

---

---

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ  
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

---

---

**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ПАРАСКОРОДИТЕ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ  
УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМОРФОВ  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$** © 2022 г. Д. чл. С. В. Кривовичев<sup>1, 2, \*</sup><sup>1</sup>Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Российская академия наук,  
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия<sup>2</sup>Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный  
университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 20.08.2022 г.

Методом функционала плотности с использованием программного комплекса CRYSTAL14 оптимизированы позиции атомов водорода в кристаллической структуре параскородита  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что с учетом водородной связи в структуре образуются асимметричные шестичленные циклы  $-\text{Fe1}-\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O3}-\text{As}-\text{O2}-$  и восьмичленные циклы  $-\text{Fe1}-\text{O1}-\text{H2}\cdots\text{O2}-\text{Fe1}-\text{O2}\cdots\text{H2}-\text{O1}-$  с латеральной топологической симметрией. Расчет параметров структурной сложности скородита и параскородита и их сравнение с термодинамическими характеристиками показывает, что полиморфные модификации  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в целом соответствуют правилу Гольдсмита, согласно которому метастабильные переходные полиморфы структурно проще термодинамически стабильных фаз. Скородит является стабильной фазой, тогда как параскородит метастабильен, что согласуется с выводами, сделанными в ранних работах. Кристаллизация параскородита в природных условиях зон окисления рудных месторождений может происходить за счет высокой скорости процесса его нуклеации как метастабильной фазы, т.е. стабилизацией структуры за счет кинетических факторов.

*Ключевые слова:* параскородит, скородит, водородные связи, теория функционала электронной плотности, структурная сложность, стабильность структурных типов

DOI: 10.31857/S0869605522050057

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Скородит  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — один из основных мышьяк-содержащих минералов, образующихся в зонах окисления рудных месторождений при разрушении арсенопирита (Majzlan et al., 2014). Этот минерал имеет важное экологическое значение как форма концентрации As в загрязненных почвах и отвалах горной промышленности. Благодаря своей низкой растворимости в водных растворах, скородит был предложен в качестве материала для иммобилизации мышьяка в условиях окружающей среды. Как минеральный вид скородит известен с начала 19-го века и был впервые описан А. Брейтгауптом (Breithaupt, 1818). В 1999 году чешские минералоги (Ondruš et al., 1999) сообщили об открытии диморфа скородита  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с гексагональной или тригональной симметрией, который получил название “параскородит”. Минерал был описан как переходная метастабильная фаза, образующаяся в зонах гипергенеза сульфидных месторождений при окислении арсенопирита. Кристаллическая структура

параскородита была расшифрована Н. Перкиацци с соавторами (Perchiazzi et al., 2004) методом порошка; позиции атомов водорода определены не были. В процессе исследования авторами работы (Perchiazzi et al., 2004) было показано, что параскородит структурно отличен от скородита и обладает иной структурной топологией, причем последняя отличается от известных структурных топологий в минералах со структурными типами варисцита и метаварисцита (Кривовичев, 2006; Kolitsch et al., 2020). В связи с нашим продолжающимся интересом в области выяснения отношений между структурной сложностью и метастабильностью полиморфов минералов (Krivovichev, 2013, 2017, 2020; Krivovichev et al., 2017; Кривовичев, 2022), в данной работе представлены результаты расчета позиций атомов водорода в параскородите методом функционала плотности и проведен сравнительный анализ структурной сложности и термодинамической стабильности в полиморфной паре “скородит-параскородит”. Как будет показано, полиморфные модификации  $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответствуют правилу Гольдсмита (Goldsmith, 1953; Кривовичев, 2022), согласно которому кинетически стабилизированные метастабильные полиморфы обладают более простыми структурами по сравнению с термодинамически стабильными фазами.

## 2. МЕТОДЫ

Расчеты методом функционала плотности (DFT) проводились с использованием программного комплекса CRYSTAL14 (Dovesi et al., 2014). В расчетах использовались полноэлектронные базисы rob-TZVP (Peintinger et al., 2013) вместе с гибридным функционалом V3LYP. Для расчетов использовалась модель кристаллической структуры параскородита, полученная в работе (Perchiazzi et al., 2004): пространственная группа  $P\bar{3}c1$ ,  $a = 8.9232$ ,  $b = 9.9296 \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ . Начальные позиции атомов водорода были определены из общих кристаллохимических принципов. Оптимизация геометрии проводилась при зафиксированных параметрах элементарной ячейки и координатах неводородных атомов. Сходимость по энергии при самосогласовании была установлена на значение  $10^{-7}$  атомных единиц энергии. Результаты расчета координат атомов водорода (для сравнения приведены также координаты остальных атомов) приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит геометрические параметры системы водородных связей в параскородите.

Расчеты параметров структурной сложности проводились по методу, предложенному в работах (Krivovichev, 2012, 2013) и развитому в работах (Hornfeck, 2020, 2022; Krivovichev et al., 2022). Согласно этому подходу, сложность кристаллической структуры можно оценить исходя из количества шенноновской информации, приходящихся на атом или на приведенную элементарную ячейку, по следующим формулам:

$${}^{\text{str}}I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \lg_2 p_i \quad (\text{бит/атом}), \quad (1)$$

$${}^{\text{str}}I_{G,\text{total}} = v {}^{\text{str}}I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \lg_2 p_i \quad (\text{бит/ячейку}), \quad (2)$$

где  $k$  – число независимых позиций (правильных систем точек), а  $p_i$  – вероятность случайного выбора атома из  $i$ -й правильной системы точек:

$$p_i = m_i/v, \quad (3)$$

где  $m_i$  – кратность  $i$ -й правильной системы точек по отношению к приведенной элементарной ячейке.

В развитие предложенного нами подхода, В. Хорнфек (Hornfeck, 2020, 2022) предложил рассматривать наряду со структурной сложностью (он называет ее комбинаторной), оцениваемой по формулам (1)–(3), координационную сложность, основой для

**Таблица 1.** Координаты атомов в кристаллической структуре параскородита  
**Table 1.** Atom coordinates in the crystal structure of parascorodite

Атом	x	y	z
Неводородные атомы*			
As1	0.2735	0.0000	0.2500
Fe1	0.3333	0.6667	0.3070
Fe2	0.0000	0.0000	0.0000
O1	0.8615	0.5046	0.0642
O2	0.4621	0.1664	0.2999
O3	0.2136	0.0695	0.1175
Атомы водорода**			
H1	0.8810	0.6228	0.0811
H2	0.8467	0.4882	0.9657

\* По данным работы (Perchiazzi et al., 2004).

\*\* Оптимизированные методом функционала плотности.

\* Data from (Perchiazzi et al., 2004), \*\* optimized using DFT method.

**Таблица 2.** Параметры системы водородных связей в параскородите  
**Table 2.** Parameters of hydrogen bonding system in parascorodite

D–H	D–H [Å]	H–D–H [°]	H…A [Å]	D–H…A [°]	D…A [Å]	A
O1–H1	0.994	105.26	1.624	164.14	2.594	O3
O1–H2	0.988	105.26	1.724	158.21	2.667	O2

расчета которой служат числа степеней свободы для независимых атомных позиций (например, атом, находящийся в центре симметрии, имеет ноль степеней свободы, находящийся на простой оси симметрии – одну степень свободы, находящийся на зеркальной плоскости симметрии – две степени свободы). В. Хорнфек называет эти числа арностями по аналогии с математикой (в математике арность функции равна числу ее аргументов).

Пусть  $a_i$  – арность  $i$ -й правильной системы точек. Тогда сумма арностей всех правильных систем обозначается как  $A$ :

$$A = \sum_{i=1}^k a_i. \quad (4)$$

Информационные содержания распределения арностей в кристаллической структуре рассчитываются из следующих уравнений (с.с. = степень свободы):

$$I_A = -\sum_{i=1}^k p_i^a \lg_2 p_i^a \quad (\text{бит/с.с.}), \quad (5)$$

$$I_{A,\text{total}} = A I_A = -A \sum_{i=1}^k p_i^a \lg_2 p_i^a \quad (\text{бит/ячейку}), \quad (6)$$

где

$$p_i^a = a_i/A. \quad (7)$$

Как было показано нами в недавней работе (Krivovichev et al., 2022), расчет информационных содержаний арностей полезен при сравнении сложностей полиморфов с одинаковыми значениями структурной сложности (например,  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца).

Параметры  $I_A$  и  $I_{A,total}$  В. Хорнфек называет параметрами координационной сложности (мы используем систему обозначений, принятую в нашей работе (Krivovichev et al., 2022), в отличие от оригинальной работы (Hornfleck, 2020)). Комбинируя структурную (комбинаторную) и координационную сложность, В. Хорнфек формулирует понятие конфигурационной сложности и вводит соответствующий параметр  $I_{GA}$ , значение которого рассчитывается по формуле:

$$I_{GA} = I(v, A) + (I_{G,total} + I_{A,total})/(v + A), \quad (8)$$

где

$$I(v, A) = \frac{v}{v + A} \lg_2 \frac{v + A}{v} + \frac{A}{v + A} \lg_2 \frac{v + A}{A}. \quad (9)$$

Полная конфигурационная сложность на приведенную ячейку получается из уравнения

$$I_{GA,total} = (v + A) I_{GA}. \quad (10)$$

Для расчета параметров структурной сложности использовался комплекс программ TOPOS (Blatov et al., 2014), параметры конфигурационной и координационной сложности рассчитывались вручную. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Общее описание структуры и системы водородных связей

Кристаллическая структура параскородита изображена на рис. 1, *a* в проекции вдоль оси *c*. Она принадлежит к уникальному среди минералов и неорганических соединений структурному типу и представляет собой окта-тетраэдрический каркас, составленный из центрированных катионами  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдров и арсенатных тетраэдров. В структуре имеют место две кристаллографически независимые позиции Fe. Позиция Fe1 координирована шестью атомами кислорода арсенатных групп таким образом, что октаэдры  $\text{Fe1O}_6$  и тетраэдры  $\text{AsO}_4$ , связываясь вершинами, образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси *c* (рис. 1, *b*). Топология цепочек может описана с помощью графа (Krivovichev, 2005), показанного на рис. 1, *в*: в этом графе коричневые и темно-желтые вершины соответствуют координационным полиэдрам Fe и As. Такие цепочки характерны для кристаллических структур минералов и были обнаружены, например, в ферринатрите  $\text{Na}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_3](\text{H}_2\text{O})_3$  (Mereiter, 1976; Scordari, 1977), каатиалаите  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$  (Raade et al., 1984), алюмококкимбите  $\text{AlFe}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$  (Demartin et al., 2010a) и пиракмоните  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  (Demartin et al., 2010b), а также в недавно описанном нами сульфате состава  $(\text{K,Na})_3\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{SO}_4)_6$  из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Zolotarev et al., 2020). Окта-тетраэдрические цепочки соединяются друг с другом в каркас через октаэдры  $\text{Fe2O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . Таким образом, позиция Fe1 координирована исключительно атомами кислорода арсенатных групп, тогда как позиция Fe2 связана с тремя кислородами арсенатных групп и тремя молекулами воды.

Конфигурация системы водородных связей в параскородите показана на рис. 2. В октаэдрах  $\text{Fe2O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  три молекулы воды образуют треугольную грань, ориентированную параллельно плоскости (001). Противоположная треугольная грань образована тремя атомами O2 арсенатных групп. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ориентированы таким образом, что атом H1 образует водородную связь с атомом O3, принадлежащем арсенатной

**Таблица 3.** Кристаллографические данные, параметры сложности и термодинамические параметры для скородита и параскородита  
**Table 3.** Crystallographic data, complexity parameters and thermodynamic parameters for scorodite and parascorodite

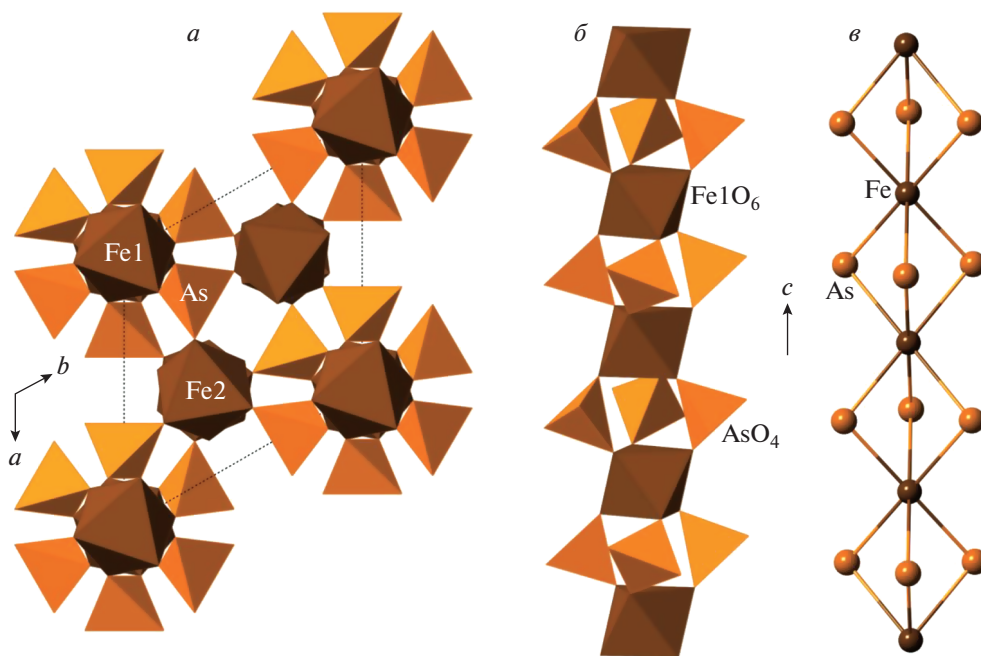
Параметр	Скородит	Параскородит	
Кристаллографические данные*			
Пространственная группа	$Pcab$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$
$a$ , Å	8.937	8.9232	8.9327
$b$ , Å	10.278	$= a$	$= a$
$c$ , Å	9.996	9.9296	9.9391
$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	114.8	114.1	114.5
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3.339	3.358	3.212*
Ссылка	Hawthorne, 1976	Perchiazzi et al., 2004	Ondruš et al., 1999
Параметры сложности			
$v$ , атомы	96	72	
$A$ , с.с.	36	17	
$I_G$ , бит/атом	3.585	2.828	
$I_{G,total}$ , бит/ячейку	344.156	203.627	
$I_{GA}$ , бит/(атом+с.с.)	4.073	3.186	
$I_{GA,total}$ , бит/ячейку	537.634	283.579	
Термодинамические параметры**			
$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$-1508.9 \pm 2.9$	$-1506.6 \pm 2.9$	
$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль град)	$188.9 \pm 2.1$	188.0	
$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$-1284.8 \pm 2.9$	$-1282.5$	

Примечание. \* Рассчитано по эмпирической формуле. \*\* Данные по (Majzlan et al., 2012).

группе, расположенной на одном уровне с октаэдром  $Fe_2O_3(H_2O)_3$ . С учетом водородной связи образуются асимметричные шестичленные циклы  $-Fe1-O1-H1\cdots O3-As-O2-$ . Связь  $O1-H2$  ориентирована в сторону соседнего октаэдра  $Fe_2O_3(H_2O)_3$ , причем образуется водородная связь  $H2\cdots O2$  к атому кислорода  $a$ , мостиковому между тетраэдром  $AsO_4$  и указанным октаэдром. В результате такой конфигурации формируются восьмичленные циклы  $-Fe1-O1-H2\cdots O2-Fe1-O2\cdots H2-O1-$  с латеральной топологической симметрией.

### 3.2. Структурная сложность и стабильность полиморфных модификаций $Fe(AsO_4)\cdot 2H_2O$

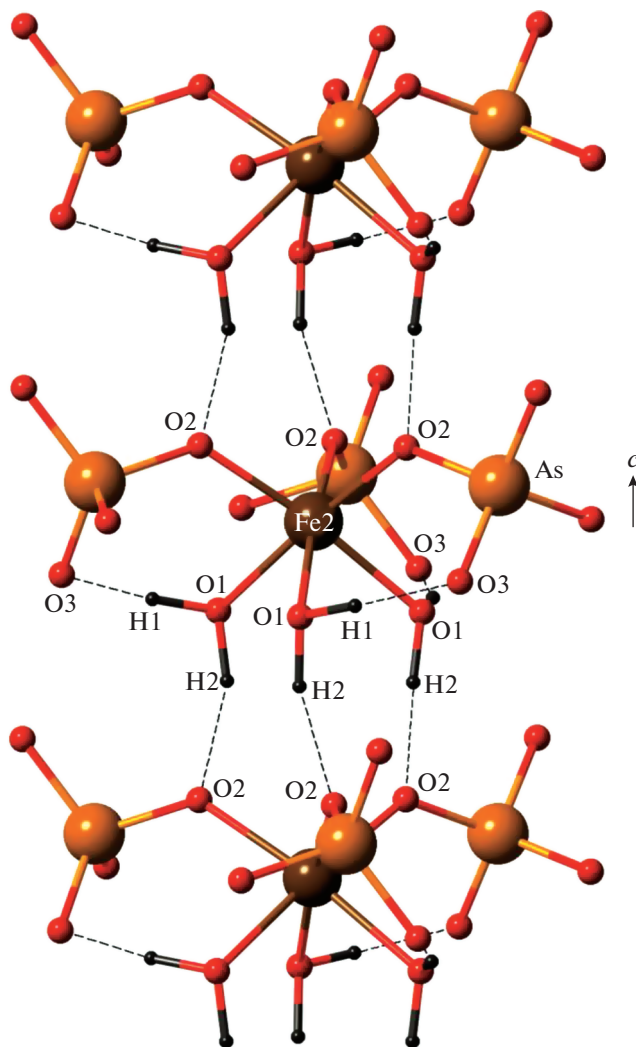
Согласно эмпирическому правилу Гольдсмита (Goldsmith, 1953; Morse, Casey, 1988), метастабильные переходные фазы, возникающие в остальдовских кристаллизационных каскадах, обладают меньшей структурной сложностью, чем их термодинамически стабильные полиморфы. Физическое обоснование этого принципа состоит в том, что более простые полиморфы, как правило, имеют меньшую плотность и (в большинстве случаев) меньшую поверхностную энергию, что понижает величину энергетического барьера нуклеации (Кривовичев, 2022). Структуры метастабильных



**Рис. 1.** Кристаллическая структура параскородита в проекции вдоль оси  $c$  ( $a$ ), цепочка, образованная октаэдрами  $\text{Fe1O}_6$  и тетраэдрами  $\text{AsO}_4$  ( $б$ ) и ее граф ( $в$ ).

**Fig. 1.** Crystal structure of parascorodite in projection along the  $c$  axis ( $a$ ), octahedral chain formed by condensation of  $\text{Fe1O}_6$  octahedra and  $\text{AsO}_4$  tetrahedra ( $б$ ) and its graph ( $в$ ).

фаз зачастую соответствуют структурам высокотемпературных модификаций, которые имеют тенденцию к упрощению за счет увеличения конфигурационного и вибрационного вкладов в общую термодинамическую энтропию. Эффективность этого эмпирического принципа была продемонстрирована на целом ряде минеральных систем (Morse, Casey, 1988; Krivovichev, 2013, 2017; Krivovichev et al., 2017; Plášil et al., 2017; Plášil, 2018; Majzlan et al., 2018; Huskić et al., 2019; Majzlan, 2020; Krivovichev, 2020). В табл. 3 приведены сравнительные кристаллографические, сложностные и термодинамические параметры скородита и параскородита, из анализа которых видно, что параскородит со структурной точки зрения более прост по сравнению со скородитом, причем это соотношение верно как для комбинаторной, так и для конфигурационной сложности. Величины термодинамических параметров показывают, что именно скородит является стабильной фазой, тогда как параскородит метастабилен, что согласуется с выводами, сделанными в работе (Ondruš et al., 1999). Сравнение значений плотности для двух полиморфов дает несколько противоречивые результаты, что связано с расхождениями в литературных данных касательно плотности параскородита. В оригинальном описании минерала (Ondruš et al., 1999) измеренные и рассчитанные значения плотности были указаны как  $3.213$  и  $3.212$  г/см<sup>3</sup>, соответственно, причем очевидно, что последнее значение было рассчитано исходя из эмпирической формулы  $\text{Fe}_{0.979}^{3+}\text{Al}_{0.007}[(\text{AsO}_4)_{0.875}(\text{PO}_4)_{0.027}(\text{SO}_4)_{0.043}(\text{OH})_{0.166}] \cdot 2.05\text{H}_2\text{O}$ , указывающей на некоторую дефектность минерала в отношении тетраэдрических анионов. Вполне возможно, что эта дефектность является специфической особенностью параскородита и способствует его метастабильной кристаллизации как низкоплотной высокоэнтропийной



**Рис. 2.** Фрагмент кристаллической структуры параскородита, иллюстрирующий особенности системы водородных связей. См. текст.

**Fig. 2.** Fragment of the crystal structure of parascorodite showing peculiarities of its hydrogen bonding scheme. See text for details.

структурно простой фазы (по сравнению со скородитом; следует заметить, что значение энтропии параскородита, приведенное в табл. 3, получено не путем экспериментальных изменений, а на основании теоретической оценки (Majzlan et al., 2012)). Нельзя исключить, что химическая дефектность вносит свой дополнительный вклад в упрощение структуры через конфигурационную энтропию смешения. Оценить условия предпочтительной кристаллизации параскородита представляется затруднительным ввиду отсутствия экспериментальных данных, но вполне возможно, что в сложных системах зон окисления сульфидных месторождений (в частности, при окислении арсенипирита) вполне могут создаваться локальные условия повышенного

пересыщения из-за колебаний температур и флуктуаций состава растворов. В этом случае образование параскородита будет поддерживаться высокой скоростью процесса его нуклеации как метастабильной фазы, т.е. стабилизацией структуры за счет кинетических факторов.

Интересно, что среди соединений состава  $M(\text{TO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}$ ;  $T = \text{P}, \text{As}$ ) диморфизм достаточно распространен (Kolitsch et al., 2020). Однако, помимо полиморфа с ромбическим структурным типом скородита (в котором кристаллизуются, например, варисцит  $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и штрэнгит  $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), второй полиморф имеет, как правило, моноклинную сингонию и структурную топологию, отличную от топологии параскородита (например, метаварисцит  $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и фосфосидерит  $\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Как и в случае скородита и параскородита, топологии диморфов принципиально различны и переход между ними должен неизбежно включать топологическую реконструкцию, т.е. разрыв и перестройку системы химических связей внутри каркаса. А.В. Сергеева (2016) указывает, что в системе “варисцит–метаварисцит” ромбический варисцит является низкотемпературной фазой, тогда как моноклинный метаварисцит – высокотемпературной модификацией. Заметим, что такое соотношение противоречит общей тенденции, согласно которой высокотемпературные фазы обладают более высокой симметрией (Филатов, 2011). Однако, с точки зрения структурной сложности метаварисцит более прост (172.078 бит/ячейку) по сравнению с варисцитом (344.156 бит/ячейку), что объясняется более общим характером понятия структурной сложности по сравнению с понятием симметрии. Как высокотемпературный полиморф, метастабильный при обычных условиях, метаварисцит имеет более низкую плотность ( $2.535 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с варисцитом ( $2.590 \text{ г/см}^3$ ), что согласуется с общей тенденцией метастабильной кристаллизации кинетически стабилизированных низкоплотных модификаций (Кривовичев, 2022). То же имеет место и в отношении штрэнгита ( $\rho = 2.85 \text{ г/см}^3$ ) и фосфосидерита ( $\rho = 2.72 \text{ г/см}^3$ ), из которых второй представляет собой метастабильный полиморф с более простой структурой (Kolitsch et al., 2020).

Таким образом, как и близкие по составу минералы, полиморфные модификации  $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (скородит и параскородит) в целом соответствуют правилу Гольдсмита, дополненному системой информационной оценки параметров структурной сложности.

Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00038-П.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев С.В. Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. IV. Кристаллическая структура  $\text{Zn}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  – нового соединения со смешанным каркасом варисцитового типа // ЗРМО. 2006. Т. 135. № 5. С. 95–101.

Кривовичев С.В. Метастабильная кристаллизация и структурная сложность минералов // Докл. РАН. Науки о Земле. 2022 (в печати).

Сергеева А.В. К вопросу об образовании варисцита и метаварисцита. Фазовые равновесия в системе // ЗРМО. 2016. Т. 145. Вып. 6. С. 101–113.

Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллогр. 2011. Т. 56. С. 1019–1028.

## Hydrogen Bonding in Parascorodite and Relative Stability of the $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Polymorphs

S. V. Krivovichev<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS,  
Apatity, Russia

<sup>b</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

\*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru



Density functional theory (DFT) has been used to determine hydrogen positions in parascorodite  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . It has been shown that, taking into account hydrogen bonds, the structure possesses six-membered asymmetrical cycles  $-\text{Fe1}-\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O3}-\text{As}-\text{O2}-$  and eight-membered cycles  $-\text{Fe1}-\text{O1}-\text{H2}\cdots\text{O2}-\text{Fe1}-\text{O2}\cdots\text{H2}-\text{O1}-$  with lateral topological symmetry. Calculation of structural complexity parameters for scorodite and parascorodite and their comparison with thermodynamic data shows that the  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  polymorphs correspond well to the Goldsmith's rule that states that metastable transitional polymorphs are structurally simpler than their thermodynamically stable counterparts. Scorodite is a stable phase, whereas parascorodite is metastable, which agrees well with previous works. Crystallization of parascorodite under natural conditions of oxidation zones of ore mineral deposits may occur due to the high speed of its nucleation as of metastable phase, i.e. due to the kinetic stabilization of its structure.

**Keywords:** parascorodite, scorodite, hydrogen bonding, density functional theory, structural complexity, stability of structure types

## REFERENCES

- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**. Vol. 14. P. 3576–3586.
- Breithaupt A., Skorodit C.A.S. Hoffmann's Handbuch der Mineralogie. Bd. 4.2. Freiberg, Verl. Craz & Gerlach, **1818**. S. 182–185.
- Demartin F., Castellano C., Gramaccioli C.M., Campostrini I. Aluminocoquimbite,  $\text{AlFe}(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a new aluminum iron sulfate from Grotta dell'Allume, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2010a**. Vol. 48. P. 1465–1468.
- Demartin F., Gramaccioli C.M., Campostrini I. Pyracmonite,  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ , a new ammonium iron sulfate from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2010b**. Vol. 48. P. 307–313.
- Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B. CRYSTAL14: a program for *ab initio* investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**. Vol. 114. P. 1287–1317.
- Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crystrallogr. Rep.* **2011**. Vol. 56. P. 953–961.
- Goldsmith J.R. A "simplexity principle" and its relation to "ease" of crystallization. *J. Geol.* **1953**. Vol. 61. P. 439–451.
- Hawthorne F.C. The hydrogen positions in scorodite. *Acta Cryst.* **1976**. Vol. B32. P. 2891–2892.
- Hornfeck W. Crystallographic complexity partition analysis. *Z. Kristallogr.* **2022**. Vol. 237. P. 127–134.
- Hornfeck W. On an extension of Krivovichev's complexity measures. *Acta Cryst.* **2020**. Vol. A76. P. 534–548.
- Huskić I., Novendra N., Lim D.-W., Topić F., Titi H.M., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Navrotsky A., Kitagawa H., Frišić T. Functionality in metal-organic framework minerals: proton conductivity, stability and potential for polymorphism. *Chem. Sci.* **2019**. Vol. 10. P. 4923–4929.
- Kolitsch U., Weil M., Kovrugin V.M., Krivovichev S.V. Crystal chemistry of the variscite and metavariscite groups: Crystal structures of synthetic  $\text{CrAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and natural bonaccinaite,  $\text{ScAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 568–583.
- Krivovichev S.V. Crystal chemistry of selenates with mineral-like structures. IV. Crystal structure of  $\text{Zn}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ , a new compound with a mixed framework of the variscite type. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2006**. Vol. 135. N 5. P. 95–101 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2007**. Vol. 49. P. 542–546).
- Krivovichev S.V. Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 4. P. 16–66.
- Krivovichev S.V. Hydrogen bonding and structural complexity of the  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$  polymorphs (clinoclase, gilmarite): A theoretical study. *J. Geosci.* **2017**. Vol. 62. P. 79–85.
- Krivovichev S.V. Metastable crystallization and structural complexity of minerals. *Dokl. Earth Sci.* **2022**, in press.
- Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. N 3. P. 275–326.
- Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Crystallogr.* **2012**. Vol. A68. P. 393–398.
- Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Williams P.A. Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  system (botallackite–atacamite–clinoatacamite). *Struct. Chem.* **2017**. Vol. 28. P. 153–159.

Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Mineral. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 183–204.

Krivovichev S.V. Topology of microporous structures. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 17–68.

Majzlan J. Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 367–375.

Majzlan J., Dachs E., Benisek A., Plášil J., Sejkora J. Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$  phases:  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ , metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 259–275.

Majzlan J., Drahotka P., Filippi M. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2014**. Vol. P. 17–184.

Majzlan J., Drahotka P., Filippi M., Grevel K.-D., Kahl W.-A., Plášil J., Boerio-Goates J., Woodfield B.F. Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kaňkite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ), and  $\text{FeAsO}_4$ . *Hydrometall.* **2012**. Vol. 117–118. P. 47–56.

Mereiter K. Die Kristallstruktur des Ferrinatrits,  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ . *Tscherm. Miner. Petrogr. Mitt.* **1976**. Bd. 23. S. 317–327.

Morse J.W., Casey W.H. Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. *Amer. J. Sci.* **1988**. Vol. 288. P. 537–560.

Ondruš P., Skála R., Viti C., Veselovský F., Novák F., Jansa J. Parascorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – a new mineral from Kank near Kutna Hora, Czech Republic. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1439–1444.

Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**. Vol. 34. P. 451–459.

Perchiazzi N., Ondruš P., Skála R. Ab initio X-ray powder structure determination of parascorodite,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{AsO}_4$ . *Eur. J. Miner.* **2004**. Vol. 16. P. 1003–1007.

Plášil J. Structural complexity of uranophane and uranophane- $\beta$ : implications for their formation and occurrence. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 253–257.

Plášil J., Petříček V., Majzlan J. A commensurately modulated structure of parabutlerite,  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.* **2017**. Vol. B73. P. 856–862.

Raade G., Mladeček M.H., Kristiansen R., Din V.K. Kaatialaite, a new ferric arsenate mineral from Finland. *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. P. 383–387.

Scordari F. The crystal structure of ferrinatrite,  $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$  and its relationship to Maus's salt,  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{K}_2\{\text{K}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}\}_6[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_6](\text{OH})_2$ . *Miner. Mag.* **1977**. Vol. 41. P. 375–383.

Sergeeva A.V. To the question of variscite and metavariscite formation. Phase equilibria in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ . *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145(6). P. 101–113 (in Russian).

Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Avdontceva M.S., Shilovskikh V.V., Rassomakhin M.A., Yapaskurt V.O., Pekov I.V. Crystal chemistry of alkali–aluminum–iron sulfates from the Burnt Mine Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin, South Urals, Russia. *Crystals*. **2020**. Vol. 10. Paper 1062.