

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.04.067>
УДК 548.12 + 591.492

В.І. Павлишин

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

СИМЕТРИЯ-ДИССИМЕТРИЯ КРИСТАЛІВ: НОВІ АСПЕКТИ

Стисло висвітлено фундаментальний внесок Є.С. Федорова, Л. Пастера, П. Кюрі в теорію симетрії. Наведено тлумачення термінів — симетрія, диссиметрія (симетрія з частково втраченими елементами симетрії), асиметрія (без елементів симетрії, окрім 1). Обґрунтовано поняття "аномальний монокристал" — гетерогенний кристал з пониженою стосовно ідеалізованої структури симетрією й аномальними властивостями. На прикладі кристалів кварцу, калієвого польового шпату, топазу, деяких фосфатів показано різний ступінь їхньої диссиметризації — від локальних порушень, спричинених мікроізоморфізмом, до істотних, пов'язаних із неоднаковим розподілом мінералоутворювальних хімічних елементів у пірамідах росту, які набувають статусу мінерального індивіду. Електричні властивості топазу несумісні з його ідеальною неполярною кристалічною структурою ($3L_23PC$, mmm). Як "аномальні" вони з'являються у диссиметризованих кристалах з пірамідами росту $mm2$, m 1.

Ключові слова: симетрія, диссиметрія, аномальний монокристал, аномальні властивості, кварц, топаз, калієвий польовий шпат.

З давніх давен люди стихійно використовували уявлення про симетрію як елемент гармонії, краси, досконалості. Автором терміна **симетрія** вважається Піфагор Самоський (VI ст. до н. е.), засновник відомої наукової школи піфагорійців. Йому, зокрема, приписують відкриття правильних високосиметричних багатогранників — куба, тетраедра, додекаедра.

Симетрія — здатність об'єктів, явищ, властивостей повторюватися або повторювати свої частини при певному русі в просторі або в часі. І це лише одна з численних дефініцій цього терміна.

Поняттями та законами симетрії нині послуговуються практично всі природничі та гуманітарні науки [11] — для тлумачення форм і явищ природи, творів мистецтва, еволюції рослинного, тваринного та мінерального царств, Всесвіту тощо. Попри широке використання симетрії, число її операцій обмежується лише відбиттями, поворотами та трансляціями. Нині у різних галузях знання напрацьовано різні визначення симетрії. В.І. Вернадський, який ви-

няtkово великого значення надавав ученню про симетрію для розвитку природознавства, писав: *"В науках о природе симметрия есть выражение геометрических пространственных правильностей, эмпирически наблюдаемых в природных телах (и явлениях)"* [2]. У фізико-математичних науках на перше місце у теорії симетрії висувається ідея інваріантності: *"Это понятие (симметрия — В.П.) содержит два противоречивых момента: преобразования (изменения) и сохранения (инварианта). Сохраняющееся при изменениях есть инвариант; совокупность преобразований, сохранивших нечто инвариантным, есть группа симметрии"* [18].

Симетрія править світом. Є.С. Федоров (1853—1919) завершив вчення про симетрію у мінеральному царстві. Його теоретичною основою стали три категорії симетрії, сім сингоній, 14 ґраток Браве, 32 види симетрії, 47 простих форм, 230 просторових груп симетрії. Геніальний учений дійшов висновку, що кристал — це символ смерті, насамперед тому, що невластива мінералам симетрія L_5 характеризує представників живого світу (1901).

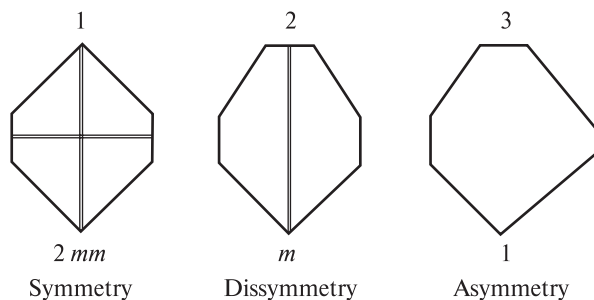


Рис. 1. Плоскі фігури з різною симетрією. Тлумачення у тексті

Fig. 1. Flat shapes with different symmetry. Interpretation in the text

Луї Пастер (1822—1895) орієнтовно 150 років тому напрацював вчення про диссиметрію в біосфері й дійшов висновку, що життя існує лише в диссиметричному просторі. Організми, за його уявленнями, чітко надають перевагу одній із двох енантіоморфних форм органічних молекул живої речовини, — правій або лівій, які відрізняються одна від одної як дзеркальне відбиття. Пастер встановив, що в усіх земних організмах наявні лише ліві *l*-білки та праві *d*-цукрові. Водночас ці речовини, отримані штучно, завжди є рацемічними сумішами.

П'єру Кюрі (1859—1906) належать геніальні слова: "Це вона, диссиметрія, творить явище", які є концентрованим виразом відкритого ним універсального принципу симетрії (принцип Кюрі): диссиметрія може виникнути лише під впливом причини, наділеної такою ж диссиметрією. Отже, завдяки П. Кюрі природні тіла досліджують у нерозривному зв'язку з середовищем, яке їх народило. Відомо, що симетрія середовища накладається на симетрію тіла. Внаслідок цієї взаємодії, наприклад, у випадку кристалів, їхня зовнішня форма зберігає лише ті елементи своєї симетрії, які збігаються з елементами симетрії середовища.

Фундаментальні напрацювання цих трьох вчених та їхніх попередників розвинуто далі у мінералогічній кристалографії [7, 14 тощо], інших науках [11], найбільше, з огляду на надані Нобелівські премії, в галузі симетрії мікросвіту та фізики в цілому [3, 15, 31 тощо]. Все це разом — унікальне надбання, яке нижче використано для інтерпретації наших даних.

Тлумачення термінів. Симетрія, диссиметрія, асиметрія. Дефініції цих термінів не є загальноновизнаними. Ймовірно, це є наслідком того, що перші наукові уявлення (XVI—XVIII ст.) про симетрію з'явилися не у фізико-матема-

тичних і біологічних науках, а в мінералогії й мінералогічній кристалографії у процесі дослідження досконалих кристалів-багатогранників. Є.С. Федоров на сторінках свого класичного "Курсу кристалографії" (1901) з цього приводу зауважив: "Кристали блищать своєю симетрією". Напрацьований ним розділ симетрії нині називається "класичною симетрією". Термінологічні розбіжності з'явилися під час переходу від класичної до різних видів узагальненої симетрії.

Наше розуміння сутності зазначених вище термінів, яке кореспондується з термінологією В.С. Урусова [10], викладено на рис. 1. На ньому видно, що симетрична фігура сформована з однакових чотирьох частин, закономірно розташованих одна стосовно іншої. Фігура 2 потрапляє під термін "диссиметрія", оскільки має лише один елемент симетрії та характеризується щодо першої фігури пониженою симетрією, тобто фігуру 2 можна розглядати як диссиметризовану фігуру 1. Асиметрія в цьому контексті означає повну, окрім операції симетрії 1, втрату елементів симетрії. Їй відповідає фігура 3.

Аномальний монокристал. Аномальні оптичні властивості кристалів давно привернули увагу мінералогів [16, див. також нижче], хоча є суб'єктивним поняттям. Вони засвідчують невідповідність властивостей, наприклад кута $2V$ у кварці, кубічних мінералах, ідеалізованій (стандартній) кристалічній структурі. Водночас знаємо, що властивості мінералів адекватно пов'язані з їхньою конституцією, тому коли аномальні властивості віддзеркалюються у певних відхиленнях від ідеалізованої структури, то фактично втрачається сенс зазначеного терміна. У цьому контексті аномальних властивостей не існує. Однак у дослідницькій практиці вони широко використовуються, оскільки спонукають до пошуку нових ідей, вивчення реальної (дефектної) структури, яка спричиняє аномальні властивості.

Аналогічна термінологічна проблема існує у понятті "аномальний монокристал". Якщо ми "заирнемо" всередину візуально (на макрорівні) досконалиго монокристала й побачимо, що на мікрорівні він гетерогенний, тобто в ньому відсутня фундаментальна властивість — однорідність, то захочемо назвати такий монокристал аномальним. Неоднорідність (гетерогенність) кристалів має різну природу і є їхньою неодмінною властивістю [1]. Звернемося до прикладів.

Дисиметризація кристалів кварцу, калієвого польового шпату, топазу, деяких фосфатів. Питання про двовісність аномально плеохроїчних кристалів кварцу тривалий час не мало належної відповіді [12], хоча аномальна симетрія поглинання світла, яка не відповідала істинній симетрії кристала, відома досить давно. Розгадали цю столітньої давності загадку Л.І. Цинобер і М.І. Самойлович (1975), які за допомогою методу ЕПР створили нове уявлення про моделі центрів димчастого і аметистового забарвлення та їхній розподіл у структурі кварцу. Але спочатку надаю слово О.В. Шубнікову, який заклав теоретичний фундамент для вирішення проблеми [18]: *"Неодинаковості пірамід росту одного і того ж кристала викликається тем, що грани різних простих форм мають неодинакову структуру і в силу цього можуть по-разному відноситися до утворення на них тонких і грубих дефектів строення і до адсорбції на себе хімічних примісей"*. Звідси, на думку О.В. Шубнікова, впливає можливість пониження симетрії кристала в різних реальних пірамідах росту, оскільки власна симетрія граней, що формують ці піраміди, нижча, ніж повна симетрія кристала.

Повернемося до кварцу. За даними Л.І. Цинобера і М.І. Самойловича [12], на спектрах ЕПР $Al-O^-$ центрів аномально плеохроїчних штучних кристалів кварцу, на відміну від нормально-дихроїчних, спостерігається неоднаковість інтенсивностей різних груп ліній, яка засвідчує неоднакове заселення алюмінієм тетрадрів структури. При цьому співвідношення інтенсивностей різних груп ліній визначається, як вказано вище, власною симетрією грані. Оскільки на гранях основних ромбоєдрів (симетрія 1) наявні три орієнтації тетрадрів (рис. 2), то спектр ЕПР складається з трьох параліній різної інтенсивності. Упорядкований розподіл $Al-O^-$ центрів у структурі, якому сприяє зниження температури кристалізації, знижуватиме симетрію кристала, яка проявиться в аномальній двовісності та аномальному плеохроїзмі. Осць так теоретично виглядає дисиметризація кристалів кварцу, спричинена мізерним точковим дефектом — мікроізоморфною домішкою Al (вміст $<0,1\%$).

Переходимо до аналізу результатів дослідження природних зразків, зважаючи на явище дисиметризації кристалів. Високотемпературні кристали моріону (температура кристалізації $\geq 400^\circ C$) камерних пегматитів Волині

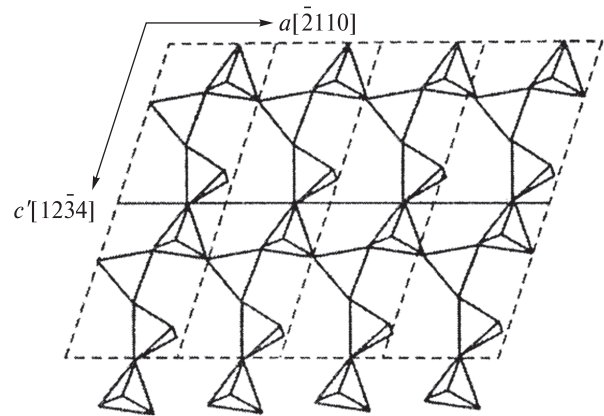


Рис. 2. Проекція кристалічної структури кварцу на ромбоєдр $(01\bar{1}1)$. За Л.І. Цинобером і М.І. Самойловичем
Fig. 2. Quartz crystal structure projection on rhombohedron $(01\bar{1}1)$. By L.I. Tsinober and M.I. Samoilovich

практично завжди нормально дихроїчні й їхня коноскопична фігура відповідає одновісному кристалу (Вишняківська ділянка), інколи з незначними ускладненнями фігури в кристалах із низькопродуктивних пегматитів (Дворищанська ділянка). На загал можемо говорити про нормальні оптичні властивості цих кристалів, оскільки в них $Al-O^-$ (Na) центри димчастого кварцу [8] розподілені у кристалічній структурі статистично. А тепер згадаємо 1961 р., коли Г.Г. Леммлейн [6] описав двогенераційний зразок — моріон з наростом низькотемпературного гірського кришталю. В останньому встановлено різко аномальні плеохроїчні властивості, відсутні в моріоні.

У гідротермальних жилах Нагольного кряжу [8] димчасте (після опромінення γ -променями) забарвлення кварцу дуже характерне для низькотемпературних (мономінеральні жили) кристалів, огранених $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{01\bar{1}1\}$ і візуально близьких до гексагональної симетрії (дофінейські двійники). Ці кристали характеризуються підвищеними концентраціями $Al-O^-$ центрів, E -центрів, двовісністю і аномальним плеохроїзмом.

Отже, підсумуємо початкову думку Л.І. Цинобера і М.І. Самойловича [12] про можливість використання двовісності (з деякими застереженнями) і явища аномального плеохроїзму як типоморфних ознак прояву низькотемпературного гідротермального мінералоутворення (мінералогічні термометри).

Рис. 3 ілюструє морфологію і розріз кристала калієвого польового шпату, переданого автору статті світлої пам'яті О.П. Хом'яковим

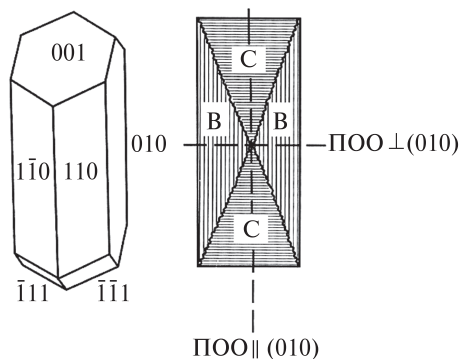


Рис. 3. Форма аномального монокристалу (ліворуч) і його повздовжній перетин (праворуч, показано зонально-секторіальну будову за кристалооптичними даними) калієвого польового шпату. За О.П. Хом'яковим

Fig. 3. The shape of an abnormal single crystal (on the left) and its longitudinal section (on the right, with the topaz of the zonal-sectoral structure) of potassium feldspar. According to O.P. Khomyakov

для дослідження й інтерпретації зонально-секторіальної (гетерогенної будови). Зразок у вигляді дрібних кристалів (0,3—0,5 мм) виявлено в порожнинах лужних пегматитів родовища Коашва (Хібінський лужний масив, Росія). Його хімічний склад, за даними О.П. Хом'якова, близький до теоретичної формули $K[AlSi_3O_8]$. Відповідно до кристалооптичних досліджень, проведених О.П. Хом'яковим, санідин сформував піраміду росту $\langle 001 \rangle$ (симетрія грані $\{001\} - m$), ортоклаз — $\langle 010 \rangle$ (симетрія грані $\{010\} - 2$). Подібну, але не ідентичну секторіальну будову адуляру описали японські вчені [20].

Можемо говорити про існування в одному кристалі двох різних за ступенем упорядкування Al і Si та симетрією мінеральних видів — моноклінного санідину і триклінного ортоклазу, який ми трактуємо як псевдомоноклінний упорядкований мікроклін. Це і є класичний, на нашу думку, аномальний монокристал, який формувався за механізмом ростової диссиметризації [16].

Стисло торкнемося конкретних чинників утворення цього аномального монокристалу, складеного, по суті, двома різними польовими шпатами. Їхня кристалізація відбувалася синхронно (на рис. 3 вона показана індукційною поверхнею) й за однакових фізико-хімічних умов. Стовпчастий псевдогексагональний обрис кристалу, який належить до виділеного нами (спільно з П.К. Вовком) II морфологічного типу, свідчить про ріст за середньої температури та посилення ролі диференціальної ру-

хомості компонентів, насамперед зниження ролі калію і зростання активності силіцію, завдяки якій набуває сили анізотропія зв'язків у структурі. Отже, стовпчастий обрис кристалу, який є інтегральним наслідком взаємодії симетрії структури та середовища, зумовлений вагомою роллю у процесі росту так званих "товстих ланцюгів" кристалічної структури [8], які простягаються у структурі вздовж $[001]$. Передбачаю також важливу роль у формуванні стовпчастого обрису симетрії "стріли" $P(m)$ середовища (рис. 4). Відповідно до морфології й анатомії кристалу, маємо підставу зробити висновок про те, що він ріс із неоднаковою швидкістю у різних напрямках. Мінімальна швидкість росту зrealізована вздовж $[010]$, максимальна — вздовж $[001]$ (на рис. 3 ця особливість росту відтворена паралельними різнопотужними зонами росту пірамід B і C). Можливо, цієї відмінності швидкості росту (кінетичне упорядкування — розупорядкування)

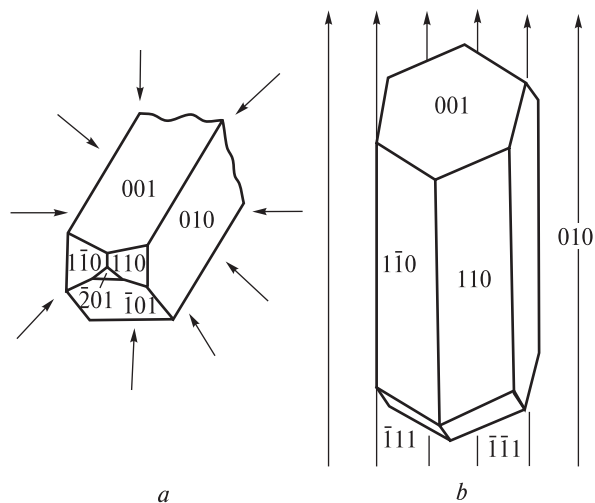


Рис. 4. Зв'язок форми кристалів калієвого польового шпату з температурою кристалізації, рухомістю мінералоутворювальних компонентів і симетрією середовища мінералоутворення: a — ріст кристалу I типу за високої температури кристалізації та рівномірної рухомості мінералоутворювальних компонентів, середовище наділено симетрією кулі; b — ріст кристалу II типу за середньої температури кристалізації й нерівномірної рухомості мінералоутворювальних компонентів, середовище наділено симетрією стріли

Fig. 4. Connection of the form of crystals of potassium feldspar with crystallization temperature and mineral formation symmetry: a — growth of crystal type I in conditions of high temperature of crystallization and uniform mobility of mineral-forming components; b — growth of type II crystal under conditions of average temperature of crystallization and uneven mobility of mineral-forming components

було достатньо, щоби забезпечити формування неупорядкованої структури в піраміді *C* і впорядкованої в піраміді *B* (рис. 3). Якщо це тлумачення правильне, то можемо говорити про особливу типоморфну ознаку — польовошпатовий спідометр. Вплив кристалічної структури граней $\{001\}$ і $\{010\}$ на розподіл Al по тетраедричних позиціях пірамід росту не досліджували. Проте можемо передбачити ще один механізм створення зонально-секторіальної будови — за рахунок загальмованого упорядкування Al і Si в $\langle 001 \rangle$ і пришвидшеного — в $\langle 010 \rangle$. Таке тлумачення, якщо воно вірне, відповідає не ростовій, а післякристалізаційній (твердофазовій) диссиметризації кристала.

Подібну картину гетерогенної будови спостерігаємо на диссиметризованому фрагменті кристала топазу, який складається з двох різносиметричних і різнозбарвлених пірамід росту (рис. 5). Детальніше про це йдеться в наступному підрозділі.

В.І. Попова зі співавт. (1992) описали унікальні "аномальні монокристали" фосфатів Ba і Sr, а саме: у межах ззовні єдиного кристала виявлено різні піраміди росту, складені різними мінералами: тригональним голяцитом і моноклінним горсейкситом (рис. 6).

Аномальні властивості диссиметризованих кристалів (на прикладі топазу). Спочатку згадаємо давно відомі факти [5, 17, 30 та ін.], які стосуються піро-п'єзоелектричних властивостей топазу. Якщо міркувати в рамках всесильної симетрії, то ці властивості не знаходять тлумачення в моделях **неполярної структури** топазу з центром симетрії. Отже, напрошується такий висновок: з певною часткою умовності ці властивості можна розглядати як аномальні [15].

Топаз легко електризується від тертя, тиску, нагрівання. "Серед коштовного каміння лише топаз проявляє електричні властивості, схожі за інтенсивністю з зафіксованими у турмаліні" [5]. Дійсний член Мінералогічного товариства в С.-Петербурзі, інженер-підпоручик А. Штурм в одному з перших російськомовних підручників з мінералогії зауважує так: "У топазі ... особливе термоелектричне явище, а саме Бразильський Топаз електризується від нагрівання дуже сильно, Сибірський Топаз дуже слабо, а Саксонський цілком не електризується. Розподіл електрики особливий у Бразильському Топазі; вздовж осі і паралельно їй фіксується від'ємна, а перпендикулярно — додатня електрика" (А. Штурм, 1835, с. 413, 413) [17]. (Переклад мій — В.П.)

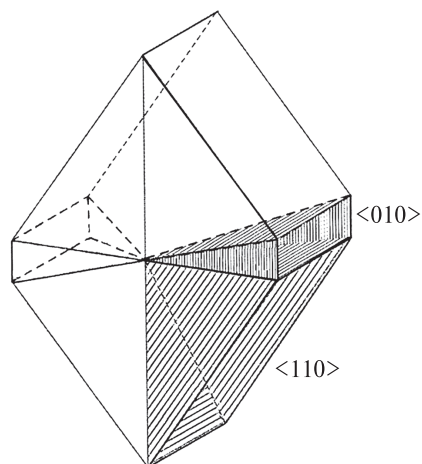


Рис. 5. Спайна гетерогенна пластинка кристала топазу з показом пірамід росту $\langle 110 \rangle$ (моноклінна сингонія, симетрія грані *m*, рожеве забарвлення) і $\langle 010 \rangle$ (ромбічна сингонія, симетрія грані *mm2*, блакитне забарвлення). Теоретично можливий варіант, створений на підставі даних М. Акізукі з колегами (1979), і результатів наших досліджень

Fig. 5. Cleavage heterogeneous plate of crystal of topaz with the display of growth pyramids $\langle 110 \rangle$ (monoclinic crystal system, symmetry of face *m*, pink color) and $\langle 010 \rangle$ (rhombic crystal system, symmetry of face *mm2*, blue color). Theoretically possible variant, created on the basis of data of M. Akizuki with colleagues (1979) and results of our researches of Volyn topaz, endowed with pyroelectric properties

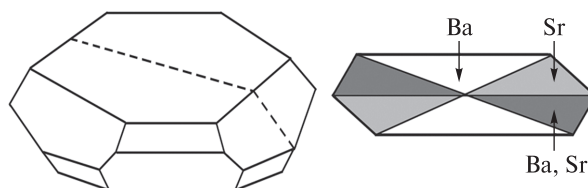


Рис. 6. Морфологія та внутрішня будова кристала голяциту-горсейкситу. Ліворуч — ромбоєдро-пінакoidalний габітус кристала. Штрихова лінія показує площину зрізу (візуально збігається з площиною симетрії) кристала, проілюстрованого праворуч. За В.І. Поповою та ін., 1992. Праворуч — секторіальна (гетерогенна) будова кристала з показом секторів, які належать різним пірамідам росту; Ba — горсейксит — $\text{BaAl}_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4] \cdot (\text{OH})_6$; Sr — голяцит — $\text{SrAl}_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4] \cdot (\text{OH})_6$; Ba-Sr — горсейксит-голяцит — $(\text{Ba, Sr})\text{Al}_3 \times [\text{PO}_4][\text{HPO}_4] \cdot (\text{OH})_6$. За В.М. Квасницею

Fig. 6. Morphology and internal structure of the crystal of goyazite-gorceixite. On the left — rhombohedron-pinacoid habit of crystal. The dashed line shows the cut plane (visually coincides with the plane of symmetry) of the crystal illustrated to the right. According to V.I. Popova et al., 1992. On the right, there is a sectoral (heterogeneous) crystal structure showing the sectors belonging to different growth pyramids; Ba — gorceixite — $\text{BaAl}_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4] \cdot (\text{OH})_6$; Sr — goyazite — $\text{SrAl}_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4] \cdot (\text{OH})_6$; Ba-Sr is a gorceixite-goyazite $(\text{Ba, Sr})\text{Al}_3[\text{PO}_4][\text{HPO}_4](\text{OH})_6$. According to V.M. Kvasnytsya

Отже, планаксіальна симетрія $3L_23PC$ топазу і наявність у ньому піро-п'єзоелектричних властивостей — речі несумісні. Звідси логічно випливає, що електричні властивості кристалів топазу можуть проявитися лише у диссиметризованих кристалах, тобто кристалах з пониженою симетрією, насамперед, без центра симетрії. Розглянемо це питання докладніше, передусім на засадах понять про векторні та скалярні властивості мінералів.

Якщо внаслідок скалярної дії на кристал у ньому виникає явище, яке описується вектором, або, навпаки, внаслідок векторної дії виникає скалярне явище, то мусимо говорити про прояв у кристалі векторної властивості: явище = властивість \times дію; вектор = вектор \times скаляр. З огляду на це стисло висвітливо векторні властивості на прикладі піроелектричного ефекту, скориставшись відповідною методологією [4, 13].

Нагадуємо, що піроелектрика — це властивість деяких діелектричних кристалів, ефект виникнення електричних зарядів протилежного знаку на протилежних гранях кристала внаслідок зміни його температури. Якщо кожна елементарна комірка кристала являє собою електричний диполь P , то вважається, що в ньому присутня так звана спонтанна (самовільна) поляризація. Кожна елементарна комірка такого кристала має некомпенсований електричний дипольний момент:

$$P = q \cdot l,$$

де q — заряд, l — відстань між рівними, але протилежними за знаком зарядами.

Якщо диполі орієнтовані однаково, то кристал стає електрично поляризованим, тобто елементарні диполі, які ланцюжками просякають тіло кристала, створюють поляризацію всього його об'єму. Спонтанну поляризацію діелектричного кристала на одиницю об'єму зазвичай визначають як суму дипольних моментів на одиницю об'єму:

$$P = \frac{1}{V} \sum_V P.$$

Величина спонтанної поляризації P кристала чисельно дорівнює поверхневій густині зарядів σ на протилежних гранях кристала, перпендикулярних до напрямку P :

$$P = \frac{1}{V} \sum_V ql = \frac{\sum q}{S} = \sigma.$$

Якщо кристал тривалий час перебуває в умовах сталої температури, то він нейтралізу-

ється — не виявляє електричної поляризації. Якщо ж температура кристала однорідно змінюється, то внаслідок ізотропної дії цього чинника ΔT у кристалі з'являється додаткова електрична поляризація ΔP , тобто проявляється векторна властивість.

Рівняння піроелектричного ефекту має вигляд:

$$\Delta P = \gamma \Delta T + \gamma_1 \Delta T^2,$$

де ΔP — приріст вектора спонтанної поляризації кристала; γ, γ_1 — коефіцієнти піроелектричного ефекту, які є характерними константами речовин. Простіший (лінійний) піроелектричний ефект:

$$\Delta P = \gamma \Delta T,$$

звідси пірокоефіцієнт

$$\gamma = \Delta P / \Delta T.$$

Останній розглядають як міру піроактивності кристала. За 135°C і напруги $73,5\text{ В}$ піроелектричний коефіцієнт $\gamma = 27,5$ (Топаз, 1972) [10]. Оскільки ΔT — скаляр, а ΔP — вектор, то γ — також вектор, який характеризує величину піроефекту. При цьому симетрія властивості, яка описується вектором γ , повинна відповідати симетрії явища.

Вектор електричної поляризації, так само як і напругу однорідного електричного поля, можна зобразити полярною стрілкою, симетрія якої відповідає одній із граничних груп симетрії Кюрі ∞m . Оскільки скалярна дія на кристал не може створити симетрію полярної стрілки, то ця симетрія повинна існувати у самому кристалі.

І ось тут ми підходимо до дуже важливого висновку: вектор поляризації P у кристалі з піроефектом повинен бути паралельним одиничному полярному напрямку кристала. Якщо ж у кристалі немає одиничних полярних напрямів, як у випадку топазу з симетрією mmm , то ні піроефекту, ні інших векторних властивостей не варто очікувати у цьому мінералі. Однак ці властивості, як вже зазначено, в реальних кристалах зафіксовані.

Для завершення розгляду проблеми, повернемося ще раз до симетрійних аспектів. Відомо, що з 32 видів симетрії лише в 10 існують одиничні полярні напрями, тобто вони є в тих видах, де є одна єдина вісь симетрії або одна вісь і поздовжні площини симетрії. Загальний висновок такий: піроелектричний ефект може проявлятися лише в діелектричних кристалах, які належать до одного з цих 10 видів симетрії: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ [17].

З огляду на це зіставимо теоретичні аспекти з експериментальними результатами дослідження анатомії, реальної кристалічної структури топазу і властивостей його кристалів [6, 16, 20, 22—29], які стисло зводяться до таких положень:

1. "Це вона, диссиметрія, творить явище". Ці слова П'єра Кюрі вказують, що кристал у процесі росту, за винятком росту в умовах ідеальної кристалізації, диссиметризується і отримує аномальні властивості.

2. У випадку кристалів топазу його грані $\{001\}$, $\{010\}$, $\{hko\}$, $\{hkl\}$ у процесі росту сорбують різні хімічні елементи, в тому числі елементи-хромофори, захоплюють різні включення, вибудовують піраміди росту з неоднаковою впорядкованістю структурних одиниць, дефектністю і різними фізичними властивостями, зокрема, піро-п'єзоелектричними та оптичними. Макроскопічно це проявлено у секторіальній поліхромності кристалів, частково — у їхній морфології, мікроскопічно — в оптичній чорно-білій неоднорідності, спотворених коноскопічних фігурах, різних значеннях кута $2V$ і показників заломлення. У кожній піраміді росту формується своя конституція, симетрія, властивості, які можуть бути кардинально відмінними за цими параметрами, але й можуть істотно не відрізнятися, хоча якась мінімальна відмінність обов'язково наявна.

Неоднаковість пірамід росту топазу, як зазначено вище, первісно спричинена різною кристалічною структурою граней його простих форм, які, взаємодіючи з мінливим живильним середовищем, адекватно змінюються, підпорядковуючись дії універсального принципу Кюрі. Більше цього, різні грані однієї і тієї ж простої форми можуть сформувати, знаходячись у процесі росту у неоднакових зовнішніх умовах, різні піраміди росту.

3. Вагомим чинником (показником) диссиметризації кристалів топазу є, насамперед, упорядкування F^- і OH^- у його структурі [24], точкових й інших дефектів, у тому числі електронно-діркових центрів. Воно спричинює виникнення незвичних кристалооптичних ефектів і фізичних властивостей, названих аномальними.

За даними М. Акізуки та співавт. [20], диссиметризація кристалів топазу (ідеальний — планаксіальний вид симетрії mmm) яскраво проявлена у симетрії граней, що ростуть, — піраміда росту $\langle 010 \rangle$ залишається ромбічною, але

з пониженою планальною симетрією (симетрія граней $mm2$); піраміди росту $\langle hk0 \rangle$ стають моноклінними (симетрія граней m), а піраміди росту $\langle hkl \rangle$ — триклінними (симетрія граней 1). Це спонукає до різного розуміння, започаткованого Г.Б. Бокієм, двох фундаментальних понять мінералогії — кристала та мінерального індивіда. У нашому випадку можемо говорити, що кристал топазу складається з трьох мінеральних індивідів. Звідси впливає надзвичайно важлива проблема — з'ясування непростого взаємозв'язку визначень понять: кристал, мінеральний індивід, мінеральний вид. Поки що мусимо визнати, що порушення симетрії в мінеральній природі — закон, який віддзеркалює її диссиметризацію.

Отже, у диссиметризованих (гетерогенних) кристалах топазу можливий симбіоз усіх трьох видів симетрії ($mm2$, m , 1) або якоїсь комбінації цих видів. Можна підсумувати, що у кристалах топазу завдяки появі у їхній реальній (диссиметризованій) структурі полярних напрямів можна очікувати віднайти піро-п'єзоелектричні та інші векторні властивості. Зауважимо, що кожний піроелектричний кристал є водночас і п'єзоелектричним.

Цікаво зазначити, що в "Минералогической энциклопедии" (1985) топазу приписана (щоправда, без пояснення) триклінна сингонія, а в "Минералогии Лаппарана" (1891) є такий висновок: оптичні властивості топазу вказують на його належність до моноклінної сингонії.

Уявлення про аномальні оптичні властивості кристалів започаткували вчені ще у XIX ст. (див.: Г.Г. Леммлейн, 1973). У підручнику А. Штурма (1835), зокрема, зазначено, що в гіпсі, арагоніті, глаубериті кут $2V$ зменшується під час нагрівання, але він збільшується у топазі, хоча і неоднаково у різних зразках. Наприклад, у жовтому бразильському топазі ($2V = 48^\circ 58'$) цей кут у процесі нагрівання збільшився на 20° , у червонуватому бразильському так само збільшився на 20° , а у водянопрозорому топазі ($2V = 62^\circ 44'$) з гори Шнекенштейн і білому бразильському топазі ($2V = 63^\circ 48'$) також збільшився, але незначно — лише на 4° .

З цих дослідів впливає, що нагрівання топазу істотно збільшує кут $2V$ топазу, особливо, якщо він до нагрівання був порівняно невеликий. Отже, температура сприяє збільшенню $2V$ до практично максимального значення незалежно від його первісної величини. Напро-

шується такий висновок: високотемпературне відпалювання знімає кутову оптичну аномалію топазу, набуту в процесі росту, внаслідок підвищення симетрії диссиметризованого кристала, можливо, найбільше за рахунок розупорядкованого заселення фтором і гідроксилем лігандних позицій.

Тепер ми розуміємо, що мова йде про оптичні аномалії, які є виразом гетерогенної (різносиметричної, зонально-секторіальної) будови

кристалів, в яких симетрія і орієнтація оптичних індикатрис підпорядковані симетрії граней, що ростуть і формують різні за структурою піраміди.

У рамках цієї відносно нової концепції нестандартних оптичних властивостей кристалів [16] можна розтлумачити давно відомі "структури пісочного годинника" і різні кути $2V$, зафіксовані у перетинах по (001) і (010), кристалів топазу з р. Камінка та Бразилії [6, 10, 29].

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов и микрогеохимическое направление в онтогении минералов // Зап. Рос. минерал. об-ва. — 2012. — № 1. — С. 3—21.
2. Вернадский В.И. Философские мысли натуралиста. — М.: Наука, 1988. — 520 с.
3. Ворошилов Ю.В., Довгий С.А., Павлишин В.И. Кристаллография в лицах. — Киев: Информац. системы, 2013. — 398 с.
4. Ворошилов Ю.В., Павлишин В.И. Основы кристаллографии и кристаллохимии. — Киев: КНТ, 2011. — 568 с.
5. Гюрих Г. Минеральное царство / Пер. с нем. с дополн. С.И. Созонова. — СПб.: Типография АО Брокгауз-Эфрон, 1902. — 732 с.
6. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. — М.: Наука, 1973. — 328 с.
7. Мельников В.С. Принцип диссиметризації-симетризації Кюрі-Шубнікова в утворенні та еволюції інверсійних двійників лужних польових шпатів // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2008. — 5. — С. 55—67.
8. Павлишин В.И. Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. — К.: Наук. думка, 1983. — 232 с.
9. Попова В.И., Попов В.А., Толканов О.А., Клочков И.К. Гойяцит-горсейскит в оловянных рудах Приморья // Минералы и минеральное сырье Урала. — Екатеринбург: УрО РАН, 1992. — С. 118—124.
10. Топаз // Минералы. Справ. / Под ред. Ф.В. Чухрова. — М.: Наука, 1972. — Т. III, вып. 1. — С. 274—290.
11. Урусов В.С. Симметрия-диссиметрия в эволюции Мира. — М.: ЛИБРОКОМ, 2013. — 266 с.
12. Цинобер Л.И., Самойлович М.И. Распределение структурных дефектов и аномальная оптическая симметрия в кристаллах кварца // Проблемы современной кристаллографии. — М.: Наука, 1975. — С. 207—218.
13. Шаскольская М.П. Кристаллография. — М.: Высш. шк., 1984. — 376 с.
14. Шафрановский И.И. Универсальный принцип симметрии-диссиметрии в минералогической кристаллографии // Минералогенезис. — София: Изд-во Болгар. АН, 1974. — С. 63—68.
15. Шопа Г., Гальчинський О. Порушення симетрії в природі // Світ фізики. — 2008. — № 4. — С. 30—33.
16. Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О. Оптические аномалии в кристаллах. — СПб.: Наука, 2004. — 263 с.
17. Штурм А. Главные основания минералогии. — СПб.: Типография Н. Греча, 1835. — 487 с.
18. Шубников А.В. Симметрия и физические свойства пирамид роста // Кристаллография. — 1961. — 6, № 3. — С. 319—322.
19. Шубников А.В., Копцик В.А. Симметрия в науке и искусстве. — М.: Наука, 1972. — 340 с.
20. Akizuki M., Hampar M.C., Zussman J. An explanation of anomalous optical properties of topaz // Mineral. Mag. — 1979. — 43. — P. 237—241.
21. Akizuki M., Sunugawa I. Study of the sector structure in adularia by means of optical microscopy, infra-red absorption and electron microscopy // Mineral. Mag. — 1978. — 42. — P. 453—462.
22. Parise J.B., Cuff C., Moore F.H. A neutron diffraction study of topaz: evidence for a lower symmetry // Mineral. Mag. — 1980. — 43. — P. 943—944.
23. Reviews in Mineralogy. — 1980. — 5 (2nd ed.): Orthosilicates / Ed. R.G. Burns. — 450 p.
24. Ribbe P.H. Topaz // Reviews in Mineralogy. — 1980. — 5 (2nd ed.): Orthosilicates, Ch. 9 / Ed. R.G. Burns. — P. 215—230.
25. Ribbe P.H., Gibbs G.V. The crystal structure of topaz and its relation to physical properties // Amer. Miner. — 1971. — 56. — P. 24—30.
26. Shinoda K., Aikawa N. Polarized IR Spectra of Optically Anomalous Topaz under FITR spectroscopy // Abstracts 16 General Meeting Intern. Mineral. Assot. (4—9 Sept. Pisa, Italy). — Pisa, 1994. — P. 373—374.
27. Shinoda K., Aikawa N. The orientation of the OH-dipole in topaz // Phys. Chem. Mineral. — 1994. — 21. — P. 21—24.
28. Topaz: Perfect Cleavage / Eds G. Staebler, S. Hansen, S. Liebetrau, J. Clifford, U. Falster. — Denver: Publ. Lithographie, LLC, 2011. — № 14. — 97 p.
29. Topaz // Mineralogical Record / Ed. E.W. Wendell. — 1995. — 26, № 1. — P. 5—71.

30. *Tschermak G. Lehrbuch der Mineralogie.* — Wien and Leipzig : Alfred Hölder, 1921. — 851 s.
 31. *Wenk H.-R., Bulakh A. Minerals. Their Constitution and Origin.* — Cambridge : Univ. Press, 2004. — 646 p. — DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511811296>

Надійшла 04.07.2017

REFERENCES

1. Alekseev, V.I. and Marin, Yu.B. (2012), *Zap. Ros. mineral. ob-va*, No. 1, RU, p. 3-21.
2. Vernadsky, V.I. (1988), *Philosophical thoughts of a naturalist*, Nauka, Moscow, RU, 520 p.
3. Voroshilov, Yu.V., Dovgyi, S.A. and Pavlyshyn, V.I. (2013), *Crystallography in the faces*, Information Systems Press, Kyiv, UA, 398 p.
4. Voroshilov, Yu.V. and Pavlyshyn, V.I. (2011), *Fundamentals of crystallography and crystal chemistry*, CNT Press, Kyiv, UA, 568 p.
5. Gurich, G. (1902), *Mineral Kingdom*, Transl. by Sozonov, S.I., Printing house of Brokhaus-Efron, St. Petersburg, RU, 732 p.
6. Lemmlein, G.G. (1973), *Morphology and genesis of crystals*, Nauka, Moscow, RU, 328 p.
7. Melnikov, V.S. (2008), *Proc. Ukr. Mineral. Soc.*, Vol. 5, Kyiv, UA, pp. 55-67.
8. Pavlyshyn, V.I. (1983), *Typomorphism of quartz, micas and feldspars in endogenous formations*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 232 p.
9. Popova, V.I., Popov, V.A., Tolkanov, O.A. and Klochkov, I.K. (1992), *Minerals and mineral raw materials of the Urals*, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, RU, pp. 118-124.
10. Chukhrov, F.V. (ed.) (1972), *Minerals*, Directory, Vol. III, Iss. 1, Nauka, Moscow, RU, pp. 274-290.
11. Urusov, V.S. (2013), *Symmetry-dissymmetry in the evolution of the World*, Publ. House LIBROKOM, Moscow, RU, 266 p.
12. Zinober, L.I. and Samoilovich, M.I. (1975), *Problems of modern crystallography*, Nauka, Moscow, RU, pp. 207-218.
13. Shaskolskaya, M.P. (1984), *Crystallography*, Higher School press, Moscow, RU, 376 p.
14. Shafranovsky, I.I. (1974), *Mineralogenesis*, Publ. House of the Bulgarian Acad. of Sci., Sofia, Bulgaria, pp. 63-68.
15. Chopra, G. and Halchinsky, O. (2008), *World of Physics*, No. 4, pp. 30-33.
16. Shtukenberg, A.G. and Punin, Yu.O. (2004), *Optical anomalies in crystals*, Nauka, St. Petersburg, RU, 263 p.
17. Sturm, A. (1835), *Main Principles of Mineralogy*, N. Grech's Printing House, St. Petersburg, RU, 487 p.
18. Shubnikov, A.V. (1961), *Crystallography*, Vol. 6, No. 3, pp. 319-322.
19. Shubnikov, A.V. and Koptsik, V.A. (1972), *Symmetry in science and art*, Nauka, Moscow, RU, 340 p.
20. Akizuki, M., Hampar, M.C. and Zussman, J. (1979), *Mineral. Mag.*, Vol. 43, pp. 237-241.
21. Akizuki, M. and Sunugawa, I. (1978), *Mineral. Mag.*, Vol. 42, pp. 453-462.
22. Parise, J.B., Cuff, C. and Moore, F.H. (1980), *Mineral. Mag.*, Vol. 43, pp. 943-944.
23. Burns, R.G. (ed.) (1980), *Reviews in Mineralogy*, Vol. 5 (Second Edition), *Orthosilicates*, 450 p.
24. Ribbe, P.H. (1980), *Reviews in Mineralogy*, in Burns, R.G. (ed.), Vol. 5, 2nd ed., *Orthosilicates*, Ch. 9, pp. 215-230.
25. Ribbe, P.H. and Gibbs, G.V. (1971), *Amer. Miner.*, Vol. 56, pp. 24-30.
26. Shinoda, K. and Aikawa, N. (1994), *Abstr. 16 General Meeting Intern. Mineral. Assoc.*, 4-9 Sept., Pisa, Italy, pp. 373-374.
27. Shinoda, K. and Aikawa, N. (1994), *Phys. Chem. Mineral.*, Vol. 21, pp. 21-24.
28. Staebler, G., Hansen, S., Liebetau, S., Clifford, J. and Falster, U. (eds) (2011), *Topaz: Perfect Cleavage*, No. 14, Publ. Lithographie, LLC, Denver, 97 p.
29. Wendell, E.W. (ed.) (1995), *Topaz, Mineralogical Record*, Vol. 26, No. 1, pp 5-71.
30. *Tschermak, G. (1921), Lehrbuch der Mineralogie*, Alfred Hölder, Wien and Leipzig, 851 s.
31. *Wenk, H.-R. and Bulakh, A. (2004), Minerals. Their Constitution and Origin*, Cambridge Univ. Press, 646 p., DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511811296>

Received 04.07.2017

В.И. Павлишин

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
 им. Н.П. Семеновко НАН Украины
 03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
 E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

СИМЕТРИЯ-ДИССИМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ:
НОВЫЕ АСПЕКТЫ

Кратко освещен фундаментальный вклад Е.С. Федорова, Л. Пастера, П. Кюри в теорию симметрии. Приведено пояснение терминам — симметрия, диссимметрия (симметрия с частично утраченными элементами симметрии), асимметрия (без элементов симметрии, кроме 1). Обосновано понятие "аномальный монокристалл" — гетерогенный кристалл с пониженной относительно идеализированной структуры симметрии. На примере

кристаллов кварца, топаза и калиевого полевого шпата, некоторых фосфатов показана разная степень их диссимметрии — от локальных нарушений, связанных с микроизоморфизмом, до существенных, связанных с неодинаковым распределением минералообразующих химических элементов в пирамиде роста, которые приобретают статус минерального индивида. Электрические свойства топаза несовместимы с его идеальной неполярной кристаллической структурой ($3L_23PC$, mmm). Как "аномальные" они появляются в диссимметризованных кристаллах с пирамидами роста $mm2$, m 1.

Ключевые слова: симметрия, диссимметрия, аномальный монокристалл, аномальные свойства, кварц, топаз, калиевый полевой шпат.

V.I. Pavlyshyn

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

SYMMETRY-DISSYMMETRY OF CRYSTALS: NEW ASPECTS

The fundamental contribution of E.S. Fedorov, L. Pasteur and P. Curie to the theory of symmetry is briefly discussed. The terms — symmetry, dissymmetry (symmetry with partially lost symmetry elements), asymmetry (without symmetry elements, except 1) are explained. The concept of "anomalous single crystal" — a heterogeneous crystal with a symmetry that is lowered relative to the idealized structure — is substantiated. On the example of quartz, topaz, feldspar and some phosphate crystals we have shown a varying degree of dissymmetrization — from local disorders associated with micro-isomorphism to significant ones associated with uneven distribution of chemical elements in the mineral growth pyramid which acquire the status of mineral individual. The electrical properties of topaz are incompatible with its ideal nonpolar crystal structure ($3L_23PC$, mmm). They appear as "anomalous" in dissymmetrized crystals with growth pyramids of $mm2$, m 1.

Keywords: symmetry, dissymmetry, anomalous single crystal, anomalous properties, quartz, topaz, potassium feldspar.