

# **Struktur und Eigenschaften wasserfreier Carbonate unter extremen Bedingungen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-  
Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Robert Minch

Kiel  
2010

Referent: Prof. Dr. W. Depmeier  
Korreferent: Asst. Prof. L. Ehm  
Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2010  
Zum Druck genehmigt: Kiel, 07.05.2010

# Kurzfassung

Die ständig wachsende Verfügbarkeit von *in-situ* Hochdruck-, Hochtemperaturanlagen macht die Hochdruckforschung zu einem wichtigen Bestandteil der modernen Wissenschaft. In den Geowissenschaften werden *in-situ* Hochdruckuntersuchungen hauptsächlich zur Simulationen der im Erdinneren herrschenden Bedingungen eingesetzt, um die Strukturen und Eigenschaften von Mineralen in unterschiedlichen Tiefen zu erforschen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine systematische Untersuchung der Kristallchemie der Carbonatminerale Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) und Otavit ( $\text{CdCO}_3$ ) unter extremen Bedingungen (bis zu 700 K und 40 GPa) vorgestellt. Die *in-situ* Untersuchungen an beiden Substanzen wurden mittels Raman - Spektroskopie und Röntgenpulverbeugung durchgeführt. Für die Druckerzeugung wurden Diamantstempelzellen (DAC) eingesetzt. Kondensierte Edelgase (Helium oder Argon) oder flüssiger Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) dienten als Druckmedium.

Die Zustandsgleichungen und der Kompressionsmechanismus beider Verbindungen wurden bestimmt. Die Hochdruckuntersuchungen an Cerussit und Otavit zeigen, dass die Kompressibilität beider Strukturen stark anisotrop ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Phasendiagramme und die Phasenbeziehungen der untersuchten Verbindungen weitaus komplexer sind als bisher in der Literatur berichtet.

Am Beispiel von  $\text{CdCO}_3$  wird demonstriert, dass die Elektronenkonfiguration einen stärkeren Einfluss auf das Hochdruckverhalten haben kann als der Kationenradius. Deswegen kann die Druckhomologenregel, welche besagt, dass isostrukturelle Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen bei unterschiedlichen Drücken ähnliche Phasenumwandlungen durchlaufen, für Kationen mit unterschiedlichen Valenzorbitalen (*s* oder *d*) nur beschränkt angewendet werden.

## Abstract

The permanently increasing availability of *in-situ* high-pressure, high-temperature experimental facilities makes high-pressure research an important component of the modern science. *In-situ* high-pressure investigations in geosciences are generally used to simulate conditions, which are regnant in the Earth's interior, and to study structures and properties of minerals in different depths of the Earth's crust and mantle.

This thesis presents further systematic investigations into the crystal chemistry of the carbonates cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ) and otavite ( $\text{CdCO}_3$ ) under extreme conditions (up to 700 K and 40 GPa). For the *in-situ* experiments on both compounds Raman spectroscopy and X-ray diffraction were used. For pressure generation diamond anvil cells (DAC) were applied. Condensed noble gases (helium or argon) or liquid nitrogen were used as pressure transmitting media.

The compression mechanism and equation-of-states were determined. The results of the high-pressure investigations on cerussite and otavite show that their compressibility is highly anisotropic. It is shown that the phase diagrams and phase relations in the investigated carbonates are considerably more complex than supposed earlier.

The high-pressure experiments on otavite demonstrate that the electron configuration of a cation has substantial effect on its behavior, when compared to the influence of the cation radius. This implies that the validity of the pressure homologue rule, according to which isostructural compounds containing different cations undergo similar phase transitions but at different pressures, is limited for cations with different valence orbital's (*s* or *d*).

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
1.1	Carbonate und ihre geologische Relevanz	1
1.2	Technische Bedeutung von Carbonaten	3
1.3	Kristallchemie der wasserfreien Carbonate	7
1.3.1	Calzit-Strukturtyp	7
1.3.2	Aragonit-Strukturtyp	8
1.3.3	Kristallchemie der Carbonate unter Druck und Temperatur	9
<b>2</b>	<b>Instrumenteller Teil</b>	23
2.1	<b>Pulverdiffraktometrie</b>	23
2.1.1	Theorie	23
2.1.2	Datenreduktion	25
2.1.3	Datenauswertung	26
2.4.1	Diffraktometer und Synchrotronstrahlung	30
2.4.1.1	Labordiffraktometer	30
2.4.1.2	Synchrotronstrahlung	31
2.2	<b>Raman-Spektroskopie</b>	33
2.2.1	Theorie	33
2.2.1.1	Raman-Effekt	33
2.2.1.2	Auswahlregeln	35
2.2.1.3	Charaktertafel	36
2.2.1.4	Einflüsse auf die Bandenbreite und die Bandenlage bei Festkörperspektren	38
2.2.2	Mikro-Raman Spektrometer	38
2.3	<b>Druckerzeugung und Messung</b>	40
2.3.1	Diamantstempelzelle (DAC)	40
2.3.2	Druckmessung	42
2.3.3	Temperaturerzeugung	44

<b>3</b>	<b>Hochdruck/Hochtemperaturuntersuchungen an PbCO<sub>3</sub> mittels Raman-Spektroskopie</b>	48
3.1	Isotherme (293 K) Kompression	48
3.2	Isobares (7.6(2) GPa) Experiment mit Temperaturerhöhung	50
3.3	Experimente bei isobarer Temperaturerhöhung (15.6(2) GPa und 17.2(2) GPa)	51
3.4	Isotherme (544(3) K) Dekompression	51
<b>4</b>	<b>Beweise für die Existenz und Strukturbestimmung der PbCO<sub>3</sub>-II Hochdruckphase</b>	56
<b>5</b>	<b>Hochdruckverhalten von Otavit (CdCO<sub>3</sub>)</b>	62
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	69
<b>A</b>	<b>Wissenschaftliche Originalarbeiten</b>	74

# Tabellenverzeichnis

1	Bekannte Phasen, Druckbereich der Existenz und Zellparameter von Carbonaten mit Calzitstruktur.....	10
2	Bekannte Phasen, Druckbereich der Existenz und Zellparameter von Carbonaten mit Aragonitstruktur.....	12
3	Verfeinerte Zellparameter für $\text{PbCO}_3$ als Funktion des Druckes.....	58
4	Die verfeinerten Strukturparameter für $\text{PbCO}_3$ -II bei 8.90(5) GPa in der Raumgruppe $P12_1/c1$ .....	59
5	Vergleich der linearen Axialkompressionen, des Bulk-Moduls und $V_0$ für $\text{CdCO}_3$ .....	63
6	Vergleich der Zellparameter von $\text{CdCO}_3$ im Calzit- und Aragonit-Strukturtyp.....	65

# Abbildungsverzeichnis

1	Subduktion der ozeanischen Kruste.....	2
2	Schematisches Diagramm des CO <sub>2</sub> - Abscheidungs-, Transport- und Speicherungssystems.....	4
3	Das Phasendiagramm von Kohlendioxid.....	5
4	Schematische Darstellung der Prozesse bei der Carbonatisierung von Mineralen.....	6
5	Projektion der Calcitstruktur entlang [110].....	8
6	Projektion der Aragonitstruktur entlang [010].....	8
7	Das Muster eines Pulverbeugungsbildes auf dem zweidimensionalen Detektor.....	26
8	Die Darstellung des D5000 Diffraktometers mit Bragg-Brentano Geometrie.....	30
9	Schematische Darstellung des linearen Beschleunigers und des Kreisbeschleunigers mit dem Speicherring.....	32
10	Schematische Darstellung der Wirkung von verschiedenen Magneten auf den Elektronenlauf und den Röntgenstrahl.....	32
11	Ramanstreuung: Stokes, Rayleigh und Anti-Stokes.....	34
12	Die Charaktertafel für die Punktgruppe $D_{3h} (-6m2)$ .....	37
13	Schematische Darstellung eines Mikro-Raman Spektrometers.....	39
14	Schematische Darstellung einer Gasmembran-Diamantstempelzelle (MDAC) und einer konventionellen Diamantstempelzelle (DAC).....	40
15	Schematische Darstellung einer Diamantstempelzelle.....	41
16	Die Lage der Fluoreszenzbanden R <sub>1</sub> von Rubin bei 0 GPa ( $\lambda_0$ ) und 26 GPa ( $\lambda$ ).....	42
17	Foto eines externen Widerstandsheizelementes.....	44
18	Druckinduzierte Bandenverschiebung der inneren Schwingungen (PbCO <sub>3</sub> ) bei der isothermen (293 K) Kompression.....	49
19	Abhängigkeit der Frequenz der inneren Ramanbanden von PbCO <sub>3</sub> bei 7.6(2) GPa von der Temperatur.....	50
20	Raman-Spektren der inneren Schwingungen von PbCO <sub>3</sub> bei 15.6(2) GPa als Funktion der Temperatur.....	52
21	Druckabhängigkeit der inneren Raman Frequenzen von PbCO <sub>3</sub> während der Dekompression bei 544(3) K.....	53
22	Das vorläufige Phasendiagramm von Bleicarbonat.....	54



23	Projektion der Kristallstruktur von $\text{PbCO}_3$ entlang der $c$ – Achse bei 0 GPa und 8.90(5) GPa.....	56
24	Das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm bei 13.0(1) GPa für $\text{PbCO}_3$ in den Raumgruppen $Pm\bar{c}n$ und $P12_1/c1$ .....	57
25	Die Abweichung des monoklinen Winkels $\beta$ von $90^\circ$ ( $90^\circ - \beta$ ) als Funktion des Druckes.....	58
26	Die Änderung der verfeinerten C-C Abstände gegen Druck.....	60
27	Druckabhängigkeit der Diffraktogramme von $\text{CdCO}_3$ im Bereich von 4.87(5) bis 40.2(5) GPa.....	63
28	Druckinduzierte Änderung der normierten Zellparameter von $\text{CdCO}_3$ .....	64
29	Differenz der molaren Enthalpie $\Delta H$ zwischen Calcit- und Aragonit-Strukturtyp für $\text{CdCO}_3$ in Abhängigkeit vom Druck.....	65
30	Raman-Spektren von $\text{CdCO}_3$ als Funktion des Druckes im Bereich von 0 bis 3.1(1) GPa.....	66
31	Druckinduzierte Änderung der Halbwertsbreiten (FWHM) als Funktion des Druckes.....	67

# 1 Einleitung

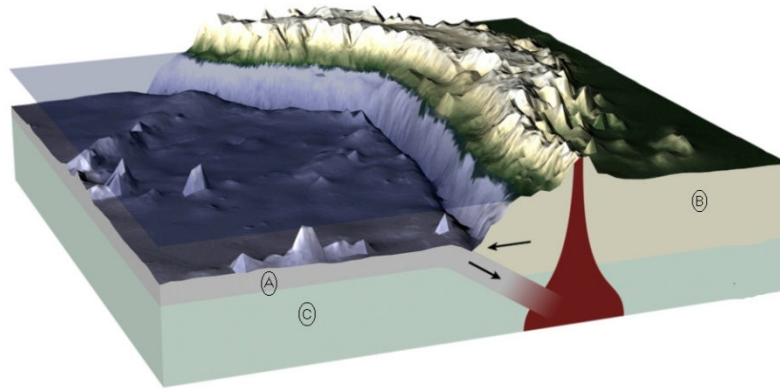
Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die geologische und technische Relevanz der Carbonate, gefolgt von der Einführung in die Kristallchemie der wasserfreien Carbonate mit Calcit- und Aragonitstruktur bei Raumbedingungen bzw. unter Druck und Temperatur.

## 1.1 Carbonate und ihre geologische Relevanz

Carbonate sind eine Gruppe von Mineralen, die aus  $\text{CO}_3^{2-}$  - Anionen und Metallkationen ( $\text{Me}^{n+}$ ) aufgebaut sind. Ihre allgemeine chemische Formel kann als  $\text{Me}_2^{n+}(\text{CO}_3)_n$  angegeben werden. Die Strukturchemie der Carbonate ist von großem Interesse für den globalen Kohlenstoffkreislauf [1]. Carbonate gehören zu den am weitesten verbreiteten Bestandteilen in marinen Sedimenten [2]. Den natürlichen geologischen Kohlenstoffkreislauf beschreibt man als folgende Prozesskette:  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre wird durch Feuchtigkeit in Luft oder Boden hydratisiert und bildet Kohlensäure:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ . Wenn Carbonate, die einmal in flachen Meerestiefen gebildet wurden, in Kontakt mit der Atmosphäre oder/und Regenwasser treten, das einen mittleren pH-Wert von 5.7 hat, beginnt der Prozess der chemischen Verwitterung:  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ . Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei welcher das Gleichgewicht von verschiedenen Faktoren abhängig ist (d.h. Temperatur ( $T$ ),  $\text{CO}_2$  - Partialdruck ( $f_{\text{CO}_2}$ ), Anwesenheit anderer Chemikalien usw.). Oben beschriebener Ablauf findet nur bei sauren Bedingungen statt, da die Löslichkeit von  $\text{Me}^{2+}$ -Carbonaten in Wasser sehr gering ist [3]. So werden Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) aus Gesteinen mit gelöstem  $\text{CO}_2$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) über Flüsse ins Meer transportiert. An den Kontinentalrändern bildet sich aus  $\text{Ca}^{2+}$  - Ionen und  $2\text{HCO}_3^-$  wieder Kalkstein. Man definiert zwei verschiedene Mechanismen der Carbonatbildung im Meer: anorganische und biogene. Die anorganische Ausscheidung kann durch die folgenden Parameteränderungen des Systems im Meer erzeugt werden: Temperatur des Wassers, Druck,  $\text{CO}_2$  - Konzentration, pH - Wert, Konzentration von gelösten Stoffen oder durch Reaktion von  $\text{CO}_2$  - haltigem Meerwasser mit magmatischen Gesteinen [4]. Die anorganische Ausfällung findet im Ozean auch im Fall der Übersättigung generell nicht statt, sondern erfolgt fast ausschließlich durch Organismen oder durch Veränderung der Lösungszusammensetzung während der Diagenese [5]. Für die biogene Ausfällung sind zwei verschiedene Arten von Organismen verantwortlich. Die erste, gerüstbildende Art ist in der Lage, die Hartteile, wie Außen- oder Innenskelett, zu synthetisieren [6]. Bei anderen erfolgt eine biologisch induzierte Mineralisation [7-8] und die Ausscheidungen fallen als Nebenprodukte bei  $\text{CO}_2$  - Entzug aus dem Wasser an. Durch diese biologische Aktivität und das Absterben der

gerüstbildenden Organismen wird auf dem ozeanischen Boden eine Sedimentschicht abgelagert, die Carbonate enthält.

Diese Sedimentschichten sind am Aufbau der ozeanischen und kontinentalen Kruste beteiligt (Lithosphärenplatten). Die Lithosphärenplatten umfassen die Erdkruste und den lithosphärischen Anteil des oberen Erdmantels. Diese Platten befinden sich in ständiger Bewegung auf dem oberen



**Abbildung 1.** Subduktion von ozeanischer Kruste: a – Ozeanische Kruste (Kalkstein, Basalt), b – Kontinentale Kruste, c – Mantel [9].

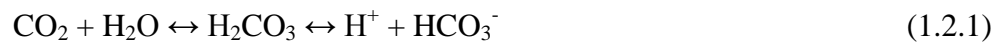
Mantelbereich, der Asthenosphäre. Die mögliche Ursache für die Plattendrift ist thermische Konvektion im Erdmantel. Die Platten können divergieren, konvergieren, kollidieren und sich seitlich aneinander vorbeibewegen (Transformationsstörung). An einer konvergierenden Plattengrenze taucht die ozeanische Kruste aufgrund ihrer höheren Dichte unter die kontinentale Kruste in den Mantel ab. Dieser Prozess, der „Subduktion“ genannt wird, ist in Abbildung 1 dargestellt [9]. Beim Abtauchen der ozeanischen Kruste nimmt nicht nur der Druck, sondern aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Erdkruste und Erdkern auch die Temperatur zu [10]. Die Temperaturzunahme bei gleichzeitiger Druck/Erddtiefezunahme wird durch eine Kurve beschrieben, die man „Geotherme“ nennt. Wegen des Temperaturanstiegs werden beim Abtauchen Sedimente, die aus Carbonaten und wasserhaltigen Mineralen bestehen, langsam aufgeheizt. Hierbei entwässern die wasserhaltigen Minerale ab einer Tiefe von 50 bis 150 km [11]. Dieses Fluid wirkt im Kontakt mit den heißeren Silikatgesteinen des Mantels als Flussmittel. Die Schmelztemperatur der Gesteine wird gesenkt. Dies führt zu einer partiellen Aufschmelzung. Das entstehende Magma (rot auf Abbildung 1) steigt auf und führt in der Regel zu vulkanischer Aktivität. Durch Vulkanausbrüche und nicht-vulkanische Aktivitäten, wie seismische Aktivität in der Kollisionszone der Platten, geothermales Grundwasser etc., wird  $\text{CO}_2$  wieder freigesetzt [11-12]. Damit beginnt der Kreislauf erneut. Der geologische Kohlenstoffkreislauf ist zwar sehr langsam, spielt aber eine große Rolle bei Klimaveränderungen. Zum Beispiel kann ein Vulkanausbruch riesigen Mengen von  $\text{CO}_2$  in geologisch kurzer Zeit freisetzen [11, 13].

Abschätzungen der Kohlenstoffmenge im geologischen Kohlenstoffzyklus lassen den Schluss zu, dass die Menge des durch Vulkanausbrüche emittierten Kohlenstoffes (2-3 Tmol/Jahr) niedriger ist, als die subduzierte Menge (5.4 Tmol/Jahr) [11-12]. Demnach könnte ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffes in den tieferen Mantel weitergeleitet und dort gespeichert werden. Die abgeschätzte Quantität des Kohlenstoffes im Mantel übersteigt deutlich die gesamte Menge, die am globalen Kohlenstoffkreislauf beteiligt ist [13-14]. Die Frage, wo und in welcher Form der Kohlenstoff im Erdinneren gespeichert ist, weckt großes Interesse am Verständnis des geologischen Kohlenstoffkreislaufs. Silikate sind als Hauptspeicher für Kohlenstoff im Erdinneren vorgeschlagen worden [15]. Diese Annahme beruht auf gefundenen winzigen Einschlüssen von Kohlendioxid in Xenolithen, Inklusionen in einem magmatischen Gestein. Diese Xenolithe wurden bei Vulkanausbrüchen aus dem Erdmantel an die Oberfläche transportiert. Daraus resultierte die Vorstellung, dass Kohlenstoff in Silikaten bei sehr hohem Druck löslich sei [15]. Vor kurzem wurde aber gezeigt, dass Kohlenstoff in z.B. Olivin, einem Silikatmineral und Hauptbestandteil des oberen Erdmantels, auch bei sehr hohem Druck nur in außerordentlich geringer Menge eingebaut werden kann. Statt dessen wird nun angenommen, dass der größte Teil des Kohlenstoffs im Erdmantel in Form von Ca/Mg-Carbonaten gespeichert sein könnte [16]. Die Anzahl der Publikationen über die Stabilität von Carbonaten unter Erdmantelbedingungen hat gerade in den letzten Jahren stark zugenommen [17-28]. Ca/Mg - Carbonate sind deswegen als mögliche Kohlenstoffspeicher im Mantel vorgeschlagen worden. Ishiki et al. [21] haben herausgefunden, dass sich  $MgCO_3$  unter den Druck- und Temperaturbedingungen des äußeren Erdkerns in eine unbekannt Modifikation umwandelt, ohne sich zu zersetzen. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls für  $CaCO_3$  berichtet. Anstelle einer Zersetzung bei Druck- und Temperaturbedingungen des unteren Mantels wurde eine Reihe von Phasenumwandlungen beobachtet [17, 28]. Kürzlich wurden Carbonatminerale bei Untersuchungen von Einschlüssen in Diamanten aus dem unteren Teil der Übergangzone nachgewiesen [19]. Dies zeigt, dass der Transport von Carbonaten in große Tiefen möglich ist. Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass der Kohlenstoff während des geologischen Kreislaufs in Form von Carbonaten in den unteren Erdmantel transportiert wird und dort gespeichert sein könnte.

## **1.2 Technische Bedeutung von Carbonate**

Die globale Erderwärmung aufgrund der Zunahme an Konzentration der Treibhausgasen in der Atmosphäre, besonders  $CO_2$  (ca. 30% seit der vorindustriellen Periode), ist ein politisches und wissenschaftliches Problem [29]. Die Kohlenstoffemission bedingt nicht nur die Klimaänderung, sondern auch die Versäuerung der Ozeane [30-31]. Da die Ozeane einen erheblichen Teil des  $CO_2$

aus der Atmosphäre absorbieren, steigt die Konzentration der  $H^+$  - Ionen im Wasser mit steigendem Gehalt des  $CO_2$  nach der Gleichung [32]:

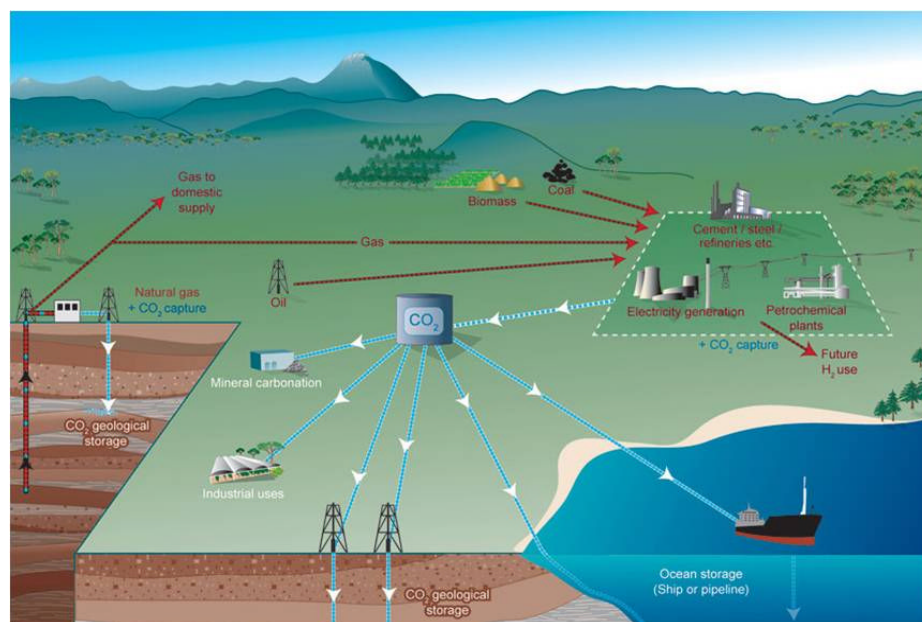


Dadurch sinkt der pH-Wert des Wassers. Die Erhöhung der  $CO_2$  Konzentration im Wasser wirkt gleichzeitig negativ auf den Aufbau der Kalziumcarbonat-Außenskelette gerüstbildender Organismen, aufgrund der Verringerung der  $CO_3^{2-}$  - Ionen Konzentration, die für den Gerüstbau nötig sind [33]:



Wegen der negativen globalen Auswirkung des beständig steigenden anthropogenen  $CO_2$  - Gehalts in der Atmosphäre [34-35], ist es eine große Herausforderung für die Gesellschaft, den  $CO_2$ -Gehalt der Atmosphäre zu kontrollieren. Die „Carbon Capture and Storage“ - Technik (CCS) könnte hier eine erhebliche Hilfe leisten, Emissionen zu begrenzen und deren Folgen einzudämmen [36-37].

CCS ist eine Technologie zur Reduktion der bei der Energieerzeugung aus fossilen Quellen anfallenden  $CO_2$  - Mengen. Die Technologie untergliedert sich in drei Prozessstufen: (1) Abscheidung des  $CO_2$  von anderen Rauchgasen, (2) Transport zu geeigneten Lagerstätten und (3) dauerhafte Speicherung des  $CO_2$ . Potenzielle Lagerstätten sind: Salzstöcke, tiefe Kohlenflöze, erschöpfte Gas- und Erdölfelder, tiefe saline Grundwasserschichten und die Ozeane. Das



**Abbildung 2.** Schematisches Diagramm des  $CO_2$  - Abscheidungs-, Transportier- und Speichersystems [35].

Abscheidungs-, Transport- und Speichersystem ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Nach der Abscheidung (z.B. in Kohlenkraftwerken) ist ein Transport zu den Injektionsbohrungen oder zu den Verarbeitungsbetrieben erforderlich, wenn es keine Möglichkeit gibt, das  $CO_2$  direkt vor Ort zu lagern oder umzusetzen. Transport des  $CO_2$  über eine Distanz bis 1000 km per Pipeline

(dargestellt als blaue Linien in Abb. 2) ist die günstigste Variante [36, 38]. Der Transport und die Lagerung von Kohlendioxid erfolgen bei Temperaturen von mehr als 31.1° C und Drücken von

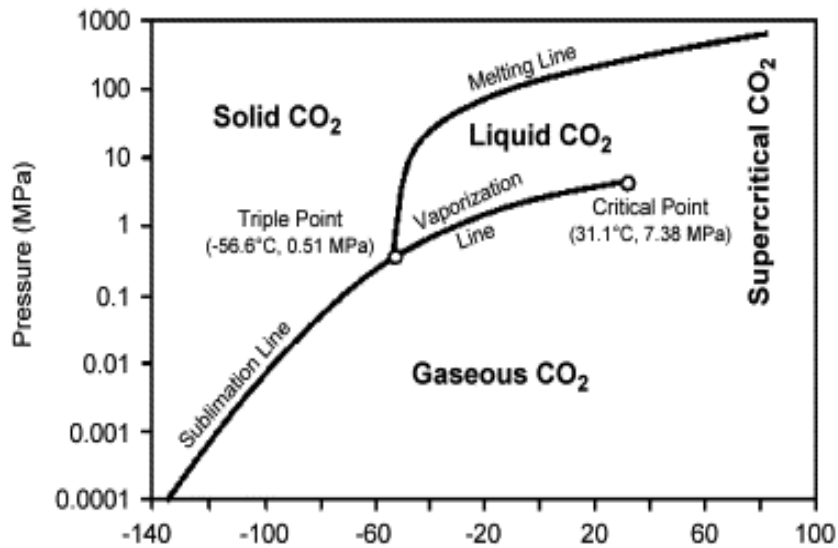
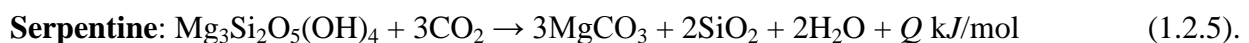
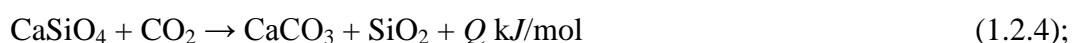
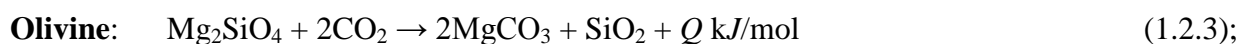


Abbildung 3. Das Phasendiagramm von Kohlendioxid [39].

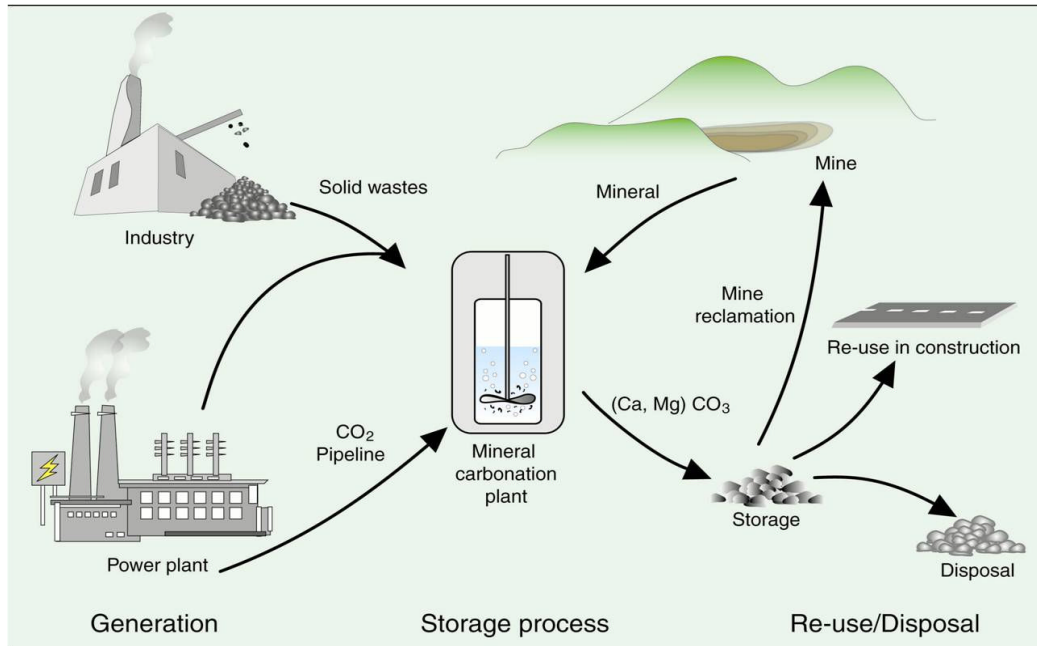
7.38 MPa. CO<sub>2</sub> befindet sich bei diesen Bedingungen im überkritischen Zustand (Abb. 3). Im Vergleich zum Ausgangsgas ist die superkritische Flüssigkeit dichter als Wasser, aber wie ein Gas hat sie die Eigenschaft, das zugängliche Volumen vollständig auszufüllen [39].

Eine weitere mögliche Speicheroption ist die Umwandlung des CO<sub>2</sub> in thermodynamisch stabile und, im Gegensatz zum flüssigen CO<sub>2</sub>, unbewegliche Festminerale wie CaCO<sub>3</sub> und/oder MgCO<sub>3</sub> [36, 40]. Die geologischen Lagermöglichkeiten besitzen dafür ein größeres Speicherpotenzial. Der aktuelle Status, inklusive der Probleme und der Rolle der CO<sub>2</sub> – Sequestrierung in geologischen Formationen, wurde vor kurzem ausführlich analysiert [41-42]. Atmosphärisches Kohlendioxid kann entweder *ex-situ* oder *in-situ* in Carbonate transformiert werden [43]. Das *ex-situ* Verfahren („mineral carbonation“) beruht auf industriellen Prozessen der CO<sub>2</sub> Verarbeitung. Diese Prozesse bestehen aus vielen Stufen: Gewinnung von Mineralen (Olivine, Serpentine); ihre Vorbereitung (Zerkleinerung, Mahlen), chemische Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu MCO<sub>3</sub> (M = Ca, Mg) und die Ablagerung der entstandenen Carbonate. Diese Hauptprozesse sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt [36]. Die Umwandlung beruht hauptsächlich auf der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit natürlichen Ca und Mg haltigen Silikaten [44-46]:



Da die Carbonate einen niedrigeren Energiezustand haben als CO<sub>2</sub> und die Reaktionen exotherm sind, ist die Carbonatbildung thermodynamisch bevorzugt. Aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist

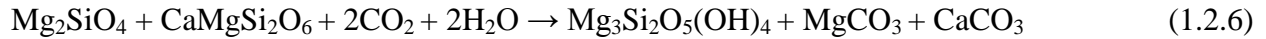
sehr gering, weshalb zusätzliche Maßnahmen notwendig sind, welche die Kinetik erhöhen [46-48].



**Abbildung 4.** Schematische Darstellung aller Prozesse bei der Mineralcarbonatisierung [36].

Dazu gehört z.B. die primäre Auflösung der Serpentine in geschmolzenem  $MgCl_2$ . Danach wird das  $CO_2$  dieser Lösung zugegeben. Bei der Reaktion entsteht  $MgCO_3$  und  $MgCl_2$  wird wieder regeneriert. Die anfallenden Carbonate müssen entweder abgelagert oder der industriellen Verwendung zugeführt werden. Silikatminen könnten einer der möglichen Lagerungsorte sein. Der Hauptvorteil der *ex-situ* Methode ist Sicherheit: die Abfallprodukte (Carbonate) sind stabil. Andererseits sind alle oben erwähnten Prozesse mit großem Energieaufwand verbunden [46].

Findet die Carbonatbildung direkt in geologischen Formationen statt, spricht man von *in-situ* Carbonatisierung.  $CO_2$  wird in superkritischem Zustand (Abb. 3) in eine Tiefe ab 800 m verpresst, wo es direkt oder indirekt mit Mineralen (Silikaten) reagieren kann [36, 49]. Die meisten Hauptreaktionen wurden ausführlich analysiert [50-52] und beruhen auf der Löslichkeit von  $CO_2$  in Wasser. Dadurch anfallende Bicarbonationen ( $HCO_3^-$ ) führen zur Bindung des  $CO_2$  durch Wechselwirkung mit  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  Ionen aus Silikaten. Diesen Vorgang bezeichnet man als „sekundären Bindungsmechanismus“. Er ist sehr langsam (Jahrhunderte) und schließt die Existenz einer freien  $CO_2$  Phase in geologischen Formationen aus [42, 52]. Der Beitrag dieses Mechanismus steigt mit der Zeit und trägt stark zur Speicherungssicherheit bei. Die Wirksamkeit dieses Vorgangs hängt vom Gesteinstyp, der Reaktionsdynamik und der für die Reaktion verfügbaren Oberfläche ab [53]. Vor kurzem wurde die Injektion von atmosphärischem Kohlendioxid in Peridotite vorgeschlagen [54]. Diese Gesteine bestehen hauptsächlich aus Olivin und Pyroxen. Die Autoren halten es für möglich, in Peridotit-Gesteinen über noch zu entwickelnde technische Methoden Milliarden Tonnen von Kohlendioxid zu binden. Die gesamte Reaktion kann so formuliert werden:



Die Forscher betonen die Vorteile dieser Methode gegenüber der *ex-situ* Mineralisation aufgrund der niedrigeren energetischen Investitionen. Eine weitere vorgeschlagene Sequestrierungsmöglichkeit beruht auf der CO<sub>2</sub>-Speicherung in Tiefseebasalt [55]. Das eingeleitete CO<sub>2</sub> wird im Tiefseebasalt mit Meerwasser gemischt. Dadurch entsteht die schwache Säure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, welche zu H<sup>+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ionen dissoziiert. Die zunehmende Azidität trägt zur Lösung des Basalts bei. Dadurch werden Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> - Ionen freigesetzt, welche mit den HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - Ionen reagieren. Das könnte wiederum zur Carbonatbildung führen [51, 53]:



Da die meisten Untersuchungen der *in-situ* Karbonisation im Labor als Simulationen stattfinden, sind zahlreiche weitere Experimente erforderlich, um alle Vorgänge, die gleichzeitig in geologischen Formationen ablaufen, zu berücksichtigen und eine langfristige und sichere Speicherung zu gewährleisten. Da die Carbonate eine wichtige Rolle in mehreren natürlichen Prozessen spielen und unmittelbares Interesse an technischen Verfahren der CO<sub>2</sub> - Sequestrierung besteht, ist ihre Kristallchemie von großer Bedeutung.

### 1.3 Kristallchemie der wasserfreien Carbonate

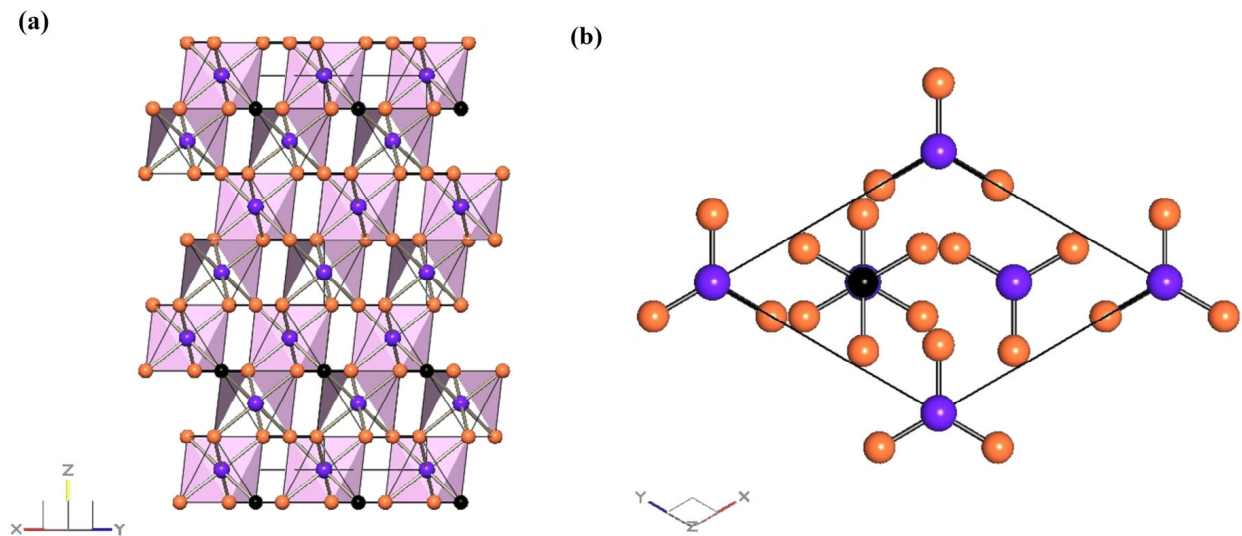
Die Kristallchemie der wasserfreien Carbonate ist komplex. Carbonate mit bivalenten Kationen existieren bei Raumbedingungen als zwei Polymorphe: dem Calcit- und dem Aragonit-Strukturtyp.

#### 1.3.1 Calcit-Strukturtyp

Carbonate vom Calcittyp kristallisieren bei Raumbedingungen in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}c$  und haben die allgemeine Formel  $M\text{CO}_3$ , wobei die  $M$  Position von Ca, Mg, Fe, Mn, Cd, Zn, Co, Ni und Cu besetzt werden kann [56]. Die Struktur ist in Abbildung 5 in zwei Projektionen dargestellt. Die Metallatome besetzen die Wyckoffposition  $2b$  und sind von 6 Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 5a). Die Konfiguration der CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Gruppen ist planar mit Kohlenstoffatomen auf Wyckoffposition  $2a$  und Sauerstoffatomen auf  $6f$  (Abb. 5b). Die Metallatome und die Kohlenstoffatome alternieren entlang der  $c$  - Achse. Die C-O Abstände variieren zwischen 1.2815(6) Å in CaCO<sub>3</sub> und 1.2869(5) Å in FeCO<sub>3</sub>. Die M-O Abstände liegen zwischen 2.1018(4) Å



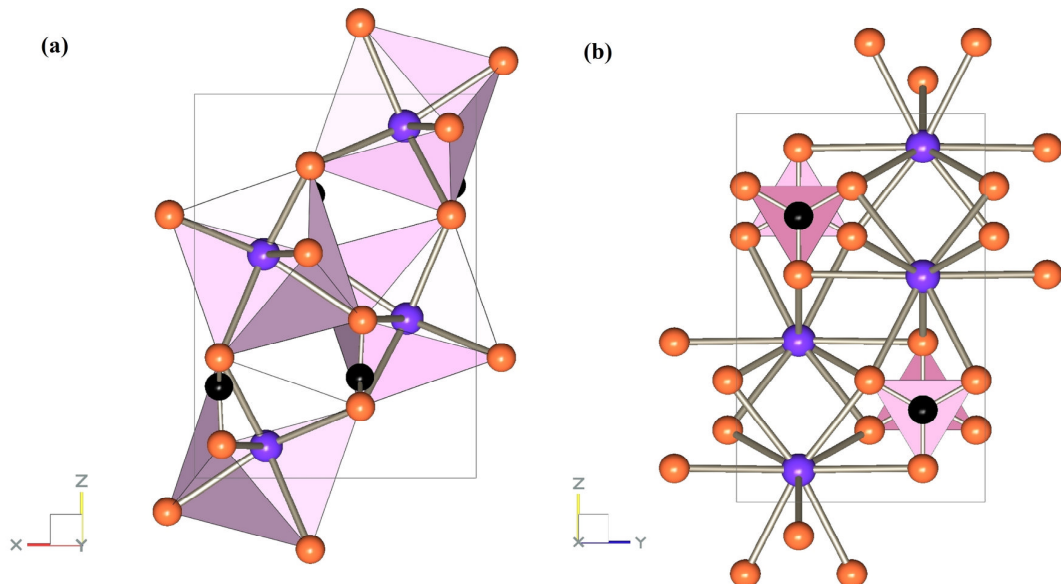
in  $\text{MgCO}_3$  und  $2.3598(6) \text{ \AA}$  in  $\text{CaCO}_3$  [57]. Die Zellparameter von Ca, Mg, Mn, Fe, Cd und Zn Carbonat bei Raumbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.



**Abbildung 5.** Projektion der Calcitstruktur entlang  $[110]$ : (a) Die Metallatome (blaue Kugeln) sind von 6 Sauerstoffatomen (rote Kugeln) koordiniert und befinden sich im Zentrum der Oktaeder (pink). Projektion der Calcitstruktur entlang  $[001]$ : (b) Die  $\text{CO}_3^-$  - Gruppen mit Kohlenstoffatomen im Zentrum (schwarze Kugeln) sind planar. Die Metallatome alternieren mit Kohlenstoffatomen entlang der  $c$  - Achse.

### 1.3.2 Aragonit Strukturtyp

Zu Carbonaten mit Aragonitstruktur bei Raumbedingungen gehören folgende Vertreter:  $\text{CaCO}_3$ ,



**Abbildung 6.** Projektion der Aragonitstruktur entlang  $[010]$ : (a) Die Metallatome (blaue Kugeln) sind von 9 Sauerstoffatomen (rote Kugeln) koordiniert und bilden  $\text{MO}_9$  Polyeder (pink). Projektion der Aragonitstruktur entlang  $[100]$ : (b) Die  $\text{CO}_3^-$  - Gruppen (pinke Dreiecke) mit Kohlenstoffatomen im Zentrum (schwarze Kugeln) sind planar und ihre Orientierung alterniert entlang der  $a$  - Achse.

PbCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> und BaCO<sub>3</sub> [58-59]. Sie haben die orthorhombische Raumgruppe *Pmnc* (Standardaufstellung: *Pnma*). Die Kristallstruktur bei Raumbedingungen ist in Abbildung 6 in Projektionen entlang [010] (a) und [100] (b) dargestellt. Die Metallatome sind neunfach von Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 6a) und besetzen die Wyckoffposition *4c*. Die Kohlenstoffatome befinden sich auf *4c* und die Sauerstoffatome auf den Lagen *4c* (O1) und *8d* (O2). Die CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gruppen alternieren entlang der *a*-Achse (Abb. 6b). Das C – Atom liegt etwa 0.02 Å außerhalb der durch die drei Sauerstoffatome definierten Ebene [58-59]. Die Zellparameter von Aragonit-Typ Carbonaten sind in Tabelle 2 angegeben. Die C-O1 und C-O2 Abstände unterscheiden sich leicht. Die durchschnittlichen C-O Abstände variieren von 1.282 Å in CaCO<sub>3</sub> bis 1.287 Å in BaCO<sub>3</sub>. Die mittleren M-O Abstände liegen zwischen 2.528 Å in CaCO<sub>3</sub> und 2.807 Å in BaCO<sub>3</sub>.

### 1.3.3 Kristallchemie der Carbonate unter Druck und Temperatur

Untersuchungen von Carbonaten bei Hochdruck/Hochtemperaturbedingungen sind erforderlich, um Aussagen über ihr Verhalten bei den relevanten geologischen Prozessen treffen zu können. Da in den geologischen Prozessen hauptsächlich Ca/Mg Carbonate relevant sind, wurde ein wesentlicher Teil der Untersuchungen unter extremen Bedingungen ihnen gewidmet. Das Phasendiagramm und Verhalten von Calcit (CaCO<sub>3</sub>) bei hohen *p-T* Bedingungen wurden mittels verschiedener Methoden wie Röntgen- und Neutronenbeugung, Infrarot- und Raman-Spektroskopie, *ab-initio* quantenmechanischen Rechnungen untersucht [23, 60-72]. Schon im Jahr 1939 ist die Existenz von zwei Calcit-Phasen (Calcit und Calcit-II) angenommen worden [60]. Erst deutlich später, im Jahr 1975, wurde die Struktur der ersten Hochdruckphase, CaCO<sub>3</sub>-II, gelöst [73]. Die kristallographischen Daten aller bekannten Hochdruckmodifikationen von Calcit und die jeweiligen Druckbereiche für die einzelnen Modifikationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Nach der Umwandlung in Calcit-II bei 1.5 GPa existiert bei 2.3 GPa noch ein weiterer Phasenübergang (CaCO<sub>3</sub>-III). Verschiedene kontroverse Strukturmodelle wurden für CaCO<sub>3</sub>-III vorgeschlagen [74-77], aber die Lösung der Struktur ist bisher nicht gelungen [78]. Bei 6.16 GPa und 675 K wandelt sich Calcit-III in die Struktur des Aragonits um [75]. Es wurde für das Verhalten von Calcit unter extremen Bedingungen vorgeschlagen, dass CaCO<sub>3</sub> sich bei den *p,T* Bedingungen des unteren Mantels in eine pyroxenartige Struktur umwandelt [28].

Das zweite Carbonat mit Calcitstruktur, das intensiv erforscht wurde, ist Magnesit (MgCO<sub>3</sub>). Stabilität und Kompressionseigenschaften von Magnesit wurden in zahlreichen Arbeiten untersucht [18, 20-25, 27, 74, 77, 79-90]. Ishiki *et al.* [21] zeigten, dass MgCO<sub>3</sub> sich bei 115 GPa/2100 K in MgCO<sub>3</sub>-II transformiert. Dies bedeutet, dass sich Magnesit unter Mantelbedingungen nicht zersetzt.

Sie konnten das Pulverdiffraktogramm der neuen Phase unter Annahme orthorhombischer Symmetrie indizieren und Zellparameter vorschlagen (Tabelle 1).

Aufgrund ihrer geringeren geologischen Relevanz im Vergleich zu Ca/Mg Carbonaten wurden  $\text{MnCO}_3$  [86, 89, 91],  $\text{FeCO}_3$  [89, 91-92],  $\text{CdCO}_3$  [89, 93] und  $\text{ZnCO}_3$  [89] nur in geringerem Umfang untersucht. Bekannten Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Da sich Calcit bei ca. 6.16 GPa/675 K in Aragonit umwandelt [75], ist Aragonit von größerem geologischem Interesse bei Drücken, die den Mantelbedingungen entsprechen. Deshalb wurden seine Struktur und Stabilität auch mit vielen experimentellen und theoretischen Hochdruckuntersuchungen erforscht [17, 26, 71, 94-97].

**Tabelle 1.** Bekannte Phasen, die Druckbereiche der Existenz und die Zellparameter von Carbonaten mit Calcitstruktur.

Verbindung	Experimentales Verfahren	Experimentale Bedingungen	Kristallographische Daten	Druckbereich der Existenz	Referenz
$\text{CaCO}_3$ <b>Calcit</b>	Einkristall-Röntgenbeugung	Raumbedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.9896(2) \text{ \AA}$ $c = 17.061(1) \text{ \AA}$ $V = 367.85(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 6$	0 – 1.5 GPa	Effenberger <i>et al.</i> , 1981 [57]
$\text{CaCO}_3$ -II	Einkristall-Röntgenbeugung	1.5 GPa 298 K	$P2_1/c$ $a = 6.33(2) \text{ \AA}$ $b = 4.95(2) \text{ \AA}$ $c = 8.03(3) \text{ \AA}$ $\beta = 107.9^\circ$ $V = 241.3(1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	1.5 – 2.3 GPa	Merrill & Bassett, 1975 [73]
$\text{CaCO}_3$ -III	Einkristall-Röntgenbeugung	2.3 GPa 300 K	$C2$ or $Cm$ or $C2/m$ $a = 8.707(7) \text{ \AA}$ $b = 9.315(6) \text{ \AA}$ $c = 6.154(4) \text{ \AA}$ $\beta = 115.18(2)^\circ$ $V = 451.7 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$	2.3 – 10 GPa	Hagiya <i>et al.</i> , 2005 [78]
$\text{CaCO}_3$ -aragonite	Pulver-Röntgenbeugung	bis zu 10 GPa bei 298 K	$Pnma$ $Z=4$	10 – 42 GPa	Suito <i>et al.</i> , 2001 [75]
$\text{CdCO}_3$ <b>Otavit</b>	Einkristall-Neutronenbeugung	Raumbedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.923(3) \text{ \AA}$ , $c = 16.287(6) \text{ \AA}$ , $V=381.85(4) \text{ \AA}^3$ , $Z=6$	unbekannt	Borodin <i>et al.</i> , 1979 [98]
$\text{CdCO}_3$ - (aragonite)	Pulver-Röntgenbeugung	Abgeschreckte Probe von 25 GPa/1000°C	$Pnma$ $a = 4.489(3) \text{ \AA}$ $b = 7.822(3) \text{ \AA}$ $c = 5.713(4) \text{ \AA}$ $V=373.84(2) \text{ \AA}^3$	unbekannt	Liu & Lin, 1997 [93]
$\text{MnCO}_3$ <b>Rhodochrosit</b>	Einkristall-Röntgenbeugung	Raumbedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.7682(2) \text{ \AA}$ $c = 17.061(1) \text{ \AA}$ $V=307.86(4) \text{ \AA}^3$ $Z=6$	0 – 50 GPa	Effenberger <i>et al.</i> , 1981 [57]

MnCO <sub>3</sub> -II	Pulver- Röntgenbeugung	54.1 GPa/ abgeschreckt von 1500-2000 K	$P \neq mcn$ $a = 5.361(4) \text{ \AA}$ , $b = 8.591(7) \text{ \AA}$ , $c = 9.743(8) \text{ \AA}$ , $V = 448.8(8) \text{ \AA}^3$ $Z=12$	~50 - ? GPa	Ono , 2007 [86]
<b>FeCO<sub>3</sub></b> <b>Siderit</b>	Einkristall- Röntgenbeugung	Raum- bedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.6916(4) \text{ \AA}$ $c = 15.379(2) \text{ \AA}$ $V=293.16(8) \text{ \AA}^3$ $Z=6$	unbekannt	Effenberger <i>et al.</i> ,1981 [57]
<b>ZnCO<sub>3</sub></b> <b>Smithsonit</b>	Einkristall- Röntgenbeugung	Raum- bedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.6526(7) \text{ \AA}$ $c = 15.026(2) \text{ \AA}$ $V=281.7(1) \text{ \AA}^3$ $Z=6$	unbekannt	Effenberger <i>et al.</i> ,1981 [57]
<b>MgCO<sub>3</sub></b> <b>Magnesit</b>	Einkristall- Röntgenbeugung	Raum- bedingungen	$R\bar{3}c$ $a = 4.6328(2) \text{ \AA}$ $c = 15.0129(5) \text{ \AA}$ $V=279.05(3) \text{ \AA}^3$ $Z=6$	0 – 115 GPa	Effenberger <i>et al.</i> ,1981 [57]
MgCO <sub>3</sub> -II, (vorläufig)	Pulver- Röntgenbeugung	119.1 GPa/ abgeschreckt von 2200 K	$a = 7.180(3) \text{ \AA}$ $b = 5.03(1) \text{ \AA}$ $c = 4.48(1) \text{ \AA}$ $V = 161.6(3) \text{ \AA}^3$ $Z=6$	115 GPa/~2100 K – ? GPa	Ishiki <i>et al.</i> , 2004 [21]

Das Hochdruckpolymorph des Calcits (CaCO<sub>3</sub>) - Aragonit durchläuft bis 240 GPa und einer Temperatur von 1500 K eine Sequenz von Phasenumwandlungen [28]. Bei 40 GPa/1000 K geht Aragonit in die Post-Aragonit Struktur über [17] und bei weiterer Druck- und Temperaturerhöhung bis 130 GPa/>1500 K in eine Pyroxen-Struktur. In Tabelle 2 sind alle bekannten kristallographischen Daten von Carbonaten mit Aragonitstruktur zusammengefasst. Es wurden zwei unterschiedliche Strukturmodelle für Post-Aragonit vorgeschlagen [17, 95]. Ono *et al.* [17] erklärten diese Unterschiede durch verschiedene experimentelle Bedingungen. Im Gegensatz zu den Experimenten von Ono *et al.* [17] haben Santillan und Williams [95] ihr Hochdruckexperiment bei Raumtemperatur durchgeführt, was zu starken Spannungen im Probenraum und damit zur Verbreiterung der Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen führte. Ono *et al.* vermuteten, dass die von Santillan und Williams beobachtete trigonale Phase metastabil sein könnte.

Wie oben erwähnt, durchläuft Aragonit zwei Phasenübergänge bei 40 GPa/1000 K und 130 GPa/>1500 K. Das Hochdruckverhalten von Aragonit könnte laut der Druck-Homologen-Regel eventuell durch die Untersuchung isomorpher Minerale mit größerem Kation, wie zum Beispiel Witherit (BaCO<sub>3</sub>), Strontianit (SrCO<sub>3</sub>) und Cerussit (PbCO<sub>3</sub>), simuliert werden [99]. Die Regel besagt, dass isostrukturelle Verbindungen mit zunehmendem Kationenradius ähnliche Phasenübergänge zeigen, allerdings bei niedrigeren Drücken. Entsprechend könnten alle Carbonate mit Aragonitstruktur ähnliche Phasendiagramme besitzen. Obwohl BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> keine

generelle geologische Bedeutung als wesentliche Bestandteile des Erdinneren und der Kruste haben, könnten sie bei niedrigeren  $p, T$  Bedingungen mit Aragonit vergleichbare Phasenumwandlungen durchlaufen und eignen sich daher als Modellsysteme. Niedrige Druck- und Temperaturbedingungen sind experimentell leichter zu handhaben. Den größten Kationenradius unter den Carbonaten mit Aragonitstruktur bei Raumbedingungen hat Barium in Witherit ( $\text{BaCO}_3$ ) [100], weshalb dessen Hochdruckverhalten intensiv untersucht wurde [101-105].  $\text{BaCO}_3$  durchläuft unter Hochdruck eine Reihe von Phasenumwandlungen [101, 104]. Holl [101] hat mittels Einkristallröntgenbeugung eine Phasenumwandlung erster Ordnung von orthorhombischer in eine trigonale Struktur beobachtet. Weitere Phasenumwandlungen führen zu den Polymorphen V und VI, deren Pulverdiffraktogramme mit einer orthorhombischen bzw. tetragonalen Zelle indiziert wurden [104]. Die Zellparameter aller bekannter  $\text{BaCO}_3$  Hochdruckmodifikationen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Lin und Liu [106] beobachteten eine Phasenumwandlung in eine Post-Aragonit Phase in Cerussit und Otavit bei 17 bzw. 35 GPa. Aus Raman-spektroskopischen Messungen an abgeschreckten (22 GPa/1000 K und 4 GPa/ca.1300 K)  $\text{PbCO}_3$  Proben wurde eine negative Neigung der Aragonit – Post-Aragonit Phasengrenze im  $p-T$  Phasendiagramm vorgeschlagen [106]. Catalli *et al.* [107] haben ihrerseits mittels Hochdruck-Infrarot (IR) Spektroskopie eine Umwandlung von orthorhombischem  $\text{PbCO}_3$  zu einer Modifikation mit trigonaler Symmetrie abgeleitet. Die Änderungen in den Spektren waren konsistent mit einem Übergang in die Raumgruppe  $P\bar{3}1c$ , die auch die Hochdruckphase  $\text{BaCO}_3$ -III besitzt [101]. Oganov *et al.* [71] haben mittels *ab-initio* quantenmechanischen Rechnungen ein Strukturmodell für die Post-Aragonit Phase von  $\text{CaCO}_3$  vorgeschlagen. Das Strukturmodell weist starke Ähnlichkeit mit den Hochdruckphasen von  $\text{SrCO}_3$  [108] und  $\text{BaCO}_3$ -IV [104] auf.

**Tabelle 2.** Bekannte Phasen, Druckbereich der Existenz und Zellparameter von Carbonaten mit Aragonitstruktur.

Verbindung	Experimentales Verfahren	Experimentale Bedingungen	Kristallographische Daten	Druckbereich der Existenz	Referenz
$\text{BaCO}_3$ Witherit	Einkristall-Röntgenbeugung	Raumbedingungen	$Pnma$ $a = 5.316(1) \text{ \AA}$ $b = 8.892(2) \text{ \AA}$ $c = 6.428(2) \text{ \AA}$ $V = 303.8(1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	0 - 7 GPa	De Villiers, 1971 [58]
$\text{BaCO}_3$ -II	Pulver-Röntgenbeugung	abgeschreckte Probe von 4 GPa/1273 K	$P2_122$ $a = 10.927(8) \text{ \AA}$ $b = 17.07(3) \text{ \AA}$ $c = 6.373(6) \text{ \AA}$ $V = 1188.72(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 16$	unbekannt	Lin & Liu, 1997 [102]

BaCO <sub>3</sub> -III	Einkristall Röntgenbeugung	7.2 GPa/298 K	$P\bar{3}1c$ $a = 5.258(6) \text{ \AA}$ $c = 5.64(1) \text{ \AA}$ $V = 155.9(2) \text{ \AA}^3$	7.2 - 8.2 GPa	Holl <i>et al.</i> , 2000 [101]
BaCO <sub>3</sub> -IV	Pulver- Röntgenbeugung	16 GPa/1300 K	$Pm\bar{m}n$ $a = 4.803(1) \text{ \AA}$ $b = 5.306(2) \text{ \AA}$ $c = 4.459(2) \text{ \AA}$ $V = 113.7(1) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	10 - 24 GPa	
BaCO <sub>3</sub> -V	Pulver- Röntgenbeugung	49.9 GPa/ abgeschreckt von 1000-2000 K	$a = 4.312(1) \text{ \AA}$ $b = 4.421(2) \text{ \AA}$ $c = 5.027(2) \text{ \AA}$ $V = 95.84(9) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	24 - 72 GPa	Ono, 2007 [104]
BaCO <sub>3</sub> -VI	Pulver- Röntgenbeugung	72.5 GPa/ abgeschreckt von 1500 K	$a = 4.225(2) \text{ \AA}$ $c = 4.895(2) \text{ \AA}$ $V = 88.62(8) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	72.5 - ? GPa	
<b>PbCO<sub>3</sub></b> <b>Cerussit</b>	Einkristall- Neutronenbeugung	Raum- bedingungen	$Pnma$ $a = 5.179(1) \text{ \AA}$ $b = 8.492(3) \text{ \AA}$ $c = 6.141(2) \text{ \AA}$ $V = 270.08(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	0 – 8.7 GPa	Chevrier <i>et al.</i> , 1992 [59]
PbCO <sub>3</sub> -II	Pulver- Röntgenbeugung	8.9 GPa/298 K	$P12_1/c1$ $a = 5.101(1) \text{ \AA}$ $b = 8.303(3) \text{ \AA}$ $c = 5.602(2) \text{ \AA}$ $V = 237.3(1) \text{ \AA}^3$ $\beta = 89.51(4)^\circ$ $Z = 4$	8.7 – 13 GPa	Minch <i>et. al.</i> 2010
PbCO <sub>3</sub> -III	Pulver- Röntgenbeugung	abgeschreckt von 4 GPa/1273 K	$P2_122$ $a = 10.395(4) \text{ \AA}$ $b = 16.39(2) \text{ \AA}$ $c = 6.160(3) \text{ \AA}$ $V = 1052.91(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 16$	unbekannt	Lin & Liu, 1997 [102]
<b>SrCO<sub>3</sub></b> <b>Strontianit</b>	Einkristall- Röntgenbeugung	Raum- bedingungen	$Pnma$ $a = 5.090(2) \text{ \AA}$ $b = 8.358(2) \text{ \AA}$ $c = 5.997(4) \text{ \AA}$ $V = 255.1(1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	0 – 10 GPa	De Villiers, 1971 [58]
SrCO <sub>3</sub>	Pulver- Röntgenbeugung	abgeschreckt von 4 GPa/1273 K	$P2_122$ $a = 10.151(8) \text{ \AA}$ $b = 16.17(2) \text{ \AA}$ $c = 6.045(6) \text{ \AA}$ $V = 992.24(3) \text{ \AA}^3$ $Z = 16$	unbekannt	Lin & Liu, 1997 [102]
SrCO <sub>3</sub>	Pulver- Röntgenbeugung	14.5 GPa/ abgeschreckt von 1500 K	$P2_12_12$ $a = 4.309(1) \text{ \AA}$ $b = 4.652(1) \text{ \AA}$ $c = 5.043(2) \text{ \AA}$ $V = 101.10(5) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	10 - ? GPa	Ono <i>et al.</i> , 2005a [108]
<b>CaCO<sub>3</sub></b> <b>Aragonit</b>	Einkristall- Röntgenbeugung	Raum- bedingungen	$Pnma$ $a = 4.9614(3) \text{ \AA}$ $b = 7.9671(4) \text{ \AA}$ $c = 5.7404(4) \text{ \AA}$ $V = 226.7(1) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$	0 - 40 GPa	De Villiers, 1971 [58]

Post-aragonit	Pulver-Röntgenbeugung	66.4 GPa/ abgeschreckt von 1000 K	$P2_12_12$ $a = 4.10(1) \text{ \AA}$ $b = 4.561(4) \text{ \AA}$ $c = 3.964(3) \text{ \AA}$ $V = 74.1(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	40 - 130 GPa	Ono, 2005b [17]
	Pulver-Röntgenbeugung	50 GPa/298 K	$P\bar{3}1c$ $a = 4.58 \text{ \AA}$ $c = 4.55 \text{ \AA}$ $V = 82.64 \text{ \AA}^3$	unbekannt	Santillan & Williams, 2004 [95]
Pyroxen-type	Pulver-Röntgenbeugung	130.7 GPa/ abgeschreckt von >1500 K	$C222_1$ $a = 5.59(3) \text{ \AA}$ $b = 7.10(4) \text{ \AA}$ $c = 3.24(4) \text{ \AA}$ $V = 128.6(2) \text{ \AA}^3$	130 - 240 GPa	Ono <i>et al.</i> , 2007[28]
	<i>ab initio</i> Simulationen	>240 GPa	$Pm\bar{c}n$	240 - ? GPa	Arapan <i>et al.</i> , 2007 [97]

Die in Tabellen 1 und 2 zusammengestellten Daten über das Hochdruckverhalten der Carbonate zeigen, dass viele Fragen über die Kristallchemie der Carbonate noch unbeantwortet sind. Selbst bei den sehr intensiv untersuchten Mineralen sind noch nicht alle Strukturen der Hochdruckpolymorphe gelöst. Ein prominentes Beispiel ist die Struktur von  $\text{CaCO}_3$ -III. Obwohl die Existenz dieses Polymorphes von Calcit schon lange bekannt ist, werden ständig neue Strukturmodelle vorgeschlagen [74-76, 109]. Einkristallexperimente an  $\text{CaCO}_3$  sind wegen des Charakters des  $\text{CaCO}_3$ -II  $\rightarrow$   $\text{CaCO}_3$ -III Übergangs, welcher von einer starken Volumenänderung begleitet wird, mit Schwierigkeiten verbunden. In einer der neuesten Arbeiten über die Struktur von Calcit III konnte letztlich die Struktur zwar nicht gelöst, aber wenigstens drei mögliche monokline Raumgruppen vorgeschlagen werden [78].

Eine weitere offene Frage, die sich aus den zusammengefassten Daten in den beiden Tabellen ergibt, ist die Struktur von  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  bei sehr hohen Drücken und Temperaturen (>130 GPa/2000 K). Ono *et al.* [28] und Ishiki *et al.* [21] haben experimentelle Befunde vorgelegt, dass beide,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ , unter den Bedingungen des unteren Mantel stabil sind, aber die Strukturen der Hochdruckphasen wurden nicht bestimmt. Die von Ono *et al.* in der Tabelle 2 angegebenen Gitterparameter für die pyroxenartige  $\text{CaCO}_3$  Struktur wurden mittels der Le Bail Methode [110] (siehe Punkt 2.3) durch die Anpassung des vollständigen Diffraktogramms unter Annahme der Raumgruppe  $C222_1$  bestimmt. Diese Raumgruppe wurde früher von Oganov *et al.* [71] durch quantenmechanische Rechnungen prognostiziert. Eine Verfeinerung des ebenfalls von Oganov *et al.* [71] vorgeschlagenen Strukturmodells wurde nicht vorgenommen.

Die Kristallstrukturen von  $\text{BaCO}_3$ -V und VI sind unbekannt. Die Diffraktogramme dieser Polymorphe wurden orthorhombisch indiziert, aber es wurde kein Strukturmodell vorgeschlagen [104].

Obwohl die Druck-Homologen-Regel vermuten ließe, dass alle bei Raumbedingungen isomorphen Carbonate ähnliche Phasendiagramme haben sollten, weisen die Tabellen 1 und 2 auf ein komplexeres Verhalten hin. Es ist ungeklärt, warum es bei anderen Carbonaten mit Calzitstruktur keine entsprechende Abfolge an  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\text{-II} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{-III}$  Phasenübergängen gibt. Eine analoge Fragestellung ergibt sich für die Carbonate mit Aragonitstruktur.

In der vorliegenden Arbeit werden weitere systematische Untersuchungen des Hochdruck/Hochtemperaturverhaltens von Carbonaten dokumentiert. Als Ausgangsbasis dienen die Untersuchungen an  $\text{PbCO}_3$  (Aragonitstruktur) und an  $\text{CdCO}_3$  (Calzitstruktur). Cerussit ist isomorph zu Aragonit, besitzt aber ein größeres Kation. Der Ionenradius für  $\text{Pb}^{2+}$  in neunfacher Koordination beträgt 1.35 Å im Vergleich zu 1.18 Å für  $\text{Ca}^{2+}$  [100]. Ein Ziel dieser Arbeit war zu prüfen, ob die Druck-Homologen-Regel auf  $\text{PbCO}_3$  anwendbar ist und ob ein universelles Phasendiagramm für Aragonit-Typ Carbonate existiert. Blei unterscheidet sich allerdings noch in weiterer Hinsicht von den Erdalkalitionen. Pb ist ein *p*-Element und hat ein „lone-pair“ Elektronenpaar im bivalenten Zustand. Zu klären ist daher, ob diese spezifische Elektronenkonfiguration eine sterische Wirkung besitzt und eventuell zu untypischen Hochdruckeigenschaften führt.

Otavit andererseits ist isomorph zu Calzit, wobei sich der Ionenradius von  $\text{Cd}^{2+}$  (0.95 Å) nur unwesentlich von demjenigen für  $\text{Ca}^{2+}$  (1.00 Å) unterscheidet [100]. Deshalb ist zu erwarten, dass Otavit ein ähnliches Hochdruckverhalten wie Calzit haben würde. Andererseits ist Cadmium im Gegensatz zu Calcium ein Übergangsmetall und besitzt eine deutlich kompliziertere Elektronenkonfiguration. In früheren Untersuchungen wurde die Kompressibilität von Otavit bestimmt [89] und eine Calzit – Aragonit Phasenumwandlung in einer von 25 GPa und 1275 K abgeschreckten Probe gefunden [93]. In der vorliegenden Arbeit werden ausführliche *in-situ* Untersuchungen an  $\text{CdCO}_3$  mit unterschiedlichen Methoden dargestellt.

## Literaturverzeichnis

1. Janzen, H.H., *Carbon cycling in earth systems--a soil science perspective*. Agric. Ecosyst. Environ., 2004. **104**(3): p. 399-417.
2. Pettijohn, F.J., *Sedimentary Rocks*. 3 ed. 1975, New York: Harper & Row.
3. Jennings, J.N., *Karst geomorphology*. 1985, New York, Oxford: Blackwell.



4. Lees, A., *Possible influence of salinity and temperature on modern shelf carbonate sedimentation*. *Marin. Geolog.*, 1975. **19**: p. 159-198.
5. Milliman, J.D., *Marine carbonates*. 1974, Berlin: Springer.
6. Milliman, J.D., *Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: budget of a nonsteady state*. *Glob. Biogeochem. Cycles* 1993. **7**: p. 927-957.
7. Barker, W.W., *Biom mineralization.*, in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, P.M. Dove, J.J. De Yoreo, and S. Weiner, Editors. 2003, Mineralogical Society of America: Washington, DC. p. 395.
8. Nico A. J. M. Sommerdijk and G.d. With, *Biomimetic CaCO<sub>3</sub> Mineralization using Designer Molecules and Interfaces*. *Chem. Rev.*, 2008. **108**: p. 4499-4550.
9. *Subduktion von der ozeanischen Kruste.*; Available from: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c2/Subduktion\\_int.JPG](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c2/Subduktion_int.JPG).
10. Alfe, D., M.J. Gillan, and G.D. Price, *Thermodynamics from first principles: temperature and composition of the Earth's core*. *Mineral. Mag.*, 2003. **67**(1): p. 113-123.
11. Kerrick, D.M., *Present and Past Nonanthropogenic CO<sub>2</sub> Degassing from the Solid Earth*. *Rev. Geophys.*, 2001. **39**: p. 565-585.
12. Kerrick, D.M. and J.A.D. Connolly, *Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle*. *Nature*, 2001. **411**: p. 293-296.
13. Sleep, N.H. and K. Zahnle, *Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth*. *J. Geophys. Res.*, 2001. **106**: p. 1373-1399.
14. Javoy, M., F. Pineau, and C. Allgre, *Carbon geodynamic cycle*. *Nature*, 1982. **300**: p. 171-173.
15. Green, H.W., *A CO<sub>2</sub>-charged asthenosphere*. *Nature*, 1972. **238**: p. 2-5.
16. Keppler H., M. Wiedenbeck, and S.S. Shcheka., *Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earths mantle*. *Nature*, 2003. **424**: p. 414-416.
17. Ono, S., T. Kikegawa, Y. Ohishi, and J. Tsuchiya, *Post-aragonite phase transformation in CaCO<sub>3</sub> at 40GPa*. *Am. Mineral.*, 2005. **90**(4): p. 667-671.
18. Biellmann, C., P. Gillet, F. Guyot, J. Peyronneau, et al., *Experimental-Evidence for Carbonate Stability in the Earths Lower Mantle*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993. **118**(1-4): p. 31-41.
19. Brenker F. E., C. Vollmer, Vincze L., Vekemans B., et al., *Carbonates from the lower part of the transition zone or even the lower mantle*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007. **260**: p. 1-9.
20. Gillet, P., *Stability of Magnesite (MgCO<sub>3</sub>) at Mantle Pressure and Temperature Conditions - a Raman-Spectroscopic Study*. *Am. Mineral.*, 1993. **78**(11-12): p. 1328-1331.

21. Isshiki, M., T. Irifune, K. Hirose, S. Ono, et al., *Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle*. *Nature*, 2004. **427**(6969): p. 60-63.
22. Katsura, T., Y. Tsuchida, E. Ito, T. Yagi, et al., *Stability of Magnesite under the Lower Mantle Conditions*. *Proceedings of the Japan Academy Series B-Physical and Biological Sciences*, 1991. **67**(4): p. 57-60.
23. Oganov, A.R., S. Ono, Y.M. Ma, C.W. Glass, et al., *Novel high-pressure structures of MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> and their role in Earth's lower mantle*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008. **273**(1-2): p. 38-47.
24. Panero, W.R. and J.E. Kabbes, *Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II*. *Geophys. Res. Lett.*, 2008. **35**(14): p. -.
25. Skorodumova, N.V., A.B. Belonoshko, L. Huang, R. Ahuja, et al., *Stability of the MgCO<sub>3</sub> structures under lower mantle conditions*. *Am. Mineral.*, 2005. **90**(5-6): p. 1008-1011.
26. Kraft, S., Knittle E., and Q. Williams, *Carbonate Stability in the Earth's Mantle: A Vibrational Spectroscopic Study of Aragonite and Dolomite at High Pressures and Temperatures*. *J. Geophys. Res.*, 1991. **96**(B11): p. 17997-18009.
27. Dorogokupets, P.I., *Equation of state of magnesite for the conditions of the Earth's lower mantle*. *Geochem. Int.*, 2007. **45**(6): p. 561-568.
28. Ono, S., T. Kikegawa, and Y. Ohishi, *High-pressure transition of CaCO<sub>3</sub>*. *Am. Mineral.*, 2007. **92**(7): p. 1246-1249.
29. Schneider, S.H., *The Greenhouse Effect: Science and Policy*. *Science*, 1989. **243**(4892): p. 771-781.
30. Zeebe, R.E., J.C. Zachos, K. Caldeira, and T. Tyrrell, *Carbon Emissions and Acidification*. *Science*, 2008. **321**(5885): p. 51-52.
31. Feely, R.A., C.L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, et al., *Impact of Anthropogenic CO<sub>2</sub> on the CaCO<sub>3</sub> System in the Oceans*. *Science*, 2004. **305**(5682): p. 362-366.
32. Caldeira, K. and M.E. Wickett, *Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH*. *Nature*, 2003. **425**(6956): p. 365-365.
33. Orr, J.C., V.J. Fabry, O. Aumont, L. Bopp, et al., *Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms*. *Nature*, 2005. **437**: p. 681-686.
34. Canadell, J.G., C. Le Quéré, M.R. Raupach, C.B. Field, et al., *Contributions to accelerating atmospheric CO<sub>2</sub> growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks*. *PNAS*, 2007. **104**(47): p. 18866-18870.
35. IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change: Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, in *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the*

- Intergovernmental Panel on Climate Change*, S. Solomon, et al., Editors. 2007, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
36. IPCC, *Special report on carbon dioxide capture and storage*. 2005, Cambridge University Press: Cambridge, New York.
  37. Oelkers, E.H. and D.R. Cole, *Carbon Dioxide Sequestration A Solution to a Global Problem*. *Elements*, 2008. **4**(5): p. 305-310.
  38. Grimston, M.C., V. Karakoussis, R. Fouquet, R. van der Vorst, et al., *The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change*. *Clim. Policy*, 2001. **1**: p. 155-171.
  39. Chikatamarla, L. and M. Bustin. *Sequestration potential of acid gases in Western Canadian coals*. in *Proceedings of the 2003 international coalbed symposium*. 2003. Tuscaloosa: University of Alabama.
  40. Seifritz, W., *CO<sub>2</sub> disposal by means of silicates*. *Nature*, 1990. **345**: p. 486.
  41. Gibbins, J. and H. Chalmers, *Carbon capture and storage*. *Energy Policy*, 2008. **36**(12): p. 4317-4322.
  42. Bachu, S., *CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment*. *Prog. Energy Combust. Science*, 2008. **34**: p. 254-273.
  43. Oelkers, E.H., S.R. Gislason, and J. Matter, *Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>*. *Elements*, 2008. **4**(5): p. 333-337.
  44. Lackner, K.S., C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, et al., *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*. *Energy*, 1995. **20**: p. 1153-1170.
  45. Lackner, K.S., D.P. Butt, and C.H. Wendt, *Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates*. *Energy Convers. Manag.*, 1997. **38**: p. S259-S264.
  46. Mazzotti, M., J.C. Abanades, R. Allam, and K.S. Lackner, *Mineral carbonation and industrial uses of CO<sub>2</sub>*, in *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, B. Metz, et al., Editors. 2005, Cambridge Univ Press: Cambridge, UK. p. 319-338.
  47. Krevor, S.C. and K.S. Lackner, *Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration*. *Energy Procedia*, 2009. **1**(1): p. 4867-4871.
  48. Gerdemann, S.J., W.K. O'Connor, D.C. Dahlin, L.R. Penner, et al., *Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation*. *Envir. Sci. Technol.*, 2007. **41**(7): p. 2587-2593.
  49. Bachu, S., W.D. Gunter, and E.H. Perkins, *Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>: Hydrodynamic and mineral trapping*. *Energy Convers. Manag.*, 1994. **35**(4): p. 269-279.
  50. Gunter, W.D., E.H. Perkins, and T.J. McCann, *Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich gases: reaction design for added capacity*. *Energy Convers. Manag.*, 1993. **34**: p. 941-948.

51. Gunter, W.D., B. Wiwchar, and E.H. Perkins, *Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling*. Mineral. Petrol., 1997. **59**: p. 121-140.
52. Gunter, W.D., S. Bachu, and S.M. Benson, *The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide.*, in *Geological storage of carbon dioxide.*, S.J. Baines and R.H. Worden, Editors. 2004, Geological Society Special Publication: London, UK. p. 129-145.
53. Xu, T., J.A. Apps, and K. Pruess, *Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers*. Appl. Geochem., 2004. **19**(6): p. 917-936.
54. Kelemen, P.B. and J. Matter, *In situ carbonation of peridotite for CO<sub>2</sub> storage*. PNAS, 2008. **105**(45): p. 17295-17300.
55. Goldberg, D.S., T. Takahashi, and A.L. Slagle, *Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt*. PNAS, 2008. **105**(29): p. 9920-9925.
56. Graf, D.L., *Crystallographic tables for the rhomboedral carbonates*. Am. Mineral., 1961. **46**: p. 1283-1316.
57. Effenberger, H., K. Mereiter, and J. Zemmann, *Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates*. Z. Kristallogr., 1981. **156**: p. 233-243.
58. De Villiers, J.P.R., *Crystal structure of aragonite, strontianite, and witherite*. Am. Mineral., 1971. **56**: p. 758-767.
59. Chevrier, G., G. Giester, G. Heger, D. Jarosch, et al., *Neutron single-crystal refinement of cerussite, PbCO<sub>3</sub>, and comparison with other aragonite-type carbonates*. Z. Kristallogr., 1992. **199**: p. 67-74.
60. Bridgman, P.W., *The high-pressure behavior of miscellaneous minerals*. Am. J. Sci., 1939. **237**: p. 7-18.
61. Jamieson, J.C., *Introductory studies of high-pressure polymorphism to 24,000 bars by X-ray diffraction with some comments of calcite II*. J. Geol., 1957. **65**: p. 334-343.
62. Ahrens, T.J. and V.G. Gregson, *Shock compression of crustal rocks: Data for quartz, calcite, and plagioclase rocks*. J. Geophys. Res., 1964. **69**: p. 4839-4874.
63. Fong, M.Y. and M. Nicol, *Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures*. J. Chem. Phys., 1971. **53**: p. 579-585.
64. Singh, A.K. and G.C. Kennedy, *Compression of calcite to 40 kbar*. J. Geophys. Res., 1974. **79**: p. 2615-2622.
65. Liu, L.G. and T.P. Mernagh, *Phase transition and Raman spectra of calcite at high pressure and room temperature*. Am. Mineral., 1990. **75**: p. 801-806.

66. Biellmann, C., F. Guyot, P. Gillet, and B. Reynard, *High-pressure stability of carbonates: quenching of calcite-II, high-pressure polymorph of CaCO<sub>3</sub>*. *Europ. J. Mineral.*, 1993. **5**: p. 503-510.
67. Ivanov, B.A. and A. Deutsch, *The phase diagram of CaCO<sub>3</sub> in relation to shock compression and decomposition*. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002. **129**: p. 131-143.
68. Catalli, K. and Q. Williams, *A high-pressure phase transition of calcite-III*. *Am. Mineral.*, 2005. **90**(10): p. 1679-1682.
69. Robert N. Schock and Samuel Katz, *Pressure dependence of the infrared absorption of calcite*. *Am. Mineral.*, 1968. **53**: p. 1910-1917.
70. Antao, S., I. Hassan, W. Mulder, P. Lee, et al., *In situ study of the R3c - R3m orientational disorder in calcite*. *Phys. Chem. Miner.*, 2009. **36**: p. 159-169.
71. Oganov, A.R., C.W. Glass, and S. Ono, *High-pressure phases of CaCO<sub>3</sub>: Crystal structure prediction and experiment*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006. **241**(1-2): p. 95-103.
72. Schock, R.N. and S. Katz, *Pressure dependence of the infrared absorption of calcite*. *Am. Mineral.*, 1968. **53**: p. 1910-1917.
73. Merrill, L. and W.A. Bassett, *The crystal structure of CaCO<sub>3</sub> (II), a high pressure metastable phase of calcium carbonate*. *Acta Crystallogr.*, 1975. **B31**: p. 343-349.
74. Fiquet, G., F. Guyot, and J.P. Itie, *High-Pressure X-Ray-Diffraction Study of Carbonates - MgCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and CaCO<sub>3</sub>*. *Am. Mineral.*, 1994. **79**(1-2): p. 15-23.
75. Suito, K., J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, et al., *Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature*. *Am. Mineral.*, 2001. **86**(9): p. 997-1002.
76. Smyth, J.R. and T.J. Ahrens, *The crystal structure of calcite III*. *Geophys. Res. Lett.*, 1997. **24**(13): p. 1595-1598.
77. Williams, Q., B. Collerson, and E. Knittle, *Vibrational spectra of magnesite (MgCO<sub>3</sub>) and calcite-III at high-pressures*. *Am. Mineral.*, 1992. **77**: p. 1158-1165.
78. Hagiya, K., M. Matsui, Y. Kimura, and Y. Akahama, *The crystal data and stability of calcite III at high pressures based on single crystal X-ray experiments*. *J. Miner. Petrol. Sci.*, 2005. **100**: p. 31-36.
79. Redfern, S.A.T., B.J. Wood, and C.M.B. Henderson, *Static Compressibility of Magnesite to 20 GPa - Implications for MgCO<sub>3</sub> in the Lower Mantle*. *Geophys. Res. Lett.*, 1993. **20**(19): p. 2099-2102.
80. Ross, N.L., *The equation of state and high-pressure behavior of magnesite*. *Am. Mineral.*, 1997. **82**(7-8): p. 682-688.
81. Zhang, J., I. Martinez, F. Guyot, P. Gillet, et al., *X-ray diffraction study of magnesite at high pressure and high temperature*. *Phys. Chem. Miner.*, 1997. **24**(2): p. 122-130.

82. Fiquet, G., F. Guyot, M. Kunz, J. Matas, et al., *Structural refinements of magnesite at very high pressure*. Am. Mineral., 2002. **87**(8-9): p. 1261-1265.
83. Fiquet, G. and B. Reynard, *High-pressure equation of state of magnesite: New data and a reappraisal*. Am. Mineral., 1999. **84**(5-6): p. 856-860.
84. Gillet, P., C. Biellmann, B. Reynard, and P. Mcmillan, *Raman-Spectroscopic Studies of Carbonates. High-Pressure and High-Temperature Behavior of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite*. Phys. Chem. Miner., 1993. **20**(1): p. 1-18.
85. Grzechnik, A., P. Simon, P. Gillet, and P. McMillan, *An infrared study of MgCO<sub>3</sub> at high pressure*. Phys. B, 1999. **262**(1-2): p. 67-73.
86. Ono, S., *High-pressure phase transformation in MnCO<sub>3</sub>: a synchrotron XRD study*. Mineralog. Mag., 2007. **71**(1): p. 105-111.
87. Takafuji, N., K. Fujino, T. Nagai, Y. Seto, et al., *Decarbonation reaction of magnesite in subducting slabs at the lower mantle*. Phys. Chem. Miner., 2006. **33**(10): p. 651-654.
88. Wang, Y. and H.F. Zheng, *Experimental study of Raman spectra of magnesite at 297 K and at the pressure of 0.13-1 GPa*. Spectrosc. Spectr. Anal., 2005. **25**(9): p. 1426-1428.
89. Zhang, J.Z. and R.J. Reeder, *Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: Deviations from empirical relations*. Am. Mineral., 1999. **84**(5-6): p. 861-870.
90. Fiquet, G., F. Guyot, M. Kunz, J. Matas, et al., *Structural refinements of magnesite at very high pressure*. Am. Mineral., 2002. **87**: p. 1261-1265.
91. Santillan, J. and Q. Williams, *A high-pressure infrared and X-ray study of FeCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>: comparison with CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - dolomite*. Phys. Earth Planet. Inter., 2004. **143-144**: p. 291-304.
92. A. Mattila, T. Pylkkänen, J-P. Rueff, S. Huotari, et al., *Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO<sub>3</sub> studied by x-ray emission spectroscopy*. J. Phys. Condens. Matter, 2007. **19**(386206): p. 1-8.
93. Liu, L.G. and C.C. Lin, *A calcite->aragonite-type phase transition in CdCO<sub>3</sub>*. Am. Mineral., 1997. **82**(5-6): p. 643-646.
94. Vizgirda, J. and T.J. Ahrens, *Shock compression of aragonite and implications for the equation of state of carbonates*. J. Geophys. Res., 1982. **87**: p. 4747-4758.
95. Santillan, J. and Q. Williams, *A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the post-aragonite phase transition in CaCO<sub>3</sub>*. Am. Mineral., 2004. **89**(8-9): p. 1348-1352.
96. Liu, L.G., C. Chen, C.C. Lin, and Y. Yang, *Elasticity of single-crystal aragonite by Brillouin spectroscopy*. Phys. Chem. Miner., 2005. **32**: p. 97-102.
97. Arapan, S., J.S. De Almeida, and R. Ahuja, *Formation of sp<sup>3</sup> hybridized bonds and stability of CaCO<sub>3</sub> at very high pressure*. Phys. Rev. Lett., 2007. **98**(268501): p. 1-4.

98. Borodin, V.L., V.I. Lyutin, V.V. Ilyukhin, and N.V. Belov, *The isomorphous series calcite – otavite*. Doklady Akademii Nauk SSSR 1979. **245**: p. 1099-1101.
99. Brown, G.M., *Composition and petrology of the Earth's mantle*. 1975, New York: McGraw-Hill.
100. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallogr., 1976. **A32**: p. 751-767.
101. Holl, C.M., J.R. Smyth, H.M.S. Laustsen, S.D. Jacobsen, et al., *Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of BaCO<sub>3</sub> - II*. Phys. Chem. Miner., 2000. **27**(7): p. 467-473.
102. Lin, C.C., Liu, L. G., *High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates*. Phys. Chem. Miner., 1997. **24**(2): p. 149-157.
103. Lin, C.C. and L.G. Liu, *High-pressure Raman spectroscopic study of post-aragonite phase transition in witherite (BaCO<sub>3</sub>)*. Europ. J. Mineral., 1997. **9**(4): p. 785-792.
104. Ono, S., *New high-pressure phases in BaCO<sub>3</sub>*. Phys. Chem. Miner., 2007. **34**(4): p. 215-221.
105. Oxo, S., J.P. Brodholt, and G.D. Price, *Phase transitions of BaCO<sub>3</sub> at high pressures*. Mineral. Mag., 2008. **72**(2): p. 659-665.
106. Lin, C.C. and L.G. Liu, *Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite - A high-pressure Raman spectroscopic study*. J. Phys. Chem. Sol., 1997. **58**(6): p. 977-987.
107. Catalli, K., Santillan, J., Williams, Q., *A high pressure infrared spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub>-cerussite: constraints on the structure of the post-aragonite phase*. Phys. Chem. Miner., 2005. **32**(5-6): p. 412-417.
108. Ono, S., M. Shirasaka, T. Kikegawa, and Y. Ohishi, *A new high-pressure phase of strontium carbonate*. Phys. Chem. Miner., 2005. **32**(1): p. 8-12.
109. Davis, B.L., *X-ray diffraction data on two high-pressure phases of calcium carbonate*. Science, 1964. **145**: p. 489-491.
110. LeBail, A., Duroy, H. und Fourquet, J., *Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction*. Mat. Res. Bull., 1988. **23**: p. 447-452.

## 2 Instrumenteller Teil

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden gegeben. Das Kapitel gibt eine Einführung in die Pulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie, gefolgt von den Techniken der Druckerzeugung und Messung. Danach werden kurz die Methoden für die Temperaturerzeugung bei Hochdruckexperimenten kurz anschaulich beschrieben.

### 2.1 Pulverdiffraktometrie

#### 2.1.1 Theorie

Wird ein Kristall mit Röntgenstrahlung bestrahlt, wird diese gebeugt. Beugung entsteht durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Röntgenwellen mit den im Kristall dreidimensional periodisch angeordneten Elektronen. Die Elektronen führen durch das elektromagnetische Wechselfeld der Röntgenwellen erzwungene Schwingungen aus. Die schwingenden Elektronen emittieren sekundäre Wellen (Huygens'sche Kugelwellen). Diese haben die gleiche Wellenlänge wie der Primärstrahl. Die entstehenden elektromagnetischen Wellen können miteinander konstruktiv oder destruktiv interferieren. Die Bedingung für konstruktive Interferenz lässt sich u.a. durch die *Bragg'sche* Gleichung beschreiben:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.1.1.1)$$

Dabei ist  $n$  die Beugungsordnung,  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge,  $d_{hkl}$  - der Abstand der Netzebenenchar  $hkl$ ,  $\theta$  - der Glanzwinkel. Konstruktive Interferenz entsteht, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist ( $n = 1,2,3,\dots$ ). Unterscheidet sich  $n$  vom ganzzahligen Wert, resultiert destruktive Interferenz. Bei konstruktiver Interferenz können Reflexe oder Beugungsmaxima gemessen werden, die den bestimmten  $d_{hkl}$  entsprechen. Aus den Abständen der Netzebenen kann die Elementarzelle der untersuchten Substanz bestimmt werden. Da der Röntgenstrahl an den Elektronen im Kristall gebeugt wird, die ihrerseits nicht stationär sind, kann nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Ort (die Elektronendichte) abgeschätzt werden. Die Atomanordnung lässt sich auch durch die Elektronendichte ( $\rho_{\vec{r}}$ ) beschreiben.

Mittels Fouriersynthese aus der Elektronendichte lässt sich der sogenannte Strukturfaktor ( $F_{hkl}$ ) ableiten:

$$F_{hkl} = \int_V \rho_{\vec{r}} \cdot \exp(2\pi i(\vec{H} \cdot \vec{r})) dV \quad (2.1.1.2)$$

wobei  $V$  das Volumen der Elementarzelle ist.  $2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r} = 2\pi i(hx + ky + lz) = \delta$  ist ein Phasenunterschied zwischen einer gebeugten Welle bezüglich einer am Ursprung des direkten



Raumes gebeugten Welle. Wenn man die Atome als finite Volumina betrachtet, lässt sich  $F_{hkl}$  als folgende Summe

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{i\delta} \quad \text{oder} \quad F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.1.1.3)$$

ausdrücken, wobei  $f_j$  der Atomformfaktor des Atoms  $j$  ist.  $N$  ist die Zahl der Atome  $j$  in der Elementarzelle mit den Koordinaten  $x_j, y_j, z_j$ . Die Atomformfaktoren charakterisieren das Streuverhalten der Atome, welches von der Zahl der Elektronen des Atoms abhängt. Das heißt, dass  $f_j$  von der Atomsorte und vom Streuvektor ( $\sin\theta/\lambda$ ) abhängig ist. Die Streuvektorabhängigkeit entsteht, weil die Elektronenhülle eines Atoms dreidimensional ausgedehnt ist. Der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  (siehe Gleichung 2.1.1.3) ergibt sich als Summe der Atomformfaktoren jeder Atomsorte  $f_j$  und der zugehörigen Phasenverschiebung aller Streuwellen. Die gestreute messbare Intensität  $I$  eines Reflexes in einem Pulverdiagramm ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors  $|F_{hkl}|^2$ :

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad \text{oder} \quad I = I_0 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot H \cdot A \cdot T \cdot L \cdot E \cdot S \cdot P \quad (2.1.1.4)$$

$|F_{hkl}|$  ist die Strukturamplitude. Da  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\delta}$ , geht die Information über den Phasenwinkel  $\delta$  aus Gleichung 2.1.1.3 verloren.

Um aus den gemessenen Streuintensitäten  $I_{hkl}$  die korrekten Strukturamplituden  $|F_{hkl}|$  abzuleiten, müssen viele Korrekturfaktoren (Gleichung 2.1.1.4) berücksichtigt werden:

$I_0$  ist die Intensität des Primärstrahls.

$H$  bezeichnet den Flächenhäufigkeitsfaktor und beschreibt die Zahl der symmetrieäquivalenten Netzebenen die zu einer Intensität beitragen.

$A$  ist der Absorptionsfaktor. Dieser beschreibt die Intensitätsschwächung ( $\Delta I$ ) des Primärstrahls ( $I_0$ ) durch den Einfluss des Wegs  $\Delta x$ , den der Strahl durch die Probe zurücklegt, und des materialabhängigen Faktors  $\mu_L$ :

$$\Delta I = -\mu_L \cdot I_0 \cdot \Delta x \quad \text{oder} \quad \Delta I / I_0 = \exp(-\mu_L \cdot \Delta x) \quad (2.1.1.5)$$

Der materialabhängige Faktor ( $\mu_L$ ) oder „linearer Absorptionskoeffizient“ hängt von der Atomsorte und der Atomanzahl ab.  $\mu_L$  kann für jedes Material aus den tabellierten Massenschwächungskoeffizienten ([1], Tab.4.2.4.3) und der Dichte berechnet werden. Man beachte, dass der Absorptionsfaktor von der Wellenlänge abhängt.

$T$  ist der thermische Auslenkungsparameter („thermal displacement parameter“) und korrigiert die Intensitätsminderung aufgrund thermisch bedingter Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Die Größe dieses Parameters ist von der Temperatur, der Masse des Atoms, und der Bindungsart / -richtung abhängig. Der Temperaturfaktor für eine isotrope thermische Auslenkung ergibt sich zu:

$$T = \exp\left(-2B\left(\frac{\sin 2\theta}{\lambda}\right)^2\right) \quad (2.1.1.6)$$

wobei  $B$  als Debye-Waller-Faktor bezeichnet wird. Er lässt sich als  $B = 8\pi^2 \cdot \bar{u}^2$  ausdrücken.  $\bar{u}^2$  stellt den Mittelwert des Quadrates der isotropen thermischen Auslenkung im direkten Raum in  $\text{\AA}^2$  dar.

$L$  wird als Lorentz-Faktor bezeichnet und korrigiert nichtideale Monochromatisierung der Strahlung.

$E$  oder Extinktionsfaktor beschreibt eine Minderung der gemessenen Intensitäten im idealen Einkristall. Im Fall der Pulverdiffraktion kann dieser Faktor vernachlässigt werden.

$S$  ist ein Skalierungsfaktor, der den absoluten gerechneten Strukturfaktor  $|F|^2$  bezüglich der gemessenen Intensität im konkreten Experiment skaliert.

Der Polarisationsfaktor  $P$  berücksichtigt die Intensitätsschwächung durch die unterschiedlich polarisierte Strahlung in der Richtung senkrecht und parallel zur Beugungsebene und hängt vom Monochromator ab.

$$P = \frac{(1 + \cos 2\theta)}{2} \quad (2.1.1.7)$$

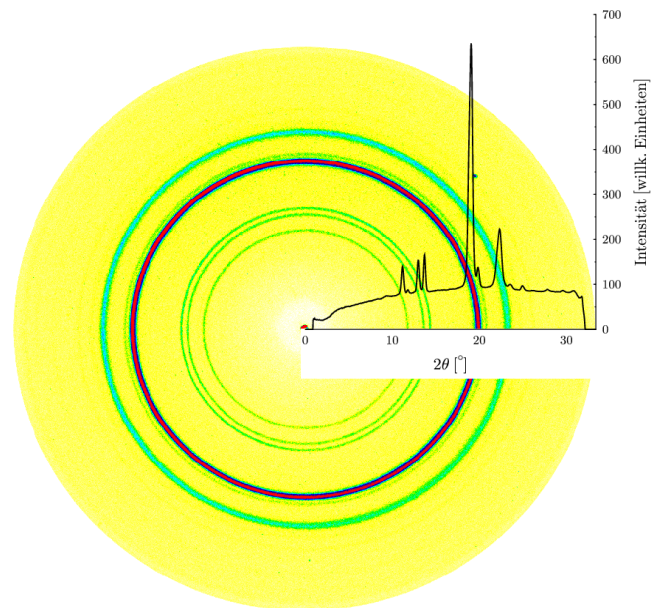
Man benutzt die Polarisationskorrektur hauptsächlich bei Daten von Experimenten an Synchrotronquellen, da bei Röntgenröhren der Primärstrahl nur unwesentlich polarisiert ist, sofern kein Monochromator verwendet wird.

### 2.1.2 Datenreduktion

Im Fall der Pulverdiffraktion wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl eine Vielzahl von zufällig orientierten Kristalliten bestrahlt. Deswegen sind die Netzebenen auch zufällig angeordnet und einige erfüllen immer die *Bragg'sche* Reflexionsbedingung. Die gebeugten Strahlen liegen bei der Debye-Scherrer-Streugeometrie auf Kegelmänteln mit dem Gesamtöffnungswinkel  $4\theta$  um die Primärstrahlrichtung. Diese können von zweidimensionalen Detektoren als Kreise (im idealen Fall) oder Ellipsen (im realen Fall) registriert werden. Die Nutzung zweidimensionaler Detektoren besitzt einige Vorteile im Vergleich zur Nutzung eindimensionaler oder Punktdetektoren: schnellere Messungen, kleinerer Einfluss der Textur der Probe. Ein typisches zweidimensionales Beugungsbild ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Zurzeit gibt es keine Algorithmen, die die Auswertung von zweidimensionalen Diffraktionsdaten ermöglichen. Deshalb ist eine Datenreduktion oder „Integration“ von zweidimensionalen zu eindimensionalen Diffraktogrammen erforderlich. In dieser Arbeit wurde dieses Verfahren mittels des Programms *FIT2D* durchgeführt [2].

Als erster Schritt bei der Datenreduktion müssen die Lage des Zentrums des Primärstrahls, die Verkippung des Detektors zum Primärstrahl und der genaue Abstand zwischen Probe und Detektor bestimmt werden. Dies nennt man die Geometriekorrektur [2]. Dafür ist eine zusätzliche Messung eines Standards erforderlich. Als Standard kann z.B. eine  $\text{CeO}_2$  Probe eingesetzt werden [3]. Die Bestimmung dieser drei Parameter erfolgt über die Anpassung von Ellipsen an einige der Pulverringe. Diese ersten Schritte ermöglichen danach die genaue Zuordnung der Pixelkoordinaten zu einem Beugungswinkel.

Ein quadratischer zweidimensionaler Detektor kann als ein  $xy$ -Koordinatensystem dargestellt werden, das aus  $n$ -Pixeln entlang  $x$ - und  $n$  entlang  $y$ -Achse besteht. Die Intensität wird in jedem Pixel gemessen. Jedes



**Abbildung 7.** Das Muster eines Pulverbeugungsbildes auf dem zweidimensionalen Detektor. Als Einsatz ist ein entstandenes nach der Datenreduktion eindimensionales Diffraktogramm schematisch dargestellt.

Pixel kann als Funktion von zwei Koordinaten  $(x,y)$  bezeichnet werden. Um am Ende der Datenreduktion ein eindimensionales Diffraktogramm  $I(2\theta)$  zu bekommen, wird der ganze  $2\theta$  Bereich in Intervalle unterteilt. Ein Beugungswinkelintervall  $\Delta 2\theta$  bezeichnet man als Bin. Jedes Pixel der Bildplatte wird einem Beugungswinkelintervall  $\Delta 2\theta$  zugeordnet. Alle Intensitäten innerhalb eines Intervalls ( $I_i$ ) werden addiert und auf die Zahl von Pixeln in diesem Bereich ( $N$ ) normiert.

$$\bar{I} = \frac{\sum_i^N I_i}{N} \quad (2.1.2.1)$$

Es ergibt sich die mittlere normierte Intensität ( $\bar{I}$ ) in jedem Intervall (Bin). Am Ende der Transformation erhält man ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm, das mit Standardmethoden ausgewertet werden kann. Das entstandene eindimensionale Diffraktogramm ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

### 2.1.3 Datenauswertung

Der erste Schritt bei der Datenauswertung ist die Indizierung der Beugungsmaxima einer unbekannt Phase. Die Indizierung der Pulverdiffraktogramme wurde in der vorliegenden Arbeit

mit dem Programm *TOPAS* durchgeführt [4]. Im ersten Schritt bestimmt man diejenigen Reflexe, die bei der Indizierung berücksichtigt werden sollen. Im Idealfall sollten diese scharf, stark und gut separiert sein. Die minimale Zahl von Reflexen, die für die erfolgreiche Indizierung nötig sind, ist von der Symmetrie der Probe abhängig. Diese Minimalzahl sollte etwa dreimal höher sein, als die Zahl der zu bestimmenden Parameter. Für die Bestimmung einer Elementarzelle mit trikliner Symmetrie sollten beispielweise etwa 18 Reflexe vorhanden sein. Die genauen Reflexlagen werden durch Anpassung einer Profildfunktion, zum Beispiel Pseudo-Voigt-Funktionen (siehe unten), an die Reflexe bestimmt. Der Algorithmus dieses Indizierungsverfahrens basiert auf der Methode der Verwendung der Singulärwertzerlegung und wurde ausführlich in Coelho [5] beschrieben. Die erzeugten Indizierungslösungen enthalten unter Angabe der möglichen Raumgruppen, die Zellparameter und das Elementarzellvolumen.

Eine Möglichkeit der anschließenden Datenauswertung ist, eine Profilanpassung mit der Pawley-Methode durchzuführen [6], um zu überprüfen, ob mit der gewählten Symmetrie und Zelle alle beobachteten Reflexe erklärbar sind. In diesem Falle ist das Ziel dieses Verfahrens die beste Anpassung des gerechneten an das gemessene Diffraktogramm. Die Anpassung erfolgt mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Differenz  $D$  zwischen beobachteten  $I^{obs}$  und gerechneten Intensitäten  $I^{cal}$  an allen Punkten  $i$  wird minimiert,

$$D = \sum_i \omega_i (I_i^{obs} - I_i^{cal})^2 \quad (2.1.3.1)$$

wobei  $\omega_i$  ein Wichtungsfaktor ist. Bei Hochdruckexperimenten kann der Mechanismus der Materialkompression aus einer Serie von Strukturverfeinerungen abgeleitet werden. Die Anpassungen wurden ebenfalls mit dem Programm *TOPAS* durchgeführt [4].

Das Modelldiffraktogramm wird durch die Funktion

$$I^{cal} = I_i^b + S_k \sum_k \sum_h H_{k,h} |F_{k,h}|^2 Pr \quad (2.1.3.2)$$

berechnet. Sie setzt sich aus einer Profildfunktion ( $Pr$ ), den Untergrundintensitäten ( $I_i^b$ ), dem Skalierungsfaktor ( $S_k$ ) der Phase  $k$ , dem Flächenhäufigkeitsfaktor ( $H_{k,h}$ ) der Reflexe mit Miller-Indizes  $h = hkl$  und den Intensitäten ( $|F_{k,h}|^2$ ) für die Reflexe  $h$  zusammen. Als Profildfunktion wurde eine modifizierte Pseudo-Voigt Funktion ( $Pr$ ) eingesetzt [7]:

$$Pr = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.1.3.3)$$

wobei der Mischungsparameter ( $\eta$ ) die Anteile der Gauss- ( $G$ ) und Lorentz-Funktion wiedergibt. Die Untergrundintensitäten wurden in dieser Arbeit durch ein Polynom zehnter Ordnung beschrieben.  $|F_{k,h}|^2$  sind in dem Pawley Verfahren frei verfeinerbare Parameter und nicht durch ein Strukturmodell vorgegeben. Um die Abhängigkeit der Halbwertsbreite ( $\Gamma$ ) der Reflexe vom

Beugungswinkel ( $\theta$ ) bei der Anpassung zu beschreiben, wurde die Cagliotti-Funktion verwendet [8]:

$$\Gamma_{hkl}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.1.3.4)$$

wobei  $U$ ,  $V$ ,  $W$  die verfeinerbaren Parameter sind.

Das Pawley Verfahren ermöglicht eine genaue Gitterparameterbestimmung, was bei Hochdruckexperimenten zur Ermittlung der Kompressibilität einer bekannten Phase genutzt wird.

Wenn die beste Anpassung an das gemessene Diffraktogramm erreicht und die Gitterparameter der Phase bestimmt wurde, kann ein bekanntes Strukturmodell mittels Rietveld-Methode verfeinert werden [9]. Ein detaillierter Überblick über diese Methode ist z.B. in Young [10] gegeben. Hier werden die Intensitäten ( $y_i$ ) im Gegensatz zum Pawley Verfahren aus den Strukturformfaktoren ( $F_k$ ) des vorgegebenen Strukturmodells berechnet:

$$F_h = \sum_i T_i f_i \exp(2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)) \quad (2.1.3.5)$$

Hierbei ist  $T_i$  der thermische Auslenkungsparameter des  $i$ -Atoms,  $f_i$  der Atomformfaktor,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  die Miller-Indizes und  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  die Koordinaten des  $i$ ten Atoms in der Elementarzelle.

$$I_i^{cal} = I_i^b + S_k \sum_k \sum_h H_{k,h} |F_{k,h}|^2 Pr \cdot LP_{k,h} A \cdot O_{k,h} \quad (2.1.3.6)$$

Gleichung 2.1.3.6 berücksichtigt einige zusätzliche Parameter, die einen Einfluss auf die Intensität ( $I^{cal}$ ) von Reflexen haben. Das sind der Lorenz- und Polarisationsfaktor  $LP_{k,h}$ , der Absorptionsfaktor ( $A$ ) der Probe und bei Bedarf eine Vorzugsorientierungsfunktion ( $O_{k,h}$ ).

Um eine Aussage über die Qualität der gesamten Anpassung zu machen, wird der erhaltene  $\chi^2$  oder  $GoF$  (goodness of fit) Wert betrachtet [11].

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (2.1.3.7)$$

$R_{wp}$  in Gleichung 2.1.3.7 ist der gewichtete Profil-Faktor, der an jedem Punkt  $i$  ( $2\theta$ ) als Summe über alle Messpunkte berechnet wird:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (I_i^{obs} - I_i^{cal})^2}{\sum_i \omega_i (I_i^{obs})^2}} \quad (2.1.3.8)$$

Der statistisch erwartete Profil-Faktor  $R_{exp}$  (Gleichung 15) berechnet sich aus der Zahl der Messpunkte  $N$  und der Zahl der verfeinerten freien Parameter  $P$ :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i \omega_i (I_i^{obs})^2}} \quad (2.1.3.9)$$

$R_{exp}$  spiegelt die Qualität der Daten oder die Zählstatistik wieder.

Im Fall eines zweidimensionalen Detektors wird bei einem Beugungswinkel ( $2\theta$ ) eine Poisson-Verteilung für die Häufigkeit des Auftretens der mittleren Intensität für jedes Bin beobachtet [12]. Die Anwendung üblicher Methoden zur Intensitätsfehlerabschätzung ( $\sigma = \sqrt{I_i}$ ) führt auf Grund der Wichtung bei der Rietveld-Verfeinerung zu einer Fehlerunterschätzung und statistisch nicht aussagekräftigen Güteparametern ( $R$ -Werte,  $\chi^2$ ).

Um eine Beurteilung der Rietveld-Verfeinerung und des Strukturmodells zu ermöglichen, müssen zwei Kriterien beachtet werden. Das erste ist die Anpassung des gerechneten Strukturmodells an die gemessenen Daten ( $R$ -Werte,  $\chi^2$ , Differenzkurve). Die Standardabweichungen für die verfeinerten Strukturparameter aus der Rietveld-Verfeinerung sind unterbewertet und haben in der Regel wenig Bezug zu den realen Fehlern. Daher wird eine Korrektur der erhaltenen Fehler nötig [13], insbesondere, wenn wie in dieser Arbeit, Intensitäten von Bildplattendetektoren ohne Berücksichtigung der adäquaten Zählstatistik verwendet werden. Das zweite Kriterium ist die kristallchemische Konsistenz des Strukturmodells: atomare Abstände und Winkeln müssen chemisch sinnvoll sein.

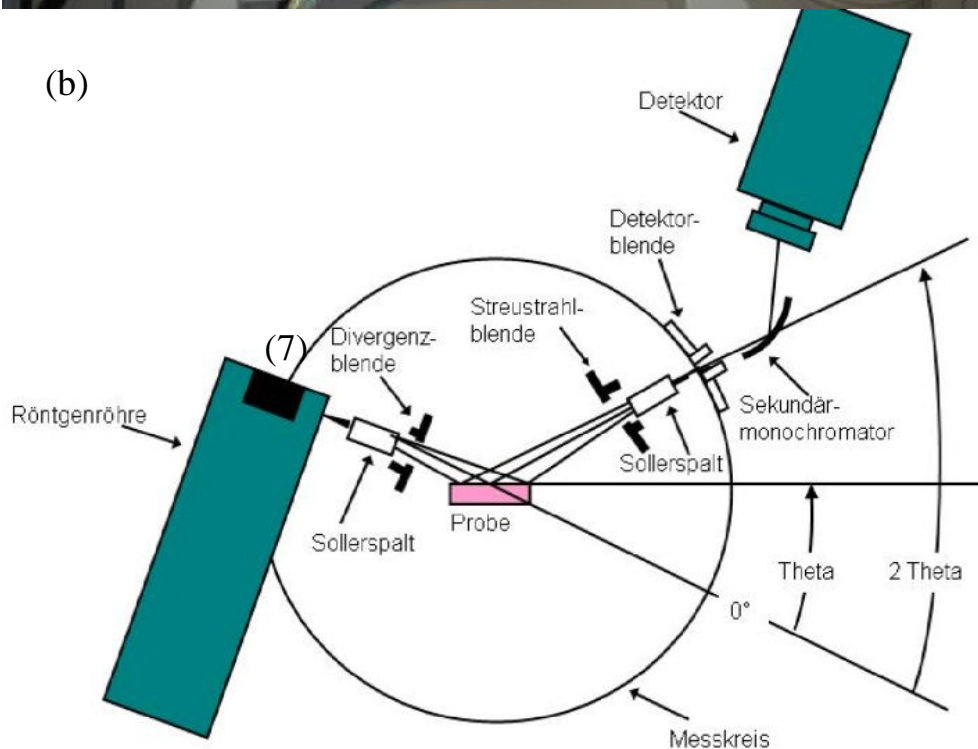
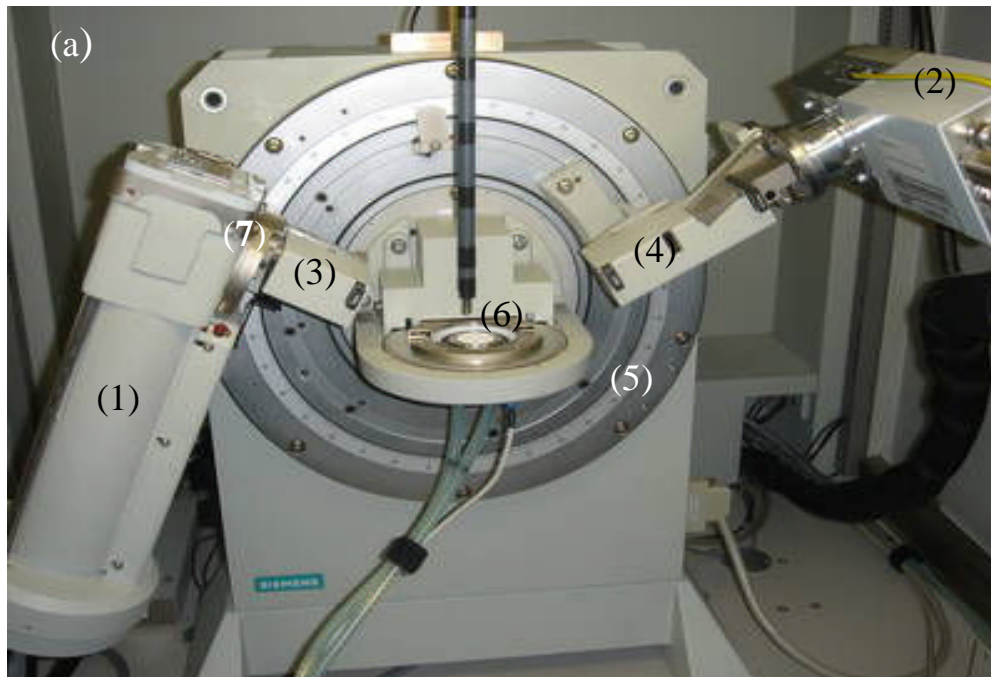
Beugungsexperimente unter hohen Drücken liefern nicht nur die Strukturdaten der unbekannt Phase, sondern Informationen über die Druckabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle. Es gibt eine Vielzahl von Zustandsgleichungen (Equation-of-State, EoS) die das Kompressionsverhalten von Festkörpern beschreiben. Einen ausführlichen Überblick über verschiedene EoS gibt Holzapfel [14]. Die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung ist eine verbreitete Funktion um  $p$ - $V$  Daten zu beschreiben [15]:

$$p(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} + \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \cdot \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right] \quad (2.1.3.10)$$

Hierbei ist  $V_0$  das Elementarzellvolumen bei  $p = 0$  GPa,  $B_0$  ( $\text{GPa}^{-1}$ ) ist das Bulkmodul oder der reziproke Wert der Volumenkompressibilität  $k$  ( $B_0 = 1/k$ ).  $B_0'$  ist die Druckabhängigkeit des Bulkmodules ( $B_0' = \partial B_0 / \partial p$ ). Sind nur wenige Messpunkte vorhanden, kann die Gleichung 2.1.3.10 bis auf zweite Ordnung reduziert werden. In diesem Fall wird  $B_0'$  gleich 4 gesetzt. Da  $B_0$  und  $B_0'$  von den verwendeten Zustandsgleichungen abhängig sind, muss beachtet werden, dass ein direkter Vergleich von Daten aus verschiedenen Arbeiten nur bedingt möglich ist.

## 2.1.4 Diffraktometer und Synchrotronstrahlung

### 2.1.4.1 Labordiffraktometer



**Abbildung 8.** (a) Die Darstellung des D5000 Diffraktometers mit Bragg-Brentano Geometrie: (1) die Röntgenröhre, (2) der Detektor, (3) die Divergenzblende, (4) die Streustrahlblende und Detektorblende, (5) der Messkreis, (6) die Probe, (7) der Brennfleck; (b) Schematische Darstellung des Strahlengangs (Bedienungsanleitung D5000).

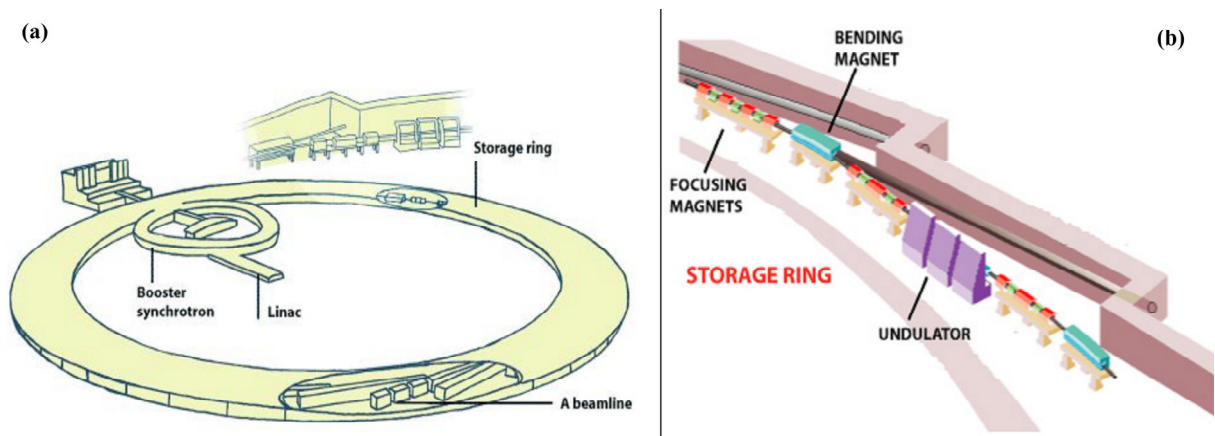
Ein Labordiffraktometer SIEMENS D5000 wurde in dieser Arbeit zur Phasenanalyse der pulverförmigen Proben verwendet. Der Aufbau des Diffraktometers ist in Abbildung 8a dargestellt. Abbildung 8b zeigt die schematische Darstellung des Strahlengangs für ein solches Diffraktometer mit Bragg-Brentano Geometrie. Der Brennfleck (7) und die Detektorblende liegen auf dem Messkreis (5). Die Messungen erfolgten mit einer 2.2 kW Kupferröhre. Die Strahlung, die vom Strichfokus der Röntgenröhre emittiert wird, trifft auf die Probe und wird gebeugt. Der gebeugte Strahl trifft auf den Sekundär-Monochromator, der nur  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  charakteristische Strahlung zum Detektor durchlässt, und wird vom Detektor (Szintillationszähler) registriert (Abb. 8b). Die Messungen erfolgten im theta/2theta Modus. Prinzipiell sollte die gesamte Oberfläche der Probe auf dem Fokussierungskreis liegen, damit die gebeugte Strahlung fokussiert in den Detektor gelangt. Aufgrund der Verwendung eines Flachpräparates ist die Fokussierungsbedingung aber nicht vollständig erfüllt. Zur Begrenzung des bestrahlten Probenbereiches ist zwischen Röhre und Probe eine Aperturblende (Divergenzblende, 3) angeordnet. Eine Streustrahlblende (4) dient zur Unterdrückung unerwünschter Streustrahlung (Abb. 8(b)).

#### **2.1.4.2 Synchrotronstrahlung**

Diffraktionsexperimente mit Diamantstempelzellen (DAC) wurden an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Synchrotronstrahlung ist auf Grund ihrer hohen Intensität und Brillianz besonders für die Diffraktionsexperimente an kleinen Proben geeignet. Ein weiterer Vorteil von Synchrotronstrahlung ist, dass in Experimenten mit DACs Strahlung kurzer Wellenlänge (= hoher Energie) verwendet wird, um ungünstige Einflüsse der DACs zu mindern. Diese sind die starke Absorption des Primärstrahls durch die Diamanten und der limitierte Zugang zum reziproken Raum aufgrund des eingeschränkten Öffnungswinkels der Zelle.

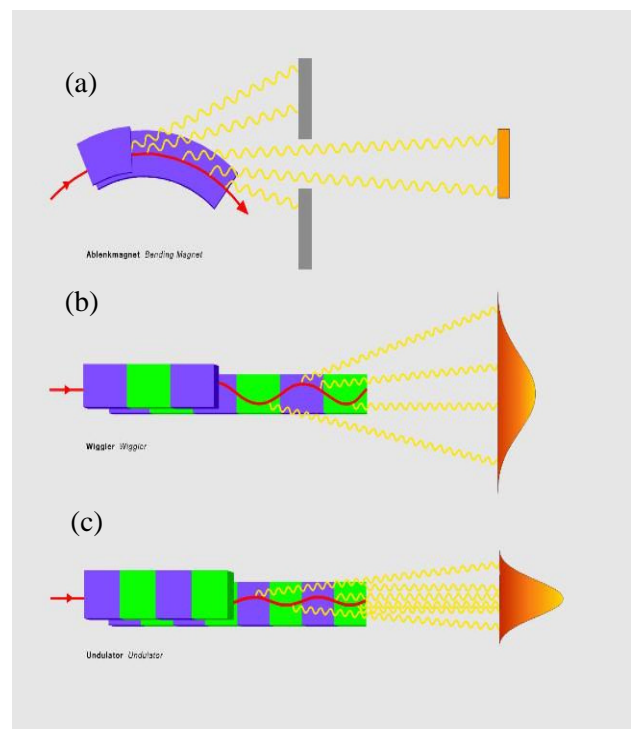
Das Funktionsprinzip ist generell für alle Synchrotronstrahlungsquellen gleich. Die schematische Darstellung eines Synchrotrons ist in Abbildung 9(a) gezeigt. Die von einer Kathode emittierten Elektronen / Positronen werden in einem linearen Beschleuniger (Linac) durch alternierende elektrische Hochspannungsfelder auf relativistische Geschwindigkeiten beschleunigt und in den Kreisbeschleuniger (booster synchrotron) abgeleitet. In diesem Ring aus Elektromagneten werden sie weiter (>2 GeV) beschleunigt und in den Speicherring gelenkt. Dort werden die Elektronen in einem Magnetfeld auf einer geschlossenen Kreisbahn gehalten und zu „Paketen“ gebündelt. Das Magnetfeld wird von verschiedenen Typen von Magneten erzeugt, die unterschiedliche Charakteristika aufweisen. Werden Elektronen durch das Magnetfeld von ihrer geraden Flugbahn abgelenkt, werden elektromagnetische Wellen (Röntgenstrahlen) tangential zur Bewegungsrichtung





**Abbildung 9.** Schematische Darstellung (a) des linearen (linac) und des Kreisbeschleuniger (booster synchrotron) mit dem Speicherring (storage ring); und (b) der Aufbau des Teils des Speicherrings (von [www.esrf.fr](http://www.esrf.fr)).

der Elektronen emittiert. Diese Wellen bezeichnet man als Synchrotronstrahlung. Abbildung 10 zeigt die schematische Darstellung der Wirkung von verschiedenen Magneten auf die Elektronen und das Profil der erzeugten Strahlung. Mit Hilfe von Ablenkmagneten (bending magnet) werden die Elektronen auf eine Kreisbahn gezwungen (Abb. 9b, 10a). Weitere Magneten im Speicherring, die zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung benutzt werden, sind Wiggler oder Undulatoren. Diese Magnete sind in geraden Sektionen des Synchrotrons eingebaut und bestehen aus einer Abfolge von alternierenden Süd- und Nordpolen (blau und grün auf der Abb. 10b,c). Diese zwingen die Teilchen nicht nur zu horizontaler, sondern auch vertikaler Bewegung, auf einen sogenannten Schlinger- oder Slalomkurs. Hierbei überlagern die von den Elektronen emittierten elektromagnetischen Wellen und interferieren, was die Intensität der emittierten Strahlung erheblich erhöht. Zusätzlich können noch fokussierende Magnete in den linearen Bereichen des Speicherrings eingesetzt werden. Die Fokussierungsmagnete wirken auf den Elektronenstrahl und tragen zu seiner transversalen Fokussierung bei (Abb. 9b).



**Abbildung 10.** Die schematische Darstellung der Wirkung von verschiedenen Magneten auf den Elektronenlauf (rote Linie) und den Röntgenstrahl (gelbe Wellen). (a) – Ablenkmagnet; (b) – Wiggler; (c) – Undulator (von [www.desy.de](http://www.desy.de)).

Die durch Wiggler oder Undulatoren verstärkte Synchrotronstrahlung wird durch Stahlrohre (schwarz auf Abb. 9b) zu den Messplätzen geleitet. Da die Synchrotronstrahlung tangential zur Änderung der Bewegungsrichtung der Teilchen emittiert wird, sind diese Stahlrohre auch tangential zum Speicherring angeordnet.

Die Hochdruckexperimente wurden an zwei Synchrotronquellen durchgeführt: Advanced Photon Source (APS, Beamline 13-ID-D, GSECARS, USA) und National Synchrotron Light Source (NSLS, Beamline X17C, Brookhaven National Laboratory, USA). Der prinzipielle Unterschied der beiden Quellen liegt im Energiebereich: APS ist ein 6 GeV Ring, die NSLS ein 3 GeV Ring.

Der prinzipielle Aufbau des Hochdruckexperiments ist an beiden Messplätzen ähnlich. Die zum Messplatz geleitete Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe verschiedenen Optiken monochromatisiert und fokussiert. Die Optiken bestehen aus einem Silizium-Doppelkristallmonochromator, gefolgt von Spiegeln in Kirkpatrick/Baez Geometrie. In den auf solche Weise erzeugten intensiven und fokussierten Röntgenstrahl mit Wellenlänge  $\lambda = 0.3344\text{\AA}$  (APS) und  $\lambda = 0.4066\text{\AA}$  (NSLS) wurde die DAC positioniert. Die Positionierung erfolgte auf einem Positionierungstisch, der vertikal und horizontal verstellbar ist. Danach ist die Justage des Strahls auf das Zentrum des Lochs im Gasket (siehe 2.3) erforderlich, um Gasketreflexe zu vermeiden oder deren Intensität zu verringern. Wird das Loch im Gasket als  $yz$ -Koordinatensystem dargestellt, kann die Justage als die Suche nach Koordinaten mit der maximalen Intensität dargestellt werden. Bei diesem Verfahren wird das Loch zuerst entlang einer Achse in verschiedenen Punkten kurz (1-2 sec) bestrahlt. Von dem Punkt, wo die maximale Intensität mittels einer Diode registriert wurde, wird der Probenraum entlang der anderen Achse in der positiven und negativen Richtung wieder gescannt. So werden die Koordinaten  $(y,z)$  mit der maximalen Intensität für die nachfolgenden Messungen bestimmt. Messungen wurden mittels eines MAR165 CCD-Detektors (charge-coupled device) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Messzeiten betragen 10 Sekunden (APS) bzw. 40 Minuten (NSLS) pro Messung.

## **2.2 Raman-Spektroskopie**

### **2.2.1 Theorie**

#### **2.2.1.1 Raman Effekt**

Die Raman Spektroskopie ist eine schwingungsspektroskopische Methode und für Strukturuntersuchungen gut geeignet. Bei Hochtemperatur/Hochdruckexperimenten kann die Raman-Spektroskopie für die Bestimmung von Phasengrenzen bzw. Phasenübergängen eingesetzt werden. Die Bedeutung und Verwendung Raman-Spektroskopischer Methoden für die

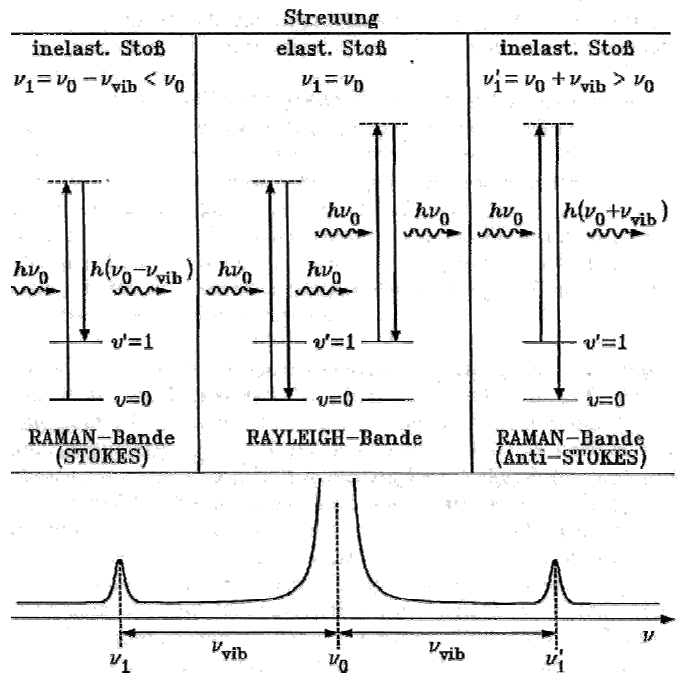
Geowissenschaften wurde von McMilan [16-17] zusammengefasst. Eine ausführliche Einführung in die instrumentellen Aspekte der Hochdruck/Hochtemperaturexperimente mittels der Raman-Spektroskopie für die Untersuchungen von Phasenumwandlungen und thermodynamischen Eigenschaften von Mineralen ist in Gillet [18] aufgeführt.

Die Schwingungsspektroskopie basiert darauf, dass die Atome in Molekülen bzw. Festkörpern durch Photonen in erzwungene

Schwingungen und/oder Rotationen (in Gasen) versetzt werden können. Die Schwingungen können lokaler oder globaler (Gitterschwingungen in Festkörpern) Natur sein. In der vorliegenden Arbeit konnten Rotationsschwingungen vernachlässigt werden, da nur Festkörper untersucht wurden. Wird eine zu untersuchende Substanz mittels einer intensiven Lichtquelle (Laser) mit einem monochromatischen Strahl der Photonenenergie  $E = h\nu_0$  bestrahlt, kann der Raman-Effekt entstehen (Abb. 11) [19].

Hierbei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu_0$  die Frequenz des Erregerlichtes. Der Raman-Effekt kann als Zwei-Photonenprozess betrachtet werden: 1)

Anregung der Schwingung zu einem virtuellen Schwingungsniveau (die Strichlinien in Abb. 11) durch Bestrahlung und 2) Verlassen des Zwischenzustandes nach kurzer Zeit ( $10^{-11}$ sec) unter Emission eines Photons. Die Emission kann auf verschiedenen Arten erfolgen: 1) Emission mit einer zum Erregerlicht identischen Frequenz  $\nu_0$ , wenn Anfangs- und Endschwingungszustand (Abb. 11, Zentrum) gleich sind. In diesem Fall spricht man von elastischer Streuung oder der Rayleigh-Streuung. 2) Ist der Endzustand der Schwingung energetisch höher als Anfangszustand (Abb. 11, links), besitzt aufgrund der Energiedifferenz das emittierte Photon eine niedrigere Frequenz  $\nu_1 = \nu_0 - \nu_{vib}$ . Diese Streuung wird als Stokes-Streuung bezeichnet. 3) Wenn der Endzustand der Schwingung energetisch niedriger als Anfangszustand ist, dann spricht man von der Anti-Stokes-Streuung. In diesem Fall erfolgt ein Energiegewinn des Photons, die resultierende Frequenz liegt höher,  $\nu_1' = \nu_0 + \nu_{vib}$ . Die beiden letzten, inelastischen Streuungsarten, bei denen die Frequenz gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben ist,



**Abbildung 11.** Ramanstreuung: Stokes (links), Rayleigh (Zentrum) und Anti-Stokes (rechts).  $\nu_0$  – Frequenz des eingestrahlten Lichts,  $\nu_{vib}$  – Schwingungsfrequenz des Moleküls.  $\nu_0$  – Grundzustand der Schwingung,  $\nu_1$  – angeregter Schwingungszustand. Als Strichlinie ist ein virtueller Schwingungszustand dargestellt [19].

werden als Raman-Linien bezeichnet. Da die Besetzung eines Niveaus mit niedrigerer Energie nach der Maxwell-Boltzmann Statistik wahrscheinlicher ist, sind diese stärker besetzt. Deshalb ist der Übergang von Niveaus mit niedrigerer Energie auch wahrscheinlicher und die Intensität der Banden, die den Stokes-Übergängen entsprechen, sind im Raman-Spektrum höher als bei Anti-Stokes-Übergängen.

### 2.2.1.2 Auswahlregeln

Um die Existenz bzw. die Zahl der für ein Molekül erlaubten Raman-aktiven Schwingungen abzuschätzen, benutzt man die sogenannten Auswahlregeln.

1) Die Anzahl der unabhängigen Grundschnwingungen  $N$  lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:  $N = 3Z - 6$  für ein nichtlineares und  $N = 3Z - 5$  für ein lineares Molekül.  $Z$  ist die Zahl der Atome in einem Molekül.  $6$  ( $5$ ) entspricht der Summe aus drei Translations- und drei (zwei) Rotationsfreiheitsgraden der Atome.

Diese Regel gilt allerdings nur für die Übergänge  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$ , (Grundtöne,  $\Delta\nu = \pm 1$ ), wenn ein Molekül in der Quantentheorie als harmonischer Oszillator betrachtet wird. Die Potenzialfunktion des harmonischen Oszillators besitzt äquidistante Energieterme und keine Dissoziationsgrenze. Für ein reales Molekül (unharmonischer Oszillator) sind auch höhere Übergänge ( $\Delta\nu = \pm 2; \pm 3$ ) erlaubt. Daher sind zusätzliche Schwingungen zu erwarten. Sie werden als Obertöne bezeichnet. Die Frequenz der Obertöne ist etwas kleiner als der Wert, der sich durch z.B. eine Verdoppelung der Grundtonfrequenz ergibt. Die Intensität der Obertöne ist erheblich geringer als die des Grundtones. Zusätzlich zu Obertönen können in realen Molekülen auch Kombinationsschwingungen entstehen, wenn zwei verschiedene Schwingungen von einem Lichtquant gleichzeitig angeregt werden, wobei ihre gesamte Energie der Energie dieses Lichtquants entspricht. Bei der Spektrenauswertung müssen Obertonschwingungen und Kombinationsschwingungen berücksichtigt werden. Diese Auswahlregel gilt sowohl für Raman als auch für die Infrarot-Spektroskopie (IR).

2) Die zweite Auswahlregel betrifft die Polarisierbarkeit der Moleküle und lautet: eine Schwingung ist Raman aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls während der Schwingung ändert. In der IR Spektroskopie ist im Gegensatz hierzu die Änderung des Dipolmoments des Moleküls von Bedeutung. Befindet sich ein Molekül im elektrischen Feld des Laserstrahls, erfolgt eine Verzerrung des Moleküls, da sich Kerne zum negativen und Elektronen zum positiven Pol verschieben. So wird ein Dipolmoment  $\vec{P}$  erzeugt:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.2.1.2.1)$$

wobei  $\vec{E}$  das elektrische Feld repräsentiert. Diese recht einfache Beziehung bleibt für reale Moleküle nicht erhalten, da die beiden Vektoren ( $\vec{P}, \vec{E}$ ) aus drei Komponenten der unterschiedlichen Richtungen ( $x, y, z$ ) bestehen. Dann lässt sich die Gleichung 2.2.1.1 in Matrixform als:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.2.1.2.2)$$

darstellen. Die  $3 \times 3$  Matrix bezeichnet man als Tensor der Polarisierbarkeit. Wird eine Komponente dieses Tensors während der Schwingung geändert, ist die Schwingung Raman aktiv.

Der Übergang der Polarisierbarkeit von einem Skalar zu einem Tensor berücksichtigt die Symmetrie des Moleküls. Deshalb ist die Molekülsymmetrie für die Spektrumsinterpretation von großer Bedeutung. Die Symmetrie der Moleküle lässt sich durch Symmetrieelemente (Inversionszentrum, Drehachsen, Spiegelebenen usw.) beschreiben. Aus dem Vorhandensein eines Symmetrie-(Inversions-)zentrums in einem Molekül kann aufgrund der Auswahlregeln abgeleitet werden, dass alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, Raman aktiv sind. Der Grund hierfür ist die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls während solcher Schwingungen. Im Gegensatz dazu bleibt das Dipolmoment bei derart symmetrischen Schwingungen erhalten, und solche Schwingungen sind IR inaktiv. Diese Regel nennt man Alternativverbot. Die Schwingungen werden nicht nur nach Symmetrie, symmetrische ( $\nu_1$ ) und asymmetrische ( $\nu_3$ ) sondern auch nach der Schwingungsform definiert. Es gibt Valenzschwingungen, bei denen eine Änderung der Bindungslänge auftritt ( $\nu_1, \nu_3$ ), und Deformationsschwingungen (Änderung des Bindungswinkels:  $\nu_2, \nu_4$ ). Man verwendet zwei Arten von Symmetriesymbolen, um Symmetrieelemente zu bezeichnen. Das sind die Symbole nach Schoenflies, welche in der Schwingungsspektroskopie geläufig sind, und jene nach Hermann-Mauguin, welche in der Regel in der Kristallographie verwendet werden und auf Symmetrieeoperationen bezogen sind. Als Beispiel der zwei Klassifikationen führen wir das Symbol für die dreizählige Drehachse an. Nach Schoenflies wird sie als  $C_3$  und nach Hermann-Mauguin als 3 bezeichnet.

Da in einem Molekül mehrere Symmetrieelemente vorhanden sein können, werden die möglichen Kombinationen der Symmetrieelemente in den 32 kristallographischen Punktgruppen (Kristallklassen) definiert. Hier wird die Translation als Symmetrieelement nicht betrachtet. Das Punktgruppensymbol ergibt sich aus den im Molekül / Kristall vorhandenen Punktsymmetrieelementen. Wird die Translationssymmetrie eines Kristalls berücksichtigt, resultieren die 230 dreidimensionalen Raumgruppen [20].

### 2.2.1.3 Charaktertafeln

In der Praxis benutzt man sogenannte Charaktertafeln für die Punktgruppen, um die Aktivität und

**Klasse ( $C_3$ ) und die Zahl (2) der Symmetrieoperationen**

**Punktgruppe** →

$D_{3h}$	E	$2C_{3(z)}$	$3C_2'$	$\sigma_{h(xy)}$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$(h=12)$	
$A_1'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	+1	+1	-1	+1	+1	-1		
$E'$	symmetry species		2	-1	0	0	$(x,y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	$z$	
$A_2''$	+1	+1	-1	-1	-1	+1		
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

**Die Charaktere der irreduziblen Darstellung**      **IR Raman Aktivität**

Abbildung 12. Die Charaktertafel für die Punktgruppe  $D_{3h}$  ( $-6m2$ ).

die Zahl der Schwingungen in der IR und Raman Spektroskopie voraussagen zu können und die gemessenen Spektren zu interpretieren.

Eine Punktgruppe kann in Form quadratischer, nicht singulärer Matrizen dargestellt werden, die man als Multiplikationstabelle oder reduzible Darstellung bezeichnet. Die Matrizen beschreiben die Symmetrieoperationen der Punktgruppe, die auf den räumlichen Koordinaten der Atome im Molekül basieren. Werden nur die Summen der Diagonalelemente der Matrizen (Spuren oder Charaktere) verwendet, wird die reduzible in eine irreduzible Darstellung transformiert, die als Charaktertafel bezeichnet wird. Ein ausführlicher Überblick über die Berechnung der Anzahl der aktiven Schwingungen, Interpretation der irreduziblen Darstellungen und Punktgruppentheorie ist im Buch von Fataley W.G. [21] gegeben. Um die Verwendung der Charaktertafel besser zu verstehen, wird hier ein Beispiel (Abb. 12) basierend auf der Charaktertafel der Punktgruppe  $D_{3h}$  (nach Schoenflies) betrachtet. Alle Symmetrieoperationen der Punktgruppe, die gleiche Spuren in der Matrix haben, sind in Klassen geteilt. In der ersten Zeile der Tabelle sind diese Klassen der Symmetrieoperationen ( $C_3$ ,  $C_2$ ,  $\sigma$  usw.) mit Angabe ihrer Anzahl ( $2C_3$ ) in dieser Punktgruppe dargestellt. Die roten Buchstaben in der ersten Spalte sind die Basen der irreduziblen Darstellung (symmetry species) oder die Klassen der in Bezug zur Hauptachse identischen Symmetrieoperationen der Punktgruppe. Hier werden, zum Beispiel nach der Mulliken-

Nomenklatur, als A die Symmetrioperationen bezeichnet, die symmetrisch unter n-facher Drehung zur Hauptachse sind. Die antisymmetrischen werden als B angegeben. Als E werden die zweimal entarteten Schwingungen - zwei voneinander unabhängige, aber energie- und frequenzgleiche Schwingungen - bezeichnet. Die bei A und E in der Tabelle tiefgestellten Zahlen verdeutlichen die Symmetriebeziehung der Basen zur vertikalen im Bezug zur Hauptachse Spiegelebene  $\sigma_v$ : 1 – symmetrisch unter  $\sigma_v$ , 2 – antisymmetrisch. Eine ähnliche Bedeutung haben die hochgestellten Striche bezüglich einer horizontalen Spiegelebene  $\sigma_h$ . Ein Strich wird für symmetrische und zwei für asymmetrische Basen eingesetzt [21]. Die zwei letzten Spalten enthalten Informationen über die Aktivität der Schwingungen in der IR und Raman Spektroskopie. Eine Spalte führt die Klassen der Symmetrioperationen (rote Buchstaben) auf, die zur Translation (T) entlang der  $x$ ,  $y$ ,  $z$  Achsen bzw. Rotation um dieselben Achsen ( $R_x$ ,  $R_y$ ) führen. Die letzte Spalte zeigt die Arten der Symmetrioperationen, die eine Änderung der Komponenten des Tensors der Polarisierbarkeit ( $x^2 = \alpha_{xx}$ ,  $xy = \alpha_{xy}$  usw.) verursachen. Schwingungen sind IR aktiv, wenn sie zur Klasse der Symmetrioperationen (symmetry species) gehören, die irgendeine T Komponente ( $x, y, z$ ) besitzt. Raman aktiven Schwingungen sind diejenigen, die den Basen entsprechen, die Komponenten  $\alpha$  enthalten.

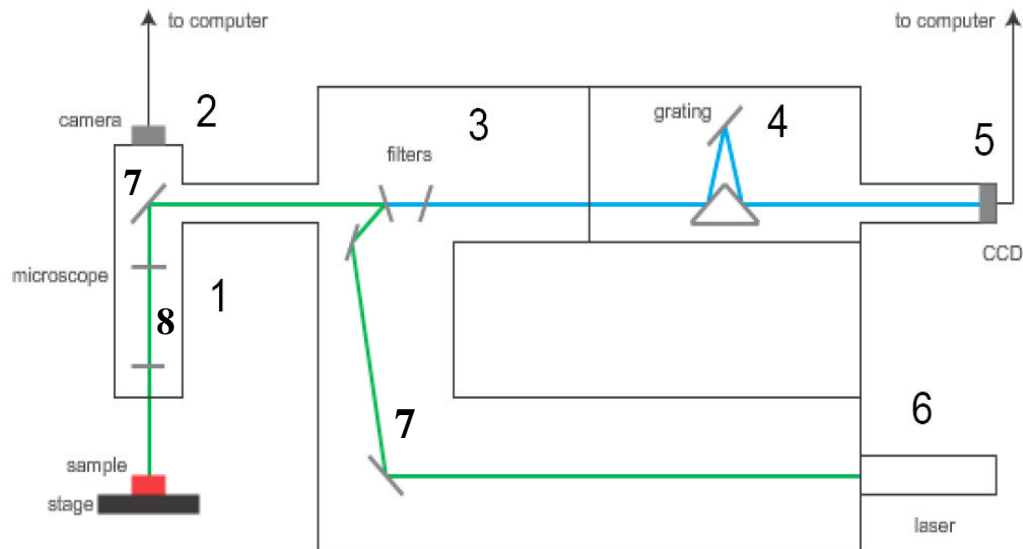
#### 2.2.1.4 Einflüsse auf die Bandenbreite und die Bandenlage bei Festkörperspektren

Die Peakbreite ist in der Raman und IR Spektroskopie für Festkörper üblicherweise viel größer als für Moleküle in einer gasförmigen oder flüssigen Phase. Eine Ursache hierfür sind anharmonische Verbreiterungseffekte. Zu anharmonischen Effekten gehören z.B. die Gitterschwingungen der Atome. Aufgrund der Translationssymmetrie in Kristallen kann eine Kohärenz der benachbarten Schwingungen oder Kombinationsschwingungen verursacht werden. Die Kombinationsschwingungen werden als Kombination aus Grundschwingungen und Gitterschwingungen betrachtet.

Die Erhöhung der Temperatur und des Drucks haben in der Regel eine gegensätzliche Wirkung auf die Lage der Banden in der Raman- und IR Spektroskopie. Da die Druckerhöhung zur Zunahme der potentiellen Energie und zur Abnahme der zwischenatomaren Abstände führt, erfolgt hauptsächlich eine Bandenverschiebung in Richtung größerer Wellenzahlen (kleinerer Wellenlängen). Im Gegensatz dazu führt eine Temperaturerhöhung, die in der Regel mit einer thermischen Ausdehnung einhergeht, zur entgegengesetzten Verschiebung der Banden.

## 2.2.2 Mikro-Raman Spektrometer

Die Raman-Spektroskopie wurde in der vorliegenden Arbeit für die Bestimmung der Phasenbeziehungen in ausgewählten Carbonaten eingesetzt. Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung eines LABRAM Spektrometers an der Universität Bayreuth im Wellenzahlbereich



**Abbildung 13.** Schematische Darstellung eines Mikro-Raman Spektrometers. Als grüne Linie ist der Gang des Laserstrahls bis zum Filter bezeichnet. Der durch den Filter zurückgelegte Strahl ist als blaue Linie dargestellt. 1 – Mikroskop, 2 – Kamera, 3 – „Notch“ Filter, 4 – Gitter, 5 – CCD Detektor, 6 – Laser, 7 – achromatische Linsen, 8 – das Objektiv des Mikroskops.

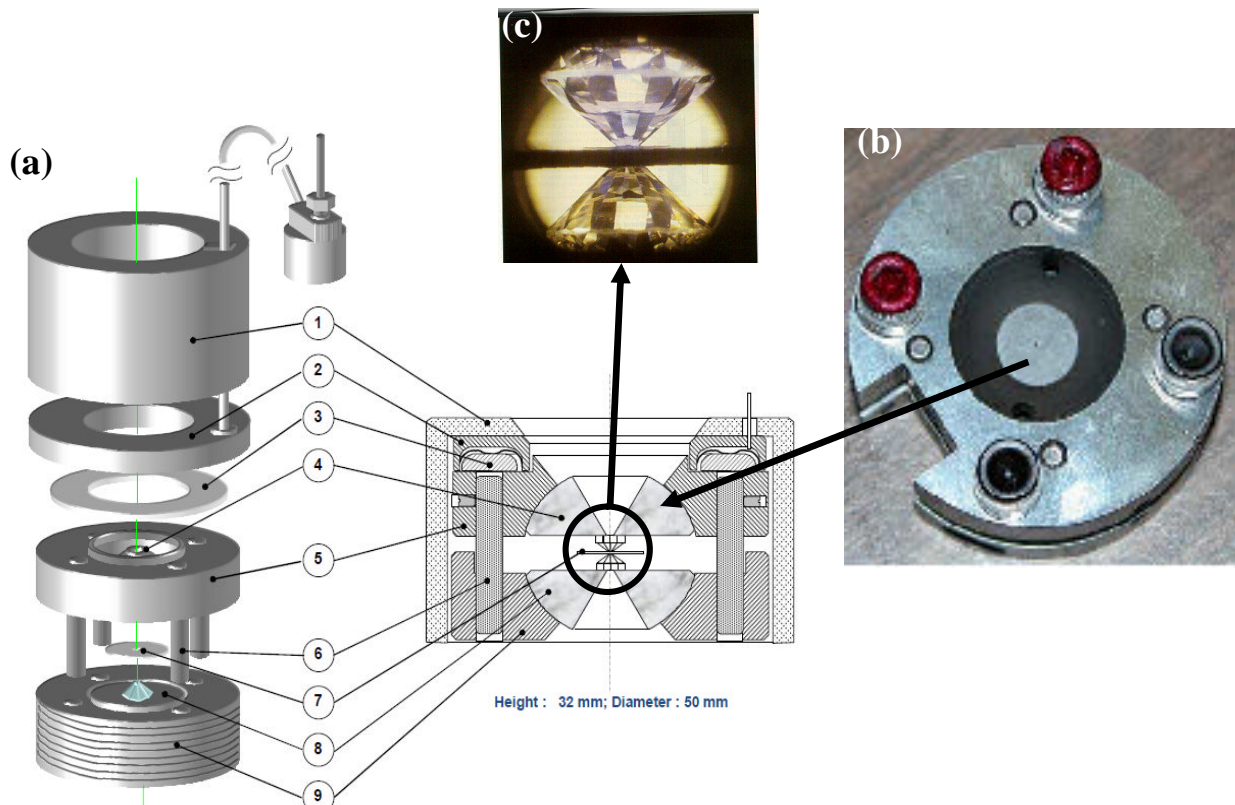
100-1200  $\text{cm}^{-1}$  mit drei Akkumulationen und 60 s Integrationszeit aufgenommen. Die schematische Darstellung des Spektrometers ist in Abbildung 13 dargestellt. Der monochromatische Strahl (grün) mit der Wellenlänge 514.5 nm wird von einem  $\text{Ar}^+$  Ionenlaser (6) emittiert. Mittels achromatischer Linsen (7) wird der Laserstrahl zum Mikroskop (1) geführt. Von einem 25 $\times$  Objektiv (8) wird der Strahl auf die Probe in der DAC fokussiert. Da die verwendeten Diamanten mit schwacher Lumineszenz auch für diese Wellenlänge transparent sind, erlauben sie die optische Beobachtung des Probenraums. Die Fokussierung erfolgt visuell unter Verwendung einer im Mikroskop eingebauten Kamera (2). Der fokussierte Strahl trifft auf die Probe und wird gestreut. Das gestreute Licht fällt durch das Objektiv (8) zurück auf die Linse (7) und wird reflektiert. Der reflektierte Strahl trifft auf den sogenannten „Notch“ Filter (3). Der Filter ist spezifisch für eine Wellenlänge und dient zur Unterdrückung der Rayleigh-Streuung bzw. des Erregungslichts. Der „gefilterte“ Strahl, der nur Stokes- und Anti-Stokes-Ramanstreuung enthält, fällt auf das Gitter (4) und wird in ein Spektrum zerlegt, d.h. der Strahl wird nach den Wellenlängen selektiert aufgespaltet und von einem CCD Detektor (5) mit der Auflösung von  $\pm 2\text{cm}^{-1}$  registriert. Die genaue Bestimmung der Positionen der Raman Peaks erfolgte über die Anpassung von Lorentz-Funktionen an gemessene Spektren mit dem Programm OPUS 5.5 (Bruker, 2004).



## 2.3 Druckerzeugung und Messung

### 2.3.1 Diamantstempelzelle (DAC)

Diamantstempelzellen sind die am häufigsten verwendeten Werkzeuge für *in-situ* Untersuchungen unter extremen Bedingungen. Diese Technik steht für verschiedene wissenschaftliche Zwecke in der Chemie, Physik, Geowissenschaft usw. zur Verfügung [22-24]. Entsprechend der spezifischen wissenschaftlichen Fragestellung und des dazu notwendigen Druckbereichs wurde der Aufbau von

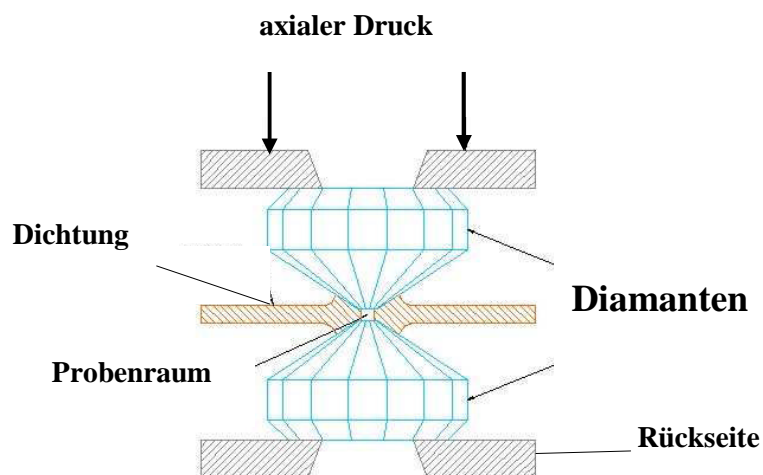


**Abbildung 14.** (a) - Die schematische Darstellung der Gasmembran-Diamantstempelzelle (MDAC) (von [www.betsa.com](http://www.betsa.com)): 1 – Die Abdeckung, 2 - die Membran, 3 – der Dichtungsring, 4 - die obere Rückseite (backplate), 5 – der Kolben, 6 – der Zylinderstift, 7 – Die Dichtung (gasket), 8 - die untere Rückseite, 9 – der fixierte Zylinder; (b) - Foto der konventionellen Diamantstempelzelle mit Schrauben; (c) – Foto von zwei Diamanten in DAC/MDAC mit Dichtung dazwischen.

Diamantstempelzellen fortlaufend modifiziert. Historische Aspekte, Aufbau der verschiedenen DACs und ihre Anwendung mittels unterschiedlicher experimenteller Methoden (Diffraction, IR und Raman Spektroskopie usw.) sind ausführlich dokumentiert [25-26]. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Typen der Diamantstempelzellen, die denselben Druckerzeugungsmechanismus haben. Das sind Gasmembran-Diamantstempelzellen (MDAC) und konventionelle Diamantstempelzellen (DAC), die in Abbildung 14 dargestellt sind. Der Druckerzeugungsmechanismus beruht auf dem Aufbringen von axialem Druck auf die Rückseiten der Diamantstempel (Abb. 15). Der Unterschied zwischen beiden Zellentypen besteht nur im Verfahren der Krafterzeugung auf die Diamanten. Bei konventionellen Zellen (Abb. 14b) wird der

Druck durch gleichmäßiges und vorsichtiges Anziehen von Schrauben mechanisch aufgebracht. Im Unterschied dazu wird bei der MDAC (Abb. 14a) der Druck mittels einer Membran (2) erzeugt. Die Membran ist innen hohl und hat die Fähigkeit, durch die Erzeugung von innerem Druck zu expandieren. Die Expansion der Membran erfolgt über das Helium, das vom Druckerzeugungsgerät mittels Edelmetallkapillare auf die Membran geleitet wird. Das Druckerzeugungsgerät enthält eine Heliumgasflasche und ermöglicht die genaue Regulierung der Gasabgabe und die Messung des Druckes in der Membran.

Wird auf oben beschriebenen Wegen Druck auf die Diamanten ausgeübt, wird dieser auf die Probe übertragen. Die Probe befindet sich in einem Probenraum, der aus einem in die Dichtung (Gasket) zwischen zwei Diamantflächen (Culets) vorgebohrten Loch besteht (Abb. 15). Der Durchmesser der Culets kann von 100 bis 1000  $\mu\text{m}$  variieren und bestimmt den maximal erreichbaren Druck der Zelle. Als Dichtungsmaterial wurde in den beschriebenen Experimenten eine ca. 200  $\mu\text{m}$  dicke Rheniumfolie verwendet. Diese wirkt stützend auf die Kegelflächen der Diamanten und ist für den



**Abbildung 15.** Schematische Darstellung der Diamantstempelzelle.

Aufbau eines Druckgradienten zwischen Probenraum und Umgebung verantwortlich. Die Folie wurde vor dem Experiment zwischen Diamantflächen bis zu ca. 40-60  $\mu\text{m}$  vorgepresst. In der Mitte der entstandenen Vertiefung wird das Loch (Probenraum) gebohrt. Der Durchmesser des Probenraums war im Idealfall ca. 50% des Culet-Durchmessers. Im Probenraum befinden sich neben der Probe noch das Druckmedium und ein Standard für die Druckbestimmung im Proberaum (siehe unten). Das Druckmedium sollte hydrostatische Bedingungen oder wenigstens einen nur minimalen Druckgradienten im Probenraum während des Experiments gewährleisten. Ein Überblick über möglichen Druckmedien, ihr Druckverhalten und ihr hydrostatisches Limit ist in Klotz [27] und Angel [28] gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde kondensiertes Neon als

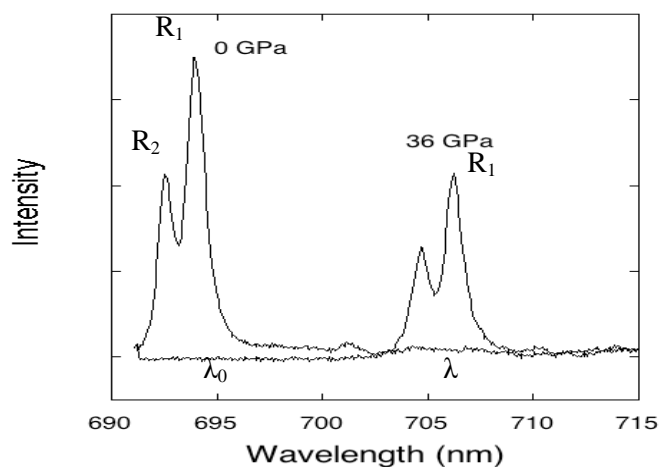
Druckmedium verwendet. Das System für die Ladung der kondensierten Gase ist prinzipiell für alle Edelgase gleich und z.B. in Kurnosov [29] für verschiedene Diamantstempelzellen beschrieben. Bei der Verwendung von Diamantstempelzellen muss man beachten, dass für verschiedene Methoden unterschiedliche Diamanten nötig sind. Die Diamanten werden nach der Menge des enthaltenen Stickstoffs und den Lumineszenzeigenschaften unterteilt (Ia, Ib, IIa, IIb). Für Röntgenbeugungsexperimente sind alle Typen von Diamanten geeignet. Für Raman-Spektroskopie sind Ia mit schwacher Lumineszenz und IIa Diamanttypen geeignet [30]. IR Spektroskopie in DACs ist wegen der starken Absorption von Diamanten im infraroten Lichtbereich nur mit den qualitativ hochwertigsten IIa Diamanten sinnvoll [31].

### 2.3.2 Druckmessung

Für die Druckbestimmung in einer Diamantstempelzelle stehen drei Methoden zur Verfügung.

1) Die hier als erste beschriebene Methode ist die Druckmessung mit laserinduzierter Fluoreszenz. Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung der druckabhängigen Lage von Fluoreszenzbanden. Als Drucksensor wird hierbei meist Rubin ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) eingesetzt [32]. Dieser hat ein mit einem Laser anregbares intensives Dublett ( $R_1, R_2$ ) von Fluoreszenzbanden im sichtbaren

„infraroten“ Spektralbereich. Diese Banden erfahren bei Druckänderung eine starke Verschiebung der Wellenlänge. Die Druckbestimmung erfolgt über eine Messung des Spektrums in der DAC im Vergleich mit dem Spektrum bei Raumbedingungen (Abb. 16). Die genaue Lage der Banden und deren Fehler wurden in dieser Arbeit durch eine Anpassung von Pseudo-Voigt-Funktionen an mehrfach gemessene Spektren mit dem Programm



**Abbildung 16.** Die Lage der Fluoreszenzbanden  $R_1$  von Rubin bei 0 GPa ( $\lambda_0$ ) und 26 GPa ( $\lambda$ ).

OPUS (Bruker, 2004) ermittelt. Auf diese Weise wurden die Wellenlängen  $\lambda_0$  (bei Raumbedingungen) und  $\lambda$  bei jedem Druck für die  $R_1$  Bande bestimmt. Um den Druck in der DAC zu berechnen, werden häufig zwei Skalen verwendet. Bei Drücken unterhalb von 20 GPa, bei denen eine lineare Abhängigkeit der Wellenlängenänderung vom ausgeübten Druck ( $\Delta\lambda/\Delta p$ ) beobachtet wurde, wird die Skala nach Piermarini [33] eingesetzt. Für höhere Drücken bis zu 180 GPa verwendet man die von Mao entwickelte Skala [34]:

$$p = 1904 \cdot \left[ \left( \lambda / \lambda_0 \right)^B - 1 \right] / B \quad (2.3.2.1)$$

wobei  $B$  ein empirischer Faktor ist. Dieser berücksichtigt die Druckverhältnisse in der Zelle und wurde bei quasi-hydrostatischen Drücken als 7.665 bzw. 5 bei nicht-hydrostatischen Bedingungen bestimmt. Für die Druckbestimmung bei Experimenten unter höheren Temperaturen muss man eine Temperaturkorrektur vornehmen, da die Bandenlage der Rubin-Fluoreszenzlinien auch temperaturabhängig ist [35-36], oder einen anderen Drucksensor verwenden.

2) Die zweite Methode für die Druckbestimmung in einer DAC basiert auf der Nutzung eines internen Standards. Als Standard wird eine Substanz mit sehr genau bekannter Zustandsgleichung verwendet, z.B. NaCl [37], Au [38], Pt [39], Ne [40] usw. Für den Standard müssen außerdem noch einige Voraussetzungen erfüllt sein:

- a) Dieser muss chemisch inert sein, um eine Reaktion mit der zu untersuchenden Probe und dem Druckmedium auszuschließen;
- b) Phasenumwandlungen sollen in dem zu untersuchenden Druckbereich nicht stattfinden;
- c) Die Kompressibilität muss hoch sein, damit auch kleine Druckänderungen detektiert werden können;
- d) Die Symmetrie sollte hoch sein, um Reflexüberlagerungen zu minimieren;
- e) Die Reflexe des Standards sollten leicht von denen der Probe unterschieden werden können;
- f) Um das Volumen des Standards im Probenraum gering zu halten, sollte die Intensität der Reflexe des Standards hoch sein.

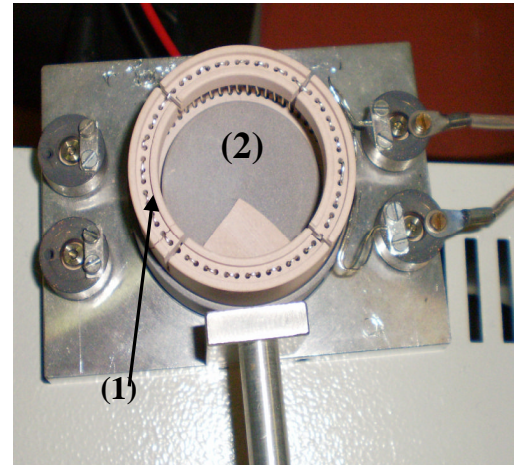
Im Gegensatz zur Rubinfluoreszenzmethode hat diese Methode einen entscheidenden Nachteil. Die Überlagerungen der Reflexe von Probe und Standard können zu Ungenauigkeiten bei der Druckbestimmung und zu Problemen bei der Strukturverfeinerung der Probe führen.

3) Eine dritte Methode ist der zuerst beschriebenen ähnlich und beruht auf der druckabhängigen Verschiebung der Ramanbanden von Diamant [41]. Wird ein Diamant mit einem Laser bestrahlt, wird der Strahl gestreut. Das Spektrum von Diamant weist eine starke Bande bei  $1334\text{ cm}^{-1}$  auf (siehe 2.2.2). Diese verschiebt sich in Abhängigkeit vom Druck, was zur Druckbestimmung verwendet werden kann. Für diese Methode ist leider keine Temperaturkorrektur bekannt.

Die typischen durchschnittlichen Genauigkeiten der Druckmessung mittels dieser Methoden liegen bei quasi-hydrostatischen Bedingungen im Bereich von 0.03 bis 0.2 GPa. Die höchste Präzision (0.005 GPa) kann mittels der ersten Methode unter Verwendung von Tieftemperaturmessungen erreicht werden [25].

### 2.3.3 Temperaturerzeugung

Die Hochdruck-/Hochtemperatur Experimente wurden in der vorliegenden Arbeit mittels externer Widerstandsheizung durchgeführt. Bei solchen Experimenten ist eine DAC vollständig in ein Heizelement eingebaut. Das trägt zu einem gleichmäßigen Heizen der Zelle und der Probe bei. Das Heizelement besteht aus einem keramischen Gehäuse mit Bohrungen, durch die ein Platin Draht (Abb. 17) geführt wurde, welcher als Widerstandelement dient. Steht der Draht unter hohem Strom, wird er durch den Widerstand aufgeheizt. Da der innere Durchmesser des keramischen Gehäuses (1) des Heizelements genau dem äußeren Durchmesser einer DAC



**Abbildung 17.** Foto eines externen Widerstandsheizlements: (1) – das keramische Gehäuse mit Pt Draht drin als Widerstandelement; (2) – Platz für eine DAC mit entsprechender Durchmesser.

entspricht, wird die Wärme zur DAC geleitet. Die höchste erreichbare Temperatur bei der Verwendung dieser Methode ist ca. 1500 K. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines Pt-Pt/Rh-Thermoelements im Gehäuse der DAC. Das Thermoelement wird so nah wie möglich am Gasket positioniert. Die Temperatur muss während des Experiments sehr konstant sein, um mögliche systematische experimentelle Fehler zu vermeiden, die durch Temperaturänderungen verursacht werden können. Ein ausführlicher Überblick über die Temperaturerzeugung mittels verschiedener Methoden bei Hochdruck-Experimenten ist in Eremets [25] gegeben.

## Literaturverzeichnis

1. Wilson, A., ed. *International Tables of Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*. 1992, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
2. Hammersley, A., S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, et al., *Two dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan*. High Press. Res., 1996. **14**: p. 235.
3. Jephcoat, A.P., L.W. Finger, and D.E. Cox, *High pressure, high resolution synchrotron x-ray powder diffraction with a position-sensitive detector*. High Press. Res., 1992. **8**: p. 667-676.
4. Coelho, A.A., *TOPAS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. 2000.

5. Coelho, A.A., *Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition*. J. Appl. Cryst., 2003. **36**(1): p. 86-95.
6. Pawley, G., *Unit-cell refinement from powder diffraction scans*. J. Appl. Cryst., 1981. **14**(6): p. 357-361.
7. Thompson, P., D.E. Cox, and J.B. Hastings, *Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Appl. Crystallogr., 1987. **20**: p. 79-83.
8. Cagliotti, G., A. Paoletti, and F. Ricci, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nucl. Inst. Methods, 1958. **35**: p. 223-228.
9. Rietveld, H., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallogr., 1967. **22**(1): p. 151-152.
10. Young, R., ed. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. 1993, Oxford University Press.
11. McCusker, L.B., Von Dreele, R.B., Cox, D.E., LoueÈrd, D., Scardie, P., *Rietveld refinement guidelines*. J. Appl. Cryst., 1999. **32**: p. 36-50.
12. Chall, M., Knorr, K., Ehm, L., Depmeier, W., *Estimating intensity errors of powder diffraction data from area detectors*. High Press. Res., 2000. **17**: p. 315-323.
13. Berar, J.-F. and P. Lelann, *E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations*. J. Appl. Crystallogr., 1991. **24**: p. 1-5.
14. Holzappel, W., *Equations of state for solids under strong compression*. Z. Kristallogr, 2001. **216**(9): p. 473-488.
15. Birch, F., *Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High Pressures and 300 K*. J. Geophys. Res., 1978. **83**(B3): p. 1257-1268.
16. McMillan, P.F., *Raman spectroscopy in mineralogy and geochemistry*. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1989. **17**: p. 255-283.
17. McMillan, P.F., Hofmeister, A.M., *Infrared and Raman spectroscopy*, in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy*, F.C. Hawthorne, Editor. 1988, Mineral. Soc. America. p. 99-159.
18. Gillet, P., *Raman spectroscopy at high pressure and high temperature. Phase transitions and thermodynamic properties of minerals*. Phys. Chem. Miner., 1996. **23**: p. 263-275.
19. Göpel, W., Ziegler, C., *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. . 1994, Stuttgart, Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft.
20. Weidlein, J., Müller, U., Dehnicke, K., *Schwingungsspektroskopie*. 1982, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.

21. Fataley, W.G., Dollish, R., McDevitt, N.T., Bentley, F.F., *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method*. 1972, New York: Wiley-Interscience, a division of John Wiley & sons, Inc.
22. McMillan, P.F., *Condensed matter chemistry under extreme high pressure-high temperature conditions*. High Press. Res., 2004. **24**(1): p. 67-86.
23. Hemley, R.J., Mao, H.K., *New windows on earth and planetary interiors*. Mineralog. Mag., 2002. **66**(5): p. 791-811.
24. Schettino, V., Bini, R., *Molecules under extreme conditions: Chemical reactions at high pressure*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003. **5**: p. 1951-1965.
25. Eremets, M.I., *High pressure experimental methods*. 1996, New York: Oxford University Press. 390.
26. Hemley, R.J., ed. *Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the earth's deep interior*. Reviews in mineralogy., ed. P.H. Ribbe. Vol. 37. 1998, Mineralogical Society of America: Washington, DC.
27. Klotz, S., Chervin, J. C., Munsch, P., Le Marchand, G., *Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media*. J. Phys. D - Appl. Phys., 2009. **42**(7): p. 1-7.
28. Angel, R.J., Bujak, M., Zhao, J., Gatta, G.D., Jacobsen, S.D., *Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies*. J. Appl. Crystallogr., 2007. **40**: p. 26-32.
29. Kurnosov, A., Kantor, I., Boffa-Ballaran, T., Lindhardt, S., Dubrovinsky, L., Kuznetsov, A., Zehnder, B.H., *A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells*. Rev. Sci. Instrum., 2008. **79**(045110): p. 1-5.
30. Chervin, J.C., Canny, B., Gauthier, M., Pruzan, Ph., *Micro-Raman at variable low-temperature and very high pressure*. Rev. Sci. Instrum., 1993. **64**: p. 203-206.
31. Chervin, J.C., Canny, B., Besson, J.M., Pruzan, Ph. , *A diamond anvil cell for IR microspectroscopy*. Rev. Sci. Instrum., 1995. **66**(3): p. 2595-2598.
32. Forman, R., Piermarini, G., Barnett, J., Block, S., *Pressure measurement by utilization of ruby sharp-line luminescence*. Science, 1972. **176**: p. 284-285.
33. Piermarini, G., Block, S., Barnett, J., Forman, R., *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar*. J. Appl. Phys., 1975. **46**: p. 2774-2780.
34. Mao, H., P. Bell, J. Shaner, and D. Steinberg, *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*. J. Appl. Phys., 1978. **49**: p. 3276-3283.

35. Rekhi, S., Dubrovinsky, L.S., Saxena, S.K., *Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell*. High Temp. - High Press., 1999. **31**(3): p. 299-305.
36. Syassen, K., *Ruby under pressure*. High Press. Res., 2008. **28**(2): p. 75-126.
37. Decker, D., *High-pressure equation of state for NaCl, KCl and CsCl*. J. Appl. Phys., 1971. **42**: p. 3239-3244.
38. Matsui, M., Nishiyama, N., *Comparison between the Au and MgO pressure calibration standards at high temperature*. Geophys. Res. Lett., 2002. **29**.
39. Zha, C.-S., Mibe, K., Bassett, W.A., Tschauner, O., Mao, H.-K., Hemley, R.J., *P-V-T equation of state of platinum to 80 GPa and 1900 K from internal resistive heating/x-ray diffraction measurements*. J. Appl. Phys., 2008. **103**(5): p. 054908-10.
40. Dewaele, A., Datchi, F., Loubeyre, P., Mezouar, M., *High pressure-high temperature equations of state of neon and diamond*. Phys. Rev. B, 2008. **77**(9).
41. Akahama, Y., Kawamura, H., *High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range*. J. Appl. Phys., 2004. **96**(7): p. 3748-3751.



### 3 Hochdruck/Hochtemperaturuntersuchungen an PbCO<sub>3</sub> mittels der Raman Spektroskopie.

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Publikation

R. Minch, L. Dubrovinsky, A. Kurnosov, L. Ehm, K. Knorr & W. Depmeier, Raman spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures, Phys. Chem. Miner. 2010 (37) 45-56, DOI 10.1007/s00269-009-0308-0,

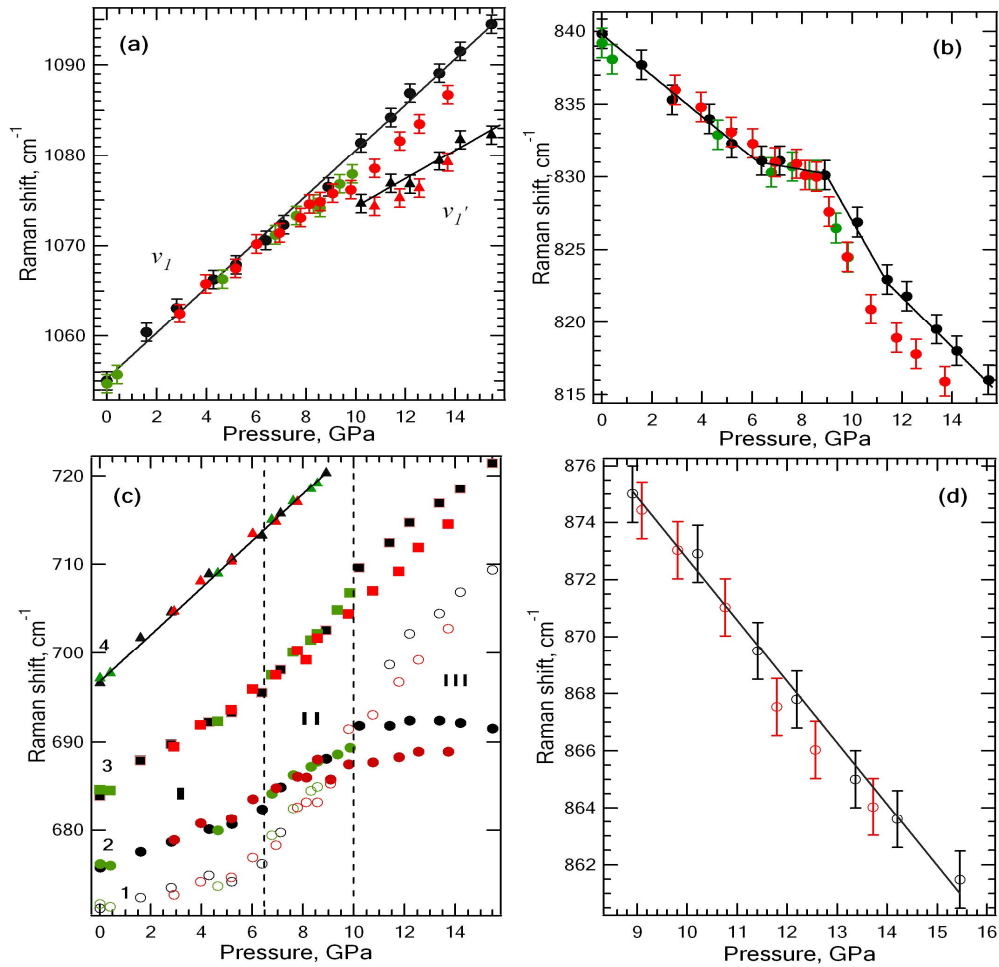
zusammengefasst.

PbCO<sub>3</sub> (Cerussit) gehört bei Raumbedingungen zu den Carbonaten mit Aragonitstruktur und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmcn* (Standardaufstellung: *Pnma*). Cerussit wurde bis zu einem Druck von 17.2 GPa und einer Temperatur von 723 K mittels Raman Spektroskopie untersucht. Bei Raumtemperatur und Drücken von 8.0(2) und 16.0(2) GPa wurden zwei druckinduzierte Phasenumwandlungen beobachtet.

Entsprechend der Faktorgruppenanalyse hat PbCO<sub>3</sub> bei Raumbedingungen 30 Raman aktive und 18 IR aktive Schwingungen [1]. Im Wellenzahlbereich 100 – 1600 cm<sup>-1</sup> wurden von uns 14 Raman Banden beobachtet, was in guten Übereinstimmung mit Daten von Lin und Liu [2] ist. Die Experimente sind bei isobaren und isothermen Bedingungen durchgeführt worden.

#### 3.1 Isotherme (293 K) Kompression

Als erste Serie der Experimente wurde isotherme Druckerhöhung bei 293 K durchgeführt. Um Reproduzierbarkeit der Experimente und das Verhalten der  $\nu_2$  - Deformationsschwingung („out-of-plane band“) von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Gruppen zu prüfen, sind drei unabhängige experimentelle Durchgänge und Zellbeladungen (DAC) durchgeführt worden. Die Lagen der Raman Banden, die den inneren Moden entsprechen, sind als Funktion des Druckes bis zu 15.4(2) GPa in Abbildung 18 dargestellt. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Versuche wurden durch verschiedene Farben gekennzeichnet. Bei Drücken 8.9(2) GPa und 10.2(2) GPa wurde das Auftreten von zwei neuen Banden ( $\nu_2'$ ,  $\nu_1'$ ) beobachtet (Abb. 18a, d). Die Bandenlagen von  $\nu_1$  („symmetric C-O stretching“ der CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Gruppe),  $\nu_1'$  (Abb. 18a) und  $\nu_4$  (3 in Abb. 18c) Schwingungen erfahren eine positive, lineare und monotone Verschiebung bei Druckerhöhung. Die drei anderen  $\nu_4$  - Deformationsschwingungen (1, 2, 4 in Abb. 18c) innerhalb der gleichen Ebene („in-plane band“) benehmen sich nicht monoton und lassen den untersuchten Druckbereich in drei Regionen unterteilen. Diese entsprechen den vermuteten Druckbereichen der Existenz der Phasen *I*, *II* und *III* (Abb. 18c). Die  $\nu_2$  - Bande zeigt eine negative Steigung der Bandenlage mit steigendem Druck („mode softening“) (Abb. 18b). Bis



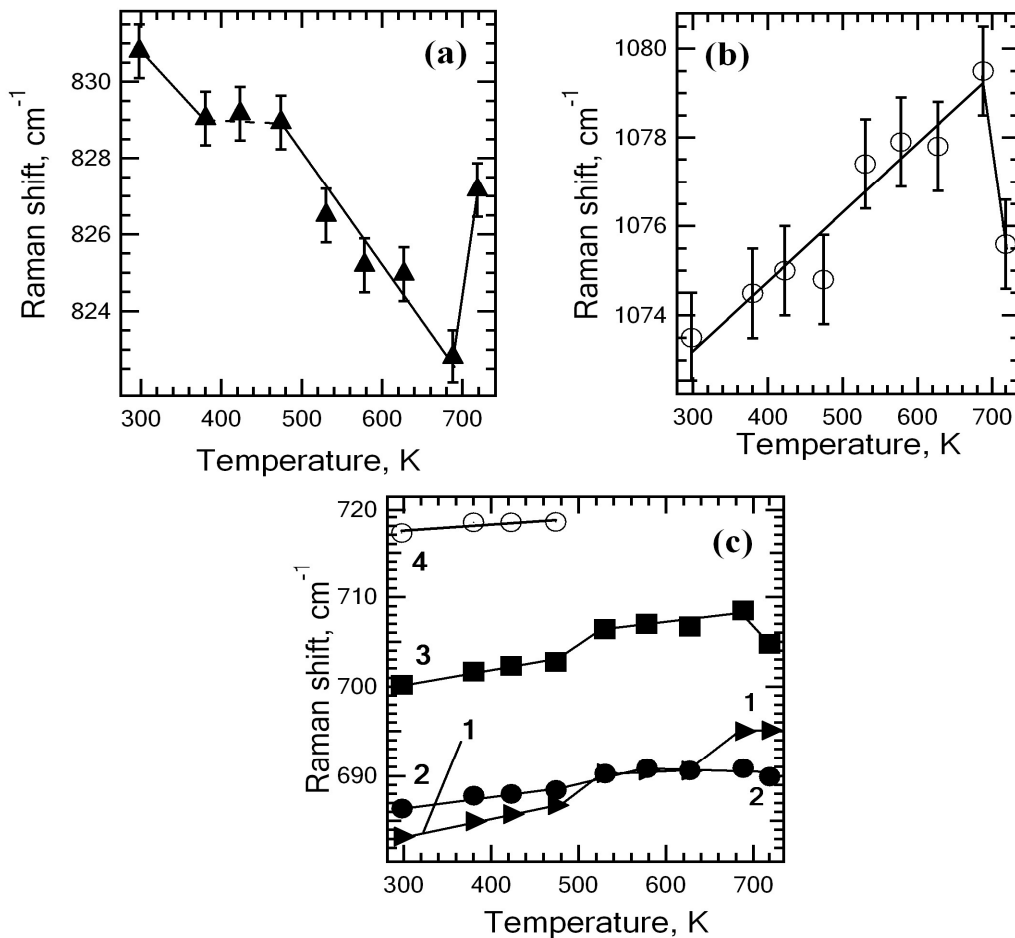
**Abbildung 18.** Druckinduzierte Bandenverschiebung der inneren Schwingungen bei der isothermischen (293 K) Kompression in verschiedenen experimentellen Durchgängen: **a** -  $\nu_1$  (gefüllte Kreise),  $\nu_1'$  (gefüllte Dreiecke) symmetrische Streckschwingungen; **b** -  $\nu_2$  - Deformationsschwingung auf verschiedenen Ebenen (gefüllte Kreise); **c** -  $\nu_4$  - Deformationsschwingung auf gleicher Ebene [ $1 B_{3g}$  (ungefüllte Kreise),  $2 A_{1g}$  (gefüllte Kreise),  $3 B_{2g}$  (gefüllte Quadrate),  $4 B_{1g}$  (gefüllte Dreiecke)]; **d** -  $\nu_2'$  - Deformationsschwingung auf verschiedenen Ebenen (ungefüllte Kreise). *I, II, III* bezeichnen die vermutlichen Druckbereiche der Existenz der Phasen *I, II, III*. Die Farben entsprechen der Reihenfolge der Experimente: grün – erster Durchgang, rot – zweiter und schwarz – dritter Durchgang. Der erste Versuch ist bis zu 9 GPa durchgeführt worden, der zweite bis 14 GPa und der dritte bis 15.6 GPa. Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler in der Bandenverschiebung und im Druck in **c** (Druck in **a, b, d**).

zu 6.4(2) GPa wurde eine lineare negative Steigung von  $-1.38(7) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  beobachtet. Danach bleibt die Position der Bande bis zu 8.8(2) GPa fast konstant und der  $dv/dp$  Wert ist gleich  $0.32(5) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Von 8.8(2) GPa bis zu 11.5(2) ist die durchschnittliche negative Steigung viel stärker,  $-2.9(2) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Und die letzte Änderung der Steigung wurde bei 11.5(2) GPa registriert, dabei sinkt der  $dv/dp$  Wert bis auf  $1.74(4) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Während der Druckentlastung wurde eine unbedeutende Hysterese im Rahmen des Fehlers des Experiments beobachtet. Mode 4 erscheint wieder während der Druckentlastung bei etwas niedrigerem Druck von 8.5(2) GPa und zwei neue

Banden ( $\nu_2'$ ,  $\nu_1'$ ), die bei 10.2(2) GPa während der Kompression erschienen, verschwanden bei 8.5(2) GPa.

### 3.2 Isobares (7.6(2) GPa) Experiment mit Temperaturerhöhung

Der zweite Durchgang von Experimenten wurde bei isobaren Bedingungen (7.6(2) GPa) und variablen Temperaturen (bis 723 K) durchgeführt. Die Abhängigkeit der Bandenlagen von der Temperatur ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Frequenzänderungen der  $\nu_2$  - Deformationsschwingung in verschiedenen Ebenen (Abb. 19a) sind denen bei Raumtemperatur-



**Abbildung 19.** Abhängigkeit der Frequenz der inneren Ramanbanden bei 7.6(2) GPa von der Temperatur: **a** -  $\nu_2$  - Deformationsschwingung auf verschiedenen Ebenen (gefüllte Dreiecke), **b** -  $\nu_1$  - symmetrische Streckschwingungen (ungefüllte Kreise), **c** -  $\nu_4$  - Deformationsschwingung auf gleicher Ebene [1  $B_{3g}$  (gefüllte Dreiecke), 2  $A_{1g}$  (gefüllte Kreise), 3  $B_{2g}$  (gefüllte Quadrate), 4  $B_{1g}$  (ungefüllte Kreise)]. Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler in der Bandenverschiebung und in der Temperatur ( $T$ ) in **c** und nur  $T$  in **a**, **b**.

/Hochdruck-Experimenten ähnlich (Abb. 18b). Wieder wurde ein temperaturinduziertes „mode softening“ beobachtet. Die Bandenlagen bleiben im Temperaturbereich 383(3) – 473(3) K konstant und gleichen dem Verhalten dieser Mode bei isothermen Bedingungen im Druckbereich vom 6.4(2) GPa bis 8.8(2) GPa (Abb. 18b). Diese Beobachtung lässt vermuten, dass die Prozesse, die bei

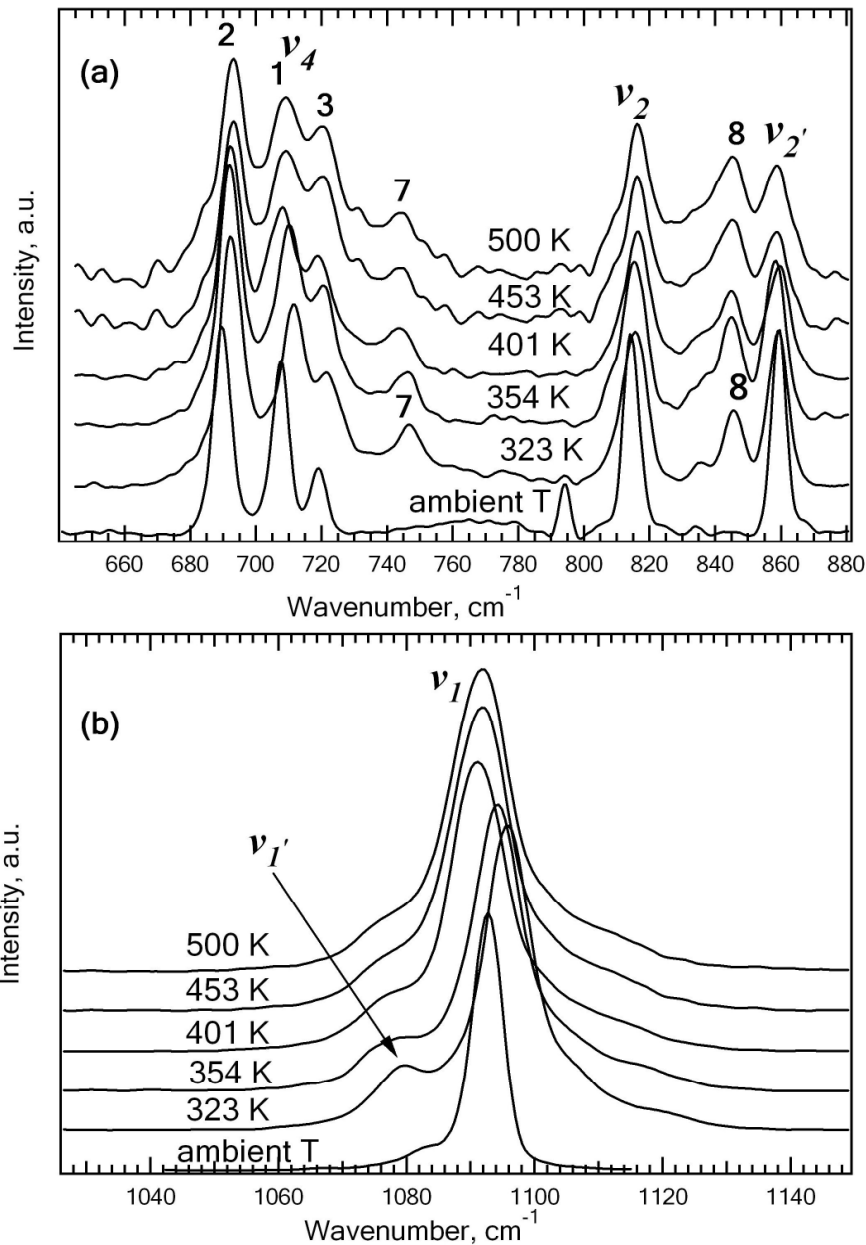
diesen beiden unterschiedlichen Bedingungen erfolgen, einander ähnlich sind. Das Verhalten der  $\nu_1$  – asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppe bis 673 K ist dem bei isothermer Kompression ähnlich. Bei 673(3) K wurde eine Änderung der Neigung beobachtet (Abb. 19b). Das Verhalten der  $\nu_4$  - Deformationsschwingung in gleicher Ebene (1, 2, 3, 4) ist schwerer zu interpretieren (Abb. 19c). Die  $\nu_4$  (4) Bande verschwindet bei 473(3) K, was dem Verhalten dieser Mode bei isothermen Hochdruck-Experimenten ähnelt (Abb. 19c, 18c bei ca. 9 GPa). Die Bandenfrequenzen (1, 2, 3) steigen monoton mit steigender Temperatur bis zu 473(3) K, gefolgt von den Änderungen der Steigung bei 523(3) K und 623(3) K. Da oberhalb 700 K nur ein Datenpunkt verfügbar ist, ist es schwer, die starke Änderung des Verhaltens der  $\nu_1, \nu_2$  - Banden (Abb. 19a, b) zu interpretieren. Die temperaturinduzierten Verschiebungen der Banden sind reversibel. Alle Moden kehren nach Temperaturabsenkung zu ihren Anfangspositionen zurück.

### 3.3 Experimente bei isobarer Temperaturerhöhung (15.6(2) GPa und 17.2(2) GPa)

Die dritte Serie von Experimenten wurde bei 15.6(2) GPa / bis 500(3) K und bei 17.2(2) GPa / bis 544(3) K durchgeführt. Die Raman Spektren der inneren Schwingungen, die allen Schwingungen einer  $\text{CO}_3$  – Gruppe entsprechen, sind in Abbildung 20 für die Experimente bei 15.6(2) GPa als Funktion der Temperatur dargestellt. Zwei zusätzliche Banden (7, 8 in Abb. 20a) treten während der Temperaturerhöhung auf. Diese könnten inneren Moden zugeordnet werden, die mit einem Auftreten der dritten Phase (*III*) verbunden sind. Die Aufspaltung zwischen den  $\nu_1$  und  $\nu_1'$  Banden ist deutlicher geworden (Abb. 20b). Die Bandenlagen ändern ihre Positionen monoton mit steigender Temperatur. Im Fall der Experimente, die bei 17.2(2) GPa und Temperaturen bis zu 544 K gemacht wurden, ist das Verhalten aller Moden zu dem bei 15.6(2) GPa ähnlich. Die Temperaturerhöhung beeinflusst die Positionen der Banden und die Anzahl der Schwingungen nicht. Daraus ist zu schließen, dass sich Phase *III* schon quantitativ gebildet hat. Ihre Bildung wurde vom Auftreten von drei neuen Banden ( $\nu_2'$ , 7, 8) bei verschiedenen Drücken und der Aufspaltung der  $\nu_1$  – symmetrischen C-O Streckschwingung der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppe begleitet. Im direkten qualitativen Vergleich von Spektren, die bei 17.2(2) GPa / Raumtemperatur und bei 15.6(2) GPa / 323(3) K erhalten wurden, zeigt sich das gleiche Profil und die gleiche Anzahl von Banden. Das bedeutet, dass  $\text{PbCO}_3$  bei diesen beiden Bedingungen die gleiche Struktur hat.

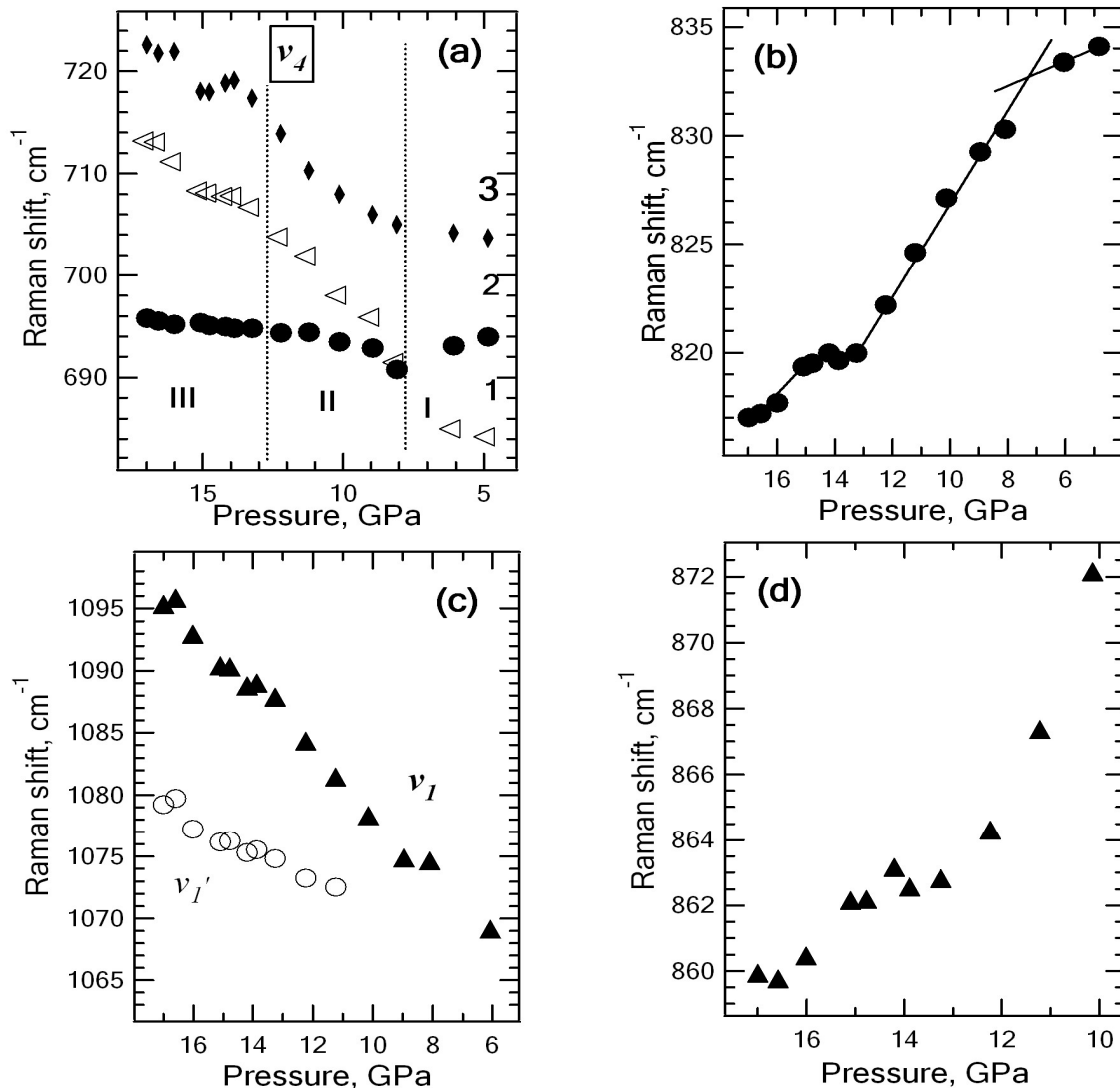
### 3.4 Isotherme (544(3) K) Dekompression

Als letzte Serie von Experimenten wurde eine isotherme Dekompression durchgeführt. Der Druck wurde schrittweise (1 GPa) bei konstanter Temperatur (544(3) K) abgebaut. Die zwei Banden (7 und 8 in Abb. 20a), die während der Kompression bei 17.2(2) GPa entstanden waren, sind bei Drücken unterhalb von 12.2(2) GPa nicht mehr zu beobachten. Das Erscheinen der  $\nu_2'$  -



**Abbildung 20.** Raman Spektren der inneren Schwingungen bei 15.6(2) GPa als Funktion der Temperatur: a -  $\nu_4$  - Deformationsschwingung auf gleicher Ebene ( $1 B_{3g}$ ,  $2 A_{1g}$ ,  $3 B_{2g}$ );  $\nu_2$ ,  $\nu_2'$  - Deformationsschwingung auf verschiedener Ebene; 7, 8 - neue Banden; b -  $\nu_1$ ,  $\nu_1'$  - symmetrische C-O Streckschwingungen. Die Spektren sind der Deutlichkeit halber vertikal versetzt.

Deformationsschwingung während der Kompression und deren Verschwinden während der Dekompression erfolgt bei ca. 10 GPa. Die  $\nu_1'$  - Bande verschwindet bei einem Druck unterhalb 12.2(2) GPa. Die Raman-Frequenzen von  $PbCO_3$  als Funktion des Druckes bei 544(3) K sind in Abbildung 21 dargestellt. Die Verschiebung der Banden 7, 8 und  $\nu_4$  (4) wurde nicht dargestellt, da die Banden 7 und 8 praktisch druckunabhängig sind. Die  $\nu_4$  (4) Bande ist sehr schwach und es war nicht möglich, ihre genaue Lage zu bestimmen. „Mode softening“ der  $\nu_2$  und  $\nu_2'$  Banden wurde im ganzen Druckbereich während der Dekompression beobachtet (Abb. 21b, c) und von zwei

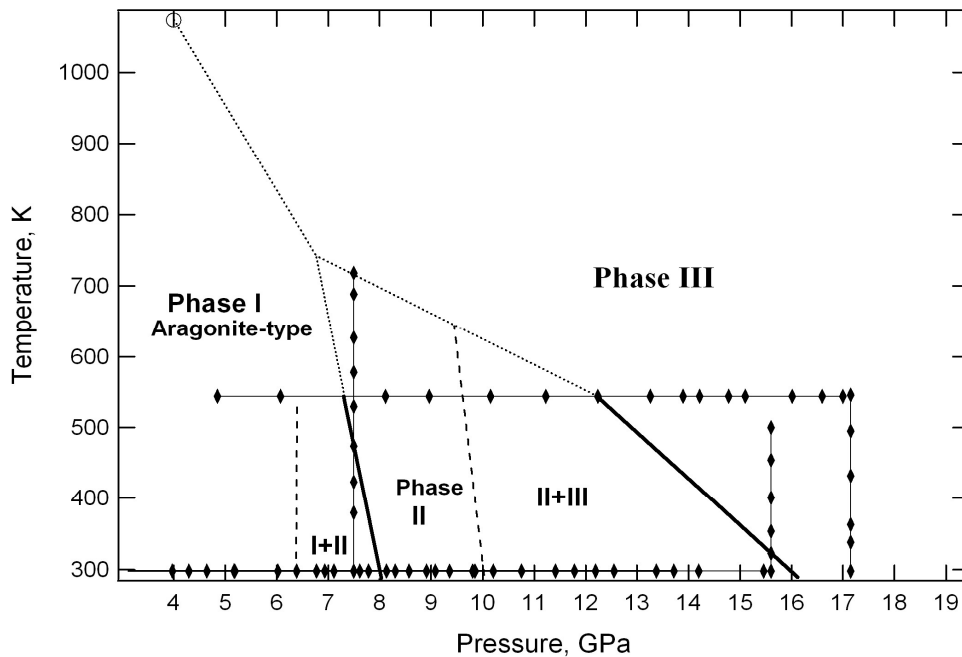


**Abbildung 21.** Druckabhängigkeit der inneren Raman Frequenzen von  $\text{PbCO}_3$  während der Dekompression bei 544(3) K: **a** -  $\nu_4$  - Knick/Biegeschwingung auf gleicher Ebene [ $1 B_{3g}$  (ungefüllte Dreiecke),  $2 A_{1g}$  (gefüllte Kreise),  $3 B_{2g}$  (kleine Rhomben)], I, II, III bezeichnen die vermutlichen Druckbereiche der Existenz der I, II, III Phasen; **b** -  $\nu_2$  - Knick/Biegeschwingung auf verschiedener Ebene (gefüllte Kreise); **c** -  $\nu_1$  (gefüllte Dreiecke),  $\nu_1'$  (ungefüllte Kreise) - symmetrische Streckschwingungen; **d** -  $\nu_2'$  - Knick/Biegeschwingung auf verschiedenen Ebenen (gefüllte Dreiecke). Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler in der Bandenverschiebung und im Druck.

Änderungen der Steigung bei 13.0(2) GPa und 7.2(2) GPa begleitet. Die zweite Änderung könnte die Rückkehr zur orthorhombische Anfangsphase andeuten. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Druckabhängigkeit der Raman-Frequenzen für die  $\nu_4$  Banden beobachtet (Abb. 21a), nämlich auch zwei Änderungen der Neigung bei 13.0(2) GPa und 7.2(2) GPa. Das Verschwinden der Banden 7, 8 und  $\nu_1'$ , und Änderungen der Steigung bei ca. 13 GPa (Abb. 21) in der Druckabhängigkeit der Raman Frequenzen könnten die III  $\rightarrow$  II Phasenumwandlung bei diesen Bedingungen anzeigen.

Als Ergebnis unserer Untersuchungen konnte ein vorläufiges Phasendiagramm für  $\text{PbCO}_3$  erstellt werden (Abb. 22). Dieses besteht aus drei Phasen. Die Phase I ist Cerussit mit Aragonit Strukturtyp und ist bei Raumtemperatur bis 8 GPa stabil. Die Anwesenheit einer neuen Hochdruck-Phase

(PbCO<sub>3</sub>-II) konnte bestätigt werden. Dieser Phasenübergang ist reversibel, nach der Druckentlastung kehren alle Banden in ihre Anfangspositionen zurück. Phase II existiert als ein reines Polymorph



**Abbildung 22.** Das vorläufige Phasendiagramm vom Bleicarbonat. *I* – orthorhombische Phase bei Raumbedingungen; *II* – neue Hochdruckphase; *III* – Hochdruckphase. Der ungefüllter Kreis entspricht dem von Lin und Liu [3] beobachteten Datenpunkt. Gefüllte verbundene Rhomben bezeichnen die Punkte, an denen die Messungen durchgeführt wurden, und die Durchgänge der Experimente in dieser Arbeit. Die fettgedruckten Linien sind die vermutlichen Phasengrenzen. Die punktierten Linien zeigen die Extrapolationen der Phasengrenzen an. Die gestrichelten Linien indizieren die Koexistenzbereiche *I* + *II* und *II* + *III*.

nur in einem engen Druckbereich, von 8 bis 10 GPa bei Raumtemperatur. Die Phasenumwandlung (*I* → *II*) wird vom Verschwinden der  $\nu_4$  (1) Bande und „mode softening“ der  $\nu_2$  - Deformationsschwingung in verschiedener Ebene begleitet. Eine stärkere Verschiebung der Frequenzen der Raman Banden mit steigendem Druck von Phase II kann darauf hinweisen, dass das Hochdruck-Polymorph kompressibler als Cerussit ist.

Die Bildung der dritten Phase wurde schon früher von Lin und Liu [2-3] und Catalli [4] beobachtet. Der Unterschied in den Ergebnissen dieser beiden Arbeiten und unseren könnte in den verschiedenen experimentellen Bedingungen begründet liegen, z.B. unterschiedliche Druckmedien, synthetisches PbCO<sub>3</sub> in unserem Fall und das Mineral Cerussit bei Lin und Liu [2], bessere Auflösung des Spektrometers und eine kleinere experimentelle Schrittgröße bezüglich der Druckänderung in unserem Fall. Im Druckbereich von 10 bis 16 GPa bei Raumtemperatur existiert eine Mischung aus den Phasen II und III. Die ungefähre Position des vermuteten Tripelpunktes wurde im Phasendiagramm wie folgt bestimmt:

- 1) Die *I* - *II* Phasengrenze wurde linear extrapoliert;

- 2) Das Ende der II – III Phasengrenze (bei 12.2(2) GPa/544 K) wurde mit dem letzten gemessenen Punkt bei 7.6(2) GPa/718 K verbunden und weiter linear bis zum Kreuzungspunkt mit der I-II Phasengrenze extrapoliert;
- 3) Der Kreuzungspunkt wurde danach mit dem Punkt bei 4 GPa/1273 K verbunden, der der Phase III von Lin und Liu [3] entspricht.

## Literaturverzeichnis

1. White, W.B., *The carbonate minerals.*, in *The Infrared Spectra of Minerals.*, V.C. Farmer, Editor. 1974, Mineralogical Society Monograph: London. p. 227-279.
2. Lin, C.C. and Liu L.G., *Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite - A high-pressure Raman spectroscopic study.* J. Phys. Chem. Sol., 1997. **58**(6): p. 977-987.
3. Lin, C.C. and Liu L.G., *High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates.* Phys. Chem. Miner., 1997. **24**(2): p. 149-157.
4. Catalli, K., Santillan J., and Williams Q., *A high pressure infrared spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub>-cerussite: constraints on the structure of the post-aragonite phase.* Phys. Chem. Miner., 2005. **32**(5-6): p. 412-417.



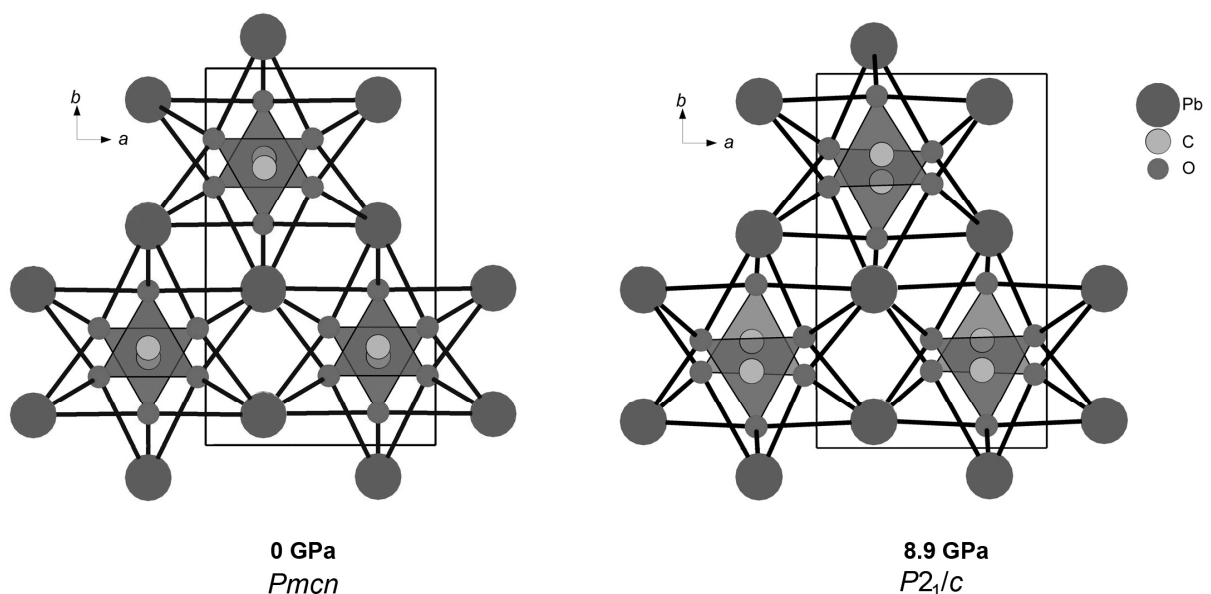
## 4 Beweise für die Existenz und Strukturbestimmung der PbCO<sub>3</sub>-II Hochdruckphase.

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Publikation

R. Minch, L. Peters, L. Ehm, K. Knorr, O.I. Siidra, V. Prakapenka, P. Dera & W. Depmeier. Evidence for the existence of a PbCO<sub>3</sub>-II phase from high pressure X-ray measurements, *Z. Kristallogr.* 2010 (225) 146-152, DOI 10.1524/zkri.2010.1194,

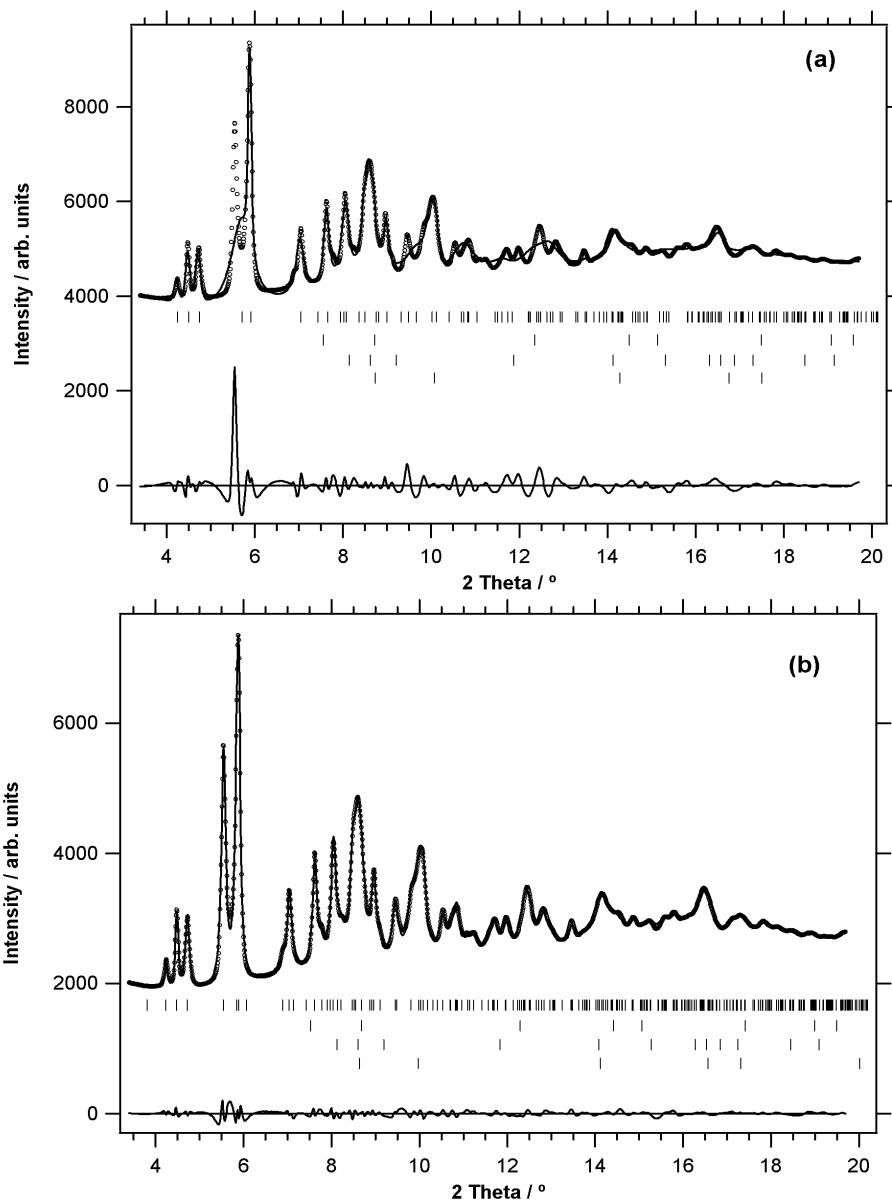
zusammengefasst.

Vor kurzem wurde vorgeschlagen, dass PbCO<sub>3</sub> (Cerussit) bei ca. 8 GPa eine unerwartete Phasenumwandlung aufweist und sich in eine bisher unbekannte Phase transformiert [1]. Sollte dieser Phasenübergang tatsächlich auftreten, würde sich Cerussit von anderen Carbonaten mit Aragonitstruktur unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit wurden Hochdruckuntersuchungen mittels winkeldispersiver Röntgenbeugung bis zu Drücken von 16.16(5) GPa durchgeführt, um die Existenz der PbCO<sub>3</sub>-II Phase zu überprüfen und ggf. ihre Struktur zu bestimmen. Bei Raumbedingungen kristallisiert Bleicarbonat in orthorhombischer Symmetrie in der Raumgruppe *Pmcn* (Standardaufstellung *Pnma*). Die Zellparameter sind  $a = 5.179(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.492(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.141(2) \text{ \AA}$ , mit  $Z = 4$  [2]. Die Bleiatome sind neunfach von Sauerstoff koordiniert und besetzen die Wyckoff - Positionen  $4c$ . Die Carbonatgruppen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> alternieren in ihrer Orientierung entlang der *c* – Achse [2]. Der Kohlenstoff besetzt die Wyckoff - Positionen  $4c$  und die Sauerstoffe nehmen die Positionen  $4c$  (O1) und  $8d$  (O2) ein (Abb. 23).



**Abbildung 23.** Projektion der Kristallstruktur von PbCO<sub>3</sub> entlang der *c* – Achse bei 0 GPa (links) und 8.90(5) GPa (rechts).

Die Struktur von Cerussit wurde in diesem Experiment bei jedem gemessenen Druck verfeinert. Bis zu einem Druck von 7.4(5) GPa lassen sich die Diffraktogramme gut mit dem orthorhombischen



**Abbildung 24.** Das gemessene (Kreise) und berechnete (Linien) Pulverdiffraktogramm bei 13.0(1) GPa für  $\text{PbCO}_3$  in den Raumgruppen  $Pmcn$  (a) und  $P12_1/c1$  (b). Die Differenzkurven sind unten in den Abbildungen dargestellt. Die Striche bezeichnen die Positionen der Reflexe von (von oben nach unten)  $\text{PbCO}_3$ , Ar, Re und Pt.

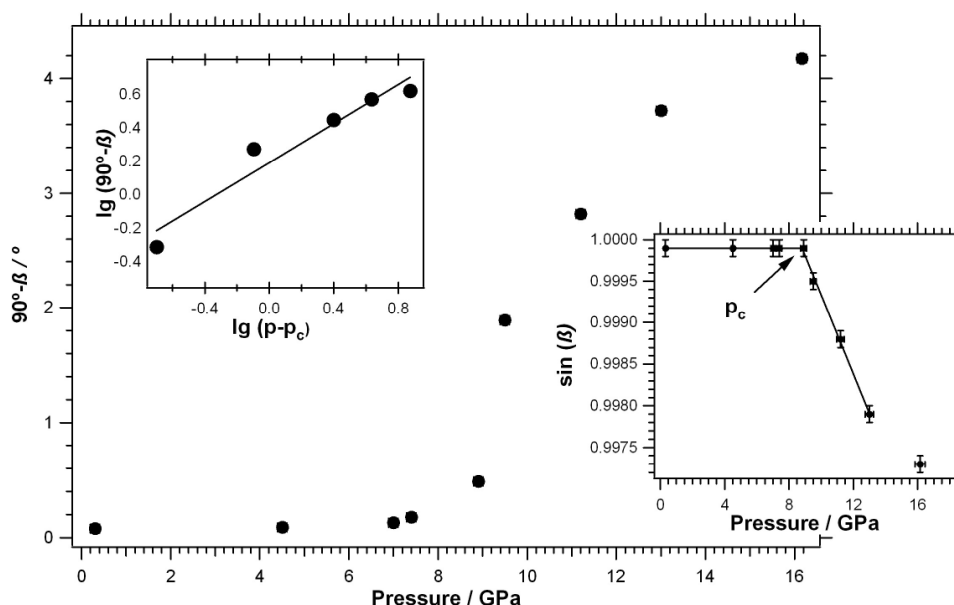
Cerussit Strukturmodell ( $Pmcn$ ) anpassen. Bei 8.90(5) GPa sieht die Anpassung nur auf den ersten Blick sinnvoll aus. Eine kritischere Betrachtung des Diffraktogramms zeigt einen kleinen, aber bedeutenden Unterschied, in erster Linie eine Aufspaltung des Reflexes (111). Deshalb wurde dieses Diffraktogramm neu indiziert und eine bessere Anpassung wurde in der monoklinen Raumgruppe  $P12_1/c1$  (translationengleiche Untergruppe von  $Pmcn$ ) mit einem monoklinen Winkel  $\beta = 89.51(4)^\circ$  erreicht. Der Bruch der orthorhombischen Symmetrie ist klar in den

Strukturverfeinerungen in beiden Raumgruppen,  $Pm\bar{c}n$  und  $P12_1/c1$ , bei 13.0(1) GPa in Abbildung 24 zu erkennen. In Tabelle 3 sind die verfeinerten Zellparameter bei unterschiedlichen Drücken zusammengefasst. Alle  $\chi^2$  Werte sind in der Größenordnung von 1 und deshalb nicht in der Tabelle aufgeführt. Alle Standardabweichungen wurden mittels eines geschätzten SCOR Wertes 3 korrigiert [3].

**Tabelle 3.** Verfeinerte Zellparameter für  $PbCO_3$  als Funktion des Druckes. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind durch den geschätzten SCOR Wert 3 korrigiert [3].

$p$ / GPa	$a$ / Å	$b$ / Å	$c$ / Å	$V$ / Å <sup>3</sup>	$\beta$ / °	$\chi^2$
<i>Pm<math>\bar{c}n</math></i>						
0.30(5)	5.173(1)	8.505(1)	6.111(1)	268.86(8)	90	0.95
4.50(5)	5.124(2)	8.428(2)	6.811(1)	250.89(8)	90	0.866
7.0(2)	5.113(1)	8.350(2)	5.670(1)	242.1(1)	90	0.824
7.40(5)	5.113(3)	8.350(3)	5.669(1)	242.6(1)	90	0.871
<i>P12<sub>1</sub>/c1</i>						
8.90(5)	5.101(1)	8.303(3)	5.602(2)	237.3(1)	89.51(4)	0.756
9.5(2)	5.07(1)	8.23(2)	5.56(1)	231.7(8)	88.11(9)	0.959
11.3(1)	5.074(4)	8.216(4)	5.522(4)	229.9(3)	87.21(4)	1.105
13.0(1)	5.048(4)	8.127(8)	5.464(8)	223.7(4)	86.29(4)	0.673

Abbildung 25 zeigt die Abweichung des monoklinen Winkels  $\beta$  von  $90^\circ$  als Funktion des Druckes.



**Abbildung 25.** Die Abweichung des monoklinen Winkels  $\beta$  von  $90^\circ$  ( $90^\circ - \beta$ ) als Funktion des Druckes. Die Strukturverfeinerungen wurden in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  für alle Messungen durchgeführt. Der obere Einsatz zeigt die Abhängigkeit  $\lg(90^\circ - \beta)$  von  $\lg(p - p_c)$ . Daher kann der kritische Exponent  $\gamma = 0.58(9)$  für den Ordnungsparameter  $Q \sim (p - p_c)^\gamma$  abgeleitet werden. Der kritische Druck  $p_c$  kann aus dem unteren Einsatz bestimmt werden und ist gleich 8.7 GPa. Wenn nicht anders gezeigt, entspricht die Größe der Symbole der Standardabweichung.

Die Daten wurden bei der Verfeinerung aller Datensätze in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  erhalten. Man muss aber beachten, dass die Ergebnisse der Strukturverfeinerung bei Drücken höher als 13 GPa

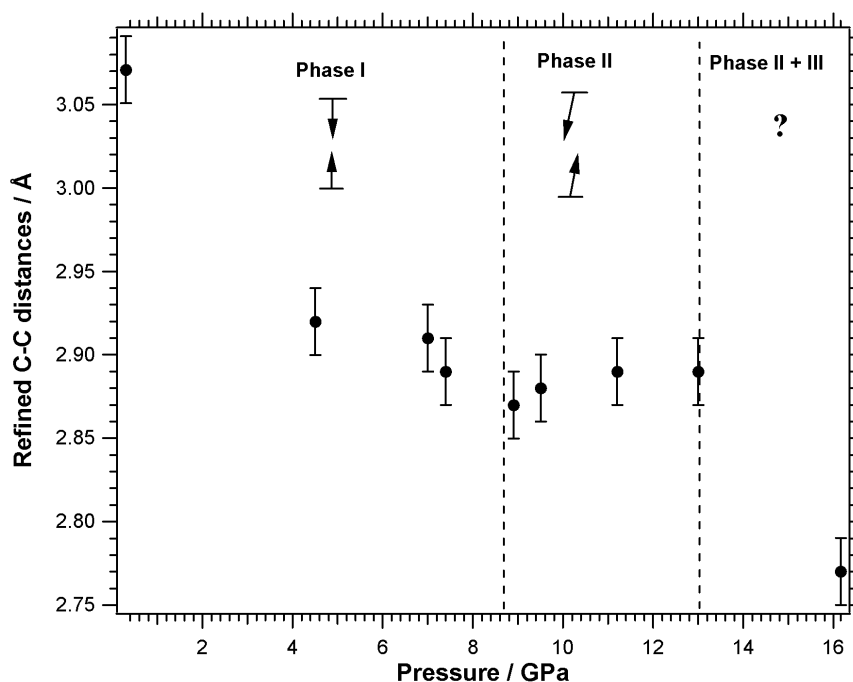
von befriedigender Qualität abweichen. Entsprechend den Raman-spektroskopischen Daten [1] koexistieren zwei Hochdruckpolymorphe ( $\text{PbCO}_3\text{-II}$  und  $\text{PbCO}_3\text{-III}$ ) bei Drücken höher als 10 GPa. Deshalb wurde die Auswertung der Daten bei 16.16(5) GPa in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  sehr wahrscheinlich von der ungenauen Symmetriezuordnung beeinflusst und die Ergebnisse müssen mit Vorsicht betrachtet werden. Daher wurden die Zellparameter bei 16.16(5) GPa in Tabelle 3 nicht gezeigt.

Der kritische Druck der Phasenumwandlung  $p_c = 8.7$  GPa wurde aus der Abhängigkeit  $\sin(\beta)$  vom Druck abgeschätzt (Abbildung 25, der untere Einsatz). Eine lineare Anpassung an die Abhängigkeit  $\lg(90^\circ - \beta)$  von  $\lg(p - p_c)$  wird im oberen Einsatz in Abbildung 25 dargestellt. Die  $Pm\bar{c}n \rightarrow P12_1/c1$  Symmetrieänderung durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist nach beiden Kriterien, Landau und Lifshitz, erlaubt [4]. Die Steigung der linearen Anpassung von 0.58(9) (Abb. 25, der obere Einsatz) ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung. Die verfeinerten Atomkoordinaten sind in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  bei 8.90(5) GPa für  $\text{PbCO}_3\text{-II}$  in Tabelle 4 angegeben. In der Raumgruppe  $P12_1/c1$  befinden sich alle Atome auf allgemeinen Lagen (Tab. 4). Die Position  $8d$  des Sauerstoffes O2 in  $\text{PbCO}_3$  spaltet im Fall des  $\text{PbCO}_3\text{-II}$  in zwei  $4e$  allgemeine Lagen auf, die als O2.1 und O2.2 in Tabelle 4 bezeichnet werden. Die Koordinationszahl (9) von  $\text{Pb}^{2+}$  bleibt in der neuen Struktur erhalten. Die Koordination der Bleiatome ist symmetrisch, so dass das „lone-pair“ Elektronenpaar in der elektronischen Konfiguration des  $\text{Pb}^{2+}$  Ions das Hochdruckverhalten von  $\text{PbCO}_3$  nicht beeinflusst. Die Pb-O Bindungslängen variieren in  $\text{PbCO}_3\text{-II}$  bei 8.90(5) GPa zwischen 2.45(5) Å und 2.76(9) Å und liegen innerhalb  $3\sigma$  der Standardabweichung. Eine ähnliche Beobachtung gilt auch für die C-O Bindungslängen, die zwischen 1.26(6) Å und 1.35(8) Å variieren und mit dem Literaturwert bei Raumbedingungen (1.2856(8) Å [2]) im Rahmen der Fehler übereinstimmen.

**Tabelle 4.** Die verfeinerten Strukturparameter für  $\text{PbCO}_3\text{-II}$  bei 8.90(5) GPa in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  mit festgelegten  $z$  – Parametern der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind durch den abgeschätzten SCOR Wert 3 korrigiert [3].

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Pb	0.249(4)	0.074(1)	0.727(1)
C	0.29(2)	0.72(1)	0.61
O(1)	0.27(2)	0.56(1)	0.61
O(2.1)	0.51(1)	0.80(2)	0.61
O(2.2)	0.06(1)	0.81(1)	0.61

Die Hauptstrukturänderung während der Phasenumwandlung besteht aus einem kombinierten Effekt: starke Kompression entlang der  $c$  – Achse und antiparallele Verschiebung der  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen in der  $a$ - $b$  Ebene (Abb. 26). Der letzte Effekt wird zusätzlich von einer leichten



**Abbildung 26.** Die Änderung der verfeinerten C-C Abstände gegen Druck. Die gestrichelten Linien bezeichnen die mögliche I-II Phasengrenze ( $p_c$ ) und die Zweiphasenregion II+III. Die Bedeutung der antiparallelen und gekippten Pfeile in den Phasen I und II ist im Text erläutert. Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler in P.

Verkipfung der  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen zueinander begleitet. Es gibt jedoch keine veröffentlichten Strukturen von Carbonaten mit nicht-parallelen  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen. Deshalb wurde die Struktur von  $\text{PbCO}_3$ -II zusätzlich so verfeinert, dass die Carbonatgruppen parallel zueinander und senkrecht zur  $z$  – Achse lagen. Dies wurde erreicht, indem die  $z$  Koordinate der Sauerstoffe und des Kohlenstoffes als identisch angenommen wurden („contraint“). Bei der folgenden Strukturverfeinerung wurden die  $z$  Koordinaten der gesamten  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppe nicht verfeinert. Dieses Vorgehen führt zu keinen wesentlichen Änderungen der R – Werte oder anderen Strukturparametern bei 8.90(5) GPa. Deshalb sind in Tabelle 4 die Strukturdaten nach dieser Verfeinerung angegeben. In Abbildung 26 ist das Verhalten der  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen entlang der  $c$  – Achse dargestellt. Die antiparallelen Pfeile in der Phase I symbolisieren die starke Kompression von  $\text{PbCO}_3$ -I entlang der  $c$  – Achse. Der minimale Abstandswert ( $\sim 2.87$  Å) zwischen zwei C Atomen der  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen wird bei 8.9 GPa erreicht. Die leicht gekippten Pfeile in  $\text{PbCO}_3$ -II bezeichnen eine antiparallele Verschiebung der  $\text{CO}_3^{2-}$  – Gruppen bei weiterer Kompression entlang der  $b$  – Achse. Dadurch bleibt der C-C Abstand während des Phasenübergangs erhalten.

Ein Datenpunkt bei 16.16(5) GPa zeigt eine weitere C-C Abstandminderung. Wir glauben aber, dass dieses eher ein Artefakt ist, da die Daten trotz der Koexistenz von zwei Phasen [1] nur in der Raumgruppe  $P12_1/c1$  verfeinert wurden. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Symmetrie der  $\text{PbCO}_3$ -III Phase bei 16.16(5) GPa eindeutig zu bestimmen. Die Strukturverfeinerung unserer Daten ergab bei 16.16(5) GPa in Raumgruppen, die für die  $\text{PbCO}_3$ -III Phase in der Literatur [5-6] vorgeschlagen wurden, keine positiven Ergebnisse.

Aus der Anpassung einer Birch – Murnaghan Zustandsgleichung zweiter Ordnung an die Werte des bei verschiedenen Drücken bestimmten Zellvolumens resultieren folgende Werte,  $V_0 = 271(1) \text{ \AA}^3$  und  $B_0 = 50(1) \text{ GPa}$ . Der auf diese Weise bestimmte  $V_0$  Wert ist in guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Daten ( $V_0 = 270.082(6) \text{ \AA}^3$ ) von Chevrier [2]. Die Gitterkompression von  $\text{PbCO}_3$  ist sehr anisotrop. Die Kompression entlang der  $c$ - Achse ist mehr als fünfmal so groß wie die der  $a$  und  $b$  - Achse. Die linearen Axialkompressionen betragen  $k_a = 0.0017 \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_b = 0.0023 \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_c = 0.011 \text{ GPa}^{-1}$ .

Weitere Hochdruck- und simultane Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente sind nötig, um alle Phasengrenzen im Phasendiagramm von  $\text{PbCO}_3$  genauer zu bestimmen.

## Literaturverzeichnis

1. Minch, R., Dubrovinsky, L., Kurnosov, A., Ehm, L., Knorr, K., Depmeier, W., *Raman spectroscopic study of  $\text{PbCO}_3$  at high pressures and temperatures*. Phys. Chem. Miner., 2010. **37**: p. 45-56.
2. Chevrier, G., G. Giester, G. Heger, D. Jarosch, et al., *Neutron single-crystal refinement of cerussite,  $\text{PbCO}_3$ , and comparison with other aragonite-type carbonates*. Z. Kristallogr., 1992. **199**: p. 67-74.
3. Berar, J.-F., Lelann, P., *E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations*. J. Appl. Cryst., 1991. **24**: p. 1-5.
4. Stokes, H.T., Hatch, D. M., *Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups*. 1988, Singapore.: World scientific publishing.
5. Catalli, K., Santillan, J., Williams, Q., *A high pressure infrared spectroscopic study of  $\text{PbCO}_3$ -cerussite: constraints on the structure of the post-aragonite phase*. Phys. Chem. Miner., 2005. **32**(5-6): p. 412-417.
6. Lin, C.C., Liu, L. G., *High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates*. Phys. Chem. Miner., 1997. **24**(2): p. 149-157.

## 5 Hochdruckverhalten von Otavit ( $\text{CdCO}_3$ )

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Publikation

R. Minch, D.H. Sung, L. Ehm, B. Winkler, K. Knorr, L. Peters, L. Borkowski, J.B. Parise, Y. Lee, L. Dubrovinsky & W. Depmeier. High pressure behavior of otavite ( $\text{CdCO}_3$ ), J. Alloy Compound (eingereicht),

zusammengefasst.

Otavit gehört zu den Carbonaten des Calcittyps und kristallisiert bei Raumbedingungen in trigonaler Symmetrie in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Zellparameter in der hexagonalen Aufstellung sind  $a = 4.923(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.287(6) \text{ \AA}$  [1]. Die Cadmiumionen besetzen die Wyckoff - Positionen  $2b$  (0,0,0) und sind oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die  $\text{CO}_3$  - Gruppen sind planar mit Kohlenstoff und Sauerstoff auf den Wyckoff - Positionen  $2a$  (0,0,1/4) beziehungsweise  $6f$  (x,0,1/4).

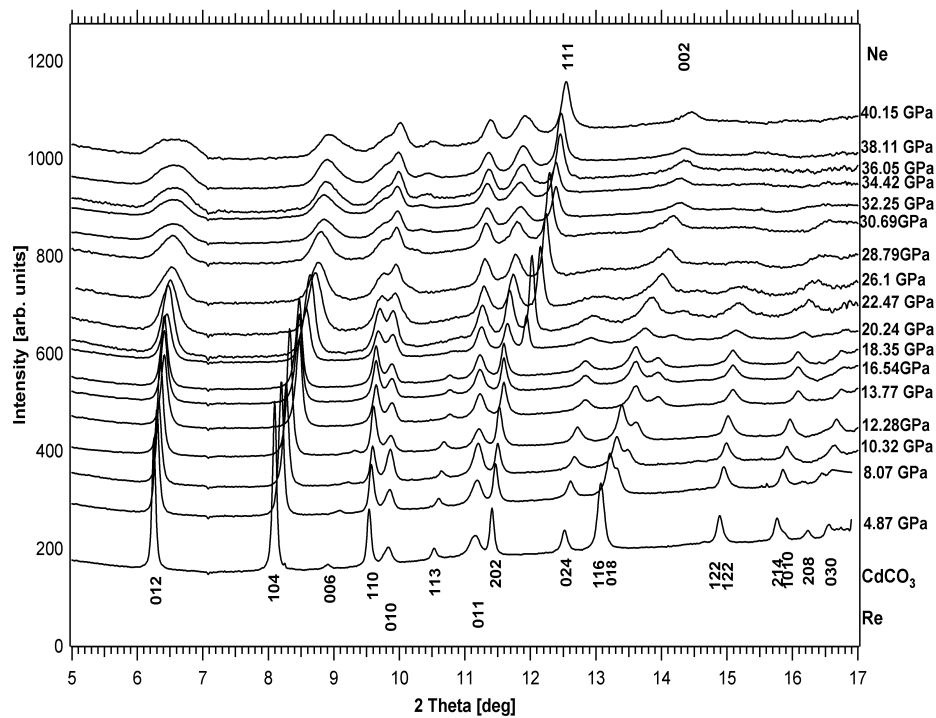
Ziel der durchgeführten Experimente war,

- i) zu prüfen, ob die komplexere Elektronkonfiguration von  $d$  Übergangsmetallen im Vergleich mit Hauptgruppenelementen Einfluss auf das Hochdruckverhalten besitzt. Hierfür eignet sich der Vergleich von  $\text{CdCO}_3$  mit  $\text{CaCO}_3$ , da die beiden Ionen  $\text{Ca}^{2+}$  (0.95  $\text{ \AA}$ ) und  $\text{Cd}^{2+}$  (1.00  $\text{ \AA}$ ) einen sehr ähnlichen Radius [2], aber unterschiedliche Elektronenkonfiguration ( $s$  und  $d$ ) haben
- ii) zu klären, ob  $\text{CdCO}_3$ , wie in einer früheren Arbeit berichtet wurde [3], eine Calcit-Typ  $\rightarrow$  Aragonit-Typ Phasenumwandlung aufweist. Ein solcher Phasenübergang wurde bei anderen Calcittyp - Carbonaten mit  $d$  Übergangsmetallkationen bisher nicht beobachtet. Neue Messungen des Hochdruckverhaltens von  $\text{MnCO}_3$  zeigen einen Phasenübergang vom Calcittyp zu einem unbekanntem Hochdruckpolymorph [4]. Das Röntgendiffraktogramm konnte mit einer orthorhombischen Zelle indiziert werden, die allerdings nicht einem Aragonit-Strukturtyp zugeordnet werden konnte.

Die Hochdruckuntersuchungen wurden mittels winkeldispersiver Röntgenbeugung und Raman Spektroskopie bis zu Drücken von 40 GPa bzw. 23 GPa durchgeführt. Die experimentellen ermittelten Ergebnisse wurden zusätzlich mit Daten aus quantenmechanischen Rechnungen (DFT) verglichen.

Die Positionen der  $\text{CdCO}_3$  Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen verschieben sich mit steigendem Druck kontinuierlich zu höheren Beugungswinkeln. Dabei zeigen die Reflexe eine deutliche druckabhängige Verbreiterung (Abb. 27). Die normierten Zellparameter  $a/a_0$ ,  $c/c_0$  und das Volumen der Elementarzelle  $V/V_0$  aus den experimentellen Daten und quantenmechanischen Rechnungen

sind in Abbildung 28 dargestellt. Beide Methoden zeigen eine stark anisotrope Gitterkompression



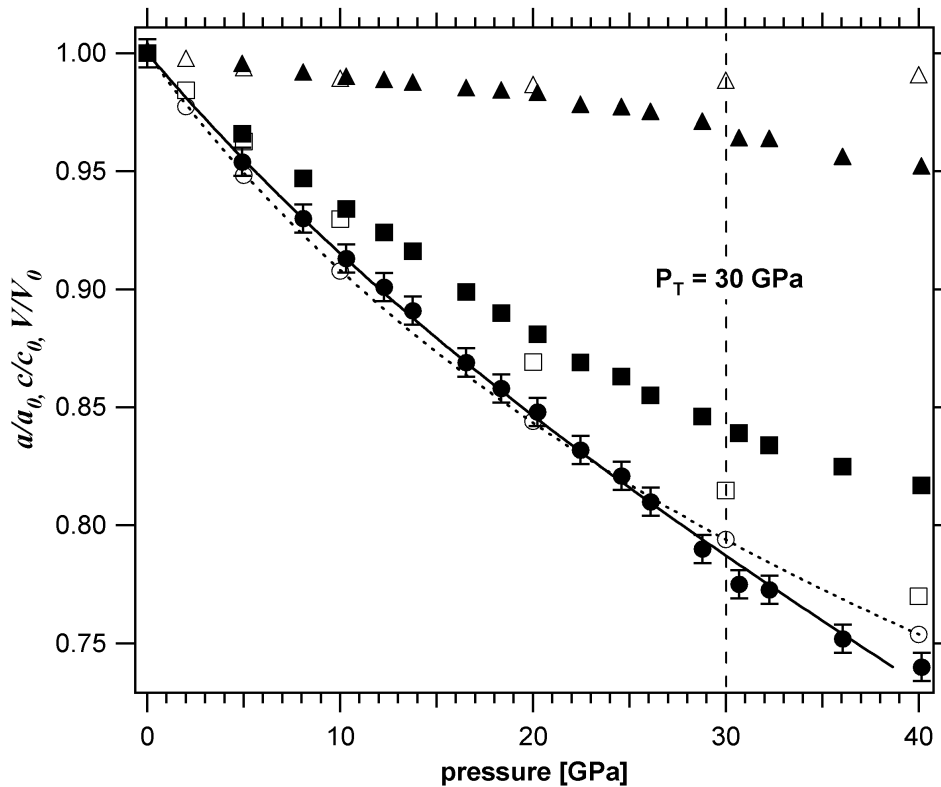
**Abbildung 27.** Druckabhängigkeit der Diffraktogramme von  $\text{CdCO}_3$  im Bereich von 4.87(5) bis 40.2(5) GPa. Diffraktogramme sind der Deutlichkeit halber vertikal versetzt. Die Miller-Indizes für Ne sind oberhalb und für  $\text{CdCO}_3$  bzw. Re unterhalb der Diffraktogramme angegeben.

des Otavits und sind bis zu einem Druck von 20 GPa in guter Übereinstimmung. Bei höheren Drücken prognostizieren die quantenmechanischen Rechnungen bei der weiteren Kompression eine stärkere Anisotropie als experimentell beobachtet. Aus der Anpassung einer Birch–Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung an die Werte des bei verschiedenen Drücken experimentell und theoretisch bestimmten Zellvolumens (Abb. 28) resultieren Werte, die in Tabelle 5 im Vergleich mit Literaturdaten [5] zusammengefasst sind. Alle Daten sind miteinander in guter Übereinstimmung. Die Axialkompressionen entlang der  $a$  und  $c$  Achsen wurden im Druckbereich von 4 bis zu 10 GPa ermittelt (Tab. 5):

**Tabelle 5.** Vergleich der linearen Axialkompressionen, des Bulk-Moduls und  $V_0$  für  $\text{CdCO}_3$ .

Zhang and Reeder [4]	X-ray, diese Arbeit	DFT Rechn., diese Arbeit
$V_0 = 342.50(5) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 97(1) \text{ GPa}$ ,	$V_0 = 342(1) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 101(3) \text{ GPa}$ , $B' = 2.1(3)$ ,	$V_0 = 362.4(1) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 89.1(9) \text{ GPa}$ , $B' = 3.39(5)$ ,
$k_a = 0.00128(4) \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.00651(9) \text{ GPa}^{-1}$ .	$k_a = 0.0010(1) \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.0057(1) \text{ GPa}^{-1}$ .	$k_a = 0.0012 \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.007 \text{ GPa}^{-1}$ .



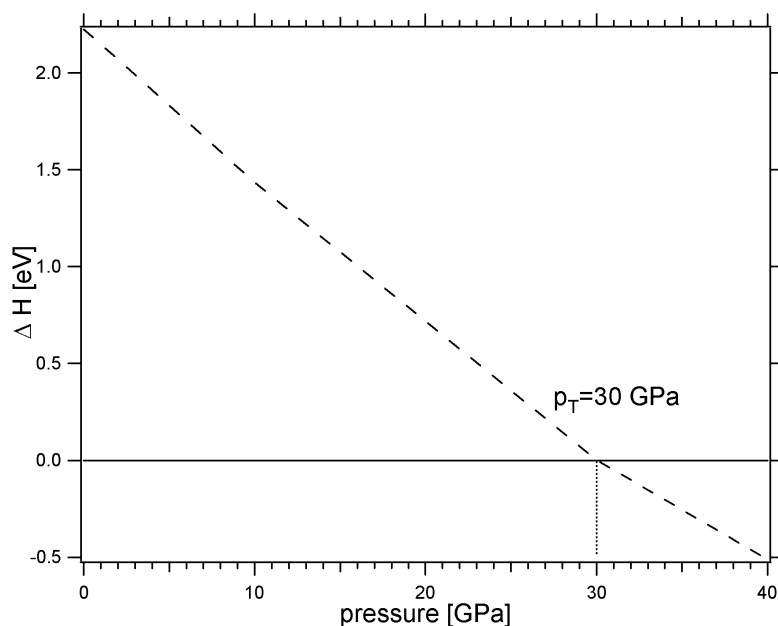


**Abbildung 28.** Druckinduzierte Änderung der normierten Zellparameter von  $\text{CdCO}_3$ :  $a/a_0$  (Dreiecke),  $c/c_0$  (Quadrate) und des Zellvolumens  $V/V_0$  (Kreise). Die ungefüllten Symbole entsprechen den Werten aus den quantenmechanischen Rechnungen, die gefüllten Symbole stellen die experimentellen Daten dar. Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler im Druck und in den Zellparametern, wenn nicht explizit anders angegeben. Die Linien sind Anpassungen einer Birch – Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung an die experimentell (durchgezogen) und theoretisch (gestrichelt) erhaltenen Werte des Zellvolumens.

In den Grenzen unserer experimentellen Auflösung wurden keine Diskontinuitäten in der Druckabhängigkeit der Gitterparameter oder des Volumens beobachtet. Dies weist auf einen gleichbleibenden Kompressionsmechanismus bis zu einem Druck von 40 GPa hin. Da sich alle Atome in Otavit auf kristallographisch speziellen Lagen ( $2a$ ,  $2b$ ,  $6f$ ) befinden, darf symmetriebedingt nur die  $x$  – Koordinate des Sauerstoffatoms variieren. Der strukturelle Mechanismus der Kompression in  $\text{CdCO}_3$  ist im wesentlichen die Verkürzung der Cd-O Bindungen, welche sich in der Änderung der Gitterparameter widerspiegelt. Die  $\text{CO}_3$  – Gruppen bleiben während der Druckerhöhung unverändert.

Aus quantenmechanischen Rechnungen wurde eine Differenz der molaren Enthalpie zwischen der „calzitischen“ und einer hypothetischen „aragonitischen“  $\text{CdCO}_3$  Phase in Abhängigkeit vom Druck abgeleitet (Abb. 29). Die negative Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  oberhalb von  $\sim 30$  GPa weist auf eine höhere Stabilität des Polymorphs mit Aragonit-Strukturtyp hin.

Den aus unseren quantenmechanischen Rechnungen erhaltenen Werten für Zellparameter des Aragonit- und den Calzit-Strukturtyps des  $\text{CdCO}_3$  (Raumbedingungen) werden in Tabelle 6 Literaturangaben gegenübergestellt. Die Abweichungen sind gering.

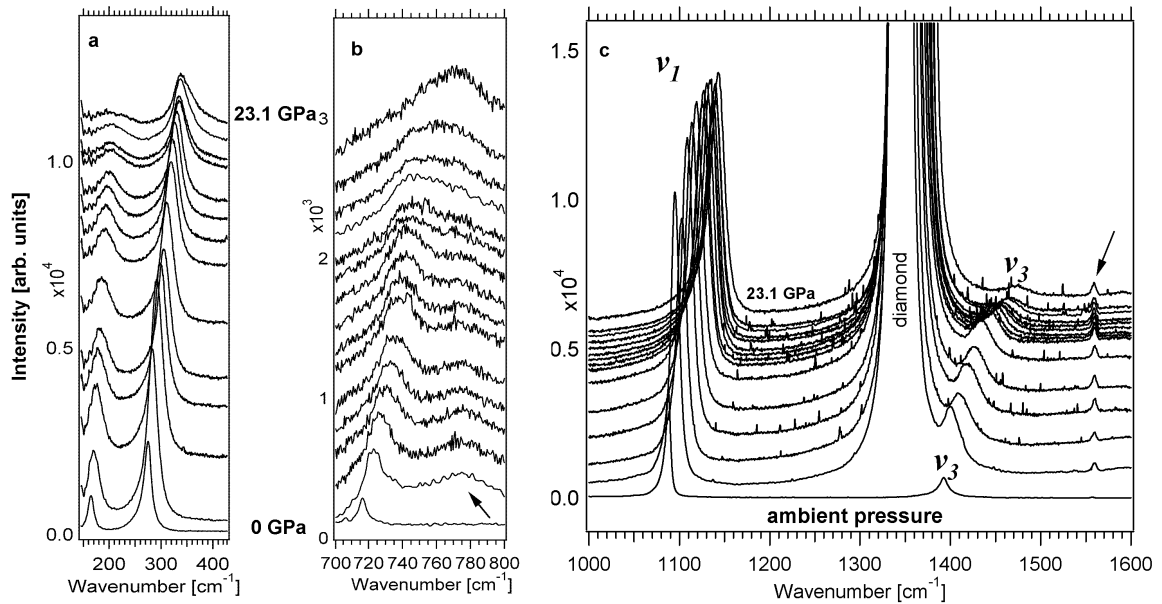


**Abbildung 29.** Differenz der molaren Enthalpie  $\Delta H$  zwischen Calzit- und Aragonit-Strukturtyp für  $\text{CdCO}_3$  in der Abhängigkeit vom Druck (gestrichelt).  $P_T$  ist der Druck der hypothetischen Phasenumwandlung.

Das Raman Spektrum von  $\text{CdCO}_3$  bei Raumbedingungen ist gut bekannt und hat entsprechend der Faktorgruppenanalyse fünf aktive Raman Banden [6]. Im Wellenzahlbereich  $150 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  wurden von uns in Übereinstimmung mit der Literatur [6] drei interne Schwingungen der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppe ( $\nu_1$  ( $1088 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $1393 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_4$  ( $716 \text{ cm}^{-1}$ )) und zwei Gitterschwingungen ( $\nu_{13}$  ( $275 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{14}$  ( $165 \text{ cm}^{-1}$ )) beobachtet.

**Tabelle 6.** Vergleich der Zellparameter von  $\text{CdCO}_3$  im Calzit- und Aragonit-Strukturtyp.

	Borodin <i>et al.</i> [1]	DFT Rechn., diese Arbeit	Differenz in %
$\text{CdCO}_3$ calcite	$a = 4.923(3) \text{ \AA}$ , $c = 16.287(6) \text{ \AA}$ , $V = 341.85(4) \text{ \AA}^3$	$a = 5.006 \text{ \AA}$ , $c = 16.6274 \text{ \AA}$ , $V = 362.61 \text{ \AA}^3$	1.74 2.08 6.07
	Liu & Lin [3]	DFT Rechn., diese Arbeit	
$\text{CdCO}_3$ aragonite	$a = 4.989(3) \text{ \AA}$ , $b = 7.822(3) \text{ \AA}$ , $c = 5.713(4) \text{ \AA}$ , $V = 222.9(1) \text{ \AA}^3$	$a = 5.151 \text{ \AA}$ , $b = 7.531 \text{ \AA}$ , $c = 5.893 \text{ \AA}$ , $V = 228.62 \text{ \AA}^3$	3.2 3.84 3.15 2.57

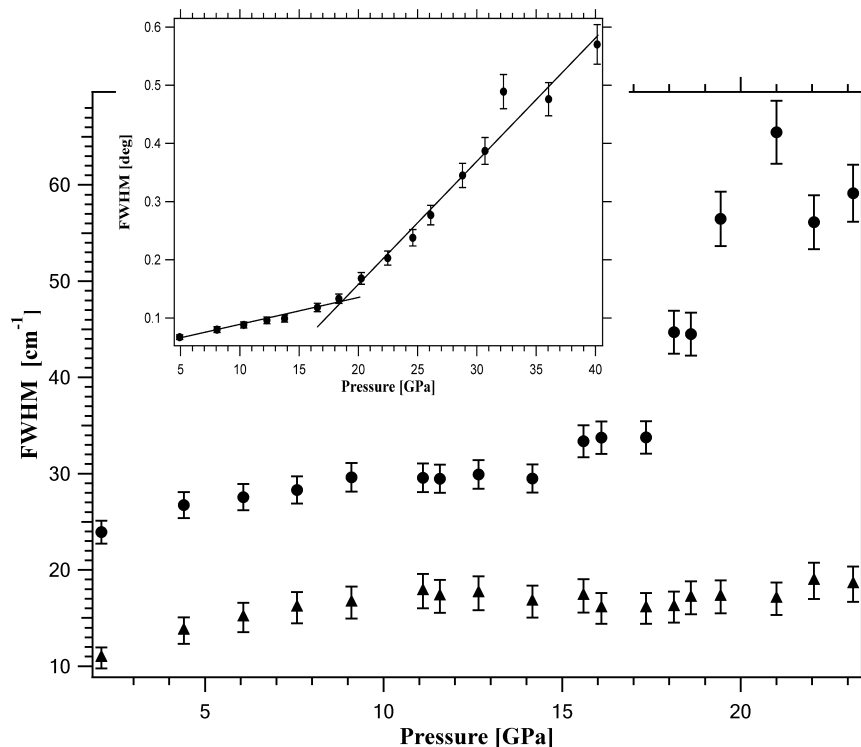


**Abbildung 30.** Raman Spektren von  $\text{CdCO}_3$  als Funktion des Druckes im Bereich von 0 bis 23.1(1) GPa: (a) – Gitterschwingungen  $\nu_{13}$  ( $275 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{14}$  ( $165 \text{ cm}^{-1}$ ), (b) -  $\nu_4$  - Deformationsschwingung der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppen in der Ebene, (c) -  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  – symmetrische beziehungsweise asymmetrische C-O Streckschwingungen. Das Signal vom Diamant ist ungefähr bei  $1350 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum bei Raumbedingungen wurde ohne Diamanten gemessen. Die Pfeile bei ca.  $770$  und  $1560 \text{ cm}^{-1}$  bezeichnen Signale, die bei der Verwendung der Diamantstempellzelle auftauchen. Deren Positionen bleiben während der Druckerhöhung unverändert. Die Spektren sind um der Deutlichkeit halber vertikal versetzt.

Die Raman Hochdruckuntersuchungen an  $\text{CdCO}_3$  haben gezeigt, dass das Verhalten aller Banden mit steigendem Druck ähnlich ist. Die Bandenlagen verschieben sich monoton in Richtung höherer Wellenzahlen (Abb. 30). Die Intensität der  $\nu_{14}$  und  $\nu_{13}$  Banden nimmt deutlich ab und ihre Halbwertsbreite (FWHM) zu (Abb. 30a). Abbildung 31 zeigt die Änderung der Halbwertsbreiten der  $\nu_{13}$  und  $\nu_1$  Schwingungen und des Röntgenpulverbeugungsreflexes (012) als Funktion des Druckes.

Die spektroskopischen und Diffraktionsexperimente weisen darauf hin, dass die Calzitstruktur des  $\text{CdCO}_3$  bis zu mindestens 19 GPa stabil ist. Bei Drücken höher als 19 GPa wird eine starke Verbreiterung der Niederfrequenzschwingung ( $\nu_{13}$ ) (Abb. 31) und der Diffraktionsreflexe (Abb. 27, 31 Einsatz) beobachtet. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist ein Phasenübergang. Aus den Spektroskopiedaten kann nicht abgeleitet werden, ob es sich um eine Calzit-Aragonit Phasenumwandlung oder um einen Phasenübergang in eine unbekannte Phase handelt. Die Verbreiterung der Niederfrequenzschwingungen und die unveränderte Breite der internen Schwingungen der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppen (Abb. 31) kann durch eine Beibehaltung der Symmetrie der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppen während der Phasenumwandlung erklärt werden. Der Phasenübergang kann also die Aufspaltung der Beugungsreflexe verursachen, die bei mangelnder Auflösung nur als Verbreiterung beobachtet werden (Abb. 27). Andererseits konnten die

Röntgenpulverdiffraktogramme oberhalb eines Druckes von 19 GPa weder mit dem von Liu und Lin [3] publizierten Strukturmodell, noch mit dem von uns mittels quantenmechanischer Methoden (DFT) berechneten Aragonit-Strukturmodell angepasst werden. Das legt die Vermutung nahe, dass eine Phasenumwandlung in Otavit nicht erst bei 30 GPa stattfindet, wie es aus unseren DFT Rechnungen folgte, sondern bereits bei einem Druck von ~19 GPa.



**Abbildung 31.** Druckinduzierte Änderung der Halbwertsbreiten (FWHM) der Gitterschwingung  $\nu_{13}$  (gefüllte Kreise) und den internen Schwingung der  $\text{CO}_3^{2-}$  - Gruppen  $\nu_1$  (gefüllte Dreiecke) als Funktion des Druckes. Der Einsatz zeigt die Änderung der Halbwertsbreite des Röntgenreflexes (012). Die Größe der Symbole entspricht dem Fehler im Druck.

Das  $pT$  Phasendiagramm von  $\text{CdCO}_3$  ist daher komplexer, als ursprünglich vermutet. Unsere Ergebnisse legen nahe, dass für die Calzittyp-Carbonate mit  $d$  Übergangsmetallkationen eine Calzit – Aragonit Phasenumwandlung zumindest im hier untersuchten Druckbereich nicht auftritt. Außerdem kann aus dem Hochdruckverhalten von  $\text{CdCO}_3$  im Vergleich mit  $\text{CaCO}_3$ , welches sich bereits bei 1.5 GPa in die  $\text{CaCO}_3$ -II Phase [7] umwandelt, geschlossen werden, dass die Elektronenkonfiguration neben dem Kationradius einen wesentlichen Einfluss auf die Stabilität von Verbindungen hat. Es ist davon auszugehen, dass die Druckhomologenregel [8] für Kationen mit unterschiedlichen Valenzorbitalen ( $s$  oder  $d$ ) nicht uneingeschränkt angewendet werden kann.

## Literaturverzeichnis

1. Borodin, V.L., V.I. Lyutin, V.V. Ilyukhin, and N.V. Belov, *The isomorphous series calcite – otavite*. Doklady Akademii Nauk SSSR 1979. **245**: p. 1099-1101.
2. Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallogr., 1976. **A32**: p. 751-767.
3. Liu, L.G. and Lin C.C., *A calcite->aragonite-type phase transition in CdCO<sub>3</sub>*. Am. Mineral., 1997. **82**(5-6): p. 643-646.
4. Ono, S., *High-pressure phase transformation in MnCO<sub>3</sub>: a synchrotron XRD study*. Mineralog. Mag., 2007. **71**(1): p. 105-111.
5. Zhang, J.Z. and Reeder R.J., *Comparative compressibilities of calcite-structure carbonates: Deviations from empirical relations*. Am. Mineral., 1999. **84**(5-6): p. 861-870.
6. Rutt, H.N. and Nicola J.H., *Raman spectra of carbonates of calcite structure*. J. Phys. C: Sol. State Phys., 1974. **7**: p. 4522-4528.
7. Merrill, L. and Bassett W.A., *The crystal structure of CaCO<sub>3</sub> (II), a high pressure metastable phase of calcium carbonate*. Acta Crystallogr., 1975. **B31**: p. 343-349.
8. Brown, G.M., *Composition and petrology of the Earth's mantle*. 1975, New York: McGraw-Hill.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hochdruckverhalten von Otavit ( $\text{CdCO}_3$ ) und Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) untersucht, die bei Raumbedingungen zum Calcit- beziehungsweise Aragonit-Strukturtyp gehören. Obwohl Otavit und Cerussit im Gegensatz zu Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ) geologisch nicht sehr relevant sind, kann das Hochdruckverhalten von Ca/Mg Carbonaten potentiell durch die Untersuchung isomorpher Minerale mit größerem Kation veranschaulicht werden. Diese Untersuchungen könnten Aussagen über das Verhalten von Carbonaten bei verschiedenen geologischen Prozessen (z.B. Subduktion) ermöglichen und Aufschluss über mögliche Speicherformen für Kohlenstoff im Erdinneren geben. Die *in-situ* Hochdruckuntersuchungen an  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{CdCO}_3$  wurden mittels Raman Spektroskopie und Röntgenbeugung durchgeführt. Für die Druckerzeugung wurden Diamantstempelzellen (DAC) verwendet. Die experimentell erhaltenen Daten für  $\text{CdCO}_3$  wurden außerdem mit Daten aus quantenmechanischen Rechnungen verglichen. Zunächst wurde das  $pT$  Phasendiagramm von  $\text{PbCO}_3$  mittels Raman Spektroskopie ermittelt. Die Ergebnisse weisen auf die Existenz einer neuen, bisher unbekannt Phase  $\text{PbCO}_3$ -II bei ca. 8 GPa und Raumtemperatur hin. Über Röntgenbeugungsexperimente wurde die Existenz der neuen Phase II bestätigt und ihre Struktur ermittelt.

Die *in-situ* Röntgenbeugungs- und Raman-spektroskopischen Hochdruckuntersuchungen an  $\text{CdCO}_3$  haben gezeigt, dass sich bei ca. 19 GPa ein Hochdruckpolymorph bildet. Dessen Struktur konnte aufgrund der unzureichenden Auflösung der Röntgendaten nicht bestimmt werden. Ebenso konnte weder die in der Literatur vorgeschlagene orthorhombische Zelle, noch das aus den quantenmechanischen Rechnungen erhaltene Modell mit der Aragonitstruktur für  $\text{CdCO}_3$  mit den beobachteten Röntgenpulverdiffraktogrammen in Einklang gebracht werden.

Unsere Hochdruckuntersuchungen an beiden Substanzen haben gezeigt:

- 1) Die Phasendiagramme der untersuchten Verbindungen wurden früher als relativ einfache Systeme betrachtet. In der Realität sind die Phasenbeziehungen unerwartet komplex. Einige Polymorphe existieren nur in einem sehr engen  $pT$  Bereich, was die Durchführung der Experimente in sehr kleinen  $pT$  Intervallen erforderlich macht.
- 2) Unsere Untersuchungen an  $\text{CdCO}_3$  ziehen die für die Übergangsmetallcarbonate geforderte Calcit – Aragonit Phasenumwandlung in Zweifel. Hieraus lässt sich schließen, dass entweder diese Transformation bei höheren als den erreichten Drücken stattfinden könnte oder diese für solche Carbonate eventuell untypisch ist. Weitere Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimente an Carbonaten mit  $d$  Übergangsmetallionen unter höheren Drücken und mit besserer Auflösung sind erforderlich, um diesbezüglich weitergehende Aussagen zu treffen.

3) Es ist auffällig, dass Literaturdaten zum Hochdruckverhalten von Carbonaten schwer zu vergleichen sind, da die Experimente unter unterschiedlichen Bedingungen (*in-situ* / *ex-situ*; mit oder ohne Heizen), an verschiedenen Ausgangsmaterialien (synthetisch, natürlich) und mit unterschiedlichen Druckmedien durchgeführt wurden. Alle diese Faktoren spielen aber bei Hochdruckexperimenten eine wichtige Rolle. Die Eigenschaften des Druckmediums zum Beispiel müssen bei einer Interpretation der erhaltenen Daten berücksichtigt werden. Unkenntnis oder Überschätzung des vom Druckmedium gewährleisteten hydrostatischen Druckbereiches kann zu einer falschen Interpretation der Beobachtungen führen. Das liegt darin begründet, dass nicht-hydrostatische Bedingungen großen Einfluss auf das Verhalten der untersuchten Substanz haben können, z. B. einen Phasenübergang begünstigen, hemmen oder sogar zur Amorphisierung der Probe führen können. Für weitere Untersuchungen an Carbonaten und anderen Verbindungen unter extremen Bedingungen erscheint es ratsam, einen konsistenten Experimentverlauf einzuhalten, der eine vergleichende Klassifikation und Zusammenfassung der erhaltenen Daten ermöglicht.

4) Bei Carbonaten, die bei Raumbedingungen die Struktur des Aragonittyps haben, existiert eine verwirrende Nomenklatur der Hochdruckpolymorphe. Es ist unklar, ob als Post-Aragonit nur die erste entstehende Hochdruckphase oder alle im Zuge einer Phasensequenz erscheinenden Phasen bezeichnet werden sollten. Eine einfachere Benennung als Phase I, II, III usw. erscheint sinnvoll. Nach einer solchen Nomenklatur würde dann die sogenannte Post-Aragonit Phase als Phase II bezeichnet.

Abschließend kann angemerkt werden, dass in der vorgelegten Arbeit die vorhandenen Kenntnisse über Carbonate zusammengefasst und durch einige neue Aspekte der Hochdruckkristallchemie von Carbonaten erweitert wurden.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen für ihre fachliche oder menschliche Unterstützung bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen, danke ich besonders meinen Betreuern Herrn Prof. Dr. **Wulf Depmeier** und Herrn Dr. habil. **Karsten Knorr**.

Herrn Assist. Prof. Dr. **Lars Ehm** möchte ich herzlich für zahlreiche wertvolle Diskussionen, Hilfe bei Messungen am NSLS, mannigfache Anregungen und die angenehme Zeit in den USA während der Anfertigung der gemeinsamen Manuskripte danken.

Für die große Hilfe beim ständigen und rastlosen Korrekturlesen möchte ich mich besonders herzlich bei Herrn Dr. **Lars Peters** bedanken.

Herrn Dr. **Nouri Saïd Rahmoun** sei herzlich für die Anweisungen im Umgang mit dem IR-Spektrometer und bei den Probenvorbereitungen gedankt.

Herrn Prof. Dr. **Leonid Dubrovinsky** und Herrn Dr. **Alexander Kurnosov** danke ich sehr für die Hilfe im Umgang mit Diamantstempelzellen und Raman-Spektrometern und für die Unterstützung bei Raman-spektroskopischen Messungen in Bayreuth.

Prof. Dr. **Björn Winkler** sei für die Unterstützung bei den quantenmechanischen Rechnungen gedankt.

Frau **Maike Zakrotzky** sei herzlich für die Unterstützung im Alltagsgeschäft der Universität gedankt.

**Eyke Kirchhof** und **Karen Bremer** seien herzlich bedankt für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die vielen Gefälligkeiten.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktsprogramms 1236 „Synthese, *in-situ* Charakterisierung und quantenmechanische Modellierung von Mineralen, Oxiden, Karbiden und Nitriden unter hohen Drücken und Temperaturen“ (Projektnummer KN 507/5-1).

Allen Mitarbeitern der Abteilung Mineralogie sei für die freundliche Arbeitsatmosphäre während meiner Arbeit gedankt.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Robert Minch
Anschrift	Ernestinenstr. 7, 24143 Kiel
Geburtsdatum	21.10.1981
Geburtsort	Perm, Russland
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Ausbildung

Schule	1988 – 1999, Russland Abitur
Universität Perm	Seit WS 1999/2000 Studium der Chemie, Russland Abschluss mit Auszeichnung am 21.07.2005 als Master der Chemie

## Berufliche Tätigkeit

Chemie-Ingenieur in der pharmazeutischen Industrie: „Institut für neue medizinische Technologie“, Perm, Russland.	02 / 2005 - 10 / 2006
Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Abteilung Mineralogie.	02. 2007 – 02.2010
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der FH-Kiel	Seit 03. 2010

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Robert Minch, dass die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Wulf Depmeier, Doktor Karsten Knorr und Assistent Professor Dr. Lars Ehm nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch in Teilen an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile dieser Arbeit sind bereits in internationalen Journalen veröffentlicht und zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den 19. 02. 2010

(Robert Minch)

## A Wissenschaftliche Originalarbeiten

- R. Minch, L. Dubrovinsky, A. Kurnosov, L. Ehm, K. Knorr & W. Depmeier. Raman spectroscopic study of  $\text{PbCO}_3$  at high pressures and temperatures, *Phys. Chem. Miner.* 2010 (**37**) 45-56 / DOI 10.1007/s00269-009-0308-0.
- R. Minch, L. Peters, L. Ehm, K. Knorr, O.I. Siidra, V. Prakapenka, P. Dera & W. Depmeier. Evidence for the existence of a  $\text{PbCO}_3$ -II phase from high pressure X-ray measurements, *Z. Kristallogr.*, 2010 (**225**) 146-152 / DOI 10.1524/zkri.2010.1194.
- R. Minch, D.H. Sung, L. Ehm, B. Winkler, K. Knorr, L. Peters, L. Borkowski, J.B. Parise, Y. Lee, L. Dubrovinsky & W. Depmeier. High pressure behavior of otavite ( $\text{CdCO}_3$ ), *J. Alloy Compd.* (eingereicht).

# Raman spectroscopic study of $\text{PbCO}_3$ at high pressures and temperatures

Robert Minch · Leonid Dubrovinsky ·  
Alexandr Kurnosov · Lars Ehm · Karsten Knorr ·  
Wulf Depmeier

Received: 22 December 2008 / Accepted: 30 April 2009  
© Springer-Verlag 2009

**Abstract** Cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ) has been investigated by high-pressure and high-temperature Raman spectroscopy up to pressures of 17.2 GPa and temperatures of 723 K. Two pressure induced phase transitions were observed at about 8.0(2) and 16.0(2) GPa, respectively. The post-aragonite transition ( $\text{PbCO}_3$ -II) at 8.0(2) GPa is accompanied by softening of the  $\nu_2$ -out-of-plane mode of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group and disappearance of the  $B_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group) mode. Stronger shifts of the carbonate group modes after the phase transition suggest that the new structure is more compressible. The formation of a second high-pressure polymorph begins at about 10 GPa. It is accompanied by the occurrence of three new bands at different pressures and splitting of the  $\nu_1$ -symmetric C–O stretching mode of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group. The transitions are reversible on pressure release. A semi-quantitative phase

diagram for  $\text{PbCO}_3$  as a function of pressure and temperature is proposed.

**Keywords** Cerussite · Raman spectroscopy · High pressure · High temperature · Phase transition

## Introduction

Carbonates belong to the most abundant Earth materials after silicates and play an important role in the Earth's carbon cycle (Janzen 2004). The total amount of carbon in the atmosphere, oceans and other near-surface reservoirs is negligible compared to the amount stored in the Earth's mantle (Javoy et al. 1982). Therefore, understanding where and how carbon is stored within the Earth's interior is of great interest. Silicates have been proposed as a possible host for carbon in the Earth's interior (Green 1972). However, it has recently been shown that the solubility of carbon in silicates at mantle conditions is low. It has been proposed, instead, that most of the Earth's carbon is likely to be stored in the form of high-pressure Mg and/or Ca carbonates (Kepler et al. 2003). Isshiki et al. (2004) found that magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) does not dissociate at high pressure and temperature, but transforms to an unknown structure at about 115 GPa and 2,100–2,200 K.  $\text{CaCO}_3$  has been found to be stable up to 192 GPa showing a sequence of pressure induced phase transitions (Ono et al. 2005a, 2007). Recently, investigations of mineral inclusions in diamonds from the lower part of the transition zone revealed carbonate minerals, thereby demonstrating that transport to great depths and storage of carbonates is possible (Brenker et al. 2007).

Besides their geological relevance, carbonates attracted considerable interest as possible storage phases for the

---

R. Minch (✉) · W. Depmeier  
Institut fuer Geowissenschaften, CAU zu Kiel,  
Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany  
e-mail: robert@min.uni-kiel.de

L. Dubrovinsky · A. Kurnosov  
Bayerisches Geoinstitut, Universitaet Bayreuth,  
95220 Bayreuth, Germany

L. Ehm  
Mineral Physics Institute, Stony Brook University, 255 Earth and  
Space Science Building, Stony Brook, NY 11794-2100, USA

L. Ehm  
Brookhaven National Laboratory, National Synchrotron Light  
Source, 75 Brookhaven Avenue, Upton, NY 11973-5000, USA

K. Knorr  
Bruker AXS-GmbH, XRD Marketing,  
Oestliche Rheinbrueckenstr. 49, 76187 Karlsruhe, Germany

sequestration of anthropogenic CO<sub>2</sub> in geologic formations (IPCC 2005; Gibbins and Chalmers 2008; Bachu 2008).

At ambient conditions all carbonates of bivalent cations exist in two polymorphic forms with the calcite (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, CdCO<sub>3</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>) or aragonite (CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>) structure type. Insight into the high-pressure behavior of aragonitic CaCO<sub>3</sub> can be gained by investigating isostructural minerals with larger cations, such as BaCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub>, and SrCO<sub>3</sub>. Whereas these minerals cannot claim any general geological interest as major constituents of the Earth's crust or mantle, the *P*–*T* conditions of the phase transitions in these compounds are generally lower than in CaCO<sub>3</sub> and experimentally easier accessible (pressure-homologous rule). Pb as a p-group element has a lone electron pair in its divalent state which sets it apart from the closed-shell earth-alkaline cations. The lone pair occupies an inert orbital in the ligand sphere and can be stereochemically active (Siidra et al. 2008). Therefore, it is interesting to see whether this special electronic configuration results in any kind of untypical high-pressure behavior. Various aspects of the behavior of CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> under extreme conditions have already been investigated.

Lin and Liu (1997b) found that both, cerussite (PbCO<sub>3</sub>) and strontianite (SrCO<sub>3</sub>), undergo a phase transition to a post-aragonite phase, at 17 and 35 GPa, respectively. A Raman spectrum of a PbCO<sub>3</sub> sample quenched from 22 GPa/1,000 K looked identical to that observed at 22 GPa and room temperature and also at above 4 GPa and about 1,273 K. This strongly suggests negative slope of the phase boundary in a *P*–*T* diagram. From single crystal X-ray diffraction at 7.2 GPa it was found (Holl et al. 2000) that BaCO<sub>3</sub> undergoes a first-order transition to a trigonal structure. A high-pressure IR-spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub> up to 41 GPa (Catalli et al. 2005) showed a phase transition from an orthorhombic to a trigonal structure. The spectral changes observed are consistent with the formation of a small, trigonal unit cell, with space group  $\bar{P}31c$  and two formula units per unit cell, corresponding to the high-pressure phase of BaCO<sub>3</sub>-III (Holl et al. 2000). Using a combination of ab initio techniques and high-pressure experiments, Oganov et al. (2006) proposed the structure of the post-aragonite phase of CaCO<sub>3</sub>. Its structure is similar to those of the high-pressure phases of SrCO<sub>3</sub> (Ono et al. 2005b) and of BaCO<sub>3</sub>-IV (Ono 2007). It is difficult to compare the results of the different authors because the experiments were carried out under quite different conditions. Following the pressure-homologous rule, according to which isostructural compounds containing different cations undergo similar phase transitions, but at higher pressures, when the cation radii decrease (Brown 1975), it was suggested that all carbonates with aragonite structure should have similar phase diagrams, but with different *P*–*T*

conditions. It is of interest to check out whether the pressure homologous rule is also applicable to the particular case of PbCO<sub>3</sub> with its lone pair effect and whether the construction of a general phase diagram for carbonates with divalent cations is possible.

Here we report the results of our pressure and temperature-dependent Raman-spectroscopic experiments on PbCO<sub>3</sub> which are then used to construct a tentative *P*–*T* phase diagram of cerussite.

## Experimental

Extra pure PbCO<sub>3</sub> was used for the experiments (99.999%, Alfa Aesar GmbH). The Raman spectra in the 100–1,200 cm<sup>-1</sup> frequency range were collected using a LABRAM system spectrometer with a 514.5 nm Ar<sup>+</sup> ion laser as the excitation light source. The scattered light was collected in backscattering geometry using a liquid nitrogen cooled CCD detector with a resolution of  $\pm 2\text{cm}^{-1}$ . The high-pressure Raman spectra were obtained using the BGI-type diamond anvil cell (DAC), a 25× microscope objective and three accumulations with 60 s integration time. The investigated range was extended to 1,600 cm<sup>-1</sup> for the characterization of the starting material.

We used 16-sided type Ia Raman ultra low-fluorescence diamonds with a culet diameter of 300 μm. The pressure was determined by the ruby fluorescence method following the Piermarini pressure scale (Piermarini et al. 1975). Neon was used as pressure transmitting medium. A Re gasket was pre-indented and a hole with 150 μm diameter drilled at the center as a sample chamber. Both, Raman spectra and the ruby fluorescence, were measured at the same spot.

The experiments were carried out under isobaric or isothermal conditions, respectively. An external resistively heated DAC was used for the high-temperature experiments. The temperature was controlled by Pt-thermocouples. The uncertainties of the pressure and temperature measurements are estimated to be 0.2 GPa and 3 K, respectively, both on compression and decompression. The positions of the Raman peaks were determined by fitting Lorentzian functions to the spectra using the OPUS 5.5 (Bruker, 2004) version software package.

## Results

Under ambient conditions, lead carbonate (PbCO<sub>3</sub>) crystallizes in the aragonite structure with space group *Pnma*. The factor group analysis predicts 30 Raman active ( $9A_{1g} + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 9B_{3g}$ ) and 18 IR active ( $8B_{1u} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$ ) vibrational modes. We observed 14 Raman modes in the range 100–1,600 cm<sup>-1</sup>, in good

agreement with Lin and Liu (1997b). These modes can be divided into four main regions as shown in Table 1.

### Isothermal (293 K) compression

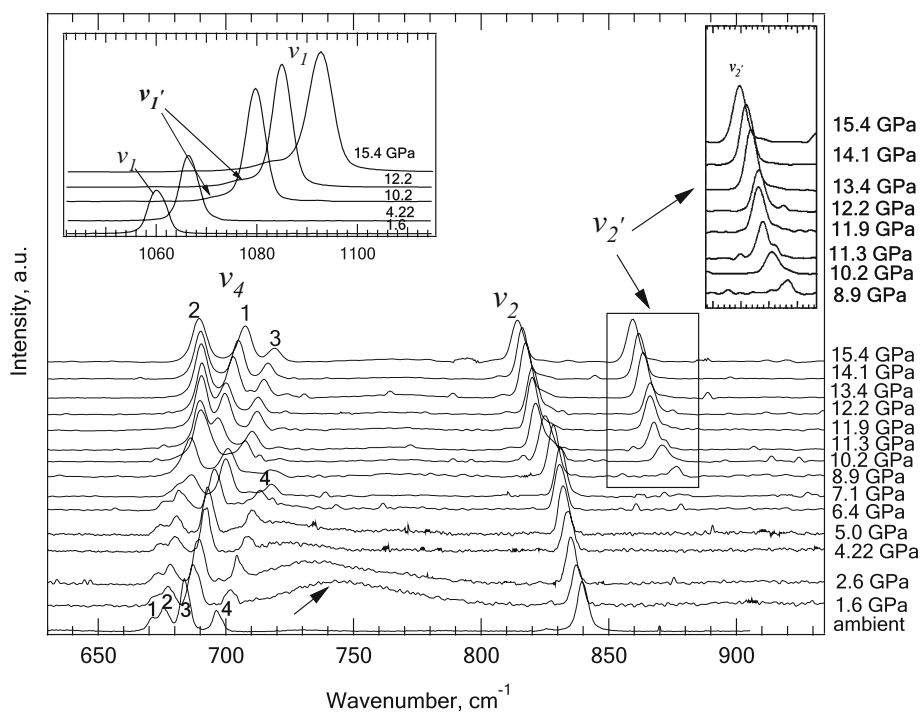
Raman spectra of the out-of-plane ( $\nu_2$ ), in-plane ( $\nu_4$ ) and symmetric stretching ( $\nu_1$ ) bands of lead carbonate on compression are shown in Fig. 1. The onset of two new peaks  $\nu_2'$  and  $\nu_1'$  (see Fig. 1) is observed at pressures of about 8.9(2) and 10.2(2) GPa, respectively. The positions of the Raman bands corresponding to the internal modes as a function of pressure up to 15.4(2) GPa, are shown in Fig. 2. Three cell loadings and experimental runs were

done in order to check the reproducibility of the experiments and to verify the behavior of the  $\nu_2$  mode. In Fig. 2a–d results of the three experiments are presented in different colors to show the frequency variations of bands at different pressures and different runs. Results of all runs are in a good agreement and  $\nu_2$  shows, indeed, a mode softening. The first run was carried out up to 9 GPa, the second up to 14 GPa and the third up to 15.6 GPa. The results of the linear fit to the data from the third experiment will be discussed further below. The position of the  $\nu_1$  band increases linearly with increasing pressure (Fig. 2a) up to 15.4 GPa with a rate of 2.53(4)  $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ . The  $\nu_2$  out-of-plane bending mode shows a mode softening (Fig. 2b).

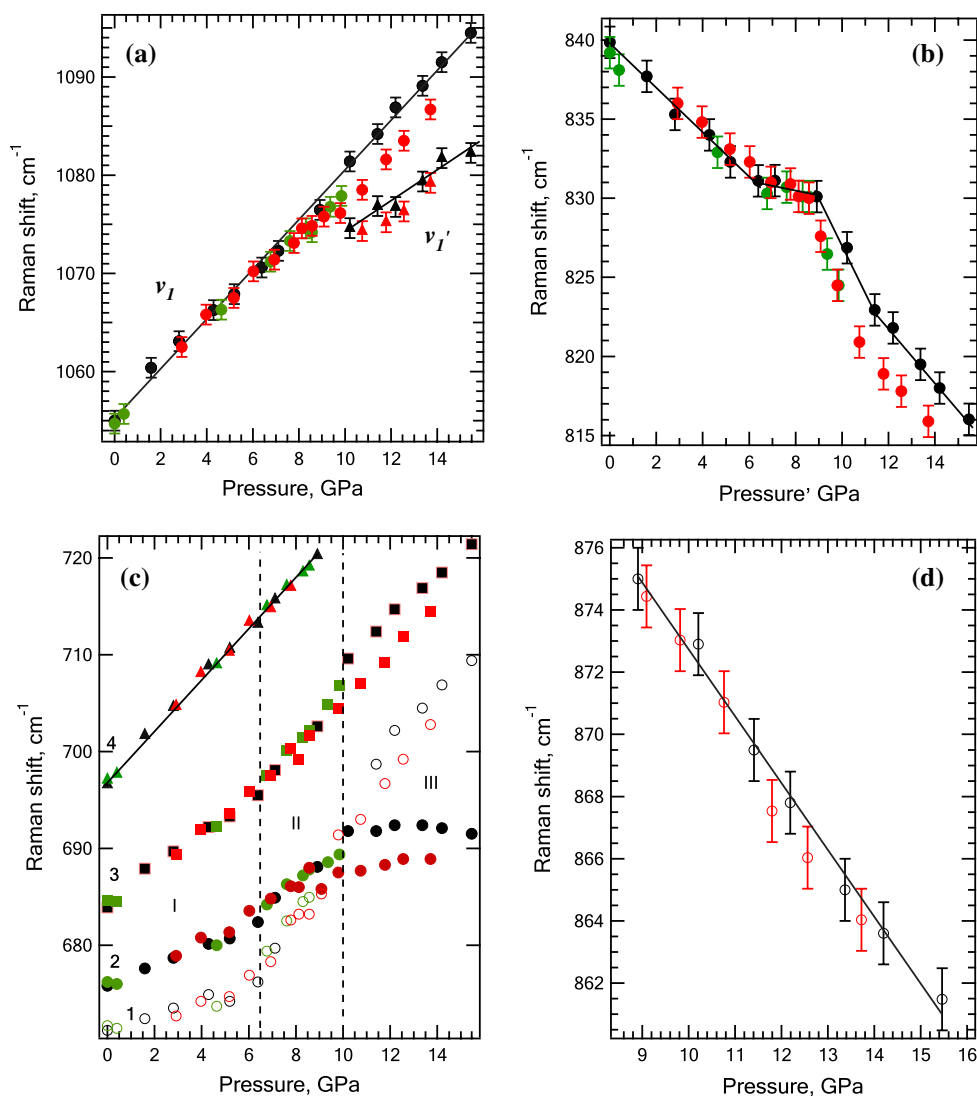
**Table 1** Assignment of Raman bands of  $\text{PbCO}_3$  at ambient conditions based on the space group  $Pnma$

Region ( $\text{cm}^{-1}$ )	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment (Frech and Wang 1980)
100–230 External modes	114.6, 130.2, 148.3, 173 and 218.5	Modes are associated with translations of the $\text{Pb}^{2+}$ ions and $\text{CO}_3^{2-}$ groups along different axis and with rotation of $\text{CO}_3^{2-}$ groups
600–900 Internal modes	671.2	(1) $\text{B}_{3g}$ ( $\nu_4$ -in-plane band of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
	675.8	(2) $\text{A}_{1g}$ ( $\nu_4$ -in-plane band of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
	683.8	(3) $\text{B}_{2g}$ ( $\nu_4$ -in-plane band of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
	696.6	(4) $\text{B}_{1g}$ ( $\nu_4$ -in-plane band of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
	839.2	(5) $\text{A}_{1g}$ ( $\nu_2$ -out-of-plane band of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
900–1,100	1,054.5	(6) $\text{A}_{1g}$ ( $\nu_1$ -symmetric C–O stretching of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
1,200–1,600	1,371.3	$\text{A}_{1g}$ ( $\nu_3$ -asymmetric C–O stretching of $\text{CO}_3^{2-}$ groups)
	1,421.3	
	1,478.1	

**Fig. 1** Raman spectra of  $\text{PbCO}_3$  out-of-plane ( $\nu_2$ ) and in-plane ( $\nu_4$ ) bending of  $\text{CO}_3^{2-}$  groups as a function of pressure at room temperature: 1  $\text{B}_{3g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 2  $\text{A}_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 3  $\text{B}_{2g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 4  $\text{B}_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band). The insets highlight the  $\nu_2'$  band between 8.9 and 15.4 GPa and the  $\nu_1$  symmetric stretching vibrations as function of pressure. An arrow denotes the signal of the diamond around 740  $\text{cm}^{-1}$ , which disappears with pressure. Spectra are vertically offset for clarity



**Fig. 2** Pressure-induced mode shifts of internal vibrations on compression at ambient temperature in different experiments runs: **a**  $\nu_1$  (filled circle),  $\nu_1'$  (filled triangle) asymmetric vibrations; **b**  $\nu_2$ -out-of-plane band (filled circle); **c**  $\nu_4$ -in-plane band [1  $B_{3g}$  (open circle), 2  $A_{1g}$  (filled circle), 3  $B_{2g}$  (filled square), 4  $B_{1g}$  (filled triangle)]; **d**  $\nu_2'$ -out-of-plane band (open circle). I, II, III indicate the supposed fields of the existence of phases I, II, III. Colors indicate the run number of the experiments: green the first, red the second and black the third. The first run was carried out up to 9 GPa, the second up to 14 GPa and the third up to 15.6 GPa. The size of the symbols corresponds to errors in Raman shift and pressure in **c** and in **P** in **a**, **b**, **d**



A negative linear slope of  $-1.38(7) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  is observed up to 6.4 GPa. Thereafter the peak position stays roughly constant up to 8.8 GPa,  $dv/dP$  being  $-0.32(5) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . From about 8.8(2) GPa up to 11.5(2) GPa the negative average slope is much stronger,  $-2.86(20) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . A last change of the slope is observed at 11.5(2) GPa where  $dv/dP$  decreases to  $-1.74(4) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .

The behavior of the  $\nu_4$ -in-plane bending modes consisting of four lines (Table 1) is non-monotonic (Fig. 2c). Only  $B_{1g}$  increases linearly with increasing pressure and disappears at about 8.9(2) GPa (4 in Fig. 1, triangles in Fig. 2c). The behavior of the modes is listed quantitatively in Table 2. Three pressure ranges can be distinguished in which the  $\nu_4$ -in-plane bands have different  $dv/dP$  values. Only small hysteresis effects could be observed upon pressure release within the uncertainty of our experiment. The  $B_{1g}$  in-plane bending re-appears at some lower

**Table 2** Comparison of the  $dv/dP$  values of  $\nu_4$  modes in different pressure ranges

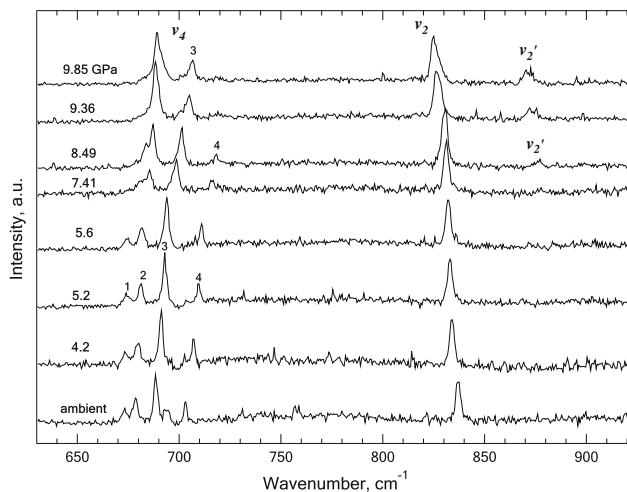
$\nu_4$ Mode	Pressure range (GPa)	$dv/dP$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
1 ( $B_{3g}$ )	0–6.40	0.72 (9)
	6.4–12	4.40 (15)
	12–15.4	2.24 (11)
2 ( $A_{1g}$ )	0–6.4	0.98 (3)
	6.4–10.4	2.33 (18)
	10.4–15.4	-0.02 (9)
3 ( $B_{2g}$ )	0–6.4	1.74 (9)
	6.4–12	3.44 (20)
	12–15.4	2.15 (8)
4 ( $B_{1g}$ )	0–9.0	2.60 (6)

Standard deviations of the linear fits to the  $dv/dP$  values are given in parentheses

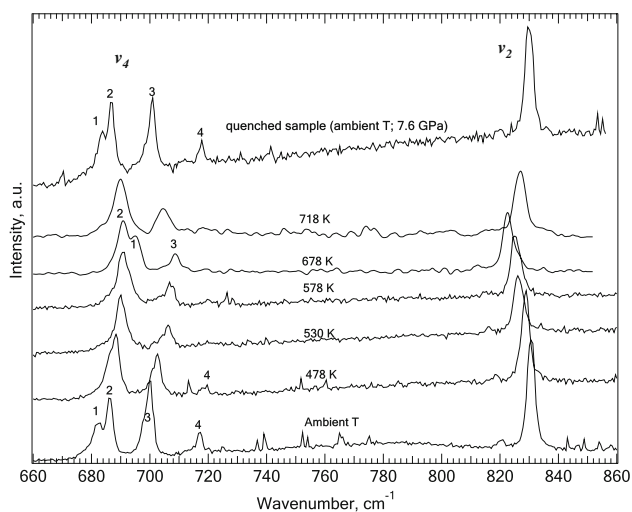
pressure of about 8.49(20) GPa upon decompression (Fig. 3);  $\nu_2'$  and  $\nu_1'$  disappear at 8.5(2) GPa, instead of 10.2(2) GPa upon compression.

#### Isobaric (7.6(2) GPa) heating experiments

A second set of experiments was performed under isobaric conditions at 7.6(2) GPa, but variable temperatures up to 723 K. Figure 4 shows the evolution of the  $\nu_4$  (in-plane) and  $\nu_2$  (out-of-plane)-bands with changing temperature.



**Fig. 3** Raman spectra of  $\nu_2$ -out-of-plane and  $\nu_4$ -in-plane internal vibrations upon decompression at ambient temperature: 1  $B_{3g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 2  $A_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 3  $B_{2g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 4  $B_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band). Spectra are vertically offset for clarity



**Fig. 4** Raman spectra of the internal modes ( $\nu_2$ -out-of-plane band and  $\nu_4$ -in-plane band) of  $PbCO_3$  at 7.6(2) GPa as a function of temperature: 1  $B_{3g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 2  $A_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 3  $B_{2g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band), 4  $B_{1g}$  ( $\nu_4$ -in-plane band). Spectra are vertically offset for clarity

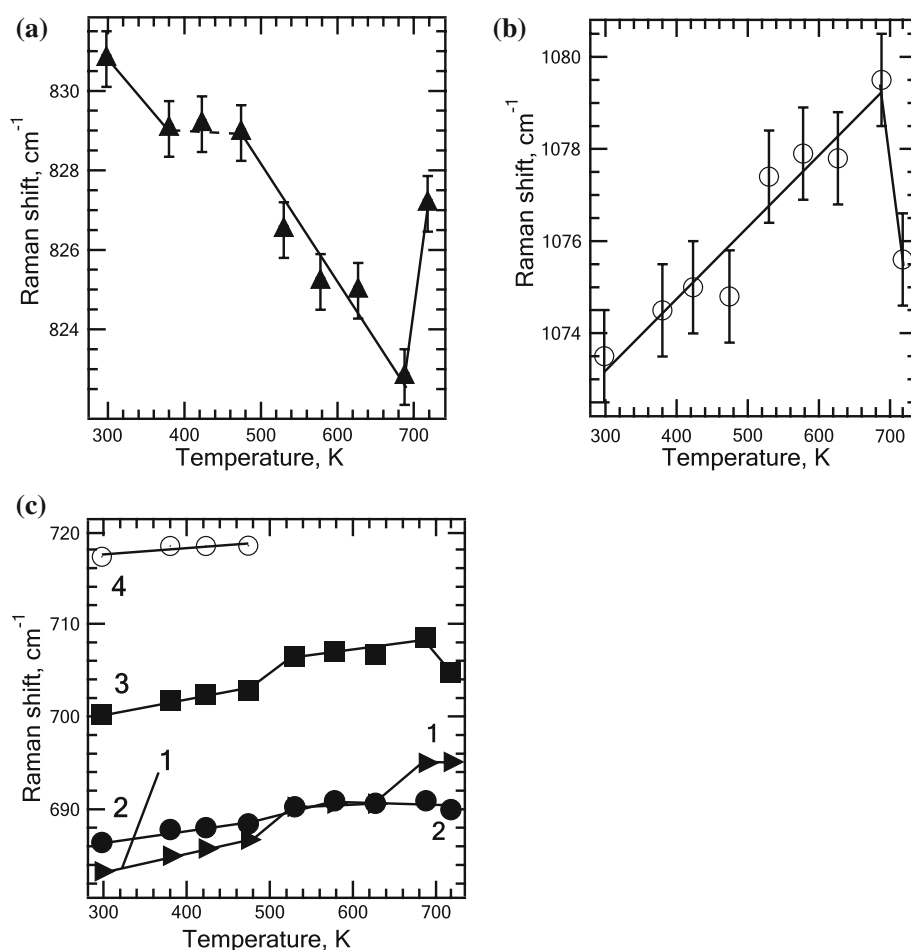
The disappearance of the  $\nu_4$ - $B_{1g}$  band (4) is observed at about 500 K, which is remarkably similar to the behavior of this band in the isothermal high-pressure experiments (see Fig. 1 at about 9 GPa). All mode shifts are reversible. Bands return to their initial positions upon quenching to ambient temperature. The temperature dependence of the internal modes at 7.6(2) GPa is shown in Fig. 5. The change in frequencies of the  $\nu_2$  out of plane bending (Fig. 5a) is similar to the ambient temperature high-pressure experiments (Figs. 2b, 5a). Again, a temperature induced mode softening is observed. However, the peak position remains almost constant in the temperature range from 383(3) to 473(3) K, resembling the behavior under isothermal conditions in the pressure range from 6.4(2) to 8.8(2) GPa (Fig. 2b). This observation lends itself to the idea that the processes taking place are quite similar despite the rather different conditions. The slope changes above 473 K and  $dv/dP$  becomes more negative with increasing temperature. A dramatic change is observed at 673(3) K where the slope turns steeply positive. The behavior of the  $\nu_1$ -symmetric stretching mode of the  $CO_3^{2-}$  group till 673 K is similar to that upon isothermal compression (Figs. 5b, 2a). At 673(3) K a change of the slope of the  $\nu_1$  band is observed. The behavior of the  $\nu_4$  modes is more difficult to interpret (Fig. 5c). Bands 1, 2 and 3 increase monotonously with increasing temperature up to 473(3) K, followed by a slope change to higher  $dv/dP$  values up to 523(3) K, and then return to the low-temperature value. At 673(3) K a second change of the slope is observed. The disappearance of band 4 ( $B_{1g}$ ) takes place at 473(3) K, and is similar to the behavior observed at about 9 GPa and ambient temperature (Fig. 2c). As there is only one data point available above 700 K, the observed dramatic change of the behavior of the  $\nu_1$  and  $\nu_2$  bands is difficult to interpret, and its mere existence should be considered with due caution.

#### Isobaric (15.6(2) and 17.2(2) GPa) heating experiments

A third series of experiments was performed under still isobaric conditions but at temperatures up to 500(3) K at 15.6(2) GPa and up to 544(3) K at 17.2(2) GPa. The Raman spectra of the internal modes as function of temperature and the mode shifts are shown in Figs. 6 and 7 for the experiments at 15.6(2) and in Figs. 8 and 9 for those at 17.2(2) GPa. Two additional bands appeared during heating (marked 7 and 8 in Fig. 6a). They could be assigned to internal modes, and may be associated with the appearance of phase III. The splitting of the  $\nu_1'$  and  $\nu_1$  positions becomes more distinct (Fig. 6b). Only for the  $\nu_1'$  mode, the observed change of the slope was significant in the temperature range from 323(3) to 330(3) K (Fig. 7c). All other modes change monotonously.



**Fig. 5** Temperature dependence of the internal Raman mode frequencies at 7.6(2) GPa: **a**  $\nu_2$ -out-of-plane band (filled triangle), **b**  $\nu_1$ -asymmetric stretching vibration (open circle), **c**  $\nu_4$ -out-of-plane band [1  $B_{3g}$  (filled right triangle), 2  $A_{1g}$  (filled circle), 3  $B_{2g}$  (filled square), 4  $B_{1g}$  (open circle)]. The size of the symbol corresponds to the errors in Raman shift and  $T$  in **a**, **b** and in  $T$  in **a**, **b**

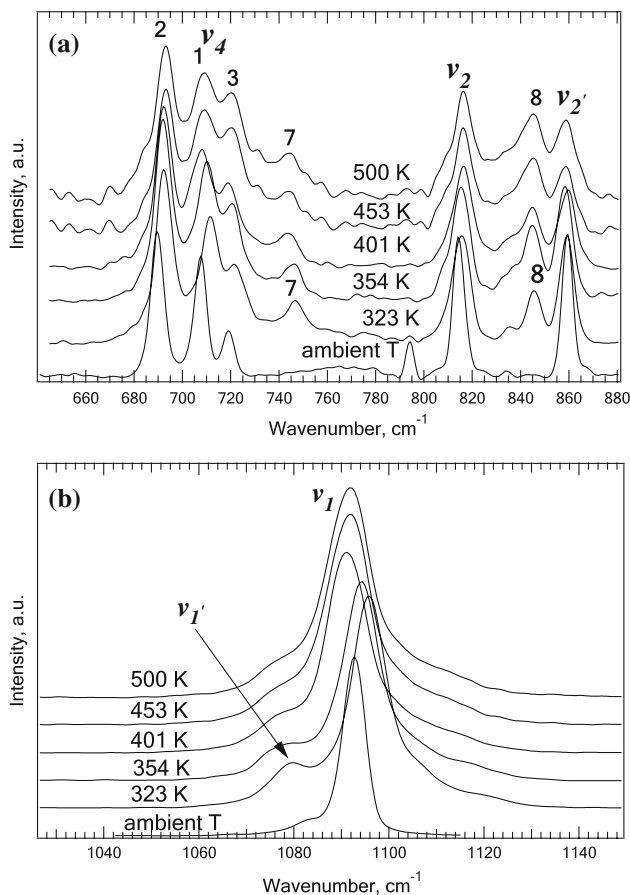


The behavior of almost all the bands is similar in the case of the experiment performed at 17.2(2) GPa and temperatures up to 544 K (Fig. 8). Increasing temperature virtually leaves the position of the bands unaffected, displacements being less than  $1 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 9), and the number of bands unchanged. Thus, we conclude that the phase III has already been formed. Its formation was accompanied by the occurrence of three new bands ( $\nu_2'$ , 7, 8) at different pressures and splitting of the  $\nu_1$ -symmetric C–O stretching mode of the  $\text{CO}_3^{2-}$  group (Fig. 8). Direct qualitative comparison of the spectra obtained at room temperature and 17.2(2) GPa (Fig. 8) and 15.6(2) GPa and 323(3) K (Fig. 6), respectively, shows the same profile and number of bands. This implies that  $\text{PbCO}_3$  has the same structure under both conditions. The frequencies of all modes change monotonously with increasing temperature (Fig. 9). A change of the slope of the temperature dependence of the  $\nu_4$  internal vibrations (Fig. 9a) was observed in the 330(3)–350(3) K temperature range.

#### Isothermal (544(3) K) decompression

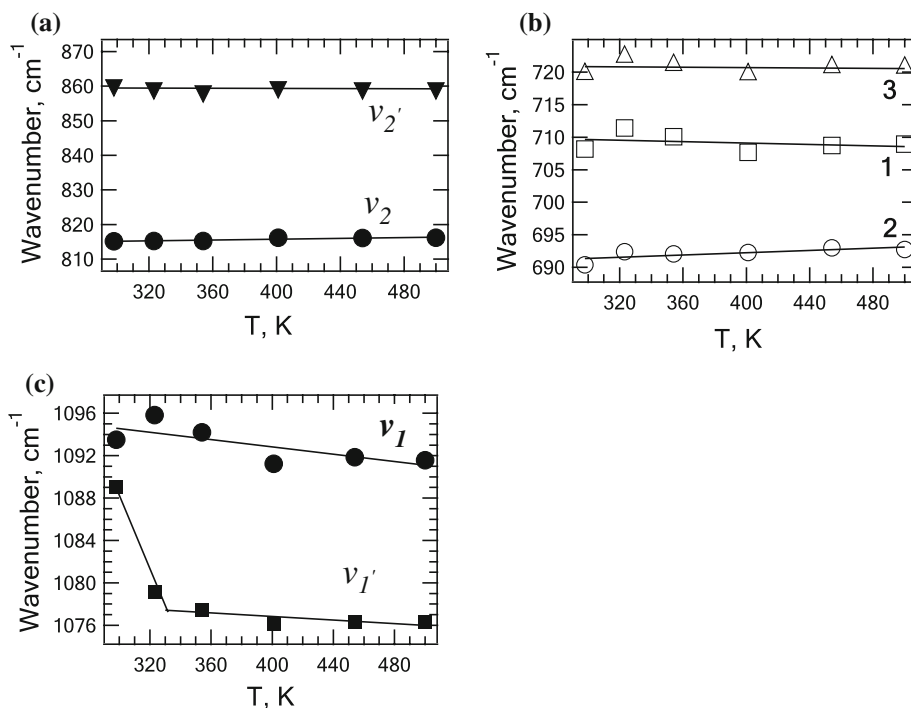
Isothermal decompression was carried out in the last set of experiments. The pressure was released with 1 GPa steps at

a constant temperature of 544(3) K. The two additional bands (marked 7 and 8 in Fig. 10), which had appeared during compression at 17.2(2) GPa (Fig. 8b), disappear below 12.2(2) GPa, as shown in Fig. 10. The disappearance upon decompression and appearance upon compression (Figs. 1, 2d) of the  $\nu_2'$  out-of-plane band takes place at about 10 GPa. The  $\nu_1'$  band disappears just below 12.2(2) GPa upon isothermal decompression at 544(3) K (Fig. 10b). Figure 11 shows the Raman bands of  $\text{PbCO}_3$  at 544(3) K as a function of pressure. The mode shifts of the bands 7, 8 and  $\nu_4$ - $B_{1g}$  are not shown. Bands 7 and 8 are virtually pressure-independent.  $\nu_4$ - $B_{1g}$  is very weak, in fact hardly distinguishable from the noise. It is therefore difficult to determine its precise position. The  $dv/dP$  values are given in Table 3. Mode softening of  $\nu_2$  and  $\nu_2'$  was observed in the whole pressure range (Fig. 11b, d). The slope  $dv_2/dP$  changes at pressures of about 13.0(2) and 7.2(2) GPa. The second change of the slope suggests the return to the orthorhombic starting phase. The same behavior is observed for  $\nu_4$  bands marked 1, 2, 3 in Fig. 11a, namely the same stable value of  $dv/dP$  in the 15.0–13.0 GPa pressure range and change of the slope at about 13.0(2) and 7.2–7.8 GPa. The disappearance of the



**Fig. 6** Raman spectra of internal vibrations at 15.6(2) GPa as a function of temperature: **a**  $\nu_4$ -in-plane band ( $1 B_{3g}$ ,  $2 A_{1g}$ ,  $3 B_{2g}$ );  $\nu_2$ ,  $\nu_2'$ -out-of-plane bands; 7, 8 new bands; **b**  $\nu_1$ ,  $\nu_1'$ -asymmetric stretching. Spectra are vertically offset for clarity

**Fig. 7** Temperature dependence of Raman frequencies of internal vibrations at 15.6(2) GPa: **a**  $\nu_2'$  (filled inverted triangle),  $\nu_2$  (filled circle), **b**  $\nu_4$ -in-plane band [ $1 B_{3g}$  (open square),  $2 A_{1g}$  (open circle),  $3 B_{2g}$  (open triangle)], **c**  $\nu_1$  (filled circle) and  $\nu_1'$  (filled square). Errors in the wavenumber and  $T$  are estimated to be smaller than the graphical symbols used

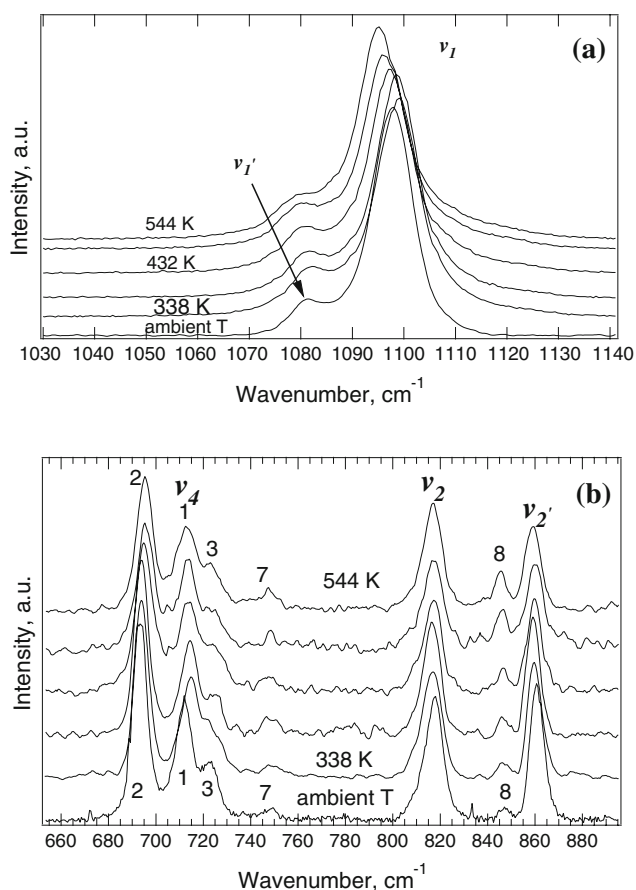


bands 7 and 8 and of  $\nu_1'$ , and changes in the slope at about 13.0(2) GPa suggest a III  $\rightarrow$  II phase transition at these conditions.

### Discussion

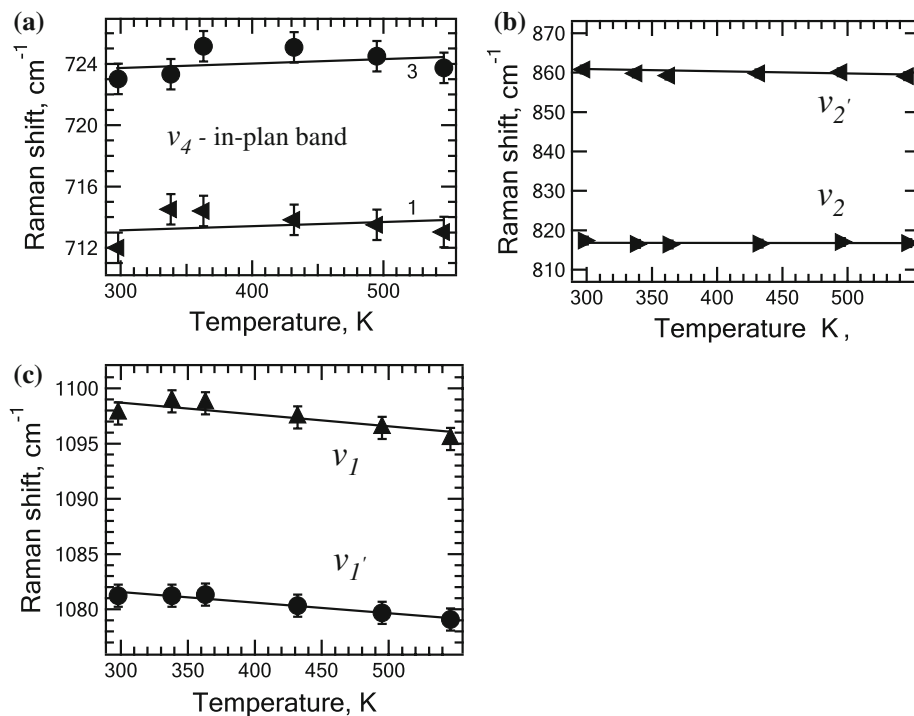
There is no generally accepted classification for the high-pressure forms of carbonates crystallizing with the aragonite type structure. In particular, the term ‘post-aragonite’ is not well-defined. For all aragonite-type compounds more than one high-pressure polymorph is reported and which of them should be described as ‘post-aragonite’ is a matter of debate. We therefore consider it more appropriate to apply the nomenclature proposed by Ono for BaCO<sub>3</sub> (Ono 2007) for the following discussion.

At ambient temperature two high-pressure phase transitions of PbCO<sub>3</sub> (Phase I) have been identified: the first one at about 8 GPa (Phase I  $\leftrightarrow$  II) and the second at 17 GPa (II  $\leftrightarrow$  III). In the previous work of Lin and Liu (1997b) only the phase transition at 17 GPa and room temperature was observed. In our study four bands were determined in the wavenumber range from 650–700 cm<sup>-1</sup> (Fig. 1: bands 1, 2, 3, 4), at variance with the spectra of Lin and Liu (1997b) (only one at 682 cm<sup>-1</sup>). The B<sub>1g</sub> band, which we observed at 696.6 cm<sup>-1</sup> and the disappearance of which would indicate the I  $\rightarrow$  II phase transition, was not detected in the previous investigation. Lin and Liu (1997b) proposed the formation of their phase II (phase III in our work) by the appearance of the two ‘likely’ bands for



**Fig. 8** Raman spectra of internal vibrations at 17.15(20) GPa as a function of temperature: **a**  $\nu_1$  and  $\nu_1'$ -asymmetric stretching vibrations; **b**  $\nu_4$ -in-plane band (1  $B_{3g}$ , 2  $A_{1g}$ , 3  $B_{2g}$ , 4  $B_{1g}$ );  $\nu_2$ ,  $\nu_2'$ -out-of-plane bands; 7, 8 two additional bands. Spectra are vertically offset for clarity

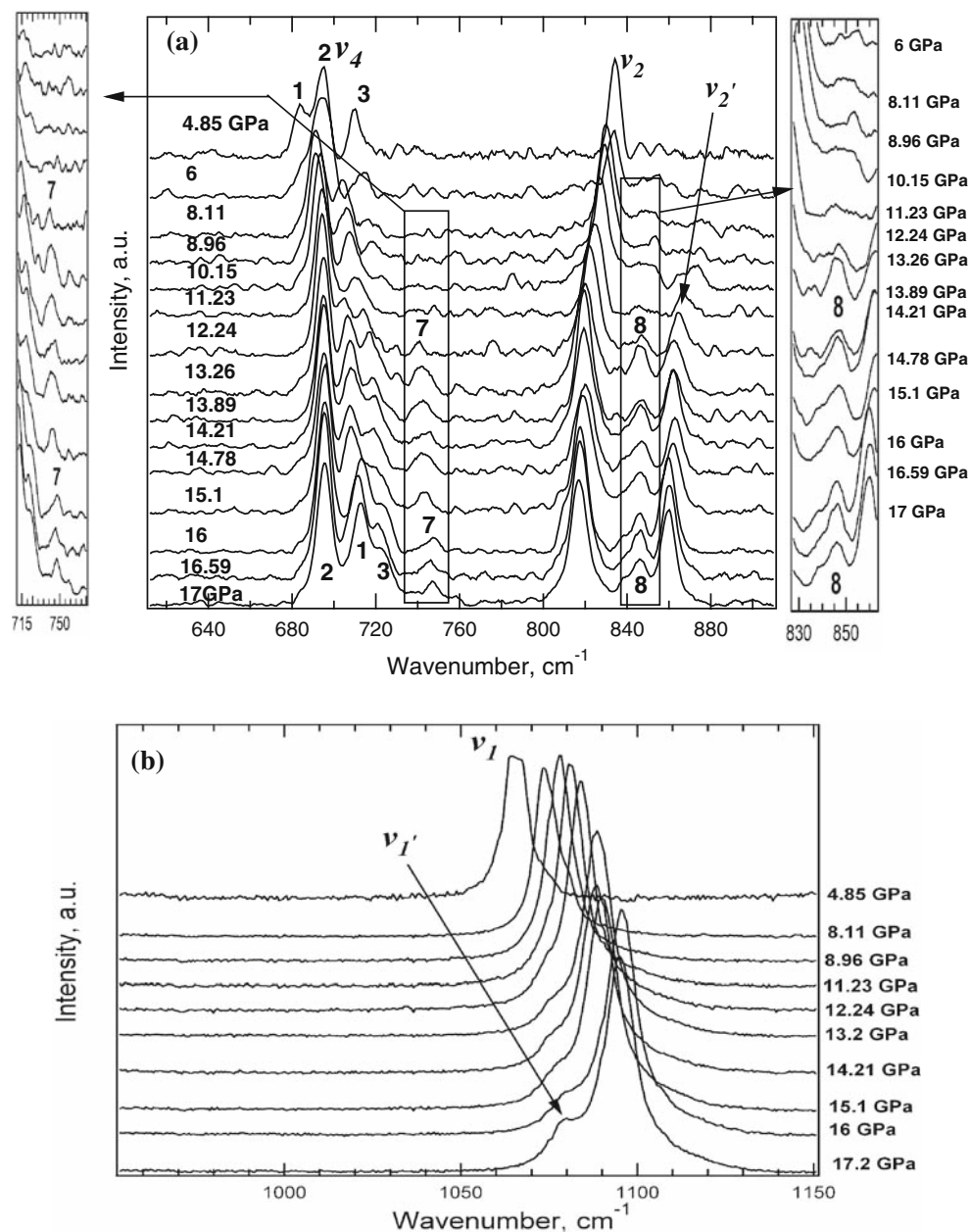
**Fig. 9** Temperature dependence of the internal Raman mode frequencies under isobaric conditions at 17.2(2) GPa: **a**  $\nu_4$ -in-plane band [1  $B_{3g}$  (filled left triangle), 3  $B_{2g}$  (filled circle); **b**  $\nu_2'$ -out-of-plane band (filled left triangle),  $\nu_2$ -out-of-plane band (filled right triangle); **c**  $\nu_1$ -symmetric stretching vibration (filled triangle),  $\nu_1'$ -symmetric stretching vibration (filled circle). The size of the symbols corresponds to errors in Raman shift and  $T$  in **b**



$\text{PbCO}_3$ -II: 2' and 5' ( $\nu_1'$  and 7 in this work) at 17 and 21 GPa, respectively. In our case the appearance of  $\nu_1'$  and 7 bands takes place at significantly lower pressure, viz. at about 10 and 17 GPa, respectively. The behavior of bands 6 of Lin and Liu (1997b) and 3 in our work is similar in the pressure range up to 17 GPa, viz. the Raman frequencies increase monotonously with pressure. The onset of band 3 ( $\nu_2'$  in our work) is at about 9 GPa in both investigations. The behavior of band 4 in the previous work and of our  $\nu_2$  is again very similar and the mode softening is observed in the entire pressure range. The total number of measurements in the pressure range 8–12 GPa is only 3 with 2 GPa steps in the work of Lin and Liu (1997b), to be compared with the 10 measurements in our case. The differences with our work might be due to different experimental conditions, e.g. different pressure transmitting media and of a synthetic sample in our case, but natural samples in Lin and Liu (1997b).

The values of  $dv/dP$  of the internal modes for  $\text{PbCO}_3$ -II are higher than those of the corresponding modes of  $\text{PbCO}_3$ -I, thus indicating that the high-pressure polymorph  $\text{PbCO}_3$ -II should be more compressible than cerussite ( $\text{PbCO}_3$ -I). No doubt this observation is at odds with expectation, however, it is not at all forbidden. A similar behavior is known to occur in  $\text{BaCO}_3$  ( $\text{BaCO}_3$ -III), and also in the couple of calcite and aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ). In the case of  $\text{BaCO}_3$  it was rationalized by short Ba–O distances in the  $a$ – $b$  plane and long distances perpendicular to that plane (Holl et al. 2000). By comparison the aggregate bulk modulus of aragonite is slightly smaller than that of calcite

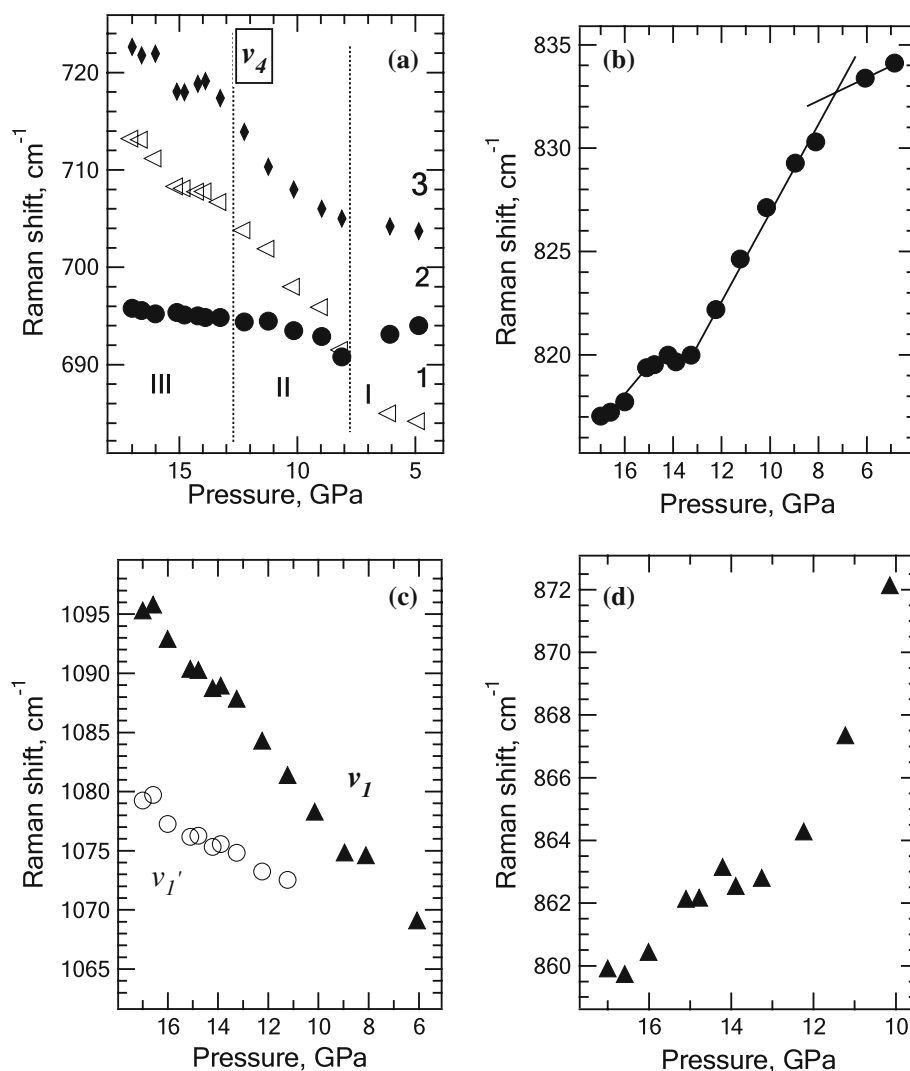
**Fig. 10** Raman spectra of internal vibrations as function of pressure at 544(3) K: **a**  $\nu_4$ -in-plane band ( $1 B_{3g}$ ,  $2 A_{1g}$ ,  $3 B_{2g}$ ,  $4 B_{1g}$ );  $\nu_2$ ;  $\nu_2'$ -out-of-plane bands; 7, 8-two additional bands; **b**  $\nu_1$  and  $\nu_1'$ -symmetric stretching vibrations. The spectra were collected during decompression. Spectra are vertically offset for clarity



according to Liu et al. (2005). However, the aragonite used by these authors contained some significant amount of Sr<sup>2+</sup> (2.5%), with ionic radius larger than that of Ca<sup>2+</sup> and can deteriorate the elastic moduli of aragonite. At the first transition (6–8 GPa) the general appearance of the spectrum of the internal modes does not change significantly, suggesting that PbCO<sub>3</sub>-I and PbCO<sub>3</sub>-II could be pseudo-symmetrically related, i.e. that their space groups are probably in group-subgroup relationship. The decreasing splitting of the  $\nu_4$  ( $B_{3g}$  and  $A_{1g}$ ) bands indicates changes in the total geometry of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups, bringing them closer to trigonal symmetry. Phase-III starts to form at about 10 GPa and has smaller  $dv/dP$  than phase-II, i.e. lower compressibility. As a result of our investigations a

tentative model of the phase diagram can be constructed (Fig. 12). It contains three phases. Phase-I is cerussite with its aragonite-type structure, stable up to 8 GPa at ambient temperature. The presence of a new high-pressure phase PbCO<sub>3</sub>-II could be confirmed. This phase forms reversibly and exists as a pure polymorph only in a small pressure range, from 8 to about 10 GPa at room temperature. The phase-I → phase-II transition is accompanied by the disappearance of the  $B_{1g}$  ( $\nu_4$ ) mode and a mode softening of the  $\nu_2$  out-of-plane bending, which can be explained by increasing strength of the Pb–O bond with pressure. The negative shift in pressure of the  $\nu_2$  band is typical for aragonite-type carbonates (Kraft et al. 1991). The higher frequency shifts of the phase-II modes indicate that the

**Fig. 11** Pressure dependence of internal Raman frequencies of  $\text{PbCO}_3$  at 544(3) K upon decompression: **a**  $\nu_4$ -in-plane band [ $1 B_{3g}$  (open left triangle),  $2 A_{1g}$  (filled circle),  $3 B_{2g}$  (small rhombus), I, II, III the fields of existence of phases I, II, III, respectively; **b**  $\nu_2$ -out-of-plane band (filled circle); **c**  $\nu_1$  (filled triangle),  $\nu_1'$  (open circle) symmetric stretching vibrations; **d**  $\nu_2'$ -out-of-plane band (filled triangle). The size of the symbols corresponds to errors in wavenumber and  $P$



high-pressure polymorph could be more compressible than cerussite as discussed before. The structure of this new phase has not been determined yet.

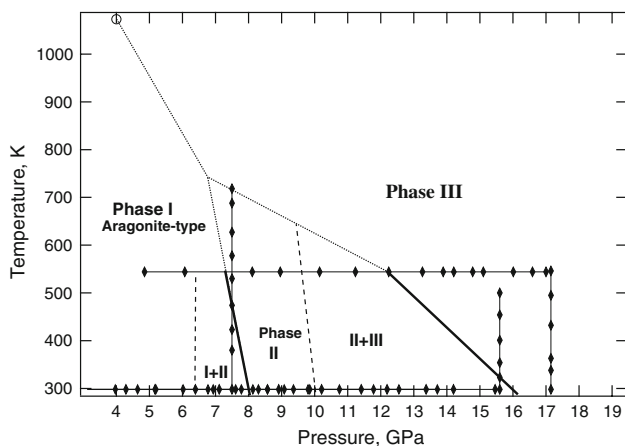
The formation of  $\text{PbCO}_3$ -III has been previously observed by Lin and Liu (1997a, 1997b), and also by Catalli et al. (2005). It sets in at about 10 GPa and is completed at about 16 GPa. Different pressure transmitting media used by Lin and Liu (1997a) (water) and Catalli et al. (2005) could account for the reported differences between both studies. At room temperature a mixture of phases II and III exists in the pressure range from 10 to 16 GPa. There is only one data point available above 700 K and 7.6 GPa, we cannot exclude that this is an outlier and it should be regarded with due caution. The approximate position of the anticipated triple point in the phase diagram was determined as follows: (1) the I–II phase boundary was linearly extrapolated; (2) the end of the II–III phase boundary (at 12.2(2) GPa/544 K) was

connected with the last measured point at 7.6(2) GPa/718 K and extrapolated to determine the crossing point with the I–II phase boundary. The crossing point was then connected with the point at 4 GPa and 1,273 K, which corresponds to phase III of Lin and Liu (1997a). The high-pressure phase  $\text{PbCO}_3$ -II in Lin and Liu (1997a) (phase III in this paper) was obtained by quenching from 1,273 K and 4 GPa. This means that  $\text{PbCO}_3$ -II in Lin and Liu (1997a) may not be identical with the high-pressure phase observed in situ (22 GPa/298 K) in Lin and Liu (1997b), provided the phase at 4 GPa and 1,273 K is not quenchable. That was the reason to draw a part of the II–III phase boundary as dashed line. It should be noted that  $\text{PbCO}_3$ -I possibly does not crystallize in the ‘true’ aragonite-type structure (Durman et al. 1985), possibly due to the presence of the  $6s^2$ -lone pair of  $\text{Pb}^{2+}$ . Hence, the occurrence of  $\text{PbCO}_3$ -II could be anomalous with respect to the closed-shell aragonite type carbonates. The question whether a

**Table 3** Comparison of  $dv/dP$  values of internal vibrations under isothermal decompression at 544 K

Mode	Pressure range (GPa)	$dv/dP$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )	Mode	Pressure range (GPa)	$dv/dP$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
$\nu_2$	17.0–15.2	1.24 (22)	2 ( $\nu_4\text{-A}_{1g}$ )	17.0–16.0	−0.58 (2)
	15.2–13.2	0.31 (2)		16.0–13.2	−0.18 (5)
	13.2–8.1	2.05 (9)		13.2–9.0	−0.45 (8)
	6.0–4.0	0.59 (8)		8.2–4.0	0.99 (10)
$\nu_1$	17.0–4.0	−2.47 (5)	3 ( $\nu_4\text{-B}_{2g}$ )	17.0–14.0	−2.28 (40)
$\nu_1'$	17.0–4.0	−1.1 (7)		13.0–8.2	−2.70 (12)
$\nu_2'$	17.0–15.2	1.26 (26)		8.2–4.0	−0.39 (4)
	15.0–13.2	0.38 (3)			
	13.0–10.0	3.76 (40)			
1 ( $\nu_4\text{-B}_{3g}$ )	17.0–15.1	−3.20 (5)			
	15.1–13.2	−0.79 (18)			
	13.2–6.0	−2.99 (14)			
	6.0–5.0	−0.65 (11)			

Standard deviations of the linear fits to the  $dv/dP$  values are given in parentheses



**Fig. 12** A model of the tentative phase diagram of the lead carbonate. *I* orthorhombic phase at ambient conditions; *II* new high-pressure phase; *III* high-pressure phase (P2<sub>1</sub>22 or P3<sub>1</sub>c). *Open circle* denotes data obtained by Lin and Liu (1997a). *Closed connected rhombus* denote points in those were taken data and runs of experiments in this work. The *bold solid lines* are the supposed phase boundaries. The *dotted lines* indicate extrapolation of the phase boundaries. The *dashed lines* indicate the hetero-phase regions I + II and II + III

general phase diagram for aragonite-type carbonates can be constructed remains therefor unanswered.

## Conclusions

Our high  $P$ – $T$  Raman spectroscopic study of lead carbonate has revealed for the first time a phase transition from aragonite-type  $\text{PbCO}_3$  (cerussite) to  $\text{PbCO}_3$ -II occurring at 8 GPa and room temperature. The transition is reversible,

all bands return to their starting position after pressure release. A tentative phase diagram of lead carbonate is proposed. A high  $P$ – $T$  X-ray study is proposed to further explore the structure of the new high-pressure polymorph and to refine the position of the triple point in the phase diagram.

**Acknowledgments** This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under project number KN 507/5-1 in the framework of the priority program: “Synthesis, ‘in situ’ characterization and quantum mechanical modeling of Earth Materials, oxides, carbides and nitrides at extremely high pressures and temperatures”.

## References

- Bachu S (2008)  $\text{CO}_2$  storage in geological media: role, means, status and barriers to deployment. *Prog Energy Combust Sci* 34:254–273
- Brenker FE, Vollmer C, Vincze L, Vekemans B, Szymanski A, Janssens K, Szaloki I, Nasdala L, Joswig W, Kaminsky F (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth Planet Sci Lett* 260:1–9
- Brown GM (1975) *Composition and petrology of the Earth’s mantle*. McGraw-Hill, New York
- Catali K, Santillan J, Williams Q (2005) A high pressure infrared spectroscopic study of  $\text{PbCO}_3$ -cerussite: constraints on the structure of the post-aragonite phase. *Phys Chem Miner* 32:412–417
- Durman R, Jayasooriya UA, Kette SF (1985) Is cerussite an aragonite? Longitudinal optical-transverse optical splitting in the single-crystal Raman spectra. *J Chem Soc Chem Commun* 916–917
- Frech R, Wang EC (1980) The i.r. and Raman spectra of  $\text{CaCO}_3$  (aragonite). *Spectrochim Acta* 36A:915–919
- Gibbins J, Chalmers H (2008) Carbon capture and storage. *Energy Policy* 36:4317–4322
- Green HW (1972) A  $\text{CO}_2$ -charged asthenosphere. *Nature* 238:2–5

- Holl C, Smyth J, Laustsen H, Jacobsen S, Downs R (2000) Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of BaCO<sub>3</sub>-II. *Phys Chem Miner* 27:467–473
- IPCC (2005) Special report on carbon dioxide capture and storage. Tech rep, Cambridge University Press, Cambridge, New York
- Isshiki M, Irifune T, Hirose K, Ono S, Ohishi Y, Watanuki T, Nishibori E, Takata M, Sakata M (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature* 427:60–63
- Janzen H (2004) Carbon cycling in earth systems—a soil science perspective. *Agric Ecosyst Environ* 104:399–417
- Javoy M, Pineau F, Allgre CJ (1982) Carbon geodynamic cycle. *Nature* 300:171–173
- Kepler H, Wiedenbeck M, Shcheka SS (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* 424:414–416
- Kraft S, Knittle E, Williams Q (1991) Carbonate stability in Earth's mantle: a vibrational spectroscopic study of aragonite and dolomite at high pressure and temperatures. *J Geophys Res* 96:17997–18009
- Lin C, Liu L (1997a) High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates. *Phys Chem Miner* 24:977–987
- Lin CC, Liu LG (1997b) Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite—a high pressure Raman spectroscopic study. *J Phys Chem Sol* 58:977–987
- Liu LG, Chen C, Lin CC, Yang Y (2005) Elasticity of single-crystal aragonite by Brillouin spectroscopy. *Phys Chem Miner* 32:97–102
- Oganov A, Glass C, Ono S (2006) High-pressure phases of CaCO<sub>3</sub>: crystal structure prediction and experiment. *Earth Planet Sci Lett* 241:95–103
- Ono S (2007) New high-pressure phases in BaCO<sub>3</sub>. *Phys Chem Miner* 34:215–221
- Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y, Tsuchiya J (2005a) Post-aragonite phase transformation in CaCO<sub>3</sub> at 40 GPa. *Am Mineral* 90:667–671
- Ono S, Shirasaka M, Kikegawa Y (2005b) A new high-pressure phase of strontium carbonate. *Phys Chem Miner* 32:8–12
- Ono S, Kikegawa T, Ohishi Y (2007) High-pressure transition of CaCO<sub>3</sub>. *Am Mineral* 92:1246–1249
- Piermarini G, Block S, Barnett JD, Forman RA (1975) Calibration of the pressure dependence of the R<sub>1</sub> ruby fluorescence line to 195 kbar. *J Appl Phys* 46:2774–2780
- Siidra OI, Krivovichev SV, Filatov SK (2008) Minerals and synthetic Pb(II) compounds with oxocentered tetrahedra: review and classification. *Z Kristallogr* 223:114–125

# Evidence for the existence of a PbCO<sub>3</sub>-II phase from high pressure X-ray measurements

Robert Minch<sup>\*I</sup>, Lars Peters<sup>I,I</sup>, Lars Ehm<sup>II,III</sup>, Karsten Knorr<sup>IV</sup>, Oleg I. Siidra<sup>V</sup>, Vitali Prakapenka<sup>VI</sup>, Przemyslaw Dera<sup>VI</sup> and Wulf Depmeier<sup>I</sup>

<sup>I</sup> Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24118 Kiel, Germany

<sup>II</sup> Mineral Physics Institute, Stony Brook University, Stony Brook, NY 11794, USA

<sup>III</sup> National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA

<sup>IV</sup> BrukerAXS GmbH, 76187 Karlsruhe, Germany

<sup>V</sup> Department of Crystallography, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, 190034 St. Petersburg, Russia

<sup>VI</sup> GSECARS, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

Received June 16, 2009; accepted January 18, 2010

*High pressure / X-ray diffraction / Phase transition / Lead carbonate*

**Abstract.** The high-pressure room temperature behavior of PbCO<sub>3</sub> was investigated by angle-dispersive synchrotron powder diffraction up to 16.16(5) GPa. A phase transition to a high-pressure polymorph II of lead carbonate was observed at a pressure of approximately  $p_c = 8.7$  GPa. Thereby, the symmetry is reduced from orthorhombic *Pmcn* to monoclinic *P12<sub>1</sub>/c1*. The cell parameters at  $p = 8.90(5)$  GPa are  $a = 5.101(1)$  Å,  $b = 8.303(3)$  Å,  $c = 5.602(2)$  Å,  $\beta = 89.51(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ . The transformation is supposed to be of 2<sup>nd</sup> order.

## Introduction

PbCO<sub>3</sub> is one of the carbonates (CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, and PbCO<sub>3</sub>) with aragonite-type structure at ambient conditions (De Villiers, 1971; Chevrier *et al.*, 1992). According to the pressure homologue rule, stoichiometric compounds with larger cations are often considered as model structures for the behavior of phases with smaller cations at higher pressures (Liu and Basset, 1986). This implies, that all carbonates with aragonite structure should have similar phase diagrams, but would show phase transitions at different  $p$ - $T$  conditions.

High-pressure phase transitions of CaCO<sub>3</sub> (aragonite), SrCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> were reported by various authors, *e.g.* Gillet *et al.*, 1993; Lin and Liu, 1997a; Holl *et al.*, 2000; Ono *et al.*, 2005, 2005b; Ono, 2007. Lin and Liu (1997b) found that both, cerussite (PbCO<sub>3</sub>) and strontianite (SrCO<sub>3</sub>), show a post-aragonite transformation at 17 and 35 GPa, respectively. Catalli *et al.* (2005) observed a phase transition from an orthorhombic to a trigonal structure in PbCO<sub>3</sub> at  $\sim 15$  GPa using IR spectroscopy.

Recently, it was proposed that PbCO<sub>3</sub> undergoes an unexpected phase transition at about 8 GPa to a previously unknown phase II (Minch *et al.*, 2010). The existence of PbCO<sub>3</sub>-II sets lead carbonate apart from the other aragonite-type carbonates. It was suggested previously that the structure of lead carbonate might not be “truly” aragonite-type (Durman *et al.*, 1985). In contrast to other divalent elements (Ba, Ca, Sr), Pb has a 6s<sup>2</sup> lone electron pair in its divalent state which sets it apart from the closed-shell earth-alkaline cations. The element lead might be regarded as a relativistic alkaline-earth metal (Mudring, 2006). The lone-pair occupies an inert orbital in the ligand sphere and thus can become stereochemically active (Siidra *et al.*, 2008). The “stereochemically” active lone pair determines many of the physical properties of Pb(II) compounds, but its origin and nature have not yet been conclusively established (Stoltzfus *et al.*, 2007). The studies carried out by Rieger and Mudring (2007) suggest that cation-anion interactions are the true driving forces responsible for lone pair distortions.

To evidence the existence of the PbCO<sub>3</sub>-II phase and determine its structure, angle dispersive X-ray powder diffraction experiments were performed and their results are reported in this work.

## Experimental

Extra pure PbCO<sub>3</sub> was used for the experiments (99.999%, Alfa Aesar GmbH). High-pressure powder X-ray diffraction patterns were taken up to 16.16(5) GPa at GSECARS beamline 13-ID-D at the Advanced Photon Source using the *in situ* high-pressure angle-dispersive X-ray diffraction system. The beam size at the sample was  $30 \times 30$  μm<sup>2</sup>. High-pressure patterns were collected at a wavelength of 0.3344 Å using a mar165 CCD detector. The exposure time per image was about 10 s.

Pressure was applied using a diamond anvil cell (DAC) with 300 μm diameter diamond culets. A Re gasket was preindented in the DAC to a thickness of about 40 μm

\* Correspondence author (e-mail: robert@min.uni-kiel.de)

<sup>I</sup> Present address: Institut für Kristallographie, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany



with a hole of 100  $\mu\text{m}$  in diameter serving as a sample chamber. The sample and three ruby chips (5  $\mu\text{m}$  in size) for pressure calibration were loaded into the sample chamber. The pressure was determined by the ruby fluorescence method (Mao *et al.*, 1978).

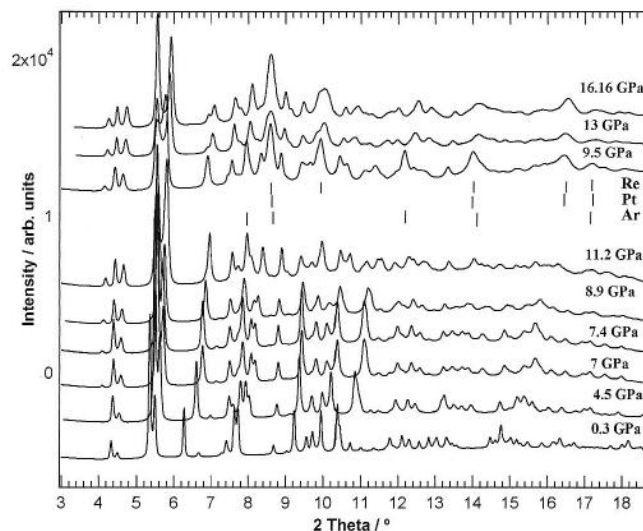
Two DACs were used in the experiments. In the first cell argon was used as a pressure transmitting medium. A trace amount of Pt was mixed with the sample in an agate mortar, to act as an absorber for laser radiation for possible annealing of the sample, which, however, was not realized. Nitrogen was used as pressure transmitting medium in the second cell.

Geometry parameters for the radial integration of the two-dimensional data and the sample to detector distance (202.604(1) mm) were determined from a CeO<sub>2</sub> sample (Jephcoat *et al.*, 1992) and the transformation into standard one-dimensional powder patterns was carried out using the FIT2D software (Hammersley *et al.*, 1996).

Lattice and structural parameters were derived using the Rietveld method (Rietveld, 1967) within the TOPAS suite of programs (Coelho, 2000). The background was described by a tenth-order polynomial and the peak profiles were modelled with pseudo-Voigt functions (Thompson *et al.*, 1987). For PbCO<sub>3</sub>-II, it was necessary to add to this function an anisotropic broadening term to model the observed broadening with increasing pressure. In our analysis we found that the convolution with a suitable fourth-order spherical harmonic function reproduced this anisotropic broadening well. To partly compensate for the low scattering power of oxygen and carbon compared to lead restraints were introduced for C–O bond lengths ( $1.285 \pm 0.001$  Å) and for O–C–O angles ( $120^\circ \pm 0.1^\circ$ ). In addition, the *z*-parameters of the oxygen and carbon atoms were constrained to keep carbonate groups parallel to each other and perpendicular to the *z*-axis. The isotropic displacement parameters were constrained for all atoms to have identical values (McCusker *et al.*, 1999).

The strong preferred orientation of the gasket material Rhenium was accounted for by using a March-Dollase approach (Dollase, 1986).

A second-order Birch-Murnaghan equation-of-state was used to determine the unit cell volume  $V_0$  at a pressure of 0 GPa and the bulk modulus  $B_0$  (Birch, 1978).

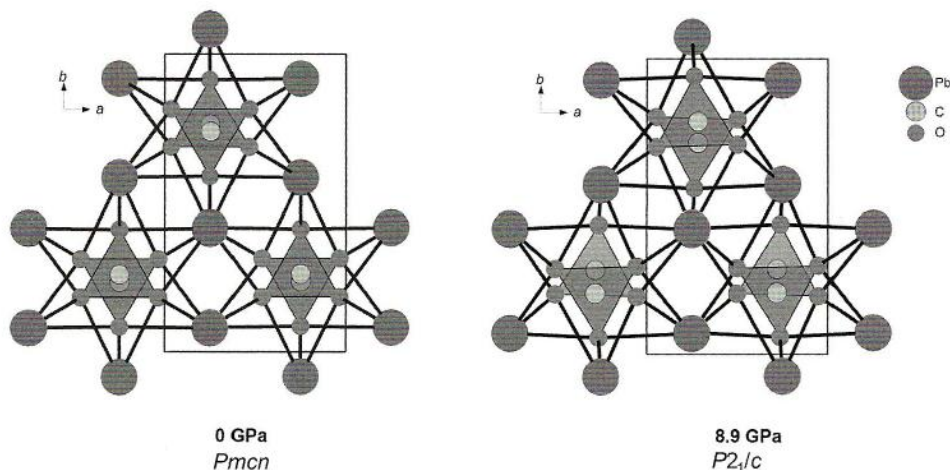


**Fig. 2.** Pressure dependence of diffraction patterns of PbCO<sub>3</sub> from 0.30(5) GPa to 16.16(5) GPa at ambient temperature. The patterns are shifted with increasing pressure for clarity. Nitrogen was used as pressure transmitting medium in the experiments up to 11.2(2) GPa. The measurements at 9.50(5), 13.0(1) and 16.16(5) GPa were carried out using another DAC loaded with argon as pressure transmitting medium and Pt mixed with the sample for potential laser heating experiments. Tick marks denote reflection positions for Re (upper row), Pt (middle row) and Ar (lower row) and pertain only to measurements at 9.50(5), 13.0(1) and 16.16(5) GPa.

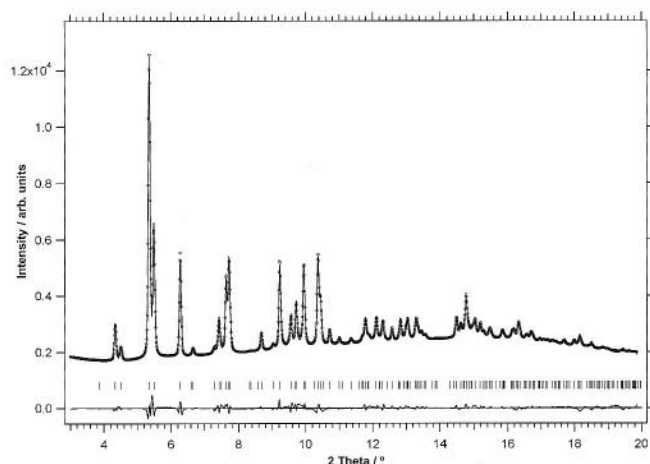
## Results

At ambient conditions, lead carbonate is orthorhombic, space group *Pmcn* (standard setting: *Pnma*). The cell parameters reported by Chevrier *et al.*, 1992, are  $a = 5.179(1)$  Å,  $b = 8.492(3)$  Å,  $c = 6.141(2)$  Å, with  $Z = 4$ . The lead atoms are nine-fold coordinated by oxygen and occupy Wyckoff position 4c. According to Chevrier *et al.*, 1992, the carbonate groups are slightly aplanar and alternate along the *c*-axis. Carbon is at Wyckoff position 4c and oxygens are at 4c (O1) and 8d (O2) (Fig. 1).

The evolution of the diffraction patterns as function of pressure up to 16 GPa at room temperature is presented in Fig. 2. Measurements up to 11.3(1) GPa were obtained using a DAC loaded with nitrogen as pressure transmitting medium. Three additional diffraction patterns taken at 9.5(2), 13.0(1) and 16.16(5) GPa were obtained using argon as pressure transmitting medium, and with the admix-

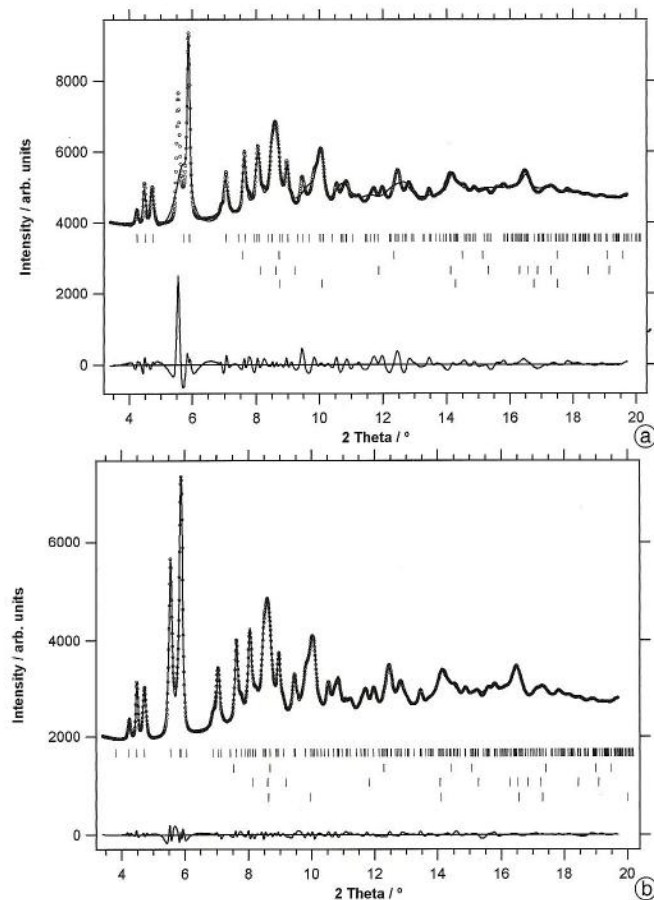


**Fig. 1.** General projection of the crystal structure of PbCO<sub>3</sub> along the *c*-axis at 0 GPa (left) (Chevrier *et al.*, 1992) and 8.90(5) GPa (right). Note the antiparallel shift of neighbouring CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups along *b* under compression. The combined effect of high compressibility along the *c*-axis and shift along *b* preserves the distance between the C–C atoms of the neighbouring CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups.



**Fig. 3.** Observed (circles) and calculated (solid line) diffraction pattern for  $\text{PbCO}_3$  at 0.30(5) GPa. The difference and the tick marks for calculated reflection positions are plotted at the bottom.

ture of a trace amount of Pt, as mentioned earlier. Figure 3 shows a plot of the structure refinement of lead carbonate at 0.30(5) GPa in space group  $Pm\bar{c}n$ . All fits up to 7.40(5) GPa are of similar quality, thus compatible with the orthorhombic model. The fit to the experimental data at 8.90(5) GPa in the same space group looked reasonable only at a first glance, while a more critical examination



**Fig. 4.** Observed (circles) and calculated (solid line) diffraction pattern for  $\text{PbCO}_3$  at 13.0(1) GPa in space group  $Pm\bar{c}n$  (a) and in space group  $P12_1/c1$  (b). The differences are plotted at the bottom of the figures. Tick marks denote reflection positions for (rows from up to down)  $\text{PbCO}_3$ , Ar, Re and Pt.

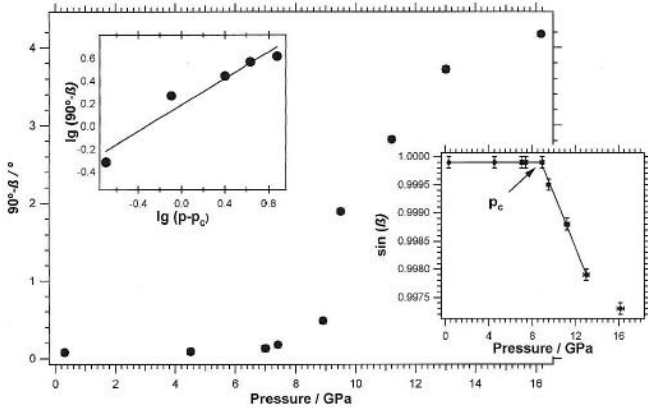
**Table 1.** Refined unit cell parameters for  $\text{PbCO}_3$  as function of pressure. Standard deviations in parentheses were corrected by an estimated SCOR value of 3.

$p/\text{GPa}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$\beta/^\circ$	$\chi^2$
<i>Pm\bar{c}n</i>						
0	5.179(1) <sup>a</sup>	8.492(3) <sup>a</sup>	6.141(2) <sup>a</sup>	270.082 <sup>a</sup>	90 <sup>a</sup>	
0.30(5)	5.173(1)	8.505(1)	6.111(1)	268.86(8)	90	0.95
4.50(5)	5.124(2)	8.428(2)	6.811(1)	250.89(8)	90	0.866
7.0(2)	5.113(1)	8.350(2)	5.670(1)	242.1(1)	90	0.824
7.40(5)	5.113(3)	8.350(3)	5.669(1)	242.6(1)	90	0.871
<i>P12_1/c1</i>						
8.90(5)	5.101(1)	8.303(3)	5.602(2)	237.3(1)	89.51(4)	0.756
9.5(2)	5.07(1)	8.23(2)	5.56(1)	231.7(8)	88.11(9)	0.959
11.3(1)	5.074(4)	8.216(4)	5.522(4)	229.9(3)	87.21(4)	1.105
13.0(1)	5.048(4)	8.127(8)	5.464(8)	223.7(4)	86.29(4)	0.673

a: Data taken from Chevrier *et al.*, 1992

showed small, but significant differences between observed and calculated patterns. From Raman spectroscopic data evidence for a phase transition to a phase II at about 8 GPa has been observed, thus between our data at 7.40(5) and 8.90(5) GPa (Minch *et al.* 2010). Therefore, the 8.90(5) GPa pattern was re-indexed using the *TOPAS* suite of programs (Coelho, 2000) and various lower symmetry models refined. The best agreement was found for the monoclinic space group  $P12_1/c1$  (translationengleiche subgroup of  $Pm\bar{c}n$ ) with a monoclinic angle of  $\beta = 89.51(4)^\circ$ . In order to demonstrate the symmetry breaking from orthorhombic to monoclinic, the results of structure refinements of the 13.0(1) GPa data in both space groups,  $Pm\bar{c}n$  (a) and  $P12_1/c1$  (b), are presented in Fig. 4. Table 1 lists the refined unit cell parameters at different pressures. All  $\chi^2$  values are in the order of magnitude around 1. Errors obtained by the refinement procedure were multiplied by an estimated SCOR value of 3 (Berar and Lelann, 1991), because of the well-known fact of systematically too small e.s.d.s from Rietveld refinements and image-plate data.

Figure 5 shows the deviation of the monoclinic angle  $\beta$  from  $90^\circ$  as a function of pressure. The data were obtained by fitting all datasets from both experiments in space group  $P12_1/c1$ , down to the 0.30(5) GPa dataset. The critical pressure ( $p_c$ ) of the phase transition was estimated from the dependence of  $\sin(\beta)$  vs. pressure to be  $\sim 8.7$  GPa (Fig. 5, lower inset). A linear fit of  $\lg(90^\circ - \beta)$  vs.  $\lg(p - p_c)$  is shown as an inset in Fig. 5. The slope of 0.58(9) is in good agreement with the assumption of a 2<sup>nd</sup> order phase transition, with  $(90^\circ - \beta)$  as the order parameter in the frame of Landau theory. The symmetry change from  $Pm\bar{c}n$  to  $P12_1/c1$  via a second order phase transition is allowed by both, the Landau and the Lifshitz criteria (Stokes and Hatch, 1988). The symmetry relationship allows the development of a ferroelastic spontaneous strain. From the pressure dependence of the lattice parameters across the phase transition the components of the corresponding second rank tensor were calculated for the monoclinic setting as described by Ohashi *et al.*, 1973. Only one component ( $e_{13} = 0.5((a \cos \beta / a_0 \sin \beta) -$



**Fig. 5.** The deviation of the monoclinic angle  $\beta$  from  $90^\circ$  ( $90^\circ - \beta$ ) as function of pressure. Refinements have been carried out in space group  $P12_1/c1$  for all measurements. The upper inset shows the plot  $\lg(90^\circ - \beta)$  vs.  $\lg(p - p_c)$ , from which a critical exponent  $\gamma = 0.58(9)$  for the order parameter  $Q \sim (p - p_c)^\gamma$  can be deduced. The critical pressure  $p_c$  can be determined to be 8.7 GPa from the lower inset. If not indicated otherwise, the uncertainty corresponds to the size of the symbols used.

( $c \cos \beta_0 / c_0 \sin \beta_0$ )), where  $a$ ,  $c$  and  $\beta$  are the high-pressure parameters and  $a_0$ ,  $c_0$  and  $\beta_0$  are extrapolated from the low pressure regime) contributes significantly to the scalar spontaneous strain  $e_s$  (Fig. 6). The changes of the other three ( $e_{11}$ ,  $e_{22}$ ,  $e_{33}$ ) are non-significant and around zero within experimental uncertainty.

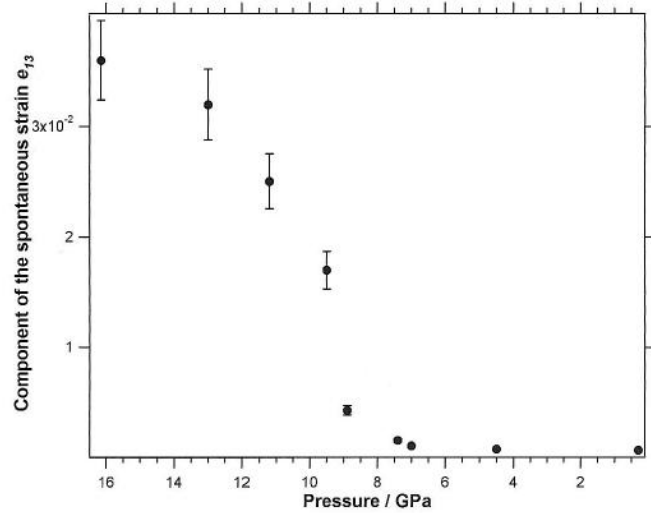
Refined atomic coordinates and bond lengths with angles for PbCO<sub>3</sub>-II in space group  $P12_1/c1$  at 8.90(5) GPa with constrained  $z$ -parameters for oxygen and carbon atoms are given in Table 2 and 3, respectively.

**Table 2.** Refined structural parameters for PbCO<sub>3</sub>-II from X-ray powder diffraction at 8.90(5) GPa/room temperature in space group  $P12_1/c1$  with constrained  $z$ -parameters for oxygen and carbon atoms.  $B_{ov}$  is 0.7(2). Standard deviations in parentheses were corrected by an estimated SCOR value of 3.

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Pb	0.249(4)	0.074(1)	0.727(1)
C	0.29(2)	0.72(1)	0.61
O(1)	0.27(2)	0.56(1)	0.61
O(2.1)	0.51(1)	0.80(2)	0.61
O(2.2)	0.06(1)	0.81(1)	0.61

**Table 3.** Refined bond distances (in Å) and angles (in °) for PbCO<sub>3</sub>-II at 8.90(5) GPa/room temperature in space group  $P12_1/c1$  with constrained  $z$ -parameters for oxygen and carbon atoms. Standard deviations in parentheses were corrected by an estimated SCOR value of 3.

Pb—O1	2.45(5)	O1—C—O2.1	126(2)	O2.2—Pb—O2.1	168(3)	O1—Pb—O2.2	70(2)
Pb—O1	2.63(6)	O2.1—C—O2.2	116(3)	O1—Pb—O2.2	80(2)	O1—Pb—O1	76(1)
Pb—O1	2.76(9)	O2.2—C—O1	116(6)	O1—Pb—O2.2	94(3)	O1—Pb—O2.2	74(2)
Pb—O2.1	2.45(9)	O2.1—Pb—O2.1	73(1)	O1—Pb—O1	69(1)	O1—Pb—O2.2	48(2)
Pb—O2.1	2.49(9)	O1—Pb—O2.1	73(3)	O1—Pb—O2.1	147(2)	O1—Pb—O1	140(2)
Pb—O2.1	2.69(9)	O1—Pb—O2.1	52(3)	O1—Pb—O2.1	92(1)	O1—Pb—O2.1	136(3)
Pb—O2.2	2.52(6)	O2.2—Pb—O1	116(2)	O2.2—Pb—O1	145(2)	O1—Pb—O2.1	112(3)
Pb—O2.2	2.65(6)	O2.2—Pb—O2.1	106(3)	O2.2—Pb—O2.2	85(2)	O2.1—Pb—O1	121(2)
Pb—O2.2	2.67(6)	O2.2—Pb—O2.1	68(2)	O2.2—Pb—O2.2	67(1)	O2.1—Pb—O2.2	116(3)
C—O1	1.26(6)	O2.2—Pb—O2.2	120(2)	O2.2—Pb—O1	146(2)	O2.1—Pb—O1	79(2)
C—O2.1	1.29(9)	O2.2—Pb—O1	112(2)	O2.2—Pb—O2.1	67(2)	O2.1—Pb—O2.2	51(3)
C—O2.2	1.35(8)	O2.2—Pb—O2.1	110(2)	O2.2—Pb—O2.1	106(1)	O2.1—Pb—O2.2	168(3)
		O2.1—Pb—O1	67(2)	O2.1—Pb—O2.1	86(2)	O2.1—Pb—O2.1	119(2)



**Fig. 6.** Pressure evolution of the component  $e_{13} = 0.5((a \cos \beta / a_0 \sin \beta) - (c \cos \beta_0 / c_0 \sin \beta_0))$  of the spontaneous strain.

Using space group  $P12_1/c1$  to fit experimental data collected at pressures above 13 GPa no longer yields results of satisfying quality. This points at a possible additional symmetry change in the pressure range between 13 and 16 GPa. According to Raman spectroscopic data (Minch *et al.*, 2010), at pressures higher than 10 GPa, two high-pressure phases (II, III) co-exist. Therefore, our evaluation of the dataset at 16.16(5) GPa, is most probably biased by an uncertain symmetry assignment and the results should be considered with due caution (see below). Hence, the cell parameters at this pressure are not shown in Table 1.

The pressure dependence of the normalized lattice parameters  $a/a_0$ ,  $b/b_0$ ,  $c/c_0$  and the unit cell volume  $V/V_0$  is shown in Fig. 7. Note, the incompressibility of the  $a$  and  $b$  lattice parameters, in contrast with the continuously compressed  $c$  lattice parameter. In the limit of experimental resolution there is no significant discontinuity of neither the lattice parameters nor the volume, in full agreement with the 2<sup>nd</sup> order character of the phase transition; apparent jumps at about 9 GPa might well be due to the use of two different DACs (see above). Values of  $V_0 = 271(1) \text{ \AA}^3$  and  $B_0 = 50(1) \text{ GPa}$  were obtained by a standard least squares fit. The linear axial compressibilities are  $k_a = 0.0017 \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_b = 0.0023 \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_c = 0.011 \text{ GPa}^{-1}$ .

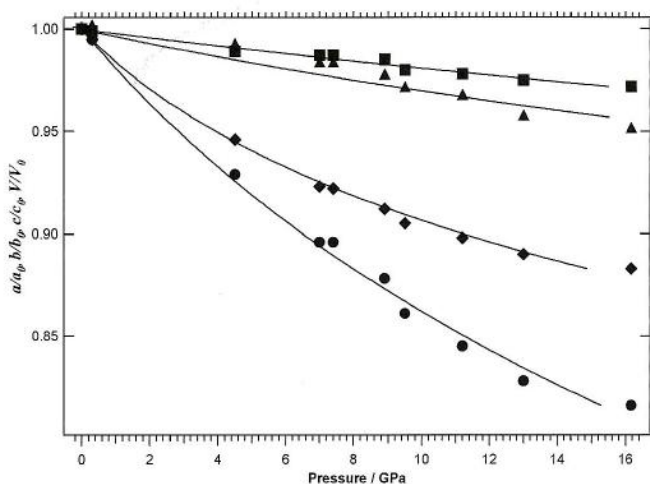


Fig. 7. Evolution of the normalized lattice parameters  $a/a_0$  ( $\square$ ),  $b/b_0$  ( $\blacktriangle$ ),  $c/c_0$  ( $\blacklozenge$ ) and the unit cell volume  $V/V_0$  ( $\bullet$ ) with pressure. The error bars for both, pressure and lattice parameters, correspond to the size of the symbols. The lines are curve fits of second-order Birch-Murnaghan equation-of-states to the data. Results of two experiments are presented.

## Discussion

There is a direct group-subgroup relationship between the space groups  $Pm\bar{c}n$  and  $P12_1/c1$ . At ambient conditions three atoms are at special positions  $4c$  (Pb, C, O1) and one (O2) is at general position  $8d$  of space group  $Pm\bar{c}n$ . In  $P12_1/c1$ , there is one non-equivalent site for the Pb and C atom and three sites for oxygen atoms (Table 1). The O2 oxygen site ( $8d$ ) splits into two  $4e$  general positions (designated O2.1 and O2.2 in Fig. 8). As can be seen from Fig. 8, the coordination of Pb atoms at ambient pressure is rather symmetric. The oxygen atoms are strongly bonded in the  $\text{CO}_3^{2-}$  groups which leave only relatively weak bonds with the  $\text{Pb}^{2+}$  cation, thereby stabilizing a symmetric  $\text{Pb}^{2+}$  environment. The coordination number (9) of lead does not change across the phase transition. However, some Pb–O bonds become noticeably shorter (Fig. 8). Thus the coordination changes only slightly, with Pb–O bond distances varying from 2.45(5) Å to 2.76(9) Å. However, all changes of the bond lengths (Pb–O) are

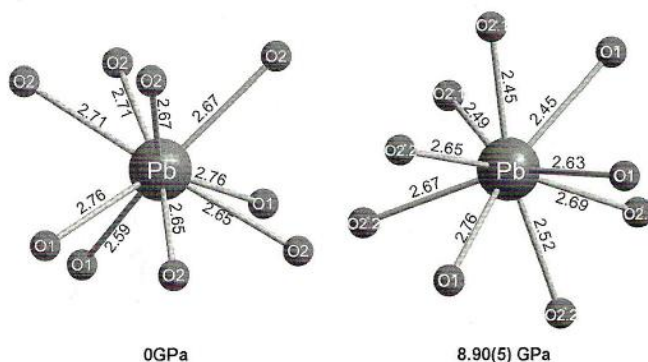


Fig. 8.  $\text{Pb}^{2+}$  cation coordination in the crystal structure of  $\text{PbCO}_3$  at 0 GPa (Chevrier *et al.*, 1992) and 8.90(5) GPa. The O2 oxygen (designated as O2 at ambient pressure) site ( $8d$ ) splits into two (designated as O2.1 and O2.2 atoms at 8.90(5) GPa)  $4e$  general positions. The average errors at 0 and 8.9(5) GPa are 0.001 and 0.06 Å, respectively.

within  $3\sigma$ . The same observation is valid for the C–O bond lengths. They are varying from 1.26(8) to 1.35(8) Å. This is consistent within  $3\sigma$  with the reported C–O (1.2856(8) Å) bond length at ambient conditions (Chevrier *et al.*, 1992). Hence, the changes reported here, if real, should be understood as a trend, rather than a statistically confirmed fact.

The main structural change during the phase transition is, in fact, the combined effect of strong compression along the  $c$ -axis and the an anti-parallel displacement of the  $\text{CO}_3^{2-}$  groups in the  $a$ - $b$  plane (Fig. 1), such that the C–C distances are preserved during the transition (Fig. 9). This concerted rearrangement of  $\text{CO}_3^{2-}$  groups leads to the reported slight change in the Pb coordination. An unconstrained refinement resulted in a slight tilting of the  $\text{CO}_3^{2-}$  groups with respect to each other. However, as there are no published structures of carbonates with non-parallel carbonate groups, the structure of  $\text{PbCO}_3$ -II was re-refined with constraints to keep the carbonate groups parallel as described in the experimental part. This did not change the overall R value, or any other significant parameter of the structure, at 8.90(5) GPa. Therefore, in Tables 2 and 3 we give the structural parameters resulting from this constrained refinement.

Figure 9 shows the behavior of  $\text{CO}_3^{2-}$  groups along the  $c$ -axis and evidences the displacive mechanism of the phase transition. Anti-parallel arrows in phase I symbolize the strong compression of  $\text{PbCO}_3$ -I along the  $c$ -axis up to a point where the distance between the C-atoms of  $\text{CO}_3$ -groups reaches a minimum of  $\sim 2.87$  Å. The slightly canted anti-parallel arrows in  $\text{PbCO}_3$ -II indicate that further compression of the  $c$ -axis results in a shear along the  $b$ -axis, thus preserving the minimum C–C-distance.

One data point in the pressure range above 13 GPa apparently shows further shortening of the C–C distances. We believe this is an artefact due to the fact that we have refined the corresponding data in  $P12_1/c1$ , the space group of  $\text{PbCO}_3$ -II. However, in Minch *et al.*, 2010 evidence was

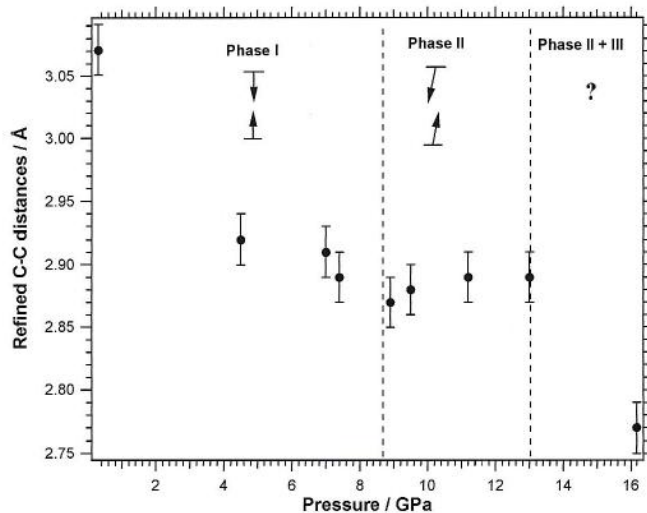


Fig. 9. The evaluation of refined C–C distances with pressure. The dashed lines indicate the possible I–II phase boundary (pc) and the boundary between phase II and the two-phase region II + III. For the meaning of antiparallel or canted antiparallel arrows in phase I and II, respectively, see text. The size of the symbols corresponds to errors in  $p$ .

given for a two-phase region in this pressure range. Until now we have not been able to determine unambiguously the symmetry of PbCO<sub>3</sub>-III at 16.16(5) GPa with a combination of *P12<sub>1</sub>/c1* (for II) and either of two earlier proposed space groups for PbCO<sub>3</sub>-III (Catalli *et al.*, 2005; Lin and Liu, 1997).

As can be seen from Fig. 5, the pressure dependence of (90°-β) changes its behavior in the pressure range between 7–9 GPa, possibly indicating a deviation from a purely second order nature of the phase transition. Such a change in nature towards first-order behavior could be, for instance, due to coupling of the initial order parameter with a defect field in the vicinity of *p<sub>c</sub>*, when the correlation length diverges. The tentative phase diagram of PbCO<sub>3</sub> based on Raman spectroscopic data shows a region of two coexisting polymorphs (I, II) in the 6.5–8 GPa pressure range (Minch *et al.*, 2010), thus lending support to the idea of a slightly first order character of the phase transition.

The  $V_0 = 271(1) \text{ \AA}^3$  obtained from the fits of a second-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the unit cell volume values is in good agreement with that published earlier by Chevrier *et al.*, 1992 ( $V_0 = 270.082(6) \text{ \AA}^3$ ). The lattice compression is highly anisotropic, namely more than five times stronger along the *c* axis than along *a* or *b*. This behavior is found for other aragonite-type carbonates as well, *e.g.* for BaCO<sub>3</sub>, where the compression along *c* exceeds that along *a* and *b* even by a factor 10 (Holl *et al.*, 2000). Note that in the aragonite-type structures “layers” of CO<sub>3</sub>-groups alternate with “layers” of cations along the *c*-axis, thus providing a clue to understanding the anisotropy.

The pattern of phase transitions in PbCO<sub>3</sub> differs definitively from those of other aragonite-type carbonates. In the case of witherite, BaCO<sub>3</sub>, mentioned above, a first-order transition at 7.2 GPa was observed by Holl *et al.*, 2000 (*Pmcn* to *P31c*). Santillán and Williams (2004) reported a similar post-aragonite phase transition in CaCO<sub>3</sub> at 50 GPa. The space group of the high-pressure SrCO<sub>3</sub> polymorph occurring at pressures above 10 GPa is *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2*, as shown by Ono *et al.*, 2005b. According to the pressure homologue rule, a post-aragonite phase transition in PbCO<sub>3</sub> would be expected to occur at pressures somewhere between 10 and 50 GPa. The symmetry of PbCO<sub>3</sub>-II (*P12<sub>1</sub>/c1*) as reported here belongs to the same space group type as that of CaCO<sub>3</sub>-II. However, in the latter case, the transition starts from the calcite structure with space group *R3c*.

It is, however, possible that the observed PbCO<sub>3</sub>-II phase is a metastable transient phase like CaCO<sub>3</sub>-II or CaCO<sub>3</sub>-III rather than an equilibrium structure. From the data collected, this question cannot be answered unambiguously.

From the fairly symmetric Pb<sup>2+</sup> environment in PbCO<sub>3</sub>-II, we deduce that the lone electron pair does not significantly bias the high-pressure behavior of lead carbonate, at least not in the pressure range studied.

To prove all phase boundaries in the phase diagram of PbCO<sub>3</sub> (Minch *et al.*, 2010), high pressure/temperature experiments would be needed.

**Acknowledgments.** This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under project number KN 507/5-1 in the framework of the priority program: “Synthesis, ‘in situ’ characterization and quantum mechanical modeling of Earth Materials, oxides, carbides and nitrides at extremely high pressures and temperatures”. This work was performed at GeoSoilEnviroCARS (Sector 13), Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory. GeoSoil-EnviroCARS is supported by the National Science Foundation – Earth Sciences (EAR-0622171) and Department of Energy – Geosciences (DE-FG02-94ER14466). Use of the Advanced Photon Source was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357. RF programme state contract # 02.740.11.0326. Special thanks go to anonymous reviewer for very helpful comments.

## References

- Berar, J.-F.; Lelann, P.: E.S.D.’s and Estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. *J. Appl. Crystallogr.* **24** (1991) 1–5.
- Birch, F.: Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K. *J. Geophys. Res.* **83** (1978) 1257.
- Catalli, K.; Santillán, J.; Williams, Q.: A high pressure infrared spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub>-cerussite: constraints on the structure of the post-aragonite phase. *Phys. Chem. Min.* **32** (2005) 412–417.
- Chevrier, G.; Giester, G.; Heger, G.; Jarosch, D.; Wildner, M.; Zemann, J.: Neutron single-crystal refinement of cerussite, PbCO<sub>3</sub>, and comparison with other aragonite-type carbonates. *Z. Kristallogr.* **199** (1992) 67–74.
- Coelho, A. A.: TOPAS v2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. (2000).
- De Villiers, J.P.R.: Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite. *Am. Mineral.* **56** (1971) 758–761.
- Dollase, W.A.: Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986) 267–272.
- Durman, R.; Jayasooriya U.A.; Kette S.F.: Is cerussite an Aragonite? Longitudinal Optical-Transverse Optical Splitting in the single-crystal Raman spectra. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 916–917.
- Gillet, P.; Biellmann, C.; Reynard, B.; McMillan, P.: Raman spectroscopic studies of carbonates part I: high-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Phys. Chem. Min.* **20** (1993) 1–18.
- Hammersley, A.; Svensson S.; Hanfland M.; Fitch A.; Häusermann D.: Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan. *High Pressure Res.* **14** (1996) 235–248.
- Holl, C.; Smyth, J.; Laustsen, H.; Jacobsen, S.; Downs, R.: Compression of witherite up to 8 GPa and the crystal structure of BaCO<sub>3</sub>-II. *Phys. Chem. Min.* **27** (2000) 467–473.
- Jephcoat, A.P.; Finger, L.W.; Cox, D.E.: High pressure, high resolution synchrotron x-ray powder diffraction with a position-sensitive detector. *High Pressure Res.* **8** (1992) 667–676.
- Lin, C.-C.; Liu, L.-G.: High pressure phase transformations in aragonite-type carbonates. *Phys. Chem. Min.* **24** (1997a) 977–987.
- Lin, C.-C.; Liu, L.-G.: Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite: A high-pressure Raman spectroscopic study. *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997b) 977–987.
- Liu, L.; Basset, W.A.: *Elementary Oxides and Silicates: High-Pressure Phases with implications for the Earth’s Interior.* Oxford University Press, New York (1986).
- Mao, H.; Bell, P.; Shaner, J.; Steinberg, D.: Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R<sub>1</sub> fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3276–3283.
- McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Louer, D.; Scardi, R.: Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36–50.
- Minch, R.; Dubrovinsky, L.; Kurnosov, A.; Ehm, L.; Knorr, K.; Depmeier, W.: Raman spectroscopic study of PbCO<sub>3</sub> at high pressures and temperatures. *Phys. Chem. Min.* **37** (2010) 45–56.
- Mudring, A.-V.: Stereochemical activity of lone pairs in heavier main-group element compounds. In *Inorganic Chemistry in Focus*

- III (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, (2006) 15-28.
- Ohashi, Y. and Burnham C. W.: Clinopyroxine lattice deformations: the roles of chemical substitution and temperature. *Am. Mineral.* **58** (1973) 843-849.
- Ono, S.; Kikegawa T.; Ohishi Y.; Tsuchiya J.: Post-aragonite phase transformation at CaCO<sub>3</sub> at 40 GPa. *Am. Mineral.* **90** (2005) 667-671.
- Ono, S.; Shirasaka, M.; Kikegawa, T.; Ohishi, Y.: A new high pressure phase of strontium carbonate. *Phys. Chem. Min.* **32** (2005b) 8-12.
- Ono, S.: New high pressure phases in BaCO<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Min.* **34** (2007) 215-221.
- Rieger F.; Mudring A.-V.: Phase transition in Tl<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>: influence and origin of the thallium lone pair distortion. *Inorg. Chem.* **46** (2007) 446-452.
- Rietveld H.: Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinements. *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151-152.
- Santillán, J.; Williams, Q.: A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the post-aragonite phase transition in CaCO<sub>3</sub>. *Am. Mineral.* **89** (2004) 1348-1352.
- Stokes, H.T., Hatch, D.M.: Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups. World scientific publishing, Singapore 1988.
- Siidra, O.I.; Krivovichev S.V.; Filatov S.K.: Minerals and synthetic Pb (II) compounds with oxocentered tetrahedra: review and classification. *Z. Kristallogr.* **223** (2008) 114-125.
- Stoltzfus, M.W.; Woodward, P.M.; Seshadri, R.; Klepeis, J.-H.; Bursten B.: Structure and bonding in SnWO<sub>4</sub>, PbWO<sub>4</sub>, and BiVO<sub>4</sub>: lone pairs vs inert pairs. *Inorg. Chem.* **46** (2007) 3839-3850.
- Thompson, P.; Cox, D.E.; Hastings, J.B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 79-83.

Manuscript Number: JALCOM-D-10-00782

Title: High pressure behavior of otavite (CdCO<sub>3</sub>)

Article Type: Normal Paper

Keywords: Inorganic materials;  
crystal structure and equation of state;  
high-pressure;  
X-ray diffraction;  
optical spectroscopy

Corresponding Author: Mr. Robert Minch,

Corresponding Author's Institution: Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

First Author: Robert Minch

Order of Authors: Robert Minch; D.H. Sung; Lars Ehm; Björn Winkler; Karsten Knorr; Lars Peters; L. A. Borkowski; J. B. Parise; Y. Lee; Leonid Dubrovinsky; Wulf Depmeier

Abstract: The high pressure, room temperature behavior of otavite (CdCO<sub>3</sub>) was investigated by angle-dispersive synchrotron radiation powder diffraction up to 40 GPa, Raman spectroscopy up to 23 GPa and quantum mechanical calculations based on density functional theory. The calcite-type structure of CdCO<sub>3</sub> is stable up to at least ~ 19 GPa as shown by Raman spectroscopy. The compression mechanism was obtained from structure refinements against the diffraction data. The quantum mechanical calculations propose a calcite-aragonite phase transition to occur at about 30 GPa. The existence of a pressure induced phase transition is supported by the Raman and diffraction experiments. Evidence for the transformation is given by broadening of X-ray reflections and external Raman bands starting from about 19 GPa in both experiments.

## High pressure behavior of otavite (CdCO<sub>3</sub>)

R. Minch<sup>1,\*</sup>, D.H. Sung<sup>2</sup>, L. Ehm<sup>3,4</sup>, B. Winkler<sup>5</sup>, K. Knorr<sup>6</sup>, L. Peters<sup>1</sup>, L. A. Borkowski<sup>3</sup>,  
J.B. Parise<sup>7</sup>, Y. Lee<sup>2</sup>, L. Dubrovinsky<sup>8</sup> and W. Depmeier<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24118 Kiel, Germany*

<sup>2</sup>*Department of Earth System Science, Yonsei University, Seoul, Korea*

<sup>3</sup>*Mineral Physics Institute, Stony Brook University, Stony Brook, NY 11794, USA*

<sup>4</sup>*National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA*

<sup>5</sup>*Institut für Geowissenschaften, Abteilung für Kristallographie, Universität Frankfurt, D-60438 Frankfurt am Main, Germany*

<sup>6</sup>*BrukerAXS GmbH, 76187 Karlsruhe, Germany*

<sup>7</sup>*Department of Geosciences, Stony Brook University, Stony Brook, NY 11794, USA*

<sup>8</sup>*Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, D-95447 Bayreuth, Germany*

\*Corresponding author. Tel.: +49 431 880 2692; fax: +49 431 880 4457

E-mail address: [robert@min.uni-kiel.de](mailto:robert@min.uni-kiel.de)

**Abstract.** The high pressure, room temperature behavior of otavite (CdCO<sub>3</sub>) was investigated by angle-dispersive synchrotron radiation powder diffraction up to 40 GPa, Raman spectroscopy up to 23 GPa and quantum mechanical calculations based on density functional theory. The calcite-type structure of CdCO<sub>3</sub> is stable up to at least ~ 19 GPa as shown by Raman spectroscopy. The compression mechanism was obtained from structure refinements against the diffraction data. The quantum mechanical calculations propose a calcite-aragonite phase transition to occur at about 30 GPa. The existence of a pressure induced phase transition is supported by the Raman and diffraction experiments. Evidence for the transformation is given by broadening of X-ray reflections and external Raman bands starting from about 19 GPa in both experiments.

**Keywords:** Inorganic materials; crystal structure and equation of state; high-pressure; X-ray diffraction; optical spectroscopy;

## 1 Introduction

Otavite, CdCO<sub>3</sub>, is a representative of carbonates with calcite-type structure [1]. It is the principal natural resource for mining Cd, which finds its main application in the production of Ni-Cd batteries [2]. At ambient conditions, cadmium carbonate crystallizes in the trigonal space group *R*-3*c* with cell parameters  $a = 4.923(3)$  Å,  $c = 16.287(6)$  Å [3] in the hexagonal setting. The cadmium ions occupy Wyckoff position  $2b$  (0,0,0) and are octahedrally coordinated by oxygen (Fig. 1). The CO<sub>3</sub> group is planar, with carbon occupying Wyckoff position  $2a$  (0,0,1/4) and oxygen the  $6f$  (x,0,1/4) position. Otavite is isostructural with calcium carbonate and the ionic radius of Cd<sup>2+</sup> (0.95Å) differs only slightly from that of Ca<sup>2+</sup> (1.00 Å) [4]. Therefore, it may be expected, that otavite would have a high-pressure behavior similar to calcium carbonate. However, Cd<sup>2+</sup> has a significantly different electron configuration than Ca<sup>2+</sup>, which biases the high pressure behavior of otavite.



Room-temperature *in-situ* X-ray diffraction experiments in a multi-anvil cell were performed to determine the bulk modulus ( $B_0$ ) of the complete set of calcite-type carbonates in the pressure range 0-8.1 GPa [5]. For otavite, values of  $B_0 = 97(1)$  and  $98(1)$  GPa were obtained in two experimental runs. Generally, the compressibility of the calcite-type carbonates was found to depend on the cation which mainly biases the character of compressibility along the  $a$ -axis. Compressibilities of the  $a$ -axis decrease in the following order:  $s$  element carbonates ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ),  $3d$  transition metal carbonates ( $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ) and  $4d$  transition metal carbonate ( $\text{CdCO}_3$ ). No influence of the type of cation on the stability of the calcite structure type up to 8 GPa at ambient temperature was reported by Zhang, *et. al.* [5], since they did not observe phase transitions for the compounds investigated, except the calcite, which showed a phase transition to the calcite-II structure at 2 GPa.

A  $pT$ -induced phase transition in  $\text{CdCO}_3$  to an aragonite-type structure was reported by Liu & Lin [6] for samples quenched from 18 - 25 GPa and  $\approx 1000^\circ\text{C}$ . From X-ray diffraction of the quenched sample, the lattice parameters of the proposed aragonite-type  $\text{CdCO}_3$  were determined to be  $a = 4.489(3)$  Å,  $b = 7.822(3)$  Å,  $c = 5.713(4)$  Å at ambient conditions.

The aim of this investigation was to show, using  $\text{Cd}^{2+}$ , that the complex electron configuration of  $d$  transition metals sets their high pressure behavior apart from the pressure-homologous rule [7], according to which isostructural compounds containing different cations undergo similar phase transitions but at different pressures. Additionally, we wanted to prove, whether otavite has the previously documented calcite - aragonite phase transition [6]. Such type of transition has not published up to now for other  $d$  transition metal carbonates with calcite structure at ambient conditions. It was demonstrated for  $\text{FeCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$  that the calcite structure is stable for each of those carbonates up to 50 GPa at 300 K and up to 47 GPa with heating to 2000 K [8]. Recently, Ono [9] found a phase transition in  $\text{MnCO}_3$  from calcite-type to a new high-pressure polymorph. The diffraction pattern could be indexed with an orthorhombic unit cell, however, the cell parameters of the new cell are inconsistent with those of an aragonite-type structure.

The increasing availability of *in-situ* high-pressure facilities stimulated the unimpaired interest in systematic work on carbonates during the past few years [10-14]. As part of our comprehensive investigation of the crystal chemistry of carbonates [15-16], we have studied the high pressure behavior of  $\text{CdCO}_3$  *in situ*. Herein, we present results obtained from synchrotron powder diffraction up to 40 GPa, Raman spectroscopy up to 23 GPa and density functional theory (DFT) calculations.

## 2 Experimental Methods

### 2.1 High Pressure Powder Diffraction

Commercial, extra pure  $\text{CdCO}_3$  was used for the experiments (99.999%, Alfa Aesar). High-pressure X-ray powder diffraction experiments up to 40 GPa were carried out at beamline X17C at the National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Lab., USA) using the *in situ* high-pressure angle-dispersive X-ray diffraction system and a standard diamond anvil cell. The beamline optics consisted of a Si (331) double-crystal monochromator and Kirkpatrick/Baez mirrors which provide a beam size at the sample of  $25 \times 30 \mu\text{m}^2$ . High-pressure patterns up to  $\sim 40$  GPa were collected at a wavelength of 0.4066 Å using a MAR165 CCD detector. The exposure time per image was about 40 min.

Diamonds with 300  $\mu\text{m}$  culet size were used. A Rhenium gasket was pre-indented to a thickness of about 40  $\mu\text{m}$  with a sample chamber of 100  $\mu\text{m}$  diameter. The sample and a number of ruby chips for pressure calibration were loaded into the sample chamber. The Mao pressure scale was applied for pressure determination by the ruby fluorescence method [17]. Neon was used as the pressure transmitting medium.

Geometry parameters for the radial integration of the two-dimensional diffraction data were determined from a  $\text{CeO}_2$  [18] sample. The two-dimensional diffraction patterns were integrated and transformed into standard one-dimensional powder patterns using the software *FIT2D* [19]. The Rietveld method [20] within the *TOPAS* suite of programs [21] was used to determine lattice and structural parameters. The background was described by a tenth order polynomial and the peak profiles were modelled with a pseudo-Voigt function [22].

The preferred orientation of the gasket material Rhenium was accounted for by using the March-Dollase correction [23]. Lattice parameters of  $\text{CdCO}_3$  and the  $x$  coordinate of the oxygen atom were the refineable structural parameters. Structure refinements were performed with the parameters unconstrained with an exception of the geometry of the carbonate group that was constrained using a C-O bond length of  $1.28(1)$  Å and O-C-O angles  $120(1)^\circ$ . Because of the well-known fact of systematically too small *e.s.d.*'s from Rietveld refinements, errors for the refined unit cell were corrected by an estimated SCOR value of 3 [24]. All  $\chi^2$  values from the Rietveld refinement are around 1. The unit cell volume  $V_0$  at a pressure of 0 GPa, the bulk modulus  $B_0$  and its pressure derivative  $B_0'$  were determined from fits of a third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the measured cell volumes [25].

## 2.2 High pressure spectroscopy

Raman spectra in the wave number range  $150\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  were collected using a DILOR spectrometer with a  $514.5\text{ nm}$   $\text{Ar}^+$  ion laser as the excitation light-source. The scattered light was collected in backscattering geometry using a liquid nitrogen cooled CCD detector with a resolution of  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ . The ambient pressure spectrum of otavite was measured using standard Raman spectroscopy technique without using a DAC. The high pressure Raman spectra were obtained using a BGI-type DAC [26], a  $25\times$  microscope objective, and three accumulations with  $600\text{ s}$  integration time.

Ultra-low fluorescence 16-sided type Ia diamonds with  $300\text{ }\mu\text{m}$  culet size were used. The pressure was determined by the ruby fluorescence method following the Mao pressure scale [17] with Neon as the pressure transmitting medium. A Rhenium gasket was pre-indented and a hole with a diameter of  $150\text{ }\mu\text{m}$  was drilled at the center that served as sample chamber. Both, the Raman spectra and the ruby fluorescence, were measured from the same illuminated area in the cell. The pressure uncertainty is estimated to be  $0.1\text{ GPa}$ . The positions of the Raman peaks and their full width at half maximum were determined by fitting Lorentzian functions using the *OPUS* v5.5 software (Bruker, 2004).

## 2.3 Computational Details

The quantum mechanical calculations described here are based on density functional theory (DFT). The Perdew-Burke-Ernzerhof-version of the generalized gradient approximation (GGA) was used [27]. For the calculations academic and commercial versions of the *CASTEP* program were employed [28-30]. Ultrasoft pseudopotentials were used with maximum cut-off energy of the plane waves of  $380\text{ eV}$ . In addition to the cut-off energy, one further parameter determines the quality of the calculations, namely the density of points with which the Brillouin zone is sampled. Here, a Monkhorst and Pack grid [31] was chosen so that the spacing between the  $k$ -points was  $< 0.035\text{ \AA}^{-1}$ . Full geometry optimisations were performed at pressures up to  $40\text{ GPa}$  where all structural parameters not fixed by space group symmetry were simultaneously optimized for a given pressure. The remaining stress after the final self-consistency cycle was less than  $0.02\text{ GPa}$ , residual forces were less than  $0.01\text{ eV/\AA}$ . The calculations were performed in the athermal limit, *i.e.*, temperature effects and zero-point motions are neglected.

## 3 Results and discussion

### 3.1 High Pressure Powder Diffraction

The pressure induced changes in the powder diffraction patterns are shown in Fig. 2. As a representative example, Fig. 3 shows the observed and calculated diffraction patterns resulting from the structure refinement against data collected at 18.3(2) GPa. All reflections were indexed by assigning them to otavite, Ne or Re. The reflection positions of CdCO<sub>3</sub> shift continuously with increasing pressure as shown in Fig. 2. It is also seen that the peak profiles of the CdCO<sub>3</sub> broaden significantly with the increasing pressure (Fig. 2).

The pressure dependence of the lattice parameters and unit cell volume obtained from the refinements of the powder diffraction data are given in Table 1. Normalized lattice parameters  $a/a_0$ ,  $c/c_0$  and the unit cell volume  $V/V_0$  are shown in Fig. 4. The compression of CdCO<sub>3</sub> is highly anisotropic. In the pressure range up to 10.4(2) GPa the linear compressibility along the  $a$  axis ( $k_a=0.0010(1)$  GPa<sup>-1</sup>) is six times smaller than along the  $c$  axis ( $k_c=0.0057(1)$  GPa<sup>-1</sup>). In the limit of our experimental resolution there is neither a significant discontinuity in the evolution of the lattice parameters nor in that of the volume (Fig. 4). This indicates that no major change of the compression mechanism occurs up to 40 GPa.

Bulk compressibility data obtained from fits of a third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the unit cell volume are:  $V_0 = 342(1)$  Å<sup>3</sup>,  $B_0 = 101(3)$  GPa,  $B_0' = 2.1(3)$ . The small value of the  $B_0'$  is well known for carbonates with a highly anisotropic compression mechanism. For example, for aragonitic CaCO<sub>3</sub> [32] and BaCO<sub>3</sub> [33],  $B_0' = 2.7(7)$  and  $B_0' = 1.9(4)$ , respectively, were reported.

The changes of lattice parameters with pressure were affected due to changes in the bond lengths and distances, because all atoms in otavite are on special positions ( $2b$ ,  $2a$ ,  $6f$ ). Only the oxygen  $x$ -coordinate may vary. The structure refinements were performed at first with constrained CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-groups to partly compensate the low scattering power of oxygen and carbon compared to cadmium and then repeated without constraints. In both cases, the C-O bonds (1.28(2) Å) and O-C-O angles (120(1)°) remain nearly constant during pressure increase. Therefore, all data shown were obtained with freely refineable oxygen atoms of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-group. The changes of the  $x$  coordinate of the oxygen atoms from 0.259(2) at 4.87(5) GPa to 0.26(2) at 40.2(5) GPa are not relevant and are within range of the estimated standard deviation.

The experimentally determined normalized Cd-O bond-lengths for all pressures are presented in Fig. 5. Up to 40 GPa Cd-O distances decrease by 9.5(1)% compared to ambient conditions.

### 3.2 High pressure Raman spectroscopy

The Raman spectrum of CdCO<sub>3</sub> at ambient conditions is well-known [34]. A symmetry analysis showed that five Raman active bands for CdCO<sub>3</sub> ( $1A_{1g}$  ( $\nu_1$ ),  $4E_g$  ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ )) are allowed [35]. We observed three bands in the frequency range 150-1800 cm<sup>-1</sup> assigned to internal vibrations of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group:  $\nu_1$  – symmetric C-O stretching (1088 cm<sup>-1</sup>);  $\nu_3$  – asymmetric C-O stretching (1393 cm<sup>-1</sup>);  $\nu_4$  – in-plane band of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups (716 cm<sup>-1</sup>); the first overtone  $A_{1g} + E_g$  (1722 cm<sup>-1</sup>) and two bands assigned to translations and librations of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group relative to the Cd atoms:  $\nu_{13}$  (275 cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{14}$  (165 cm<sup>-1</sup>).

Raman spectra of CdCO<sub>3</sub> as function of pressure up to 23.1(1) GPa are shown in Fig. 6. The behavior of the bands with varying pressure is very similar, namely, with one exception, all bands shift monotonously to higher wave numbers with increasing pressure. The intensity of the  $\nu_{14}$  band (Fig. 6a), associated with lattice vibration parallel to the  $c$  axis, decreases and the band becomes broader. Raman shifts of band positions as function of pressure up to 23.1(1) GPa are shown in Fig. 7. Only for  $\nu_1$  – assigned to the symmetric vibration of the CO<sub>3</sub> group, shows a slight change of the slope at approximately 15 GPa. The behavior of all modes is given quantitatively in Table 2.

Fig. 8 shows the quantitative evaluation of the full width at the half maximum (FWHM) of the  $\nu_{13}$  and  $\nu_1$  bands with pressure. Significant broadening of the  $\nu_{13}$  mode, which corresponds to low frequency vibrations, was observed above  $\sim 19$  GPa. The FWHM is not shown for the  $\nu_{14}$  band due to the low intensity and strong broadening of this mode with pressure, which made the determination of its exact width difficult.

### 3.3 Computational Results

The evolution of the theoretical obtained lattice parameters and unit cell volume with pressure is presented together with experimental data in Fig. 4. It clearly shows the anisotropic compression behavior of  $\text{CdCO}_3$ . In the pressure range from ambient to 10 GPa the linear compressibility along the  $a$  axis ( $k_a=0.0012 \text{ GPa}^{-1}$ ) is six times smaller than along the  $c$  axis ( $k_c=0.007 \text{ GPa}^{-1}$ ).

The Cd-O bond lengths derived from the *ab initio* calculations are shown in Fig. 5 in combination with experimental data and show only a slight change with pressure. According to the DFT calculations, pressure up to 40 GPa causes shortening of the Cd-O bond by about 7.5% and highly anisotropic compression along the  $c$ -axis. The bulk volume reduction is 24.6% at 40 GPa. The C-O bond lengths remain constant at about 1.28 Å.

The bulk modulus  $B_0 = 1 / [3(S_{11} + 2S_{12})] = 85.9 \text{ GPa}$  was determined from the elastic compliance tensor

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} 0.0089998 & -0.0025598 & -0.0045832 & & & \\ -0.0025598 & 0.0089998 & -0.0045832 & & & \\ -0.0045832 & -0.0045832 & 0.0175520 & & & \\ & & & 0.0327052 & & \\ & & & & 0.0327052 & \\ & & & & & 0.0231191 \end{pmatrix}$$

The fit of a third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the calculated unit cell volumes gives:  $V_0 = 362.4(1) \text{ \AA}^3$ ,  $B_0 = 89.1(9) \text{ GPa}$ ,  $B_0' = 3.39(5)$ .

The pressure dependence of the difference of the molar enthalpies of otavite in the calcite type structure and for a hypothetical aragonite type structure is shown in Fig. 9. The negative enthalpy difference  $\Delta H$  between calcite- and aragonite-type indicates a higher stability of the aragonite structure at high pressures. The pressure of the assumed calcite- to aragonite-type phase transition is  $\sim 30$  GPa.

### 3.4 Discussion

The lattice parameters for calcite-type  $\text{CdCO}_3$  obtained from the *ab initio* calculations are in agreement with experimental data from the literature [3]. The observed differences between both methods are denoted in Table 3. Furthermore, the lattice parameters of aragonite-type  $\text{CdCO}_3$  and its unit cell volume at ambient conditions [6] are in good agreement with data at the same conditions obtained from our quantum mechanical calculations as well (Tab. 3).

The comparison of the experimentally and theoretically determined evolution of normalized lattice parameters and volume shows a good agreement up to  $\sim 20$  GPa (Fig. 4). At higher pressures, significant differences appear with the theoretical model predicting a stronger anisotropy of the compression.

The bulk volume reduction in both cases is of the same order of magnitude (24%). The difference in the compression of the Cd-O bonds at 40 GPa between experiment (9.5%) and the calculation (7.8%) is small (Fig. 5). Linear compressibilities, bulk modulus, and  $V_0$  obtained for  $\text{CdCO}_3$  (calcite-type) in this work and in the earlier published paper [5] are in good agreement (Tab. 4).

The pressure behavior of  $\text{CdCO}_3$  is highly anisotropic, with compression along the  $c$ -axis (Fig. 4) being approximately six times stronger than along the  $a$ -axis (Tab. 4). This is related to the shortening of the Cd-O bond lengths (Fig. 5), which was identified as the main structural compression mechanism. The  $\text{CO}_3^{2-}$  groups remain unchanged during pressure increase in both, experiment and quantum mechanical calculation, and are hence not shown in Fig. 5.

The spectroscopic results are in agreement with the X-ray data. They indicate that the calcite-type structure of  $\text{CdCO}_3$  is stable up to 19 GPa. At pressures exceeding 19 GPa, a strong broadening of the low frequency Raman bands ( $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ ) and of the X-ray diffraction peaks is observed (Figs. 2, 6a, 8). Interestingly, the *ab initio* calculations predict a calcite-aragonite type transition at a pressure of  $p_T = 30$  GPa (Fig. 9). The quantitative evaluation of the FWHM of Raman modes ( $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ ) and, exemplary, of the diffraction peak (012) (Fig. 8, inset) are presented in Fig. 8. While the FWHM of the  $\text{CdCO}_3$  X-ray diffraction peak and  $\nu_{13}$  Raman bands show a broadening above about 19 GPa with increasing pressure, the  $\nu_1$  mode, which is associated with symmetric C-O stretching in the  $\text{CO}_3$  groups, remains sharp. Possible explanations for these findings are:

- (i) a possible calcite-type to aragonite-type transition or a transition to an unknown high-pressure phase in  $\text{CdCO}_3$  would lead to broadening or splitting of external Raman bands ( $\nu_{13}$ ,  $\nu_{14}$ ) and X-ray reflections. The observed broadening of the latter may be related to insufficient resolution of the X-ray experiment preventing a clear detection of a possible splitting of reflexions (Figs. 2, 8 inset). The broadening of the low frequency Raman modes (Fig. 8) suggests changes in the long range order of the structure. This may be seen as equivalent to a symmetry change that supports our proposal of a phase transition. Because a calcite-type to aragonite-type transition in carbonates does not affect the symmetry of the  $\text{CO}_3$  - groups, the FWHM of the  $\nu_1$  mode remains almost constant (Fig. 8).
- (ii) An alternative explanation for the peak broadening would be the existence of non-hydrostatic conditions in the sample chamber. It is well known that in high-pressure experiments such conditions may be responsible for asymmetric peak shapes, splitting, and/or broadening of diffraction lines [36]. Furthermore, the equation of state may be biased by non-hydrostatic stresses. Non-hydrostatic stresses may either promote [37], or suppress [38] phase transformation or even cause the sample to become amorphous [39].

Unfortunately, it is very difficult to quantify the stress state of a non-hydrostatic pressure medium. It should be noted, however, that the high pressure behavior of Neon as a pressure transmitting medium is very well known [40-44]. Recently, Klotz *et al.* [45] estimated that, while the first signs of non-hydrostaticity of Ne may appear at 15 GPa, pressure gradients are less than 0.2 GPa at 30 GPa and 0.3 GPa at 40 GPa. Consequently, Ne may be considered to be at least quasi-hydrostatic at all conditions of our experiments, and thus with only little influence on the obtained spectra and diffraction patterns.

In general, non-hydrostatic conditions should affect all compounds in the sample chamber similarly. However, only strong broadening of  $\text{CdCO}_3$  X-ray reflections is observed, whereas the Neon peaks remain sharp (Fig. 2). In the Raman measurements only the external modes are affected, while the internal  $\nu_1$  band remains sharp (Figs. 6, 8). Therefore, the observed broadening is considered inherent to  $\text{CdCO}_3$  and only negligibly related to the experimental conditions.

Of course, it can not be excluded that the peak profiles are simultaneously affected by both effects, a phase transition and non-hydrostaticity. Nonetheless, we are in favour of relating the observed broadening of signals in our experiments to a phase transition in  $\text{CdCO}_3$ .

It is worth mentioning that our diffraction data collected above 19 GPa cannot be fitted with the aragonitic cell parameters for  $\text{CdCO}_3$  as suggested by Lin and Liu [6]. Also, diffraction patterns collected above 30 GPa cannot be fitted with the aragonite-type structure model obtained in our quantum mechanical calculations for 30 GPa. The modelled aragonite diffraction pattern for  $\text{CdCO}_3$  at 30 GPa has a very strong reflection (-111) at the  $2\theta = 7.18$  deg, which definitely does not exist in our measured X-ray data (Fig. 2). This may suggest an even more complicated  $pT$

phase diagram for  $\text{CdCO}_3$ . It was recently found for aragonite type carbonates [12, 16, 46] that their phase diagrams are more complex than assumed. Also, it could support the theory that no calcite- aragonite phase transitions for carbonates with  $d$  transition metal cations exist in the investigated pressure range.

## 4 Conclusions

The stability of  $\text{CdCO}_3$  up to 19 GPa and the change in the behavior of external modes above 19 GPa, that proposes the change of the symmetry, were determined using Raman spectroscopy. The elastic behavior of  $\text{CdCO}_3$  was investigated up to 40 GPa using X-ray diffraction. Bulk moduli and linear compressibilities were determined experimentally and compared with results from DFT calculations. The values obtained by both methods show good agreement with literature [6].

In contrast to our DFT calculations, which suggest a calcite – aragonite type phase transition in  $\text{CdCO}_3$  at 30 GPa, our experimental data propose a phase transition to occur at a lower pressure in unknown structure. Thus, the consistent broadening of the FWHM of the low frequency Raman mode ( $\nu_{13}$ ) and the diffraction peaks suggests that a phase transition occurs in  $\text{CdCO}_3$  at or above  $\sim$  19 GPa (Fig. 8). However, it is not a calcite  $\rightarrow$  aragonite type phase transition in  $\text{CdCO}_3$ .

Despite having almost the same size of the cation,  $\text{CdCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  seem to behave substantially differently at high pressures. The considerably higher pressure stability of otavite with respect to calcite, where the calcite to  $\text{CaCO}_3$ -II transformation occurs at 1.5 GPa [47], can be attributed only to the significantly different electron configuration of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ . Hence, we conclude that the pressure homologue rule does not necessarily hold for cations with different valence spheres ( $s$  vs.  $d$  orbitals).

Further *in-situ*  $pT$  experiments with improved resolution are needed to unambiguously elucidate the structural behavior of otavite at extreme conditions.

*Acknowledgements.* This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under project number KN 507/5-1 in the framework of the priority program: "Synthesis, 'in situ' characterization and quantum mechanical modelling of Earth Materials, oxides, carbides, and nitrides at extremely high pressures and temperatures". The use of the beamline X17C was supported by COMPRES, the Consortium for Materials Properties Research in Earth Sciences under NSF Cooperative Agreement EAR 06-49658. Use of the National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-98CH10886. The authors would like to thank C. Tarabrella, Q. Guo and J. Hu for help during the measurements. Y.Lee and D.H Seoung thank the support from the BK21 program to the Institute of Earth, Atmosphere, and Astronomy at Yonsei University and the Global Research Lab Program of the Ministry of Education, Science and Technology (MEST) of the Korean Government. Bjoern Winkler is grateful for funding from the BMBF in the framework of the Geotechnologienprogramm 03G0717B.

## References

- [1] D. L. Graf, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1283-1316.
- [2] R. E. Kirk, D. F. Othmer, A. Seidel, Vol. 2, 5 ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2007.
- [3] V. L. Borodin, V. I. Lyutin, V. V. Ilyukhin, N. V. Belov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 245 (1979) 1099-1101.
- [4] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [5] J. Z. Zhang, R. J. Reeder, *Am. Mineral.* 84 (1999) 861-870.
- [6] L. G. Liu, C. C. Lin, *Am. Mineral.* 82 (1997) 643-646.
- [7] G. M. Brown, Vol. McGraw-Hill, New York, 1975.
- [8] J. Santillan, Q. Williams, *Phys. Earth Planet. Inter.* 143-144 (2004) 291-304.
- [9] S. Ono, *Mineralog. Mag.* 71 (2007) 105-111.
- [10] S. M. Antao, I. Hassan, *Phys. Chem. Miner.* 34 (2007) 573-580.
- [11] F. E. Brenker, C. Vollmer, Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., K. F., *Earth Planet. Sci. Lett.* 260 (2007) 1-9.
- [12] S. Ono, *Phys. Chem. Miner.* 34 (2007) 215-221.
- [13] S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi, *Am. Mineral.* 92 (2007) 1246-1249.
- [14] A. R. Oganov, S. Ono, Y. M. Ma, C. W. Glass, A. Garcia, *Earth Planet. Sci. Lett.* 273 (2008) 38-47.
- [15] R. Minch, Dubrovinsky, L., Kurnosov, A., Ehm, L., Knorr, K., Depmeier, W., *Phys. Chem. Miner.* 37 (2010) 45-56.
- [16] R. Minch, L. Peters, L. Ehm, K. Knorr, O. Siidra, V. Prakapenka, P. Dera, W. Depmeier, *Z. Kristallogr.* (2010) in print.
- [17] H. Mao, P. Bell, J. Shaner, D. Steinberg, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3276-3283.
- [18] A. P. Jephcoat, L.W. Finger, D. E. Cox, *High Press. Res.* 8 (1992) 667-676.
- [19] A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, D. Häusermann, *High Press. Res.* 14 (1996) 235.
- [20] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151-152.
- [21] A. A. Coelho, TOPAS: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, 2000.
- [22] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79-83.
- [23] W. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 267-272.
- [24] J.-F. Berar, P. Lelann, *J. Appl. Crystallogr.* 24 (1991) 1-5.
- [25] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257-1268.
- [26] D. R. Allan, R. Miletich, R. J. Angel, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 840-842.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [28] V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya, R. H. No-bes, *Int. J. Quant. Chem.* 77 (2000).
- [29] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr* 220 (2005) 567-570.
- [30] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2717-2744.
- [31] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [32] I. Martinez, J. Zhang, R.J. Reeder, *Am. Mineral.* 81 (1996) 611-624.
- [33] C. M. Holl, J. R. Smyth, H. M. S. Laustsen, S. D. Jacobsen, R. T. Downs, *Phys. Chem. Miner.* 27 (2000) 467-473.
- [34] H. N. Rutt, J. H. Nicola, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974) 4522-4528.
- [35] W. B. White, in *The Infrared Spectra of Minerals.* (Ed.: V.C. Farmer), Mineralogical Society Monograph, London, 1974, pp. 227-279.
- [36] N. Funamori, M. Funamori, R. Jeanloz, N. Hamaya, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 142-146.
- [37] R. Resel, M. Oezelt, K. Shimizu, A. Nakayama, K. Takemura, *Solid State Commun.* 129 (2004) 103-106.
- [38] D.L. Decker, S. Petersen, D. Debray, *Phys. Rev. B.* (1979) 3552-3555.

- [39] V. Dmitriev, V. Sinitsyn, R. Dilanian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Luca-zeau, H. P. Weber, *J. Phys. Chem. Sol.* 64 (2003) 307–312.
- [40] R. J. Angel, Bujak, M., Zhao, J., Gatta, G.D., Jacobsen, S.D., *J. Appl. Crystallogr.* 40 (2007) 26-32.
- [41] L.W. Finger, R.M. Hazen, G. Zou, H.K. Mao, P. M. Bell, *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 892-894.
- [42] R.J. Hemley, C.S. Zha, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L. W. Finger, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 11820-11827.
- [43] W.L. Vos, J.A. Schouten, D.A. Young, M. Ross, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 3538-3838.
- [44] A. Dewaele, Datchi, F., Loubeyre, P., Mezouar, M., *Phys. Rev. B* 77 (2008).
- [45] S. Klotz, Chervin, J. C., Munsch, P., Le Marchand, G., *J. Phys. D - Appl. Phys.* 42 (2009) 1-7.
- [46] S. Ono, M. Shirasaka, T. Kikegawa, Y. Ohishi, *Phys. Chem. Miner.* 32 (2005) 8-12.
- [47] L. Merrill, W. A. Bassett, *Acta Crystallogr. B*31 (1975) 343-349.



**Table 1.** Lattice parameters and volume of CdCO<sub>3</sub> as function of pressure.

p (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
4.87(5)	4.895(1)	15.730(2)	326.29(9)
8.0(2)	4.878(1)	15.430(3)	318.0(1)
10.4(2)	4.867(1)	15.211(6)	312.1(2)
12.3(2)	4.861(1)	15.055(3)	308.1(2)
13.8(1)	4.855(1)	14.920(3)	304.6(2)
16.5(2)	4.841(2)	14.640(6)	297.1(2)
18.3(2)	4.834(2)	14.497(6)	293.4(3)
20.3(3)	4.829(3)	14.356(9)	289.9(1)
22.5(3)	4.807(3)	14.17(1)	283.6(5)
24.6(3)	4.803(6)	14.04(2)	280.5(8)
26.1(3)	4.793(6)	13.93(2)	277.0(9)
28.79(3)	4.756(6)	13.78(3)	270.0(9)
30.7(2)	4.74(1)	13.66(6)	265(1)
32.3(2)	4.735(9)	13.58(3)	264(1)
36.1(3)	4.70(2)	13.44(6)	258(2)
40.2(5)	4.68(2)	13.3(1)	253(2)

**Table 2.** Comparison of the  $dv/dp$  values of  $\text{CdCO}_3$  modes in the investigated pressure range. Estimated standard deviations of the linear fits are given in parentheses.

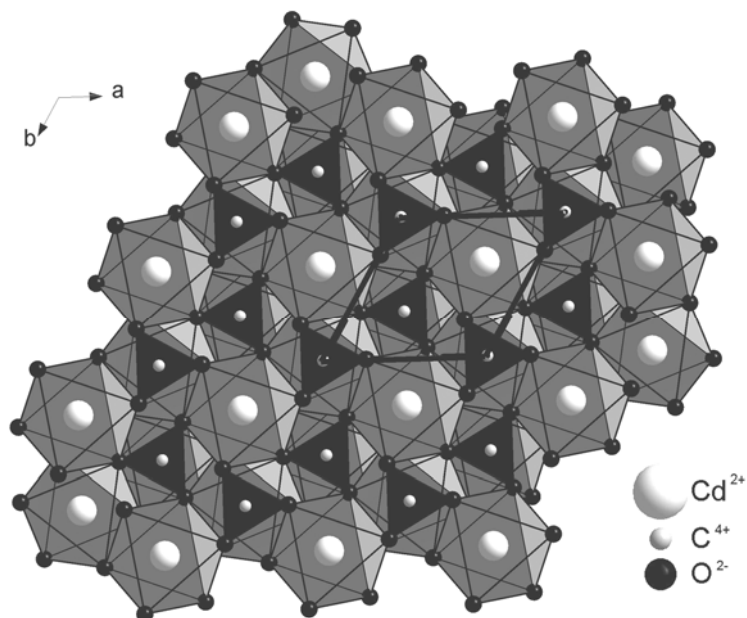
Mode	Pressure range (GPa)	$dv/dp$ ( $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ )
$v_{14}$	0 – 23	2.17(8)
$v_{13}$	0 – 23	3.83(2)
$v_3$ and $v_4$	0 – 23	1.44(4)
$v_1$	0 – 15	3.12(9)
	15 – 23	1.54(7)

**Table 3.** Comparison of lattice parameters of CdCO<sub>3</sub> in different structure-types (calcite and aragonite) obtained by different authors and using different methods at ambient conditions.

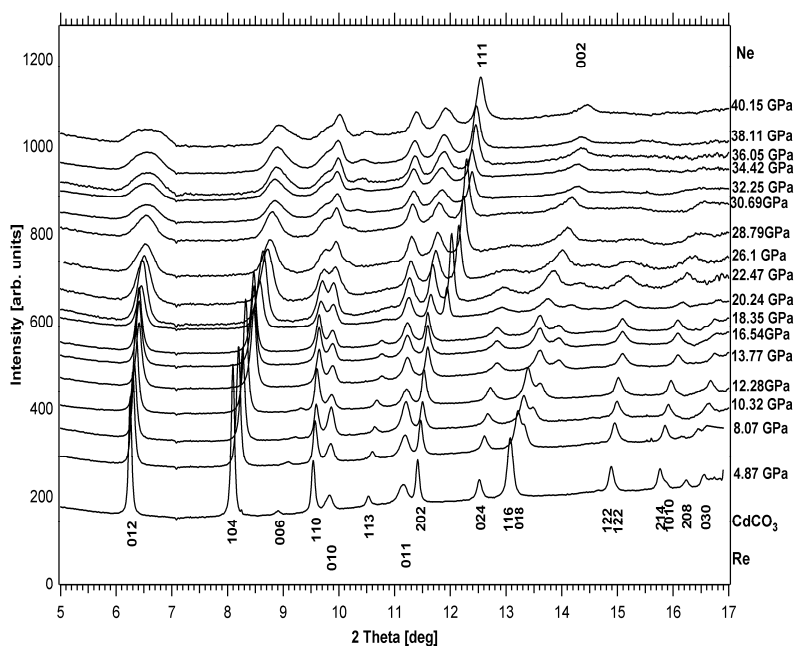
	Borodin <i>et al.</i> [3]	DFT calc., this work	Difference in %
CdCO <sub>3</sub> calcite	$a = 4.923(3) \text{ \AA}$ , $c = 16.287(6) \text{ \AA}$ , $V = 341.85(4) \text{ \AA}^3$	$a = 5.006 \text{ \AA}$ , $c = 16.6274 \text{ \AA}$ , $V = 362.61 \text{ \AA}^3$	1.74 2.08 6.07
	Liu & Lin[6]	DFT calc., this work	
CdCO <sub>3</sub> aragonite	$a = 4.989(3) \text{ \AA}$ , $b = 7.822(3) \text{ \AA}$ , $c = 5.713(4) \text{ \AA}$ , $V = 222.9(1) \text{ \AA}^3$	$a = 5.151 \text{ \AA}$ , $b = 7.531 \text{ \AA}$ , $c = 5.893 \text{ \AA}$ , $V = 228.62 \text{ \AA}^3$	3.2 3.84 3.15 2.57

**Table 4.** Comparison of linear compressibilities, bulk moduli and  $V_0$  for  $\text{CdCO}_3$  (calcite).

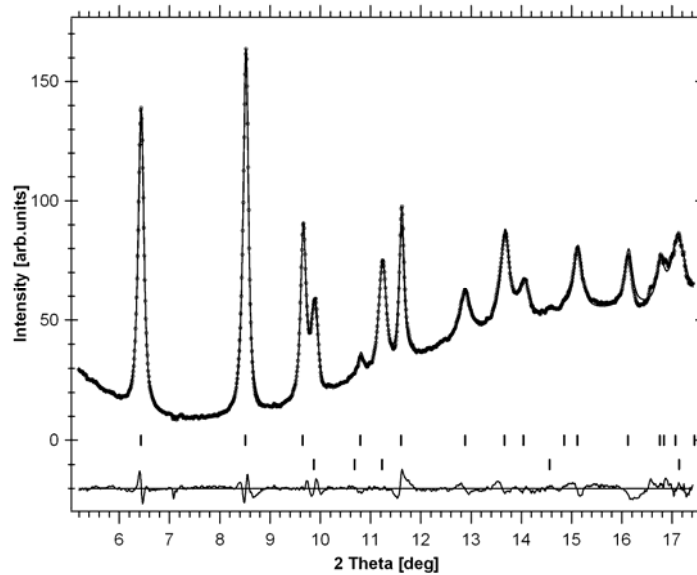
Zhang and Reeder [5]	X-ray, this work	DFT calc., this work
$V_0 = 342.50(5) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 97(1) \text{ GPa}$ , $k_a = 0.00128(4) \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.00651(9) \text{ GPa}^{-1}$ .	$V_0 = 342(1) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 101(3) \text{ GPa}$ , $B' = 2.1(3)$ , $k_a = 0.0010(1) \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.0057(1) \text{ GPa}^{-1}$ .	$V_0 = 362.4(1) \text{ \AA}^3$ , $B_0 = 89.1(9) \text{ GPa}$ , $B' = 3.39(5)$ , $k_a = 0.0012 \text{ GPa}^{-1}$ , $k_c = 0.007 \text{ GPa}^{-1}$ .



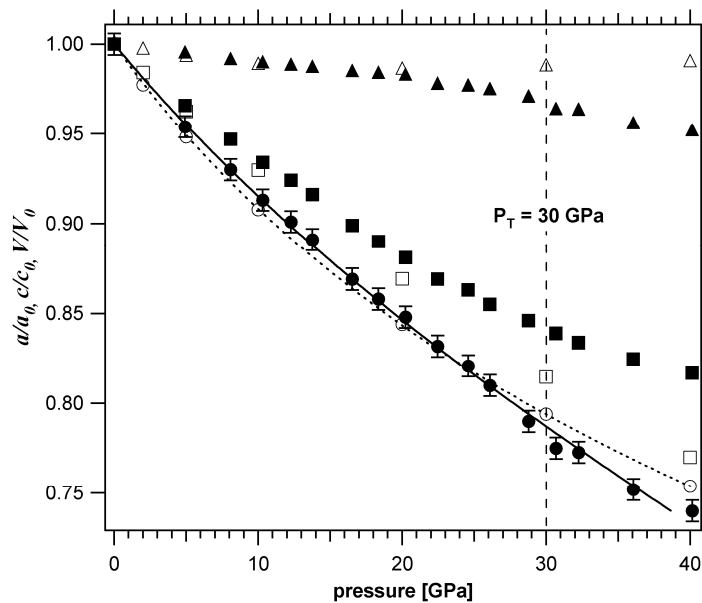
**Fig. 1.** Crystal structure of  $\text{CdCO}_3$ , projected along the  $c$  axis. Cd atoms (big white spheres) are at the center of octahedra (light-gray), coordinated by oxygen (small black spheres). The  $\text{CO}_3$  groups (black triangles with the C atom (small white sphere) at the center) are planar.



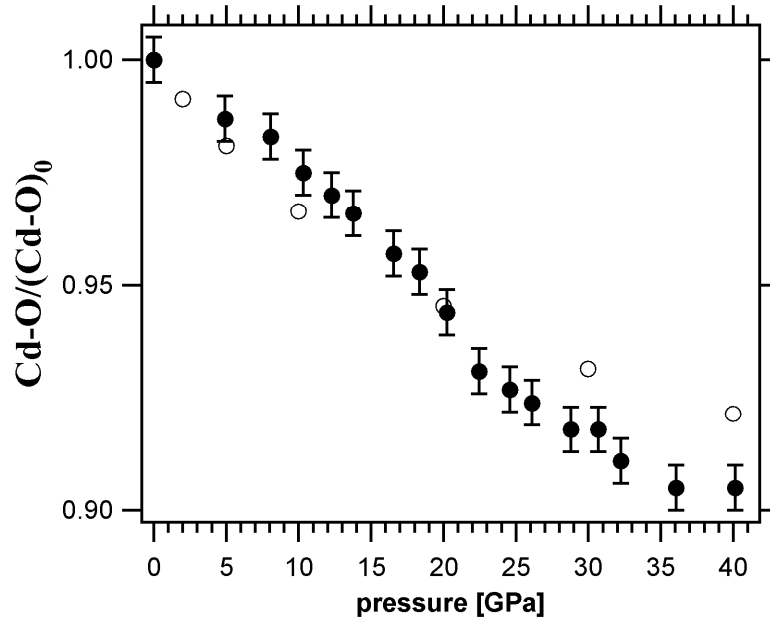
**Fig. 2.** Pressure dependence of diffraction patterns of  $\text{CdCO}_3$  from 4.87(5) GPa to 40.2(5) GPa. An arbitrary intensity offset was applied to the diffraction patterns for clarity. Miller indices are given above for the reflections of Ne and below for the  $\text{CdCO}_3$  and gasket (Re).



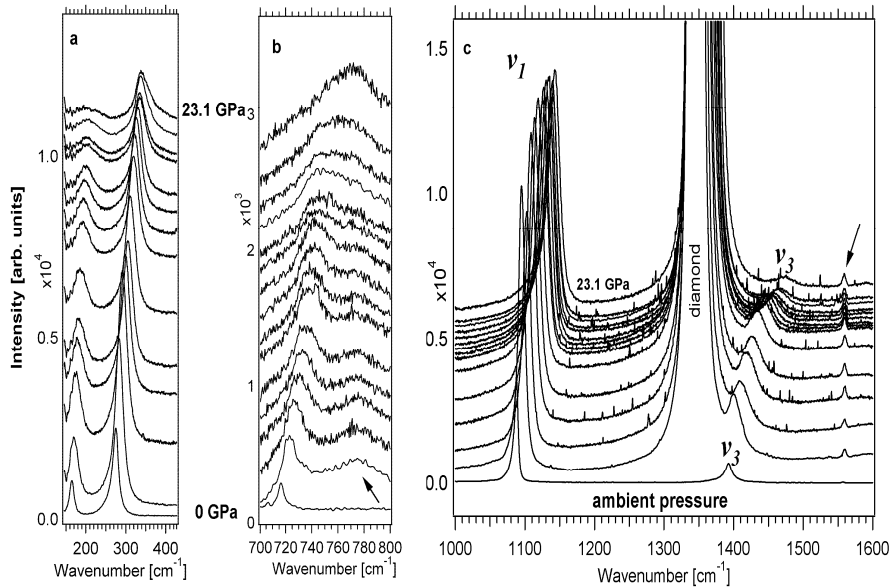
**Fig.3.** Rietveld refinement of a powder diffraction pattern of otavite at 18.3(2) GPa. Observed and calculated intensities are shown by the circles and the line, respectively. At the bottom of the figure the difference curve is shown. Tick marks denote reflection positions for CdCO<sub>3</sub> (upper row) and Rhenium gasket (lower row).



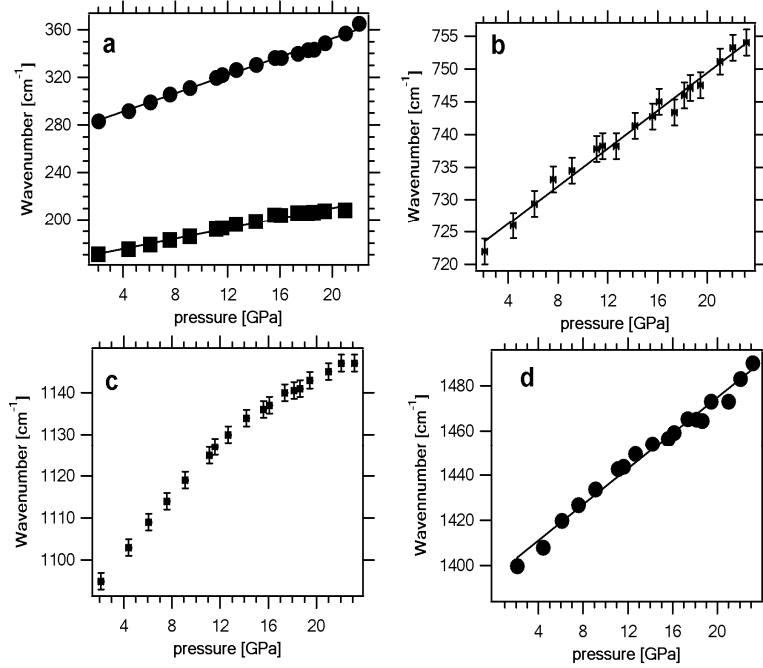
**Fig. 4.** Evolution of the normalized lattice parameters:  $a/a_0$  (triangles),  $c/c_0$  (squares), and the unit cell volume  $V/V_0$  (circle) with pressure. Open symbols represent data from the *ab initio* calculations, closed symbols show experimental values. If not shown, the error bars for both the pressure and lattice parameters correspond to the size of the symbols. The lines are fits of a third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the experimental (solid line) and obtained by our DFT calculations (dotted line) unit cell volumes.



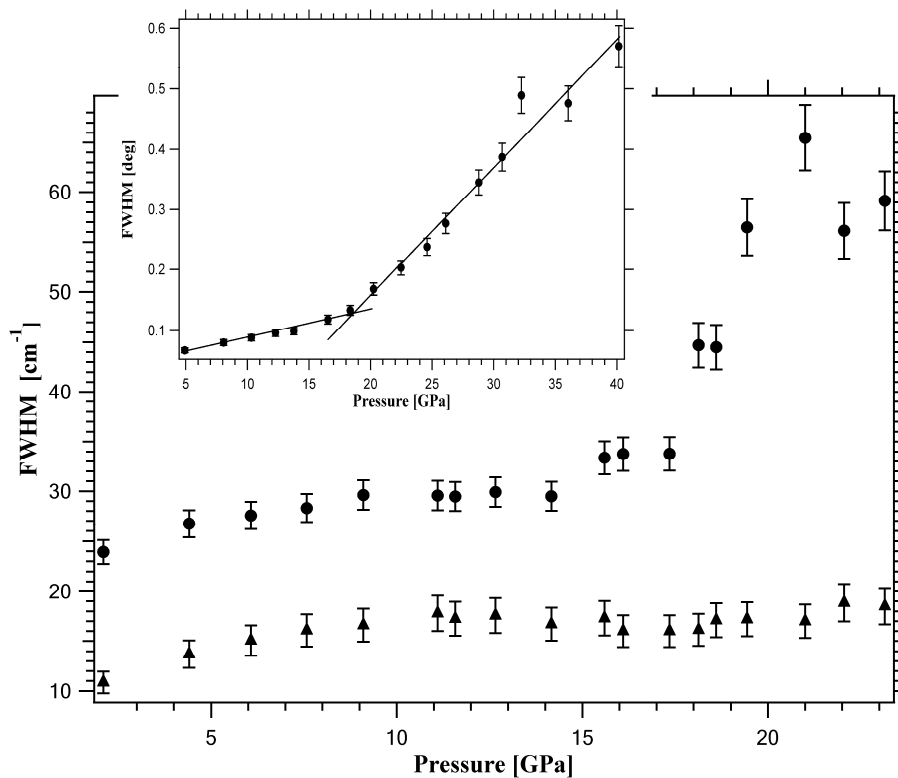
**Fig. 5.** Comparison of normalized calculated (open symbols) and experimentally obtained (filled symbols) normalized bond lengths Cd-O. The size of the symbols corresponds to errors in pressure.



**Fig. 6.** Raman spectra of CdCO<sub>3</sub> as function of pressure in the range 0 to 23.1(1) GPa: (a) – lattice modes  $\nu_{13}$  (275 cm<sup>-1</sup>),  $\nu_{14}$  (165 cm<sup>-1</sup>), (b) -  $\nu_4$  – in-plane band of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> groups, (c) -  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  – symmetric and asymmetric C-O stretching, respectively, diamond signal around 1350 cm<sup>-1</sup>. The ambient pressure spectrum has been collected without diamond. Arrows denote signals (around 770 cm<sup>-1</sup> and 1560 cm<sup>-1</sup>) which appear by using a DAC. Their position does not change with increasing pressure. Spectra are vertically offset for clarity.

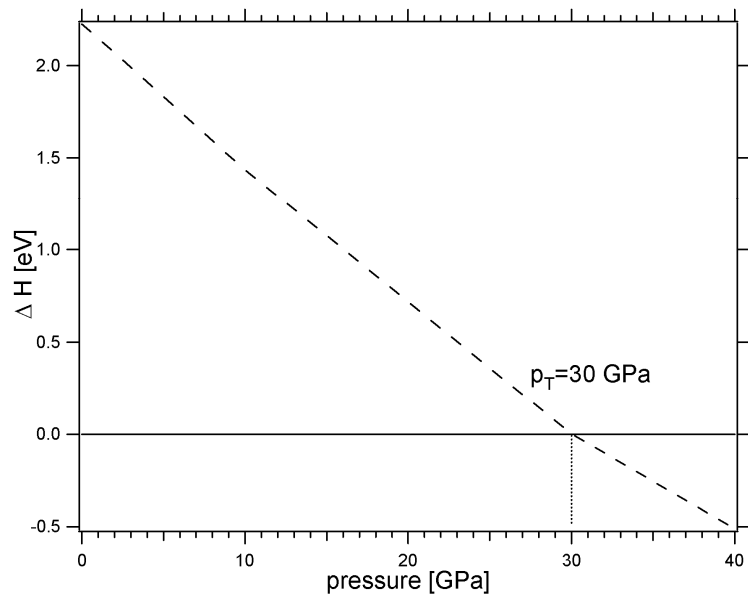


**Fig. 7.** Pressure-induced mode shifts of CdCO<sub>3</sub> on compression: (a) – lattice modes:  $\nu_{13}$  (●),  $\nu_{14}$  (■); (b) –  $\nu_4$  – in-plane band of CO<sub>3</sub> group; (c) –  $\nu_I$  – symmetric vibration of CO<sub>3</sub> group; (d) –  $\nu_3$  – asymmetric vibrations of the CO<sub>3</sub> group. The size of the symbols corresponds to errors in Raman shift and pressure in figures (a) and (d).



**Fig. 8.** Evaluation of the FWHM of the external  $\nu_{13}$  (filled circles) and internal  $\nu_I$  (filled triangles) Raman modes as function of pressure. The inset highlights the FWHM of the (012) X-ray reflection as function of pressure. The size of the symbols corresponds to errors in pressure.





**Fig. 9.** Pressure dependence of the molar enthalpy difference between calcite and aragonite-type  $\text{CdCO}_3$  is shown by the dashed line.  $P_T$  is the obtained transition pressure.