

Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München

Nanoskalige Untersuchungen zur
Calcitmineralisation in Gegenwart von
Kieselsäuren und Nanohärte-Messungen von
Brachiopodenschalen



Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München zur Erlangung des Grades

DOKTOR RERUM NATURALIS

vorgelegt am
19. Februar 2009
von Thimo Casjen Merkel

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang W. Schmahl
2. Gutachter Priv.-Doz. Dr. Guntram Jordan
Tag der Disputation: 29. 06. 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Biomineralisation	11
2	Grundlagen	15
2.1	Brachiopodenschalen	15
2.1.1	Aufbau	15
2.1.2	Schalenaufbau der untersuchten Brachiopoden	16
2.1.3	Nanohärte	19
2.2	Calciumcarbonat	21
2.2.1	Kristalline Formen des Calciumcarbonats	21
2.2.2	Calcitoberfläche	22
2.2.3	Das System $CaCl_2 - Na_2CO_3 - H_2O$	24
2.2.4	Reaktionsverhalten des Calciumcarbonats	24
2.2.5	Calciumcarbonat in der Industrie	27
2.3	Liesegang-Ringe	28
2.4	Kieselsäuren	29
2.4.1	Relevanz der Kieselsäuren	29
2.4.2	Formen der Kieselsäuren	29
3	Methoden und Experimente	31
3.1	Methoden	31
3.1.1	Rasterelektronenmikroskopie	31
3.1.2	Nanoindentation	31
3.1.3	Mikroramanspektroskopie	32
3.1.4	FDM Simulation	32
3.1.5	Acrylamid Gele	34
3.1.6	Silica Gele	36
3.1.7	Rasterkraftmikroskopie	37
3.2	Experimente	38
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie an Brachiopodenschalen	38
3.2.2	Nanoindentationsexperimente an Calcit	38
3.2.3	Nanoindentationsexperimente an Brachiopodenschalen	39
3.2.4	Experimente in Acrylamid Gelen	39
3.2.5	Experimente in Silicagelen	39
3.2.6	AFM Experimente	42
3.3	Vorarbeiten	42

4	Ergebnisse	47
4.1	Brachiopodenschalen	47
4.2	Kristallwachstumsexperimente in Gelen	52
4.3	Polykieselsäuren	64
5	Diskussion	75
5.1	Brachiopoden	75
5.2	Gelkristallisation	76
5.3	Polykieselsäuren	77
6	Zusammenfassung	83
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	87
	Literaturverzeichnis	89
A	Anhang	99
A.1	Formelüberblick	99
A.2	PHREEQC	99
	Danksagung	113
	Selbständigkeitserklärung	115
A.3	Curriculum Vitae	116
A.4	Schriftenverzeichnis	116

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden drei Themenkomplexe aus dem Bereich der Biomineralisation behandelt. Dabei handelt es sich um die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Brachiopodenschalen sowie des Calcitkristallwachstums auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene.

Brachiopodenschalen wurden mit Nanoindentationmethoden und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um die Materialeigenschaften und die Auswirkungen der Mikrostruktur auf die Materialeigenschaften herauszuarbeiten. Dabei wurde festgestellt, dass Brachiopodenschalen optimale Faserverbundmaterialien darstellen, deren Materialeigenschaften ortsspezifisch an die Materialansprüche adaptiert sind. Der calcitische Brachiopode *Megerlia truncata* hat z.B. eine besonders harte Primärschicht und eine weichere Sekundärschicht, die eine leichte Tendenz von außen nach innen zu höheren Härtewerten besitzt. Im Bereich des Schlosses ist die Härte deutlich erhöht und spiegelt den hier höheren Verschleiß wider. Die phosphatischen Brachiopodenschalen von *Lingula anatina* und *Discradisca stella* zeigen eine Laminatbauweise, die alternierend harte und weichere Schichten besitzt. Sie sind tendenziell in der Mitte am härtesten und haben außen und innen weichere, flexiblere Bereiche.

Makroskopische Untersuchungen zum Kristallwachstum von Calcit wurden in Gelen durchgeführt. Anschließend wurden die erzeugten Kristalle mit rasterelektronenmikroskopischen Verfahren untersucht. Bei inerten Porenlösungen ist das {104} Rhomboeder die dominierende Form. Bernstein- und Asparaginsäure blockieren die spitzwinkligen Stufen der Calcit-(104)-Oberfläche und erzeugen zusammen mit Mg^{2+} und Sr^{2+} einseitig vom Rhomboeder abweichende Formen. Kieselsäuren haltige Porenlösungen führen zu starker Keimbildung. Es entstehen Kristallaggregate aus Calcit, sowie Aragonit und Vaterit. Die Kristallaggregate haben morphologische Ähnlichkeiten mit Calcitaggregaten aus Travertinen. Mg^{2+} und Sr^{2+} können der keimbildenden Wirkung von Kieselsäuren durch Wachstumsblockade (sog. Inhibition) entgegenwirken.

Mit dem Rasterkraftmikroskop wurde das Kristallwachstum mikroskopisch auf der Calcit-(104)-Oberfläche im Beisein von Kieselsäuren (PKS) untersucht. Die zweidimensionale Keimbildung wird durch Kieselsäuren drastisch erhöht. Die Formen der Wachstumsinseln verändern sich mit zunehmender Kieselsäurenkonzentration vom Additiv freien Rhombus zu Linsen. Die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten nehmen von 0 ppm bis 20 ppm Kieselsäure hin linear zu (um durchschnittlich 275%) und fallen danach ab. Demnach besitzen die Kieselsäuren einen Beschleunigungseffekt auf das Calcitkristallwachstum der im Bereich bis 20 ppm wirkt und danach einen Inhibitoreffekt. Beide Effekte zusammen folgen einem Polynom dritter Ordnung. Für die

Übersättigung $\beta = 30$ sind die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten konstant. Dies deutet auf einen Prozess nach dem *Step Pinning*-Modell hin.

Abstract

In the present work three topics are outlined which are connected via biomineralisation. The investigation of the mechanical response of brachiopod shell material, the macroscopic calcite crystal growth, and the microscopic calcite crystal growth are discussed.

Brachiopod shells have been investigated with nanoindentation and scanning electron microscopy to determine the material properties and the effects of the microstructure on the material properties. Brachiopod shells are highly optimised fibre composite materials. The material properties are adapted to the local material demands. The calcitic brachiopod *Megerlia truncata* exhibits a hard primary layer and a softer secondary layer with a tendency to higher hardness at the inner shell margin. At the hinge region the hardness is considerably higher and reflects the possibly high abrasive wear. The phosphatic brachiopod shells of *Lingula anatina* and *Discradisca stella* have laminated architecture with alternating hard and soft layers. They are harder in the center and have softer, more flexible regions at the margins.

The macroscopic crystal growth of calcite was performed in gels. The obtained crystals were investigated with scanning electron microscopy. With inert pore solutions the {104} rhombohedron is the dominating habit. Succinic acid and aspartic acid inhibit the acute steps of the calcite {104} surface. In combination with Mg^{2+} and Sr^{2+} one side divergent forms are obtained. Pore solutions containing silicic acids produce catastrophic nucleation. Crystal aggregates from calcite, aragonite, and vaterite develop. The aggregates have morphological similarities with calcites from travertines. Mg^{2+} and Sr^{2+} counteract the effect of silicic acids.

The microscopic crystal growth of the calcite {104} surface was investigated with the atomic force microscope in the presence of silicic acids. The two dimensional nucleation is enhanced. The form of the hillocks change from the additive free rhomb to lenses with increasing silicic acids concentrations. The step velocities increase from 0 ppm to 20 ppm silicic acids and decrease after 20 ppm. Therefore silicic acids possess a promoter and a inhibitor effect on calcite crystal growth. The inhibitory effect can be fitted by a Langmuir isotherm. Both effects can be fitted together with a polynomial of rank three. For supersaturation $\beta = 30$ the step velocities are constant. This means that the process follows the step pinning model.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Symbol	Erklärung
a	Größe einer Wachstumseinheit
A	Eindruckfläche
a, a_0	Aktivität einer Komponente; Aktivität im Gleichgewicht
AAM	Acrylamid, C_3H_5NO
AD, AD', AD'', AD'''	Grenz-/Schwellwerte
AFM	Rasterkraftmikroskopie
α	Effektivitätskoeffizient einer Verunreinigung (<i>impurity effectiveness coefficient</i>)
APOXS	Ammoniumperoxodisulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, Radikalbildner zur Aktivierung der Vernetzungsreaktion von AAM und BIS
a[x]	Aktivität der Komponente x
a, b	Länge und Breite eines <i>Hillocks</i>
A, B	Reagenzkonzentrationen
a, b, c	Fitting Parameter, Gitterparameter
α, β, γ	Gitterparameter
β	Übersättigung, siehe auch Anhang A.1
β, χ	Parameter
BIS	N,N'-Methylenbisacrylamid, $C_7H_{10}N_2O_2$
c[X]	Konzentration von X in mol/l
c_i	Additivkonzentration
C	Gesamtaktivität aller Spezies
%C	Menge an BIS bezogen auf die Gesamtmenge an AAM und BIS
C'	kritischer Schwellwert für die Ausfällung
d_x	Diffusionskonstante der Phase x
D_x	Diffusionskonstante des Ions x
d	tatsächliche Konstriktivität, Maß für die Anisotropie eines <i>Hillocks</i>
d_n, d_i	Konstriktivität des neutralen Gels n und der modifizierenden Komponente i
$\Delta\mu$	Chemisches Potential
E_i	Elastizität des Berkovich Indenters
e_t	Porosität
E_r	Reduzierte Elastizität
E_s	Elastizität der Probe
EBSD	Electron Back Scattering Diffraction
EDTMP	Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure)
FDM	Finite-Differenzen-Methode
$g, g_{oo}, g_{oa}, g_{ao}, g_{aa}$	Laterale Bewegung eines bereits nukleierten Kinks. Die Indizes <i>o</i> und <i>a</i> (<i>obtuse, acute</i>) stehen für die sterische Beschaffenheit des Kinks
γ_l	linear step free energy
H	Härte
i, i_a, i_o	Nukleationsrate eines Kinks (<i>acute, obtuse</i>) an einer Stufe
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
k, κ_1	Ratenkonstanten
κ_2, κ_3	Ratenkonstanten
k_B	Boltzmannkonstante; $1,380658 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$
K	Konstante
K_{sp}, LP	Löslichkeitsprodukt
l	Länge
l_{eff}	effektive Länge
L_i	Distanz zwischen Verunreinigungen
Mo.	Monate
n_1, n_2	Parameter

Symbol	Erklärung
OPA	Ätzmittel auf Aluminiumbasis
p	Spacing coefficient
P	Ausfällungsprodukt
P_{max}	Maximalkraft
PBC	Periodic Bond Chain
PKS	Nicht- oder teilpolymerisierte Kieselsäuren
ϕ	Porosität
r_c	kritischer Radius
S, S_0	Übersättigung; Formelzusammenhang in Abschnitt A.1
σ, β	Übersättigung
SI	Sättigungsindex
$t_{Q_{1/2}}$	Halbwertszeit des Quellvorgangs
T	Temperatur [K], Tortuosität
%T	Summe aus AAM und BIS
θ	Heaviside Stufenfunktion
TEMED	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, $C_6H_{16}N_2$
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, $C_4H_{11}NO_3$
v_s, v_i	Poissionverhältnis von Probe (s), bzw. Indenter (i)
Wo.	Wochen
x	Gridposition
x_0	Durchschnittsabstand
x_n	Position des n-ten Fällungsbandes

1 Einleitung

1.1 Biomineralisation

Unter Biomineralisation versteht man die biologisch kontrollierte und strukturierte Bildung von Mineralen. Sie wird unterschieden von der bioinduzierten Mineralisation, einem Abfallprodukt durch Stoffwechselfvorgänge. Es kann sich hierbei um pathologische Mineralisation wie z.B. bei der Bildung von Calciumoxalat in Gelenkknochen (Gicht) oder in den Nieren (Nierensteine) handeln. Gleichwohl gibt es auch kontrollierte biogene Mineralisate wie z.B. Knochen und Zähne, die aus Calciumphosphat (Apatit-Strukturtyp) bestehen, oder Ohrensteine, sog. Otolithe, die aus Calciumcarbonat aufgebaut sind. Des Weiteren stellen auch Schalen von Muscheln (Bivalven) und Brachiopoden carbonatische Biomineralisate dar.

Biominerale unterscheiden sich in mancherlei Hinsicht von ihren anorganischen Pendanten. Das auffälligste Merkmal sind sicherlich ihre ungewöhnlichen Morphologien, die mitunter völlig von der anorganischen Morphologie abweichen können (Dove et al., 2003) und bis heute nicht oder nur unvollständig nachgeahmt werden können. Ein weiteres Merkmal der Biominerale ist, dass sie für gewöhnlich Kompositmaterialien sind, die aus ihrem besonderen Zusammenspiel zwischen organischen Polymeren und Biomineralen herausragende Materialeigenschaften erhalten. Dieses Zusammenspiel kann auf verschiedenen hierarchischen Ebenen stattfinden. So lassen sich z.B. sog. Mesokristalle finden (Colfen und Mann, 2003) die röntgenographisch einkristallin erscheinen, aber eine Mosaik- und Domänenstruktur aufweisen, so dass sie tatsächlich Aggregate vieler kleinerer Kristallite sind.

Ein grundlegendes Konzept der Biomineralisation ist das Wachstum in einem geschlossenen Kompartiment. In diesem wird die Übersättigung und die chemische Umgebung (in Form von Additiven) gezielt gesteuert, so dass einzelne Biominerale erzeugt werden. Das Ausmaß der Kontrolle in diesem Kompartiment kann von nahezu keinerlei Steuerung bis hin zur vollständigen Kontrolle jeglicher Ionenkonzentrationen variieren, wobei mindestens über ein Element (meist ein Kation) eines solchen Kompartiments eine Steuerungsmöglichkeit von Seiten des Organismus vorliegen muss, um die Übersättigung einzustellen (Dove et al., 2003). Grundsätzlich kann man die Biomineralisation daher in Abhängigkeit ihrer Komplexität in zwei Grundtypen trennen, in die biologisch induzierte (Lowenstam, 1981) und die biologisch kontrollierte Biomineralisation (Mann, 1983).

Bei der induzierten Biomineralisation besteht eine sehr geringe Kontrolle über das gebildete Mineral. Für gewöhnlich handelt es sich um Ausscheidungsprodukte, die extrazellulär auf der Zellwand wachsen. Bei der kontrollierten Biomineralisation wird dagegen der Ort der Keimbildung und die Wachstumskinetik genauestens gesteuert.

Dadurch wird die Morphologie, die kristallographische Textur des gesamten Komposits und die endgültige Position des einzelnen Minerals vom Organismus vorgegeben. Brachiopodenschalen zeigen eine besonders hohe Kontrolle über die gebildeten Minerale (Schmahl et al., 2004a,b) und fallen somit in die zweite Kategorie der Biomineralisate.

Abb. 1.1 zeigt schematisch die Kontrollmöglichkeiten, die bisher bei Biomineralisaten festgestellt wurden. Die Einteilung ist eher willkürlich und die Grenzen zwischen den einzelnen Bereichen sind nicht immer klar voneinander trennbar, dennoch zeigt sie die Fülle der verschiedenen Aspekte des Themenbereichs ausgesprochen gut. Häufig treten mehrere der hier gezeigten Mechanismen gleichzeitig auf. Die Mechanismen der kontrollierten Biomineralisation lassen sich in drei Hauptbereiche trennen. In die strukturelle Kontrolle, also die Kontrolle des Organismus über die Mineralphase und Mineralzusammensetzung, in die räumliche Kontrolle, die den Mineralisationsort und die Kristallorientierung bestimmt. Die chemische Kontrolle beinhaltet insbesondere das Einstellen der Übersättigung sowie der gezielte Einsatz von Wachstumsinhibitoren und Wachstumsbeschleunigern.

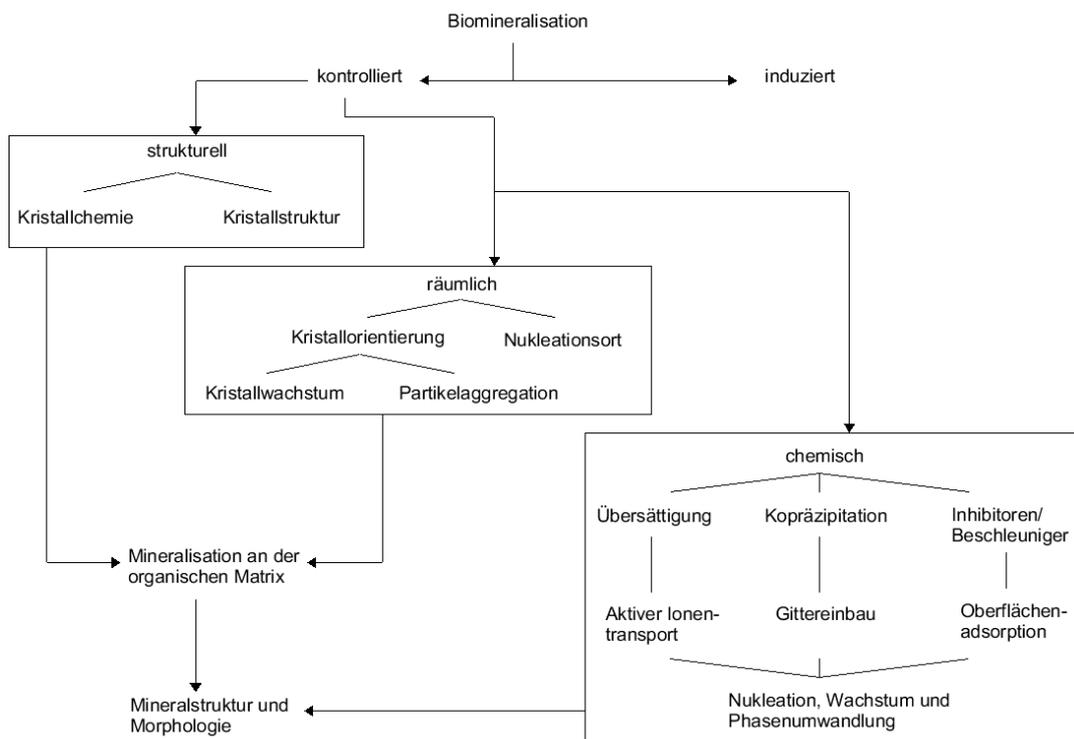


Abbildung 1.1: Schematischer Überblick über die biologische Kontrolle der Mineralisation (nach Mann, 1983)

Zielsetzung Der Vielseitigkeit der an der Biomineralisation beteiligten Prozesse (siehe Abb. 1.1) werden zwei Untersuchungsansätze zugeordnet. Zum einen wird im Rahmen dieser Arbeit der Themenkomplex Materialeigenschaften von Brachiopodenschalen, und zum anderen werden das makro- und mikroskopische Wachstumsverhalten von Calcitkristallen behandelt. Es wird also einmal die Nanohärte verschiedener Brachiopodenschalen ausgewertet und auf der anderen Seite wird der Einfluß von Kieselsäuren auf das Calcitwachstum untersucht. Den Verknüpfungspunkt beider Bereiche stellen die Biomineralisate dar. Brachiopodenschalen, zumindest die von *Megerlia truncata*, bestehen aus Calcit und enthalten Kieselsäuren in ihren Zellen. Desweiteren bestehen Steuerungsmöglichkeiten für Kieselsäuren bei Brachiopoden, da manche Larvenschalen silikatische Plättchen ausbilden ([Williams et al., 1998a](#)).

2 Grundlagen

2.1 Brachiopodenschalen

2.1.1 Aufbau

Brachiopoden sind marine, das Benthos (Meeresboden) meist sessil bewohnende Invertebraten (wirbellose Tiere), die sich durch Filtration des Planktons ernähren. Sie kommen in allen Ozeanen sowohl im Gezeitenbereich als auch im Abyssal (Tiefseeboden) vor. Sie sind seit dem frühen Kambrium geologisch nachgewiesen (Rudwick, 1959) und waren einst die dominierende benthische Lebensform. Einige der rezenten Brachiopoden stammen direkt von den frühesten Taxa ab und haben dabei nur geringfügige Änderungen erfahren wie z.B. *Lingula anatina* (Emig, 2003). Brachiopoden bauen Schalen aus Calciumphosphat und/oder Calciumcarbonat (Williams, 1997) auf, womit die Brachiopoden die allgemein anerkannte Dichotomie zwischen skelettbildendem Calciumphosphat und schalenbildendem Calciumcarbonat (Mann, 2001) eindeutig durchbrechen. Brachiopodenschalen bestehen aus einer Primärschicht (pl; *primary layer*) und einer Sekundärschicht (sl; *secondary layer*), seltener schließt sich noch eine Tertiärschicht an. Die Primärschicht ist zumeist sehr dünn (5 μm bis max. 50 μm), während die Sekundärschicht deutlich dicker ist (z.B.: 500 μm).

Brachiopodenschalen unterscheiden sich in ihrem strukturellen Aufbau deutlich von den Bivalven mit ihren Prismen- und Perlmutter-schichten. Einige Theorien bezüglich des Massenaussterbens im Perm (vor ca. 250 Ma) und des damit einhergehenden Wechsels der dominanten Benthospezies von den Brachiopoden zu den Mollusken beruhen auf eben diesen Unterschieden (Peck, 1993, und enthaltene Referenzen). Das Schutzpotential gegen Angriffe durch Fische, Bohrwürmer und andere Fressfeinde hat sich in der Effektivität dieser Angriffe z.B. durch den Einschlag eines besonders großen Meteoriten geändert und ist demnach verschoben worden (Peck, 1993). Von rezenten Brachiopoden ist bekannt, dass der evolutionäre Druck auf die meisten Populationen durch Fressfeinde relativ gering ist. Zwar gibt es einige Fische und Bohrwürmer, die sich durchaus auch von Brachiopoden ernähren, meistens ziehen diese jedoch Mollusken vor. Peck (1993) führt hierfür eine Kosten-Nutzen-Rechnung an. Auf Grund von geringerem Energiegewinn pro Zeit bei vergleichbar großem Aufwand, um die Schalen zu durchdringen, werden demnach die Mollusken zur Zielgruppe der verschiedenen Angreifer.

Brachiopodenschalen sind besonders geeignet, die Prozesse der Biomineralisation und die resultierenden Materialeigenschaften zu untersuchen (Cusack et al., 1992; Schmahl et al., 2004a; Merkel et al., 2007). Dies kann zudem korrespondierend zu den Schalen von Mollusken erfolgen. Darüber hinaus werden Brachiopoden auf Grund ih-

res langen geologischen Bestehens ausgiebig in evolutionären Systematiken (Williams et al., 1994; Williams, 1997; Williams et al., 1998a) und in Studien über das Paläoklima verwendet (Veizer et al., 1999; Bruckschen et al., 1999; Brand et al., 2003; Parkinson et al., 2005). Ein tiefgreifendes und auch grundlegend theoretisches Verständnis über den Aufbau und das Wachstum dieser Schalen ist also unabdingbar (siehe Abb. 2.2). Zur Untersuchung wurden die Brachiopoden *Megerlia truncata*, *Lingula anatina* und *Discradisca stella* herangezogen, weil diese bereits tiefgreifend untersucht wurden und somit durch Nanohärteuntersuchungen ein nutzbarer Zugewinn entsteht.

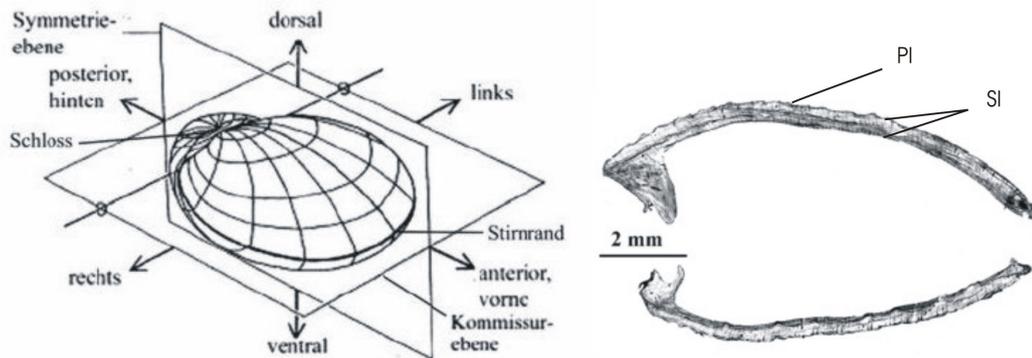


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der calcitischen Brachiopodenschale, sowie Bezeichnung der einzelnen Schalteile. PI steht für Primärschicht, SI für Sekundärschicht nach Rudwick (1970).

2.1.2 Schalenaufbau der untersuchten Brachiopoden

1. *Megerlia truncata*

Die Brachiopoden gehören zum Überstamm der Lophotrochozoen. *Megerlia truncata* wird eingeteilt in den Unterstamm der Rhynchonelliformea, die Klasse der Rhynchonellata und in die Ordnung der Terebratulida.

Die Mikrostruktur der Brachiopode *Megerlia truncata* wurde von Schmahl et al. (2004a,b); Griesshaber et al. (2005, 2007a,b) untersucht. Zum Verständnis der Nanoindentationsmessungen wird die Schale hier dennoch kurz vorgestellt. Die calcitische Schale besteht aus einer nanokristallinen Primärschicht (pl) und einer sekundären Faserschicht (sl) (siehe Abb. 2.1). Letztere enthält $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ große Kristalle in einem faserartigen Kristallverbund (siehe Abb. 2.3, (Griesshaber et al., 2007b)).

Innerhalb dieses Kristallverbunds liegen die morphologisch langen Achsen der Fasern parallel der Schalenkrümmung, während die kristallographische c-Achse senkrecht auf dieser steht (Schmahl et al., 2004b). Dies führt dazu, dass die Spaltfläche des Calcits ca. 45° aus der Ebene senkrecht zur Schale gedreht ist

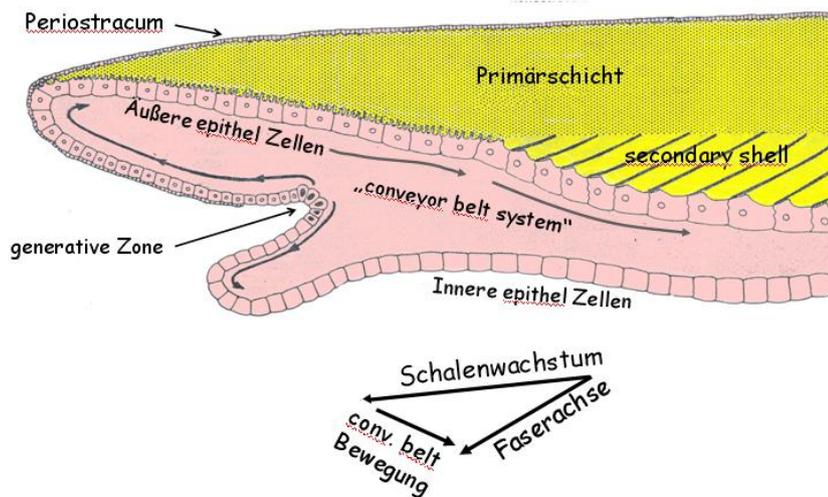


Abbildung 2.2: Schematisches Modell zum Wachstum der Brachiopodenschale. In der generativen Zone werden die äußeren Epithelzellen gebildet die um den Rand der Klappe wandern und aus denen sich die Primärschicht und die Sekundärschicht im sog. „conveyor belt system“ bildet. Nach Williams (1968)

und somit ein Spalten entlang dieser Vorzugsorientierung minimiert ist. Darüberhinaus haben benachbarte Kristalle nicht dieselbe Orientierung in den a-b-Ebenen, so dass kein kontinuierliches abspalten möglich ist. Die Primärschicht liefert daher Riss abschirmende Eigenschaften, während die Sekundärschicht als duktile Basis dient, die Risse aufteilt und ihnen dadurch die Ausbreitungsenergie nimmt (Schmahl et al., 2004b).

2. *Lingula anatina*

Lingula anatina wird eingeordnet in den Unterstamm der Linguiliformea, die Klasse der Linguolata und in die Ordnung der Linguilida.

Die Schale des phosphatischen Brachiopoden *Lingula anatina* besteht aus einer weichen Primärschicht und einer alternierend geschichteten, teils weichen und teils harten Sekundärschicht (Williams et al., 1994; Merkel et al., 2007) (siehe Abb. 2.4). Die organische Primärschicht schützt die Sekundärschicht vor dem Einsetzen der Rissbildung und stärkt den Schutz gegen Reibungsverschleiß. Die Sekundärschicht ist laminiert. Harte mineralisierte Schichtbauteile wechseln sich regelmäßig mit weichen, nicht-mineralisierten Schichten ab (Williams et al., 1998a; Williams und Cusack, 1999). Die innerste Schicht ist eine besonders Dicke mineralisierte Schicht, die so genannte *basal layer*. Die Hauptkomponente der Organik innerhalb der Schale ist β -Chitin (Williams et al., 1994), deren Fibrillen umeinander gedreht sind und die sich zu laminierten Bündeln zusammenlegen (Merkel et al., 2007). Als Mineralkomponente wurde von Lévêque et al. (2004)

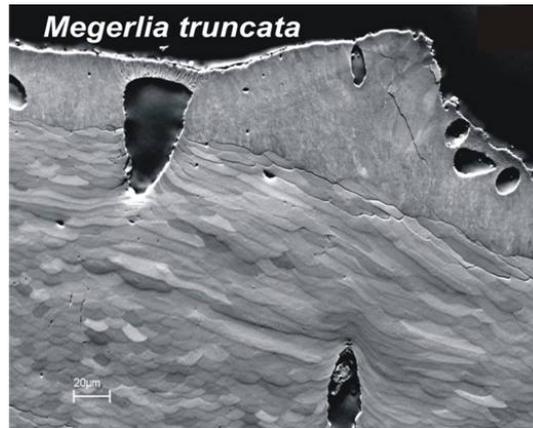


Abbildung 2.3: Nanokristalline Primärschicht von *Megerlia truncata*, sowie faserige Sekundärschicht mit längs- und quergeschnittenen Fasern.

Frankolit vermutet, ein Carbonat substituierendes Mineral mit Apatitstruktur. Die Minerale haben Kugel- und zylinderförmige Morphologien (Williams et al., 1994; Merkel et al., 2007) und liegen entlang der Chitinfasern, wobei die kristallographische c-Achse hier parallel der Faserachse und damit auch parallel der Schalenkrümmung liegt (Iwata, 1981).

3. *Discradisca stella*

Ebenso wie *Lingula anatina* wird *Discradisca stella* eingeordnet in den Unterstamm der Linguliformea, die Klasse der Lingulata und in die Ordnung der Lingulida.

Die Mikrostruktur¹ der Brachiopodenschale von *Discradisca stella* ähnelt derjenigen von *Lingula anatina* (Merkel et al., 2007). Zwei signifikante Unterschiede müssen jedoch festgehalten werden. Einmal enthält die Schale von *Discradisca* keine weichen, nicht mineralisierten Schichten. Die Schale besteht demnach aus einer elektronenoptisch kontinuierlichen mineralisierten Schicht. Organisch-anorganisch alternierende Schichten gibt es bei *Discradisca stella* nur in der dorsalen Klappe, wo sie *baculate* Schichten genannt werden (Williams et al., 1998b).

Bild 2.5 zeigt exemplarisch abgerissene Fasern (*tear-off pinnacles*) aus der Schale von *Discradisca stella*. Die abgerissenen Enden der Fasern zeigen meistens auf die Schale, anstatt statistisch verteilt zu sein. Dies deutet auf den von Fantner et al. (2005) vorgeschlagenen sog. *self-healing* Effekt hin. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass zwischen den einzelnen Fasern eine organische Komponente eingelagert ist, die im Normalzustand zu einem Knäuel verflochten ist, sich bei Dehnung entfalten kann und so die Energien absorbiert. Nachdem

¹Im Biologischen Terminus Ultrastruktur

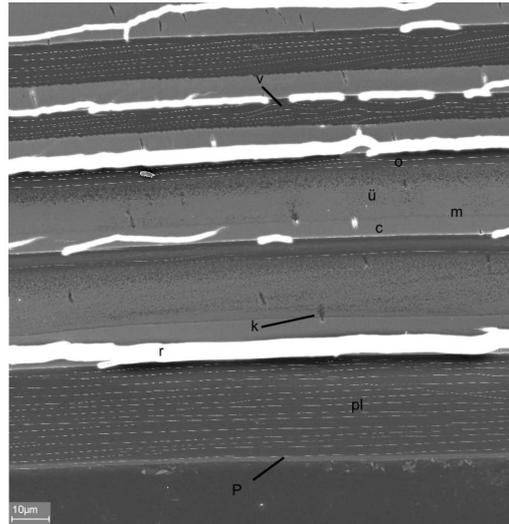


Abbildung 2.4: Primärschicht und beginnende Sekundärshcicht von *Lingula anatina*. Es sind (P) das Periostracum, (pl) die Primärschicht, (r) ein Riss, (k) ein Kanal, (c) die Kompakte mineralisierte Teilschicht der Sekundär- schicht, (m) eine organische Membran, (ü) eine Übergangsschicht und (o) die organische Teilschicht der Sekundärschicht.

die äußere Kraft abgebaut wurde, könne sich die Organik wieder zu einem Knäuel zusammenfallen und somit erneut für den Faserzusammenhalt sorgen, ohne dass der Organismus aktiv hierzu etwas beitragen muss. Dieser besondere Effekt ist prädestiniert, um das Verhalten der Faserenden zu erklären, da die nötigen Kräfte über mehrere μm agieren müssen.

Die Schale besitzt weitere energiedissipierende Eigenschaften während eines Bruchs, von denen einige bereits beschrieben wurden (Merkel et al., 2007). Die Fasern lagern sich zu Faserbündeln zusammen. Diese Faserbündel sind nun, ähnlich wie beim menschlichen Knochen, alle ca. $10 \mu\text{m}$ zu ca. 10° gegeneinander verdreht (Abb. 2.5). Diese Änderungen in der Faserorientierung führen bei einem Bruch zu ständigen Richtungsänderungen des Risses und absorbieren demnach Energie. Weiterhin wird die starke Anisotropie des Faserverbunds dadurch teilweise aufgehoben und somit ein Material geschaffen, das senkrecht zur Schale keine definitiven Vorzugsorientierung für Rissbildung besitzt.

2.1.3 Nanohärte

Biokompositmaterialien weisen für gewöhnlich einen komplexen hierarchischen Aufbau auf (Tai et al., 2007). Die einzelnen mechanischen Eigenschaften werden dabei auf jedem Level gezielt gesteuert und beeinflussen dadurch das mechanische Verhalten des gesamten Kompositmaterials auf besondere Weise (Okumura und de Gennes,

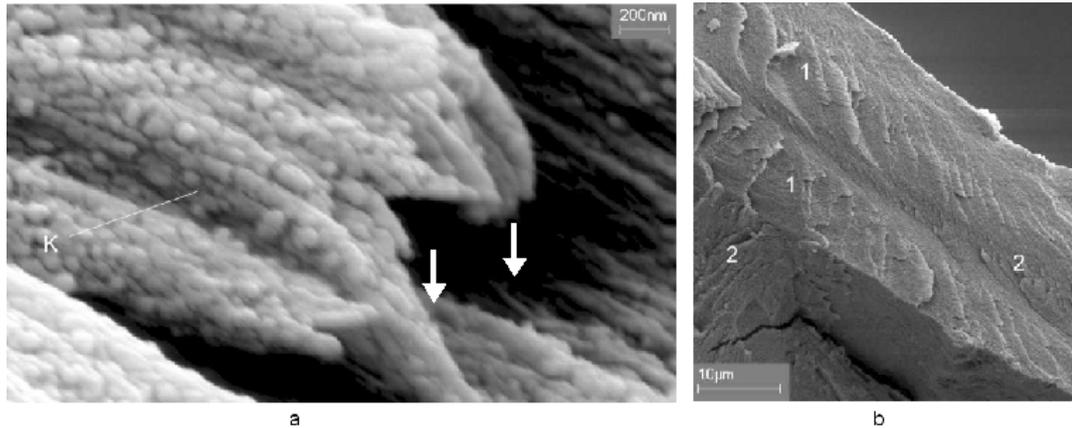


Abbildung 2.5: (a) REM Bild der tear-off pinackles der Fasern (K) innerhalb der Schale von *Lingula anatina*. Die Faserenden deuten gewöhnlich auf die Schale (angedeutet bei den weißen Pfeilen). (b) REM Aufnahme der äußeren Schale von *Discradisca stella*. Die Faserenden (1 und 2) sind gegensätzlich orientiert (siehe Text).

2001; Currey, 2005). Für Muschel- und Brachiopodenschalen wurde gezeigt, dass die Mikrostruktur einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Gesamtstrukts haben kann (Kamat et al., 2000; Schmahl et al., 2004a, 2008; Griesshaber et al., 2007a,b). Daher ist es von entscheidender Bedeutung, die mechanischen Eigenschaften durch eine lokale, hochaufgelöste Methode zu bestimmen. Solche Methoden sind z.B. die Mikroindention und die Nanoindention. Bei beiden Methoden wird die Härte durch das Eindringen einer Diamantpyramide in die zu untersuchende Oberfläche bestimmt. Mikrohärtewerte werden dann durch die aufgewandte Kraft und das Ausmessen der Eindrucksfläche berechnet, während die Nanoindention sämtliche Größen aus der Last-Weg-Kurve ableitet. Die Mikrohärtigkeit verschiedener calcitischer (Griesshaber et al., 2005, 2007b) und phosphatischer Brachiopodenschalen (Merkel et al., 2007) wurden bereits eingehend untersucht. Die Nanohärte dagegen bietet einen um ca. eine Zehnerpotenz höhere Ortsauflösung und eine um mehrere Potenzen höhere Kraftauflösung. Sie bietet sich daher ganz besonders an, um die mikrostrukturierten Schalen zu untersuchen. Bisher wurden nur zwei Brachiopodenspezies mittels dieser Technik untersucht. Dies waren eine *Terebratulina retusa* (Rhynchonellida) und eine *Novocrania anomala* (Craniida) (Perez-Huerta et al., 2007). Die Autoren ziehen aus ihren Untersuchungen das verallgemeinerte Bild, dass sessile Brachiopoden eher feste und harte Schalen aufbauen, während mobile Arten eher flexible Schalen haben. Es fehlt allerdings noch ein tiefgreifendes Verständnis der Verteilung von Härte und Elastizitätsmodul in den verschiedenen Schalenbereichen, die sich je nach äußerer Beanspruchung deutlich voneinander unterscheiden können.

Darüber hinaus wurde das Mineral Calcit selbst noch nicht eingehend mittels der Nanoindentionsmethode untersucht. Ein E-Modul-Härte Paar findet sich in der Li-

teratur (Broz et al., 2006) mit $E_{Broz} = 78,1 \pm 5,2$ GPa and $H_{Broz} = 2,21 \pm 0,16$ GPa. Die vergleichbaren Vickers (Taylor, 1949) und Knoop (Winchell, 1945) Mikrohärtel Untersuchungen lassen vermuten, dass es beim trigonalen Calcit Variationen in der Härte gibt, die von der kristallographischen Orientierung abhängig sind. Die Vickers Härte des Calcits ist 105 HV senkrecht zur optischen Achse, 145 HV parallel zur optischen Achse und 136 HV auf der rhombischen Spaltebene $\{104\}$ (Taylor, 1949). Die Zuordnung der optischen Achsen zu spezifischen Ebenen des Calcits ist dabei nicht vollständig durchführbar. Die Fläche senkrecht zur optischen Achse entspricht der $\{001\}$ Fläche, während die Fläche zonal zur optischen Achse im Prinzip eine Fläche vom Typ $\{hk0\}$ sein kann. Wahrscheinlich bezieht Taylor sich hierbei jedoch auf eine $\{110\}$ Fläche, da diese besonders häufig bei natürlich gewachsenen anorganischen Calciten vorkommt. Mögliche weitere natürlich ausgebildete Formen sind das $\{001\}$ Pinakoid, das $\{100\}$ hexagonale Prisma und das besagte $\{hk0\}$ dihexagonale Prisma. Knoop Mikrohärtel wurde von Winchell (Winchell, 1945) auf der $\{104\}$ Spaltebene zu 116 bei 0° , zu 99 bei 38° Drehung² und zu 75 bei 90° Drehung bestimmt. Winchell nutze dabei eine Kraft von 0.1 kg. Orientierungsspezifische Untersuchungen mit Vickers Mikrohärtel Indentern oder gar mit Nanoindentern sind nicht bekannt.

2.2 Calciumcarbonat

2.2.1 Kristalline Formen des Calciumcarbonats

Calciumcarbonat tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf: als a) Vaterit, b) Calcit und c) in der Hochdruck- und Hochtemperaturphase Aragonit. Der Aragonit ist unter Normalbedingungen etwas leichter löslich als der Calcit und ist im Hinblick auf biologische Bildungsbedingungen insbesondere aus dem Perlmutter bekannt. Er hat eine orthorhombische Struktur ($Pmcn$) mit einer etwas höheren Dichte als der Calcit, deshalb ist es möglich, durch Kationssubstitutionen mit Radien $> 1 \text{ \AA}$, die Aragonitstruktur zu erzwingen (Chou et al., 1988). Calcit ist die trigonale ($R\bar{3}c$) Struktur, während der Vaterit eine hexagonale ($P 6_3/mmc$) Strukturmodifikation des Calciumcarbonats ist und zumeist aus hochübersättigten Lösungen auftritt. Daneben treten noch die wasserhaltigen Phasen des $CaCO_3$ auf, zu denen der monokline Ikaite ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) und der trigonale Monohydrocalcit ($CaCO_3 \cdot H_2O$) zählen. Entsprechend der Ostwald'schen Stufenregel, die besagt, dass ein System über metastabile Zwischenstufen in das stabile System übergeht, ist Vaterite die instabilste, Aragonit die Metastabile und Calcit die stabilste Varietät des Calciumcarbonats. Eine besondere Rolle nimmt das amorphe Calciumcarbonat (ACC) ein, das als Vorstufe (*Precursorphase*) des kristallinen, insbesondere des biogenen, Calciumcarbonats gilt (Aizenberg et al., 2003; Loste und Meldrum, 2001; Weiner et al., 2003). Das ACC lässt sich durch organische Additive, wie z.B. EDTMP, durch Magnesium und durch Einfrieren bei Temperaturen unterhalb $0^\circ C$ stabilisieren (Gunther et al., 2005).

²Leider ist diese Angabe nicht weiter ausgeführt.

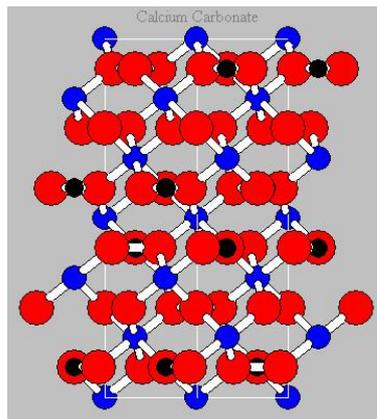


Abbildung 2.6: Strukturbild des Calcits mit Blickrichtung entlang $[110]$. Schwarz C, blau Ca^{2+} , rot O^- .

Abbildung 2.6 zeigt ein Strukturbild des Calcits. Calcit hat die in Tabelle 2.1 (Pren-[cipe et al., 2004](#)) genannten Gitterparameter. Es kann als eine entlang der Raumdiagonalen gepresste *NaCl*-Struktur angesehen werden. Eine Gleitspiegelebene verläuft entlang $[2\bar{2}1]$. Die Struktur kann mit Hilfe des Periodic Bond Chain Modells ([Hartman und Perdok, 1955a,b,c](#)) verstanden werden. Die Calcitstruktur enthält drei verschiedene *Periodic Bond Chains* ([Heijnen, 1985](#)). Diese *Periodic Bond Chains* (PBC) verlaufen entlang der $[\bar{4}41]$, $[2\bar{2}1]$ und der $[010]$ Richtungen. Das PBC Modell erklärt den $\{104\}$ Spaltrhomboeder des Calcits. Die $\{104\}$ Flächen, die diesen aufbauen, enthalten alle drei unterschiedlichen PBCs und bilden demnach F-Flächen. Dabei wird die $[\bar{4}41]$ PBC durch eine Ca-O-C-O-Ca Bindung gebildet. Sie ist die stärkste PBC in der Calcitstruktur. Die PBCs entlang $[2\bar{2}1]$ und die $[010]$ bilden die Diagonalen in der $\{104\}$ Fläche ([Astilleros et al., 2003](#)). Sie werden über eine Ca-O-Ca und wiederum über eine Ca-O-C-O-Ca Bindung mit deutlich längerer Translationsperiode gebildet ([Heijnen, 1985](#)). Letztendlich ist die PBC Darstellung eine den Gleitsystemen antidrome Beschreibung der strukturellen Eigenschaften. Bei Calcit verlaufen die Gleitsysteme entlang $\{\bar{1}08\} \langle 401 \rangle^+$, $\{104\} \langle \bar{2}01 \rangle^\pm$ und $\{\bar{1}02\} \langle 2\bar{2}1 \rangle^\pm$ ([DeBresser und Spiers, 1997](#)).

2.2.2 Calcitoberfläche

Die Calcitoberfläche besitzt in Bezug auf AFM Messungen einige Besonderheiten, die an dieser Stelle kurz erläutert werden sollen. Die Oberfläche gleicht auf Grund der Kristallsymmetrie einem Rhombus mit den Winkeln 102° und 78° . *Etch Pits*, also Ätzgruben, oder *Hillocks*, also Wachstumsinseln, die auf dieser Oberfläche durch Einwirkung einer Flüssigkeit entstehen, bilden nach Hillner ([Hillner et al., 1993](#)) stumpfe (*obtuse*) und spitze (*acute*) Stufen³ (siehe Abb. 2.7). Die elementare Stufenhöhe ist

³In der Literatur findet sich auch eine Nomenklatur die an Stelle der Indices a und o die Kürzel + für positiv oder spitz und – für negativ oder stumpf verwendet. Da es erstaunlich viele in in

Tabelle 2.1: Strukturparameter des Calcits

Parameter	Wert
a	5,0492
b	5,0492
c	17,3430
α	90
β	90
γ	120
Volumen	382,91
Z	6
Raumgruppe	R -3 c H

0,33 nm (Gratz et al., 1993). Das Wachstum findet ohne Oberflächendiffusion von Adatomen statt, d.h. Stufen wachsen ohne gegenseitige Beeinflussung, wenn sie mehr als 10 nm von einander getrennt sind (Gratz et al., 1993). Darüberhinaus ist die Wachstumskinetik unter Normalbedingungen (geschlossenes System) eine einfache Funktion der Übersättigung, ebenso wie die Keimbildung.

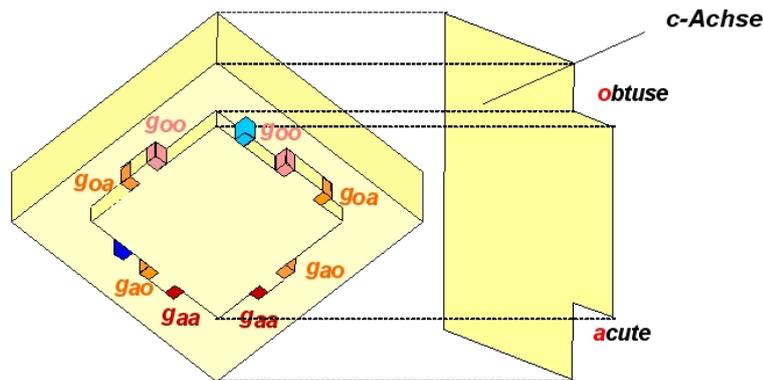


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Calcithillocks. Die einzelnen *Kinks* können auf drei verschiedene Arten determiniert sein; g_{oo} besitzen zwei *obtuse* Kanten, g_{aa} zwei *acute* Kanten, während g_{oa} und g_{ao} jeweils eine *obtuse* und eine *acute* Kante besitzen und in erster Näherung als gleichartig angesehen werden können. Dazu kommen noch zwei verschiedene *Nukleationskinks*, einer auf der *acute* und einer auf der *obtuse* Seite.

Ein *Hillock* lässt sich, wie in Abb. 2.7 gezeigt, systematisch beschreiben. Er besitzt zwei Arten von *Nucleation Kinks* und drei Arten von *Kink sites*. Eine Erläuterung des Begriffes *Kink* ist aus Abb. 2.8 ersichtlich. Die *Kinks* sind energetisch nicht gleich-

Bezug auf die Nomenklatur fehlerhafte Literatur gibt wie z.B. Teng et al. (2006) wird an dieser Stelle die offensichtlichere Variante bevorzugt.

wertig und teilen sich auf in g_{oo} , g_{oa} , g_{ao} und g_{aa} , wobei g_{oa} und g_{ao} als gleichwertig angenommen werden können. Die Calcitoberflächenstruktur ist in Abb. 2.9 gezeigt.

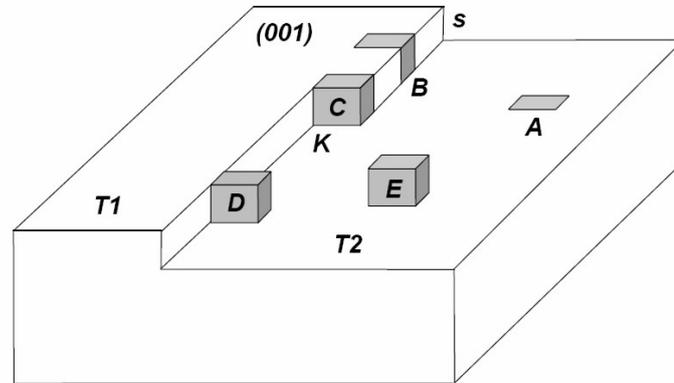


Abbildung 2.8: Representation eines Kosselkristalls zur Erläuterung verschiedener Begriffe. Zwei Terrassen T1 und T2 werden durch eine Stufe S voneinander getrennt. Die Oberfläche enthält die *Kink*-Position C, die *Nucleation Kink*-Position D, das Addatome E und die theoretischen Wachstumseinheiten A und B. Nur die *Kink*-Position C lässt die Oberflächenenergie unverändert. Aus Pina und Jordan (2009)

2.2.3 Das System $CaCl_2 - Na_2CO_3 - H_2O$

Für die makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen des Kristallwachstums von Calcit ist das Verständnis des chemischen Systems $CaCl_2 - Na_2CO_3 - H_2O$ von entscheidender Bedeutung. Zur Bestimmung der korrekten aquatischen Spezies, die bei der Reaktion von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 in Wasser entstehen, ist es aufgrund der Vielfalt der beteiligten Folgereaktionen von Vorteil, nicht von Hand die einzelnen Spezies auszurechnen, sondern sofort eine Modellierung der entsprechenden Reaktionen vorzunehmen. Dies kann mit den einschlägigen (hydrogeochemischen) Modellierungsprogrammen (PHREEQC, EQ 3/6, Chemsage, Minteq2) vorgenommen werden (Merkel und Planer-Friedrich, 2002). Dabei bietet sich das Programm PHREEQC besonders an, da mit diesem auch sehr hochkonzentrierte Lösungen (bis 6 mol/L) modelliert werden können, die für die stark übersättigten Kristallisationsexperimente in einem Gel hilfreich sein können.

2.2.4 Reaktionsverhalten des Calciumcarbonats

Nachfolgend soll ein grundlegendes Verständnis des Reaktionsverhaltens des Calciumcarbonats, insbesondere bei der Bildung aus den Salzen $CaCl_2$ und Na_2CO_3 , erarbei-

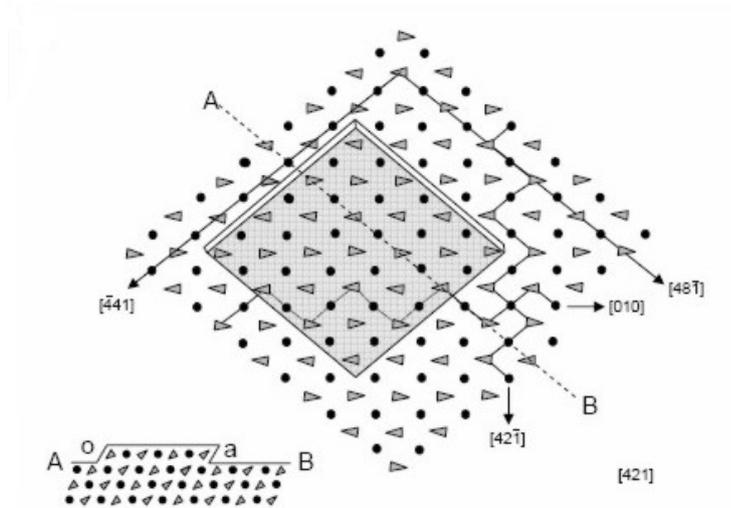
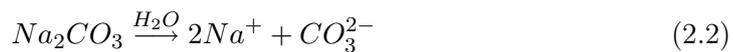


Abbildung 2.9: Struktur der Calcit (104) Oberfläche. Das Bild zeigt die Haupt-PBCs. In grau hervorgehoben ist ein *Hillock*. Im Profil sieht man die Orientierung der Carbonatgruppen an den *obtuse* und *acute* Stufen. Aus [Pina und Jordan \(2009\)](#)

tet werden, so dass die durch die Modellierung erhaltenen Ergebnisse einerseits einen Inhalt erhalten und andererseits die Zuverlässigkeit der Modellierung selbst aufgezeigt werden kann.

Die zu Grunde liegenden Reaktionen des $CaCl_2$ - Na_2CO_3 Systems bestehen einmal in den Lösungsreaktionen der Edukte $CaCl_2$ und Na_2CO_3 und zum anderen in der eigentlichen Fällungsreaktion des Calcits. Für die Lösungsreaktionen gilt:



wobei bei Gleichung 2.2 aus dem Carbonation neue Gleichgewichtsreaktionen abzuleiten sind. Dabei zeigt das Carbonation zum Hydrogencarbonat (2.3), bzw. zur Kohlensäure(2.4), basische Wirkung:



Die Rückreaktion von Gleichung 2.4 hat eine Gleichgewichtskonstante von $K_{a1} = 10^{-6,35}$ und für die Rückreaktion von Gleichung 2.3 gilt $K_{a2} = 10^{-10,3}$. Ein häufiger

Fehler besteht darin, zu einem K- oder pK-Wert nicht die Reaktionsrichtung anzugeben. Daher wird an dieser Stelle das Massenwirkungsgesetz für K_{a1} angegeben, das für K_{a2} entsprechend zu definieren ist:

$$K_{a1} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rueck}}} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} \quad (2.5)$$

Geht man nun davon aus, dass man ein geschlossenes System hat (was im allgemeinen nicht zutrifft), führt dies zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes nach dem Prinzip von Henry Le Chatelier. Man erhält somit eine Erniedrigung des pH-Werts. Man kann für dieses System die Gesamtaktivität C aller Carbonathaltigen aquatischen Spezies angeben:

$$C = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2.6)$$

Mit Gleichung 2.6 werden einige Vereinfachungen vorgenommen, die das System anschaulicher und insbesondere analytisch berechenbar werden lassen. Diese Vereinfachungen sind bei der verwandten (numerischen) Modellierungssoftware PHREEQC, die in Abschnitt 2.2.3 genutzt wurde, selbstverständlich nicht integriert. Dabei handelt es sich im besonderen um das gelöste $CO_2(g)$, das vernachlässigt wird. Mit Gleichung 2.6 und

$$[H_2CO_3] = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{K_{a1}K_{a2}} \quad (2.7)$$

lassen sich nun die relativen Aktivitäten der einzelnen Komponenten aus den betrachteten Gleichungen 2.3 und 2.4 in Abhängigkeit vom pH-Wert wie folgt berechnen:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{C} = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + 1} \quad (2.8)$$

$$\frac{[HCO_3^-]}{C} = \frac{1}{\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} + 1} \quad (2.9)$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{C} = \frac{1}{\frac{K_{a1}K_{a2}}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} + 1} \quad (2.10)$$

Aus diesen Gleichungssystemen kann man nun ein einfaches Modell für die in dem vorgegebenen System vorliegenden chemischen Spezies darstellen.

In der Kohlensäurechemie wird nun in gebundene und freie Kohlensäure unterschieden. Freie Kohlensäure ist $CO_{2(aq)}$ und $H_2CO_{3(aq)}$, während gebundene Kohlensäure HCO_3^- und CO_3^{2-} ist. Experimente bei pH 10,5 haben also 50% HCO_3^- und 50% CO_3^{2-} Ionen vorliegen, während der Anteil freier Kohlensäure vernachlässigbar gering ist.

Abbildung 2.10 zeigt die normierten Konzentrationen der einzelnen Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Datenpunkte wurden entsprechend des vorgestellten

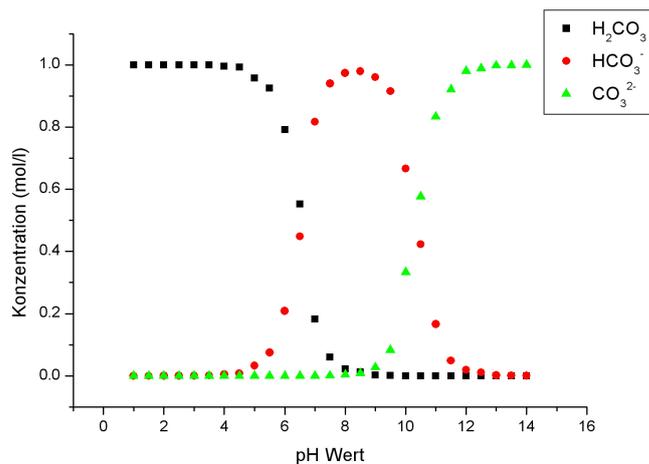


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der Carbonatspezies vom pH-Wert entsprechend des oben aufgezeigten Formelapparats.

Modells berechnet. [Chou et al. \(1988\)](#) haben gezeigt, dass sich Calcit bei einem pH-Wert $< 3,5$ auflöst, bei einem pH-Wert zwischen $3,5$ und $7,8$ stabil ist und ab einem pH-wert von $> 7,8$ die Ausfällung von Calcit in aquatischen Systemen bevorzugt ist. Niedrige pH-Werte ($\text{pH} < 4$) führen zudem zu einem Ausgasen von $\text{CO}_2(g)$ aus der Lösung. Diese Angaben gelten für ein offenes System. Die Daten von [Chou et al. \(1988\)](#) stimmen mit dem vorgestellten Modell gut überein.

2.2.5 Calciumcarbonat in der Industrie

Calciumcarbonat hat viele verschiedene Anwendungen. Als wohl bekannteste Beispiele wird CaCO_3 als Baustoff und als (natürliches) Weißpigment eingesetzt. Es wird im Gegensatz zu dem synthetischen Titandioxid, z.B. in hochwertigem Papier zur Farbgebung und zur Stabilisierung genutzt. Darüberhinaus werden feine Calciumcarbonat Mehle in Klebstoffen, Plasticsolen, Beton, Reinigern, Gläsern und für Tinten eingesetzt. Auch bei Anstrichfarben, Verputzen, Dichtungsmassen, Harzen und in der Kautschuk Herstellung kommt es zum Einsatz. Ebenso als Bindemittel sowie bei der PVC Herstellung. Da es ein für den Menschen unschädliches Material ist wird es auch als Lebensmitteladditiv (E-170), als farbgebender Zusatz in Zahnpflegemitteln und zur Wasseraufbereitung herangezogen. Das Calciumcarbonat ist damit ein Material des täglichen Lebens, das zumeist in Pulverform als Füllstoff genutzt wird. Eine weitere technische Anwendung im Außenbereich ist die Einbettung von Calciumcarbonat in PVC-Fensterrahmen, wo es neben der Farbgebung, dem Brandschutz dienlich ist.

2.3 Liesegang-Ringe

Raphael Eduard Liesegang beschrieb 1898 erstmalig räumlich-periodisch auftretende Ausfällungsprozesse, die heutzutage als Reaktions-Diffusionssysteme bezeichnet werden (Droz, 2000). Muster dieser Art werden gebildet, wenn sich ein Elektrolyt A^+B^- durch ein Diffusionsmedium ausbreitet, welches selbst einen zweiten, inneren Elektrolyt C^+D^- enthält (sog. Ein-Diffusions-Versuch) und sich innerhalb des Mediums die Phase AD oder BC bildet. Weitaus seltener kommt es vor, dass sich beide Phasen bilden. Die periodisch auftretenden Fällungszonen folgen dabei dem *time-law*, dem *width-law* (Pillai et al., 1980; George et al., 2003) und dem *spacing-law* (Antal et al., 1998; George und Varghese, 2005). Das *spacing-law* beschreibt dabei die Position eines Fällungsbandes entsprechend der Formel:

$$x_{(n+1)} = (1 + p) * x_n \quad (2.11)$$

wobei x_n die Position des n-ten Fällungsbandes ist und p der sog. *spacing-coefficient*. Obwohl das Phänomen seit langem bekannt ist und eine reichhaltige Zahl an Theorien zu diesem Thema existieren, sind noch viele Fragen weitgehend ungeklärt (Izsak und Lagzi, 2005; Bena et al., 2005a; Lagzi und Izsak, 2003; Koza, 2003; George und Varghese, 2002). Zu diesen Fragen zählen das Auftreten von einzelnen Partikeln zwischen den Fällungsbändern, das *reverse-spacing* Phänomen und die Bildung von Doppelbändern (Bena et al., 2005a,b; George und Varghese, 2005; Droz, 2000; Cabarcos et al., 1996). Alle diese Phänomene haben gemein, dass sie das gewöhnliche Liesegang Muster variieren. Gezielte Variationen dieses Musters lassen sich unter anderem durch das Anlegen eines elektrischen Feldes erzeugen, welches die Diffusionskoeffizienten der Ionen verändert (Bena et al., 2005b; Al-Ghoul und Sultan, 2003; Lagzi und Izsak, 2003).

Ein weiteres Phänomen, das in Doppeldiffusionssystemen, also Systemen in denen von beiden Seiten Ionen durch das Gel diffundieren, auftritt, ist das zeitnahe Ausfällen zweier Fällungsprodukte AD und BC (Gobel et al., 2004; Zhang et al., 2006). In Elektrolyt freien Gelen tritt für gewöhnlich nur ein breites, mehr oder weniger zentrales, Fällungsband auf. Liesegang-Ringe treten normalerweise nur auf, wenn die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Reagenzien deutlich unterschiedlich sind, oder wenn die Ausgangskonzentrationen stark verschieden gewählt werden (Kuo et al., 1997). Selbst ein elektrisches Feld kann die Bildung von Liesegang-Ringen nicht induzieren, da das Feld immer die Diffusionskonstanten beider Ionen modifiziert.

Reaktions-Diffusionsgleichungen werden zumeist als lineare, partielle Differentialgleichungen zweiten Grades dargestellt. Ein allgemein bekanntes Beispiel für eine solche Ratengleichung ist die zyklische Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (Petrov et al., 1997). Beispiele sind auch die Gleichungen 3.3 bis 3.6 in Abschnitt 3.1.4.

2.4 Kieselsäuren

2.4.1 Relevanz der Kieselsäuren

Nicht- oder teilpolymerisierte Kieselsäuren (PKS) findet sich in der Natur in nahezu jedem wässrigen Medium, meist in geringen Konzentrationen. Flüsse haben für gewöhnlich 5 - 35 ppm PKS, Meerwasser 5 - 15 ppm (Iler, 1979). PKS wird im Meer beständig durch Plankton (Diatomeen, Radiolarien) abgebaut und durch die Verwitterung von Silikatgesteinen, wie z.B. Granit dem Meerwasser hinzugeführt. PKS reagiert stark mit divalenten Kationen, die das Löslichkeitsprodukt der Oligomere im allgemeinen deutlich herabsetzen. Kieselsäuren sind in allen Organismen präsent und stark beteiligt an der Biomineralisation. Bei Diatomeen bilden sie das Außenskelett, bei Pflanzen wirken sie als Fungizid und können bis zu 25% des Trockengewichts ausmachen (Mann, 2001), bei $CaCO_3$ abscheidenden Organismen ist eine direkte Beteiligung im chemischen Umfeld des Kristallisationsvorganges gegeben, da die Kieselsäuren im extrapallialen Raum vorkommen (Henriksen et al., 2004). Darüberhinaus kommen monomere, oligomere und polymere Formen der Kieselsäure in nahezu jedem biologischen Mineralisationsystem vor (Perry und Keeling-Tucker, 1998). Zum emulieren solcher Systeme sind Silicagele geeignet, da man mit diesen biomorphe Kristallformen synthetisieren kann, wenn die Porenlösung einen pH von 10.5 aufweist, da dann Kieselsäuren vorliegen (Garcia-Ruiz, 1998; Lakshminarayanan und Valiyaveetil, 2003). Allerdings ist der Einfluss der Orthokieselsäure ($Si(OH)_4$) und der anderen PKS auf das Kristallwachstum von Calcit und auch anderer Minerale nicht gelöst (Imai et al., 2003). Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass den Kieselsäuren bisher keine spezifischen Wirkmechanismen z.B. mit Proteinen zugeordnet werden konnten (Perry und Keeling-Tucker, 1998), wenngleich bereits Frustuline, HEPs und Silaffine als aktive Proteine identifiziert werden konnten (Mann, 2001) und mögliche aktive Endgruppen wie z.B. Lysin diskutiert werden (Patwardhan et al., 2001). Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit wird daher die Wirkung von Kieselsäurespezies auf das Kristallwachstum von Calcit sein.

2.4.2 Formen der Kieselsäuren

In gelöster Form kommt Silizium als Orthokieselsäure ($Si(OH)_4$) und PKS vor. Solange die Konzentration der PKS gering ist ($< 2 \times 10^{-3} M$) bleibt diese in gelöster Form vorliegen (Mann, 2001). Bei höheren Konzentrationen polymerisiert die Kieselsäure rapide zu schweren Polykieselsäuren mit Molekulargewichten bis $100000 \times SiO_2$, Partikelgrößen bis 50 Å. Weitere Grade der Polymerisation sind kolloide Silicaverbindungen (Molekulargewicht ab $100000 \times SiO_2$) und letztendlich Silica-Sole. Inwiefern Kieselsäurepolymere geringen Vernetzungsgrades als löslich bezeichnet werden, ist eine Frage der Definition, die für gewöhnlich über die Permeabilität der Polymere durch eine definierte Dialysemembran gelöst wird. Die oben aufgeführte quasi willkürliche Grenze bezieht sich auf die generelle Beobachtung, dass unterhalb dieser Oligomergrenze mehr als 50% der Si-Atome in Form von PKS auftreten (Iler, 1979). Zum PKS zählen also neben der eigentlichen Orthokieselsäure auch noch Dikieselsäure, Trikie-

selsäure sowie zyklische Kieselsäuren. Mit steigendem pH nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure deutlich zu. Ab einem pH von 10,7 steigt die Löslichkeit enorm an, da die gelösten Monomeren Kieselsäuren zu ionischen Spezies transformiert werden und sich somit das Le Chatelier Gleichgewicht deutlich verschiebt (Iler, 1979).

3 Methoden und Experimente

3.1 Methoden

3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen wurden an verschiedenen Präparaten durchgeführt. Es wurden zwei Mikroskope unterschiedlichen Typs verwendet. Einmal ein REM des Typs DSM 960A und zum anderen ein REM des Typs JEOL JSM-6500F. Dieses war mit einem EDX Detektor (OXFORD ISIS) zur chemischen Charakterisierung und einem EBSD System (HKL Technology Channel 5 System) zur Bestimmung von Texturen ausgestattet.

Für die REM-Analysen wurden von den vorgesehenen Präparaten 100 μm dicke Dünnschliffe angefertigt. Die Endpolitur wurde mit OPA, einem auf Tonerde basierendem Poliermittel mit Korngrößen von 0,02 μm , durchgeführt. Die alternative Präparation bestand in der Goldbesputterung von Bruchstücken der Proben. REM Aufnahmen wurden in der Regel mit einer Spannung von 4 kV bis 16 kV und einem Strom von 10 mA durchgeführt.

3.1.2 Nanoindentation

Nanoindentationsmessungen wurden an einem MTS Nanoindenter SA2 (Oak Ridge, TS, Standort Stuttgart MPI für Metallforschung) mit einer spezifizierten Genauigkeit von $\pm 0,01$ GPa durchgeführt. Die Eindringtiefe wurde auf 300 nm festgesetzt, daher war die Ortsauflösung ca. 3 μm . Die Eindringkraft wurde für 30 s aufrechterhalten. Alle Messungen waren Weg-gesteuert mit einer Belastungsrate von 0,2 s^{-1} . Das MTS benutzt einen pyramidalen Berkovich Indenter, dessen Indentergeometrie umgerechnet das gleiche Verhältnis zwischen Fläche und Eindringtiefe besitzt wie ein Vickers Indenter (Fischer-Cripps, 2000).

Die einzelnen Werte für die Härte und das Elastizitätsmodul wurden entsprechend der nachfolgenden Gleichungen berechnet (Oliver und Pharr, 1992):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (3.1)$$

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.2)$$

Es sind A die Eindringfläche, P_{\max} die maximale angelegte Kraft, $E_i = 1141$ GPa die Elastizität des Berkovich Indenters, E_s die Elastizität der Probe und E_r die reduzierte Elastizität. ν_i und ν_s sind die Poissionzahlen des Indenters und der Probe. Als

Poissionzahl der Probe wurde 0.3 angenommen. Nach den Nanoindentationsmessungen wurden die Proben mit Lichtmikroskopie betrachtet, so dass die exakte Position eines jeden Indents nachverfolgt werden konnte.

3.1.3 Mikroramanspektroskopie

Ein Mikroramanspektroskop des Typs WiTec alpha 300 R wurde eingesetzt um die Verteilung der Polymerkomponenten der Gele in den gewachsenen Calcitkristallen zu untersuchen. Hierfür wurden unbedeckte Dünnschliffe angefertigt. Die charakteristischen Wellenzahlen der AAM Polymerbänder liegen zwischen $2830\text{-}3005\text{ cm}^{-1}$ und $3040\text{-}3090\text{ cm}^{-1}$. Die von Calcit liegen bei 1085 cm^{-1} und 285 cm^{-1} (siehe Abb. 3.1).

3.1.4 FDM Simulation

Numerische Simulationsrechnungen mit der Finite-Differenzen-Methode wurden mit einem selbstgeschriebenen Code durchgeführt, um das Auftreten der Liesegang-Ringe in einem zwei-dimensionalen Reaktions-Diffusions-System mit gleichartigen Ausgangskonzentrationen und Diffusionskonstanten zu verifizieren (vergleiche Abschnitt 4.2). Hierbei wurde das sukzessive Verhalten der chemischen Reaktionen $A_{\text{aq}}^+ + D_{\text{aq}}^- \rightleftharpoons AD_{\text{aq}}$ und $AD_{\text{aq}} \rightarrow P_{\text{fest}}$ simuliert. Wobei A_{aq}^+ und D_{aq}^- für Ca^{2+} und CO_3^{2-} stehen und P_{fest} den ausgefällten Festkörper beschreibt. Die intermediäre Phase AD_{aq} wird angenommen, da es zum Einen sehr wahrscheinlich ist, dass biologisch gebildete Calciumcarbonate über eine amorphe Vorläuferphase (*precursor*) entstehen (Gunther et al., 2005; Aizenberg et al., 2003) und zum Anderen eine Solkoagulation ebenfalls den wahrscheinlichsten Kristallwachstumsmechanismus in Gelen darstellt (George und Varghese, 2002). Das den FDM Simulationen zu Grunde gelegte Gleichungssystem lautet:

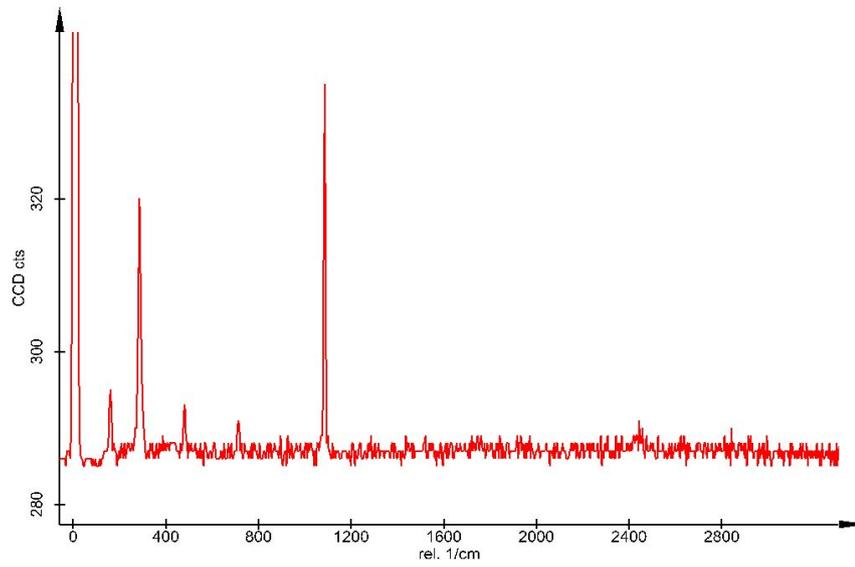
$$\frac{\partial c[A]}{\partial t} = d_A \frac{\partial c[A]}{\partial x^2} - kc[AD] \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c[D]}{\partial t} = d_D \frac{\partial c[D]}{\partial x^2} - kc[AD] \quad (3.4)$$

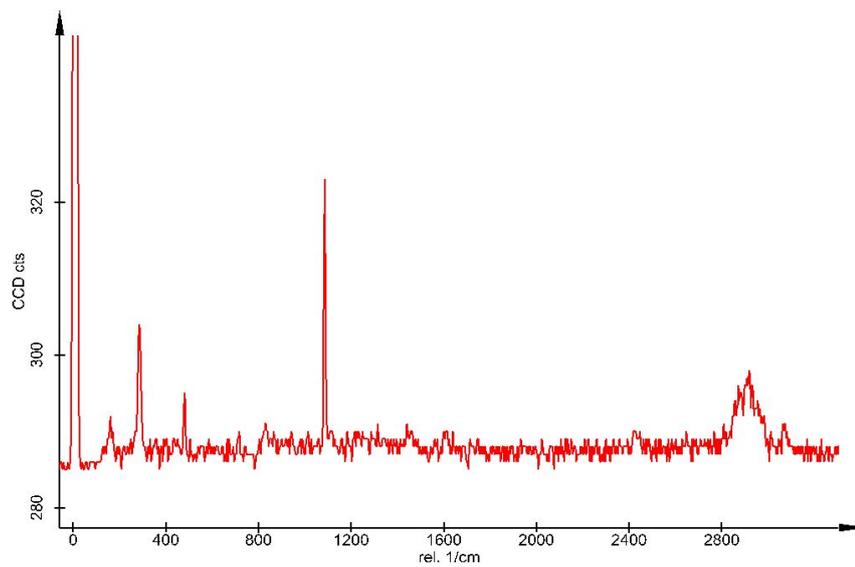
$$\frac{\partial c[AD]}{\partial t} = d_{AD} \frac{\partial c[AD]}{\partial x^2} + kc[AD] - \frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \kappa_1 \theta(c[AD] - AD') c[AD] + \kappa_2 c[AD] P \theta(c[AD] - AD'') - \kappa_3 c[AD] P \theta(AD''' - c[AD]) \quad (3.6)$$

Es sind hierbei $c[A]$, $c[D]$ und $c[AD]$ die Konzentrationen (in mol/l) der gelösten Komponenten. P ist der Masseanteil der gefällten Substanz, k , κ_1 , κ_2 und κ_3 sind die zu parametrisierenden Ratenkonstanten. d_x ist der Diffusionskoeffizient der Phase x . θ ist die Heaviside Stufenfunktion. Sie ist 0, wenn das Argument in den Klammer kleiner oder gleich 0 ist und 1, wenn das Argument größer als 0 ist. Insofern muss eine



(a)



(b)

Abbildung 3.1: (a) Ramanspektrogramm des Calcits und (b) Ramanspektrogramm von in Calcit eingeschlossenem Acrylamid.

kritische Konzentration überwunden werden, bevor die Keimbildung einsetzt. Dieses Modell verbietet eine Cluster-Cluster Aggregation wie sie bei Cölfen und Mann gefordert wird (Colfen und Mann, 2003) und geht davon aus, dass mesoskopische Partikel unbeweglich in der Gelstruktur vorliegen (Kuo et al., 1997). Die Simulation erlaubt Keimbildung, Wachstum und Auflösung nur wenn die entsprechenden Schwellwerte (AD' , AD'' , AD''') über-, bzw. unterschritten werden.

Als Randbedingungen werden die Reservoirre der Reagenzien AB und CD als infinit angenommen. Weiterhin werden die Elektrolyten B_{aq}^- und C_{aq}^+ in Bezug auf die Bildung von Liesegang-Ringen vernachlässigt, ebenso der pH-Wert der Lösung. Die Simulation folgt einem Euler Algorithmus. Die Parametrisierung war wie folgt:

$\kappa_1 = 0,02$, $\kappa_2 = 0,8$, $\kappa_3 = 0,8$, $A = 10$, $B = 10$, $AD' = 0,001$, $AD'' = 0,0001$, $AD''' = 0,00001$, $d_{Ca} = 0,1 - 0,3$ und $d_{HCO_3} = 0,3 - 0,8$ Die virtuelle Auflösungsrate der Saatmaterialien wurde an den Gridpositionen $x = 25$ und $x = 50$ entsprechend $0,9 \times AD'''$ gesetzt.

3.1.5 Acrylamid Gele

Gelherstellung Polyacrylamidgele erhält man generell, indem man eine Lösung aus Acrylamid (AAM) mit einem *cross-linker* Monomer (N,N'-Methylbisacrylamid, BIS) kovalent vernetzt. Das vernetzende Monomer ist bei den Hydrogelen für den Zusammenhalt der Struktur verantwortlich. Den Zusammenhalt kann man z.B. mit Natriumhypochlorid aufbrechen und das Gel dadurch wieder auflösen. Die Gelherstellung verläuft über eine katalysierte Radikalreaktion. Hierbei stellt N,N,N,N-Tetramethyl-ethylendiamin (TEMED) den Katalysator und gelöstes Ammoniumperoxodisulfat (ApoxS) das Radikal dar (Grassmann et al., 2002). Die Herstellung sollte möglichst unter Luftabschluß und minimalem Umrühren durchgeführt werden, da sich Sauerstoff nachteilig auf die Gelierung auswirkt. Der durch das Lösungsmittel „Wasser“ hervorgerufene Meniskus am Reagenzglasrand kann z.B. durch das Überlegen einer Schicht N-Butanol gesättigten Wassers verhindert werden. Dies hat zudem den Vorteil, dass der Sauerstoffaustausch während der Gelierung unterbunden wird.

Die Charakterisierung der Porengröße der Gele wird üblicherweise über zwei Parameter beschrieben, zum einen den totalen Anteil an Festkörper innerhalb des Gels (%T) und zum anderen durch das Verhältnis von cross-linker zu Acrylamid (%C). %T ist die Summe aus den Einwaagen von AAM und BIS in Lösung ausgedrückt als %w/v (*weight per volume*). %C ist die Menge an BIS bezogen auf die Gesamtmenge an AAM und BIS. Die nachfolgenden Formeln drücken diesen Sachverhalt aus:

$$\%T = \frac{g(AAM + BIS)}{100ml} * 100 \quad (3.7)$$

$$\%C = \frac{g(BIS)}{G(AAM + BIS)} * 100 \quad (3.8)$$

Die Herstellung der Gelpräparate wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt, die jedoch alle auf einer grundlegenden Methode beruhen. Hierbei handelt es

sich um die in der Gel-Elektrophorese allgemein übliche Art der Herstellung eines Polyacrylamidgels. Das grundlegende Rezept für dieses Gel lautet:

Die Reagenzien aus Tabelle 3.1 werden in Gesamtgewicht \times 24 Milliliter Wasser gegeben. Danach wird ein wenig N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TEMED, min. 1 Tropfen pro 100ml) hinzugegeben (siehe auch (Grassmann et al., 2002)). Die Lösungen benötigen je nach BIS/ApoxS zu AAM Verhältnis 1 - 60 Minuten für die Polymerisation. Neben den Ingredienzien haben auch die Versuchsparameter während der Polymerisation einen erheblichen Einfluss auf die Porenform und -größe und müssen daher konstant gehalten werden.

Tabelle 3.1: Rezept für AAM Gele

Massenprozent	Reagenzie
~ 95 Gew.-%	Acrylamid (AAM),
~ 2,5 Gew.-%	N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS),
~ 2,5 Gew.-%	Ammoniumperoxodisulfat (ApoxS),

Gelreinigung Zur Beseitigung der Polymerisationshilfsmittel und zur Definition des chemischen Verhaltens von möglichen nicht verknüpften Endgruppen der Polymere innerhalb des Gels wurden die Gele mit TRIS-HCl (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, mit HCl auf pH 8,3 eingestellt) für 1-3 Tage gewaschen, wobei der Puffer alle 24h erneuert wurde. Die Gele wurden bei Raumtemperatur gelagert.

Gelcharakterisierung Die Prüfung der Gele erfolgte einerseits makroskopisch und andererseits mit physikalischen Charakterisierungsmethoden. Die makroskopische Prüfung der Gele erfolgte dabei meist optisch, obwohl die Konsistenz des Gels auch durch vorsichtiges Betasten (bei entsprechender Geometrie) unter Flüssigkeit einen gewissen Vergleich zu vorangegangenen Erfahrungen erlaubt. Die visuelle Prüfung zeigt, ob Einwaagefehler, mangelnde Durchmischung oder mangelnder Luftabschluß während des Polymerisierungsvorgangs zu einer verminderten Festigkeit des Gesamtgels - viskose, klebrige oder zerfließende Ränder - oder zu groben Inhomogenitäten - feste Stellen neben flüssigen - geführt haben.

Unter den physikalischen Charakterisierungsmethoden ist insbesondere die Quellungsmessung als geeignete und leicht zugängliche Methode zu nennen (Qu et al., 1999). Die Quellung ist das Vermögen eines Festkörpers, unter Volumen und Gewichtsvergrößerung, Flüssigkeit aufzunehmen. Diese Methode beruht auf der Bestimmung der Porosität des Gels. Die Porosität ϕ ist definiert als:

$$\phi = \frac{V_{Poren}}{V_{Gesamt}} \quad (3.9)$$

Dabei gilt die IUPAC Klassifizierung nach der Materialien entsprechend der Größe ihrer Poren eingeteilt werden¹:

Tabelle 3.2: IUPAC Klassifizierung von porösen Materialien

Bezeichnung	Definition
mikroporös	Poren < 2 nm
mesoporös	Porengröße zwischen 2 und 50 nm
makroporös	Poren > 50 nm

Mit Porengrößen von wenigen Nanometern (Charlignet et al., 1997) liegen die gewöhnlichen Acrylamidgele somit im Bereich der mesoporösen Materialien. Die Porengröße ist von der Form und Größe der Makromoleküle und von ihrem Vernetzungsgrad abhängig. Die Quellmessung kann dabei relativ schnell einfache Ergebnisse aufzeigen, so können z.B. Lineare und 2D-vernetzte Makromoleküle unbegrenzt quellen und gehen in Lösung, während 3D-vernetzte Makromoleküle eine begrenzte Quellfähigkeit zeigen.

Neben der reinen Porositätsmessung kann auch der zeitliche Verlauf des Quellgrades (Quellgeschwindigkeit) Aussagen über den Vernetzungsgrad, die Porengröße und das mittlere Molekulargewicht des Gels liefern. Als charakteristische Größe kann z.B. die Halbwertszeit des Quellvorgangs $t_{Q_{1/2}}$ gewertet werden. Gleiche Halbwertszeiten und Quellgrade für gleich hergestellte Polymerisate lassen dabei auf gleiche Eigenschaften und Porenvolumina schließen. Auf diese Weise wird ein einfaches Reproduzierbarkeitskriterium erhalten. Es ist selbsterklärend, dass kleinere Halbwertszeiten dabei einem niedrigeren Vernetzungsgrad und demnach einem größeren Porenvolumen entsprechen. Gemäß Charlignet (Charlignet et al., 1997) ist der Porendurchmesser eines Standard AAM Gels $1 \mu\text{m}$.

Versuchsdauer Die Experimente wurden in U-Röhren durchgeführt (Abb. 3.2). Die Länge des horizontalen Rohrs war 28 cm (Langzeitexperimente, 6 Monate), 14 cm (Kurzzeitexperimente, 2 Wochen), oder 8 cm (4-Tage Experimente), die der vertikalen 12 cm. Der Durchmesser der Rohre betrug 9 mm, demnach war das Volumen der Reagenzien auf 8 ml beschränkt.

3.1.6 Silica Gele

Gelherstellung Silica Gele entstehen aus der Polymerisation von gelöstem Na_2SiO_3 . Die Polymerisationsreaktion wird dabei durch ansäuern der neutralen Lösung erzielt. Die Polymerisation kann in vertretbaren Zeiträumen entweder bei pH 5,5 oder bei pH 10,5 durchgeführt werden. Bei ersterem wird eine vorgegebene Menge an HCl mit Na_2SiO_3 titriert bis der pH eingestellt ist. Danach verbleiben wenige Minuten, um die Lösung in das U-Rohr zu füllen und abzudecken. Die Gelherstellung bei hohem pH

¹Siehe hierzu auch www.iupac.de

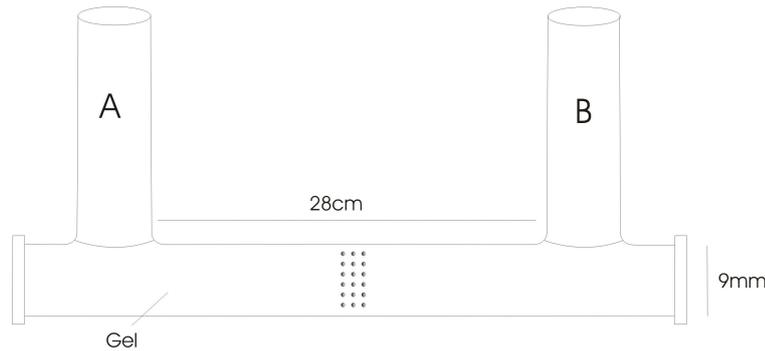


Abbildung 3.2: Schematischer Versuchsaufbau eines Kristallisationsversuches in einem Gel.

erfolgt analog. In diesem Fall wird Na_2SiO_3 mit HCl titriert (Henisch, 1988b; Prieto et al., 1989; Fernandez-Diaz et al., 1996).

Auf Grund der geringen Anzahl der Gelkomponenten müssen Silica Gele im Vergleich zu Acrylamid Gelen als chemisch deutlich reiner betrachtet werden. Bei pH 10,5 Gelen ist die Polymerisationsreaktion unvollständig und Kieselsäuren kommen in der Porenlösung vor (priv. comm. Carlos Pina).

3.1.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde an zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. Das in München zur Verfügung stehende AFM ist ein im *contact-mode* arbeitendes hydrothermales Rasterkraftmikroskop (Higgins et al., 1998) das Drücke bis 5000 KPa und Temperaturen bis 120 °C (Dauerbetrieb) zulässt. Für die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse ist insbesondere wichtig, dass dieses AFM einen konstanten gravimetrisch eingestellten Durchfluss der Lösung erlaubt. Es stellt ein thermodynamisch geschlossenes System dar. Desweiteren wurde ein Digital Instruments Multimode AFM genutzt (Veeco Instruments, GmbH), das mit einer kommerziellen Fluidzelle ausgestattet ist. Dieses AFM stellt ein fast geschlossenes System dar, da über den gesamten Versuchsverlauf eine ca. 2 mm² große Oberfläche der Versuchslösung der Umgebungsluft ausgesetzt ist.

Bei beiden AFMs wurden unbeschichtete Silicium Cantilever (*integrated tip*; Federkonstante 0,1-0,3 N/m) eingesetzt. Die Kraft die der Tip auf die Oberfläche ausübte wurde unter 1 nN gehalten. Die Frequenz mit der der Tip die gleiche Oberflächenstelle passiert ist zudem sehr gering, so dass ein Überschreiten der Ehrlich-Schwoebel Barriere (McEvoy et al., 2006) eindeutig auszuschließen ist. Die Ehrlich-Schwoebel Barriere stellt ein Maß für den Einfluß des Tips auf die zu messende Oberfläche dar. Wird sie überschritten, dann bilden sich bei Calcit *Nucleation Kinks* die zu einer beschleunigten Wachstumskinetik der Oberfläche führen.

3.2 Experimente

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie an Brachiopodenschalen

Die Brachiopodenschalen wurden in getrocknetem Zustand aufbewahrt. Polierte Schlitze variabler Dicken wurden von *Megerlia truncata* (150 m Wassertiefe, Mittelmeer, Frankreich, Marseille) sowie den beiden phosphatischen Schalen von *Discradisca stella* (10 m Wassertiefe, Bali, Indonesien) und *Lingula anatina* (0,5 m Wassertiefe, Japan) präpariert. Die Schlitze wurden in Längs- und Querrichtung im mittleren Bereich der Schale entnommen. Eine optimale Politur wurde mit 1 μm Diamantpaste und nachfolgendem chemischen Ätzen mit OPA erhalten. Mikrostrukturelle Untersuchungen wurden, sofern benötigt, mit dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Methoden durchgeführt. Nanoindentationsdatensätze wurden entsprechend Abschnitt 3.1.2 erhalten.

3.2.2 Nanoindentationsexperimente an Calcit

Calcite verschiedener Politurstufen und Reinheitsgrade wurden mit unterschiedlichen Belastungsraten und Orientierungsbeziehungen zwischen Indenter und Probe gemessen. Es wurden die Politurstufen 6 μm , 3 μm und 0,25 μm , sowie die (104) Spaltebene des Calcits untersucht. Zudem wurde eine Probe der 0,25 μm Politurstufe chemisch mit OPA angeätzt. Die OPA behandelten Proben wurden auf der (104) Fläche unter 5° Rotationen gemessen, wobei zu Beginn eine Indenterkante parallel zur $[48\bar{1}]$ Richtung gelegt wurde. Die 5° Rotation wurde durchgeführt, bis die Kombination aus der Calcitoberflächen- und der Indentersymmetrie einem dem Ausgangszustand symmetrisch äquivalenten Zustand erzeugt hatten (also nach 30°). Eine Darstellung dieser Messung zeigt Abbildung 3.3.

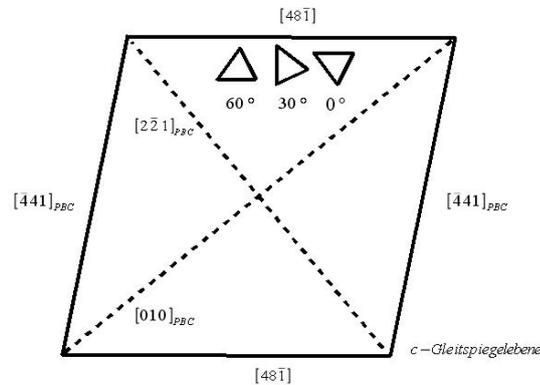


Abbildung 3.3: Das Bild zeigt eine (104) Oberfläche von Calcit mit den darin enthaltenen PBCs. Die $[2\bar{2}1]$ Richtung liegt dabei in der c -Gleitspiegelebene. Die Form des Berkovichindenters und einige Indenterorientierungen sind ebenfalls abgebildet.

Ratenabhängige Messungen wurden mit den Belastungsraten 0,01, 0,02, 0,10, 0,20 und 0,30 s^{-1} durchgeführt. Drei Calcite verschiedenen optischen Reinheitsgrades wur-

den untersucht. Der optisch vollkommenste Kristall stammt von Rodeo, Durango, Mexico, der Zweitreinste kommt aus Indien, während der Kristall mit der schlechtesten Reinheit, ein zum Teil intransparenter Calcit mit einem leichten Grünstich aus einer unbekanntem Lokalität stammt. Orientierungsabhängige Messungen, die unabhängig von den $\{104\}$ Spaltflächen sind, wurden erhalten, indem ein nicht orientierter calcitischer Marmor mittels Nanoindentation und *Electron Backscattering Diffraction* untersucht wurde. Dabei wurde ein HKL Technology "Channel 5" EBSD System verwendet (Schmidt und Olesen, 1989).

Als Vergleichsstandard wurde ein Mikroskopglas verwendet (microscope slide, LOGITECH – OCON-151, Spannungsfrei, 28 x 48 mm). Dieses hatte $E_{\text{Glas}} = 62,03 \pm 0,59$ GPa und $H_{\text{Glas}} = 7,11 \pm 0,14$ GPa (gemessen mit einer maximalen Eindringtiefe von 300 nm und einer Belastungsrate von $0,2 \text{ s}^{-1}$).

3.2.3 Nanoindentationsexperimente an Brachiopodenschalen

Nanoindentationsmessungen wurden an den folgenden Arten durchgeführt: *Megerlia truncata*, *Lingula anatina* und *Discradisca stella*. Verschiedene spezifische Orte auf den Proben wurden gemessen, unter anderem die Schlossregion und der Vertex (Abb. 3.4). Härtekarten sowie Linienprofile wurden aufgenommen und zusammen mit REM Aufnahmen zur Interpretation der mikrostrukturellen mechanischen Eigenschaften genutzt (siehe auch Merkel et al., 2009a).

3.2.4 Experimente in Acrylamid Gelen

In Acrylamid Gelen wurden Experimente zur heterogenen Keimbildung durchgeführt. Die einzelnen Experimente sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Ziel der Experimente war es herauszufinden, ob heterogene Keimbildner den Kristallisationsort festlegen können. Hierzu wurden Filternetze verschiedener Porösität und Calciumcarbonatquellen unterschiedlicher Art eingesetzt. Die Reagenzlösungen bestanden aus CaCl_2 und CaCO_3 (jeweils 1 mol/l). Abbildung 3.5 zeigt das normale Quellverhalten zweier AAM-Gele wie sie für die AAM-Versuche verwendet wurden. Das Quellverhalten anders hergestellter AAM-Gele (z.B. Hoch- und Tieftemperaturgele) wird nicht dargestellt, da diese nicht für die Versuche mit heterogenen Keimbildern ausgewählt wurden. Die Versuche wurden in U-Rohren durchgeführt.

Langzeitexperimente hatten eine horizontale Rohrlänge von 28 cm (Versuchsdauer 6 Monate), Kurzzeitexperimente eine von 14 cm (Versuchsdauer 2 Wochen, siehe auch Abschnitt 3.1.5).

3.2.5 Experimente in Silicagelen

Zur Kristallisation innerhalb der Silicagele wurden die unter Abschnitt 3.2.4 genannten U-Rohre benutzt, wie sie auch schon von Prieto (Prieto et al., 1992) eingesetzt wurden. Die Additive Bernsteinsäure, Asparaginsäure, SrCl_2 und MgCl_2 wurden entweder im Gel vorliegend oder durch das Gel diffundierend hinzugegeben, wie es den Tabellen 3.5 und 3.4 zu entnehmen ist.

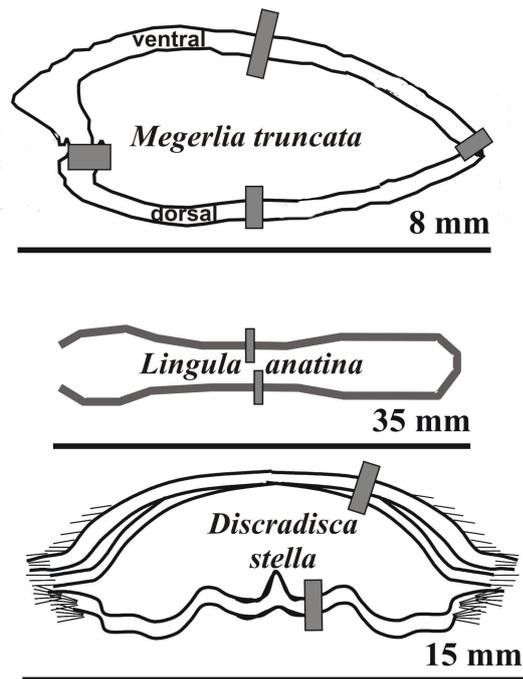


Abbildung 3.4: Orte der Nanoindentationsexperimente an den verschiedenen Brachiopodenschalen.

Tabelle 3.3: Experimente mit AAM Gelen.

Nr.	$CaCl_2$	Na_2CO_3	pH	Quelle/Heterogener Keimbildner	Versuchsdauer
1	1 mol/l	1 mol/l	8,3	keine	2 Wo.
2	1 mol/l	1 mol/l	8,3	100 μm Netz	2 Wo.
3	1 mol/l	1 mol/l	8,3	50 μm Netz	2 Wo.
4	1 mol/l	1 mol/l	8,3	30 μm Netz	2 Wo.
5	1 mol/l	1 mol/l	8,3	10 μm Ntez	2 Wo.
6	1 mol/l	1 mol/l	8,3	pol. Stück Brachiopodenschale	2 Wo.
7	1 mol/l	1 mol/l	8,3	1 Calcitkristall	2 Wo.
8	1 mol/l	1 mol/l	8,3	3 Calcitkristalle	2 Wo.
9	1 mol/l	1 mol/l	8,3	6 Calcitkristalle	2 Wo.
10	1 mol/l	1 mol/l	8,3	1 {104} Kristallfläche	2 Wo.
11	1 mol/l	1 mol/l	8,3	1 $CaCO_3$ Pulverblock	2 Wo.
12	1 mol/l	1 mol/l	8,3	$CaCO_3$ Pulver	2 Wo.

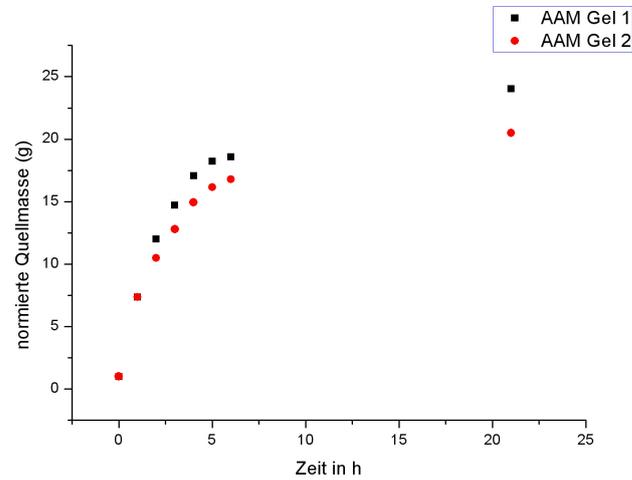


Abbildung 3.5: Quellverhalten von Standard AAM-Gelen

Tabelle 3.4: Experimente mit Silicagelen. $SrCl_2$ und $MgCl_2$ im Gel vorliegend.
 $c[Na_2CO_3]$ und $c[CaCl_2]$ jeweils 0,5 mol/l

Nr.	Bernsteinsäure	Asparaginsäure	$SrCl_2$	$MgCl_2$	pH	Versuchsdauer
13	nein	0,05 mol/l	0,0001 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
14	nein	0,05 mol/l	nein	0,0001 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.
15	0,05 mol/l	nein	0,0001 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
16	0,05 mol/l	nein	nein	0,0001 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.

Tabelle 3.5: Experimente mit Silicagelen. $SrCl_2$ und $MgCl_2$ diffundierend. $c[Na_2CO_3]$ und $c[CaCl_2]$ jeweils 0,5 mol/l

Nr.	Bernsteinsäure	Asparaginsäure	$SrCl_2$	$MgCl_2$	pH	Versuchsdauer
17	nein	nein	nein	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
18	nein	nein	0,05 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
19	nein	nein	nein	0,05 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.
21	nein	0,1 mol/l	nein	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
22	nein	0,1 mol/l	0,05 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
23	nein	0,1 mol/l	nein	0,05 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.
24	0,1 mol/l	nein	nein	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
25	0,1 mol/l	nein	0,05 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
26	0,1 mol/l	nein	nein	0,05 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.
27	nein	0,05 mol/l	nein	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
28	nein	0,05 mol/l	0,05 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
29	nein	0,05 mol/l	nein	0,05 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.
30	0,05 mol/l	nein	nein	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
31	0,05 mol/l	nein	0,05 mol/l	nein	10,5	2 Wo./6 Mo.
32	0,05 mol/l	nein	nein	0,05 mol/l	10,5	2 Wo./6 Mo.

3.2.6 AFM Experimente

Die Versuchslösungen wurden mit hochreinem Wasser (milliQ-Water; 18 Ω cm) angefertigt. Tabelle 3.6 zeigt die verschiedenen Versuchsbedingungen. Die Übersättigungen β wurden dabei mit dem Programm PHREEQC aus den Zusammensetzungen und den pH-Werten der Lösungen ermittelt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die standardmäßig eingestellte PHREEQC-Datenbank (PHREEQC.dat) nur die ersten zwei Dissoziationsstufen der Kieselsäuren berechnet. Die LLNL (Lawrence Livermore National Lab, Berkeley) Datenbank simuliert deutlich mehr Dissoziationsstufen.

Abb. 3.6 zeigt die (aus dem experimentell bestimmten pH-Wert) errechneten Übersättigungen β gegen die Siliziumadditivkonzentrationen. Es besteht eine leichte Verminderung der Übersättigung zu höheren Additivkonzentrationen. Dennoch kann eine solche Änderung als nicht relevant in Bezug auf die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten angesehen werden, wenn man das Verhältnis der Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten zur Übersättigung mit Literaturdaten vergleicht (z.B.: [Teng et al., 2000](#); [Gratz et al., 1993](#); [Hillner et al., 1993](#)).

3.3 Vorarbeiten

Extrapolation des chemischen Verhaltens auf das Gelsystem Das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene chemische Verhalten (2.2.4) gilt streng genommen nur für die reinen aquatischen Systeme. Es ist daher nötig, eine Relevanzabschätzung bzgl. des Verhaltens der einzelnen Spezies in einem Gelsystem durchzuführen. Hier-

Tabelle 3.6: AFM Experimente.

Nr.	Bezeichnung	β	PKS [ppm]	pH-Wert	[CaCl ₂] mmol/l	[Na ₂ CO ₃] mmol/l
33	cc075_si0	30,90	0	10,24	0,75	0,75
34	cc075_si10	30,90	10	10,26	0,75	0,75
35	cc075_si20	30,19	20	10,22	0,75	0,75
36	cc075_si27	29,51	27	10,22	0,75	0,75
37	cc075_si54	29,51	54	10,22	0,75	0,75
38	cc075_si81	30,19	81	10,23	0,75	0,75
39	cc075_si108	29,51	108	10,23	0,75	0,75
40	cc075_si162	29,51	162	10,25	0,75	0,75
41	cc075_si217	28,18	217	10,18	0,75	0,75
42	cc05_si0	15,84	0	10,20	0,5	0,5
43	cc05_si10	16,22	10	10,22	0,5	0,5
44	cc05_si20	15,48	20	10,17	0,5	0,5
45	cc05_si30	15,84	30	10,20	0,5	0,5
46	cc05_si40	15,84	40	10,21	0,5	0,5
47	cc05_si50	15,84	50	10,21	0,5	0,5
48	cc05_si100	15,84	100	10,22	0,5	0,5
49	cc05_si200	15,14	200	10,21	0,5	0,5
50	cc0375_si0	9,55	0	10,16	0,375	0,375
51	cc0375_si10	10,23	10	10,24	0,375	0,375
52	cc0375_si15	10,23	15	10,22	0,375	0,375
53	cc0375_si20	10,23	20	10,22	0,375	0,375
54	cc0375_si25	9,77	25	10,19	0,375	0,375
55	cc0375_si30	10,23	30	10,23	0,375	0,375
56	cc0375_si40	10,00	40	10,22	0,375	0,375
57	cc0375_si50	10,00	50	10,23	0,375	0,375
58	cc0375_si100	9,33	100	10,17	0,375	0,375
59	cc0375_si200	10,00	200	10,27	0,375	0,375
60	cc0285_si0	6,46	0	10,22	0,285	0,285
61	cc0285_si10	6,46	10	10,21	0,285	0,285
62	cc0285_si20	6,46	20	10,22	0,285	0,285
63	cc0285_si30	6,31	30	10,20	0,285	0,285
64	cc0285_si40	6,31	40	10,21	0,285	0,285
65	cc0285_si50	6,31	50	10,20	0,285	0,285
66	cc0285_si100	6,17	100	10,21	0,285	0,285
67	cc0285_si200	6,03	200	10,23	0,285	0,285
68	cc01875_si0	3,16	0	10,19	0,1875	0,1875
69	cc01875_si10	3,02	10	10,16	0,1875	0,1875
70	cc01875_si15	3,02	15	10,16	0,1875	0,1875
71	cc01875_si20	3,09	20	10,20	0,1875	0,1875
72	cc01875_si25	3,09	25	10,18	0,1875	0,1875
73	cc01875_si30	3,09	30	10,19	0,1875	0,1875
74	cc01875_si40	2,95	40	10,15	0,1875	0,1875

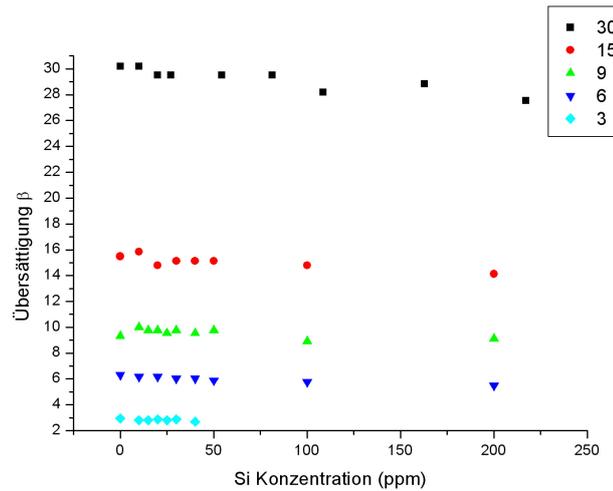


Abbildung 3.6: Das Bild zeigt die Übersättigungen β als Funktion der Additivkonzentration.

bei soll auf die Literatur verwiesen werden, die bisher keine Unterschiede bzgl. des Verhaltens der chemischen Reaktionen in Gelen aufzeigen konnten (Henisch, 1988a). Thermodynamisch entspricht das chemische Verhalten der Komponenten im Gel daher dem Verhalten im reinen Wasser. Dies berechtigt daher die genannten Gleichungen anzuwenden. Deutliche Unterschiede zu den rein aquatischen Systemen werden insbesondere in der Kinetik und im Zusammenspiel mit der Kinetik auch bei Zugabe von Additiven erzielt, die sich z.B. in der Morphologie der gewachsenen Kristalle ausdrückt (Grassmann et al., 2002; Fernández-Díaz et al., 2006) und als solche in dieser Arbeit untersucht wurden.

Bestimmung der Diffusionskonstanten im Gel Die effektiven Diffusionskoeffizienten sind für die Liesegangbildung relevant und wurden in einem Ein-Diffusions Aufbau bestimmt, bei dem die eine Reagenzie als innerer Elektrolyt in den Gelporen vorliegt und nur die zu bestimmende Komponente diffundiert. Die Koeffizienten sind: $D_{Ca} = 5,98 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-6} cm/s$, $D_{CO_3} = 1,21 \cdot 10^{-4} \pm 3,5 \cdot 10^{-6} cm/s$ für das ungepufferte AAM - Standardgel, sowie $D_{Ca} = 7,30 \cdot 10^{-5} \pm 6,8 \cdot 10^{-6} cm/s$ und $D_{CO_3} = 6,69 \cdot 10^{-5} \pm 8,6 \cdot 10^{-7} cm/s$ für das gepufferte AAM - Standardgel.

Aus diesen Diffusionskoeffizienten lassen sich verschiedene Gel inherente Materialeigenschaften ableiten. Als Basis hierfür dient die Gleichung (Grathwohl, 1998):

$$D_e = D e_t \frac{d}{T} \quad (3.10)$$

wobei D die Diffusionskonstante in reinem Wasser ist, e_t die Porosität des Gels, d die Konstriktivität (Der Widerstand gegen Transportprozesse in engen Poren) und T die Tortuosität (Der Grad der Gewundenheit der Transportwege in porösen Materialien).

Bei idealen runden Poren ist $e_t = 0,74$. Die Tortuosität ist $T = (l_{\text{eff}}/l)^2$ mit l_{eff} und l als der effektiven und der linearen Länge. l_{eff} kann nach $l_{\text{eff}} = r(1+(4/3)^{1/2})$ berechnet werden, wobei r die Porengröße ist. Mit $r = 1$ (Charlionet et al., 1997) wird $T = 2,1547$. Die Diffusionskonstanten D werden aus der Literatur erhalten (Li und Gregory, 1974) und sind $D_{\text{Ca}} = 7,93 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{CO}_3} = 9,55 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Konstriktivität d ist definiert als die Verlangsamung der Diffusion durch die zunehmende Viskosität, auf Grund der vergrößerten Porenwandoberfläche. Die Konstriktivität ist solange unabhängig von den Ionenradien als die Porenradien groß genug sind. Unter der willkürlichen Annahme einer doppelten Hydratationshülle also bis hinab zu ca. 50 nm.

Um die effektiven Diffusionskoeffizienten zu verstehen muss noch ein weiterer Parameter eingeführt werden, dieser begründet sich in der Ladungsverteilung der Porenwände, die ungesättigte Bindungen enthalten können. Daher ist die Konstriktivität eine vom pH-Wert der Porenlösung abhängige Größe. Mit $d = d_n + d_i$ kann die Konstriktivität eines neutralen Gels d_n mit der durch offene Bindungen modifizierten Konstriktivität d_i zur tatsächlichen Konstriktivität d umgerechnet werden. Diese Annahme deckt sich mit experimentellen Untersuchungen (Mohan et al., 2006), die gezeigt haben, dass das Porenvolumen eines Gels sehr sensitiv auf externe Stimuli wie z.B. den pH-Wert und den inneren Elektrolyten reagieren.

4 Ergebnisse

4.1 Brachiopodenschalen

Nanoindentation an Calcit Um eine angemessene Interpretation der Nanohärte­daten von Brachiopoden zu erhalten, wurde die Basissubstanz, die den Brachiopoden aufbaut, der Calcit, eingehend mit Nanoindentation untersucht.

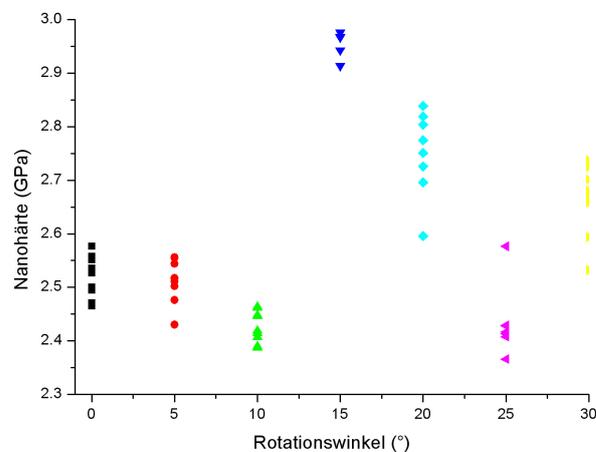


Abbildung 4.1: Härte in Abhängigkeit der Orientierung des Berkovich Indenters.

Abb. 4.1 zeigt die Nanohärte in Abhängigkeit der Orientierung zwischen der Calcit-(104)-Oberfläche und dem Berkovich Indenter. Die Härtewerte zeigen in den verschiedenen Orientierungen deutliche Unterschiede und liegen zwischen 2,6 GPa und 3,1 GPa. Die von der (104) Oberfläche unabhängigen Messungen sind in Tabelle 4.1 und Abbildung 4.2 gezeigt. Die Abhängigkeit der Nanohärte von der kristallographischen Orientierung kann verstanden werden, wenn das *Periodic Bond Chain* Modell (Hartman und Perdok, 1955a,b,c) auf die rotationsabhängigen Messungen auf der (104) Oberfläche angewendet wird. Hier befinden sich drei PBCs in der Fläche. Die $[\bar{4}41]$ Richtung ist dabei äquivalent zu der $[48\bar{1}]$ Richtung und repräsentiert die Spaltkanten. Die $[2\bar{2}1]$ und die $[010]$ PBCs bilden die Diagonalen des $\{104\}$ Rhombus (vgl. Astilleros et al., 2003). Die $[\bar{4}41]$ ist eine Ca-O-C-O-Ca Bindung und stellt die stärkste PBC innerhalb der Calcitstruktur dar. $[2\bar{2}1]$ und $[010]$ auf der anderen Seite sind über eine Ca-O-Ca und wiederum über eine Ca-O-C-O-Ca Bindung mit längerer Translationsperiode verknüpft (vgl. Heijnen, 1985).

Betrachtet man nun die Härtewerte und ihre Relation zu den PBCs, so stellt man fest, dass dann besonders hohe Werte erreicht werden, wenn zwei PBCs mit den Indenterkanten Winkel nahe 90° bilden. Mittlere Nanohärtewerte ergeben sich bei relativ gleichartigen Winkelbeziehungen (d.h. $40^\circ - 70^\circ$) zwischen den Indenterkanten und den drei PBCs. Niedrige Nanohärtewerte liegen vor, wenn zwei PBCs mittlere Winkel mit den Indenterkanten bilden und eine PBC nahezu parallel zu einer Kante ist.

Die Härte wurde auch in Abhängigkeit der optischen Reinheit gemessen. Der optisch klarste Calcit aus Mexiko hatte $H_{\text{Mexiko}} = 2,41 \pm 0,04$ GPa, während ein mitteleiner Calcit aus Indien $H_{\text{Indien}} = 1,75 \pm 0,03$ GPa besaß. Ein mit Versetzungen und Einschlüssen durchsetzter Calcit unbekanntes Ursprungs hatte eine Härte von $H_{\text{unbekannt}} = 2,51 \pm 0,13$ GPa. Es konnte keine eindeutige Abhängigkeit der erhaltenen Messwerte von der optischen Reinheit gefunden werden. Dennoch nehmen die chemische Reinheit des Calcits und die Versetzungsdichte neben der Messorientierung eine gleichwertige, wenn nicht gar wichtigere Position ein, da sie eine Änderung der Calcit Nanohärte von bis zu 0,75 GPa erzeugen.

Neben Reinheit und Messorientierung hat auch die Präparationsmethode einen starken Einfluss auf die Härtewerte. Aus $H_{\text{unbekannt}}$ wird bei einer Politur mit einer $3 \mu\text{m}$ Diamantpaste $H_{3\mu\text{m}} = 3,00 \pm 0,14$ GPa und bei einer $1/4 \mu\text{m}$ Paste $H_{1/4\mu\text{m}} = 3,15 \pm 0,17$ GPa. Eine kurzzeitiges chemisches Ätzen mit OPA, einer Aluminiumoxidsuspension, reduziert die Härte wieder auf $2,90 \pm 0,06$ GPa. Während des Politurvorgangs wird die Schale Druck und Reibung ausgesetzt, welche die Oberflächenbeschaffenheit verändern. Insgesamt wurde somit die Nanohärte des nicht nur für die Biomaterialien, sondern auch für die Rheologie der Erde (Calcit gehört zu den drei häufigsten Mineralen der Erdkruste) besonders wichtigen Minerals Calcit erstmalig tiefgehend untersucht (Merkel et al., 2009b).

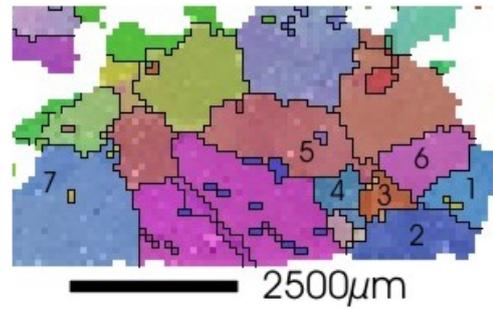
Tabelle 4.1: Orientierung-Nanohärte Beziehung des Calcits

Nr.	Eulerwinkel 1	Eulerwinkel 2	Eulerwinkel 3	Nanohärte	E-Modul
1	$174,6 \pm 0,1$	$80,3 \pm 0,5$	$82,1 \pm 0,3$	$2,78 \pm 0,06$ GPa	$53,6 \pm 2,0$ GPa
2	$164,9 \pm 0,7$	$43,7 \pm 0,8$	$55,9 \pm 0,6$	$2,58 \pm 0,41$ GPa	$54,6 \pm 2,9$ GPa
3	$105,0 \pm 2,8$	$72,0 \pm 1,7$	$63,7 \pm 1,0$	$2,92 \pm 0,10$ GPa	$60,3 \pm 1,9$ GPa
4	$164,6 \pm 1,1$	$47,3 \pm 0,7$	$94,4 \pm 0,7$	$3,00 \pm 0,06$ GPa	$61,0 \pm 0,8$ GPa
5	$116,1 \pm 1,5$	$116,7 \pm 0,4$	$109,5 \pm 1,0$	$3,13 \pm 0,06$ GPa	$63,4 \pm 1,0$ GPa
6	$138,0 \pm 0,4$	$95,3 \pm 0,4$	$68,8 \pm 0,3$	$2,84 \pm 0,04$ GPa	$58,0 \pm 0,9$ GPa
7	$14,7 \pm 1,0$	$56,6 \pm 0,8$	$91,0 \pm 0,8$	$3,02 \pm 0,22$ GPa	$61,5 \pm 2,6$ GPa

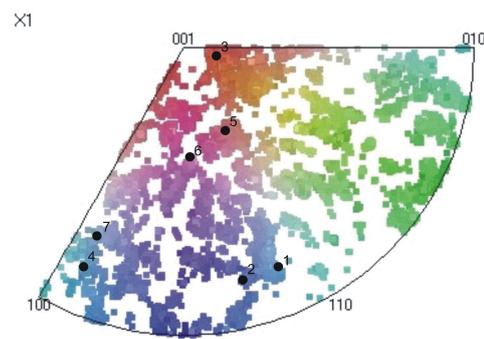
Nanoindentation an Brachiopodenschalen

1. *Megerlia truncata*

Die Härteverteilung innerhalb der Schale von *Megerlia truncata* trägt, ebenso wie die Mikrostruktur, zu den Gesamteigenschaften des Verbundmaterials bei.



(a)



(b)

Abbildung 4.2: (a) EBSD Karte eines calcitischen Marmors. Die nummerierten Körner wurden mit Nanoindentation abgemessen. (b) Die zu (a) zugehörigen Orientierungen. Die Nanohärtewerte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Obwohl Härte und Elastizitätsmodulus über die Schale variationslos sind (siehe Abb. 4.3), zeigt sie starke Änderungen zwischen dem Schloss, dem Vertex und den normalen Schalenbereichen. Die durchschnittliche Härte der Kommissur beträgt $2,9 \pm 0,3$ GPa, die des Schlosses $4,1 \pm 0,2$ GPa. Der durchschnittliche Young Modul ist $70,2 \pm 3,3$ GPa für das Schloss und $60,8 \pm 4,9$ GPa für die Kommissur (vgl. Tabelle 4.2).

Bemerkenswert ist das Verhältnis zwischen Härte und Elastizitätsmodul am Schloss (Gelenk und Gelenkzahn). Die Kommissur von *Megerlia truncata* weist ein deutlich höheres Verhältnis zwischen Härte und E-Modul auf als das Schloss ($E/H_{\text{Schloss}} = 0,059$, $E/H_{\text{Vertex}} = 0,047$).

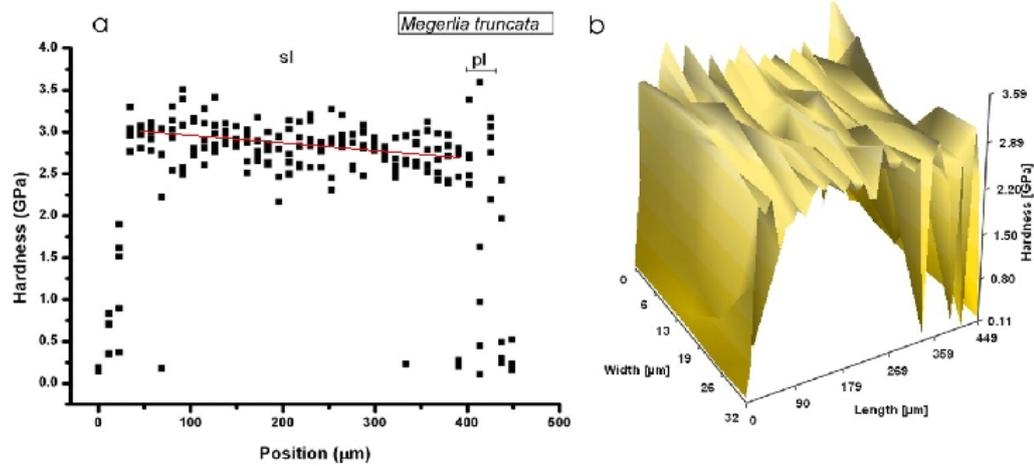


Abbildung 4.3: Härte der Schale von *Megerlia truncata*. (a) Schnitt durch die ventrale Klappe (siehe Abb. 3.4), (b) zugehörige Härtekarte. Die Härteverteilung innerhalb eines Schalensegments zeigt konstante Werte. Ein minimaler Anstieg der Härte liegt für die Primärschicht (pl) gegenüber der Sekundärschicht (sl) vor.

Tabelle 4.2: Nanohärte und E-Modul der calcitischen Schale von *Megerlia truncata*

	Schloß	Kommissur	dorsale Klappe	ventrale Klappe
Nanohärte n (GPa)	$4,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,4$
E-Modul E (GPa)	$70,2 \pm 3,3$	$62,2 \pm 5,0$	$63,2 \pm 7,2$	$65,5 \pm 4,3$
n/E	0,059	0,062	0,045	0,063

2. *Lingula anatina*

Der E-Modul der mineralisierten, kompakten Schichten beträgt $43,3 \pm 6,3$ GPa. Diese Schichten weisen eine mittlere Härte von $2,3 \pm 0,4$ GPa auf, während die organisch dominierten Schichten $E_o = 6,5 \pm 2,6$ GPa und $H_o = 0,4 \pm 0,2$ GPa

vorweisen. Die Basalschicht (*basal plate*) besitzt ein E-Modul von $36,9 \pm 12,5$ GPa und eine Härte von $1,7 \pm 0,7$ GPa. Die einzelnen Baueinheiten können an Hand von REM Aufnahmen für alle anderen Schalenbereiche als identisch angenommen werden (siehe Abb. 4.5). Die Härte nimmt vom Rand der Schale ($H_{\text{ausßen}} 1,5$ GPa, $E_{\text{ausßen}} 40$ GPa) zu ihrem „Mittelpunkt“ ($H_{\text{innen}} 2$ GPa, $E_{\text{innen}} 55$ GPa) zu um danach wieder abzunehmen. Ein besonderes Detail ist der graduierte Abbau der Härte von einer mineralisierten in eine organische Schicht. Eine vollständige Baueinheit beginnt mit einer harten mineralisierten Schicht, die dann terrassenartig zu immer weicheren Schichten abnimmt, bevor sie zu einer vollständig organisch dominierten Schicht wird (Abb. 4.4, Tabelle 4.3).

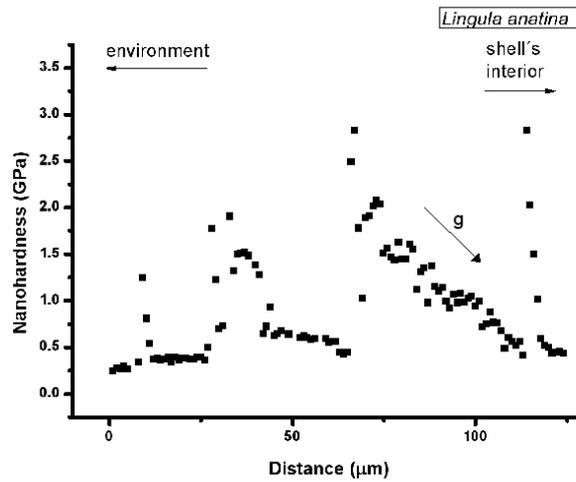


Abbildung 4.4: Detailausschnitt der Nanohärte der Schalen von *Lingula anatina* (ventrale Klappe, äußerer Bereich, siehe Abb. 3.4). Die organischen Schichten werden abrupt von sehr harten mineralisierten Schichten unterbrochen. Die mineralisierte Schicht geht dann graduell wieder in die organische Schicht über (g).

Tabelle 4.3: Nanohärte und E-Modul der phosphatischen Schale von *Lingula anatina*

	Kompakte Schicht	Organische Schicht	Basale Schicht
Nanohärte n (GPa)	$2,3 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,7$
E-Modul E (GPa)	$43,3 \pm 3,3$	$6,5 \pm 2,6$	$36,9 \pm 2,5$
n/E	0,052	0,077	0,046

3. *Discradisca stella*

Nanohärte und E-Modul für *Discradisca stella* reichen von $H = 0,5$ GPa und $E = 12$ GPa bis zu $H = 1,7$ GPa und $E = 30$ GPa. Sie zeigen Maximalwerte im zentralen Schalenbereich und nehmen nach Außen und Innen kontinuierlich

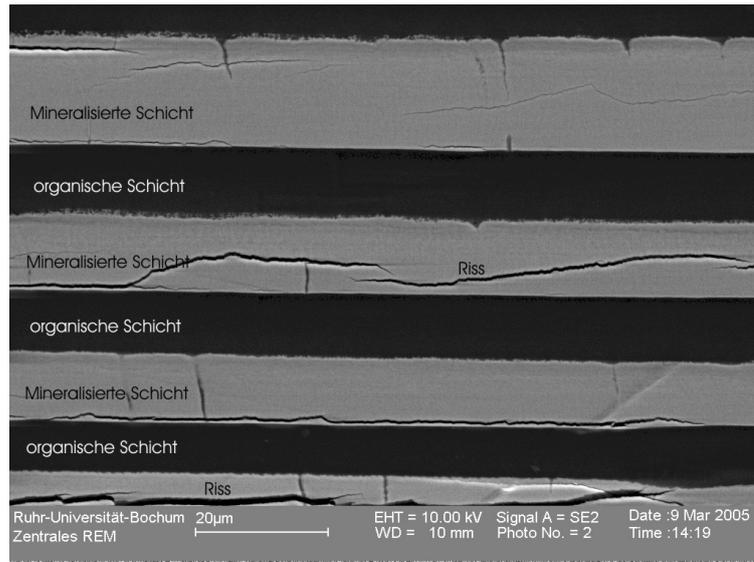


Abbildung 4.5: Baueinheiten der *Lingula anatina*. Die Schichtstruktur wechselt sich von mineralisierten zu organischen Schichten ab und wiederholt sich in allen Bereichen der Schale.

ab. Tendenziell, auch in den *baculate* Bereichen, beginnt die Schale relativ weich (H_a 1 GPa, E_a 25 GPa) und wird dann härter (H_i 1,6 GPa, E_i 35 GPa), bevor wieder die anfänglichen Werte erreicht werden. Dieser Trend ist für *Discradisca* deutlicher zu sehen als bei *Lingula*. Innerhalb der weichen Bereiche kommen dünne Schichten mit besonders hohen Härtewerten vor. Die Dicke dieser Schichten beträgt maximal 4 μm während die dazwischen liegenden weicheren Bereiche bis zu 30 μm messen. Die gemessene Härte beträgt $0,54 \pm 0,2$ GPa für die weichen und $1,6 \pm 0,34$ GPa für die harten Schichten. Die E-Moduln sind $8,58 \pm 3,82$ GPa und $31,8 \pm 3,34$ GPa (siehe auch Abb. 4.6).

Überraschenderweise zeigt die Nanohärte damit Schichtbausteine, die mit dem Rasterelektronenmikroskop sowohl in polierten Proben als auch in Bruchpräparaten nicht zu erkennen waren (vgl. Abb. 4.7).

4.2 Kristallwachstumsexperimente in Gelen

Quellen im Gel Quellen stellen Calciumcarbonatreservoirs innerhalb des Gels dar. Verschiedene Quellen und heterogene Keimbildner wurden in die AAM - Gele eingebracht. Das Einbringen von Röntgenfilternetzen (Versuch 2-5) als heterogene Keimbildner zeigte für alle Filterstufen (vgl. Tabelle 3.3) keine besonders ausgeprägten keimbildenden Effekten. Zwar fanden an jedem Netz Keimbildungsereignisse vermehrt statt, aber die Zone, in der die Keime entstehen, konnte dadurch nicht wesentlich

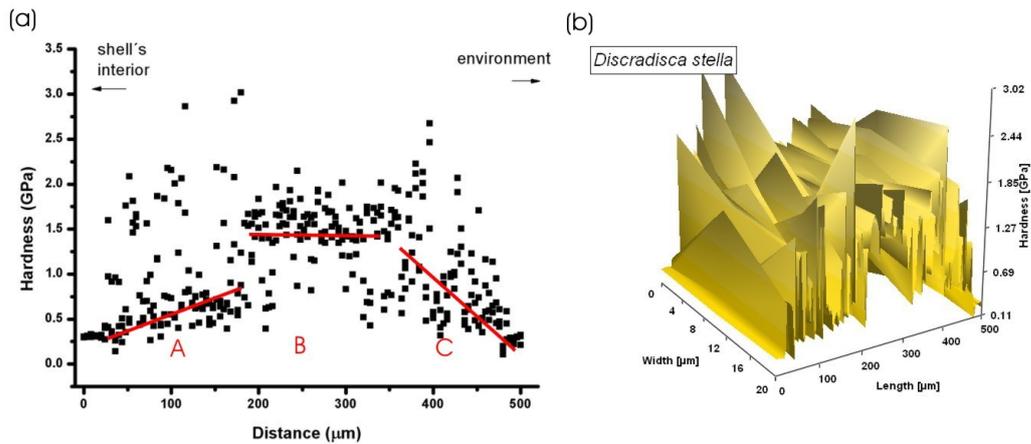


Abbildung 4.6: (a) Nanohärtewerte aus einem Schnitt durch die ventrale Klappe von *Discradisca stella* (siehe Abb. 3.4). (b) Korrespondierende Härtekar-te. Ein genereller Trend von den weichen äußeren Schalenbereichen zu dem harten Zentrum ist offensichtlich. Zusätzlich dazu liegen in den äußeren Bereichen noch dünne, sehr harte Schichten vor.

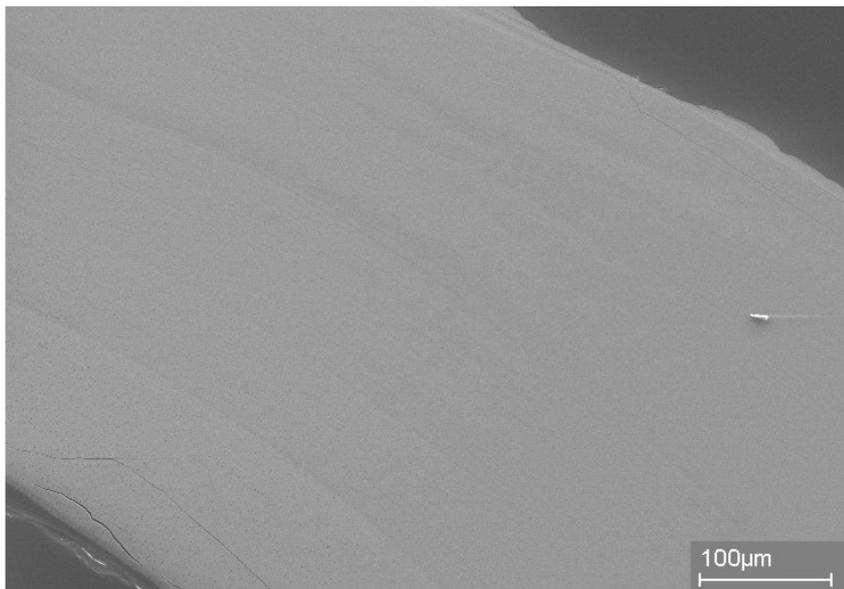


Abbildung 4.7: Die Schalenstruktur von *Discradisca stella* (zentrale ventrale Klappe) zeigt eine einheitliche Baueinheit einer mineralisierten Schicht. Im REM-Bild sind keine organischen Schichten zu erkennen, wie sie bei *Lingula anatina* zu sehen sind.

beeinflusst werden. Die Zugabe von $CaCl_2$ und Na_2CO_3 zu den AAM- bzw. ApoxS-Lösung vor der Polymerisation des Gels führt beim Verschneiden der Flüssigkeiten zu Ausgasung und starker Keimbildung. Hierbei fiel die Reaktion gepufferter Versuche (TRIS-HCL-Puffer, pH 8,3) deutlich geringer aus als die der ungepufferten Versuche, so dass angenommen werden kann, dass auch die H_3O^+ -Konzentration, die mit zunehmender Calcit ausfällung ansteigt, mit der Vernetzungsreaktion des Gels zusammenhängt.

Das Einbringen von Quellen in Form von Pulvern (Pulverförmiges $CaCO_3$, Versuch 11, 12), Brachiopodenschalen (Versuch 6), amorphem Calciumcarbonat (ACC) oder Saatkristallen (Blockstücke von Calcit, Versuch 7-10) führt zu verschiedenen Veränderungen des Keimbildungsraums. Pulver und ACC führen zu einem Konus, der sich von der Quelle zum Kristallisationsort ausbreitet und in dem ebenfalls Kristalle gebildet werden (siehe Abb. 4.8). Die Brachiopodenschale kann als weitgehend inert betrachtet werden. Das Einfügen von Saatkristallen führt dagegen zum Auftreten von Liesegang-Ringen, d.h. es wird nicht nur eine zentrale Kristallisationszone gebildet, sondern mehrere hintereinander liegende Kristallisationszonen (vgl. Abb. 4.10). Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens liefert Abb. 4.9 (a). Die Quelle im Zentrum der Gelsäule löst sich in Folge des niedrigen Gelifizierungs pHs auf und führt demnach zu einer Konzentrationsfront, die sich vom Zentrum zu den beiden äußeren Gelgrenzen bewegt. Die Konzentrationen der Ionen sind dabei erzwungenermaßen kleiner als die zur Keimbildung nötigen Konzentrationen. Die herannahenden Diffusionsfronten der Reagenzien A und B führen zum Überschreiten der Keimbildungsgrenze C' und damit zur Ausfällung der Precipitate P. Das Überschreiten des Schwellwerts C' kann dabei durch die Konzentrationen der Ionen von A und B sowie durch die Änderung des pH-Werts erzwungen werden. Die Bildung der Ausfällungen P führt zur Reduktion der Konzentrationen der Ionen von A und B. Ergebnisse aus FDM Simulationen nach dieser Grundidee werden im Nachfolgenden vorgestellt. Dabei wird eine mögliche pH-Wert Änderung vernachlässigt.

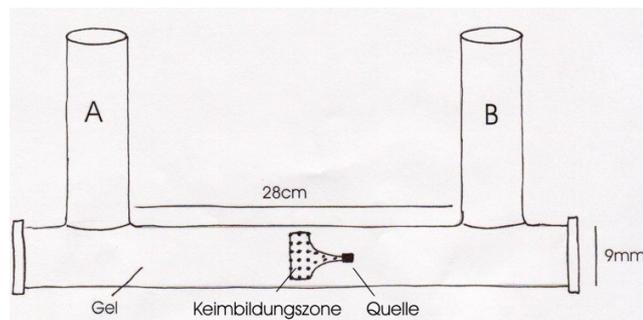


Abbildung 4.8: Konusförmige Kristallisation bei Pulver- und ACC-Quellen im AAM-Gel. A = $CaCl_2$, B = Na_2CO_3 , pH 10.5. Der Konus entsteht durch eine leicht veränderte Übersättigung die durch ein Auflösen der Quelle radial um diese erzeugt wird. Bei Brachiopodenschalen schützt die remanente Organik vor der Auflösung, demnach entsteht kein Konus.

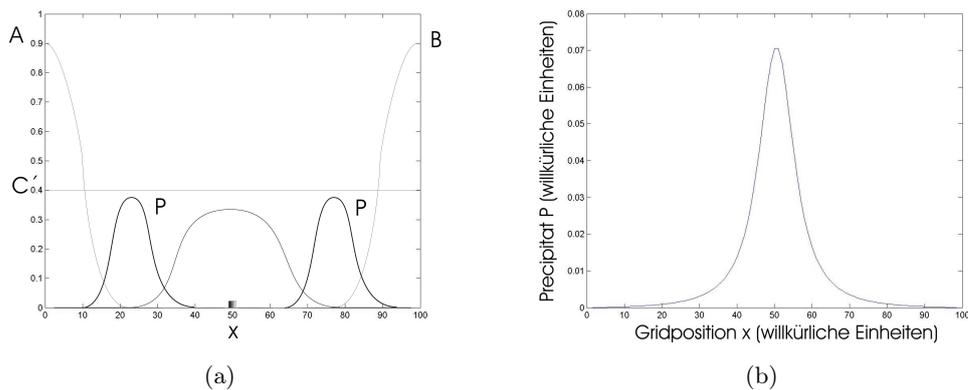


Abbildung 4.9: (a) Schematische Erklärung für die Bildung von mehreren Ausfällungsbereichen in einem Zwei-Diffusions-Versuch. Der ‘‘Saatkristall‘‘ im inneren des Gels löst sich zu Beginn auf und erzeugt eine ‘‘Ionenwolke‘‘ um sich herum, die wiederum mit den herannahenden Diffusionsfronten reagieren kann und so die Keimbildung auslöst. Es sind A und B die Reagenzkonzentrationen, C' der kritische Schwellwert für die Ausfällung, P die Menge an gebildetem Feststoff und x die Position in der Gelsäule. (b) Simulation eines normalen Liesegang Rings in einem zwei Diffusionsversuch. Die horizontale Achse entspricht der Position x innerhalb der Gelreihe mit den beiden Reservoirs bei den Gridpositionen 0 und 101. Die vertikale Achse entspricht der Menge an gefälltem Produkt in willkürlichen Einheiten.

FDM-Simulation Abbildung 4.9 zeigt ein Modell, nach dem die Liesegang-Ringbildung ablaufen kann. Simulationsrechnungen nach der Finite-Differenzen-Methode, die diesem Modell entsprechen, sind in 4.10 gezeigt. Das Einbringen von Quellen, wie sie in Abschnitt 3.1.4 genannt sind, führt zu einer Bildung von Liesegang-Ringen. Weder die Simulationsrechnungen, noch die experimentellen Versuche konnten jedoch zeigen, ob die verschiedenen Gesetzmäßigkeiten, also Breiten-, Zeit- und Abstandsgesetz (siehe Abschnitt 2.3), auch für die hier erhaltenen Muster ihre Gültigkeit behalten, da die Anzahl der Liesegang-Ringe dafür zu klein war. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Gesetzmäßigkeiten zutreffen.

Abb. 4.9 zeigt das normale Verhalten eines Zwei-Diffusionsversuches ohne Quelle. Bei gleichen Diffusionsgeschwindigkeiten bildet sich eine Ausfällungszone im Zentrum der Gelsäule. Bemerkenswert ist, dass diese Ausfällungszone (*precipitation zone*) an den beiden Flanken Lorentzanteile aufweist. Abb. 4.10 (a) zeigt den Zwei-Diffusionsfall mit einer Quelle im Zentrum des zu bildenden Liesegang-Ringes. Man erkennt sofort, dass die inneren Flanken senkrecht abfallen und keine Lorentzanteile aufweisen. Dieses Phänomen wird noch deutlicher im Fallbeispiel 3 (Abb. 4.10 (b)),

bei dem die Quelle seitlich von dem zu bildenden zentralen Liesegang Ring gesetzt wurde. Hier sind die auslaufenden Flanken beidseitig stark unterdrückt. Die Mengenteile des ausgefällten Stoffes nehmen mit zunehmenden Abstand zur Quelle ab.

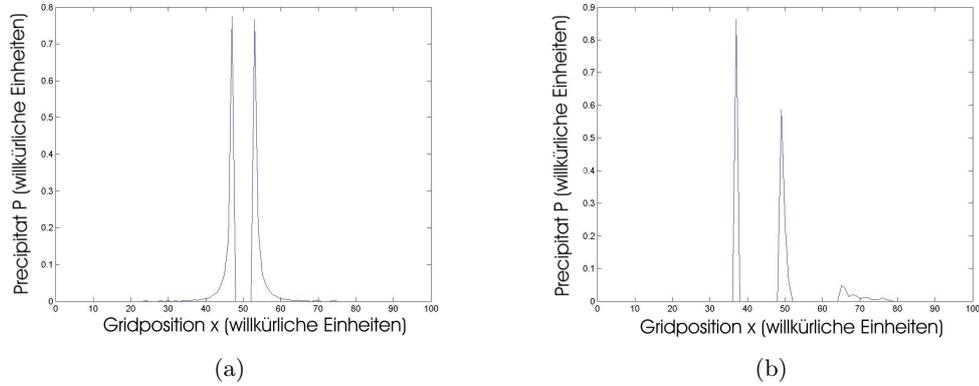


Abbildung 4.10: (a) Simulation eines doppelten Liesegang Rings in einem zwei Diffusionsversuch nach Einbringen einer Quelle im Zentrum ($x = 50$) des zu erwartenden Liesegang Rings entsprechend des Modells aus Abb. 4.9 (a). Die horizontale Achse entspricht der Position x innerhalb der Gelreihe mit den beiden Reservoirs bei den Positionen 0 und 101. Die vertikale Achse entspricht der Menge an gefälltem Produkt in willkürlichen Einheiten. (b) Simulation einer Abfolge von Liesegang-Ringen in einem zwei Diffusionsversuch nach Einbringen einer Quelle an der Gridposition $x = 25$. Die horizontale Achse entspricht der Position x innerhalb der Gelreihe mit den beiden Reservoirs bei den Gridpositionen 0 und 101. Die vertikale Achse entspricht der Menge an gefälltem Produkt in willkürlichen Einheiten.

Kristallmorphologien Trotz der eher heterogenen Verteilung der Kristallisationsexperimente (vgl. Tabellen 3.5 und 3.4) können einige generelle Ergebnisse festgehalten werden. Zuvorderst ist das $\{104\}$ -Rhomboider bei Silicagelen von pH 5,5 ohne Additive (siehe Abb. 4.11 (a)) die grundlegende Form. Diese tritt auch bei Additiv-modifizierten Experimenten auf, wenngleich sie manchmal nur rudimentär zu erkennen ist. Bei den pH-10.5-Gelen wird diese Form durch eine Tendenz zu stärker dendritischem Habitus ersetzt (Abb. 4.11, 4.12).

In den Blind-Experimenten (pH 10,5) sowie in den durch ausschließlich organische Additive modifizierten Zwei-Diffusions-Experimenten tritt diese Tendenz deutlich hervor und führt in Zusammenhang mit der hohen Keimbildungsrate zu Vaterit- und Aragonit-Polymorphen (Abb. 4.12 (c) und (d)). Die Kristallaggregate (Abb. 4.11), in denen Vaterit und Aragonit zu sehen sind, bestehen dennoch hauptsächlich aus Calcit

(XRD). Diese bilden häufig elongierte Aggregate die im Inneren hohl sind (siehe Abb. 4.11, (c) und (d), 4.12).

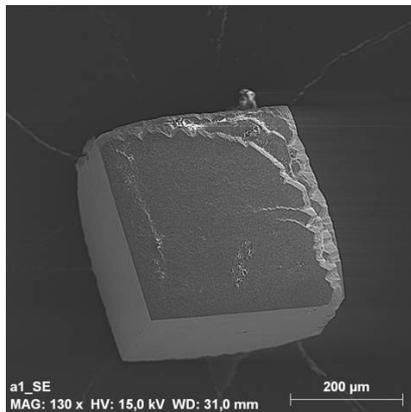
Abb. 4.11, 4.12 zeigen Kristallverbunde und Kristalle, wie sie in nahezu allen Langzeitversuchen (vgl. Tabelle 3.5, 3.4) in Silicagelen entstanden sind. Die vielen aus vielen Einzelkristalliten bestehenden Faserkristallitaggregate lassen auf eine immense Keimbildungsrate schließen. Darüber hinaus finden sich, wie Abb. 4.12 zeigt, Aragonit-Morphologien (Abb. 4.12 (c)) und Vaterit Morphologien (Abb. 4.12 (d)) zwischen den hauptsächlich calcitischen Fasern (Abb. 4.12 (a) und (b), in Übereinstimmung mit XRD-Daten). EBSD Aufnahmen zeigen, dass die Calcitfasern aus mehreren zueinander verdrehten Einzelkristalliten bestehen (Abb. 4.14)

Diese extrem starke Keimbildung ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf eine unvollständige Gelifizierung bei den pH 10,5 Silicagelen zurückzuführen (priv. comm. Carlos M. Pina). Dies bedeutet im Rückschluss jedoch, dass Kieselsäuren einen immensen Einfluss auf die Biomineralisation haben. Um die Kinetik dieser unvollständig polymerisierten Kieselsäuren kinetisch zu erfassen, ist es daher unerlässlich, ortsaufgelöste Messungen des Effekts dieser Polykieselsäuren (PKS) durchzuführen. Darauf wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen.

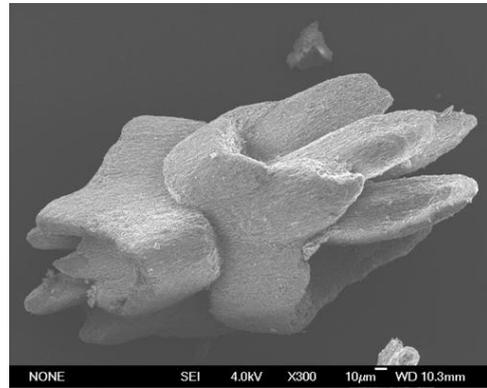
Die Versuche 21, 24, 27 und 30 zeigen keine Unterschiede zu dem Additiv-freien Versuch Nr. 17. Erst die Versuche mit Mg^{2+} und Sr^{2+} wirken der Neigung, Faseraggregate zu bilden, entgegen. Die 2D- und 3D-Keimbildung wird unterbunden. Mg^{2+} und Sr^{2+} wirken inhibitorisch. Die Versuche 13 - 16, bei denen die ionischen Additive mit den organischen Additiven zeitgleich im Gel vorliegen, zeigen einseitig vom Calcit-Spaltrhomboeder abweichende Morphologien (Abb. 4.15). AFM-Messungen mit den organischen Additiven Bernsteinsäure und Asparaginsäure zeigen, dass diese die *acute* Stufen blockieren, sonst jedoch keine weiteren Auswirkungen auf die Morphologie haben (Abb. 4.16). Demnach können die einseitig veränderten Morphologien als Zusammenspiel aus a) Inhibition der starken Keimbildung, b) Stabilisierung der $[4\bar{2}1]$ Richtung durch Mg^{2+} und Sr^{2+} (Davis et al., 2004) und c) Blockade der *acute* Stufen verstanden werden.

Der Versuch Nr. 19 enthielt nur Mg^{2+} im Gel. Dieses führt zu Kristallen mit einer Verlängerung entlang der *c*-Achse. Das $\{104\}$ Rhomboeder wird destabilisiert und eine eher „Kissenartige“ (*pillow-shape*) Morphologie wird erzeugt (vgl. Abb. A.8). Sr^{2+} modifizierte Gele erzeugen Vaterit-Polymorphe mit kugelförmigen Habitus (Versuch 18, Abb. A.12). Dagegen können dem Mg^{2+} vergleichbare Formen erzeugt werden, wenn gleichzeitig Sr^{2+} und organische Additive präsent sind.

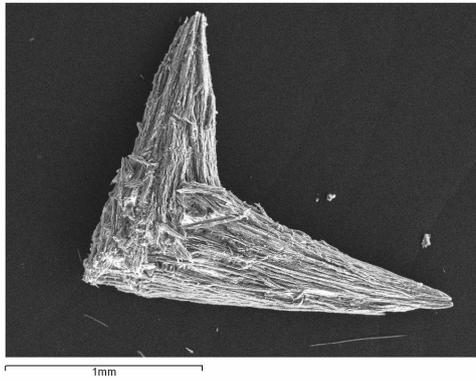
Die Oberflächentopographie in Gelen gewachsener Kristalle erscheint immer porös. Zudem sind Kristalle, die im Gel gewachsen sind, sämtlich intransparent. Dies lässt vermuten, dass Polymerkomponenten in den Kristall eingebaut werden oder zumindest eine hohe Fehlstellendichte vorliegt. Bei Kristallen, die in AAM-Gelen gewachsen sind, wurden mit Mikroramanspektroskopie eingewachsene Bänder aus AAM-Gel nachgewiesen (Abb. 4.13). Bei Kristallen, die in Silicagelen wuchsen, konnte kein unwachsenes Gel nachgewiesen werden. Röntgen- und Synchrotronbeugungsaufnahmen zeigen, dass einige der morphologisch einkristallin erscheinenden Calciumcarbonate (makroskopische Rhomboeder) tatsächlich polykristallin sind (Abb. 4.17).



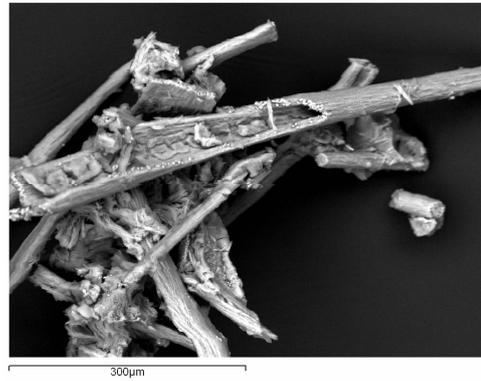
(a)



(b)

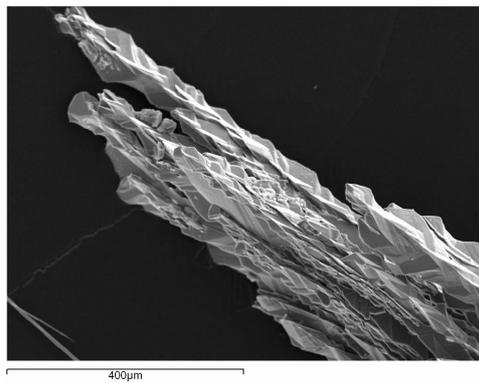


(c)

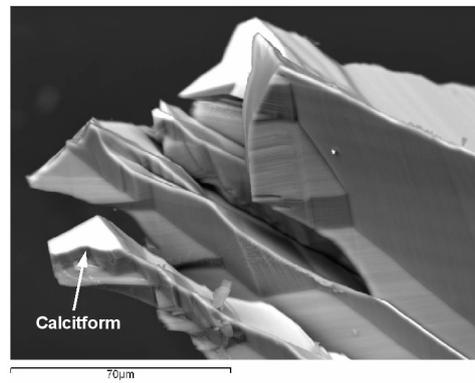


(d)

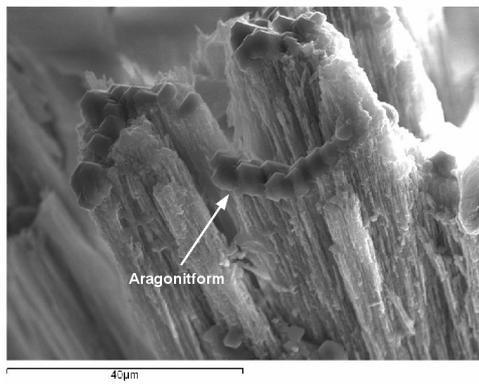
Abbildung 4.11: (a) Calcitkristall aus einem Silicagel bei pH 5,5. Blindversuch. Versuchsdauer 2 Wochen. (b) Calcitkristall aus einem Silicagel bei pH 10,5. Blindversuch. Versuchsdauer 2 Wochen. (c) Aus Fasern bestehender Kristallverbund gewachsen in einem Silicagel. Versuch 21. 0,1 mol/l Asparaginsäure im Gel vorliegend. Versuchsdauer 6 Monate. (d) Detailansicht eines Faserbündels. Man beachte den Hohlraum im Inneren eines Faseraggregats. Die Vermutung liegt nahe, dass die Fasern entlang der c-Achse elongiert sind. Versuch 21.



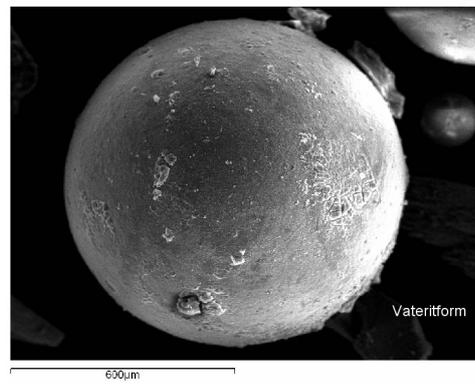
(a)



(b)

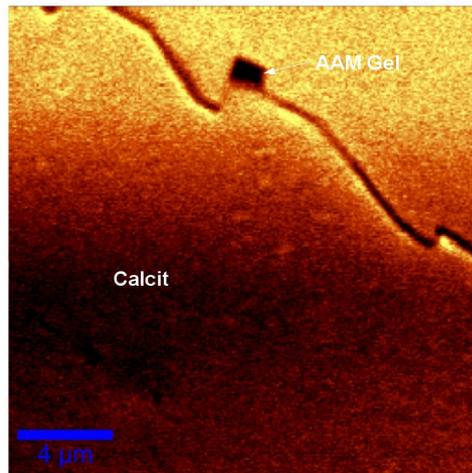


(c)

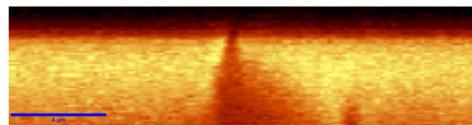


(d)

Abbildung 4.12: (a) Detailansicht einer Faser aus Versuch 15. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,1 mmol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 6 Monate. Gel pH 10,5. Skala 400 Mikrometer (b) Die Morphologie der die Fasern aufbauenden Kristalle zeigen häufig die hier zu sehende rhomboedrische Form. Versuch 15. Skala 70 Mikrometer (c) Aragonitische Hexagone als Formen einer Faser (siehe auch Abb. A.13). Versuch 18. 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 6 Monate. Gel pH 10,5. Skala 40 Mikrometer (d) Vateritische Kugelform. Versuch 22. 0,1 mol/l Asparaginsäure im Gel vorliegend und 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5. Skala 600 Mikrometer.

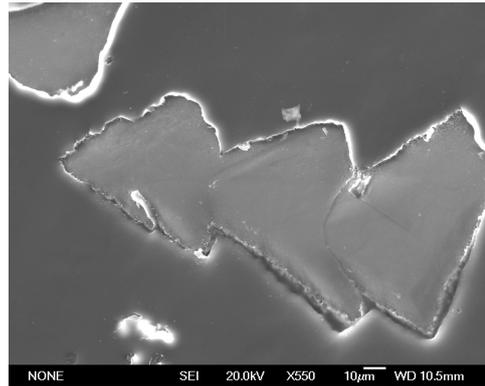


(a)



(b)

Abbildung 4.13: Ramanaufnahme von (a) einem Calcitkristall mit einem Band (Schwarz) aus umwachsenen AAM-Gel. (b) Tiefenprofil durch das Gelband. Versuch 1. Skala 4 Mikrometer in beiden Bildern.

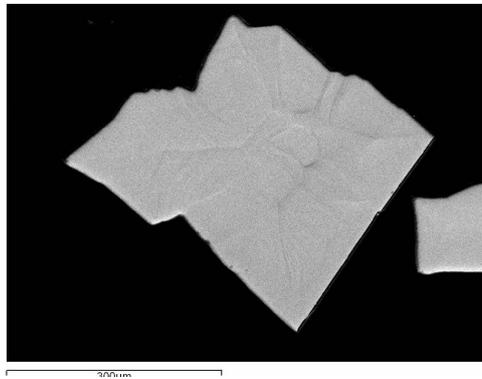


(a)

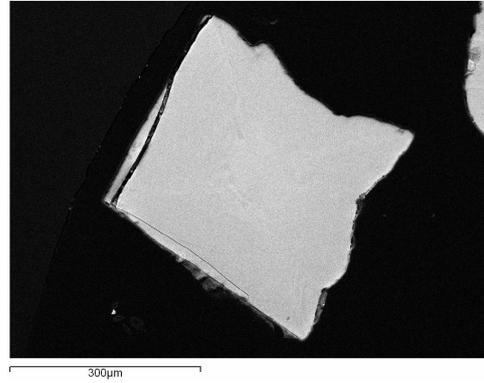


(b)

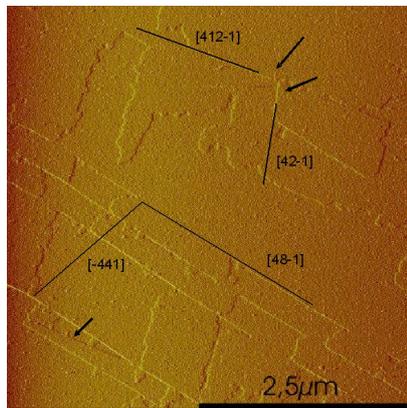
Abbildung 4.14: (a) Calcitfaser im BSE. (b) EBSD Aufnahme der Calcitfaser aus (a).
Man erkennt drei Einzelkristallite.



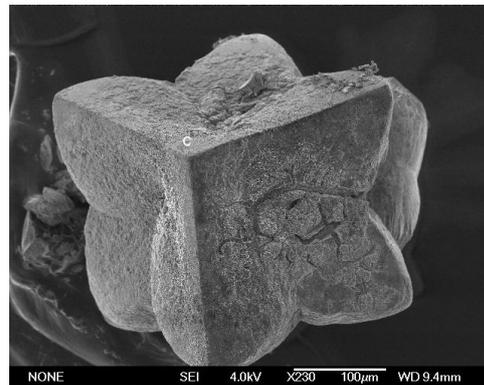
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.15: (a) Schliff eines Calcitkristalls gewachsen bei einem Gelgehalt von 0,05 mol/l Bernsteinsäure und $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l Mg^{2+} . (b) Schliff eines Calcitkristalls gewachsen bei einem Gelgehalt von 0,05 mol/l Bernsteinsäure und $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l Sr^{2+} . (c) AFM Aufnahme einer 0,5 mmol/l Mg^{2+} Lösung. Deutlich zu erkennen ist die metastabile Bildung von $[42\bar{1}]$ Stufen, sowie der Stabilisierung der $[42\bar{1}]$ Richtung. (d) In Silicagel mit 0,1 mmol/l Sr^{2+} und 0,5 mol/l Asparaginsäure gewachsener Calcitkristall.

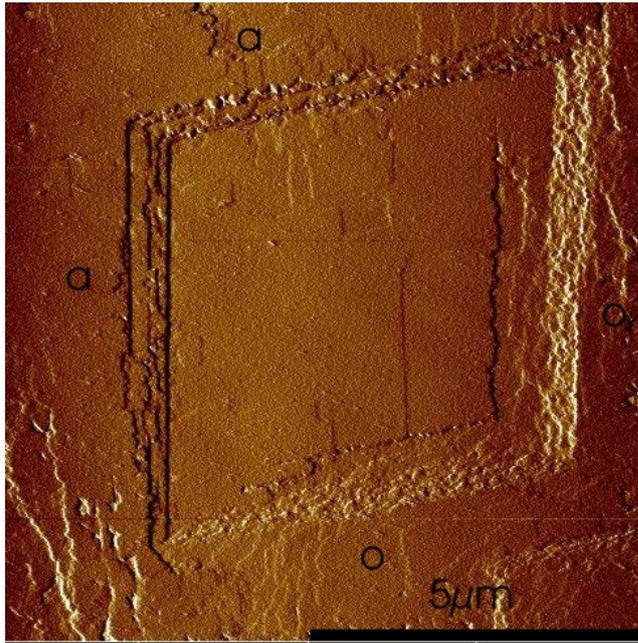


Abbildung 4.16: AFM Aufnahme einer Calcit-Ätzgrube im Beisein von Bernsteinsäure (0.1 mol/l). Die *acute* Stufen sind blockiert und nur die *obtuse* Stufen können sich bewegen und schließen die Ätzgrube.

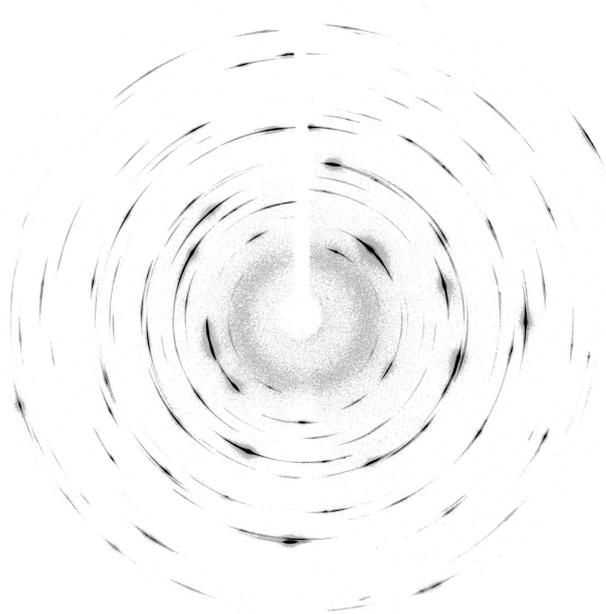


Abbildung 4.17: Synchrotronaufnahme eines gelgewachsenen Calcits. 500 μm Rhombus

4.3 Polykieselsäuren

2D Keimbildung Polykieselsäuren (PKS) erhöhen die zweidimensionale Keimbildung auf der Calcit-(104)-Oberfläche erheblich. Während reine Lösungen keinerlei zweidimensionale Keimbildung zeigen, können mit PKS auf $10 \mu\text{m}^2$ zwei Dutzend Keime pro Minute entstehen. Die Keimbildungsrate ist bei vollständig abgedeckten Bereichen nochmals erhöht, das Wachstum wird dann aber durch die vollständige Oberflächenbedeckung mit PKS verhindert. Abb. 4.19 (a) zeigt die Keimbildungsrate für das Experiment $\beta = 30$, $PKS = 162$ ppm. Zu Beginn liegt die Keimbildung bei 17 Keimen pro Minute, nimmt aber mit der Zeit deutlich ab auf 0 Keime pro Minute. Diese Abnahme ist auf die schnellen Stufenbewegungen zurückzuführen, die eine Keimdetektion nach längerer Versuchszeiten nicht mehr zulassen. Einige Keimereignisse sind in diesem Stadium noch als Auswölbungen der Stufen zu erkennen (siehe Abb. 4.19 b), werden aber mit zunehmender Versuchszeit immer schlechter detektierbar.

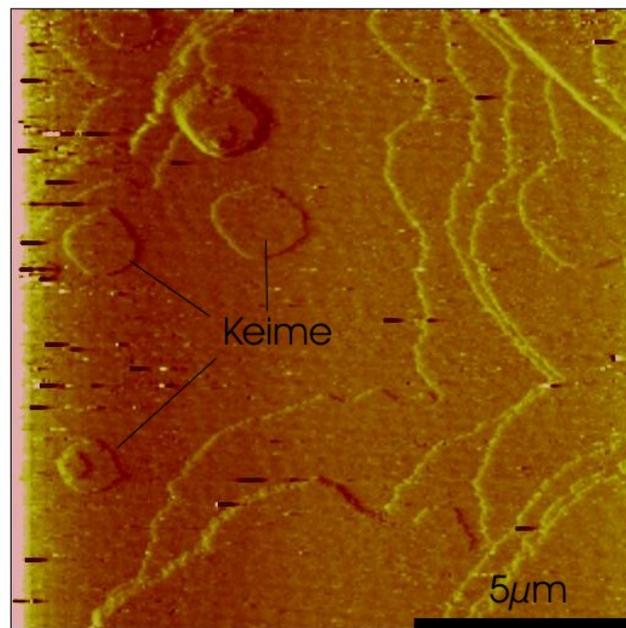


Abbildung 4.18: Keime auf der Calcit (104) Oberfläche. $\beta = 9$, $PKS = 20$ ppm.

Bevorzugt findet die Keimbildung an Makrostufen statt (Abb. 4.20), insbesondere jedoch an Stellen, wo sich größere (ca. 50 nm) PKS Partikel abgelagert haben (Abb. 4.21). Diese Partikel können durch die AFM-Spitze weggeschoben werden oder durch Überregelung des Piezos von der Oberfläche entfernt werden. In beiden Fällen ändern sich die Keimbildungsorte danach jedoch nicht. Die Keimbildung erfolgt mit abnehmender Übersättigung zunehmend an Fehlstellen (*defect assisted* Abb. 4.22) und damit wiederholt an den gleichen Orten. Spiralwachstum, das in der Literatur

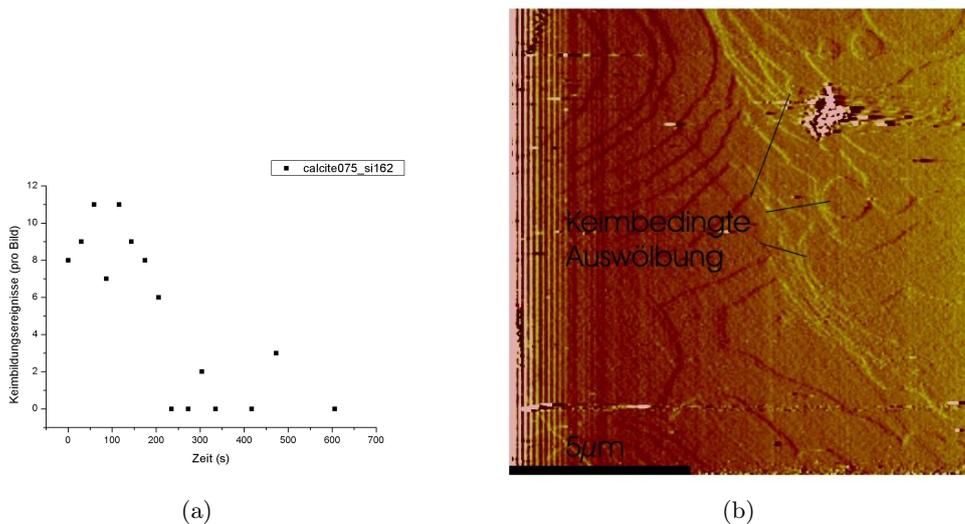


Abbildung 4.19: (a) Keimbildungsrate bei einer Übersättigung $\beta = 30$, (b) Auswölbungen die auf Grund des Stufenwachstums nicht mehr eigenständig aufgelöst werden können. Die Stufen erscheinen gewellt.

als die hauptsächliche Art des Calcitwachstums bezeichnet wird (Gratz et al., 1993; Teng et al., 2000), wurde dagegen zu keiner Zeit beobachtet.

Hillockmorphologie In Abb. 4.23 wird die *Hillockmorphologie*, also die Form der Wachstumsinsel, einer reinen CaCO_3 übersättigten Lösung mit der für eine PKS Aditivkonzentration von 50 ppm verglichen. Die Formen der *Hillocks* sind mit zunehmender Additivkonzentration deutlich verlängert, d.h. linsenförmiger. Die Verknüpfungspunkte zwischen den *acute* und den *obtuse* Stufen sind stark abgerundet. Diese Linsen zeigen auf der *obtuse* Seite häufig eine kammartige unebene Struktur, während an den *acute* Stufen häufig polymerisierte Siliziumpartikel angelagert werden. Hier findet, wie soeben besprochen, die Keimbildung statt.

Abb. 4.24 zeigt die Formänderung der Hillocks mit zunehmender PKS-Konzentration von 10, 20, 30 und 50 ppm in der Wachstumslösung ($\beta = 15$). Von anfänglich rhombischen *Hillocks* geht die Form zunehmend in eine Linse über (Abb. 4.24 (d)). Dabei ändert sich die Morphologie zuerst an den *acute* Stufen und ab 20 ppm auch an den *obtuse* Stufen. Die Keimbildung findet meist an Linien polymerisierter Kieselsäuren statt (Abb. 4.21).

Zur Beschreibung dieser Formen kann die Lamé Kurve herangezogen werden¹. Die Gleichung dieser Kurve lautet in allgemeiner Form:

¹siehe z.B.: <http://mathworld.wolfram.com/Superellipse.html>

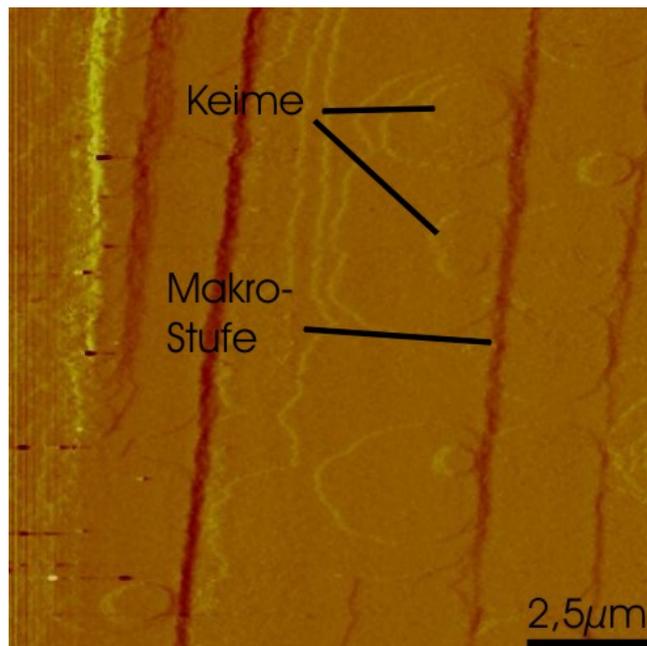


Abbildung 4.20: Keimbildungsorte finden sich bevorzugt an Makrostufen. Übersättigung $\beta = 3$, 40 ppm PKS.

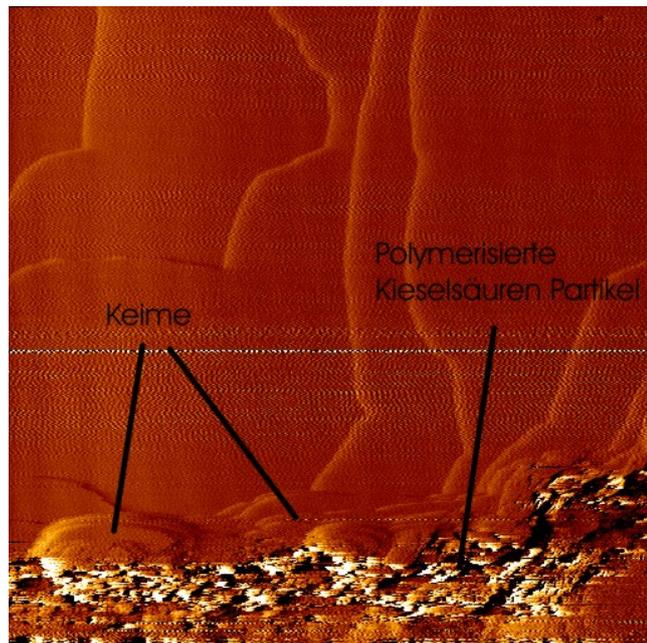


Abbildung 4.21: Die Keimbildung findet bevorzugt an Linien polymerisierter Kieselsäuren statt. Übersättigung $\beta = 9$, 10 ppm PKS.

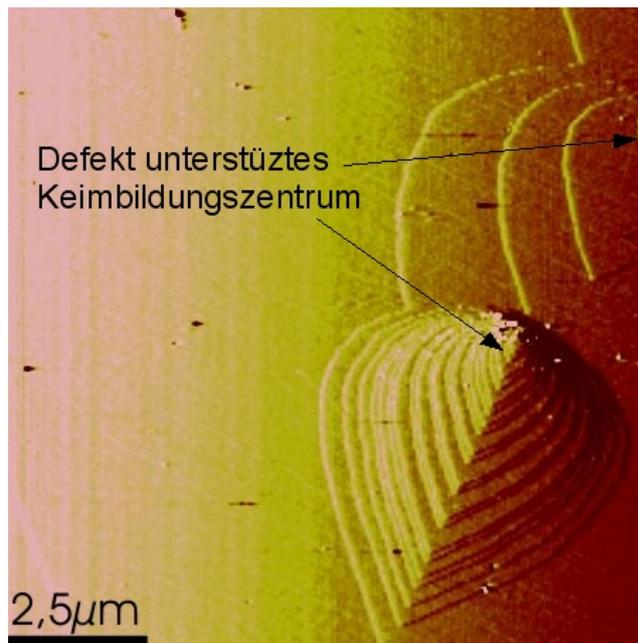


Abbildung 4.22: Multiple Wachstumsinseln mit Keimbildungszentrum an der selben Stelle (*Defect assisted Nucleation*).

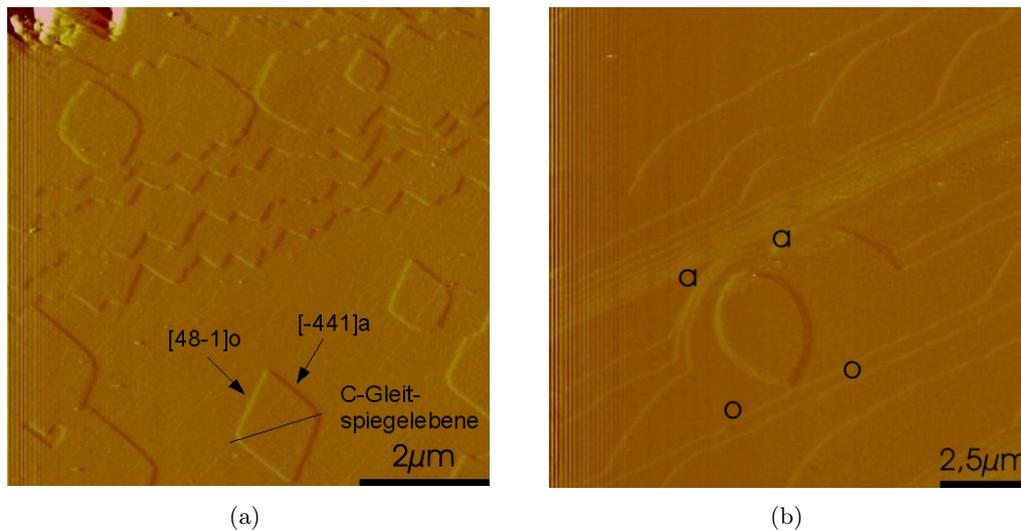


Abbildung 4.23: (a) Hillockmorphologie bei $\beta = 6,31$ und $PKS = 0ppm$; (b) $\beta = 9,55$ und $PKS = 25ppm$. Die Form der Wachstumsinsel ist einerseits klar kristallographisch (a) und andererseits linsenförmig (b) ausgeprägt.

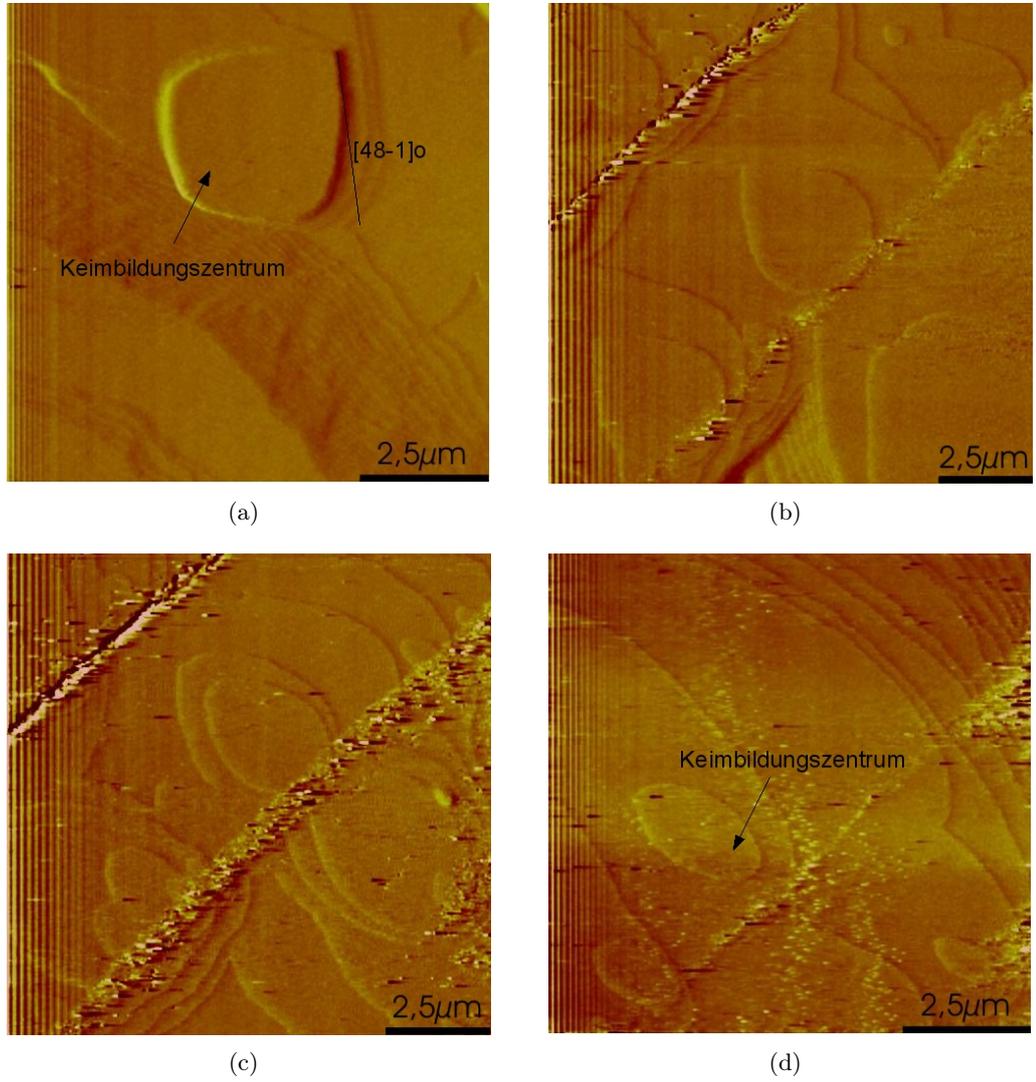


Abbildung 4.24: Hillockmorphologien für Übersättigung $\beta = 15$ mit Änderung der PKS Konzentration. (a) 10 ppm, (b) 20 ppm, (c) 30 ppm, (d) 50 ppm.

$$\left| \frac{(x - x_0)}{a} \right|^{n_1} + \left| \frac{(y - y_0)}{b} \right|^{n_2} = 1 \quad (4.1)$$

Abb. 4.25 zeigt die aus dieser Gleichung zu erhaltene Hillockform. Die abgeflachten Ecken sind dabei allein numerischer Natur und nicht weiter von Bedeutung.

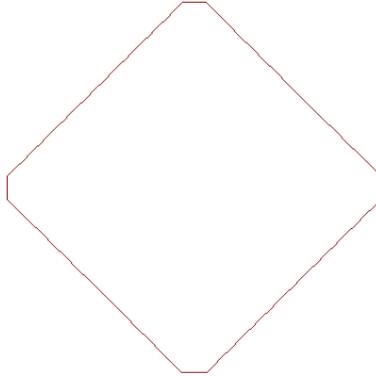


Abbildung 4.25: Angenäherte Form eines unmodifizierten Hillocks. Die Eingabeparameter sind: $a = 10$; $b = 10$; $n_1 = 1$; $n_2 = 1$. Die abgeflachten Spitzen sind numerisch bedingt.

Um der Anisotropie der beobachteten Hillockformen gerecht zu werden, wird zu einer Koordinatenrichtung (z.B.: y) eine weitere Funktion der Form $(1 + d * x)$ multipliziert. Demnach sieht die modifizierte und verallgemeinerte Formel für die Hillockmorphologie wie folgt aus:

$$\left| \frac{(x - x_0)}{a} \right|^{n_1} + (1 + d * x) * \left| \frac{(y - y_0)}{b} \right|^{n_2} = 1 \quad (4.2)$$

Mit dieser lassen sich nun die erhaltenen Formen beschreiben. x_0 und y_0 werden dabei gleich 0 gesetzt und setzen demnach die Kurve in den Koordinatenursprung. a und b sind die Länge und die Breite der Linse und können direkt aus den AFM Messungen übernommen werden, bzw. es können einfach Formen mit entsprechendem a/b Verhältnissen erzeugt werden. d ist ein Maß für die Anisotropie. Dieser Wert muss parametrisiert werden und liegt zwischen 0 und 0,05. Die Exponenten n_1 und n_2 müssen ebenfalls parametrisiert werden. Sie sind 1 für vollständig gerade Verbindungslinien, d.h. für keinerlei Additive in der Lösung und 1,9 (< 2) für vollständig gerundete Formen. Abb. 4.26 zeigt einige der auf diese Weise erhaltenen Hillockformen.

Nicht beachtet wurde bei dieser Darstellung der *Hillocks* die Oberflächenanisotropie der Calcit {104} Spaltfläche. Diese weisen wie in Abschnitt 2.2.1 dargestellt keine Quadratformen auf, sondern Rhomben mit den korrespondierenden Winkeln 78° und 102° .

Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten Die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten (*Step velocities*) mit denen eine atomare Schicht über eine andere wächst sind direkt

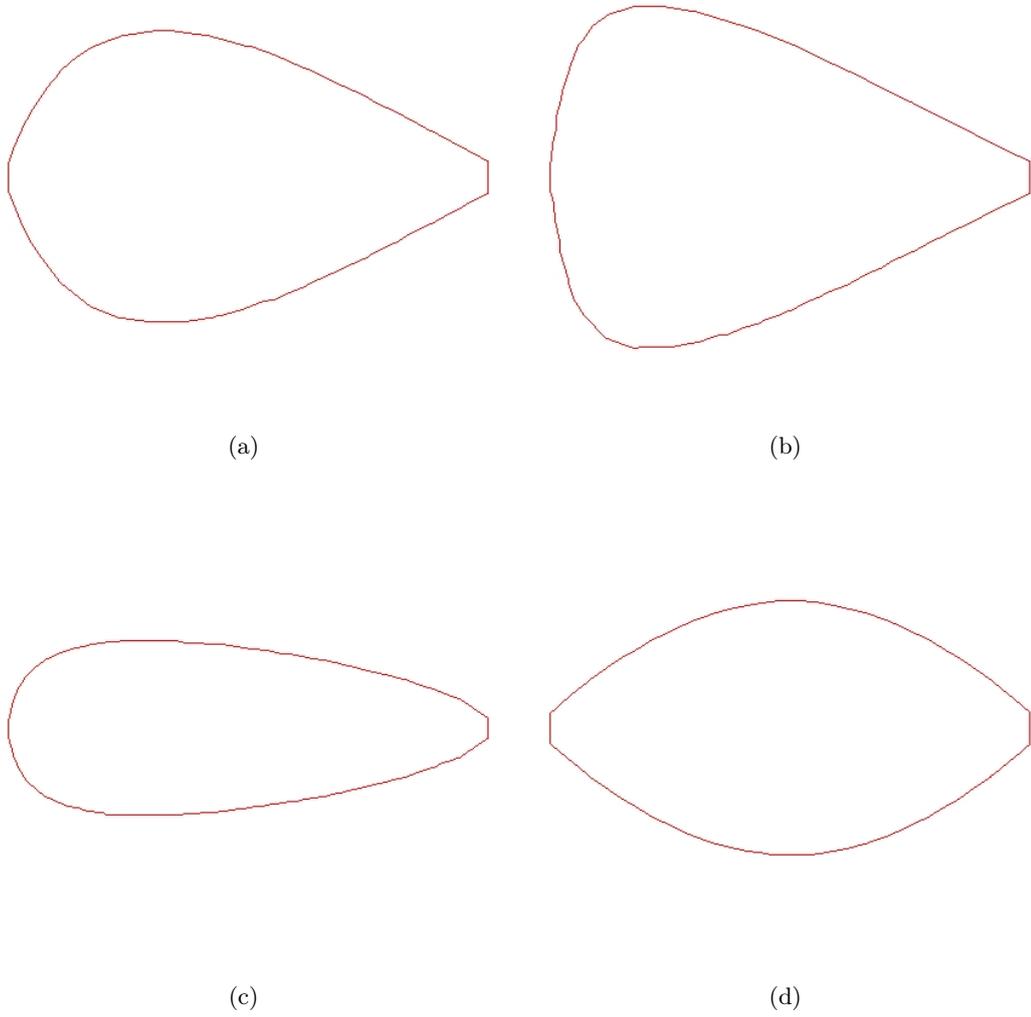


Abbildung 4.26: Zwei verschiedene Hillockformen. (a) Parameter: $a = 10$; $b = 5$; $n_1 = 1,9$; $n_2 = 1$; $d = 0,7e^{-1}$ (b) Parameter: $a = 10$; $b = 5$; $n_1 = 1,9$; $n_2 = 1$; $d = 0,9e^{-1}$. (c) Parameter: $a = 15$; $b = 5$; $n_1 = 1,9$; $n_2 = 1,9$; $d = 0,5e^{-1}$ (d) $a = 10$; $b = 5$; $n_1 = 1,9$; $n_2 = 1$; $d = 0$.

korreliert mit der Form der *Hillocks*. Die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten der Calcit-(104)-Oberfläche, also die Geschwindigkeiten der $[\bar{4}41]_a$ -, $[\bar{4}41]_o$ -, $[48\bar{1}]_a$ -, $[48\bar{1}]_o$ -Stufen, zeigen dabei eine besondere Kinetik, die im nachfolgenden erläutert werden soll. Zuerst werden jedoch einige wichtige experimentelle Ergebnisse dargestellt, die die Richtigkeit der PKS-abhängigen Kinetik der (104)-Oberfläche zeigen sollen.

Als Erstes wird die Wiederholbarkeit und Reversibilität der experimentellen Ergebnisse in Abb. 4.27 nachgewiesen. Annähernd gleiche Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten können dabei auf folgende Weise wieder erhalten werden: Das Austauschen der Wachstumslösung gegen H_2O führt zu einem leichten Auflösen der Oberfläche. Nach einer Wartezeit von ca. 30 Minuten sind dann genug Kieselsäurespezies von der Oberfläche entfernt und durch erneutes Zugeben der Wachstumslösung können die gleichen Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten wieder erzielt werden. Umgekehrt lassen sich die additivfreien Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten erhalten, indem man nach einem Versuch die Oberfläche mit H_2O reinigt und danach die additivfreie Wachstumslösung hinzugibt (Abb. 4.27).

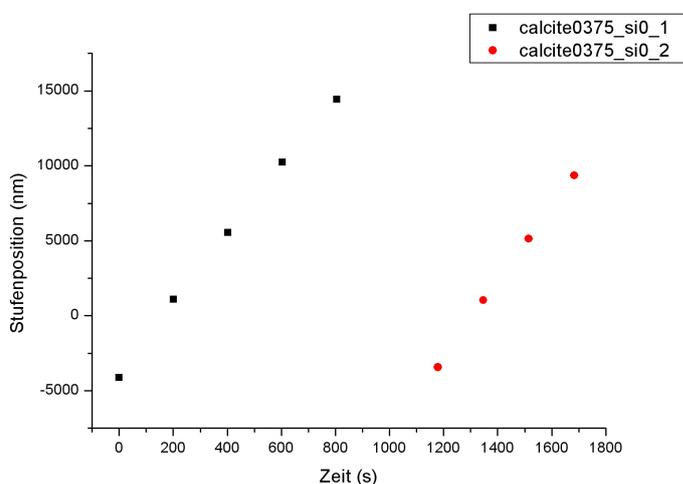


Abbildung 4.27: Stufenpositionen für $\beta = 9$ gegen die Zeit (der besseren Darstellung halber wurde die Zeitskala zwischen den beiden Versuchen gestaucht). Bestätigung der Wiederholbarkeit der Experimente.

Abb. 4.28 zeigt die Calcit-(104) Oberfläche, wie sie unter dem AFM direkt nach Spaltung (Abb. 4.28 (a)) und nach kurzem Reinigen in H_2O (Abb. 4.28 (b)) aussieht. Es ist offensichtlich, dass die Oberfläche vor jeder Messung gereinigt, d.h. leicht angelöst werden muss. Dies führt dazu, dass ehemals im Kristall gebundene Ionen und Fremdatome jetzt in der Flüssigzelle des AFMs vorliegen. Ob diese Ionen nach dem Wechseln der Reinigungslösung zur Wachstumslösung noch auf der Oberfläche vorliegen ist fragwürdig (siehe auch Abb. 4.27). Insbesondere ist die anzunehmende Anzahl solcher Fremdatome gering, und ein messbarer Einfluss auf das nachfolgende Wachstumsexperiment nicht zu erwarten.

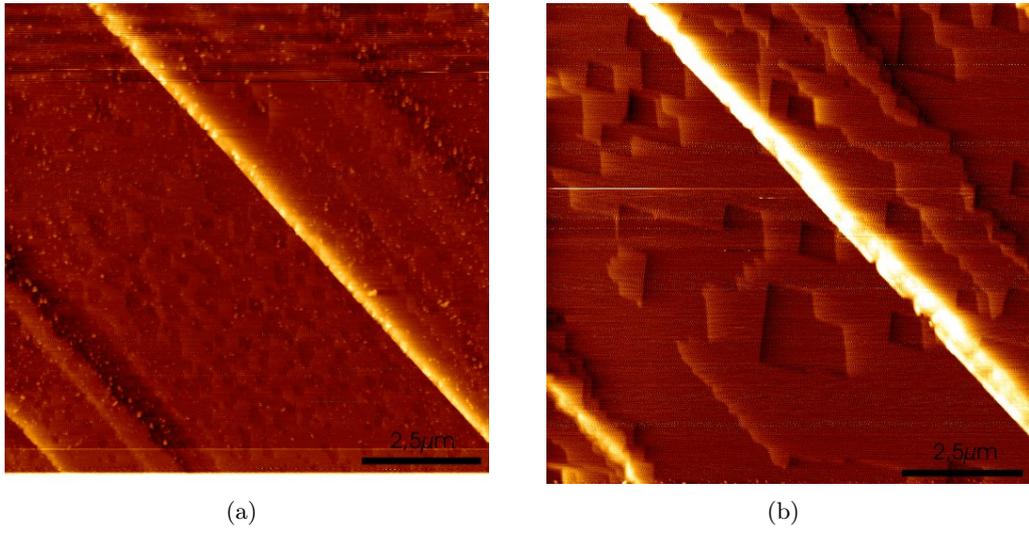


Abbildung 4.28: Calcit {104} Oberfläche (a) vor und (b) nach Reinigung mit H_2O .

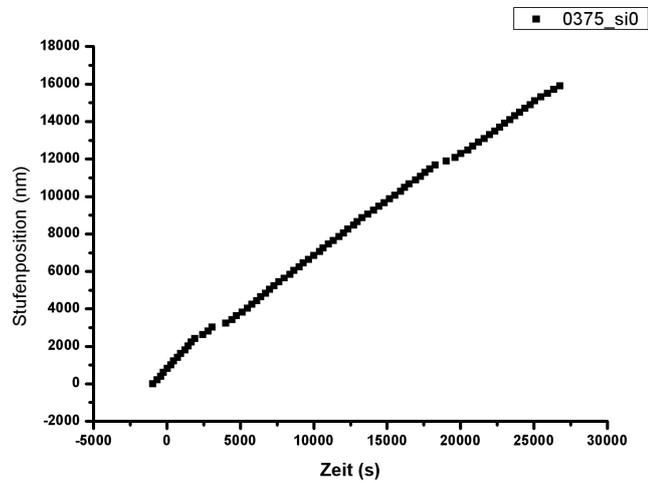


Abbildung 4.29: Die Polymerisation hat während des Versuchs keinen Einfluss auf die Stufenverschiebungsgeschwindigkeit.

Abbildung 4.29 zeigt, dass sich die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten über mehrere Stunden konstant verhalten. Hier wurde für die Übersättigung $\beta = 9$ die Stufenverschiebungsgeschwindigkeit über 5 Stunden durchgehend gemessen, ohne eine nennenswerte Veränderung derselben festzustellen. Dies hat insbesondere weitreichende Konsequenzen bzgl. des Polymerisierungszustandes der PKS.

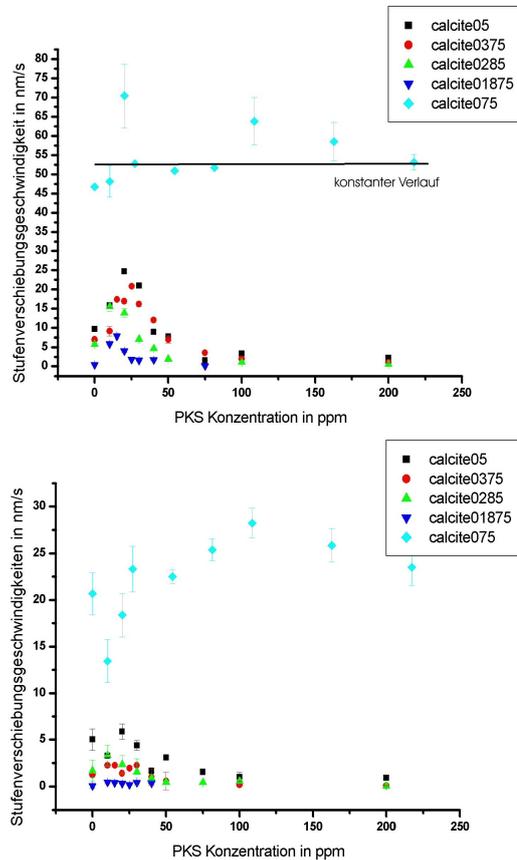


Abbildung 4.30: Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten der (oben) stumpfwinkligen (*obtuse*) und (unten) spitzwinkligen (*acute*) Stufen in Abhängigkeit von der PKS-Konzentration. Die messbaren Fehlerbalken sind teilweise kleiner als das Symbol. 05 = β 15, 0375 = β 9, 0285 = β 6, 01875 = β 3, 075 = β 30.

Abb. 4.30 zeigt die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten der *obtuse* und *acute* Stufen in Abhängigkeit der Kieselsäurenkonzentration. In beiden Fällen ist zu sehen, dass die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten von 0 ppm zu ca. 20 ppm Additivkonzentration hin zunehmen und danach wieder deutlich abnehmen. Diese Abnahme lässt sich mit einer Langmuir-Isotherme gut beschreiben (vgl. hierzu Abschnitt 5.3).

5 Diskussion

5.1 Brachiopoden

Nanohärtemessungen wurden zuvor schon an zwei Brachiopodenarten (*Terebratulina retusa*; *Novocrania anomala*) durchgeführt (Perez-Huerta et al., 2007). Die Autoren stellten fest, dass perlmutterartiger Calcit ($H = 3\text{--}6$ GPa) härter ist als faserartiger Calcit ($H = 0\text{--}3$ GPa). Daraus verallgemeinerten sie, dass Brachiopoden, die an den Benthos gebunden sind, also ein immobiles Leben führen (*N. anomala*), weniger elastische Schalen aufbauen als die beweglichen Spezies (*T. retusa*).

Calcitische Brachiopodenschalen Die hier dargestellten Nanohärteuntersuchungen spiegeln dagegen die mechanischen Anforderungen und Eigenschaften des Kompositmaterials Brachiopodenschale wider. So sind z.B. bei *Megerlia truncata* die Härte und der E-Modul im Bereich des Schlosses deutlich erhöht. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass der in das Gelenk eingreifende Gelenkzahn deutlich größere Kräfte erfährt als die unbeweglichen Teile der Schale. Für die gewöhnlichen Schalenbereiche lässt sich eine leichte Tendenz in der Sekundärschicht erkennen. Die Härte nimmt hier zum Inneren der Brachiopodenschale zu.

Die Messungen können nicht zeigen, wie die Schalenkrümmung die Steifigkeit und die Biegsamkeit der Schale erhöht. Die Krümmung legt nahe, dass bei einer angelegten äußeren Kraft instantan eine Kraft senkrecht zu dieser Kraft generiert wird, die einen sich ausbreitenden Riss zu schließen versucht. Die harte äußere Schicht (pl) reduziert die Spannung, indem die angelegte Kraft auf eine größere Oberfläche in der Sekundärschicht verteilt wird. Die Sekundärschicht vermindert die Spannung weiter durch *crack-blunting*, *crack-bridging* (Merkel et al., 2007) und einer möglichen intergranularen Reibung (*intergranular friction*) der Mineralfasern. Sie besitzt folglich hierarchisch organisierte und vordefinierte Rissmechanismen.

Phosphatische Brachiopodenschalen Die phosphatischen Schalen haben ebenfalls einen hierarchischen Aufbau der die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Dies wird repräsentiert durch die alternierenden weichen und harten Schichten, die Variationen in den Faserorientierungen und dem *self-healing* Effekt. Die laminierte Faserkompositstruktur bietet hohe E-Moduli und hohe Flexibilität. Die Schalen zeigen weit gestreute Härtewerte mit Maximalwerten von bis zu 3 GPa und E-Moduln bis zu 55 GPa. Diese Werte sind deutlich höher als die korrespondierenden Werte für menschliche Knochen (*cortical bone*) mit 736 MPa und 25,8 GPa (Rho et al., 1997), aber auch deutlich geringer als die Werte für menschlichen Zahnschmelz (*enamel*) mit 3,3 – 3,9 GPa und 72,7~87,5 GPa (Habelitz et al., 2001).

Die nahezu komplett mineralisierte Schale von *Discradisca stella* hat höhere Werte für Härte und E-Modul als die mineralisierten Schichten der Schale von *Lingula anatina*. Der Mineralanteil spielt bei *Lingula* eine besondere Rolle in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften. Eine fünf fach erhöhte E-Modul und eine sieben fach erhöhte Nanohärte treten bei den ca. 90 wt% (Williams et al., 1994) mineralisierten Schichten auf. Die mineralisierten Schichten haben $E_m = 50$ GPa und $H_m = 2,5$ GPa. Zum Vergleich, die 0 wt% enthaltenden organischen Schichten weisen $E_o = 10$ GPa und $H_o = 0,5$ GPa auf.

5.2 Gelkristallisation

Silicagele Die Ergebnisse demonstrieren, dass das {104} Rhomboeder die dominierende Form des Calcits bei nahezu jeder Übersättigung ist. Demzufolge ist die Modifikation des Habitus durch Additive eine direkte Folge der Modifikation der diesen Habitus aufbauenden Flächenformen, der rhomboedrischen {104} Spalt- oder F-Flächen. Eine besonders wichtige Folge dieses Ergebnisses ist es, dass die nanoskaligen AFM Untersuchungen direkt auf die makroskopischen Kristallwachstumsversuche übertragbar sind. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass kein differenzierter, d.h. ortsspezifischer, Einbau von Mg^{2+} und Sr^{2+} auf anderen Calcit Formen wie z.B. {012}, {110} oder {001} stattfindet (Hartman und Heijnen, 1983). Dennoch treten bei den in Gelen gewachsenen Kristallen auch andere Flächen als die {104} Flächen auf. Wie Heijnen (Heijnen, 1985) gezeigt hat muss dies mit der Stabilisierung von rauen (sog. *kinked*) Flächen einhergehen, die insbesondere bei Mg^{2+} haltigen Lösungen auftreten.

Eine Tendenz zu dendritischem Wachstum ist in den Silicagelen vorhanden. Dieses ist mit hoher Sicherheit auf PKS zurückzuführen, da keine weiteren chemischen Komponenten die für ein solches Wachstum verantwortlich sein könnten, vorhanden waren. Die anorganischen Additive Mg^{2+} und Sr^{2+} wirken dieser Tendenz entgegen und erzeugen ein retardierendes Moment, das die Wachstumsgeschwindigkeiten und die Keimbildungshäufigkeit wieder auf ein normales Niveau (wie in einem pH 5,5 Gel) senkt. Dies kann durch die organischen Additive nicht erzeugt werden. Insbesondere konnte nachgewiesen werden, dass beide organischen Additive nur mit den *acute* Stufen interagieren. Daher lässt sich die morphologische Ähnlichkeit der Mg^{2+} und Sr^{2+} modifizierten Kristallformen leicht erklären. Die Additive blockieren den begünstigten Einbau der Sr^{2+} Ionen in die *acute* Stufen (Astilleros et al., 2006) und erlauben nur den weniger bevorzugten Einbau in die *obtuse* Stufen, wie es auch bei Mg^{2+} passiert. Die nunmehr zu erkennenden Unterschiede müssen auf die Ionengröße und das Verhältnis der eingebauten Ionen zueinander zurückgeführt werden.

Das Kristallwachstum im Doppeldiffusionsfall ist eine Wachstumsmethode bei nicht konstanter Übersättigung. Tatsächlich steigt die Übersättigung kontinuierlich an. Im Falle von HCO_3^- Diffusion steigt zudem noch der pH Wert an. Das eigentliche Wachstum findet in einem Bereich sehr hohen pHs (min. pH 10,0 für pH 5,5 Gele, pH 10,5 für die pH 10,5 Gele) statt. Es ist daher anzunehmen, dass der pH-Wert den Einbau der Sr^{2+} Ionen beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen, dass das Einbauregime von *acute*

zu *obtuse* wechselt und dass Sr^{2+} dort einen inhibitorischen Effekt auf das Wachstum des Calcits haben muss, da sich sonst das retardierende Moment nicht hätte entfalten können.

AAM Gele Die Versuche mit AAM Gelen haben gezeigt, dass die Auswahl des Kristallisationsortes in Gelkristallisationsversuchen nicht durch heterogene Keimbildner gezielt erfolgen kann. Zwar werden heterogene Keimbildner in Gelen durchaus zur Keimbildung genutzt, jedoch können sie nicht die Breite der Keimbildungsregion beeinflussen und helfen daher nicht in der Kontrolle des Kristallisationsortes.

Quellen, die in das Gel eingebracht werden, erzwingen zum einen schärfere Eingrenzungen des Kristallisationsortes (siehe Abb. 4.10), erzeugen aber auf der anderen Seite neue Keimbildungsregionen in Form von Liesegang-Ringen. Diese treten in zweierlei Form auf. Einmal als Trennung des Hauptkristallisationsbereiches und einmal als seitliche Ausläufer des versetzten Hauptkristallisationsbereichs.

Calcit Kristalle die in Acrylamid Gelen gewachsen sind inkorporieren darüber hinaus Polymerkomponenten des Gels.

FDM-Simulation Die FDM-Simulationen haben gezeigt, dass die Distanz zwischen der Quelle und den gebildeten Ringen von den anfänglichen von der Quelle freigegebenen Konzentrationen abhängt, wobei die Distanz mit geringeren Quellkonzentrationen deutlich abnimmt. Die Bildung der Ringmuster hängt demnach sehr stark von den Startparametern ab. Eine ungeschickte Wahl dieser Parameter führt schnell zur Bildung eines einzelnen zentralen Kristallisationsbereichs. Bei zu gering gewählten Quellkonzentrationen bildet sich der einzelne Ring dabei aus anfänglich zwei Ringen.

Die Bildung von drei Ringen im dezentralen Aufbau, wie es auch experimentell bestätigt wurde, konnte mit Simulationsrechnungen nur in eindimensionalen Fällen korrekt beschrieben werden. Bei zweidimensionalen Methoden, bei denen in alle Raumrichtungen ein gleichartiges Ausbreiten der Ionenwolke von der Quelle angenommen wurde, bildete sich in den FDM-Simulationen immer ein weiterer Ring direkt um den Saatkristall herum. Dieser Ring wurde möglicherweise nicht experimentell gefunden, weil die relative Menge des ausgefällten Materials mit min. 1/10 deutlich geringer war, als die anderen Liesegang-Ringe.

5.3 Polykieselsäuren

Modell Die Messungen der Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten haben für die Übersättigung $\beta = 30$ einen von der PKS Konzentration unabhängigen Verlauf ergeben, während alle anderen Übersättigungen bei höheren Additivkonzentrationen eine zunehmende Inhibition des Wachstums zeigen. Dies und die Tatsache, dass die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten für alle Monolagen gleich sind, zeigen, dass die Inhibition des Wachstums durch Kieselsäuren nach dem *Step Pinning* Modell verläuft. Abb. 5.1 zeigt schematisch das *Step Pinning* Modell nach Cabrera und Vermilyea (z.B.: [Weaver et al., 2007](#)). Das Modell besagt, dass ortsgebundene Verun-

reinigungen an der Oberfläche haften und die Stufen durch diese Verunreinigungen nur dann hindurchlaufen können, wenn die Übersättigung oder der Abstand zwischen zwei Verunreinigungen groß genug ist. Ist dies der Fall, so hat die Verunreinigung im Gegensatz zum *Imurity Incorporation* keinen Einfluss auf das Kristallwachstum und die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten zeigen einen linearen Verlauf. Bei niedrigen Übersättigungen, bzw. kleinen Abständen zwischen den Verunreinigungen tritt dagegen eine Inhibition des Wachstums auf. Bei abnehmenden Abstand, also zunehmender Additivkonzentration, sollte diese Inhibition verstärkt zu Tage treten, wie es bei den gemessenen Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten der Fall ist.

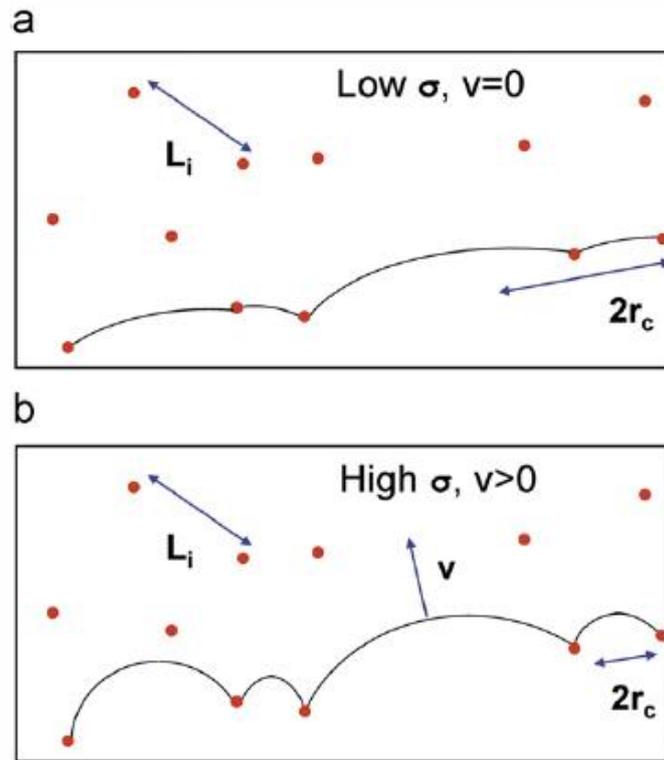


Abbildung 5.1: Illustration des *Step Pinning* Modells nach Cabrera–Vermilyea (Weaver et al., 2007). (a) Bei niedrigen Übersättigungen σ sind die Stufen blockiert, da die Distanz L_i zwischen den einzelnen Verunreinigungen weniger als zwei mal dem kritischen Radius r_c beträgt. (b) Bei höheren Übersättigungen verringert sich der kritische Radius und die Stufen können sich mit v bewegen.

Das Modell erklärt das Verhalten der Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten, kann jedoch nicht eins zu eins für das mikrostrukturelle Verhalten übernommen werden, da sonst die linsenförmigen Wachstumsinseln nicht zu erklären sind. Als Ansatzpunkt für eine solche Erklärung bieten sich die Adsorptionsorte der Kieselsäuren an, die nicht

statistisch verteilt sein müssen, sondern spezifisch verteilt sein können. Die Annahme ist insofern gerechtfertigt, da in den AFM Aufnahmen durchweg beobachtet wurde, dass die polymerisierten Kieselsäuren gehäuft an den *acute* Stufen vorkommen. Demnach ist eine spezifische Adsorption naheliegend. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß erst ab 20 ppm PKS eine Änderung der *obtuse* Stufen stattfindet.

Zur Beschreibung kann eine Langmuir-Isotherme herangezogen werden. Diese hat die Form

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha_l \left(\frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right) \quad (5.1)$$

und muss für den vorliegenden Fall wie folgt geändert werden, wenn allein der abnehmende Zweig beschrieben werden soll:

$$\frac{v}{v_{max}} = 1 - \alpha_l \left(\frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right) \quad (5.2)$$

c_i ist hierbei die Additivkonzentration, K eine Konstante. α_l ist der *impurity effectiveness* Parameter (Sangwal, 2007):

$$\alpha_l = \frac{\sigma_l^0}{\sigma} = \left(\frac{\gamma_l a}{k_B T x_0} \right) \frac{1}{\sigma} \quad (5.3)$$

σ ist die Übersättigung, γ_l ist die freie Stufenenergie (*linear step free energy*), a ist die Größe einer Wachstumseinheit (*dimension of a growth species*), x_0 ist der Durchschnittsabstand zwischen zwei *adsorptions sites*. Soll nun sowohl der zunehmende Teil (Beschleunigungsbereich) als auch der abnehmende Teil (Inhibitionsbereich) beschrieben werden, so kann dies durch eine Gleichung der Form

$$\frac{v}{v_0} = \alpha_l \left(\frac{Kc_i}{(Kc_i + \beta)(Kc_i + \beta) + \chi} \right) \quad (5.4)$$

geschehen. β und χ sind dabei zu parametrisieren, d.h. zu bestimmen.

Da α_l nicht experimentell ableitbar ist, vereinfacht sich Gleichung 5.4 zu

$$\frac{v}{v_0} = 1 - a \left(\frac{x}{(x + b)(x + b) + c} \right) \quad (5.5)$$

wobei $c_i = x$ ist und a , b und c Fittingparameter darstellen. Der Parameter a ist dabei nicht mehr direkt korreliert mit dem *impurity effectiveness* Parameter α_l , stellt aber immer noch den entscheidenden Modellparameter dar. Der Parameter b reguliert die Funktion in vertikaler Richtung, während der Parameter c ein Maß für die Breite des Übergangsbereiches von Beschleunigungs- zu Inhibitionseffekt darstellt. Für die *obtuse* Stufen ergeben sich die in Tabelle 5.1 genannten Parameter.

Für das Experiment mit Übersättigung $\beta = 30$ ist ein linearer Verlauf zu erkennen. Die Fehlerbalken der Messungen sind verhältnismäßig klein, da die Fehler durch die Zeitabhängigkeit der Polymerisierungsreaktion, sowie der Einfüllmenge an PKS nicht abgewägt werden können.

Tabelle 5.1: Fittingparameter für Gleichung 5.5

Versuchsreihe	a	b	c	r^2
$\beta = 30$	-115180	930,481	-857617	0,13083
$\beta = 15$	-186,141	-14,1362	135,627	0,880218
$\beta = 9$	-193,774	-13,9832	177,12	0,950668
$\beta = 6$	-95,7069	-10,1183	134,03	0,742092
$\beta = 3$	-10,4782	-12,3973	16,0266	0,984803

Abb. 5.2 zeigt das Oberflächenmodell aus Abb. 2.7 angewandt auf eine PKS modifizierte Wachstumsinsel. Zu sehen sind die G_o und G_a Stufen, die g_{oo} , g_{ao} und die g_{aa} *Kinks*. Es ist klar ersichtlich, dass es deutlich mehr G_o Stufen als G_a Stufen gibt. Demnach muss auch die Keimbildungswahrscheinlichkeit an den *obtuse* Stufen deutlich größer sein als an den *acute* Stufen. Da die Anisotropie des Wachstums gegenüber den Additivfreien Versuchen deutlich verstärkt ist, kann gefolgert werden, dass die eindimensionale Keimbildungswahrscheinlichkeit durch PKS erhöht wird. Die *Kink Sites* zeigen eine noch deutlichere Modifikation von dem Grundzustand. Während im Grundzustand die Bildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen *Kinks* nahezu gleich sind, müssen die *Kinks* im Additivmodifizierten Fall unterschiedlich sein. g_{oa} und g_{ao} sind gleichwertig und kleiner als g_{oo} . Ebenso sind g_{oa} und g_{ao} kleiner als g_{aa} .

Die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten steigen zudem von 0 ppm zu 20 ppm hin an. Dies ist ein beschleunigender Effekt der problematisch zu erklären ist. Die Messungen aus dem vorhergehenden Abschnitt zeigen jedoch, dass es sich hierbei um ein reales Ereignis handelt und nicht um irgendeinen Messfehler. Darüberhinaus wurde ein ähnlicher Effekt bei der Auflösung von Calcit gemessen (Yoshino und Kagi, 2008).

Die Wirkung der PKS kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Die gelösten PKS haben dabei eine Auswirkung auf die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten, während die polymerisierten PKS die zwei-dimensionale Keimbildung fördern. Das Vorhandensein von sowohl gelösten als auch polymerisierten PKS kann als gesichert angesehen werden (vgl. Crerar et al., 1981; Fleming, 1985). Aus den zeitlich konstanten Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten kann darüber hinaus gefolgert werden, daß die Reaktion von gelösten PKS zu polymerisierten Kieselsäuren zu Beginn der AFM Experimente bereits vollständig abgelaufen ist, wenn man davon ausgeht, dass die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten proportional zu der Konzentration an gelösten PKS ist. Diese Annahme wird durch die Arbeit von Crerar et al. (1981) gestützt, der gezeigt hat, dass $CaCl_2$ als beschleunigender Elektrolyt bei der Polymerisierungsreaktion der PKS agiert. Darüber hinaus konnte Crerar et al. (1981) zeigen, dass die Reaktion um Größenordnungen beschleunigt wird, d.h. von Tagen zu (mindestens) Minuten.

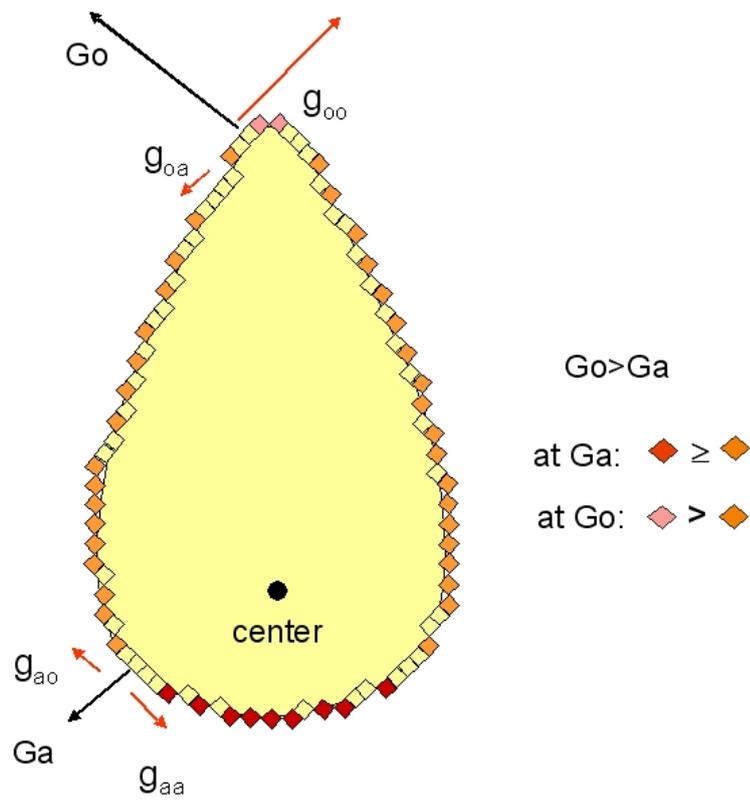


Abbildung 5.2: Aufbau der Linsenförmigen Hillocks entsprechend des Modells aus Abb. 2.7. Zu sehen sind die Kinks g_{oa} , g_{ao} , g_{oo} , und g_{aa} , von denen g_{oa} und g_{ao} gleichwertig sind, sowie die Darstellung der Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten G_o , G_a und das Keimbildungszentrum.

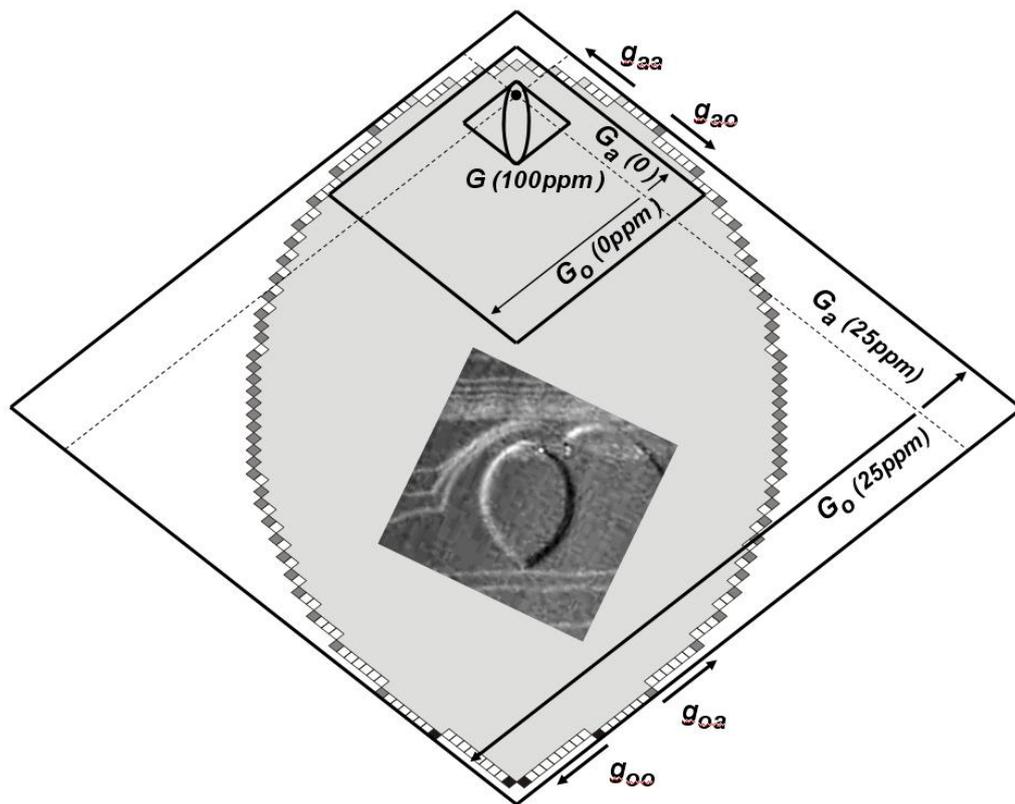


Abbildung 5.3: Schematischer Vergleich der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten an Hand von drei ausgewählten PKC Konzentrationen. Zur Verdeutlichung sind auch um die linsenförmigen Hillocks Rauten eingezeichnet, die die relative Wachstumsgeschwindigkeit zeigen.

6 Zusammenfassung

Abschließend kann gesagt werden, dass der bimodale Ansatz der gleichzeitigen Analyse und Synthese von Biomineralisaten erfolgreich verlaufen ist. Für die einzelnen Themenkomplexe kann nachfolgend festgehalten werden:

Brachiopoden Die Nanohärtemessungen zeigen, dass sowohl die calcitischen als auch die phosphatischen Schalen ein zielgerichtet optimiertes Design besitzen, das spezifische mechanische Eigenschaften an verschiedenen Stellen aufweist. Die untersuchten Schalen stellen somit ein exzellentes Beispiel für ein natürlich gebildetes, auf seine Weise der modernen Technik überlegenes Kompositmaterial dar, das durch evolutionäre Auslese entstanden ist.

Die Brachiopodenschale von *Megerlia truncata* zeigt mindestens vier hierarchische Level, die zur mechanischen Optimierung beitragen. Dies wären:

1. Die Faserstruktur der Calcitkristalle.
2. Die kristallographische Textur des Kristallverbunds.
3. Der funktionsbedingte Einbau der Fasern in verschiedene Schalenregionen.
4. Die Verteilung der interkristallinen Organik.

Die phosphatischen Schalen von *Lingula anatina* und *Discradisca stella* zeigen ebenfalls verschiedene hierarchisch geordnete Bauteile:

1. Der alternierende Einbau von weichen und harten Schichten.
2. Die Laminatstruktur.
3. Die sich verändernde Faserorientierung.
4. Den *self-healing* Effekt.

Gelkristallisation In AAM Gelen konnte gezeigt werden, dass Senken und heterogene Keimbildner einen geringfügigen Einfluss auf das Kristallwachstum in Gelen haben. Quellen dagegen können zur Auftrennung der Ausfällungszone und zur Bildung von Liesegang-Ringen herangezogen werden. Die makroskopischen Kristallisationsversuche zeigen in Silicagelen bei inerten Porenlösungen (pH = 5,5) das {104} Rhomboeder als dominierenden Habitus. Bei Zugabe von Bernstein- oder Asparaginsäure werden die spitzwinkligen (*acute*) Stufen inhibiert. Dies führt zu einseitig vom Rhomboeder

abweichenden Formen, insbesondere wenn Mg^{2+} und Sr^{2+} als weitere Additive verwendet werden. Mg^{2+} und Sr^{2+} führen durch die Stabilisierung der $[42\bar{1}]$ Richtung zu elongierten Kristallformen.

In Porenlösungen die Kieselsäuren enthalten findet eine katastrophenartige Keimbildung statt. Die gebildeten Kristallaggregate bestehen aus Calcit, Aragonit und Vaterit, wobei der Calcit die deutlich dominierende Strukturvarietät ist. Die gebildeten Kristallaggregate sind nadelförmig und im Inneren hohl. Sie weisen morphologische Ähnlichkeiten mit Calcitaggregaten aus Travertinen auf. Mg^{2+} und Sr^{2+} stellen in den gegebenen Konzentrationen Wachstumsinhibition dar und wirken der Keimbildungssteigerung der Kieselsäuren entgegen.

Rasterkraftmikroskopie AFM Untersuchungen der Calcit-(104)-Oberfläche zeigen, dass Kieselsäuren eine zwei-dimensionale Keimbildung erzwingen. Darüber hinaus sind die Kieselsäuren morphologisch aktiv und verändern mit zunehmender Kieselsäurenkonzentration die Form der Wachstumsinseln. Die anfänglichen Rhomben werden kontinuierlich über eine Pikform in eine Linsenform überführt. Die Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten steigen von 0 ppm bis 20 ppm Kieselsäuren linear an. Damit wurde erstmalig ein Anstieg der Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten für allgemeine Stufen nachgewiesen. Dieser Beschleunigungseffekt wird ab 20 ppm von einem Inhibitionseffekt überlagert. Der Inhibitionseffekt verhält sich entsprechend des *Step Pinning* Modells.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kontrollmechanismen der Biomineralisation	12
2.1	Schematischer Schalenbau	16
2.2	Wachstumsmodell der Brachiopodenschale	17
2.3	Primar- und Sekundärschicht von <i>Megerlia truncata</i>	18
2.4	Primar- und Sekundärschicht von <i>Lingula anatina</i>	19
2.5	Tear-off Pinacles in <i>Lingula</i> und <i>Discradisca</i>	20
2.6	Calcitstruktur	22
2.7	Modell eines Calcithillocks	23
2.8	Kink	24
2.9	Calcitoberflächenstruktur	25
2.10	Carbonatspezies	27
3.1	Ramanspektrogramme von Calcit und Acrylamid	33
3.2	Versuchsaufbau Gelkristallisation	37
3.3	PBCs des Calcits	38
3.4	Nanoindentationsexperimente an Brachiopodenschalen	40
3.5	Quelleigenschaften von AAM-Gelen	41
3.6	Übersättigung in Abhängigkeit der Additivkonzentration	44
4.1	Orientierungsabhängige Härtevariation	47
4.2	Orientierungsabhängige Nanohärte	49
4.3	Nanohärte <i>Megerlia truncata</i>	50
4.4	Nanohärte <i>Lingula anatina</i>	51
4.5	Baueinheiten der Schale von <i>Lingula anatina</i>	52
4.6	Nanohärte <i>Discradisca stella</i>	53
4.7	Baueinheit von <i>Discradisca stella</i>	53
4.8	Konus	54
4.9	Liesegang Ring Bildung 1	55
4.10	Liesegang Ring Bildung 2	56
4.11	Calcitkristalle aus Silicagelen	58
4.12	Calcitische Faseraggregate aus Silicagelen	59
4.13	Polymerkomponenten in einem Calcitkristall	60
4.14	EBSD Aufnahme einer Calcitfaser	61
4.15	Additiv modifizierte Calcitkristalle	62
4.16	Blockierte acute Stufen	63
4.17	Synchrotronaufnahme eines gelgewachsenen Calcits	63

4.18 Keime auf der Calcit (104) Oberfläche	64
4.19 Keimbildungsrate	65
4.20 Keimbildungsort an Makrostufen	66
4.21 Keimbildungsort an polymerisierten Kieselsäuren	66
4.22 Defekt unterstützte Keimbildung	67
4.23 Hillockmorphologien 1	67
4.24 Hillockmorphologien 2	68
4.25 Modell für die Hillockmorphologie 1	69
4.26 Modell für die Hillockmorphologie 2	70
4.27 Experimentelle Wiederholbarkeit	71
4.28 Reinigungseffekt	72
4.29 Zeitliche Konstanz	72
4.30 Stufenverschiebungsgeschwindigkeiten	73
5.1 Step Pinning Modell	78
5.2 Modell für linsenförmige Hillocks	81
5.3 Schematischer Vergleich der Wachstumsgeschwindigkeiten	82
A.1 Versuch Blank 1	101
A.2 Versuch Blank 2	101
A.3 Versuch 13a	102
A.4 Versuch 13b	103
A.5 Versuch 13c	103
A.6 Versuch 14a	104
A.7 Versuch 14b	104
A.8 Versuch 15a	105
A.9 Versuch 15b	105
A.10 Versuch 16a	106
A.11 Versuch 16b	106
A.12 Versuch 18a	107
A.13 Versuch 18b	107
A.14 Versuch 19a	108
A.15 Versuch 19b	108
A.16 Versuch 22	109
A.17 Versuch 28a	109
A.18 Versuch 28b	110
A.19 Versuch 30	110
A.20 Versuch 31	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Strukturparameter des Calcits	23
3.1	Rezept für AAM Gele	35
3.2	IUPAC Klassifizierung von porösen Materialien	36
3.3	Experimente mit AAM Gelen.	40
3.4	Experimente mit Silicagelen. $SrCl_2$ und $MgCl_2$ im Gel vorliegend. $c[Na_2CO_3]$ und $c[CaCl_2]$ jeweils 0,5 mol/l	41
3.5	Experimente mit Silicagelen. $SrCl_2$ und $MgCl_2$ diffundierend. $c[Na_2CO_3]$ und $c[CaCl_2]$ jeweils 0,5 mol/l	42
3.6	AFM Experimente.	43
4.1	Orientierung-Nanohärte Beziehung des Calcits	48
4.2	Nanohärte und E-Modul der calcitischen Schale von <i>Megerlia truncata</i>	50
4.3	Nanohärte und E-Modul der phosphatischen Schale von <i>Lingula anatina</i>	51
5.1	Fittingparameter für Gleichung 5.5	80

Literaturverzeichnis

- [Aizenberg et al. 2003] AIZENBERG, J. ; MULLER, D. A. ; GRAZUL, J. L. ; HAMANN, D. R.: Direct fabrication of large micropatterned single crystals. In: *Science* 299 (2003), Nr. 5610, S. 1205–1208
- [Al-Ghoul und Sultan 2003] AL-GHOUL, M. ; SULTAN, R.: Front propagation in patterned precipitation. 2. Electric effects in precipitation-dissolution patterning schemes. In: *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 8, S. 1095–1101
- [Antal et al. 1998] ANTAL, T. ; DROZ, M. ; MAGNIN, J. ; RACZ, Z. ; ZRINYI, M.: Derivation of the Matalon-Packter law for Liesegang patterns. In: *Journal of Chemical Physics* 109 (1998), Nr. 21, S. 9479–9486
- [Astilleros et al. 2006] ASTILLEROS, J. M. ; PINA, C. M. ; FERNANDEZ-DIAZ, L. ; PRIETO, M. ; PUTNIS, A.: Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite 1014 surfaces. In: *Chemical Geology* 225 (2006), Nr. 3-4, S. 322–335
- [Astilleros et al. 2003] ASTILLEROS, J. M. ; PINA, C. M. ; FERNANDEZ-DIAZ, L. ; PUTNIS, A.: Metastable phenomena on calcite $10\bar{1}4$ surfaces growing from Sr^{2+} - Ca^{2+} - CO_3^{2-} aqueous solutions. In: *Chemical Geology* 193 (2003), Nr. 1-2, S. 93–107
- [Bena et al. 2005a] BENA, I. ; COPPEX, F. ; DROZ, M. ; RACZ, Z.: Front motion in an $A+B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process: Effects of an electric field. In: *Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 2
- [Bena et al. 2005b] BENA, I. ; DROZ, M. ; RACZ, Z.: Formation of Liesegang patterns in the presence of an electric field. In: *Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 20
- [Brand et al. 2003] BRAND, U. ; LOGAN, A. ; HILLER, N. ; RICHARDSON, J.: Geochemistry of modern brachiopods: Applications and implications for oceanography and paleoceanography. In: *Chem. Geol* 198 (2003), S. 305–334
- [Broz et al. 2006] BROZ, M. E. ; COOK, R. F. ; WHITNEY, D. L.: Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. In: *American Mineralogist* 91 (2006), Nr. 1, S. 135–142
- [Bruckschen et al. 1999] BRUCKSCHEN, P. ; OESMANN, S. ; VEIZER, J.: Isotope stratigraphy of the European Carboniferous: proxy signals for ocean chemistry, climate and tectonics. In: *Chemical Geology* 161 (1999), S. 127–163

- [Cabarcos et al. 1996] CABARCOS, E. L. ; KUO, C. S. ; SCALA, A. ; BANSIL, R.: Crossover between spatially confined precipitation and periodic pattern formation in reaction diffusion systems. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 13, S. 2834–2837
- [Charlionet et al. 1997] CHARLIONET, R. ; MACHOURMERLET, N. ; LECLERC, S. ; MALANDAIN, J. J.: Oriented macroporous polyacrylamide gels. In: *Electrophoresis* 18 (1997), Nr. 7, S. 1133–1135
- [Chou et al. 1988] CHOU, L. ; GARRELS, R. M. ; WOLLAST, R.: Comparative-study of the dissolution kinetics and mechanisms of carbonates in aqueous-solutions. In: *Chemical Geology* 70 (1988), Nr. 1-2, S. 77–77
- [Colfen und Mann 2003] COLFEN, H. ; MANN, S.: Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 42 (2003), Nr. 21, S. 2350–2365
- [Crerar et al. 1981] CRERAR, D.A. ; AXTMAN, E.V. ; AXTMAN, R.C.: Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (1981), S. 1259–1266
- [Currey 2005] CURREY, J. D.: Materials science - Hierarchies in biomineral structures. In: *Science* 309 (2005), Nr. 5732, S. 253–254
- [Cusack et al. 1992] CUSACK, M. ; CURRY, G. ; CLEGG, H. ; ABBOTT, G.: An intracrystalline chromoprotein from red brachiopod shells - implications for the process of biomineralization. In: *Comparative Biochemistry and Physiology B-Biochemistry & Molecular Biology* 102 (1992), Nr. 1, S. 93–95
- [Davis et al. 2004] DAVIS, K. J. ; DOVE, P. M. ; WASYLENKI, L. E. ; DE YOREO, J. J.: Morphological consequences of differential Mg²⁺ incorporation at structurally distinct steps on calcite. In: *American Mineralogist* 89 (2004), Nr. 5-6, S. 714–720
- [DeBresser und Spiers 1997] DEBRESSER, J. H. P. ; SPIERS, C. J.: Strength characteristics of the r, f, and c slip systems in calcite. In: *Tectonophysics* 272 (1997), Nr. 1, S. 1–23
- [Dove et al. 2003] DOVE, P. ; DE YOREO, J.J. ; WEINER, S.: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 54: Biomineralization*. Washington, DC : Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 2003
- [Droz 2000] DROZ, M.: Recent theoretical developments on the formation of Liesegang patterns. In: *Journal of Statistical Physics* 101 (2000), Nr. 1-2, S. 509–519
- [Emig 2003] EMIG, C.: Proof that Lingula (Brachiopoda) is not a living-fossil, and emended diagnoses of the Family Lingulidae. In: *Carnets de Géologie / Notebooks on Geology, Maintenon, Letter* (2003)

- [Fantner et al. 2005] FANTNER, G.E. ; HASSENKAM, T. ; KINDT, J.H. ; WEAVER, J.C. ; BIRKEDAL, H. ; PECHENIK, L. ; CUTRONI, J.A. ; CIDADE, G.A.G. ; STUCKY, G.D. ; MORSE, D.E. ; HANSMA, P.K.: Sacrificial bonds and hidden length dissipate energy as mineralized fibrils separated during bone fracture). In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 612–616
- [Fernandez-Diaz et al. 1996] FERNANDEZ-DIAZ, L. ; PUTNIS, A. ; PRIETO, M. ; PUTNIS, C.: The role of Magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. In: *J. Sed. Res.* 66 (1996), Nr. 3, S. 482–491
- [Fernández-Díaz et al. 2006] FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. ; ASTILLEROS, J.M. ; PINA, C.M.: The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. In: *Chemical Geology* 225 (2006), S. 314–321
- [Fischer-Cripps 2000] FISCHER-CRIPPS, A. C.: A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. In: *Vacuum* 58 (2000), Nr. 4, S. 569–585
- [Fleming 1985] FLEMING, B.A.: Kinetics of Reaction between Silicic Acid and Amorphous Silica Surfaces in NaCl Solutions. In: *Journal of Colloid and interface Science* 110 (1985), Nr. 1, S. 40–64
- [Garcia-Ruiz 1998] GARCIA-RUIZ, J. M.: Carbonate precipitation into alkaline silica-rich environments. In: *Geology* 26 (1998), Nr. 9, S. 843–846
- [George et al. 2003] GEORGE, J. ; PAUL, I. ; VARUGHESE, P. A. ; VARGHESE, G.: Rhythmic pattern formations in gels and Matalon-Packter law: A fresh perspective. In: *Pramana-Journal of Physics* 60 (2003), Nr. 6, S. 1259–1271
- [George und Varghese 2002] GEORGE, J. ; VARGHESE, G.: Formation of periodic precipitation patterns: a moving boundary problem. In: *Chemical Physics Letters* 362 (2002), Nr. 1-2, S. 8–12
- [George und Varghese 2005] GEORGE, J. ; VARGHESE, G.: Migrating triplet precipitation bands of calcium phosphates in gelatinous matrix. In: *Journal of Materials Science* 40 (2005), Nr. 20, S. 5557–5559
- [Gobel et al. 2004] GOBEL, C. ; SIMON, P. ; BUDER, J. ; TLATLIK, H. ; KNIEP, R.: Phase formation and morphology of calcium phosphate gelatine-composites grown by double diffusion technique: the influence of fluoride. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004), Nr. 14, S. 2225–2230
- [Grassmann et al. 2002] GRASSMANN, O. ; MULLER, G. ; LOBMANN, P.: Organic-inorganic hybrid structure of calcite crystalline assemblies grown in a gelatin hydrogel matrix: Relevance to biomineralization. In: *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 11, S. 4530–4535
- [Grathwohl 1998] GRATHWOHL, P.: *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. Berlin : Kluwer Academic Publishers, 1998

- [Gratz et al. 1993] GRATZ, A. J. ; HILLNER, P. E. ; HANSMA, P. K.: STEP DYNAMICS AND SPIRAL GROWTH ON CALCITE. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57 (1993), Nr. 2, S. 491–495
- [Griesshaber et al. 2005] GRISSHABER, E. ; JOB, R. ; PETTKE, T. ; SCHMAHL, W.W.: Micro-Scale Physical and Chemical Heterogeneities in Biogenic Materials - A Combined Micro-Raman, Chemical Composition and Microhardness Investigation. In: *MRS Symposium Proceedings Series* 844 (2005), S. 99–104
- [Griesshaber et al. 2007a] GRISSHABER, E. ; KELM, K. ; SCHMAHL, W. W. ; SEHRBROCK, A.: Amorphous components in the shell material of the brachiopod *Megerlia truncata*. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71 (2007), Nr. 15, S. A354–A354. – Suppl. S
- [Griesshaber et al. 2007b] GRISSHABER, E. ; SCHMAHL, W. W. ; NEUSER, R. ; PETTKE, T. ; BLUM, M. ; MUTTERLOSE, J. ; BRAND, U.: Crystallographic texture and microstructure of terebratulide brachiopod shell calcite: An optimized materials design with hierarchical architecture. In: *American Mineralogist* 92 (2007), Nr. 5-6, S. 722–734
- [Gunther et al. 2005] GUNTHER, C. ; BECKER, A. ; WOLF, G. ; EPPLE, M.: In vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate. In: *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 631 (2005), Nr. 13-14, S. 2830–2835
- [Habelitz et al. 2001] HABELITZ, S. ; MARSHALL, S.J. ; MARSHALL, G.W. ; BALLOCH, M.: Mechanical properties of human dental enamel on the nanometre scale. In: *Archives of Oral Bio.* 46 (2001), S. 173–183
- [Hartman und Heijnen 1983] HARTMAN, P. ; HEIJNEN, W. M. M.: Growth mechanisms of a crystal-face for which more than one surface-structure is possible. In: *Journal of Crystal Growth* 63 (1983), Nr. 2, S. 261–264
- [Hartman und Perdok 1955a] HARTMAN, P. ; PERDOK, W. G.: On the relations between structure and morphology of crystals. 1. In: *Acta Crystallographica* 8 (1955), Nr. 1, S. 49–52
- [Hartman und Perdok 1955b] HARTMAN, P. ; PERDOK, W. G.: On the relations between structure and morphology of crystals. 2. In: *Acta Crystallographica* 8 (1955), Nr. 9, S. 521–524
- [Hartman und Perdok 1955c] HARTMAN, P. ; PERDOK, W. G.: On the relations between structure and morphology of crystals. 3. In: *Acta Crystallographica* 8 (1955), Nr. 9, S. 525–529
- [Heijnen 1985] HEIJNEN, W. M. M.: The morphology of gel grown calcite. In: *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* (1985), Nr. 8, S. 357–371

- [Henisch 1988a] HENISCH, H.K.: *Crystals in Gels and Liesegang Rings*. Cambridge : Cambridge University Press, 1988
- [Henisch 1988b] HENISCH, H.K.: „Growth Waves“ in periodic precipitation. In: *J. Cryst. Growth* 87 (1988), S. 571–572
- [Henriksen et al. 2004] HENRIKSEN, K. ; STIPP, S. L. S. ; YOUNG, J. R. ; MARSH, M. E.: Biological control on calcite crystallization: AFM investigation of coccolith polysaccharide function. In: *Am. Min.* 89 (2004), S. 1709–1716
- [Higgins et al. 1998] HIGGINS, S. R. ; EGGLESTON, C. M. ; KNAUSS, K. G. ; BORO, C. O.: A hydrothermal atomic force microscope for imaging in aqueous solution up to 150 degrees C. In: *Review of Scientific Instruments* 69 (1998), Nr. 8, S. 2994–2998
- [Hillner et al. 1993] HILLNER, P. E. ; MANNE, S. ; HANSMA, P. K. ; GRATZ, A.J.: Atomic Force Microscope: A New Tool for Imaging Crystal growth Processes. In: *Faraday Discuss.* 95 (1993), S. 191–197
- [Iler 1979] ILER, R. K.: *The Chemistry of Silica*. New York : Wiley Publications, 1979
- [Imai et al. 2003] IMAI, H. ; TERADA, T. ; YAMABI, S.: Self-organized formation of a hierarchical self-similar structure with calcium carbonate. In: *Chem. Commun.* (2003), S. 484–485
- [Iwata 1981] IWATA, K.: Ultrastructure and mineralization of the shell of *Lingula unguis* Linne, (inarticulate brachiopod). In: *Jour. Frac. Sci., Hokkaido Univ., ser. IV* 20 (1981), Nr. 1, S. 35–65
- [Izsak und Lagzi 2005] IZSAK, F. ; LAGZI, I.: A new universal law for the Liesegang pattern formation. In: *Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 18
- [Kamat et al. 2000] KAMAT, S. ; SU, X. ; BALLARINI, R. ; HEUER, A. H.: Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. In: *Nature* 405 (2000), Nr. 6790, S. 1036–1040
- [Koza 2003] KOZA, Z.: Numerical analysis of reversible $A+B \leftrightarrow C$ reaction-diffusion systems. In: *European Physical Journal B* 32 (2003), Nr. 4, S. 507–511
- [Kuo et al. 1997] KUO, C. S. ; CABARCOS, E. L. ; SCALA, A. ; BANSIL, R.: Kinetics of spatially confined precipitation and periodic pattern formation. In: *Physica A* 239 (1997), Nr. 1-3, S. 390–403
- [Lagzi und Izsak 2003] LAGZI, I. ; IZSAK, F.: Stochastic description of precipitate pattern formation in an electric field. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), Nr. 19, S. 4144–4148

- [Lakshminarayanan und Valiyaveetil 2003] LAKSHMINARAYANAN, R. ; VALIYA-VEETIL, S.: Influence of Silicate Anions on the Morphology of Calcite Crystals. In: *Crystal Growth and Design* 3 (2003), Nr. 4
- [Li und Gregory 1974] LI, Y. H. ; GREGORY, S.: DIFFUSION OF IONS IN SEAWATER AND IN DEEP-SEA SEDIMENTS. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 38 (1974), Nr. 5, S. 703–714
- [Loste und Meldrum 2001] LOSTE, E. ; MELDRUM, F. C.: Control of calcium carbonate morphology by transformation of an amorphous precursor in a constrained volume. In: *Chemical Communications* (2001), Nr. 10, S. 901–902
- [Lowenstam 1981] LOWENSTAM, H.A.: Minerals formed by Organisms. In: *Science* 211 (1981), Nr. 4487, S. 1126–1131
- [Lévêque et al. 2004] LÉVÊQUE, I. ; CUSACK, M. ; DAVIS, S.A. ; MANN, S.: Promotion of Fluorapatite Crystallization by Soluble-Matrix Proteins from *Lingula Anatina* Shells. In: *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (2004), S. 885–888
- [Mann 1983] MANN, S.: Mineralization in Biological Systems, Springer, 1983, S. 127–174. – URL http://dx.doi.org/10.1007/11573548_111
- [Mann 2001] MANN, S.: *Biom mineralization*. Oxford : Oxford University Press, 2001
- [McEvoy et al. 2006] MCEVOY, A. L. ; STEVENS, F. ; LANGFORD, S. C. ; DICKINSON, J. T.: Scanning-induced growth on single crystal calcite with an atomic force microscope. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 16, S. 6931–6938
- [Merkel und Planer-Friedrich 2002] MERKEL, B. ; PLANER-FRIEDRICH, B.: *Grundwasserchemie*. Berlin : Springer Verlag Berlin, 2002
- [Merkel et al. 2009a] MERKEL, C. ; DEUSCHLE, J. ; GRIESSHABER, E. ; GOETZ, A. ; ENDERS, S. ; STEINHAUSER, E. ; SCHMAHL, W.W.: Mechanical properties of modern calcitic and phosphatic brachiopod shells: Nanoindentation results from *Mergerlia truncata*, *Discradisca stella*, and *Lingula anatina*. In: *eingereicht bei Journal of Structural Biology* (2009)
- [Merkel et al. 2009b] MERKEL, C. ; DEUSCHLE, J. ; GRIESSHABER, E. ; LINDIG, S. ; TIRUMALASETTY, G.K. ; SCHMAHL, W.W.: Nanoindentation characteristics of Calcite. In: *in Vorbereitung* (2009)
- [Merkel et al. 2007] MERKEL, C. ; GRIESSHABER, E. ; KELM, K. ; NEUSER, R. ; JORDAN, G. ; LOGAN, A. ; MADER, W. ; SCHMAHL, W. W.: Micromechanical properties and structural characterization of modern inarticulated brachiopod shells. In: *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 112 (2007), Nr. G2
- [Mohan et al. 2006] MOHAN, Y. M. ; MURTHY, P. S. K. ; RAJU, K. M.: Preparation and swelling behavior of macroporous poly(acrylamide-co-sodium methacrylate)

- superabsorbent hydrogels. In: *Journal of Applied Polymer Science* 101 (2006), Nr. 5, S. 3202–3214
- [Okumura und de Gennes 2001] OKUMURA, K. ; GENNES, P. G. de: Why is nacre strong? Elastic theory and fracture mechanics for biocomposites with stratified structures. In: *European Physical Journal E* 4 (2001), Nr. 1, S. 121–127
- [Oliver und Pharr 1992] OLIVER, W. C. ; PHARR, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), Nr. 6, S. 1564–1583
- [Parkinson et al. 2005] PARKINSON, D. ; CURRY, G.B. ; CUSACK, M. ; FALLIK, A.E.: Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopod shells. In: *Chemical Geology* 219 (2005), S. 193–235
- [Patwardhan et al. 2001] PATWARDHAN, S.V. ; MUKHERJEE, N. ; CARLSON, S.J.: The Use of Poly-L-Lysine to Form Novel Silica Morphologies and the Role of Polypeptides in Biosilification. In: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 11 (2001), Nr. 3, S. 193–198
- [Peck 1993] PECK, L. S.: The tissues of articulate brachiopods and their value to predators. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 339 (1993), S. 17–32
- [Perez-Huerta et al. 2007] PEREZ-HUERTA, A. ; CUSACK, M. ; ZHU, W. Z. ; ENGLAND, J. ; HUGHES, J.: Material properties of brachiopod shell ultrastructure by nanoindentation. In: *Journal of the Royal Society Interface* 4 (2007), Nr. 12, S. 33–39
- [Perry und Keeling-Tucker 1998] PERRY, C. C. ; KEELING-TUCKER, T.: Aspects of the bioinorganic chemistry of silicon in conjunction with the biometals calcium, iron and aluminium. In: *J. of Inorganic Biochemistry* 69 (1998), S. 181–191
- [Petrov et al. 1997] PETROV, V. ; OUYANG, Q. ; SWINNEY, H. L.: Resonant pattern formation in a chemical system. In: *Nature* 388 (1997), Nr. 6643, S. 655–657
- [Pillai et al. 1980] PILLAI, K. M. ; VAIDYAN, V. K. ; ITTYACHAN, M. A.: On the theory of liesegang phenomena. In: *Colloid and Polymer Science* 258 (1980), Nr. 7, S. 831–838
- [Pina und Jordan 2009] PINA, C. ; JORDAN, G.: Reactivity of mineral surfaces at nano-scale: kinetics and mechanisms of growth and dissolution. In: *eingereicht bei EMU Notes* (2009)
- [Prencipe et al. 2004] PRENCIPE, M. ; PASCAL, F. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; SAUNDERS, V. R. ; ORLANDO, R. ; DOVESI, R.: The vibrational spectrum of calcite (CaCO₃): an ab initio quantum-mechanical calculation note: Theoretically derived structure. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (2004), S. 559–564

- [Prieto et al. 1989] PRIETO, M. ; FERNANDEZ-DIAZ, L. ; LOPEZ-ANDRES, S.: Supersaturation evolution and first precipitate location in crystal growth in gels; Application to Barium and Strontium carbonates. In: *J. Cryst. Growth* 98 (1989), S. 447–460
- [Prieto et al. 1992] PRIETO, M. ; PUTNIS, A. ; ARRIBAS, J. ; FERNANDEZDIAZ, L.: Ontogeny of baryte crystals grown in a porous-medium. In: *Mineralogical Magazine* 56 (1992), Nr. 385, S. 587–598
- [Qu et al. 1999] QU, X. ; WIRSEN, A. ; ALBERTSSON, A. C.: Structural change and swelling mechanism of pH-sensitive hydrogels based on chitosan and D,L-lactic acid. In: *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999), Nr. 13, S. 3186–3192
- [Rho et al. 1997] RHO, J.Y. ; TSUI, T.Y. ; PHARR, G.M.: Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. In: *Biomaterials* 18 (1997), S. 1325–1330
- [Rudwick 1970] RUDWICK, M. J. S.: *Living and fossil Brachiopods*. London : Hutchinson University Library, 1970. – 13-42
- [Rudwick 1959] RUDWICK, M.J.S.: The Growth and Form of Brachiopod Shells. In: *Geological Magazine* 96 (1959)
- [Sangwal 2007] SANGWAL, K.: *Additives and Crystallization Processes*. Wiley, 2007
- [Schmahl et al. 2004a] SCHMAHL, W. W. ; GRIESSHABER, E. ; NEUSER, R. ; LENZE, A. ; BRAND, U.: Morphology and texture of the fibrous calcite in terebratulide brachiopode shells. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68 (2004), Nr. 11, S. A202–A202. – Suppl. S
- [Schmahl et al. 2004b] SCHMAHL, W. W. ; GRIESSHABER, E. ; NEUSER, R. ; LENZE, A. ; JOB, R. ; BRAND, U.: The microstructure of the fibrous layer of terebratulide brachiopod shell calcite. In: *European Journal of Mineralogy* 16 (2004), Nr. 4, S. 693–697
- [Schmahl et al. 2008] SCHMAHL, W. W. ; MERKEL, C. ; GRIESSHABER, E. ; KELM, K. ; LUETER, C.: Architecture of phosphatic and calcitic brachiopod shell materials - A comparison. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71 (2008), Nr. 15, S. A893–A893. – Suppl. S
- [Schmidt und Olesen 1989] SCHMIDT, N.H. ; OLESEN, N.O.: Computer-aided determination of crystal-lattice orientation from electron channelling patterns in the SEM. In: *Canadian Mineralogist* 27 (1989), S. 15–22
- [Tai et al. 2007] TAI, K. ; DAO, M. ; SURESH, S. ; PALAZOGLU, A. ; ORTIZ, C.: Nanoscale heterogeneity promotes energy dissipation in bone. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 6, S. 454–462

- [Taylor 1949] TAYLOR, E. W.: Correlation of the Mohs scale of hardness with the Vickers hardness numbers. In: *American Mineralogist* 34 (1949), Nr. 9-10, S. 769–769
- [Teng et al. 2000] TENG, H. H. ; DOVE, P. M. ; DE YOREO, J. J.: Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 64 (2000), Nr. 13, S. 2255–2266
- [Veizer et al. 1999] VEIZER, J. ; AL, D. ; AZMY, K. ; BRUCKSCHEN, P. ; BUHL, D. ; BRUHN, F. ; CARDEN, G. A. F. ; DIENER, A. ; EBNETH, S. ; GODDERIS, Y. ; JASPER, T. ; KORTE, C. ; PAWELLEK, F. ; PODLAHA, O. G. ; STRAUSS, H.: Sr-87/Sr-86, delta C-13 and delta O-18 evolution of Phanerozoic seawater. In: *Chem. Geol.* 161 (1999), Nr. 1-3, S. 59–88
- [Weaver et al. 2007] WEAVER, M. L. ; QIU, S. R. ; HOYER, J. R. ; CASEY, W. H. ; NANCOLLAS, G. H. ; DE YOREO, J. J.: Inhibition of calcium oxalate monohydrate growth by citrate and the effect of the background electrolyte. In: *Journal of Crystal Growth* 306 (2007), Nr. 1, S. 135–145
- [Weiner et al. 2003] WEINER, S. ; LEVI-KALISMAN, Y. ; RAZ, S. ; ADDADI, L.: Biologically formed amorphous calcium carbonate. In: *Connective Tissue Research* 44 (2003), S. 214–218. – Suppl. 1
- [Williams 1968] WILLIAMS, A.: Evolution of the shell structure of articulate brachiopods. In: *Spec. Pap. Paleont.* 2 (1968), S. 1–55
- [Williams und Cusack 1999] WILLIAMS, A. ; CUSACK, M.: Evolution of a Rhythmic Lamination in the Organophosphatic Shells of Brachiopods. In: *Journal of Structural Biology* 126 (1999), S. 227–240
- [Williams et al. 1998a] WILLIAMS, A. ; CUSACK, M. ; BUCKMAN, J. ; STACHEL, T.: Siliceous Tablets in the Larval Shells of Apatitic Discinid Brachiopods. In: *Science* 279 (1998), S. 2094–2096
- [Williams et al. 1998b] WILLIAMS, A. ; CUSACK, M. ; BUCKMANN, J.: Chemicophysical phylogeny of the discinoid brachiopod shell. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 353 (1998), S. 2005–2038
- [Williams et al. 1994] WILLIAMS, A. ; CUSACK, M. ; MACKAY, S.: Collagenous chitinophosphatic shell of the brachiopod *Lingula*. In: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* 346 (1994), S. 223–266
- [Williams 1997] WILLIAMS, et a.: Brachiopoda. In: *Treatise on Invertebrate Paleontology, Part H*, 96 (1997), S. 265–526
- [Winchell 1945] WINCHELL, H.: The Knoop microhardness tester as a mineralogical tool. In: *American Mineralogist* 30 (1945), Nr. 9-10, S. 583–595

[Yoshino und Kagi 2008] YOSHINO, T. ; KAGI, H.: Effects of Aspartic Acid on Calcite Dissolution Rate and Solubility. In: *Chemistry Letters* 37 (2008), Nr. 5, S. 508–509

[Zhang et al. 2006] ZHANG, Y. L. ; BAN, T. ; SHIOI, A.: Spontaneous particle formation with fine structures in gelatin. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 39 (2006), Nr. 6, S. 587–595

A Anhang

A.1 Formelüberblick

Übersättigung Die Übersättigung einer Lösung kann auf verschiedenem Wege dargestellt werden. In älteren Arbeiten wird folgende Darstellung häufiger angewandt:

$$S = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{S_0} - S_0 \quad (\text{A.1})$$

wobei S die Übersättigung ist und S_0 die Sättigung im Gleichgewicht (Gratz et al., 1993). Eine aktuellere Darstellung ist (Teng et al., 2000):

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{k_B T} = \ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = \ln\left(\frac{a[Ca^{2+}]a[CO_3^{2-}]}{K_{sp}}\right) = \ln\left(\frac{a[Ca^{2+}]a[CO_3^{2-}]f[Ca^{2+}]f[CO_3^{2-}]}{K_{sp}}\right) \quad (\text{A.2})$$

Die in dieser Arbeit bevorzugte Schreibweise der Variante aus Gleichung A.2 lautet dagegen:

$$\beta = \frac{a[Ca^{2+}]a[CO_3^{2-}]}{K_{sp}} = \frac{a}{a_0} \quad (\text{A.3})$$

Gleichung A.1 in Form von β lautet vereinfacht:

$$\beta = S + 1 \quad (\text{A.4})$$

Der Sättigungsindex SI ist definiert als (Merkel und Planer-Friedrich, 2002):

$$SI = \log\frac{IAP}{K_{sp}} \quad (\text{A.5})$$

Demnach kann man σ , β und SI wie folgt in Relation setzen:

$$\sigma = \ln(\beta) = \ln(10^{SI}) \quad (\text{A.6})$$

A.2 PHREEQC

Das nachfolgende PHREEQC Eingabefile stellt exemplarisch ein Standardeingabefile dar, wie es zur Berechnung der tatsächlichen Übersättigungen der AFM Experimente genutzt wurde.

```

SOLUTION 1
temp      25
pH        7
pe        4
redox     pe
units     mmol/l
density   1
-water    1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
CO2(g)    -3.5 10
SAVE solution 1
END

```

```

USE solution 1
REACTION 1 0375_50ppm
CaCl2          0.375
Na2CO3         0.375
Na2SiO3        0.41
1 millimoles in 1 step
SAVE solution 2
END

```

```

PHASES
pH_Fix          # pH als Phase definiert
H+=H+
log_k 0.0       # dummy

```

```

USE solution 2
EQUILIBRIUM_PHASES
pH_Fix -10.23 NaOH 10
END

```

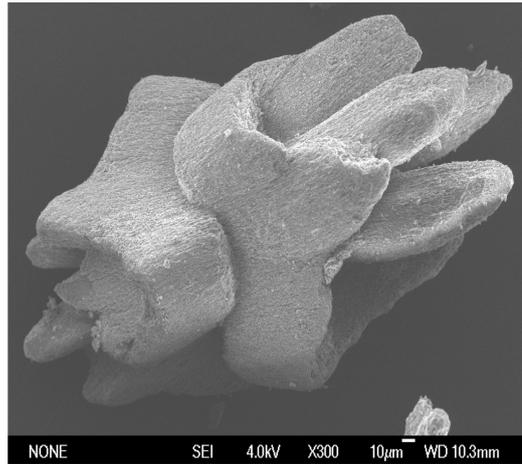


Abbildung A.1: Versuch Blank 1. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

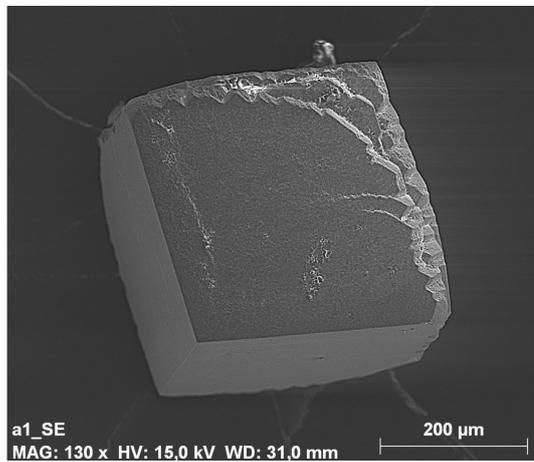


Abbildung A.2: Versuch Blank 2. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 5,5

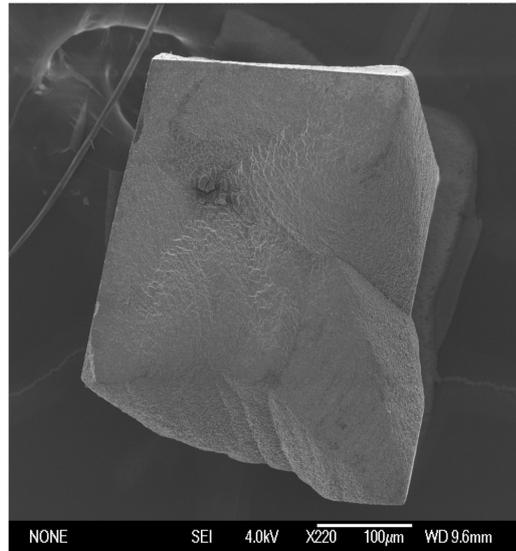


Abbildung A.3: Versuch 13. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,0001 mol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

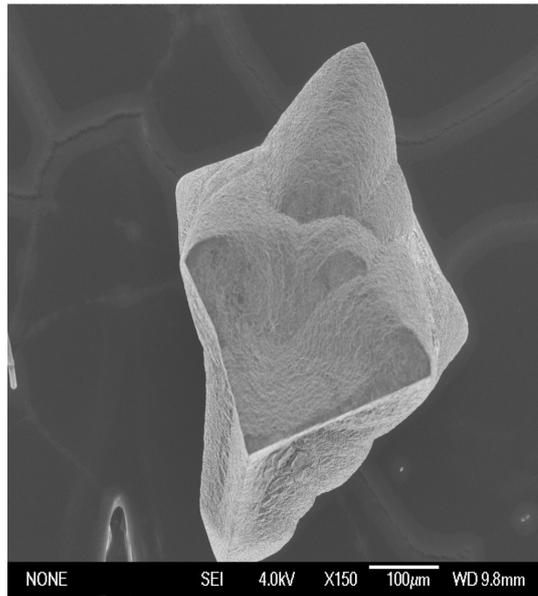


Abbildung A.4: Versuch 13. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,0001 mol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

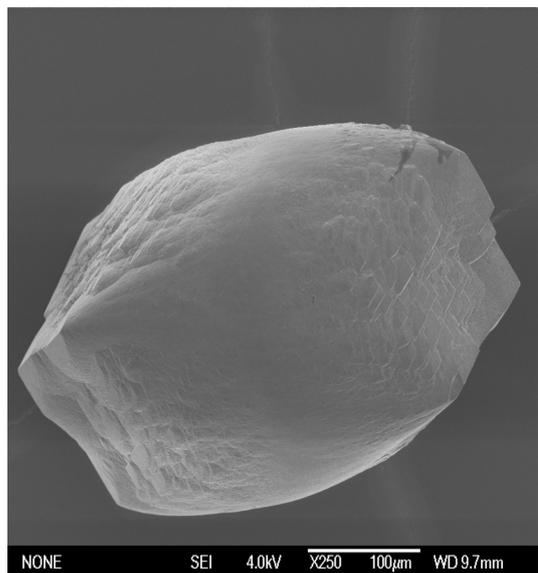


Abbildung A.5: Versuch 13. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,0001 mol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

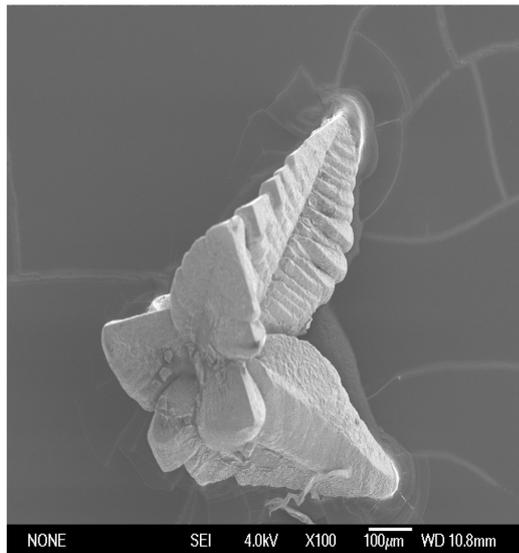


Abbildung A.6: Dendritisches Wachstum bei Versuch 14. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,0001 mol/l $MgCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

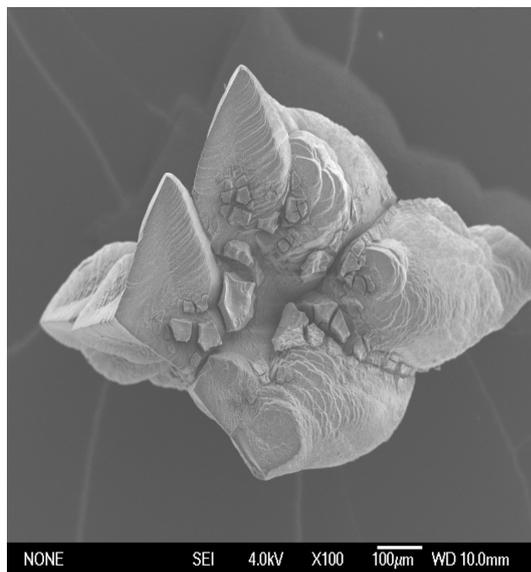


Abbildung A.7: Versuch 14. 0,05 mol/l Asparaginsäure und 0,0001 mol/l $MgCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

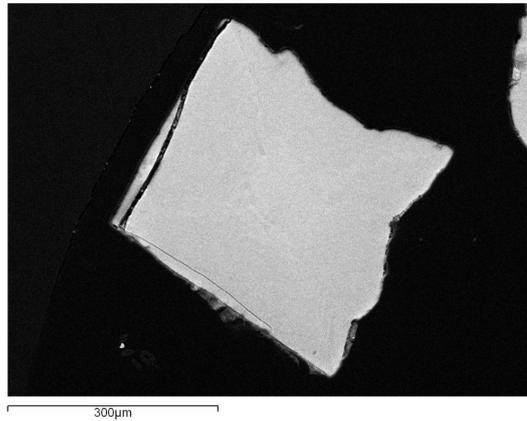


Abbildung A.8: Versuch 15. 0,05 mol/l Bernsteinsäure und 0,0001 mol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

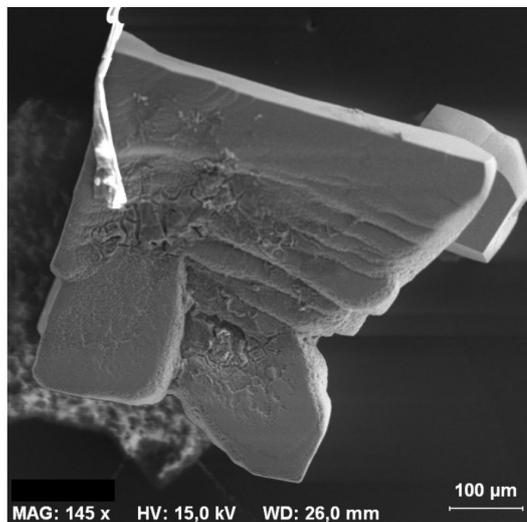


Abbildung A.9: Versuch 15. 0,05 mol/l Bernsteinsäure und 0,0001 mol/l $SrCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

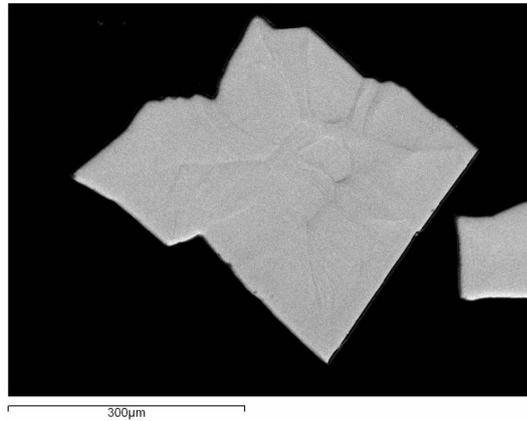


Abbildung A.10: Versuch 16. 0,05 mol/l Bernsteinsäure und 0,0001 mol/l $MgCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

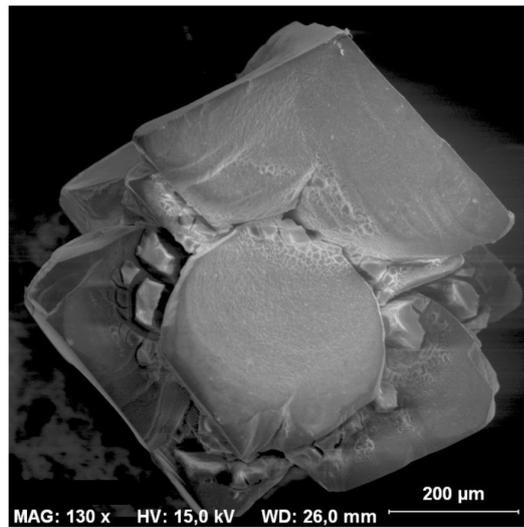


Abbildung A.11: Versuch 16. 0,05 mol/l Bernsteinsäure und 0,0001 mol/l $MgCl_2$ im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

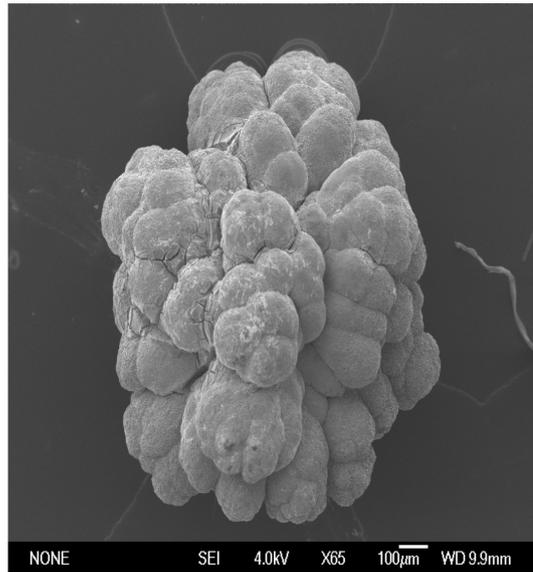


Abbildung A.12: Versuch 18. 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 6 Monate. Gel pH 10,5.

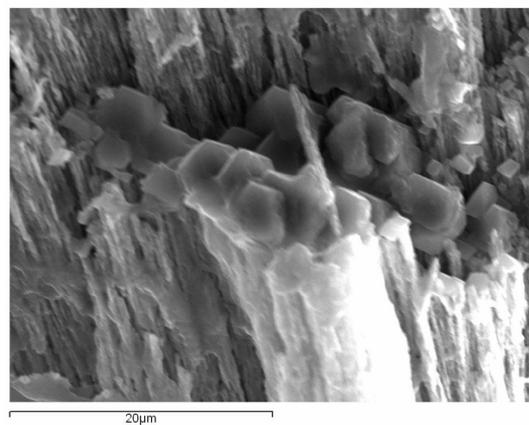


Abbildung A.13: Versuch 18. 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 6 Monate. Gel pH 10,5.

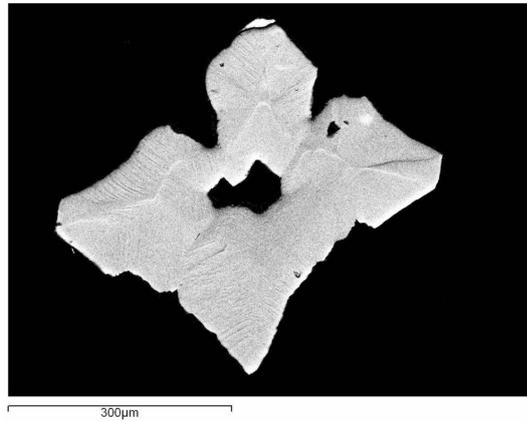


Abbildung A.14: Versuch 19. 0,05 mol/l $MgCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

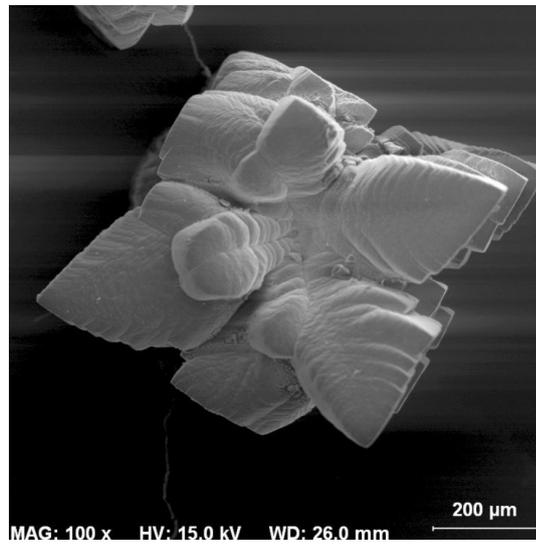


Abbildung A.15: Versuch 19. 0,05 mol/l $MgCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

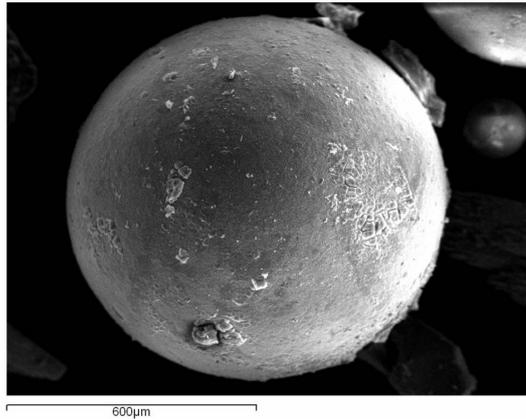


Abbildung A.16: Versuch 22. 0,1 mol/l Asparaginsäure im Gel vorliegend, 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

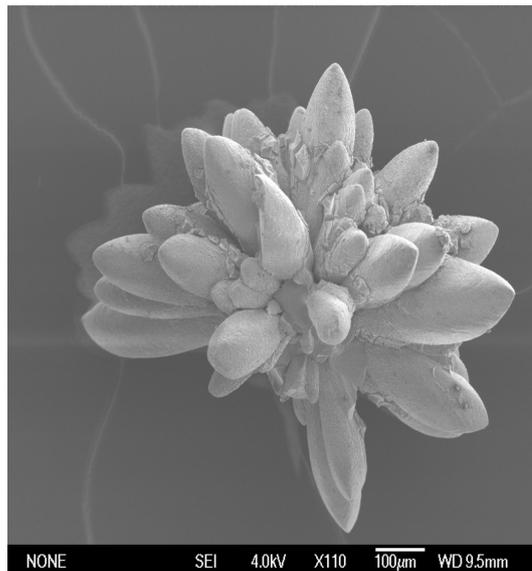


Abbildung A.17: Versuch 28. 0,05 mol/l Asparaginsäure im Gel vorliegend, 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

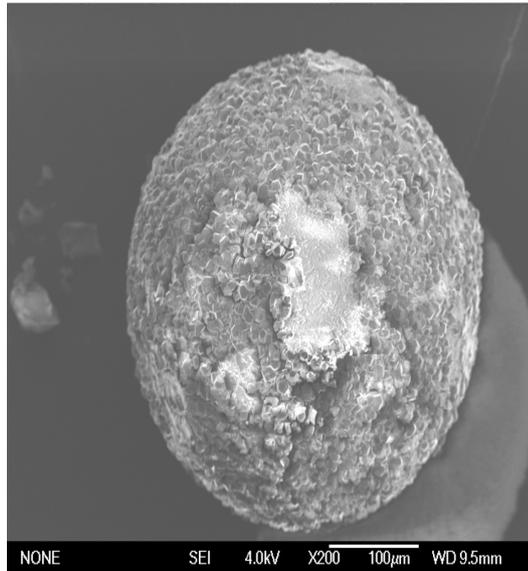


Abbildung A.18: Versuch 28. 0,05 mol/l Asparaginsäure im Gel vorliegend, 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 6 Monate. Gel pH 10,5.

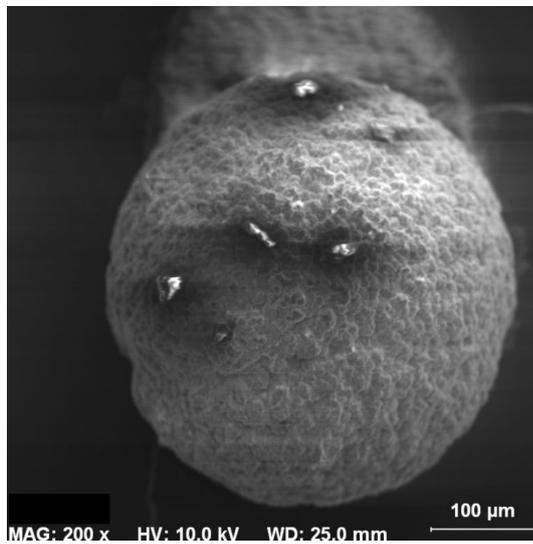


Abbildung A.19: Versuch 30. 0,05 mol/l Bernsteinsäure im Gel vorliegend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

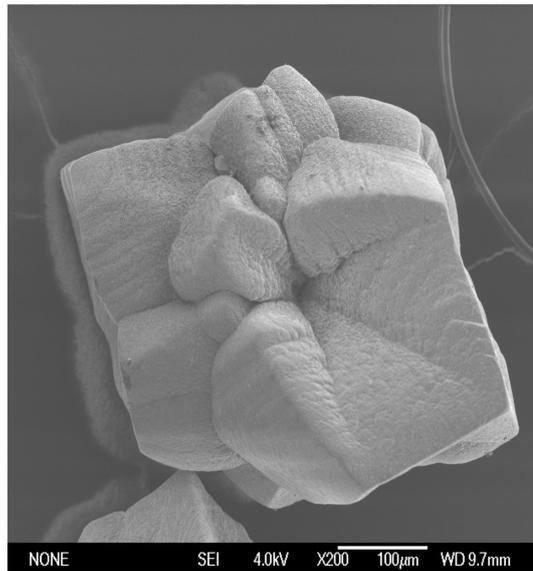


Abbildung A.20: Versuch 31. 0,05 mol/l Bernsteinsäure im Gel vorliegend, 0,05 mol/l $SrCl_2$ durch das Gel diffundierend. Versuchsdauer 2 Wochen. Gel pH 10,5.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Wolfgang Schmahl dafür, dass ich meine Dissertation an seinem Lehrstuhl in sehr angenehmer Atmosphäre anfertigen konnte. Die Freiheiten und die Unterstützung, die er mir gewährte, hatten einen wesentlichen Einfluss auf diese Arbeit. Einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte auch Priv.-Doz. Dr. Guntram Jordan. Vielen Dank auch an ihn, für die gute Betreuung und die interessanten Diskussionen während der ganzen Zeit. Die Mehrzahl der Experimente die zu dieser Arbeit führten, wurden zwischen Dezember 2005 und Juli 2008 in der Sektion für Kristallographie des Departments für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt. Daher bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Departments. Insbesondere bedanke ich mich bei denjenigen Mitarbeitern, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Dies wären ¹:

Frau Renate Enders, Frau Madlen Fischer, Herr Günther Heßberg, Frau Barbara Jaeger, Herr Markus Sieber und Herr Dr. Frank Söllner.

Darüber hinaus gilt mein Dank Ganesh Kumar Tirumalasetty, Andreas Götz und Frau Dr. Julia Deuschle, die direkt an einigen der hier präsentierten Experimente Ihren Anteil hatten. Für ihr ständiges Engagement danke ich Frau Dr. Erika Griesshaber, die jederzeit eine sehr hilfreiche Unterstützung war.

An der Universidad Complutense Madrid bedanke ich mich bei Prof. Dr. Lurdes Fernández-Díaz, Dr. Carlos Manuel Pina und Dr. Jose Manuel Astilleros.

Meinen Kollegen und Freunden Dr. Melanie Kaliwoda, Narasimham Mulakaluri, Maike Lübbe, Hasan Sadat Nabi, Maria Wieland, Oliver Riedl, Christoph Schlüter und Dr. Nuria Sanchez-Pastor spreche ich meinen Dank für die schöne Zeit in München aus, die ich mit Ihnen hatte.

Ich danke meinen Eltern für stetiges Vertrauen und Unterstützung.

Diese Arbeit wäre ohne die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; No.: SCHM 930/8-1) und des Deutsch-Spanischen Austauschprogramms (DAAD / Acciones Integradas; Project Code D/06/12810) nicht zu Stande gekommen. Vielen Dank.

¹In alphabetischer Reihenfolge

Selbständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit habe ich selbständig angefertigt. Es wurden ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfen in Anspruch genommen. Einige der hier niedergelegten Forschungsergebnisse wurden bereits an anderer Stelle publiziert. Diese sind dem Schriftenverzeichnis zu entnehmen.

gez. Casjen Merkel

A.3 Curriculum Vitae

<u>Persönliche Daten:</u>	Thimo Casjen Merkel geboren am 23.09.1980 in München, Deutschland Staatsangehörigkeit: deutsch Familienstand: ledig
<u>Schulbildung:</u>	Grundschule und Gymnasium
1986 - 1987	Isator Grundschule, München
1987 - 1990	Oberföhringer Grundschule, München
1990 - 1994	Nymphenburger Gymnasium, München
1994 - 1996	Wilhelm Hausenstein Gymnasium, München
1996 - 2000	Max-Planck Gymnasium, Dortmund
2000	Abitur (2,0)
<u>Studium:</u>	Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik Ruhr-Universität Bochum
Okt. 2000 - Sept. 2005	Diplom Mineralogie
Kernfach	Kristallographie
Nebenfach 1	Materialwissenschaften
Nebenfach 2	Theoretische Physik
Diplomarbeit	Untersuchungen zur Biomineralisation von Brachiopodenschalen (1,1)
<u>Berufserfahrung:</u>	
Aug. 1999 – Sept. 2000	Hilfskraft in der Veranstaltungstechnik, Georg Wolf
Okt. 2002 – Sept. 2004	Studentische Hilfskraft (Hochdrucklabor) Prof. Dr. Chakraborty, Ruhr-Universität Bochum
ab Nov. 2005	Promotion in der Sektion für Kristallographie und angewandte Mineralogie des Dept. für Geo- und Umweltwissenschaften der Ludwig-Maximilians- Universität München

A.4 Schriftenverzeichnis

Merkel C. (2005): Untersuchungen zur Biomineralisation von Brachiopodenschalen. Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum

Merkel, C., E. Griesshaber, K. Kelm, R. Neuser, G. Jordan, A. Logan, W. Mader, and W.W. Schmahl (2007) Micromechanical properties and structural characterization of modern inarticulated brachiopod shells, J. GEOPHYS. RES., 112, G02008, doi: 10.1029 / 2006JG000253.

Merkel C., Jordan G., Pina C.M., Schmahl W.W. (2007): Growth of Calciumcarbonates in gels in the presence of organic and inorganic additives. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, Vol.71, Issue 15, p. A654-A654, Suppl.

Schmahl W.W., Merkel C., Griesshaber E. (2007): Architecture of phosphatic and calcitic brachiopod shell materials - A comparison. GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, Vol. 71, Issue 15, p. A893-A893, Suppl.

Schmahl W.W., Griesshaber E., Merkel C., Kelm K., Deuschle J., Neuser R.D., Göetz A.J., Sehrbrock A., Mader W. (2008): Hierarchical fibre composite structure and micromechanical properties of phosphatic and calcitic brachiopod shell biomaterials - an overview. MINERALOGICAL MAGAZINE Vol 72(2), pp. 541-562

Merkel C., Deuschle J., Griesshaber E., Goetz A., Enders S., Steinhauser E., Schmahl W.W. (2009): Mechanical properties of modern calcitic and phosphatic brachiopod shells: Nanoindentation results from *Megerlia truncata*, *Discradisca stella*, and *Lingula anatina*. Eingereicht bei Journal of Structural Biology

Merkel C., Deuschle J., Griesshaber E., Lindig S., Tirumalasetty G.K., Schmahl W.W. (2009): Nanoindentation characteristics of Calcite. In Vorbereitung