

Pseudomorphe Mineralumwandlung von Calcit, Dolomit, Magnesit und Witherit

Dissertation

Stefanie Schultheiß

Fachbereich 11 Material- und Geowissenschaften



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Pseudomorphe Mineralumwandlung von Calcit, Dolomit, Magnesit und Witherit

vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt genehmigte
Dissertation zur Erlangung des Grades Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) von
Dipl.- Min. Stefanie Schultheiß aus Stuttgart

Referenten: 1) Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe
2) Prof. Dr. Christoph Schüth

Tag der Einreichung: 05.08.13

Tag der Prüfung: 31.10.2013

Darmstadt 2013 D17

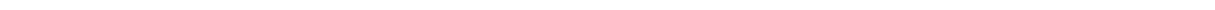


Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 29. November 2013



Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Hans-Joachim Kleebe für die gute Betreuung und Anleitung während meiner Dissertation, Ingo Sethmann für seine Unterstützung und die vielen hilfreichen Diskussionen, Wolfram Jaegermann, Andreas Klein und Gennady Cherkashini vom Fachbereich Oberflächenforschung der TU Darmstadt für Messungen an der XPS, Melanie Keuper von der Universität Tübingen für freundliches Asyl und Ramanmessungen sowie meiner Kollegin Margarete Schlosser für gute Tipps und Nervennahrung.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	1
1 Einleitung	3
1.1 Motivation.....	3
1.2 Stand der Forschung	4
1.2.1 Pseudomorphosen.....	4
1.2.2 Knochenersatzmaterialien	7
1.3 Die Erdalkalicarbonate.....	9
1.3.1 Magnesit.....	9
1.3.2 Dolomit	11
1.3.3 Calcit	13
1.3.4 Aragonit.....	15
1.3.5 Witherit.....	16
1.4 Biominerale.....	19
1.4.1 Steinkorallen, <i>Scleractinia</i> (Aragonit)	19
1.4.2 Seeigel, <i>Echinoidea</i> (Calcit).....	21
1.4.3 Seestern, <i>Asteriodae</i> (Calcit).....	21
1.4.4 Abalone, <i>Haliotis rubra</i> (Calcit, Aragonit)	22
1.4.5 Straußenei, <i>Struthio camelus</i> (Calcit).....	22
1.4.6 Emuei, <i>Dromaius novohollandiae</i> (Calcit)	24
2 Methodik.....	25
2.1 Hydrothermale Umwandlung.....	25
2.2 Probenpräparation	26
2.3 Röntgendiffraktion (XRD).....	27
2.4 Elektronenmikroskopie	29
2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	33
2.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	34
2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	37
2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	38
2.7 Raman-Spektroskopie.....	39
2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	40
3 Ergebnisse und Diskussion.....	42
3.1 Biogene Carbonate.....	42
3.1.1 Koralle.....	42
3.1.2 Seeigelstacheln	45
3.1.3 Seeigelkiefer/-zähne	48
3.1.4 Seestern	52
3.1.5 Abalone (<i>Haliotis rubra</i>).....	54
3.1.6 Straußenei.....	55
3.1.7 Emuei	59
3.2 Einkristalle.....	62
3.2.1 Calcit	62
3.2.2 Magnesit.....	68
3.2.3 Dolomit	73

3.2.4	Witherit.....	82
3.3	Sandwich-Experimente	85
3.4	Einfluss des Magnesiumgehalts	87
4	Umwandlungsmodell und Fazit	91
4.1	Betrachtung der Kristalloberflächen im Kontakt zur Lösung	91
4.2	Die Auflösung von Dolomit.....	92
4.3	Thermodynamische Faktoren.....	92
4.4	Umwandlungsmodell für Dolomit	93
4.5	Fazit.....	95
	Literaturverzeichnis.....	97
	Anhang	107

Abkürzungen

AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
HAP	Hydroxylapatit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktion
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mineralformeln

Aragonit	CaCO_3
Calcit	CaCO_3
Dittmarit	$(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Hydroxylapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Magnesit	MgCO_3
Whitlockit	$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$
Witherit	BaCO_3



Zusammenfassung

Der Einsatz von poröse Knochenersatzmaterialien aus Calciumorthosphosphaten, besonders Hydroxylapatit und Tricalciumphosphat, ist in der Medizin eine verbreitete Methode zur Behandlung von Knochendefekten. Die Calciumorthosphosphate ähneln dem menschlichen Knochen und können vom Körper resorbiert und ersetzt werden. Da Magnesium einen positiven Einfluss auf die Zellaktivität und den Heilungsprozess hat, ist ein gewisser Magnesiumanteil in den Knochenersatzmaterialien von Vorteil. Um von Körperzellen besiedelt werden zu können, müssen Knochenersatzmaterialien eine bestimmte Mindestporosität aufweisen, die auf unterschiedliche Weise hergestellt werden kann. Eine Methode ist dabei die hydrothermale Umwandlung von porösen, carbonatischen Korallenskeletten in Calciumphosphat.

Für die vorliegende Arbeit wurde die hydrothermale Umwandlung verschiedener Carbonate, vor allem im Hinblick auf den Einfluss von Fremdionen, untersucht. Dafür wurden biogene Proben aus Aragonit sowie aus Calcit mit unterschiedlichen Magnesiumgehalten hydrothermal in einer Phosphatlösung in die entsprechenden Phosphatphasen umgewandelt. Um den Einfluss des Gefüges und eventueller organischer Reste auszuschließen, wurden auch Einkristallproben von Magnesit, Dolomit und Calcit (Kationenanteil 100% Mg, 50% Mg und magnesiumfrei) untersucht.

Die hydrothermale Umwandlung von Korallenskeletten, Seeigelskeletten, Seesternskeletten, Abaloneschalen, Straußeneiern sowie Emueiern verlief erfolgreich. Die Proben wurden in entsprechende Phosphatphasen umgewandelt, wobei die äußeren Abmessungen der Probe erhalten blieben. Das Gefüge der neugebildeten Phase ist immer polykristallin und porös. Die Umwandlung von Seeigelstacheln lieferte als Hauptphase Whitlockit, magnesiumhaltiges Tricalciumphosphat, was für den Einsatz als Knochenersatzmaterial besonders gut geeignet ist.

Einkristalle von Calcit und dem Bariumcarbonat Witherit wandelten sich pseudomorph um und bildeten ein polykristallines, poröses Gefüge aus. Die hydrothermale Umwandlung von Magnesit schreitet extrem langsam voran, doch letztlich bildet sich auch hier eine pseudomorphe Struktur aus. Bei der Umwandlung von Dolomit bildet sich ein Gemenge aus zwei Phosphatphasen. Die Umwandlung schreitet sehr langsam voran und stagniert nach der Ausbildung einer etwa 30 µm dicken Umwandlungsschicht. Der Grund hierfür ist, neben kinetischen Aspekten, das Fehlen einer Porosität im umgewandelten Bereich. Dadurch kommt es zu keinem weiteren Ionentransport an die Umwandlungsfront und dadurch zum Erliegen der Umwandlungsreaktion.

Im Hinblick auf die Anwendung der hydrothermalen Umwandlung für die Herstellung von Knochenersatzmaterialien muss vor allem die Ausbildung einer zweiten Phosphatphase neben Whitlockit schon bei geringen Magnesiumgehalten im Ausgangsmaterial beachtet werden. Der Einfluss einer solchen Phase beim Einsatz als Knochenersatzmaterial wurde bisher nicht untersucht. Im Allgemeinen konnte jedoch dargelegt werden, dass die hydrothermale Umwandlung von biogenen



Carbonaten mit einer angepassten Porosität und einem geringen Magnesiumgehalt erfolgreich zur Herstellung poröser Probenkörper für den Einsatz als Knochenersatzmaterialien angewandt werden kann.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Bei Pseudomorphosen handelt es sich um Mineralstufen, die äußerlich in der Gestalt eines anderen Minerals auftreten. Das Thema Pseudomorphosen scheint zunächst hauptsächlich für Mineraliensammler interessant. Pseudomorphosen sind ein beliebtes Sammelobjekt, da sie eine Kuriosität darstellen. Ein üblicherweise in derben Massen auftretender, weicher Talk, der in der Form eines deutlichen Quarzprismas auftritt, ist zweifelsohne ein ungewöhnliches Stück für die Vitrine. Doch pseudomorphe Mineralumwandlungen sind nicht nur eine skurrile Laune der Natur. In der Erforschung endogener Prozesse an der Erdoberfläche ist die hydrothermale und pseudomorphe Umwandlung von Mineralen ein essentieller Bestandteil. Wann immer ein Mineral auf ein Fluid trifft, mit dem es nicht im Gleichgewicht steht, kommt es zu einer Mineralreaktion, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Dies betrifft nicht nur die Metasomatose und Metamorphose von Gesteinen, sondern bereits die Diagenese. Die Umkristallisation von sedimentären Sandsteinen durch Druck erfolgt durch Auflösung und Wiederausfällung und beinhaltet damit den Hauptmechanismus der Mineralumwandlung (Putnis, 2009).

Pseudomorphe Mineralumwandlungen treten dabei häufig auf. So können beispielsweise bei einer sekundären Überprägung eines Gesteins einzelne Kristalle pseudomorph umgewandelt werden, ohne dass es im Gefüge auf den ersten Blick ersichtlich wird (Hetherington and Harlov, 2008; Engvik et al., 2009). Bisher sind die genauen Prozesse von Mineralumwandlungen in vielen Fällen ungeklärt. Ein besseres Verständnis für pseudomorphe Mineralumwandlungen liefert jedoch tiefere Einblicke in die endogenen Prozesse der Erde und ist daher für Geowissenschaftler ein wichtiges Forschungsgebiet.

Neben der Grundlagenforschung sind pseudomorphe Mineralumwandlungen auch für die Anwendung in den Geowissenschaften und den Materialwissenschaften relevant. Für die Herstellung von Knochenersatzmaterialien wird unter anderem eine Methode verwendet, in der die pseudomorphe Mineralumwandlung von Korallenskeletten eingesetzt wird. Auch wenn das Calciumcarbonat von Korallenskeletten biogen gebildet wird, handelt es sich um ein Mineral, in diesem Fall Aragonit. Eine pseudomorphe Umwandlung des Korallenskeletts in Hydroxylapatit (HAP) erfolgt nach den gleichen Prinzipien wie die Bildung einer natürlichen Pseudomorphose. Ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen ist daher die Voraussetzung für eine mögliche Anpassung und Verbesserung von Knochenersatzmaterialien aus hydrothermal gebildeten HAP.

In der vorliegenden Arbeit wurden die genauen Prozesse bei der pseudomorphen Umwandlung von Carbonaten untersucht, sowohl an biogenen Carbonaten mit Hinblick auf die Anwendung als Knochenersatzmaterial, als auch an Einkristallen für die Erforschung der Grundlagen.

1.2 Stand der Forschung

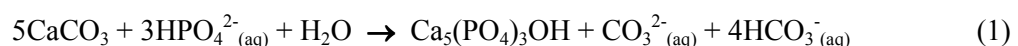
1.2.1 Pseudomorphosen

Pseudomorphosen sind natürliche Erscheinungen, bei denen ein Mineral in der typischen Ausprägung (Tracht und Habitus) eines anderen Minerals erscheint. In der heutigen Terminologie werden sie dabei als „Pseudomorphose von Mineral B nach Mineral A“ bezeichnet, was bedeutet, dass das ursprüngliche Mineral A durch Mineral B ersetzt wurde, wobei die äußere Gestalt von Mineral A erhalten blieb. Pseudomorphosen können in der Natur äußerst vielgestaltig auftreten. Es gibt hunderte von Mineralen, von denen Pseudomorphosen bekannt sind. Zum Beispiel treten bei einigen polymorphen Substanzen so genannte Paramorphosen auf. Hier wandelt sich ein Mineral in eine andere Modifikation um, behält äußerlich jedoch seine Gestalt bei. So kann sich ein hexagonaler Hoch-Quarz in den bei Raumtemperatur stabileren trigonalen Tief-Quarz umwandeln, ohne seine hexagonale äußere Form zu verlieren (Balitsky et al., 1996). Häufig sind auch Pseudomorphosen, die durch Hydratisierung oder Carbonatisierung an der Erdoberfläche entstehen, zum Beispiel Malachit, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, nach Azurit, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (Vink, 1986). Es gibt aber auch Pseudomorphosen, bei denen sich die chemische Zusammensetzung völlig ändert. Aus Bolivien, in der Gegend um La Paz, stammen Fundstücke von Kupfer nach Aragonit, CaCO_3 . Äußerlich in der typischen Kristallform von Aragonit, bestehen diese Stücke aus gediegenem Kupfer. In der Reduktionszone scheiden sich die zuvor im Wasser gelösten Kupferionen als elementares Kupfer ab. Dies lagert sich zunächst an der Oberfläche des Aragonits ab, doch durch Auflösung desselben wird allmählich der ganze Kristall ersetzt. Dieser Vorgang lässt sich durch den Fund von Pseudomorphosen in unterschiedlichen Stadien der Umwandlung dokumentieren (Hyrsl and Petrov, 1998). Unter Sammlern sehr beliebt sind die Pseudomorphosen von Talk, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, nach Quarz, SiO_2 , aus der Johanneszeche bei Göpfersgrün in Bayern. Hier zeigt der monokline Talk, der gewöhnlich in derben Massen auftritt, die typischen sechseitigen Prismen des Quarz. Die pseudomorphe Umwandlung erfolgte hier wie in den meisten Fällen über hydrothermale Überprägung. Zunächst wurde der Calcit des Ausgangsgesteins dolomitisiert. Daraufhin führte der Durchgang kieselsäurehaltiger Wässer zu Kristallisation von Quarz. Dieser wurde später wiederum durch magnesiumsilikatreiche Wässer pseudomorph in Talk umgewandelt (Enk, 1930).

Bereits 1804 wurden Pseudomorphosen in einem Handbuch über Mineralogie angesprochen. Damals wurde von den Autoren Ludwig und Werner die Bezeichnung „Afterkrystalle“ eingeführt im Unterschied zu „wesentlichen Krystallen“ (Ludwig and Werner, 1804). Werner nahm an, dass Afterkrystalle nicht durch eigene Kristallisation entstanden wären, sondern sich entweder in einem Hohlraum, der bei der Auflösung eines anderen Minerals entstanden sei, gebildet hätten oder indem sich eine fremde Matrix über einen Kristall legt, die dann entweder als Rest im Inneren noch zu finden ist oder nach Herauswintern einen Hohlraum zurücklässt. Heute würde man diese Art von

Pseudomorphosen als Ausfüllungspseudomorphose beziehungsweise Perimorphose (Umhüllungspseudomorphose) bezeichnen. In den nächsten Jahrzehnten gab es verschiedene Theorien zu dem Thema, wobei klar wurde, dass es äußerst vielseitige Pseudomorphosen gibt, die oftmals nicht alle mit einer Theorie befriedigend erklärt werden konnten. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gab es mehrere Veröffentlichungen, die versuchten, eine Systematik in die verschiedenen Pseudomorphosen zu bringen und deren Entstehung zu erklären (Blum 1843, Geinitz 1880). Unter den Wissenschaftlern war man sich schnell einig, dass die Grundvoraussetzung für die Bildung ein verändertes Umgebungsmilieu ist, in dem ein Mineral chemisch und/oder thermodynamisch nicht mehr stabil ist. In Gegenwart von Fluiden führt dies zur Auflösung des Minerals - ein Prozess, der die Basis des geologischen Stoffkreislaufs bildet. Ionen eines sich auflösenden Minerals können die umgebende Lösung gegenüber einem anderen Mineral übersättigen und als solches wieder ausfallen. Die Bildung einer Ersatzpseudomorphose setzt voraus, dass Auflösung und Wiederausfällung räumlich eng miteinander gekoppelt sind (Putnis, 2009). Zu Beginn der Auflösung bildet sich an der Oberfläche des ursprünglichen Minerals eine dünne Flüssigkeitsschicht aus, in der die gelösten Ionen eine hohe Konzentration erreichen können, sofern die Auflösung schneller erfolgt, als eine Gleichgewichtseinstellung mit der gesamten Lösung durch Diffusion erfolgen kann. Diese oberflächennahe Flüssigkeitsschicht bildet anfänglich den eng begrenzten Raum, in dem miteinander gekoppelt die Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen stattfinden, die zu einer Pseudomorphose führen (Putnis et al., 2005). Ein charakteristischer Teil der Mikrostruktur pseudomorpher Materialien ist eine generell auftretende Mikroporosität (Putnis, 2002; Putnis and Mezger, 2004; Harlov et al., 2005; Putnis and Putnis, 2007; Engvik et al., 2009; Fernández-Díaz et al., 2009; Pasteris and Ding, 2009; Putnis, 2009), die sich aus den Differenzen der molaren Volumina und der Löslichkeiten ergibt (Pollok et al., 2011). Die auftretende Porosität stellt gleichzeitig den Kontakt der Lösung zur Umwandlungsfront in der Tiefe des Materials her und ermöglicht somit den für die fortschreitende Umwandlungsreaktion notwendigen Ionentransport (Putnis et al., 2005). Während der Mechanismus der pseudomorphen Umwandlung prinzipiell an eine lokal begrenzte Auflösungs-Wiederausfällungsreaktion gekoppelt ist, haben experimentelle Umwandlungen von KBr zu KCl mit zusätzlichen ^{40}K -Isotopen gezeigt, dass letztere in den gesamten Kristall eingebaut werden und dass somit K^+ -Ionen im Porensystem bis zu einem gewissen Grad mobil und austauschbar sind (Putnis and Mezger, 2004). In diesem System mit gleicher Kristallsymmetrie von Edukt und Produkt übernimmt das pseudomorphe Produkt die kristallographische Orientierung des Ausgangsmaterials nach dem Muster einer Epitaxie und bildet wiederum einen (porösen) Einkristall (Putnis and Mezger, 2004). Um die Umwandlungsreaktion besser nachvollziehen zu können, wurde an künstlichen Pseudomorphosen in verschiedenen Systemen geforscht (Kröhnke, 1950; Glover and Sippel, 1962; Velde, 1988; Suárez-Orduna et al., 2004; Fernández-Díaz et al., 2009). 1950 experimentierte Kröhnke an Schwermetall-Komplexsalzen. Durch die unterschiedliche Färbung der Salze konnte er die

Umwandlung leicht nachvollziehen (Kröhnke, 1950). Knapp ein Jahrzehnt später untersuchten Glover und Sippel die pseudomorphe Umwandlung von Fluorit, CaF_2 , nach Calcit, CaCO_3 . Sie stellten fest, dass Calcit-Einkristalle durch polykristallinen Fluorit ersetzt werden, wobei die (110)-Ebene der Fluoritkristalle parallel zur $(10\bar{1}1)$ -Ebene des Calcits stehen. Sie gingen davon aus, dass der Calcit schichtweise durch Fluoritkristallite ersetzt wird, wobei die Positionen der Calciumionen fast unverändert bleiben. Auch stellten sie die Ausbildung einer Porosität fest, die ein Voranschreiten der Reaktion ermöglicht (Glover and Sippel, 1962). Velde erforschte 1988 die Mechanismen der Mineralumwandlung an Diopsid in Nickelchloridlösungen. Der Diopsid wird pseudomorph in Talk umgewandelt, wobei die Talkkristalle mit fortschreitender Umwandlung faserig von der Oberfläche des Diopsids nach innen wachsen. Durch eine Änderung der Umgebungslösung erreichte Velde auch die erneute Pseudomorphose eines bereits umgewandelten Bereichs. (Velde, 1988) Die beiden Strontiumminerale Cölestin, SrSO_4 , und Strontianit, SrCO_3 , standen im Zentrum der Forschungsarbeit von Suárez-Orduna et al. (2004). Bei der hydrothermalen Umwandlung von Cölestin-Kristallen in Natriumcarbonatlösung stellten sie einen topotaktischen Ionenaustausch fest. Durch den Austausch von Sulfationen mit Carbonationen bildet sich über eine Reihe von Mischkristallen schließlich reiner Strontianit. Die Autoren postulieren, dass bei der Umwandlung keine Kristallisation reiner Strontianitkristalle nach vorhergehender Auflösung von Cölestin stattfindet. Dennoch stellen sie die Theorie auf, dass die stückweise Umwandlung über Ionenaustausch und Mischkristallbildung durch Auflösung und Wiederausscheidung in Clustern stattfindet. Ferner bestätigen sie, dass sich ein Porensystem ausbildet, das den Austausch von Fluid und damit den weiteren Ionenaustausch garantiert (Suárez-Orduna et al., 2004). Auch Fernández-Díaz et al. (2009) beschäftigten sich mit Reaktionen der Karbonatisierung. Die Autoren stellten fest, dass sich Gipskristalle, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Natriumcarbonatlösung pseudomorph in verschiedene Polymorphe von CaCO_3 umwandeln. Zunächst bildet sich dabei eine amorphe Schicht, dann ein Gemenge aus Vaterit und Calcit. Dies ist jedoch nur ein metastabiler Zustand, bei fortschreitender Reaktion entsteht eine Pseudomorphose von Calcit nach Gips mit einer typischen polykristallinen und porösen Struktur (Fernández-Díaz et al., 2009). Neben Sulfaten und Carbonaten stehen auch Phosphate im Interesse der Forschung, da Calciumphosphate beispielsweise für die Herstellung von Knochenersatzmaterialien bedeutsam sind. Die Synthese von Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, durch pseudomorphe Umwandlung von Einkristallen der Calciumcarbonatphasen Calcit und Aragonit wurde in phosphathaltigen hydrothermalen Lösungen durchgeführt (Kasioptas et al., 2008). Dieser Umwandlung liegt folgende Reaktion zugrunde:



Es wird dabei angenommen, dass die zunächst gelösten Ca^{2+} -Ionen weitgehend sofort wieder als Bestandteil des Hydroxylapatits (HAP) ausgefällt werden. Durch die unterschiedlichen molaren Volumina der Edukte und Produkte erfolgt eine Volumenreduktion von 6% bei Aragonit und 12,7%

bei Calcit als Ausgangsmaterial (Putnis, 2009), die durch die entstehende Porosität des pseudomorphen Produkts kompensiert wird. Bei der Umwandlungsreaktion wird ein größerer Einkristall durch ein mikrokristallines Aggregat ersetzt. Ein epitaktischer Bezug des pseudomorphen Produkts zum Ausgangsmaterial konnte bislang nicht festgestellt werden, wohl aber eine bevorzugte Orientierung der c-Achsen der HAP-Kristallite senkrecht zur Umwandlungsfront (Kasioptas et al., 2011). Neben Calcit- und Aragonit-Einkristallen als Ausgangsmaterialien wurden auch entsprechende biogene Strukturen wie Molluskenschalen (Calcit, Aragonit), Sepiaschulpe (Aragonit), Seeigelstacheln (Calcit) und Korallenskelette (Aragonit) pseudomorph in HAP umgewandelt (Eysel and Roy, 1975; Zaremba et al., 1998; Rocha et al., 2006; Zhang and Vecchio, 2006; Marchegiani et al., 2009; Kasioptas et al., 2010; Schlosser et al., 2013). Biogene Calciumcarbonate enthalten zum Teil deutliche Mengen an Fremdionen. So kann zum Beispiel der Calcit von Seeigeln 2-18,5 mol% $MgCO_3$ enthalten (Sethmann and Wörheide, 2008). Für biogene Calcite wurde zudem gezeigt, dass eine pseudomorphe Umwandlung in Phosphate nicht zwingend hydrothermale Bedingungen erfordert, sondern mit geringeren Umwandlungsraten auch unter Standardbedingungen durchführbar ist (Marchegiani et al., 2009).

1.2.2 Knochenersatzmaterialien

Die Untersuchung von Pseudomorphosen nach biogenen Carbonaten ist für die medizinische Materialforschung von Bedeutung, wo unter anderem pseudomorph in HAP umgewandelte poröse Korallenskelette implantiert werden, um Knochendefekte zu schließen. Generell werden als Materialien für Knochenersatzimplantate Calciumphosphate wie die Minerale HAP, β -Tricalciumphosphat (TCP, Whitlockit), und Octacalciumphosphat verwendet (Draenert et al., 2001; Dorozhkin, 2007; LeGeros, 2008), welche dem mineralischen Bestandteil natürlicher Knochen ähnlich sind. Der mineralische Anteil von menschlichen Knochen besteht hauptsächlich aus Hydroxylapatit, allerdings mit eingebauten Fremdionen, so dass für die mineralische Knochensubstanz $Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH,F,Cl,CO_3)$ als allgemeine chemische Formel mit variablen Gehalten gelten kann (Skinner and Jahren, 2003). Des Weiteren sind in der Knochensubstanz ca. 5-5,5 mg/g Na-Ionen und 2-3 mg/g Mg-Ionen enthalten. Knochen ist ein komplexes Kompositmaterial, das in mehreren hierarchischen Ebenen strukturiert und lokal auf die jeweilige Funktion optimiert ist (Weiner and Wagner, 1998). Nach derzeitigem Standard ist es nicht möglich, ein dem natürlichen Knochen vergleichbares funktionelles Ersatzmaterial für Implantate herzustellen.

Bestehende Knochensubstanz befindet sich in einem ständigen Erneuerungszyklus, wobei sie von Osteoklasten resorbiert und von Osteoblasten neu aufgebaut wird. Die Anforderung an ein Knochenersatzmaterial ist demnach die mittelfristige, biokompatible und stabile Reparatur eines

Knochendefekts, wobei jedoch langfristig das Implantat über natürlichen Umformungsprozesse durch körpereigenen Knochen ersetzt werden soll.

Um von Körperzellen resorbiert und ersetzt werden zu können, muss das künstliche Material gut von den Knochenzellen besiedelt werden. Dabei spielen Porengröße, -struktur und -verteilung eine tragende Rolle (Ball et al., 2008). Die Porengröße sollte ausreichend sein, um Knochenzellen zu beherbergen, im Idealfall $\geq 100 \mu\text{m}$ im Durchmesser (Soost, 2001). Biogene Strukturen wie die Skelette von Steinkorallen und Seeigeln weisen Porositäten auf, die den Anforderungen eines Knochenersatzmaterials nahe kommen (Smith, 1980; Fricain et al., 1996). Pseudomorph in HAP umgewandelte Korallenskelette, so genannte „koralline Hydroxylapatite“, wurden erfolgreich für die Behandlung von Knochendefekten getestet und werden medizinisch eingesetzt (Holmes, 1979).

Auf die Resorbierbarkeit eines phosphatischen Knochenersatzmaterials nimmt neben Korngröße und Porosität die Zusammensetzung aus den verschiedenen Mineralkomponenten (HAP, Octacalciumphosphat und β -TCP) Einfluss (Köster et al., 1976). Wichtig im Zusammenhang mit der Resorbierbarkeit ist die Löslichkeit des Materials (Köster et al., 1976). Die Löslichkeit von Hydroxylapatit kann durch geringe Variation des Ca:P-Verhältnisses und den Einbau von Fremdionen beeinflusst werden (Schnürer et al., 2003). In Hydroxylapatit können sowohl die Kationen (Ca^{2+}) als auch die Anionen (PO_4^{3-} , OH^-) ausgetauscht werden. Carbonat kann dabei einen Teil des Phosphats oder der Hydroxylionen ersetzen (Elliott et al., 2002). Durch den Einbau von Mg^{2+} anstelle von Ca^{2+} wird die Struktur des Hydroxylapatits destabilisiert, was jedoch durch den Einbau von CO_3^{2-} anstelle von PO_4^{3-} oder OH^- teilweise wieder kompensiert werden kann (Bigi et al., 1997). Auch in TCP kann bis zu 14-24 mol% Magnesium als Ersatz für Calcium eingebaut werden (Tampieri et al., 2004; Enderle et al., 2005). Für gesinterte Calciumphosphat-Keramiken ist dokumentiert, dass der Einbau von Fremdionen die Bildung neuer Mineralphasen hervorrufen kann (LeGeros et al., 1967; Landi et al., 2006; Kannan et al., 2008). Magnesium erfüllt regulatorische Aufgaben bei der biologischen Mineralbildung im Körper: Magnesiummangel verringert die Aktivität von Osteoblasten und Osteoklasten und kann zur Beendigung des Knochenwachstums führen (Boskey and Posner, 1980). Magnesiumhaltiger HAP als Implantatsubstanz verbessern die Besiedelung durch Zellen und deren Aktivität (Landi et al., 2006).

In der vorliegenden Forschungsarbeit wird die pseudomorphe Umwandlung verschiedener biogener Carbonate untersucht, mit besonderem Fokus auf den Einfluss des Magnesiumgehaltes des Ausgangsmaterials auf die gebildete Phase. Des Weiteren werden die genauen Prozesse während der Umwandlung und kinetische Aspekte durch Experimente an Einkristallen näher geklärt.

1.3 Die Erdalkalicarbonate

1.3.1 Magnesit

Magnesit ist das Carbonat des Erdalkalielements mit dem zweitkleinsten Atomradius, Magnesium. Da das Erdalkalielement mit dem kleinsten Atomradius, Beryllium, sehr giftig ist, wurde es hier nicht für Experimente herangezogen. Der Kovalenzradius von Magnesium beträgt 141 pm und der Van-der-Waals-Radius 173 pm (Winter). Der Ionenradius beträgt 72 pm bei einer Koordinationszahl von 6 (Riedel and Janiak, 2011). Magnesit gehört zum trigonalen Kristallsystem, die Punktgruppe ist $\bar{3}2/m$, die Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Größe der Einheitszelle wird festgelegt durch die Achsenlängen $a = 4,6632\text{\AA}$ und $c = 15,015\text{\AA}$, die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt $Z = 6$ (Anthony et al., 2003). Das Volumen der Elementarzelle ist $282,72\text{\AA}^3$. Eine Skizze des Magnesitgitters ist in Abb. 1 zu sehen. Magnesit zeigt eine perfekte Spaltbarkeit nach $\{10\bar{1}1\}$ (pseudo-hexagonaler Index) mit einer spröden Tenazität und einem muschligen Bruch. Die Härte beträgt 3,5-4,5 auf der Mohs'schen Skala, die theoretische Dichte liegt bei $3,01\text{ g/cm}^3$ (Anthony et al., 2003); (siehe auch Tab. 1).

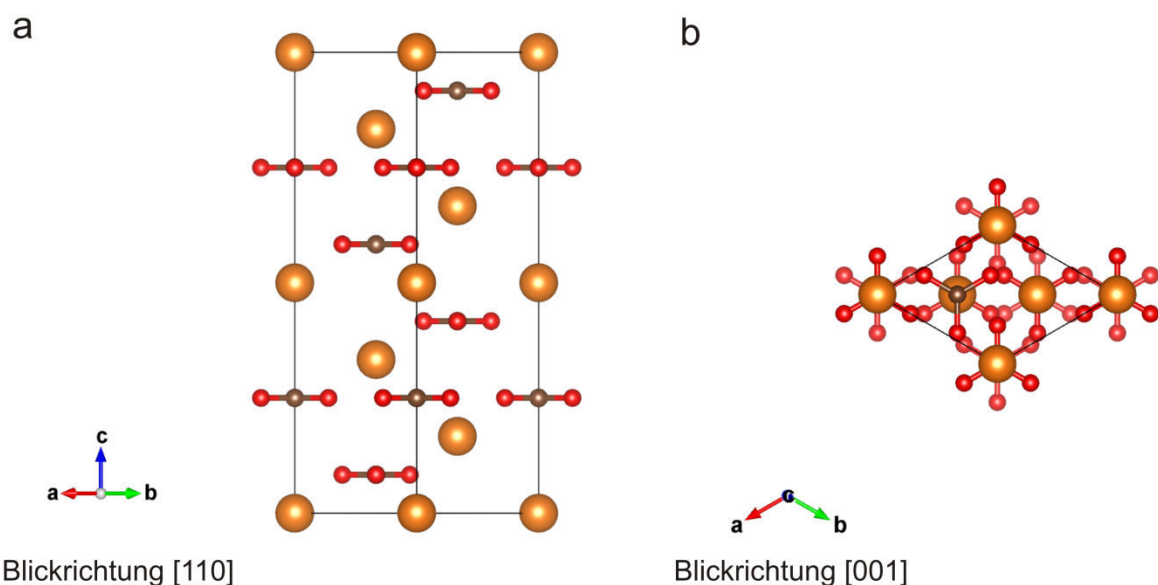


Abb. 1: Schemazeichnung des Magnesitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange markiert die Position der Magnesiumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Magnesit dient als Magnesium-Erz und wird in großen Mengen, zum Beispiel in Brumado, Bahia, Brasilien, abgebaut. In der Natur tritt er häufig in Form spätkristalliner Kristalle auf, oder als feinkörnige Aggregate (Okrusch and Matthes, 2005).

Die Bestimmung der Löslichkeit von Magnesit ist seit vielen Jahren ein Thema in der Forschung, da die Kenntnis der Löslichkeit wichtig für das Verständnis von Mineralgleichgewichten und die Stabilität des Minerals in verschiedenen Systemen ist. Die experimentelle Bestimmung der Löslichkeit ist jedoch durch Messungenauigkeiten mit einem statistischen Fehler behaftet, und so streuen die Angaben in der Literatur je nach Messmethode von $\log K_{sp}(\text{Magnesit}) = -9.42$ bis $\log K_{sp}(\text{Magnesit}) = -7.46$ (Bénézeth et al., 2011). Neuere Berechnungen beispielsweise von Giammar et al. ergeben eine Löslichkeit unter Standardbedingungen (25°C und 1bar) von $\log K_{sp}(\text{Magnesit}) = -8.04$ (Giammar et al., 2005). Durch Lösungsexperimente und Messung des jeweiligen pHs sowie des elektrochemischen Potentials bestimmten Benezeth et al. (2011) die Löslichkeit für Magnesit experimentell und rechnerisch als $\log K_{sp}(\text{Magnesit}) = -7.8$. Die Löslichkeit eines Minerals hängt stark vom Lösungsmittel und der Anwesenheit anderer Ionen sowie deren Konzentration in der Lösung ab (siehe z.B. Mortimer, 1996). Auch die Temperatur spielt eine große Rolle. Da in der vorliegenden Arbeit die Experimente in einer einmolaren Phosphatlösung bei 180°C durchgeführt wurden, können die Löslichkeiten unter Standardbedingungen nur Hinweise auf das zu erwartende Lösungsverhalten geben. Die Löslichkeit von Magnesit sinkt mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert (Langmuir, 1965; Lopez-Valdivieso, 1988; Giammar et al., 2005). Benezeth gibt die Löslichkeit für Magnesit bei 200°C mit $\log K_{sp}(\text{Magnesit}) = -11.8$ an (Bénézeth et al., 2011), was zeigt, dass unter den in dieser Arbeit gegebenen Bedingungen für Magnesit eine wesentlich geringere Löslichkeit als die Standardlöslichkeit zu erwarten ist.

Aussagen über die Stabilität von Mineralen lassen sich auch über die freien Standard-Bildungsenthalpien ΔG_f^0 und die Gitterenergien treffen. Die freie Standard-Bildungsenthalpie ist definiert als die freie Reaktionsenthalpie, die benötigt wird, um ein Mol einer Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen zu bilden (siehe z.B. Mortimer, 1996). Ein negatives Vorzeichen der freien Standard-Bildungsenthalpie bedeutet dabei, dass das Gleichgewicht der Bildungsreaktion auf der Seite der Produkte liegt. Es bedeutet auch, dass eine Verbindung umso stabiler ist, je negativer der Wert für die Standard-Bildungsenthalpie ist. Für Magnesit liegen die Werte zwischen $\Delta G_f^0(\text{Magnesit}) = -1007,47$ kJ/mol (Rock et al., 2001) und $\Delta G_f^0(\text{Magnesit}) = -1026,48$ kJ/mol (Bénézeth et al., 2011).

Die Gitterenergie ΔH_{Gitt} ist definiert als die Energie, die frei wird, wenn zwei im Verhältnis zu ihrer Größe weit voneinander entfernte, im Gaszustand befindliche positive und negative Ionen zu einem Kristall zusammengefügt werden (siehe z.B. Mortimer, 1996). Entsprechend trifft auch die Gitterenergie eine Aussage über die Stabilität einer (kristallinen) Verbindung, denn die Gitterenergie muss aufgewendet werden, um ein Kristallgitter zu zerstören. Laut Konvention bedeutet ein negatives Vorzeichen der Gitterenergie, dass dieser Energiebetrag freigesetzt wird. Umgekehrt bedeutet dies, dass der entsprechende Energiebetrag aufgewendet werden muss, um den Kristall zu einem aus den

Ionen bestehenden Gas zu verdampfen. Ein stärker negativer Wert für die Gitterenergie bedeutet also, dass die Phase stabiler ist, da mehr Energie aufgewendet werden muss, um sie in die Gasphase zu überführen (siehe z.B. Mortimer, 1996). Die Gitterenergie wird meist berechnet oder aus bestehenden thermodynamischen Daten modelliert. Mandell und Rock (1998) geben einen Wert von $\Delta H_{\text{Gitt (Magnesit)}} = -3146,19 \text{ kJ/mol}$ an, während de La Croix et al im selben Jahr einen Wert von $\Delta H_{\text{Gitt (Magnesit)}} = -3282 \text{ kJ/mol}$ durch Modellierung erhielten (de La Croix et al., 1998; Mandell and Rock, 1998); (siehe auch Tab. 2).

1.3.2 Dolomit

Dolomitgesteine entstehen durch metasomatische Überprägung mit magnesiumreichen Wässern aus Kalksteinen (Markl, 2004). Dolomit ist kein Mischkristall aus Magnesit und Calcit, sondern ein Doppelsalz mit einem Verhältnis von Ca:Mg = 1:1. Dolomit kristallisiert ebenfalls im trigonalen Kristallsystem, die Raumgruppe ist jedoch $R\bar{3}$, die Übergruppegruppe von $R\bar{3}c$. Die Punktgruppe ist $\bar{3}$. Eine Skizze des Dolomitgitters ist in Abb. 2 zu sehen.

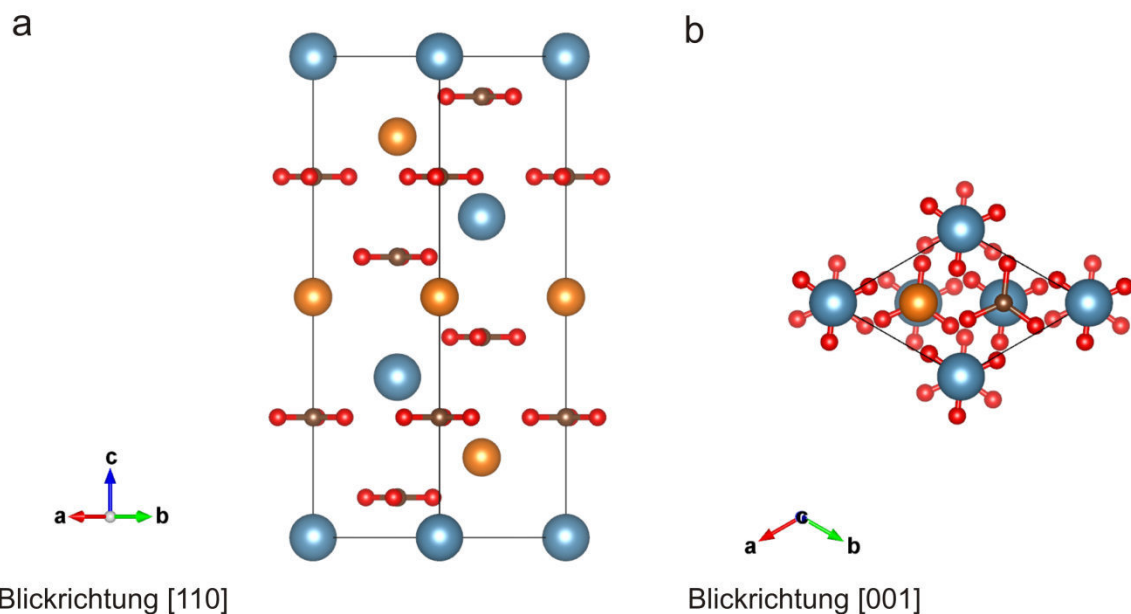


Abb. 2: Schemazeichnung des Dolomitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange die Position der Magnesiumionen, blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Durch den abwechselnd schichtweisen Einbau von Calcium- und Magnesiumionen parallel zur Ebene (0001) geht die Spiegelebene senkrecht zur a-Achse mit einem Verschiebungsvektor in Richtung der c-Achse verloren, was die Symmetrie des Kristallgitters erniedrigt (siehe z.B. Okrusch and Matthes, 2005 und International Tables for Crystallography). Die Achsenlängen der Einheitszelle sind etwas größer als bei Magnesit, da Calcium einen größeren Atomradius hat. Die Achsenlängen betragen

$a = 4,812\text{\AA}$ und $c = 16,02\text{\AA}$. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle ist für die Formel $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ entsprechend halb so groß wie für Magnesit, MgCO_3 , also $Z = 3$. Das Volumen der Elementarzelle ist $V = 321,23\text{\AA}^3$. Aufgrund der größeren Calciumionen ist das Volumen etwas größer als für Magnesit. Wie Magnesit zeigt Dolomit eine perfekte Spaltbarkeit entlang $\{10\bar{1}1\}$ und eine teilweise entlang $\{02\bar{2}1\}$, bei einer spröden Tenazität und einem muscheligen Bruch. Die Härte liegt bei 3,5-4 auf der Mohs'schen Skala und die theoretische Dichte beträgt $2,876\text{ g/cm}^3$ (Anthony et al., 2003); (siehe auch Tab. 1).

Über die Löslichkeit und kinetische Stabilität von Dolomit gibt es viele Untersuchungen. Dabei wurden unterschiedliche Methoden angewandt, und man findet in der Literatur Werte für die Löslichkeit bei Raumtemperatur zwischen $\log K_{\text{sp}}(\text{Dolomit}) = -16.4$ und $\log K_{\text{sp}}(\text{Dolomit}) = -19.4$ (Garrels et al., 1960). Diese Angaben, ebenso wie die folgenden beziehen sich auf die Formel für Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Die starken Schwankungen beruhen nicht nur auf den unterschiedlichen Messmethoden, sondern auch auf den unterschiedlichen Werten für die Bildungsenthalpie, die bei theoretischen Berechnungen eingesetzt wurden. Am häufigsten wird auf die Messmethode der Lösungskalorimetrie in HCl unter Atmosphärendruck und bei $300,5\text{ K}$ (Raumtemperatur) zurückgegriffen (Sherman and Barak, 2000). Sherman and Barak stellten einen experimentellen Aufbau für Bestimmung der Löslichkeit von Dolomit bei Raumtemperatur zusammen, bei dem Temperaturschwankungen oder Unterschiede im CO_2 Partialdruck, die einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit haben, möglichst vermieden wurden. Dabei beließen sie Dolomitkristalle in einer wässrigen $\text{Ca-Mg-HCO}_3/\text{CO}_3$ Lösung in inerten Reaktionsgefäßen bei konstanten 25°C . Eine semipermeable Membran verhinderte Wasserverlust und ermöglichte gleichzeitig einen Austausch von CO_2 . Die Reaktionszeit betrug 672 Tage, wobei die Kristalle regelmäßig entnommen und nach dem Trocknen gewogen wurden, um über den Gewichtsverlust die Löslichkeit zu berechnen. Sie ermittelten eine Löslichkeit von $\log K_{\text{sp}}(\text{Dolomit}) = -17.2 \pm 0.2$ (Sherman and Barak, 2000). Dieser Wert entspricht auch einem Mittelwert der publizierten Löslichkeitswerte.

Da es sich bei Dolomit um ein Doppelsalz handelt, stellt sich auch die Frage nach einer kongruenten Lösung, also der gleichmäßigen Freisetzung von Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen bei der Auflösung, oder einer inkongruenten Lösung. Yanateva postulierte 1954 dass sich Dolomit in Abhängigkeit von der Temperatur entweder kongruent oder inkongruent löst, wobei er von einem Grenzwert von $65\text{-}66^\circ\text{C}$ ausging (Yanatyeva, 1954). Knapp 30 Jahre später beschäftigten sich Busenberg und Plummer genauer mit diesem Thema und stellten die These auf, dass es sich bei der Auflösung von Dolomit um eine zweistufige Reaktion handelt. Demzufolge reagiert zuerst die CaCO_3 Komponente mit H^+ und H_2CO_3 der wässrigen Lösung und erst in einem zweiten, viel langsameren Schritt folgt die Reaktion der MgCO_3 Komponente mit den oben genannten Spezies. Diese zweite Reaktion ist dabei auch der limitierende Faktor (Busenberg and Plummer, 1982). Auch Sherman and Barak konnten ein kinetisches Modell an ihre experimentellen Daten anpassen, das eine schnelle Lösung der CaCO_3

Komponente im Gleichgewicht und eine die Reaktionsrate limitierende Protonierung der MgCO_3 Komponente beschreibt. Allerdings postulieren Sherman und Barak eine kongruente Auflösung von Dolomit (bei einem ausgeglichenen Ca/Mg-Verhältnis in Lösung), während Busenberg und Plummer bei der Lösung von frischem Dolomit in deionisiertem Wasser zunächst ein höheres Ca/Mg-Verhältnis in der Lösung feststellten, also eine verstärkte Lösung von Ca^{2+} und eine Anreicherung der Oberfläche an Mg (Busenberg and Plummer, 1982; Sherman and Barak, 2000). Auch bei einer Untersuchung an natürlichen Dolomitekristallen wurde lediglich eine schwache Freisetzung von Magnesium festgestellt (Zyzak et al., 2002). In einer neuen Arbeit von Urosevic et al. über hochauflösende AFM (Rasterkraftmikroskopie) Untersuchungen an Dolomit Oberflächen konnte jedoch eine inkongruente Auflösung nicht bestätigt werden. Allerdings wird die Oberfläche in der Tat an Magnesium angereichert, und zwar über die Adsorption einer magnesiumreichen Phase an der Oberfläche (Urosevic et al., 2012).

Ein großes Problem bei der Untersuchung von Dolomit ist auch die Irreversibilität der Auflösungsreaktion unter Standardbedingungen (z.B. Busenberg and Plummer, 1982). Die Kinetik der Dolomitfällung ist bei Raumtemperatur derart gehemmt, dass auch bei einer tausendfachen Übersättigung nach 32 Jahren kein Dolomit kristallisiert (Land, 1998).

Die gehemmte Ausfällung scheint jedoch nicht primär an der Bildungsenthalpie oder der Gitterenergie zu liegen. Die Bildungsenthalpie geben Rock *et al.* mit $\Delta G_{f \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^0 = -2147,82 \text{ kJ/mol}$ an (Rock et al., 2001). Für die Gitterenergie geben diese Autoren $\Delta H_{\text{Gitt Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3} = -3048,37 \text{ kJ/mol}$ an, und Chai *et al.* $\Delta H_{\text{Gitt CaMg}(\text{CO}_3)_2} = -6600,8 \text{ kJ/mol}$ (Chai et al., 1995; Rock et al., 2001). Diese Werte scheinen im ersten Moment sehr unterschiedlich, es muss jedoch beachtet werden, dass für alle thermodynamischen Angaben, auch für die Löslichkeit, die Anzahl der beteiligten Spezies wichtig ist. Eine Gitterenergie für $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ von $-3048,37 \text{ kJ/mol}$ würde also einer Gitterenergie für $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ von etwa -6100 kJ/mol entsprechen und sich damit nicht mehr so stark von der Angabe von Chai et al. unterscheiden. Dies muss auch beachtet werden, wenn thermodynamische Daten von Magnesit, Dolomit und Calcit verglichen werden. Hier liegen die Werte von $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{CO}_3$ zwischen denen von MgCO_3 und CaCO_3 (siehe Tab. 2).

1.3.3 Calcit

Calcit zählt zu den häufigsten Mineralen der Erdkruste und zu den formenreichsten. Es sind mehr als 1000 Flächenkombinationen beschrieben, man kann jedoch vier besonders häufige Ausbildungen unterscheiden: sklenoedrisch, rhomboedrisch, prismatisch und tafelig (Pinakoid) (siehe Abb. 3). Zudem tritt häufig Zwillingsbildung auf, sowohl polysynthetische Verzwillingung, als auch tektonisch induzierte Druckzwillinge.

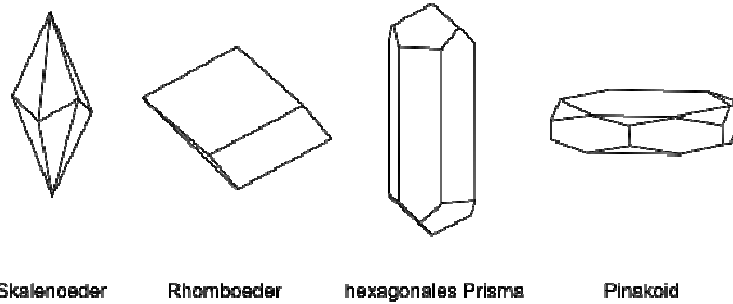


Abb. 3: Vier der häufigsten Ausprägungen von Calcit in ihren Grundformen. (nach www.mineralienatlas.de)

Calcit kommt überwiegend sedimentär vor und bildet den Hauptbestandteil von Kalksteinen und Mergeln und den Zement in klastischen Gesteinen. Häufig sind auch sekundäre Überzüge und Kluftfüllungen. Bei der Biomineralisation spielt Calcit ebenfalls eine große Rolle. Hierbei wird er teilweise als stabilere Phase aus dem primären Aragonit umgewandelt. Wichtig ist zudem die chemische Fällung aus Meer- und Süßwasser sowie die Abscheidung an hydrothermalen Quellen (z.B. (siehe z.B. Okrusch and Matthes, 2005). Kalkstein und damit Calcit ist ein wichtiger Grundstoff in der Zement- und Putzindustrie (siehe z.B. Markl, 2004). In der Bauindustrie wird Kalkstein als Dekorstein gerne verwendet. Klare, durchsichtige Einkristalle werden in der optischen Industrie eingesetzt (siehe z.B. Okrusch and Matthes, 2005).

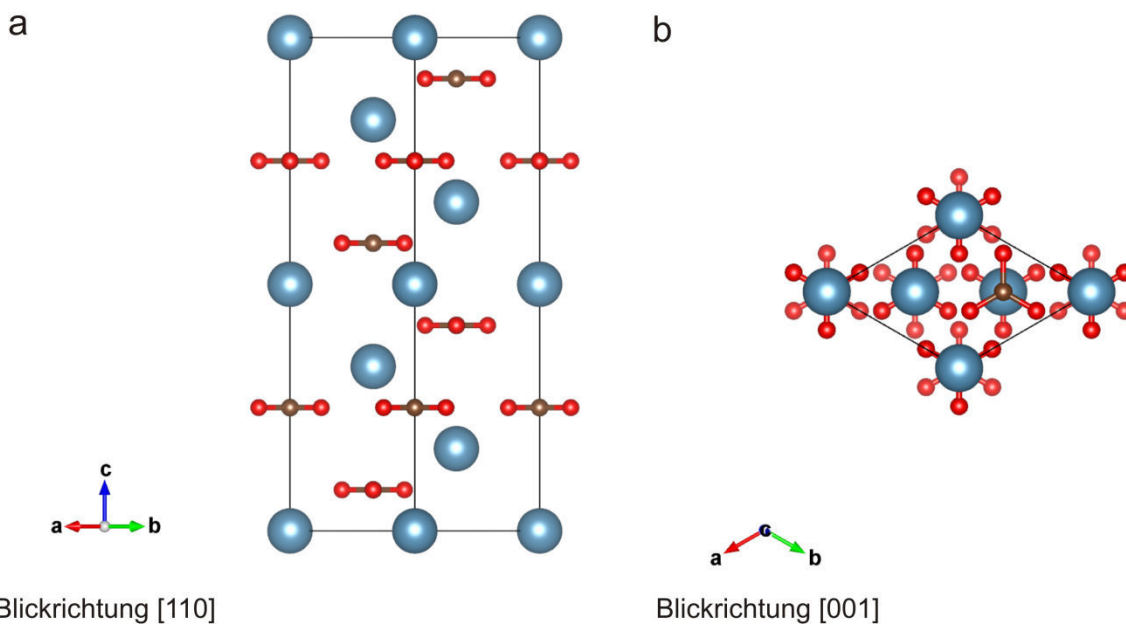


Abb. 4: Schemazeichnung des Calcitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Der Kovalenzradius von Calcium beträgt 176 pm (Winter). Der Ionenradius beträgt 100 pm bei einer Koordinationszahl von 6 (Riedel and Janiak, 2011). Calcit gehört wie Magnesit zum trigonalen

Kristallsystem, die Punktgruppe ist ebenfalls $\bar{3}2/m$ und die Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die Größe der Einheitszelle wird festgelegt durch $a = 4,9896\text{\AA}$ und $c = 17,061\text{\AA}$, $Z = 6$ (Anthony et al., 2003). Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 367,77\text{\AA}^3$. Damit ist die Einheitszelle für Calcit etwas größer als für Magnesit, vor allem entlang der c -Achse, was dem im Vergleich zu Magnesium größeren Atomradius von Calcium geschuldet ist. Eine Skizze des Calcitgitters ist in Abb. 4 zu sehen. Auch Calcit zeigt eine perfekte Spaltbarkeit entlang $\{10\bar{1}1\}$, wobei er typische Spaltrhomboeder bildet. Die Tenazität ist spröde, der Bruch spätig. Die Härte liegt bei 3 auf der Mohs'schen Skala und die theoretische Dichte beträgt $2,711\text{ g/cm}^3$ (Anthony et al., 2003); (siehe auch Tab. 1).

Calcit ist ein häufiges und auch vieluntersuchtes Mineral, und die publizierten Werte für die Löslichkeit bei Raumtemperatur liegen nah beieinander. So haben Plummer und Busenberg (1982) einen Wert von $\log K_{\text{sp Calcit}} = -8.484 \pm 0.004$ ermittelt und unabhängig davon ein Jahr später Sass *et al.* (1983) einen Wert von $\log K_{\text{sp Calcit}} = -8.48 \pm 0.02$ (Plummer and Busenberg, 1982; Sass et al., 1983). Die Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur, steigendem pH-Wert und sinkendem CO_2 Partialdruck (siehe z.B. Weyl, 1959; Plummer and Busenberg, 1982).

Für die Bildungsenthalpie von Calcit geben Rock et al. $\Delta G_{f\text{ Calcit}}^0 = -1128,79\text{ kJ/mol}$ an. Calcit sollte also rein aufgrund der thermodynamischen Daten stabiler sein als Magnesit oder Dolomit. Die Löslichkeit von Magnesit ist jedoch geringer als die von Calcit, was mit der Gitterenergie zusammenhängt. Die Gitterenergie für Calcit wird mit $\Delta H_{\text{Gitt}} = -2919,9\text{ kJ/mol}$ (Mandell and Rock, 1998) beziehungsweise $\Delta H_{\text{Gitt}} = -3004\text{ kJ/mol}$ (de La Croix et al., 1998) angegeben und ist damit geringer als für Magnesit. Es wird also mehr Energie benötigt um das Magnesitgitter aufzubrechen und den Kristall zu lösen, was zu einer geringeren Löslichkeit führt (siehe auch Tab. 2).

1.3.4 Aragonit

Aragonit ist ein Polymorph von Calcit, hat also dieselbe Summenformel, CaCO_3 , jedoch eine andere Kristallsymmetrie. Aragonit kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, die Punktgruppe ist $2/m\ 2/m\ 2/m$, die Raumgruppe $Pmcn$. Die Einheitszelle wird aufgespannt durch die Achsen $a = 4,9611\text{\AA}$ und $b = 7,9672\text{\AA}$ sowie $c = 5,7407\text{\AA}$, $Z = 4$ (Anthony et al., 2003). Das Volumen der Elementarzelle ist $V = 226,17\text{\AA}^3$. Eine Skizze des Aragonitgitters ist in Abb. 5 zu sehen. Aragonit zeigt eine deutliche Spaltbarkeit entlang $\{010\}$ und eine unvollkommene Spaltbarkeit entlang $\{110\}$ und $\{011\}$. Aragonit zeigt eine spröde Tenazität, der Bruch ist muschelig. Die Härte beträgt 3,5–4 auf der Mohs'schen Skala und die theoretische Dichte liegt bei $2,93\text{ g/cm}^3$ (Anthony et al., 2003); (siehe auch Tab. 1). Natürliche Kristalle zeigen häufig eine prismatische Ausbildung. Nicht selten treten Zwillinge und Drillinge auf, wobei letztere pseudo-hexagonal erscheinen. Aragonit tritt zudem als derbe Masse und krustige Überzüge auf. Allgemein ist Aragonit viel seltener als Calcit.

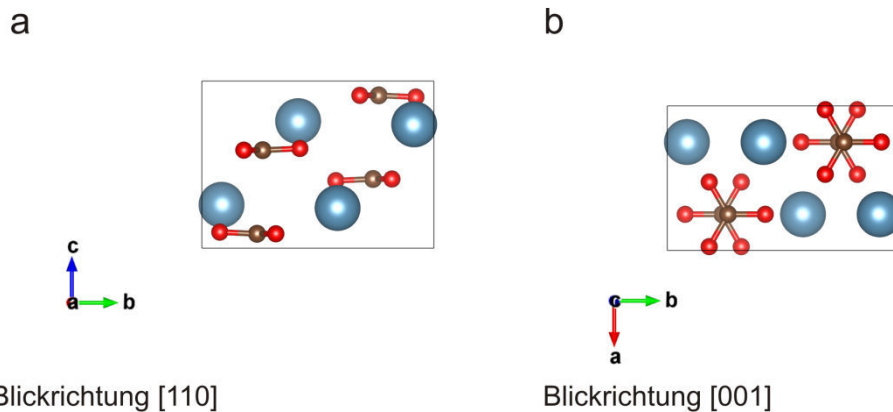


Abb. 5: Schemazeichnung des Aragonitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Durch die etwas dichtere Packung der orthorhombischen Struktur ist Aragonit die Hochdruckmodifikation von Calcit; das Stabilitätsfeld liegt entsprechend bei höheren Drücken und niedrigen Temperaturen, so dass Aragonit auf der Erdoberfläche nur metastabil entsteht. Natürlicher Aragonit findet sich beispielsweise als Sinterkrusten an hydrothermalen Quellen, zusammen mit Calcit, oder durch Biomineralisation als Perlmutter in Gastropodenschalen, sowie als Skelett bei Korallen und einigen Algen (siehe Abschnitt Biominerale). Aragonit wandelt sich jedoch beispielsweise durch zu langes Mörsern oder durch Temperaturerhöhung auf über 400°C in den an der Erdoberfläche stabileren Calcit um (siehe z.B. Okrusch and Matthes, 2005).

Die Löslichkeit für Aragonit ist sehr ähnlich der des Calcits und wurde von Plummer und Busenberg als $\log K_{sp \text{ Aragonit}} = -8.336 \pm 0.02$ ermittelt (siehe auch Tab. 2).

1.3.5 Witherit

Barium ist nach dem radioaktiven Rubidium das Erdalkalielelement mit dem größten Atomradius. Das entsprechende Carbonat, Witherit, wird für die Herstellung von Bariumverbindungen in der Glas- und Keramikindustrie verwendet. Natürlich kommt das Mineral in hydrothermalen Gängen vor. Die Kristalle zeigen häufig eine Drillingsverwachsung oder liegen als derbe oder stängelige Verwachsung vor (Okrusch and Matthes, 2005). Der Kovalenzradius von Barium beträgt 215pm (Winter), der Ionenradius 135 pm bei einer Koordinationszahl von 6 (Riedel and Janiak, 2011). Witherit gehört nicht wie Magnesit, Dolomit und Calcit zum trigonalen Kristallsystem, da der Atomradius von Barium hierfür zu groß ist und das Gitter destabilisiert würde. Stattdessen kristallisiert Witherit wie Aragonit im orthorhombischen Kristallsystem. Die Punktgruppe ist $2/m2/m2/m$, die Raumgruppe $Pmcn$. Die Größe der Einheitszelle wird festgelegt durch die Achsenlängen $a = 5,314\text{Å}$, $b = 8,904\text{Å}$ und

$c = 6,430\text{\AA}$, $Z = 4$ (Anthony et al., 2003). Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 303,88\text{\AA}^3$. Eine Skizze des Witheritgitters ist in Abbildung 6 zu sehen.

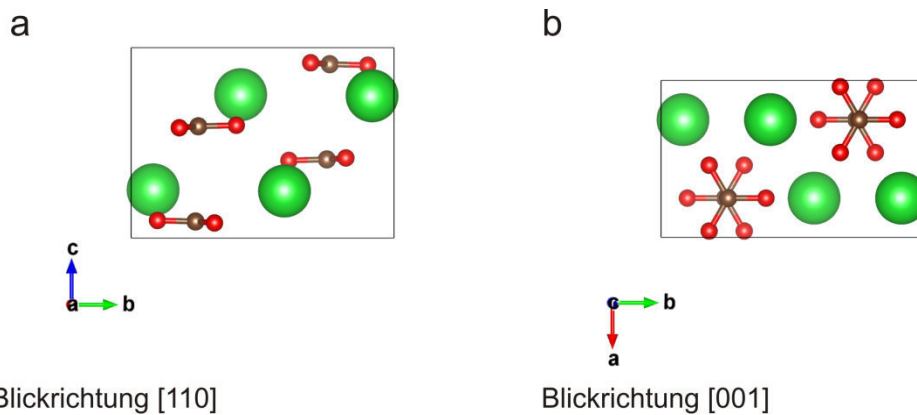


Abb. 6: Schemazeichnung des Witheritgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Grün die Position der Bariumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Witherit zeigt eine deutliche Spaltbarkeit entlang $\{010\}$ und eine schlechte Spaltbarkeit entlang $\{110\}$ und $\{012\}$, der Bruch ist uneben. Die Härte von Witherit beträgt 3–3,5 auf der Mohs'schen Skala, die theoretische Dichte liegt bei $4,24 - 4,29 \text{ g/cm}^3$ (Anthony et al., 2003); (Siehe auch Tab. 1).

Die Löslichkeit von Witherit bei 25°C (Raumtemperatur) wurde von Busenberg und Plummer als $\log K_{\text{sp Witherit}} = -8.57 \pm 0.02$ ermittelt.

Die Standardbildungsenthalpie von Bariumcarbonat beträgt $\Delta G_{f\text{BaCO}_3}^0 = -1138,9 \text{ kJ/mol}$ (Mortimer, 1996). Die Bildungsenthalpie wurde von Kiseleva *et al.* als $\Delta H_{f;298,15}^0 = -1209,9 \pm 5,8 \text{ kJ/mol}$ ermittelt (Kiseleva et al., 1994). Die Gitterenergie wurde von de La Croix *et al.* als $\Delta H_{\text{Gitt}} = -2700 \text{ kJ/mol}$ angegeben (de La Croix et al., 1998); (siehe auch Tab. 2).

Tab. 1: Auflistung aller kristallographischen Daten der untersuchten Carbonate

	Kovalenzradius [pm]	Symmetrie [Punktgruppe Raumgruppe]	Gitterparameter	Dichte [g/cm ³]	Mohs'sche Härte
Magnesit MgCO₃	Mg: 141	$\bar{3}2/m$ $R\bar{3}c$	a = 4,6632 Å c = 15,015 Å V = 282,72 Å ³ Z = 6	3,01	3,5 - 4,5
Dolomit CaMg(CO₃)₂	Mg: 141 Ca: 176	$R\bar{3}$ $\bar{3}$	a = 4,812 Å c = 16,02 Å V = 321,23 Å ³ Z = 3	2,876	3,5 - 4
Calcit CaCO₃	Ca: 176	$\bar{3}2/m$ $R\bar{3}c$	a = 4,9896 Å c = 17,061 Å V = 367,77 Å ³ Z = 6	2,711	3
Aragonit CaCO₃	Ca: 176	$2/m$ $2/m$ $2/m$ $Pm\bar{c}n$	a = 4,9611 Å b = 7,9672 Å c = 5,7407 Å V = 226,17 Å ³ Z = 4	2,93	3,5 - 4
Witherit BaCO₃	Ba: 215	$2/m$ $2/m$ $2/m$ $Pm\bar{c}n$	a = 5,314 Å b = 8,904 Å c = 6,430 Å V = 303,88 Å ³ Z = 4	4,24 - 4,29	3 - 3,5

Tab. 2: Auflistung aller thermodynamischen Daten der untersuchten Carbonate

	Standardbildungs- enthalpie ΔG_f^0 [kJ/mol]	Gitterenergie ΔH_{Gitt} [kJ/mol]	Löslichkeit log K _{sp}
Magnesit MgCO₃	-1007,47 ⁽¹⁾ -1026,48 ⁽²⁾	-3146,19 ⁽¹⁾ -3282 ⁽³⁾	-9.42 - -7.46 ⁽²⁾ -8.04 ⁽⁴⁾
Dolomit CaMg(CO₃)₂	-2147,82 ⁽¹⁾	-3048,37 ⁽¹⁾ (C _{0,5} Mg _{0,5} CO ₃) -6600,8 ⁽⁵⁾	-16.4 - -19.4 ⁽⁶⁾ -17.2 ± 0.2 ⁽⁷⁾
Calcit CaCO₃	-1128,79 ⁽¹⁾	-2919,9 ⁽⁸⁾ -3004 ⁽³⁾	-8.484 ± 0.004 ⁽⁹⁾ -8.48 ± 0.02 ⁽¹⁰⁾
Aragonit CaCO₃	-1128,33 ⁽¹¹⁾	-3004 ⁽³⁾	-8.336 ± 0.02 ⁽⁹⁾
Witherit BaCO₃	-1138,9 ⁽¹²⁾	-2700 ⁽³⁾	-8.57 ± 0.02 ⁽⁹⁾

(1) (Rock et al., 2001); (2) (Bénézech et al., 2011); (3) (de La Croix et al., 1998); (4) (Giammar et al., 2005); (5) (Chai et al., 1995); (6) (Garrels et al., 1960); (7) (Sherman and Barak, 2000); (8) (Mandell and Rock, 1998); (9) (Plummer and Busenberg, 1982); (10) (Sass et al., 1983); (11) (Wenk and Bulakh, 2004); (12) (Mortimer, 1996)

1.4 Biominerale

Viele Organismen (wie auch der Mensch) betreiben Biomineralisation, um stabile Gerüste zu bauen, sei es Knochen bei den Vertebraten oder verschiedenartige Schalen bei den Invertebraten. Außerdem kommt Biomineralisation bei einigen Pflanzen und Einzellern wie Radiolarien, Foraminiferen und Diatomeen vor. Die häufigsten Biomineralphasen sind Calciumcarbonate (z.B. Muschel- und Schnecken-schalen, Skelette von Korallen und Echinodermata), Kieselsäure (z.B. Radiolarien und Diatomeen), sowie Calciumphosphate (Knochen). Das Prinzip dabei ist immer die Kontrolle der Kristallisation und des Kristallwachstums über eine organische Matrix. Um die kinetische Hemmschwelle der Aktivierungsenergie zu überwinden, schafft der Organismus Oberflächen, die für das gewünschte Mineral besonders geeignet sind. Dies wird über verschiedene Proteine und Polysaccharide wie z.B. Poly(Asparaginsäure) erreicht, die auf der Oberfläche adsorbieren und sie somit funktionalisieren. Damit kann nicht nur die Keimbildung gefördert werden, sondern auch ganz gezielt die Kristallisation eines bestimmten Polymorphs (zum Beispiel Aragonit anstatt Calcit oder Vaterit bei Mollusken) erreicht werden. Diese selektive Adsorption dient desweiteren dazu, bestimmte Geometrien der Biominerale zu erreichen. Durch Adsorption von Proteinen und Biomolekülen an verschiedene Kristallflächen wird das Wachstum in diese Richtung behindert und so eine bestimmte Kristallform erzwungen. Auf diese Weise gelingt es den Organismen, Biominerale in den unterschiedlichsten und auch sehr komplexen Formen zu produzieren. Häufig werden die einzelnen Kristalle zu hierarchisch aufgebauten Aggregaten zusammengefügt, die auf ganz bestimmte Anforderungen optimiert sind. Zwischen den Kristallen verbleibt eine organische Matrix, die unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Sie verbessert oft die mechanischen Eigenschaften (Kompositbauweise) und trägt in manchen Fällen, wie bei Knochen, dazu bei, dass das Mineralgerüst durch die umgebenden Zellen umgeformt und bei einer Beschädigung repariert werden kann (siehe z.B. Epple, 2003).

Im Folgenden wird näher auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten biogenen Carbonate eingegangen.

1.4.1 Steinkorallen, *Scleractinia* (Aragonit)

Steinkorallen sind sessile Kolonien von Lebewesen, die während des Wachstums ein festes Skelett abscheiden. Riffbildende Steinkorallen leben in Symbiose mit Algen (Zooxanthellen). Dies hilft ihnen dabei, mit einer solchen Geschwindigkeit CaCO_3 abzuscheiden, dass damit riesige Riffbänke entstehen. Gleichzeitig beschränkt es den Lebensraum der Korallen auf recht flaches Wasser, das genügend Sonnenlicht hindurch lässt, um die Photosynthese der Algen zu erlauben. Nicht-riffbildende

Korallen leben hingegen nicht in Symbiose mit Zooxanthellen und kommen deshalb auch in tiefen Meeresregionen vor (siehe z.B. Cohen, 2003).

Der Korallenpolyp ist ein einfach aufgebauter Organismus mit einer äußeren Zellschicht, dem Ektoderm und einer inneren Zellschicht, dem Endoderm, auf der die Zooxanthellen sitzen. Verbunden werden sie durch das Mesoderm. Jede Korallenkolonie besteht aus mehreren Polypen, die in einzelnen Kelchen (Koralliten) sitzen, welche durch radialstrahlige Sklerosepten unterteilt sind. Die Wand des Kelchs wird Theca genannt. Theca und Sklerosepten werden von der Basalplatte des Polypen abgeschieden. Während des Wachstums schiebt sich der Polyp an der Wand des Koralliten empor und hinterlässt so einen leeren Altkelch, der durch eine waagerechte Platte, die Tabula abgetrennt wird (Abb. 7). Der Hauptteil einer großen Korallenkolonie besteht demnach aus unbewohntem, zurückgelassenem Skelett und Biomineralisation findet nur in den obersten Bereichen statt (Veron, 1986).

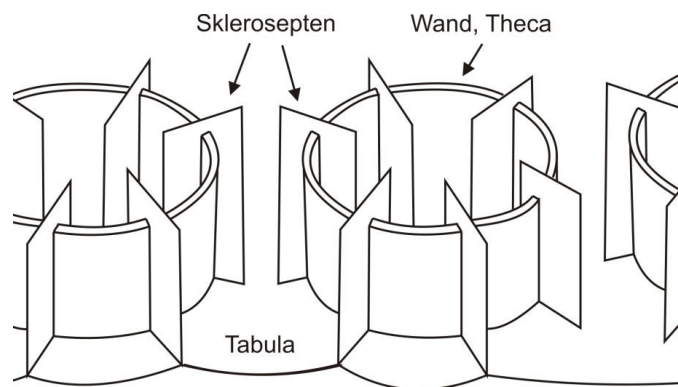


Abb. 7: Skizze des Aufbaus eines Altkelches im Korallenskelett. Die röhrenförmige Theca wird von radialstrahligen Sklerosepten unterteilt. Mehrere Tabula, die im Laufe der Zeit vom Polypen abgeschieden werden, unterteilen und verbinden die Struktur in horizontaler Richtung (vereinfacht nach Veron, 1986).

Die Grundbausteine des Korallenskeletts sind die Sklerodermiten. Bei diesen handelt es sich um feine Nadeln aus Aragonit, die in dreidimensionalen Fächern um ein Verkalkungszentrum angeordnet sind. Die Aragonitnadeln sind zwischen 0,05 und 4 μm im Durchmesser und meist entlang der c-Achse verlängert. Die Größe und Morphologie der Aragonitnadeln unterscheiden sich je nach Korallenart. Die Sklerodermiten wachsen senkrecht zusammen zu kleinen Säulen, den Trabekeln. Solange die Aragonitnadeln mit Gewebe verbunden sind, wachsen sie und damit auch die Trabekel. Gruppen von Trabekeln formen die Sklerosepten, wobei die Trabekel dicht gepackt sein können oder Poren mit einschließen. Bei Korallen der Gattung *Porites* verbinden Nadeln aus den Sklerodermiten die Trabekel horizontal und formen so ein poröses Gerüst. Diese poröse Struktur von *Porites* macht sie interessant für die Verwendung als Biomaterial, da das Gerüst der porösen Struktur menschlichen Knochens ähnelt (siehe z.B. Cohen, 2003).

1.4.2 Seeigel, *Echinoidea* (Calcit)

Im Stamm der Stachelhäuter (Echinodermata) bilden die Seeigel (Echinoidea) eine eigene Klasse. Diese Meeresbewohner bilden ein mesodermales Skelett aus Kalkplatten aus. Man unterscheidet zwischen regulären Seeigeln mit einer fünfzähligen Radialsymmetrie und den irregulären Seeigeln, die eine überwiegend bilaterale Symmetrie aufweisen und meist etwas abgeflacht sind. Typischerweise haben reguläre Seeigel einen fast kugeligen Körper, der aus verschiedenen, meist sechseckigen Platten aufgebaut wird. Der Mund des Seeigels liegt auf der Unterseite und enthält den Kauapparat mit fünf im Kreis angeordneten Raspelzähnen, der aufgrund seines Aussehens auch „Laterne des Aristoteles“ genannt wird (siehe z.B. Khanna, 2005). Die Zähne bestehen wie das übrige Skelett aus magnesiumhaltigem Calcit, wobei der Magnesiumgehalt zur Spitze hin ansteigt und damit eine höhere Abriebsfestigkeit liefert (Wang et al., 1997). Der Magnesiumgehalt des Calcitskeletts variiert stark, sowohl zwischen den verschiedenen Seeigelgattungen als auch beim einzelnen Individuum an unterschiedlichen Positionen des Körpers (Clarke and Wheeler, 1915; Robach et al., 2006). Außerdem schwankt der Gesamtgehalt an Magnesium in Abhängigkeit von der Temperatur des Meerwassers (Müller and Richter, 1989).

Obwohl die Skelettplatten und die Stacheln Einkristalleigenschaften zeigen (Eiberger, 2007), besitzen sie eine poröse Mikrostruktur. Die Hohlräume sind mit lebendem Zellgewebe gefüllt, die Struktur wird Stereom genannt. Das Skelett wird von Zellen unter der Haut des Seeigels geformt. Die Zellen stellen die Grundstoffe für das Wachstum des Skeletts. Durch verschiedene Proteine gelingt es den Echinodermaten, eine komplexe Mikrostruktur aus magnesiumhaltigem Calcit aufzubauen, indem sie eine gerichtete Kristallisation ermöglichen (Aizenberg et al., 1996; Ameye et al., 2001; Aizenberg et al., 2003; Pokroy et al., 2006). Zunächst bildet sich dabei eine amorphe Übergangsphase aus Calciumcarbonat, (ACC) bevor Calcit auskristallisiert. Über die amorphe Phase kann auch Baumaterial zu Beschädigungen an der Skelettstruktur transportiert werden, so dass Seeigel abgebrochene Stacheln von der Bruchfläche aus nachwachsen lassen können (Beniash et al., 1999; Politi et al., 2004). Das Skelett besteht aus Einkristalldomänen, die alle bis auf wenige Grad gleich orientiert sind. Dadurch ergibt sich der Einkristallcharakter, der beispielsweise unter dem Lichtmikroskop beobachtet werden kann (Su et al., 2000; Pokroy et al., 2006).

1.4.3 Seesterne, *Asteriodae* (Calcit)

Auch die Seesterne (Asteriodae) sind eine Klasse innerhalb der Stachelhäuter. Im Aufbau ähneln die Seesterne den Seeigeln, auch sie zeigen eine fünfzählige Symmetrie und der Mund sitzt auf der Unterseite in der Körpermitte. Das Skelett der Seesterne besteht aus wirbelartig zusammengesetzten kleinen Kalkplatten unter der Haut. Die Platten sind beweglich verbunden, was den Seesternen eine große Flexibilität verleiht (siehe z.B. Khanna, 2005).

Das Skelettwachstum bei den Seesternen folgt den Prinzipien, die bereits bei den Seeigeln beschrieben wurden.

1.4.4 Abalone, *Haliotis rubra* (Calcit, Aragonit)

Die Seeohren, oder Abalone genannt, sind große Meerestropoden, die zur Familie der Haliotidae gehört. Innerhalb der Gattung der Seeohren gibt es mehrere Arten und einige Subspezies. Die Seeohren besitzen einen muskulösen Fuß, mit dem sie sich durch Muskelkraft und Klebstoff auf felsigem Untergrund in Küstennähe festhalten. Ihre Nahrung raspeln sie wie viele Gastropoden mit Raspelzähnen (Radulae) auf der Zunge ab. Auf der Schale befinden sich einige Löcher, unter denen die Kiemen der Schnecke sitzen. Die Schale wird nach innen von einer Hautschicht, dem Mantel, bedeckt. Sie wird während des Wachstums durch Epithelzellen des Mantels abgeschieden (siehe z.B. Denny and Gaines, 2007). Die Schale ist ein Kompositmaterial aus Biopolymeren und Calciumcarbonat. Dabei wird eine äußere Schicht als Calcit abgeschieden, während eine innere Perlmuttertschicht aus Aragonit besteht. Der Aragonit kristallisiert in 400 nm dicken Tafeln, die lagig aufeinandergeschichtet sind und jeweils durch eine etwa 30 nm dicke organische Schicht voneinander getrennt werden (siehe z.B. Metzler et al., 2008). Blöcke aus geschichteten Kristallen sind gegeneinander versetzt angeordnet, um die Stabilität durch Aufnahme der Rissbildungsenergie zu erhöhen.

1.4.5 Straußenei, *Struthio camelus* (Calcit)

Der Afrikanische Strauß gehört zur Ordnung der Laufvögel und der Familie der Strauße. Er ist der größte rezente Vogel der Erde und legt entsprechend auch die größten Eier mit einer bis zu 3 mm dicken Schale (siehe z.B. Hickman et al., 2008). Die Schale besteht aus Calcitkristallen, die mit einem faserigen Biopolymer verbunden sind (Heredia et al., 2005; Chien et al., 2009). Wie die meisten Biominerale hat auch die Eierschale der Vögel einen hierarchischen Aufbau. Man unterscheidet Bereiche der Schale mit unterschiedlicher Textur (Abb. 8).

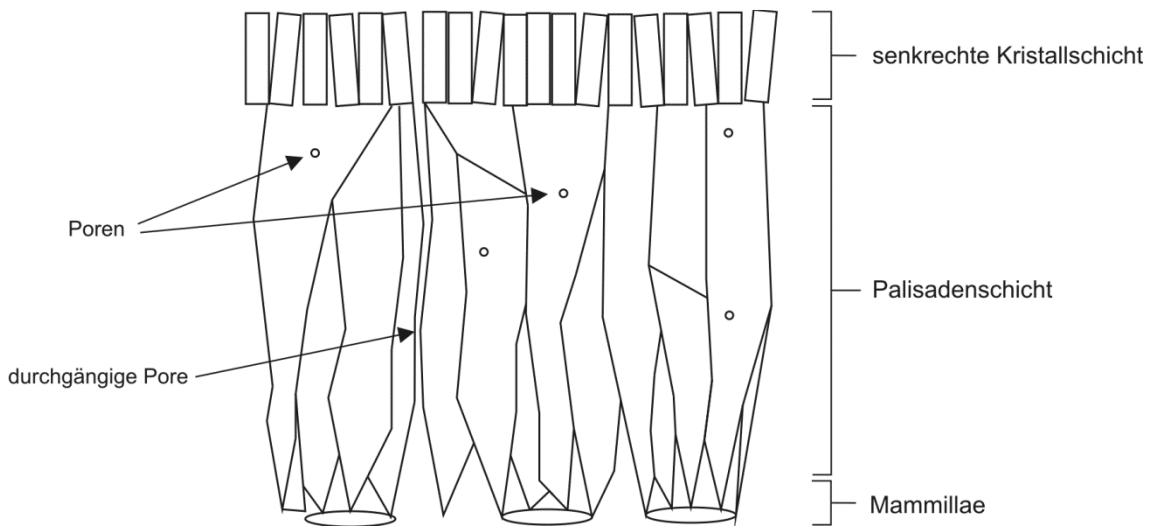


Abb. 8: Schematische und stark vereinfachte Darstellung des Aufbaus einer Eierschale. Von der Eimembran auf der Eiinnenseite entwickeln sich die Mammillae, die als Keime für den Wachstum der kristallinen Palisadenschicht dienen. Nach außen abgeschlossen wird die Eierschale von einer Schicht aus vertikalen Calcitkristallen. Es findet sich sowohl eine feine, geschlossene Porosität, als auch durchgängige Poren.

An der Innenseite des Eis befindet sich eine Eimembran aus organischem Material (Wyburn et al., 1973; Chien et al., 2008). Während der Entwicklung des Eis bilden sich zunächst kegelförmige Strukturen auf der Eimembran, sogenannte Mammillae. Sie fungieren als Kristallisationskeime für die länglichen Calcitkristalle. Von diesen Keimen aus wachsen die Kristalle in Clustern, in denen sie ungefähr gleich in Richtung $[001]$ orientiert sind. Während die c -Achse überwiegend gleich ausgerichtet ist, variiert die a -Achse in benachbarten Clustern (Feng et al., 2001). Die Zone der Mammillae bildet die Grundlage der Palisadenschicht, in der die Kristallite zusammenwachsen und die den dichtesten Teil der Eierschale ausmacht (Dennis et al., 1996). Die Calcitkristalle der Palisadenschicht können beim Straußenei sehr groß werden und eine Länge von mehreren hundert Mikrometern erreichen. In der Palisadenschicht verlaufen dünne Poren durch die Eierschale. In den Calcit-Prismen der Palisadenschicht finden sich kleine, abgeschlossene Poren (Wu et al., 1994; Chien et al., 2009). Zur Außenseite hin wird die Eierschale von einer Schicht aus weiteren Calcitkristallen abgeschlossen. Die c -Achse dieser Kristalle ist überwiegend parallel orientiert und steht senkrecht zur Oberfläche des Eis (Wu et al., 1994; Chien et al., 2009). Die kristalline Schicht zeigt einen etwas höheren Magnesiumgehalt als die übrige Eierschale. Heredia et al. kamen zu dem Schluss, dass das Magnesium nicht in das Kristallgitter eingebaut wird, sondern an der Oberfläche der Kristallite adsorbiert und zu einer raschen Nukleation beiträgt (Heredia et al., 2005). Verschiedene Proteine und Biopolymere, beispielsweise Osteopontin und Proteoglycan, sind bei der Entwicklung der Eierschale beteiligt und sorgen für deren komplexen Aufbau (Dennis et al., 1996; Chien et al., 2008).

1.4.6 Emuei, *Dromaius novohollandiae* (Calcit)

Die Emus (Dromaiidae) bilden eine eigene Familie in der Ordnung der Laufvögel. Rezent gibt es nur noch einen Vertreter dieser Familie, den Großen Emu in Australien (siehe z.B. Hickman et al., 2008). Der Aufbau des Emueis folgt in den Grundlagen dem des Straußeneis. Die Schale wird bis zu zwei Millimeter dick und ist an der Außenseite von auffälliger, dunkelgrüner Farbe. Die grüne Farbe rührt von den Pigmenten Biliverdin und Protoporphyrin her, den häufigsten Pigmenten in grünen oder blauen Vogeleiern (Gorschein et al., 2009). Da die Pigmentierung der Eier in der vierten Phase des Eiwachstums erfolgt, ist nur der äußere Bereich des Eis farbig (Kilner, 2006).

2 Methodik

2.1 Hydrothermale Umwandlung

Die hydrothermalen Umwandlungen in dieser Arbeit wurden anhand ähnlicher Versuchsreihen in der Literatur (Roy and Linnehan, 1974; Kasiotas et al., 2008) geplant und durchgeführt. Für die Versuche wurden Säureaufschlussbehälter der Firma Parr (Parr Instrument GmbH, Frankfurt, Deutschland) verwendet. Diese bestehen aus Stahlbomben mit Innenbehältern aus Teflon (Abb. 9). Das Volumen der Innenbehälter beträgt 125 ml. Für die Phosphatlösung wurde Diammoniumhydrogenphosphat $\geq 98\%$, p.a. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ der Firma Roth (Carl Roth GmbH +Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) verwendet.



Abb. 9: Für die hydrothermale Umwandlung wurden Säureaufschlussbehälter der Firma Parr verwendet. Das Volumen der Teflonbehälter beträgt 125 ml.

Für jedes Experiment wurden die Proben gewogen und aus dem Gewicht die molare Menge an Carbonat, CO_3^{2-} , berechnet. Um eine vollständige Umwandlung zu gewährleisten, wurde die doppelte molare Menge Phosphat, PO_4^{3-} , verwendet. Aus der so ermittelten molaren Menge Phosphat wurde das Gewicht des benötigten Ammoniumphosphatsalzes berechnet und eingewogen. Das Salz wurde mit der entsprechenden Menge destillierten Wassers zu einer einmolaren Phosphatlösung angesetzt. Zum besseren Verständnis ist in Tab. 3 schematisch das Vorgehen für eine Calcitprobe nachgerechnet. Angenommen wurde eine Calcitprobe mit einem Gewicht von 1,5 g. Bei einer molaren Masse für Calcit (CaCO_3) von 100,086 g/mol entspricht das einer molaren Menge von 0,015 mol Carbonat (CO_3^{2-}). Dieser Betrag wurde nun verdoppelt, um einen Überschuss Phosphat zu erreichen, also 0,03 mol PO_4^{3-} . Die molare Masse von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ beträgt 132,079 mol, woraus sich eine Einwaage von 3,958 g berechnet. Um eine einmolare Lösung zu erhalten (1 mol/l), werden die 0,03 mol Phosphat mit 0,03 l Wasser aufgefüllt.

Tab. 3: Experimentelle Mengenverhältnisse

Probengewicht CaCO ₃ [g]	Molmenge Carbonat CO ₃ ²⁻ [mol]	Molmenge Phosphat PO ₄ ³⁻ [mol]	Gewicht (NH ₄) ₂ HPO ₄ [g]	Wasser [ml]
1,500	0,015	0,030	3,958	30,000

Phosphatlösung und Probe wurden zusammen in den Teflonbehälter des Säureaufschlussbehälters gegeben und dieser dicht verschlossen. Die Säureaufschlussbehälter wurden in einem Trockenschrank auf 180°C geheizt und für unterschiedliche Versuchszeiträume dort belassen. Nach der jeweiligen Haltezeit wurden die Säureaufschlussbehälter aus dem Trockenschrank entnommen um sie auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Die Proben wurden aus der Phosphatlösung entfernt und mit destilliertem Wasser gespült.

2.2 Probenpräparation

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene biogene Proben (Korallenskelette, Straußeneier, Seeigelstacheln und -kiefer, Emueier, Skelettplatten von Seesternen und die Schale einer Abalone) und Einkristalle (Magnesit, Dolomit, Calcit und Witherit) untersucht. Die Korallenskelette der Gattung Porites stammten aus einer Korallenzucht (Korallenzucht.de Vertriebs GmbH, Ebersdorf b. Coburg, Deutschland). Die für die Untersuchung herangezogenen Straußeneier wurden von einer Straußenfarm bereitgestellt (Straußenfarm Gemarkenhof in Remagen, Deutschland), die Emueier von einem privaten Emuzüchter (I. Hoffelder, Römerberg, Deutschland). Die übrigen biogenen Proben wurden bei einem Versandhandel für Dekorationen bestellt (NaDeco, Natural decorations, www.nadeco.de).

Die Magnesitkristalle stammen aus der Magnesitlagerstätte in Brumado, Brasilien, die Calcitkristalle aus der Region Chihuahua in Mexiko, der Dolomit aus Eugui in Navarra, Spanien, und der Witherit aus dem Alston Moore District in Cumberland, England.

Organische Anhaftungen an den biogenen Proben wurden vor den Versuchen durch Oxidation mit H₂O₂ entfernt (1-7 Tage). Danach wurden sie in destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Einkristallproben wurden für die Versuche frisch gespalten um jeweils annähernd gleich große Spaltrhomboeder zu erhalten. Für kinetische Untersuchungen wurden Spaltrhomboeder von Magnesit, Dolomit und Calcit, sowie etwa gleich große Bruchstücke von Witherit vor und nach der Umwandlung gewogen. In den Versuchsreihen betrug die Umwandlungszeit jeweils 12 h, 24 h, 48 h, 96 h und 192 h, sowie für Calcit zusätzlich 3 h und 6 h.

Für Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden Bruchstücke der Proben mit Kohlenstoffpads oder Leitkohlenstoff auf Stahlprobenhalter aufgebracht und mit Kohlenstoff bedampft. Um die Schichtdicken bei den zeitabhängigen Umwandlungen der Einkristalle zu messen, wurden die umgewandelten Proben mit einer Rasierklinge gespalten und der Querschnitt unter dem REM dokumentiert. Die Schichtdicke wurde durch Messungen an den REM-Bildern bestimmt.

Von einigen Proben wurden zusätzlich Präparate für die Untersuchung am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) angefertigt. Dabei handelte es sich sowohl um Dünnschliffe als auch um Streupräparate.

Für die Phasenbestimmung mit Röntgenbeugung (XRD) und die Bestimmung des Magnesiumgehaltes mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden die Proben mit einem Achatmörser pulverisiert.

Um die Lokalität der Umwandlungsreaktion und den Transportweg der gelösten Ionen an der Umwandlungsfront zu untersuchen, wurden „Sandwichproben“ hergestellt. Dafür wurden $(10\bar{1}4)$ -Spaltflächen von Calcit, Magnesit und Dolomit, sowie Bruchflächen von Witherit mit Diamantpapier bis zu einer Körnung von 1µm poliert. Mit einer Teflonklammer wurden jeweils polierte Flächen von Calcit und Magnesit, Calcit und Dolomit sowie Calcit und Witherit während der Umwandlung aufeinander gepresst. Als Referenz wurden auch reine Calcit-Calcit und reine Dolomit-Dolomit Doppelproben hergestellt. Die Proben wurden nach der Umwandlung gespalten und die Bruchflächen mit REM untersucht. In einem weiteren Versuch zur Lokalität der Reaktion und zum Einbau von Fremdionen wurde eine Calcitprobe in Bleifolie eingeschlagen und in Phosphatlösung umgewandelt.

2.3 Röntgendiffraktion (XRD)

Röntgendiffraktion ist bis heute eine der wichtigsten Methoden zur Phasen- und Strukturbestimmung, nicht nur in der Mineralogie. Aufgrund ihrer schnellen Durchführbarkeit wird sie zum Beispiel auch in der industriellen Qualitätssicherung angewandt. Die Entwicklung geht auf Max von Laue zurück, der 1912 die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen entdeckte und die Möglichkeit erkannte, über Beugungsbilder Informationen über die interne Struktur von Kristallen zu erhalten. Kristalle wirken als dreidimensionales Beugungsgitter, wenn sie von Strahlung einer Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände des Gitters durchstrahlt werden. Typische Atomabstände in Kristallen liegen zwischen einem und drei Ångström, was 100-300 pm entspricht. Bei der Röntgenbeugung wird sehr kurzwellige, kohärente Röntgenstrahlung („harte Röntgenstrahlung“, Wellenlänge 0,1 Å bis 25 Å) auf die zu analysierende Probe gerichtet und die gebeugten Strahlen detektiert (siehe z.B. Putnis, 1992). Es gibt unterschiedliche Verfahren zur Messung von Diffraktogrammen, doch alle beruhen auf dem durch die Bragg-Gleichung (2) dargestellten Prinzip der Beugung.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta \quad (2)$$

λ = Wellenlänge; d = Netzebenenabstand; ϑ = Beugungswinkel (Braggwinkel)

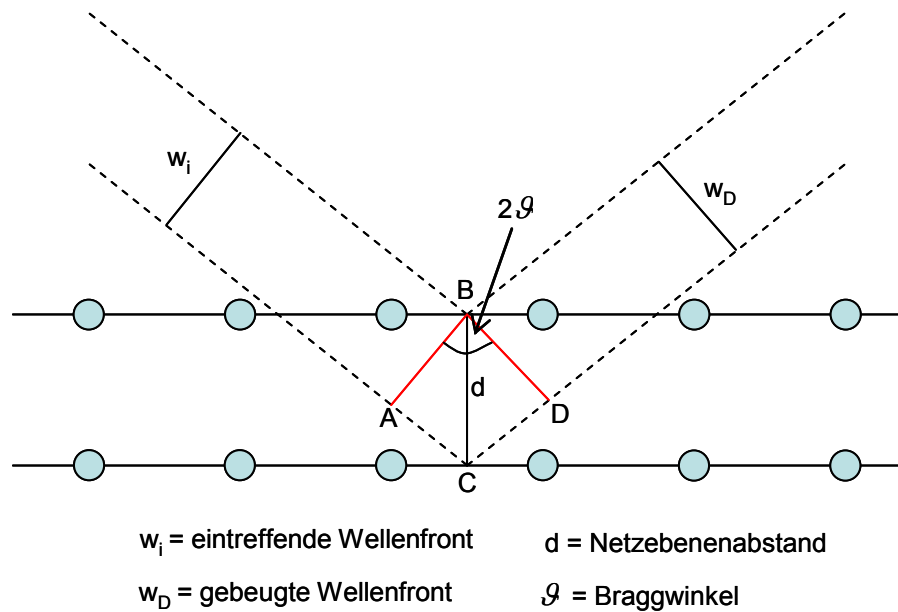


Abb. 10: Schemazeichnung der Bragg-Gleichung. Eine eintreffende Wellenfront w_i mit der Wellenlänge λ wird an einem Kristallgitter mit dem Netzebenenabstand d gebeugt. Entspricht der Beugungswinkel dabei dem Braggwinkel ϑ , kommt die Bragg Gleichung zum Tragen. Über die bekannte Wellenlänge und den gemessenen Braggwinkel kann man den Netzebenenabstand d berechnen (nach (Williams and Carter, 2009)).

Kohärente Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände beziehungsweise Netzebenenabstände eines Kristallgitters wird in einem Kristall an den Netzebenen kohärent gebeugt, das bedeutet, die Energie und damit die Wellenlänge des einfallenden Strahls ist gleich der des gebeugten Strahls. Erfüllen einfallende Strahlen und gebeugte Strahlen die Bragg-Gleichung, interferieren sie also mit einer Phasenverschiebung, die einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht, kann man aus dem Beugungswinkel (in diesem Fall dem Braggwinkel) und der Wellenlänge der einfallenden Strahlen den Netzebenenabstand bestimmen. In Abb. 10 ist eine Schemazeichnung dieser Beziehung dargestellt. Die Phasenverschiebung zwischen einfallender Wellenfront w_i und gebeugter Wellenfront w_D (Strecke AC und CD in der Zeichnung) entspricht einem Vielfachen der Wellenlänge, also $n \cdot \lambda$. Daraus lässt sich die Bragg-Gleichung ableiten (2). In der Röntgendiffraktometrie wird die in der Probe gebeugte Strahlung detektiert und der Beugungswinkel bestimmt. Der daraus berechnete Netzebenenabstand ist charakteristisch für den Kristall. Für eine Phasenbestimmung im Debye-Scherrer-Verfahren wird an Pulverproben gemessen, da hier die Kristalle statistisch orientiert sind und man mithilfe der unterschiedlichen Netzebenenabstände ein charakteristisches Diffraktogramm erhält. Die Probe befindet sich im Zentrum eines Filmzylinders und wird zusätzlich während der Messung gedreht.

In einer Röntgenröhre werden aus einer geheizten Kathode Elektronen emittiert und zu einer metallenen Anode hin beschleunigt. Häufig werden Anoden aus Kupfer oder Molybdän verwendet, doch auch andere Metalle können als Target dienen. Beim Auftreffen auf die Anode werden die

Elektronen abgebremst, die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Man unterscheidet zwischen einem kontinuierlichem Röntgenspektrum, der Bremsstrahlung, die nur von der Beschleunigungsspannung der Elektronen abhängig ist, und der charakteristischen Röntgenstrahlung, die vom Anodenmaterial abhängt. Abhängig vom Elektronenübergang, der zur Freisetzung von Röntgenstrahlung führt, unterscheidet man zwischen K-Linien und L-Linien. Üblicherweise wird die $K\alpha$ -Linie verwendet, da diese die höchste Energie und die kürzeste Wellenlänge besitzt. Um sicherzustellen, dass nur Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge bereitsteht, wird mit Filtern oder Monochromatoren gearbeitet. Heutzutage fungiert als Detektor nicht mehr ein Film, sondern ein Szintillationszähler, der auf einem Halbkreis um die Probe herum bewegt wird und unter jedem Winkel die entsprechende Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen misst. Dies ist nicht nur genauer als die Auswertung eines Films, sondern lässt sich auch automatisieren. In einem Diffraktogramm wird die gemessene Intensität gegen den Winkel (θ oder 2θ) aufgetragen. Das gemessene Diffraktogramm kann mit Datensätzen von Diffraktogrammen verschiedener Minerale und Substanzen verglichen werden und erlaubt so eine Phasenanalyse. Durch eine genauere Analyse der gemessenen Reflexe, beispielsweise der Reflexbreite oder der Verschiebung einzelner Reflexe, können auch Rückschlüsse auf die Kristallinität der Probe und systematische Gitterveränderungen gezogen werden (siehe z.B. Skoog et al., 1998).

Die Untersuchungen wurden an Pulvern im Debye-Scherrer-Verfahren an einem D8 der Firma Bruker (Bruker Corporation, Karlsruhe) sowie an einem Phillips PW1830 (Phillips Analytical, Almelo, Niederlande) durchgeführt.

2.4 Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges beträgt etwa eine Bogenminute, das heißt, im Abstand von 25 cm können zwei Punkte gerade noch als getrennt wahrgenommen werden, wenn sie einen Abstand von 0,08 mm haben. In der Mikroskopie wird die Abbe'sche Auflösungsgrenze durch die numerische Apertur und die Wellenlänge beschrieben. Nach dem Rayleigh-Kriterium kann man zwei Punktobjekte mit dem Abstand a noch auflösen, wenn das Beugungsscheibchen des einen Objekts auf das erste Beugungsminimum des Scheibchens des zweiten Objekts fällt. Mathematisch berechnet sich der minimal auflösbare Abstand nach Gleichung 3:

$$a = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin \beta} \quad (3)$$

λ = Wellenlänge; μ = Brechungsindex des umgebenden Mediums; β = halber Sammelwinkel der Vergrößerungslinse

Hierbei entspricht $\mu \cdot \sin \beta$ der numerischen Apertur und kann für eine Abschätzung der Auflösungsgrenze gleich eins gesetzt werden. Die Auflösungsgrenze liegt also bei etwa der halben Wellenlänge der verwendeten Strahlung und liegt demnach für die Lichtmikroskopie bei 200 bis 300 nm. Ein höheres Auflösungsvermögen kann nur mit einer geringeren Wellenlänge der verwendeten Strahlung erreicht werden. Nach Louis de Broglie kann jedem Teilchen eine Wellenlänge zugeordnet werden. Die De-Broglie-Gleichung angewandt auf Elektronen zeigt eine Abhängigkeit der Wellenlänge von der Energie der Elektronen.

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad (4)$$

In Gleichung (4) bezeichnet E die Energie in Elektronenvolt (eV) und λ die Wellenlänge in nm (siehe z.B. Williams and Carter, 2009). Mit der Verwendung eines Elektronenstrahls als optisches Medium erreicht man entsprechend Auflösungen von 0,1–0,2 nm bei Transmissionselektronenmikroskopen (siehe z.B. Schmidt, 1994). Es gibt zwei Methoden der Elektronenstrahlerzeugung: thermische Emission und Feldemission. Bei der thermischen Emission wird eine Kathode aus Wolfram oder Lanthanhexaborid erhitzt, bis die Elektronen die charakteristische Austrittsarbeit überwinden und freigesetzt werden. Über eine unter der Kathode angebrachte Anode werden die Elektronen abgesaugt und beschleunigt. Die Feldemission nutzt den Effekt, dass ein elektrisches Feld an einer scharfen Spitze deutlich verstärkt wird. Eine Feldemissionskathode besteht zum Beispiel aus einer sehr feinen Spitze aus Wolframdraht mit einem Radius von weniger als 0,1 μm . Das elektrische Feld an der Spitze wird so stark, dass Elektronen aus dem Metall tunneln können und freigesetzt werden. Der Vorteil einer Feldemissionskathode liegt neben ihrer längeren Haltbarkeit in einer höheren Helligkeit und der geringen Energieverteilung der Elektronen. Allerdings muss die Oberfläche der Kathode frei von Verunreinigungen bleiben, so dass im Ultrahochvakuum gearbeitet werden muss.

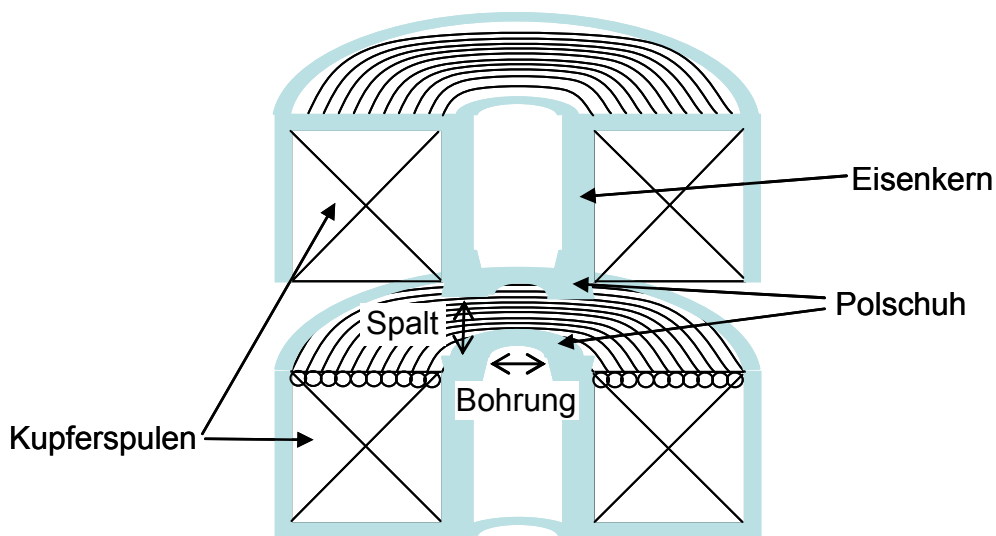


Abb. 11: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Linse. Eine Linse besteht aus einem mit Kupferdraht umwickelten Eisenkern mit einer Bohrung. Häufig werden zwei Linsen übereinander angebracht (modifiziert nach Eibl, 2005).

Die Prinzipien der Elektronenmikroskopie folgen der klassischen Optik, jedoch werden elektromagnetische Linsen verwendet. Im Prinzip bestehen diese aus einem oder zwei Eisenringen, die mit einem Kupferdraht umwickelt sind. Durch Anlegen einer Spannung entsteht ein magnetisches Feld im Zentrum (Abb. 11). Die Elektronen strömen mit einer Geschwindigkeit v_z entlang der Achse durch die Bohrung der Linse. Das magnetische Feld in der Linse kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden, eine Komponente B_R senkrecht zur Achse und eine Komponente B_L entlang der Achse. Dadurch wirken auf die Elektronen sowohl Lorentzkräfte in x-y-Richtung als auch radial zur Achse. In der Folge werden die Elektronen auf einem spiralförmigen Weg durch die Linse beschleunigt und fokussiert (Abb. 12). Die Stärke der Linse kann durch Änderung der angelegten Spannung variiert werden, wodurch in der Elektronenmikroskopie auch fokussiert wird.

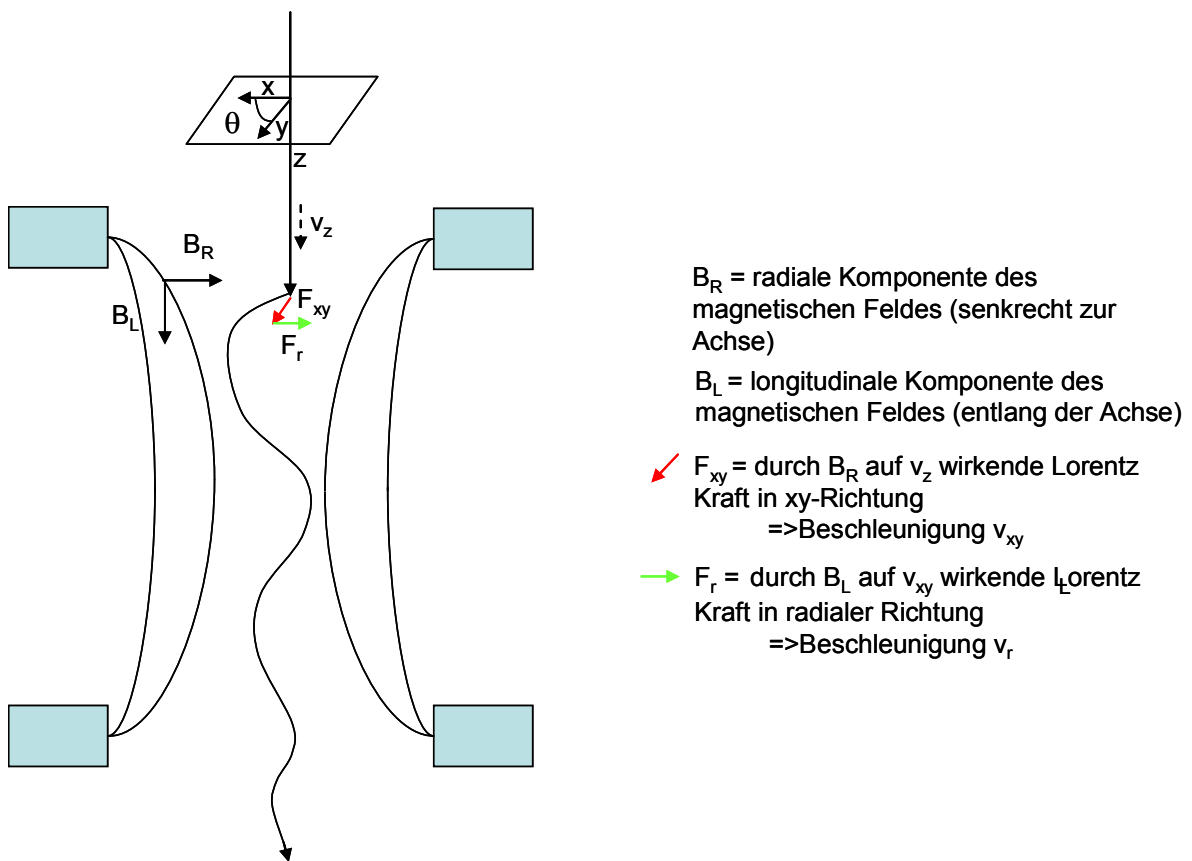


Abb. 12: Schematische Abbildung des Weges der Elektronen durch eine elektromagnetische Linse. Durch das magnetische Feld werden die Elektronen auf einen spiralförmigen Weg durch die Linse geführt und dabei beschleunigt (modifiziert nach http://mse.iastate.edu/microscopy/electro_lens.html).

Jedes Elektronenmikroskop besteht aus einer evakuierten Säule mit mehreren Linsen und einer Elektronenquelle im oberen Teil. Der Elektronenstrahl muss genau zur optischen Achse hin ausgerichtet werden und das Linsensystem muss so eingestellt werden, dass Linsenfehler soweit wie möglich kompensiert werden. Zu den wichtigsten Linsenfehlern gehören die sphärische Aberration (Öffnungsfehler), die chromatische Aberration (Farbabweichung) und der Astigmatismus.

Die sphärische Aberration C_s tritt auf, wenn beim Durchgang durch eine reale Linse Strahlen am Rand der Linse stärker gebeugt werden als im Zentrum. Dadurch werden die Strahlen nicht mehr an einem Ort gebündelt; ein Punkt wird nicht als scharfer Punkt abgebildet, sondern als unscharfer Fleck. Die sphärische Aberration tritt an allen Linsen auf und kann nicht ohne weiteres korrigiert werden. Für die Abbildung besonders störend ist die sphärische Aberration der Objektivlinse, daher wurde bei der Entwicklung höher auflösender Transmissionselektronenmikroskope über Möglichkeiten einer Korrektur nachgedacht. Rose postulierte bereits 1971 die Theorie zu einer C_s -Korrektur (Pies and Rose, 1977). Heute gibt es Transmissionselektronenmikroskope mit eingebauten C_s -Korrektoren. Diese bestehen aus magnetischen Quadrupolen, die den Strahl linear strecken, und magnetischen Oktupolen, die den Strahl wieder auf ein Cross-over (Überkreuzung der Strahlen) lenken. Durch die Kombination mehrerer Quadrupole und Oktupole oder auch Hexapole wird die sphärische Aberration der Linsen korrigiert.

Der Name "chromatische Aberration" oder Farbabweichung rührt von der Lichtmikroskopie oder Lichtoptik her. Die Lichtbrechung ist von der Wellenlänge des Lichts abhängig, daher wird bei optischen Linsen Licht mit kurzer Wellenlänge (blau) stärker gebrochen als langwelliges, rotes Licht. Das Resultat ist die Spektralaufspaltung des Lichts, die unterschiedlichen Farben werden sichtbar. Auch wenn es sich bei der Elektronenmikroskopie nicht um Farben handelt, ist das Prinzip dasselbe. Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge (oder Energie) wird beim Durchgang durch die Linse unterschiedlich stark gebrochen. Der Elektronenstrahl ist nie völlig monochromatisch, sondern zeigt eine Energieverteilung. Infolgedessen kann die chromatische Aberration C_c vermindert werden, wenn durch eine besonders stabile Hochspannung die Energieverteilung des Elektronenstrahls möglichst gering gehalten wird. Durch die Verwendung von Feldemissionskathoden, die eine besonders kleine Energieverteilung zeigen, kann die chromatische Aberration in Grenzen gehalten werden.

Astigmatismus tritt in der Elektronenmikroskopie auf, da das magnetische Feld einer elektromagnetischen Linse nicht exakt rotationssymmetrisch ist. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Brennweiten für orthogonal aufeinander stehende, ebene Wellen. In der Folge wird ein Punkt als Strich dargestellt. Der Astigmatismus kann und muss für eine gute Abbildung am Gerät korrigiert werden. Die Verzerrung durch die unterschiedlichen Brennweiten wird mit einer zylindrischen Linse korrigiert. Der Nutzer verstellt die Stärke des Stigmators, bis sich ein Bildpunkt beim Durchgang durch den Fokus nicht mehr zu einem Strich verzerrt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) unterscheiden sich hauptsächlich durch die Art der Abbildung und die Probenpräparation. Bei der REM wird hauptsächlich die Oberfläche von Vollproben untersucht, während bei der TEM sehr dünne Proben zur Untersuchung durchstrahlt werden.

2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In der Rasterelektronenmikroskopie wird die Oberfläche der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Durch den Primärelektronenbeschuss werden unter anderem Sekundärelektronen aus der Probe freigesetzt, deren Intensität für jeden Rasterpunkt gemessen wird. Diese wird dann zur Darstellung eines Bildes in einen Graustufenwert umgewandelt. Die Sekundärelektronen werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor registriert. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus Kollektor, Szintillator, Lichtleiter und Photomultiplier, mit dem die verschiedenen Effekte, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe entstehen, erfasst werden können. Der Detektor ist meist seitlich in der Probenkammer angebracht. Bei Proben mit einer ausgeprägten Topographie werden weniger Sekundärelektronen von den dem Detektor abgewandten Stellen aufgefangen, daher wird dort eine geringere Intensität gemessen und entsprechend erscheint ein dunklerer Graustufenwert. Damit ist die Darstellung eines räumlich wirkenden Bildes der Probe möglich, wobei die dem Detektor zugewandten Stellen heller erscheinen. Verstärkt wird dieser Eindruck noch durch Kanteneffekte, da an durchstrahlbaren Kanten die Sekundärelektronenausbeute besonders hoch ist und sie heller erscheinen. Da der Elektronenstrahl, der auf die Probe trifft, nahezu parallel ist, kann eine hohe Tiefenschärfe erreicht werden. Es ist mit der Elektronenmikroskopie daher möglich, unbehandelte Oberflächen mit einem starken Profil zu untersuchen und räumlich abzubilden (siehe z.B. Reimer, 1998).

Neben den Sekundärelektronen werden auch von der Oberfläche zurückgestreute Primärelektronen für die Abbildung verwendet. Die Intensität dieser Rückstreuielektronen (backscattered electrons, BSE) ist abhängig von der Ordnungszahl, da schwere Elemente stärker streuen. Ein BSE-Bild erscheint also an Stellen mit schweren Elementen heller. Dieser Materialkontrast wird verwendet um Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu ziehen. Es ist jedoch zu beachten, dass Rückstreuielektronen aus einem wesentlich größeren Probenvolumen stammen können, als Sekundärelektronen. Die Auflösung ist deshalb für BSE-Bilder geringer (Reimer, 1998).

Bei der REM können auch chemische Analysen an der Probe vorgenommen werden. Viele Elektronenmikroskope besitzen beispielsweise einen EDX-Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie. Die Primärelektronen des Elektronenstrahls können in der Probe unterschiedliche Wechselwirkungen bewirken. So können sie in der Probe Elektronen auf ein höheres Valenzband anregen. Wenn diese Elektronen wieder zurückfallen, wird die dabei freiwerdende Energie in Form von Röntgenquanten freigesetzt. Die Energie der Röntgenquanten ist jeweils charakteristisch für ein bestimmtes Element. Beim Auftreffen eines Röntgenquants auf den Detektor werden dort Elektron-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl proportional zur Energie des auftreffenden Quants ist. In einem EDX-Spektrum wird die Anzahl der Ereignisse (counts) gegen die gemessene Energie aufgetragen. Der Energiewert, bei dem ein Peak auftritt, kann wiederum einem Element

zugeordnet werden. Über einen Vergleich der counts kann zudem eine quantitative Analyse durchgeführt werden, allerdings müssen hier verschiedene störende Effekte, wie Oberflächenrauigkeit der Probe, Matrixeffekte und Ähnliches beachtet werden (siehe z.B. Reimer, 1998).

Die Untersuchungen wurden an einem ESEM FEI Quanta 600 (FEI, Eindhoven, Niederlande) durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Environmental Scanning Electron Microscope, bei dem in der Untersuchungskammer eine schwache Atmosphäre mit Wasserdampf erzeugt werden kann (bis ca. 50 mbar). Dies erlaubt die Untersuchung von empfindlichen oder nur schwach leitfähigen Proben ohne Kohlenstoffbedampfung. Für Elementuntersuchungen verfügt das Gerät über einen EDX-Detektor von EDAX (EDAX Incorporated, Mahwah, USA).

2.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In der Transmissionselektronenmikroskopie werden Proben durchstrahlt, sie müssen demnach elektronentransparent sein. Die Probenpräparation kann entsprechend sehr aufwändig werden. Das heutige Standardmaß für die Größe einer TEM-Probe beträgt 3,1 mm im Durchmesser, was bedeutet, dass nur ein kleiner Ausschnitt der Probe untersucht werden kann. Für die Probenpräparation gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Je nach Probenmaterial kommen gedimpelte Vollproben zum Einsatz, Dünnschliffe oder –schnitte auf Metallnetzen, Pulverproben oder immer häufiger auch FIB-Lamellen (hergestellt mit Focused Ion Beam). Für eine Untersuchung mit TEM darf die Probe nur wenige Nanometer dick sein. Meist werden Proben mechanisch auf einige Mikrometer Dicke geschliffen und dann in einer Ionendünnung mit Argonionen behandelt. Der Beschuss mit Argonionen löst weiteres Material von der Probe, bis erste Löcher erscheinen. Am Rande der Löcher ist das Material nun dünn genug, um von Elektronen durchstrahlt werden zu können. Bei Vollproben wird nur eine Mulde in eine etwa 100 µm dicke Probe eingebracht (gedimpelt), so dass die Probe sich selbst trägt. Dünnschliffe oder Mikrotomschnitte sowie FIB-Lamellen werden zur Stabilisierung auf kleine Metallnetze (Kupfer oder Molybdän) aufgeklebt. Wie bei der Rasterelektronenmikroskopie müssen die Proben vor der Untersuchung durch Bedampfen mit Kohlenstoff leitfähig gemacht werden, da es sonst durch den Elektronenstrahl zu Aufladungen kommen kann. Durch die Ladung kann es zu Abstoßungseffekten kommen und die Probe kann sich verbiegen. Außerdem wird der Elektronenstrahl abgelenkt und eine klare Abbildung der Probe ist nicht mehr möglich.

Bei einem Transmissionselektronenmikroskop wird wie bei einem REM durch eine Elektronenkanone ein Elektronenstrahl erzeugt, der dann in einer hochvakuumierten Säule über ein Linsensystem aus elektromagnetischen Linsen geleitet wird. Im Gegensatz zum REM wird beim TEM jedoch die Probe durchstrahlt. Die Probe wird auf dem Probenhalter montiert und in den Elektronenstrahl eingebracht. Da nach den Gesetzen der Optik eine höhere Vergrößerung unter anderem durch eine kleine

Gegenstandsweite erreicht werden kann, sind die meisten Transmissionselektronenmikroskope so aufgebaut, dass die Probe in der Mitte einer Zwillingsobjektivlinse positioniert wird. Das Abbild der Probe wird auf einen Schirm geleitet, der bei Elektronenbeschuss phosphoresziert und somit das Bild darstellt. Der Schirm kann entfernt werden um Bilder aufzunehmen, entweder durch Belichten eines Negativs oder mit elektronischen CCD-Kameras. Die Verwendung einer CCD-Kamera erlaubt es, das Bild der Probe am Computer darzustellen und den Kontrast und die Helligkeit digital zu verändern. Über eine Fourier-Transformation des Bildes wird bei Hochauflösungsbildern das reziproke Gitter (s.u.) dargestellt. Dennoch werden heute auch noch Negative verwendet, da eine Digitalkamera mit entsprechender Auflösung oft nicht erschwinglich ist. Zudem sind die Detektoren der Digitalkameras sehr empfindlich und können durch Überbelichtung, wie es bei der Aufnahme von Beugungsbildern vorkommen kann, beschädigt werden.

Beim Durchgang durch die Probe wechselwirkt der Elektronenstrahl mit ihr und die daraus resultierenden Effekte werden zur Analyse herangezogen. Eine chemische Analyse kann über energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) durchgeführt werden. Im ersten Fall wird die charakteristische Röntgenstrahlung, die durch den Elektronenstrahl freigesetzt wird, detektiert (siehe REM). Bei EELS wird der Energieverlust des Primärelektronenstrahls nach Wechselwirkung (inelastischer Streuung) mit der Probe untersucht. Die wichtigsten Wechselwirkungen in der Transmissionselektronenmikroskopie sind jedoch elastische Streuung und Beugung. Der einfallende Primärelektronenstrahl wird in der Probe kohärent gestreut. Bei kristallinen Materialien kommt es dabei zur Beugung am Kristallgitter (vergleiche Röntgendiffraktion). Liegen die Netzebenen in Bragg-Stellung, entspricht also der Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und den Netzebenen dem Braggwinkel, kommt es zur konstruktiven Interferenz zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl. Für jede Netzebenenschar gibt es einen gebeugten Strahl, der die Bragg-Bedingung erfüllt. Die gebeugten Strahlen kann man im Beugungsmodus des TEMs sichtbar machen. Mithilfe der Zwischenlinse wird nicht wie im Abbildungsmodus auf die Bildebene sondern auf die hintere Brennebene fokussiert und so das Beugungsbild dargestellt. Jeder Punkt des Beugungsbildes entspricht einem abgebeugtem Strahl und damit einer Netzebenenschar.

Die Darstellung von Netzebenen als Punkt bezeichnet man als reziprokes Gitter. Das reziproke Gitter ist eine abstrakte Darstellung, die folgendermaßen konstruiert werden kann: Für jede Netzebenenschar (hkl) wird vom Nullpunkt aus auf der Normalen zu dieser Schar der reziproke Netzebenenabstand $\bar{g}_{hkl} = 1/d_{hkl}$ (sowie ganzzahlige Vielfache) aufgetragen. So repräsentiert der dem Nullpunkt am nächsten liegende Punkt die Netzebenenschar mit dem größten Netzebenenabstand d_{hkl} . Mit Hilfe des reziproken Gitters lassen sich Beugung am Gitter und die Zusammenhänge mit der Bragg-Gleichung veranschaulichen. Damit die Bragg-Gleichung erfüllt ist, müssen der Wellenvektor des einfallenden Strahls k_i und der Wellenvektor des gebeugten Strahls k_D in Phase sein (vergleiche Kapitel

Röntgenbeugung). Wenn dies der Fall ist und sie die Laue-Bedingung erfüllen, ergibt sich der Vektor zwischen den beiden Wellenvektoren durch:

$$\vec{k}_D - \vec{k}_i = \Delta\vec{k} = \vec{g}_{hkl}$$

$$|\vec{k}_D| = |\vec{k}_i| = \frac{1}{\lambda}$$

$$|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

Dieser Zusammenhang ist auch in Abb. 13a dargestellt. Eine graphische Darstellung des Zusammenhangs der Laue-Bedingung und Bragg-Gleichung liefert auch die Ewald-Konstruktion. In einem Schnitt des reziproken Gitters wird der Wellenvektor \vec{k} des einfallenden Strahls mit der Spitze auf den Nullpunkt $\langle hkl \rangle = \langle 000 \rangle$ deutend eingezeichnet. Nun wird eine Kugel konstruiert, deren Mittelpunkt der Ursprung des einfallenden Wellenvektors ist. Der Radius der Kugel beträgt $|\vec{k}| = 1/\lambda$. Schneidet nun die Ewald-Kugel einen Punkt $\langle hkl \rangle$ des reziproken Gitters, so ist die Bragg-Gleichung für die dazugehörige Netzebenenschar erfüllt. Da gleichzeitig auch die Laue-Bedingung erfüllt sein muss, entspricht der Vektor zwischen Nullpunkt und dem Punkt $\langle hkl \rangle$ dem reziproken Gittervektor \vec{g}_{hkl} (Abb. 13) (siehe z.B. Borchardt-Ott, 1997).

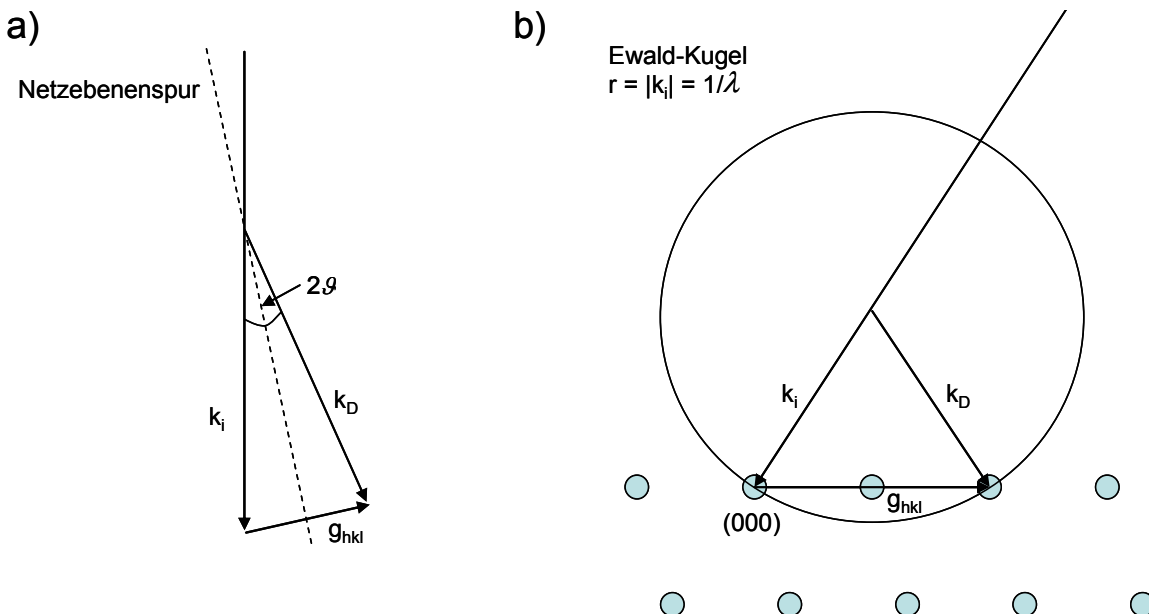


Abb. 13: Schematische Darstellung der Laue-Bedingung (a) und der Ewald-Konstruktion (b). In der Abbildung entspricht k_i dem Wellenvektor des einfallenden Strahls und k_D dem Wellenvektor des gebeugten Strahls, θ steht für den Bragg-Winkel (modifiziert nach Borchardt-Ott 1997).

Da die Wellenlängen eines Elektronenstrahls sehr kurz sind, ist der Radius der Ewald-Kugel groß und viele Punkte des reziproken Gitters werden von ihr geschnitten. Die Beugungsbilder im TEM zeigen eine symmetrische Verteilung von Punkten um den Primärstrahl. Da die Länge des Vektors \vec{g}_{hkl} zwischen den Punkten invers zum Netzebenenabstand d_{hkl} ist, kann durch eine Bestimmung der Netzebenenabstände d_{hkl} jedem reziproken Punkt die entsprechenden Miller-Indizes hkl der Netzebenenschar zugeordnet werden. Dies ermöglicht unter anderem eine Phasenidentifikation. Für die Indizierung eines Beugungsbildes benötigt man die Wellenlänge λ des Elektronenstrahls und die Kameralänge L , den Abstand von der Probe zum Schirm, auf dem das Beugungsbild abgebildet wird. Da diese beiden Parameter für jedes Gerät feststehen, werden sie zusammengefasst zur Kamerakonstante C . Sie muss für jedes Gerät anhand von Referenzproben ermittelt werden. Mit ihrer Hilfe lässt sich aus der Länge des Vektors \vec{g}_{hkl} im Beugungsbild der Netzebenenabstand d berechnen. Durch einen Vergleich mit tabellarischen Werten von d für verschiedene Phasen lässt sich eine Phasenidentifikation durchführen.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem FEI CM12 (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit 120kV Beschleunigungsspannung und einem EDX Detektor von EDAX (EDAX Incorporation, Mahwah, USA) sowie an einem FEI CM20 ST (FEI, Eindhoven, Niederlande) mit 200 kV Beschleunigungsspannung und einem EDX Detektor von Oxford Instruments (Oxfordshire, Vereinigtes Königreich) durchgeführt.

2.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode um Oberflächen zu untersuchen. Dabei kann die Oberflächenrauigkeit bis auf atomare Ebene abgebildet werden, aber auch Oberflächeneigenschaften wie Magnetismus und Leitfähigkeit untersucht werden. Die Theorie der Rastertunnelmikroskopie wurde von Binnig und Rohrer 1981 dargelegt und das erste Rastertunnelmikroskop gebaut (Binnig et al., 1982). Zusammen mit Ernst Ruska erhielt Binnig dafür 1986 den Nobelpreis in Physik. Im selben Jahr wurde das erste Rasterkraftmikroskop von Binnig, Quate und Gerber entwickelt.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche der Probe mit einer sehr feinen Spitze in einem definierten Raster abgetastet und die Topographie bildlich dargestellt. An einer elastischen Blattfeder (Cantilever) sitzt eine nanometerfeine pyramidische Spitze. Der Cantilever ist meist v-förmig oder auch rechtwinklig und besteht in den meisten Fällen aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) oder Silizium. Die Auslenkung des Cantilevers beim Rastern der Oberfläche wird über optische Sensoren und einen Laser erfasst. Der Laserstrahl wird dazu auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet und der reflektierte Strahl von einem Photodetektor erfasst. Eine Bewegung des Cantilevers wird über eine Änderung im Strahlengang des Lasers festgestellt, da sich die Position des Lasers auf dem Photodetektor ändert. Der Photodetektor ist in vier Quadranten eingeteilt, so dass ein Vergleich der

Signalstärke der einzelnen Quadranten die Position des Lasers erfassen lässt. Außerdem kann die Bewegung durch Piezoelemente erfasst aber auch direkt gesteuert werden.

Für die Untersuchung wird die Sonde in Kontakt mit der Oberfläche gebracht (contact mode) oder dicht über der Oberfläche gehalten (non-contact mode). Die Sonde wird nun über die Probenoberfläche gefahren. Es gibt verschiedenen Möglichkeiten der Oberflächenanalyse. Für jeden Rasterpunkt wird dabei die entsprechende Messgröße aufgezeichnet und graphisch in einen Bildpunkt umgewandelt. Im einfachsten Fall wird die reine Topographie verzeichnet, indem die z-Auslenkung des Cantilevers erfasst wird. Die topographische Untersuchung kann sowohl im contact mode als auch im non-contact mode durchgeführt werden, je nach Empfindlichkeit der Oberfläche. Desweiteren kann die Sonde auch über den Piezokristall in Schwingung versetzt werden und im sogenannten intermittent contact mode oder tapping mode über die Probe gerastert werden. In den unterschiedlichen Methoden wirken jeweils andere Kräfte auf die Sonde. Im contact mode wirken atomar abstoßende Kräfte, wie Coulomb-Kräfte auf die Sonde, die sie von der Probenoberfläche wegdrängen. Im non-contact mode wird die Sonde einige Nanometer über der Probenoberfläche belassen, so dass die anziehenden van-der-Waals-Kräfte der Probenoberfläche überwiegen (siehe z.B. Bowen and Hilal, 2009).

Verschiedene Wechselwirkungen der Sonde mit der Probenoberfläche erlauben weitere Analysen, wie die Messung der Leitfähigkeit oder magnetischer Effekte. Durch den Einbau einer Flüssigkeitszelle können auch in situ Experimente durchgeführt werden, wobei die Flüssigkeit kontinuierlich ausgetauscht werden kann. Mit einem heizbaren Probentisch können Experimente bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein Park XE-100 AFM (Park Systems Corp., Suwon, Korea / Schaefer Technologie GmbH, Langen, Deutschland) mit Flüssigkeitszelle und Heiztisch verwendet. Es wurden verschiedene Sonden aus Siliziumnitrid eingesetzt. Je nach Probe wurden die Rastergeschwindigkeit und die Operationsmodi angepasst.

2.6 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Elementgehalts einer Probe. Sie kann bei festen und flüssigen Proben angewendet werden und ermöglicht die Analyse geringer Probenmengen. Durch Röntgenstrahlung werden in der Probe Elektronenübergänge angeregt und die freiwerdende Fluoreszenzstrahlung detektiert. Die einzelnen Elemente werden über die charakteristische Wellenlänge bestimmt, während die Konzentration über die Intensität der freiwerdenden Röntgenstrahlung ermittelt wird.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird in vielen Gebieten eingesetzt, beispielsweise in der Geologie zur Bestimmung des Elementgehalts von Gesteinen, aber auch in den Materialwissenschaften, der Archäologie, Biologie und der Forensik (siehe z.B. Verma, 2007).

Das Prinzip der RFA beruht auf der Anregung von Elektronenübergängen in den Atomen des Probenmaterials. Dafür wird die Probe mit unterschiedlich energiereicher Röntgenstrahlung beschossen. Es werden unterschiedliche Energien verwendet, da die Anregungsenergien für die Elektronenübergänge unterschiedlich sind und die eingestrahlte Energie immer etwas höher sein muss, um tatsächlich einen Übergang zu ermöglichen. Die aus der Röntgenröhre freigesetzte Röntgenstrahlung wird über einen Kollimator auf die Probe fokussiert (Hofmann and Spindler, 2004). In der Probe kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen neben der gewünschten Anregung von Elektronenübergängen. Diese beinhalten Streuung, Freisetzung von Auger-Elektronen und vor allem bei Gemischen auch Matrixeffekte, die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Es gibt zwei Möglichkeiten der Analyse: die wellenlängendispersive Analyse (WDXRF) und die energiedispersive Analyse (EDXRF). Die wellenlängendispersive Analyse benutzt Analysatorkristalle, um die einfallende charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung nach Wellenlänge und damit nach Energie aufzuspalten. Dies beruht auf demselben Prinzip wie die Röntgenbeugung. Ein Detektor, meist ein Gasdurchflusszähler oder Szintillationszähler, wird über einen Winkelkreis gefahren und dabei die Intensität der gebeugten Strahlen gemessen. Aufgrund des Bragg'schen Beugungsprinzips kann die Intensität den einzelnen Wellenlängen zugeordnet werden. Die Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente ist bekannt, somit kann eine quantitative Analyse erfolgen. Bei der energiedispersiven RFA misst ein Detektor, meist ein Siliziumdriftdetektor oder ein Si(Li) Detektor, die Energie jedes auftreffenden Röntgenquants. Im Detektor werden dabei Elektron-Loch-Paare erzeugt, deren Anzahl proportional zur Energie des auftreffenden Röntgenquants ist. Mit der WDXRF kann eine höhere Energieauflösung erreicht werden als mit der EDXRF, es sind jedoch längere Messzeiten nötig.

2.7 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie gehört wie die IR-Spektroskopie zu Methoden der Molekülspektroskopie. Informationen über die Struktur und Eigenschaften von Molekülen wird über Anregung von Energiezuständen gewonnen. Zur Anregung wird bei der IR-Spektroskopie elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich verwendet und die durch Schwingungsanregung absorbierte Energie gemessen. Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Effekt der inelastischen Streuung von eingestrahlt monochromatisches Licht, meist in Form eines Lasers (siehe z.B. Lewis and Edwards, 2001).

Während bei der IR-Spektroskopie die Absorption direkt über die Messung der verminderten Intensität der Strahlung nach Durchgang durch die Probe ermittelt wird, ist das Prinzip eines Raman-Spektrometers grundsätzlich anders. Hier wird der gestreute Strahl oberhalb der Probe detektiert. Dieser gestreute Strahl wird hauptsächlich über Rayleigh-Streuung produziert, die energieverlustfrei

ist und dieselbe Frequenz besitzt wie der einfallende Strahl (ν_0). Nur etwa ein hunderttausendstel des gestreuten Strahls rührt von Raman-Streuung her. Die Frequenz der Raman-Streuung beträgt $\nu_0 \pm \nu_m$, wobei ν_m die Frequenz der angeregten Molekülschwingung ist. In einem Ramanspektrum wird diese Verschiebung der Frequenz von der des einfallenden Strahls, der sogenannte Ramanshift gemessen. Die Linien bei $\nu_0 - \nu_m$ werden Stokes-Linien und diejenigen bei $\nu_0 + \nu_m$ anti-Stokes-Linien genannt (Ferraro, 2003). In beiden Fällen kommt es zu einer Energieübertragung zwischen dem eingestrahnten Molekül und dem streuenden Molekül. Im Falle der Stokes-Streuung wird Energie auf das Molekül übertragen und es befindet sich danach auf einem höheren Energieniveau. Der Verlust an Energie führt zu einer negativen Verschiebung der Frequenz. Bei der anti-Stokes-Streuung befindet sich das streuende Molekül bereits im angeregten Zustand und gibt beim Streuprozess Energie an das Photon ab. Dies führt zu einer positiven Verschiebung der Frequenz. Da sich statistisch gesehen nach dem Maxwell-Boltzmann-Verteilungsgesetz nur ein geringer Prozentsatz der Moleküle im angeregten Zustand befindet, ist die Intensität der anti-Stokes-Linien wesentlich geringer. Für Untersuchungszwecke werden daher überwiegend die Stokes-Linien herangezogen (siehe z.B. Ferraro, 2003).

Generell können mit Raman-Spektroskopie Festkörper, Gase und Flüssigkeiten analysiert werden. Die Moleküle müssen jedoch Raman-aktiv sein, damit es zu einer Wechselwirkung mit dem einfallenden Strahl und zur Raman-Streuung kommen kann. Raman-Aktivität beruht auf einer Änderung der Polarisierbarkeit bei einer Schwingung des Moleküls. Um zu ermitteln ob ein Molekül IR- oder Raman-aktiv ist werden Auswahlregeln auf die Normalschwingung angewendet. Hierzu sei auf die gängige Literatur verwiesen (Lewis and Edwards, 2001; Ferraro, 2003).

Heutige Raman-Spektrometer sind oft mit mehreren Lasern unterschiedlicher Wellenlänge ausgestattet, so dass man die Frequenz des eingestrahnten Lichts variieren kann. Der Laserstrahl wird auf die Probe gelenkt und der gestreute Strahl detektiert. Da die Rayleigh-Streuung um ein Vielfaches intensiver ist als die Raman-Streuung wird erstere durch einen optischen Filter entfernt. Früher kamen meist Fotomultiplier als Detektoren zum Einsatz, heute jedoch hauptsächlich Halbleiterdetektoren wie Si- oder CCD-Detektoren.

Bei den Untersuchungen in dieser Arbeit kam ein konfokales Raman-Spektrometer InVia Reflex der Firma Renishaw (Gloucestershire, Vereintes Königreich) zum Einsatz. Die Spektren wurden mit einem grünen Laser (532nm) und einem 50x-Objektiv mit 0,75 numerischer Apertur aufgenommen. Die laterale Auflösung in der fokalen Ebene betrug etwa 1-1,5 μ m.

2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine Methode der Photoelektronenspektroskopien und beruht auf dem atomaren Photoeffekt. Die Methode ist sehr oberflächensensitiv und erlaubt neben

einer quantitativen Analyse der Zusammensetzung auch Rückschlüsse auf die Koordination der Atome.

Die Oberfläche der Probe wird mit Röntgenstrahlung im Bereich von 200-2000 eV bestrahlt. Dies führt zum Photoeffekt und der Freisetzung von Elektronen der Oberflächenatome. Die Energie der freigesetzten Elektronen entspricht der charakteristischen Bindungsenergie über die sich die oberflächennahen Atome identifizieren lassen. Die hohe Energieauflösung erlaubt die Zuordnung zu den jeweiligen Molekülorbitalen, so dass Aussagen über die Koordination der Atome und die Art der Bindung getroffen werden können (siehe z.B. Verma, 2007).

Für jedes Molekülorbital gibt es eine charakteristische Bindungsenergie. Daher gibt es für jedes Element ein Set charakteristischer Peaks. Diese "Fingerprints" sind in Datenbanken hinterlegt und erlauben die Charakterisierung der Probenoberfläche. Über die Intensität der Peaks kann der Elementgehalt quantifiziert werden (siehe z.B. Verma, 2007).

Heutzutage wird neben Röntgenstrahlung auch oft Synchrotronstrahlung eingesetzt. Aufgrund der Oberflächensensitivität, die wenige Zehner bis hundert Atomlagen beträgt (max. 100 Å), wird XPS hauptsächlich zur Oberflächenanalyse und im Bereich der Dünnen Schichten verwendet. Die Untersuchungen müssen jedoch im Ultrahochvakuum bei einem stabilen Druck von $\sim 10^{-10}$ mbar durchgeführt werden (siehe z.B. Verma, 2007).

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden am DAISY-BAT (Darmstädter Integriertes System für Batterieforschung, Fachgebiet Prof. Dr. Wolfram Jaegermann) der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Biogene Carbonate

3.1.1 Koralle

Die Korallenskelette wurden mit H_2O_2 gereinigt und in kleinere Proben gesägt beziehungsweise gebrochen. Die Skelette zeigten teilweise einen Bewuchs durch kalkabscheidende Organismen wie Algen, da sie längere Zeit in einem Zuchtbecken gelegen hatten. XRD-Analysen an Pulverproben zeigten die Anwesenheit von Calcit neben Aragonit, was auf die kalkabscheidenden Organismen zurückzuführen ist. Ein Korallenskelett, das für Dekorationszwecke gereinigt worden war, zeigte nur geringe Anteile Calcit, so dass für die übrigen Untersuchungen Proben dieser Koralle verwendet wurden. In Abb. 14 sind die Röntgendiffraktogramme vor und nach der Umwandlung dargestellt. Der Aragonit des Ausgangsmaterials wird ersetzt durch Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, und geringe Mengen eines Calcium-Magnesium-Phosphats, Whitlockit, $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$. Dieses Ergebnis stimmt mit der Literatur überein (Roy and Linnehan, 1974; Sivakumar et al., 1996; Hu et al., 2001; Kasiopas et al., 2010).

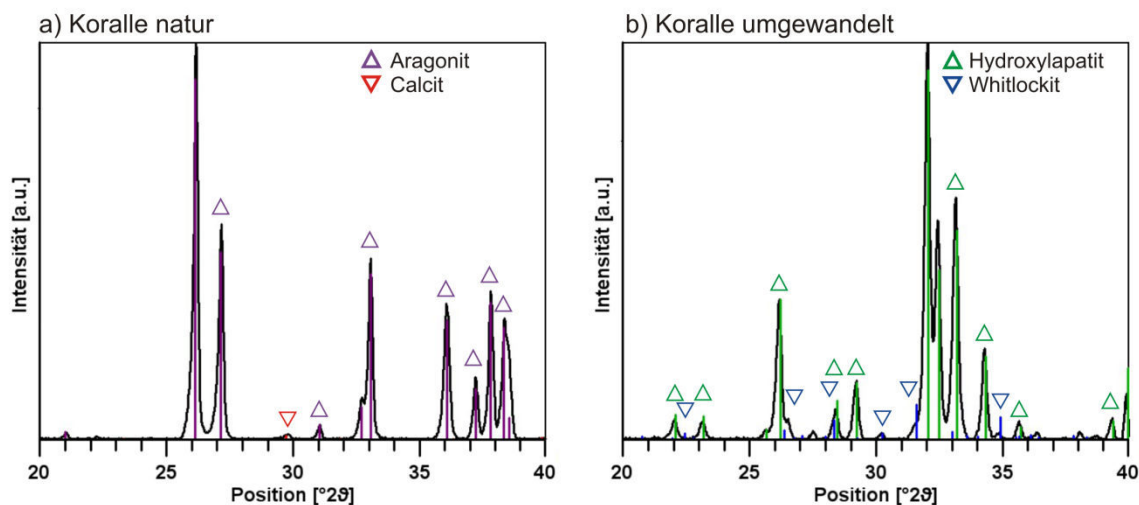


Abb. 14: XRD Analysen an Pulverproben der natürlichen Koralle (a) und der umgewandelten Koralle (b). Das Ausgangsmaterial Aragonit (violett) mit Spuren von Calcit (rot) wurde bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und geringen Mengen Whitlockit (blau) ersetzt.

Um die Mikrostruktur des Ausgangsmaterials und des umgewandelten Materials zu vergleichen, wurde eine Probe zunächst mit dem REM charakterisiert, dann umgewandelt und dieselben Stellen erneut untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die poröse Struktur vollständig erhalten bleibt. Auch die äußeren Abmessungen der Probe ändern sich nicht

während der Umwandlung. Qualitative Elementanalysen mit EDX bestätigen die Bildung eines Calciumphosphats.

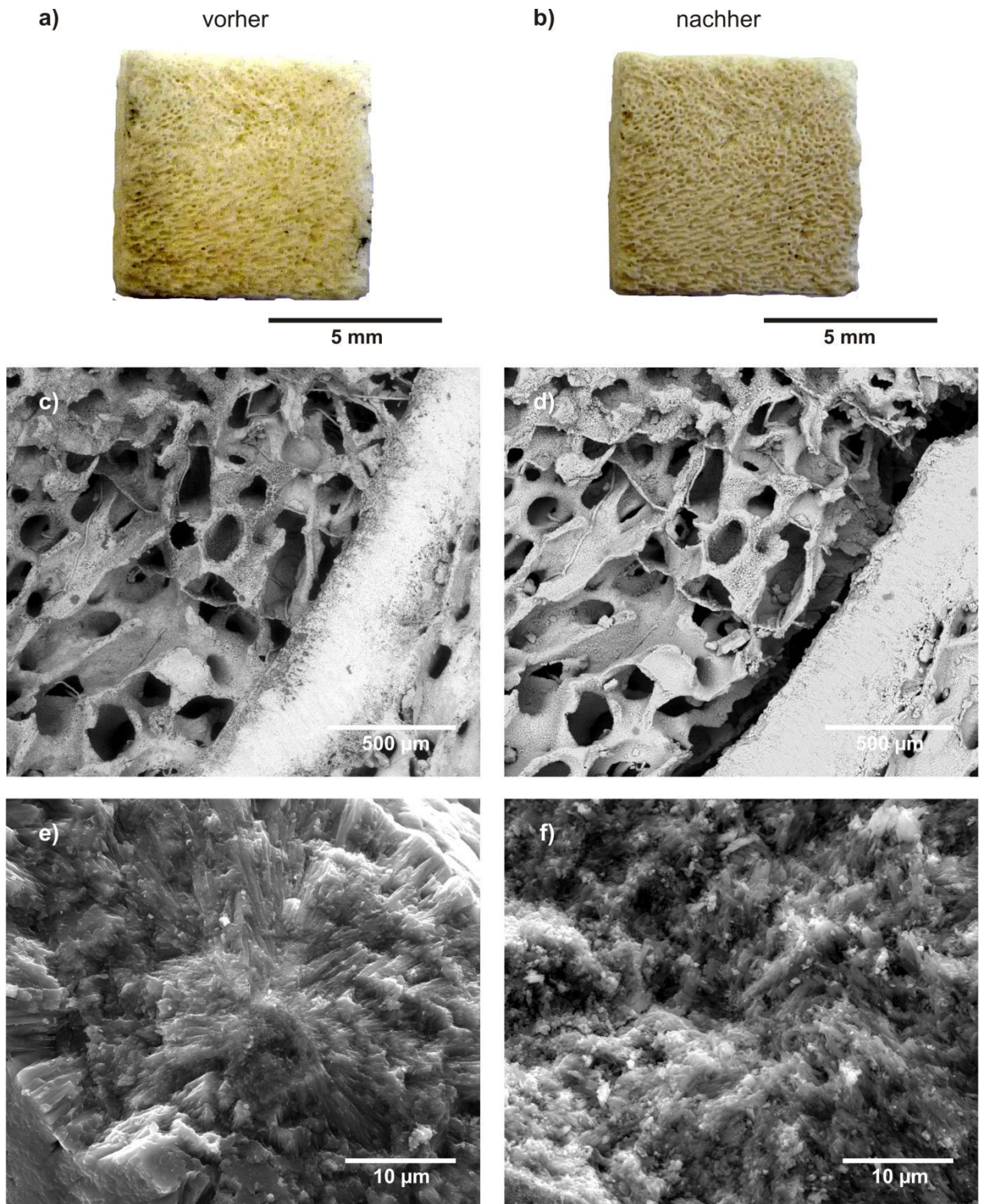


Abb. 15: Korallenskelett vor (a, c, e) und nach (b, d, f) der Umwandlung (c-f REM Aufnahmen, c und d BSE Bilder). Die poröse Gerüststruktur des Aragonitskeletts (a, c) bleibt auch nach der Umwandlung in Hydroxylapatit erhalten (b, d). Die Mikrostruktur ändert sich bei der Umwandlung von radialstrahligen Aragonitnadeln (e) in ein feinkörniges, ungerichtetes Gemenge aus Hydroxylapatitkristallen (f).

Es zeigt sich allerdings, dass an der Oberfläche der Probe ein feiner Überzug aus rosettenartigen Hydroxylapatitplättchen aufwächst. Ähnliche Strukturen wurden auch bei anderen hydrothermalen Versuchen mit Hydroxylapatit beschrieben (Lin et al., 2001; Goto et al., 2012). Dieser Umstand macht es nötig, eine frische Bruchfläche der umgewandelten Probe zu produzieren, um die Mikrostruktur zu untersuchen.

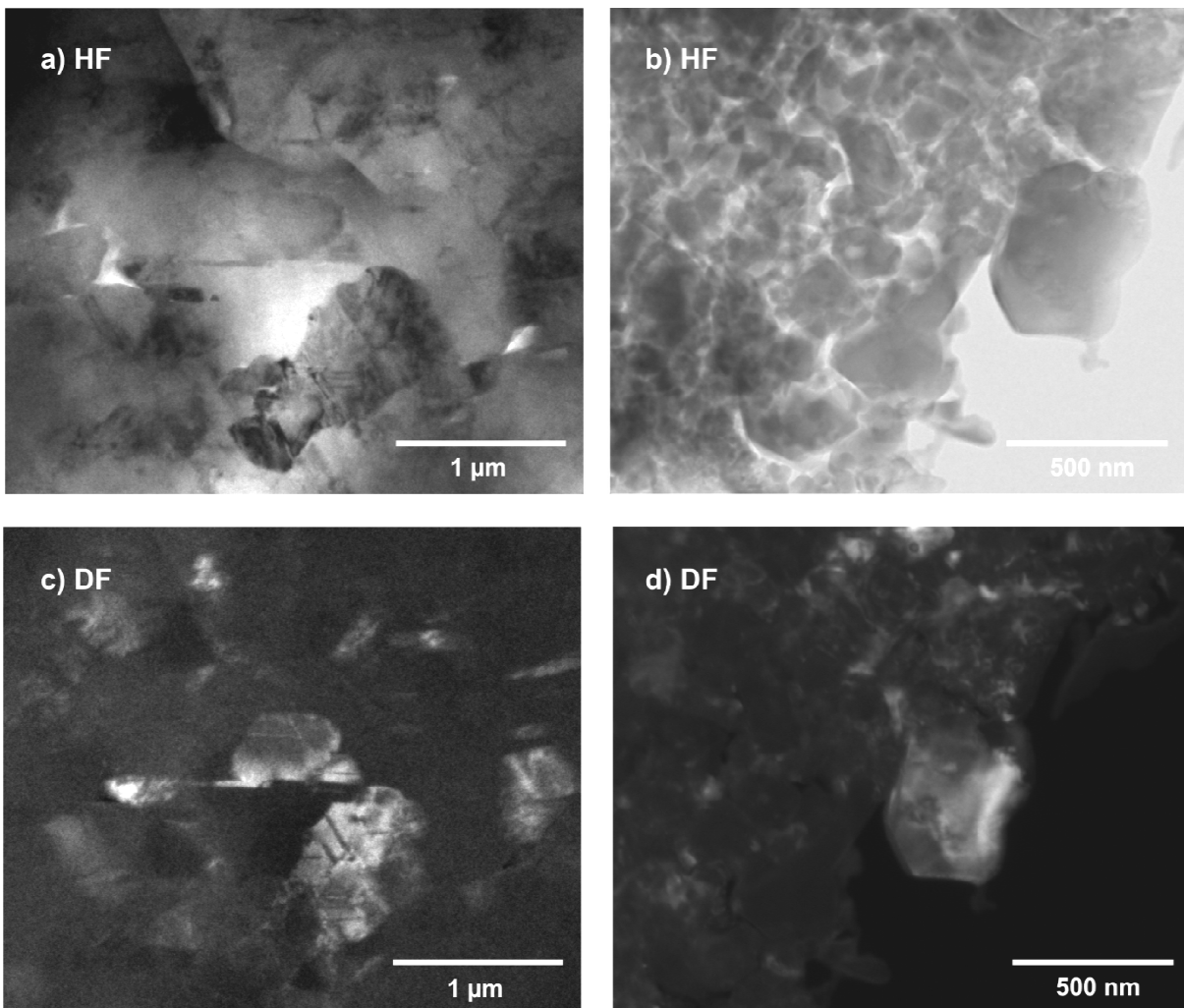


Abb. 16: TEM Aufnahmen von Dünnschliffen der natürlichen Koralle (a, c) und der umgewandelten Koralle (b, d). Abgebildet sind jeweils Hellfeldaufnahmen (a, b) und Dunkelfeldaufnahmen (c, d) der gleichen Stelle. Die natürliche Koralle zeigt Korngrößen im Bereich mehrerer hundert Nanometer und auffällige Defekte, die vermutlich durch den Einbau von Organik und Fremdionen herrühren (a, c). Der Hydroxylapatit der umgewandelten Koralle ist sehr feinkörnig mit Korngrößen zwischen 400 und 10 nm (b, d).

Das Korallenskelett zeigt eine interkonnektierende Porosität. Die Poren sind länglich und zwischen 50 µm und 300 µm im Durchmesser. Zwischen den Poren finden sich häufig Verbindungsstege, während die Wände zwischen den Poren oft durchbrochen sind. Die Wände und Stege sind aus feinen Aragonitnadeln aufgebaut, wie auf Abb. 15e zu sehen. Die Nadeln sind zwischen 0,16 µm und 2 µm im Durchmesser (Abb. 15 e; Abb. 16a, c). Durchschnittlich beträgt der Durchmesser 0,5 µm. Die

Länge der Nadeln liegt im Schnitt bei 10 μm . Durch das Wachstum des Korallenskeletts bedingt sind die Aragonitnadeln in den Stegen radialstrahlig angeordnet (vergleiche Einleitung, Biominerale). Diese hierarchische Ebene wird bei der Umwandlung durch ein sehr feinkörniges, polykristallines Gemenge aus Hydroxylapatit ersetzt (Abb. 15f). Zwischen den Körnern ist dabei eine Porosität zu erkennen. Diese ist nötig, um den Transport von fluider Phase während des Umwandlungsprozesses zu gewährleisten (siehe Abschnitt Einkristalle und (Putnis, 2002)).

Die Hydroxylapatitkristalle sind meist länglich mit einem Durchmesser von 200-400 nm und einer Länge bis zu 4 μm . Dazwischen gibt es auch ein feines Gemenge, in dem der Durchmesser der Kristallite nur einige Zehner Nanometer beträgt. Unter dem Transmissionselektronenmikroskop ist zu erkennen, dass die Korngröße bis auf zehn Nanometer sinken kann (Abb. 16b, d).

3.1.2 Seeigelstacheln

Für die Untersuchungen wurden Stacheln der Gattung *Heterocentrotus mammillatus* herangezogen. Diese sind durchschnittlich 8 cm lang und etwa einen Zentimeter im Durchmesser. Die Stacheln sind aus Calcit mit einem Magnesiumgehalt von 3,7 Gew.% MgO. Dies entspricht einem Verhältnis $\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ von 0,092 oder einer Summenformel von $\text{Ca}_{0,908}\text{Mg}_{0,092}\text{CO}_3$. Die Stacheln wurden in kleinere Stücke zersägt und zwei Wochen umgewandelt. Bei der hydrothermalen Umwandlung bildete sich als Hauptphase Whitlockit, $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$, sowie geringe Anteile an Hydroxylapatit (Abb. 17). Außerdem konnten Spuren von Dittmarit, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen werden.

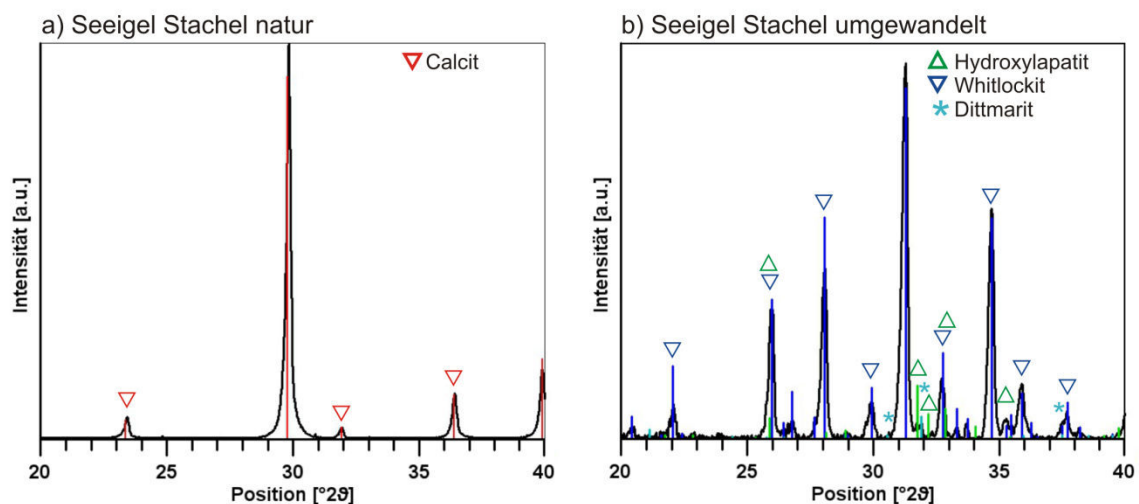


Abb. 17: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben der Seeigelstacheln vor (a) und nach (b) der Umwandlung. Der magnesiumhaltige Calcit des Ausgangsmaterials wird in Whitlockit (blau) sowie geringe Mengen an Hydroxylapatit (grün) und Dittmarit (türkis) umgewandelt.

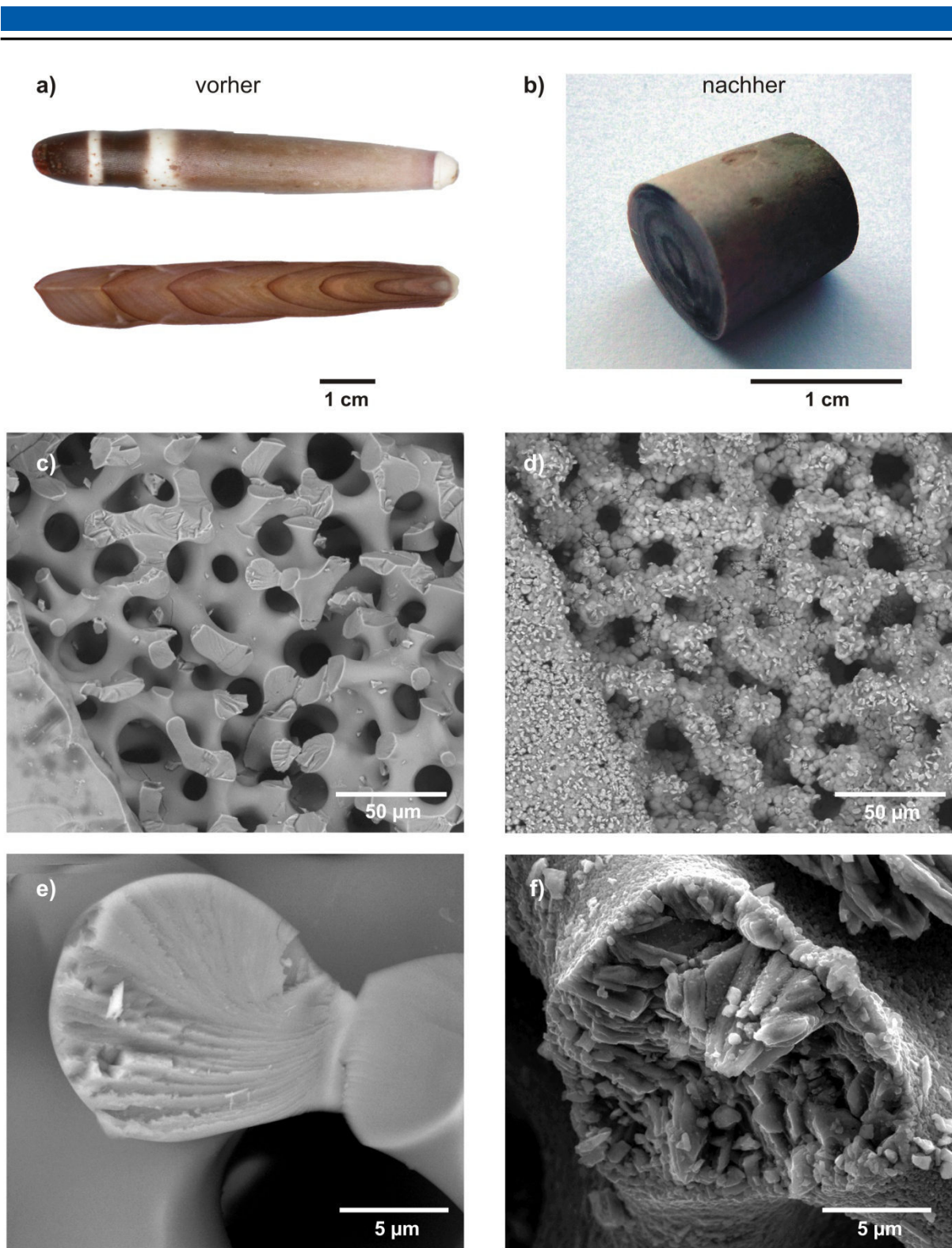


Abb. 18: Ein Stachel der Gattung *Heterocentrotus mammillatus* komplett sowie im Längsschnitt (a). Nach der Umwandlung bleibt die äußere Form und die Makrostruktur erhalten (b). Auch die poröse Mikrostruktur (c) bleibt bei der Umwandlung erhalten, an der Oberfläche bildet sich jedoch ein Kristallbewuchs (d). Das quasi einkristalline Gefüge des natürlichen Stachels (e) wird bei der Umwandlung durch ein polykristallines Gefüge aus Whitlockit ersetzt (f); (c-f BSE Bilder).

Kristalle dieses Phosphats wurden an der Oberfläche des besonders magnesiumreichen Stachelansatzes gefunden. Für nähere Informationen zur Bildung von Dittmarit sei auf das Kapitel zu den Einkristallen (3.2) verwiesen.

Bei der Umwandlung bleibt die Porenstruktur unverändert (Abb. 18a, b). Die Mikrostruktur des umgewandelten Materials zeigt große Ähnlichkeit mit der umgewandelten Koralle. Der Calcit des Ausgangsmaterials erscheint wie ein Einkristall. An einer TEM-Probe eines Stachelquerschnitts waren keine Korngrenzen erkennbar. Die Orientierung des Calcits wurde über Elektronenbeugung mithilfe der SAED Blende (selected area electron diffraction) ermittelt und war bis auf eine Abweichung von wenigen Grad gleich mit der c-Achse des Calcits parallel zur Längserstreckung des Stachels (Abb. 19a).

Bei der Umwandlung bildet sich polykristalliner Whitlockit. Meist ist dieser Whitlockit sehr feinkristallin, mit Korngrößen von 30 nm bis 1 μm (Abb. 19b). Mit einer größeren SAED-Blende des TEMs wurde Beugungsbild des feinkörnigen Bereichs aufgenommen (Abb. 19b). Die Umwandlung erfolgt von der Oberfläche in das Probeninnere, was vor allem in den Trabekeln des Seeigelskeletts deutlich wird. Dort wachsen die Whitlockitkristalle von der Oberfläche ins Innere und können dabei eine Länge von über 10 μm erreichen (Abb. 18f). Vor allem an der Oberfläche zeigen die Kristalle deutliche ditrigonale Prismen, die oft hexagonal erscheinen (Abb. 20).

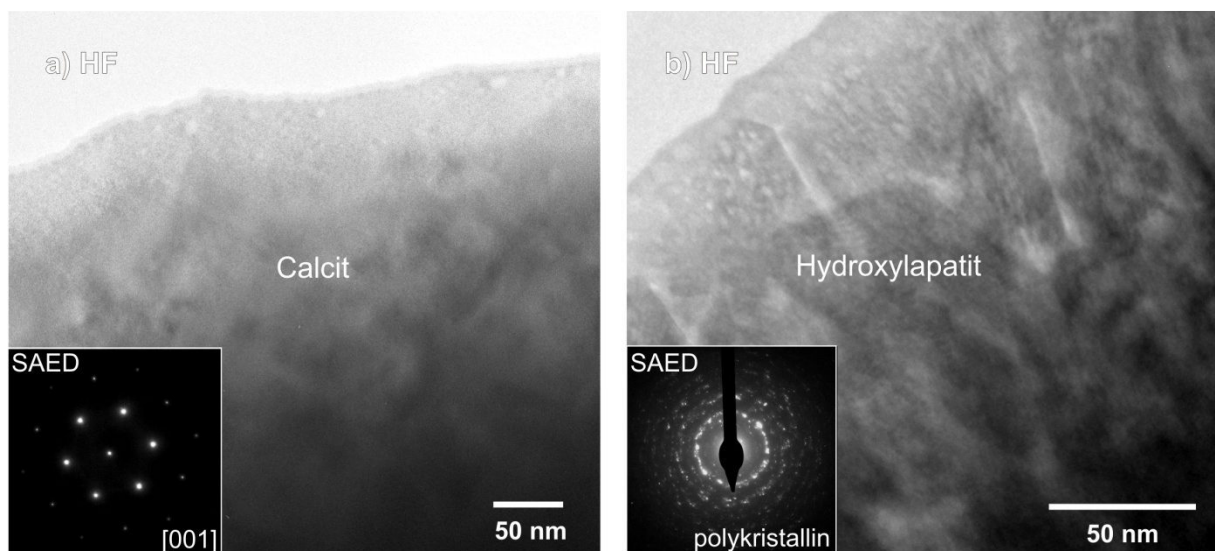


Abb. 19: TEM-Hellfeldbilder des natürlichen Seeigelstachels (a) und des umgewandelten Seeigelstachels (b) mit dazugehörigen Elektronenbeugungsbildern. Der natürliche Seeigelstachel besteht aus Calcit, der Einkristallcharakter zeigt. Die TEM-Probe wurde aus einem Querschnitt des Stachels angefertigt und zeigt überall die Orientierung parallel zur c-Achse [001]. Der umgewandelte Stachel besteht aus einem feinkörnigen Gemenge, wobei sich eine intrakristalline Porosität andeutet (b).

An der Oberfläche der umgewandelten Proben konnten zwei Phasen durch ihre unterschiedliche Kristallform ausgemacht werden (Abb. 20). Eine der Phasen zeigt flache Prismen mit meist

sechsfacher Symmetrie, während die andere Phase in feinen, ineinander verwachsenen Blättchen kristallisiert. Mithilfe von TEM-Untersuchungen an Streuproben der Oberflächenkristalle konnten die Prismen Whitlockit zugeordnet werden, während es sich bei den Blättchen um Hydroxylapatit handelt (Abb. 20). Dabei handelt es sich vermutlich um eine sekundäre Ausbildung, da die umgewandelte Oberfläche in Kontakt mit der wässrigen Phosphatlösung stand. Lin et al. zeigten, dass sich an der Oberfläche von Tricalciumphosphaten in wässriger Lösung HAP Kristalle durch Auflösung und Wiederausfällung bilden. Die Voraussetzung dafür ist allerdings, dass sich eine geringe Menge HAP bereits in der Probe befindet, die als Kristallisationskeim dienen kann (Lin et al., 2001). Es ist möglich, dass sich bei der hydrothermalen Umwandlung von magnesiumhaltigem Calcit in der Tat ein Phasengemisch aus Whitlockit und geringen Mengen Hydroxylapatit bildet. Eine solche feinverteilte Phase konnte jedoch bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

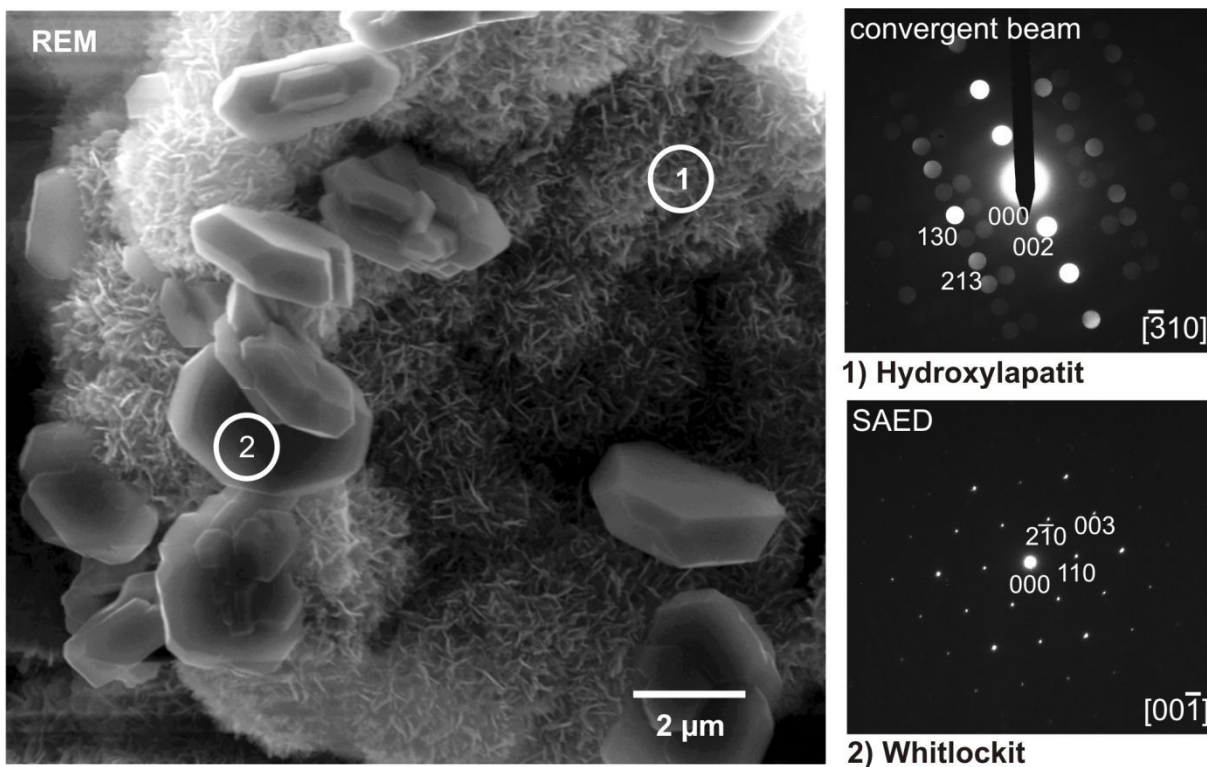


Abb. 20: REM Bild der Oberfläche eines umgewandelten Seeigelstachels. Anhand eines Streupräparates der Kristallite an der Oberfläche konnten zwei Phasen unterschieden werden (Beugungsbilder): die feinkörnigen Blättchen (1) wurden als Hydroxylapatit identifiziert, während es sich bei den tafeligen Prismen (2) um Whitlockit handelt.

3.1.3 Seeigelkiefer/-zähne

Von einem Seeigel der Gattung *Phyllacanthus imperialis* wurde der Kieferapparat mit Zähnen entnommen und mit H_2O_2 gereinigt. Der Kieferapparat der Seeigel besteht aus Calcit, ist jedoch besonders magnesiumreich. Eine RFA Analyse ergab einen Magnesiumgehalt von 4,5 Gew. % MgO

beziehungsweise $Mg/(Ca+Mg) = 0,108$. Der verstärkte Einbau von Magnesium erhöht die Härte von Calcit (Magdanas and Gies, 2004). Die Zähne zeigen eine Kompositstruktur, die sie extrem zäh und hart machen. Feine Fasern und Platten aus magnesiumhaltigen Calciteinkristallen sind von einer Matrix aus polykristallinem Calcit umgeben, der bis zu 26 Gew.% MgO (14 mol% Mg) enthält. Die verschränkte Anordnung der Fasern verstärkt die Stabilität der Zähne (Wang et al., 1997; Robach et al., 2006; Ma et al., 2008). Eigene Untersuchungen an Querschnitten von Seeigelzähnen zeigten die Kompositstruktur von Fasern und Matrix (Abb. 21c). Mit der Mappingfunktion der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) am REM konnten die unterschiedlichen Magnesiumgehalte farblich dargestellt werden. Eine standardlose Quantifizierung ergab einen Gehalt von ca. 8-10 Gew. % Mg (13-17 Gew. % MgO) für die Matrix und 2-4 Gew. % Mg (4-6 Gew. % MgO) für die Fasern im Calcit des natürlichen Seeigelzahns.

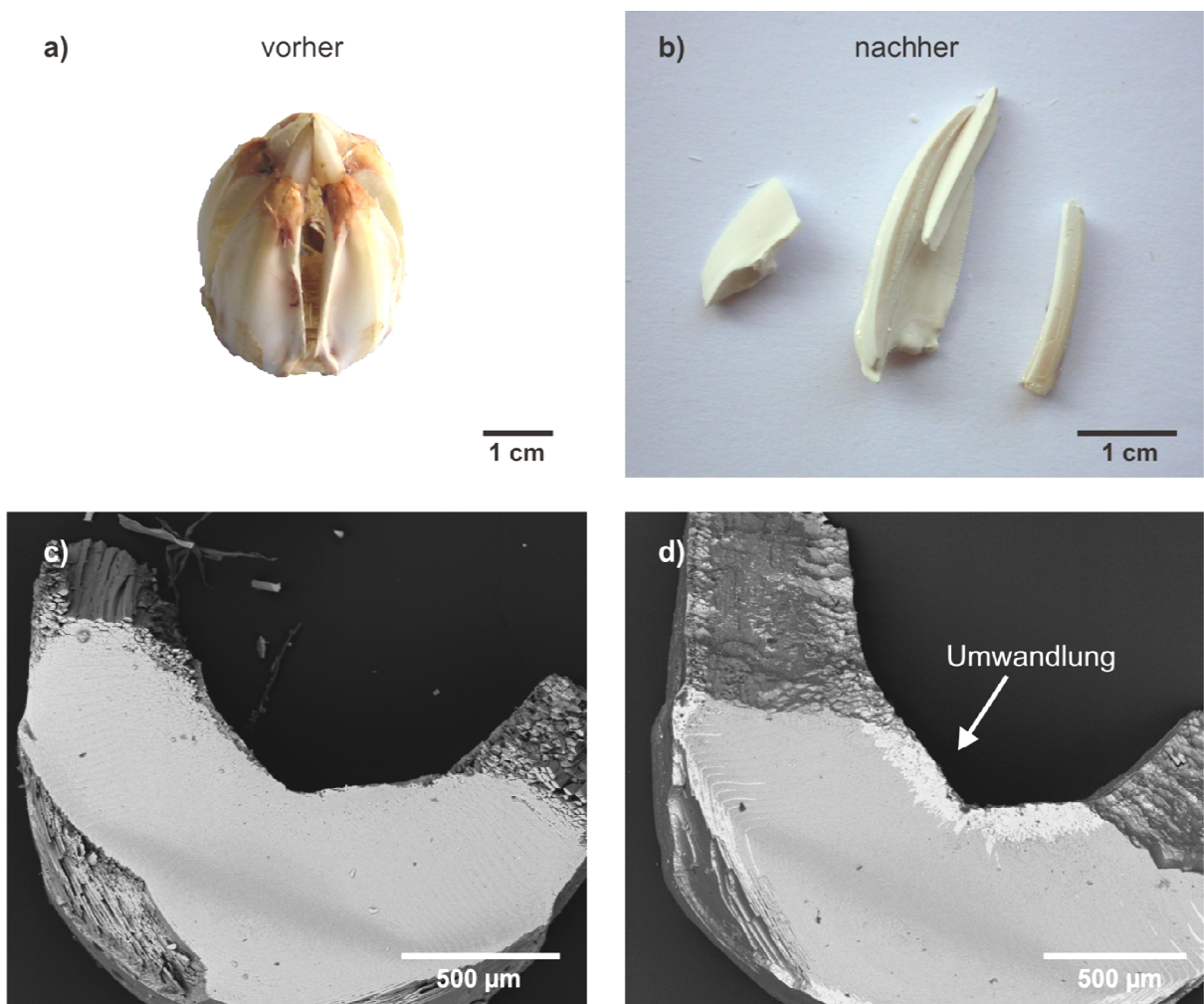


Abb. 21: Ein aus einem Seeigel der Gattung *Phyllacanthus imperialis* entnommener Kieferapparat mit Zähnen vor der Reinigung in H_2O_2 (a). Auch nach der Umwandlung bleibt die Makrostruktur erhalten und die Zähne sind weiterhin beweglich in den Kiefern (b). Unter dem REM (BSE-Bilder) wird die Kompositstruktur der Zähne und der Aufbau aus Einkristallfasern in einer Matrix deutlich (c). Diese Struktur ist auch nach der Umwandlung noch vorhanden (d). Da die Struktur sehr dicht ist, war die

Umwandlung nach einer Woche nicht vollständig. Unter dem BSE-Detektor wird der helle Kontrast der umgewandelten Phosphatschicht deutlich (d).

Der Kiefer und die Zähne wurden für zwei Wochen umgewandelt. Auch hier blieb die äußere Gestalt trotz ihrer Komplexität vollständig erhalten (Abb. 21b). Die Zähne waren weiterhin beweglich in den Kiefern. Die Phasenanalyse mittels XRD ergab Whitlockit als Hauptphase und geringe Mengen Dittmarit (Abb. 22). Hydroxylapatit konnte im Diffraktogramm nicht nachgewiesen werden.

Die Mikrostruktur unterschied sich nicht sehr von der des umgewandelten Seeigelstachels. Auch hier bildete sich feinkörniger, polykristalliner Whitlockit. Im Gegensatz zum Seeigelstachel kristallisierte hier an der Oberfläche kein HAP, sondern relativ große, plattige Kristalle. Der Elementgehalt wurde mittels EDX auf Magnesium, Phosphor und Stickstoff bestimmt. Diese Kristalle können Dittmarit zugeordnet werden (vergleiche Kapitel Dolomit). Bei der Untersuchung an Bruchflächen der Zähne wurde deutlich, dass sich in zwei Wochen Umwandlungszeit nur ein ca. 100 µm breiter Rand tatsächlich umgewandelt hatte. Wie auf den REM-Bildern zu sehen, ist das Material des Zahns sehr dicht, so dass ein Transport von Flüssigkeit zur Umwandlungsfront erschwert ist (Abb. 21d).

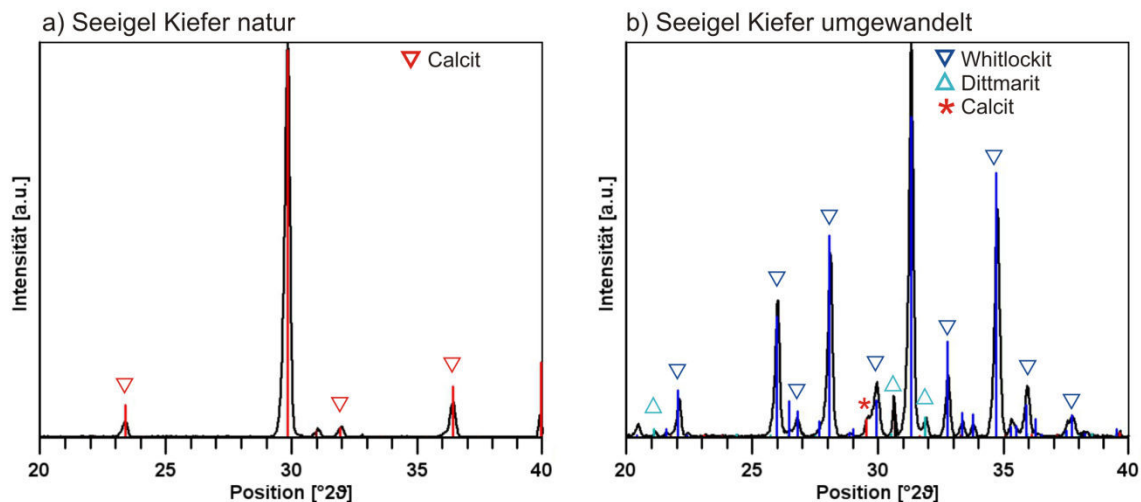


Abb. 22: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Seeigelkiefers mit Zähnen (a) und des umgewandelten Kiefers mit Zähnen (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus magnesiumhaltigem Calcit (rot). Bei der Umwandlung bildet sich Whitlockit (blau), sowie Spuren von Dittmarit (türkis). Da die Umwandlung nicht vollständig war, finden sich noch Reste von Calcit.

Das Kompositgefüge des Seeigelzahns blieb auch nach der Umwandlung erhalten. Unter dem REM konnte deutlich zwischen Fasern und Matrix unterschieden werden. Man erkennt, dass die Umwandlung bevorzugt entlang der Fasern verläuft, so dass im Querschnitt oftmals die Fasern bereits umgewandelt sind, die Matrix jedoch noch nicht (Abb. 21d, Abb. 23c, e). Für die Untersuchung des Magnesiumgehaltes wurden Querschnitte der Zähne umgewandelt und nach der Umwandlung poliert. EDX Messungen zeigen, dass der Magnesiumgehalt von Fasern und Matrix im Zahn auch nach der Umwandlung noch unterschiedlich ist. Mit Hilfe eines EDX-Mappings kann der unterschiedliche

Magnesiumgehalt dargestellt werden (Abb. 23). Beim natürlichen Zahn kann so die magnesiumreichere Matrix zwischen den Fasern abgebildet werden (Abb. 23b). Nach der Umwandlung ist der Unterschied im Magnesiumgehalt nicht mehr so stark ausgeprägt, aber immer noch erkennbar. Durch den Massenkontrast ist der umgewandelte Bereich deutlich erkennbar, und mit der Mappingfunktion ist zu sehen, dass auch in den neuen Phosphatphasen unterschiedliche Magnesiumgehalte vorherrschen (Abb. 23e).

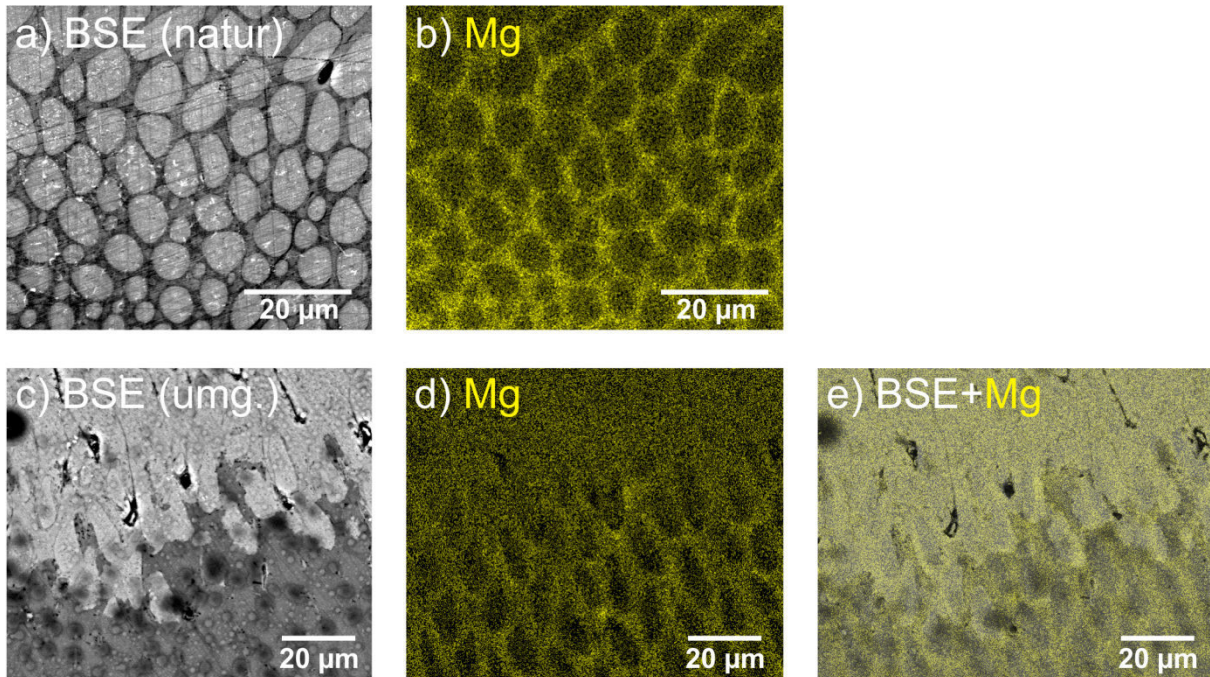


Abb. 23: EDX-Mappings eines natürlichen und eines umgewandelten Seeigelzahns im Querschnitt. Die Kompositstruktur des Zahns mit Fasern und Matrix (a). Mit Hilfe eines Mappings kann die magnesiumreiche Matrix deutlich abgebildet werden (b). Auch nach der Umwandlung ist die Kompositstruktur erhalten, im BSE-Bild wird aber deutlich, dass die Umwandlung bevorzugt entlang der Fasern verläuft (c, umgewandelter Bereich hellgrau). Bei einem Mapping wird deutlich, dass auch im umgewandelten Bereich Fasern und Matrix unterschiedliche Magnesiumgehalte aufweisen (d,e).

Eine standardlose Quantifizierung ergab einen Magnesiumgehalt von 4-5 Gew. % Mg (7-8 Gew. % MgO) für die Matrix etwa 3 Gew. % Mg (5 Gew. % MgO) für die Nadeln um Phosphat des umgewandelten Seeigelzahns. Dies zeigt zum einen, dass je nach Verfügbarkeit variable Gehalte an Magnesium in das Whitlockitgitter eingebaut werden können. Zudem lässt sich daraus ableiten, dass die eigentliche Umwandlungsreaktion sehr lokal abläuft. Das Ausgangsmaterial wird gelöst und an Ort und Stelle die Phosphatphase ausgefällt. Die gelösten Ionen werden nicht sehr weit transportiert, da es sonst eine homogene Verteilung des Magnesiums über die ganze Probe geben müsste. Näheres zur Lokalität der Reaktion folgt im Kapitel Einkristalle (3.2).

3.1.4 Seestern

Die getrockneten Seesterne (Abb. 25a) wurden mit H_2O_2 von der Organik befreit. Das zurückbleibende Skelett zerfiel in seine Einzelteile, da es nicht wie beim Seeigel aus zusammenhängenden Platten besteht (Abb. 25b).

Das Skelett des Seesterns besteht aus magnesiumhaltigem Calcit, wie mit XRD bestätigt (Abb. 24a). Der Gehalt wurde durch RFA auf 5 Gew. % MgO ($Mg/(Ca+Mg) = 0,121$) bestimmt.

Wie bei den übrigen Biomineralen blieb die poröse Skelettstruktur bei der Umwandlung erhalten (Abb. 25b, d, f). Die Phasenanalyse mit XRD ergab Whitlockit als Hauptphase und geringe Mengen Dittmarit (Abb. 24b). Wie beim Seeigelkiefer konnten unter dem REM relativ große Dittmaritkristalle an der Oberfläche der umgewandelten Probe gefunden werden (Abb. 25d, f). Die Mikrostruktur entspricht der des porösen Seeigelkiefers.

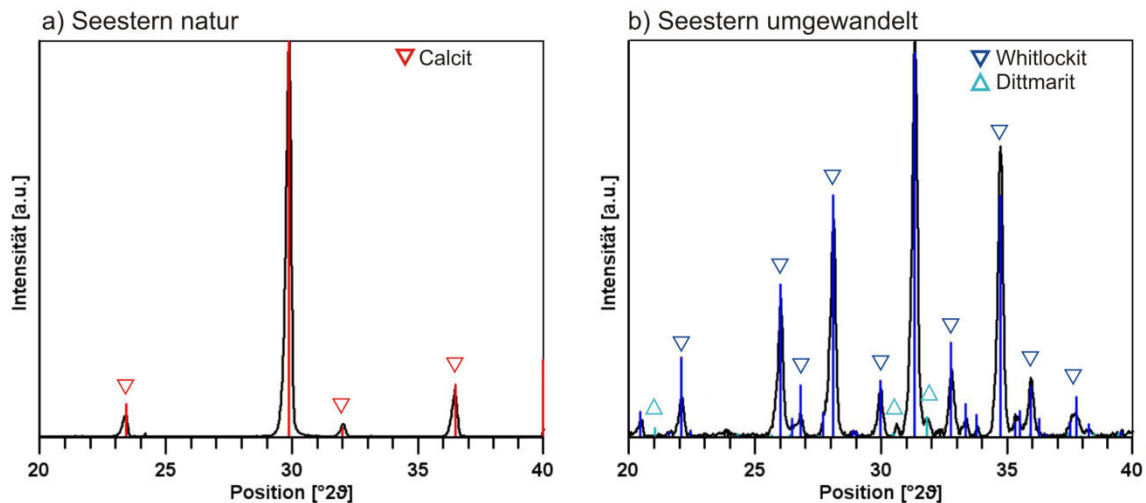


Abb. 24: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Seesternskeletts (a) und des umgewandelten Seesternskeletts (b). Der magnesiumhaltige Calcit (rot) des Ausgangsmaterials wird bei der Umwandlung durch Whitlockit (blau) und Dittmarit (türkis) ersetzt.

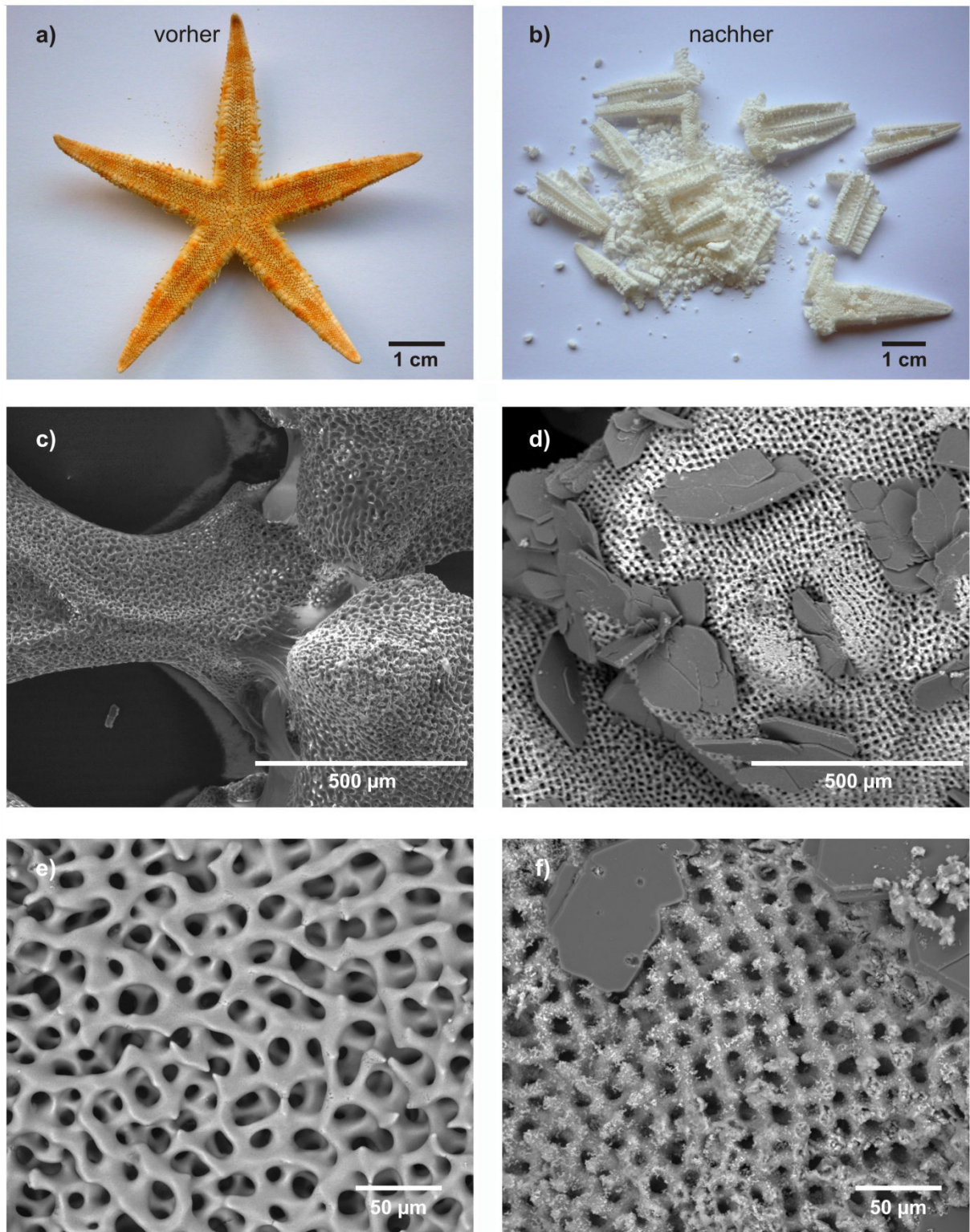


Abb. 25: Ein Exemplar der für die Proben herangezogenen Seesterne (a). Seesternskelett nach der Umwandlung, die Makrostruktur ist erhalten geblieben (b). REM Aufnahmen des Skeletts vor der Umwandlung (c, SE Bild, e, BSE Bild) und nach der Umwandlung (d, f, beides BSE Bilder). Auch die poröse Mikrostruktur bleibt nach der Umwandlung erhalten. Auf der Oberfläche des Skeletts sind bei der Umwandlung Dittmaritkristalle gewachsen (dunkelgrau in d, f).

3.1.5 Abalone (*Haliotis rubra*)

Die Schale der Abalone besteht aus Calcit mit einer innenliegenden dicken Perlmutter-schicht aus Aragonit. Der Magnesiumgehalt liegt bei lediglich 0,6 Gew. % MgO ($Mg/(Ca+Mg) = 0,016$). Die Schale ist zwischen 5 und 10 mm dick und sehr massiv. Für die Untersuchung wurden Stücke aus der Probe gesägt und für zwei Wochen umgewandelt. Die XRD-Analyse des umgewandelten Materials ergab als Hauptphase Hydroxylapatit sowie geringe Mengen an Whitlockit (Abb. 26).

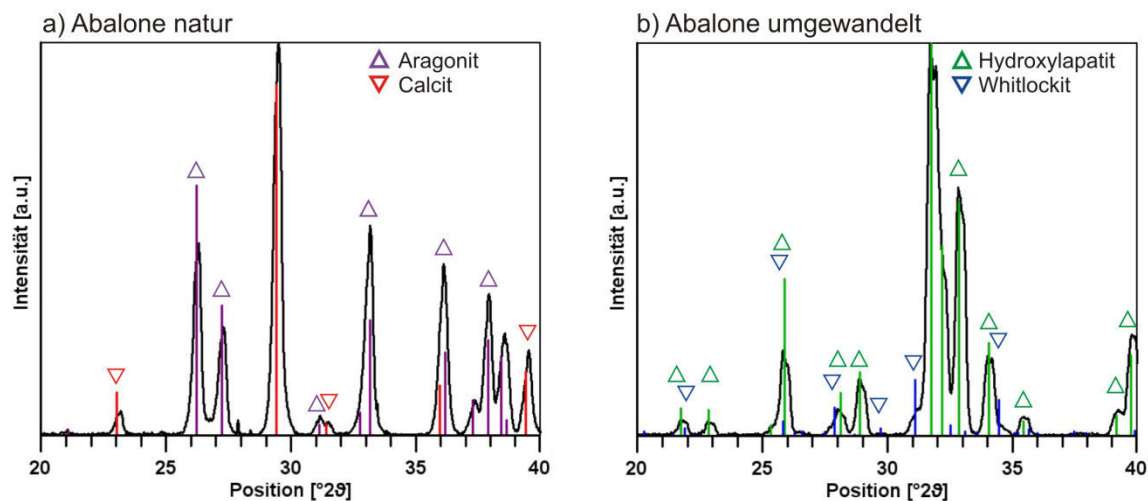


Abb. 26: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben der natürlichen Abaloneschale (a) und der umgewandelten Schale (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus Calcit (rot) und Aragonit (violett) und wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.

Die Perlmutter-schicht des Ausgangsmaterials besteht aus Aragonitkristallen, die schichtartig übereinander gelagert sind (Abb. 27a). Nach der Umwandlung ist der Aragonit durch polykristallinen HAP ersetzt worden (Abb. 27b).

Dabei kann man teilweise noch die geschichtete Struktur des Ausgangsmaterials erkennen, insgesamt ist die Mikrostruktur jedoch verändert. Der HAP ist polykristallin, die Körner sind länglich mit einem Durchmesser von etwa einem Mikrometer, die Länge liegt zwischen 10 und 30 μm . Das Gefüge ist sehr porös, in Richtung der Längserstreckung der Körner zeigt sich eine durchgängige Porosität.

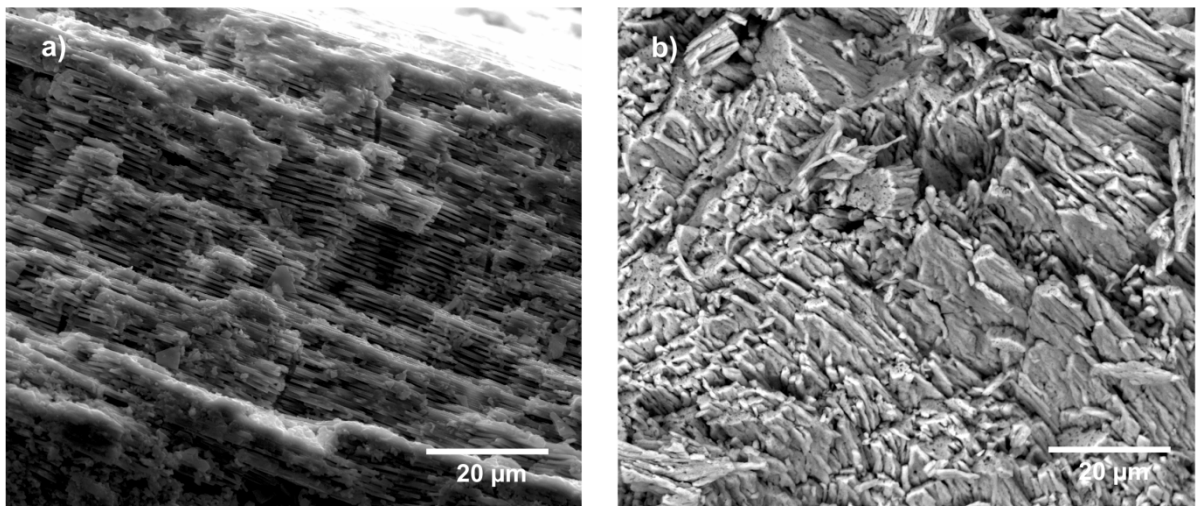


Abb. 27: REM-Bilder eines Querschnitts der Abalone Schale vor der Umwandlung (a, SE Bild) und nach der Umwandlung (b, BSE Bild). Vor der Umwandlung ist deutlich der geschichtete Aufbau aus Aragonitkristallen zu sehen. Nach der Umwandlung wurde der Aragonit durch Hydroxylapatit ersetzt, der teilweise die gleiche Vorzugsorientierung wie der Aragonit aufweist.

Obwohl die Schale der Abalone sowohl aus Aragonit als auch aus Calcit besteht, die jeweils eine andere Kristallstruktur aufweisen (orthorhombisch beim Aragonit und trigonal beim Calcit), bildet sich bei der Umwandlung hauptsächlich Hydroxylapatit. Die Ausbildung einer weiteren Phase scheint also nicht von der Kristallographie des Ausgangsmaterials abzuhängen, sondern im wesentlichen vom Fremdionengehalt.

3.1.6 Straußenei

Die Schale der Straußeneier wurde in kleinere Teile zerbrochen und mit H_2O_2 von organischen Anhaftungen gereinigt. Die Eierschale besteht aus Calcit, wobei RFA Messungen einen Magnesiumgehalt von 0,3 Gew. % MgO ($Mg/(Ca+Mg) = 0,008$) ergaben. Die Proben wurden für unterschiedliche Zeiten umgewandelt, um entweder eine volle Umwandlung zu erreichen, oder teilumgewandelte Proben zu erhalten. An letzteren wurde die Umwandlungsfront im Material untersucht. Die Phasenanalyse mit XRD ergab als Hauptphase Hydroxylapatit sowie geringe Mengen Whitlockit (Abb. 28).

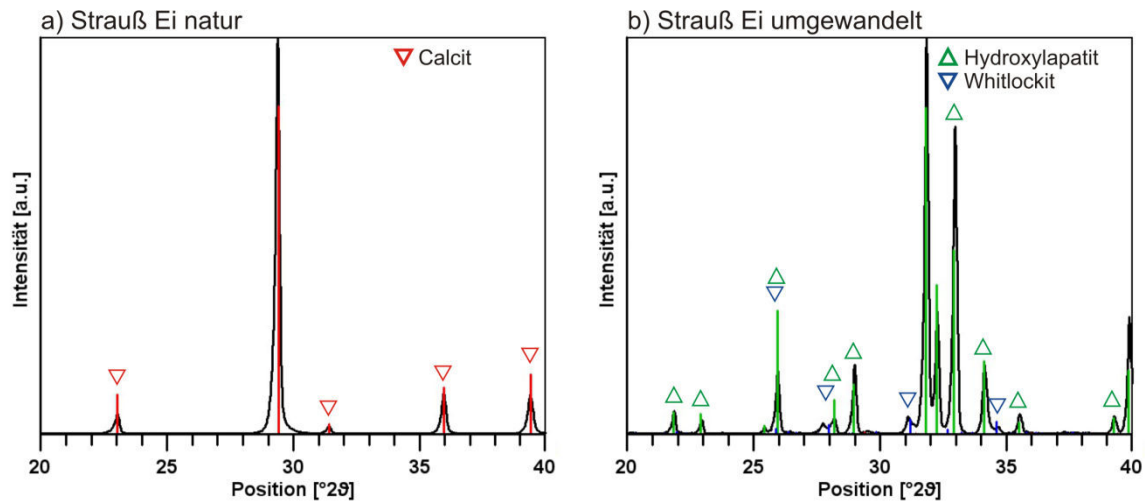


Abb. 28: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Straußeneis (a) und des umgewandelten Eis (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus Calcit (rot) und wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.

Das Ausgangsmaterial der Eierschale zeigt den in der Literatur beschriebenen Aufbau (Dennis et al., 1996; Feng et al., 2001; Heredia et al., 2005; Chien et al., 2009). Von Kristallisationskeimen an der Innenseite der Schale aus wachsen prismatische Calcitkristalle mit einer Länge von 50 bis zu 300 μm . Die prismatischen Kristalle gehen über in ein feineres Gemenge, in dem die Kristalle weniger deutlich orientiert sind (Abb. 29c). Zur Oberfläche hin schließt die Eierschale mit einer etwa 50 μm dicken Schicht aus geordneten Calcitkristallen ab, die an der Außenseite eine glatte Oberfläche bilden. Die Schale ist relativ dicht. Zwischen den prismatischen Kristallen befindet sich eine organische Matrix, so dass sich keine eigentlichen Korngrenzen ausbilden. Im gesamten Ei, auch innerhalb der prismatischen Kristalle sind Poren von rund 300 nm Durchmesser zu finden. Von der Innenseite des Eis gehen durchgängige Poren aus, die für den Gasaustausch sorgen (Abb. 29c) (Dennis et al., 1996; Chien et al., 2008). Sie haben einen deutlich größeren Durchmesser von 15-30 μm .

An Bruchflächen der teilumgewandelten Proben ist der umgewandelte Bereich schon mit bloßem Auge deutlich durch seine hellere Färbung auszumachen. Die Umwandlung erfolgt von außen nach innen. Unter dem REM ist zu erkennen, dass die durchgängigen Poren den Transport des Fluids unterstützen (Abb. 29d). Die Umwandlung schreitet auch senkrecht zur Innenwand der Poren in das Innere der Probe fort. Es ist eine klare Grenze zwischen dem umgewandelten Bereich und der ursprünglichen Probe erkennbar. Der neugebildete Hydroxylapatit ist polykristallin mit teilweise länglichen Kristalliten von 1-3 μm Durchmesser und bis zu 10 μm Länge (Abb. 29f). An anderen Stellen ist das Material sehr feinkörnig mit einer Korngröße von 100 nm oder weniger. Die Calcitkristalle wurden durch feinkörnigen HAP ersetzt. Dies wird besonders bei den prismatischen Kristallen deutlich, deren ursprüngliche Form noch klar erhalten ist (Abb. 30a).

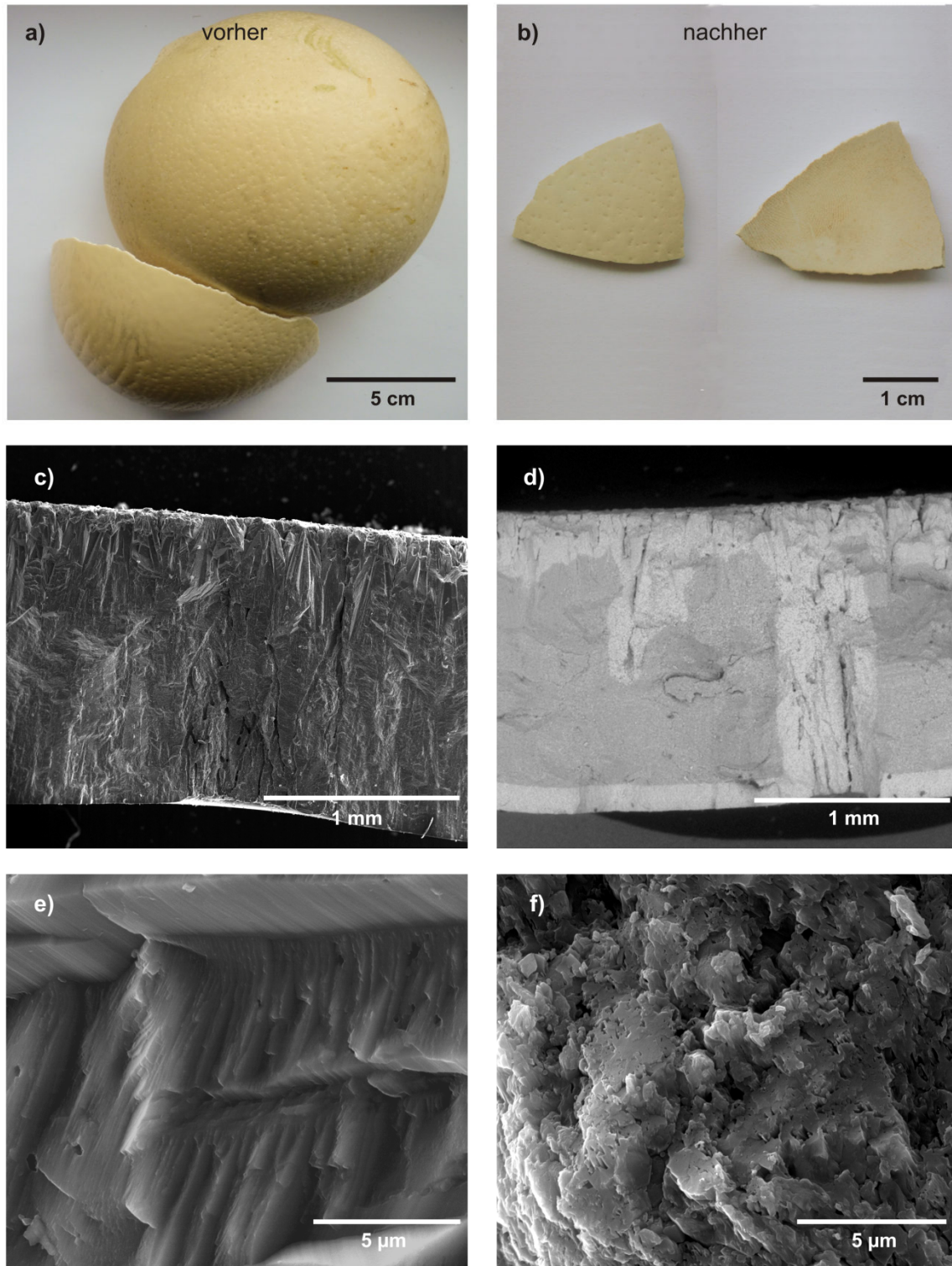


Abb. 29: Die Schale eines Strausseneis im natürlichen Zustand (a) und umgewandelt (b). Die äußere Gestalt und die Makrostruktur bleiben erhalten. Im Querschnitt in (c) ist der typische Aufbau einer Vogeleierschale zu sehen, die Außenseite des Eis liegt dabei unten. Deutlich erkennbar sind die länglichen Calcitkristalle, die von den Mammilea auf der Innenseite der Eierschale ausgehen (oben im Bild). Die Palisadenschicht im mittleren Teil der Schale ist recht dicht, zeigt jedoch durchgängige Poren. Bei einer teilweise umgewandelten Schale (d) ist zu sehen, dass die Form der einzelnen Kristalle erhalten bleibt und dass die Poren einen Transport des Fluids ins Innere ermöglichen. Die Mikrostruktur ändert sich jedoch bei der Umwandlung, die einzelnen Calcitkristalle (e) werden durch ein polykristallines, poröses Gefüge aus Hydroxylapatit ersetzt (c-f REM Aufnahmen, d BSE Bild).

An einigen Stellen der Grenze zwischen umgewandelten Bereich und Ausgangsmaterial ist ein Hohlraum zu erkennen. Der Calcit wirkt an diesen Stellen angeraut und es sind ätzgrubenartige Strukturen erkennbar (Abb. 30b). Dies ist ein Hinweis darauf, dass Calcit gelöst wird und in dem freiwerdenden Hohlraum Hydroxylapatit kristallisiert.

Mit Hilfe von EDX-Messungen wurde die Reaktionsfront untersucht. Quer zur Front wurden im Abstand von etwa 5 μm Punktmessungen durchgeführt. Der Phosphorgehalt steigt dabei innerhalb von 10 μm deutlich an (Abb. 30c). Es ist jedoch zu beachten, dass das Anregungsvolumen des Elektronenstrahls im Inneren des Materials am REM relativ groß ist und daher Information von einem wesentlich größerem Bereich erhalten wird, als es der fokussierte Strahl vorgibt. So wird bereits im Abstand von 10 μm von der eigentlichen Grenzfläche Phosphor detektiert, was aber vermutlich nicht auf eine Diffusion von Phosphor in Calcit zurückzuführen ist.

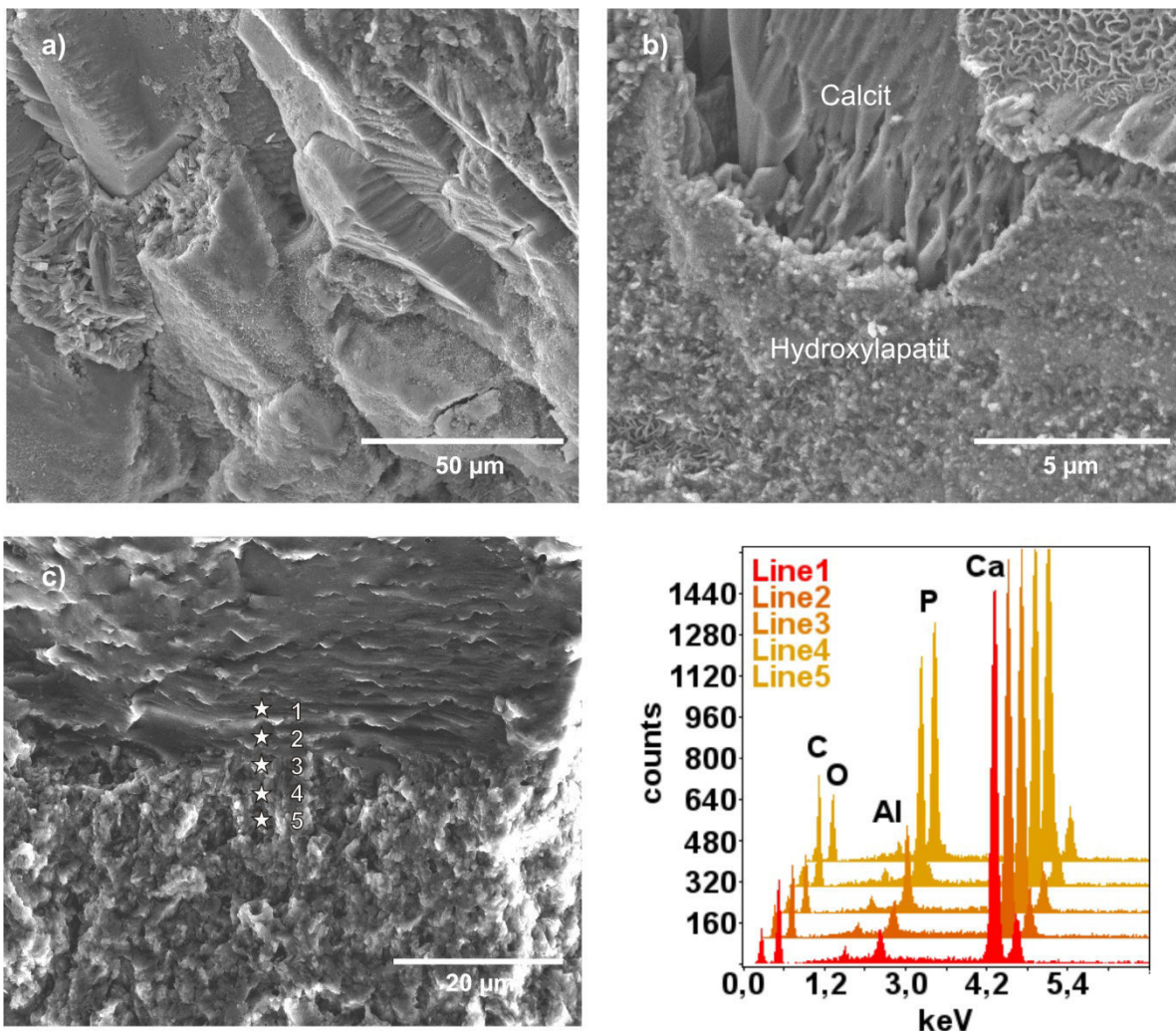


Abb. 30: An Bruchflächen des umgewandelten Straußeneis ist deutlich zu sehen, wie die prismatischen Calcitkristalle von polykristallinem HAP ersetzt werden, ihre Form jedoch erhalten bleibt (a). An der Reaktionsfront sind teilweise Spalten zwischen dem Calcit und dem umgewandelten Material zu finden, sowie Auflösungserscheinungen am Calcit (b). Die Reaktionsfront wurde mit EDX untersucht (c) (a-c REM Bilder).

Mittels TEM ist zu erkennen, dass der umgewandelte Bereich eine hohe Porosität aufweist. Auch innerhalb der einzelnen HAP Körner sind längliche Poren zu erkennen (Abb. 31b). Die Poren liegen parallel zur länglichen Ausrichtung der Kristalle und zeigen einen Durchmesser von 100 – 200 nm und eine Länge von bis zu 600 nm. Es handelt sich dabei wohl um eine geschlossene Porosität, allerdings ist dies an Dünnschnitten von Proben nicht immer klar bestimmbar. Zwischen den einzelnen HAP Kristalliten ist eine offene Porosität vorhanden. Die Ausbildung einer solchen offenen Porosität ist eine wesentliche Voraussetzung der hydrothermalen Umwandlung. Die Poren erlauben den Transport von frischem Fluid zur Umwandlungsfront, ohne den ein weiteres Fortschreiten der Reaktion nicht möglich wäre (Putnis and Mezger, 2004).

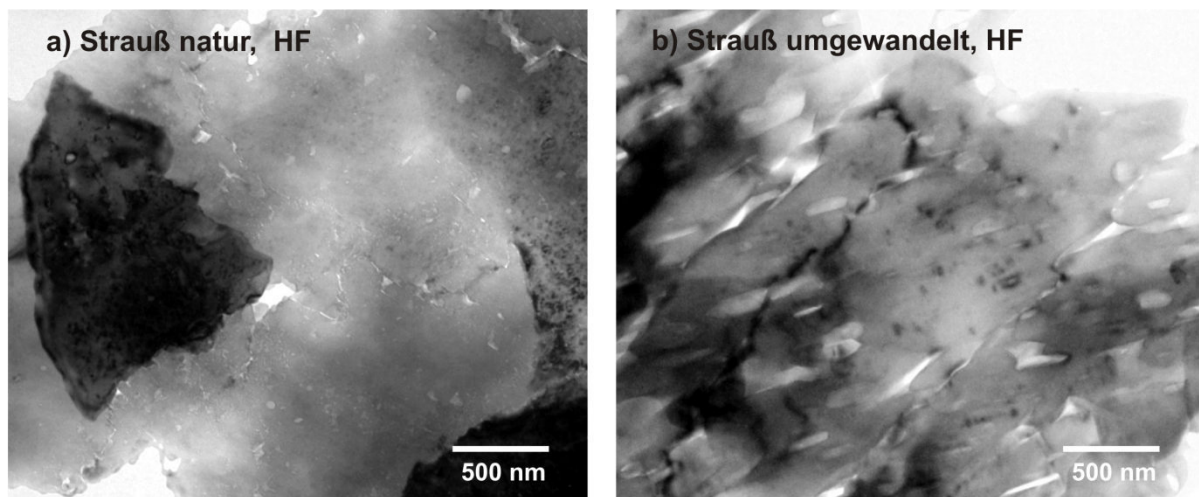


Abb. 31: TEM-Bilder eines natürlichen Straußeneis (a) und eines umgewandelten Eis (b). Im natürlichen Straußeneis sind einzelne Calcitkristalle sowie Porenkanäle (Bildmitte) zu erkennen. Im umgewandelten Ei sieht man längliche HAP Kristalle mit vielen Defekten. Es haben sich sowohl eine durchgängige interkristalline Porosität als auch intrakristalline Poren ausgebildet.

3.1.7 Emuei

Die Schalen der Emueier wurden wie die Straußeneier in kleinere Stücke gebrochen und mit H_2O_2 von organischen Resten befreit. Dabei verblasste die grüne Farbe zu einem hellen Braunton. Die Schale des Emueis besteht aus Calcit, mithilfe der RFA wurde ein Magnesiumanteil von 0,18 Gew. % MgO ($Mg/(Ca+Mg) = 0,005$) bestimmt. Nach der Umwandlung zeigte die Phasenanalyse mittels XRD Hydroxylapatit als Hauptphase und sehr geringe Spuren von Whitlockit (Abb. 32).

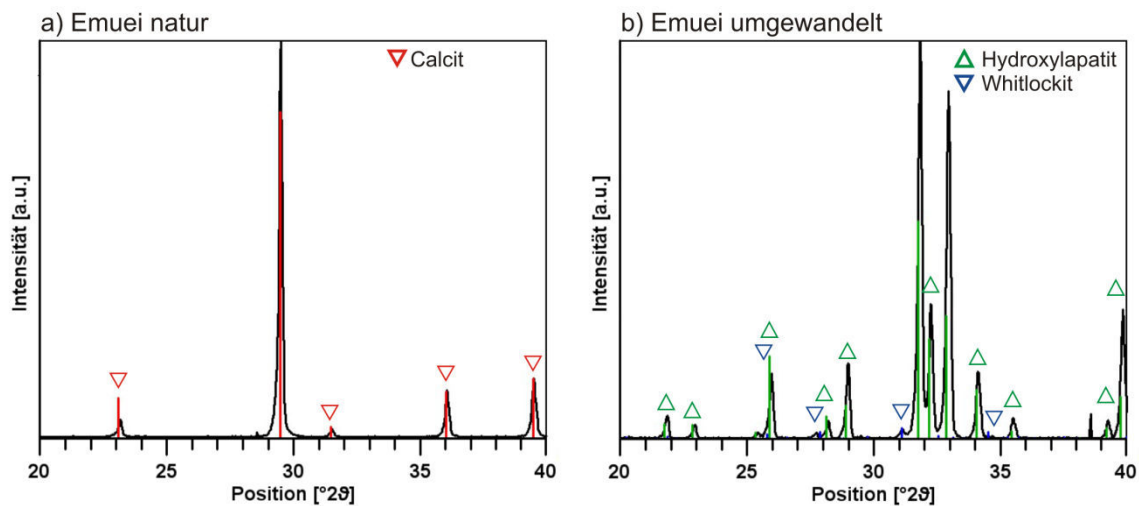


Abb. 32: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Emueis (a) und des umgewandelten Eis (b). Der Calcit (rot) des Ausgangsmaterials wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.

Der Aufbau des Ausgangsmaterials entspricht im Wesentlichen dem des Straußeneis. Im Gegensatz zur glatten Außenseite des Straußeneis zeigt das Emuei eine strukturierte Oberfläche. Erhebungen von etwa 150 µm Höhe wachsen über die eigentlich Oberfläche des Eis (Abb. 33a, c). Diese Erhebungen bestehen aus länglichen, orientierten Calcitkristallen. Die Form dieser Struktur bleibt auch nach der Umwandlung erhalten (Abb. 33b, d). Die Schale ist nach dem typischen Bauplan für Vogeleier aufgebaut (vergleiche Kapitel Material 1.4.5). An der Innenseite des Eis sind deutlich die Mammillae und die davon ausgehenden, säuligen Calcitkristalle erkennbar (Abb. 33e). Durch die Umwandlung wird der Calcit durch feinkörnigen Hydroxylapatit ersetzt, wobei die ursprüngliche Form der einzelnen Kristalle überwiegend erhalten bleibt. Die Korngröße liegt meist im Bereich weniger Mikrometer, an einigen Stellen wächst der HAP jedoch auch in größeren, länglichen Kristallen von bis zu 25 µm Länge (Abb. 33f).

ZUSAMMENFASSUNG BIOGENE CARBONATE

Die hydrothermale Umwandlung verlief bei allen untersuchten biogenen Carbonaten erfolgreich, wobei die **Struktur erhalten** bleibt. Auch sehr komplexe Formen wie die Porenstruktur der Koralle, oder das Kompositgefüge des Seeigelzahns werden strukturtreu umgewandelt. Die neugebildete Phosphatphase ist in jedem Fall **polykristallin** und **porös**. Der Phasenbestand nach der Umwandlung ist **abhängig vom Magnesiumgehalt** des Ausgangsmaterials, jedoch **unabhängig von der Kristallographie**. So bildet sich aus dem gleichen Ausgangsmineral (Calcit) bei Anwesenheit von Magnesium eine andere Phase (Whitlockit anstelle von Hydroxylapatit). Liegt das Calciumcarbonat rein vor, bildet sich immer Hydroxylapatit, unabhängig von der Kristallographie des Ausgangsminerals (Calcit oder Aragonit).

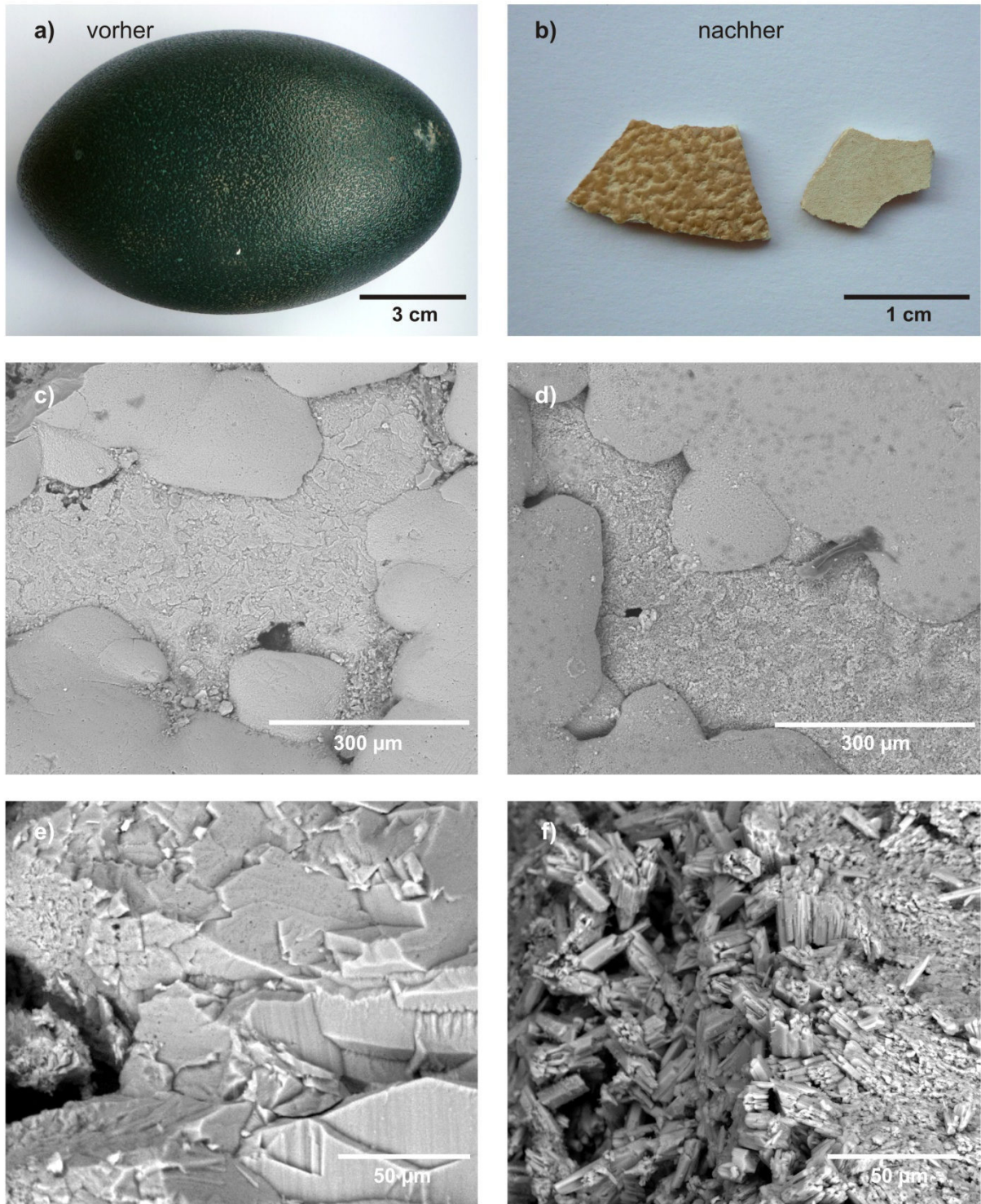


Abb. 33: Ein komplettes Emuei, wie es für die Umwandlung verwendet wurde (a). Die typische dunkelgrüne Farbe der Schale ist nach der Umwandlung zu einem hellen Braun verblasst (b). Die Makrostruktur ist jedoch gleich. REM-Bilder (BSE) der Außenseite des Eis vor (c) und nach (d) der Umwandlung. Obwohl sich der Phasenbestand völlig geändert hat, erkennt man bei geringer Vergrößerung kaum einen Unterschied. Erst bei höherer Vergrößerung wird deutlich, dass die einzelnen Calcitkristalle (e) durch ein polykristallines Gefüge aus Hydroxylapatit ersetzt wurden (f); (c-f REM Aufnahmen, BSE Bilder).

3.2 Einkristalle

Um die pseudomorphe Umwandlungsreaktion genauer zu untersuchen und den möglichen Einfluss von geringen Resten organischen Materials zu vermeiden, wurden Experimente an anorganischen Einkristallen durchgeführt. Die Ergebnisse bei den biogenen Carbonaten zeigen, dass der Magnesiumgehalt bei der Umwandlung von Calcit einen wesentlichen Einfluss auf die gebildete Phosphatphase hat. Daher wurden für die Untersuchungen der Einkristalle nicht nur die einfachen Calcium- beziehungsweise Magnesiumcarbonate, Calcit und Magnesit herangezogen, sondern auch Dolomit, bei dem Calcium und Magnesium in einem mittleren Verhältnis von 1:1 in das Gitter eingebaut wird. Zudem wurde das Bariumcarbonat Witherit untersucht. Barium zeigt aufgrund seiner relativ großen Atommasse einen deutlichen Streukontrast beziehungsweise Massenkontrast in der Elektronenmikroskopie. Dieser Effekt sollte bei der Untersuchung der lokalen Umwandlungsreaktion anhand von Sandwichpräparaten gezielt ausgenutzt werden.

3.2.1 Calcit

Die Calcit-Spalthomboeder werden pseudomorph durch Hydroxylapatit (HAP) ersetzt, wie mit XRD bestätigt wurde (Abb. 34). Die äußeren Abmessungen der Proben sind im Bereich des Messfehlers unverändert (Abb. 36a, b). Das Gewicht der Proben nahm bei der Umwandlung zwischen 0,2% und 1,3% zu. Dies betrifft allerdings Proben, die nicht vollständig umgewandelt wurden. Bedenkt man die Dichte von Hydroxylapatit, die mit $3,16 \text{ g/cm}^3$ (berechnet, (Anthony et al.)) höher ist als die Dichte von Calcit mit $2,11 \text{ g/cm}^3$ (berechnet, (Anthony et al.)), so müsste eine aus HAP bestehende Probe mit den gleichen Abmessungen wie eine Calcitprobe schwerer sein. Der pseudomorphe HAP zeigt jedoch eine deutliche Porosität.

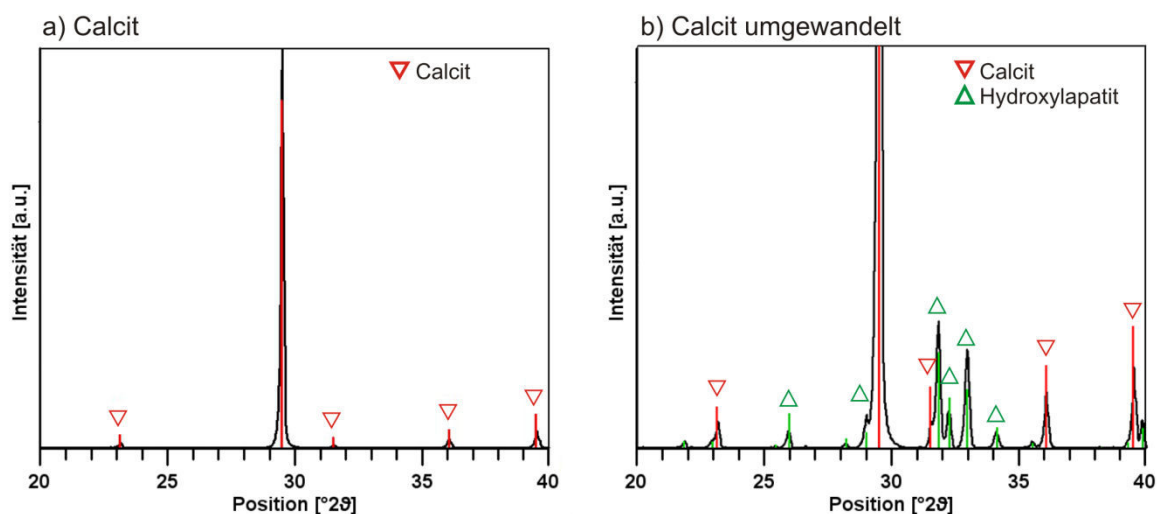


Abb. 34: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Calcit-Einkristalls (a) und von teilweise umgewandeltem Calcit (b). Der Calcit (rot) wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) ersetzt.

Die Ausbildung einer Porosität für die Entwicklung einer Pseudomorphose ist zwingend notwendig (Putnis and Mezger, 2004; Putnis et al., 2005; Pollok et al., 2011). Ohne Porosität im umgewandelten Material gibt es keine Möglichkeit des Flüssigkeits- und Ionentransports an die Reaktionsfront und die Umwandlung muss zum Erliegen kommen. Putnis postulierte, dass aus diesem Grund bei einer pseudomorphen Umwandlungsreaktion das molare Volumen der Produkte immer geringer sein muss als das molare Volumen der Edukte. Dadurch kommt es bei der Umwandlung zu einer Volumenreduktion und damit zwangsläufig zur Ausbildung einer Porosität, da die äußeren Abmessungen des Mutterkristalls erhalten bleiben (Putnis, 2009). Das molare Volumen $V_m = \frac{M}{\rho}$ gibt an welches Volumen ein Mol einer Substanz einnimmt. Dabei wird die theoretische Dichte ρ_{th} eingesetzt, die sich aus dem Volumen der Einheitszelle V_{EZ} und dem Atomgewicht berechnet. Für die Berechnung der Volumenreduktion kann man daher die Volumina der Einheitszellen vergleichen, wie im Folgenden betrachtet. In jedem Fall muss der tatsächliche Umsatz, der sich aus der Reaktionsgleichung ergibt, beachtet werden. Wie oben erwähnt, kann für die Umwandlung von Calcit nach HAP folgende Reaktion angenommen werden:

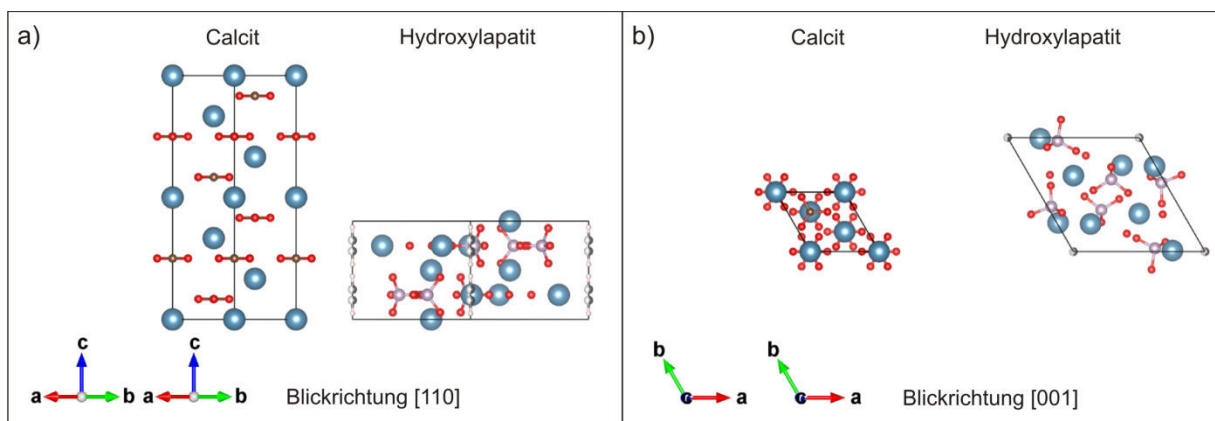


Abb. 35: Ein Vergleich des Calcitgitters und des Hydroxylapatitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau dargestellt sind Calciumatome, Rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff und grau Phosphor (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Hydroxylapatit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $P6_3/m$. Die Gitterparameter für Hydroxylapatit betragen $a = 9,416 \text{ \AA}$ und $c = 6,875 \text{ \AA}$, $Z = 2$ (Anthony et al.). Das Volumen der Elementarzelle $V_{EZ} = 527,91 \text{ \AA}^3$. Für eine Volumenberechnung nach dem Formelumsatz muss man zunächst das theoretische Volumen pro Formeleinheit ermitteln und aus diesem dann mit Hilfe der Reaktionsgleichung die Volumenänderung berechnen (da $Z = 2$ enthält die Einheitszelle von HAP zwei Formeleinheiten). Für die Umwandlung von Calcit in HAP ergibt dies folgende Werte: die

theoretischen Volumina pro Formeleinheit für Calcit und HAP sind $V_{\text{Fe,Calcit}} = 61,3 \text{ \AA}^3$ und $V_{\text{Fe,HAP}} = 264,05 \text{ \AA}^3$. Bei einem Umsatz von fünf Formeleinheiten Calcit zu einer Formeleinheit HAP ergibt dies ein Ausgangsvolumen von $306,5 \text{ \AA}^3$ und ein Endvolumen von $264,05 \text{ \AA}^3$. Dies entspricht einer Volumenreduktion von 14%.

Mithilfe von Bildinterpretation an REM-Bildern von Querschnittsproben wurde eine Porosität von etwa 11% bestimmt ("ImageJ" von Wayne Rasband). Die Berechnung zur Volumenreduktion geht allerdings von der Annahme aus, dass sich alle gelösten Calciumionen als HAP wieder abscheiden. Durch die Löslichkeit von HAP bedarf es aber erst einer gewissen Übersättigung an Calciumionen, bevor es zu einer Ausfällung von HAP kommt. Daher wird das tatsächliche Volumen des umgewandelten Hydroxylapatits etwas kleiner sein, als durch die theoretische Volumenreduktion berechnet.

Unter dem REM ist die interkristalline Porosität gut zu erkennen (Abb. 36f). Der neugebildete Hydroxylapatit wächst in länglichen Kristallen von der Oberfläche in das Innere des Calcitkristalls (Abb. 36d), wie auch an anderer Stelle beschrieben (Kasioptas et al., 2008). Die Kristalle erreichen eine Länge von 5 – 15 μm und einen Durchmesser von 1 – 5 μm . Die Ausbildung länglicher HAP Kristalle wurde in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben (Eysel and Roy, 1975; Yoshimura et al., 2004; Kasioptas et al., 2011), wobei festgestellt wurde, dass die Kristalle entlang der c-Achse verlängert sind. Eysel und Roy erhielten dieses Ergebnis bei der Umwandlung von Aragonit in HAP. Sie postulierten, dass es einen direkten kristallographischen Bezug zwischen Muttermineral und pseudomorphem Mineral gibt und es sich um eine topotaktische Reaktion handelt. Dies würde bedeuten, dass der HAP mit einer kristallographischen Orientierung entsprechend der des ursprünglichen Aragonits direkt auf dem Mutterkristall aufwächst. Obwohl Aragonit zum orthorhombischen Kristallsystem gehört und HAP zum hexagonalen, weist das Kristallgitter der beiden Minerale in Blickrichtung [001] eine Ähnlichkeit in der Anordnung der Atome auf, so dass eine topotaktische Reaktion möglich wäre (Eysel and Roy, 1975). Dies gilt ebenso für das Calcitgitter. Allerdings sind bei allen Einkristallproben die HAP Kristalle unabhängig von der kristallographischen Fläche der Proben immer bevorzugt in Richtung der Umwandlung, also senkrecht zur Umwandlungsfront orientiert. Es besteht also kein bevorzugter kristallographischer Zusammenhang zwischen dem Calcitgitter und dem HAP Gitter. Dies stimmt mit experimentellen Erkenntnissen anderer Forschungsgruppen überein, wie beispielsweise Kasioptas et al., die dasselbe Verhalten bei der Umwandlung von carbonatischen Einkristallen beobachteten (Kasioptas et al., 2011). Ebenso wurde bei den biogenen Proben entlang von Poren im Ausgangsmaterial von der Porenoberfläche ins Innere der Probe eine Vorzugsorientierung der gebildeten Phosphatphase gefunden. Dies spricht gegen eine topotaktische Reaktion. Es lässt sich also sagen, dass die HAP-Kristalle unabhängig von der Kristallographie senkrecht zur ehemaligen Oberfläche des Calcits wachsen und damit auch senkrecht zur Umwandlungsfront (Eysel and Roy, 1975; Kasioptas et al., 2011).

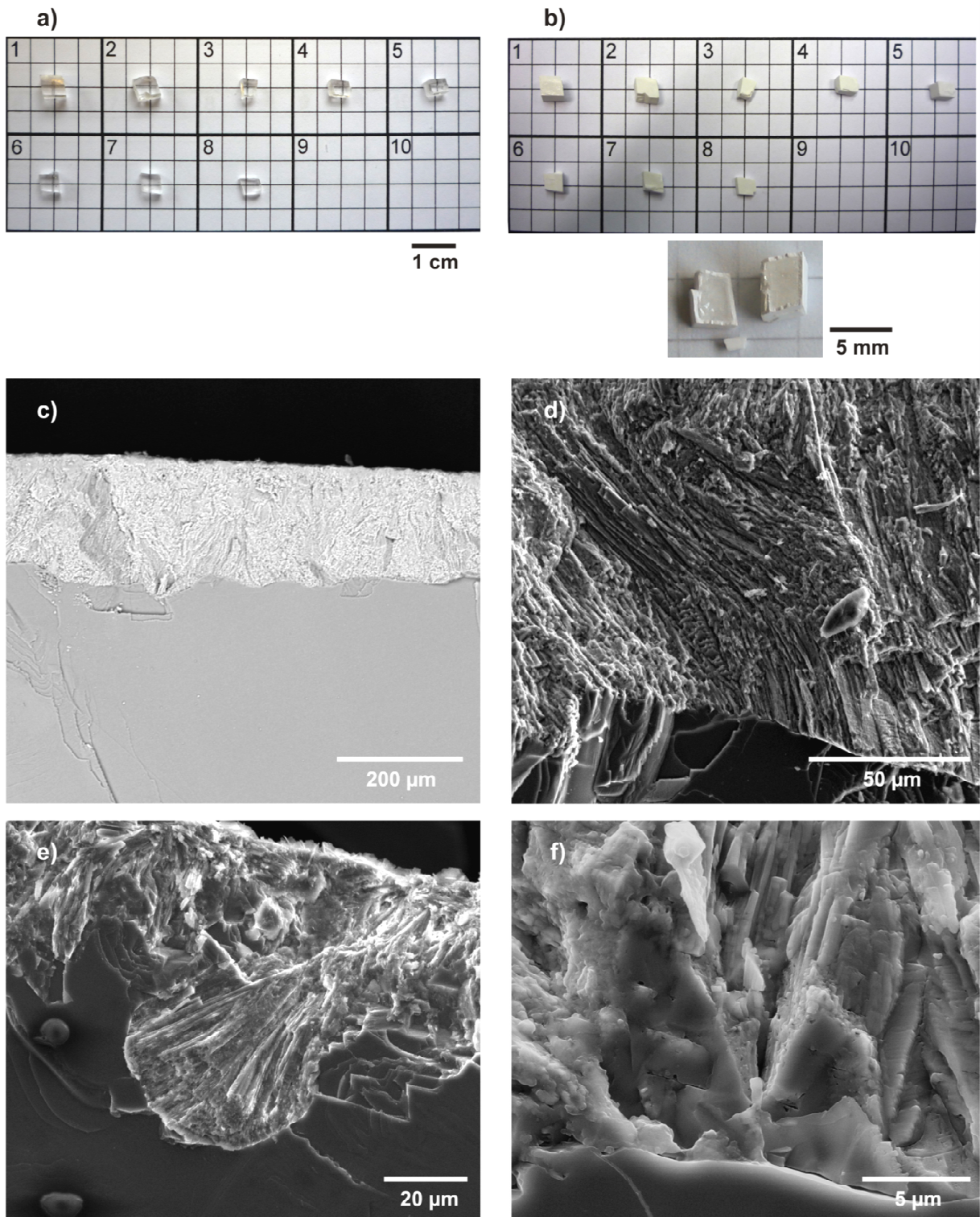


Abb. 36: Spaltrhomboeder von Calcit, wie sie für die Untersuchungen verwendet wurden, vor (a) und nach (b) der Umwandlung. Am Querschnitt ist deutlich der umgewandelte Bereich zu sehen, der durch Poren weiß erscheint. Die Querschnitte wurden mit dem REM untersucht. Die Reaktionsfront zeigt Einbuchtungen (c, d). Durch die höhere mittlere Ordnungszahl von HAP im Vergleich zu Calcit zeigt der umgewandelte Bereich einen höheren Elementkontrast (c, BSE-Bild). Die neugebildeten HAP Kristalle sind länglich und morphologisch überwiegend senkrecht zum Calcit, bzw. zur Reaktionsfront ausgerichtet (d). Dies wird besonders an Einbuchtungen deutlich. Der HAP ist polykristallin und zeigt eine inter- und intrakristalline Porosität (f).

Am Querschnitt wird deutlich, dass die Umwandlungsfront nicht gleichmässig durch den Kristall läuft, sondern mit fortschreitender Reaktion immer unregelmässiger wird. Deutliche Einbuchtungen sind zu sehen, was darauf schließen lässt, dass die Auflösung des Mutterminerals und entsprechend die Umwandlungsreaktion unterschiedlich schnell verläuft (Abb. 36c). Dieses Phänomen ist auch bei anderen experimentellen Pseudomorphosen beobachtet worden. Im Allgemeinen wird es mit Inhomogenitäten (Defekte, Einschlüsse) des Mutterminerals und einer unregelmässigen Auflösung in Verbindung gebracht (Velde, 1988). An den Querschnittsproben ist zu erkennen, dass der HAP immer ungefähr senkrecht zur neuen Oberfläche des Calcits wächst, so dass die Orientierung der länglichen Kristalle in der umgebildeten Phase variiert (Abb. 36e).

Dies alles weist darauf hin, dass bei der Umwandlungsreaktion zunächst das Muttermineral gelöst wird und die neue Phosphatphase im freiwerdenden Raum kristallisiert. Diese Theorie ist inzwischen auch weitgehend anerkannt und wird in vielen Veröffentlichungen vertreten (Putnis et al., 2005; Fernández-Díaz et al., 2009; Xia et al., 2009; Kasiotas et al., 2010).

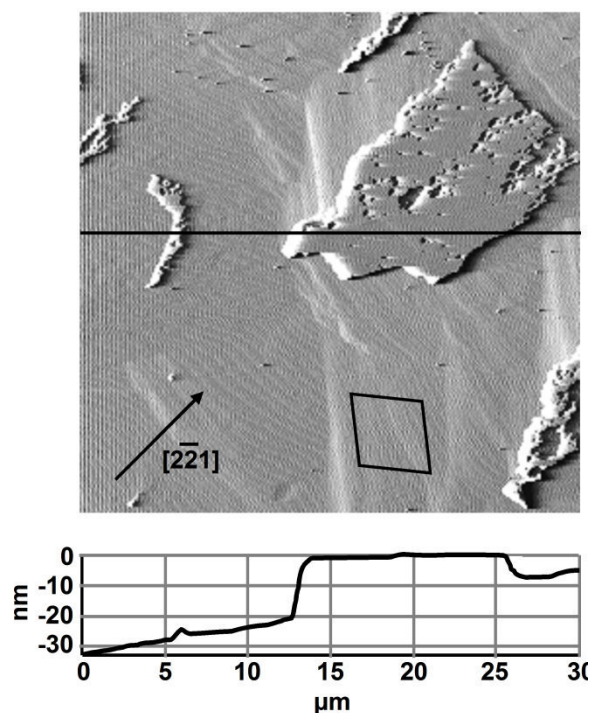


Abb. 37: *In situ* AFM Bild (Errorsignal) einer $\{10\bar{1}4\}$ Calcit Spaltfläche nach 180 min in einer einmolaren Phosphatlösung. Eine neue Phase ist auf der Oberfläche gewachsen mit einer Vorzugsorientierung entlang $[2\bar{2}1]$. Die Schicht ist durchschnittlich 10-20 nm dick.

Eine *in situ*-Untersuchung der Umwandlungsreaktion mithilfe der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) konnte diese Theorie weiter untermauern. Hierzu wurde die frische $\{10\bar{1}4\}$ -Spaltfläche eines Calcit rhomboeders in einer Flüssigzelle mit einmolarer Phosphatlösung unter Raumtemperatur kontinuierlich gerastert. In Abb. 37 ist das Ergebnis nach 180 min zu sehen.

Zunächst entstanden Ätzgruben auf der Oberfläche und nach 90 Minuten entwickelten sich an den Kanten der Ätzgruben erste Kristallkeime. Die Keime wuchsen mit einer anfänglichen Rate von 2,5 nm/sec und zeigten eine bevorzugte Wuchsrichtung entlang $[2\bar{2}1]$. Die neugebildete Phase wuchs im Laufe von 180 Minuten zu Inseln mit dendritischer Ausprägung in $[2\bar{2}1]$ -Richtung und einer Dicke von 10-20 nm. Die Inseln bildeten keine geschlossene Schicht, sondern zeigten eine Porosität, die den Anfang einer auch mit Elektronenmikroskopie beobachteten intrakristallinen Porosität des gebildeten Kristalls darstellen könnte. In der Tat sind an REM-Bildern umgewandelter Proben und besonders an Dünnschliffen mit dem TEM in der umgewandelten Phase Poren innerhalb der Körner festgestellt worden (Abb. 36f, Abb. 38). Die Poren erscheinen im Dünnschliff länglich und sind zwischen 20 und 100 nm im Durchmesser und durchschnittlich 200-300 nm lang. Mit Hilfe von Beugung an einem Korn mit Poren konnte nachgewiesen werden, dass die Poren entlang der c-Achse ausgelängt sind, also in Wuchsrichtung des Kristalls (Abb. 38). Es handelt sich dabei um eine geschlossene Porosität, die nicht zum Transport von Fluid an die Umwandlungsfront beiträgt. Üblicherweise werden Poren durch schnelles Wachstum eingeschlossen.

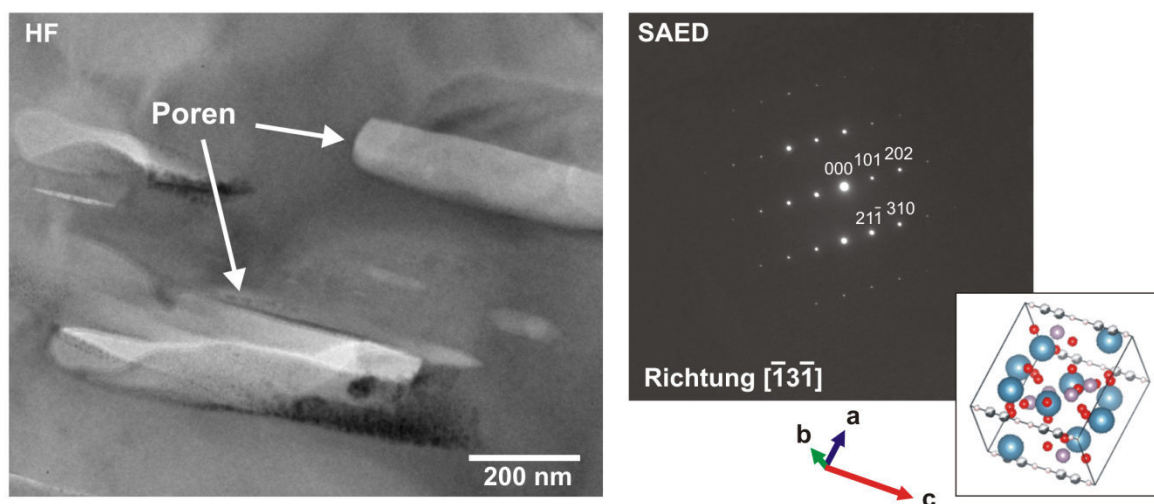


Abb. 38: Hellfeldaufnahme des neugebildeten Hydroxylapatits mit zugehörigem Beugungsbild (SAED). Die intrakristallinen Poren sind in Richtung der c-Achse ausgelängt. In der nebenstehenden Skizze ist die Einheitszelle des HAPs in der entsprechenden Orientierung gezeigt (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Die Umwandelgeschwindigkeit wurde durch Messreihen abgeschätzt. Dafür wurden jeweils zehn Spaltrhomboeder für 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 96 h und 192 h bei 180°C umgewandelt. Die Proben wurden vor der Umwandlung und nach der Umwandlung gewogen. An einer Querschnittsprobe wurde die Schichtdicke an allen vier Kanten mehrfach gemessen und der Mittelwert berechnet. Da die Schichtdicke an den einzelnen Proben teilweise sehr schwankt, liegt die Standardabweichung zwischen 17 und 34 % (Tab. 4). Die Auftragung der gemittelten Schichtdicke gegen die Zeit ist in

Abb. 39 zu sehen. Mittels linearer Regression wurde eine Umwandlungsrate von 1,3 $\mu\text{m}/\text{h}$ für Calcit ermittelt.

Tab. 4: Mittlere Schichtdicke für Calcit, Dolomit und Magnesit mit Angabe der Standardabweichung.

Zeit [h]	Schichtdicke [μm]		
	Calcit	Dolomit	Magnesit
6	32,7 \pm 7,7	-	-
12	79,4 \pm 19,5	4,3 \pm 1,6	-
24	82,6 \pm 28,1	4,6 \pm 1,2	-
48	84,8 \pm 28,4	7,1 \pm 2,0	-
96	93,5 \pm 17,4	10,4 \pm 5,1	-
192	188,5 \pm 32,4	11,8 \pm 3,0	-
504	900 \pm 100	-	-
840	-	26,5 \pm 11,5	30,9 \pm 4,3

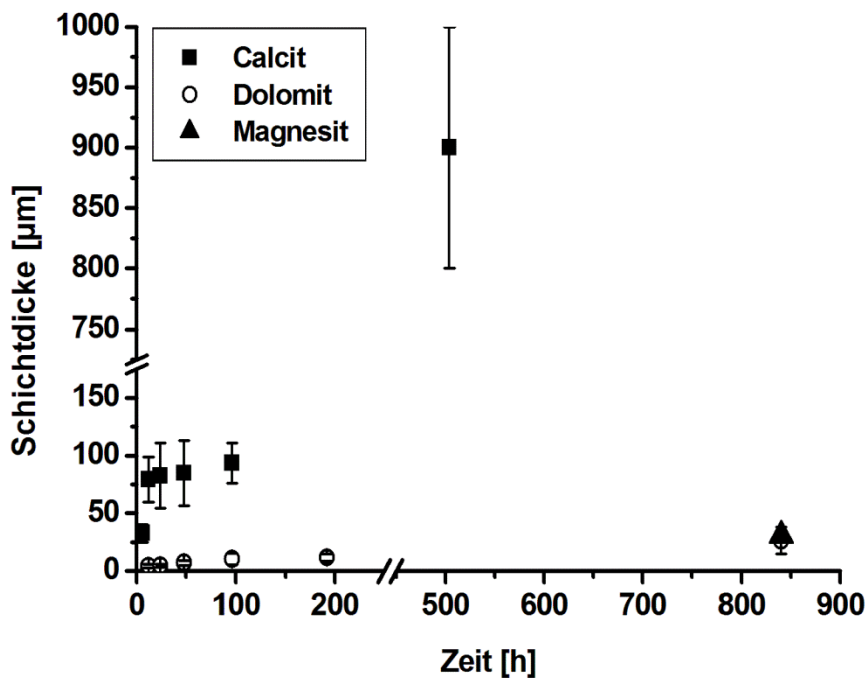


Abb. 39: Die gemittelten Schichtdicken für Calcit, Dolomit und Magnesit aufgetragen gegen die Zeit.

3.2.2 Magnesit

Die hydrothermale Umwandlung von Magnesitkristallen verlief deutlich langsamer als die Umwandlung von Calcit. Die Reaktion ist wesentlich träger und führte bei einer Umwandlungszeit von 2 Wochen noch nicht zur Ausbildung einer Pseudomorphose. Auf den Magnesit-

Spaltrhomboedern wuchsen relativ große, plattige Kristalle, die mit bloßem Auge erkennbar waren. Die Kristalle können eine Größe von bis zu 250 µm erreichen, die meisten weisen jedoch Durchmesser von 50-100 µm auf (Abb. 40a).

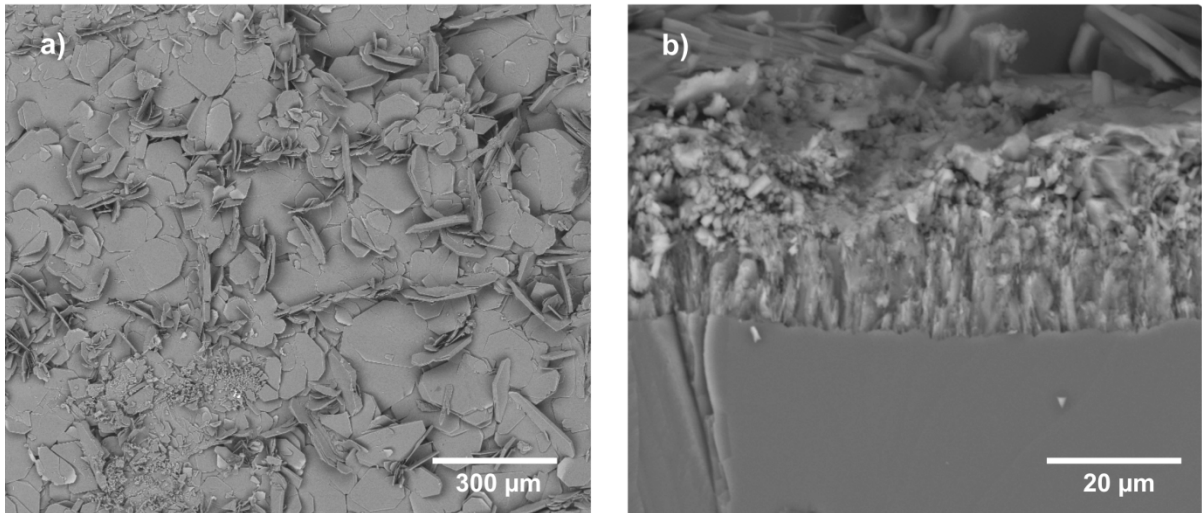


Abb. 40: REM-Bilder von umgewandelten Magnesit Spaltrhomboedern (BSE). Die Oberfläche ist von plattigen Dittmaritkristallen überzogen, die sich jedoch leicht lösen (a). Im Querschnitt an einem 5 Wochen umgewandelten Magnesit ist zu erkennen, dass sich mit der Zeit eine poröse, pseudomorphe Struktur herausbildet (b). Die Kristalle werden kleiner und faserig und wachsen zunehmend morphologisch senkrecht zum Magnesit.

Dieselben Kristalle konnten auch am Boden des Reaktionsgefäßes gefunden werden. Hierbei ist nicht klar, ob sich die Kristalle frei in der Lösung gebildet hatten, oder von der Oberfläche der Magnesitkristalle abgefallen waren. Mit Hilfe der Röntgendiffraktion wurde die neue Phase als Dittmarit, $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, identifiziert (Abb. 41).

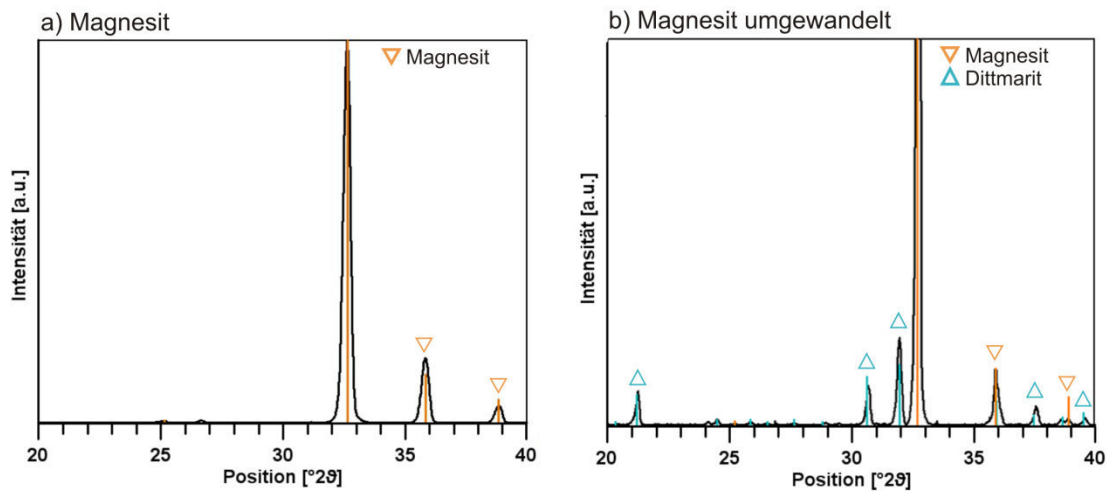


Abb. 41: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Magnesit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Magnesit (b). Bei der Umwandlung von Magnesit (orange) bildet sich Dittmarit (türkis).

Dittmarit kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $Pmn2_1$. Das Kristallgitter zeigt entlang der [010]-Richtung eine Abfolge von Schichten von Magnesiumionen, Phosphattetraedern, Ammoniumtetraedern. Danach wiederholt sich die Schichtung (Abb. 42).

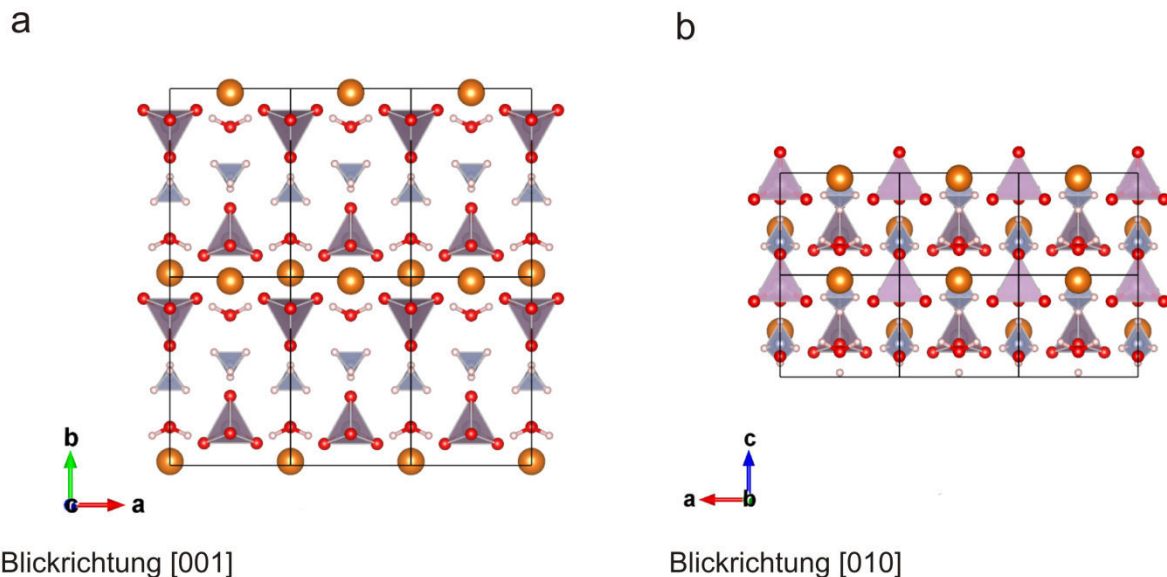


Abb. 42: Die Gitterstruktur von Dittmarit in Blickrichtung [001] (a) und [010] (b). Senkrecht zur b-Achse zeigt Dittmarit eine Schichtstruktur aus Magnesiumionen (orange), Phosphattetraedern (grau) und Ammoniumtetraedern (hellblau); (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Die Gitterparameter von Dittmarit betragen $a = 5,606\text{\AA}$, $b = 8,758\text{\AA}$ und $c = 4,788\text{\AA}$, $Z = 2$ (Anthony et al.). Das Volumen der Elementarzelle beträgt $235,08\text{\AA}^3$. Da sich bei der Umwandlung nur eine Phase bildet, kann man von folgender Umwandlungsreaktion ausgehen:



Es wird deutlich, dass es bei der Umwandlung zur Gasfreisetzung von Ammoniak und Kohlendioxid kommt. Da der Formelumsatz von Magnesit zu Dittmarit eins zu eins beträgt, kann man direkt die theoretischen Volumina pro Formeleinheit vergleichen, also $V_{\text{FE,Magnesit}} = 47,13\text{\AA}^3 \Rightarrow V_{\text{FE,Dittmarit}} = 117,7\text{\AA}^3$. Dies entspricht einem Volumenzuwachs von 153%. Allerdings ist davon auszugehen, dass dieser enorme Volumenzuwachs nicht der Realität entspricht, da bei der Berechnung weder die Löslichkeit von Magnesit noch die von Dittmarit berücksichtigt wurden. Zwar ist die Löslichkeit von Magnesit bekannt, doch von Dittmarit konnte leider keine entsprechenden Werte in der Literatur gefunden werden. Auch eine experimentelle Bestimmung der Löslichkeit bei den experimentellen Bedingungen von 180°C war nicht durchführbar, da Dittmarit nicht in seiner reinen Form hergestellt oder beschafft werden konnte. Die Löslichkeit von Dittmarit führt dazu, dass es zunächst durch Lösung von Magnesit zu einer Übersättigung in Bezug auf Dittmarit kommen muss,

bevor dieser ausfällt. Dabei können zusätzlich Magnesiumionen ins Lösungsreservoir abtransportiert werden und nicht mehr für eine lokale Umwandlungsreaktion zur Verfügung stehen. Die Umwandlung wird also nicht eins zu eins ablaufen, sondern es ist davon auszugehen, dass weniger Magnesiumionen für die Kristallisation von Dittmarit zur Verfügung stehen. Durch den Abtransport von Ionen von der Umwandlungsfront wird freies Volumen geschaffen. Dies ist bei dem enormen theoretischen Volumenzuwachs der Umwandlungsreaktion von Magnesit zu Dittmarit nötig, damit diese Reaktion überhaupt stattfinden kann und Dittmarit in dem freigewordenen Raum kristallisieren kann. Allerdings ist der Volumenzuwachs so stark, dass er auch trotz Verlustes eines gewissen Anteils der Magnesiumionen starken Einfluss auf die Umwandlung nehmen wird.

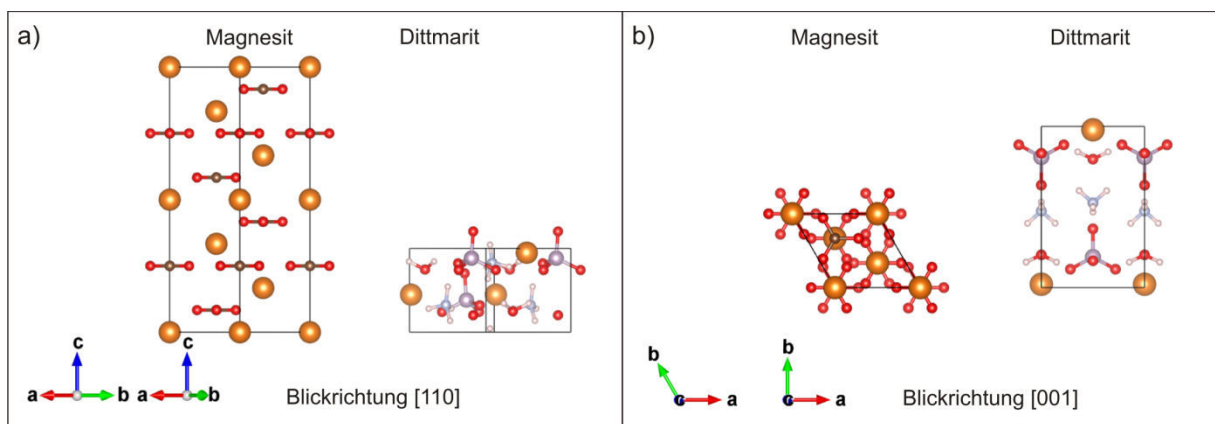


Abb. 43: Vergleich des Magnesitgitters und des Dittmaritgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange dargestellt sind Magnesiumatome, rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff, grau Phosphor und hellblau Stickstoff (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

In Anlehnung an Erkenntnisse von Soudée und Péra (2000) über MgO in Phosphatlösung wurde für die Umwandlung von Magnesit die Theorie aufgestellt, dass sich an der Magnesitoberfläche zunächst Wasserkomplexe bilden, die mit den Ionen in Lösung ein Dittmaritnetzwerk bilden (siehe Abschnitt 4. Diskussion und Ausblick). Die Anwesenheit von Wasserkomplexen ($\text{Mg}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$) auf der Magnesitoberfläche wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) überprüft. Dafür wurde die Oberfläche einer frischen $\{10\bar{1}4\}$ -Spaltfläche von Magnesit als Referenzprobe untersucht und mit der Oberfläche einer Probe, die für 1h bei 180° in Phosphatlösung behandelt wurde, verglichen. Allerdings wurde bereits bei der Referenzprobe eine Schulter bei 49,5 eV gefunden, die für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stehen kann. Zudem besteht die Möglichkeit, dass eventuelle Komplexe beim Evakuieren der Probe verloren gingen. In Untersuchungen von Moon *et al.* an MgO-Oberflächen wurde ein Peak bei etwa 31 eV $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugeschrieben (Moon et al., 2007). Bei der behandelten Magnesitoberfläche wurde eine Schulter an selber Stelle gefunden, die eventuell $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugeordnet werden kann. Die Anwesenheit von Wasserkomplexen konnte aber nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Bei der einstündig behandelten Probe taucht ein Peak bei 402 eV auf, der mit Ammoniumsalzen in Verbindung gebracht

werden kann (Abb. 44). Der Peak bei 531 eV im Sauerstoff 1s Spektrum steht für das Carbonat. Aber auch Phosphate führen zu einem Peak bei 530-535 eV. Die Änderung der Intensität in diesem Bereich bei der behandelten Probe könnte auf die Entwicklung eines Phosphats hindeuten. Die Anwesenheit eines Phosphats wird durch einen Peak bei 134 eV unterstützt. Es kann also zumindest gesagt werden, dass sich bereits nach einer Stunde Umwandlungszeit Spuren von Phosphat und Ammonium auf der Oberfläche befinden.

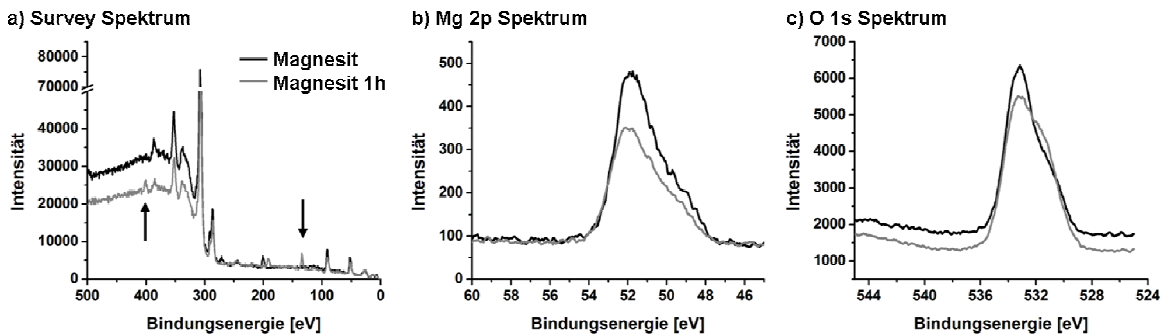


Abb. 44: Ergebnisse der XPS-Messungen an einer unbehandelten $\{10\bar{1}4\}$ Spaltfläche von Magnesit und einer, die für 1h bei 180°C in Phosphatlösung behandelt wurde. a) Bei der einstündig behandelten Probe (Magnesit 1h) taucht bei 134 eV ein Peak auf, der mit Phosphat in Verbindung gebracht werden kann (Pfeil). Der Peak bei 402 eV kann für Ammoniumsalze stehen (Pfeil). b) Der Peak bei 52 eV wird mit MgCO_3 korreliert, die Schulter bei 49,5 eV kann für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stehen. c) Die Schulter bei 532 eV kann sowohl für Carbonat als auch für Phosphat stehen, sie ist bei Magnesit 1h deutlicher ausgebildet.

Es wurden wie bei den übrigen Carbonaten zeitabhängige Messreihen durchgeführt, um die Umwandlungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Es konnte jedoch an den Querschnitten keine Schichtdicke bestimmt werden. Zum einen war es anhand der REM Bilder nur schwer möglich, die Grenzfläche zwischen Magnesit und Dittmarit zu finden, da sich der umgewandelte Bereich weder vom Elementkontrast noch von der Oberflächenrauigkeit merklich vom Mutterkristall unterschied. Zusätzlich fielen die Dittmaritkristalle leicht von der Oberfläche ab, so dass nicht klar war, ob die ursprüngliche Oberfläche erhalten war. Bis zu einer Umwandlungszeit von 192 h konnte kein Unterschied im Gefüge der Proben festgestellt werden. Eine pseudomorphe Struktur entwickelte sich erst bei einer Umwandlungszeit von 840 h (fünf Wochen). Hier war eine umgewandelte Schicht mit einer durchschnittlichen Dicke von 31 μm zu sehen. Das Gefüge des Dittmarit ändert sich im Verlauf der Reaktion und die Kristalle werden zum Inneren hin immer feinkörniger (Abb. 40b). Auch ist die Ausbildung einer Porosität zu erkennen. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, dass die Ausbildung einer Porosität essentiell für die Bildung einer Pseudomorphose ist. Im Falle der Umwandlungsreaktion von Magnesit zu Dittmarit muss aufgrund des großen theoretischen Volumenzuwachses mehr Magnesit gelöst werden, als Dittmarit kristallisiert. Damit die Reaktion weiterläuft kann nur so viel Dittmarit kristallisieren, wie Raum (inklusive Porenraum) zur Verfügung steht, die übrigen Ionen werden abtransportiert.

3.2.3 Dolomit

Dolomit ist ein Doppelsalz mit einem Ca:Mg Verhältnis von 1:1 und in der Tat zeigt er bei der Umwandlung Charakteristika der Calcitumwandlung und der Magnesitumwandlung. Es bildet sich eine pseudomorphe Struktur aus und die äußeren Abmessungen der Spaltrhomboeder ändern sich nicht. Die Analyse von Pulverproben des umgewandelten Dolomits ergab jedoch die Anwesenheit von zwei Phosphatphasen, Whitlockit ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$) und Dittmarit (Abb. 45).

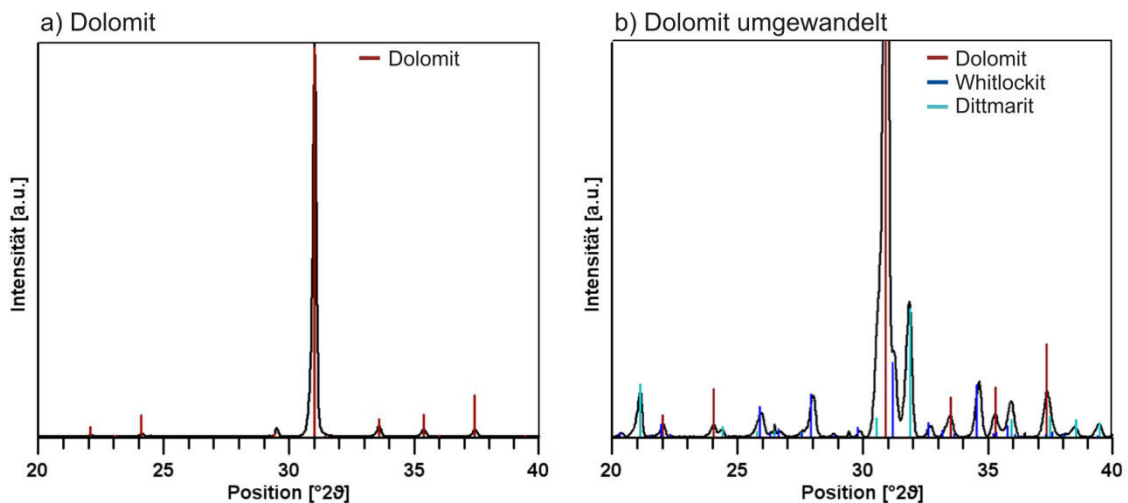
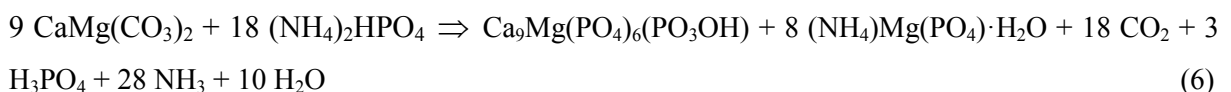


Abb. 45: Röntgendiffraktogramme eines Dolomit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Dolomit (b). Bei der Umwandlung des Dolomits (braun) bilden sich zwei Phasen, Whitlockit (blau) und Dittmarit (türkis).

Bei der Umwandlung von Dolomit in Whitlockit und Dittmarit trifft man auf ähnliche Probleme. Whitlockit ist trigonal und kristallisiert in der Raumgruppe $R3c$. Die Gitterparameter sind $a = 10,33 \text{ \AA}$ und $c = 37,103 \text{ \AA}$, $Z = 6$. (Gopal et al., 1974). Das Volumen der Elementarzelle beträgt $3428,77 \text{ \AA}^3$. Für die Umwandlung kann man folgende Gleichung aufstellen:



Das Volumen der Elementarzelle von Whitlockit ist erheblich größer als das von Dolomit und Dittmarit (Abb. 46). Allerdings enthält sie auch sechs Formeleinheiten, die an sich schon jeweils neun Calciumatome enthalten. Die theoretischen Volumina der bei der Umwandlung von Dolomit involvierten Phasen sind: $V_{\text{FE,Dolomit}} = 107,08 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{FE,Whitlockit}} = 571,46 \text{ \AA}^3$ und $V_{\text{FE,Dittmarit}} = 117,7 \text{ \AA}^3$. Mit der obigen Reaktionsgleichung ergibt sich somit ein Volumenzuwachs von 57%. Wie bei den Annahmen für Calcit und Magnesit ist auch hier der Verlust von Calcium- und Magnesiumionen durch die Löslichkeiten der Minerale nicht mit einbezogen.

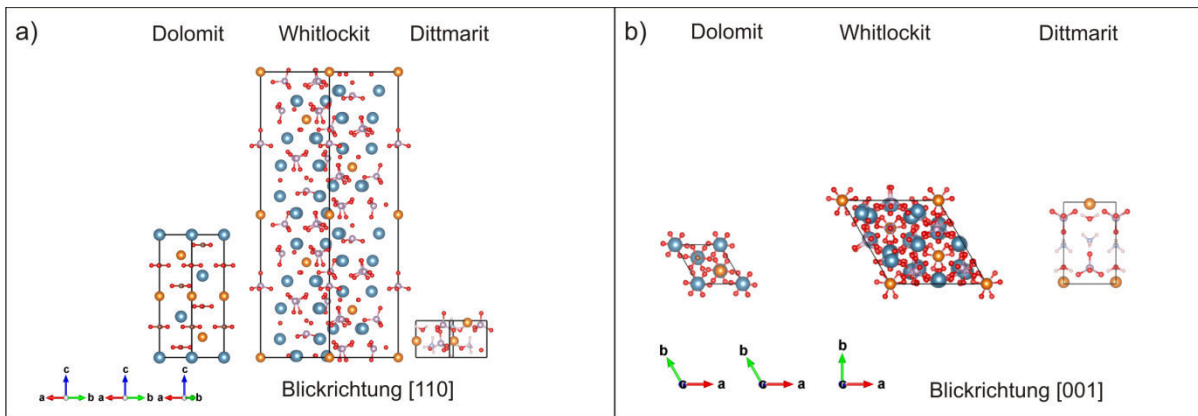


Abb. 46: Vergleich des Dolomitgitters mit dem Whitlockit- sowie dem Dittmaritgitter in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau dargestellt sind Calciumatome, orange Magnesiumatome, rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff, grau Phosphor und hellblau Stickstoff (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).

Die beiden Phasen haben einen deutlich unterschiedlichen Habitus. Eine Phase kristallisiert als Plättchen, die vor allem an der Oberfläche einen Durchmesser von über hundert Mikrometer erreichen können und mit bloßem Auge erkennbar sind. Mithilfe der Ramanspektroskopie und der Elektronenbeugung am TEM wurde diese Phase als Dittmarit identifiziert (Abb. 47). Häufig wächst er an der Oberfläche rosettenartig. Die Kristalle sind durchschnittlich um die 100 μm im Durchmesser, wobei einzelne Kristalle auch eine Größe von 400 μm erreichen können. Die zweite Phase zeigt feinkörnige, kugelige Aggregate. Sie wurde mit Raman und Elektronenbeugung als Whitlockit identifiziert (Abb. 47). Deutliche Übereinstimmungen zeigen sich dabei in den Banden bei 407 cm^{-1} (ν_2 Biegeschwingung des Phosphats), 923 cm^{-1} und den Hauptbanden zwischen 950 - 975 cm^{-1} , die durch die symmetrischen Streckschwingung des Phosphats hervorgerufen werden. Bei den Messungen am umgewandelten Whitlockit kann dabei auch eine deutliche Aufspaltung zum Duplet beobachtet werden (Abb. 47). Dies wurde auch von Jolliff et al. an natürlichen Whitlockiten beobachtet (Jolliff et al., 1996).

Untersuchungen mit REM und TEM in verschiedenen Stadien der Kristallisation lassen darauf schließen, dass sich zunächst rundliche beziehungsweise pseudohexagonale, flache Kristallite bilden, die sich durchdringen und zu kugeligen Aggregaten werden. Die Aggregate erreichen einen Durchmesser von 3-5 μm . Die kugeligen Aggregate bedecken bei fortgeschrittener Reaktion nahezu die ganze Oberfläche, durchbrochen von Dittmaritkristallen, die relativ flach aus der Oberfläche herauswachsen (Abb. 47).

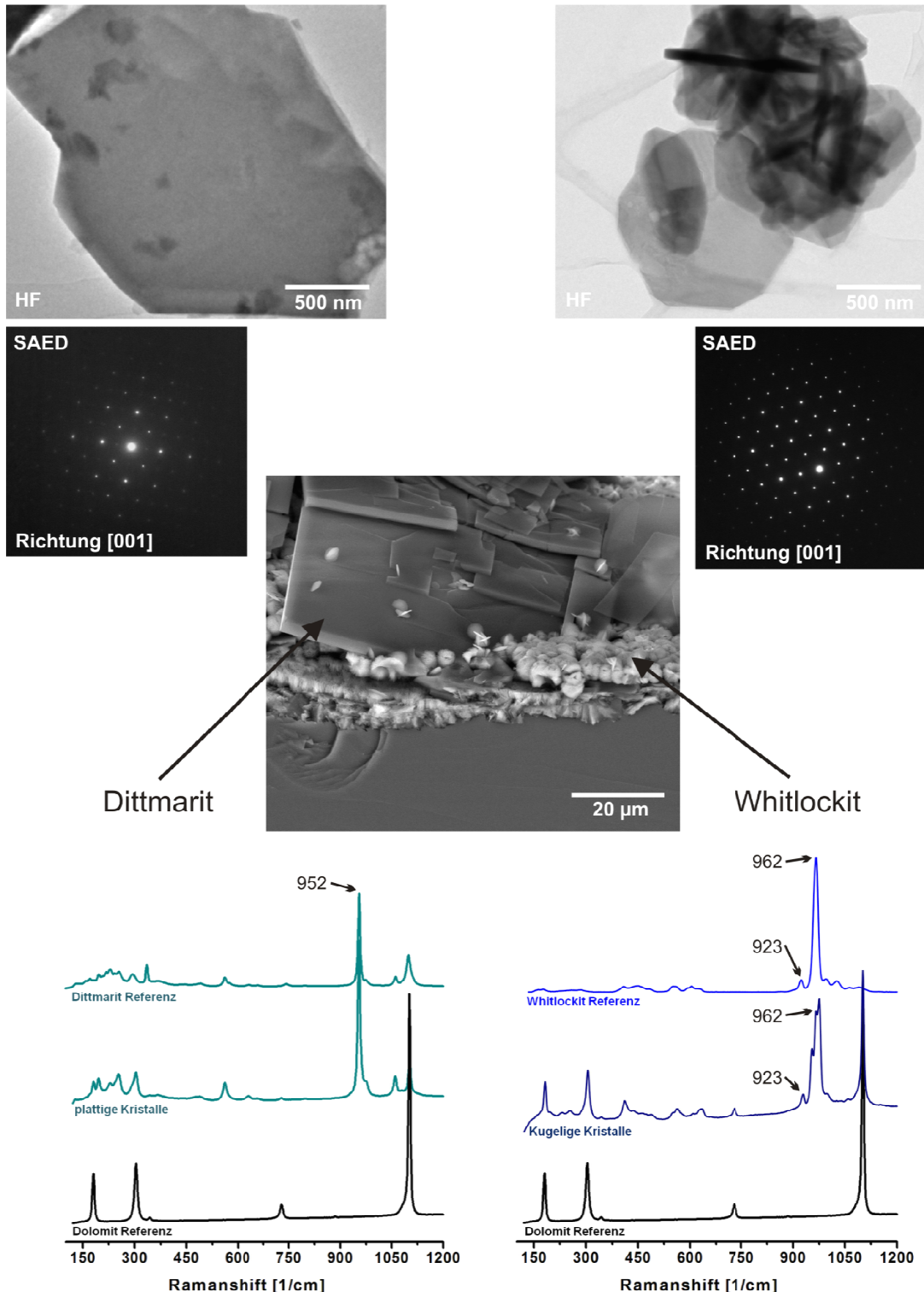


Abb. 47: Bei der Umwandlung von Dolomit bilden sich zwei Phasen, die an der Oberfläche eine unterschiedliche Ausprägung haben. Die plattigen Kristalle wurden mit Ramanspektroskopie als Dittmarit identifiziert, wobei eine Messung von Dittmarit auf umgewandeltem Magnesit als Referenz diente. Auch anhand von TEM-Beugungsbildern wurden die plattigen Kristalle als Dittmarit identifiziert. Die kugeligen Aggregate wurden mit Ramanspektroskopie als Whitlockit identifiziert, hier diente ein Spektrum aus der Datenbank RRUFF als Referenz. TEM-Beugungsbilder der einzelnen Kristalle der kugeligen Aggregate stimmten mit Whitlockit überein.

Die Reaktion ist deutlich langsamer als bei Calcit. Auch hier wurden systematische Untersuchungen zur Schichtdicke durchgeführt, und jeweils 10 Spaltrhomboeder für 12 h, 24 h, 48 h, 96 h und 192 h umgewandelt. Es wurden auch Proben für 3 h und 6 h umgewandelt, hier hatte sich jedoch noch keine durchgehende Schicht entwickelt, deren Dicke man hätte messen können. Die Schichtdicke an allen vier Flächen wurde an Querschnitten bestimmt. Bis zu 96 h Umwandlungszeit bleibt die Schichtdicke im Schnitt unter 10 μm (Abb. 39). Aufgrund der Irregularität der Reaktionsfront ist auch hier die Standardabweichung relativ groß und liegt zwischen 25 und 48 % (Tab. 4). Wie beim Calcit zeigt die Reaktionsfront deutliche Einbuchtungen. Dies steht im Zusammenhang mit Inhomogenitäten und Defekten wie Mikrorissen und kleinen Hohlräumen im Muttermineral, die zu einer unregelmässigen Auflösung führen (Velde, 1988; Busenberg and Plummer, 1989).

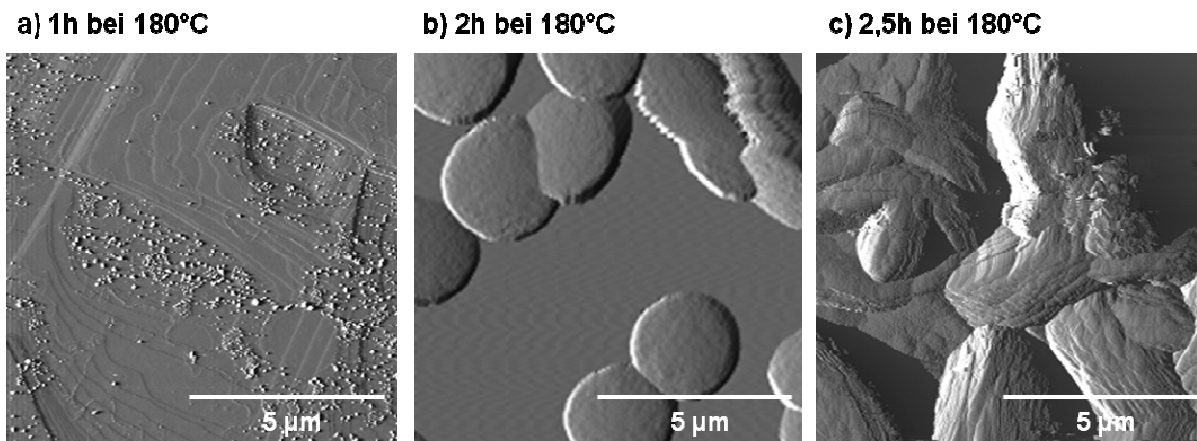


Abb. 48: AFM Bilder (error-signal) von Spaltoberflächen von Dolomit nach 1h (a), 2h (b) und 2,5h (c) in Phosphatlösung bei 180°C. Zunächst bilden sich Keime vor allem an Ätzgruben (a). Diese Keime wachsen zu rundlichen Plättchen und später zu Aggregaten (b, c).

Wie beim Calcit sollten hier AFM-Untersuchungen der ersten Stadien von Auflösung und Wiederausfällung durchgeführt werden. Dafür wurde ein Dolomit-Spaltrhomboeder mit einer frischen $\{10\bar{1}4\}$ -Spaltfläche in einer Flüssigzelle in einmolarer Ammoniumphosphatlösung mit dem AFM untersucht. Es konnten jedoch auch nach einem Tag in der Lösung bei Raumtemperatur keine Keime an der Oberfläche gefunden werden. Auch ein Heizen der Flüssigzelle auf 60°C führte nicht zu einer beobachtbaren Auflösung oder Kristallisation. Daher wurden Dolomitproben für die Untersuchung 1 h, 1,5 h, 2 h und 2,5 h im Autoklaven bei 180°C umgewandelt. Da die Autoklaven selbst und vor allem die Teflon Innengefäße jedoch erst auf Temperatur gebracht werden mussten, war es kaum möglich sicherzustellen, dass die Proben tatsächlich exakt die vorgegebene Zeit bei 180°C in der Phosphatlösung waren. Zusätzlich zur Aufheizzeit musste der Autoklav eine Stunde abkühlen, bevor die Proben entnommen werden konnten. Dadurch waren die Proben in jedem Fall länger als die vorgegebene Zeit in Kontakt mit der Lösung. Gerade bei diesen kurzen Umwandlungszeiten ergibt sich

dadurch eine recht große Zeitungenauigkeit. Erschwerend kommt hinzu, dass es sich bei den Proben um natürliche Kristalle handelt, die sich durch kleine, wuchsbedingte Inhomogenitäten immer leicht unterschiedlich verhalten. Dies führte dazu, dass die Umwandlung bei vermeintlich gleich lang umgewandelten Proben teilweise unterschiedlich weit fortgeschritten war. Die 1 h, 2 h und 2,5 h lang umgewandelten Proben wurden mittels AFM an der Luft untersucht. Zusätzlich wurden alle Proben unter dem REM dokumentiert und mit EDX analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 49 zu sehen.

Zunächst bilden sich Ätzgruben im Dolomit. Bevorzugt an Kanten, beispielsweise an Ätzgruben, bilden sich erste Kristallisationskeime (Abb. 48a, Abb. 49a). Unter dem REM wurden größer gewachsene Kristalle (bis 10 μm) auf dem eine Stunde umgewandelten Dolomit mit EDX untersucht. Die Elementgehalte legen nahe, dass es sich bereits sowohl um Whitlockit als auch um Dittmarit handelt. Die Kristalle unterscheiden sich sowohl im Rückstreukontrast als auch in der Form, was die Vermutung unterstützt. Mit dem AFM ist deutlich zu sehen, dass eine Phase zunächst als runde Plättchen kristallisiert, die sich gegenseitig durchwachsen (Abb. 48b, c). Auch auf REM Bildern sind diese rundlichen Kristalle zu finden (Abb. 49b). Auf dem 2 h und 2,5 h umgewandelten Dolomit haben sich bereits viele kugelige Aggregate gebildet (Abb. 49d, e). Es gibt jedoch auch Bereiche auf den Proben, in denen erst einfach oder doppelt durchwachsene Kristalle zu sehen sind (Abb. 49c). Der Whitlockit kristallisiert also zunächst als runde, beziehungsweise pseudohexagonale Kristalle, die durch Verzwilligung, beziehungsweise Durchwachsung zu kugeligen Aggregaten wachsen.

Während der Whitlockit offensichtlich nach einer bevorzugten Keimbildung an Kanten nahezu gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche wächst, ist der Dittmarit hauptsächlich an Kanten zu finden. Auf der eine Stunde umgewandelten Probe sind die Kristalle, die mittels EDX dem Dittmarit zugeordnet wurden, etwas kleiner beziehungsweise gleich groß wie die dem Whitlockit zugeordneten Kristalle. Auf der zwei Stunden umgewandelten Probe sind die Dittmaritkristalle bereits im Schnitt 50 μm groß, während die Whitlockitaggregate durchschnittlich 5 μm im Durchmesser messen (Abb. 49f). Die Dittmaritkristalle bilden auf der freien Fläche häufig rosettenartige Verwachsungen. Der Abstand der einzelnen Rosetten beträgt auf der zwei Stunden umgewandelten Probe mehrere hundert Mikrometer (Abb. 49e). Es ist zu sehen, dass die Dittmaritkristalle über die bereits vorhandenen Whitlockitaggregate wächst, beziehungsweise diese einschließt (Abb. 49f, Abb. 50c).

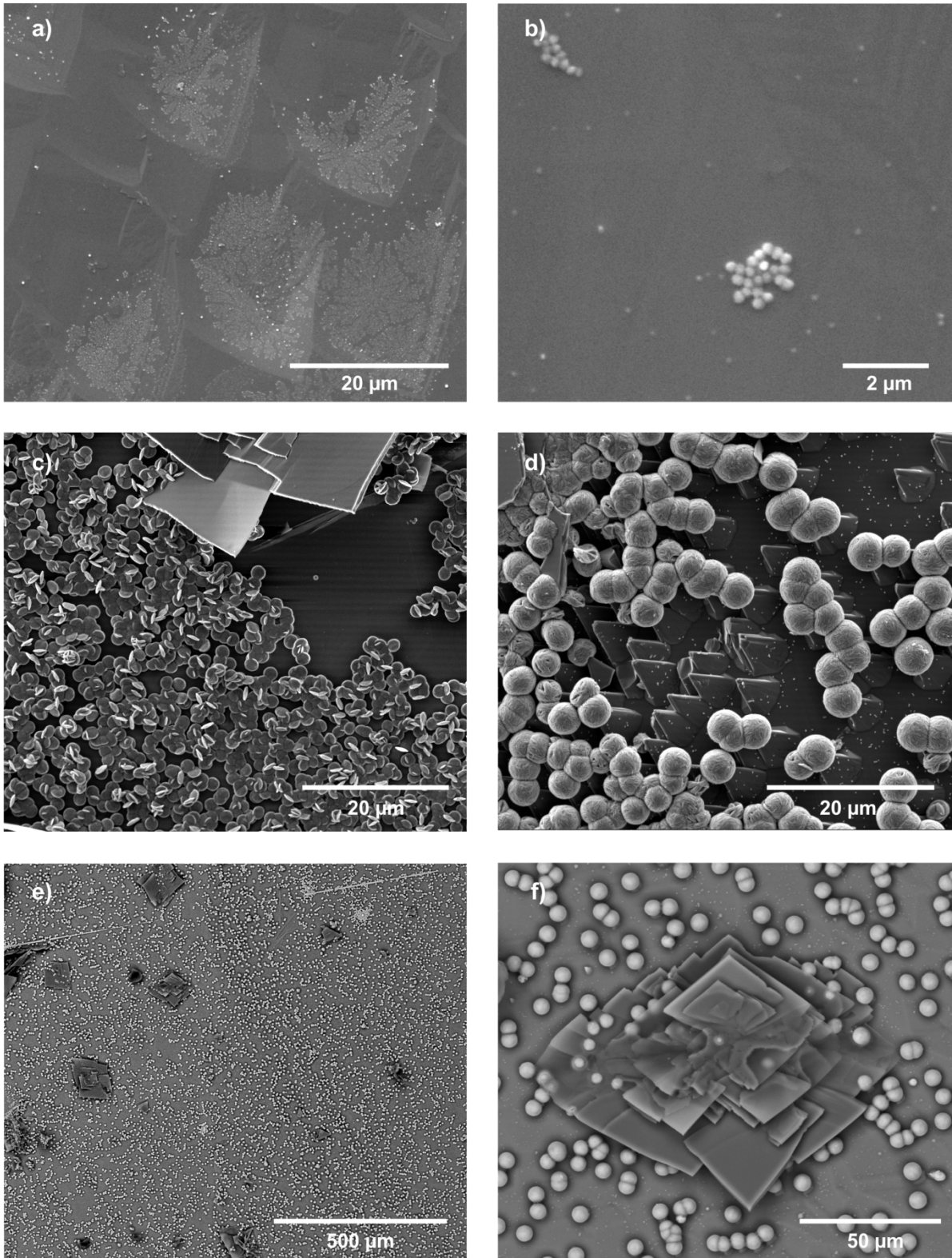


Abb. 49: REM-Bilder der Oberfläche von Dolomit in frühen Stadien der Umwandlung. Zunächst bilden sich Ätzgruben und Keime (a). Man kann recht früh zwei Phasen unterscheiden. Eine Phase bildet rundliche Kristalle (b), die sich beim Wachsen durchdringen (c) und zu kugeligen Aggregaten werden (d), die als Whitlockit identifiziert wurden. Während Whitlockit die Oberfläche gleichmäßig bedeckt, wächst Dittmarit zunächst mit großem Abstand als plattige Kristalle, häufig in Rosettenform (e). Die Dittmaritkristalle schließen beim Wachstum häufig Whitlockit-Aggregate ein (f).

Der Dolomit wird mit fortschreitender Umwandlung weiter gelöst. Unter den bereits gebildeten Kristallen, sowohl Whitlockit als auch Dittmarit, ist der Dolomit jedoch etwas vor der Auflösung geschützt. An einigen Stellen ist zu sehen, dass der Dolomit unter den Whitlockitkugeln stehen bleibt (Abb. 49d). An Querschnittsflächen länger umgewandelter Proben (24 h und 48 h) wird deutlich, dass auch unter den Dittmaritrosetten die Auflösung verzögert ist, was zu unregelmäßigen Form der Umwandlungsfront beiträgt (Abb. 50b).

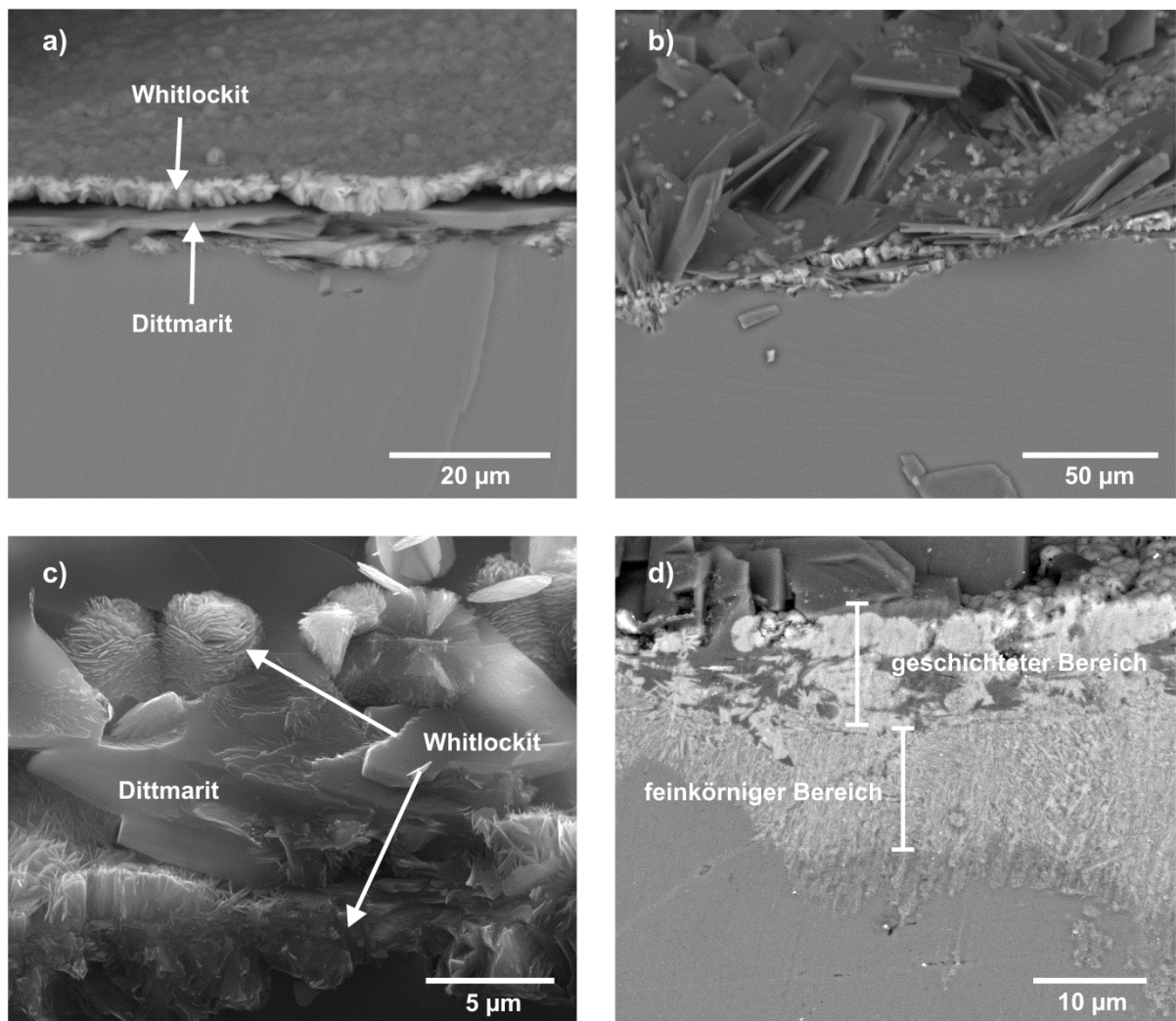


Abb. 50: Mit fortschreitender Umwandlung bilden die zwei Phasen Whitlockit (hellgrau) und Dittmarit (dunkelgrau) eine geschichtete Struktur aus (a, 48h umgewandelt). Die Umwandlungsfront ist unregelmäßig; häufig ist zu beobachten, dass die Umwandlung unter flachliegenden Dittmaritrosetten weniger weit fortgeschritten ist (b). Die Whitlockit-Aggregate bestehen aus feinen Plättchen und werden oft von Dittmarit eingeschlossen (c). Bei langen Umwandlungszeiten bildet sich ein feinkörniges Gefüge aus, in dem die beiden Phasen dicht vermengt sind (d, 840h). (REM Bilder, a, b, d BSE)

An den Querschnittsflächen der lange umgewandelten Proben (24 h bis 192 h) wird auch eine auffällig geschichtete Abfolge der beiden Phosphatphasen vor allem im Bereich der Oberfläche sichtbar (Abb. 50a). Zum Zentrum des Mutterkristalls hin wird das Gefüge deutlich feinkörniger. Die beiden Phosphatphasen liegen immer noch in einer Wechselfolge vor, allerdings herrscht eine stärkere Durchmischung vor und eine durchgehende Schichtung wie an der Oberfläche ist nicht mehr zu erkennen (Abb. 50d). Die Korngröße sinkt auf unter einen Mikrometer für Whitlockit und 1-2 μm für Dittmarit. Der Whitlockit zeigt nur noch selten deutlich kugelige Aggregate, sondern kommt als feines Gemenge vor, das von eher plattigen Dittmaritkristallen durchbrochen wird. Mit fortschreitender Reaktion wird das Gefüge auch sicherlich aufgrund von sterischer Hinderung immer feiner, da die Kristalle an der Reaktionsfront nur noch in Hohlräumen von gelöstem Dolomit wachsen können und nicht mehr frei in die Lösung.

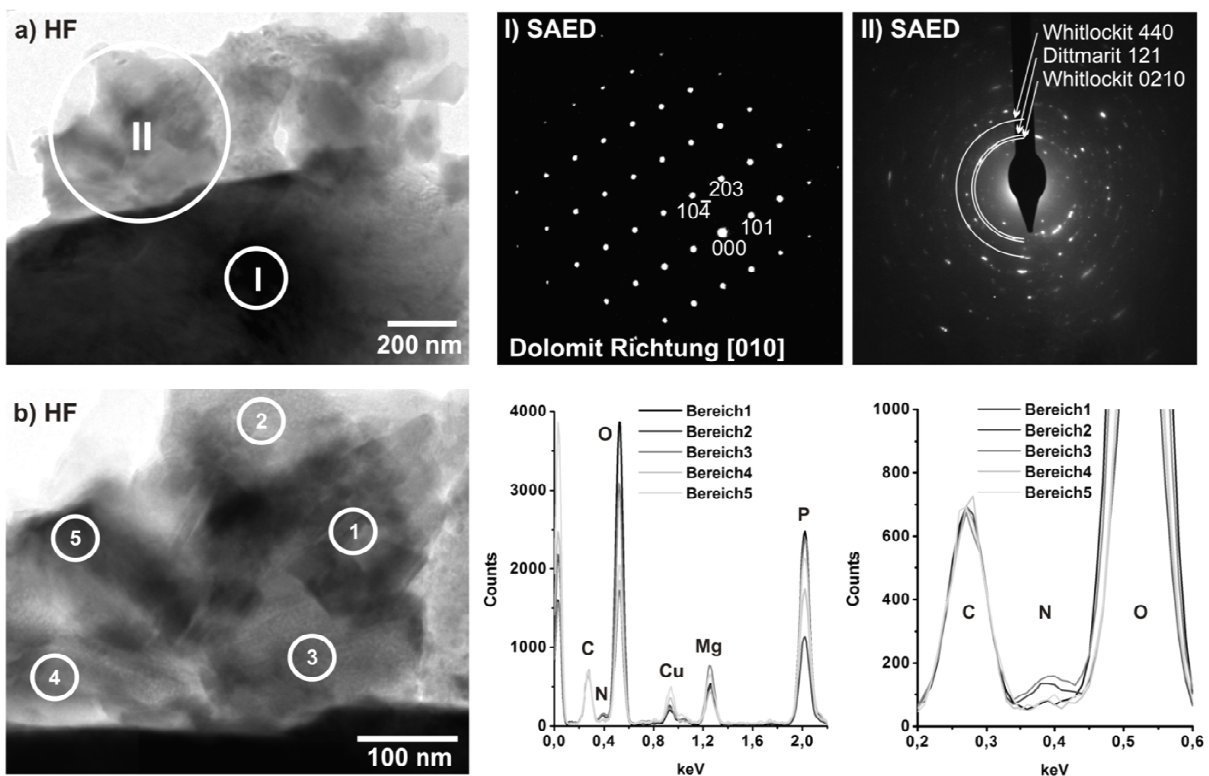


Abb. 51: TEM Hellfeldaufnahmen mit zugehörigen Beugungsbildern und EDX-Spektren einer Pulverprobe eines neun Wochen umgewandelten Dolomits. Im Kontakt mit Dolomit (I SAED) ist ein feinkörniges Gefüge zu sehen (a). An einem Ringbeugungsbild des Bereichs konnten sowohl Whitlockit als auch Dittmarit identifiziert werden (II SAED). Eine der Phasen weist eine faserige bzw. plättchenartige Struktur auf, während die zweite einen körnigen Kontrast zeigt. Letztere ist nicht strahlstabil und amorphisiert rasch, wie es bei Dittmarit oft beobachtet wird. In EDX-Spektren dieser Phase konnte Stickstoff gefunden werden, was die Identifikation als Dittmarit untermauert (b).

Das Gefüge ist sehr dicht, eine deutliche Porosität wie bei den anderen Pseudomorphosen ist unter dem REM nicht zu erkennen. Mit Hilfe des TEM wurde das Gefüge im feinkörnigen Bereich untersucht. Dafür wurden Pulverproben eines neun Wochen lang umgewandelten Dolomits

angefertigt. An einigen Stellen konnten die Phosphatphasen in Kontakt mit Dolomit gefunden werden, also Bruchstücke aus dem Bereich der Reaktionsfront. Ringbeugungsbilder bestätigen die Anwesenheit von Whitlockit und Dittmarit (Abb. 51a). In Hellfeldaufnahmen kann man zwei Phasen unterscheiden: eine Phase zeigt eine feinkörnige, faserige Struktur, die andere zeigt einen helleren, körnigen Kontrast (siehe Abb. 51b). Auffällig war die Instabilität letzterer Phase unter dem Elektronenstrahl. Bereits nach einigen Minuten war eine völlige Amorphisierung der Phase eingetreten. Bei Untersuchungen von Dittmarit mittels Elektronenmikroskopie wurde dieses Phänomen regelmässig beobachtet. Das lässt darauf schließen, dass es sich bei der Phase mit dem helleren, körnigen Kontrast um Dittmarit handelt. In EDX-Spektren dieser Phase wurden geringe Anteile von Stickstoff gefunden, was in der ersten, feinkörnigen Phase nicht beobachtet wurde (Abb. 51b). Bei der ersten Phase handelt es sich demnach um Whitlockit, während die zweite Phase Dittmarit zugeordnet werden kann. Die beiden Phasen kommen dicht miteinander verwachsen vor. Während im Bereich der geschichteten Abfolge noch genug Raum zwischen den Whitlockitaggregaten und den Dittmaritplättchen für einen Flüssigkeitstransport zur Reaktionsfront vorhanden ist, ist das feinkörnige Gefüge so dicht, dass der Transport von Fluid deutlich erschwert wird (siehe auch Abschnitt 4).

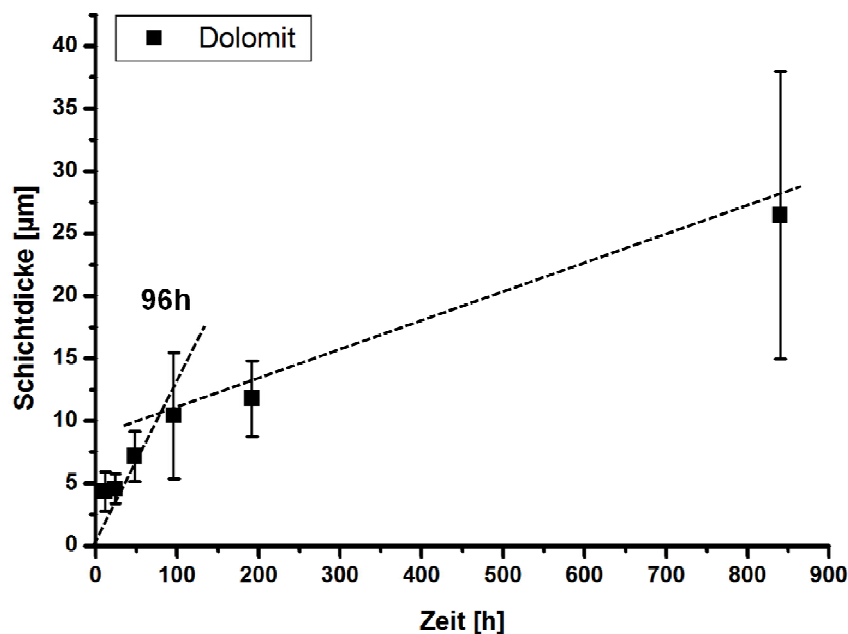


Abb. 52: Auftragung der gemessenen Schichtdicke gegen die Zeit für Dolomit. Es ist eine deutliche Verringerung der Umwandlungsrate ab einer Umwandlungszeit von etwa 100 h zu erkennen.

Der direkte Einfluss des neugebildeten Gefüges auf die Umwandlungsgeschwindigkeit wird deutlich, wenn man die gemessene Schichtdicke gegen die Zeit aufträgt. Solange sich ein deutlich geschichtetes Gefüge ausbildet (bis 96 h), kann die Umwandlungsgeschwindigkeit mittels linearer Regression auf

0,16 $\mu\text{m/h}$ bestimmt werden. Mit Ausbildung des feinkörnigen Gefüges sinkt die Umwandlungsgeschwindigkeit auf 0,02 $\mu\text{m/h}$ (Abb. 52). Letztendlich scheint die Umwandlung völlig zum Erliegen zu kommen. Auch nach 9 Wochen Umwandlungszeit konnte kein Fortschreiten der Reaktion mehr festgestellt werden. Die fehlende Ausbildung einer Porosität ist ein deutliches Hindernis bei der Bildung einer Pseudomorphose.

3.2.4 Witherit

Die hydrothermale Umwandlung von Witheritbruchstücken führte zur Ausbildung einer typischen pseudomorphen Struktur. Wie bei den anderen Mineralen änderte sich die äußere Abmessung der Ausgangskristalle nicht. Eine Phasenbestimmung an Pulverproben mit XRD ergab auch hier die Bildung zweier Phasen, Bariumphosphat, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, und Bariumhydrogenphosphat, BaHPO_4 (Abb. 53). Daraus lässt sich folgende Reaktionsgleichung ableiten:



Bei der Untersuchung von Spaltproben mittels REM konnten jedoch in der umgewandelten Schicht keine Phasen unterschieden werden. Allerdings zeigten die Proben an der Oberfläche ein freies Kristallwachstum, wie es auch bei den meisten anderen Proben (vergleiche Calcit, Seeigel) gefunden wurde. Dabei könnte es sich um eine sekundäre Kristallisation von Bariumhydrogenphosphat handeln (Abb. 54d).

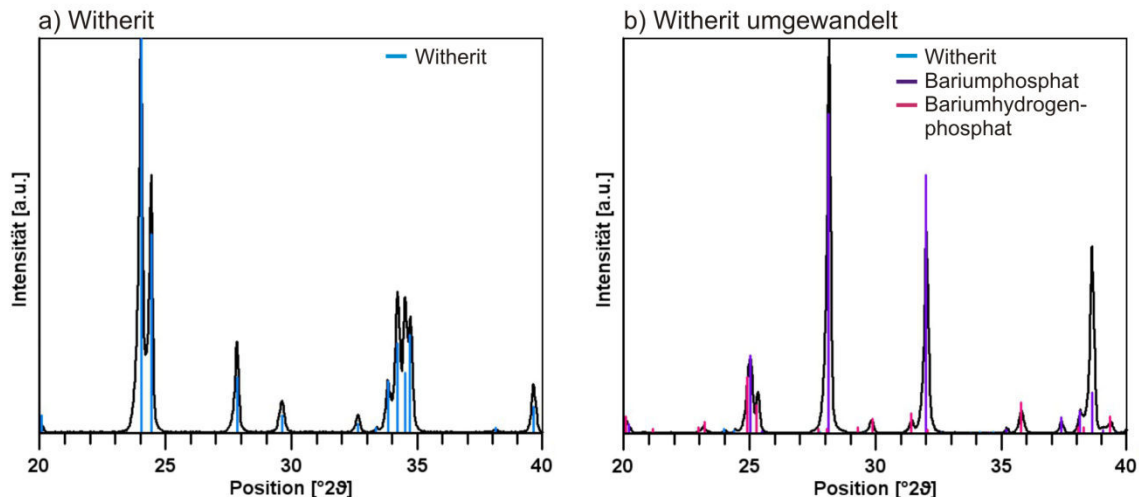


Abb. 53: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Witherit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Witherit (b). Der Witherit (hellblau) wird durch zwei Bariumphosphatphasen ersetzt: Bariumphosphat, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ (violett) und Bariumhydrogenphosphat BaHPO_4 (pink).

Der umgewandelte Bereich selbst zeigt eine deutliche Porosität. Die Abschätzung mittels Bildbearbeitung ergab eine Porosität von etwa 19 %. Die einzelnen Körner sind nicht immer klar zu

trennen, doch durch die Porenstruktur wird ein polykristallines Gefüge mit einer Vorzugsorientierung in Umwandlungsrichtung deutlich. Durch den Abstand der einzelnen Porenkanäle zueinander kann der Durchmesser der Körner auf etwa 100-250 μm geschätzt werden (Abb. 54a, b).

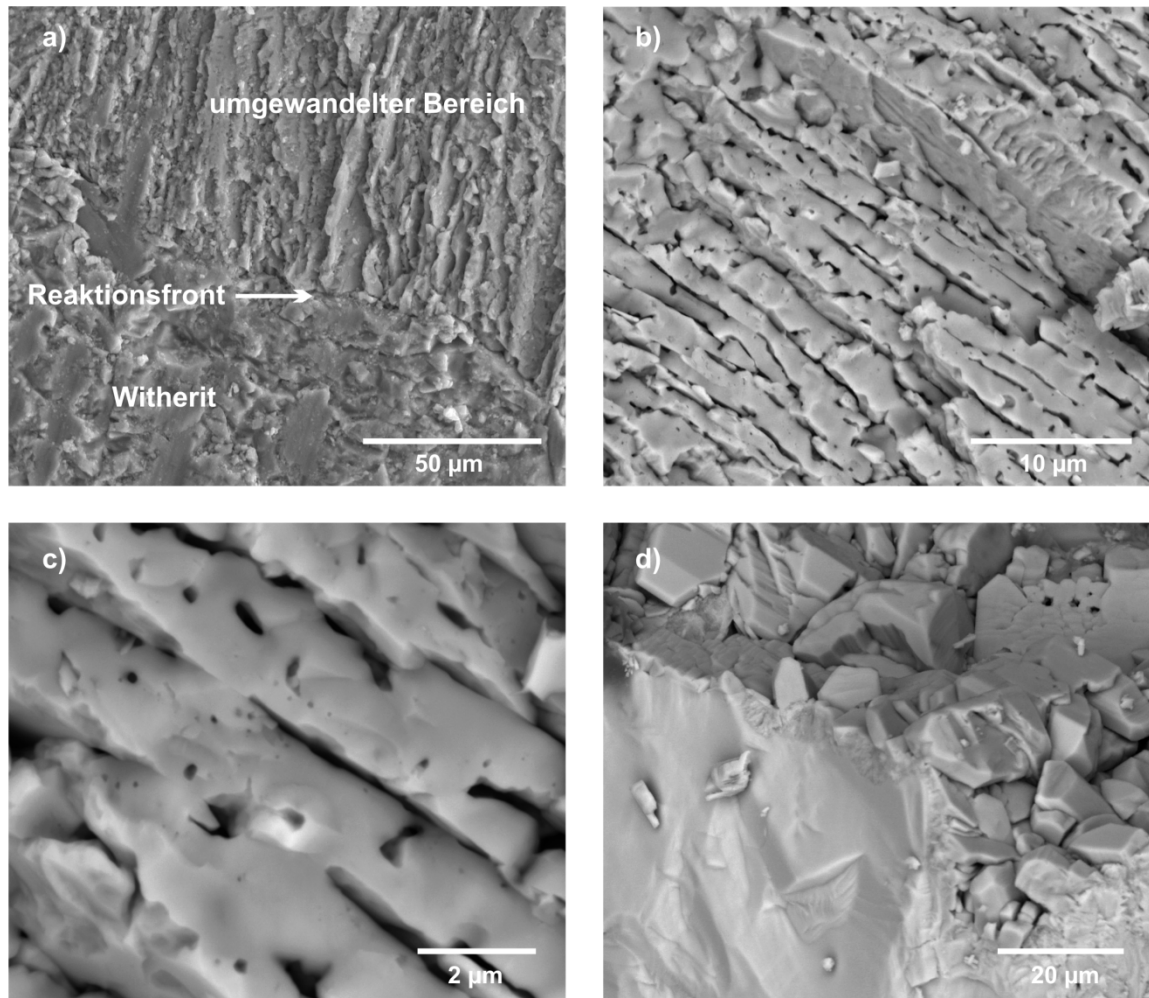


Abb. 54: REM-Bilder von umgewandeltem Witherit. Die Reaktionsfront ist im Vergleich zu den übrigen Carbonaten relativ ebenmässig, an manchen Stellen ist ein Spalt zu erkennen (a, SE Bild, 192h). Der umgewandelte Bereich ist polykristallin und porös. Neben einer durchgängigen, interkristallinen Porosität (b, BSE Bild, 96h) ist auch eine feinere, intrakristalline Porosität zu erkennen (c, BSE Bild, 96h). An der Oberfläche der umgewandelten Kristalle wachsen überwiegend idiomorphe Kristalle (d, BSE Bild, 24h).

Anhand der REM-Untersuchung kann sowohl eine Porosität entlang der Korngrenzen ausgemacht werden, als auch eine intrakristalline Porosität. Die Poren entlang der Korngrenzen sind in Längsrichtung zwischen einem und 15 μm lang und variieren damit sehr stark in der Länge. An manchen Stellen verbinden sich zwei Poren zu einem durchgehenden Kanal, so dass insgesamt eine durchgehende Porosität entsteht, die sich in Umwandlungsrichtung erstreckt und durch Fluidtransport somit hilft, die Umwandlung in Gang zu halten. Der Durchmesser der Poren variiert nur wenig und liegt zwischen 100 nm und 500 nm. Im Schnitt zeigen die Poren einen Durchmesser von 200-300 nm.

In Ausnahmefällen, beispielsweise wenn sich mehrere Poren vereinigen, kann er auch auf 1-2 μm wachsen. Die intrakristalline Porosität ist wesentlich geringer und die Poren sind viel kleiner. Durchschnittlich liegt die intrakristalline Porengröße im Bereich weniger Zehner Nanometer, kann aber auch auf 100-200 nm ansteigen (Abb. 54b, c).

Die Umwandlungsgeschwindigkeit wurde anhand von Messungen der Schichtdicke nach 24 h, 48 h, 96 h und 192 h abgeschätzt. Da Witherit keine perfekte Spaltbarkeit wie die übrigen Carbonate zeigt, konnten keine Querschnittspräparate durch Spalten produziert werden. Stattdessen wurden die Proben gesägt. Mit bloßem Auge konnte die weiß erscheinende umgewandelte Schicht deutlich vom transparenten Ausgangsmaterial unterschieden werden, doch unter dem REM konnten kein deutlicher Elementkontrast wie bei den vorigen Carbonaten ausgemacht werden. Eine Messung der Schichtdicke an Mappings des Phosphatgehalts der Querschnittsflächen ergab eine relativ hohe Ungenauigkeit aufgrund starker Probendrift. Schließlich wurden die Schichtdicken mit einer Mikrometerschieblehre von Hand bestimmt, was zu einem systematischen Fehler von $\pm 200 \mu\text{m}$ führt. Lediglich die Schichtdicke der 24 h-Probe wurde an REM-Bildern gemessen, hier ergibt sich eine Standardabweichung von $\pm 0,7 \mu\text{m}$ (Abbildung 55).

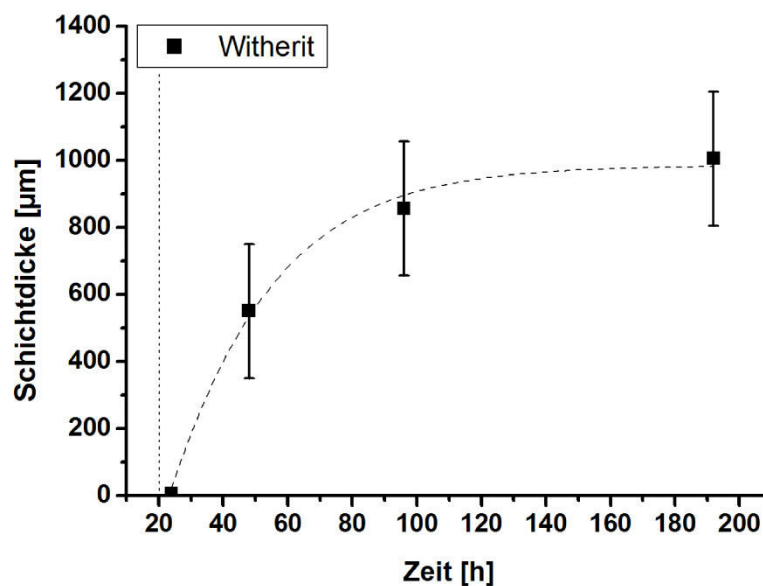


Abbildung 55: Auftragung der gemessenen Schichtdicken gegen die Zeit für Witherit. Die ersten 20 h können als Inkubationszeit betrachtet werden bis die Reaktion in Gang kommt. Die gestrichelte Linie wurde über eine Boltzmann Funktion angefitet.

Bei der Auftragung der Schichtdicken gegen die Zeit wird deutlich, dass es sich hier nicht um eine lineare Abhängigkeit handelt, sondern dass die Umwandlungsreaktion besser mit einer Boltzmann Funktion beschrieben wird.

3.3 Sandwich-Experimente

Es wurden unterschiedliche Experimente durchgeführt, um die Mobilität der an der Umwandlung beteiligten Ionen zu untersuchen. Neben Experimenten mit zwei unterschiedlichen Mineralen wurden auch polierte Flächen der gleichen Minerale (Calcit/Calcit, Dolomit/Dolomit, Witherit/Witherit) als Referenzproben umgewandelt, um ein eventuell verändertes Umwandlungsverhalten bei Benutzung der Teflonklammer auszuschließen (Abb. 56a). Die Umwandlungszeiten betragen jeweils 3 Wochen. Erwartungsgemäß schreitet die Umwandlung von den freiliegenden Seiten der Kristalle etwas schneller ins Innere voran, als von den blockierten Flächen im Kontakt mit der Teflonklammer und dem Kontakt mit dem zweiten Kristall. Dieser Unterschied ist jedoch relativ gering, so dass man davon ausgehen muss, dass trotz Auflagefläche ein Transportweg für das Fluid vorhanden war.

Die Proben trennten sich größtenteils nach dem Herauslösen aus der Klammer wieder entlang der ehemaligen Kristallgrenzflächen (Abb. 56b). Wie auch bei den übrigen Experimenten, vor allem den biogenen Carbonaten festgestellt wurde, wandeln sich zwei einzelne Kristalle offenbar unabhängig voneinander um. Auch ein Austausch von Ionen von einem Kristall zum anderen im Fluid führt nicht dazu, dass sich eine Verbindung mit einem Mischkristallgefüge ausbildet. Querschnitte der umgewandelten Proben wurden mit Hilfe des REM untersucht. Der umgewandelte Bereich wurde ausgehend von den ehemaligen Kontaktflächen zum Inneren der Kristalle hin mit EDX auf das jeweils anderen Element des Kontaktminerals untersucht.

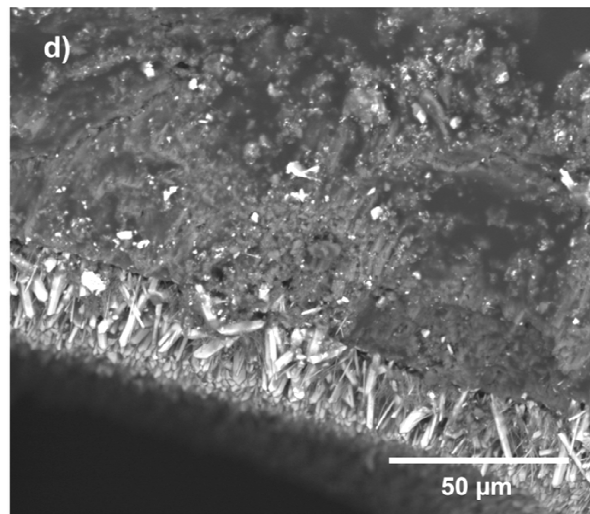
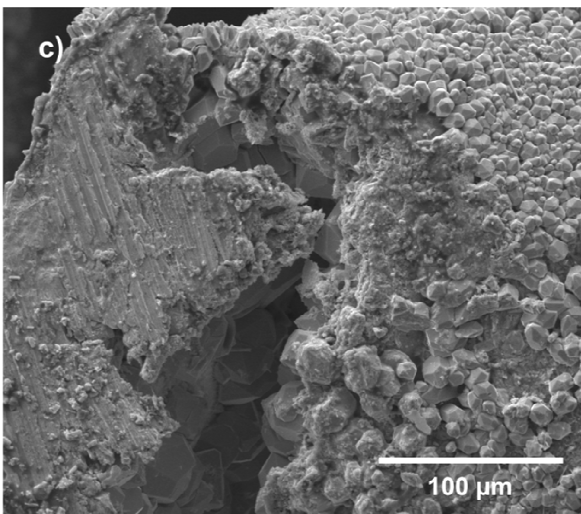
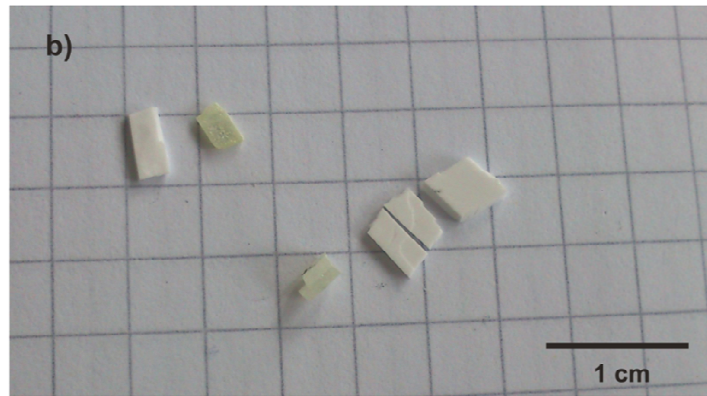
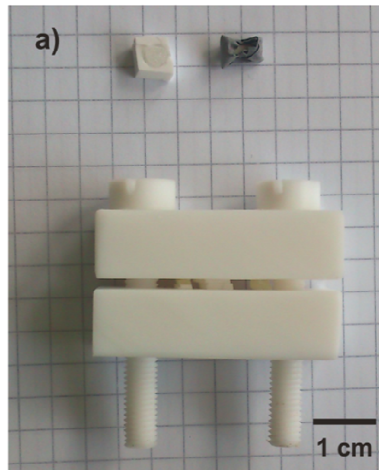


Abb. 56: Um die Mobilität der gelösten Ionen an der Reaktionsfront zu untersuchen, wurden unterschiedliche Proben während der Umwandlung mit Hilfe einer Teflonklammer in Kontakt gebracht (a). Zudem wurden Versuche mit Magnesit in einer Vertiefung in Calcit sowie Calcit in Bleifolie durchgeführt (a oben). Nach der Umwandlung behielten lediglich zwei Dolomitkristalle den Kontakt (b Mitte). Bei dem Bleiversuch bildeten sich mehrere Blei-Calcium-Phosphate (c, d, BSE Bilder).

Am Calcit/Witherit-Sandwich wurde der umgewandelte Bereich des Calcits auf Barium untersucht, während im umgewandelten Witherit nach Spuren von Calcium gesucht wurde. Direkt auf der Kontaktfläche wurden bei beiden Kristallen deutliche Anteile des fremden Elements gefunden. Das jeweils fremde Element konnte aber auch im umgewandelten Bereich nachgewiesen werden. Barium wurde auch noch bis zu 2,5 μm von der Kontaktfläche im umgewandelten Calcit nachgewiesen, und auch im umgewandelten Witherit wurden Spuren von Calcium bis zu 2 μm von der Kontaktfläche entfernt nachgewiesen.

Beim Calcit/Magnesit-Sandwich fiel auf, dass der Calcit im Kontakt mit dem Magnesit deutlich weniger weit umgewandelt war als an allen anderen drei Flächen. Im umgewandelten Bereich des Calcits konnten keine Spuren von Magnesium gefunden werden. Im Gegensatz dazu ist bei der Umwandlung auf der Kontaktfläche des Magnesits ein Calcium-Magnesiumphosphat kristallisiert. Der

Elementgehalt von Calcium und Magnesium unterschied sich dabei in den einzelnen Körnern. Es könnte sich hierbei um eine calciumreiche Phase und eine magnesiumreiche Phase handeln, beispielsweise um Whitlockit und Dittmarit. Mit EDX wurde noch 15 μm von der ehemaligen Oberfläche des Magnesits entfernt Calcium nachgewiesen. Dies lässt sich auf die Unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Ionen zurückführen. Calcium zeigt dabei (in Calcit) eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit als Magnesium (Fisler and Cygan, 1999).

Für ein weiteres Experiment wurde ein Calcit-Spaltrhomboeder in ein Bleiblech eingeschlagen, um den Transport des schweren Elements Blei im Fluid und in den umgewandelten Bereich zu beobachten. Eine Seite wurde dabei offen belassen, um einen Fluidaustausch zu ermöglichen. Die Probe wurde vier Wochen umgewandelt. Für die Untersuchung mit Hilfe des REMs wurden Querschnittspräparate gesägt. Der Calcit wurde wie üblich teilweise umgewandelt und auch am Blei konnten Veränderungen festgestellt werden. Auf dem Blei aufgewachsen sind deutlich idiomorphe Kristalle (Abb. 56c). Ob es sich dabei allerdings tatsächlich um eine pseudomorphe Umwandlung handelt ist schwer zu beurteilen. Die Kristalle auf dem Blech selbst erreichen ein Größe von bis zu 50 μm . Senkrecht zur Oberfläche des Calcits sind längliche Kristalle gewachsen, bei denen es sich laut EDX um ein Calcium-Blei-Phosphat handelt (Abb. 56d). Im pseudomorph umgewandelten Bereich des Calcits konnte hingegen praktisch kein Blei nachgewiesen werden.

ZUSAMMENFASSUNG SANDWICH EXPERIMENTE

Auch bei direktem Kontakt zweier unterschiedlicher Minerale während der Umwandlung bildet sich kein zusammenhängendes Mischkristallgefüge aus. Die gelösten Ionen werden jedoch mit dem Fluid **in den Porenraum des neugebildeten Minerals transportiert**. Besonders Calcium zeigt dabei eine hohe Mobilität, wenn Calcit und Magnesit während der Umwandlung im Kontakt stehen. An der Oberfläche der Minerale wachsen häufig Mischkristallphasen auf. Dies spricht dafür, dass gelöste Ionen beider Minerale **in die Lösung abtransportiert** werden.

3.4 Einfluss des Magnesiumgehalts

Der Magnesiumgehalt des Ausgangsmaterials beeinflusst die sich bildende Phosphatphase. Wie bereits beschrieben führt die Anwesenheit von Magnesium zur Bildung von Whitlockit neben Hydroxylapatit. Der Einbau von Magnesium in das HAP Gitter destabilisiert die Struktur (LeGeros et al., 1996). Im Gegenzug erhöht sich die Stabilität von β -TCP durch den Einbau von Magnesium in das Gitter und die Löslichkeit wird herabgesetzt. Magnesiumhaltiges β -TCP oder Whitlockit ist bei $\text{pH} < 6$ weniger löslich als Hydroxylapatit (Li et al., 2009). Bei Anwesenheit von Magnesium ist Whitlockit also die stabilere Phase. Vergleicht man die Magnesiumgehalte der untersuchten Ausgangsmaterialien

mit den Phasengehalten, wird deutlich, dass bei steigendem Magnesiumgehalt auch der Anteil von Whitlockit steigt (Abb. 57). Bereits ab einem Magnesiumgehalt von 2 mol% Mg bildet sich Dittmarit, während gleichzeitig noch Hydroxylapatit auftritt. Ab einem Magnesiumgehalt von über 2,5 mol% konnte kein Hydroxylapatit mehr nachgewiesen werden. Bei einem Magnesiumgehalt von 50 mol% Mg, wie er bei Dolomit auftritt, besteht bereits 61% des Phasengemenges aus Dittmarit.

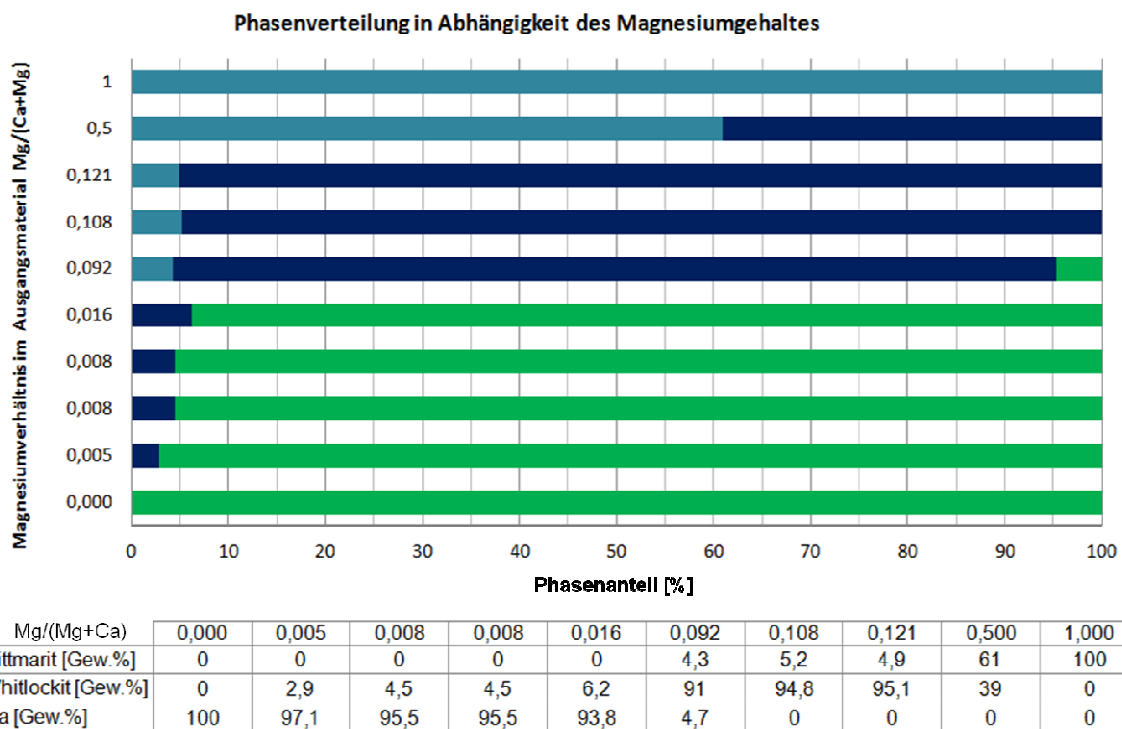


Abb. 57: Der Phasenanteil an Hydroxylapatit (HA), Whitlockit und Dittmarit in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt des Ausgangsmaterials.

Die Art der neugebildeten Phosphatphase ist nicht von der Kristallographie des Ausgangsmaterials, sondern vom Elementgehalt abhängig. Sowohl bei der Umwandlung von trigonalem Calcit, CaCO_3 , als auch bei dem orthorhombischen Polymorph Aragonit bildet sich Hydroxylapatit. Ein geringer Anteil eines fremden Elements, beispielsweise Magnesium beim calcitischen Seeigelstachel, führt jedoch zur Bildung einer neuen Phase bei der Umwandlung. Die Bildung von Whitlockit bei der Umwandlung magnesiumhaltigen Calcits wurde auch schon von Roy und Linnehan 1974 bei der Umwandlung des Seesterns *Acanthaster planci* beschrieben (Roy and Linnehan, 1974). Auch die Autoren führten dies auf den Magnesiumgehalt zurück. In der Tat ist Whitlockit strukturell identisch mit β -Tricalciumphosphat (TCP), mit dem Austausch von Calciumionen gegen Magnesiumionen (Gopal et al., 1974). Der Einbau von Magnesium stabilisiert die Struktur, so dass magnesiumhaltiges β -TCP eine geringere Löslichkeit als reines β -TCP aufweist (Gopal et al., 1974; Gibson and Bonfield, 2002; Li et al., 2009). Die Löslichkeit von magnesiumhaltigem β -TCP mit 10,1 mol% Magnesium ist

bei $\text{pH} < 6$ geringer als die von Hydroxylapatit (Li et al., 2009). In das β -TCP Gitter kann bis zu 14 mol% Magnesium auf den Calciumplätzen Ca(4) und Ca(5) eingebaut werden, das entspricht ungefähr dem Anteil von Magnesium in natürlichem Whitlockit. Bei höheren Gehalten ist das Gitter nicht mehr stabil und es bildet sich der monokline Stanfieldit $(\text{Ca}_4(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5(\text{PO}_4)_6)$ (Clement et al., 1989; Enderle et al., 2005).

Der Einbau von Magnesium in das Hydroxylapatitgitter ist hingegen nur erschwert möglich. Das Magnesiumion ist um 28% kleiner als das Calciumion (Riedel and Janiak, 2011) und der Einbau von Magnesium in das Apatitgitter destabilisiert dieses (LeGeros et al., 1996). So stellten Tampieri et al. 2004 fest, dass lediglich 0,25 - 0,3 mol% Magnesium in das Apatitgitter eingebracht werden können, bevor die Kristallstruktur destabilisiert (Tampieri et al., 2004). Experimentell wurde bisher erst einmal die erfolgreiche Herstellung von Magnesiumapatit durch Fällung publiziert (Chiranjeevirao et al., 1982), konnte jedoch in späteren Experimenten nicht reproduziert werden. Stattdessen bildet sich magnesiumhaltiges β -TCP (LeGeros et al., 1996; Gibson and Bonfield, 2002; Tampieri et al., 2004). Es zeigte sich, dass Magnesium eine destabilisierende Wirkung auf das Apatitgitter hat, die teilweise durch den Einbau von Carbonat kompensiert werden kann (Mayer et al., 1985; LeGeros et al., 1996; Tampieri et al., 2004). Durch Erhitzen kristallisiert das Material um, so dass sich magnesiumfreier Apatit bildet und als neue Phase β -TCP entsteht, welches das Magnesium aufnimmt (Clement et al., 1989; Gibson and Bonfield, 2002; Tampieri et al., 2004; Enderle et al., 2005). Auch bei Zugabe von Säure löst sich magnesiumhaltiger HAP und magnesiumarmer HAP fällt aus (LeGeros et al., 1996). Es ist also nicht verwunderlich, dass sich bei Anwesenheit von Magnesium bevorzugt die stabilere Phase Whitlockit bildet. Doch auch TCP kann nur eine gewisse Menge Magnesium einbauen, bevor das Gitter destabilisiert wird. Die Angaben schwanken dabei von 7,3 mol% Mg beziehungsweise 8 mol% Mg bei Ando und Clement (Ando, 1958; Clement et al., 1989) über 14 mol% Mg bei Enderle und 25 mol% Mg bei Tampieri (Tampieri et al., 2004; Enderle et al., 2005). LeGeros et al. (1996) postulierten die Bildung von amorphem HAP ab 50 mol% Magnesium. Die Bildung einer entsprechenden Phase ist thermodynamisch sehr unwahrscheinlich, so dass sich bei einem Überschuss von Magnesiumionen in Lösung im Verhältnis zu Calciumionen ein anderes Mineral bilden muss.

Eine Abschätzung der Phasenanteile der gebildeten Phosphatphasen über einen Vergleich der Intensitäten der Hauptreflexe in den Röntgendiffraktogrammen ergab einen Phasenanteil von 61 Gew.% Dittmarit und 39 Gew.% Whitlockit bei der Umwandlung von Dolomit (Abb. 57). Da Dittmarit nur Magnesium und kein Calcium enthält und der molare Kationenanteil von Magnesium in Dolomit bekannt ist (50%), kann daraus eine theoretische Summenformel für den sich bildenden Whitlockit ermittelt werden. Diese Abschätzung geht jedoch davon aus, dass sich alles gelöste Calcium und Magnesium wieder in Form einer Phosphatphase abscheidet. Basierend auf magnesiumhaltigem TCP ergibt sich eine Summenformel von etwa $\text{Ca}_{2,53}\text{Mg}_{0,47}(\text{PO}_4)_2$ für Whitlockit. Diese Summenformel entspricht einem Magnesiumeinbau von 16 mol% Mg, beziehungsweise

27 Gew.% MgO, und liegt damit im Bereich des von Enderle et al. postulierten maximalen Einbaus von 14 mol% (siehe oben). In den durchgeführten Experimenten mit verschiedenen Biomineralen wird deutlich, dass sich bereits bei der Umwandlung des Seeigelstachels mit durchschnittlich 3,7 Gew.% MgO im Ausgangsmaterial ein geringer Prozentsatz von 4,3% Dittmarit bildet. Die Bildung von Dittmarit ist also nicht nur die Kompensation eines zu hohen Magnesiumgehaltes, der in das Whitlockitgitter nicht mehr eingebaut werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE PSEUDOMORPHER MINERALUMWANDLUNGEN

Die experimentellen Ergebnisse erlauben einige Rückschlüsse über die Mechanismen pseudomorpher Umwandlungsreaktionen. Die hydrothermale Umwandlung von Carbonaten führt immer zu einem **polykristallinen** Gefüge, die äußere Struktur bleibt unverändert. In den meisten Fällen kann auch eine Vorzugsorientierung der Phosphatkristalle in Richtung der Umwandlungsfront beobachtet werden. Dies ist besonders bei der Umwandlung von Calciteinkristallen deutlich zu sehen, aber auch bei der Umwandlung von biogenen Carbonaten. Die Phosphatphase wird dabei nicht von der Kristallographie des Ausgangsmaterials beeinflusst, sondern vom Elementgehalt. Um eine pseudomorphe Struktur zu erhalten, muss das neugebildete Gefüge **porös** sein, damit frisches Fluid zur Umwandlungsfront transportiert werden kann. Die neue Mineralphase nimmt den Platz des aufgelösten Mutterminerals ein. Da es bei der Umwandlung von Dolomit in Whitlockit und Dittmarit und bei der Umwandlung von Magnesit in Dittmarit zu einer Volumenvergrößerung kommt, wird ein Teil der gelösten Ionen von der Umwandlungsfront abtransportiert. Das tatsächliche Umwandlungsvolumen wird somit reduziert, um während der Umwandlung die äußere Struktur zu erhalten und zudem Porenraum zu generieren. Das **reduzierte Umwandlungsvolumen** steht auch im Zusammenhang mit der Löslichkeit der beteiligten Mineralphasen.

Obwohl gelöste Ionen abtransportiert werden, läuft die eigentlich Reaktion nur lokal an der Umwandlungsfront ab. Ein Hinweis darauf ist die Erhaltung unterschiedlicher Magnesiumgehalte in den Fasern und der Matrix der Seeigelzähne nach der Umwandlung. Auch die Ausbildung eines biphasigen Gefüges bei der Umwandlung von Dolomit lässt auf eine sehr **lokale Umwandlungsreaktion** schließen. Im folgenden Kapitel wird ein Modell für die Umwandlung von Dolomit anhand der experimentellen Ergebnisse erstellt. Die gewonnen Erkenntnisse lassen sich auf andere pseudomorphe Umwandlungsreaktionen extrapolieren.

4 Umwandlungsmodell und Fazit

Für ein Modell der Bildung einer biphasigen Pseudomorphose bei Dolomit werden Erkenntnisse aus den Umwandlungen aller Carbonate zusammengeführt. Aus der Bildung einer klassischen Pseudomorphose wie der Umwandlung von Calcit oder Aragonit in HAP wird deutlich, dass sich immer ein polykristallines Gefüge bildet und sich eine Porosität entwickeln muss, die den Flüssigkeitstransport gewährleistet. Die Umwandlung eines magnesiumhaltigen Calcits (Seeigel) zeigt, dass sich bei Anwesenheit von Magnesium Whitlockit und Dittmarit bilden. Stehen im Ausgangsmaterial nur Magnesiumionen zur Verfügung, bildet sich nur Dittmarit (Magnesitumwandlung).

Für die Entwicklung des Modells wird im Folgenden auf einzelne Punkte genauer eingegangen.

4.1 Betrachtung der Kristalloberflächen im Kontakt zur Lösung

Die $\{10\bar{1}4\}$ -Spaltflächen von Carbonaten haben eine höhere Energie, da die Kationen nicht mehr, wie im Kristall, sechsfach von Sauerstoffen koordiniert sind, sondern nur noch fünffach (Wright et al., 2001). Um die Energie zu kompensieren, verdrehen sich die Positionen, was bis zu sechs Atomlagen tief Auswirkungen haben kann. Durch die Anlagerung eines Wassermoleküls an die freie Stelle wird das Kation wieder gesättigt, die Oberflächenenergie sinkt und die Oberfläche wird stabilisiert. Daher wird sich an jeder Carbonat-Spaltfläche nach kurzer Zeit Wasser anlagern. Dies hat auch Einfluss auf die Auflösung des Minerals. Für Magnesit wurde berechnet, dass in wässriger Lösung ab einem pH von 6 die Bildung von $>\text{MgOH}_2^+$ -Zentren der geschwindigkeitsbestimmende Faktor bei der Auflösung ist (Saldi et al., 2010).

Soudée und Péra stellten bei Untersuchungen von Magnesia (MgO) in Phosphatlösung die Theorie auf, dass die gelösten Magnesiumionen an der Oberfläche sechsfach von Wasser koordiniert werden. Zusammen mit den Ammonium- und Phosphationen in Lösung bildet sich an der Oberfläche ein Netzwerk aus, das dem von Struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ähnlich ist. Aus diesem Netzwerk bildet sich letztlich Struvit an der Oberfläche (Soudée and Péra, 2000). Struvit ist jedoch nicht stabil bei Temperaturen oberhalb von 60°C , sondern wird zu Dittmarit dehydratisiert (Sarkar, 1991). Da die vorliegenden Experimente bei 180°C durchgeführt wurden, ist es plausibel, dass die resultierende Phase in diesem Fall Dittmarit, $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist.

An $\{10\bar{1}4\}$ Spaltflächen von Carbonaten lagert sich Wasser an. An Magnesiumionen angelagertes Wasser kann mit Phosphat- und Ammoniumionen aus der Lösung ein Netzwerk bilden, das dem von Struvit bzw. Dittmarit ähnlich ist.

4.2 Die Auflösung von Dolomit

Ob die Lösung von Dolomit kongruent oder inkongruent abläuft hängt unter anderem von der Temperatur und dem CO₂ Partialdruck ab (Yanatyeva, 1954). In verschiedenen Experimenten wurde festgestellt, dass bei der Auflösung von Dolomit zunächst ein höheres Ca/Mg Verhältnis in der Lösung vorherrscht (Busenberg and Plummer, 1982; Sherman and Barak, 2000; Pokrovsky and Schott, 2001; Urosevic et al., 2012). Der Grund dafür wird allerdings unterschiedlich interpretiert. So postulierten Busenberg und Plummer (1982), dass die Auflösung in zwei Schritten abläuft, wobei der zweite, geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion der MgCO₃-Komponente mit H⁺, H₂CO₃ und H₂O und letztlich deren Auflösung ist (Busenberg and Plummer, 1982). Auch Sherman und Barak (2000) entwickelten eine Theorie, die eine schnelle Lösung der CaCO₃-Komponente und eine die Reaktionsrate limitierende Protonierung der MgCO₃ Komponente darstellt. Eine ähnliche Theorie wurde auch von Pokrovsky et al. 2001 aufgestellt. Andere Veröffentlichungen postulieren jedoch, dass die Auflösung von Dolomit gleichmäßig ist, die Magnesiumionen jedoch weniger verfügbar sind, sei es, weil sie an der Oberfläche adsorbiert sind beziehungsweise weniger leicht desorbiert werden (Kerisit and Parker, 2004; Urosevic et al., 2012) oder weil hydratisierte Magnesiumionen generell weniger mobil sind als hydratisierte Calciumionen (Guàrdia et al., 1999). Betrachtet man die Diffusion von Ca²⁺ und Mg²⁺ beispielsweise in Calcit wird deutlich, dass Ca²⁺ eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit hat als Mg²⁺ (Fisler and Cygan, 1999). Auch bei eigenen Untersuchungen der Mobilität der gelösten Ionen durch die Sandwichexperimente wurde deutlich, dass Calciumionen mobiler sind. Calcium konnte noch deutlich weiter im umgewandelten Bereich des Gegenstücks nachgewiesen werden als entgegengesetzt Magnesium.

Bei der Auflösung von Dolomit stehen weniger Magnesiumionen als Calciumionen in der Lösung zur Verfügung. Dies liegt zum einen an einer inkongruenten Lösung, bzw. einer Adsorption der gelösten Magnesiumionen und andererseits an der geringeren Diffusionsrate und Mobilität der Magnesiumionen.

4.3 Thermodynamische Faktoren

Bei der Betrachtung der Reaktionsraten wird zunächst der Einfluss der Porosität deutlich. Wie in Abb. 52 zu sehen, nimmt die Reaktionsrate bei Dolomit deutlich ab, wenn das Gefüge feiner und die Porosität geringer wird. Die Ausbildung von Poren ist aber nicht der einzige Faktor, der die Reaktionsrate bestimmt. Vergleicht man die Umwandlung von Calcit und Witherit, die beide zur Ausbildung einer typischen, porösen Pseudomorphose führen, wird deutlich, dass die Umwandlung von Witherit zunächst erheblich langsamer vonstattengeht, dann jedoch deutlich schneller ist als die

von Calcit. Nach 96 h hat sich bei Calcit eine Schicht von etwa 94 μm gebildet, während die umgewandelte Schicht nach 96 h beim Witherit annähernd um den Faktor zehn dicker ist (860 μm). Witherit zeigt aufgrund des großen Bariumions die geringste Gitterenergie und Bildungsenthalpie der untersuchten Carbonate (Kiseleva et al., 1994; de La Croix et al., 1998). Obwohl die Umwandlungsreaktion bei Witherit zunächst kinetisch gehemmt erscheint und langsamer fortschreitet als bei Calcit, überwiegt im späteren Verlauf die thermodynamischen Faktoren. Die im Vergleich zu Calcit geringere Gitterenergie ($\Delta H_{\text{Gitt, With}} = -2700 \text{ kJ/mol}$ (de La Croix et al., 1998), $\Delta H_{\text{Gitt, Cc}} = -3004 \text{ kJ/mol}$ (de La Croix et al., 1998)) führt dazu, dass die Reaktionsrate bei Witherit im Verlauf der Umwandlung stark ansteigt. Magnesit zeigt die höchste Gitterenergie, $\Delta H_{\text{Gitt, Mag}} = -3169,19 \text{ kJ/mol}$ (Mandell and Rock, 1998)) und entsprechend auch die geringste Reaktionsrate. Allerdings kommt hier noch erschwerend hinzu, dass es bei der Umwandlung zu einem starken Volumenzuwachs von 153% kommt. Ein Volumenzuwachs von 57% bei der Umwandlung von Dolomit in Whitlockit und Dittmarit und die damit verbundene Reduzierung der Porosität ist, neben der kinetischen Trägheit von Dolomit, auch der Hauptgrund für die schleppende Umwandlung bei Dolomit. Bei der Umwandlung von Magnesit und Dolomit überwiegen also die kinetischen Faktoren.

Die fehlende Porosität vor allem bei der fortschreitenden Umwandlung von Dolomit führt zu einer verringerten Reaktionsrate und letztlich zum Erliegen der Reaktion. Dieser Effekt ist so stark, dass er die thermodynamischen Faktoren überwiegt.

4.4 Umwandlungsmodell für Dolomit

An Dolomitproben die 1 h und 1,5 h umgewandelt wurden konnten deutliche Ätzgruben ausgemacht werden. Erste Kristallisationskeime wurden bevorzugt an Kanten, beispielsweise von Ätzgruben, gefunden. Aus den oben genannten Punkten lässt sich schließen, dass sich zunächst Whitlockit bilden sollte, da mehr Calcium als Magnesium in der Lösung verfügbar ist. Dittmarit bildet sich später indem sich aus den hydratisierten Magnesiumzentren an der Oberfläche des Dolomits und den Phosphat- und Ammoniumionen in der Lösung ein entsprechendes Netzwerk bildet.

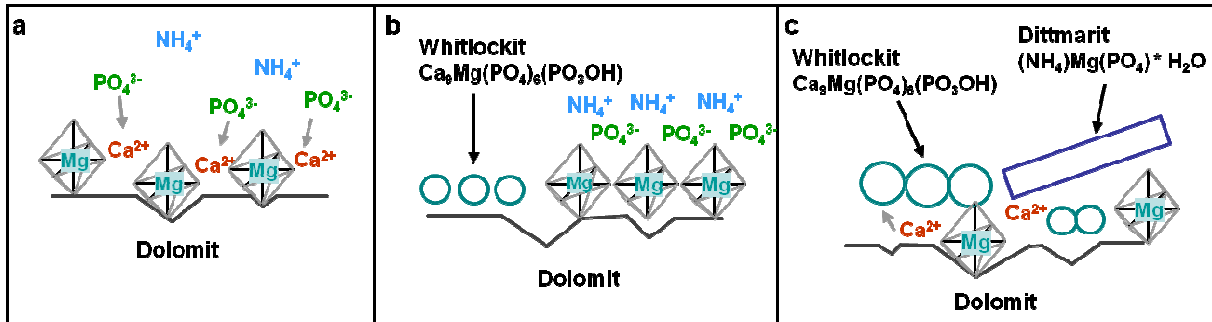


Abb. 58: Schematische Darstellung der möglichen Oberflächenreaktionen bei der Umwandlung von Dolomit. Zunächst kommt es zur Ausbildung von Ätzgruben und der Bildung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Komplexen (a). Die freigesetzten Calciumionen verbinden sich mit den Phosphationen der Lösung und Whitlockit kristallisiert an der Oberfläche. Die Magnesiumkomplexe bilden mit Phosphat und Ammonium ein Netzwerk (b). Dieses Netzwerk führt zur Bildung von Dittmarit (c). Die Whitlockitkeime wachsen, während sich an anderer Stelle neue Keime bilden (c).

Eine schematische Darstellung der möglichen Oberflächenreaktionen ist in Abb. 58 zu sehen. Es ist anzunehmen, dass die in der Lösung frei verfügbaren Calciumionen durch eine Kristallisation der calciumreichen Phase Whitlockit aus der Lösung entfernt werden, während die gelösten Magnesiumionen an die Oberfläche adsorbieren (Abb. 58a). In Kontakt mit wässriger Lösung bilden sich an der Dolomitoberfläche verschiedene Komplexe durch Protonierung und Hydratation (van Cappellen et al., 1993; Pokrovsky et al., 1999). Wichtig ist dabei besonders die Hydratation des Magnesiumions, die die Oberfläche abschirmt und die weitere Auflösung des Dolomits verlangsamt (Wright et al., 2001). Die Ausbildung von $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Komplexen an der Oberfläche ist vergleichbar mit den Oberflächenreaktionen bei der Magnesit Umwandlung. Entsprechend kommt es auch hier zu einem Netzwerk aus Magnesiumkomplexen, Phosphationen und Ammoniumionen, das eine Bildung von Dittmarit unterstützt (Abb. 58b). Die Whitlockit- und Dittmaritkeime wachsen weiter, während sich im durch Auflösung des Mutterminerals freigewordenen Raum unter den bestehenden Kristalliten neue Keime bilden (Abb. 58c). Die Kristallisation von Dittmarit wird dabei durch eine höhere Löslichkeit dieses Minerals im Vergleich zu Whitlockit verlangsamt. Die Bildung einzelner, großer Kristalle kann von verschiedenen Faktoren abhängen: a) der höheren Löslichkeit und b) einer geringeren Keimbildungsarbeit, die, zusammen mit der höheren Löslichkeit, zu einer niedrigeren Keimbildungsrate als für Whitlockit führt. Ebenso kann eine hohe Mobilität der Ionen an den Grenzflächen der Dittmaritkristalle dazu beitragen, dass die Kristalle sehr schnell wachsen. Die gelösten Calciumionen werden also an Ort und Stelle durch Whitlockit Kristallisation "gefangen", während die adsorbierten Magnesiumionen durch Diffusion an der Oberfläche entlangwandern können. All diese Faktoren unterstützen die Ausbildung der beobachteten geschichteten Struktur mit vielen kleinen Whitlockit Aggregaten und wenigen, großen Dittmaritkristallen. Je weiter die Reaktionsfront ins Innere des Kristalls fortschreitet, desto feiner wird das Gefüge aufgrund von sterischer Hinderung. Wie im vorigen Kapitel beschrieben bedingt die Volumenvergrößerung bei der

Umwandlung von Dolomit in Whitlockit und Dittmarit, dass der freiwerdende Raum für die Kristallisation nicht ausreicht. Das führt dazu, dass das Gefüge bei der Umwandlung mit zunehmender sterischer Hinderung dicht und wenig porös wird und die Umwandlung letztlich zum Stillstand kommt.

4.5 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass sich unterschiedliche Carbonate pseudomorph umwandeln lassen. Die Struktur des Ausgangsminerals bleibt dabei erhalten, unabhängig davon ob es sich um eine komplexe, poröse Struktur wie die der Koralle oder einen Spaltrhomboeder wie bei Calciteinkristallen handelt. Ab einem Magnesiumgehalt von $> 0,1$ mol% Mg bildet sich neben HAP eine magnesiumreiche Phase, Whitlockit. Für den Einsatz als Knochenersatzmaterial ist dieser gut geeignet, da Magnesiumionen die Aktivität der Knochenzellen fördern. Diese Eigenschaft macht die hydrothermale Umwandlung von porösen Biomineralen mit einem passenden Magnesiumanteil, wie beispielsweise Seeigelstachel, für die Anwendung in der Medizintechnik interessant.

Die grundlegenden Erkenntnisse, die im vorliegenden Modellsystem Carbonat/Phosphat erlangt wurden, können auf die allgemeine Bildung von Pseudomorphosen übertragen werden. Es zeigte sich in den Experimenten, dass die Kristallographie des Ausgangsmaterials praktisch keinen Einfluss auf die resultierende Phase hat, wohl aber der Elementgehalt. Besteht das Muttermineral aus zwei verschiedenen Kationen, im Fall von Dolomit Calcium und Magnesium, bildet sich eine biphasige Pseudomorphose. Die beiden neugebildeten Phasen bilden ein geschichtetes Gefüge, das mit zunehmender sterischer Hinderung zu einem feinen Gemenge wird. Die Ausbildung einer Porosität ist essentiell für das Fortschreiten der Umwandlung, da die eigentliche Reaktion nur direkt an der Umwandlungsfront stattfindet. Bei einer pseudomorphen Umwandlung bleibt die äußere Gestalt des Mutterminerals immer erhalten, auch wenn es zwischen der Ausgangsphase und der neugebildeten Phase zu einem Volumenzuwachs kommt. In diesem Fall werden die gelösten Ionen zunächst abtransportiert, bis der freigewordene Raum für eine Kristallisation der neuen Phase ausreicht. Die neugebildete Phase wächst nur in sehr geringem Maße über die ursprüngliche Oberfläche des Mutterminerals hinaus in den freien Raum der Lösung. Das Wachstum erfolgt immer von außen nach innen.

Die hydrothermale Umwandlung ist stets kleinförmig und lokal, die äußere Form bleibt exakt erhalten. Auch diese Eigenschaft macht pseudomorphe Mineralumwandlungen für die Anwendung interessant, da auch komplexe Strukturen in eine andere Mineralphase überführt werden können. Fremdionen, die im Ausgangsmaterial enthalten sind, werden dabei oft direkt an Ort und Stelle in die neue Phase eingebaut. So könnten beispielsweise für die medizinischen Anwendung Ionen mit antibakterieller Wirkung, wie Silber, durch hydrothermale Umwandlung in Knochenimplantate eingebracht werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, ein grundlegendes Verständnis hydrothermalen, pseudomorpher Mineralumwandlungen zu erlangen. Damit können neue Einsichten in die natürlichen Phänomene hydrothermalen Umwandlungsreaktionen gewonnen werden, beispielsweise was die Lokalität der Reaktion und den Einfluss verschiedener Kationen betrifft. Für die Anwendung in der Medizintechnik bieten sich durch die Ergebnisse dieser Arbeit vielversprechende Möglichkeiten zur Optimierung von Knochenersatzmaterialien.

Literaturverzeichnis

Aizenberg, J., G. Lambert, L. Addadi and S. Weiner (1996). "Stabilization of amorphous calcium carbonate by specialized macromolecules in biological and synthetic precipitates." *Advanced Materials* **8**(3): 222-226.

Aizenberg, J., D. A. Muller, J. L. Grazul and D. R. Hamann (2003). "Direct fabrication of large micropatterned single crystals." *Science* **299**(21): 1205-1208.

Ameye, L., G. De Becker, C. Killian, F. Wilt, R. Kemps, S. Kuypers and P. Dubois* (2001). "Proteins and saccharides of the sea urchin organic matrix of mineralization: Characterization and localization in the spine skeleton." *Journal of Structural Biology* **134**: 56-66.

Ando, J. (1958). "Phase diagrams of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4$ systems." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **31**(2): 201-205.

Anthony, J. W., R. A. Bideaux, K. W. Bladh and M. C. Nichols, Eds. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA 20151-1110, USA, Mineralogical Society of America.

Balitsky, V. S., T. M. Bublikova, L. V. Balitskaya and A. G. Kalinichev (1996). "Growth of high temperature β -quartz from supercritical aqueous fluids." *Journal of Crystal Growth* **162**(3-4): 142-146.

Ball, M., D. M. Grant, W.-J. Lo and C. A. Scotchford (2008). "The effect of different surface morphology and roughness on osteoblast-like cells." *Journal of Biomedical Materials Research, Part A* **86A**(3): 637-647.

Bénézech, P., G. D. Saldi, J.-L. Dandurand and J. Schott (2011). "Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200 °C." *Chemical Geology* **286**(1-2): 21-23.

Beniash, E., L. Addadi and S. Weiner (1999). "Cellular control over spicule formation in sea urchin embryos: A structural approach." *Journal of Structural Biology* **125**: 50-62.

Bigi, A., G. Cojazzi, S. Panzavolta, A. Ripamonti, N. Roveri, M. Romanelli, K. Noris Suarez and L. Moro (1997). "Chemical and structural characterization of the mineral phase from cortical and trabecular bone." *Journal of Inorganic Biochemistry* **68**(1): 45-51.

Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel (1982). "Surface studies by scanning tunneling microscopy." *Physical Review Letters* **49**(1): 57-61.

Borchardt-Ott, W. (1997). Kristallographie. Berlin, Springer-Verlag.

Boskey, A. L. and A. S. Posner (1980). "Effect of magnesium on lipid-induced calcification: An in vitro model for bone mineralization." *Calcified Tissue International* **32**(1): 139-143.

Bowen, W. R. and N. Hilal (2009). Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products, Elsevier Limited, Oxford.

Busenberg, E. and L. N. Plummer (1982). "The kinetics of dissolution of dolomite in CO₂-H₂O systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm P_{CO2}." *American Journal of Science* **282**(1): 45-78.

Busenberg, E. and L. N. Plummer (1989). "Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(6): 1189-1208.

Chai, L., A. Navrotsky and R. J. Reeder (1995). "Energetics of calcium-rich dolomite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(5): 939-944.

Chien, Y.-C., M. T. Hincke and M. D. McKee (2009). "Avian eggshell structure and osteopontin." *Cells Tissues Organs* **189**(1-4): 38-43.

Chien, Y.-C., M. T. Hincke, H. Vali and M. D. McKee (2008). "Ultrastructural matrix-mineral relationships in avian eggshell, and effects of osteopontin on calcite growth *in vitro*." *Journal of Structural Biology* **163**(1): 84-99.

Chiranjeevirao, S. V., J. Hemmerle, J. C. Voegel and R. M. Frank (1982). "A method of preparation and characterization of magnesium-apatites." *Inorganica Chimica Acta* **67**: 183-187.

Clarke, F. W. and W. C. Wheeler (1915). "The inorganic constituents of echinoderms." *Shorter Contributions to General Geology* **90-L**.

Clement, D., J. M. Tristan, M. GHamad, P. Roux and J. C. Heughebaert (1989). "Etude de la substitution Mg²⁺/Ca²⁺ dans l'orthophosphate tricalcique β*." *Journal of Solid State Chemistry* **78**(2): 271-280.

Cohen, A. L. (2003). "Geochemical Perspectives on Coral Mineralization." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54**(1): 151-187.

de La Croix, A., R. B. English and M. E. Brown (1998). "Modeling the thermal decomposition of solids on the basis of lattice energy changes." *Journal of Solid State Chemistry* **137**(2): 332-345.

Dennis, J. E., X. S.-Q., M. Agarwal, D. J. Fink, A. H. Heuer and A. I. Caplan (1996). "Microstructure of matrix and mineral components of eggshells from White Leghorn Chickens (*Gallus gallus*)." *Journal of Morphology* **228**(3): 287-306.

Denny, M. W. and S. Gaines (2007). *Encyclopedia of Tidepools and Rocky Shores*, University of California Press.

Dorozhkin, S. V. (2007). "Calcium Orthophosphates." *Journal of Material Science*.

Draenert, K., F. G. Wiese, U. Garde, Y. Draenert, U. Helber and M. Börner (2001). "Synthetische Knochenersatzstoffe auf HA- und TCP-Basis." *Trauma und Berufskrankheit* **3**(4): 293-300.

Eiberger, J. (2007). *Spannungsmessungen mit XRD*. Diplomarbeit, Eberhard-Karls Universität.

Elliott, J. C., R. M. Wilson and S. E. P. Dowker (2002). "Apatite Structures." *Advances in X-Ray Analysis* **45**: 172-181.

Enderle, R., F. Götz-Neunhoeffler, M. Göbbels, F. A. Müller and P. Greil (2005). "Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of [beta]-TCP ceramics examined by Rietveld refinement." *Biomaterials* **26**(17): 3379-3384.

Engvik, A. K., U. Golla-Schindler, J. Berndt, H. Austrheim and A. Putnis (2009). "Intragranular replacement of chlorapatite by hydroxy-fluor-apatite during metasomatism." *Lithos* **112**(3-4): 236-246.

Enk, E. (1930). "Über die Entstehung des Specksteins im Lager Göpfersgrün-Thiersheim im Fichtelgebirge." *Colloid & Polymer Science* **51**(2): 257-273.

Epple, M. (2003). Biomaterialien und Biomineralisation: Eine Einführung für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, Vieweg+Teubner Verlag.

Eysel, W. and D. M. Roy (1975). "Topotactic reaction of aragonite to hydroxyapatite." *Zeitschrift für Kristallographie* **141**(1-2): 11-24.

Feng, Q. L., X. Zhu, H. D. Li and T. N. Kim (2001). "Crystal orientation regulation in ostrich eggshells." *Journal of Crystal Growth* **233**(3): 548-554.

Fernández-Díaz, L., C. M. Pina, J. M. Astilleros and N. Sánchez-Pastor (2009). "The carbonation of gypsum: Pathways and pseudomorph formation." *American Mineralogist* **94**: 1223-1234.

Ferraro, J. R. (2003). Introductory Raman Spectroscopy, Elsevier Science.

Fisler, D. K. and R. T. Cygan (1999). "Diffusion of Ca and Mg in calcite." *American Mineralogist* **84**(9): 1392-1399.

Fricain, J. C., M. Roudier, F. Rouais, B. Basse-Cathalinat and B. Dupuy (1996). "Influence of the structure of three corals on their resorption kinetics." *Journal of Periodontal Research* **31**(7): 463-469.

Garrels, R. M., M. E. Thompson and R. Siever (1960). "Stability of some carbonates at 25 degrees C and one atmosphere total pressure." *American Journal of Science* **258**(6): 402-418.

Giammar, D. E., R. G. Bruant Jr. and C. A. Peters (2005). "Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide." *Chemical Geology* **217**(3-4): 257-276.

Gibson, I. R. and W. Bonfield (2002). "Preparation and characterization of magnesium/carbonate co-substituted hydroxyapatites." *Journal of material Science: Materials in Medicine* **13**(7): 685-693.

Glover, E. D. and R. F. Sippel (1962). "Experimental pseudomorphs: replacement of calcite by fluorite." *The American Mineralogist* **47**(9/10): 1156-1165.

Gopal, R., C. Calvo, J. Ito and W. K. Sabine (1974). "Crystal structure of synthetic Mg-whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$." *Canadian Journal of Chemistry* **52**(7): 1155-1164.

Gorchein, A., C. K. Lim and P. Cassey (2009). "Extraction and analysis of colourful eggshell pigments using HPLC and HPLC/electrospray ionization tandem mass spectrometry." *Biomedical Chromatography* **23**(6): 602-606.

Goto, T., I. Y. Kim, K. Kikuta and C. Ohtsuki (2012). "Comparative study of hydroxyapatite formation from α - and β -tricalcium phosphates under hydrothermal conditions." *Journal of the Ceramic Society of Japan* **120**(1400): 131-137.

Guàrdia, E., G. Sesé, J. A. Padró and S. g. Kalko (1999). "Molecular dynamics simulation of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions in water." *Journal of Solution Chemistry* **28**(10): 1113-1126.

Harlov, D. E., R. Wirth and H.-J. Förster (2005). "An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite." *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**(3): 268-286.

Heredia, A., A. G. Rodríguez-Hernández, L. F. Lozano, M. A. Pena-Rico, R. Velázquez, V. A. Basiuk and L. Bucio (2005). "Microstructure and thermal change of texture of calcite crystals in ostrich eggshell *Struthio camelus*." *Materials Science and Engineering C* **25**: 1-9.

Hetherington, C. J. and D. E. Harlov (2008). "Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from granitic pegmatites, Hidra anorthosite massif, southwestern Norway: Mechanics and fluid chemistry " *American Mineralogist* **93**(5-6): 806-820.

Hickman, C. P., L. S. Roberts, A. Larson, D. J. Eisenhour and T. Lazar (2008). *Zoologie*, Pearson Studium.

Hofmann, H. and J. Spindler (2004). *Verfahren der Oberflächentechnik*, Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verlag.

Holmes, R. (1979). "Bone regeneration within a coralline hydroxyapatite implant." *Plastic & Reconstructive Surgery* **63**(5): 626-633.

Hu, J., J. J. Russell and B. Ben-Nissan (2001). "Production and analysis of hydroxyapatite from Australian corals via hydrothermal process." *Journal of Materials Science Letters* **20**(1): 85-87.

Hyrsl, J. and A. Petrov (1998). "Pseudomorphs from Bolivia: A review." *Rocks & Minerals* **73**(6): 410-414.

Jolliff, B. L., J. J. Freeman and B. Wopenka (1996). "Structural comparison of lunar, terrestrial, and synthetic whitlockite using Laser Raman microprobe spectroscopy." *Lunar and Planetary Science* **27**: 613-614.

Kannan, S., F. Goetz-Neunhoffer, J. Neubauer, A. H. S. Rebelo, P. Valério and J. M. F. Ferreira (2008). "Rietveld structure and in vitro analysis on the influence of magnesium in biphasic (hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate) mixtures." *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **90B**(1): 404-411.

Kasioptas, A., T. Geisler, C. Perdikouri, C. Trepmann, N. Gussone and A. Putnis (2011). "Polycrystalline apatite synthesized by hydrothermal replacement of calcium carbonates." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(12): 3486-3500.

Kasioptas, A., T. Geisler, C. V. Putnis, C. Perdikouri and A. Putnis (2010). "Crystal growth of apatite by replacement of an aragonite precursor." *Journal of Crystal Growth* **312**(16-17): 2431-2440.

Kasioptas, A., C. Perdikouri, C. V. Putnis and A. Putnis (2008). "Pseudomorphic replacement of single calcium carbonate crystals by polycrystalline apatite." *Mineralogical Magazine* **72**(1): 77-80.

Kerisit, S. and S. C. Parker (2004). "Free energy of adsorption of water and metal ions on the {1014} calcite surface." *Journal of the American Ceramic Society* **126**(32): 10152-10161.

Khanna, D. R. (2005). Biology Of Echinodermata, Discovery Publishing House Pvt. Limited.

Kilner, R. M. (2006). "The evolution of egg colour and patterning in birds." *Biological Reviews* **81**(3): 383-406.

Kiseleva, I. A., A. R. Kotelnikov, K. V. Martynov, L. P. Ogorodova and J. K. Kabalov (1994). "Thermodynamic properties of strontianite-witherite solid solution (Sr,Ba)CO₃." *Physics and Chemistry of Minerals* **21**(6): 392-400.

Köster, K., E. Karbe, H. Kramer, H. Heide and R. König (1976). "Experimenteller Knochenersatz durch resorbierbare Calciumphosphat-Keramik." *Langenbecks Archiv für Chirurgie* **341**: 77-86.

Kröhnke, F. (1950). "Experimentelle Pseudomorphosen, besonders an organischen Schwermetall-Komplexsalzen." *Angewandte Chemie* **62**(9-10): 222-231.

Land, L. S. (1998). "Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-Fold oversaturation after 32 years." *Aquatic Chemistry* **4**(3-4): 361-368.

Landi, E., A. Tampieri, M. Mattioli-Belmonte, G. Celotti, M. Sandri, A. Gigante, P. Fava and G. Biagini (2006). "Biomimetic Mg- and Mg, CO₃-substituted hydroxyapatites: synthesis characterization and in vitro behaviour." *Journal of the European Ceramic Society* **26**(13): 2593-2601.

Langmuir, D. (1965). "Stability of Carbonates in the System MgO-CO₂-H₂O." *The Journal of Geology* **73**(5): 730-754.

LeGeros, R. Z. (2008). "Calcium phosphate-based osteoinductive materials." *Chemical Reviews* **108**(11): 4742-4753.

LeGeros, R. Z., T. Sakae, C. Bautista, M. Retino and J. P. LeGeros (1996). "Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites." *Advances in Dental Research* **10**(2): 225-231.

LeGeros, R. Z., O. R. Trautz, J. P. LeGeros and E. Klein (1967). "Apatite crystallites: Effects of carbonate on morphology." *Science* **155**(3768): 1409-1411.

Lewis, I. R. and H. Edwards (2001). Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line, Taylor & Francis.

Li, X., A. Ito, X. Wang and R. Z. LeGeros (2009). "Solubility of Mg-containing β -tricalcium phosphat at 25°C." *Acta Biomaterialia* **5**(1): 508-517.

Lin, F.-H., C.-J. Liao, K.-S. Chen, J.-S. Sun and C.-P. Lin (2001). "Petal-like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water." *Biomaterials* **22**(22): 2981-2992.

Lopez-Valdivieso (1988). "Isoionic point and minimum solubility of carbonate minerals." *Minerals Engineering* **1**(1): 85-87.

Ludwig, C. F. and A. G. Werner (1804). Handbuch der Mineralogie nach A. G. Werner: Von den Gebirgsarten und Versteinerungen : nebst einigen geognostischen Fragmenten und Beylagen : mit vier Sippschaftstafeln, Crusius.

Ma, Y., S. R. Cohen, L. Addadi and S. Weiner (2008). "Sea urchin tooth design: An "all-calcite" polycrystalline reinforced fiber composite for grinding rocks." *Advanced Materials* **20**(8): 1555-1559.

Magdans, U. and H. Gies (2004). "Single crystal structure analysis of sea urchin spine calcites: Systematic investigations of the Ca/Mg distribution as a function of habitat of the sea urchin and the sample location in the spine " *European Journal of Mineralogy* **16**(2): 261-268.

Mandell, G. K. and P. A. Rock (1998). "Lattice energies of calcite-structure metal carbonates II: Results for CaCO₃, CdCO₃, FeCO₃, MgCO₃ and MnCO₃." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59**(5): 703-712.

Marchegiani, F., E. Cibej, P. Vergnis, G. Tosi, S. Fermani and G. Falini (2009). "Hydroxyapatite synthesis from biogenic calcite single crystals into phosphate solutions at ambient conditions " *Journal of Crystal Growth* **311**(17): 4219-4225.

Markl, G. (2004). Gesteinsbildende Minerale. München, Spektrum Akademischer Verlag.

Mayer, I., J. D. B. Featherstone, R. Nagler, M. Noejovich, D. Deutsch and I. Gedalia (1985). "The thermal decomposition of Mg-containing carbonate apatites." *Journal of Solid State Chemistry* **56**(2): 230-235.

Metzler, R. A., D. Zhou, M. Abrecht, J.-W. Chiou, J. Guo, D. Ariosa, S. N. Coppersmith and P. U. P. A. Gilbert (2008). "Polarization-dependent imaging contrast in abalone shells." *Physical Review B* **77**(6): 064110.

Momma, K. and F. Izumi (2011). "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data." *Journal of Applied Crystallography* **44**(6): 1272-1276.

Moon, S. H., T. W. Heo, S. Y. Park, J. H. Kim and H. J. Kim (2007). "The effect of the dehydration of MgO Films on their XPS spectra and electrical Properties." *Journal of the Electrochemical Society* **154**(12): J408-J412.

Mortimer, C. E. (1996). Chemie. Stuttgart; New York, Thieme.

Müller, K. and D. K. Richter (1989). "Zur Zusammensetzung der Mg-calcitischen Hartteile rezenter See- und Schlangensterne." *Geologisch-Paläontologische Mitteilungen Innsbruck* **16**: 173-175.

Okrusch, M. and S. Matthes (2005). Mineralogie, Springer.

Pasteris, J. D. and D. Y. Ding (2009). "Experimental fluoridation of nanocrystalline apatite." *American Mineralogist* **94**: 53-63.

Pies, E. and H. Rose (1977). "Comments on 'An energy filter for electron microscopes free of aberrations in the second order'." *Optik* **47**(3): 365-368.

Plummer, L. N. and E. Busenberg (1982). "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite on CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(6): 1011-1040.

Pokrovsky, O. S. and J. Schott (2001). "Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited." *American Journal of Science* **301**(7): 597-626.

Pokrovsky, O. S., J. Schott and F. Thomas (1999). "Dolomite surface speciation and reactivity in aquatic systems." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20): 3133-3143.

Pokroy, B., A. Fitch, F. Marin, M. Kapon, N. Adir and E. Zolotoyabko (2006). "Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intra-crystalline organic molecules." *Journal of Structural Biology* **155**: 93-103.

Politi, Y., T. Arad, E. Klein, S. Weiner and L. Addadi (2004). "Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase." *Science* **306**: 1161-1164.

Pollok, K., C. V. Putnis and A. Putnis (2011). "Mineral replacement reactions in solid solution-aqueous solution systems: Volume changes, reactions paths and end-points using the example of model salt systems " *American Journal of Science* **311**(3): 211-236.

Putnis, A. (1992). Introduction to Mineral Sciences, Cambridge University Press.

Putnis, A. (2002). "Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms." *Mineralogical Magazine* **66**(5): 689-708.

Putnis, A. (2009). "Mineral replacement reactions." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70**(1): 87-124.

Putnis, A. and C. V. Putnis (2007). "The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase." *Journal of Solid State Chemistry* **180**(5): 1783-1786.

Putnis, C. V. and K. Mezger (2004). "A mechanism of mineral replacement: isotope tracing in the model system KCl-KBr-H₂O." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(13): 2839-2848.

Putnis, C. V., K. Tsukamoto and Y. Nishimura (2005). "Direct observation of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface " *American Mineralogist* **90**(11-12): 1909-1912.

Putnis, C. V., K. Tsukamoto and Y. Nishimura (2005). "Direct observation of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface." *American Mineralogist* **90**(11-12): 1909-1913.

Reimer, L. (1998). Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer.

Riedel, E. and C. Janiak (2011). Anorganische Chemie, De Gruyter.

Robach, J. S., S. R. Stock and A. Veis (2006). "Mapping of magnesium and of different protein fragments in sea urchin teeth via secondary ion mass spectroscopy." *Journal of Structural Biology* **155**: 87-95.

Rocha, J. H. G., A. F. Lemos, S. Agathopoulos, S. Kannan, P. Valério and J. M. F. Ferreira (2006). "Hydrothermal growth of hydroxyapatite scaffolds from aragonitic cuttlefish bones." *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **77A**(1): 160-168.

Rock, P. A., G. K. Mandell, W. H. Casey and E. M. Walling (2001). "Gibbs energy of formation of dolomite from electrochemical cell measurements and theoretical calculations." *American Journal of Science* **301**(2): 103-111.

Roy, D. M. and S. K. Linnehan (1974). "Hydroxyapatite formed from Coral Skeletal Carbonate by Hydrothermal Exchange." *Nature* **247**(5438): 220-222.

Saldi, G. D., J. Schott, O. S. Prokrovsky and E. H. Oelkers (2010). "An experimental study of magnesite dissolution rates at neutral to alkaline conditions and 150 and 200 °C as a function of pH, total dissolved carbonate concentration, and chemical affinity." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(22): 6344-6365.

Sarkar, A. k. (1991). "Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems." *Journal of Material Science* **26**(9): 2514-2518.

Sass, E., J. W. Morse and F. J. Millero (1983). "Dependence of the values of calcite and aragonite thermodynamic solubility products on ionic models." *American Journal of Science* **283**(3): 218-229.

Schlosser, M., S. Fröls, U. Hauf, I. Sethmann, S. Schultheiss, F. Pfeifer and H.-J. Kleebe (2013). "Combined hydrothermal conversion and vapor transport sintering of Ag-modified calcium phosphate scaffolds." *Journal of the American Ceramic Society* **96**(2): 412-419.

Schmidt, P. F. (1994). Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. Renningen/Malmsheim, expert Verlag.

Schnürer, S. M., U. K. Gopp, K.-D. Kühn and S. J. Breusch (2003). "Knochenersatzwerkstoffe." *Der Orthopäde* **32**(1): 2-10.

Sethmann, I. and G. Wörheide (2008). "Structure and composition of calcareous sponge spicules: A review and comparison to structural related biominerals." *Micron* **39**(3): 209-228.

Sherman, L. A. and P. Barak (2000). "Solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca-MgHCO₃/CO₃ solutions at 25°C and 0.1 MPa carbon dioxide." *Soil Science Society of America Journal* **64**(6): 1959-1968.

Sivakumar, M., T. S. Sampath Kumar, K. L. Shanta and K. Panduranga Rao (1996). "Development of hydroxyapatite derived from Indian coral." *Biomaterials* **17**(17): 1709-1714.

Skinner, H. C. W. and A. H. Jahren (2003). "Biomineralization." *Treaties on Geochemistry* **8**(Chapter 8.04): 63-115.

Skoog, D. A., F. J. Holler and T. A. Nieman (1998). Principles of instrumental analysis, Saunders College Pub.

Smith, A. (1980). "Stereom microstructure of the echinoid test." *Special Papers in Palaeontology* **25**.

Soost, F. (2001). Validierung des Knochenbaus von Knochenersatzmaterialien in der Mund-, Kiefer- und Gesichtschirurgie Habilitation, Humboldt-Universität.

Soudée, E. and J. Péra (2000). "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements." *Cement and Concrete Research* **30**(2): 315-321.

Su, X., S. Kamat and A. H. Heuer (2000). "The structure of sea urchin spines, large biogenic single crystals of calcite." *Journal of Materials Science* **35**: 5545-5551.

Suárez-Orduna, R., J. C. Rendón-Angeles, J. López-Cuevas and K. Yanagisawa (2004). "The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions." *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**(14): 1331-1344.

Tampieri, A., G. Celotti, E. Landi and M. Sandri (2004). "Magnesium doped hydroxyapatit: Synthesis and characterization." *Key Engineering Materials Euro Ceramics VIII* **264-268**: 2051-2054.

Urosevic, M., C. Rodriguez-Navarro, C. V. Putnis, C. Cardell, A. Putnis and E. Ruiz-Agudo (2012). "In situ nanoscale observation of the dissolution of {1014} dolomite cleavage surfaces." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **80**(1): 1-13.

van Cappellen, P., L. Charlet, W. Stumm and P. Wersin (1993). "A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(15): 3505-3518.

Velde, B. (1988). "Experimental pseudomorphism of diopside by talc and serpentine in (Ni, Mg)Cl₂ aqueous solutions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(2): 415-424.

Verma, H. R. (2007). Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques, Springer.

Veron, J. E. N. (1986). Corals of Australia and the Indo-Pacific, University of Hawaii Press.

Vink, B. W. (1986). "Stability relations of malachite and azurite." *Mineralogical Magazine* **50**: 41-47.

Wang, R. Z., L. Addadi and S. Weiner (1997). "Design strategies of sea urchin teeth : structure, composition and micromechanical relations to function." *Philosophical Transactions of the Royal Society* **352**: 469-480.

Weiner, S. and H. D. Wagner (1998). "The Mmterial bone: Structure-mechanical function relation." *Annual Reviews of Materials Science* **28**: 271-298.

Wenk, H. R. and A. Bulakh (2004). Minerals: Their Constitution and Origin, Cambridge University Press.

Weyl, P. K. (1959). "The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **17**(3-4): 214-225.

Williams, D. B. and C. B. Carter (2009). Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Springer.

Winter, M. "WebElements." 2012, from <http://www.webelements.com>.

Wright, K., R. t. Cygan and B. Slater (2001). "Structure of the (1014) surfaces of calcite, dolomite and magnesite under wet and dry conditions " *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**: 839-844.

Wu, T.-M., J. P. Rodriguez, D. J. Fink, D. A. Carrino, J. Blackwell, A. I. Caplan and A. H. Heuer (1994). "Crystallization Studies on Avian Eggshell Membranes: Implications for the Molecular Factors Controlling Eggshell Formation." *Matrix Biology* **14**(6): 507-513.

Wyburn, G. M., H. S. Johnston, M. H. Draper and M. F. Davidson (1973). "The ultrastructure of the shell forming region of the oviduct and the development of the shell of *Gallus domesticus*." *Quarterly Journal of Experimental Physiology* **58**: 143-151.

Xia, F., J. Brugger, G. Chen, Y. Ngothai, B. O'Neill, A. Putnis and A. Pring (2009). "Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(7): 1945-1969.

Yanatyeva, O. K. (1954). "Solubility of dolomite in water and presence of carbonic acid." *Russian Chemical Bulletin* **3**(6): 977-978.

Yoshimura, M., P. Sujaridworakun, F. Koh, T. Fujiwara, D. Pongkao and A. Ahniyaz (2004). "Hydrothermal conversion of calcite crystals to hydroxyapatite." *Materials Science and Engineering C* **24**: 521-525.

Zaremba, C. M., D. E. Morse, S. Mann, P. K. Hansma and G. D. Stucky (1998). "Aragonite-hydroxyapatite conversion in gastropod (Abalone) nacre." *Chemistry of Materials* **10**(12): 3813-3838-3824.

Zhang, X. and K. S. Vecchio (2006). "Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **26**(8): 145-1450.

Zyzak, W., F. Brzoska, B. Brzoska and J. Michalec-Dobija (2002). "The solubility and availability of magnesium from calcium-magnesium carbonate and magnesium carbonate." *Journal of Animal and Feed Sciences* **11**(4): 695-707.

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Schemazeichnung des Magnesitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange markiert die Position der Magnesiumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....9
- Abb. 2: Schemazeichnung des Dolomitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange die Position der Magnesiumionen, blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....11
- Abb. 3: Vier der häufigsten Ausprägungen von Calcit in ihren Grundformen. (nach www.mineralienatlas.de).....14
- Abb. 4: Schemazeichnung des Calcitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....14
- Abb. 5: Schemazeichnung des Aragonitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau die Position der Calciumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....16
- Abb. 6: Schemazeichnung des Witheritgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Grün die Position der Bariumionen, die planaren Carbonatgruppen werden durch braune Kugeln für die Kohlenstoffatome und rote Kugeln für die Sauerstoffatome repräsentiert (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....17
- Abb. 7: Skizze des Aufbaues eines Altkelches im Korallenskelett. Die röhrenförmige Theca wird von radialstrahligen Sklerosepten unterteilt. Mehrere Tabula, die im Laufe der Zeit vom Polypen abgeschieden werden, unterteilen und verbinden die Struktur in horizontaler Richtung (vereinfacht nach Veron, 1986).....20
- Abb. 8: Schematische und stark vereinfachte Darstellung des Aufbaus einer Eierschale. Von der Eimembran auf der Eiinnenseite entwickeln sich die Mammillae, die als Keime für den Wachstum der kristallinen Palisadenschicht dienen. Nach außen abgeschlossen wird die Eierschale von einer Schicht aus vertikalen Calcitkristallen. Es findet sich sowohl eine feine, geschlossene Porosität, als auch durchgängige Poren.....23

Abb. 9: Für die hydrothermale Umwandlung wurden Säureaufschlussbehälter der Firma Parr verwendet. Das Volumen der Teflonbehälter beträgt 125 ml.....	25
Abb. 10: Schemazeichnung der Bragg-Gleichung. Eine eintreffende Wellenfront w_i mit der Wellenlänge λ wird an einem Kristallgitter mit dem Netzebenenabstand d gebeugt. Entspricht der Beugungswinkel dabei dem Braggwinkel ϑ , kommt die Bragg Gleichung zum Tragen. Über die bekannte Wellenlänge und den gemessenen Braggwinkel kann man den Netzebenenabstand d berechnen (nach (Williams and Carter, 2009)).....	28
Abb. 11: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Linse. Eine Linse besteht aus einem mit Kupferdraht umwickelten Eisenkern mit einer Bohrung. Häufig werden zwei Linsen übereinander angebracht (modifiziert nach Eibl, 2005).	30
Abb. 12: Schematische Abbildung des Wegs der Elektronen durch eine elektromagnetische Linse. Durch das magnetische Feld werden die Elektronen auf einen spiraligen Weg durch die Linse geführt und dabei beschleunigt (modifiziert nach http://mse.iastate.edu/microscopy/electro_lens.html).....	31
Abb. 13: Schematische Darstellung der Laue-Bedinung (a) und der Ewald-Konstruktion (b). In der Abbildung entspricht k_i dem Wellenvektor des einfallenden Strahls und k_D dem Wellenvektor des gebeugten Strahls, θ steht für den Bragg-Winkel (modifiziert nach Borchardt-Ott 1997). 36	
Abb. 14: XRD Analysen an Pulverproben der natürlichen Koralle (a) und der umgewandelten Koralle (b). Das Ausgangsmaterial Aragonit (violett) mit Spuren von Calcit (rot) wurde bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und geringen Mengen Whitlockit (blau) ersetzt. . 42	
Abb. 15: Korallenskelett vor (a, c, e) und nach (b, d, f) der Umwandlung (c-f REM Aufnahmen, c und d BSE Bilder). Die poröse Gerüststruktur des Aragonitskeletts (a, c) bleibt auch nach der Umwandlung in Hydroxylapatit erhalten (b, d). Die Mikrostruktur ändert sich bei der Umwandlung von radialstrahligen Aragonitnadeln (e) in ein feinkörniges, ungerichtetes Gemenge aus Hydroxylapatitkristallen (f).....	43
Abb. 16: TEM Aufnahmen von Dünnschliffen der natürlichen Koralle (a, c) und der umgewandelten Koralle (b, d). Abgebildet sind jeweils Hellfeldaufnahmen (a, b) und Dunkelfeldaufnahmen (c, d) der gleichen Stelle. Die natürliche Koralle zeigt Korngrößen im Bereich mehrerer hundert Nanometer und auffällige Defekte, die vermutlich durch den Einbau von Organik und Fremdionen herrühren (a, c). Der Hydroxylapatit der umgewandelten Koralle ist sehr feinkörnig mit Korngrößen zwischen 400 und 10 nm (b, d).....	44
Abb. 17: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben der Seeigelstacheln vor (a) und nach (b) der Umwandlung. Der magnesiumhaltige Calcit des Ausgangsmaterials wird in Whitlockit (blau) sowie geringe Mengen an Hydroxylapatit (grün) und Dittmarit (türkis) umgewandelt.	45

Abb. 18: Ein Stachel der Gattung <i>Heterocentrotus mammillatus</i> komplett sowie im Längsschnitt (a). Nach der Umwandlung bleibt die äußere Form und die Makrostruktur erhalten (b). Auch die poröse Mikrostruktur (c) bleibt bei der Umwandlung erhalten, an der Oberfläche bildet sich jedoch ein Kristallbewuchs (d). Das quasi einkristalline Gefüge des natürlichen Stachels (e) wird bei der Umwandlung durch ein polykristallines Gefüge aus Whitlockit ersetzt (f); (c-f BSE Bilder).....	46
Abb. 19: TEM-Hellfeldbilder des natürlichen Seeigelstachels (a) und des umgewandelten Seeigelstachels (b) mit dazugehörigen Elektronenbeugungsbildern. Der natürliche Seeigelstachel besteht aus Calcit, der Einkristallcharakter zeigt. Die TEM-Probe wurde aus einem Querschnitt des Stachels angefertigt und zeigt überall die Orientierung parallel zur c-Achse [001]. Der umgewandelte Stachel besteht aus einem feinkörnigen Gemenge, wobei sich eine intrakristalline Porosität andeutet (b).....	47
Abb. 20: REM Bild der Oberfläche eines umgewandelten Seeigelstachels. Anhand eines Streupräparates der Kristallite an der Oberfläche konnten zwei Phasen unterschieden werden (Beugungsbilder): die feinkörnigen Blättchen (1) wurden als Hydroxylapatit identifiziert, während es sich bei den tafeligen Prismen (2) um Whitlockit handelt.	48
Abb. 21: Ein aus einem Seeigel der Gattung <i>Phyllacanthus imperialis</i> entnommener Kieferapparat mit Zähnen vor der Reinigung in H ₂ O ₂ (a). Auch nach der Umwandlung bleibt die Makrostruktur erhalten und die Zähne sind weiterhin beweglich in den Kiefern (b). Unter dem REM (BSE-Bilder) wird die Kompositstruktur der Zähne und der Aufbau aus Einkristallfasern in einer Matrix deutlich (c). Diese Struktur ist auch nach der Umwandlung noch vorhanden (d). Da die Struktur sehr dicht ist, war die Umwandlung nach einer Woche nicht vollständig. Unter dem BSE-Detektor wird der helle Kontrast der umgewandelten Phosphatschicht deutlich (d).....	49
Abb. 22: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Seeigelkiefers mit Zähnen (a) und des umgewandelten Kiefers mit Zähnen (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus magnesiumhaltigem Calcit (rot). Bei der Umwandlung bildet sich Whitlockit (blau), sowie Spuren von Dittmarit (türkis). Da die Umwandlung nicht vollständig war, finden sich noch Reste von Calcit.....	50
Abb. 23: EDX-Mappings eines natürlichen und eines umgewandelten Seeigelzahns im Querschnitt. Die Kompositstruktur des Zahns mit Fasern und Matrix (a). Mit Hilfe eines Mappings kann die magnesiumreiche Matrix deutlich abgebildet werden (b). Auch nach der Umwandlung ist die Kompositstruktur erhalten, im BSE-Bild wird aber deutlich, dass die Umwandlung bevorzugt entlang der Fasern verläuft (c, umgewandelter Bereich hellgrau). Bei einem Mapping wird deutlich, dass auch im umgewandelten Bereich Fasern und Matrix unterschiedliche Magnesiumgehalte aufweisen (d,e).....	51

Abb. 24: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Seesternskeletts (a) und des umgewandelten Seesternskeletts (b). Der magnesiumhaltige Calcit (rot) des Ausgangsmaterials wird bei der Umwandlung durch Whitlockit (blau) und Dittmarit (türkis) ersetzt.....	52
Abb. 25: Ein Exemplar der für die Proben herangezogenen Seesterne (a). Seesternskelett nach der Umwandlung, die Makrostruktur ist erhalten geblieben (b). REM Aufnahmen des Skeletts vor der Umwandlung (c, SE Bild, e, BSE Bild) und nach der Umwandlung (d, f, beides BSE Bilder). Auch die poröse Mikrostruktur bleibt nach der Umwandlung erhalten. Auf der Oberfläche des Skeletts sind bei der Umwandlung Dittmaritkristalle gewachsen (dunkelgrau in d, f).....	53
Abb. 26: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben der natürlichen Abaloneschale (a) und der umgewandelten Schale (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus Calcit (rot) und Aragonit (violett) und wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.....	54
Abb. 27: REM-Bilder eines Querschnitts der Abalone Schale vor der Umwandlung (a, SE Bild) und nach der Umwandlung (b, BSE Bild). Vor der Umwandlung ist deutlich der geschichtete Aufbau aus Aragonitkristallen zu sehen. Nach der Umwandlung wurde der Aragonit durch Hydroxylapatit ersetzt, der teilweise die gleiche Vorzugsorientierung wie der Aragonit aufweist.....	55
Abb. 28: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Straußeneis (a) und des umgewandelten Eis (b). Das Ausgangsmaterial besteht aus Calcit (rot) und wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.	56
Abb. 29: Die Schale eines Straußeneis im natürlichen Zustand (a) und umgewandelt (b). Die äußere Gestalt und die Makrostruktur bleiben erhalten. Im Querschnitt in (c) ist der typische Aufbau einer Vogeleierschale zu sehen, die Außenseite des Eis liegt dabei unten. Deutlich erkennbar sind die länglichen Calcitkristalle, die von den Mammilea auf der Innenseite der Eierschale ausgehen (oben im Bild). Die Palisadenschicht im mittleren Teil der Schale ist recht dicht, zeigt jedoch durchgängige Poren. Bei einer teilweise umgewandelten Schale (d) ist zu sehen, dass die Form der einzelnen Kristalle erhalten bleibt und dass die Poren einen Transport des Fluids ins Innere ermöglichen. Die Mikrostruktur ändert sich jedoch bei der Umwandlung, die einzelnen Calcitkristalle (e) werden durch ein polykristallines, poröses Gefüge aus Hydroxylapatit ersetzt (c-f REM Aufnahmen, d BSE Bild).	57
Abb. 30: An Bruchflächen des umgewandelten Straußeneis ist deutlich zu sehen, wie die prismatischen Calcitkristalle von polykristallinem HAP ersetzt werden, ihre Form jedoch erhalten bleibt (a). An der Reaktionsfront sind teilweise Spalten zwischen dem Calcit und dem	

	umgewandelten Material zu finden, sowie Auflösungserscheinungen am Calcit (b). Die Reaktionsfront wurde mit EDX untersucht (c) (a-c REM Bilder).....	58
Abb. 31:	TEM-Bilder eines natürlichen Straußeneis (a) und eines umgewandelten Eis (b). Im natürlichen Straußenei sind einzelne Calcitkristalle sowie Porenkanäle (Bildmitte) zu erkennen. Im umgewandelten Ei sieht man längliche HAP Kristalle mit vielen Defekten. Es haben sich sowohl eine durchgängige interkristalline Porosität als auch intrakristalline Poren ausgebildet.....	59
Abb. 32:	Röntgendiffraktogramme von Pulverproben des natürlichen Emueis (a) und des umgewandelten Eis (b). Der Calcit (rot) des Ausgangsmaterials wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) und Whitlockit (blau) ersetzt.....	60
Abb. 33:	Ein komplettes Emuei, wie es für die Umwandlung verwendet wurde (a). Die typische dunkelgrüne Farbe der Schale ist nach der Umwandlung zu einem hellen Braun verblasst (b). Die Makrostruktur ist jedoch gleich. REM-Bilder (BSE) der Außenseite des Eis vor (c) und nach (d) der Umwandlung. Obwohl sich der Phasenbestand völlig geändert hat, erkennt man bei geringer Vergrößerung kaum einen Unterschied. Erst bei höherer Vergrößerung wird deutlich, dass die einzelnen Calcitkristalle (e) durch ein polykristallines Gefüge aus Hydroxylapatit ersetzt wurden (f); (c-f REM Aufnahmen, BSE Bilder).....	61
Abb. 34:	Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Calcit-Einkristalls (a) und von teilweise umgewandeltem Calcit (b). Der Calcit (rot) wird bei der Umwandlung durch Hydroxylapatit (grün) ersetzt.....	62
Abb. 35:	Ein Vergleich des Calcitgitters und des Hydroxylapatitgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau dargestellt sind Calciumatome, Rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff und grau Phosphor (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).....	63
Abb. 36:	Spaltrhomboeder von Calcit, wie sie für die Untersuchungen verwendet wurden, vor (a) und nach (b) der Umwandlung. Am Querschnitt ist deutlich der umgewandelte Bereich zu sehen, der durch Poren weiß erscheint. Die Querschnitte wurden mit dem REM untersucht. Die Reaktionsfront zeigt Einbuchtungen (c, d). Durch die höhere mittlere Ordnungszahl von HAP im Vergleich zu Calcit zeigt der umgewandelte Bereich einen höheren Elementkontrast (c, BSE-Bild). Die neugebildeten HAP Kristalle sind länglich und morphologisch überwiegend senkrecht zum Calcit, bzw. zur Reaktionsfront ausgerichtet (d). Dies wird besonders an Einbuchtungen deutlich. Der HAP ist polykristallin und zeigt eine inter- und intrakristalline Porosität (f).....	65
Abb. 37:	<i>In situ</i> AFM Bild (Errorsignal) einer 1014 Calcit Spaltfläche nach 180 min in einer einmolaren Phosphatlösung. Eine neue Phase ist auf der Oberfläche gewachsen mit einer Vorzugsorientierung entlang 221. Die Schicht ist durchschnittlich 10-20 nm dick.	66

Abb. 38: Hellfeldaufnahme des neugebildeten Hydroxylapatits mit zugehörigem Beugungsbild (SAED). Die intrakristallinen Poren sind in Richtung der c-Achse ausgelängt. In der nebenstehenden Skizze ist die Einheitszelle des HAPs in der entsprechenden Orientierung gezeigt (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).	67
Abb. 39: Die gemittelten Schichtdicken für Calcit, Dolomit und Magnesit aufgetragen gegen die Zeit.	68
Abb. 40: REM-Bilder von umgewandelten Magnesit Spaltrhomboedern (BSE). Die Oberfläche ist von plattigen Dittmaritkristallen überzogen, die sich jedoch leicht lösen (a). Im Querschnitt an einem 5 Wochen umgewandelten Magnesit ist zu erkennen, dass sich mit der Zeit eine poröse, pseudomorphe Struktur herausbildet (b). Die Kristalle werden kleiner und faserig und wachsen zunehmend morphologisch senkrecht zum Magnesit.	69
Abb. 41: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Magnesit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Magnesit (b). Bei der Umwandlung von Magnesit (orange) bildet sich Dittmarit (türkis).	69
Abb. 42: Die Gitterstruktur von Dittmarit in Blickrichtung [001] (a) und [010] (b). Senkrecht zur b-Achse zeigt Dittmarit eine Schichtstruktur aus Magnesiumionen (orange), Phosphattetraedern (grau) und Ammoniumtetraedern (hellblau); (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).	70
Abb. 43: Vergleich des Magnesitgitters und des Dittmaritgitters in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Orange dargestellt sind Magnesiumatome, rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff, grau Phosphor und hellblau Stickstoff (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).	71
Abb. 44: Ergebnisse der XPS-Messungen an einer unbehandelten 1014 Spaltfläche von Magnesit und einer, die für 1h bei 180°C in Phosphatlösung behandelt wurde. a) Bei der einstündig behandelten Probe (Magnesit 1h) taucht bei 134 eV ein Peak auf, der mit Phosphat in Verbindung gebracht werden kann (Pfeil). Der Peak bei 402 eV kann für Ammoniumsalze stehen (Pfeil). b) Der Peak bei 52 eV wird mit MgCO ₃ korreliert, die Schulter bei 49,5 eV kann für Mg(OH) ₂ stehen. c) Die Schulter bei 532 eV kann sowohl für Carbonat als auch für Phosphat stehen, sie ist bei Magnesit 1h deutlicher ausgebildet.	72
Abb. 45: Röntgendiffraktogramme eines Dolomit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Dolomit (b). Bei der Umwandlung des Dolomits (braun) bilden sich zwei Phasen, Whitlockit (blau) und Dittmarit (türkis).	73
Abb. 46: Vergleich des Dolomitgitters mit dem Whitlockit- sowie dem Dittmaritgitter in Blickrichtung [110] (a) und [001] (b). Blau dargestellt sind Calciumatome, orange Magnesiumatome, rot Sauerstoff, braun Kohlenstoff, grau Phosphor und hellblau Stickstoff (Visualisierungsprogramm Vesta (Momma and Izumi, 2011)).	74

-
- Abb. 47: Bei der Umwandlung von Dolomit bilden sich zwei Phasen, die an der Oberfläche eine unterschiedliche Ausprägung haben. Die plattigen Kristalle wurden mit Ramanspektroskopie als Dittmarit identifiziert, wobei eine Messung von Dittmarit auf umgewandeltem Magnesit als Referenz diente. Auch anhand von TEM-Beugungsbildern wurden die plattigen Kristalle als Dittmarit identifiziert. Die kugeligen Aggregate wurden mit Ramanspektroskopie als Whitlockit identifiziert, hier diente ein Spektrum aus der Datenbank RRUFF als Referenz. TEM-Beugungsbilder der einzelnen Kristalle der kugeligen Aggregate stimmten mit Whitlockit überein.....75
- Abb. 48: AFM Bilder (error-signal) von Spaltoberflächen von Dolomit nach 1h (a), 2h (b) und 2,5h (c) in Phosphatlösung bei 180°C. Zunächst bilden sich Keime vor allem an Ätzgruben (a). Diese Keime wachsen zu rundlichen Plättchen und später zu Aggregaten (b, c).....76
- Abb. 49: REM-Bilder der Oberfläche von Dolomit in frühen Stadien der Umwandlung. Zunächst bilden sich Ätzgruben und Keime (a). Man kann recht früh zwei Phasen unterscheiden. Eine Phase bildet rundliche Kristalle (b), die sich beim Wachsen durchdringen (c) und zu kugeligen Aggregaten werden (d), die als Whitlockit identifiziert wurden. Während Whitlockit die Oberfläche gleichmäßig bedeckt, wächst Dittmarit zunächst mit großem Abstand als plattige Kristalle, häufig in Rosettenform (e). Die Dittmaritkristalle schließen beim Wachstum häufig Whitlockit-Aggregate ein (f).....78
- Abb. 50: Mit fortschreitender Umwandlung bilden die zwei Phasen Whitlockit (hellgrau) und Dittmarit (dunkelgrau) eine geschichtete Struktur aus (a, 48h umgewandelt). Die Umwandlungsfront ist unregelmäßig; häufig ist zu beobachten, dass die Umwandlung unter flachliegenden Dittmaritrosetten weniger weit fortgeschritten ist (b). Die Whitlockit-Aggregate bestehen aus feinen Plättchen und werden oft von Dittmarit eingeschlossen (c). Bei langen Umwandlungszeiten bildet sich ein feinkörniges Gefüge aus, in dem die beiden Phasen dicht vermengt sind (d, 840h). (REM Bilder, a, b, d BSE)79
- Abb. 51: TEM Hellfeldaufnahmen mit zugehörigen Beugungsbildern und EDX-Spektren einer Pulverprobe eines neun Wochen umgewandelten Dolomits. Im Kontakt mit Dolomit (I SAED) ist ein feinkörniges Gefüge zu sehen (a). An einem Ringbeugungsbild des Bereichs konnten sowohl Whitlockit als auch Dittmarit identifiziert werden (II SAED). Eine der Phasen weist eine faserige bzw. plättchenartige Struktur auf, während die zweite einen körnigen Kontrast zeigt. Letztere ist nicht strahlstabil und amorphisiert rasch, wie es bei Dittmarit oft beobachtet wird. In EDX-Spektren dieser Phase konnte Stickstoff gefunden werden, was die Identifikation als Dittmarit untermauert (b).80
- Abb. 52: Auftragung der gemessenen Schichtdicke gegen die Zeit für Dolomit. Es ist eine deutliche Verringerung der Umwandlungsrate ab einer Umwandlungszeit von etwa 100 h zu erkennen.81



- Abb. 53: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben eines Witherit-Einkristalls (a) und von umgewandeltem Witherit (b). Der Witherit (hellblau) wird durch zwei Bariumphosphatphasen ersetzt: Bariumphosphat, $Ba_3(PO_4)_2$ (violett) und Bariumhydrogenphosphat $BaHPO_4$ (pink). . 82
- Abb. 54: REM-Bilder von umgewandeltem Witherit. Die Reaktionsfront ist im Vergleich zu den übrigen Carbonaten relativ ebenmässig, an manchen Stellen ist ein Spalt zu erkennen (a, SE Bild, 192h). Der umgewandelte Bereich ist polykristallin und porös. Neben einer durchgängigen, interkristallinen Porosität (b, BSE Bild, 96h) ist auch eine feinere, intrakristalline Porosität zu erkennen (c, BSE Bild, 96h). An der Oberfläche der umgewandelten Kristalle wachsen überwiegend idiomorphe Kristalle (d, BSE Bild, 24h). 83
- Abbildung 55: Auftragung der gemessenen Schichtdicken gegen die Zeit für Witherit. Die ersten 20 h können als Inkubationszeit betrachtet werden bis die Reaktion in Gang kommt. Die gestrichelte Linie wurde über eine Boltzmann Funktion angefüttet..... 84
- Abb. 56: Um die Mobilität der gelösten Ionen an der Reaktionsfront zu untersuchen, wurden unterschiedliche Proben während der Umwandlung mit Hilfe einer Teflonklammer in Kontakt gebracht (a). Zudem wurden Versuche mit Magnesit in einer Vertiefung in Calcit sowie Calcit in Bleifolie durchgeführt (a oben). Nach der Umwandlung behielten lediglich zwei Dolomitkristalle den Kontakt (b Mitte). Bei dem Bleiversuch bildeten sich mehrere Blei-Calcium-Phosphate (c, d, BSE Bilder). 86
- Abb. 57: Der Phasenanteil an Hydroxylapatit (HA), Whitlockit und Dittmarit in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt des Ausgangsmaterials. 88
- Abb. 58: Schematische Darstellung der möglichen Oberflächenreaktionen bei der Umwandlung von Dolomit. Zunächst kommt es zur Ausbildung von Ätzgruben und der Bildung von $Mg(H_2O)_6^{2+}$ Komplexen (a). Die freigewordenen Calciumionen verbinden sich mit den Phosphationen der Lösung und Whitlockit kristallisiert an der Oberfläche. Die Magnesiumkomplexe bilden mit Phosphat und Ammonium ein Netzwerk (b). Dieses Netzwerk führt zur Bildung von Dittmarit (c). Die Whitlockitkeime wachsen, während sich an anderer Stelle neue Keime bilden (c). ... 94

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Auflistung aller kristallographischen Daten der untersuchten Carbonate.....	18
Tab. 2: Auflistung aller thermodynamischen Daten der untersuchten Carbonate.....	18
Tab. 3: Experimentelle Mengenverhältnisse	26
Tab. 4: Mittlere Schichtdicke für Calcit, Dolomit und Magnesit mit Angabe der Standardabweichung.	68

Daten

Calcit

Schichtdicke gemessen [μm]					
6h	12h	24h	48h	96h	192h
41,61	95,14	75,10	67,24	94,31	219,23
39,93	80,31	76,71	60,08	89,11	206,10
41,95	92,67	82,73	71,22	91,58	194,56
50,34	101,73	102,01	55,31	96,53	225,60
33,56	95,14	128,51	48,94	70,79	164,72
41,61	63,84	137,75	64,46	94,06	138,06
32,55	81,96	65,86	61,67	116,09	125,73
44,97	88,14	37,75	79,18	84,16	175,07
42,28	89,79	35,34	31,03	73,51	179,05
39,26	79,08	40,56	69,23	89,85	125,33
41,61	80,31	35,34	109,02	69,06	215,65
50,34	41,19	37,35	126,92	88,61	198,14
40,60	83,61	31,33	123,74	103,22	230,77
25,50	52,31	68,67	113,79	114,11	173,47
30,54	73,72	62,65	28,65	120,05	198,94
31,54	58,07	43,78	50,93	105,45	172,28
37,25	93,49	77,11	53,71	99,75	204,91
26,51	105,02	50,20	46,95	90,59	179,05
41,28	69,19	78,71	29,84	97,28	164,72
24,16	81,96	87,95	83,16	88,12	182,63
42,95	88,14	40,16	35,01	99,01	202,12
35,23	94,32	48,59	76,39	111,39	182,63
34,56	93,08	70,28	65,65	100,74	212,86
36,24	97,20	64,26	67,64	104,21	202,52
35,23	93,49	74,30	87,53	111,88	192,18
33,89	68,78	32,13	114,59	123,76	203,71
30,20	98,43	40,16	64,46	99,75	218,83
30,87	89,79	90,76	121,35	96,53	215,65
36,24	86,49	69,48	61,27	77,48	207,29
31,54	66,31	101,61	81,96	77,48	200,53
28,86	30,89	140,16	115,38	93,07	188,99
45,30	64,25	84,34	86,74	101,24	171,88
41,61	34,60	83,13	112,60	88,12	196,95
28,19	65,07	120,88	58,49	75,74	183,82
27,52	79,49	85,94	92,71	77,23	163,53
32,21	94,73	79,92	68,44	94,06	203,71
28,86	101,32	82,73	74,80	119,80	198,54
42,62	62,60	85,14	71,62	79,95	220,82
46,31	100,91	86,75	81,17	82,67	109,42
50,34	89,79	125,30	78,78	83,17	140,85

6h	12h	24h	48h	96h	192h
25,50	89,79	97,99	44,96	91,58	211,27
32,89	98,43	95,58	65,65	97,28	218,83
23,49	100,49	104,02	40,58	99,50	191,38
36,24	103,38	67,47	60,48	105,20	171,49
23,49	103,79	84,34	46,15	102,97	181,83
34,23	97,61	121,69	66,05	100,00	206,50
32,21	100,91	106,43	73,21	109,90	169,89
31,54	102,14	130,92	76,39	138,61	181,83
24,16	58,90	74,70	92,71	122,52	200,93
25,50	103,79	106,83	58,49	117,08	288,46
24,50	73,72	71,08	79,97	113,37	237,53
35,57	104,20	54,22	97,08	120,54	198,14
32,89	98,85	42,57	77,98	108,91	218,44
42,95	100,08	53,82	55,70	86,88	136,87
35,57	100,91	62,65	68,44	114,11	148,01
30,20	96,79	34,94	57,29	96,29	176,26
46,31	70,02	79,52	45,76	107,43	134,88
40,27	36,66	109,24	60,08	81,93	212,47
34,56	75,78	93,57	25,86	108,91	218,44
31,54	35,83	92,77	68,83	101,98	194,96
35,57	42,42	76,71	57,29	99,26	200,53
30,20	65,90	100,00	55,31	98,27	182,23
25,17	66,72	82,33	61,67	97,77	133,69
48,32	22,24	44,98	65,25	102,72	183,82
46,31	62,60	66,27	79,58	89,85	184,62
43,96	79,08	41,77	88,73	92,82	210,48
26,17	93,49	84,34	76,39	92,82	163,53
37,58	82,78	76,31	103,85	98,27	200,93
38,26	89,79	53,82	87,53	107,18	223,21
26,85	83,61	36,95	107,43	107,92	251,06
28,52	77,43	72,69	91,91	86,39	247,88
23,83	37,07	44,18	86,74	95,30	202,92
36,24	53,54	82,33	79,18	111,88	155,17
37,58	43,66	65,86	71,88	112,87	133,69
27,52	99,26	38,96	68,36	111,14	148,01
24,50	95,55	56,63	71,88	108,42	214,06
28,52	93,49	63,86	45,31	76,49	193,77
24,16	75,78	106,83	32,03	83,91	141,25
34,23	98,97	80,32	45,70	69,06	116,18
26,17	66,53	92,37	78,91	66,58	179,05
22,48	74,33	83,53	60,16	79,70	176,66
24,83	89,94	94,38	78,52	81,19	156,37
30,87	82,96	83,53	51,56	78,47	

6h	12h	24h	48h	96h	192h
26,17	85,42	93,57	80,08	39,60	
30,54	78,03	93,98	78,52	37,62	
22,48	69,82	115,66	108,20	74,26	
25,17	62,83	80,32	109,38	80,94	
16,44	94,46	86,75	104,30	81,44	
29,87	95,69	123,69	100,78	71,29	
24,16	80,08	120,88	83,16	80,20	
35,57	96,51	87,55	54,11	82,67	
35,91	101,44	151,00	80,77	102,23	
22,82	85,83	95,18	59,68		
36,58	94,46	99,60	70,82		
33,56	59,14	146,99	59,28		
15,10	83,78	80,32	50,13		
31,21	41,89		68,44		
29,19	62,83		74,01		
26,51	56,67		68,83		
32,89	87,06		63,66		
19,13	76,80		52,52		
31,54	40,25		69,63		
22,48	80,08		65,65		
17,45	92,81		59,68		
37,25	86,24		97,08		
35,23	91,17		52,12		
27,18	79,67		34,62		
36,24	52,98		134,88		
35,57	81,31		132,49		
24,16	81,72		81,56		
32,55	99,79		109,42		
24,16	104,31		110,21		
32,55	102,67		53,32		
33,89	66,12		100,27		
30,54	103,90		113,40		
31,54	45,17		131,30		
37,25	44,76		128,12		
41,95	72,69		135,28		
38,26	83,37		135,28		
	67,76		111,80		
	65,30		132,89		
	68,99		103,45		
	91,58		87,53		
	67,76		127,72		
	72,28		87,14		
	47,64		97,48		



	6h	12h	24h	48h	96h	192h
		96,51		74,01		
		83,37		104,64		
				74,80		
				126,92		
				148,01		
				83,55		
				115,78		
				146,42		
				111,80		
				98,67		
				121,35		
				124,54		
				132,89		
				125,73		
Mittelwert	32,73	79,4	82,6	84,79	93,53	188,53
Standardabweichung	7,69194	19,4873	28,0929	28,3866	17,385	32,3615

Dolomit

Schichtdicke gemessen [μm]

12h	24h	48h	96h	192h	840h
5,68	4,31	8,22	8,72	10,62	37,98
6,93	4,77	11,09	11,02	9,42	39,95
6,14	4,84	10,50	8,06	7,98	37,85
6,40	3,45	10,00	23,03	12,81	40,44
8,38	5,66	8,76	17,76	12,37	37,11
5,61	4,08	10,10	15,13	11,75	38,22
3,70	5,10	8,42	7,24	16,65	41,31
4,03	6,28	7,97	15,79	14,70	45,75
2,84	4,28	6,14	19,90	11,87	54,50
2,18	4,57	7,08	10,03	14,95	43,90
2,51	3,82	8,17	15,13	16,02	33,05
2,77	4,31	9,31	19,57	13,69	38,96
2,51	4,54	8,07	6,41	10,62	42,91
2,24	5,49	7,97	6,25	7,85	38,10
1,32	4,97	3,81	7,24	10,80	40,32
3,63	4,67	11,98	8,55	9,05	37,73
3,30	3,95	6,09	4,11	8,67	44,39
4,22	3,62	5,00	7,89	10,62	18,13
4,88	6,38	5,59	3,95	8,98	14,30
4,29	2,70	4,26	5,43	13,38	19,36
3,10	5,03	3,47	5,26	14,76	15,04
3,30	3,78	4,85	6,74	13,07	15,91
3,76	0,89	4,50	10,03	8,23	24,78
2,84	2,50	3,81	13,49	10,49	28,98

12h	24h	48h	96h	192h	840h
5,02	4,90	6,09	10,53	10,36	40,81
4,29	4,05	4,26	11,18	11,87	33,05
4,03	4,70	6,19	10,86	8,42	33,66
4,88	4,01	4,90		9,36	32,06
3,89	5,00	6,93		10,43	25,40
4,49	5,92	7,13		6,03	32,31
3,04	4,05	8,66		13,07	19,73
3,30	5,79	5,05		9,30	17,14
3,70	3,29	5,25		12,81	18,37
5,35	5,16	7,23		11,62	12,33
7,99	4,41	6,39		16,27	15,66
7,19	4,87	6,24		15,95	20,96
5,94	5,72	6,58		13,13	28,36
6,60	4,61	6,14		12,25	11,10
5,21	3,62	6,53		22,36	13,81
4,88	6,94	7,82		9,25	21,70
4,22	5,20	6,29		10,25	14,43
2,90	2,04	7,08		12,75	16,89
4,62	3,06	8,51		13,25	18,25
4,75	8,19	6,29		13,25	17,76
4,16	4,51			15,00	17,26
4,36	3,06			10,00	17,26
4,16	4,44			8,75	27,50
4,16	3,91			10,00	23,43
6,01	5,92			16,00	16,77
5,02	4,01			8,50	10,36
4,16	6,09			7,75	37,24
3,56	6,88				32,92
4,42	5,16				11,71
3,96	4,21				
3,37	5,53				
3,83	4,67				
3,17	5,53				
2,11	5,59				
2,24	8,22				
1,78	3,98				
2,44	5,66				
2,90	4,64				
2,51	3,59				
1,85	5,33				
3,04	4,77				
5,81	3,26				
6,93	3,91				



	12h	24h	48h	96h	192h	840h
	7,06	4,28				
		6,88				
		6,32				
		3,49				
		5,20				
		3,65				
		3,49				
		4,21				
		3,03				
		3,82				
		5,33				
		5,13				
		4,38				
		4,57				
		4,01				
		4,77				
		3,72				
		3,19				
		4,11				
		5,33				
		4,77				
		3,98				
		4,18				
		4,11				
		3,78				
		3,22				
		2,40				
Mittelwert	4,35	4,56	7,14	10,40	11,68	26,47
Standardabweichung	1,57	1,19	2,01	5,06	3,02	11,50



Lebenslauf und Publikationsliste

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Veröffentlichungen

Schultheiß, S., Sethmann, I., Schlosser, M., Kleebe, H.-J. "Pseudomorphic Transformation of Ca/Mg Carbonates into Phosphates with Focus on Dolomite Conversion" Mineralogical Magazine (accepted)

Schlosser, M., S. Fröls, U. Hauf, I. Sethmann, S. Schultheiss, F. Pfeifer and H.-J. Kleebe (2013). "Combined Hydrothermal Conversion and Vapor Transport Sintering of Ag-Modified Calcium Phosphate Scaffolds." Journal of the American Ceramic Society **96**(2): 412-419.

Presser, V., Schultheiß, S., Kohler, C., Berthold, C., Nickel, K. G., Vohrer, A., Finckh, H. and Stegmaier, T. (2011). "Lessons from Nature for the Construction of Ceramic Cellular Materials for Superior Energy Absorption" Advanced Engineering Materials **13**: 1042–1049

Presser, V., Kohler, C., Živcová, Z., Berthold, C., Nickel, K.G., Schultheiß, S., Gregorová, E., Pabst, W. (2009). "Sea Urchin Spines as a Model-System for Permeable, Light-Weight Ceramics with Graceful Failure Behavior. Part II. Mechanical Behavior of Sea Urchin Spine Inspired Porous Aluminum Oxide Ceramics under Compression" Journal of Bionic Engineering **6**(4): 357-364

Presser, V., Schultheiß, S., Berthold, C., Nickel, K.G. (2009). "Sea Urchin Spines as a Model-System for Permeable, Light-Weight Ceramics with Graceful Failure Behavior. Part I. Mechanical Behavior of Sea Urchin Spines under Compression" Journal of Bionic Engineering **6**(3): 203-213

Tagungen

"Hydrothermal conversion of dolomite in phosphate solution – development of a two phase pseudomorph"
DeltaMin Oviedo 2012

"Hydrothermal conversion of biogenic carbonates for bone replacement applications"
Materials Science and Engineering Darmstadt 2010

"Pseudomorphic Replacement Reactions of Biogenic Carbonates for Bone Replacement Applications"
Junior Euromat Lausanne 2010

Thüringer Biomaterial-Kolloquium Friedrichroda 2009

"Seeigelstachel als Modell für leichte, stoffdurchlässige Einschlagschutzsysteme; Teil II: Quasi-statisches Bruchverhalten"
Bionik Kongress "Patente aus der Natur" Bremen 2008

"Sea urchin spines: a model for biomimetic inspired hybrid composite materials"
Materials Science and Engineering Nürnberg 2008
