



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Hochdruckverhalten eines synthetischen Vertreters aus
der Reihe caminitartiger
Magnesiumhydroxidsulfathydrate (MHSH)“

verfasst von / submitted by

Adrian Seyer, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2023 / Vienna 2023

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

UA 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Master Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Mag. Dr. Ronald Miletich-Pawliczek

Mitbetreut von / Co-Supervisor:

Abstract

Deutsch

Einkristalle der synthetischen Caminit strukturäquivalenten Phase Magnesiumhydroxidsulfathydrat - kurz MHSH - wurden auf ihr Hochdruckverhalten untersucht. Der Druck wurde mithilfe einer Diamantstempelzelle erzeugt, welche mit den Edelgasen Argon und Neon als hydrostatisches Druckmedium geladen wurde. Aufgrund der spekulierten Anwesenheit von MHSH auf der Oberfläche des Mars und im Inneren der jovianischen Eismonde, wurde in einem Druckbereich bis 9,8 GPa gemessen. Dieser Druckbereich wurde gewählt, da dieser die Drücke im Inneren der jovianischen Eismonde vollständig abdeckt. Auswertungen der Raman-Spektren zeigen nur schwache Hinweise für eine mögliche Phasentransformation bei $\sim 3,5$ GPa. Aufgrund der geringen Qualität der verwendeten Kristalle konnte keine Bestimmung der Gitterparameter zur Validierung oder Falsifizierung der Phasentransformation durchgeführt werden. Anhand der Spektren konnte eine Umwandlung in eine Hochdruckphase nicht ermittelt werden.

English

Single crystals of a synthetic phase equivalent to the caminit structure, magnesium hydroxide sulfate hydrate (MHSH), were investigated on their high-pressure behavior. The pressure was generated using a diamond anvil cell loaded with the noble gases argon and neon as the hydrostatic pressure medium. Measurements were conducted in a pressure range up to 9.8 GPa, given the speculated presence of MHSH on the surface of Mars and within the icy Jovian moons. This pressure range was selected as it covers the pressures within the icy Jovian moons effectively. Evaluations of the Raman spectra provide only weak evidence for a potential phase transformation at around 3.5 GPa. Due to the poor quality of the utilized crystals, determination of the lattice parameters for validating or falsifying the phase transformation could not be performed. A transition to a high-pressure phase could not be determined based on the spectra alone.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei all jenen bedanken, die mir bei dieser Arbeit zur Seite gestanden sind. Ein besonderer Dank gilt neben meinem Betreuer Ronald Miletich-Pawliczek, ohne den diese Arbeit nie zustande gekommen wäre, auch den zahlreichen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Mineralogie der Universität Wien. Ein besonderer Dank gilt hier Dominik Talla für das Bereitstellen des Probenmaterials, einiger Abbildungen in dieser Arbeit, sowie für die Bereitschaft stets bei den ungewöhnlichsten Problemen zu helfen. Ein weiterer Dank geht an Sofija Milos, die mir bei der Präparation der Messzellen zur Seite stand. Zuletzt möchte ich mich auch noch bei meiner Freundin Barbara und meiner Familie bedanken, die mir stets emotionalen Halt gegeben haben.

Inhalt

Abstract	II
Danksagung	III
Inhalt	IV
1 Einführung	1
1.1 Planetare Hochdruckforschung	1
1.2 Struktur und Chemismus von Caminit.....	3
1.3 Das Mineral Caminit	7
1.4 Planetar geologische Relevanz von MHSH-Phasen	9
1.4.1 Mars.....	9
1.4.2 Eismonde	10
2 Methoden	12
2.1 Proben Synthese.....	12
2.2 Diamantstempelzelle (DAC)	13
2.3 Ladevorgang mit Argon	14
2.4 Ladevorgang mit Neon	14
2.5 In-situ Raman Messungen	15
2.6 In-situ Strukturbestimmung	15
3 Ergebnisse.....	16
3.1 Raman-Spektren	16
3.1.1 Kompressions-Messserie 1	17
3.1.2 Dekompressions-Messserie 1.....	21
3.1.3 Kompressions-Messserie 2	25
3.1.4 Dekompressions-Messserie 2.....	29
3.1.5 Kompressions-Messserie 3	33
3.1.6 Dekompressions-Messserie 3.....	37
3.1.7 Kompressions-Messserie 4	41

3.1.8 Kompressions-Messserie 5	45
3.1.9 Dekompressions-Messserie 5.....	49
4 Diskussion	53
4.1 Hochdruck-Raman-Spektren	53
4.2 Hinweise für eine mögliche Phasentransformation	54
4.3 Argumente gegen eine mögliche Phasentransformation	55
4.4 Strukturelle Stabilität der Caminit Struktur	56
4.5 Implikationen zur planetaren Geologie.....	58
4.5.1 Mars.....	58
4.5.2 Eismonde	59
5 Zusammenfassung.....	60
6 Referenzen	61
6.1 Literatur	61
6.2 Abbildungsverzeichnis.....	67
6.3 Tabellenverzeichnis	71
7 Anhang.....	72

1 Einführung

1.1 Planetare Hochdruckforschung

Die aktuellen Erkenntnisse zum Aufbau von planetaren und extraterrestrischen Körpern und der daran beteiligten Geomaterialien ist mitunter in großem Ausmaß eine Errungenschaft der modernen Hochdruckforschung. Neben Beobachtungen und Fernerkundungen als Bestandteil geo- bzw. astrophysikalisch eingesetzter Methoden, ist es die experimentelle Simulation im Labor unter außergewöhnlichen Umgebungsbedingungen, welche entscheidende Information zum Materiezustand, zur Zusammensetzung und zum Verhalten von Materialien beiträgt. Besonders die Parameter Druck und Temperatur spielen dabei eine wichtige Rolle, die sie sowohl im Inneren unserer Erde aber auch in vielen extraterrestrischen Körpern, inklusive auch in der in jüngster Zeit in den Fokus geratenen Exoplaneten, große Variationsbreite aufweisen und die Variation dieser physikalischen Grundgrößen daher eine tragende Rolle zugeschrieben wird.

Untersuchungen zu unserem Planeten spielen aus nachvollziehbaren Gründen historisch gesehen schon früh eine Rolle. Das Verständnis um das Erdinneren und der damit einhergehenden Mineralphasen war und ist ein wichtiger Teil, um die Prozesse vom Erdmantel bis hin zum Erdkern zu verstehen und entsprechende Modelle entwickeln zu können. Erste Messungen der Erdmasse zeigten bereits, dass die Durchschnittsdichte der Erde einen Wert von $4,7 \text{ g/cm}^3$ aufweist (Hutton 1778). Da jedoch die Dichte der terrestrischen Erdkruste ($2,7 \text{ g/cm}^3$ für kontinentale Kruste und $3,0 \text{ g/cm}^3$ für ozeanische Kruste) deutlich unter diesem Wert liegen, war schon damals klar, dass sich der Aufbau des Inneren der Erde von der Oberfläche drastisch unterscheiden muss und eine signifikante Dichtezunahme mit der Tiefe besteht. Erst mit den Methoden der Seismologie konnte ein differenzierteres Bild entwickelt werden, mit Herleitung der heute für unser gängiges Erdmodell etablierten Tiefenkompartimente Kruste, Mantel und Kern (Thybo et al., 2013; Bullen, 1936; Gutenberg, 1959; Grotzinger & Jordan, 2017).

Ergänzt um die chemische Zusammensetzung, die aus der Interpretation von Meteoriten, kosmischen Stäuben und anderen nachweislich extraterrestrischen Materialien vermutet werden konnte, waren Modelle über eine planetare Geochemie der Erde schnell aufgestellt, bedurften aber noch der Verifizierung, die erst Jahre später mit den aufkommenden Experimentalktechniken ermöglicht wurden. Hochdruckpressen, die in abgewandelter Form heute als Stempelzylinder oder Vielstempelpressen in vielen Forschungslaboren im Einsatz sind, waren die ersten Techniken in der Pionierzeit der Hochdruckforschung, die im Nobelpreis für Physik 1946 an Percy Bridgman gipfelte. Die in-situ Untersuchung und direkte Beobachtung möglicher Hochdruckphasen wurde erstmals mit der Entwicklung der Diamantstempelzelle durch Jamieson et al. (1959) ermöglicht. Einer der wesentlichen Vorteile der Diamantstempelzelle ist die Verwendung von Diamanten, die in einem weiten Feld

transparent für elektromagnetische Wellen sind. Diese Eigenschaft ermöglicht es auch direkte Messungen an den Proben durchzuführen, wie beispielsweise Brillouin-Streuung, Raman-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, NMR und Röntgen-Diffraktometrie, um nur einige zu nennen (Miletich et al., 2000; Bassett, 2009). Diese erlaubt es nicht nur etwaige Hochdruckphasen zu bestimmen, sondern auch deren Eigenschaften bzw. das Verhalten unter außergewöhnlichen Druck-Temperaturbedingungen direkt zu ermitteln.

Das Verhalten beinhaltet auch durch die äußeren Umstände induzierte strukturelle Phasentransformationen. Diese sind abseits des kontinuierlichen Kompressionsverhaltens bzw. des thermoelastischen Verhaltens bei P, T Variationen entscheidend für die thermodynamische Stabilität, allfällige Metastabilität von Phasen, die damit Phasendiagramme mit Bezug auf Gleichgewichts- oder auch Nichtgleichgewichtsbedingungen festlegen. So zeigten Untersuchungen, dass die Dichte von Quarz durch die Erhöhung des Drucks auf von 1 bar auf 8 GPa von 2,65 auf 4,41 g/cm³, um mehr als 66% zunimmt (Ross et al., 1990; Scheidl et al., 2016; Carl et al., 2017). Diese spontan erfolgende Erhöhung der Dichte geht mit einer Phasentransformation erster Ordnung einher, welcher einerseits ein Koordinationswechsel von Si^{IV} zu Si^{VI} zugrunde liegt, aber auch die Kompaktion der atomaren Bestandteile in die für den Rutil-Typ typische verzerrte hexagonale Dichtestpackung der Sauerstoffatome (Stishov, 1995). Generell zeigen die meisten Silikate vergleichbare analoge Phasentransformationen in diesem Druckbereich bis rund 20 GPa (Finger & Hazen, 2000), der einer Tiefe der sogenannten Übergangszone entspricht, deren Charakteristikum der oben genannte Koordinationswechsel bei der Silikat-Baugruppe ist. So findet auch ab einem Druck von ~24 GPa, was einer Tiefe von ~700 km entspricht, die Transformation zu Perowskit statt (Finger & Hazen, 2000), dem als Hauptbestandteil des unteren Erdmantels volumensmäßig häufigsten Mineral unseres Planeten. Der vergleichsweise jüngste Meilenstein um das geophysikalische bzw. geochemische Verständnis des Aufbaus unseres Planeten lieferte die Entdeckung der sogenannten Post-Perowskitphase (Oganov & Ono, 2004; Iitaka et al., 2004), welche durch eine mechanisch induzierte strukturelle Umwandlung aus Perowskit entsteht und essentieller Bestandteil der sogenannten D''-Zone ist, also jenen untersten 200 km des Erdmantels an der Grenze zum Erdkern in rund 2700 km Tiefe.

Die Anwendung der entwickelten Experimentalkonzepte, mit denen heute auch mit Laser-induzierten Heizsystemen Temperaturen von mehr als 6000 Kelvin erreicht werden, statische Druckbedingungen im Multimegabar-Bereich erzielt werden können, und seit neuestem auch durch Laser-Schocktechniken sich dynamische Drücke im Terapascal-Bereich erreichen lassen, haben längst neue Betätigungsfelder erreicht. So liegt heute der Fokus der modernen Hochdruckforschung mit Experimenten an Materialien unter Extrembedingungen, jedoch nicht ausschließlich beschränkt auf Mineralphasen des Inneren der Erde, sondern inkludiert mittlerweile auch die terrestrischen Planeten sowie die Monde der Gasriesen in unserem Planetensystem (z.B. Meusburger et al., 2020; Semprich &

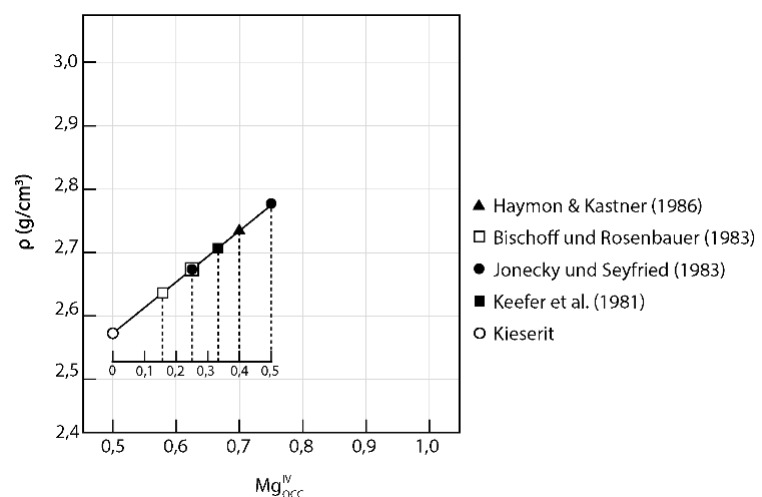
Filiberto, 2020). Besonders die Errungenschaften und neuesten Erkenntnisse in der Erforschung der verschiedenen extraterrestrischen Körper in unserem eigenen Sonnensystem, inklusive neuerdings auch von Exoplaneten, lässt hier die bestehenden Experimentiertechniken zum Einsatz kommen. Die Fragestellungen sind vielfältig und reichen von den Extremen, wie z.B. dem Inneren des Jupiters, wo metallischen Wasserstoff vermutet wird, über neue Gas-Wasser-Klathratphasen, welche die Hauptbestandteile von Eismonden sein sollen bzw. in den äußeren Bereichen der Gasriesen eine Rolle spielen sollen, bis hin zu oberflächenrelevanten Fragen, wie z.B. die Existenz von "unsichtbarem" Wasser an der Marsoberfläche, welches in Form von hydratisierten Mineralphasen gebunden sein dürfte.

In diesem Zusammenhang stehen auch die hier in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen, die sich in Verbindung mit der übergeordneten Thematik des Wassers auf der Marsoberfläche beschäftigend mit hydratisierten Sulfaten und deren Verhalten unter moderaten Druckvariationen auseinandersetzen soll. Im Speziellen wird dabei eine mit dem Monohydratsulfat-Mineral Kieserit strukturell verwandte Phase in Betracht gezogen, die auch als Mineral Caminit bekannt ist, und deren Existenz auf der Oberfläche des Mars und in den Ozeanen der jovianischen Eismonde vermutet wird.

1.2 Struktur und Chemismus von Caminit

Hier in dieser Arbeit wird das tetragonal kristallisierende Magnesiumhydroxidsulfathydrat, kurz MSHH, untersucht, welches strukturell dem natürlichen Mineral Caminit entspricht. Caminit ist ein hydratisiertes Magnesium-Sulfat, welches tetragonaler Gittermetrik folgt. Die Formel von MSHH ($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (1-2x)\text{H}_2\text{O}$, $[0 < x < 0,5]$) stellt eine Mischkristallreihe dar, welche auch das Mineral Caminit beinhaltet (siehe Abb. 1) (Hochella et al., 1983; Haymon & Kastner, 1986). Kristallographisch entspricht die strukturelle Atomanordnung der Raumgruppe I41/amd (Nr. 141). Idiomorphe Kristalle sind in Form einer in Richtung der c-Achse elongierten Dipyramide ausgebildet. Die Flächen entsprechen hierbei den kristallographischen $\{101\}$ Flächen. Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, baut

Abbildung 1: Diagramm der Dichteverteilung (ρ) gegenüber der Besetzung des Oktaeders mit Mg in der Caminit-Struktur. Die durchgezogene Linie zeigt die Mischkristallreihe möglicher Zusammensetzungen in der Caminit-Struktur, modifiziert nach Hochella et al. (1983), dargestellt durch die allgemeine Formel $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (1-2x)\text{H}_2\text{O}$, wobei $0 < x < 0,5$. [Siehe Hochella et al. (1983) für die Herleitung dieser Formel.]; Abbildung modifiziert nach Haymon & Kastner (1986)



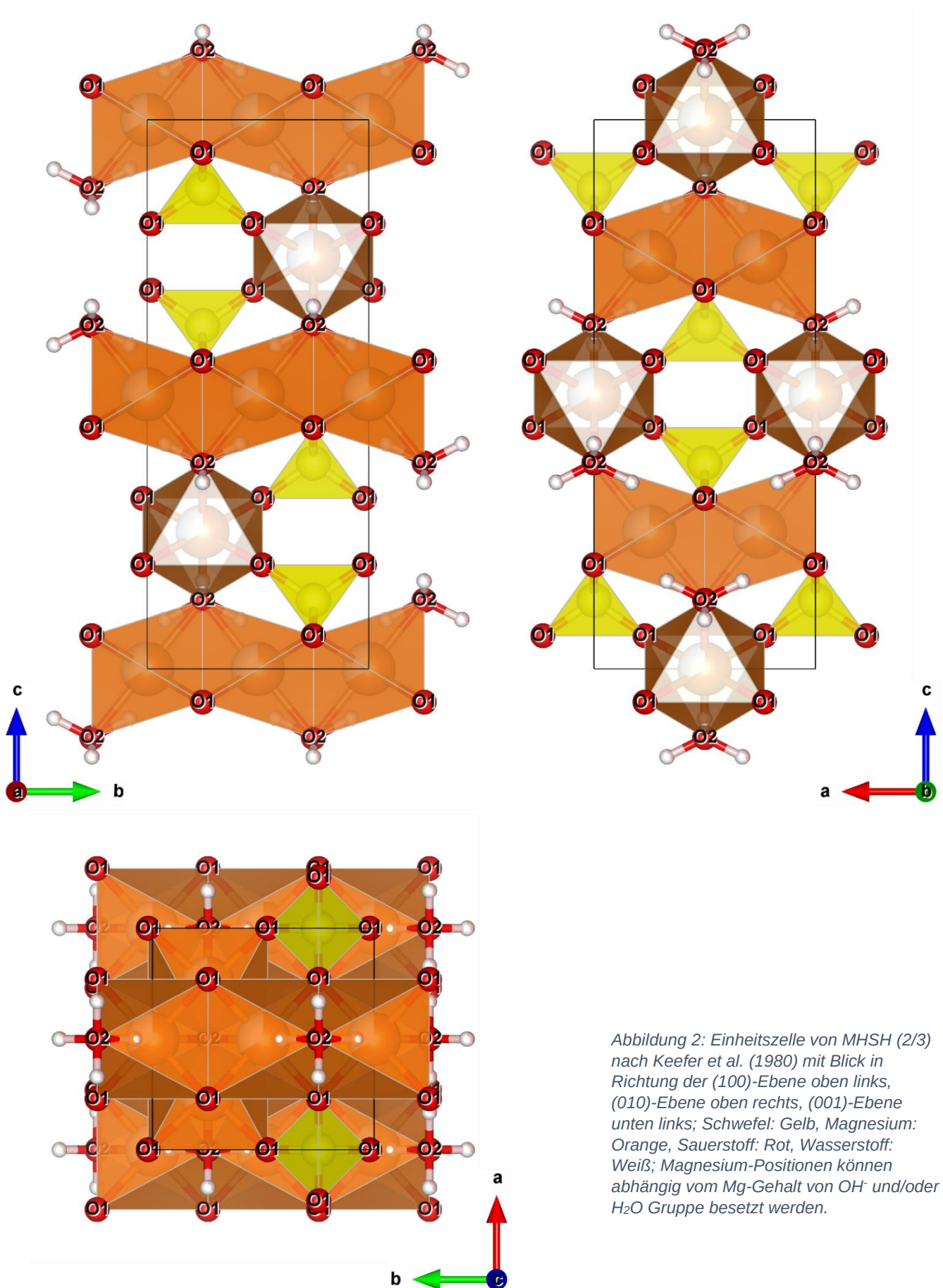


Abbildung 2: Einheitszelle von MSH (2/3) nach Keefer et al. (1980) mit Blick in Richtung der (100)-Ebene oben links, (010)-Ebene oben rechts, (001)-Ebene unten links; Schwefel: Gelb, Magnesium: Orange, Sauerstoff: Rot, Wasserstoff: Weiß; Magnesium-Positionen können abhängig vom Mg-Gehalt von OH⁻ und/oder H₂O Gruppe besetzt werden.

sich das Mineral strukturell aus flächenverknüpften Magnesium-Oktaeder-Ketten auf, welche wechsellagig in Richtung der a- und b- Achse verlaufen. Jede dieser Oktaeder Positionen ist über vier O(1)-Atome verknüpft, welche die Verbindung zu den Sulfat-Tetraedern bilden, und zwei O(2)-Atomen, welche die Kette mit jeweils darunter oder darüber liegenden Ketten verknüpft. Diese Oktaeder-Positionen sind jedoch nie vollständig besetzt und variieren mit dem Gehalt an Magnesium in der Struktur. Abhängig vom Gehalt an Magnesium in der Struktur bildet sich stets eine Periodizität innerhalb einer einzelnen solcher Ketten aus. Da die Ketten zueinander allerdings keine Periodizität aufweisen, empfiehlt es sich, den Besetzungsgrad der Oktaeder-Positionen anzugeben, anstelle einer exakten Strukturbestimmung (Keefer et al., 1980). Weiters sind die für die Verknüpfung der Oktaeder zuständigen O(2)-Atome maximal von drei Magnesium-Atomen und nicht weniger als zwei Magnesium-Atomen koordiniert, mit jeweils einer Hydroxid-Gruppe oder einem Wasser anstatt der möglichen Magnesium-Positionen (Keefer et al., 1980). Somit ist die Mischkristallreihe klar mit den Endgliedern Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x = 0$) und Magnesium Hydroxid Hydrat MHS ($\text{MgSO}_4 \cdot 0,5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $x = 0,5$) definiert, wobei in ersteren jedes O(2) von zwei Magnesium-Atomen koordiniert wird und im zweiten Fall jedes O(2) von insgesamt drei Magnesium-Atomen. Ein einzelnes O(2)-Atom kann somit nie von mehr als drei Magnesium-Atomen koordiniert werden.

Die Besetzung der Oktaeder-Positionen wird im Folgenden auch für die Klassifikation einzelner MSHS-Zusammensetzungen verwendet. So kann beispielsweise Kieserit auch als MSHS (1/2) betrachtet werden, da hier nur 50% der mögliche Oktaeder-Positionen besetzt sind (Fleet & Knipe, 1997). Selbiges gilt auch für das andere Endglied dieser Mischkristallreihe MHS, welches eine Magnesiumbesetzung von 75% aufweist und somit als MSHS (3/4) bezeichnet werden kann (Fleet & Knipe, 1997). Neben MSHS wird auch die Anwesenheit anderer strukturäquivalenter Phasen angenommen mit der Zusammensetzung ($\text{MSO}_4 \cdot x\text{M}(\text{OH})_2 \cdot (1-2x)\text{H}_2\text{O}$, $[0 < x < 0,5]$), mit $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} oder Zn^{2+} angenommen (Keefer et al., 1980). Dass derartige Phasen vorliegen, liegt nahe, da bereits zahlreiche Kieserit-Mineralstrukturtypen mit einer derartigen Oktaederbesetzung beschrieben wurden (Talla & Wildner, 2019; Talla et al., 2020; Wildner et al., 2021).

Hinsichtlich der Druckstabilität und einer möglichen Phasentransformation zeigt MSHS (1/2) einen Wechsel von monoklin (C2/c) zu in einer triklinen ($\text{P}\bar{1}$) Hochdruckmodifikation ab einem Druck von 2,7 GPa (Meusburger et al., 2019). Andere zu Kieserit isotype Phasen zeigen dieselbe Phasentransformation in einem Druckbereich von 2,4 - 6,27 GPa (Meusburger et al., 2019; Ende et al., 2020; Meusburger et al., 2020; Wildner et al. 2021). Vergleiche dieser Kieseritstrukturtypenphasen zeigen auch einen Trend zu höheren Transformationsdrücken mit zunehmenden Kationenradien, wie in Tabelle 1 zusammengefasst ist (Shannon & Prewitt, 1969; Meusburger et al., 2019; Ende et al., 2020; Meusburger et al., 2020; Wildner et al., 2021).

Da mit zunehmendem Besatz an Magnesium in der Struktur die Anzahl der flächenverknüpften

Oktaeder zunimmt, wird davon ausgegangen, dass MSHH eine höhere Stabilität gegenüber Druck aufweist als Kieserit, da die Flächenverknüpfungen der Magnesium-Atome eine höhere Stabilität erwarten lassen.

Kationenbesatz der Kieserit-Phase	Transformationsdruck von der α - in die β - Phase	Ionen Radius in Å	Quelle
Mg ⁺²	2,72 GPa	0,720	Meusbürger et al., 2020
Ni ⁺²	2,47 GPa	0,700	Ende et al., 2020
Co ⁺²	2,40 GPa	0,735	Wildner et al., 2021
Fe ⁺²	6,15 GPa	0,770	Meusbürger et al., 2019

Tabelle 1: Kationenbesatz diverser Kieserit-Phasen mit deren dazugehörigen Ionenradien und den bestimmten Transformationsdrücken, Radien für IV-fach koordinierte Ionen von Oxiden nach Shannon & Prewitt (1969)

1.3 Das Mineral Caminit

Caminit ($\text{MgSO}_4 \cdot 0,4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$) wurde erstmals im Jahre 1981 am Ostpazifischen Rücken bei 21° nördlicher Breite, gefunden (Haymon & Kastner, 1981). Dort wurde es in Wechsellagerungen mit Anhydrit in den Wänden von submarinen Schwarzen Rauchern gefunden. Der Name Caminit entstammt dem lateinischen Wort Caminus, welches übersetzt „Kamin“ bedeutet in Anspielung auf seine Erstbeschreibung in den kaminartig aufgebauten Austrittsstellen hydrothermaler Lösungen.

Sowohl Anhydrit als auch Caminit scheinen hierbei durch chemische Reaktionen zwischen der hydrothermalen Lösung und dem Meerwasser auszufallen. Dies ist belegt durch die Isotopenverhältnisse des Schwefels im Anhydrit (Arnold & Sheppard, 1981; Kerridge et al., 1983; Styr et al., 1981) als auch durch das Fehlen von Magnesium in entsprechenden lokalen hydrothermalen Fluiden in der Typlokalität von Caminit dem Ostpazifischer Rücken bei 21°N (Haymon & Kastner, 1986). Untersuchungen von nahegelegenen, erloschenen Schwarzen Rauchern weisen keinen Caminit mehr auf, da sich dieser in kälteren Wässern rasch auflöst, vereinzelt konnte jedoch noch Anhydrit nachgewiesen werden (Haymon & Kastner, 1986). Die Relevanz von Caminit ist trotz seines geringen Auftretens in Schwarzen Rauchern nicht unwesentlich, da durch seine Bildung deutliche Mengen an Hydroxid gebunden werden, welche zu einer Azidifizierung des hydrothermal erwärmten Meerwassers führt (Bischoff & Seyfried, 1978). Dadurch ist das nun saure Wasser in der Lage, Metalle und andere Elemente aus dem umgebenden Gestein besser zu lösen, wodurch diese besser mobilisiert werden können (Haymon & Kastner, 1986). Weiters scheint Caminit als Buffer für diese Bedingungen zu dienen, mit einem vergleichbaren Effekt wie 0,5 N Essigsäurelösung (Bischoff & Seyfried, 1978).

Die Entdeckung von Caminit folgt mehreren experimentellen Versuchen nach, bei denen Meerwasser in Autoklaven aufgeheizt wurde, welche neben Anhydrit eine zu Caminit strukturell äquivalente MSH-Phase produzierten (Bischoff & Seyfried, 1978; Keefer et al., 1981; Bischoff & Rosenbauer, 1982; Hochella & Keefer, 1983; Janecky & Seyfried, 1983). Ebenso zeigte sich, dass durch das Erhitzen von Meerwasser von 25 °C auf 350 °C, unter einem Druck von 500 bar und ab einer Temperatur von 150 °C, die Konzentration von Calcium abzunehmen begann. Ab einer Temperatur von 250 °C war kaum mehr Calcium im Wasser vorhanden und die Konzentration von Magnesium begann abzunehmen (Bischoff & Seyfried, 1978). Beide dieser Schritte gingen mit einer Abnahme des pH-Wertes und des Sulfatgehalts einher (Bischoff & Seyfried, 1978). Spätere Versuche zeigten, dass es bei den jeweiligen Temperaturen zum Ausfallen von sowohl Anhydrit (CaSO_4) als auch MSH ($2/3$) ($\text{MgSO}_4 \cdot 0,33\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) kam (Keefer et al., 1980). Das Binden von Calcium in Anhydrit ist hierbei ein essenzieller Schritt für die Stabilität von MSH, da mit Calcium angereichertes Wasser zur Lösung von Caminit führen würde (Janecky & Seyfried, 1983). Weitere Untersuchungen zeigten, dass MSH nicht in nur

einer spezifischen Zusammensetzung auftritt, sondern als Mischkristallreihe mit einer Stöchiometrie von $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (1-2x)\text{H}_2\text{O}$ [$0-0,5 = x$] (Keefer et al., 1981; Haymon & Kastner, 1986; Fleet & Knipe, 1997) wobei die Endglieder dieser Mischkristallreihe Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x = 0$) und MHS ($\text{MgSO}_4 \cdot 0,5\text{Mg}(\text{OH})_2$, $x = 0,5$) strukturell nicht äquivalent mit MSH sind.

Untersuchungen in höheren Temperatur- und Druckbereichen lassen hierbei auf eine Zunahme der Stabilität in Richtung höherer Magnesiumgehalte mit dem Druck und eine Abnahme mit höherer Temperatur schließen (Janecky & Seyfried, 1983). Aus Vergleichen mit der Literatur zeigt sich, dass die Länge der c-Achse mit einem zunehmenden Gehalt an Magnesiumhydroxid abnimmt und die der a-Achse zunimmt (Keefer et al., 1980; Haymon & Kastner, 1986).

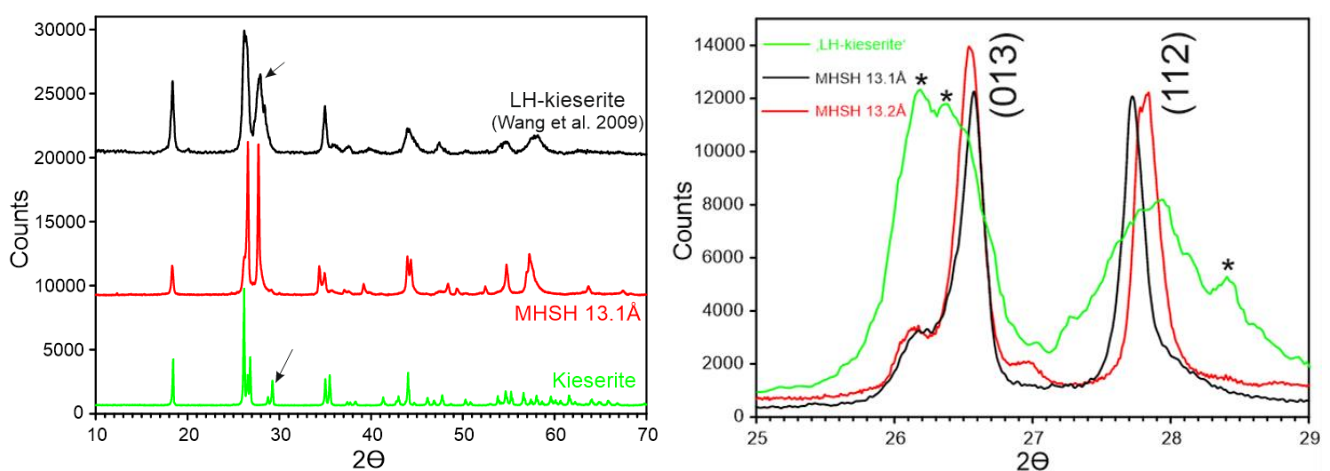


Abbildung 3: Links: Vergleich des Pulver Diagrammes von MSH mit Kieserit und LH-Kieserit im Bereich 10 - 70° 2θ; Rechts: Detail Aufnahme des Pulverdiagramms von MSH mit LH-Kieserit zwischen 25 - 29° 2θ. (Wang et al., 2009; Darstellung: Talla pers. comm. 2023)

Neben dem Vorkommen in Hydrothermalsystemen wurde Caminit weiter in einem Kohlebrand in Polen (Kruszewski et al., 2018), in einem Evaporit-Vorkommen in Russland (Yamnova et al., 1989) sowie in Sedimentproben an der Küste von Südindien entdeckt (Deepthi et al., 2014). Letzteres deutet auf eine höhere Stabilität von Caminit in nicht hydrothermalen Milieus hin als zunächst angenommen. Die Genese in nicht hydrothermalen Milieus wurde bisher noch nicht erklärt. Einige Studien lieferten jedoch mögliche Erklärungen für die dahinter liegenden Prozesse.

So produzierten Wang et al. (2009) die als „Low Humidity“-Kieserit (= LH-Kieserit) beschriebene Phase durch Dehydratation und Rehydratation von Mischungen aus reinem Magnesium-Sulfat und Epsomit mit Calcium-Sulfaten, Eisen-Sulfaten, Eisen-Oxiden und Eisen-Hydroxiden, in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 50 °C. Diese Phase wurde auch durch das Erhitzen von Kieserit, mit Spuren höher hydratisierter Sulfate, durch Aufheizen auf 250 °C für eine Woche, synthetisiert (Jamieson et al., 2014). Vergleiche der Röntgenpulverbeugungs-Daten (pXRD-Daten) (siehe Abb. 3) zeigen hierbei eine bessere Übereinstimmung von LH-Kieserit mit Caminit als mit Kieserit, was darauf hindeutet, dass es sich tatsächlich um Caminit handelt. Die auf Abbildung 3 zu erkennenden Unterschiede im spezifischen

Bereich des pXRD-Diagramms 25 - 29° 2 θ , können durch eine geringe Kristallinität und mögliche Spuren von MSH (1/2) in LH-Kieserit erklärt werden.

1.4 Planetar geologische Relevanz von MSH-Phasen

1.4.1 Mars

Neben der Bedeutung von Caminit und in weiterer Folge MSH für terrestrische Prozesse im Zusammenhang mit hydrothormaler Aktivität, wird aktuell ein verstärktes Augenmerk auf extraterrestrische Magnesium-Sulfat-Vorkommen gelegt. So zeigten bereits erste Untersuchungen der Viking-Missionen in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, das teils signifikante Mengen an Sulfat- und Magnesium-Gehalten in marsianischem Regolith vorkommen (Clark et al., 1976; Keil et al., 1978; Clark & van Hart, 1981; Clark et. al, 1982). Clark & van Hart (1981) postulierten, dass es sich beim Großteil des Sulfats auf dem Mars um eine Form von Magnesium-Sulfaten in unterschiedlichen hydratisierten Formen handeln musste, da dies die einzige stabile Option in dieser Umgebung darstellte. Die Anwesenheit und Stabilität dieser Magnesium-Sulfate wurde erstmals in den frühen 2000ern, mithilfe der „Mars Odyssey“ (NASA) und „Mars Express“ (ESA) Missionen bewiesen (Feldman et al., 2004a; Feldman et al., 2004b; Milliken et al., 2007). Hierbei zeigte sich, dass selbst in äquatorialen Lagen, zwischen ~45 °N bis ~45 °S, Wassergehalte von bis zu 5 wt-% in den obersten Regolith-Schichten auftreten, welche auf hydratisierte Magnesium-Sulfate schließen lassen (Feldman et al., 2004b; Milliken et al., 2007). Inwieweit diese eine Rolle im Sulfat- und Wasser-Kreislaufs des Mars darstellen, ist noch nicht vollständig geklärt.

Neben der Bestimmung des Wassergehalts erfolgten auch Berechnungen über die Stabilität von Kieserit, Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und Hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), welche zeigten, dass die letzten beiden nur bei einem Überschuss von MgSO_4 stabil sind (Feldman et al., 2004b). Kieserit wäre stattdessen nur dann stabil, wenn keine der anderen beiden Phasen vorhanden ist (Feldman et al., 2004b). Detailliertere Aufnahmen des West Chander Casma (7° S, 71 °W) belegten diese Annahmen und zeigten, dass Kieserit in relevanter Menge in äquatorialen Lagen auftritt (Gendrin et al., 2005; Mangold et al., 2007; Roach et al., 2010).

Obwohl die Anwesenheit von Kieserit somit eindeutig nachgewiesen ist, stellt sich weiters die Frage, ob nicht auch weniger hydratisierte Magnesium-Sulfate auf dem Mars auftreten. Diese LH-Kieserite wurden bereits experimentell nachgewiesen als direktes Dehydrationsprodukt von höher hydratisierten Magnesium-Sulfaten wie Epsomit, Hexahydrit & Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Wang et al., 2011). Dieser LH-Kieserit wäre auch ausgesprochen stabil unter den auf dem Mars vorherrschenden Bedingungen (Wang et al., 2009). Vergleiche der pXRD-Daten von LH-Kieserit (Wang et al., 2009) mit pXRD-Daten aus der ICSD für Caminit (Yamanova et al., 1989) zeigen eine erstaunlich nahe Übereinstimmung dieser Phasen (siehe Abb. 3), womit anzunehmen ist, dass es sich hierbei tatsächlich

um Caminit handelt.

Dass es noch zu keiner eindeutigen Identifikation von Caminit auf dem Mars kam, liegt an fehlenden Daten und der Anwesenheit von Tonmineralen, welche bereits ab einem relativ geringen Gehalt von >10 wt-% es erschweren, die Hydratationszustände von Magnesium-Sulfaten, mit den aktuell verwendeten VNIR-Spektrometern (CRISM & OMEGA) eindeutig zu bestimmen (Sheppard et al., 2008).

1.4.2 Eismonde

Erste Informationen über die Zusammensetzung der Eismonde Europa und Ganymed entstammen aus der Modellierung anhand von C1, C2 und C3 Chondriten, welche zeigten, dass diese relevante Mengen an Sulfaten, Magnesium und H₂O beinhalten (Kargel et al., 1991). Weitere Beobachtungen der Galileo Mission zeigten anhand von der Kartierung mittels NIMS, dass es Hinweise für die Anwesenheit hydratisierter Magnesium-Sulfate auf der Oberfläche Europas gibt (McCord et al., 2001b), vor allem in der Form von Epsomit (MgSO₄·7H₂O), welcher aufgrund seiner hohen Stabilität in diesem Milieu über geologische Zeiträume erhalten bleibt (Mc Cord et al., 2001a). Die Anwesenheit von Caminit konnte bis heute noch nicht belegt werden, da die erforderlichen Daten noch nicht vorhanden sind. Für den Ursprung dieser Sulfate wurde zunächst das Ausfallen dieser Salze durch das Gefrieren von Ozeanwasser postuliert (Zolotov & Shock, 2001). Spätere Beobachtungen des W.M. Keck Observatorium, mit 40-mal höherer Auflösung als Galileo, zeigten, dass diese erste Annahme falsch war, und legten ein Model nahe, nachdem sich Magnesium-Sulfate erst durch ein kosmisches Bombardement von radikalen Sulfat-Anionen und kosmischer Strahlung bilden (Brown & Hand, 2013).

Die Anwesenheit von Magnesiumsulfaten im Ozean Europas wurden bereits mehrfach theoretisch (Kargel, 1991; Kargel et al., 2000; McKinnon & Zolensky, 2003) und experimentell (Fanale et al., 2001) ermittelt. Hierbei zeigen selbst konservative Schätzungen einen Gehalt von mindestens ~0,002 wt-% Magnesium-Sulfat (Johnson et al., 2002) und optimistischere Schätzungen einen Gehalt von bis zu 20 wt-% (Kargel et al., 2000). Neueste Berechnungen legen den Gehalt an Magnesium-Sulfat im europäischen Ozean auf <0,5 wt-% bis 10 wt-% fest, wobei der erstere Wert nur Sulfate aus vulkanischer Exhalation annimmt (McKinnon & Zolensky, 2003).

Wenn nun der Effekt der Gezeitenheizung ausreicht, um zum partiellen Aufschmelzen des Mantel Europas führen (Greeley et al., 2004), gäbe es Grund anzunehmen, dass es durch die Interaktion mit dem Meerwasser zur Bildung hydrothermaler Systeme ähnlich denen auf der Erde kommen kann. Da Caminit in genau solchen Systemen auf der Erde auftritt (Heymon & Kastner, 1986) und der Chemismus des Ozeans auf Europa vergleichbar mit dem der Erde ist, liegt es nahe, anzunehmen, dass dieser dort ebenso auftritt. Die Stabilität von Caminit im Inneren Europas ist sogar höher als im irdischen

Äquivalent, da der Chemismus in Europas Ozeanen einen höheren Gehalt sowohl an Magnesium als auch an Schwefel aufweist (Zolotov & Shock, 2001).

2 Methoden

2.1 Proben Synthese

Die hier verwendeten Proben wurden von Dominik Talla hydrothermal synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Der gewählte Syntheseansatz erfolgt ähnlich dem von Keefer et al. (1980). Anders als diese wurde jedoch eine wässrige Lösung mit 0,1 g/ml Epsomit erstellt, in die unterschiedliche Mengen an MgO zugeführt wurden. Die Lösung wurde in Autoklaven aus NiRo Stahl Typ (1.4310) gefüllt, welche kontrolliert mit einem Drehmoment von 24,5 Nm bis 22,5 Nm verschlossen und mit einer Rate von 2 °C/h aufgeheizt wurden. Nach Erreichen der Solltemperatur von 270 °C wurde diese für 24 Stunden gehalten, danach die Autoklave kontrolliert geöffnet, wodurch das überschüssige Wasser als Dampf austreten konnte, da dieses sonst beim Abkühlen der hydrothermalen Lösung zum Auflösen der Kristalle geführt hätte. Nach dem Lüften der Autoklaven wurden diese erneut verschlossen und abschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die für die weiteren Messungen verwendeten Proben besitzen eine ungefähre chemische Zusammensetzung von $\text{MgSO}_4 \cdot 0.26\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ und entsprechen somit MSH (5/8). Die genaue chemische Zusammensetzung der einzelnen untersuchten Kristalle wurde im Zuge der Untersuchungen hier jedoch nicht bestimmt.

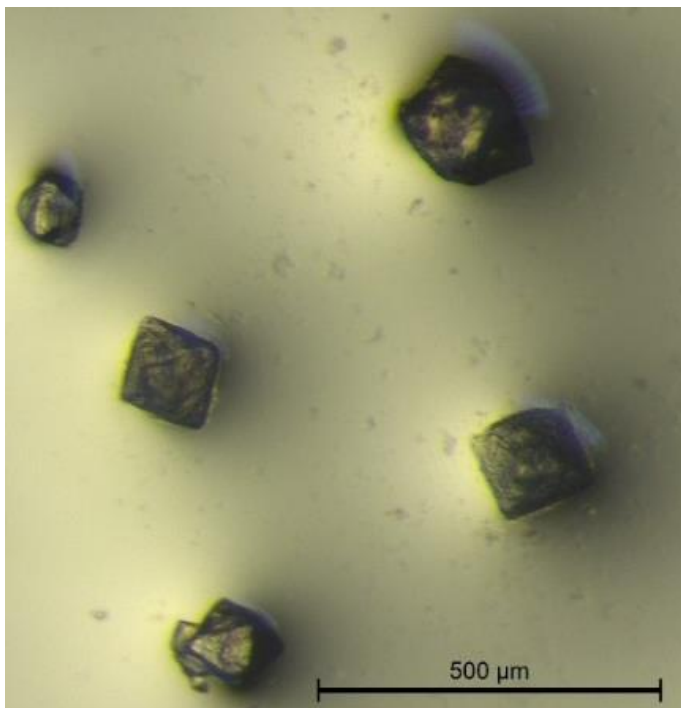


Abbildung 4: Bild von MSH-Kristallen aus den verwendeten Synthese-Ansätzen; aufgenommen mit der Leica Application Suite mit einem LEICA M165 C Mikroskop

2.2 Diamantstempelzelle (DAC)

Die Proben werden mit Hilfe einer sogenannten Diamantstempelzelle (DAC) zu den erforderlichen Drücken von ~ 10 GPa gebracht. Bei der Diamantstempelzelle handelt es um einen simplen mechanischen Aufbau, mit dem die erforderlichen Drücke durch Zusammenpressen von zwei aufeinander zugerichtete Diamantstempel erzeugt werden können. Neben der hohen Härte von Diamanten, ist ihre Durchlässigkeit im elektromagnetischen Spektrum, von Infrarotstrahlung bis zu harter Röntgenstrahlung, ideal zur Anwendung in Hochdruckstempelzellen (Miletich et al., 2000). Hierfür wird eine Druckkammer aus zwei planparallelen Diamant-Auflageflächen und einem durchbohrten Metallplättchen aufgebaut. In die Druckkammer werden neben der Probe auch ein Druckstandard und ein hydrostatische agierendes Druckmedium eingebracht, welche sicherstellen, dass

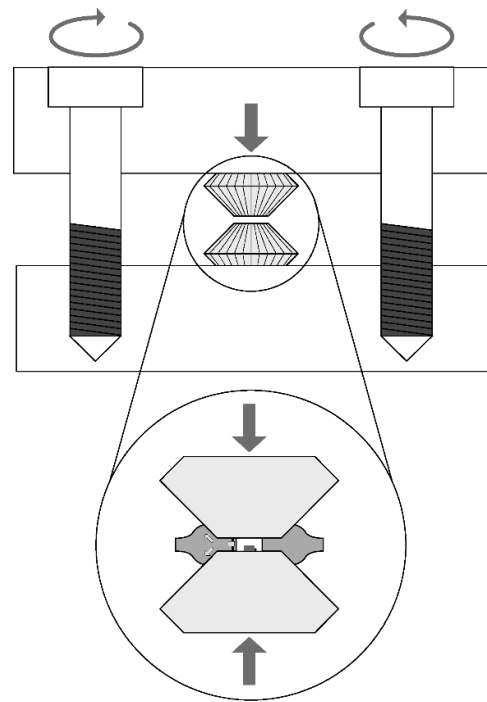


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Diamantstempelzelle ETH-Typ Zelle mit Detailaufnahme der Druckkammer

hydrostatische Bedingungen an der Probe gegeben sind. Das Aufbringen des Drucks erfolgt durch das Zusammenführen der beiden Diamanten, welches auf verschiedene Arten erfolgen kann. Die verwendete ETH-Type Zelle nutzt hierfür vier Feingewindeschrauben (Miletich et al. 2000).

Boehler-Almax Stempel, aus lumineszenzfreien Diamanten vom Typ 1, mit einer Auflagefläche von $600\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser wurden zur in situ Bestimmung der Raman-Spektren verwendet. Die Dichtung wird aus einem gehärteten NiRo Stahlblechen Typ (1.4310) mit einer Dicke von $250\text{ }\mu\text{m}$ angefertigt. Hierfür wird die zukünftige Stahldichtung zunächst zwischen den verwendeten Druckstempeln auf eine Dicke von $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ vorgepresst und anschließend mittels Elektronenerosion, mit einem „Boehler μ Driller“ ein Loch mit $\varnothing=250\text{ }\mu\text{m}$, gebohrt. Als Druckstandard wurden Rubine eingesetzt, deren Lumineszenz druckabhängig variiert (Chijioke et al., 2005). Bei dem gewählten Druckmedium handelt es sich um die Edelgase Argon und Neon. Diese wurden gewählt, da sie bessere Spektren liefern und Signalüberlagerungen mit den H_2O - und OH -Banden minimieren.

2.3 Ladevorgang mit Argon

Das Laden der DAC mit Argon erfolgt kryogen mithilfe eines doppelwandigen Gefäßes. Hierbei wird die DAC leicht geöffnet und in den Innenraum gesetzt. Um sicherzugehen, dass die Zelle geöffnet bleibt, wird ein Abstandhalter zwischen die obere und untere Hälfte eingesetzt. Anschließend wird das innere Gefäß abgeschlossen, damit dieses später bestmöglich mit Argon gespült werden kann. Wenn nun das innere Stahlgefäß mit Argon gespült wurde, wird das äußere Styroporgefäß mit flüssigem Stickstoff (~ 77 K) gefüllt. Argon beginnt ab einer Temperatur von ~ 87 K zu kondensieren, wodurch es langsam zu einer Ansammlung an flüssigem Argon im inneren Stahlgefäß kommt. Wenn das Argon nun die Druckkammer der Druckzelle vollständig geflutet hat, kann diese mechanisch geschlossen werden. (Wittlinger et al., 1997; Mao & Bell, 1979)



Abbildung 6: Verwendeter Aufbau eines doppelwandigen Gefäßes für das Argon-Laden

2.4 Ladevorgang mit Neon

Da ein kryogener Ladevorgang mit Neon aufgrund dessen niedrigen Siedepunkts nicht möglich ist, erfolgt die Ladung hier bei Raumtemperatur mittels verdichteter Gase. Hierfür wird die DAC leicht geöffnet, in einen Autoklav eingesetzt, in welchen Neon mit einem Druck von $\sim 0,1$ GPa gepumpt wird. Anschließend wird die DAC mittels eines einfachen Klemmmechanismus temporär verschlossen, sodass der Autoklav geöffnet werden kann ohne dass es zum Entweichen des Druckmediums kommt.

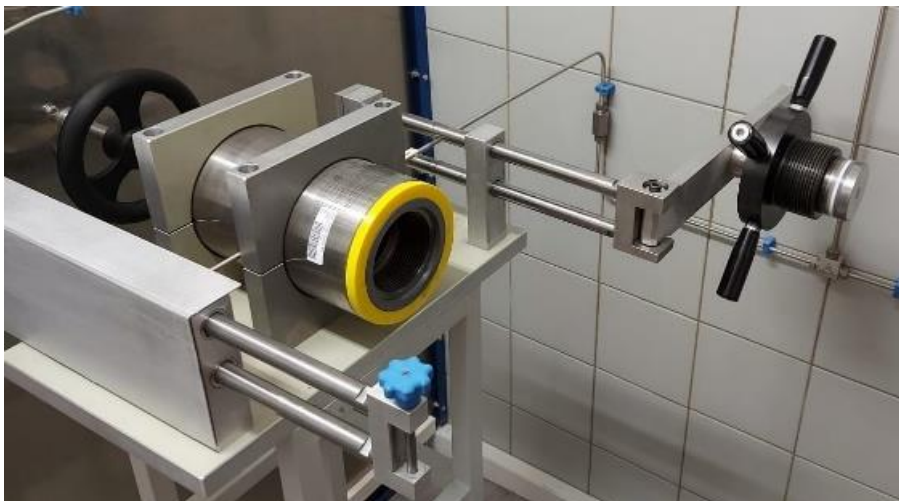


Abbildung 7: Autoklav, welcher für den Ladevorgang mit Neon genutzt wurde.

Anschließend müssen die Stellschrauben angezogen werden, um sicherzustellen, dass die DAC verschlossen bleibt. Bei dieser Art des Ladeprozesses ist zu beachten, dass die gewählte Stahldichtung aufgrund der hohen Kompressibilität des verwendeten Gases eine etwas größere Bohrung (~ 300 nm) aufweist und etwas dicker dimensioniert ist (~ 120 nm), da es zu einer zu starken Abnahme in der Dichtungsdicke als auch des Durchmessers der Bohrung, in Folge des Druckaufbaus kommt. (Besson & Pinceaux, 1979; Mills et al., 1980; Schouten et al., 1983)

2.5 In-situ Raman Messungen

Für die Raman Messungen wurde ein Horiba Jobin Yvon LabRAM-HR Spektrometer mit der Anregung eines 633 nm Laser genutzt. Spektren wurden für die Bereiche $50 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ und $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung aufgenommen, welche die wichtigsten Schwingungsbanden der SO_4 Tetraeder sowie die Schwingungen der H_2O und OH-Banden abdecken. Der Bereich $< 1200 \text{ cm}^{-1}$ wurde nicht gemessen aufgrund des störenden Einflusses sowohl der Diamant-Bande ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), also auch der Lumineszenz der Rubine ($1350 - 1450 \text{ cm}^{-1}$). Eine Kalibrierung erfolgte vor jeder Messung anhand der Rayleigh-Linien des Lasers. Die Schwingungsbanden der MgO_6 Oktaeder konnten in den Spektren nicht ausgewertet werden da die Signalqualität nicht ausreichend war. Ebenso wurde auch versucht, die Schwingungen der H_2O und OH-Banden im Bereich $2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Aufgrund der mangelhaften Kristallqualität lieferten diese Spektren allerdings keinerlei auswertbaren Ergebnisse. Die Auswertung der Daten erfolgt mittels der Software PeakFit4, im Bereich von $400 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, da sich hier die charakteristischen Sulfat-Schwingungsbanden befinden. Anschließend wurden die Daten mit der Software OriginPro 2023 dargestellt. Zur Bestimmung des Drucks wurde die stärkere der beiden Lumineszenz-Banden der Rubine (= R1-Bande) im Bereich von $690 - 705 \text{ nm}$ verwendet (Chijioke et al., 2005), welcher direkt am Spektrometer bestimmt wurde.

2.6 In-situ Strukturbestimmung

Die Messung der röntgenkristallographischen Parameter unter Druck, sollte mit Hilfe eines STOE StadiVari Diffraktometer mit offener Euler-Wiege, Dualstrahlquelle (Röntgenröhre und Mikrofokusquelle) und Dectris PILATUS 300K-Pixeldetektor, bestimmt werden. Erste Messungen zeigten jedoch, dass aufgrund der niedrigen Streuleistung nicht ausreichend Reflexe zur Ermittlung der Zellparameter in der DAC gemessen werden konnten. Daher musste auf die Bestimmung der druckabhängigen Zustandsgleichung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

3 Ergebnisse

3.1 Raman-Spektren

Da es nicht möglich war sämtliche Banden von MSH in angemessener Qualität aufzunehmen, wurde die Auswertung auf die deutlichsten und relevantesten im Bereich von 400 - 1200 cm⁻¹ beschränkt. Die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Schwingungen erfolgte nach vorangegangenen Arbeiten von Kieserit und zwei zu Kieserit isostrukturellen Phasen (Talla & Wildner, 2019; Talla et al., 2020). Die ungefähre Position dieser Banden und deren Zuordnung kann der Tabelle 2 entnommen werden. Wie bereits zuvor erwähnt, handelt es sich bei Kieserit um die niedersymmetrische Variante MSH (1/2) und ist die einzige MSH Variation wofür Raman-Spektren aufgenommen wurden, weshalb diese als Referenz gewählt wurde.

$\nu_1(\text{SO}_4)$	$\nu_2(\text{SO}_4)$	$\nu_3(\text{SO}_4)$	$\nu_4(\text{SO}_4)$
$\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 630 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 2: Zuordnung der möglichen Sulfatschwingungsbanden mit ihre entsprechenden Raman-Verschiebung, Positionen stammen aus bereits bestimmten Raman-Spektren von Kieserit und zwei isostrukturellen Phasen

Für die Auswertung der $\nu_{2(2)}(\text{SO}_4)$ und $\nu_4(\text{SO}_4)$ Banden bei $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ wurde jeweils eine Auxiliar-Bande verwendet, welche keinerlei verwertbare Informationen generierte jedoch essenziell war bei der Auswertung, um störende Effekte auszugleichen. Bei der großen $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande im Bereich von $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ handelte es sich um zwei sehr nahe beisammen liegende Banden. Da diese Banden ausschlaggebend für die später Interpretation sind, sollten diese im Zuge der Anpassung des spektralen Profils mit einer fixen Halbwertsbreite festgelegt werden. Da dies allerdings nicht mit der verwendeten Software möglich war, wurden beide mit derselben Halbwertsbreite versehen. Für alle anderen Banden wurde neben der Position auch die Halbwertsbreite aufgenommen.

3.1.1 Kompressions-Messserie 1

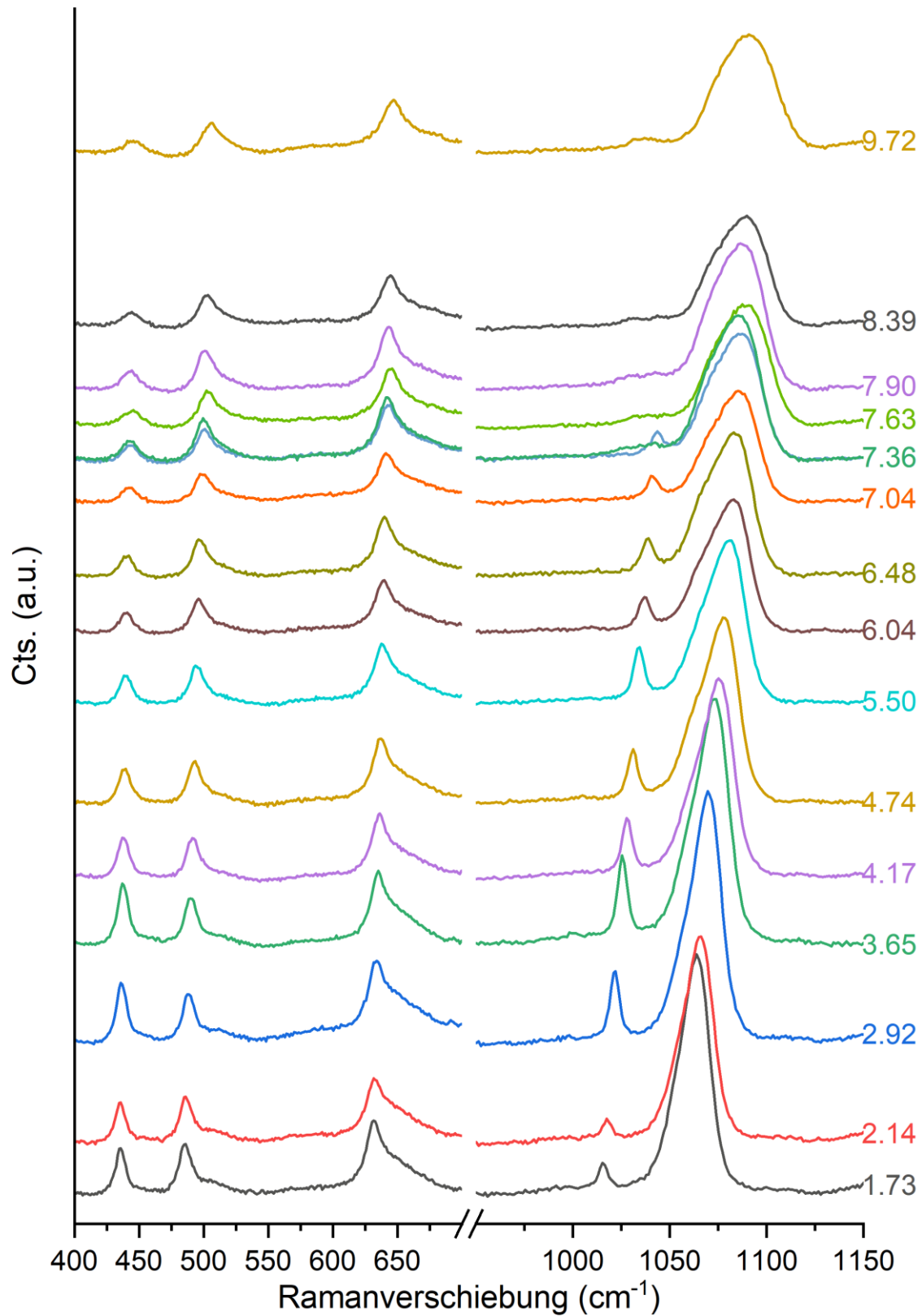


Abbildung 8: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 1 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

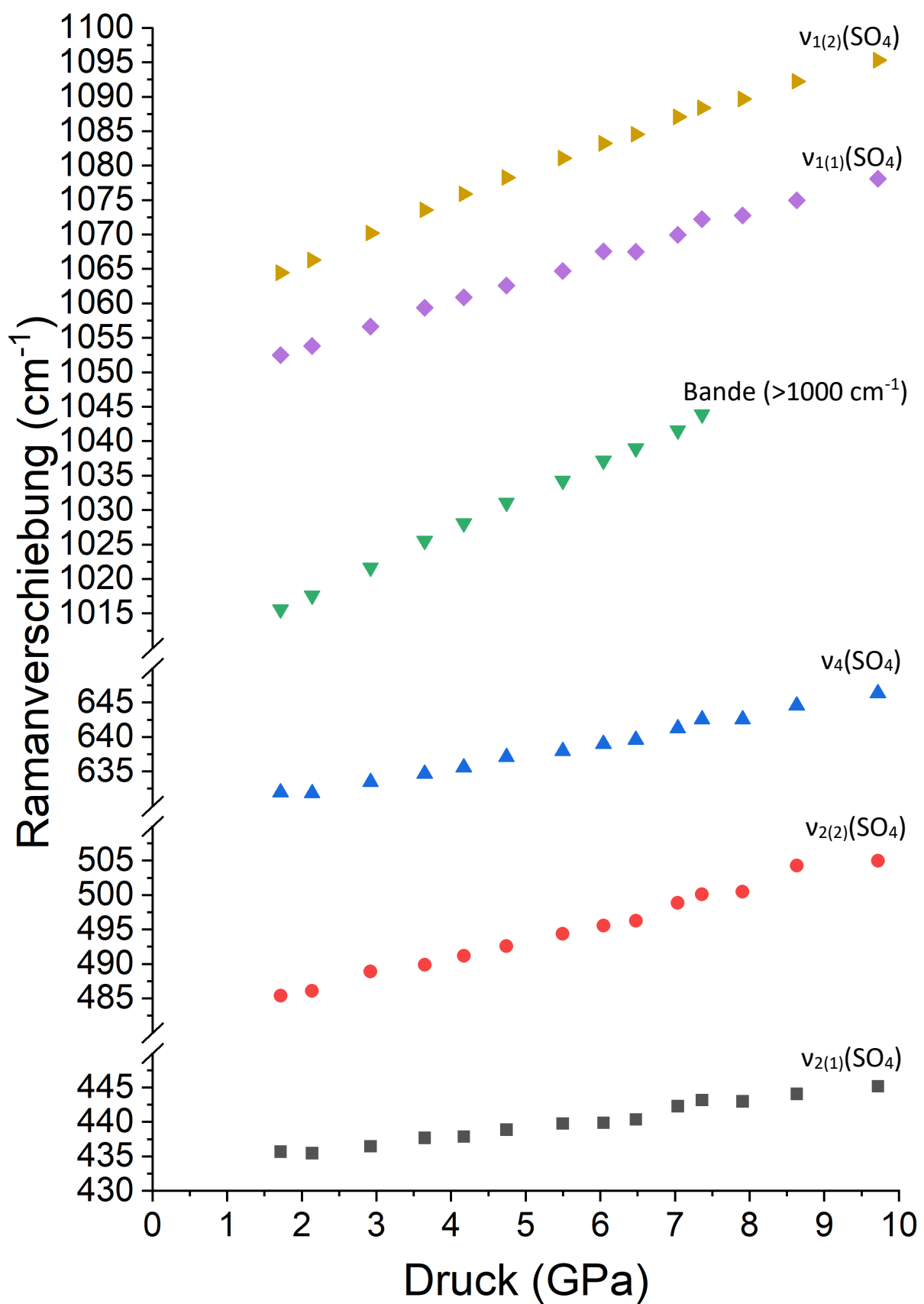


Abbildung 9: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 1 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

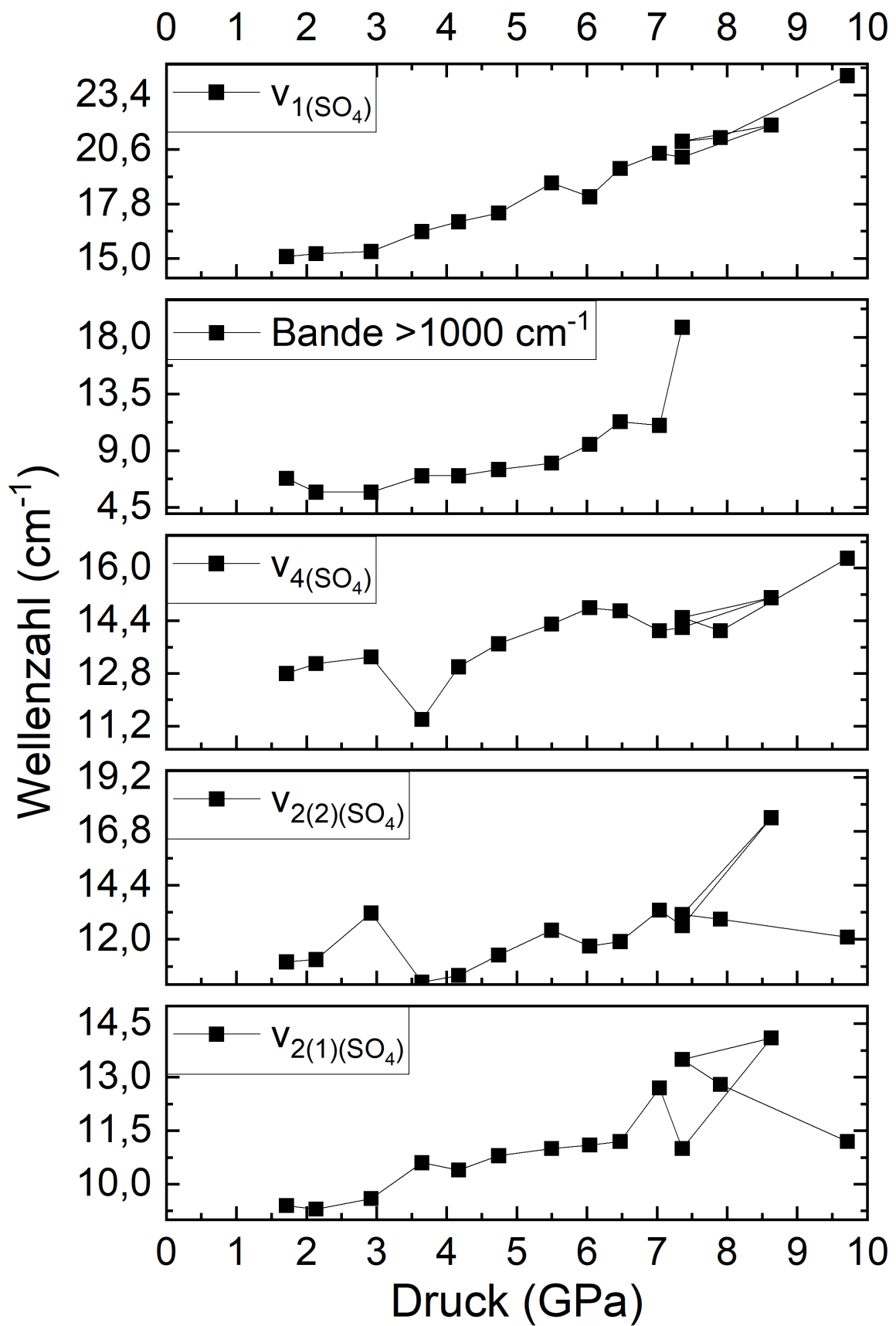


Abbildung 10: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompression-Serie 1

Bei dieser ersten Kompressions-Messung in Argon ist ein linearer Trend bezüglich der Lage sämtlicher Banden mit zunehmendem Druck zu beobachten, wie aus Abbildung 9 in den Raman-Spektren zu entnehmen ist. Die $\nu_1(\text{SO}_4)$ Doppel-Banden beginnen sich ab einem Druck von ~ 3 GPa sichtbar voneinander zu trennen, wie anhand der gemeinsamen Halbwertsbreite zu erkennen ist. Die Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$ kann ab 8,5 GPa nicht mehr verfolgt werden, da deren Intensität signifikant abnahm. Ein erneutes Ablassen des Drucks auf 7,36 GPa führte nicht zu einem erneuten Aufscheinen dieser Bande. Obwohl die $>1000\text{ cm}^{-1}$ Bande bei höheren Drücken nicht mehr bestimmt werden konnte, sind doch noch Spuren einer Bande zu erkennen, wo sie sich zuvor befand.

3.1.2 Dekompressions-Messserie 1

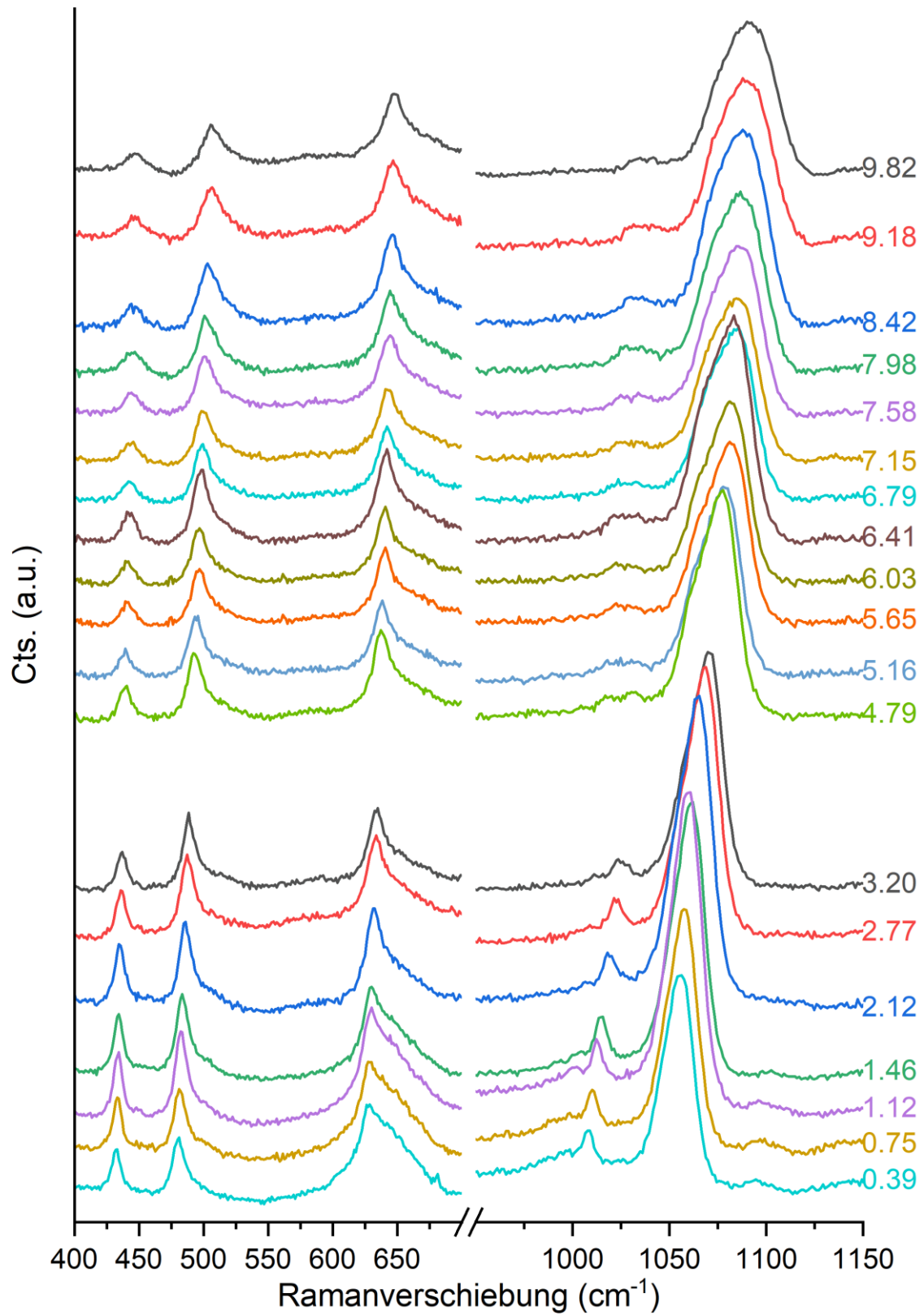


Abbildung 11: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 1 eines in Argon geladenen MSHH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

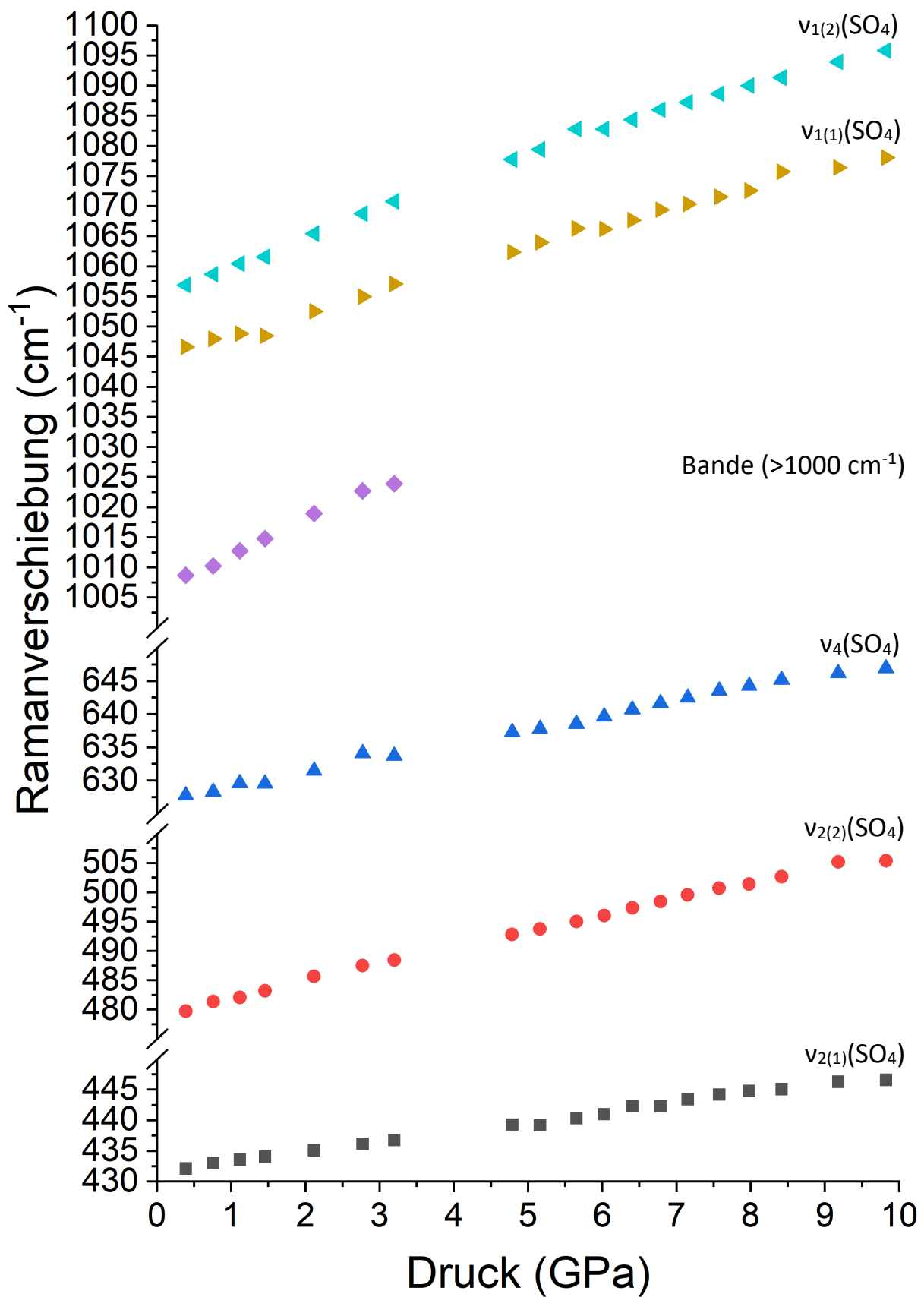


Abbildung 12: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MHS; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 1 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

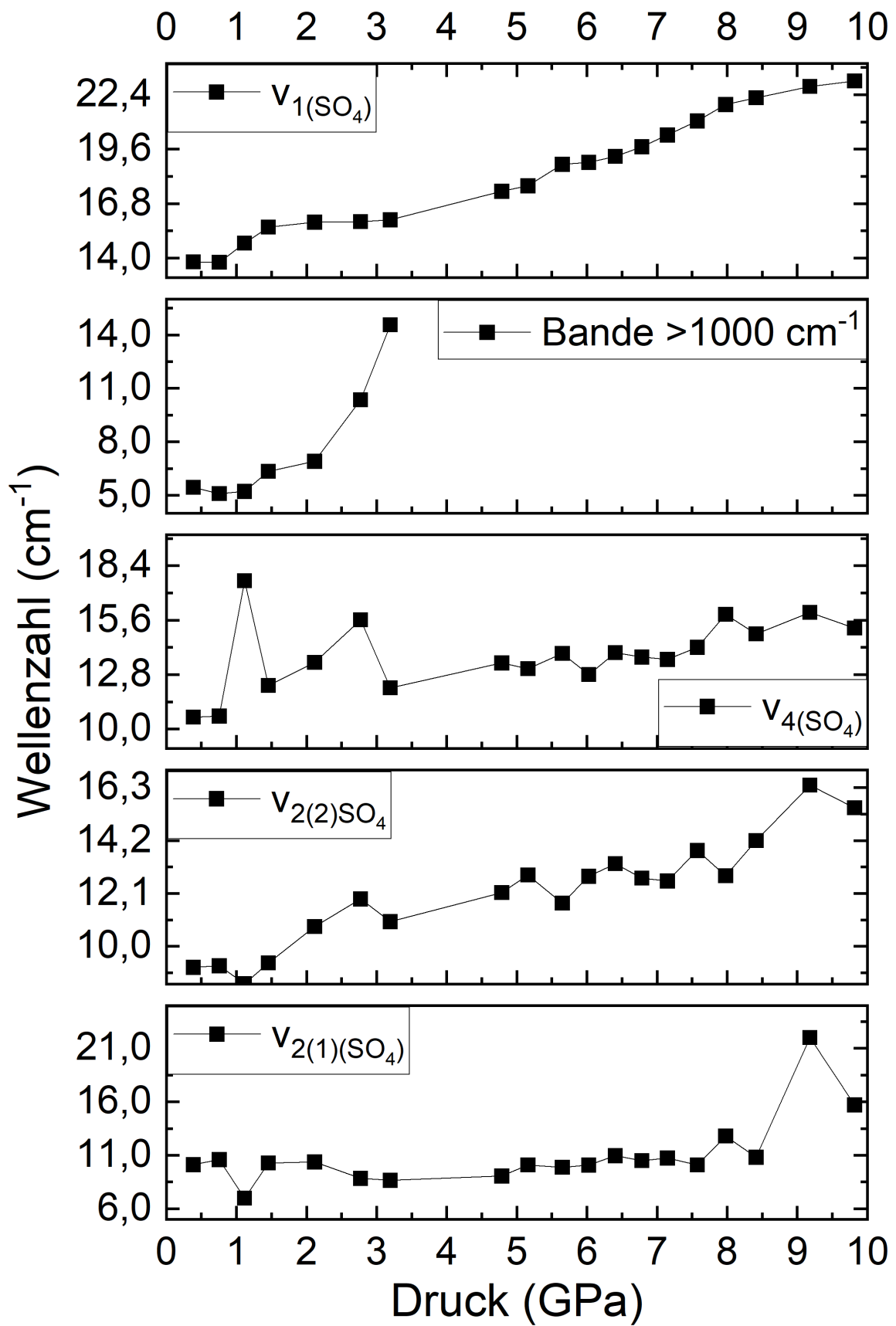


Abbildung 13. Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie1

Wie bereits bei der Kompressions-Serie zeigt auch diese Dekompressions-Messserie, dass die Lage sämtlicher Banden erneut einem linearen Trend entsprechen, ohne Diskontinuität oder signifikanter Änderung der Druckabhängigkeit. Neben einigen Ausreißern zeigen auch die Halbwertsbreiten, mit Ausnahme der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Doppelbande, einen weitestgehend linearen Trend. Wie bereits bei der Kompression ist auch hier die $\nu_1(\text{SO}_4)$ Doppelbande ab einem Druck unter ~ 4 GPa optisch nicht mehr zu unterscheiden. Zwar ist die Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$ bereits zu Beginn der Messung erkennbar, so ist die Intensität doch erst unterhalb von 4,79 GPa eindeutig bestimmbar. Dies zeigt sich auch im Verhalten der $>1000\text{ cm}^{-1}$ Halbwertsbreite, welche mit Abnehmen des Druckes abnimmt.

3.1.3 Kompressions-Messserie 2

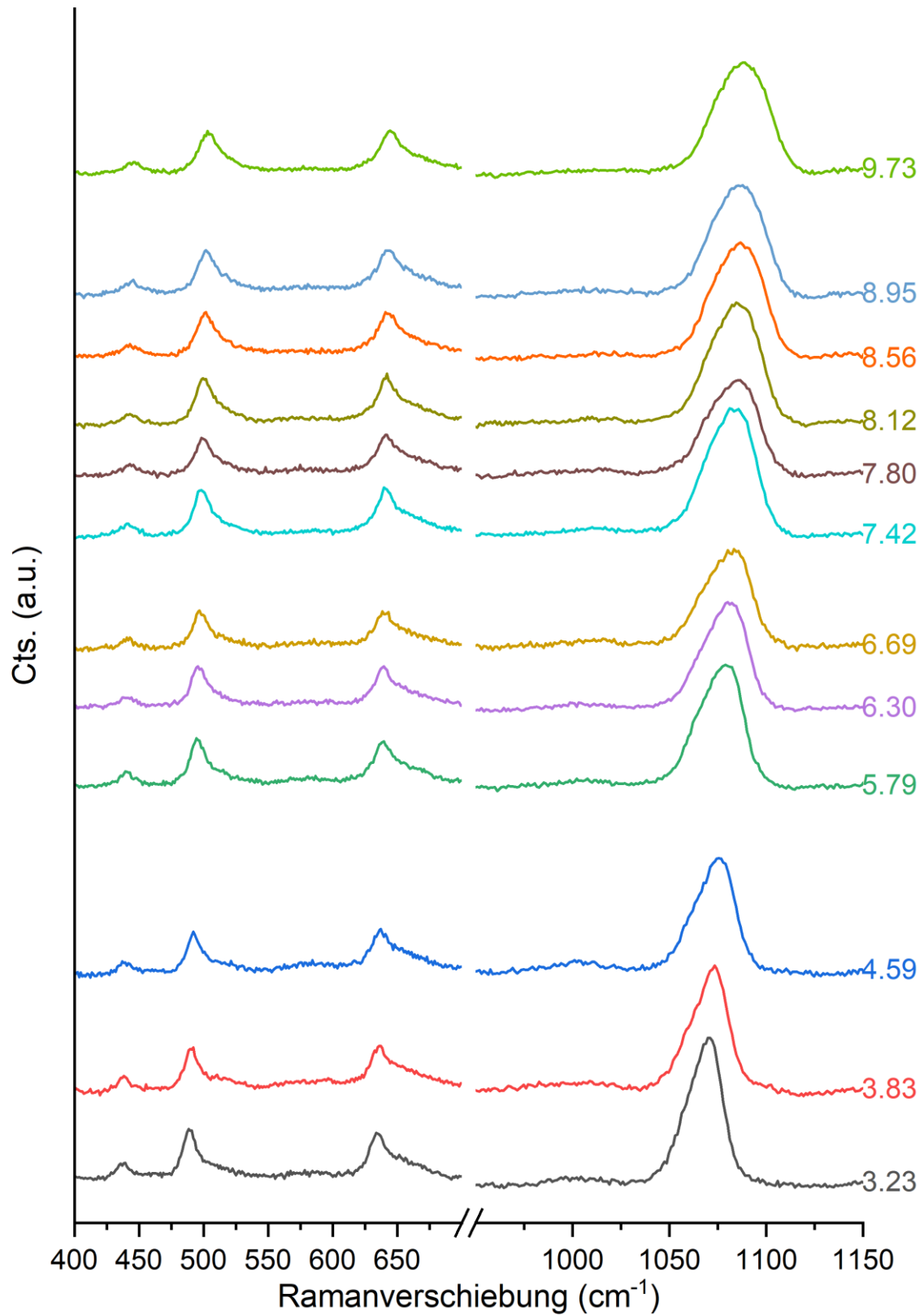


Abbildung 14: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 2 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

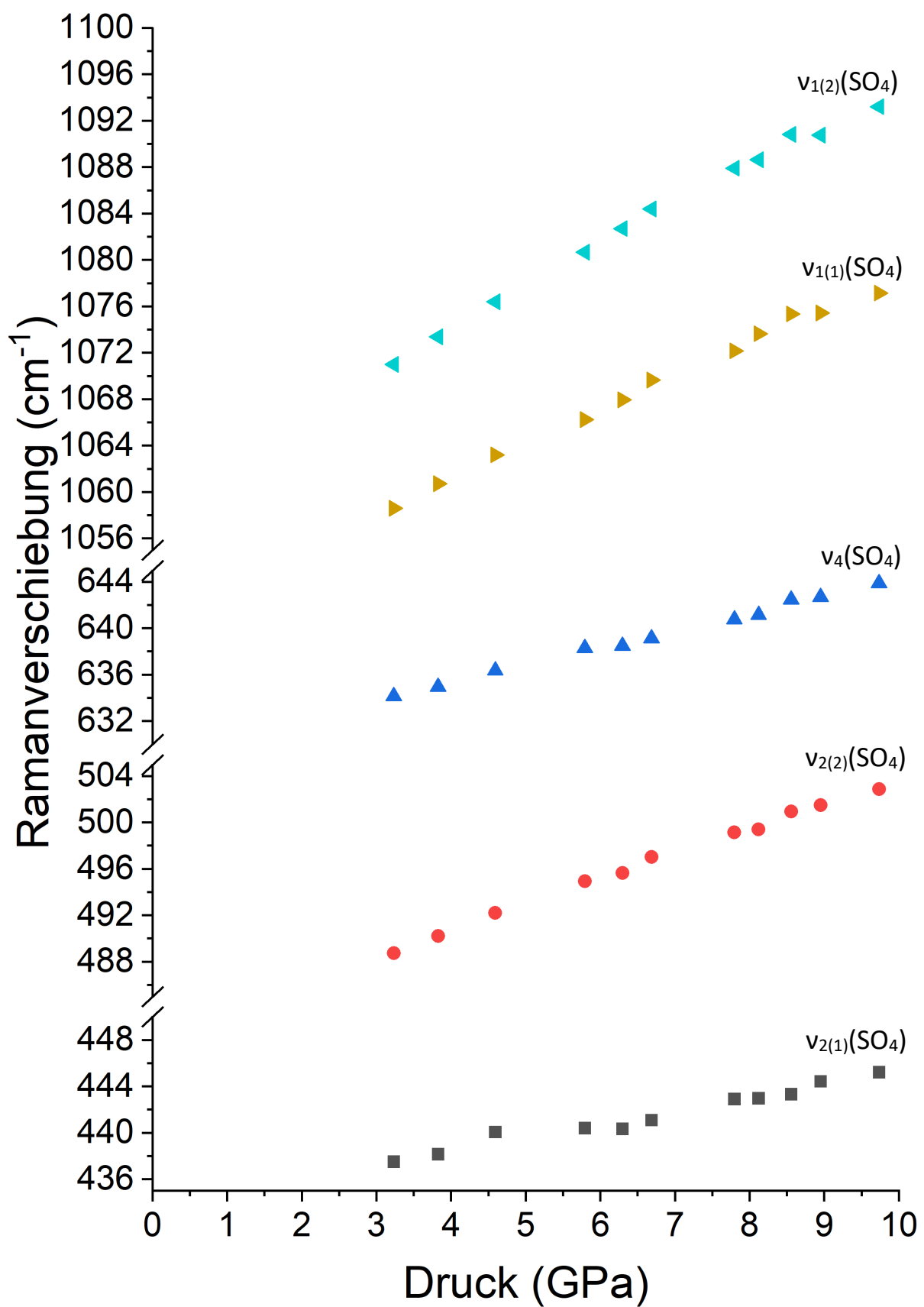


Abbildung 15: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 2 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

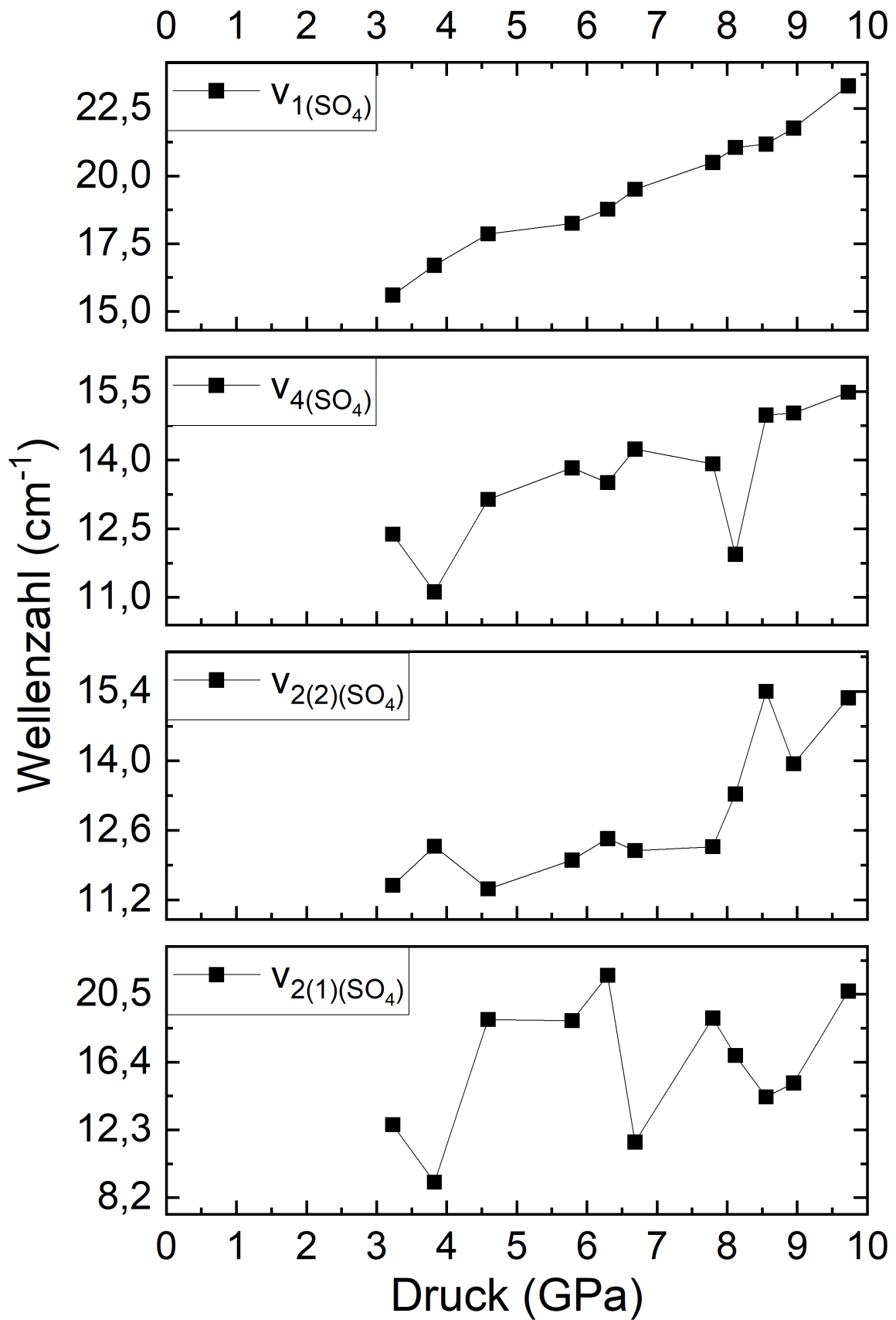


Abbildung 16: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompression-Serie 2

Zur Untersuchung des Erscheinens der Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$ wurde derselbe Kristall, welcher bereits in Messserie 1 genutzt wurde, erneut in Argon geladen. Die beobachteten Trends der Bandenlage und Halbwertsbreiten, mit dem Druck sind erneut annähernd linear. Den größten Unterschied hierbei macht die $\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$ Bande, welche teilweise erhebliche Ausreißer in der Halbwertsbreite aufweist, die es unmöglich machen einen klaren Trend dieser zu erkennen. Die Signale sämtlicher Banden sind hier schwächer als bei der vorherigen Messung, insbesondere die der $\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$ Bande, welche bei höheren Drücken fast nicht mehr erkennbar ist.

3.1.4 Dekompressions-Messserie 2

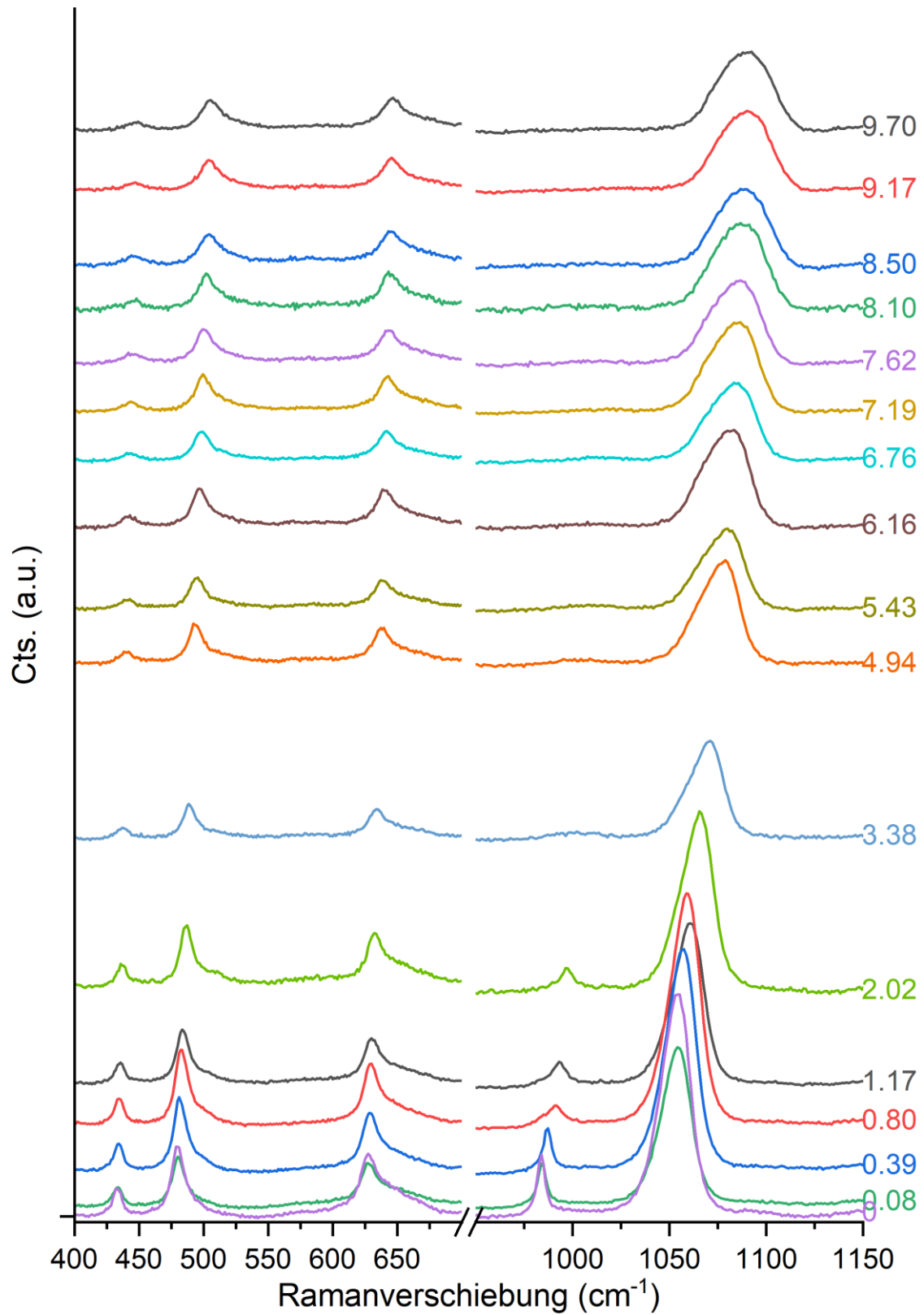


Abbildung 17: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 2 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

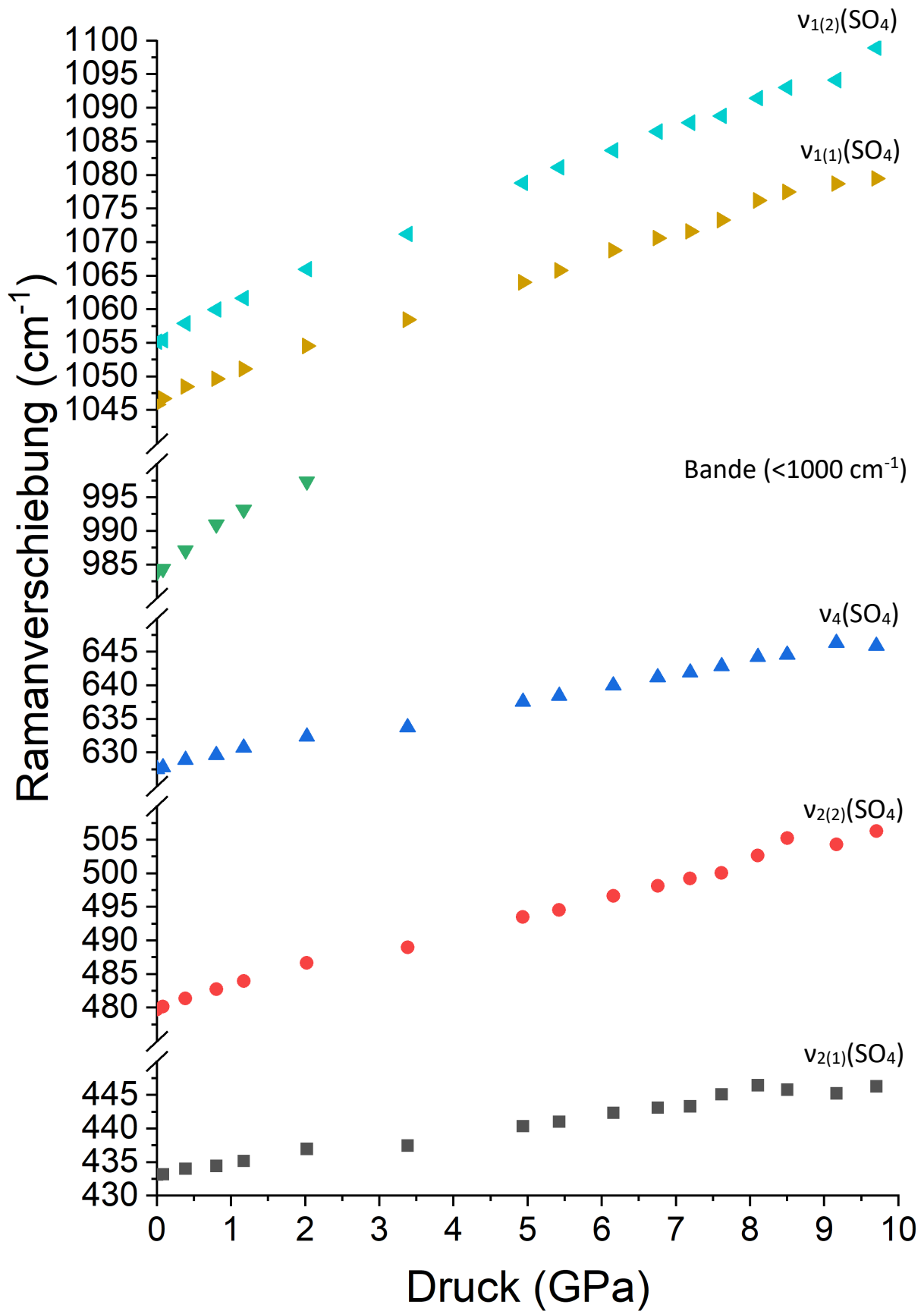


Abbildung 18: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 2 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

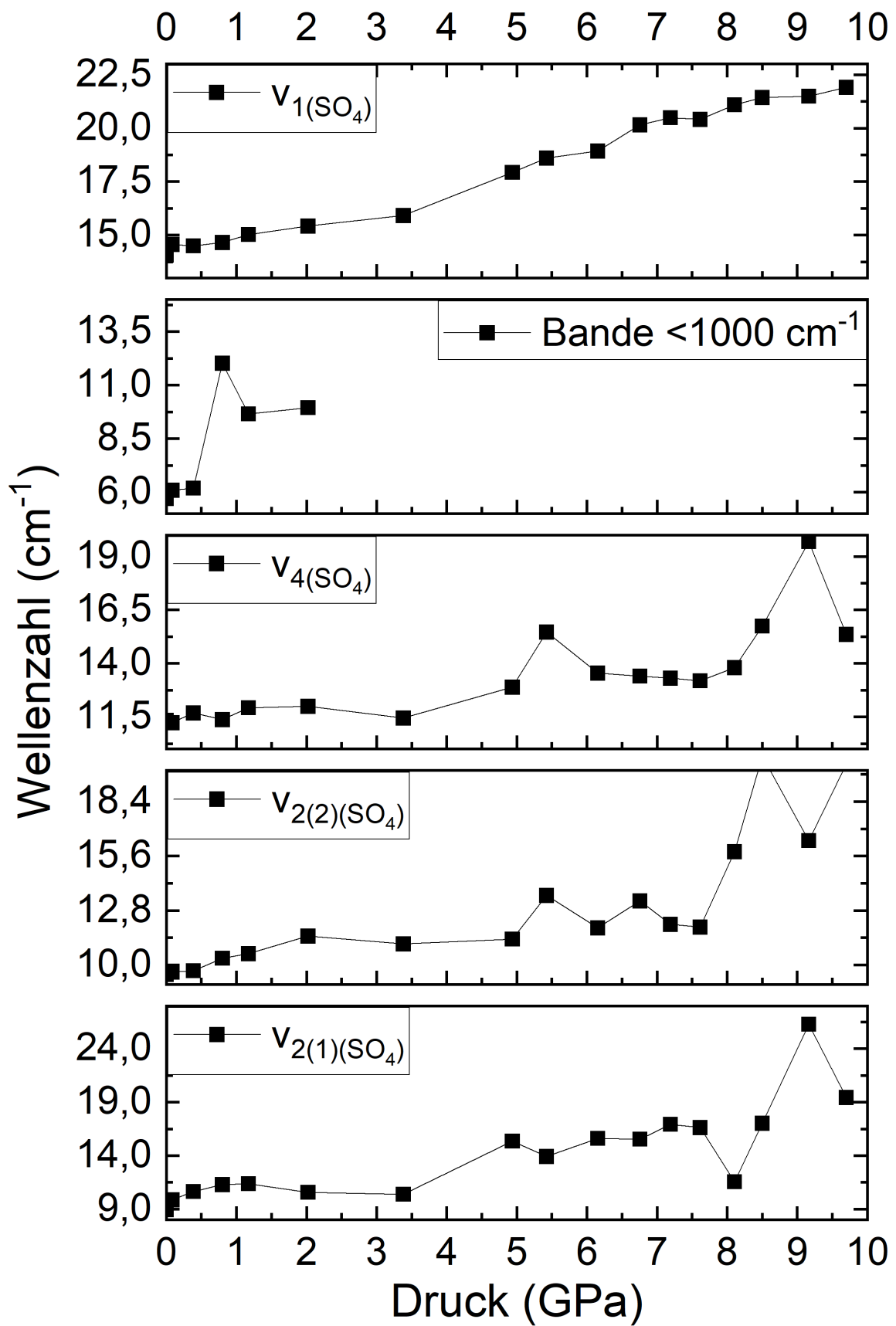


Abbildung 19: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 2

Bei der Dekompression zeigt sich erneut eine lineare Verschiebung der Bandenpositionen und Halbwertsbreite mit dem Druck. Vereinzelt liegen Ausreißer in der Entwicklung der Halbwertsbreite vor, insbesondere im Druckbereich über 5 GPa auf. Bei Drücken über 3,4 GPa ist keine Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$ vorhanden. Nach einem weiten Drucksprung auf 2 GPa erscheint nun allerdings eine Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$. Nach Beendigung der Messung konnte der Kristall nicht erneut verwendet werden, da er während dieser Messsequenz schlussendlich zerbrach.

3.1.5 Kompressions-Messserie 3

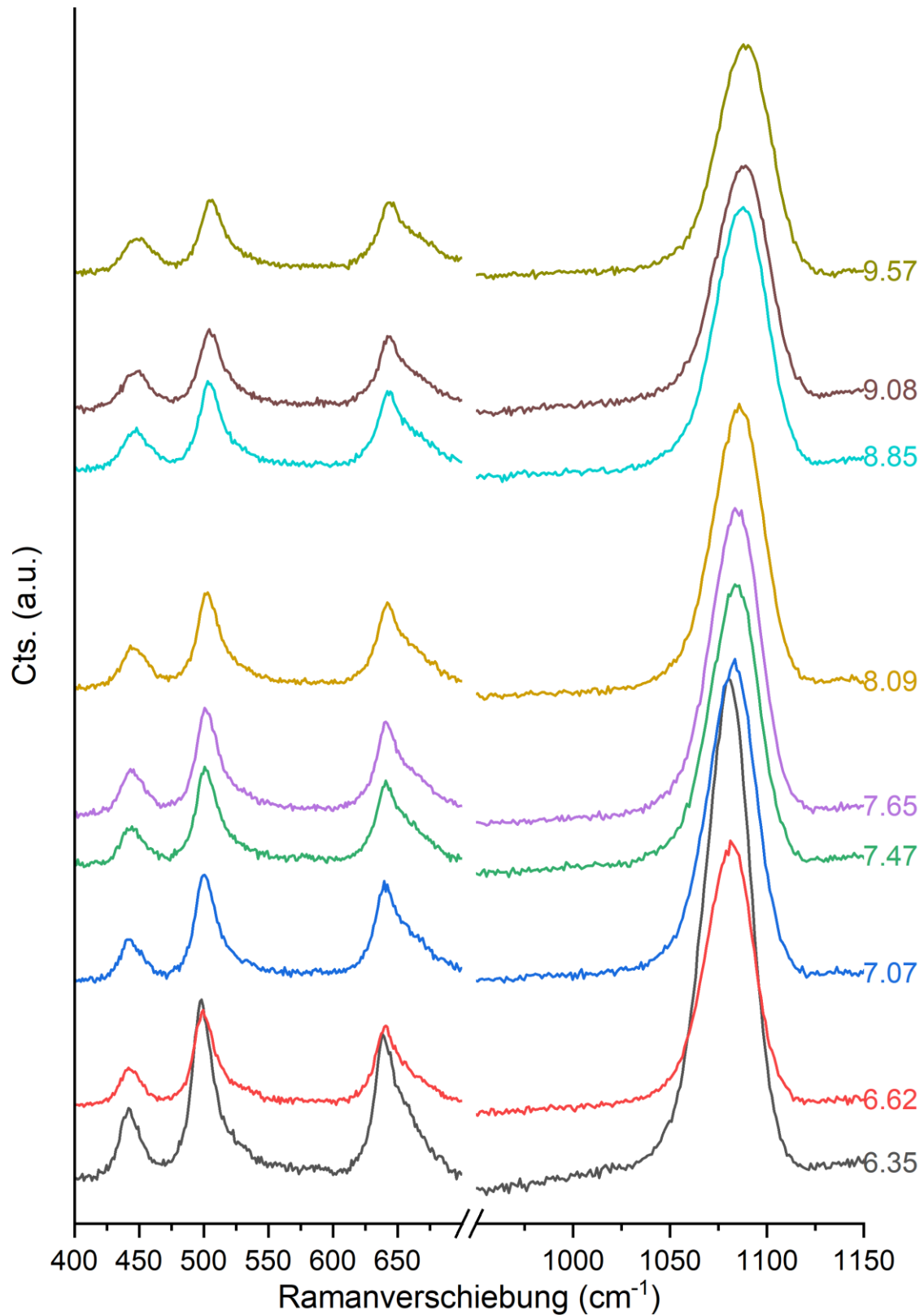


Abbildung 20: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 3 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

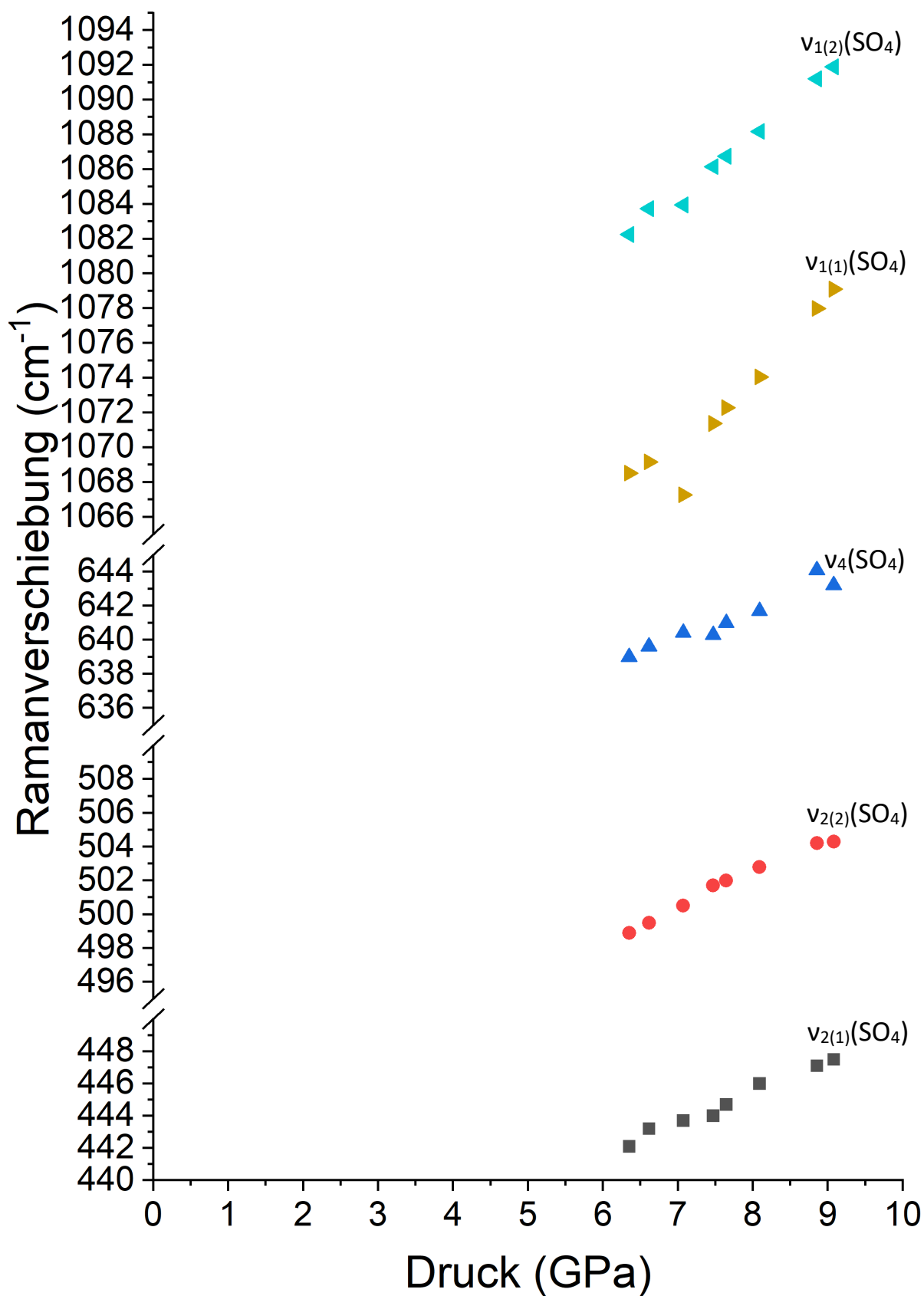


Abbildung 21: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 3 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

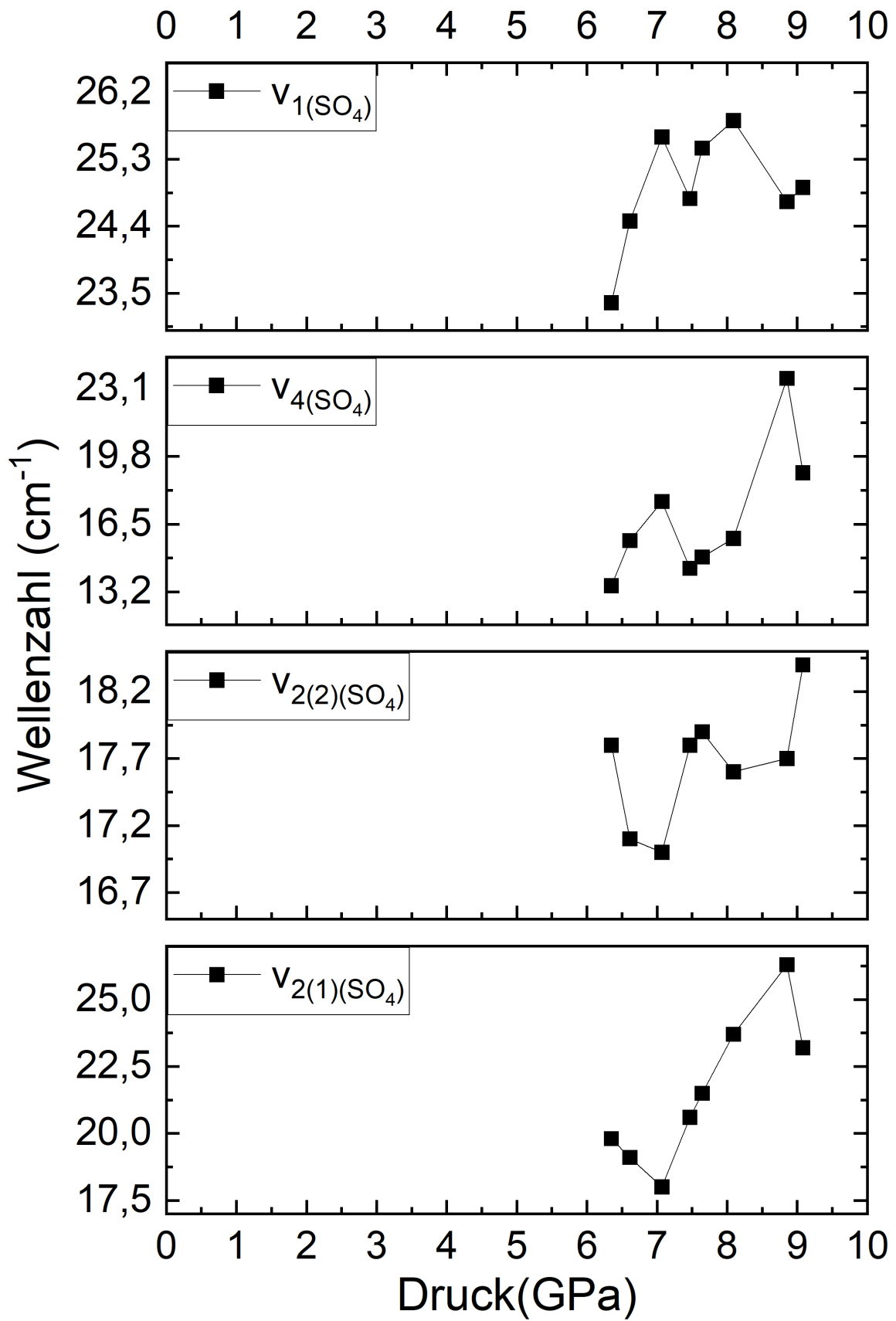


Abbildung 22: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 3

Da die letzten beiden Messserien teils widersprüchliche Ergebnisse lieferten, wurde erneut ein Ladevorgang zur genauen Untersuchung des Verhaltens der Bande bei $>1000\text{ cm}^{-1}$ und $<1000\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Da stets vor Auftreten einer der beiden Banden bei $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ein weiterer Drucksprung vorliegt und der genaue Druck des Auftretens und Verschwindens dieser Banden ermittelt werden soll.

Der Startdruck dieser Messung liegt deutlich über dem der beiden vorherigen Serien bei über 6 GPa, weshalb kaum Informationen aus dieser Messung gewonnen werden konnten, da unter anderem keine der beiden Banden bei $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ hier beobachtet werden konnte. Die Trends der Bandenlage sind hier zwar erneut linear, die Halbwertsbreiten erlauben aufgrund ihrer weiten Streuung keinerlei Aussagen über einen möglichen Trend.

3.1.6 Dekompressions-Messserie 3

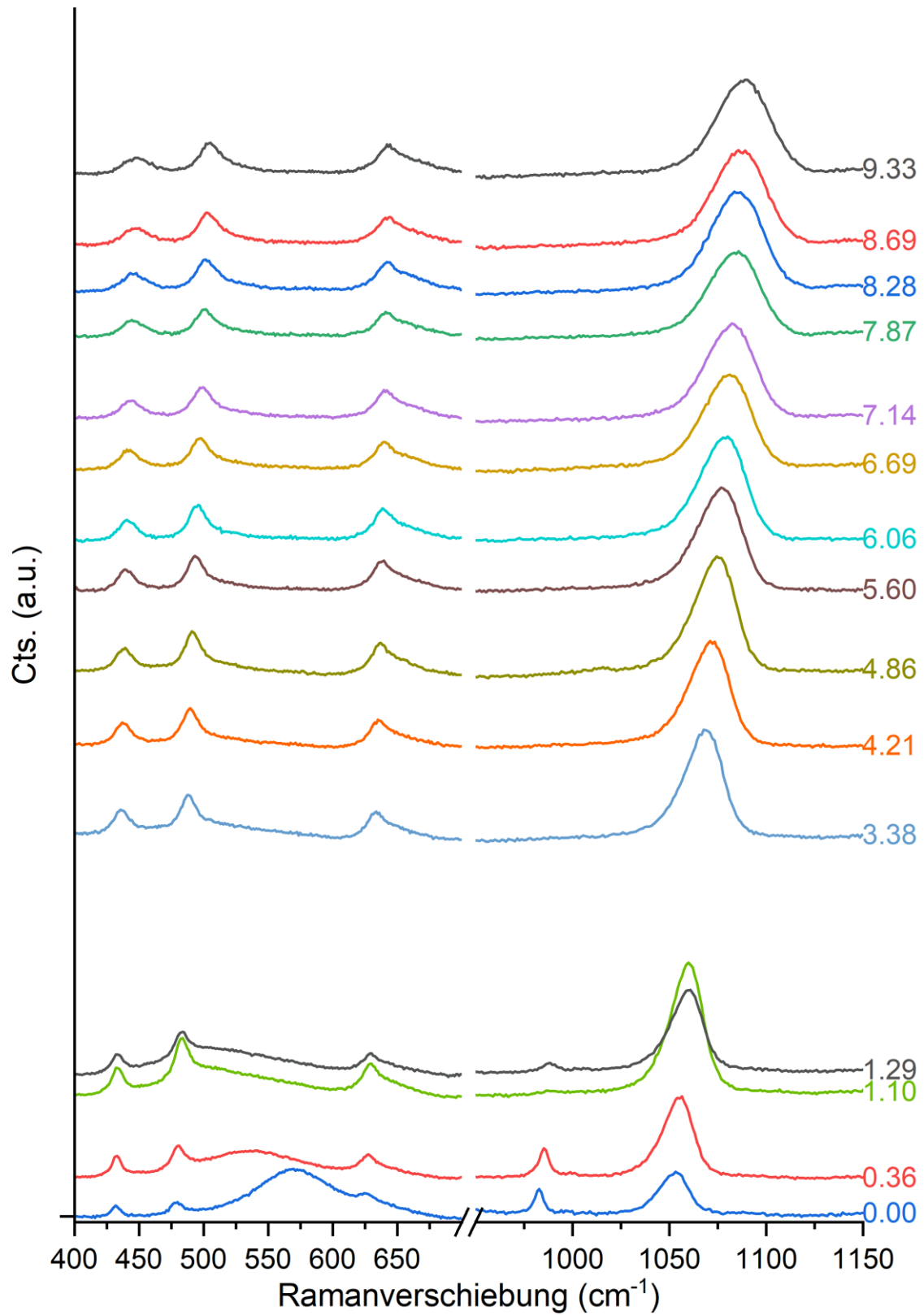


Abbildung 23: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 3 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

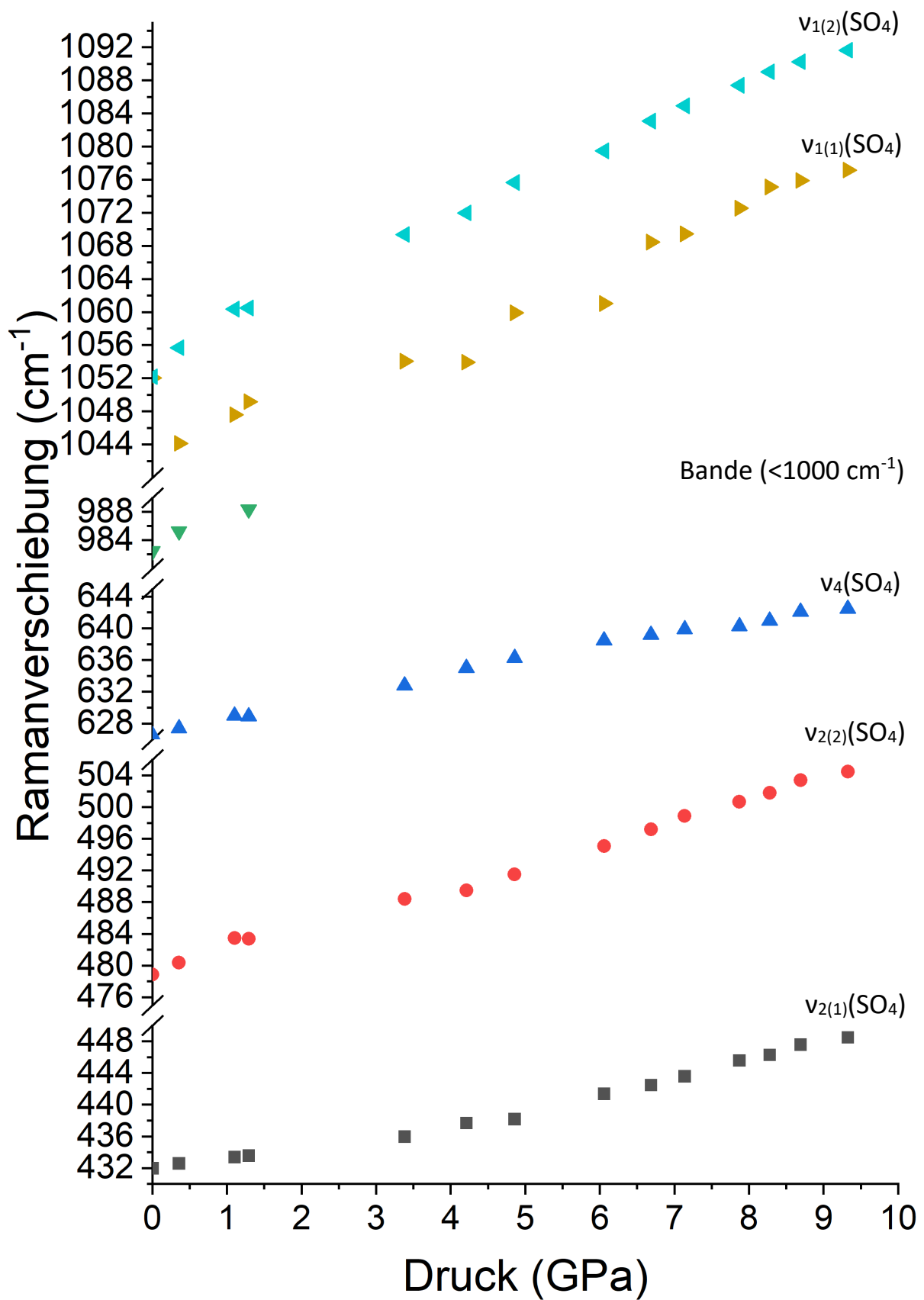


Abbildung 24: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 3 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

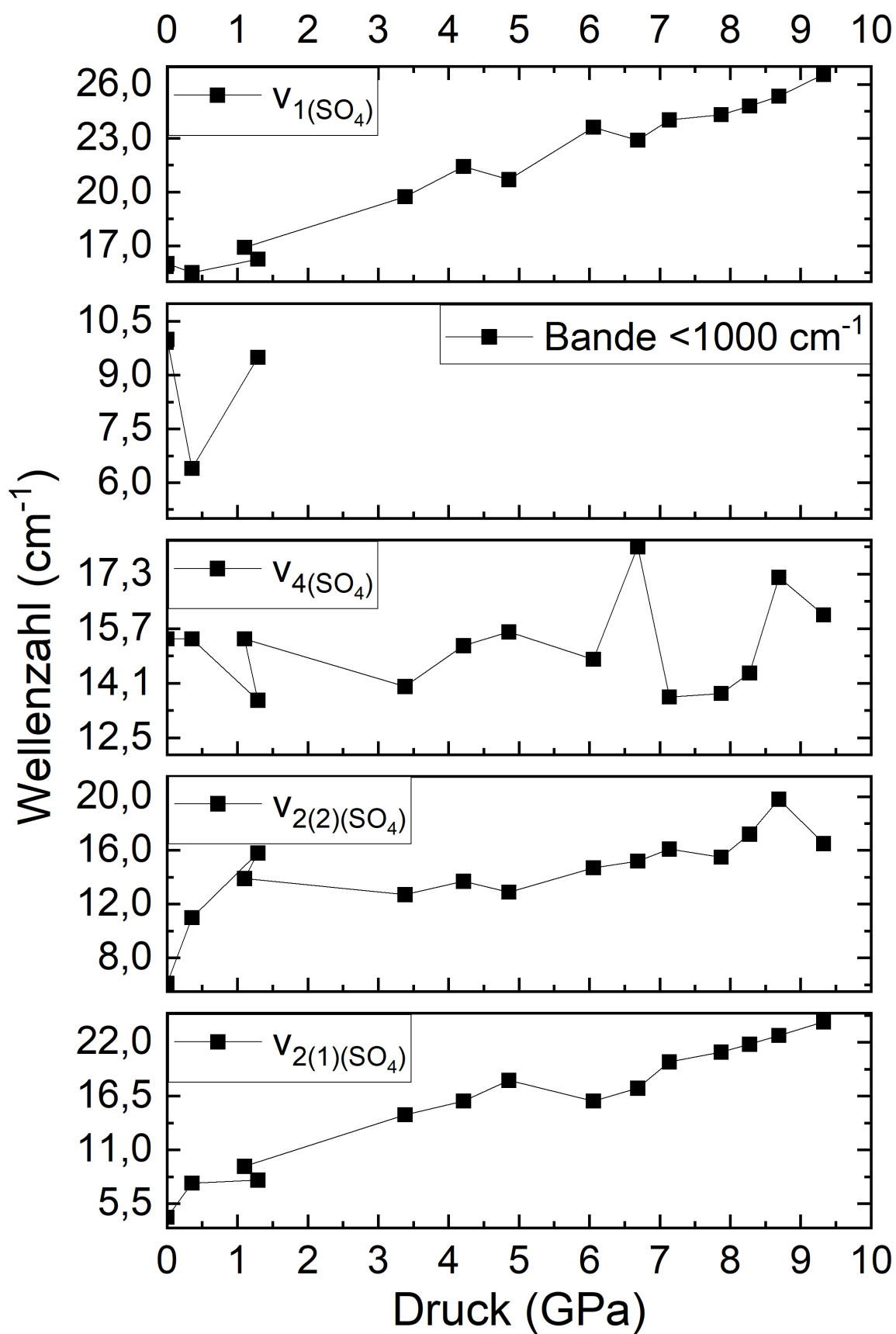


Abbildung 25: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 3

Bei der Dekompression zeigen sich dieselben Trends in der Bandenlage wie bereits bei sämtlichen früheren Messungen. Die Halbwertsbreiten aller Banden mit Ausnahme der $\nu_4(\text{SO}_4)$, zeigen hier erneut sehr stabile Trends. Obwohl versucht wurde selbst in niedrigen Druckbereichen ein vollständiges Bild über die Bandenlage aufzunehmen, kam es doch erneut zu einem großen Drucksprung von $\sim 3,4$ GPa auf $\sim 1,1$ GPa. Nach dem Abfall des Drucks wurde zunächst nichts Außergewöhnliches beobachtet, allerdings zeigte sich nach einer Equilibrierungszeit von ca. 5 Minuten, dass einerseits der Druck auf $\sim 1,3$ GPa anstieg und die Bande bei $<1000\text{ cm}^{-1}$ erneut erscheint. Die Messergebnisse im Druckbereich unter 3 GPa, im Bereich von 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} , sind hier für die $\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$, $\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$ und $\nu_4(\text{SO}_4)$ ist hier nicht besonders exakt, aufgrund des Auftretens eines Störsignals, wie in den Spektren auf Abbildung 23 im niedrigen Druckbereich zu erkennen ist.

3.1.7 Kompressions-Messserie 4

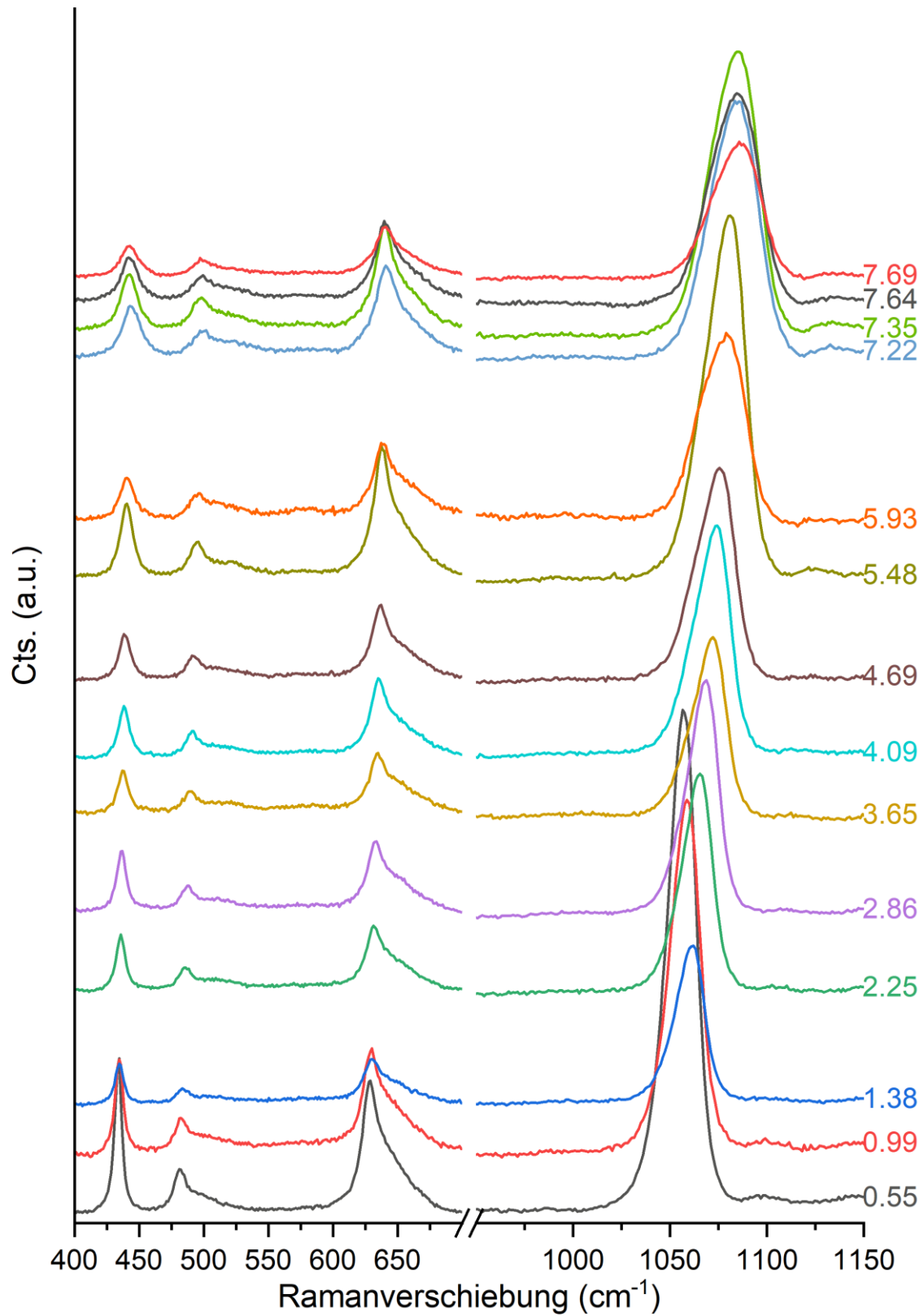


Abbildung 26: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 4 eines in Neon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

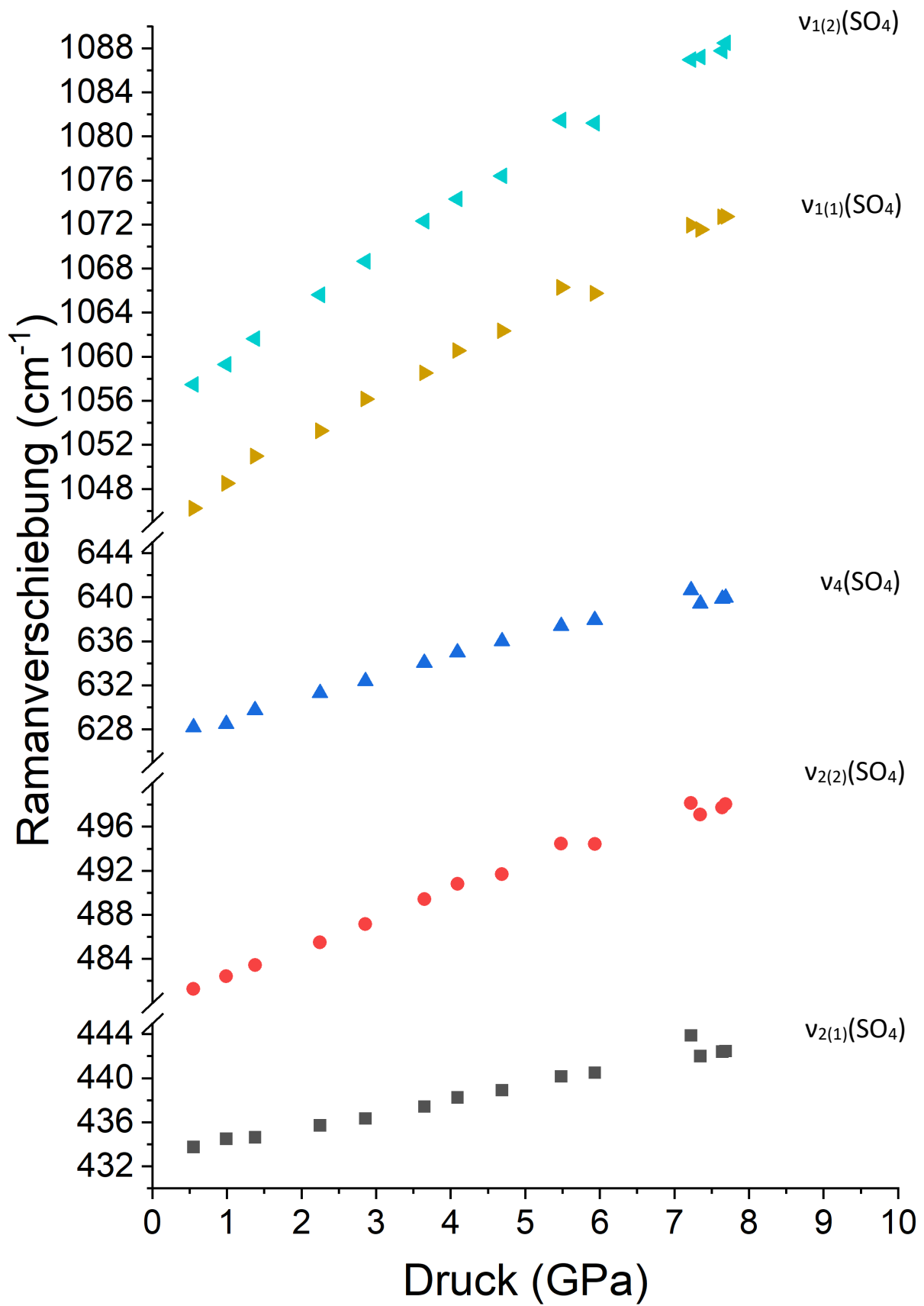


Abbildung 27: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 4 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

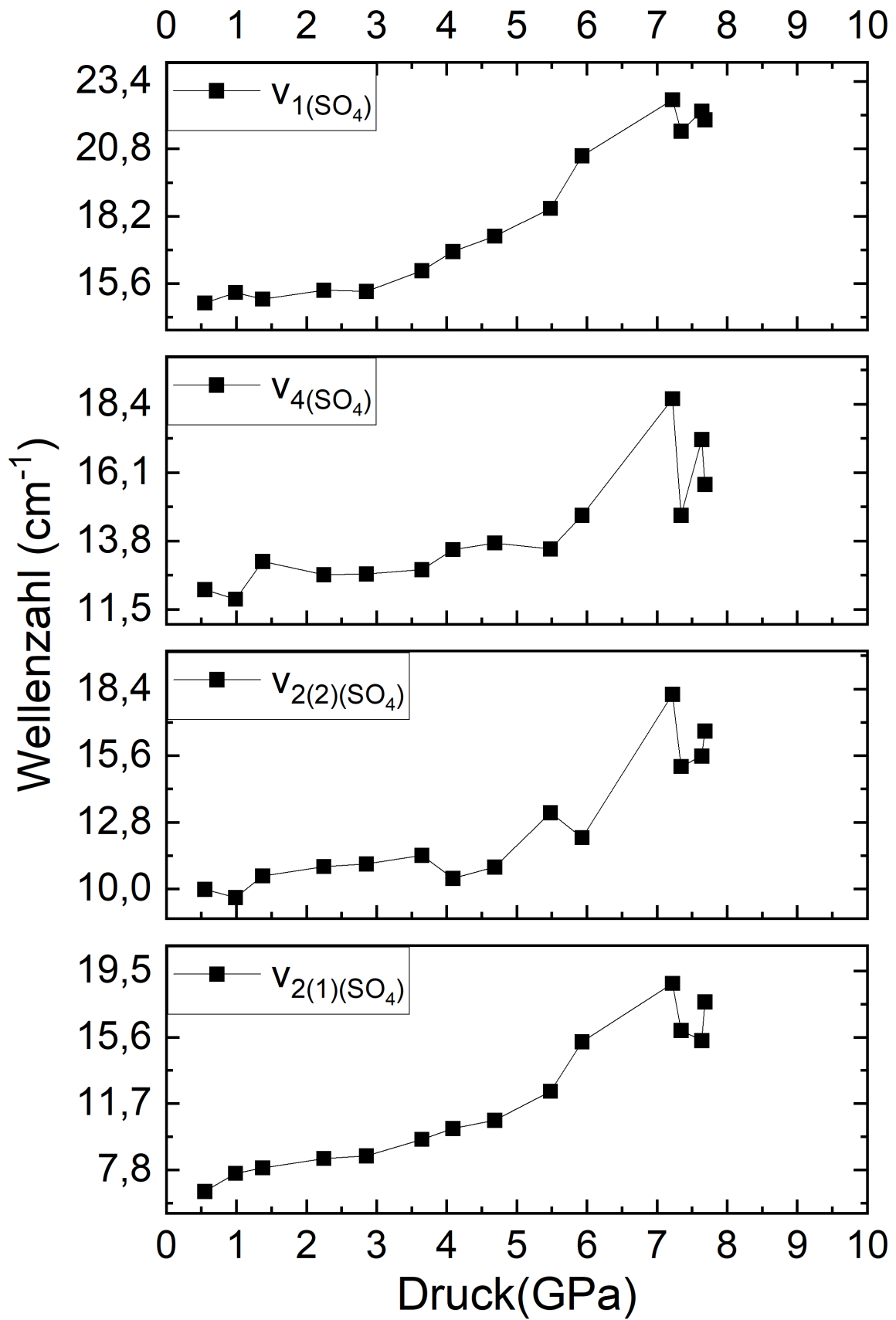


Abbildung 28: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 4

Um die durch das kryogene Laden denkbare Existenz einer (meta)stabilen Tieftemperatur-Phase auszuschließen zu können, wurde in dieser Serie die Zelle mit Neon geladen. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei neben den beiden 1000 cm^{-1} Banden auf eine mögliche Phasentransformation im Bereich über 8 GPa gelegt. Dass dort keinerlei Daten gemessen werden konnten, liegt daran, dass es zum Versagen des oberen Diamantstempels bei einem Druck knapp unter 8 GPa kam. Trotzdem ist die Qualität dieser Messung deutlich besser als die der vorhergehenden in Argon. Das zeigt sich nicht nur in der geringeren Streuung der Profil-Parameter, sondern auch in deren homogenen Auftreten in sämtlichen Bandenpositionen und Halbwertsbreiten.

Die linearen Trends in der Lage der Bandenpositionen und der Halbwertsbreiten mit dem Druck konnten erneut in vergleichbarer Form mit den vorherigen Messserien beobachtet werden. Ebenso ist hier erneut die Veränderung des Trends der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Halbwertsbreite bei $\sim 3\text{ GPa}$ zu erkennen, welche ab diesem Druck eine deutliche Steigung aufweist. Keine der beiden Banden um $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ konnte bei dieser Messung erkannt werden, weder als klare Bande noch als unscharfe und somit nicht auswertbar. Da es, wie bereits zuvor erwähnt, zum Bruch eines der Diamanten kam, konnte die Dekompressionsserie nicht durchgeführt werden.

3.1.8 Kompressions-Messserie 5

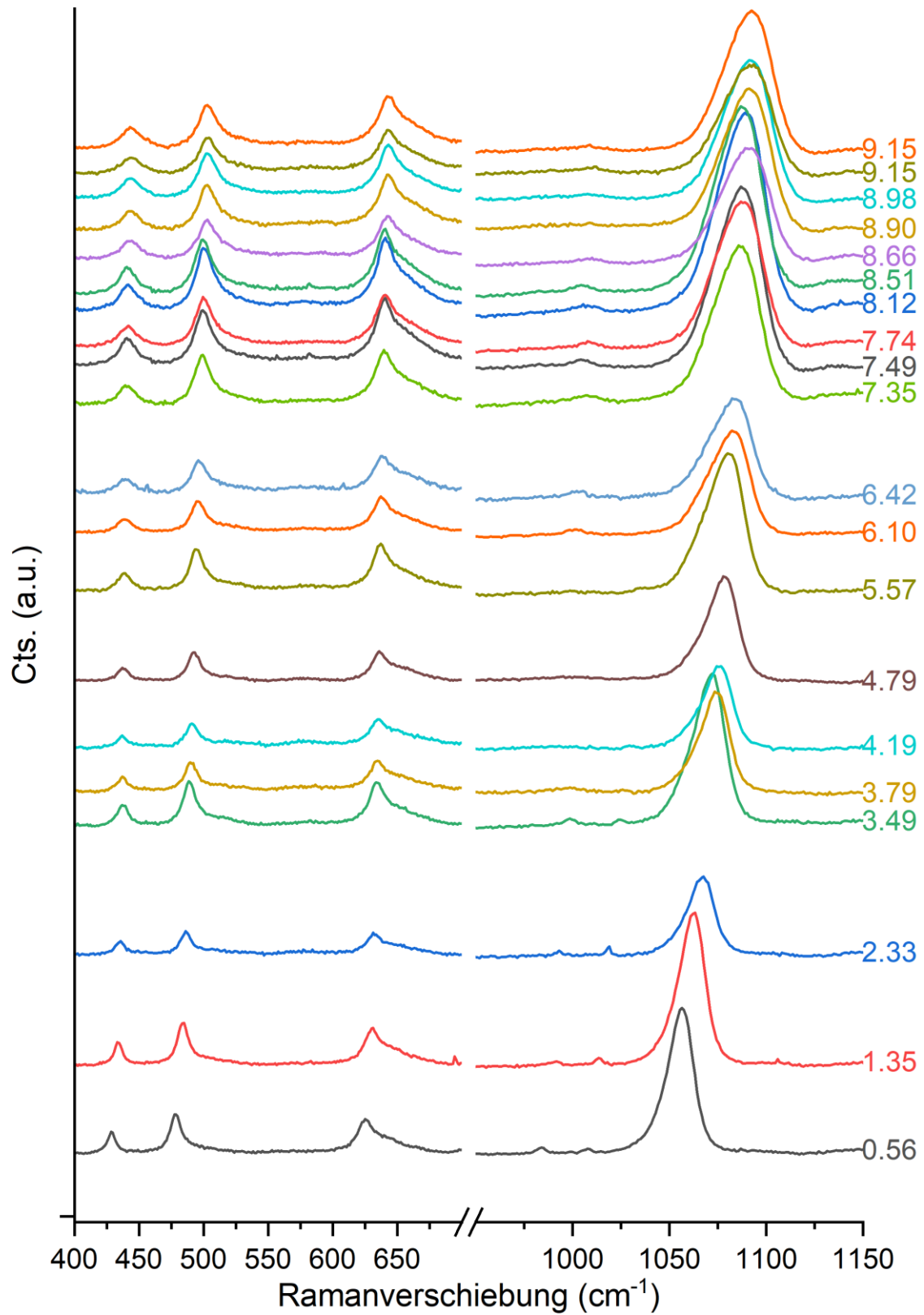


Abbildung 29: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 5 eines in Neon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

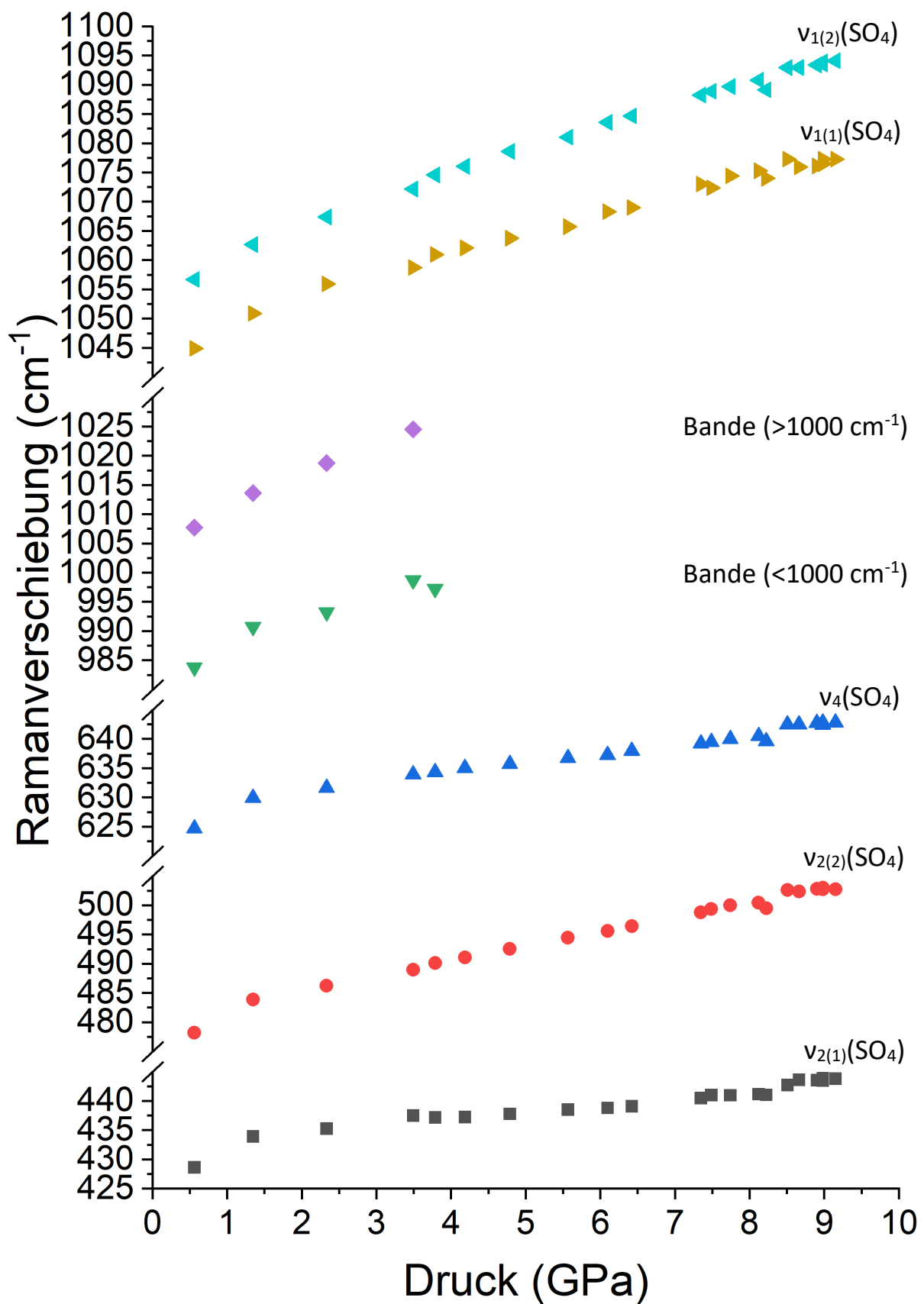


Abbildung 30: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 5 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

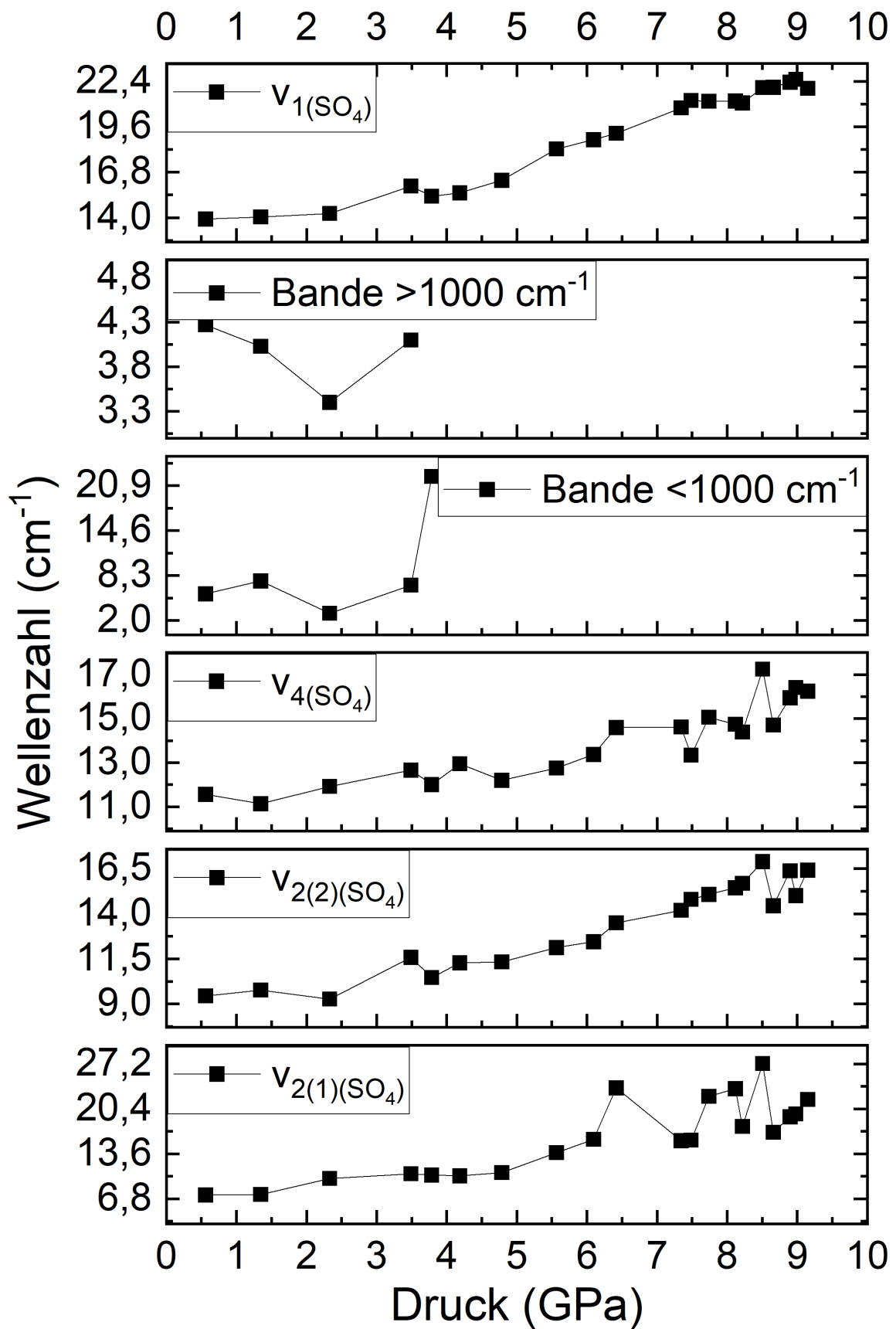


Abbildung 31: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 5

Da die vorherige Messserie nur in Teilen erfolgreich war, wurde eine zweite Serie in Neon durchgeführt. Bei diesen Messungen konnten erstmals beide Banden bei 1000 cm^{-1} sowohl im Bereich über und unter 1000 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Banden konnten allerdings nur bis zu einem Druck von $\sim 3,8\text{ GPa}$ verfolgt werden. Höhere Drücke weisen zwar teilweise Hinweise auf die Anwesenheit dieser 1000 cm^{-1} Banden auf, aufgrund der schlechten Signalqualität konnten diese jedoch nicht sinnvoll ausgewertet werden. Neben dem Auftreten beider Banden bei 1000 cm^{-1} liefert diese Messung keinerlei neuartigen Erkenntnisse. Sowohl die Banden-Positionen als auch die Halbwertsbreiten zeigen dieselben Trends wie sämtliche früheren Messungen. Sowohl die Bandenlage als auch Halbwertsbreiten Trends zeigen erneut einen linearen Trend, mit Ausnahme der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Doppel-Bande welche erneut eine Zunahme in der Steigung der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Halbwertsbreite ab einem Druck von $\sim 3,5\text{ GPa}$ aufweist.

Da es einmal mehr zur Fragmentation des Kristalls während der Messung kam und die Bildqualität des Mikroskops keine klare Positionsbestimmung ermöglichte, konnte nicht sichergestellt werden, dass stets derselbe Messpunkt angesprochen wurde.

3.1.9 Dekompressions-Messserie 5

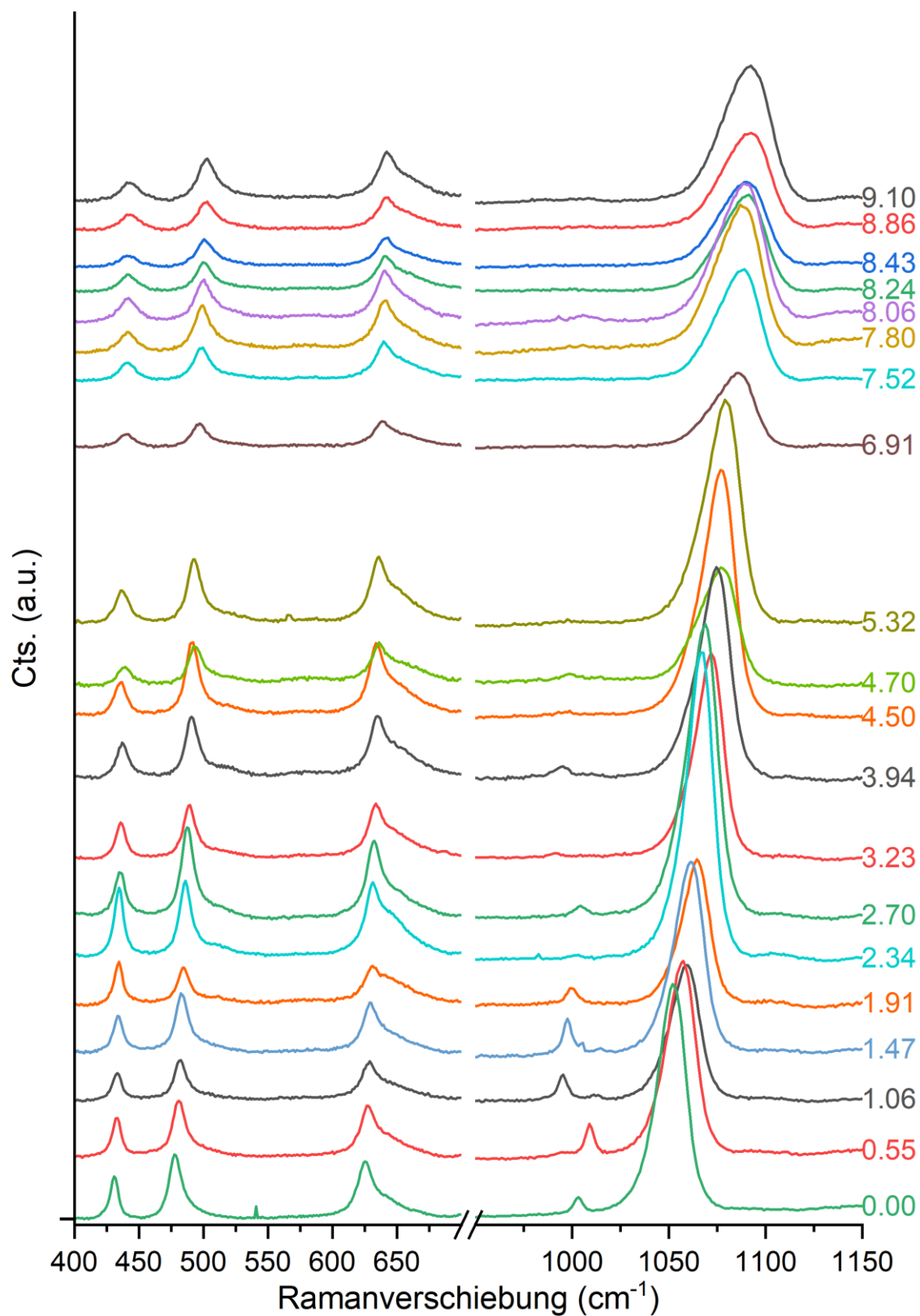


Abbildung 32: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 5 eines in Neon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm^{-1} und 950 – 1150 cm^{-1} Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen

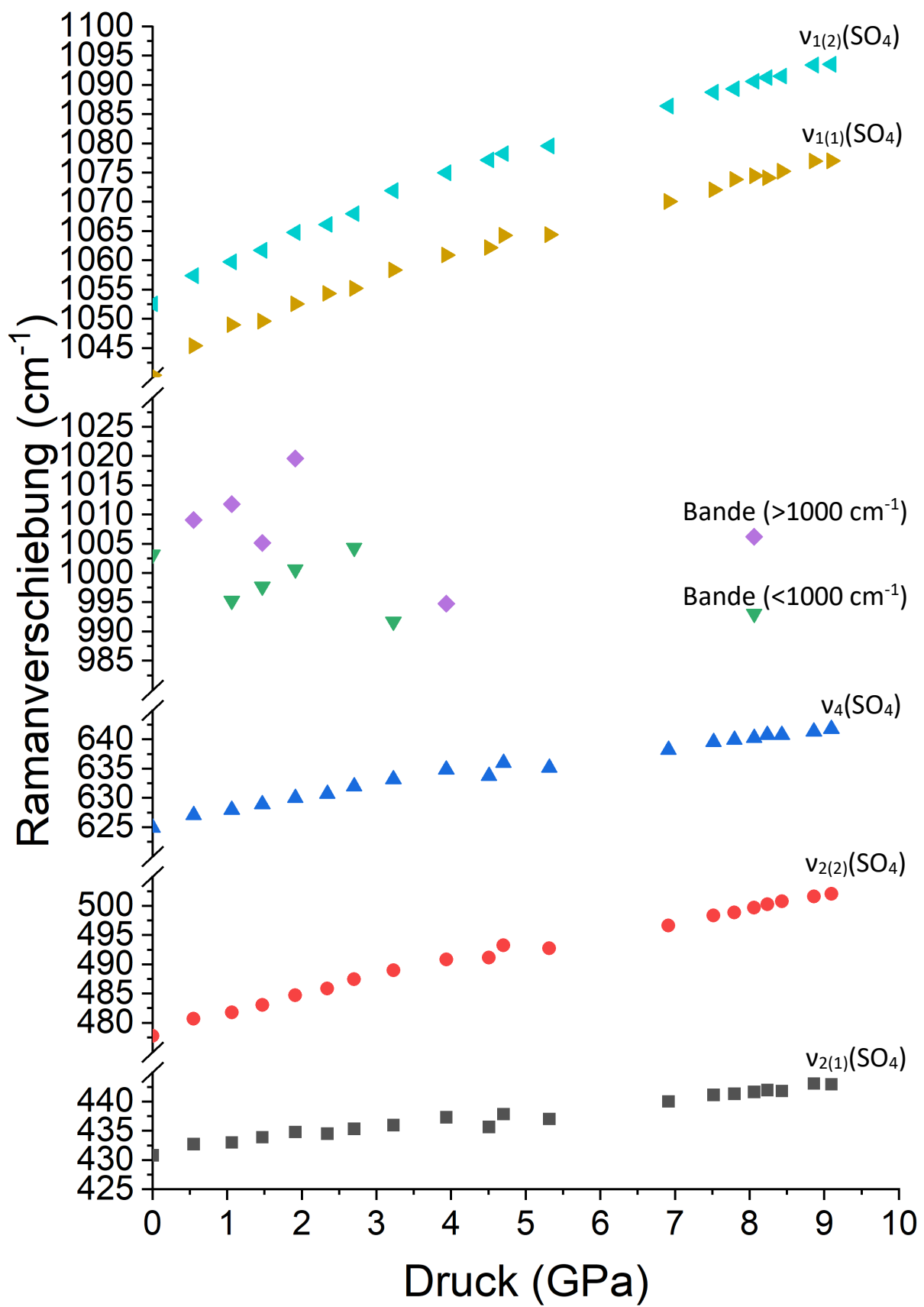


Abbildung 33: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 5 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2

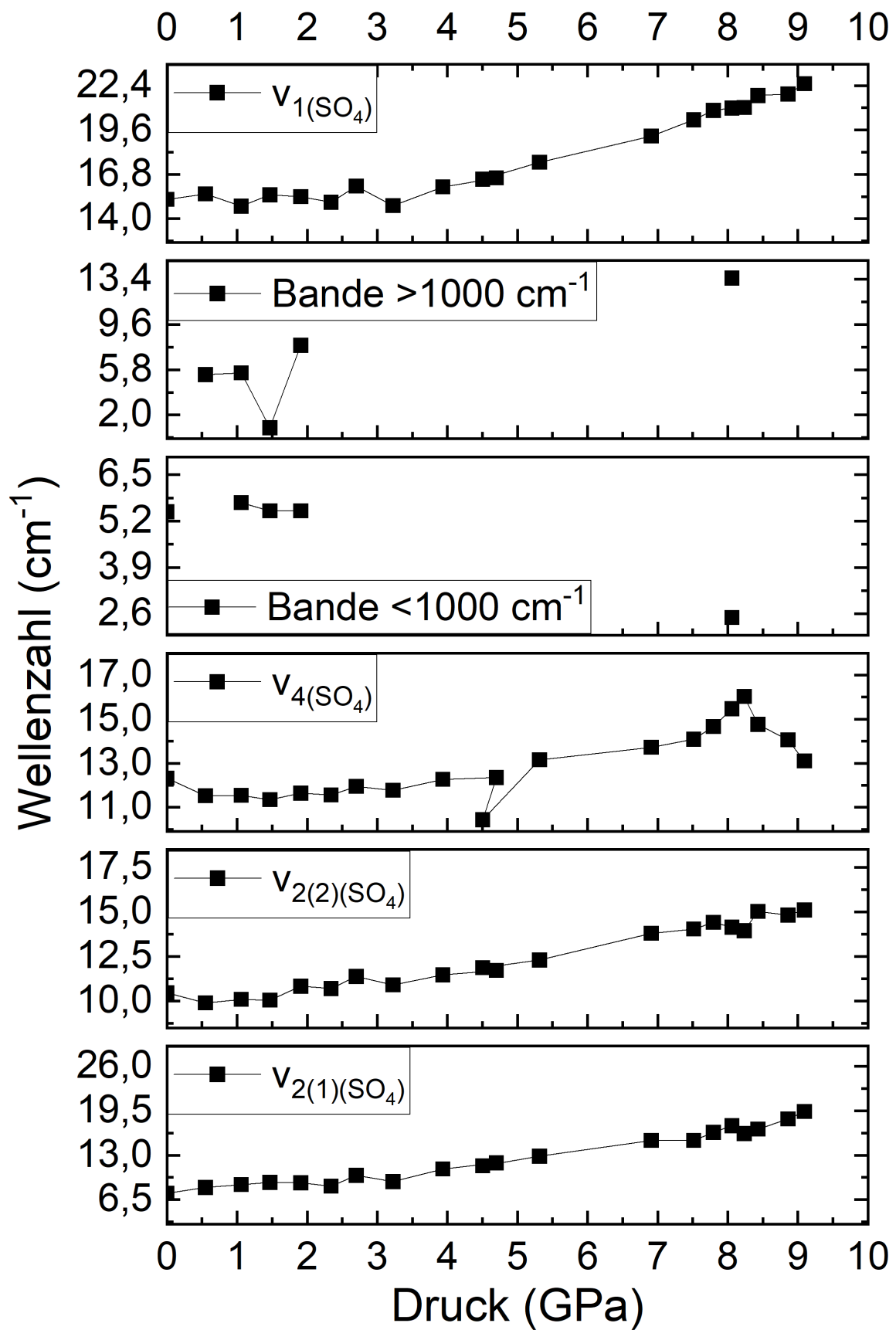


Abbildung 34: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 5

Aufgrund der Fragmentation des Kristalls gestaltete sich diese Dekompressionsserie als ausgesprochen schwierig. Zwar ist die Qualität der Spektren sehr hochwertig, aufgrund der zuvor erwähnten Schwierigkeiten kam es zu teilweise nicht kompatiblen Ergebnissen. Dies ist vor allem auffällig, wenn man die Lage der Bande bei $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ betrachtet, welche bei dieser Messung an mehreren Punkten in der Messung vorliegt. Der Grund hierfür mag die unterschiedliche Orientierung einzelner Kristallfragmente sein. Außer dieser Eigenschaften sind erneut die bisher gemachten Beobachtungen über das Verhalten der Bandenpositionen und der Halbwertsbreite bestätigt worden, nämlich ein linearer Verlauf und die Abnahme der Steigung der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Halbwertsbreite ab einem Druck unter $\sim 3,5$ GPa.

4 Diskussion

4.1 Hochdruck-Raman-Spektren

Die Ergebnisse sämtlicher Raman Messserie ergeben ein weitestgehend konsistentes Bild. Zwar gibt es teilweise erkennbare Unterschiede in den Steigungen der Trendlinien gleicher Banden, dies ist aber zu erwarten, da selbst in einem einzelnen Syntheseansatz unterschiedliche Konzentrationen an Magnesium in den Kristallen vorliegen. Neben dem variablen Besetzungsgrad an der Magnesiumposition ist auch dahingehend die Orientierung der Kristalle entscheidend für die Form der Spektren. Zu Beginn der Messungen wurde noch angenommen, dass aufgrund der weitestgehend idiomorphen Form der Kristalle stets entlang derselben Fläche gemessen wurde, ohne die Polarisierung des Spektrometers zu beachten. Ebenso führt der Bruch einer einzelnen Kristallprobe oftmals dazu, dass, aufgrund der veränderten Orientierung der Fragmente, einige zuvor nicht beobachtbare Banden messbar wurden. Insbesondere gilt dies für die Bande bei $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, welche in Dekompressions-Serie 5 an mehreren bestimmten Positionen aufzutreten scheint. Dass die Orientierung eine wesentliche Rolle in der Form der Spektren hat, ist auch erkennbar beim Vergleichen der Intensität der einzelnen $\nu_2(\text{SO}_4)$ Banden, wobei meist entweder $\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$ oder $\nu_{2(2)}(\text{SO}_4)$ ein intensiveres Signal aufweist. Das Vorhandensein einer $\nu_1(\text{SO}_4)$ Duplette ist eine sehr ungewöhnliche Beobachtung. $\nu_1(\text{SO}_4)$ -Banden werden typischerweise mit der symmetrischen Streckschwingung eines Koordinationspolyeders assoziiert, weshalb diese bei maximal möglicher tetragonaler Symmetrie für gewöhnlich nur eine Schwingungsbande aufweisen. Dass MSHS (5/8) mindestens zwei solche Banden aufweist, kann mit dessen Struktur erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 1.2 besprochen, sind die Sulfat-Tetraeder von vier O(1)-Atome koordiniert, zusätzlich dazu koordinieren diese je nach Besetzungsgrad der angrenzenden Oktaederketten ein oder zwei Magnesium-Atome (Siehe Abb. 35). Wenn nun also Sulfat-Tetraeder an einer oder mehreren Positionen mit einem solchen dreifach koordinierten O(1)-Atom verbunden sind, kommt es augenscheinlich zu Auswirkungen auf die Form der Schwingungsbanden. Möglicherweise ist darin auch die Erklärung für die nicht auswertbaren Auxiliar-Banden, welche sich direkt neben den $\nu_{2(2)}(\text{SO}_4)$ und $\nu_4(\text{SO}_4)$ befinden, zu finden.

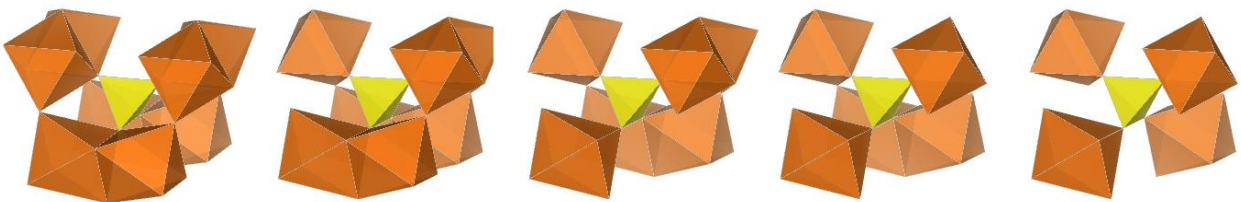


Abbildung 35: Mögliche Besetzungen der Magnesium-Oktaeder (Orange) an einen zentralen Sulfat-Tetraeder (Gelb); von links nach rechts nimmt der Besatz der umgebenden Magnesium-Oktaeder ab

4.2 Hinweise für eine mögliche Phasentransformation

Die Bestimmung einer möglichen Phasentransformation von MSH aus den Raman-Spektren gestaltet sich als ausgesprochen schwierig, da sowohl keinerlei verwertbare Spektren im niederfrequenten Bereich ($100 - 300 \text{ cm}^{-1}$) als auch die H_2O und OH Schwingungen ($2500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) vorliegen. Die mit den Oktaeder assoziierten Schwingungen zeigten im Fall von MSH (1/2) eine zusätzliche Bande ab einem Druck von $\sim 2,7 \text{ GPa}$, welche auf eine Phasentransformation hindeutet (Meusbürger et al., 2020). Dies war die einzige messbare Veränderung in den Raman-Spektren außerhalb der H_2O Banden, welche ab einem Druck von $\sim 2,7 \text{ GPa}$ eine Umkehr des druckabhängigen Trends aufweist (Meusbürger et al., 2020). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei anderen Kieserit-Phasen zu beobachten. Cobaltkieserit ($\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zeigt ein ähnliches Verhalten bei der druckinduzierten Phasentransformation, mit dem Erscheinen einer zusätzlichen Raman-Bande im Bereich der Oktaeder-Schwingungen ab einem Druck von $\sim 2,5 \text{ GPa}$ (Wildner et al., 2020). Ebenso zeigt Szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ein Kieserit-Typ Mineral ein ähnliches Verhalten bei einer Phasentransformation um $\sim 6,1 \text{ GPa}$ (Meusbürger et al., 2019).

Obwohl keinerlei vergleichbare spektrale Änderungen in diesem kritischen Bereich beobachtet werden konnten, zeigen sich doch gewisse Veränderungen in den Spektren. In sämtlichen Dekompressions-Serien in Argon konnte das Erscheinen einer der beiden Banden bei $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ab einem Druck von $\sim 3,5 \text{ GPa}$, beobachtet werden. Der Grund, weshalb diese Banden nicht konsistent an exakt derselben Position auftreten, mag einmal mehr an den unterschiedlichen Besetzungsgraden der Oktaeder-Positionen innerhalb der einzelnen Proben und möglicher Orientierungsunterschiede der einzelnen Kristalle liegen, wie bereits früher erwähnt wurde. Das Erscheinen dieser Bande geht des Weiteren auch stets mit der Zunahme der Steigung der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Banden, Halbwertsbreiten und einer klaren Aufspaltung der Bandenpositionen einher. Ein derartiges Verhalten konnte auch bei der Phasentransformation, der Kieserit-Phase Dwornikit von β - zu γ - $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab einem Druck von $\sim 6,5 \text{ GPa}$ beobachtet werden, die sich durch das Aufspalten der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande zeigte (Ende et al., 2020). Neben der ersten Veränderung der Spektren bei $3,5 \text{ GPa}$ zeigte sich auch ab einem Druck von $\sim 8 \text{ GPa}$, dass die so vorhandenen Banden bei $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ verschwinden und der Verlauf der Banden-Positionen in diesem Bereich einen geringfügigen Sprung zu geringeren Steigungen aufweist, wie in Kompressions-Messung 1, 2 und 5 ersichtlich ist. Dieser mögliche Hinweis auf eine Transformation ist nicht eindeutig zuzuordnen, da die Datenlage über 8 GPa nicht ausreichend ist, um eine solche klar zuordnen zu können.

Eine denkbare Phasentransformation zweiter Ordnung von α - zu β -MSH bei $\sim 3,5 \text{ GPa}$ scheint durchaus in dem zu erwartenden Bereich für die untersuchte Phase MSH (5/8) zu liegen, da MSH (1/2) eine Phasentransformation bei $\sim 2,7 \text{ GPa}$ aufweist (Meusbürger et al., 2019). Die zweite mögliche Phasentransformation bei $\sim 8 \text{ GPa}$ ist jedoch aktuell rein spekulativ, da nicht ausreichend Datenpunkte

vorliegen, um diese nachweisen zu können. Für eine exakte Bestimmung der möglichen Phasentransformationen, sowie deren genaue Position, sind jedoch Strukturdaten unabdingbar, welche nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

4.3 Argumente gegen eine mögliche Phasentransformation

Die postulierte Phasentransformation bei $\sim 3,5$ GPa, ist nicht wie im vorherigen Abschnitt diskutiert eindeutig belegbar. Zunächst ist die Verbreiterung der Halbwertsbreite der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Doppelbande mit dem Auseinanderwandern der beiden Bandenkomponenten zu erklären. Demnach würde es sich lediglich um einen Effekt beim Angleichen der Spektren handeln, welche zwei nahe beieinander liegenden Banden nur unzureichend differenzieren kann. Dies würde auch dazu führen, dass durch das Auseinanderwandern der Banden auch deren Halbwertsbreite zunimmt. Im Fall einer druckinduzierten Transformation von einer Niederdruck α - zu einer Hochdruck β -Phase würde auch ein deutlicherer Effekt bei anderen Banden zu erwarten sein. Die Veränderungen der Punktlagen hätte direkte Auswirkungen auf alle entsprechenden Spektren, nicht nur auf eine einzelne Bande. Im Falle von MSHS (1/2), welches die chemisch und strukturell nächste Phase darstellt, die bereits unter Hochdruck gemessen wurde, zeigt sich die Umwandlung eindeutig in Form des Aufspaltens von Banden im Raman-Spektrum gemäß der monoklinen Verzerrung des Gitters (Meusburger et al., 2020). Ein derartiges Verhalten konnte hier in diesem Fall nicht erkannt werden.

Das Auftreten der Banden um $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ in sämtlichen Dekompressions-Messungen ab einen Druck von $\sim 3,5$ GPa stellte zunächst ein gutes Indiz für das Auftreten einer Phasentransformation dar. Spuren dieser Banden konnten jedoch bis in Druckbereiche weit über der angenommen Phasentransformation gefunden werden. Obwohl deren Position nicht gemessen werden konnten, sollten diese im Falle einer Transformation zu β -MSHS nicht mehr auftreten. Neben sichtbarer Anwesenheit bei Drücken über 3,5 GPa traten diese Banden auch in Kompressions-Serie 1 und 5 vor dem Aufbringen von Druck in den Spektren auf. Dies sollte nicht möglich sein, wenn es sich hierbei um ein Indiz für eine Phasentransformation handelt. Auch MSHS (1/2) weist eine vergleichbare Bande bei $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche offensichtlich abhängig von der Kationenbesetzung der Oktaeder-Positionen variiert (Talla & Wildner, 2019; Talla et al., 2020). Da sich die Spektren von Kieserit-Typ und Caminit-Typ Strukturen ansonsten auch sehr stark gleichen, ist auch hier davon auszugehen, dass es sich um dieselbe Bande handelt. Bei dieser Bande handelt es sich vermutlich um eine Kombinations- oder Obertonschwingung, da weder Oktaeder- noch Sulfatschwingungen in diesem Bereich auftreten. Mit unterschiedlicher Kationenbesetzung in den Oktaeder-Positionen scheint diese Bande allerdings zu variieren, weshalb sie zur Charakterisierung Kieserit-Typ Minerale genutzt werden kann. So zeigt ein höherer Gehalt an Fe^{2+} eine Tendenz zu niedrigeren Raman-Verschiebungen (Talla & Wildner, 2019) wohingegen ein höherer Gehalt an Ni^{2+} zu einer Zunahme der Wellenzahl führt (Talla et al., 2020). Diese

Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass diese Bande in direkter Verbindung zu den Kationenradien und Bindungsabständen der Oktaeder-Position stehen. Im Falle von verschiedenen MSH Varianten zeigt sich, dass die Bindungslängen der Magnesium-Oktaeder mit zunehmenden Besetzungsgrad abnehmen (Keefer et al., 1980; Yamnova et al., 1989; Fleet & Knipe, 1997).

Dass in Dekompressions-Messung 5 insgesamt drei unterschiedliche Verläufe für diese Banden gefunden wurden, liegt nahe anzunehmen, weil diese in direkter Verbindung mit der Besetzung benachbarter Magnesium-Oktaeder stehen dürfte. Insgesamt kann jedes Magnesium aufgrund variabler Besetzung jeweils keinen oder einen Nachbarn innerhalb einer Kette aufweisen, was zusammen mit der Anordnung der Sulfat-Tetraeder mehrere Kombinationsmöglichkeiten ergibt (siehe Abb. 35). Die Abhängigkeit vom Besetzungsgrad der Oktaeder-Positionen kann somit auch erklären, weshalb die $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande als breite Bande mit vermutlich zwei Bandenkomponenten auftritt, obwohl theoretisch für ideale Symmetrievoraussetzungen nur eine solche Bande im unverzerrten Tetraeder vorhanden sein sollte.

Eine thermisch bedingte Transformation in eine (meta)stabile Tieftemperaturphase kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da es keine kritischen Unterschiede zwischen den Messserien in Argon und Neon gab. Anhand der in den letzten beiden Punkten besprochenen Argumenten wird eine Phasentransformation, im Druckbereich bis 10 GPa für wenig wahrscheinlich erachtet. Allerdings wären detailliertere Untersuchungen der Zellparameter notwendig um diese Schlüsse endgültig bestätigen zu können.

4.4 Strukturelle Stabilität der Caminit Struktur

Der Grund für die hohe Druckbeständigkeit von MSH (5/8) lässt sich auf die vorliegende Kristallstruktur beziehen. Die flächenverknüpften MgO_6 -Oktaederketten, welche in Richtung sowohl der a- als auch b-Achse verlaufen, besitzen aufgrund der topologischen Flächenverknüpfung eine scheinbar sehr hohe Resistenz bezüglich allfälliger Deformation. Nach aktuellem Stand ist der Caminit Strukturtyp der einzige, welche derartige flächenverknüpfte Magnesium-Oktaeder-Ketten aufweist. Um die hohe Druckbeständigkeit besser erklären zu können, werden einige chemisch bzw. strukturell naheverwandte Phasen im Folgenden näher betrachtet.

Zunächst wird hierfür das Mineral Brucit herangezogen, da dies einerseits im Chemismus von MSH zu finden ist und die kantenverknüpften Magnesium-Oktaeder-Schichten ein mögliches Analog zu den Magnesiumketten darstellt. Brucit besteht aus Schichten kantenverknüpfter MgO_6 Oktaedern mit OH-Gruppen senkrecht darauf. Zwar gibt es bei Brucit Hinweise auf eine Transformation bei ~ 4 GPa, jedoch konnte diese nur anhand des Erscheinens einer weiteren Bande im Raman-Spektrum ermittelt und einer Veränderung der H-Atome zugeschrieben werden (Duffy et al., 1995; Ma et al., 2013). Die Kompressionsmechanismen von Brucit verändern sich erst ab einem Druck von ~ 10 GPa maßgeblich

(Nagai et al., 2000, Ma et al. 2013). Davor erfolgt die Kompressibilität hauptsächlich in Richtung der c-Achse wie auf Abbildung 36 zu erkennen ist (Jiang et al., 2006). Dieses Verhalten wird auf eine hohe mechanische Stabilität der Oktaeder-Schicht zurückgeführt. Bezogen auf Caminit könnte dieses Verhalten die hohe Druckfestigkeit in Richtung der a- und b- Achse erklären.

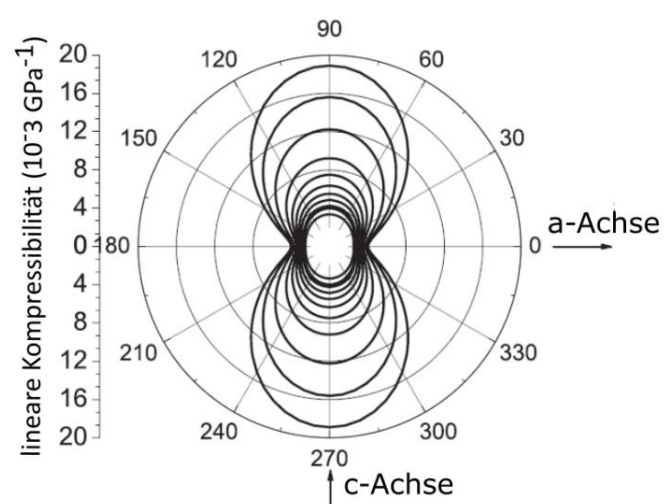
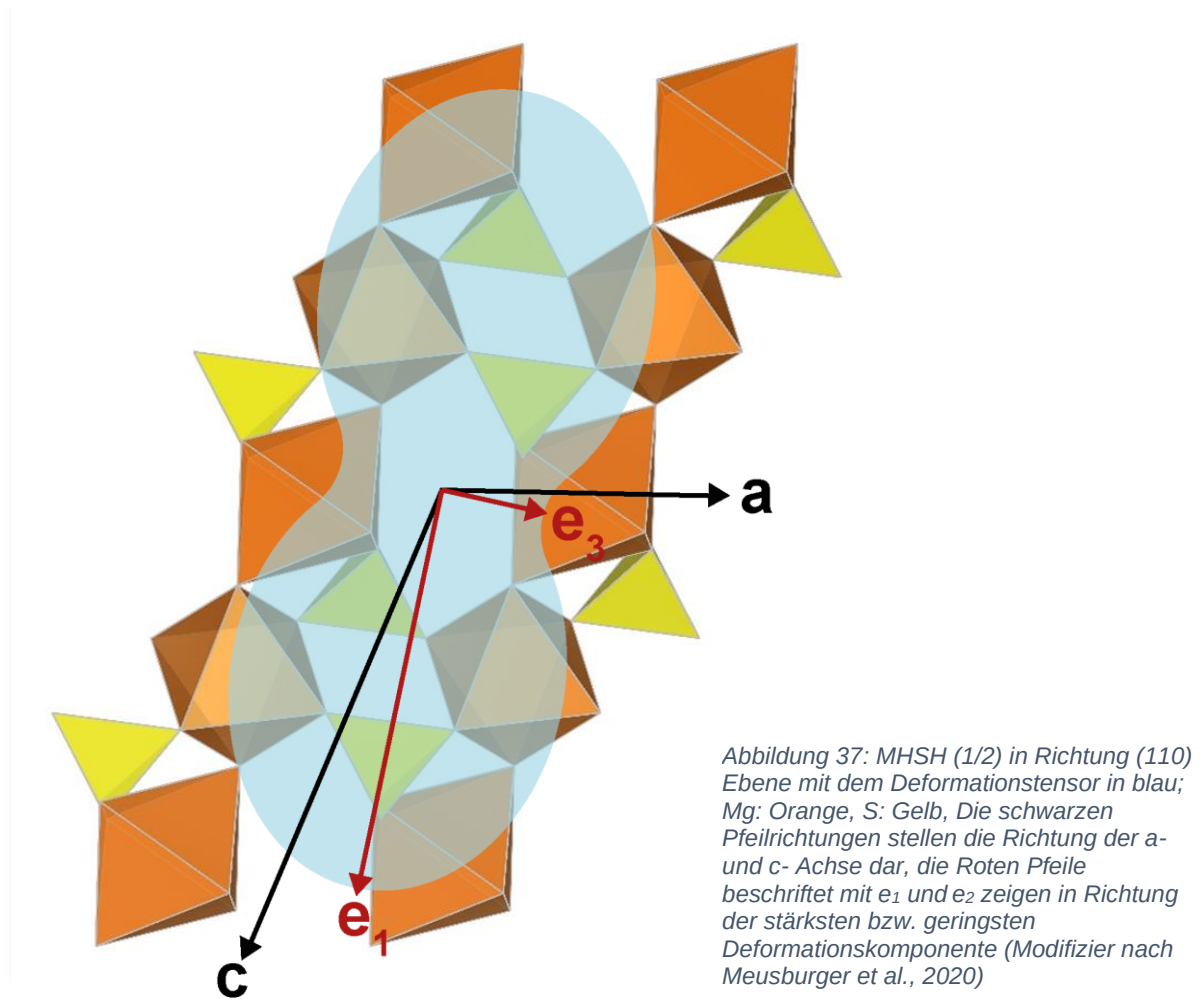


Abbildung 36: Anisotropie der linearen Kompressibilitätskurven in der Meridianebene bei Drücken von 1 bar, 1.1, 2.1, 3.5, 4.8, 6.1, 7.5, 8.8, 10.8, 12.4 und 14.6 GPa, von den äußeren bis zu inneren Kurven. (Modifiziert nach: Jiang et al., 2006)

Somit mag zwar die Stabilität der Caminit Struktur in Richtung der a- und b- Achse ausreichen, nicht jedoch in Richtung der c- Achse erklärt werden können. Es liegt zwar nahe

anzunehmen, dass erneut die hohe Stabilität der Magnesium-Oktaeder-Ketten einen wesentlichen Beitrag liefern mögen. Da keine Strukturdaten für Caminit in Hochdruckbedingungen vorhanden sind, ziehen wir erneut eine analoge Phase heran, in diesem Fall eines der Endglieder der Mischkristallreihe MSH (1/2) und dessen strukturell äquivalente Phasen Szomolnokite ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Dwornikite ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Cobaltkieserite ($\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Diese wurden bereits ausführlich bis auf 10 GPa auf ihr Hochdruckverhalten untersucht, wobei sich zeigte, dass alle eine offensichtlich strukturell dispersive Phasentransformation thermodynamischer zweiter Ordnung von monokliner ($C2/c$) zu triklinen ($P\bar{1}$) Symmetrie durchlaufen (Meusburger et al., 2019; Meusburger et al., 2020; Ende et al., 2020; Wildner et al., 2021). Im Fall vom MSH (1/2) erfolgt diese Transformation bei 2,72 GPa, sodass durch das Wegfallen von Symmetrieelementen die Oktaeder-Ketten zu verkippen beginnen, was zu einer Verdopplung der unabhängigen Positionen von Magnesium und Sauerstoff führt. Allerdings bleibt die Position und Form der SO_4 -Tetraeder weitgehend erhalten, lediglich seine Orientierung ändert sich durch eine leichte Verkipfung (Meusburger et al., 2020). Wie auf Abbildung 37 zu erkennen, ist die höchste Deformation in Richtung der Magnesiumketten orientiert und die niedrigste annähernd in Richtung der a-Achse (Meusburger et al., 2020). Umgelegt auf Caminit würde dies bedeuten, dass durch die Erhöhung des Magnesiumgehalts in der Struktur und die damit verbundenen Flächenverknüpfungen der Magnesium-Atome, der Widerstand der Oktaeder gegenüber Deformation im Vergleich zu Kieserit erhöht wird.



4.5 Implikationen zur planetaren Geologie

4.5.1 Mars

Mit der Anwesenheit von Kieseriten auf dem Mars (Roach et al., 2010) ist das chemische Milieu gegeben, um ebenso die Anwesenheit der chemisch stabileren Phase LH-Kieserit zu ermöglichen (Wang et al., 2009). Caminit könnte sich auf der Marsoberfläche durch Entwässerung von höher hydrierten Phasen wie Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Hexahydrit ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Starkeyit ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bilden (Wang et al., 2011), wobei dies sowohl durch Reduktion der umgebenden relativen Luftfeuchtigkeit (Wang et al., 2011) als auch durch thermische Behandlung (Jamesson et al., 2014) auftreten kann. Wenn eine allfällige Hochdruckphase von Caminit vorliegen sollte, so würde diese nur in Impakt Kratern auftreten, da die dort auftretenden Drücke groß genug wären, um eine entsprechende Phasentransformation zu ermöglichen (Stöffer et al., 1991). Ob diese schockmetamorphe Caminit- Phase auch unter normalen Bedingungen stabil ist, kann zum aktuellen Zeitpunkt nicht gesagt werden.

4.5.2 Eismonde

Die Frage über die Stabilität von Caminit ist besonders relevant für die Fragestellung zur Zusammensetzung der jovianischen Eismonde. So konnten auf der Oberfläche von Europa aktuell nur Epsomit, in Form eines als Strahlungsprodukt entstanden, durch ein kosmisches Bombardement von Sulfat Radikalen nachgewiesen werden (Brown & Hand, 2013). Die Voraussetzungen für andere Magnesium-Sulfate im Inneren des Mondes bleiben somit allerdings immer noch erhalten. Berechnungen über die Zusammensetzung des europäischen Ozeans legen nahe, dass dieser eine deutlich höhere Konzentration an Na, Mg, S, Ca und K als der irdische aufweist (Zolotov & Shock, 2001), wodurch die Bildung von Caminit begünstigt werden würde. Zwar ist im Falle Europas nicht klar, ob es ebenfalls hydrothermale Vulkansysteme am Grund von Europas Ozean vorliegen, Berechnungen anhand von Gezeitenheizung legen diesen Schluss allerdings nahe (Greeley et al., 2004). Somit liegt es nahe Caminit in die Betrachtung des dort vorliegenden chemischen Systems miteinzubeziehen. Der Druck im Inneren der jovianischen Eismonde Europa, Ganymed und Callisto überschreitet nicht den untersuchten Druckbereich von bis zu 10 GPa, (siehe Abb. 38) (Sohl et al., 2001). In diesem Bereich konnte hier keinerlei Hochdruckphase identifiziert werden, weshalb für die weitere Modellierung dieser Himmelskörper, Caminit als stabil betrachtet werden kann.

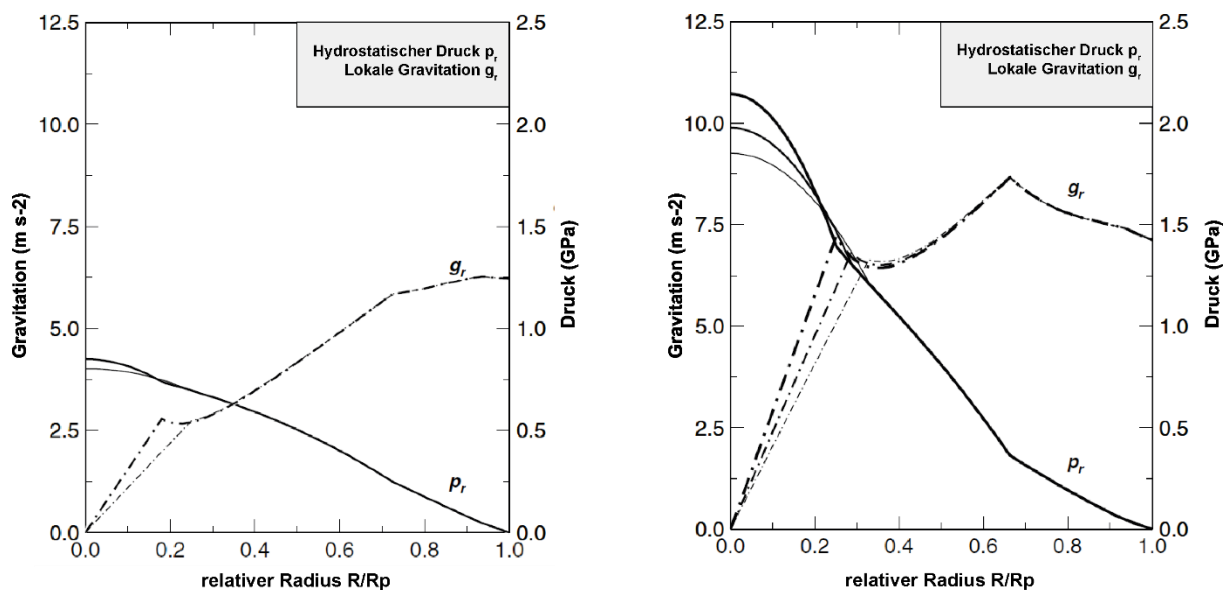


Abbildung 38: Druckgradient von Callisto (links) und Ganymed (Rechts); die Lineien stellen unterschiedliche Kernzusammensetzungen; Callisto: normale Linie: 50 wt-% Fe & 50 wt-% Olivin, dünne Linie: 100 wt-% Olivin; Ganymed: dicke Linie: 100 wt-% Fe, normale Linie: 50 wt-% Fe & 50 wt-% FeS, dünne Linie: 100 wt-% FeS (Modifiziert nach Sohl et al., 2001)

5 Zusammenfassung

Aufgrund der unzureichenden Qualität der in für diese Studie verfügbaren Einkristalle, konnten in dieser Arbeit lediglich spektroskopische Daten und keine in-situ Röntgenstrukturdaten bestimmt werden, was die eindeutige Identifikation einer möglichen Phasentransformation schwierig gestaltete. So zeigt zwar der Verlauf der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Bande eine Aufspaltung bei $\sim 3,5$ GPa, in sowohl der Kompressions- als auch der Dekompressions- Serien, erkennbar am Verhalten der Halbwertsbreite. Dies ist allerdings mit der zunehmenden Divergenz in der Position der $\nu_1(\text{SO}_4)$ Duplette zu erklären. Das Auftreten einer oder mehrerer zusätzlichen Banden bei $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ während der Dekompressions-Messungen ab einem Druck von $\sim 3,5$ GPa erschien zunächst ebenfalls als zusätzlicher Hinweis für eine solche Transformation zu sein. Da diese Banden jedoch auch noch bei Drücken von bis zu 7,36 GPa noch messbar und selbst bis 9,82 GPa noch zu erkennen waren, kann davon ausgegangen werden, dass sie keinen Hinweis für eine Transformation darstellen. In Messserie 5, während der Kristall zerbrach, war diese Bande je nach Messpunkt mehr oder weniger stark ausgeprägt, was auf einen deutlichen Orientierungseffekt und nicht auf eine Strukturelle Transformation schließen lässt. Ob das kryogen geladene Argon zu einer zusätzliche Tieftemperatur-Transformation bei MSHS beiträgt und diese stabil oder metastabil als Zwischenphase existiert, konnte nicht gezeigt werden. Da MSHS (1/2) jedoch keine solche Transformationen durchläuft, ist nicht davon auszugehen (Talla & Wildner, 2019; Talla et al., 2020; Talla et al., 2023).

6 Referenzen

6.1 Literatur

- Arnold, M.; Sheppard, S. M. F. 1981. East Pacific Rise at latitude 21 degrees N; isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur. *Earth and Planetary Science Letters*, 56, 148–156
- Bassett, W. A. 2009. Diamond anvil cell, 50 th birthday. *High Pressure Research*, 29(2), 163–186.
- Benton, C. C.; Van Hart, D. C., 1980. The salts of Mars. *Icarus*, 45(2), 370–378
- Bischoff, J. L.; Rosenbauer, R. J. 1983, A note on the chemistry of seawater in the range 350°–500°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1), 139–144
- Bullen, K. E. 1936 The Variation of Density and the Ellipticities of Strata of Equal Density Within the Earth, *Geophysical Supplements to the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 3 (9), 395–401
- Carl, E. -R.; Mansfeld, U.; Liermann, H.-P.; Danilewsky, A.; Langenhorst, F.; Ehm, L.; Trullenque, G.; Kenkmann, T. 2017. High-pressure phase transitions of alpha - quartz under nonhydrostatic dynamic conditions; a reconnaissance study at PETRA III. *Meteoritics & Planetary Science*, 52(7), 1465–1474
- Chijioke, A. D.; Nellis, W. J.; Soldatov, A.; Silvera, I. F. 2005. The ruby pressure standard to 150 GPa. *Journal of Applied Physics*, 98(11), 114905
- Clark, B. C.; Baird, A. K.; Weldon, R. J.; Tsusaki, D. M.; Schnabel, L.; Candelaria, M. P., 1982. Chemical composition of Martian fines. *Journal of Geophysical Research*, 87(B12), 10059–10067
- Deepthi, K.; Natesan, U.; Muthulakshmi, A. L.; Ferrer, V. A.; Venugopalan, V. P.; Narasimhan, S. V. 2015 Mineralogical Characterization in the Marine Environment of Kalpakkam, Southeast Coast of India. *Marine Georesources & Geotechnology*, 33(6), 496–503
- Duffy, T. S.; Meade, C.; Fei, Y.; Mao, H.-K.; Hemley, R. J. 1995 High-pressure phase transition in brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *The American Mineralogist*, 80(3-4), 222–230
- Ende, M.; Kirkkala, T.; Loitzenbauer, M.; Talla, D.; Wildner, M.; Miletich, R. 2020. High-Pressure Behavior of Nickel Sulfate Monohydrate: Isothermal Compressibility, Structural Polymorphism, and Transition Pathway. *Inorganic Chemistry*, 59(9), 6255–6266

- Fanale, F. P.; Li, Y. H.; de Carlo, E.; Farley, C.; Sharma, S. K.; Horton, K. 2001. An experimental estimate of Europa's "ocean" composition independent of Galileo orbital remote sensing. *Journal of Geophysical Research*, 106(E7), 14595–14600
- Feldman, W. C.; Prettyman, T. H.; Maurice, S.; Plaut, J. J.; Bish, D. L.; Vaniman, D. T.; Mellon, M. T.; Metzger, A. E.; Squyres, S. W.; Karunatillake, S.; Boynton, W. V.; Elphic, R. C.; Funsten, H. O.; Lawrence, D. J.; Tokar, R. L. 2004. Global distribution of near-surface hydrogen on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 109(E9), E09006–n/a.
- Fleet, M. E. Knipe, S. W. 1997. Structure of Magnesium Hydroxide Sulfate [2MgSO₄·Mg(OH)₂] and Solid Solution in Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate and Caminite. *Acta Crystallographica*, 53B, 358–363
- Gendrin, A.; Mangold, N.; Bibring, J.-P.; Langevin, Y.; Gondet, B.; Poulet, F.; Bonello, G.; Quantin, C.; Mustard, J. F.; Arvidson, R.; Le Mouelic, S. 2005. Sulfates in Martian layered terrains; the OMEGA/Mars Express view. *Science*, 307(5715), 1587–1591
- Grotzinger J.; Jordan T. 2017. *Allgemeine Geologie*. Springer-Verlag GmbH. 7. Auflage, Berlin: Springer Spektrum.
- Gutenberg, B. 1959. *Physics of the earth's interior*. Academic Press. 2.Auflage New York: Academic Press
- Haymon, R.M.; Kastner, M. 1986. Caminite; a new magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate mineral found in a submarine hydrothermal deposit, East Pacific Rise, 21 degrees N. *The American Mineralogist*, 71(5-6), 819–825
- Hochella, M. F.; Keefer, K. D; Bernard, H. W. S.; DeJong. 1983 The crystal chemistry of a naturally occurring magnesium hydroxide sulfate hydrate, a precipitate of heated seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11), 2053-2058.
- Hutton, C. 1778 An Account of the Calculations Made from the Survey and Measures Taken at Schehallien. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 68(0), 689-783
- Iitaka, T.; Hirose, K.; Kawamura, K.; Murakami, M. 2004. The elasticity of the MgSiO₃ post-perovskite phase in the Earth's lowermost mantle. *Nature*, 430(6998), 442–445

- Jamieson, J. C.; Lawson, A. W.; Nachtrieb, N. D. 1959. New Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns from Substances Exposed to High Pressure. *Review of Scientific Instruments*, 30(11), 1016–1019
- Janecky, D. R.; Seyfried, W. E. 1983. The solubility of magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate in seawater at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*. 283. 831-860
- Jiang, F.; Speziale S.; Duffy T. S.; 2006. Single-crystal elasticity of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, to 15 GPa by Brillouin scattering. *The American Mineralogist*, 91(11-12), 1893–1900
- Johnson, R. E.; Carlson, R. W.; Cooper, J. W.; Paranicas, C.; Moore, M. H.; Wong, M. 2002. Radiation effects on the surfaces of the Galilean satellites. *Jupiter, The Planet, Satellites and Magnetosphere*, 1, 485-512.
- Kargel, J. S. 1991. Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites. *Icarus*, 94(2), 368–390
- Kargel, J. S.; Kaye, J. Z.; Head, J. W.; Marion, G. M.; Sassen, R.; Crowley, J. K.; Prieto Ballesteros, O.; Grant, S. A.; Hogenboom, D. L. 2000. Europa's crust and ocean; origin, composition, and the prospects for life. *Icarus*, 148(1), 226–265.
- Keefer, K. D.; Hochella, M. F.; De Jong, B. H. W. S. 1981. The structure of the magnesium hydroxide sulfate hydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 1/3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, 37(5B), 1003–1006
- Keil, K.; Clark, B. C.; Baird, A. K.; Ill, P. T.; Rose, H. J. Jr. 1978. Zur Chemie der Marsoberfläche - Mineralogische und Petrologische Implikationen. *Die Naturwissenschaften*, 65(5), 231–238.
- Kerridge, H. R. M.; Haymon, R. M.; Kastner, M. 1983. Sulfur isotope systematics at the 21 degrees N site, East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters*, 66, 91–100
- Kruszewski, L.; Fabiańska, M. J.; Ciesielczuk, J.; Segit, T.; Orłowski, R.; Motyliński, R.; Kusy, D.; Moszumańska, I. 2018. First multi-tool exploration of a gas-condensate-pyrolysate system from the environment of burning coal mine heaps: An in situ FTIR and laboratory GC and PXRD study based on Upper Silesian materials. *The Science of the Total Environment*, 640-641, 1044–1071
- Ma, M.; Liu W.; Chen Z.; Liu Z.; Li, B. 2013. Compression and structure of brucite to 31 GPa from synchrotron X-ray diffraction and infrared spectroscopy studies. *The American Mineralogist*, 98(1), 33–40

- Mangold, N., Gendrin, A., Gondet, B., LeMouelic, S., Quantin, C., Ansan, V., Bibring, J.-P., Langevin, Y., Masson, P., & Neukum, G. 2008. Spectral and geological study of the sulfate-rich region of West Candor Chasma, Mars. *Icarus*, 194(2), 519–543
- Mao, H. K.; Bell, P. M. 1980. Design and operation of a diamond-window, high-pressure cell for the study of single-crystal samples loaded cryogenically. *Year Book- Carnegie Institution of Washington*, 79, 409–411.
- McCord, T. B.; Hansen, G. B.; Hibbitts, C. A. 2001. Hydrated salt minerals on Ganymede's surface; evidence of an ocean below. *Science*, 292(5521), 1523–1525
- McCord, T. B.; Orlando, T. M.; Teeter, G.; Hansen, G. B.; Sieger, M. T.; Petrik, N. G.; van Keulen, L. 2001. Thermal and radiation stability of the hydrated salt minerals epsomite, mirabilite, and natron under Europa environmental conditions. *Journal of Geophysical Research*, 106(E2), 3311–3319
- McKinnon, W.; Zolensky, M. E. 2003. Sulfate Content of Europa's Ocean and Shell: Evolutionary Considerations and Some Geological and Astrobiological Implications. *Astrobiology*, 3(4), 879–897
- Meusburger, J. M.; Ende, M.; Matzinger, P.; Talla, D.; Miletich, R.; Wildner M. 2020. Polymorphism of Mg-sulfate monohydrate kieserite under pressure and its occurrence on giant icy Jovian satellites. *Icarus*, 336.
- Meusburger, J. M.; Ende, M.; Talla, D.; Wildner, M.; Miletich, R. 2019. Transformation mechanism of the pressure-induced C2/c-to-P $\bar{1}$ transition in ferrous sulfate monohydrate single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 277, 240–252
- Miletich, R.; Allan D. R.; Kuhs, W. F.; 2000. High-pressure single-crystal techniques. *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, 41, 445–519
- Nagai, T.; Hattori T.; Yamanaka, T.; 2000. Compression mechanism of brucite; an investigation by structural refinement under pressure. *The American Mineralogist*, 85(5-6), 760–764
- Nakamura, R.; Ohtani, E. 2011. The high-pressure phase relation of the MgSO₄-H₂O system and its implication for the internal structure of Ganymede. *Icarus*, 211(1), 648–654
- Nasdala, L.; Smith, D.; Kaindl R.; Ziemann M. 2004. Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. *Notes in Mineralogy*, 6(7), 281-343

Oganov, A., R., & Ono, S., (2004). Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D'' layer. *Nature*, 430(6998), 445–448

Roach, L. H.; Mustard, J. F.; Swayze, G.; Milliken, R. E.; Bishop, J. L.; Murchie, S. L.; Lichtenberg, K. 2010. Hydrated mineral stratigraphy of Ius Chasma, Valles Marineris. *Icarus*, 206(1), 253–268

Ross N. L., Shu J. & Hazen, R. M. (1990). High-pressure crystal chemistry of stishovite. *The American Mineralogist*, 75(7-8), 739–747

Scheidl, K. S.; Kurnosov, A.; Trots, D. M.; Boffa Ballaran, T.; Angel, R. J.; Miletich, R. 2016. Extending the single-crystal quartz pressure gauge up to hydrostatic pressure of 19 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, 49(6), 2129–2137

Semprich, J.; Filiberto, J.; 2020. High-pressure metamorphic mineralogy of the Martian crust with implications for density and seismic profiles. *Meteoritics & Planetary Science*, 55(7), 1600–1614

Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. 1969. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallographic*, 25B, 925-946

Sheppard, R. Y.; Milliken, R. E.; Robertson, K. M. 2022. Presence of clay minerals can obscure spectral evidence of Mg sulfates: implications for orbital observations of Mars. *Icarus*, 383, 115083

Sohl, F.; Spohn, T.; Breuer, D.; Nagel, K.; 2002. Implications from Galileo Observations on the Interior Structure and Chemistry of the Galilean Satellites. *Icarus*, 157(1), 104–119

Stishov, S.M. 1995. Memoir on the discovery of high-density silica. *High Pressure Research*, 13(5), 245–280.

Stöffler, D.; Keil, K.; Edward, S. R. D. 1991 Shock metamorphism of ordinary chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3845-3867

Styr, M. M.; Brackmann, A. J.; Holland, H. D.; Clark, B. C.; Pisutha-Arnond, V.; Eldridge, C. S.; Ohmoto, H. 1981. The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude. *Earth and Planetary Science Letters*, 53(3), 382–390

Talla, D.; Balla, M.; Aicher, C.; Lengauer, C. L.; Wildner, M. 2020. Structural and spectroscopic study of the kieserite-dwornikite solid-solution series, (Mg,Ni)SO₄·H₂O, at ambient and low temperatures, with cosmochemical implications for icy moons and Mars. *The American Mineralogist*, 105(10), 1472-1489

Talla, D.; Gieser, G.; Wildner, M. 2023. Structural and spectroscopic study of the kieserite-type (Mg,Mn)SO₄·H₂O solid solution at ambient and low temperatures relevant to Mars and the icy moons of Jupiter and Saturn. *Icarus*, 401, 115583

Talla, D.; Wildner M. 2019. Investigation of the kieserite-szomolnokite solid-solution series, (Mg,Fe)SO₄·H₂O, with relevance to Mars; crystal chemistry, FTIR, and Raman spectroscopy under ambient and martian temperature conditions. *The American Mineralogist*, 104(12), 1732–1749

Thybo, H.; Artemieva, I. M.; Kennett, B. 2013. Moho: 100years after Andrija Mohorovičić. *Tectonophysics*, 609, 1–8

Wang, A.; Freeman J. J.; Jolliff, B. L. 2009. Phase transition pathways of the hydrates of magnesium sulfate in the temperature range 50°C to 5°C: Implication for sulfates on Mars. *Journal of Geophysical Research*, 114(E4), 1-28

Wang, A.; Freeman, J. J.; Chou, I.-M.; Jolliff, B. L. 2011. Stability of Mg-sulfates at –10°C and the rates of dehydration/rehydration processes under conditions relevant to Mars. *Journal of Geophysical Research*, 116(E12), 1-22

Wang, A.; Freeman, J. J.; Jolliff, B. L.; Chou, I-M. 2006. Sulfates on Mars; a systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24), 6118–6135

Wildner, M.; Ende, M.; Meusburger, J. M.; Kunit, R.; Matzinger, P.; Talla, D.; Miletich, R. 2021. CoSO₄·H₂O and its continuous transition compared to the compression properties of isostructural kieserite-type polymorphs. *Zeitschrift Für Kristallographie. Crystalline Materials*, 236(8), 225–237

Yamnova, N.A.; Pushcharovskii, D.Yu.; Apollonov, V.N. 1989 Crystal structure of the new natural magnesium sulfate Mg₃·(SO₄)₂·(OH)₂; *Vestnik Moskovskogo Universiteta*, Seriya 4: 44, p. 73-75

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Diagramm der Dichteverteilung (ρ) gegenüber der Besetzung des Oktaeders mit Mg in der Caminit-Struktur. Die durchgezogene Linie zeigt die Mischkristallreihe möglicher Zusammensetzungen in der Caminit-Struktur, modifiziert nach Hochella et al. (1983), dargestellt durch die allgemeine Formel $\text{MgSO}_x\text{Mg}(\text{OH})_{(1-2x)}\text{H}_2\text{O}$, wobei $0 < x < 0,5$. [Siehe Hochella et al. (1983) für die Herleitung dieser Formel.]; Abbildung modifiziert nach Haymon & Kastner (1986).....	3
<i>Abbildung 2: Einheitszelle von MSH (2/3) nach Keefer et al. (1980) mit Blick in Richtung der (100)-Ebene oben links, (010)-Ebene oben rechts, (001)-Ebene unten links; Schwefel: Gelb, Magnesium: Orange, Sauerstoff: Rot, Wasserstoff: Weiß; Magnesium-Positionen können abhängig vom Mg-Gehalt von OH⁻ und/oder H₂O Gruppe besetzt werden.....</i>	4
Abbildung 3: Links: Vergleich des Pulver Diagrammes von MSH mit Kieserit und LH-Kieserite im Bereich 10 - 70° 2 θ ; Rechts: Detail Aufnahme des Pulverdiagramms von MSH mit LH-Kieserit zwischen 25 - 29° 2 θ . (Wang et al., 2009; Darstellung: Talla pers. comm. 2023)	8
Abbildung 4: Bild von MSH-Kristallen aus den verwendeten Synthese-Ansätzen; aufgenommen mit der Leica Application Suite mit einem LEICA M165 C Mikroskop	12
Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Diamantstempelzelle ETH-Typ Zelle mit Detailaufnahme der Druckkammer.....	13
Abbildung 6: Verwendeter Aufbau eines doppelwandigen Gefäßes für das Argon-Laden	14
Abbildung 7: Autoklav, welcher für den Ladevorgang mit Neon genutzt wurde.....	14
Abbildung 8: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 1 eines in Argon geladenen MSH-Kristalles, im Bereich von 400 – 700 cm ⁻¹ und 950 – 1150 cm ⁻¹ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	17
Abbildung 9: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 1 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	18
Abbildung 10: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompression-Serie 1	19

Abbildung 11: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 1 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	21
Abbildung 12: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MHSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 1 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	22
Abbildung 13: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie1	23
Abbildung 14: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 2 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	25
Abbildung 15: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MHSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 2 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	26
Abbildung 16: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompression-Serie 2	27
Abbildung 17: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 2 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	29
Abbildung 18: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MHSH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 2 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	30
Abbildung 19: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 2	31
Abbildung 20: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 3 eines in Argon geladenen MHSH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	33

Abbildung 21: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSHH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 3 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	34
Abbildung 22: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 3	35
Abbildung 23: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 3 eines in Argon geladenen MSHH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	37
Abbildung 24: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSHH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 3 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	38
Abbildung 25: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 3.....	39
Abbildung 26: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 4 eines in Neon geladenen MSHH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	41
Abbildung 27: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSHH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 4 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	42
Abbildung 28: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 4	43
Abbildung 29: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Kompression-Serie 5 eines in Neon geladenen MSHH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	45
Abbildung 30: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSHH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Kompressions-Serie 5 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	46

Abbildung 31: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Kompressions-Serie 5	47
Abbildung 32: Grafische Darstellung der Raman-Spektren von Dekompression-Serie 5 eines in Neon geladenen MSHH-Kristalles, im Bereich von $400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ und $950 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ Raman-Verschiebung; jedes Spektrum ist mit seinem Druck in GPa versehen.....	49
Abbildung 33: Bandenpositionen der Sulfatschwingungsbanden von MSHH; Die Positionen wurden durch Auswertung der Raman-Spektren von Dekompressions-Serie 5 bestimmt, Zuordnung der Banden erfolgte nach der Einteilung von Tabelle 2	50
Abbildung 34: Halbwertsbreiten der Sulfatschwingungsbanden, bestimmt aus Dekompressions-Serie 5	51
Abbildung 35: Mögliche Besetzungen der Magnesium-Oktaeder (Orange) an einen zentralen Sulfat-Tetraeder (Gelb); von links nach rechts nimmt der Besatz der umgebenden Magnesium-Oktaeder ab	53
Abbildung 36: Anisotropie der linearen Kompressibilitätskurven in der Meridianebene bei Drücken von 1 bar, 1.1, 2.1, 3.5, 4.8, 6.1, 7.5, 8.8, 10.8, 12.4 und 14.6 GPa, von den äußeren bis zu inneren Kurven. (Modifiziert nach: Jiang et al., 2006).....	57
Abbildung 37: MSHH (1/2) in Richtung (110) Ebene mit dem Deformationstensor in blau; Mg: Orange, S: Gelb, Die schwarzen Pfeilrichtungen stellen die Richtung der a- und c- Achse dar, die Roten Pfeile beschriftet mit e_1 und e_2 zeigen in Richtung der stärksten bzw. geringsten Deformationskomponente (Modifiziert nach Meusburger et al., 2020).....	58
Abbildung 38: Druckgradient von Calisto (links) und Ganymed (Rechts); die Lineien stellen unterschiedliche Kernzusammensetzungen; Calisto: normale Linie: 50 wt-% Fe & 50 wt-% Olivin, dünne Linie: 100 wt-% Olivin; Ganymed: dicke Linie: 100 wt-% Fe, normale Linie: 50 wt-% Fe & 50 wt-% FeS, dünne Linie: 100 wt-% FeS (Modifiziert nach Sohl et al., 2001).....	59

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kationenbesatz diverser Kieserit-Phasen mit deren dazugehörigen Ionenradien und den bestimmten Transformationsdrücken, Radien für IV-fach koordinierte Ionen von Oxiden nach Shannon & Prewitt (1969).....	6
Tabelle 2: Zuordnung der möglichen Sulfatschwingungsbanden mit ihre entsprechenden Raman-Verschiebung, Positionen stammen aus bereits bestimmten Raman-Spektren von Kieserit und zwei isostrukturellen Phasen.....	16
Tabelle 3: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 1	72
Tabelle 4: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 1	73
Tabelle 5: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 2	74
Tabelle 6: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 2	75
Tabelle 7: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 3	76
Tabelle 8: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 3	77
Tabelle 9: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 4	78
Tabelle 10: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 5	79
Tabelle 11: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 5 ...	80

Komp. 1	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V > 1000 cm ⁻¹		V < 1000 cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)		V ₁₍₂₎ (SO ₄)	
	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
1,72	435,70	9,40	485,40	11,00	502,70	28,00	632,00	12,80	646,80	64,00	1015,60	6,80			1052,50	1064,48	15,09	
2,14	435,50	9,30	486,10	11,10	504,30	23,70	631,90	13,10	647,90	44,80	1017,60	5,70			1053,83	1066,30	15,25	
2,92	436,50	9,60	488,90	13,17			633,50	13,30	652,20	53,30	1021,70	5,70			1056,69	1070,24	15,36	
3,65	437,70	10,60	489,90	10,10	498,00	34,20	634,70	11,40	646,80	43,10	1025,60	7,00			1059,39	1073,58	16,38	
4,17	437,90	10,40	491,20	10,40	502,00	14,80	635,60	13,00	650,80	43,40	1028,10	7,00			1060,89	1075,93	16,88	
4,74	438,90	10,80	492,60	11,30	505,50	19,70	637,10	13,70	652,30	54,20	1031,10	7,50			1062,63	1078,31	17,34	
5,50	439,80	11,00	494,40	12,40	508,50	19,00	638,00	14,30	655,10	45,50	1034,30	8,00			1064,73	1081,11	18,88	
6,04	439,90	11,10	495,60	11,70	506,50	25,80	639,00	14,80	658,80	52,00	1037,20	9,50			1067,59	1083,25	18,17	
6,48	440,40	11,20	496,30	11,90	508,00	23,00	639,60	14,70	657,40	49,00	1039,00	11,30			1067,54	1084,57	19,63	
7,04	442,30	12,70	498,90	13,30	513,30	35,10	641,30	14,10	658,30	59,80	1041,60	11,00			1069,99	1087,08	20,41	
7,36	443,20	11,00	500,10	12,60	512,30	24,50	642,60	14,20	653,70	57,00	1043,90	18,80			1072,23	1088,43	20,21	
8,63	444,10	14,10	504,30	17,40	541,00	63,50	644,60	15,10	656,20	65,10					1075,00	1092,26	21,86	
8,39	443,80	13,60	502,10	13,70	515,70	26,10	644,00	14,60	656,60	61,50					1074,39	1091,79	21,09	
8,14	442,90	14,80	502,90	18,40	569,00	107,90	643,10	13,30	653,30	53,70					1074,12	1090,77	21,02	
7,61	443,20	10,60	500,80	13,00	514,50	13,40	642,60	13,90	655,40	54,20					1071,39	1088,72	21,00	
7,36	442,70	13,50	499,20	13,10	512,20	23,20	641,90	14,50	654,20	53,70					1070,75	1087,80	21,02	
7,91	443,00	12,80	500,50	12,90	512,80	20,80	642,60	14,10	655,30	51,20					1072,81	1089,70	21,21	
9,72	445,20	11,20	505,00	12,10	516,40	13,50	646,40	16,30	657,50	67,90					1078,14	1095,33	24,40	

Tabelle 3: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 1

Dekomp. 1	V ₁₁ (SO ₄)		V ₁₂ (SO ₄)		V ₁₂ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V _{>1000} cm ⁻¹		V _{<1000} cm ⁻¹		V ₁₁ (SO ₄)		V ₁₂ (SO ₄)	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
9,82	446,60	15,70	505,40	15,50	519,40	23,70	646,90	15,20	658,20	47,10					1078,06	1095,86	23,11	
9,18	446,30	22,00	505,20	16,40	516,10	35,40	646,20	16,00	658,70	63,40					1076,44	1093,97	22,82	
8,42	445,10	10,80	502,70	14,20	515,90	21,80	645,20	14,90	657,00	57,00					1075,72	1091,34	22,24	
7,98	444,80	12,80	501,40	12,80	512,90	20,20	644,30	15,90	657,50	52,00					1072,58	1090,04	21,89	
7,58	444,20	10,10	500,70	13,80	515,90	27,70	643,60	14,20	654,20	55,90					1071,56	1088,69	21,05	
7,15	443,44	10,73	499,56	12,59	514,07	23,33	642,49	13,58	653,85	55,63					1070,38	1087,26	20,32	
6,79	442,30	10,49	498,46	12,71	512,30	25,22	641,66	13,70	652,84	53,08					1069,41	1086,02	19,72	
6,41	442,34	10,95	497,40	13,28	512,17	21,93	640,71	13,93	653,91	51,23					1067,70	1084,37	19,23	
6,03	441,02	10,07	496,02	12,78	509,71	20,51	639,69	12,81	653,82	46,59					1066,22	1082,82	18,92	
5,65	440,36	9,88	495,03	11,71	507,51	20,88	638,57	13,89	653,22	35,92					1066,32	1082,83	18,82	
5,16	439,20	10,10	493,77	12,83	509,83	33,22	637,85	13,11	650,40	54,48					1064,01	1079,40	17,71	
4,79	439,31	9,05	492,85	12,13	507,03	22,27	637,30	13,40	651,65	51,75					1062,39	1077,74	17,43	
3,20	436,78	8,66	488,46	10,98	502,74	31,98	633,77	12,12	646,71	57,15					1057,11	1070,81	15,96	
2,77	436,17	8,83	487,51	11,88	503,85	45,04	634,15	15,62	646,53						1054,99	1068,76	15,87	
2,12	435,11	10,37	485,67	10,78	498,83	17,58	631,54	13,43	648,83	38,74					1052,54	1065,43	15,84	
1,46	434,09	10,28	483,19	9,34	488,41	26,30	629,54	12,24	643,87	42,39					1048,48	1061,59	15,59	
1,12	433,59	7,00	482,08	8,51	489,69	9,50	629,60	17,63	649,87	32,01					1048,82	1060,46	14,77	
0,76	433,04	10,58	481,36	9,22	484,84	28,96	628,33	10,67	639,75	47,60					1047,96	1058,71	13,78	
0,39	432,14	10,11	479,76	9,16	484,84	18,95	627,79	10,62	638,94	48,01					1046,64	1056,93	13,80	

Tabelle 4: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 1

Komp. 2	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V<1000 cm ⁻¹		V>1000 cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)		V ₁₍₂₎ (SO ₄)	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
3.23	437.52	12.62	488.75	11.49	503.21	24.96	634.17	12.38	650.88	47.49					1058.60	1071.00	15.60	
3.83	438.17	9.14	490.23	12.28	508.82	26.69	634.95	11.12	646.37	35.16					1060.73	1073.38	16.70	
4.59	440.07	18.98	492.22	11.42	504.86	51.81	636.36	13.14	649.25	56.00					1063.22	1076.41	17.86	
5.79	440.41	18.91	494.96	12.00	505.78	44.65	638.30	13.83	651.41	54.02					1066.25	1080.68	18.25	
6.30	440.35	21.65	495.64	12.43	505.85	33.62	638.50	13.51	654.95	47.36					1067.96	1082.71	18.77	
6.69	441.10	11.56	497.03	12.19	509.43	36.00	639.14	14.24	653.33	47.55					1069.66	1084.40	19.51	
7.42	441.33	16.71	498.48	13.77	510.32	45.98	640.88	12.47	650.26	45.75					1066.39	1082.08	20.87	
7.80	442.91	19.06	499.14	12.27	508.02	37.20	640.78	13.92	653.75	53.00					1072.18	1087.92	20.50	
8.12	442.98	16.80	499.42	13.33	510.10	33.84	641.17	11.94	651.33	52.03					1073.65	1088.64	21.06	
8.56	443.33	14.30	500.95	15.40	515.48	35.48	642.48	14.98	652.33	54.64					1075.35	1090.82	21.18	
8.95	444.44	15.14	501.49	13.94	511.95	35.09	642.71	15.03	652.01	54.37					1075.44	1090.77	21.77	
9.73	445.23	20.69	502.89	15.27	512.10	38.26	643.91	15.48	655.75	58.03					1077.16	1093.22	23.33	

Tabelle 5: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 2

Dekomp. 2	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V<1000 cm ⁻¹		V>1000 cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)			V ₁₍₂₎ (SO ₄)		
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	Position	FWHM	
9.70	446.30	19.44	506.28	20.32	540.53	146.85	645.87	15.35	657.31	56.93							1079.48	1098.95	21.90	
9.17	445.23	26.28	504.31	16.39	515.52	53.03	646.34	19.69	664.43	149.85							1078.71	1094.12	21.49	
8.50	445.80	17.03	505.26	20.72	565.50	185.08	644.55	15.74	658.51	52.85							1077.47	1093.04	21.43	
8.11	446.45	11.56	502.66	15.82	507.75	116.58	644.22	13.80	654.31	62.61							1076.20	1091.46	21.09	
7.62	445.11	16.63	500.05	11.94	507.28	35.89	642.86	13.19	651.81	49.11							1073.29	1088.80	20.41	
7.19	443.31	16.94	499.26	12.08	508.56	37.49	641.94	13.31	654.41	52.73							1071.62	1087.78	20.49	
6.76	443.13	15.55	498.13	13.29	510.04	38.67	641.23	13.41	651.75	51.37							1070.62	1086.48	20.15	
6.16	442.36	15.61	496.64	11.90	506.15	42.76	640.00	13.54	652.67	53.48							1068.79	1083.68	18.93	
5.43	441.03	13.92	494.54	13.57	511.17	22.00	638.43	15.46	652.75	47.52							1065.80	1081.14	18.60	
4.94	440.37	15.36	493.51	11.33	504.86	48.28	637.57	12.89	649.80	52.63							1064.03	1078.84	17.93	
3.38	437.46	10.39	489.00	11.08	504.83	39.66	633.79	11.44	645.14	54.41							1058.47	1071.23	15.91	
2.02	436.97	10.58	486.65	11.48	504.97	23.42	632.40	11.99	649.61	34.50	997.36	9.95					1054.54	1066.00	15.42	
1.17	435.19	11.38	483.95	10.58	492.10	48.36	630.71	11.93	641.28	68.82	993.18	9.66					1051.13	1061.69	15.03	
0.80	434.45	11.29	482.78	10.35	490.06	36.26	629.61	11.37	641.20	56.24	991.01	12.02					1049.66	1059.98	14.65	
0.39	434.02	10.64	481.40	9.70	487.27	31.39	628.93	11.68	639.85	56.52	987.13	6.19					1048.50	1057.90	14.50	
0.08	433.21	9.86	480.17	9.63	484.23	25.12	627.80	11.22	639.91	58.30	984.39	6.09					1046.71	1055.44	14.56	
0.00	433.15	8.95	479.73	9.50	483.95	26.95	627.52	11.33	638.91	50.55	983.95	5.69					1045.87	1055.17	14.06	

Tabelle 6: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 2

Komp. 3	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V<1000 cm ⁻¹		V>1000 cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)		V ₁₍₂₎ (SO ₄)	
	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
P(GPa)																		
6,35	442,10	19,8	498,90	17,8	516,60	42,7	639,00	13,5	649,00	46,9					1068,52	1082,24	23,37	
6,62	443,20	19,1	499,50	17,1	517,70	45,5	639,60	15,7	654,00	45,4					1069,17	1083,73	24,47	
7,07	443,70	18,0	500,50	17,0	516,90	43,4	640,42	17,6	656,92	59,0					1067,27	1083,95	25,60	
7,47	444,00	20,6	501,70	17,8	516,10	62,4	640,30	14,3	652,50	48,0					1071,37	1086,15	24,77	
7,65	444,70	21,5	502,00	17,9	516,50	64,0	641,00	14,9	653,50	56,1					1072,29	1086,74	25,45	
8,09	446,00	23,7	502,80	17,6	515,50	62,1	641,70	15,8	654,90	57,0					1074,05	1088,17	25,82	
8,86	447,10	26,3	504,20	17,7	518,40	60,7	644,10	23,6	656,60	90,8					1077,99	1091,20	24,73	
9,08	447,50	23,2	504,30	18,4	518,80	44,4	643,20	19,0	659,20	63,3					1079,10	1091,89	24,92	
9,57	449,20	26,3	505,50	18,1	517,00	57,6	646,30	29,1	676,40	121,8					1060,64	1088,76	30,56	

Tabelle 7: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 3

Dekomp. 3	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V _{2(2) aux.} (SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V _{4 aux.} (SO ₄)		V<1000 cm ⁻¹		V>1000 cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)		V ₁₍₂₎ (SO ₄)	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
9,33	448,50	24,1	504,50	16,5	514,40	50,8	642,50	16,1	655,40	49,80					1077,18	1091,66	26,6	
8,69	447,60	22,7	503,40	19,8	514,20	60,6	642,10	17,2	654,90	51,90					1075,91	1090,27	25,4	
8,28	446,30	21,8	501,80	17,2	516,40	54,8	641,00	14,4	653,20	45,00					1075,13	1089,07	24,8	
7,87	445,60	21,0	500,70	15,5	513,00	52,3	640,30	13,8	652,70	43,50					1072,56	1087,41	24,3	
7,14	443,60	20,0	498,90	16,1	510,90	69,1	639,90	13,7	650,90	44,30					1069,47	1084,95	24,0	
6,69	442,50	17,3	497,20	15,2	509,80	58,9	639,20	18,1	658,90	29,40					1068,47	1083,09	22,9	
6,06	441,40	16,0	495,10	14,7	507,90	51,7	638,50	14,8	651,10	43,80					1061,05	1079,49	23,6	
5,61	440,30	15,4	493,50	13,5	505,40	48,0	637,40	14,3	650,20	41,43					1057,75	1077,48	23,4	
4,86	438,20	18,1	491,50	12,9	498,80	65,4	636,30	15,6	653,50	24,80					1059,92	1075,67	20,7	
4,21	437,70	16,0	489,50	13,7	500,90	67,2	635,00	15,2	651,10	32,40					1053,97	1072,00	21,4	
3,38	436,00	14,6	488,40	12,7	496,90	109,8	632,80	14,0	648,30	27,30					1054,08	1069,40	19,7	
1,10	433,40	9,3	483,50	13,9	514,60	89,9	629,00	15,4	646,50	20,00					1047,62	1060,37	16,9	
1,29	433,60	7,9	483,40	15,8	518,20	87,2	628,90	13,6	643,40	17,60	988,40	9,5			1049,20	1060,51	16,3	
0,36	432,60	7,6	480,40	11,0	536,30	96,4	627,40	15,4	645,00	18,40	985,30	6,4			1044,14	1055,71	15,5	
0,00	432,00	4,1	478,90	6,1	570,70	68,8	626,50	15,4	641,60	9,10	982,50	10,0			1052,07	1052,21	20,2	

Tabelle 8: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 3

Komp. 4	V ₂₍₁₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ (SO ₄)		V ₂₍₂₎ aux.(SO ₄)		V ₄ (SO ₄)		V ₄ aux.(SO ₄)		V _{<1000} cm ⁻¹		V _{>1000} cm ⁻¹		V ₁₍₁₎ (SO ₄)		V ₁₍₂₎ (SO ₄)	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
0.55	433.8	6.5	481.3	10.0	494.7	33.8	628.2	12.2	641.9	37.7					1046.3	1057.5	14.8	
0.99	434.5	7.6	482.4	9.6	498.9	48.8	628.5	11.8	642.0	43.8					1048.5	1059.3	15.3	
1.38	434.7	7.9	483.4	10.6	499.8	39.0	629.8	13.1	644.7	37.5					1051.0	1061.7	15.0	
2.25	435.7	8.5	485.5	10.9	505.8	32.9	631.3	12.7	646.6	41.3					1053.3	1065.6	15.3	
2.86	436.4	8.6	487.2	11.1	507.0	30.3	632.4	12.7	648.2	41.5					1056.2	1068.7	15.3	
3.65	437.4	9.6	489.4	11.4	511.6	30.4	634.1	12.8	650.0	41.4					1058.6	1072.3	16.1	
4.09	438.3	10.2	490.8	10.4	509.4	35.2	635.0	13.5	651.6	43.5					1060.6	1074.3	16.8	
4.69	438.9	10.7	491.7	10.9	508.8	36.0	636.0	13.7	652.0	40.8					1062.4	1076.4	17.4	
5.48	440.2	12.4	494.5	13.2	518.6	55.2	637.4	13.5	651.9	43.5					1066.3	1081.5	18.5	
5.93	440.5	15.3	494.4	12.2	510.5	53.8	638.0	14.7	654.5	52.2					1065.8	1081.2	20.5	
7.22	443.9	18.8	498.2	18.2	522.4	45.4	640.7	18.6	655.0	51.5					1072.0	1087.0	22.7	
7.35	442.0	16.0	497.1	15.2	517.1	48.6	639.4	14.7	652.0	47.3					1071.6	1087.2	21.5	
7.64	442.4	15.4	497.8	15.6	517.0	30.6	639.9	17.2	656.5	46.1					1072.7	1087.8	22.3	
7.69	442.5	17.7	498.1	16.6	517.6	44.5	640.0	15.7	652.7	48.3					1072.8	1088.5	21.9	

Tabelle 9: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 4

Komp. 5	$\nu_{2(1)}(\text{SO}_4)$		$\nu_{2(2)}(\text{SO}_4)$		$\nu_{2(2)} \text{ aux.}(\text{SO}_4)$		$\nu_4(\text{SO}_4)$		$\nu_4 \text{ aux.}(\text{SO}_4)$		$\nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$		$\nu > 1000 \text{ cm}^{-1}$		$\nu_{1(1)}(\text{SO}_4)$		$\nu_{1(2)}(\text{SO}_4)$	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
0,56	428,7	7,3	478,3	9,5	489,8	41,3	624,7	11,6	637,2	40,2	983,8	5,7	1007,8	4,3	1044,96	1056,72	13,91	
1,35	433,9	7,4	483,9	9,8	483,9	44,4	630,0	11,1	642,4	40,6	990,8	7,5	1013,7	4,0	1050,93	1062,67	14,04	
2,33	435,3	9,9	486,2	9,3	500,6	67,6	631,7	11,9	647,5	45,6	993,3	3,0	1018,8	3,4	1055,96	1067,41	14,26	
3,49	437,5	10,6	489,0	11,6	509,9	36,3	634,0	12,7	648,5	43,5	998,7	7,0	1024,5	4,1	1058,76	1072,17	15,94	
3,49	441,1	17,1	499,5	15,6	521,5	48,0	639,7	14,3	654,9	48,3	1003,8	15,6			1058,70	1072,21	15,92	
3,79	437,2	10,4	490,2	10,5	506,3	63,6	634,4	12,0	649,9	53,2	997,3	22,2			1060,99	1074,61	15,32	
4,19	437,3	10,3	491,1	11,3	516,4	58,8	635,1	13,0	651,3	52,4					1062,11	1076,08	15,52	
4,79	437,8	10,7	492,5	11,3	511,9	37,1	635,7	12,2	651,3	53,1					1063,78	1078,61	16,29	
5,57	438,6	13,8	494,5	12,1	511,8	58,1	636,8	12,8	651,5	53,3					1065,73	1081,07	18,23	
6,10	438,8	15,8	495,6	12,5	512,1	52,0	637,3	13,4	652,2	48,0	1001,2	11,1			1068,34	1083,6	18,8	
6,42	439,1	23,5	496,4	13,5	514,1	55,2	638,0	14,6	654,2	59,4	1002,1	11,8			1069,02	1084,69	19,2	
7,35	440,5	15,6	498,8	14,2	515,0	33,3	639,3	14,6	654,3	46,0	1006,2	18,3			1073,04	1088,27	20,77	
7,49	441,0	15,7	499,4	14,8	514,4	37,7	639,5	13,3	652,7	37,4	1004,1	14,0			1072,41	1088,91	21,22	
7,74	441,0	22,3	500,0	15,1	516,3	45,7	640,0	15,1	655,3	53,3	1007,5	14,1			1074,43	1089,72	21,18	
8,12	441,2	23,4	500,5	15,4	516,9	49,4	640,5	14,7	655,2	57,7	1004,7	25,1			1075,3	1090,82	21,19	
8,22	441,1	17,7	499,5	15,7	522,3	49,3	639,7	14,4	654,9	47,5	1003,0	28,0			1074,02	1089,17	21,07	
8,51	442,8	27,3	502,6	16,9	521,4	50,4	642,5	17,3	659,1	68,5	1006,7	19,9			1077,31	1092,96	22,02	
8,66	443,6	16,9	502,4	14,4	514,3	36,1	642,5	14,7	656,7	48,8					1075,96	1092,97	22,03	
8,90	443,6	19,2	502,8	16,4	518,2	40,4	642,8	15,9	657,5	50,7					1076,14	1093,41	22,34	
8,98	443,5	19,6	502,8	15,0	516,1	40,8	642,8	16,4	657,0	51,9					1076,51	1093,57	22,53	
8,98	443,9	19,8	503,0	15,1	517,5	40,0	642,4	15,1	655,8	60,1					1077,3	1093,92	21,96	
9,15	443,8	21,8	502,8	16,4	519,0	43,7	642,8	16,2	656,4	53,6					1077,31	1094,13	21,97	

Tabelle 10: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Kompressionsserie 5

Dekomp. 5	V ₂₁ (SO ₂)		V ₂₂ (SO ₂)		V ₂₃ aux.(SO ₂)		V ₄ (SO ₂)		V ₄ aux.(SO ₂)		V <1000 cm ⁻¹		V >1000 cm ⁻¹		V ₁₁ (SO ₂)		V ₁₂ (SO ₂)	
P(GPa)	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
9,095	442,98	19,4	502,04	15,11	511,65	36,9	641,82	13,1	658,32	45,23					1077,02	1093,52	22,52	
8,86	443,11	18,3	501,62	14,82	514,14	35,39	641,39	14,06	655,51	39,88					1076,98	1093,39	21,87	
8,43	441,82	16,81	500,79	15,03	515,76	28,28	640,81	14,76	656,32	41,22					1075,24	1091,53	21,77	
8,235	441,98	16,17	500,29	13,94	516,64	35,11	640,82	16,03	658,32	36,79					1074,11	1091,27	21,01	
8,06	441,66	17,32	499,68	14,14	513,86	43,11	640,26	15,47	654,4	44,51	993,03	2,5	1006,23	13,5	1074,49	1090,64	20,98	
7,795	441,34	16,34	498,86	14,41	517,79	43,98	639,97	14,66	653,07	47,21					1073,86	1089,37	20,83	
7,515	441,16	15,16	498,37	14,04	514,66	35,75	639,58	14,09	654,45	41,4					1072,08	1088,76	20,24	
6,91	440,05	15,17	496,62	13,8	512,25	36,7	638,23	13,72	652,25	40,42					1070,07	1086,38	19,22	
5,315	437,05	12,85	492,75	12,3	511,18	46,33	635,18	13,16	650,21	39,77					1064,42	1079,59	17,57	
4,505	435,69	11,44	491,17	11,87	508,3	36,85	633,77	10,43	648,34	38,89					1062,22	1077,18	16,49	
4,7	437,87	11,89	493,24	11,72	510,05	51,801	636	12,35	650	43,44					1064,27	1078,27	16,58	
4,7	439,07	12,62	493,53	12,18	510,4	37,7	635,92	12,76	653,03	46,98			1001,78	41,44	1063,26	1077,95	18,01	
3,935	437,33	11	490,87	11,47	510,45	43,88	634,86	12,27	649,86	43,03			994,8	12,82	1060,94	1074,99	16,01	
3,225	435,99	9,14	489,03	10,91	507,85	38,16	633,22	11,77	646,88	41,46	991,73				1058,39	1071,93	14,83	
2,7	435,22	9,09	487,99	10,77	505,87	36,1	632,19	12,34	647,12	38,61					1055,36	1068,71	15,61	
2,7	435,36	10,04	487,5	11,38	504,51	31,17	631,97	11,95	645,92	43,25	1004,33				1055,23	1068	16,06	
2,7	436,17	9,75	487,15	10,48	496,65	54,68	631,83	10,97	643,71	43,21	1003,95	7,52	1022,96	8,17	1055,19	1067,99	16,1	
2,34	435,35	10,38	486,32	10,34	499,42	49,34	631,19	11,9	645,78	47,02			1022,01	7,63	1052,47	1064,78	15,45	
2,34	434,52	8,48	485,9	10,7	505,08	39,94	630,74	11,56	644,62	37,17					1054,37	1066,16	15,04	
2,34	434,83	11,1	485,61	9,99	494,73	58,61	630,72	12,18	645,85	47,01	1001,7	6,58	1018,73	7,2	1053,79	1066,93	14,3	
1,91	434,81	8,97	484,74	10,83	495,18	38,56	630,04	11,64	643,57	43,83	1000,63	5,49	1019,6	7,85	1052,59	1064,79	15,39	
1,91	434,25	8,15	484,58	10,02	496,81	60,42	630,34	11,79	644,76	43,12	999,91	7,3			1053,09	1064,97	14,61	
1,47	433,91	9,02	483,05	10,06	492,18	42,77	628,91	11,35	640,43	42,59	997,72	5,49	1005,15	0,92	1049,63	1061,74	15,51	
1,47	432,97	8,37	483,53	10,3	501,53	39,83	628,89	10,7	641,87	42,22	997,52	9,18	1013,24	5,43	1051,14	1062,74	14,01	
1,06	433,04	8,71	481,78	10,1	490,98	37,12	627,95	11,54	640,56	44,71	995,27	5,72	1011,8	5,54	1049,03	1059,77	14,79	
0,55	432,73	8,27	480,7	9,9	486,51	35,66	627,09	11,52	639,48	40,12			1009,11	5,39	1045,41	1057,39	15,57	
0,55	432,09	7,67	480,87	9,94	489,9	34,36	627,57	11,98	640,13	14,36	992,49	11,34	1008,82	5,14	1046,71	1058,71	14,38	
0	430,82	7,45	477,75	10,47	485,7	26,82	624,94	12,32	638,09	37,23	1003,17	5,46			1040,38	1052,57	15,22	

Tabelle 11: Ermittelte Bandenpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM); Dekompressionsserie 5