

Henryk KUCHA*, Bogusław BAK**, Andrzej WIECZOREK***,
Grzegorz FITTA***

PRELIMINARY REPORT ON SUPERSTRUCTURES IN IRON-DOLOMITE WITH EXCESS OF CaCO_3

UKD 549.742.121+546.722-31]. 01/07+548.313.3: 537.533.6

Abstract. Iron-dolomite, containing 7.21 wt. % FeO, was studied by electron microscope selected area diffraction and using electron probe. Electron diffraction data suggest that Fe-dolomite has domain structure. The unit of Fe-dolomite consists probably of three main components: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ as an essential one, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ and CaCO_3 . Observed superstructuring in Fe-dolomite results from several systems of ordering connected with domain structure, antiphase arrangement, density modulations Ca-Fe-Mg-Fe-Ca type, helicoidal modulations and probably lowering of cations symmetry from hexagonal to orthorhombic in the Ca antiphase boundary. This symmetry lowering is probably induced by Fe ions due to octahedral distortion.

INTRODUCTION

Fe-bearing synthetic and natural dolomites often contain excess CaCO_3 (Goldsmith et al. 1962, Rosenberg 1967). The Fe analogue of dolomite, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, is unknown in nature and has not been synthesised yet, despite extensive experimental studies (Rosenberg and Foit 1979). The negative trials to synthesise $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ seems to be connected with the apparent instability of Fe-dolomite (Goldsmith et al. 1962) though none explanation of its instability has been given yet (op. cit). The stability of rhombohedral dicarbonates seems to be controlled by octahedral distortion (Rosenberg and Foit 1979).

The refinement of ankerite, $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.05}\text{Mg}_{0.27}\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{0.05})(\text{CO}_3)_2$ structure (Beran and Zemmann 1977) showed an essential, trigonal elongation of the Ca and Fe^{2+} octahedra. The ankerite contains an excess CaCO_3 , however an explanation has not been offered for the excess influence to the crystal arrangement. The considered excess seems to influence the second endothermic peak (Beck 1950, Kulp et al. 1951) of the DTA curves, making its splitting in some manner.

Dolomite composition study suggest that a solid solution series extends from dolomite and to about 70 mol % $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ (Rosenberg and Foit 1979). Fe ions enter exclusively in the Mg positions (Kulp et al. 1951). However, when we take away a de-

* Institute of Geology and Mineral Deposits, Academy of Mining and Metallurgy in Cracow (Kraków, al. Mickiewicza 30).

** Geological Institute in Warsaw (Warszawa, ul. Rakowiecka 4).

*** Institute of Metallurgy, Academy of Mining and Metallurgy in Cracow (Kraków, al. Mickiewicza 30).

fined domain of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ from the dolomite lattice and put in its place respective $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ domain, the rigorous Kulp's Fe-Mg substitution will take place too.

This is the aim of this paper to discuss properties of ankerite and Fe-dolomite when contribution of the antiphase domain structure is involved.

MATERIAL AND METHODS

Fe-dolomite samples from Orzeł Bialy mine, mine working 171/A-G, located within the area of stratabound Zn-Pb deposits of the Upper Silesia, Poland, were studied. Samples consists of idiomorphic dolomite crystals 1–2 mm in size, grown on the cavities surfaces.

Electron microscope investigation were performed using a JEM 100 B electron microscope at 100 kV. Standard specimen was gold on separately prepared carbon film, put to one side of the main specimen. Accuracy of measuring of sharp diffraction patterns is 0.75–1 relative % in these conditions (Hirsh et al. 1965). Particles for investigations were taken under microscope from areas previously analysed with electron probe (defined even to $10 \times 10 \mu\text{m}$ if required).

Chemical compositions were determined using an ARL SEMO probe at 20 kV, sample current about 15 nA, using the following X-ray lines, synthetic compounds and pure standards: Mg K_α (MgCO_3), Si K_α (SiO_2), S K_α (FeS_2), Ca K_α (CaCO_3), Mn K_α , Fe K_α , Zn K_α , and Pb M_α (PbS). Corrections for the X-ray data were applied for: absorption of radiation (Philibert 1965), fluorescence (Reed 1965) and atomic number difference (Philibert, Tixier 1968). In these calculations the difference to 100% has been assumed to be (CO_3).

The relations between direct lattice and reciprocal lattice were investigated with a He-Ne laser diffraction system. As a source of diffraction slides were used. Distances between dots representing atoms of direct lattice on slides were 0.1–0.3 mm providing the best diffraction conditions. Large dots on direct lattices represent Ca ions, medium Fe and small Mg ions.

CHEMICAL COMPOSITION

All analysed Fe-dolomites are characterised by the presence of excess CaCO_3 (Table 1). According to Deer et al. (1965) material of the type locality could be termed iron poor ankerite, because Mg:Fe is lower than 4. All analysed ankerite crystals where homogeneous when studied using scanning method. Fe content varies in different dicarbonate crystals in the same sample.

ELECTRON DIFFRACTION STUDY

According to general rules of interpretation of superstructures (Hirsh et al. 1965) rows of spots at fractional distances between host dolomite lattice are expected to result from a regular, periodic arrangement of atoms. Observed superstructures in electron diffraction patterns suggest different source of additional dots in each considered case. Electron diffraction patterns were compared with direct lattices via laser diffraction patterns.

Superstructuring in $11\bar{1}$ orientation could originate from atomic arrangement shown on Phot. 2 and 3. Phot. 2 is simpler and consists of small, parallel Mg and Fe domains separated by means of Ca, forming a kind of antiphase boundary. Ca ions are arranged in the from of larger hexagons. This arrangement of the second order

forms in reciprocal lattice (Phot. 3) also hexagonal units (marked by circles) which could be also visible on original electron diffraction pattern (Phot. 1). Phot. 4 is more complicated. The basal units are also formed in the same way as in Phot. 2. However, essential Ca-hexagon (the same as in Phot. 2) is surrounded by twice as large Ca-hexagon with small Fe and Mg domains. Moreover, in corners of large Ca-hexagon small Ca-hexahed consisting of 6 Ca ions surrounding Mg ion are present. Due to the described changes, reciprocal space superstructure spots next to 01.1 , 10.1 and 11.0 are not visible. Also superstructure nodes on either side of 11.2 , $2\bar{1}.1$ and $1\bar{2}.1$ are not visible. Similar lack of dots could be observed on $11\bar{1}$ electron diffraction pattern (Phot. 1). Therefore, atomic arrangement shown on Phot. 4 is preferred as a source of superstructuring observed on Phot. 1.

Table 1

Electron microprobe analyses of Fe-dolomites from the Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland; studied by means of electron diffraction method

Sample No	Probe No	Weight %/atomic prop.							CO_2 calc.		Grain size μm
		MgO	SO_3	CaO	MnO	FeO	ZnO	PbO			
R-2	E-4/7	15.30	≤ 0.02	29.94	0.85	7.21	0.01	≤ 0.04	45.16	98.48	350
		0.3795		0.5339	0.0120	0.1004					
		15.22	≤ 0.02	30.08	0.84	7.23	0.01	≤ 0.04	45.17	98.55	350
	E-4/8	0.3775		0.5364	0.0118	0.1006					

$\leq$ – detection limit by microprobe.

Another type of arrangement is suggested for superstructuring in $1\bar{2}.0$ orientation (Phot. 6). The atomic arrangement is shown in Phot. 7. This is a combination of Ca domains with density modulation Ca-Fe-Mg-Fe-Ca. In reciprocal space it gives pattern (Phot. 8) almost identical to electron diffraction one (Phot. 6). Fe ions cause strong octahedral distortion of dolomite lattice (Beran, Zemann 1977). We could consider that this distortion is balanced by decreasing of symmetry in Ca-antiphase boundary from hexagonal to orthorhombic (Phot. 9). It is possible for Ca since there are two Ca polymorphs, calcite and aragonite. Such symmetry decrease produces superstructuring (Phot. 10) with the same angle between basal pattern and superstructure pattern as in Phot. 8. Consequently, the symmetry decrease in Ca domains (see Phot. 7) will result in additional supplementary rows of superstructure spots giving rise to the pattern observed (Phot. 6).

Another type of superstructuring results from helicoidal modulations (Phot. 11). Basal dots consist of subsidiary nodes the number of which grows with increase of indices. It was mathematically proved by Korekawa (1967) that the phenomena of this type could result from transverse and longitudinal modulations in the plane. If we consider modulations in three dimension space, helicoidal modulations will involve both transverse and longitudinal phenomena, giving rise to an increase of the number of subsidiary dots in all directions with increase of indices as shown on Phot. 11. Helicoidal modulations are caused probably by octahedral distortion induced by Fe ions periodically arranged in the dolomite lattice.

Usually, the dots of reciprocal lattice of Fe-dolomite consist of numerous, irregular subsidiary nodes (Phot. 12). It suggests the presence of domains of various size, misfit and distortion induced by chemical differences between domains.

The entire unit of the periodic antiphase structure of Fe-dolomite consists probably of three units: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ as a basal host lattice, CaCO_3 connected with excess of Ca, and $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. In some diffraction patterns superstructure spots are at $1/9$ of the main maxima. Consequently, the unit cell size of Fe-dolomite could be expected as 9 times as large as an original one (Andrews et al. 1967).

High-resolution dark-field images of ankerite were unconvulsive. Too long exposure to electron bombardment causes strong diffusion of superstructure effects. This precludes making a good high-resolution dark-field images in practice. It is only suggested, that the domain size of a postulated $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ is rather not larger than 100 Å. It hinders the presence of the upper size limit to $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ domains, over which this compound becomes unstable. It seems to be inconsistent with apparent instability of Fe-dolomites (Goldsmith et al. 1962; Rosenberg, Foit 1979). These two counter observations would be concordant with the antiphase domain concept of Fe-dolomites. $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ itself still remains unstable as larger particles but its domains can be stabilized by an external dolomite lattice. Small domains of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ can survive in a "frozen" state within the dolomite pattern.

Positive misfit of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ domain to the host dolomite lattice produces, with the help of octahedral distortion, the difference in the upper size limit to the $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ domains. Too large misfit, representing the multiplicity of differences between $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, would destroy the continuity of a dolomite $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ boundary and at the same time would destroy an external force of dolomite lattice supporting the stability of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. This cause probably the upper limit of 70 mol % $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ to be introduced in to the dolomite lattice. Higher values could destabilize the dolomite lattice and split the system into simple monocarbonates.

The presented studies suggest that Fe ions are introduced into dolomite lattice versus classic concept of solid solution series. Divalent metals are not introduced simply to dolomite in the Mg place with a regular period controlled by an average content of Fe in dolomite. The excesses of Fe and Ca seem to be introduced into the dolomite lattice in the form of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ and CaCO_3 domains, uniformly distributed.

CONCLUSIONS

The electron diffraction data showed the presence of ordered domains being too fine to be resolved by means of X-ray methods or microprobe beam and for this reason they are not inconsistent with earlier investigations (op. cit.). They present just a new interpretation.

The size of antiphase domains is probably controlled by misfit and distortion of a host lattice to a domain lattice. When misfit and distortion differences are unimportant, a classic solid solution series is formed.

The upper limit of Fe introduced in the dolomite is 70 mol % of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ (Rosenberg, Foit 1979) and according to antiphase domain concept should be considered as a saturation limit over which also dolomite lattice becomes unstable.

The results of this study suggest the presence of $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ domains which can be considered as a new phase. However, due to very small size of crystals frozen in the dolomite lattice this problem remains unanswered.

- ANDREWS K.W., DYSON D.J., KEOWN S.R., 1967: Interpretation of electron diffraction patterns. Helger and Watts Ltd, London, 188 pp.
- BECK C.W., 1950: Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Miner.*, 35, 985–1013.
- BERAN A., ZEMANN J., 1977: Refinement and comparison of the crystal structures of a dolomite and of an Fe-rich ankerite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 24, 279–286.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., 1965: Rock-Forming Minerals. v 5, Non-Silicates. London: Longmans, Green and Co. Ltd.
- GOLDSMITH J.R., GRAF D.L., WITTERS J., NORTHROP D.A., 1962: Studies in the system $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--FeCO}_3$: 1. Phase relations; 2. A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Compositions of some ferroan dolomites. *J. Geol.*, 70, 659–688.
- HIRSH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W., WHELAN M.J., 1965: Electron microscopy of thin crystals. Butterworths, London, 549 pp.
- KOREKAWA M., 1967: Theorie der Satelliten Reflexe. Habilitationsschrift der Ludwigs-Maximilians-Universität zu München. 140 pp.
- KULP J.L., KENT P., KERR P.F., 1951: Thermal study of the Ca–Mg–Fe carbonate minerals. *Am. Miner.*, 36, 643–670.
- PHILIBERT J., 1965: L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique. *Publications de IRSID*, ser. B, 51, Fevier.
- PHILIBERT J., TIXIER R., 1968: Electron penetration and the atomic number correction in electron probe microanalysis. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, ser. 2, 1, 685–694.
- REED S.J.B., 1965: Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 913.
- ROSENBERG P.E., 1968: Subsolidus relations on the dolomite join $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{--CaFe}(\text{CO}_3)_2\text{--CaMn}(\text{CO}_3)_2$. *Am. Miner.*, 53, 880–889.
- ROSENBERG P.E., FOIT F.F., 1979: The stability of transition metal dolomites in carbonate systems: a discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 951–955.

Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA

WSTĘPNE DANE O WYSTĘPOWANIU NADSTRUKTURY W Fe-DOLOMITACH ZAWIERAJĄCYCH NADMIAR CaCO_3

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki interpretacji dyfrakcji elektronów uzyskanych na mikroskopie elektronowym dla próbek, które na podstawie wcześniejszych analiz uznano za ankeryty ubogie w Fe (Fe-dolomity). Relacje między siecią prostą a odwrotną badano przy użyciu systemów dyfrakcji na laserze neonowo-helowym. Materiał do dyfrakcji pobrano pod kontrolą mikroskopu z obszaru, w którym skład chemiczny określono przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego.

Dane z dyfrakcji elektronów sugerują, że Fe-dolomit ma budowę domenową. Jednostka Fe-dolomitu składałaby się z trzech głównych składników: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – jako podstawowej sieci goszczącej, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ oraz CaCO_3 . Obserwowana nadstruktura Fe-dolomitu jest rezultatem wielu systemów uporządkowania związanych z budową domenową, uporządkowaniem antyfazowym, modulacją gęstości typu Ca–Fe–Mg–Fe–Ca, modulacją helikoidalną i prawdopodobnie z obniżeniem symetrii kationów z heksagonalnej do rombowej, na antyfazowej granicy kationów wapnia. To obniżenie symetrii jest prawdopodobnie wywołane przez jony Fe^{2+} stosownie do dystorsji oktaedrycznej.

Wielkość domen antyfazowych nie przekracza 100 Å i jest prawdopodobnie kontrolowana przez niedopasowanie oraz dystorsję sieci goszczącej i sieci domenowej.

Dane z dyfrakcji elektronów wykazują istnienie uporządkowanych domen, w skali zbyt małej, aby mogły być zauważone przy pomocy metod rentgenowskich lub przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego. Stąd też nie są one niezgodne

з dotychczasowymi wiadomościami o budowie podwójных węglанов ромбоэдричных, а презентую́ю́нне их нову́ю интерпретację. Інне подво́јне węglаны ромбоэдричные маю́ю́ prawdopodobnie także strukturę domenową, о czym świadczą wyniki dyfrakcji elektronów uzyskanych na dolomitach cynkowych i ankerytach.

OBJAŚNIENIA FOTOGRAFII

- Fot. 1. Dyfraktogram elektronowy Fe-dolomitu zawierającego 7.21 % wag. FeO. Tabl. 1, E-4/7, E-4/8. Orientacja $uvw = 11\bar{1}$. Obserwowana nadstruktura jest rezultatem periodycznej struktury antyfazowej pokazanej na fot. 2 i 4. Duże, białe okręgi otaczają heksagonalne jednostki punktów pochodzących od drugiego rzędu uporządkowania (patrz fot. 3 i 4).
- Fot. 2. Proponowane uporządkowanie atomów w Fe-dolomicie złożonym z domen Fe i Mg oddzielonych przez granicę antyfazową Ca. Jony Ca są uporządkowane w duże sześcioboki, które tworzą również duże jednostki heksagonalne punktów dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej (fot. 3). Jednostki te są zaznaczone na fot. 3 przez duże białe kółka.
- Fot. 3. Sieć odwrotna uzyskana z sieci prostej pokazanej na fot. 2, otrzymana przy pomocy dyfrakcji laserowej. Uporządkowanie w pobliżu centrum dyfrakcji pochodzi od uporządkowania pierwszego rzędu atomów Fe, Mg i Ca. Układ punktów otoczony kółkiem pochodzi od uporządkowania drugiego rzędu sześcioboków złożonych z jonów Ca na fot. 2. Porównaj z okręgiem na fot. 1.
- Fot. 4. Sieć prosta Fe-dolomitu modyfikowana według fot. 2. Domeny Mg i Fe przecinają się pod kątem 60° . Jony Ca uporządkowane są w dwa systemy sześcioboków: duży taki sam jak na fot. 2 i mały złożony z 6 jonów Ca otaczających jon Mg. Modyfikacja ta sprawia, że punkty nadstruktury w przestrzeni odwrotnej, następujące po 01.1 , 10.1 , 11.0 podobnie jak punkty nadstruktury po każdej stronie 11.2 , 21.1 , 12.1 zanikają (patrz fot. 5).
- Fot. 5. Sieć odwrotna otrzymana z sieci prostej pokazanej na fot. 4, uzyskana przy pomocy dyfrakcji laserowej. Punkty 01.1 , 10.1 , 11.0 są zaznaczone grubszymi kropkami, punkty nadstruktury następujące po nich są nieobecne (puste miejsca są otoczone przez małe kółeczka). Brak jest także punktów nadstruktury po każdej stronie 11.2 , 21.1 , 12.1 . Rozmieszczenie otoczone przez duży okrąg jest rezultatem uporządkowania drugiego rzędu – duże sześcioboki z jonów Ca na fot. 4. Porównaj z okręgami na fot. 1.
- Fot. 6. Dyfraktogram elektronowy Fe-dolomitu. Orientacja $uvw = 1\bar{2}0$. Obserwowane punkty nadstruktury są wynikiem uporządkowania atomów pokazanego na fot. 7, połączonego ze zmianą symetrii w antyfazowych domenach Ca, jak pokazano na fot. 9.
- Fot. 7. Proponowane uporządkowanie atomów w Fe-dolomicie złożone z domen antyfazowych Ca połączonych z modulacją gęstości Ca, Fe, Mg, Fe, Ca. Duże kropki – Ca, średnie – Fe, małe – Mg.
- Fot. 8. Sieć odwrotna otrzymana z sieci prostej pokazanej na fot. 7, uzyskana przy pomocy dyfrakcji laserowej. Obraz wykazuje wielkie podobieństwo do fot. 6.
- Fot. 9. Sieć prosta Fe-dolomitu. Symetria heksagonalna jest obniżona na granicy antyfazowej Ca do rombowej (aragonit), jako rezultat dystorsji oktaedrycznej spowodowanej przez jony Fe.
- Fot. 10. Sieć odwrotna otrzymana z sieci prostej pokazanej na fot. 9, uzyskana przy pomocy dyfrakcji laserowej. Zmiana symetrii na granicy antyfazowej Ca daje w rezultacie dodatkowe węzły nakładające się na sieć normalną i przecinające ją pod kątem 60° .
- Fot. 11. Dyfraktogram elektronowy Fe-dolomitu. Orientacja $uvw = 011$. Punkty dyfrakcyjne składają się z dodatkowych węzłów, których ilość wzrasta wraz ze wzrostem wskaźników. Jest to charakterystyczne prawdopodobnie dla modulacji helikoidalnej.
- Fot. 12. Dyfraktogram elektronowy Fe-dolomitu. Punkty sieciowe składają się z licznych nieregularnych węzłów dodatkowych, sugerujących obecność domen o różnej wielkości i dystorsji, spowodowanych różnicami chemicznymi między domenami. Orientacja $uvw = 010$.

Хенрик КУХА, Богуслав БОНК, Анджей ВЕЧОРЕК, Гжегож ФИТТА

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ПРОЯВЛЕНИИ СВЕРХСТРУКТУРЫ В Fe-ДОЛОМИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗБЫТОК CaCO_3

Резюме

В работе изложены результаты интерпретации дифракций электронов, полученных в электронном микроскопе на пробах, которые на осно-

вании предыдущих анализов оценивались, как убогие в Fe-анкериты (Fe-доломиты). Соотношение между прямой и обратной решеткой исследовались при использовании дифракционных систем лазера неона-гелиевого типа. Материал для дифракции был отобран под микроскопом из участка, химический состав которого был определен рентгеновским микроанализатором.

Данные дифракций электронов указывают на то, что Fe-доломит обладает доменной структурой. Частица Fe-доломита состоит из трех главных компонентов: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ как основной принимающей решетки, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ и CaCO_3 . Наблюдаемая сверхструктура Fe-доломита является результатом нескольких систем упорядочения, связанных с доменной структурой, антифазового упорядочения, модуляции плотности типа Ca-Fe-Mg-Fe-Ca , геликоидальной модуляции и по всей вероятности, понижения симметрии катионов с гексагональной до ромбической, на антифазовой границе катионов кальция. Это понижение симметрии предположительно, вызвано ионами Fe^{2+} в соответствии с октаэдрической дисторсией.

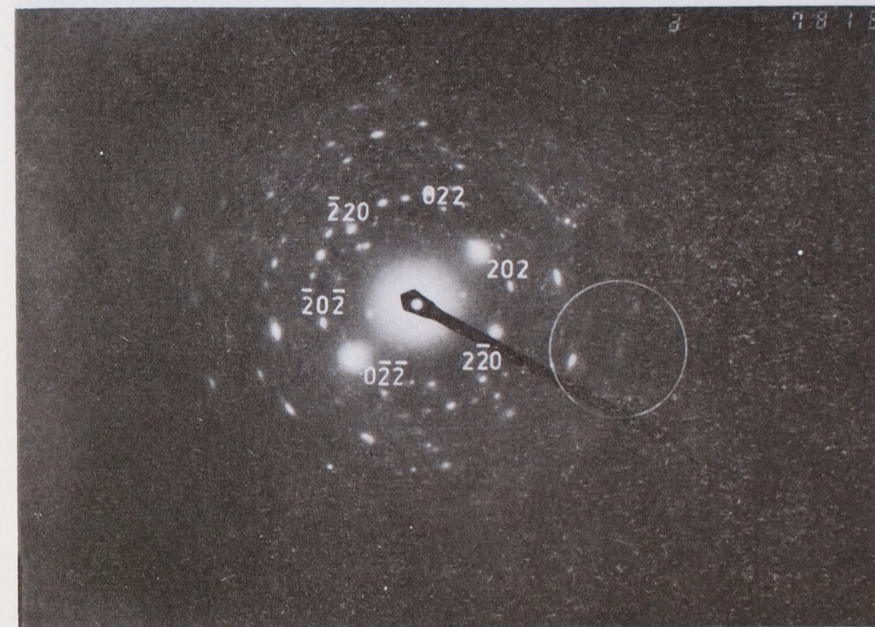
Величина антифазовых доменов не превышает 100 Å и по всей вероятности, контролируется несогласованностью и дисторсией принимающей и доменной решеток.

Данные дифракции электронов указывают на существование упорядоченных доменов, в настолько малом масштабе, что они не могут быть замечены рентгеноструктурным методом или с помощью рентгеновского микроанализатора. Поетому, эти данные не противоречат существующим сведениям о строении двойных ромбоэдрических карбонатов, а являются лишь их новой интерпретацией. Другие двойные ромбоэдрические карбонаты имеют, по всей вероятности, также доменную структуру, о чем свидетельствуют результаты дифракций электронов, полученных в цинковых и анкеритовых доломитах.

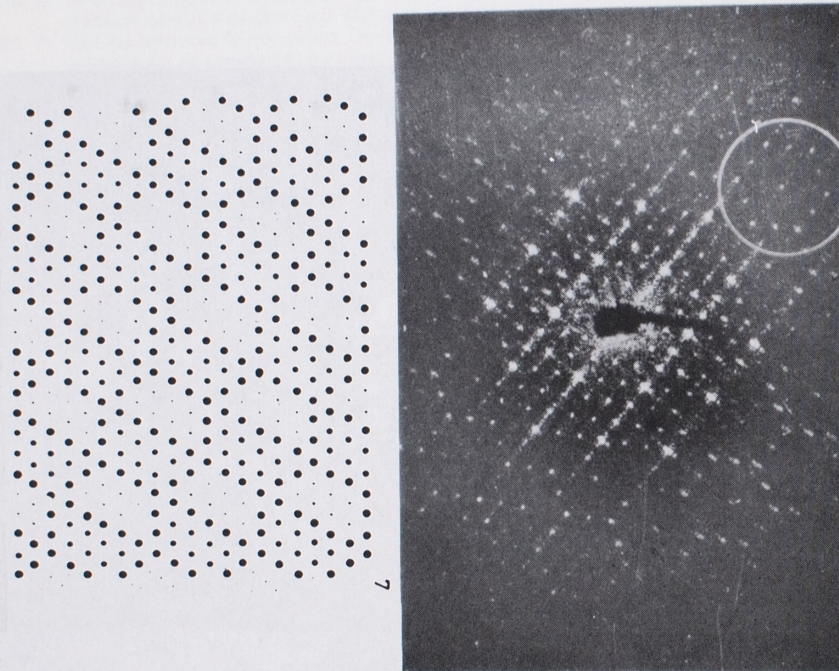
ОБЪЯСНЕНИЯ К ФОТОГРАФИЯМ

- Фото 1. Электронная дифрактограмма Fe-доломита, содержащего 7,21% вес. FeO. Таб. 1. E-4/7, E-4/8. Ориентировка $uvw = 11\bar{1}$. Наблюдаемая сверхструктура является результатом периодической антифазовой структуры, показанной на фот. 2 и 4. Большие белые круги обрамляют гексагональные единицы точек, происходящих из второго ряда упорядочения (см. фот. 3 и 4).
- Фото 2. Предлагаемое упорядочение атомов в Fe-доломите, состоящем из доменов Fe и Mg, разделенных антифазовой границей Ca. Ионы Ca упорядочены в крупные гексагоны, которые образуют также крупные гексагональные единицы дифракционных точек в обратном пространстве (фот. 3). Эти единицы обозначены на фотографии 3 большими белыми кругами.
- Фото 3. Обратная решетка, образованная из прямой, показанной на фотографии 2, полученная с помощью лазерной дифракции. Упорядочение вблизи центра дифракции происходит от упорядочения первого ряда атомов Fe, Mg, и Ca. Система точек, находящихся в круге, является результатом упорядочения второго ряда гексагонов, состоящих из ионов Ca, на фот. 2. Сравни с кругом на фот. 1.
- Фото 4. Прямая решетка Fe-доломита, модифицированная согласно фот. 2. Domenы Mg и Fe пересекаются под углом 60° . Ионы Ca упорядочены в две системы гексагонов: крупную аналогично фот. 2 и малую, состоящую из 6-ионов Ca, окружающих ион Mg. Эта модификация способствует тому, что точки сверхструктуры в обратном пространстве появляются после 01.1 , 10.1 , 11.0 аналогично точкам сверхструктуры на каждом боке 11.2 , 21.1 , 12.1 , исчезают (смотри фот. 5).
- Фото 5. Обратная решетка, образованная из прямой, показанной на фот. 4, была получена с помощью лазерной дифракции. Точки 01.1 , 10.1 , 11.0 обозначены жирным крапом, точки сверхструктуры, выступающие после них, отсутствуют (пустые места

- окружены небольшими кружочками). Отсутствуют также точки сверхструктуры на каждом боке 11.2, 21.1, 12.1. Распределение в большом круге является результатом упорядочения второго ряда - большие гексагоны ионов Са на фот. 4. Сравни с кругами на фот. 1
- Фото 6. Электронная дифрактограмма Fe-доломита. Ориентировка $uvw = 1\bar{2}0$. Наблюдаемые точки сверхструктуры являются результатом упорядочения атомов, показанного на фот. 7, связанного с изменением симметрии в антифазовых доменах Са, как показано на фот. 9
- Фото 7. Предлагаемое упорядочение атомов в Fe-доломитах, состоящее из антифазовых доменов Са, связанных с модуляцией плотности Са, Fe, Mg, Fe, Са. Крупные точки - Са, средние - Fe, мелкие - Mg
- Фото 8. Обратная решетка, образованная из прямой, показанной на фот. 7, получена с помощью лазерной дифракции. Фотография отличается большим сходством с фот. 6
- Фото 9. Прямая решетка Fe-доломита. Гексагональная симметрия понижена на антифазовой границе Са до ромбической (арагонит), в результате октаэдрической дисторсии, вызванной ионами Fe
- Фото 10. Обратная решетка, образованная из прямой, показанной на фот. 9, полученная с помощью лазерной дифракции. Изменение симметрии на антифазовой границе Са дает в результате дополнительные узлы, накладывающиеся на нормальную решетку и пересекающие ее под углом 60°
- Фото 11. Электронная дифрактограмма Fe-доломита. Ориентировка $uvw = 0\bar{1}\bar{1}$. Дифракционные точки состоят из дополнительных узлов, количество которых возрастает с ростом индексов. По всей вероятности, это характерно для гексагональной модуляции
- Фото 12. Электронная дифрактограмма. Точки решетки состоят из многочисленных неправильных дополнительных узлов, указывающих на присутствие доменов разной величины, вызванных разницей химического состава доменов. Ориентировка $uvw = 010$

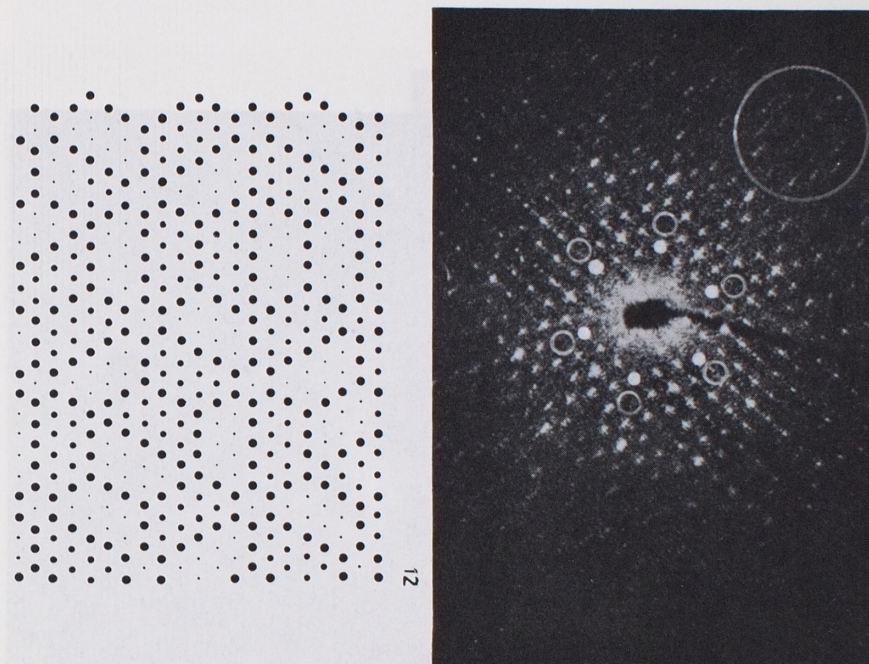


Phot. 1. Electron diffraction pattern of Fe-dolomite containing 7.21 wt. % FeO. Table 1, E-4/7, E-4/8. Orientation $uvw = 1\bar{1}\bar{1}$. Observed superstructure results from periodic antiphase structure shown in Phot. 2 i 4. Large, white circle surrounds hexagonal unit of dots expected to come out from the second order of arrangement (see Phot. 3 and 4).



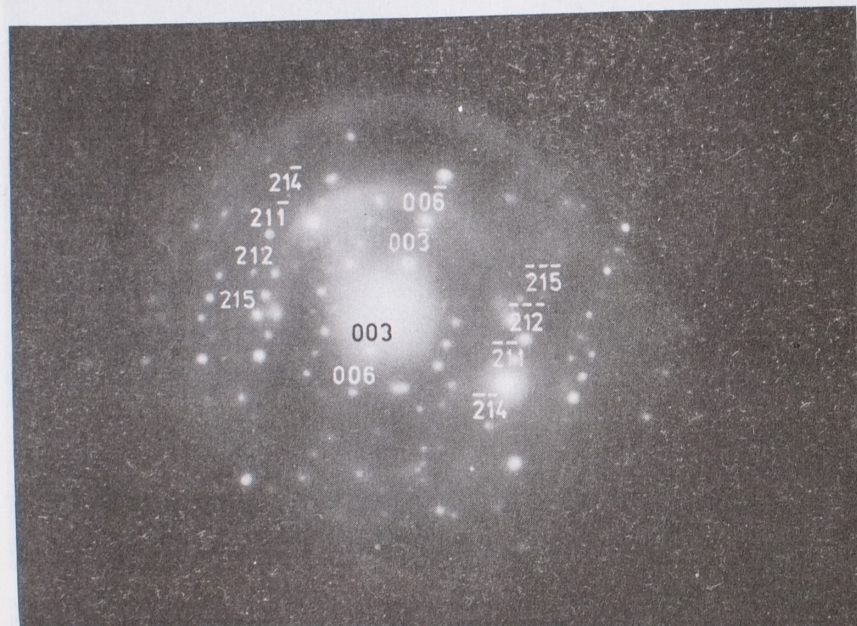
- Phot. 2. Proposed atomic arrangement in Fe-dolomite composed of Fe and Mg domains joined by Ca antiphase boundary. Ca ions are arranged in large hexagons which in reciprocal space (Phot. 3) form also hexagonal large units of diffraction spots. This units are marked by large, white circle on the (Phot. 3).
- Phot. 3. Reciprocal lattice obtained from direct lattice shown in phot. 2 using laser diffraction method. Pattern close to the diffraction center results from the first order of arrangement of Fe, Mg and Ca atoms. Pattern surrounded by circle results from the second order of arrangement - large hexagons of Ca ions in (Phot. 2). Compare with the circle in Phot. 1.

Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3



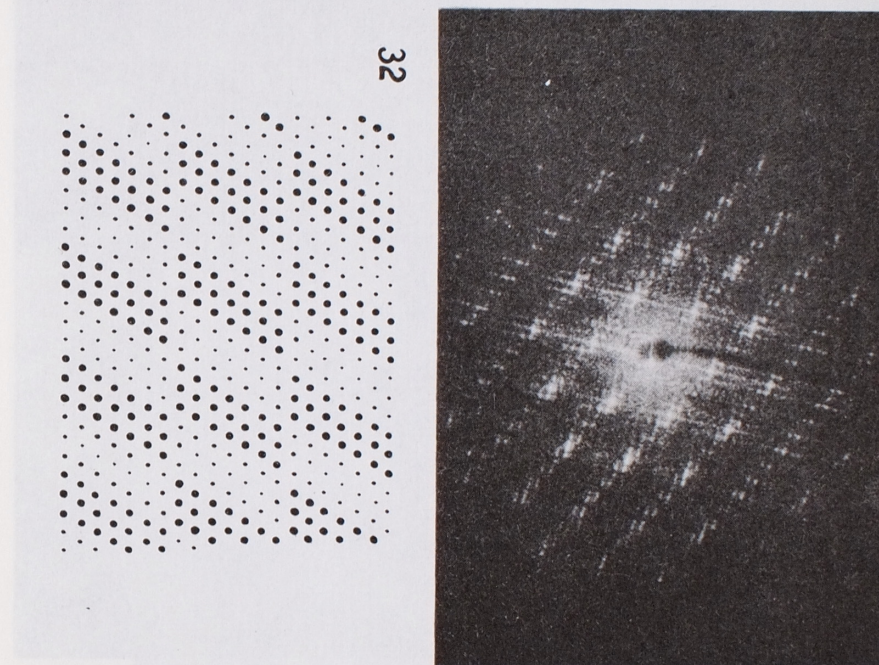
- Phot. 4. Direct lattice of Fe-dolomite modified after Phot. 2. Mg and Fe domains cross-cut by the angle 60° . Ca ions are arranged in two systems of hexagons: large, the same as in phot. 2 and small consisting of six Ca ions surrounding Mg ion. This modification causes disappearing of superstructure spots in the reciprocal space next to 01.1 , 10.1 , 11.0 as well as of superstructure dots on either side of 11.2 , $2\bar{1}.1$, $\bar{1}2.1$.
- Phot. 5. Reciprocal lattice obtained from direct lattice shown on phot. 4 by means of laser diffraction method. Spots 01.1 , 10.1 and 11.0 are heavy. Superstructure dots next to them are absent (an empty place is surrounded by small circles). Superstructure dots on either side of 11.2 , $2\bar{1}.1$ and $\bar{1}2.1$ are also absent. Pattern surrounded by large circle results from the second order of arrangement - large hexagons of Ca ions in Phot. 4. Compare with circle in Phot. 1.

Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3



Phot. 6. Electron diffraction pattern of Fe-dolomite. Orientation $uvw = 120$. Observed superstructure spots are expected to result from atoms arrangement shown in Phot. 7 combined with a change of symmetry in the Ca antiphase domain as proposed in Phot. 9.

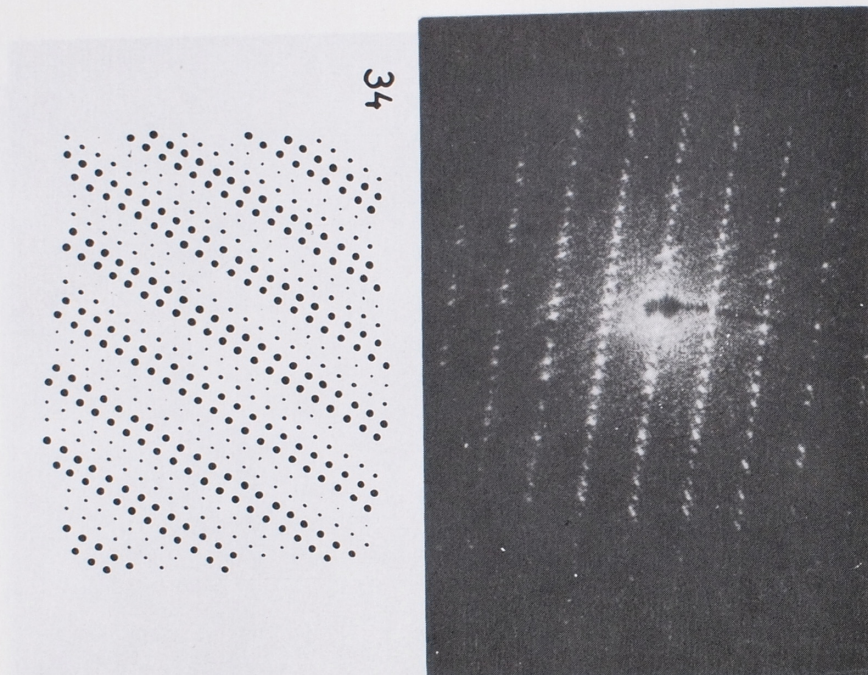
Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3



Phot. 7. Proposed atomic arrangement in Fe-dolomite composed of Ca-antiphase domain combined with density modulations Ca-Fe-Mg-Fe-Ca. Large dots - Ca, medium - Fe, small - Mg.

Phot. 8. Reciprocal lattice obtained from direct lattice shown in phot. 7 using laser diffraction method. Pattern shows great similarity to Phot. 6.

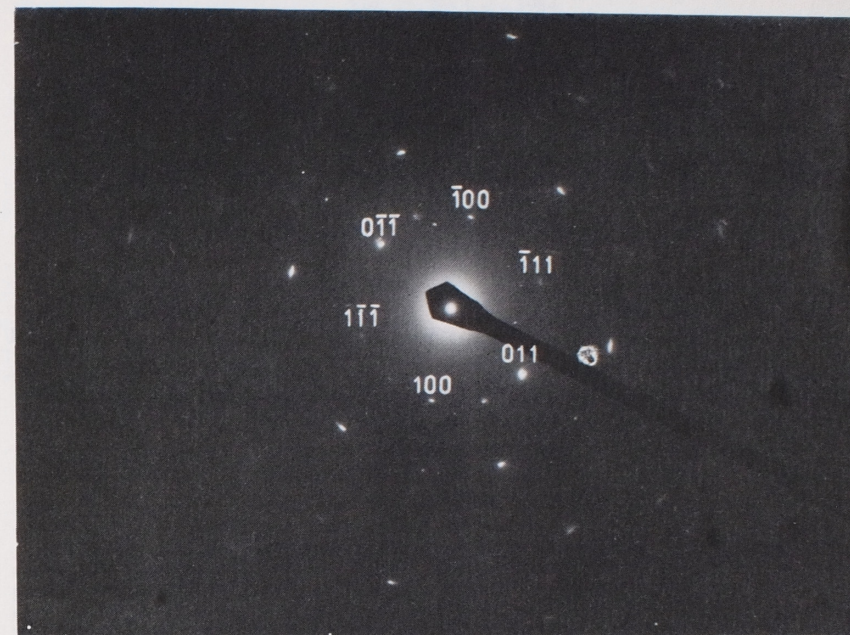
Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3



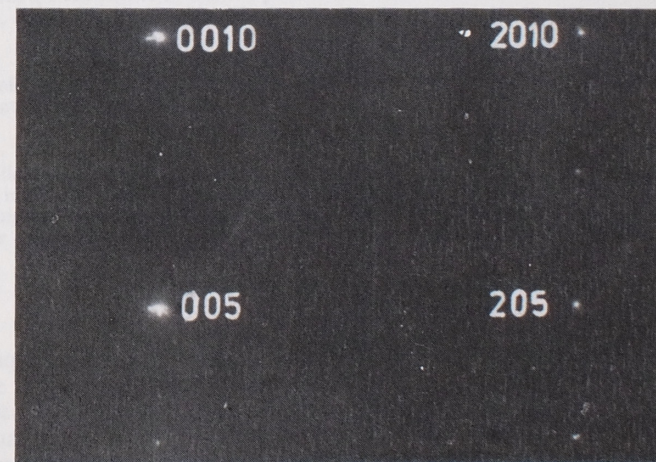
Phot. 9. Direct lattice of Fe-dolomite. Hexagonal symmetry is lowered in the Ca antiphase boundary to orthorhombic (aragonite) as a result of octahedral distortion involved by Fe ions.

Phot. 10. Reciprocal lattice obtained from direct lattice shown in Phot. 9 using laser diffraction method. Change of symmetry on Ca-antiphase boundary produces subsidiary nodes overlapping with normal lattice straights and cross-cutting normal lattice by the angle 60° .

Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3



Phot. 11. Electron diffraction pattern of Fe-dolomite. Orientation $uvw = 0\bar{1}\bar{1}$. Diffraction spots consist of subsidiary nodes, the number of which grows with increase of indices. This is probably characteristic for helicoidal modulations.



Phot. 12. Electron diffraction pattern of Fe-dolomite. Spots of lattice consist of numerous irregular subsidiary nodes suggesting the presence of domains of various sizes and distortion resulting from chemical differences between domains. Orientation $uvw = 010$.

Henryk KUCHA, Bogusław BĄK, Andrzej WIECZOREK, Grzegorz FITTA - Preliminary report on superstructures in iron-dolomite with excess of CaCO_3