опытными данными (Табл. 4).

Главные значения индивидуальных тензоров блоков A(B) и R(L) позволяют оценить их главные показатели преломления (Табл. 5). Отличие этих показателей от показателей минералов, названия которых усвоены блокам, выделяемым по схеме ABRL, не являются неожиданными, так как блоки находятся во взаимодействии и реальный их состав не отвечает их условным названиям, как было показано выше.

Оценки МНК компонент тензоров ϵ_b и ϵ_r , структурных блоков, выделяемых в рамках схемы abrl, также позволяют вычислить главные показатели преломления и углы погасания в хорошем согласии с опытом: СКО вычисленных главных показателей от N_x , N_y , и N_z составили 0.0004, 0.0006 и 0.0006 соответственно, и 1.33° для угла погасания. Однако набор V_{ji} , реализуемый в используемом массиве данных, приводит к неразрешимости в отно-

шении главных значений тензоров, кроме $\epsilon_{by} = \epsilon_{b22}$ и $\epsilon_{ry} = \epsilon_{r22}$. Из уравнения (13.4) следует, что вклады диагональных компонент ϵ_{b13} и ϵ_{r13} в результирующие тензоры ϵ_i осуществляются с одинаковыми коэффициентами, так что по данным о чистых Mg-F-минералах группы может быть оценена лишь сумма ($\epsilon_{b13} + \epsilon_{r13}$), которую невозможно разделить между тензорами блоков b и r. Это обстоятельство не позволяет однозначно привести тензоры ϵ_b и ϵ_r к диагональному виду и оценить их главные значения ϵ_{bx} , ϵ_{rx} , ϵ_{bz} и ϵ_{rz} . Тем не менее, сумма ($\epsilon_{b13} + \epsilon_{r13}$) с присущими ей коэффициентами ($V_{i1} - V_{i3}$) одна целиком формирует внедиагональную компоненту ϵ_{13} результирующего тензора моноклинных минералов группы и позволяет, используя также оценки ϵ_{b11} , ϵ_{b33} , ϵ_{r11} и ϵ_{r33} , вычислять все параметры индикатрисы, в том числе и угол погасания. Оценка компонент тензоров ϵ_b и ϵ_r приведены в табл. 6.

В случаях гумита и норбергита — ромбических минералов с прямым погасанием, содержания блоков и связанные с ними коэффициенты V_{ji} таковы, что внедиагональные компоненты ϵ_{b13} и ϵ_{r13} тензоров ϵ_b и ϵ_r принимают нулевое значение, согласно (10) или (13.4). Действительно, при равенстве $a = b$ и $r = 1$, парные энантиоморфные полуфорстеритовые и полунорбергитовые моноклинные блоки формируют количественные сочетания, отвечающие ромбическим форстериту и норбергиту в равных количествах в гумите и, что очевидно, ромбическому норбергиту — в норбергите. Следовательно, диагональные компоненты ϵ_{b11} , ϵ_{b22} и ϵ_{b33} , ϵ_{r11} , ϵ_{r22} и ϵ_{r33} сами по себе задают индивидуальные главные показатели преломления и являются главными значениями индивидуальных тензоров ϵ_{i0} и ϵ_n для эквивалентов форстерита и норбергита, представленных в структуре в виде парных сочетаний пусть даже пространственно разобщённых блоков ab и rl. Соответствующие компонентам ϵ_{i0} и ϵ_n индивидуальные главные показатели

Таблица 6. Компоненты индивидуальных тензоров блоков модели *abrl* и показатели преломления эквивалентов форстерита и норбергита

Оценки компонент тензоров		Рассчитанные показатели преломления эквивалентов форстерита и норбергита		Показатели преломления форстерита и норбергита (Минералы, 1972)
$\epsilon_{b11} = \epsilon_{foX}$	2.6739	N_{foX}	1.6352	1,635
$\epsilon_{b1Y} = \epsilon_{b22} = \epsilon_{foY}$	2.7864	N_{foY}	1.6692	1,670
$\epsilon_{b33} = \epsilon_{foZ}$	2.7129	N_{foZ}	1.6471	1,651
$\epsilon_{r11} = \epsilon_{nX}$	2.3955	N_{nX}	1.5477	1,548
$\epsilon_{r1Y} = \epsilon_{r22} = \epsilon_{nY}$	2.4663	N_{nY}	1.5704	1,570
$\epsilon_{r33} = \epsilon_{nZ}$	2.4089	N_{nZ}	1.5521	1,552
$(\epsilon_{b13} + \epsilon_{r13})$	0.02071			

преломления для эквивалентов форстерита и норбергита приведены в таблице 6.

Хорошее соответствие этих величин реальным показателям форстерита и норбергита является закономерным, так как блоки, выделяемые по этой схеме, действительно обладают составами данных минералов и в указанных парных сочетаниях близкими структурами.

Выводы

Сравнивая аддитивные модели индикатрисы Mg-F-минералов группы гумита, построенные по двум схемам выделения структурных компонентов, можно констатировать, что обе модели достаточно хорошо позволяют предсказывать оптические характеристики минералов группы исходя из блочного представления их структуры, при этом модель в рамках схемы *abrl* даёт несколько лучшее предсказание угла погасания для моноклинных минералов. Это и понятно, так как в модели ABRL внедиагональная компонента результирующего тензора, ответственная за косое погасание, целиком обусловлена вкладами блоков типа R(L), тогда как в модели *abrl* за величину внедиагональной компоненты результирующего тензора отвечают как норбергитовые, так и форстеритовые блоки. В последнем случае разделить эту ответственность между ними невозможно, ограничиваясь лишь магнетизмально-форстеритовыми членами изоморфных рядов. Построение аддитивных моделей оптических свойств для минералов группы с проявлениями изоморфизма по схемам Fe→Mg, (OH)→F и TiO₂→Mg(F₂(OH))₂ является предметом дальнейших исследований и позволит, вероятно, разделить влияние различных типов блоков на величину угла погасания.

Аддитивные модели, основанные на предположении совокупного влияния индивидуальных свойств структурных компонентов, выделяемых традиционным и предложенным в данной работе способами, на оптические свойства минерала, адекватно описывают изменчивость индикатрисы и позволяют заключить, что традиционная интерпретация структур минералов группы гумита правомочна. Более корректное, с кристаллохимической точки зрения, описание структуры даётся предложенной в настоящей работе схемой *abrl*, позволяющей рассматривать минералы группы гумита как члены по-

лисоматического ряда, в котором в различных пропорциях сочетаются блоки форстеритового и норбергитового составов.

Построенные модели могут быть использованы для предсказания оптических характеристик гипотетических минералов группы, при условии, что их структура будет представлена в виде последовательности блоков ABRL или *abrl*.

В заключение автор выражает благодарность проф. Е.И.Семенову, плодотворные беседы с которым инициировали данную работу.

Литература

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., Недра, 1976. 323 с.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов, М.: Мир, 1967. 526 с.
- Годовиков А.А. Структурно-химическая систематика минералов. М.: 1997. 247 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А. и др. Породообразующие минералы, т.1. М.: Мир, 1965. 371 с.
- Ильин В.А., Позняк Э.Г. Линейная алгебра. М.: Наука, 1984. 294 с.
- Минералы, т. 2, вып.1, под ред. Ф. В.Чухрова, М.: Наука, 1963. 296 с. т.3, вып.1, под ред. Ф. В.Чухрова, М.: Наука, 1972. 883 с.
- Пунин Ю.О. Аномальная оптика слоистых гетерогенных кристаллов. //ЗВМО, 1989, вып. 1, с. 76 – 90.
- Современная кристаллография, т.4, под ред. Б.К. Вайнштейна, М.: Наука, 1981. 496 с.
- Gibbs G.V., Ribbe P.H., The crystal structure of the humite minerals: I. Norbergite. //Am. Miner. 1969, v. 54, nos. 3 – 4, pp. 376 – 390.
- Jones N.W., Ribbe P.H. et al., Crystal chemistry of the humite minerals. //Am. Miner. 1969, v.54, nos. 3 – 4, pp. 391 – 411.
- Pentfield S.L., Howe W.T.H. On the chemical composition of chondrodite, humite, and clinohumite. //Am. J. Sci., 1894, ser.3, 47, pp. 188 – 206.
- Ribbe P.H., Gibbs G.V. et al., Cation and anion substituents in the humite minerals. //Miner. Mag., 1968, v.36, №283, pp. 966 – 975.
- Sahama T.G. Mineralogy of the humite group. //Ann.Acad. Sci. Fennicae, 1953, III, Geol. Geogr., 31, pp.1 – 50.
- Taylor W.H., West J. The crystal structure of the chondrodite series. //Proc. Roy. Soc., London, 1928, 117, pp. 517 – 532.
- Winchell A.N. and Winchell G. Opticheskie svoystva iskustvennykh mineralov (Optical properties of synthetic minerals. M.: Mir, 1967. 526 p. (Rus).