

Mesoskopische Strukturen in kristallinen Systemen an zwei Beispielen aus Natur und Synthese

- I. Die Leitfähigkeit der ferroelastischen Domänen in Bleiphosphat
- II. Oszillatorische Biomineralisation in Molluskenschalen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Melanie Bartels

aus Hamburg

Hamburg
2005

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. Ulrich Bismayer
und Prof. Dr. Klaus Bandel

Hamburg, den 31. Mai 2005

THE ORDINARY MAN LOOKING AT A MOUNTAIN IS LIKE AN
ILLITERATE PERSON CONFRONTED WITH A GREEK MANUSCRIPT.

Alister Crowley



Ich bedanke mich bei

Stefanie Heidrich & phaylon

*Ulli Bismayer & Klaus Bandel,
und allen ehemaligen Kollegen und Kolleginnen*

*und bei der Graduate School
„Design and Characterisation of Functional Materials“
sowie der Deutschen Forschungsgesellschaft
für die finanzielle Unterstützung der Projekte.*

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden zwei mesoskopische Systeme untersucht, zum ersten die ferroelastischen Domänen in Calcium-dotiertem Bleiphosphat, zum zweiten die oszillatorische Biomineralisation im Calcit und Aragonit von Molluskenschalen. Beide Systeme weisen trotz ihrer offensichtlichen Verschiedenheit wesentliche Gemeinsamkeiten auf, da mesoskopische Strukturen ihren Aufbau bestimmen und somit ihre Eigenschaften beeinflussen. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß sich Verunreinigungen durch Fremdatome in den untersuchten Materialien stets in den mesoskopischen Wandstrukturen anreichern.

Domänenstrukturen werden bereits seit Jahrzehnten erforscht, über ihre Transporteigenschaften und ihr Potential als chemische Mikrostrukturen wird jedoch erst in neueren Arbeiten berichtet. Die Topographie und die elektrische Leitfähigkeit der Domänenwände sowie des Bulk-Materials von Calcium-dotiertem Bleiphosphat und reinem Bleiphosphat wurde mit Hilfe eines modifizierten Rasterkraftmikroskops (CAFM) studiert. Der Leitfähigkeitsunterschied zwischen Wänden und Bulk beträgt etwa 7% für dotiertes Bleiphosphat, während für undotiertes Referenzmaterial kein Unterschied nachweisbar ist. Die Leitfähigkeit der dotierten Domänenwände erwies sich als vermindert. Diese Ergebnisse zeigen, daß ferroelastische Domänenwände als Barriere für dielektrischen Transport dienen können. In diesem Fall ist die Barriere an die Dotierung durch Calcium gebunden. Die Ergebnisse sind konsistent mit den theoretischen Untersuchungen über die Struktur ferroelastischer Domänenwände und ihren Einfluss auf die Diffusionsrate von Fremdelementen. Die abweichenden Eigenschaften von Domänenwänden vom Bulk-Material eines Kristalls können damit zur Erzeugung chemischer Mikrostrukturen genutzt werden.

Als biomineralisierende Invertebraten erzeugen Mollusken Schalen aus Calciumcarbonat mit den Modifikationen Aragonit und Calcit. Von beiden Calciumcarbonat-Modifikationen sind Einlagerungen durch Fremdatome bekannt. In der vorliegenden Arbeit werden die calcitischen und aragonitischen Schalenteile verschiedener Molluskenspezies mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde auf Magnesium und Strontium untersucht. Untersuchungen über die Fremdelementdistribution bei Mollusken beschränkten sich in der Vergangenheit auf Durchschnittswerte, die nicht lokal aufgelöst wurden. Durch die Korrelation von quantitativen 2-D-Analysen (Mappings) mit Strukturen, die im Rasterelektronen- oder Auflichtmikroskop aufgenommen wurden, ist es möglich, eine oszillatorische Elementverteilung nachzuweisen, die deutlich an die mesoskopischen Strukturen der jeweiligen Molluskenschale gekoppelt ist. Die untersuchten Spezies zeigen alle in den äußeren, calcitischen Schalenteilen ein oszillatorisches Wachstum mit einer charakteristischen Magnesi-

um-Zonierung. Orientiert positionierte 1-D-Analysen (Linescans) ergaben Schwankungen im Magnesiumgehalt von 0,3 – 1,68 Gew.%. Für äußere, calcitische Schalteile kann allgemein festgehalten werden, daß die Nanopartikel eine bestimmte Vorzugsorientierung in ihrem Wachstum zeigen, die an der Wachstumsrichtung der Partikelflächen orientiert ist, und nicht identisch ist mit der biologisch getriebenen Hauptwachstumsrichtung der Schale. Untersuchungen auf Strontium in den aragonitischen Teilen ergab für dieselben Individuen einen Trend, der eine Einlagerung fast parallel zur Hauptwuchsrichtung des jeweiligen Individuums zeigt. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß innerhalb des gegebenen Konzentrationsbereiches der Nachweis von Strontium mit der Mikrosonde meist nur qualitativ möglich ist. Insgesamt zeigen alle aragonitischen Schalteile im mikroskopischen Profil als größte Strukturelemente Lamellen 3. Ordnung, während die Oszillation jedoch senkrecht dazu verläuft und damit parallel zur Hauptwachstumsrichtung. Die Oszillation ist hier an die Lamellen 1. Ordnung gebunden, und entspricht der Ausrichtung der kristallographischen c-Achse in den sie aufbauenden Kristalliten. Die Verteilungsmuster der Fremdelemente sind konsistent mit den theoretischen Modell-Vorstellungen zu Oberflächenrelaxationen, nach denen solch periodische Formationen wie Zonierungen, oder die daraus resultierenden chemisch-physikalischen Eigenschaften aus einer thermodynamisch stabilen Oszillation folgen.

Abstract

This work presents experimental results on two mesoscopic systems, namely ferroelastic domain walls in Ca-doped lead phosphate and oscillatory biomineralisation in calcite and aragonite of mollusc shells. Both systems have some characteristics in common because mesoscopic structures affect their topological features and their properties. It is possible, as shown in this work, that impurities show a strong enrichment within the mesoscopic structures of the examined materials.

Lead phosphate has been a subject of research for decades. Nevertheless, the transport properties and the potential of domain walls as chemical microstructures became a new field only recently. The topography and the electric conductivity of Ca-doped lead phosphate and pure lead phosphate were studied using a modified conducting atomic force microscope (CAFM). The conductivity difference between bulk and walls was found to be approximately 7% higher for the bulk material. For pure lead phosphate no difference was detected. These results show that ferroelastic domain walls can be a barrier to dielectric transport. In the studied case the barrier is caused by the Ca-doping. The results are consistent with theoretical studies on domain wall structures and their transport properties of impurities. The different properties of the domain walls can be used for the creation of chemical microstructures.

As biomineralising invertebrates molluscs generate shells of calcium carbonate in the modifications aragonite and calcite. Both polymorphs are known for the incorporation of impurities. In this work the calcitic and aragonitic shellparts of various mollusc species were analysed on Mg and Sr using a microprobe. In the past, research on this subject was constricted to average measurements, that were not able to show local distributions. With the correlation of quantitative mappings to structures that were imaged with microscopic techniques it is possible to show an oscillatory distribution of elements in the shells. All species show an oscillatory growth for outer calcitic shell layers with a characteristic Mg-zoning. Oriented linescans revealed alternating contents of 0,3 – 1,68 weight% Mg. For the outer calcitic shell parts the nanoparticles show a preferred orientation in their growth which is not identical with the biological main growth direction. The analysis of Sr in the aragonitic parts shows a trend with an oscillation nearly parallel to the main growth direction of the corresponding individual. The detection of Sr in aragonite with the microprobe is qualitative. Nonetheless it can be shown that there seems to be a trend of oscillation which runs parallel to the main growth direction. This oscillation is bound to the lamellae of first order and commensurates with the orientation of their crystallographic c-axis. Distribution patterns are consistent with theoretical studies on oscillatory zoning that is correla-

ted with surface relaxations. Periodic formations as oscillations or the resulting chemical and physical properties are thermodynamically stable patterns.

Zusammenfassung	4
Abstract	6
1 Einleitung: Mesoskopische Strukturen in kristallinen Systemen	10
2 Hintergrund	11
2.1 Ferroelastische Domänenstrukturen in Bleiphosphat.....	11
2.2 Transporteigenschaften von Domänenstrukturen.....	15
2.3 Biomineralisation in Molluskenschalen.....	18
2.4 Einbau von Fremdelementen in Schalenstrukturen.....	23
2.5 Die untersuchten Spezies.....	25
2.5.1 <i>Patella crenata</i>	25
2.5.2 <i>Fissurella oriens</i> und <i>Fissurella nigra</i>	26
2.5.3 <i>Nerita versicolor</i>	27
2.5.4 <i>Concholepas peruviana</i>	27
2.5.5 <i>Littorina littorea</i>	28
2.5.6 <i>Nucella lapillus</i>	28
3 Methoden und Experimente	29
3.1 Bleiphosphat: Visualisation von Topographie und Leitfähigkeit mit dem Rasterkraftmikroskop.....	29
3.2 Calciumcarbonat der Molluskenschalen.....	31
3.2.1 <i>Probenorientierung und Wachstumsrichtung</i>	31
3.2.2 <i>Rasterelektronenmikroskopie an Schalenstrukturen</i>	33
3.2.3 <i>Element-Mapping und Linescans mit der Mikrosonde auf Fremdelementdistribution</i>	34
4 Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 Die verminderte Leitfähigkeit der Domänenwände in Bleiphosphat.....	35
4.2 Oszillatorische Biomineralisaten in Molluskenschalen.....	42
4.2.1 <i>Patella crenata: Korrelation von Struktur und Fremdelementdistribution</i>	42
4.2.2 <i>Fissurella oriens</i> und <i>Fissurella nigra</i>	44
4.2.2.1 <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	44
4.2.2.2 <i>Element-Mapping und Linescans</i>	49
4.2.2.3 <i>Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution</i>	51
4.2.3 <i>Nerita versicolor</i>	53
4.2.3.1 <i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	53
4.2.3.2 <i>Element-Mapping und Linescans</i>	55

4.2.3.3	<i>Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution</i>	59
4.2.4	<i>Concholepas peruviana</i>	61
4.2.4.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	61
4.2.4.2	<i>Element-Mapping und Linescans</i>	64
4.2.4.3	<i>Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution</i>	66
4.2.5	<i>Littorina littorea</i>	68
4.2.5.1	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>	68
4.2.5.2	<i>Element-Mapping und Linescans</i>	69
4.2.5.3	<i>Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution</i>	72
4.2.6	<i>Nucella lapillus</i>	73
4.2.6.1	<i>Element-Mapping und Linescans</i>	73
4.2.6.2	<i>Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution</i>	75
4.2.7	<i>Zusammenfassung und Diskussion</i>	76

5 Literatur **78**

6 Farbtafeln: Gastropoda **88**

1 Einleitung: Mesoskopische Strukturen in kristallinen Systemen

Der Begriff „mesoskopisch“ bezeichnet eine Ausdehnung zwischen den Skalen, die auf atomarer sowie auf makroskopischer Längenskala liegt. Die Angabe einer genauen Größenordnung wäre an dieser Stelle nicht korrekt, da Strukturen von sehr geringer Ausdehnung in eine Richtung, die im μm -Bereich liegen mag, makroskopisch sichtbar durch einen gesamten Kristall verlaufen können und somit in eine andere Richtung eine Ausdehnung erreichen, die weit über der Größe von Molekülen liegt, die häufig als Maßstab für mesoskopische Größenordnungen angegeben wird. VOLKMER (1999) beschreibt den Bereich mesoskopischer Systeme treffend als den Bereich, der zwischen der von uns sinnlich wahrnehmbaren Welt und dem Bereich der einfachsten chemischen Einheiten, den Atomen und Molekülen liegt. In diesem Bereich vollzieht sich der Übergang von primitiveren und begrenzten Strukturen zu komplexen Systemen, deren Wechselwirkungen und Eigenschaften vielfältig sind und bislang nur rudimentär untersucht wurden.

Mesoskopische Strukturen sind allgegenwärtig in kristallinen Systemen jeder Couleur. Wir finden sie als Zwillingflächen natürlich entstandener Feldspäte, in synthetischen Kristallen und ebenso in Biomineralisaten. Diese Strukturen, und daran gekoppelte Dislokalitäten und Relaxationszustände verursachen Heterogenitäten in den Eigenschaften ihrer kristallinen Wirtsmaterialien. Eine Erforschung der Eigenschaften dieser Strukturen unter dem Aspekt einer möglichen technischen Nutzbarkeit erfordert physikalische und chemische Methoden, die in der Lage sind, in mesoskopischer Auflösung zu agieren.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei sehr unterschiedliche Beispielsysteme mit den Methoden der Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie, sowie mit der Mikrosonde untersucht. Beide untersuchten Systeme, zum ersten die *ferroelastischen Domänen in dotiertem Bleiphosphat*, zum zweiten die *oszillatorische Biomineralisation in Molluskenschalen*, haben trotz ihrer offensichtlichen Verschiedenheit wesentliche Gemeinsamkeiten, da mesoskopische Strukturen ihren Aufbau bestimmen und somit ihre Eigenschaften beeinflussen. Es kann, wie mit dieser Arbeit gezeigt werden soll, beobachtet werden, daß die Verunreinigungen durch Fremdatome in den untersuchten Materialien stets eine Verbindung zu den mesoskopischen Strukturen aufweisen und somit die thermodynamischen Parameter und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials wesentlich beeinflussen.

2 Hintergrund

2.1 Ferroelastische Domänenstrukturen in Bleiphosphat

Die Existenz und der Ursprung von Domänenstrukturen wurde bereits detailliert erforscht und ist seit AIZU'S (1970) Untersuchungen für ferroelastische Materialien bekannt. Reines Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ist ein Mineral vom Palmierit-Typ und zeigt charakteristische Domänenstrukturen auf mesoskopischer Längenskala, die aus der Symmetrieänderung $R\bar{3}m - C2/c$ von einer paraelastischen Obergruppe zu einer ferroelastischen Untergruppe resultieren und unterhalb einer kritischen Temperatur T_C auftreten (KEPLER, 1970). Die Domänen der Ferrophase repräsentieren energetisch äquivalente Orientierungszustände, die von genau determinierten Tensorkomponenten der spontanen Deformation bestimmt werden (AIZU, 1970; KLEEMANN & SCHLENKER, 1972; WOOD et al., 1980). Der ferroelastische Effekt zeigt sich als mechanisches Umklappen zwischen mindestens zwei Orientierungszuständen des Kristalls und ist vom Auftreten einer Hysterese gekennzeichnet (SALJE, 1993).

Die Formation der Mikrostruktur verläuft spontan, kann aber durch thermodynamische Faktoren oder eine veränderte chemische Zusammensetzung beeinflusst werden (BISMAYER & SALJE, 1981; BISMAYER et al., 1994). Die Stabilität einer Phase ist von den thermodynamischen Bedingungen abhängig. Die energetische Differenz zwischen einer höher- und einer niedersymmetrischen Phase wird als Gibb's Freie Enthalpie bezeichnet und ist abhängig von den Parametern Temperatur (T), Druck (P), chemischer Komposition (N) und dem Ordnungsparameter Q , der den Symmetriebruch beschreibt (SALJE, 1993). Die monokline Ferrophase wird von senkrecht zur dreizähligen Achse, parallel zur binären Achse der $C2/c$ -Phase versetzten Bleiatomen, und leicht deformierten PO_4 Tetraedern charakterisiert (KEPLER, 1970).

Das Domänenmuster $\bar{3}mF2/m$ enthält sogenannte W und W' -Wände, die jeweils in Verbindung mit zur Pseudospiegelebene oder zur pseudo-zweizähligen Achse stehen (CHABIN & GILLETTA, 1977). Die in dieser Arbeit behandelten W -Wände repräsentieren die Pseudospiegelebenen der monoklinen Phase ($11\bar{3}$) und ($1\bar{1}\bar{3}$). Der Winkel zwischen der Spaltbarkeit (100) und der Domänenwand beträgt bei W -Wänden etwas weniger als 90° (BISMAYER & SALJE, 1981, BOSBACH et al., 1997). W' -Wände enthalten die pseudo-zweizählige Achse [011] oder [00 $\bar{1}$] und trennen die ferroelastischen Orientierungszustände durch eine Rotation um 120° um die Achse [111] (BISMAYER et al., 2000b).

Die Umorientierung des Ordnungsparameters zwischen benachbarten Domänen wird auf atomarer Ebene als Versetzung (Dislokation) beobachtet, so daß sich die Gitter auf jeder Seite der Wand durch eine simple Rotation versetzt entsprechen. (TORRES et al., 1982). Daraus kann gefolgert werden, daß der Ordnungsparameter sich innerhalb der Wand entsprechend der Funktion $Q = \tanh(x/W)$ ändert. (Q ist der Ordnungsparameter, x die Variable für die räumliche Ausdehnung und W die Wandbreite). SALJE et al. (2000) beschreiben derartige Wandstrukturen als hierarchische Strukturen und zeigen eine Abhängigkeit der Domänenwandbreiten von der Temperatur. Weitere theoretische Studien zu Domänenwänden und ihrer Orientierung sind von SAPIEL (1975) und SALJE et al. (1998) bekannt.

Die Orientierungszustände in Bleiphosphat resultieren aus einer Verschiebung des Bleiatomes in seinen Sauerstoffkoordinationen. Zwei Sauerstoffpositionen weisen eine kürzere Bindung zu dem Bleiatom auf, als die verbleibenden vier Sauerstoffatome. Daraus folgt eine strukturelle Deformation, die das Kristallgitter durchläuft und die Symmetrie der Kristallstruktur erniedrigt. Die verschiedenen Orientierungen der kurzen chemischen Bindungslängen korrespondieren mit verschiedenen Orientierungszuständen zwischen denen das mechanische Umklappen erfolgen kann. (SALJE & DEVARAJAN, 1981; BISMAYER et al., 1982; SALJE & WRUCK, 1983; BLESER et al., 1994; BISMAYER et al., 1994).

Die W - und W' -Domänenwände in Bleiphosphat sind unter dem optischen Mikroskop als scharfe Linien erkennbar, obwohl die Ausdehnung dieser Wände im Bereich weniger μm liegt. Abbildung 1 zeigt die ferroelastischen Domänen in Bleiphosphat in einer durchlichtmikroskopischen Aufnahme. Einzelne Domänenbereiche können durch unterschiedliche Interferenzfarben unterschieden werden.

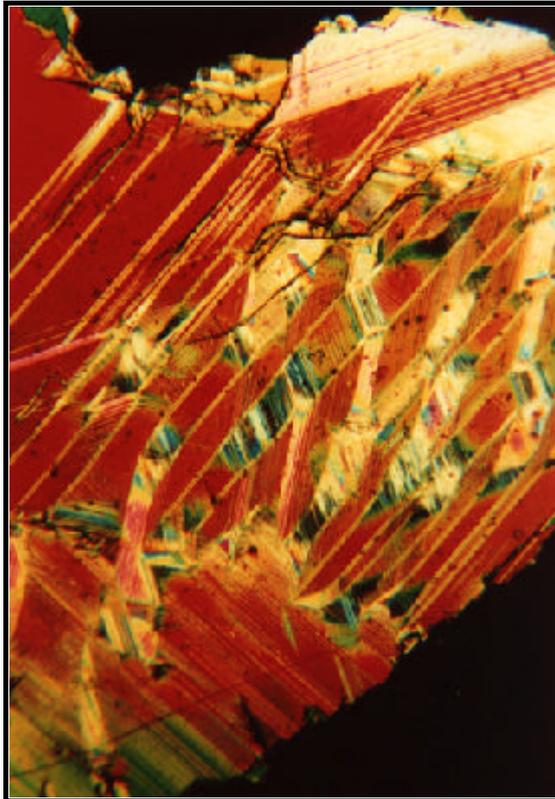


Abbildung 1:
 Ferroelastische Domänen in
 einem Bleiphosphatkristall.
 Gesamtbildbreite 0,1 mm.

Röntgenbeugungsanalysen zur Determinierung der Wandbreite wurden von WRUCK et al. (1994) durchgeführt und ergaben eine Wandstärke für W-Wände um die 10 Elementarzellen, was einer Wandbreite von 72 \AA entspricht. In einem Multidomänenkristall betrug die gemittelte Distanz zwischen zwei Wänden $3,5 \text{ \mu m}$.

BOSBACH et al. (1997) studierten die Morphologie der Domänenwände von reinem Bleiphosphat mit dem Rasterkraftmikroskop und optischen Methoden. Die Topographie der Schnittpunkte ferroelastischer W-Wände mit der Oberfläche (100) bildet ein zick-zack-Profil in dem zwei aneinander grenzende Domänen einen Winkel von $178,55^\circ$ bilden (Abbildung 2). Die Domänen sind in Richtung [031] orientiert und der Winkel zwischen der Oberfläche (100) und W ist geringer als 90° .

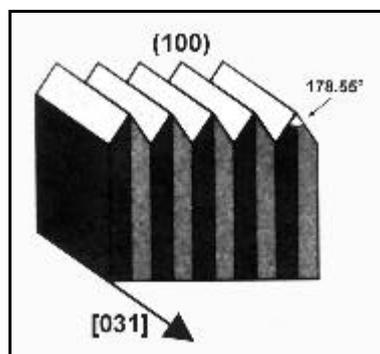


Abbildung 2:
 Ferroelastische W-Domänen in Bleiphosphat
 (nach BOSBACH ET AL., 1997).

BISMAYER et al. (2000a; 2000b; 2000c) und BISMAYER & SALJE (1981) untersuchten die ferroelastischen Domänen in Arsen-dotiertem Bleiphosphat und reinem Bleiphosphat mit Methoden der Rasterkraftmikroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, Transmissionselektronenmikroskopie und Raman Spektroskopie. Die Abhängigkeit der ferroelastischen Domänenstrukturen in Bleiphosphat von der chemischen Komposition des Kristalls wurde durch die Untersuchungen bestätigt. Dies gilt ebenso für die Untersuchungen der Phasenumwandlungen in Bleiphosphat-Vanadaten (SALJE & ISCHI, 1977). Die Gitterkonstanten zeigten eine signifikante Abhängigkeit von den thermodynamischen Bedingungen.

Weitere Raman-Untersuchungen wurden von MIHAILOVA et al. (2001) durchgeführt und die Gitterschwingungen kalkuliert. Kristallbereiche ohne Domänen wurden mit Bereichen verglichen, die eine hohe Domänenfrequenz aufweisen. Die Existenz der Domänenwände beeinflusst aufgrund der Neuorientierung der einzelnen Paare an versetzten Pb_2 -Atomen das Intensitätsverhältnis zwischen asymmetrischen Verschiebungen auf gleicher und unterschiedlicher Ebene, sowie die PO_4 Rotations- und Translationsschwingungen. Die Ergebnisse untermauern auch die Resultate von NOVAK & SALJE (1998b), nach denen in der Umgebung von W-Wänden eine Störung der Symmetrie auf lokaler Ebene vorliegt.

Die dielektrische Konstante von Bleiphosphat ist im reinen System intrinsisch (WRUCK et al., 1981). Bei Temperaturerhöhung steigt die spezielle Leitfähigkeit mit einer Aktivierungsenergie von 0.56 eV, woraus Polarisierungseffekte entstehen, die die effektive dielektrische Konstante erhöhen.

2.2 Transporteigenschaften von Domänenstrukturen

Es ist bekannt, daß die Diffusion von Atomen entlang von Korngrenzen schneller erfolgt, als durch das Bulk-Material fehlerfreier Kristalle (MAIER, 1999). Jüngere Untersuchungen, wie auch die vorliegende experimentelle Arbeit, zeigen, daß die Transporteigenschaften von Domänenstrukturen in dieser Hinsicht ein neues Forschungsfeld darstellen, sowohl in praktischen als auch theoretischen Studien.

Untersuchungen, die sich mit dem Transport und der Leitfähigkeit von Domänenwänden beschäftigen wurden auch an Perovskiten durchgeführt (AIRD & SALJE, 1998; AIRD et al., 1998; AIRD & SALJE, 2000). Es gelang den Autoren, eine erhöhte Diffusionsrate von Sauerstoff und Natrium entlang von Domänengrenzen in $\text{Na}_x\text{WO}_{3-d}$ nachzuweisen. Es konnten veränderte elektrische Eigenschaften im Bereich der Domänenwände im Vergleich zum Bulk-Material festgestellt werden. Die Wandbereiche erwiesen sich als Supraleiter, eingebettet in eine isolierende Matrix des Kristall-Bulks. CALLEJA ET AL. (2001) untersuchten den Effekt von Zwillingsgrenzen in Quarz auf den Transport von Natrium und Lithium-Ionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Ein Vergleich von Bulk-Material und Domänenwand ergab je nach Ausrichtung und Stärke des Feldes eine höhere oder niedrigere Mobilität der Ionen entlang der Domänenwände im Vergleich zum Bulk-Material. Erhöhte Transportraten entlang von Domänengrenzen wurden von weiteren Autoren experimentell und theoretisch bestätigt (CAMARA et al., 2000).

Es wurde angenommen, daß nicht nur Kristalloberflächen, sondern auch Zwillingsstrukturen chemisch reaktive Bereiche und zudem mechanisch weichere Zonen darstellen (NOVAK & SALJE, 1998a; 1998b). Durch die veränderten energetischen Bedingungen an der Oberfläche im Bereich mesoskopischer Strukturen können Atome und Moleküle im Bereich von Oberflächen verankert werden und auf dem Weg durch die Struktur in das Material hinein diffundieren. Diffusion findet dadurch statt, daß ein Atom eine freie Position einnimmt oder einen Zwischengitterplatz besetzt, der genug Raum bietet. Dementsprechend sind die Diffusionsraten in einer Kristallstruktur deutlich von der Struktur der Domänenwand und des Bulk-Materials abhängig.

Modellvorstellungen zu Oberflächenstrukturen ferroelastischer Domänen sind von CONTI & SALJE (2001) und LEE et al. (2000a; 2000b; 2003a; 2003b) erhältlich. Die Studien von LEE et al. befassen sich dabei mit der Struktur ferroelastischer Domänenwände und ihrem Einfluss auf die Diffusionsrate. Anhand von Modellrechnungen wird der Transport von Fremdatomen simuliert und verschiedene Ursachen werden für unterschiedliche Diffusionsraten zwischen Domänenwänden und Bulk-Material vorgeschlagen.

- *Die Struktur der Domänenwand kann mehr oder weniger offen sein.*

Diffusion könnte so schneller oder langsamer erfolgen, da diffundierende Atome weniger oder mehr Widerstand überwinden müssten. Bei einer offeneren Struktur müssten Fremdatome weniger stark mit den Gitteratomen interagieren.

- *Die Interaktion der Gitteratome untereinander ist im Bereich der Wände schwächer als im Bulk.*

Dies würde zu einer Erniedrigung der elastischen Konstante führen, was es den Atomen leichter machen würde, sich dort zu bewegen.

- *Die Struktur der Domänenwand unterscheidet sich topologisch vom Bulk.*

Ein topologischer Unterschied hätte auch unterschiedliche Transporteigenschaften von Domänenwand und Bulk zur Folge.

- *Die Ladungsdichte der Wand unterscheidet sich vom Bulk.*

Ionen, die sich einer Domänenwand nähern werden energetisch beeinflusst, was wiederum Einfluss auf die potentielle Barriere hat, die ein Atom überwinden muss, um seinen Platz zu wechseln.

- *Die Domänenwand enthält mehr freie Gitterplätze als der Bulk.*

Da die Wand eine andere Struktur und andere lokale Elastizitätskonstanten als das Bulk-Material hat, ändert sich auch die Energie, die nötig ist, einen freien Gitterplatz zu erzeugen jeweils in Bezug auf die Position der Lokalität zur Wand. Eine Veränderung der Konzentrationsdichte von freien Gitterplätzen hätte einen großen Einfluss auf Diffusion über freie Gitterplätze und die Diffusion von substituierenden Atomen.

Unter obigen Annahmen untersuchten LEE et al. (2003) auch den Einfluss der Struktur einer Domänenwand auf Diffusionsraten am Beispiel eines ferroelastischen Modellsystems. Anhand der für einen Sprung in eine andere Position des Kristallgitters benötigten Energie, die ein Atom überwinden muss, wurden für Diffusionsraten aus Quellen parallel und senkrecht zur Wand numerisch Konzentrationsprofile kalkuliert. Die Ergebnisse zeigen, daß das Equilibrium der atomaren Konzentration im Bulk anders ist, als das in der Domänenwand, und Domänenwände somit geeignet sind, chemische Strukturen auf atomarer Längenskala zu erzeugen. Aus den Eigenschaften der Wand, ihrer Struktur, den lokalen elastischen Konstanten, der Ladungsdichte und der Konzentration freier Gitterplätze ergibt sich eine potentielle energetische Barriere, die

ein Atom überwinden muss. Aus der Differenz der Sattelpunktenergie, die den maximalen Energiebetrag beschreibt, und der Lösungsenergie, ergibt sich die Sprungenergie, die für das Atom benötigt wird, um die Barriere zu überwinden. Im Bereich einer Domänenwand ist die Sattelpunktenergie erniedrigt, was den Schluss zulässt, daß die Domänen elastisch weichere Bereiche darstellen als das Bulk-Material.

2.3 Biomineralisation in Molluskenschalen

Während Bleiphosphat im wesentlichen ein gut untersuchter Stoff ist, ist über die Biomineralisation und lokale Strukturierung der marinen Mollusken bislang weniger bekannt. Biomineralisation ist generell ein relativ junges Arbeitsgebiet zahlreicher Wissenschaften, und Interdisziplinität erfreut sich einer steigenden Bedeutung in diesem Forschungsgebiet. Insbesondere die Bereiche der Biologie, Mineralogie, Physik, Chemie und Medizin sind hier seit jüngster Zeit eng miteinander verwoben. Die Bildung von Biomineralisaten ist an die organische Matrix gekoppelt und mit zahlreichen Parametern physikalischer, biologischer und chemischer Natur verknüpft.

Als biomineralisierende Invertebraten erzeugen Mollusken Schalen aus Calciumcarbonat in den Modifikationen Aragonit und Calcit. Während Calcit im trigonalen System kristallisiert ist Aragonit orthorhombisch (Abbildung 3).

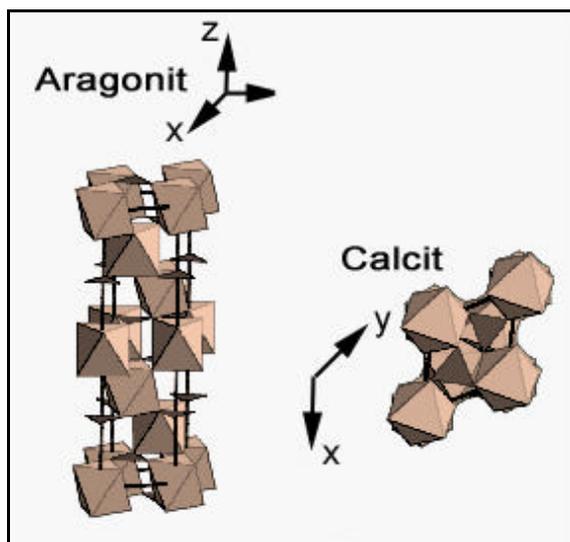


Abbildung 3:
*Calciumcarbonat in den Modifikationen
Aragonit und Calcit*

Calcit und Aragonit haben abgesehen von der Symmetrie ähnliche Kristallstrukturen. Unter natürlichen Bedingungen ist Calcit das stabilere Polymorph. Beide Kristallstrukturen bestehen aus wechselnden Lagen von Calcium- und Carbonat-Ionen, senkrecht zur c-Achse des Kristalls in der ab-Ebene. (LIPMAN, 1973). Das Calcium-Ion besetzt meistens dieselbe Gitterposition in dieser Ebene, und in beiden Strukturen liegen die Carbonat-Ionen mit ihren molekularen Ebenen parallel zur ab-Ebene.

Im Aragonit sind einige Carbonat-Ionen in c-Richtung erhoben und bilden zwei Lagen in einem Abstand von 0,96 Å. Die Lagen zeigen unterschiedliche Orientierungen. Diese Verschiebung ist kausal für die unterschied-

lichen Eigenschaften der Polymorphe (WEINER & ADDADI, 1997).

Aufgrund der engeren Struktur zeigt Aragonit eine höhere Dichte als Calcit. Bevorzugt wächst es entlang der c-Achse und bildet nadelförmige Kristalle. Größere Strukturen aus Aragonit sind eher selten und stellen zu meist stark verzwilligte Kristallaggregate dar (MARSH & SASS, 1980; SARIKAYA et al., 1995). Beide Polymorphe haben ähnliche Gitterenergien und dieselbe chemische Zusammensetzung. Aragonit hat den Vorteil, keine Spaltbarkeit zu enthalten, ist jedoch mit seinem nadeligen Habitus und seinen kleinen Kristalleinheiten kaum geeignet, größere Strukturen aufzubauen. Calcit baut größere Einheiten, die daher jedoch leichter brechen können als die aragonitischen Biomineralisate.

LOWENSTAM (1981) teilte die Biomineralisationsvorgänge in zwei grundlegend verschiedene Typen ein, basierend auf dem Grad der biologischen Kontrolle über das Endprodukt. Während durch die Interaktion von biologischen Aktivitäten und Umgebungsbedingungen biologisch induziert Produkte entstehen, die nicht gesteuert werden können, so entstehen hingegen durch Prozesse, die an eine organische Matrix gebunden sind Endprodukte, die sich durch geordnete Strukturen und Reproduzierbarkeit auszeichnen. Letzteres ist bei den wohlorganisierten Biomineralisaten der Mollusken der Fall.

Daneben zeigen die biomineralisch gebildeten Calciumcarbonate eine weitere Besonderheit. Ihre Härte liegt zwischen 3,5 und 5 (nach Mohs), im Gegensatz zu a-biogenen Calciten, die nur eine Härte von 3 erreichen und ein anisotropes Verhalten zeigen. Der organische Bestandteil spielt hierbei eine wichtige Rolle. Der organische Anteil in Molluskenschalen beträgt etwa 10 % (ADDADI & WEINER, 1992). Trotz dieses geringen Anteils ist er relevant für die Stabilität der Schale und ihre hohe Widerstandsfähigkeit gegen Bruch. Die organische Matrix hält durch Adhäsion das Gefüge der einzelnen Kristalle zusammen. Außerdem bildet sie einen elastischen Schutzüberzug, der den Abbau des anorganischen Materials verhindert (VOLKMER 1999). Beobachtungen hinsichtlich der organischen Matrix in Korrelation zu den Strukturen wurden an Austernschalen beschrieben (CHOI & KIM, 2000). Die Autoren beobachteten einen reduzierenden Einfluss der Proteine auf die Kohärenzlänge in den biogenen Kristallen, was eine höhere Isotropie zur Folge hat.

Die Calciumcarbonatschale der Mollusken ist eine extrazelluläre Bildung, die außerhalb des eigentlichen Körpers in der extrapallialen Flüssigkeit entsteht. Der extrapalliale Schleim enthält Proteine und komplexe Kohlenhydrate, von denen einige in der Lage sind, Calcium zu binden (CRENSHAW, 1972b; 1979; KRAMPITZ et al., 1976; 1977; SAMANTA et al., 1980). Der pH-Wert der extrapallialen Flüssigkeit variiert mit dem metabolischen Status des Individuums (CRENSHAW & NEFF, 1969; CRENSHAW, 1972b).

Eine spezielle Drüsenschicht scheidet die äußere organische Schicht des Periostracums aus, die nicht primär mineralisiert wird, jedoch sekundär verkalken kann (BANDEL, 1982). Das organische Matrixgerüst besteht hauptsächlich aus Schichten parallel zur Schalenoberfläche (BEVELANDER & NAKAHARA, 1969).

Kommen beide Modifikationen, also Calcit und Aragonit zusammen in der Schale vor, werden sie gleichzeitig nebeneinander gebildet. Das Material zur Ausscheidung von Biomineralisaten kann über den Körper selber bereitgestellt werden oder direkt aus dem umgebendem Wasser zugeführt werden. Dazu werden die im äußeren Medium gelösten Ca^{2+} und HCO_3^- - Ionen in das Zellinnere transportiert. In der Schleimschicht des Mantels findet die Anreicherung statt.

Die Keimbildung ist der erste Schritt zur festen Phase. Hierzu muss die aufzuwendende Oberflächenenergie mit der durch die Bildung neuer Bindungen freiwerdenden Gitterenergie kompensiert werden. Ab einer kritischen Größe sind die Keime stabil. In thermodynamisch instabilen, gesättigten Lösungen kann eine Keimbildung monatelang ausbleiben, wenn die Aktivierungsenergie nicht überwunden wird (MANN, 1986). Untersuchungen über Keimbildungsmechanismen in Molluskenschalen sind an Austern bekannt (WEINER et al., 1983). Wenn das keimbildende Makromolekül nicht an seinem Platz ist, kann keine Keimbildung stattfinden. Das bedeutet, daß der Nukleator nicht nur in der Lage sein muss, die Keimbildung auszulösen, sondern auch, sich am richtigen Gitterplatz zu positionieren (ADDADI & WEINER, 1992). Calcium-Ionen werden zunächst in einer zweidimensionalen Lage gebunden, die die Grenzfläche des zu bildenden Kristalls darstellt.

Den unlöslichen Rest demineralisierter Schalen, das sogenannte Conchiolin sah man in der Vergangenheit für die Induktion des Mineralisationsprozesses und die Kontrolle des Wachstums verantwortlich. Doch zeigen neuere Untersuchungen, daß Conchiolin das organische Gerüst der Schale hervorbringt, während saure Makromoleküle, die mit diesem Netz assoziiert sind, als Nukleatoren und Regulatoren für das Wachstum dienen. Bestandteil der organischen Strukturen können Proteine, Polysaccharide oder Lipide sein (MANN, 1986). Proteine und Glycoproteine wurden in diesem Zusammenhang von diversen Autoren untersucht (TOWE, 1972; WATABE, 1981; WEINER, 1986; SIMKISS & WILBUR, 1989). Saure lösliche Proteine können einerseits im adsorbierten Zustand als Keimbildner wirken, aber andererseits auch die Kristallisation unterbinden, wenn sie in Lösung vorliegen. Dieser Mechanismus gewährleistet, daß die Kristallisation nicht am falschen Ort und zur falschen Zeit eintritt (ADDADI & WEINER, 1992).

Aragonitische Strukturen aus Perlmutter und Kreuzlamellen werden seit mindestens 500 Millionen Jahren von Mollusken gebaut, was erdgeschichtlich dem Zeitalter des Kambriums entspricht. Während Perlmutter in geschichteten Gelen der extrapallialen Flüssigkeit heranwächst, wachsen Kreuzlamellen in einer einschichtigen Lage. Von beiden Strukturen liegt der Ursprung in einer überkreuzt nadeligen Struktur. Mollusken sind dabei die einzigen Invertebraten, die aragonitische Kreuzlamellenstrukturen zeigen (BANDEL & GELDMACHER 1996). Gastropoden weisen beide Formen des Aragonits auf. Beide Strukturen, die aragonitische Kreuzlamelle und Perlmutter werden von etwa 0,2 µm großen Grundbausteinen zusammengesetzt. Perlmutter ist die simpelste Schalenstruktur der Mollusken und die Mikrostrukturen verschiedener Typen wurden von diversen Autoren beschrieben (CARTER, 1980b; CARTER & CLARK, 1985; LOWENSTAM & WEINER, 1989; WEINER, 1986; WATABE, 1981; TOWE, 1972; WISE, 1970; GILES et al., 1995). Perlmutter ist auch das erste mineralisch dominierte Gewebe, in dem die räumlichen Beziehungen zwischen Kristall und organischem Matrixsubstrat in drei Dimensionen aufgeklärt werden konnten (WEINER & TRAUB, 1984; WEINER & TRAUB, 1980). In perlmuttriger Ausbildung des Aragonites kommt es zu schuppigen oder prismatischen Strukturen. Die verschiedenen Strukturen sind alle eng miteinander verbunden und zeigen Übergangsstrukturen ineinander (BANDEL 1990).

Kreuzlamellenstrukturen lassen sich in 3 Ordnungen einteilen. Die Orientierung der Kristalle relativ zur Struktur des Matrixsubstrats wird vollständig in allen Dimensionen kontrolliert (ADDADI & WEINER, 1992). An der Wuchsoberfläche einer Kreuzlamellenstruktur wächst jede nadelförmige Lamelle 1. Ordnung für sich auf, wobei ihre c-Achse parallel zur keimbildenden Oberfläche steht. Durch eine gemeinsame Ausrichtung bilden die Nadeln Schichten, die in ihrer Breite dann einer Lamelle 1. Ordnung entsprechen. Aus mehreren Lamellen 1. Ordnung werden die Lamellen 2. Ordnung aufgebaut, die wiederum die Lamellen der 3. Ordnung bilden. Das Wachstum einer Nadel in die kristallographische c-Richtung ist dann abgeschlossen, wenn die nächste bereits positionierte Matrixschicht erreicht wird. Es folgt noch ein seitliches Wachstum, was abgeschlossen ist, sobald eine Berührung mit Nachbarkristallen oder Matrixoberfläche erfolgt (ADDADI & WEINER, 1992). Innerhalb der aragonitischen Kreuzlamellenschichten sind häufig 2 oder mehr Lagen um 90° gegeneinander gedreht.

Ein Vergleich der aragonitischen mit der calcitischen Kreuzlamellenstruktur demonstriert zwei wesentliche Unterschiede der kristallographischen Modifikationen des Calciumcarbonats. Der Winkel zwischen benachbarten Lamellen 2. Ordnung beträgt 109° und demnach fast rechtwinkelig folgt die calcitische Kreuzlamelle rhomboidalen Mustern und beträgt 149°.

Calcitische Schalenteile wurden im Laufe der Evolution immer wieder neu „erfunden“ und zeigen damit eine

schwächere genetische Fixierung, als ihre aragonitischen Entsprechungen. Auch bei anderen Invertebraten findet man vergleichbare Strukturen in ähnlicher Gestalt. Calcitische Strukturen bestehen aus Nadeln, Stäbchen und Plättchen, die die Einheiten größerer Strukturen aufbauen. Mit Ausnahme einiger Archaeogastropoda sind calcitische Modifikationen an die Außenwand der Schale gebunden (BANDEL, 1990).

2.4 Einbau von Fremdelementen in Schalenstrukturen

Von beiden Calciumcarbonat-Modifikationen sind bei Mollusken Einlagerungen von Fremdatomen bekannt. Während Calcit generell Magnesium, Eisen, Zink, Mangan, Cobalt und Cadmium bevorzugt, wird in Aragonit vorwiegend Strontium, Brom und Blei eingebaut (BANDEL & GELDMACHER 1996).

Die Bevorzugung verschiedener Spurenelemente der Mineralphasen hat ihren Ursprung in den unterschiedlichen Elementarzellen von Calcit und Aragonit. Während Aragonit dieselbe Struktur aufweist wie Strontianit (SrCO_3), gilt dasselbe für Calcit und Magnesit (MgCO_3) (MASON & BERY, 1968). Magnesium-Ionen verlangsamen die Bildung von Calcit. Ihre Anwesenheit sorgt offenbar zudem für eine bevorzugte Bildung von Aragonit (KITANO et al., 1976). Die Erforschung der Effekte von Mg^{2+} auf Calcit beschränkt sich zumeist auf makroskopische Untersuchungen der thermodynamischen und morphologischen Veränderungen (DAVIS et al., 2001). Es ist hingegen allgemein bekannt, daß sowohl die Bildung eines bestimmten Polymorphes als auch die Umwandlung einer Phase in eine andere kinetisch kontrolliert sein können (GARSIDE, 1982). Polymorphie kann so auf chemischer Ebene durch die Konzentration der Fremdelemente und kinetisch durch Verhinderung des Wachstums des stabilen Polymorphes gesteuert werden (ADDADI & WEINER, 1992).

Magnesium-Ionen können abhängig von ihrer Konzentration reduzierend oder inhibierend auf die Ablagerung von Calcit aus bewegten, metastabilen Lösungen wirken. Der inhibierende Effekt wird dadurch verursacht, daß die Magnesium-Ionen die Kristallisationskeime blockieren (REDDY, 1986). Aragonit hat eine dichtere Struktur als Calcit und kann daher das Magnesium-Ion nicht aufnehmen, da dieses während der Adsorption an den Stellen, an denen der Kristall wächst, eine größere Hydrathülle aufweist (ADDADI & WEINER, 1992). Die Einlagerung von Strontium senkt das Stabilitätsfeld von Calciumcarbonat zu niedrigeren Druckbedingungen.

Daten zum Einbau von Fremdelementen werden auch in der Paläobiologie und in der Klimaforschung als Umweltarchive benutzt (McCULLOCH et al., 1999). So können beispielsweise Umweltbedingungen rekonstruiert werden, die zur Zeit des Wachstums von Bivalven geherrscht haben (DUNCA, 1990). Einkristallstrukturanalysen an Nadeln der Porifera erbrachten Ergebnisse in Bezug auf das Verhältnis des Magnesium- und Strontiumeinbaus als Funktion der Habitate untersuchter Individuen (MAGDANS & GIES, 2004). Magnesium und Strontium sind als Umwelt-Indikator gut geeignet, da sie eine reduzierte Empfindlichkeit auf Salinitätsveränderungen und andere Umweltbedingungen aufweisen.

Umweltfaktoren zeigen generell einen Einfluss auf die Mineralbildung. In Mollusken und einigen anderen In-

vertebraten besteht ein Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Wassertemperatur und dem gebildeten Anteil von Calcit (LOWENSTAM, 1963; 1964; KITANO et al., 1976; LERMAN, 1965). Der Magnesiumanteil in Calcit steigt ebenfalls mit der Wassertemperatur. Eine hohe Salinität scheint ein höheres Verhältnis von Calcit zu Aragonit zu begünstigen (CARTER, 1980(a); KITANO et al., 1976). Der Magnesiumgehalt variiert in den unterschiedlichen Taxa und kann auch genutzt werden, taxonomische Verhältnisse zu klären (CLARKE & WHEELER, 1917; CHAVE, 1954). Magnesiumdaten sind auch aus der extrapallialen Flüssigkeit der Mollusken bekannt (CRENSHAW, 1972; WATABE, 1981).

Für *Patella crenata*, eine der untersuchten Spezies in der vorliegenden Arbeit, liegen detailliertere Aussagen zur Fremdelementdistribution vor. Eine Erläuterung folgt in Kapitel 2.5.1.

2.5 Die untersuchten Spezies

Alle untersuchten Spezies gehören der Klasse der Gastropoda (Stamm Molluska) an, die seit dem Kambrium der Erdgeschichte mit kalkschalenbildenden Organismen vertreten ist. Als Basis für die heute bekannten Molluskenklassen werden die Helcioneliden betrachtet, die schon im untersten Kambrium eine aragonitische Kalkschale ausbildeten (PEEL, 1991, und Zitate darin).

Fossile Schalen weisen zumeist eine Umkristallisation des Materials auf, so daß ausschließlich rezente Arten in dieser Studie Beachtung finden. Die untersuchten Spezies können in 4 Unterklassen eingeteilt werden, deren gemeinsame Vorfahren im Kambrium gelebt haben.

Strukturstudien an Molluskenschalen sind immer noch relativ selten. Informationen liegen für die Vetigastropoda (HEDEGAARD, 1997), die Neritoidea (SASAKI, 2001) und die Littorinidae (TAYLOR & REID, 1990) vor.

Alle untersuchten Spezies sind Gastropoden aus marinem Milieu. Makroskopische Abbildungen der einzelnen Individuen befinden sich in den Farbtafeln im Anhang (Kapitel 6).

2.5.1 *Patella crenata*



Patella crenata gehört zur *Unterklasse der Archaegastropoda* (THIELE 1925), deren Evolution während des Ordoviziums begann und seitdem getrennt von den anderen Gastropodengruppen verlief (BANDEL & GELDMACHER, 1996; und Zitate darin). *Patella crenata* ist in die *Gruppe der Docoglossa* (TROSCHER, 1856) einzuordnen, die sicher seit der Trias nachgewiesen werden kann (ZARDINI, 1978; 1980; BANDEL, 1991; BANDEL, 1994), und somit ca. 220 Millionen Jahre alt ist. Die Gruppe der Docoglossa unterscheidet sich durch ihre typische Kreuzlamellenstruktur von allen anderen Archaegastropoden. Calcit und Aragonit sind hier sehr ähnlich ausgebildet. *Patella crenata* hat eine calcitische Außen-, sowie eine aragonitische Innenschicht und stellt sich insofern als Besonderheit dar, daß beide Modifikationen unter Ausbildung von Kreuzlamellen wachsen. Der Aufbau der calcitischen Außenschicht ist recht komplex und konvergent zu der aragonitischen Kreuzlamelle, deren Grundbausteine jedoch kleiner sind.

Die aragonitischen und calcitischen Kreuzlamellenstrukturen von *Patella crenata* wurden von BANDEL & GELDMACHER (1996) detailliert beschrieben. Die Schalenteile wurden auf Fremdelementdistribution untersucht. In der calcitischen Außenschale von verschiedenen Patellen wurde per Atom-Absorptionsanalyse (AAS) ein

erhöhter Magnesiumgehalt festgestellt. In dem aragonitischen Teil der Schale konnten hingegen erhöhte Strontiumgehalte festgestellt werden. Magnesium erreicht im Calcit einen Durchschnitt von 6.250 ppm. Untersuchungen anderer Autoren an patelloiden Schalen ergaben Ergebnisse von 3.144 bis 24.000 ppm Magnesium (WASKOWIAK, 1962; PILKEY & GOODELL, 1964) und zeigen damit eine weite Streuung der Ergebnisse. Im Aragonit der Schale ist das Element Strontium mit 680 - 3.320 ppm am häufigsten Fremdelement.

Weitergehende Untersuchungen an den Strukturen von *Patella crenata* wurden von PRAMATAROVA (2000; 2003) durchgeführt. Die kleinsten Bauteile aragonitischer Kreuzlamelle konnten für *Patella crenata* mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden und haben eine Ausdehnung von ca 200 nm. Einkristallröntgenbeugungsuntersuchungen ergaben für Calcit einen höheren Grad der Fernordnung im Vergleich zu aragonitischem Material. PRAMATAROVA gibt an, die Schale von *Patella crenata* bestehe aus 99% Calciumcarbonat und 1% Magnesium und Strontium. Unklar bleibt hier eine Berücksichtigung des organischen Anteils, der -wie in der Einleitung beschrieben- mit ca. 10% für Mollusken angegeben wird. In beiden Modifikationen wurden Fremdelementeinlagerungen in den Lamellen 1. Ordnung nachgewiesen. Für Calcit wurde ein maximaler Magnesiumgehalt von 0,034 Gew% gemessen. Die angegebenen Schwankungen für Strontium in Aragonit liegen bei 0,0035 Gew%.

Die hier untersuchten Individuen stammen von den Kanarischen Inseln und haben eine durchschnittliche Größe von ca. 6 cm.

2.5.2 *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra*

(SOWERBY, 1835 und LESSON, 1831; bestimmt nach Mc LEAN, 1984)



Wie *Patella*, so gehören auch *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra* zu den *Archaeogastropoda*. Sie werden der Gruppe der *Vetigastropoda* (SALVINI-PLAWEN, 1980) zugeordnet. Gastropoden dieser Familie zeigen häufig Schalen, die vollständig aus aragonitischen Kreuzlamellen bestehen (BATTEN, 1975; McLEAN, 1984). Nur wenige weisen eine calcitische, homogene Außenschicht auf (BØGGILD, 1930). *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra* haben beide eine aragonitische Innenschicht, die als Kreuzlamelle ausgeprägt ist, und eine calcitische Außenschicht.

Die untersuchten Individuen stammen aus dem Seno Otway, Patagonien und von der Halbinsel Arauco, Chile. Die ausgewählten Exemplare von *Fissurella oriens* haben eine durchschnittliche Größe von ca. 5.5 cm, *Fissurella nigra* etwa 8 cm.

2.5.3 *Nerita versicolor*

(GMELIN, 1791)



Nerita versicolor gehört zur *Unterklasse der Neritimorpha* (GOLIKOV & STAROBOGATOV, 1975) deren Alter bis in das Paläozoikum zurückreicht. Die *Familie der Neritidae* besteht seit der Trias (HEDEGAARD et al., 1997). Die *Gruppe der Neritimorpha* zeigt calcitische und aragonitische Strukturen in der Schale, die sich stark von denen der Docoglossa unterscheiden. Aquatische Neritidae weisen eine äußere calcitische Lage mit einer homogenen oder deutlich ausgeprägten Struktur und eine innere Kreuzlamellenstruktur auf (BØGGILD, 1930). *Nerita* bildet dünne calcitische Außenschichten und dicke, aragonitische Kreuzlamellen in verschiedenen Ausprägungen als innere Schicht.

Die untersuchten Individuen stammen aus Santo Marto, Columbien und sind durchschnittlich 2,2 cm groß.

2.5.4 *Concholepas peruviana*

(LAMARCK, 1801)



Concholepas peruviana gehört zur *Unterklasse der Caenogastropoda*, die stets ein rechtsseitig gewundenes Gehäuse aufweisen, in die *Gruppe der Latrogastropoda* (RIEDEL, 2000). Die Spezies hat eine massive Schale mit einer calcitischen Außen- und einer aragonitischen inneren Lage.

Die untersuchten Individuen stammen aus Arauco, Chile und haben eine durchschnittliche Größe von ca. 6,5 cm.

2.5.5 *Littorina littorea*

(LINNE, 1758)



Littorina littorea gehört zur *Gruppe der Littorinimorpha* (WENZ, 1938). Calcitische Strukturen stellen hier eine Neubildung dar, die nicht älter als 50 Millionen Jahre ist.

Die untersuchten Individuen haben eine calcitische Außen- und eine aragonitische Innenschicht und stammen aus der Nordsee. Durchschnittsgröße ist ca. 1,5 cm.

2.5.6 *Nucella lapillus*

(LINNE, 1758)



Nucella lapillus gehört zur *Unterklasse der Neogastropoda* in die *Gruppe der Muricidae*. Neogastropoden sind erdgeschichtlich relativ neu und treten erst im Tertiär in Erscheinung. *Nucella lapillus* hat ein turmförmiges Gehäuse mit einer massiven, äußeren Calcitschicht und einer dünneren aragonitischen Innenschicht. Die Schichten lösen sich leicht voneinander ab, was die Präparation der nur 2,3 cm (Durchschnitt der untersuchten Individuen) großen Schnecke aus Cornwall erschwert.

3 Methoden und Experimente

3.1 Bleiphosphat: Visualisation von Topographie und Leitfähigkeit mit dem Rasterkraftmikroskop

Die Topographie und die elektrische Leitfähigkeit der Domänenwände sowie des Bulk-Materials von Calcium-dotiertem Bleiphosphat und reinem Bleiphosphat wurde mit Hilfe eines modifizierten Rasterkraftmikroskops untersucht. Alle Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Stöchiometrie der Proben wurde vorher mit der Mikrosonde CAMECA SX 100 überprüft. Als Referenz diente chemisch reiner Anhydrit. Die Gitterkonstanten wurden anschließend mit Hilfe eines X-Pert 500 Pulverdiffraktometers von Siemens aus 19 Bragg Peaks ermittelt.

Für die Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop wurden frische Bruchflächen in Richtung (100) von $(\text{Pb}_{3-x}, \text{Ca}_x)(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Hilfe eines Skalpells genommen und mit Leitsilber auf dem Probenträger befestigt, um eine gute Leitfähigkeit zu garantieren.

Das verwendete System basiert auf einem Multimode/Nanoscope-3a-System von DIGITAL INSTRUMENTS, und ist mit einem hoch empfindlichen Stromverstärker vom Typ LCA-1K-5G (FEMTO) ausgestattet. Der Verstärkungsfaktor von 5×10^9 V/A wird durch eine zusätzliche Verstärkerstufe auf 5×10^{11} V/A erhöht. Auf diese Weise können Ströme im Bereich von 20 fA bis zu 20 pA gemessen werden.

Abbildung 4 zeigt schematisch die Funktionsweise des Conducting-AFM-Systems (CAFM). Die topographische Visualisierung der Kristalloberfläche und der örtlichen Leitfähigkeit können mit diesem Aufbau simultan erzeugt werden. Dabei wird eine räumliche Auflösung von etwa 200 nm erreicht. Der zusätzliche Verstärker ist notwendig, um die benötigten Spannungen zu erreichen, die eine Abbildung des Stromflusses erst ermöglichen.

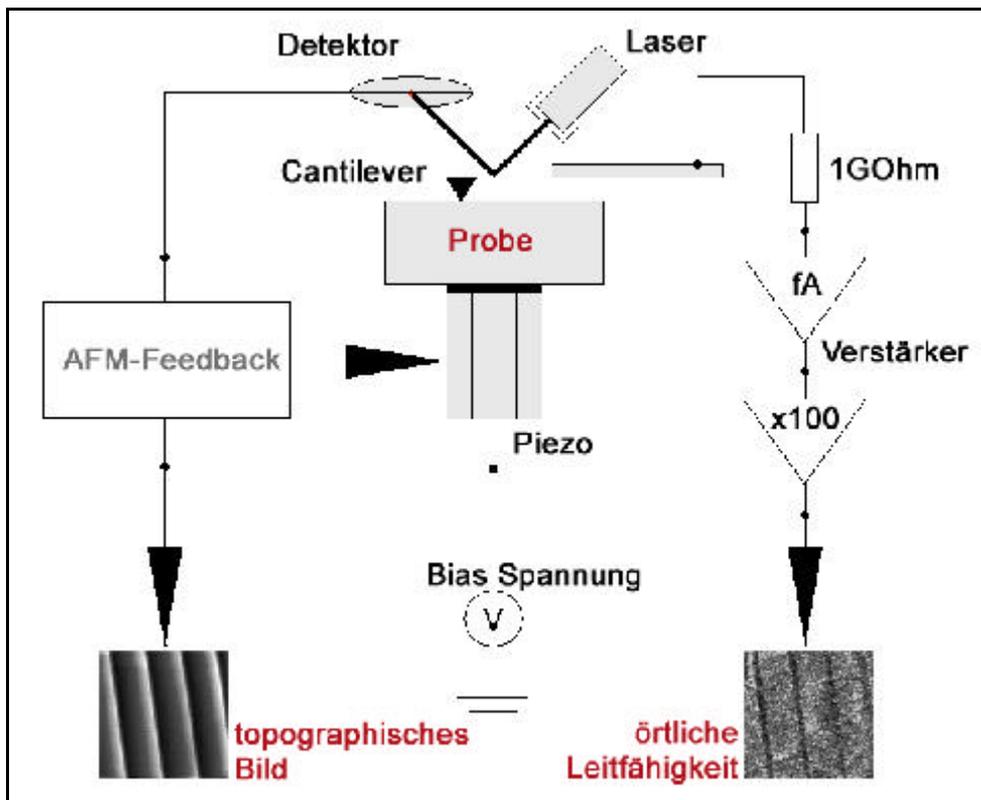


Abbildung 4: Aufbau und Funktion des modifizierten Rasterkraftmikroskops.

An der Rückseite der Probe wurde eine Bias-Spannung angelegt. Während die Probenoberfläche mit einer leitfähigen AFM-Spitze im Kontaktmodus rasterförmig abgetastet wurde, ist die Bias-Spannung auf einen Spannungsbereich von 10mV bis 50V eingestellt worden.

Auf diese Weise ist es möglich, gleichzeitig sowohl die Topographie der Probe, als auch die lokale Leitfähigkeit zweidimensional abzubilden. Um eine gute und möglichst gleichbleibende Leitfähigkeit der Spitze zu gewährleisten, wurden hochdotierte Siliciumspitzen vom Typ MESP (Nanosensors) mit einer metallischen Chrombeschichtung verwendet (diese wurde ursprünglich für die Rastermagnetkraftmikroskopie entwickelt). Um eine übermäßige Beanspruchung der Spitzen zu vermeiden, wurden möglichst kleine Auflagekräfte (ca.100 nN) und niedrige Scangeschwindigkeiten (<10 $\mu\text{m/s}$) gewählt.

3.2 Calciumcarbonat der Molluskenschalen

3.2.1 Probenorientierung und Wachstumsrichtung

Die Größenangaben für die jeweils untersuchten Proben befinden sich im Kapitel 2.5 oder direkt auf den Farbtafeln in Kapitel 6. Wurden mehrere Schalen einer Art benötigt, wurde darauf geachtet, Individuen in vergleichbarer Größenordnung auszuwählen, da die Größe der Lamellen in verschiedenen Ontogenesestadien variieren kann. Zudem ist der mit den angewandten Methoden beobachtbare Ausschnitt sehr klein, und vergleichbare Größenverhältnisse gewährleisten eine bessere Orientierung in der Probe. Für alle Untersuchungen gilt: Alle Proben zeigen ein Schalenprofil. In Hauptwuchsrichtung wurde ein Schnitt, bzw. Bruch genommen, der senkrecht zum Rand der Schale steht und parallel zur Hauptwuchsrichtung verläuft (Abbildung 5).

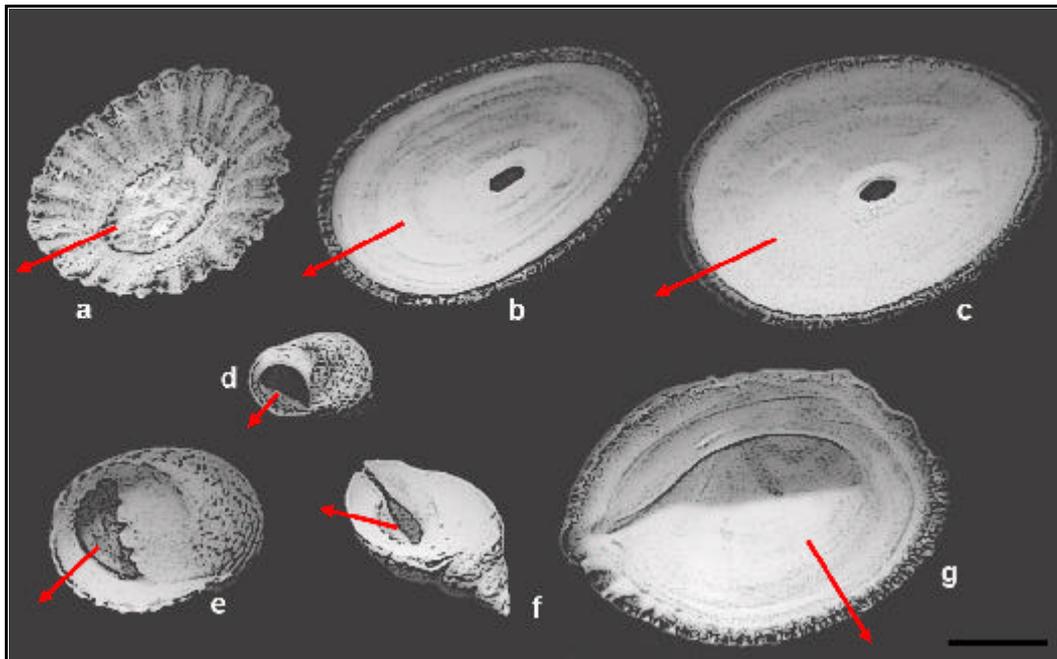


Abbildung 5: Orientierung der Proben.

Schnitt-, bzw. Bruchrichtungen sind mit rot eingezeichnet, der Pfeil entspricht jeweils der lokalen Hauptwuchsrichtung. Maßstabsbalken ca. 1,5 cm.

- (a) *Patella crenata*,
- (b) *Fissurella oriens*,
- (c) *Fissurella nigra*,
- (d) *Littorina littorea*,
- (e) *Nerita versicolor*,
- (f) *Nucella lapillus*,
- (g) *Concholepas peruviana*.

Die Blickrichtung des Betrachters ist im folgenden senkrecht auf die Schnittrichtung, woraus sich eine Profilansicht der Schale ergibt (Abbildung 6).

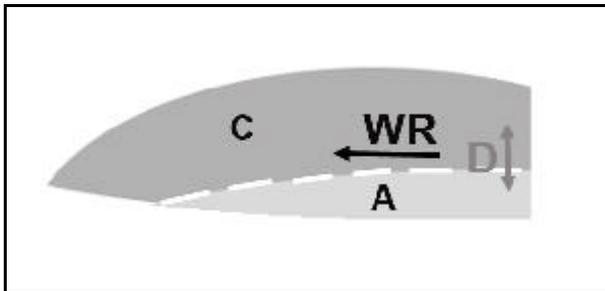


Abbildung 6: vereinfachte Profilskizze.

C = Calcit,

A = Aragonit,

WR = Hauptwuchsrichtung,

D = Verdickungsrichtungen der Schale

Allen Schalenprofilen ist gemein, daß sie makroskopisch sichtbar zwei Schichten enthalten. Die äußere, calcitische Schicht (C) ist mächtiger und wirkt gröber als die innere, aragonitische Schicht (A). Sie macht den Hauptanteil der Schale aus. Die Grenze der Schichten zueinander wird durch das dünne Myostrakum gebildet, welches hier jedoch nicht weiter berücksichtigt werden soll. In der Skizze werden die Mächtigkeiten der Innen- und Außenschicht zur Vereinfachung für alle Spezies als gleich dick dargestellt, dieses variiert jedoch von Individuum zu Individuum. Rippen und ähnliche Ornamente werden nicht dargestellt, da auch diese von Spezies zu Spezies sehr unterschiedlich sind. Die Hauptwuchsrichtung ist mit WR bezeichnet. Zusätzlich zur Hauptwuchsrichtung findet während des Wachstums auch eine Verdickung der Schale senkrecht zur Hauptwuchsrichtung statt, die mit D angegeben ist.

Bei der Probenpräparation ist zu beachten, daß es zu einer Ablösung der Schichten voneinander kommen kann. Dieses ist insbesondere in Dünnschliffen der Fall, weswegen für die Untersuchungen mit der Mikrosonde polierte Anschliffe erstellt und in Epoxidharz eingegossen wurden. Hauptwuchsrichtung sowie Ober- und Unterseite wurden jeweils markiert.

Für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurden frische Bruchflächen derselben Orientierung erzeugt und in Probenhalter eingespannt.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie an Schalenstrukturen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ist es möglich, Oberflächen hochauflösend darzustellen. Ein fein gebündelter Elektronenstrahl wird hierzu über die Oberfläche gerastert, so daß die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche zur Erzeugung einer Abbildung genutzt werden können. Als Quelle für den Elektronenstrahl dient eine Kathode, die durch Erhitzen Elektronen emittiert, die daraufhin in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Die Intensität des detektierten Signals an dem Punkt, auf den der Elektronenstrahl fokussiert ist, wird in der resultierenden Abbildung als Grauwert dargestellt.

Alle Messungen wurden in einem Spannungsbereich von ca. 5 - 15 kV erzeugt. Theoretisch kann ein maximaler Vergrößerungsfaktor von 1 : 500.000 erreicht werden. Alle Untersuchungen werden im Hochvakuum durchgeführt, da sonst eine Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen der Umgebung auftreten würde. Verwendet wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 1530 mit einer Lanthanhexaborid-Kathode. Für die Messungen wurden orientiert frische Bruchflächen erzeugt, die parallel zur Wachstumsrichtung verlaufen (vergl. Kapitel 3.2.1 über die Probenorientierung).

3.2.3 Element-Mapping und Linescans mit der Mikrosonde auf Fremdelementdistribution

Die Untersuchungen der unterschiedlichen Spezies auf die Fremdelemente Strontium (im Aragonit) und Magnesium (im Calcit) wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde vom Typ CAMECA-SX 100 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Verteilungsmuster des jeweiligen Elementes und wurden anschließend mit den Schalenstrukturen korreliert, um Klarheit über die Verhältnisse von Fremdatomeinbau, Strukturen und Wachstumsrichtung zu bekommen.

Bei der Präparation der Proben ist auf eine saubere, gut polierte Probenoberfläche zu achten. In einem Vakuum wird die Oberfläche mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft (150-300 ?). Zur Kontrolle der Schichtdicke wird Messing- oder Goldfolie herangezogen, die schichtdicken-abhängige Interferenzfarben zeigt. Über eine Vakuumschleuse werden die Proben in die Sonde gegeben.

Als Analysatorkristalle wurden Pentaerythritol 002 (PET) und Thallium-Acid-Pthalate 1011 (TAP) mit einem Netzebenenabstand von $2d = 8,742 \text{ ?}$ bzw. $25,75 \text{ ?}$ verwendet. Als Standards für die Messungen dienten synthetisches MgO für Magnesium, sowie SrSO_4 , das natürliche Mineral Celestine, für Strontium. Der Strahldurchmesser lag bei ca. $1 \mu\text{m}$.

Element-Mappings liefern keine Aussage in Bezug auf die Quantität des gemessenen Elements, sondern dürfen mehr als eine Art Landkarte betrachtet werden, die dazu dienen soll Konzentrationsverteilungen aufzuzeigen und spätere Linescans an den richtigen Stellen zu positionieren.

Alle Messungen wurden unter den selben Bedingungen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV bei einem Probenstrom von 20 nA. Für Ausschnittsvergrößerungen wurde die Beschleunigungsspannung auf 20 kV bei einem Probenstrom von 40 nA erhöht. Höhere Probenströme lassen sich auf Calciumcarbonat nicht einsetzen, da es zu Veränderungen der Probenoberfläche kommt.

Die Ergebnisse der Mappings werden in Farbabstufungen dargestellt, mit einer Farbskala, die die Intensität des gemessenen Elements als Farbwerteverteilung angibt. Steigt der Anteil des gemessenen Fremdelements, zeigt sich dieses im Mapping anhand hellerer Bereiche.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die verminderte Leitfähigkeit der Domänenwände in Bleiphosphat

Die Überprüfung der Stöchiometrie der Proben ergab über einen Durchschnitt von 10 Messungen eine chemische Komposition von $(\text{Pb}_{3-x}, \text{Ca}_x) (\text{PO}_4)_2$ mit $x_{\text{Ca}} = 0,027 \pm 0,0004$.

Wird die AFM-Sonde hinreichend schnell bei einer nicht zu hohen Proben-Bias-Spannung über die Oberfläche der Probe gerastert, ist es möglich, im CAFM-Bild („Strombild“) Domänenwände und wandfreie Gebiete anhand ihrer Leitfähigkeit zu unterscheiden. Um einen deutlichen Kontrast zu erzielen, wird eine Bias-Spannung von 20-30 V benötigt. Über den Spitze-Probe Kontakt fließt dann ein Strom in der Größenordnung $I = 10 \text{ pA}$, wobei der Unterschied zwischen Wänden und wandfreien Gebieten etwa $\Delta I = 50 \text{ fA}$ beträgt. ΔI liegt damit knapp über der Rauschgrenze des Stromverstärkers (ca. 20fA).

Wird mit zu kleiner Rastergeschwindigkeit gemessen, fließt der Kontaktstrom also zu lange über ein Oberflächenelement, kommt es zu Aufladungserscheinungen in den betroffenen Gebieten. Im Strombild erscheinen diese Bereiche dunkel. Nach einer solchen Messung lassen sich Wände und wandfreie Bereiche im Strombild nicht mehr deutlich unterscheiden. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß ein Oberflächenausschnitt von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ mit einer Proben-Bias-Spannung von 20 V (das entspricht einem Kontaktstrom von etwa 10 pA) bei einer Auflösung von 128×128 Punkten und einer Rastergeschwindigkeit von 10 Sekunden pro Zeile (entspricht 0.1 Hz) ohne größere Störungen durch Aufladungseffekte abgebildet werden kann. Aus diesen Werten ergibt sich eine kritische Flächenladungsdichte von 32 As/m^2 , die bei keiner Messung wesentlich überschritten werden sollte.

In Konflikt mit dieser Forderung gerät man insbesondere beim Aufnehmen von Strom-Spannungs-Kennlinien. Um einen über der Rauschgrenze liegenden Strom zu erhalten, muss die Spannungsrampe einen Maximalwert von mindestens 20 V erreichen. Die Zeitkonstante des Stromverstärkers ermöglicht eine Rampenfrequenz von maximal 0.1 Hz. Bei einer geschätzten Ausdehnung des pro Messpunkt betroffenen Oberflächenelementes von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ergibt sich eine Flächenladungsdichte von $5 \times 10^3 \text{ As/m}^2$, also mehr als das Hundertfache des kritischen Wertes. Die Oberfläche wird im Bereich der Messpunkte demzufolge stark

belastet und die Leitfähigkeit durch den Einfluss der Messung deutlich beeinflusst, so daß keine sinnvolle Aussage über die ursprünglichen elektrischen Eigenschaften mehr möglich ist.

Da alle experimentellen Versuche diese Überlegungen bestätigen, wurde auf die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien schließlich verzichtet.

Wird der Rasterbereich bei sonst gleichen Parametern wesentlich verkleinert, wird also beispielsweise anstatt eines Ausschnittes von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ein $2 \times 2 \text{ mm}^2$ -Bereich untersucht, ergeben sich sehr ähnliche Probleme durch Aufladungseffekte, wie bei den Versuchen, Strom-Spannungs-Kennlinien aufzunehmen. Helle, bzw. Dunkle Flecke, die einen erhöhten Stromfluß zeigen, können, wenn sie ansonsten unbegründet erscheinen, durch den Kontakt der Spitze mit einem abgebrochenen Stück selbiger, das auf der Probenoberfläche liegt, zustande kommen.

Die folgenden Abbildungen zeigen das Ergebnis eines simultanen Messvorganges von Topographie (Abbildung 7a, 8a) und lokaler Leitfähigkeit (Abbildung 7b, 8b) Ca-dotierter Domänenwände in Bleiphosphat, sowie eine daraus resultierende Modellierung der Oberfläche in 3-D (Abbildung 7c, 8c) in einem Ausschnitt von jeweils $20 \text{ }\mu\text{m}^2$. In den 3-D-Modellen sind die Austrittstellen der Domänenwände deutlich an den Stufen erkennbar. Die Domänenwände erscheinen als dunkle Streifen mit einer Breite von 200-400 nm im Strombild (Abbildung 7b, 8b) und zeigen eine verminderte Leitfähigkeit.

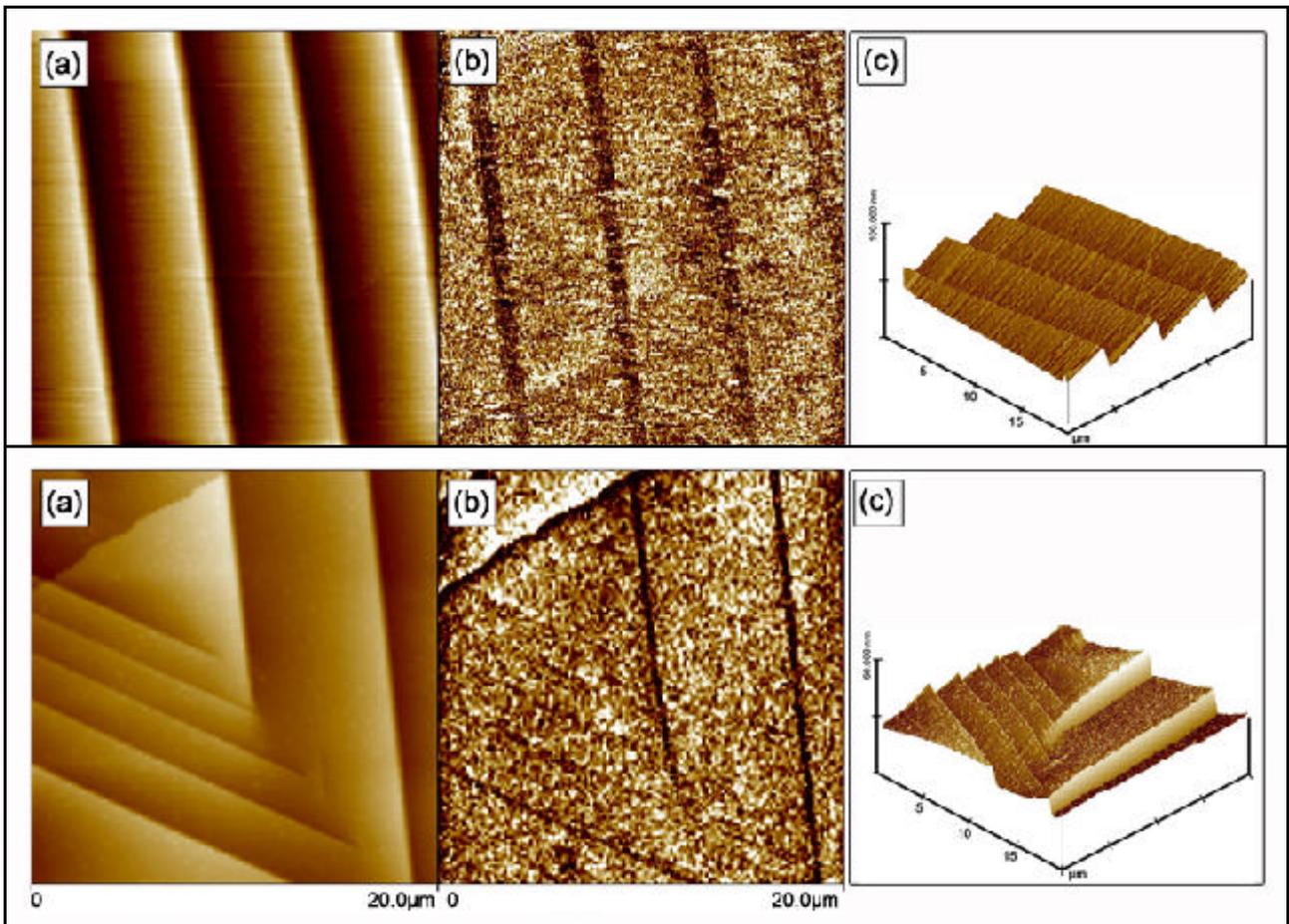


Abbildung 7 (oben) und 8 (unten): Ca-dotiertes Bleiphosphat im AFM.

Im Strombild wird deutlich sichtbar, wie sich die Domänenwände anhand ihrer Leitfähigkeit vom umgebenden Bulk-Material unterscheiden. Die dunkel erscheinenden Linien zeigen einen verminderten Stromfluss in diesen Bereichen an.

(a) Topographie,

(b) lokale Leitfähigkeit,

(c) 3-D-Modell für dotiertes Ca-Bleiphosphat.

Der Winkel zwischen den Wänden und der Kristalloberfläche (100) wurde aus den Gitterkonstanten von $(\text{Pb}_{3-x}, \text{Ca}_x)(\text{PO}_4)_2$ mit $x_{\text{Ca}} = 0,027$ berechnet,

$$a = 13,800(9) \text{ \AA}, b = 5,688(6) \text{ \AA}, c = 9,423(8) \text{ \AA} \text{ und } \beta = 102,41(7)^\circ.$$

Der Winkel zwischen (100) und der Pseudospiegelebene ($11\bar{3}$) beträgt $89,36^\circ$. Daraus ergibt sich ein zickzack-förmiger Verlauf der Spur der Domänenwände auf (100) mit einem Winkel von $178,72^\circ$. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den AFM-Studien von BOSBACH et al. (1997) für reines Bleiphosphat und mit denen von BISMAYER et al. (2000a) für Arsen-dotierte Bleiphosphate (vergl. Abbildung 2 in Kapitel 2.1).

Abbildung 9 wurde hinzugefügt, um zu demonstrieren, wie sich eine Überschreitung des kritischen Wertes der Flächenladungsdichte an der Oberfläche auswirkt, und um experimentelle Fehler zukünftig zu vermeiden. Während im topographischen Bild deutlich die Wände erkennbar sind, kommt es im Strombild nicht mehr zu einer verwertbaren Abbildung.

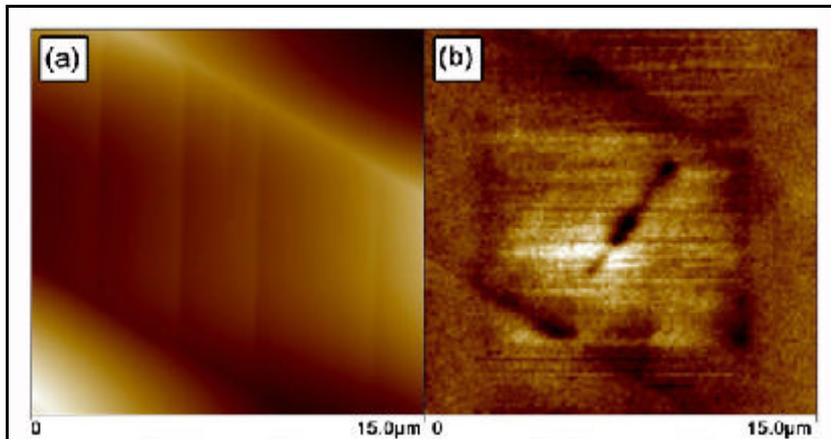


Abbildung 9:
Überschreitung des kritischen Wertes der Flächenladungsdichte.
(a) Topographie
(b) Strombild

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die Sektionsanalysen aus den obigen Messungen kombiniert mit einer Visualisation der Leitfähigkeit. In einem gewählten Ausschnitt wird ein Profil der Leitfähigkeitsschwankung erstellt. Zur Verdeutlichung wurde eine Position direkt auf einer Wand, sowie eine im Bulk-Material rot markiert. Der zugehörige Wert einer Position ist im jeweiligen Graphen mit einem roten Pfeil wiedergegeben. Die Abstände zwischen den einzelnen Wänden betragen hier entlang der gemessenen Strecke jeweils ca. 5 – 7 μm .

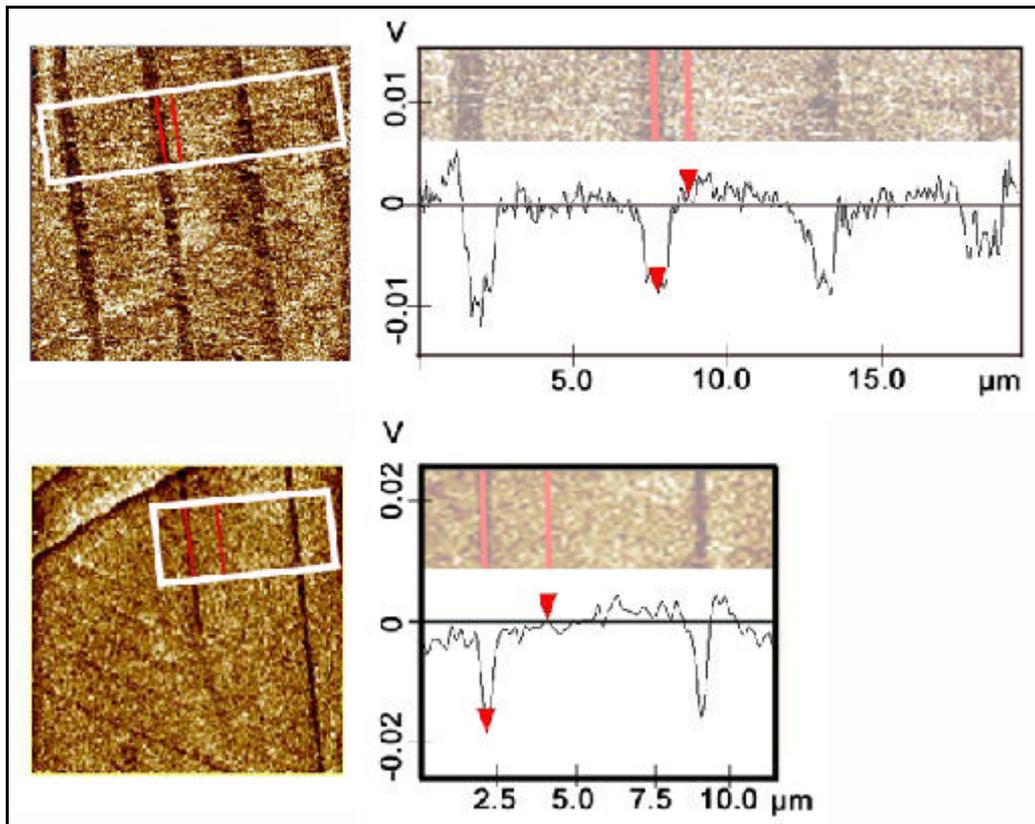


Abbildung 10 (oben) und 11 (unten): Links jeweils die Messung aus Abbildung 5 und 6. Rechts die Visualisierung der Leitfähigkeit in Kombination mit einer Sektionsanalyse.

Der Leitfähigkeitsunterschied zwischen Wänden und Bulk errechnet sich aus der Schwankung der Leitfähigkeit und beträgt etwa 7%. Die Stromstärke, die hier über die Silikonspitze fließt, liegt bei 600 fA. Der Helligkeitsunterschied zwischen den Wänden und dem Bulk wird durch einen Unterschied von 40 fA verursacht. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Wände umgebendes Bulk-Material in die Messung der Leitfähigkeitsunterschiede miteingeht, da die laterale Ausdehnung des Cantilevers größer ist, als die laterale Ausdehnung der untersuchten Wände, die im Bereich mehrerer 10er Å liegt (WRUCK et al., 1994).

Die Vergleichsmessungen an reinem Bleiphosphat lieferten keinen Unterschied in der Leitfähigkeit von Do-

mänen und Bulk-Material (Abbildung 12). Während sich die ferroelastischen Domänen wie gewohnt topographisch abbilden lassen, zeigt das zugehörige Strombild keine Veränderung.

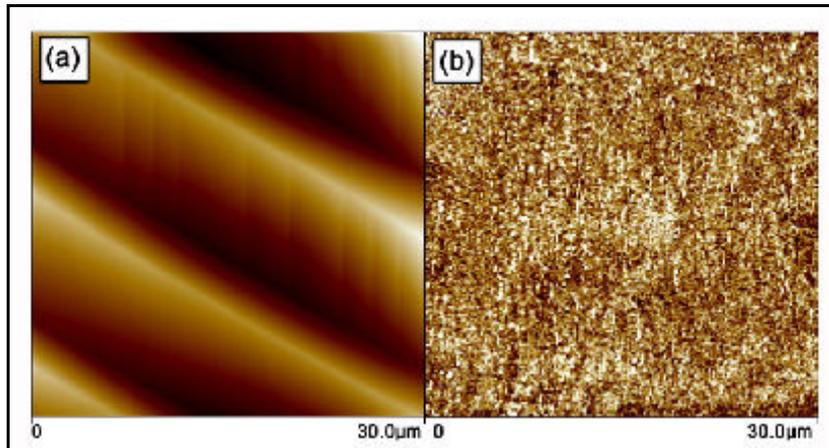


Abbildung 12:

*CAFM an undotiertem Bleiphosphat.
In der lokalen Leitfähigkeit sind
keine Unterschiede erkennbar.*

Bei einem direkten Vergleich der Messergebnisse (Abbildung 13, folgende Seite) für dotiertes und undotiertes Bleiphosphat wird noch einmal deutlich, daß die Wandstruktur des untersuchten Materials nur als Wirt für die Verunreinigung durch Calcium dient, nicht aber als Verursacher für die unterschiedlichen gemessenen Leitfähigkeiten. Diese ist also primär an die Dotierung gekoppelt und somit sekundär an die Struktur der Domänen. Im jeweils oberen Bild zeigt sich eine modellierte Topographie, in der die Austrittsstellen der Domänenwände mit einem Pfeil markiert sind. Im unteren Bild befindet sich jeweils das dazugehörige Strombild. Während sich in dem Ca-dotierten Bleiphosphat deutlich Unterschiede in der Leitfähigkeit zeigen, die exakt mit der Lage der Wände korrelieren, lässt sich auf dem Strombild für reines Bleiphosphat kein Unterschied abbilden.

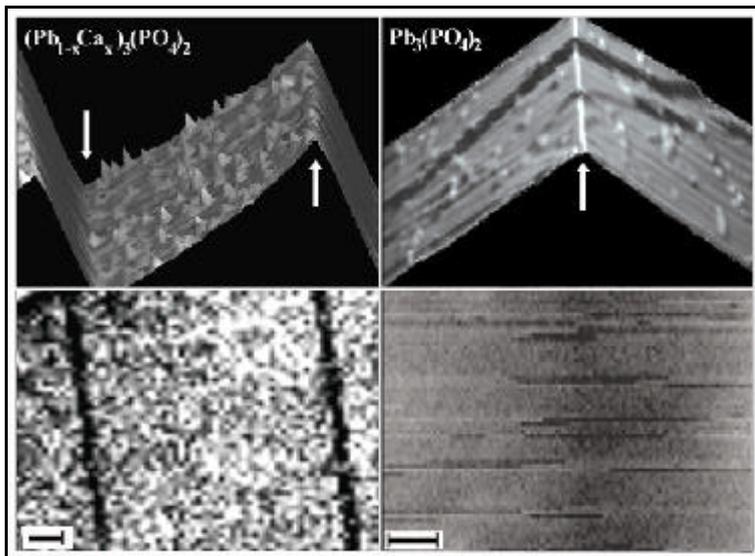


Abbildung 13:
*Reines und dotiertes Bleiphosphat
im direkten Vergleich.
Die Maßstabsbalken betragen
jeweils ein Mikron.*

Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, daß die verunreinigenden Calcium-Ionen sich in den Domänenwänden und in der nächsten Umgebung aufhalten. Letzteres könnte auch die abgebildeten Wandbreiten erklären, die unter dem Rasterkraftmikroskop im Strombild sichtbar werden. Die Einwirkung der Topographie auf die Abbildungsbreite mag jedoch auch eine Ursache dafür sein, daß die Wände unnatürlich breit erscheinen. Die Auflösung der Mikrosonde war an dieser Stelle unzureichend, um eine Variation in der Stöchiometrie nachzuweisen, so daß nur die Gesamtstöchiometrie der Probe ermittelt werden konnte. Domänenwände sind generell schlecht geeignet, um mit der Mikrosonde chemisch erfasst zu werden. Der Strahl der Sonde ist nicht fein genug, um in dieser Auflösung zu agieren.

Es ist noch ungeklärt, welcher Transport genau gemessen wird. Es könnte sich um den Transport von Calcium-Ionen handeln, die den Kristall an der Oberfläche verlassen, während Pb^{2+} Ionen zu Pb^{4+} oxidiert werden.

Dieses sind die ersten experimentellen Nachweise, die belegen, daß ferroelastische Domänenwände als Barriere für dielektrischen Transport dienen können. In diesem Fall ist die Barriere an die Dotierung durch Calcium gebunden, da reines Bleiphosphat keine derartigen Eigenschaften aufweist. Durch die Dotierung wurde die physikalische Eigenschaft der mesoskopischen Struktur verändert. Somit wurde eine chemische Mikrostruktur erzeugt, die den dielektrischen Transport vermindert, während in den Bereichen des Bulks ein normales leitendes Verhalten gezeigt wird. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den theoretischen Untersuchungen von LEE et al. (2003), die bereits in Kapitel 2.2 zusammengefasst wurden.

4.2 Oszillatorische Biomineralisaten in Molluskenschalen

4.2.1 *Patella crenata*: Korrelation von Struktur und Fremdelementdistribution

Im Calcit von *Patella crenata* wurde ein Linescan durchgeführt, um eine quantitative Analyse des Magnesiumgehaltes zu erhalten. Hierzu wurde in der calcitischen Außenschicht der Schale eine definierte Strecke von 595 μm senkrecht zu den Lamellen der 3. Ordnung festgelegt, und auf ihren Mg-Gehalt analysiert (Abbildung 14). Die Lamellen 3. Ordnung stellen die größten Strukturelemente in der calcitischen Außenschicht von *Patella crenata* da und sind bereits im Profil mit dem bloßen Auge erkennbar.

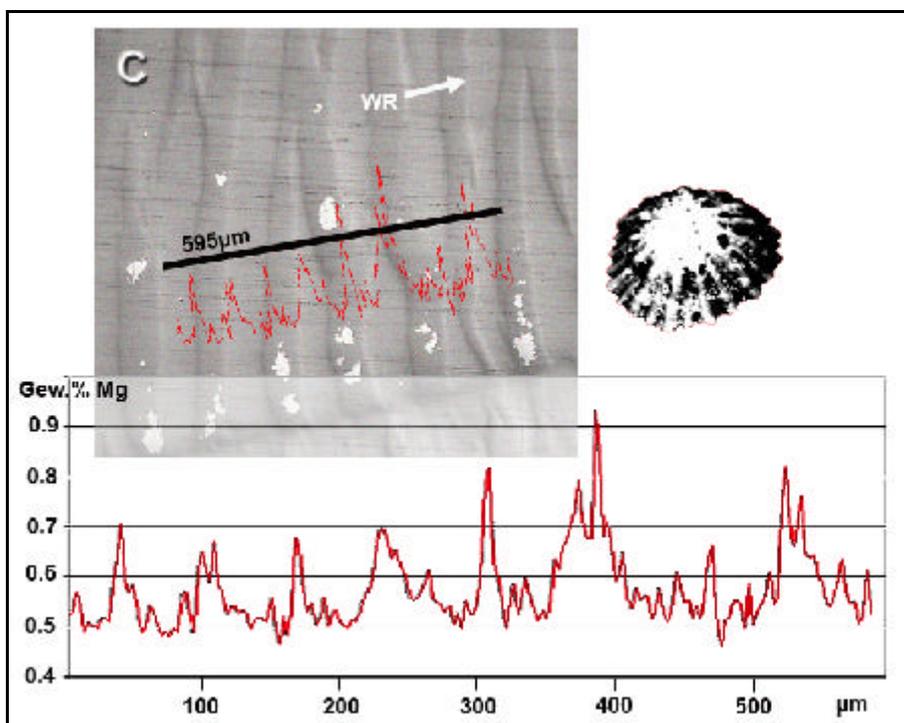


Abbildung 14: *Patella crenata* – Calcitische Außenschicht

Linescan auf Magnesium (Angabe in Gew.%) senkrecht zu den Lamellen 3. Ordnung .

C = Calcit,

WR = Hauptwuchsrichtung des Individuums.

Die gemessenen Peaks wurden anschließend mit einer mikroskopischen Auflicht-Aufnahme derselben Lokalität korreliert. Die Abstände der Lamellen zueinander schwanken zwischen 80 und 100 μm . Die Hauptwuchsrichtung ist mit einem Pfeil angegeben. Der Anteil des Magnesiums schwankt oszillierend um ca. 0,45 Gew.% (4.500 ppm) und erreicht seine Peaks an den Lamellengrenzen 3. Ordnung. Eine Korrelation der mi-

kroskopisch sichtbaren Struktur mit der Elementverteilung kann somit deutlich festgehalten werden.

Die gemessenen Magnesiumwerte sind mit 0,45 Gew.% mehr als 10 mal höher als die Werte, die für die kleineren Lamellen 1. Ordnung von PRAMATAROVA (2003) mit 0,034 Gew.% angegeben wurden.

4.2.2 *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra*

4.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 15 zeigt einen Querschnitt durch die Schale von *Fissurella oriens* in einer Übersichtsvergrößerung (65x). Die innere aragonitische Schicht (oberer Bildrand, a) ist sehr dünn ausgebildet und erreicht eine Dicke von 150 – 200 μm . Typische Kreuzlamellenstrukturen deuten sich schon in diesem Maßstab an und sind als feine vertikale Streifen erkennbar. Die schwach sichtbaren Lamellen der eher groben calcitischen Außenschicht (b) laufen winkelig mit einem leichten Bogen auf die innere Schicht zu. Die Hauptwuchsrichtung des Individuums ist hier von links nach rechts. Auf der Schalenaußenseite (unterer Bildteil) finden sich Spuren von Organistentätigkeiten, wie sie bei marinen Gastropoden üblich sind.

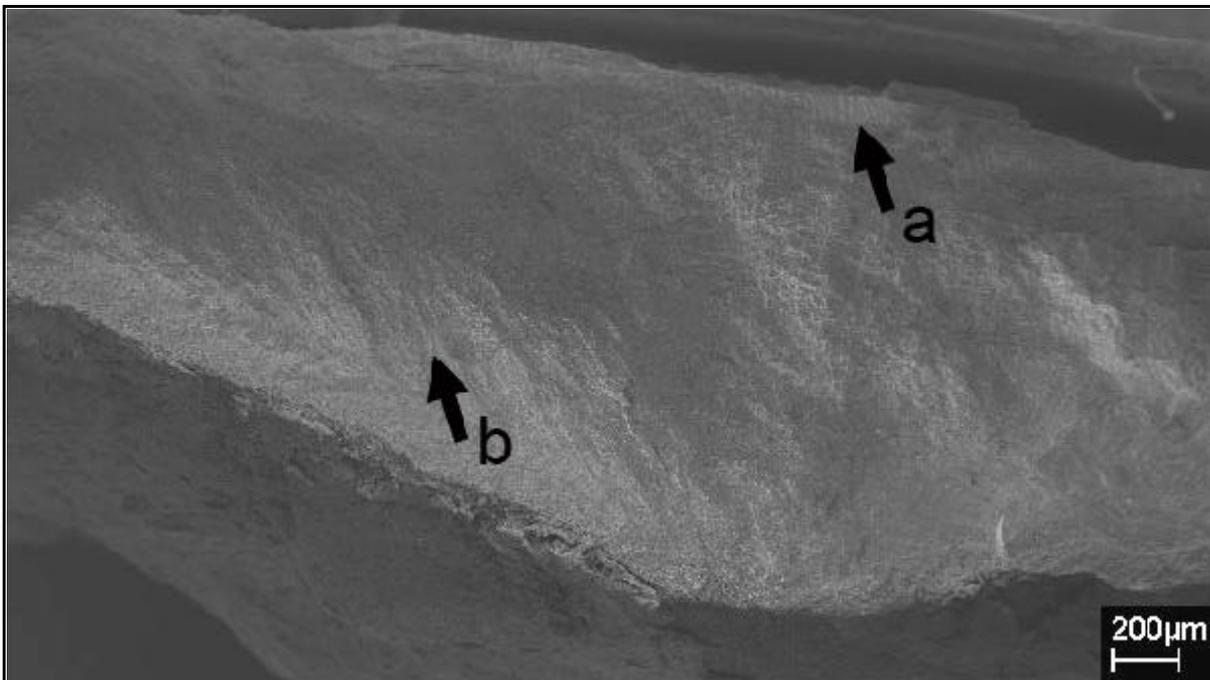


Abbildung 15: *Fissurella oriens* – Schalenprofil

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Gesamtprofils.

a = aragonitische Kreuzlamelle,

b = calcitische Außenschicht.

Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die vergrößerten Ausschnitte aus den Bereichen (a) und (b) aus Abbildung 15. Die Vergrößerung beträgt für beide Aufnahmen 100.000x.

In Abbildung 16 sind die Lamellen 3. Ordnung der inneren Schicht deutlich als vertikale Streifen sichtbar. Zwischen jedem hellen und dunklen Bereich befindet sich eine Lamelle. Die Abstände zwischen den einzelnen Lamellen betragen im Durchschnitt $10\mu\text{m}$. Die Lamellen 2. Ordnung deuten sich als horizontale Strukturen zwischen den Lamellen 3. Ordnung an.

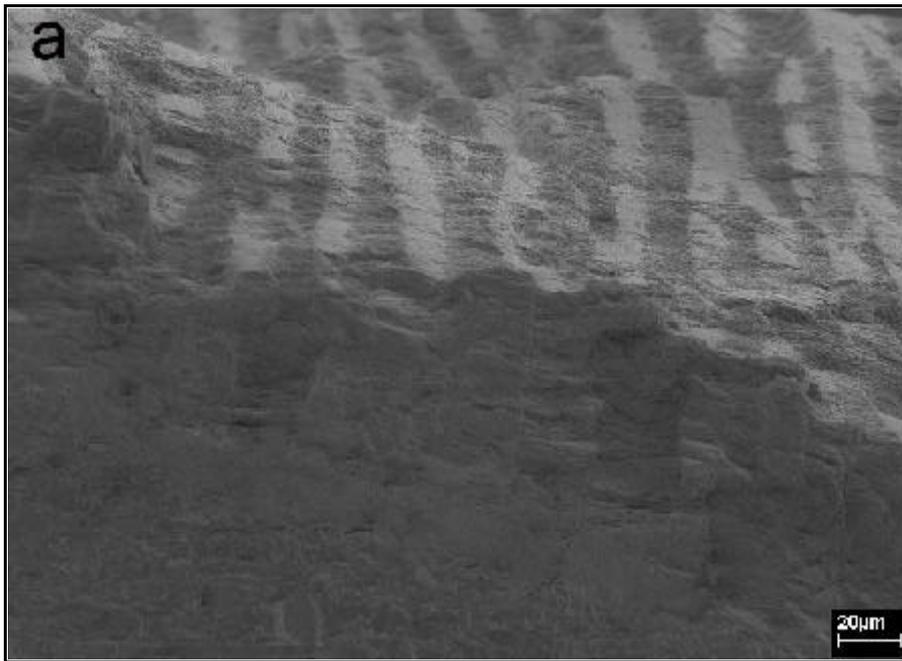


Abbildung 16: Fissurella oriens - Kreuzlamelle

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Lamellen 3. Ordnung (vertikale Strukturen). [Vergrößerung des Bereiches **a** aus Abbildung 15]

Abbildung 17 zeigt die diagonal verlaufenden Strukturen der dicken Außenschicht von *Fissurella oriens*. Die diagonal verlaufenden Hauptstrukturelemente sind identisch mit den Lamellenstrukturen, die auch makroskopisch im Querschnitt sichtbar werden und sich in mikroskopischen Beobachtungen bestätigen.

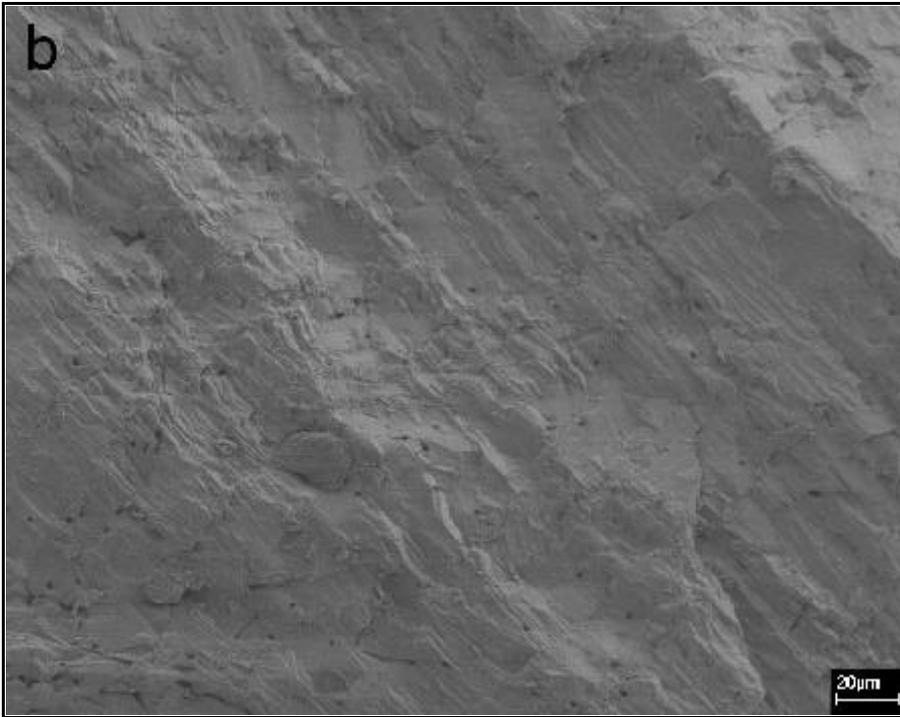


Abbildung 17: *Fissurella oriens* – Außenschicht

*Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der calcitischen Lamellen
[Vergrößerung des Bereiches **b** aus Abbildung 15]*

Fissurella nigra (Abbildung 18) zeigt wie erwartet ähnliche Charakteristika wie Fissurella oriens. Die Hauptwuchsrichtung verläuft auf der rasterelektronischen Aufnahme von rechts nach links, im oberen Bereich ist die innere Schicht der Schale erkennbar.

Als Vergrößerungsfaktor wurde eine Übersichtsvergrößerung von 250x gewählt. Die Schicht mit den deutlich ausgeprägten (hier als vertikale Streifen im oberen Bildteil sichtbaren) Lamellen 3. Ordnung ist bei dem untersuchten Individuum bis zu 300 μm mächtig und damit doppelt so breit wie bei dem kleineren Individuum von Fissurella oriens, was auch in etwa den makroskopischen Verhältnissen die Schalendicke der verschiedenen Individuen entspricht.

In der relativ homogenen Lage im unteren Bildbereich deutet sich ein diagonalen Verlauf der Lamellen der äußeren Schicht an, der wieder mit makroskopisch und mikroskopisch sichtbaren Lamellengrenzen korreliert.



Abbildung 18: Fissurella nigra – Schalenprofil

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schalenprofils mit deutlich sichtbaren Kreuzlamellenstrukturen im oberen Bildbereich (Schaleninnenseite).

Abbildung 19 zeigt einen vergrößerten (100.000x) Ausschnitt der Kreuzlamellenstruktur in *Fissurella nigra*. Lamellen 3. Ordnung sind als vertikale Streifen wieder deutlich erkennbar. Wie bei dem vorher untersuchten Exemplar von *Fissurella oriens* betragen die Abstände zwischen den Lamellen 3. Ordnung ca. 10 μm . Als horizontale Strukturelemente sind die Lamellen 2. Ordnung sichtbar, die die Lamellen 3. Ordnung aufbauen.

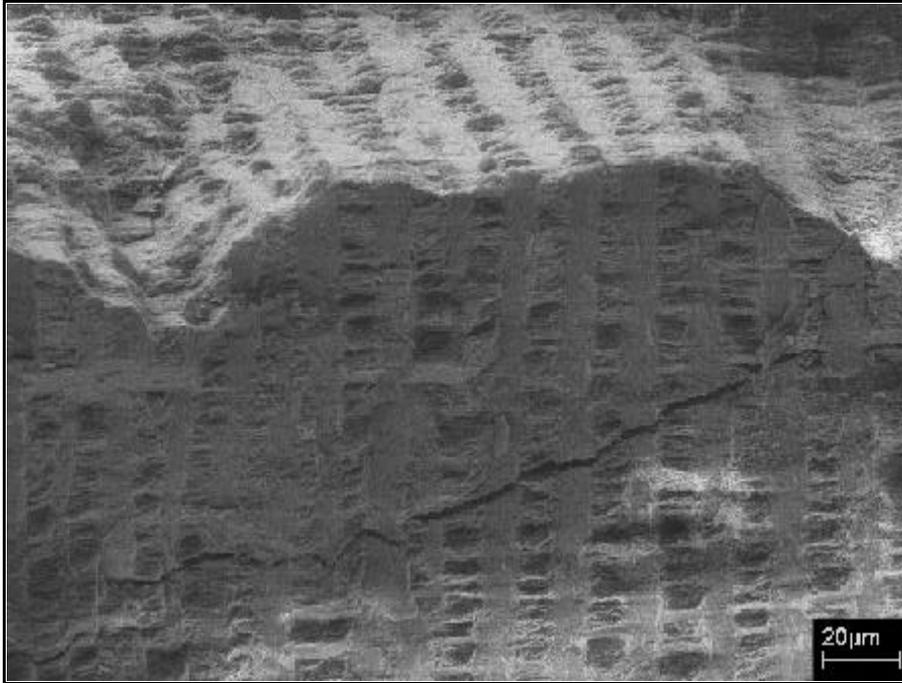


Abbildung 19: *Fissurella nigra* – Schalenprofil

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Schalenprofils mit deutlich sichtbaren Kreuzlamellenstrukturen im oberen Bereich (Schaleninnenseite).

4.2.2.2 Element-Mapping und Linescans

Abbildung 20 zeigt das Ergebnis eines Mappings des Magnesiumgehaltes im Bereich der äußeren Schicht der Schale von *Fissurella oriens*. Die gestrichelte Linie markiert die Grenze zum Aragonit, der rote Pfeil zeigt die Strecke des gemessenen Linescans aus Abbildung 20b über eine Distanz von 316 μm . Deutlich wird eine oszillatorische Verteilung des Magnesiumgehaltes sichtbar, die anhand der hell gefärbten Bereiche zu erkennen ist. Eine quantitative Aussage über den Magnesiumgehalt erlaubt der Linescan in Abbildung 20b. Die Werte für Magnesium schwanken hier in einem ähnlichen Bereich wie bei *Patella crenata* um 0,47 Gew.% (4.700 ppm).

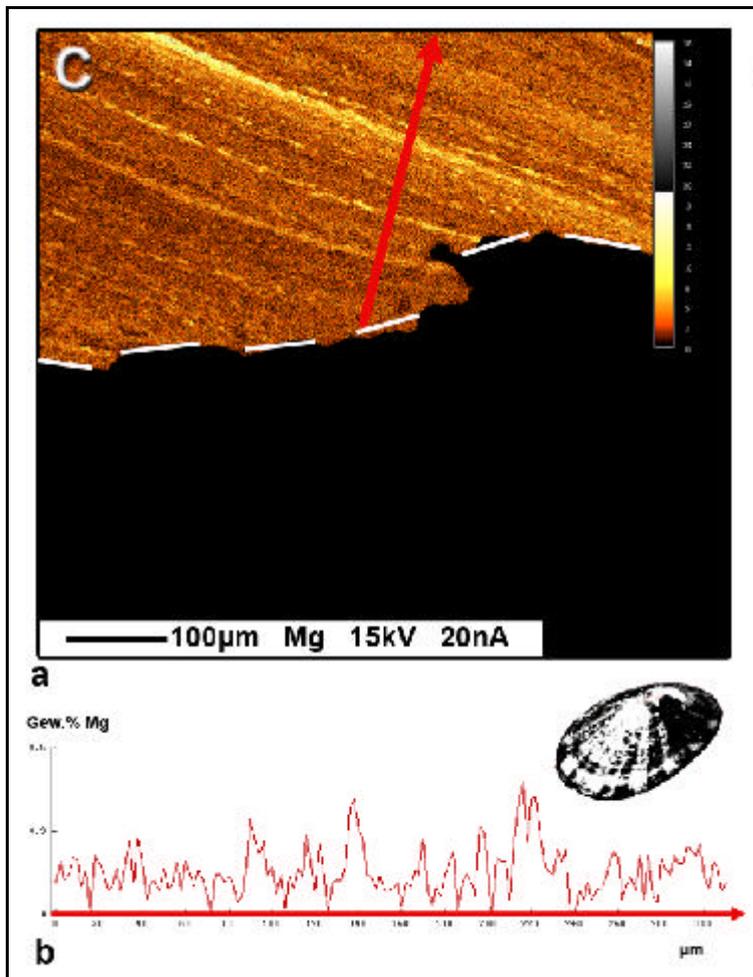


Abbildung 20: *Fissurella oriens*

(a) Mg-Mapping im Calcit

(b) Quantitativer Linescan für Magnesium (Angabe in Gew.%).

C = Calcit

gestrichelte Linie = Grenzfläche zur aragonitischen Schicht

roter Pfeil = Position des Linescans.

Abbildung 21a zeigt das Ergebnis eines Mappings des Magnesiumgehaltes im äußeren Teil der Schale von *Fissurella nigra*. Die gestrichelte Linie markiert die Grenze zur inneren Schicht, der rote Pfeil zeigt die Strecke des gemessenen Linescans, der in Abbildung 21b dargestellt ist. Die oszillatorische Verteilung ist hier unregelmäßiger als bei *Fissurella oriens*, jedoch auch deutlich sichtbar. Die quantitativen Ergebnisse eines Linescans auf 298 μm (28b) schwanken um 0,4 Gew.% (4.000 ppm).

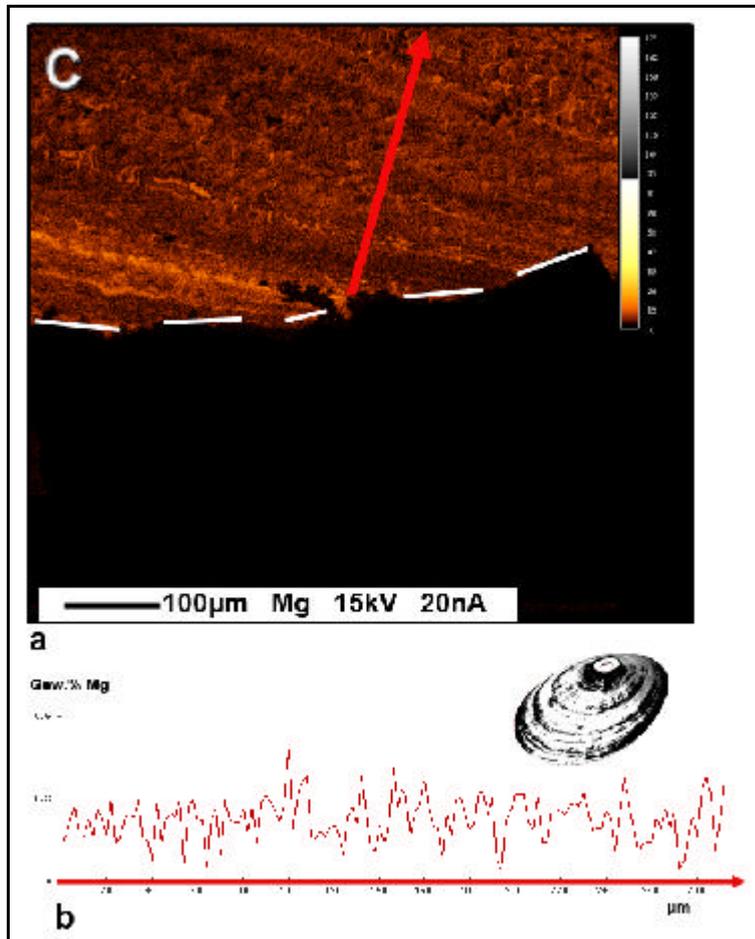


Abbildung 21: *Fissurella nigra*

(a) Mg-Mapping im Calcit

(b) Quantitativer Linescan für Magnesium (Angabe in Gew.%).

C = Calcit

gestrichelte Linie = Grenzfläche zur inneren Schicht

roter Pfeil = Position des Linescans.

Für beide Individuen, *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra* wurde die aragonitische Schicht auf Strontium untersucht. Hier zeigte sich jedoch, daß die Mikrosonde für diesem Messbereich nicht Nachweis-geeignet ist, da die Strontiumoszillation Variationen erreicht, die mit einer Höchstdifferenz von 0,08 Gew.% unterhalb klar messbarer Bereiche liegen. Auf eine Abbildung wird daher verzichtet.

4.2.2.3 Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution

In Abbildung 22 wird das Mapping an *Fissurella oriens* auf der entsprechenden Position auf ein mikroskopisches Auflichtbild der Schale projiziert, um die Ergebnisse mit der Schalenstruktur zu korrelieren. Es wird deutlich, daß die Magnesiumanreicherungen der mikroskopisch sichtbaren Struktur der äußeren Schicht der Schale folgen. Zur Orientierung dient die Probenskizze, die auch Aufschluss über die Hauptwuchsrichtung gibt. Die hier sichtbaren Lamellen entsprechen den Strukturen, die in den vorangegangenen Abbildungen 15 und 17 mit dem Rasterkraftmikroskop erfasst wurden.

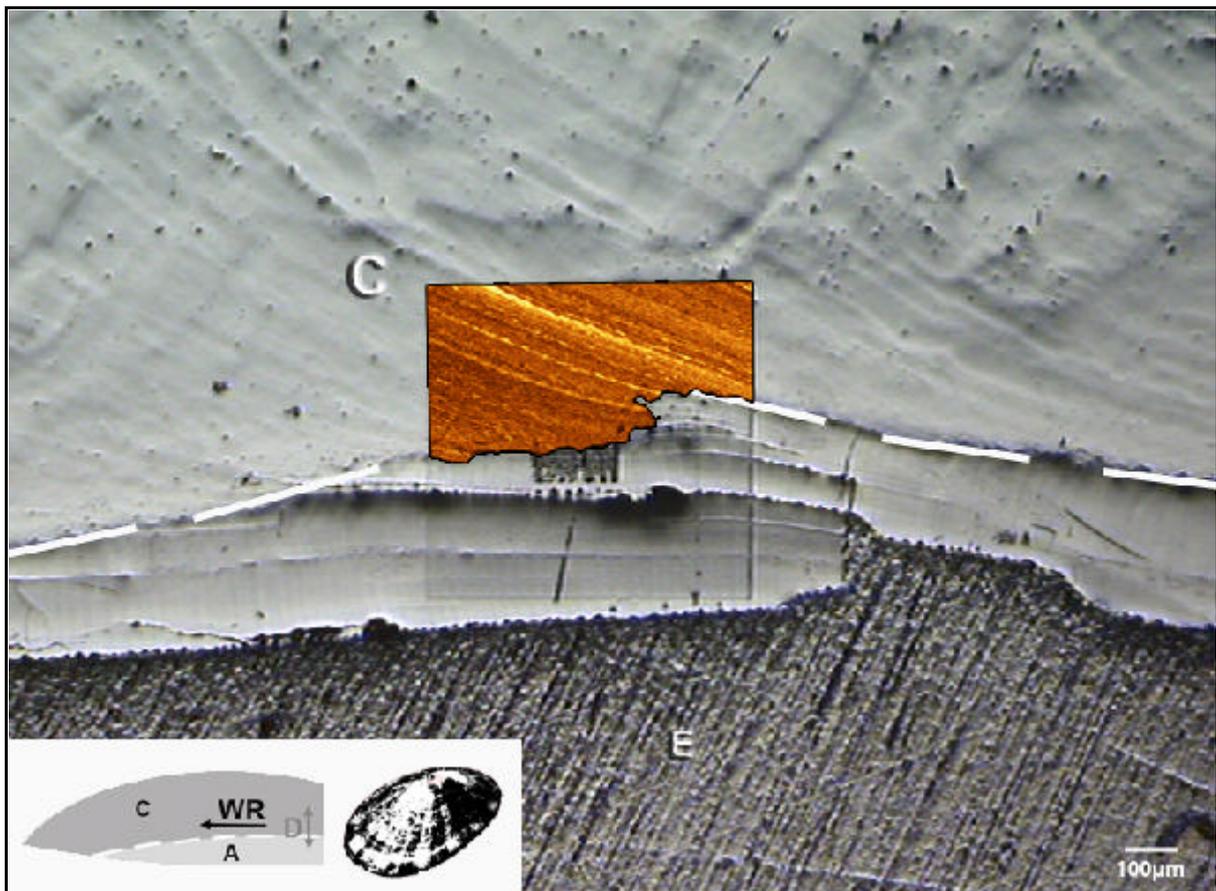


Abbildung 22: *Fissurella oriens* – Korrelation von Magnesiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung

C = Calcit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zwischen Calcit und Aragonit,

WR = Hauptwuchsrichtung,

D = Verdickungsrichtungen.

In Abbildung 23 wird das Magnesium-Mapping von *Fissurella nigra* auf die entsprechende Position auf der Schale projiziert. Genau wie bei *Fissurella oriens* wird deutlich, daß sich die Magnesiumanreicherungen an der mikroskopisch sichtbaren Struktur der Schale orientieren. Die Orientierung zur Hauptwuchsrichtung wird anhand der Skizze erkennbar.

Die vertikal verlaufenden Lamellen in der inneren Schicht entsprechen der rasterelektronischen Aufnahme aus Abbildung 19. Eine Korrelation mit Strontiumdaten ist hier optisch nicht möglich, da die abgebildeten Kontraste mit der Mikrosonde zu gering waren.

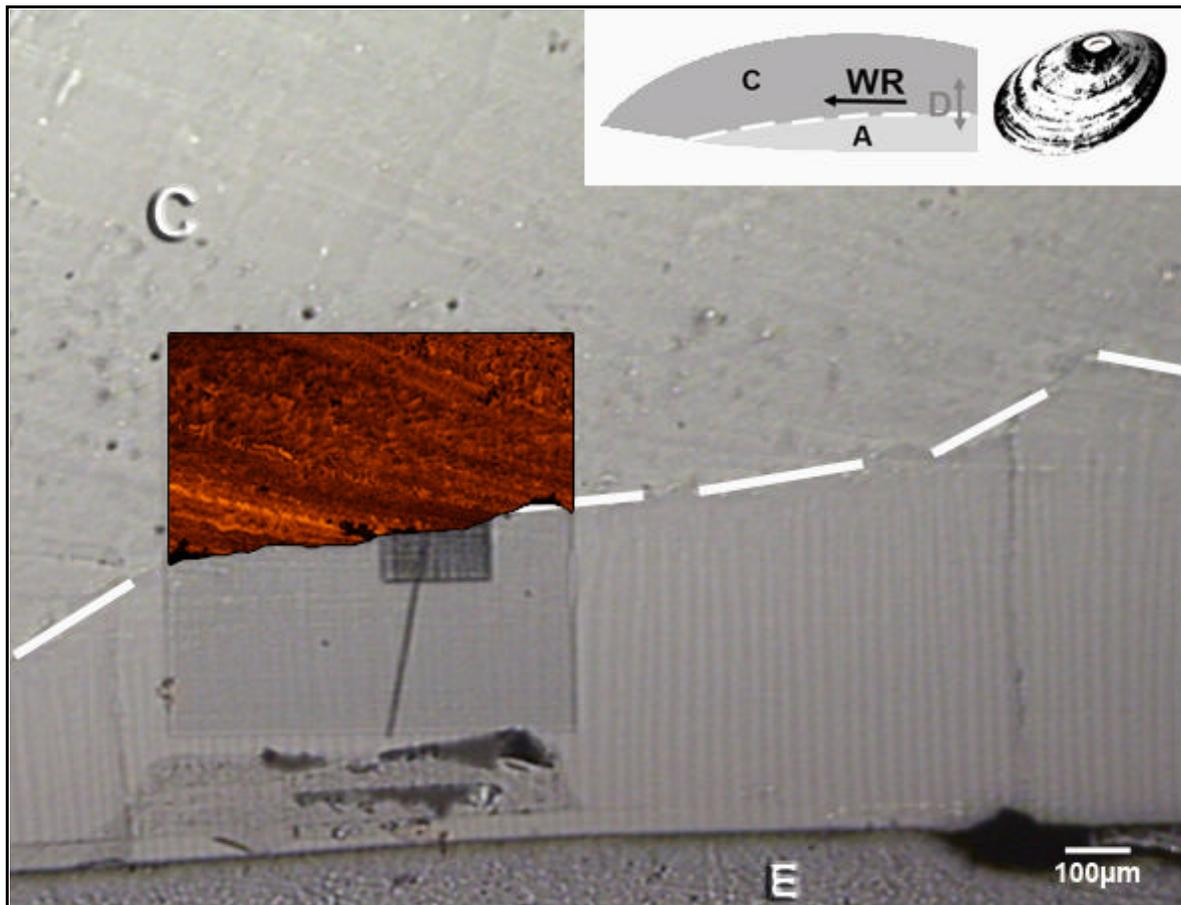


Abbildung 23: *Fissurella nigra* – Korrelation von Magnesiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung

C = Calcit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zwischen Calcit und Aragonit,

WR = Hauptwuchsrichtungen,

D = Verdickungsrichtungen.

4.2.3 *Nerita versicolor*

4.2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Typische Kreuzlamellenstrukturen zeigen sich im aragonitischen Schaleninneren von *Nerita versicolor*. In Abbildung 24 lassen sich deutlich die Lamellen 1., 2. und 3. Ordnung anhand ihrer kristallographischen Orientierung unterscheiden. Die Abstände zwischen den Lamellen 3. Ordnung als größte Strukturelemente variieren hier von 10 bis 20 μm . Die Hauptwuchsrichtung des untersuchten Individuums verläuft in der Abbildung von links nach rechts. Die Abbildung wurde mit einer Vergrößerung von 100.000x aufgenommen.

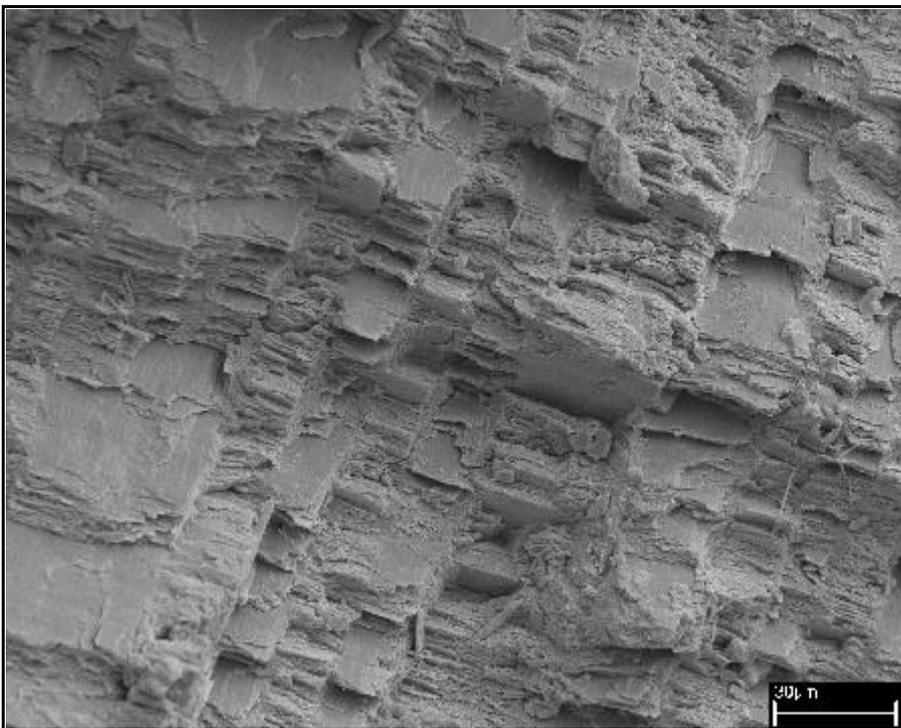


Abbildung 24: *Nerita versicolor* – Aragonit

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der aragonitischen Kreuzlamellenstruktur (Schaleninnenseite).

Abbildung 25 zeigt einen stark vergrößerten Bereich der aragonitischen Kreuzlamelle in der äußeren Schale von *Nerita versicolor*. Der Vergrößerungsfaktor beträgt hier 500.000x. Die Orientierung wurde zugunsten der Darstellungsqualität aufgegeben. Deutlich werden die feinen nadeligen Strukturelemente sichtbar, die die einzelnen Lamellenordnungen aufbauen. Ihre Länge variiert zwischen 10 und 15 μm und wird durch die Breite der nächstgrößeren Lamelleneinheit begrenzt.

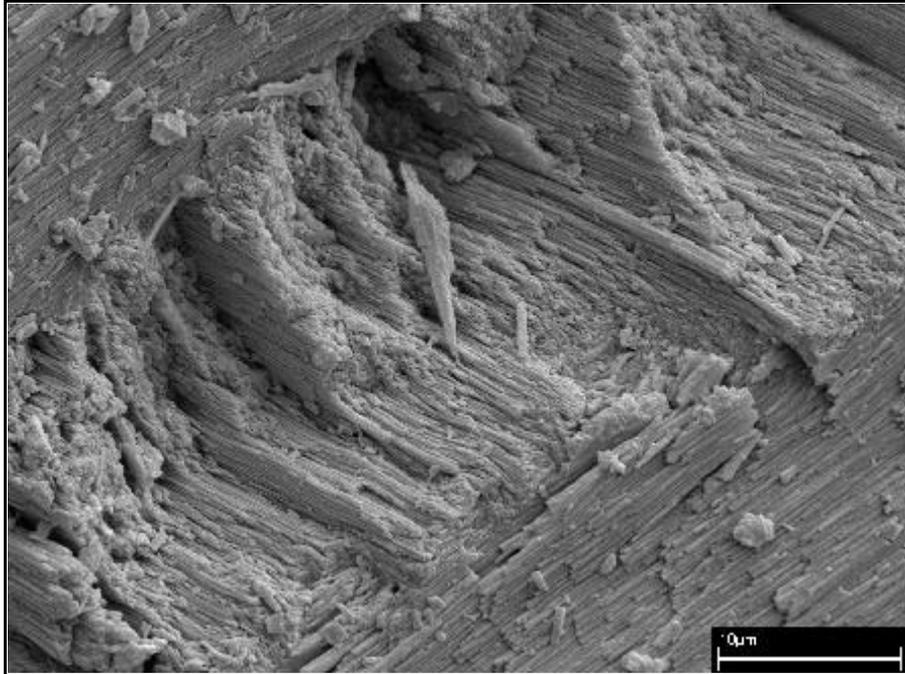


Abbildung 25: *Nerita versicolor* – Aragonit

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der aragonitischen Kreuzlamellenstruktur in starker Vergrößerung.

Die calcitischen Schalteile derselben Proben zeigten im Rasterelektronenmikroskop keine eindeutigen Strukturen, während sich im Auflichtmikroskop deutliche Lamellen zeigen. Auf eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme wird daher verzichtet. Die Lamellenstruktur der Calcitschale wird in Abbildung 29, Kapitel 4.2.3.3 direkt als Auflichtaufnahme mit der Fremdelementverteilung korreliert.

4.2.3.2 Element-Mapping und Linescans

Abbildung 26a zeigt das Ergebnis eines Mappings des Magnesiumgehaltes im calcitischen Teil der Schale von *Nerita versicolor*. Der rote Pfeil zeigt die Strecke des gemessenen Linescans aus Abbildung 30b. Deutlich wird der oszillatorische Magnesiumgehalt anhand hellerer Bereiche sichtbar. Die quantitativen Ergebnisse eines Linescans auf 288 μm (Abbildung 30b) schwanken um ca. 1 Gew.% (10.000 ppm) und sind damit mehr als doppelt so hoch als bei den beiden untersuchten Individuen von *Fissurella* und *Patella crenata*.

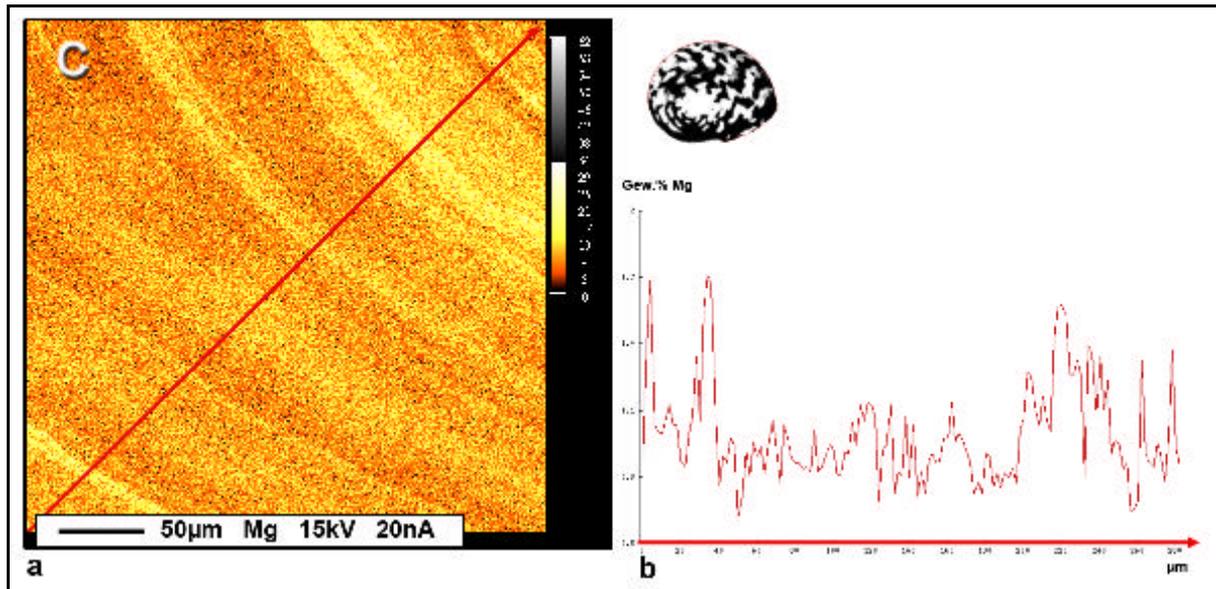


Abbildung 26: *Nerita versicolor* - Calcit

(a) Mg-Mapping

(b) Quantitativer Linescan für Magnesium (Angabe in Gew.%)

C = Calcit,

roter Pfeil = Position des Linescans.

Abbildung 27a zeigt das Ergebnis eines Mappings des Strontiumgehaltes im aragonitischen Teil der Schale von *Nerita versicolor*. Die oszillatorische Verteilung ist nur schwach sichtbar und nicht quantitativ verifizierbar, da sie, wie bei den anderen Messungen zuvor, in einem Bereich liegt, den die Mikrosonde mit maximal 0,08 Gew.% angibt. Für diesen Messbereich ist die Mikrosonde ungeeignet. Auf eine Darstellung des Linescans wird daher verzichtet. Das Mapping zeigt jedoch einen Trend an, der auf einen oszillatorischen Gehalt schließen lässt (vergl. Abbildung 29 im folgenden Kapitel).

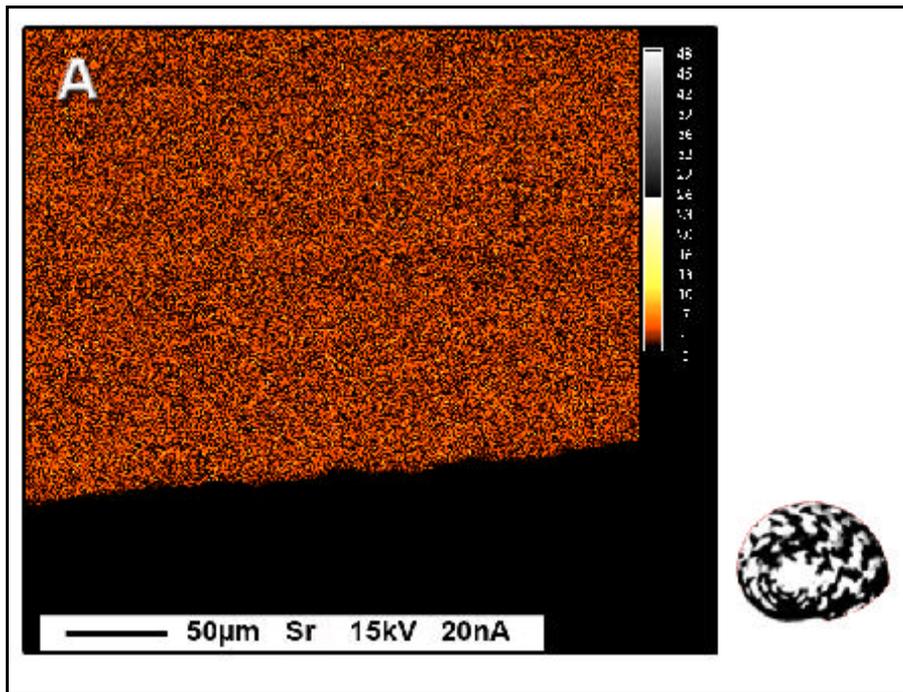


Abbildung 27: *Nerita versicolor* – Aragonit

Strontium-Mapping.

A = Aragonit.

An *Nerita versicolor* wurden weitere Messungen durchgeführt. Hierzu wurde Magnesium für den calcitischen Teil (Abbildung 28a) und Strontium für den aragonitischen (Abbildung 28c) in einem Bereich aufgenommen, der es möglich macht, beide Mappings direkt nebeneinander zu legen.

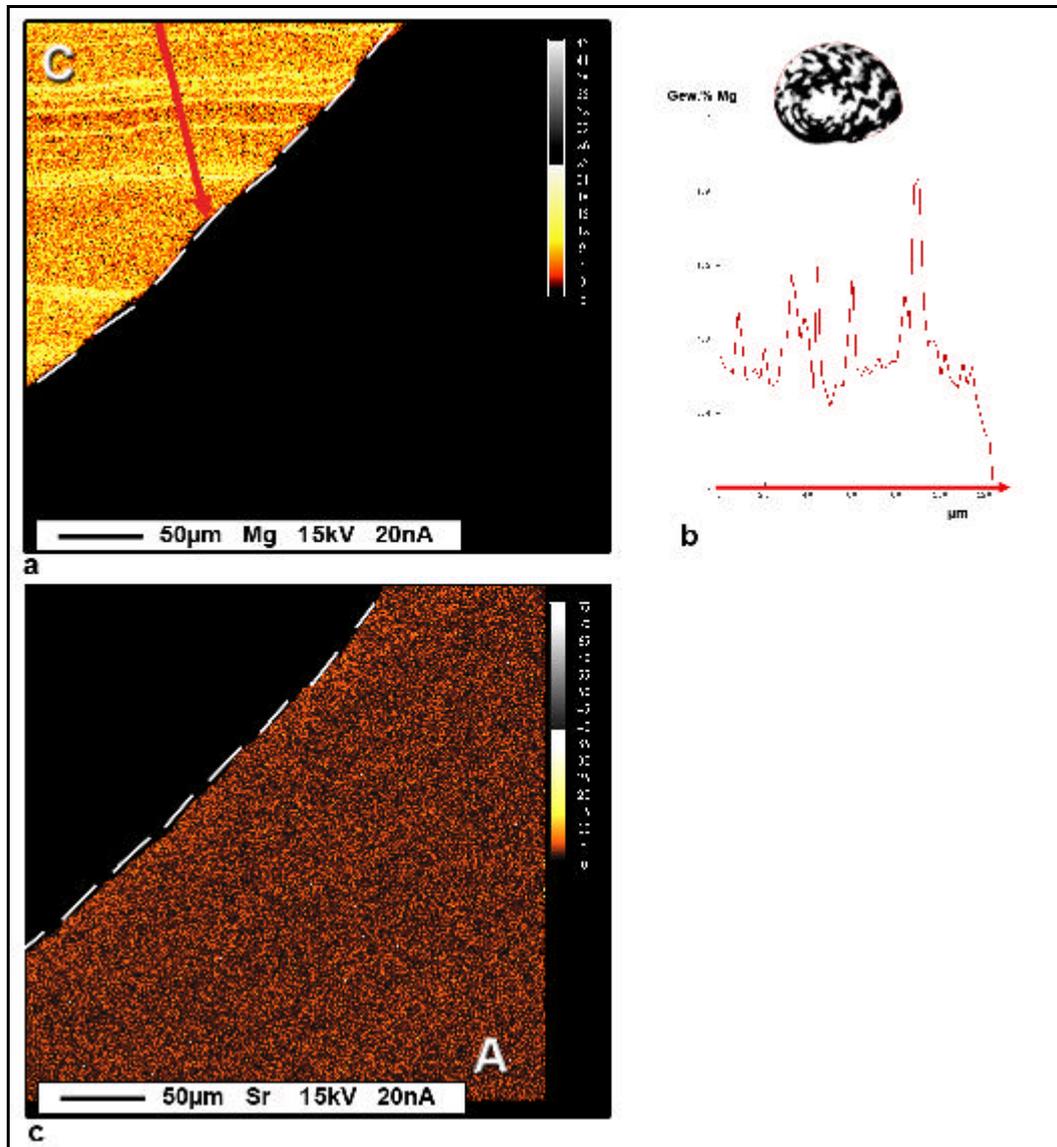


Abbildung 28: *Nerita versicolor*

(a) Mg-Mapping im Calcit,

(b) zu a korrespondierender Linescan,

(c) Sr-Mapping im Aragonit,

A = Aragonit,

C = Calcit,

roter Pfeil = Linescan.

Die Schwankung des Magnesiumgehaltes ist an dieser Stelle der Schale noch etwas stärker ausgeprägt und liegt in einem Bereich von bis zu 1,68 Gew.% (16.800 ppm), wie aus dem Linescan in Abbildung 28b über eine gemessene Strecke von 126 μm sichtbar wird. Der starke Abfall am Ende des Graphen kann deutlich mit dem Ende des calcitischen Bereichs korreliert werden. Auf eine Darstellung des Linescans im Aragonit wird wieder verzichtet, da sich dieselben geringen Schwankungen ergeben wie in der vorangegangenen Messung, die sich mit der Methode quantitativ schwer erfassen lassen. In dem Mapping ist jedoch wieder ein oszillierender Trend erkennbar.

4.2.3.3 Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution

Abbildung 29 zeigt eine Gesamtübersicht des Schalenprofils von *Nerita versicolor* im Auflichtmikroskop mit den Mappings aus den vorangegangenen Abbildungen 26, 27 und 28. Die Skizze dient zur Orientierung im Schalenprofil und zeigt die Hauptwuchsrichtung an.

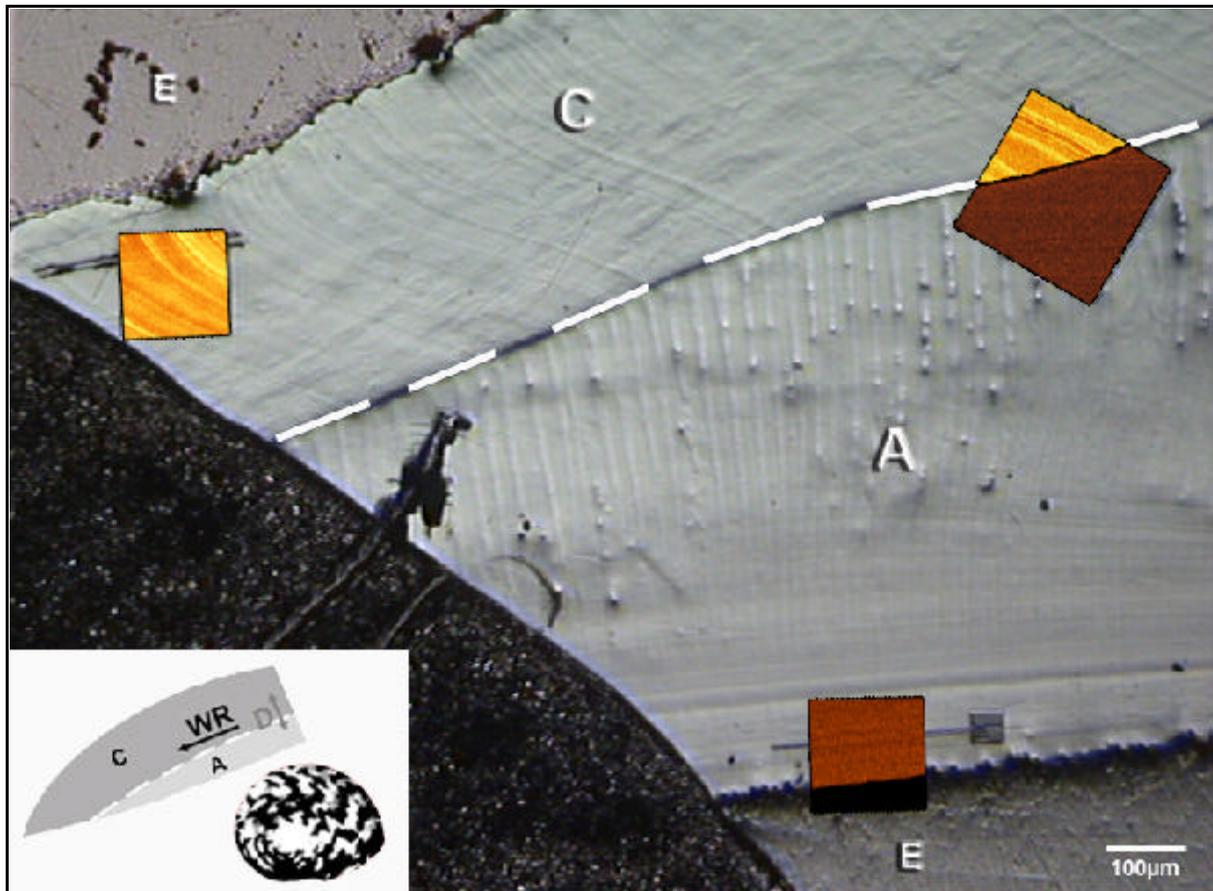


Abbildung 29:

***Nerita versicolor* – Korrelation von Magnesium- und Strontiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung**

C = Calcit,

A = Aragonit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche,

WR = Hauptwuchsrichtung,

D = Verdickungsrichtungen.

Im calcitischen Teil der Schale lassen sich die gemessenen Variationen der Magnesiumeinlagerung mit den optisch sichtbaren Lamellen deutlich korrelieren. Diese bilden einen Winkel mit der Grenzfläche der beiden Modifikationen, der in ähnlicher Ausbildung auch bei den anderen untersuchten Spezies vorhanden ist, je-

doch in seiner Größe variiert. Im aragonitischen Teil lässt sich nur ein Trend zeigen, der vermuten lässt, daß die Strontiumeinlagerung in diesem Bereich etwa parallel zur Hauptwuchsrichtung verläuft. Somit wäre sie nicht an die größten mikroskopisch sichtbaren Strukturelemente gekoppelt, die hier als vertikal verlaufende Rippen in Erscheinung treten (und mit den fast vertikal verlaufenden Haupt-Strukturelementen in der raster-elektronischen Aufnahme in Abbildung 24 identisch sind), sondern an die kristallographische c-Achse der Kristalle, die die Lamellen 1. Ordnung aufbauen und damit parallel zur Hauptwuchsrichtung liegen.

4.2.4 *Concholepas peruviana*

4.2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 30 zeigt eine Übersicht über die Schalenstrukturen in *Concholepas peruviana*. Der obere Bildbereich ist die aragonitische Innenseite der Schale, die charakteristische Kreuzlamellenstrukturen erkennen lässt. Im unteren Bildbereich werden die diagonal verlaufenden, leicht bogenförmigen Lamellen des calcitischen äußeren Schalentails sichtbar. Die Hauptwachstumsrichtung des Individuums verläuft von rechts nach links. Die Abbildungsvergrößerung der Übersicht beträgt 200x. Die Dicke der aragonitischen Innenschicht liegt bei etwa 200 μm .

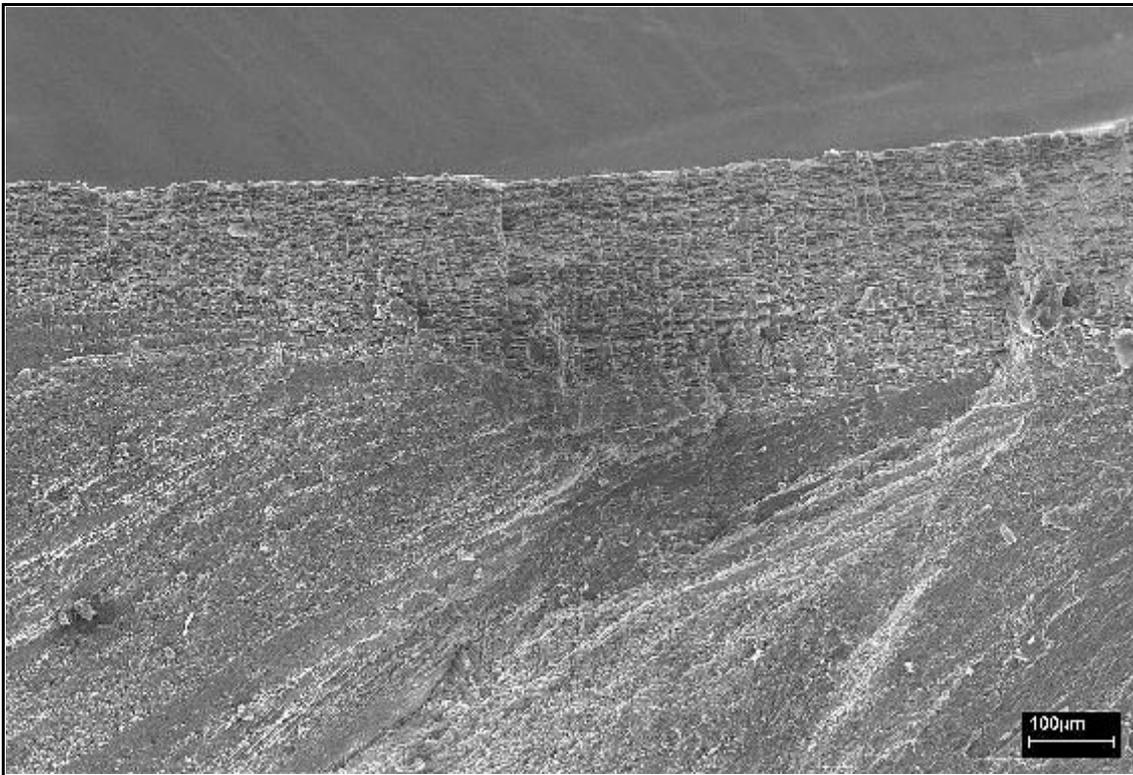


Abbildung 30:
***Concholepas peruviana* – Schalenprofil**
Rasterelektronenmikroskopische Übersicht

Abbildung 31 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt (200.000x) der aragonitischen Kreuzlamelle aus Abbildung 30. Lamellen 1., 2. und 3. Ordnung lassen sich auch hier klar unterscheiden. Die Lamellen 3. Ordnung sind die vertikal verlaufenden Trennlinien, deren Breite die Lamellen der 2. Ordnung (horizontal verlaufende Elemente) bestimmt. Die Abstände zwischen den Lamellen 3. Ordnung liegen zumeist unterhalb von 10 μm .

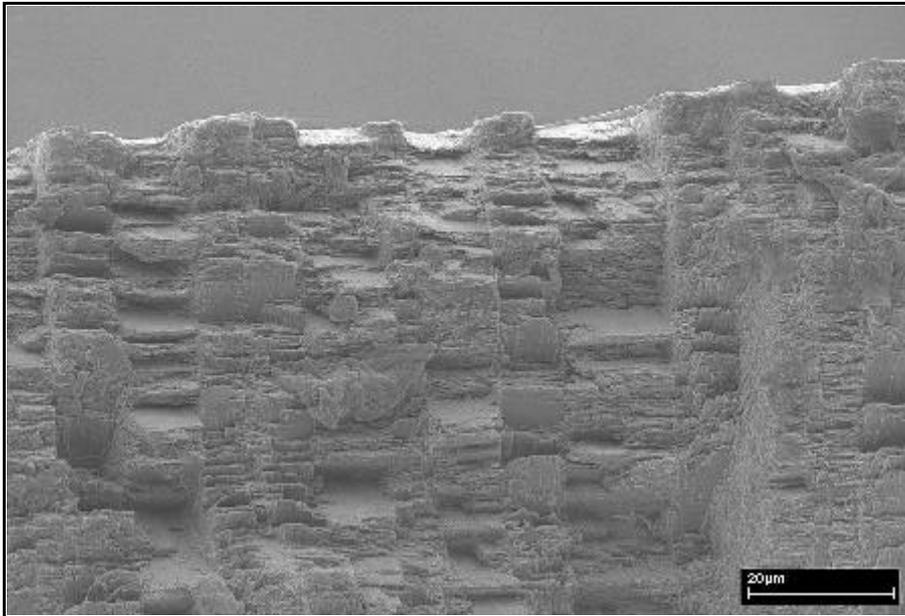


Abbildung 31:
***Concholepas peruviana* – Aragonit**
Vergrößerung der Kreuzlamellenstruktur

Abbildung 32 zeigt eine weitere Detailvergrößerung der aragonitischen Kreuzlamellenstruktur. Der Vergrößerungsfaktor beträgt 500.000x. Die Lamellen 2. Ordnung sind hier sehr gut miteinander verschmolzen und besonders gut ausgebildet.

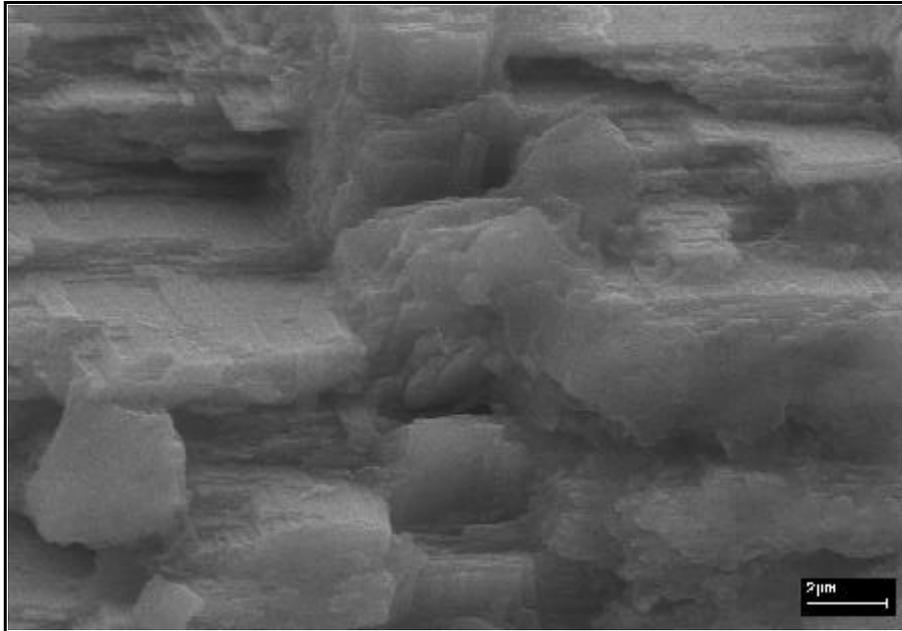


Abbildung 32:

***Concholepas peruviana* – Aragonit**

Detailvergrößerung der Kreuzlamellen 1., 2. und 3. Ordnung.

4.2.4.2 Element-Mapping und Linescans

Abbildung 33a zeigt ein Magnesium-Mapping im calcitischen Bereich der Schale von *Concholepas peruviana*. In demselben Sektor wurde auch der aragonitische Teil auf Strontium gemappt (Abbildung 33c). Magnesium wurde anschließend mit einem Linescan über eine Strecke von 372 μm quantitativ erfasst (Abbildung 34b). Die Werte schwanken hier um 0,31 Gew.% (3.100 ppm).

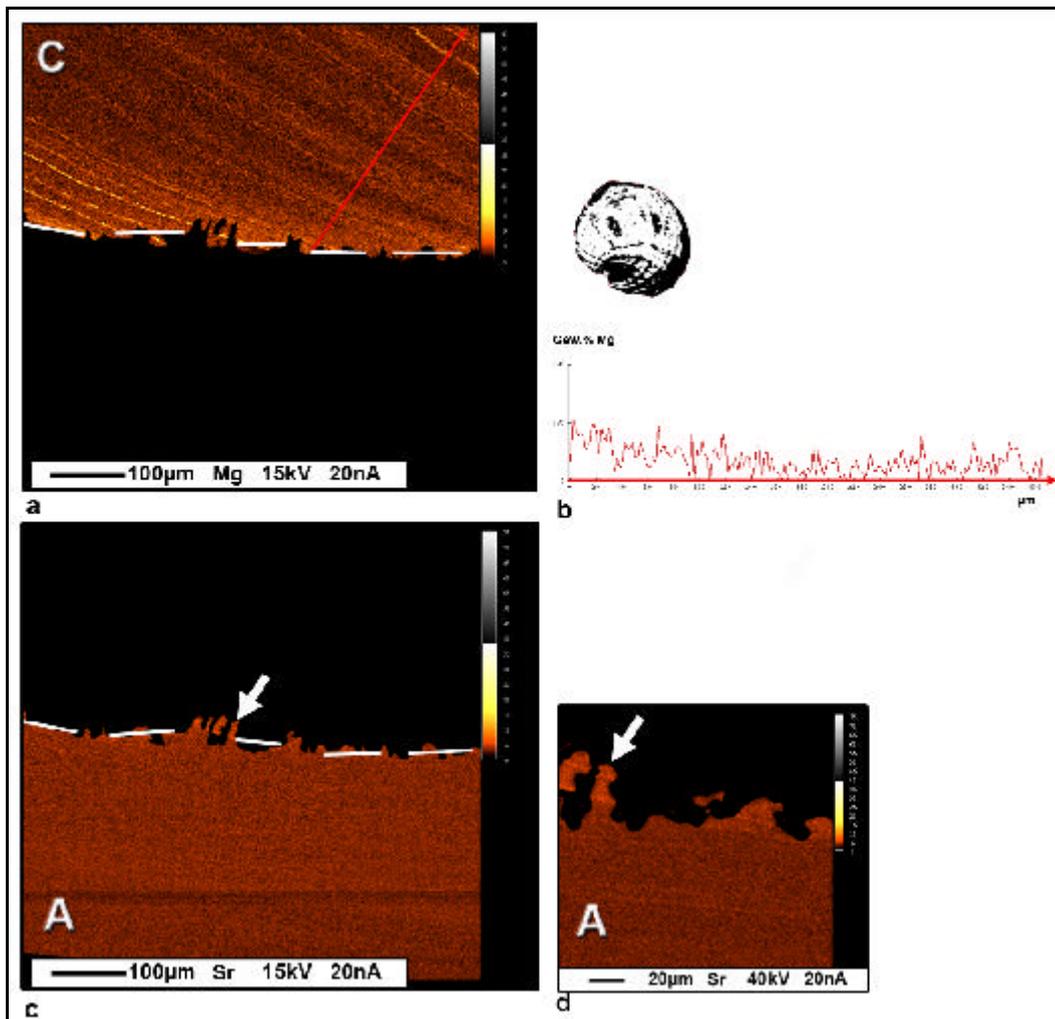


Abbildung 33: *Concholepas peruviana*

(a) Mg-Mapping im Calcit,

(b) Linescan für Mg in Calcit,

(c) Sr-Mapping in Aragonit ,

(d) Detailmessung.

A = Aragonit,

C = Calcit,

roter Pfeil = Linescan,

weißer Pfeil = Position der Detailmessung.

Um eine bessere Auflösung für die Strontiumwerte zu erhalten, wurde mit einer höheren Beschleunigungsspannung (kV) und einem erhöhten Probenstrom (nA) ein Ausschnitt aus Abbildung 33c untersucht (Abbildung 33d). Das Resultat sind deutlich sichtbare Anreicherungen der Strontiumverteilung im Grenzbereich zum Calcit. Die Sr-Werte hier sind jedoch immer noch zu gering, um quantitativ erfasst zu werden.

4.2.4.3 Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution

Eine Kombination der Mappings aus der vorangegangenen Abbildung 33 wird auf die entsprechende Lokalität projiziert (Abbildung 34) und zeigt ihre Position im Verhältnis zur Hautwuchsrichtung. In umgekehrter Reihenfolge finden sich darin die Strukturen aus der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung 30 wieder. Die aragonitische Schicht ist an dieser Stelle jedoch dicker als in der REM-Aufnahme. Die erkennbaren Strukturelemente sind aber dieselben. Es wird deutlich sichtbar, daß die oszillatorischen Einlagerungen von Magnesium den mikroskopisch sichtbaren Schalenstrukturen folgen.

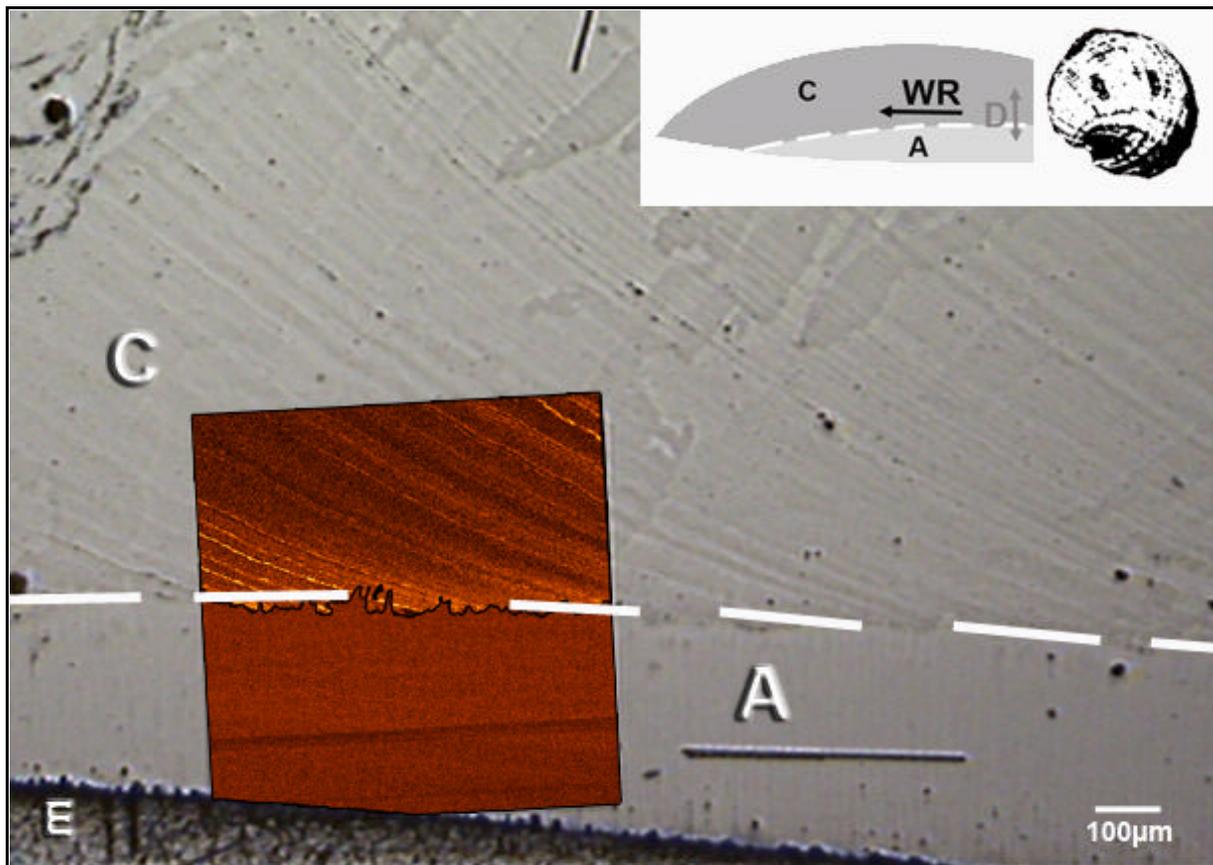


Abbildung 34:

Concholepas peruviana – Korrelation von Magnesiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung

C = Calcit,

A = Aragonit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zwischen Calcit und Aragonit,

WR = Hauptwuchsrichtung,

D = Verdickungsrichtungen.

Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Spezies weist *Concholepas* eine ausgeprägte Verzahnung der Modifikationen ineinander auf. Dieses mag Anlass für die erhöhten Kontraste im Grenzbereich des Mappings in Abbildung 33d sein sein.

Das Mapping für den aragonitischen Bereich zeigt denselben Trend wie bei *Nerita versicolor*. Die Einlagerung scheint parallel zur Grenze der beiden Schichten zu verlaufen und damit der Hauptwuchsrichtung zu folgen.

Für den dunklen Streifen im unteren Bereich des Mappings aus Abbildung 34c gibt es keine korrelierende Struktur in der Molluskschale, so daß hier auf einen Mess- oder Abbildungsfehler geschlossen werden muss.

4.2.5 *Littorina littorea*

4.2.5.1 Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 35 zeigt den Übergang von zwei aragonitischen Strukturen in eine calcitische Struktur in der Schale von *Littorina littorea* in einer Vergrößerung von 100.000x. Im unteren Bildbereich befindet sich die aragonitische Modifikation der Schaleninnenseite. Direkt darüber folgt eine weitere Lage Aragonit, die durch fast vertikal stehende Lamellen 3. Ordnung gekennzeichnet wird. Direkt darüber, im oberen Bildbereich ist der calcitische Teil der Schale sichtbar, der eher homogen wirkt.

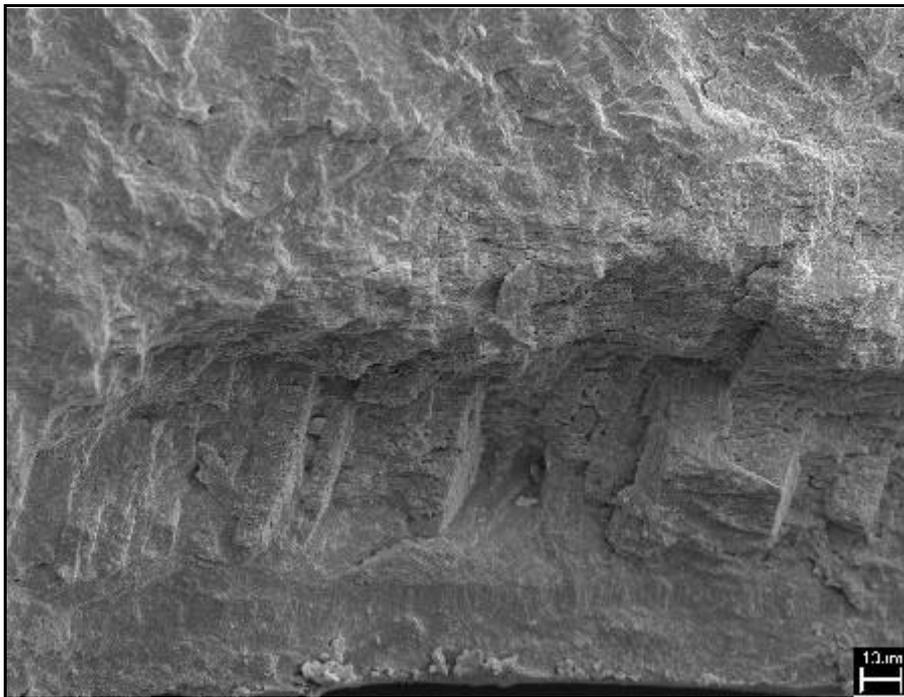


Abbildung 35:
Littorina littorea – Schalenprofil
Rasterelektronenmikroskopische Übersicht

4.2.5.2 Element-Mapping und Linescans

Abbildung 36a zeigt das Ergebnis eines Mappings des Magnesiumgehaltes im calcitischen Teil der Schale von *Littorina littorea* an einer Position, die die äußerste Schicht der Schale darstellt. Der rote Pfeil gibt die Lage der Strecke des gemessenen Linescans aus 36b an. Deutlich sichtbar sind die Anreicherungen des Magnesiums als hellere Bereiche im Mapping.

Die quantitativen Ergebnisse des Linescans auf 124 μm (36b) schwanken um ca. 0,35 Gew.% (3.500 ppm).

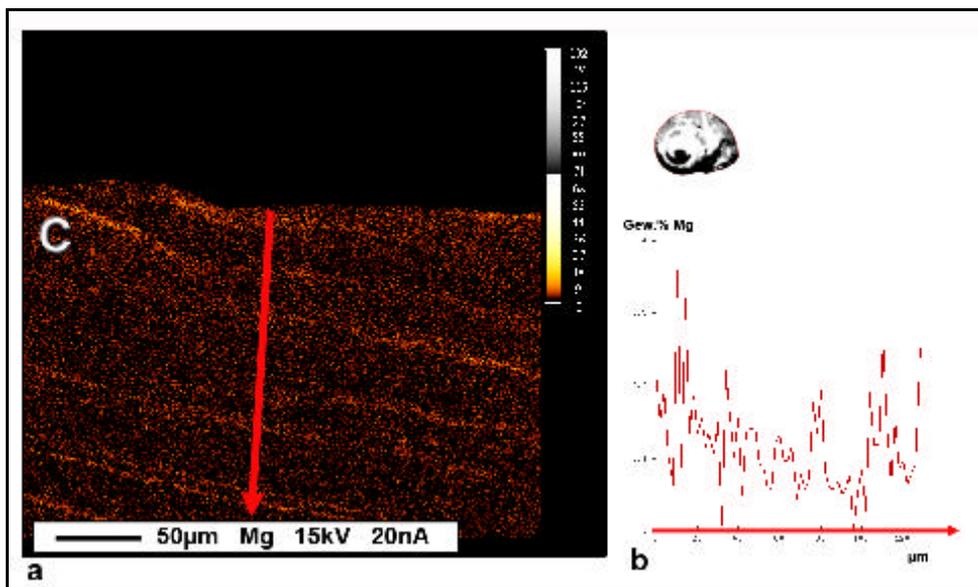


Abbildung 36: *Littorina littorea*

(a) Mg-Mapping im Calcit,

(b) Quantitativer Linescan für Magnesium (Angabe in Gew.%),

C = Calcit,

roter Pfeil = Position des Linescans.

Abbildung 37a (folgende Seite) zeigt erneut ein Magnesium-Mapping im calcitischen Bereich der Schale von *Littorina littorea*. Im selben Sektor wurde auch der aragonitische Teil auf Strontium gemappt (Abbildung 37c). Magnesium wurde anschließend mit einem Linescan über eine Strecke von 100 µm quantitativ erfasst (Abbildung 37b). Die Werte schwanken hier um 0,22 Gew.% (2.200 ppm) und sind niedriger, als in der vorangegangenen Messung im äußeren Bereich des Schalenprofils, das etwas weitere Abstände zwischen den hellen Bereichen zeigt, als der Bereich nahe der Grenze zum Aragonit, wo die Linien enger zusammenrücken.

Im aragonitischen Teil sind die Kontraste für die Strontiumverteilung nur schwach sichtbar. Im unteren Bildbereich zeigt sich jedoch eine deutlich hellere Spur, die sich klar von ihrer Umgebung unterscheiden lässt. Der ansonsten im Durchschnitt knapp um 0,1 Gew.% (1.000 ppm) liegende Gehalt steigt hier sprunghaft auf 0,43 Gew.% (4.300 ppm) an. Der Linescan in Abbildung 37d verdeutlicht dies.

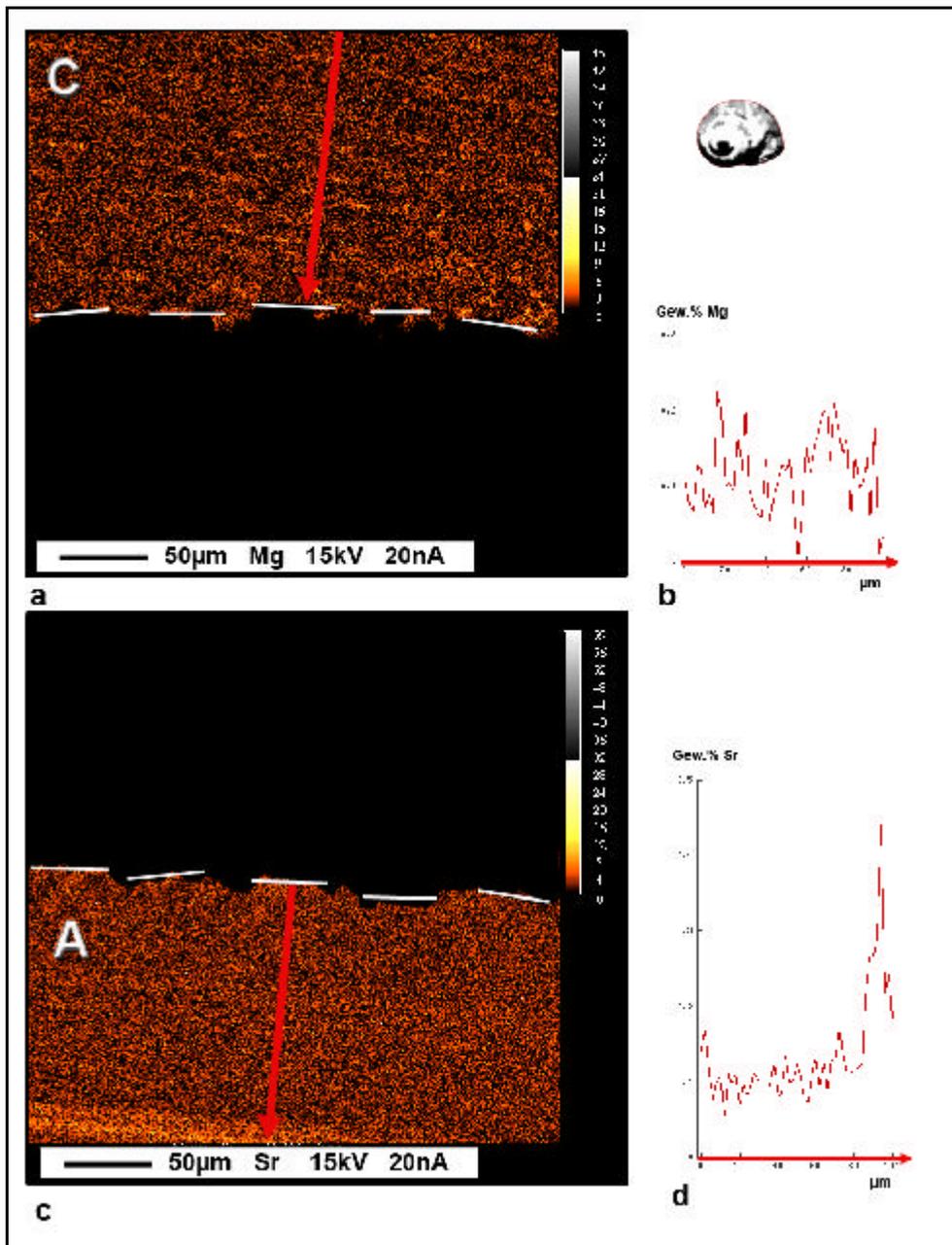


Abbildung 37: *Littorina littorea*

(a) Mg-Mapping im Calcit,

(b) Quantitativer Linescan für Magnesium (Angabe in Gew.%),

(c) Sr-Mapping im Aragonit,

(d) Quantitativer Linescan für Strontium.

A = Aragonit,

C = Calcit,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zur inneren Schicht,

rote Pfeile = Linescans.

4.2.5.3 Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution

Abbildung 38 zeigt eine Gesamtübersicht des Schalenprofilausschnittes von *Littorina littorea* mit den Mappings aus Abbildung 36 und 37. Die Skizze gibt die Orientierung im Schalenprofil im Verhältnis zur Hauptwachstumsrichtung an.

Der helle Bereich aus dem Mapping 37c kann hier deutlich mit einer Grenzfläche innerhalb des aragonitischen Bereiches korreliert werden. Diese Grenzfläche ist identisch mit der Aragonit-Aragonit-Schichtgrenze in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 35.

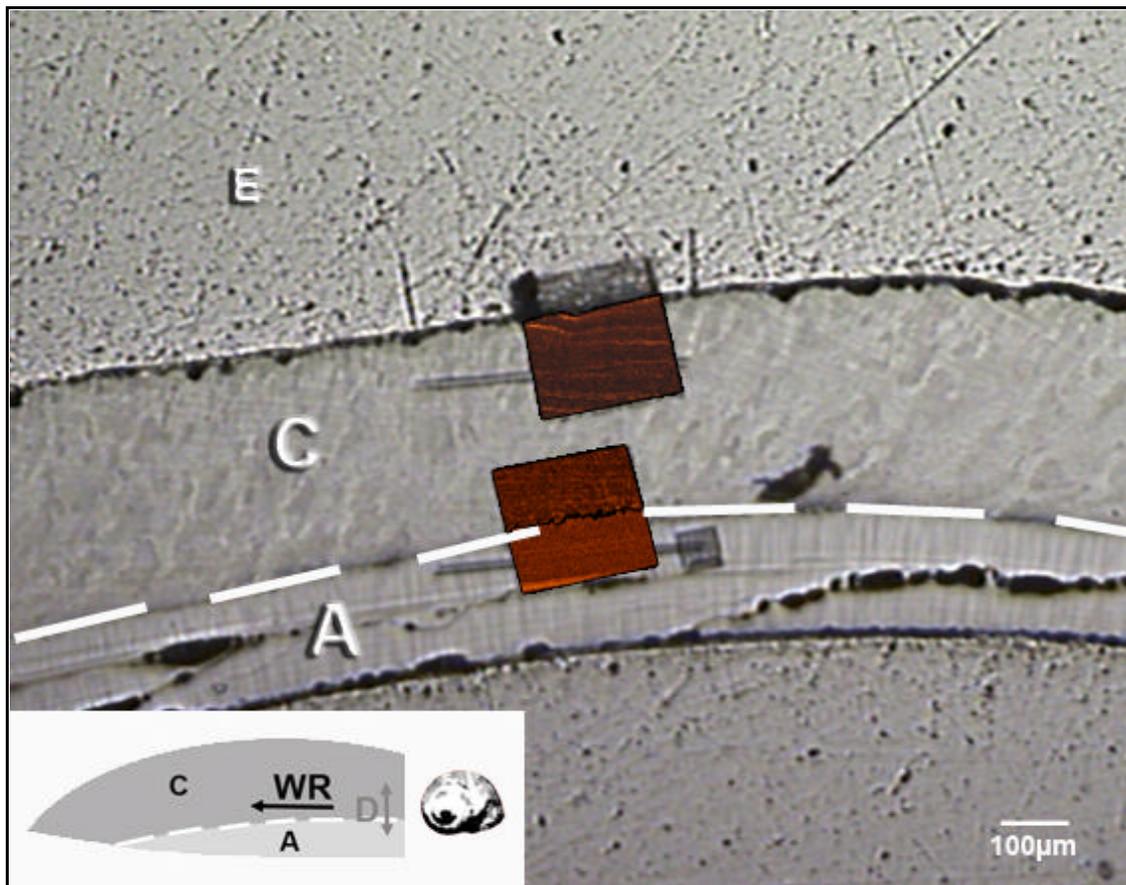


Abbildung 38:

***Littorina littorea* – Korrelation von Magnesiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung**

C = Calcit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zwischen Calcit und Aragonit,

WR = Hauptwachstumsrichtung,

D = Verdickungsrichtungen.

4.2.6 *Nucella lapillus*

4.2.6.1 *Element-Mapping und Linescans*

Abbildung 39a (folgende Seite) zeigt ein Magnesium-Mapping im calcitischen Bereich der Schale von *Nucella lapillus*. Im selben Sektor wurde auch der aragonitische Teil auf Strontium gemappt (Abbildung 37d). Magnesium wurde anschließend mit einem Linescan über eine Strecke von 436 μm quantitativ erfasst (Abbildung 37c). Die Werte schwanken hier um 1,43 Gew.% (14.300 ppm). Die Höhe der Differenz lässt sich durch einen ausgeprägten Peak am Beginn der Messung erklären, in einem Bereich, der nahe an der Grenze zum Aragonit liegt. Ähnlich wie *Concholepas peruviana* zeigt *Nucella lapillus* eine Verzahnung der Schichten ineinander, die durch Fremdelement-Anreicherungen geprägt ist.

Dieser Bereich wurde noch einmal detailliert aufgelöst mit einer höheren Beschleunigungsspannung (kV) und einem erhöhten Probenstrom (nA). Das Ergebnis zeigt sich in Abbildung 37b mit deutlich sichtbaren Anreicherungen der Magnesiumverteilung im Grenzbereich zum Aragonit.

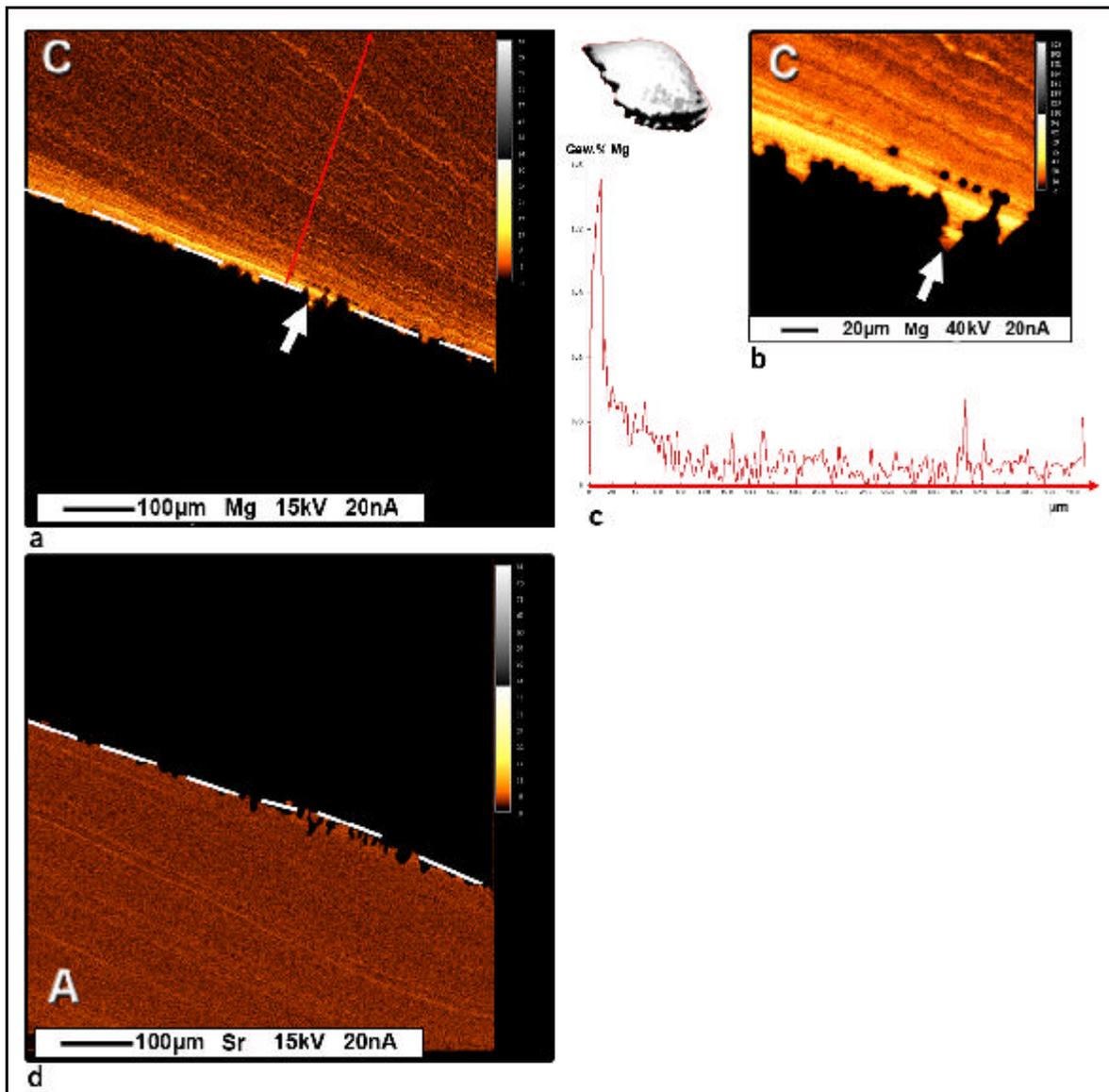


Abbildung 39: Nucella lapillus

(a) Mg-Mapping im Calcit,

(b) Detailmessung aus a,

(c) Quantitativer Linescan für Mg in Calcit (Angabe in Gew.%),

(d) Sr-Mapping im Aragonit.

A = Aragonit,

C = Calcit,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zur inneren Schicht,

roter Pfeil = Linescan,

weißer Pfeil = Position der Detailmessung.

4.2.6.2 Korrelation von Schalenstruktur und Fremdelementdistribution

In Abbildung 40 werden die Mappings aus Abbildung 39 mit einem Auflichtbild des Schalenprofils korreliert. Auffällig ist, daß die Einlagerungen des Magnesiums sowie die Strontiumeinlagerungen nahezu parallel zur Schichtgrenze verlaufen und somit der Hauptwuchsrichtung folgen. Bei keiner anderen untersuchten Spezies konnte dieses für beide Schichten festgestellt werden, sondern war immer auf die innere, aragonitische Schicht beschränkt. Ursache mag hier die Lage des Mappings im Schalenprofil sein, da *Nucella lapillus* eine sehr dicke Außenschicht besitzt und hier ein Ausschnitt gewählt wurde, der nahe der dünnen Innenschicht liegt, um eine gemeinsame Darstellung zu ermöglichen. Das leichte Auseinanderlaufen der Linien deutet darauf hin, daß kein paralleler Verlauf in der ganzen Schale zu erwarten ist.

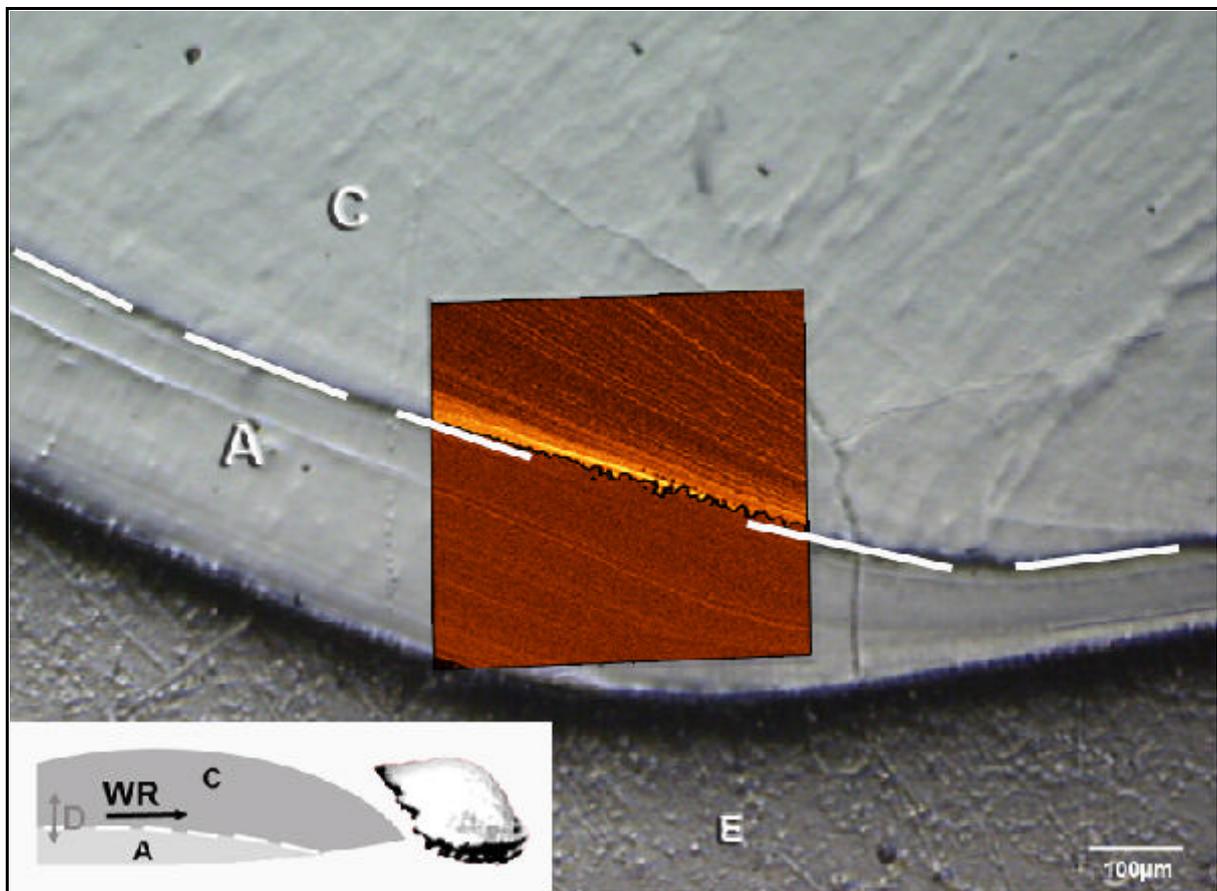


Abbildung 40: *Nucella lapillus* – Korrelation von Magnesiumgehalt, Struktur und Wachstumsrichtung

C = Calcit,

A = Aragonit,

E = Einbettmittel,

gestrichelte Linie = Grenzfläche zwischen Calcit und Aragonit,

WR = Hauptwuchsrichtung.

D = Verdickungsrichtungen.

4.2.7 Zusammenfassung und Diskussion

Bei den untersuchten Spezies *Patella crenata*, *Fissurella oriens* und *Fissurella nigra*, *Nerita versicolor*, *Concholepas peruviana*, *Littorina littorea* und *Nucella lapillus* zeigen alle äußeren, calcitischen Schalenteile ein oszillatorisches Wachstum mit einer charakteristischen Magnesium-Zonierung, die im gemessenen Bereich gut mit der Mikrosonde nachweisbar ist. Schwankungen im Magnesiumgehalt betragen hier 0,3 – 1,68 Gew.% (letzteres ist der Maximalwert für *Nerita versicolor*), was einem Bereich von 3.000 – 16.800 ppm entspricht. Diese Daten sind konsistent mit den Durchschnittswerten, die von BANDEL & GELDMACHER (1996) und anderen Autoren für Patellen und andere Gastropoden angegeben werden (vergl. Kapitel 2.5.1). Durch mit der Mikrosonde ist es möglich, die Magnesium-reichen Bereiche Strukturen zuzuordnen, indem eine visuelle Korrelation mit mikroskopischen Aufnahmen vorgenommen wird.

Korreliert man die Magnesium-reichen Bereiche mit den Strukturen der Schalen, zeigt sich deutlich, daß das Vorkommen an die mikroskopisch sichtbaren größten Lamellen gebunden ist. Im Fall der Kreuzlamelle handelt es sich um die Lamellen 3. Ordnung. Diese bilden zumeist eine Winkelteilende zwischen der Hauptwuchsrichtung und den Verdickungsrichtungen der Schale, was aus Stabilitätsgründen für das System sinnvoll erscheint. Für äußere, calcitische Schalenteile kann hier allgemein festgehalten werden, daß die Nanopartikel eine bestimmte Vorzugsorientierung in ihrem Wachstum zeigen, die an der Wachstumsrichtung der Partikelflächen orientiert ist, und nicht identisch mit der mit der biologisch getriebenen Hauptwachstumsrichtung der Schale erfolgt. Eine Ausnahme bildet hier *Nucella lapillus*, deren Lamellen fast parallel zur Wachstumsrichtung verlaufen.

Der Magnesiumgehalt kann innerhalb einer Schale erheblichen Schwankungen unterworfen sein, wie aus den Messungen für *Littorina littorea* deutlich wird. Für einen Bereich nahe der Oberfläche liegen die Schwankungen hier bei 0,35 Gew.%, während für den Teil, der näher an der Grenze zum Aragonit liegt geringere Schwankungen mit 0,22 Gew.% vorliegen. Ebenso schwanken die Abstände der Oszillation lokal mit den Abständen der Lamellen.

Untersuchungen auf Strontium in den aragonitischen Teilen ergab für dieselben Individuen einen Trend, der eine Einlagerung fast parallel zur Hauptwuchsrichtung des jeweiligen Individuums zeigt.

Es hat sich allerdings gezeigt, daß innerhalb des Messbereiches der Nachweis von Strontium mit der Mikrosonde kaum verlässliche Daten erzeugt. Die gemessenen Werte liegen in der Regel weit unter 0,1 Gew.%, so daß es kaum möglich ist, Kontraste abzubilden.

Zum einen liegt dieses an dem niedrigen Anteil, den Strontium in Relation zum Messbereich der Mikrosonde in der Schale einnimmt, zum anderen auch daran, daß für die Messung ein natürliches Mineral als Standard benutzt wurde. Die Verwendung natürlicher Mineralien führt zu weniger verlässlichen Messergebnissen als synthetische Standards und ist zudem leichten Schwankungen unterworfen.

Quantitative Aussagen können für *Littorina littorea* gemacht werden, die an einer Schichtgrenze innerhalb des aragonitischen Schalenteils einen sprunghaften Anstieg auf 0,43 Gew.% zeigt. Dies ist jedoch ein lokales Phänomen, das nicht repräsentativ für die gesamte Schale ist.

Insgesamt zeigen alle aragonitischen Schalenteile im mikroskopischen Profil Lamellen 3. Ordnung als größte Strukturelemente, während die Oszillation jedoch horizontal verläuft und damit parallel zur Hauptwachstumsrichtung. Die Oszillation ist hier an die Lamellen 1. Ordnung gebunden, und entspricht der Ausrichtung der c-Achse in den sie aufbauenden Kristallen.

Die Zonierung der Oszillationen und ihre Korrelation mit den Strukturen der Schalen lässt eine Korrelation mit den elastischen Materialeigenschaften vermuten. Oszillatorisches Wachstum ist kein ungewöhnliches Phänomen in der Mineralwelt und tritt in mindestens 75 Gesteinsbildenden Mineralien auf (SHORE & FOWLER, 1996; ALLÈGRE et al., 1981) und für oszillierende Zonierungen sind Modelle bekannt (LEE & SALJE, 2000).

Die Verteilungsmuster der Fremdelemente Magnesium und Strontium in den Modifikationen Calcit und Aragonit sind konsistent mit den theoretischen Modell-Vorstellungen von LEE & SALJE (2000) zu Oberflächenrelaxationen, nach denen solch periodische Formationen wie Zonierungen oder die daraus resultierenden chemisch-physikalischen Eigenschaften, aus dem thermodynamischen Stabilitätsverhalten folgen. Die oszillatorische Formation ist die thermodynamisch stabilere Variante. Bei Kristallen im Nanometerbereich haben Oberflächenrelaxationen häufig drastische Effekte zur Folge. So kann zum Beispiel eine Symmetriebrechung der Wachstumsmorphologie erfolgen, die mit der Gleichgewichtsmorphologie mesoskopischer Kristalle nicht kompatibel ist. Es wird angenommen, daß die Relaxationen lokal deformierter Bereiche Heterogenitäten der Diffusionskoeffizienten verursachen und somit den oszillatorischen Schalenbau steuern.

5 Literatur

ADDADI, L. & WEINER, S. (1992):

Control and design principles in biological mineralisation. *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, **31**, 153-169.

AIRD, A. & SALJE, E. K. H. (1998):

Sheet superconductivity in WO_{3-x} : Experimental evidence of WO_3 . *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L377-L380.

AIRD, A., DOMENEGHETTI, M. C., MAZZI, F., TAZZOLI, V. & SALJE, E. K. H. (1998):

Sheet superconductivity in WO_{3-x} : crystal structure of the tetragonal matrix. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L569-L574.

AIRD, A. & SALJE, E. K. H. (2000):

Enhanced reactivity of domain walls in WO_3 with sodium. *Eur. Phys. J. B.*, **15**, 205-210.

AIZU, K. (1970):

Determination of state parameters and formulation of spontaneous strain for ferroelastics. *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 706-716.

ALLÈGRE, C.J., PROVOST, A. & JAUPART, C. (1981):

Oscillatory zoning: A pathological case of crystal growth. *Nature*, **294**, 223-228.

BANDEL, K. (1982):

Morphologie und Bildung der frühontogenetischen Gehäuse bei conchiferen Mollusken. *Fazies*, **7**, 1-198.

BANDEL, K. (1990):

Shell structure of the Gastropoda excluding Archaeogastropoda. In: *Skeletal biomineralisation patterns, processes and evolution trends*. Ed. Carter, J. 1, 117-134. Van Nostrand Reinold, New York.

BANDEL, K. (1991):

Schlitzbandschnecken mit perlmutteriger Schale aus den triassischen St. Cassian-Schichten der Dolomiten. *Ann. Naturhist. Mus. Wien*, **92**, A:1-53.

BANDEL, K. (1994):

A comparison of Upper Triassic and Lower Jurassic gastropods from the Peruvian Andes (Pucará Group) and the Alps (Cassian Formation). *Palaeontographica, Abt. A*, **233**, 127-160.

- BANDEL, K. & GELDMACHER, W. (1996):
 Paläontologie, Stratigraphie, Facies: The structure of the shell of *Patella crenata* connected with suggestions to the classification and evolution of the Archaeogastropoda. Freiburger Forschungshefte, C **464**: 1-71.
- BATTEN, R. L. (1975):
 The Scissurellidae - are they neotenuously derived fissurellids? (Archaeogastropoda). American Museum, Novitates, **2567**, 29.
- BEVELANDER, G. & NAKAHARA, H. (1969):
 An electron microscope study of the formation of the nacreous layer in the shell of certain bivalve molluscs. Calcif. Tissue Res., **3** (1), 84-92.
- BISMAYER, U. & SALJE, E.K.H. (1981):
 Ferroelastic phases in $Pb_3(PO_4)_2$ - $Pb_3(AsO_4)_2$; X-ray and optical experiments. Acta Cryst. A, **37**, 145-153.
- BISMAYER, U., SALJE, E. K. H. & JOFFRIN, C. (1982):
 Reinvestigation of the stepwise character of the ferroelastic phase transition in lead photophosphate-arsenate, $Pb_3(PO_4)_2$ - $Pb_3(AsO_4)_2$. J. Physique, **43**, 119-128.
- BISMAYER, U., HENSLER, J., SALJE, E.K.H. & GÜTTLER, B. (1994):
 Renormalization phenomena in Ba-diluted ferroelastic lead phosphate, $(Pb_{1-x}Ba_x)_3(PO_4)_2$. Phase Transitions, **48**, 149-168.
- BISMAYER, U., MATHES, D., AROYO, M., BOSBACH, D., PUTNIS, A., VAN TENDELOO, G. & GÜTTLER, B. (2000a):
 Ferroelastic domains in lead phosphate-arsenate: An AFM, X-ray diffraction, TEM and Raman study. Phase Transitions, **71**, 243-270.
- BISMAYER, U., MATHES, D., BOSBACH, D., PUTNIS, A., VAN TENDELOO, G., NOVAK, J. & SALJE, E.K.H. (2000b):
 Ferroelastic orientation states and domain walls in lead phosphate type crystals. Mineralogical Magazine, **64**, 233-239.
- BISMAYER, U., PAULMANN, C., NOVAK, J., SCHMIDT, H., BERGHÄUSER, A. & BRECHT, H.-H. (2000c):
 Diffraction signals of domains in ferroelastic lead phosphate-type crystals. HASYLAB Annual Report I, 355-356.
- BLESER, T., BERGE, B., BISMAYER, U. & SALJE, E. K. H. (1994):
 The possibility that the optical second-harmonic generation in lead phosphate, $Pb_3(PO_4)_2$, is related to structural imperfections. J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 2093-2099.

BØGGILD, O. B. (1930):

The shell structure of molluscs. K. Dan. Vidensk. Selsk. Skr. Naturvidensk. Math. Afd., **9**, 231-326.

BOSBACH, D., PUTNIS, A., BISMAYER, U. & GÜTTLER, B. (1997):

An AFM study on ferroelastic domains in lead phosphate, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. J. Phys.: Condens. Matter, **9**, 8397-8405.

CALLEJA, M., DOVE, M. T. & SALJE, E. K. H. (2001):

Anisotropic ionic transport in quartz: The effect of twin boundaries. J. Phys.: Condens. Matter, **13**, 9445-9454.

CAMARA, F., DOUKHAN, J. C. AND SALJE, E. K. H. (2000):

Twin walls in anorthoclase are enriched in alkali and depleted in Ca and Al. Phase Transitions, **71**, 227.

CARTER, J. G. & CLARK, G. R. (1985):

Notes for a Short Course. In: Mollusks. Ed. Broadhead, T. W., University of Tennessee, Knoxville, TN, 50.

CARTER, J. G. (1980a):

Environmental and Biological control of bivalve shell mineralogy and microstructure. In: Skeletal growth of aquatic organisms, Ed. Rhoads, D. C. & Lutz, R. A., Plenum Press, New York, 69-113.

CARTER, J. G. (1980b):

Guide to bivalve shell microstructure. In: Skeletal growth of aquatic organisms, Ed. Rhoads, D. C. & Lutz, R. A., Plenum Press, New York, 645-673.

CHABIN, M. & GILLETTA, F. (1977):

Investigation of the ferroelastic domain structure in lead phosphate. J. Appl. Cryst., **10**, 247-251.

CHAVE, K. E. (1954):

Aspects of the biogeochemistry of magnesium – 1. Calcareous marine organisms. J. Geol., **62**, 266-283.

CHOI, C.-S. & KIM, Y.-W. (2000):

A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials on oyster shell formation. Biomaterials, **21**, 213-222.

CLARKE, F. W. & WHEELER, W. C. (1917):

The Inorganic Constituents of Marine Invertebrates. United States Geological Survey Professional Paper, **102**, 1-56.

- CONTI, S. & SALJE, E. K. H. (2001):
Surface structure of ferroelastic domain walls: a continuum elasticity approach. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, L847-L854.
- CRENSHAW, M. A. & NEFF, J. M. (1969):
Decalcification at the mantle-shell interface in molluscs. *Amer. Zool.*, **9**, 881-885.
- CRENSHAW, M.A. (1972):
The inorganic composition of molluscan extrapallial fluid. *Biological Bulletin*, **143**, 506-512.
- DAVIS, K. J., DOVE, P. M. & DE YOREO, J. J. (2001):
Molecular-scale mechanism for altered calcite morphologies in the presence of magnesium: Implications for impurity modification of anisotropic materials. Spring 2001 Meeting of the Materials Research Society. Casey, A. Malkin, E. Vlieg, M. Ward, M9.5.1-M9.5.7.
- DUNCA, E. (1999):
Bivalve shells as environmental archives. PhD-thesis. Department of Earth Sciences, Uppsala University.
- GARSDALE, J. (1982):
Nucleation. In: *Biological mineralisation and Demineralisation*. Ed. Nancollas, G. H., Springer, Berlin, 23-36.
- GILES, R., MANNE, S., MANN, S., MORSE, D. E., STUCKY, G. D. & HANSMA, P. K. (1995):
Inorganic overgrowth of aragonite on molluscan nacre examined by atomic force microscopy. *Biol. Bull.* **188**, 8-15.
- GMELIN, J. F. (1791):
Systema Naturae. 13th ed., vol. **1** (6). 3021-3910. Lipsiae.
- HEDEGAARD, C. (1997):
Shell structures of the recent vetigastropoda. *Journal of Molluscan Studies*, **63**, 369-377.
- HEDEGAARD, C., LINDBERG, D. R. & BANDEL, K. (1997):
Shell microstructure of a Triassic patellogastropod limpet. *Lethaia*, **30**, 331-335.
- KEPPLER, U. (1970):
Struktur der Tieftemperaturform des Bleiphosphates. *Zeits. Kristallogr.*, **132**, 228-235.

KITANO, Y., KANAMORI, N. & YOSHIOKA, S. (1976):

Influence of chemical species on the crystal type of calcium carbonate. In: Mechanisms of mineralisation in the invertebrates and plants, Ed. Watabe, N. & Wilbur, K. M., University of South Carolina Press, Columbia, 191-202.

KLEEMANN, M. & SCHLENKER, M. (1972):

Use of elasticity theory in magnetoelasticity. J. Appl. Phys. **43**, 3184.

KRAMPITZ, G., ENGELS, J. & CAZAUX, C. (1976):

Biochemical studies on water-soluble proteins and related components of gastropod shells. In: The mechanisms of mineralisation in the invertebrates and plants, Ed. Watabe, N. & Wilbur, K. M., University of South Carolina Press, Columbia, 155-173.

KRAMPITZ, G., ENGELS, J., MAMM, M., KRIESTEN, K. & CAZAUX, C. (1977):

On the molecular mechanisms of biological calcification, I, Ca-ligands from gastropod shells, eggshells and uterine fluid of hens. Biomineralisation, **9**, 59-72.

LAMARCK, J. B. (1801):

Système des Animaux sans Vertèbres. Paris. Viii. 432.

LEE, W.T. & SALJE, E.K.H. (2000):

Oscillatory zoning caused by oscillating surface relaxations. Eur. Phys. J., B, **13**, 395-398.

LEE, W.T., SALJE, E.K.H. & BISMAYER, U. (2002a):

Domain wall structure and domain wall strain. J. Appl. Phys., **93**, 9890-9897.

LEE, W.T., SALJE, E.K.H. & BISMAYER, U. (2002b):

Surface structure of domain walls in a ferroelastic system with a domain wall pressure. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 7901-7910.

LEE, W.T., SALJE, E.K.H. & BISMAYER, U. (2003a):

Structure and transport properties of ferroelastic domain walls in a simple model. Phase Transitions, **76**, 81-102.

LEE, W.T., SALJE, E.K.H. & BISMAYER, U. (2003b):

Domain wall diffusion and domain wall softening. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, 1343-1366.

LERMAN, A. (1965):

Temperature dependence of Mg and Sr in Crassostrea calcites (Absts). Geol. Soc. Am. Prog. 78th Annual Meeting, Kansas City Mo. 1965, 94.

- LINNÉ, C. (1758):
Systema Naturae. 10th ed., vol. 1. 824. Laurentii Salvii: Holmiae [Stockholm, Sweden].
- LIPMANN, F. (1973):
Sedimentary Carbonate Minerals. Springer Verlag, Berlin.
- LOWENSTAM, H. A. (1963):
Biologic problems relating to the composition and diagenesis of sediments. In: The earth sciences, Ed. Donnelly, T. W., University of Chicago Press, Chicago, 137-195.
- LOWENSTAM, H. A. (1964):
Coexisting calcites and aragonites from skeletal carbonates of marine organisms and their strontium and magnesium contents. In: Recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry, Ed. Miyake, Y. & Koyama, T., Maruzen, Tokyo, 373-404.
- LOWENSTAM, H. A. (1981):
Minerals formed by organisms. Science, **211**, 1126-1131.
- LOWENSTAM, H. A. & WEINER, S. (1989):
On Biomineralisation. Oxford University Press, New York.
- MAGDANS, U. & GIES, H. (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. Eur. J. Mineral., **16**, 261-268.
- MAIER, J. (1999):
Grain boundary effects in ionic and mixed conductors. Sol. State Phen., **67**, 45-54.
- MANN, S. (1986):
Biomineralisation: Ein neuer Zweig der bioanorganischen Chemie. Chemie in unserer Zeit, **20**, 69-76.
- MARSH, M.E. AND SASS, R.L. (1980):
Aragonite twinning in the molluscan bivalve hinge ligament. Science, **208**:1262-1263.
- MASON, B. & BERY, L. G. (1968):
Elements of Mineralogy. W. H. Freeman and company, San Francisco, p. 330.
- MCLEAN, J. H. (1984):
Systematics of Fissurella in the peruvian and magellanic faunal provinces. Contributions in Science, **354**, 1-70.

- McCULLOCH, M. T., TUDHOPE, A. W., ESAT, T. M., MORTIMER, G. E., CHAPPELL, J., PILLANS, B., CHIVAS, A. R. & OMURA, A. (1999):
Coral record of equatorial sea-surface temperatures during the penultimate deglaciation at Huon Peninsula. *Science* **283**, p. 202-204.
- MIHAILOVA, B., BISMAYER, U., ENGELHARDT, A. & GÜTTLER, B. (2001):
Wall-related Raman scattering in ferroelastic lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 9383-9392.
- NOVAK, J. & SALJE, E. K. H. (1998a):
Simulated mesoscopic structures of a domain wall in a ferroelastic lattice. *Eur. Phys. J., B*, **4**, 279-284.
- NOVAK, J. & SALJE, E. K. H. (1998b):
Surface structure of domain walls. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, L359-L366.
- PEEL, J. (1991):
Functional morphology, evolution and systematics of early Paleozoic univalve molluscs. *Gronlands Geologiske Undersogelse, Bulletin* **161**:1, 116.
- PILKEY, O. H. & GOODELL, H. G. (1964):
Comparison of the composition of fossil and recent mollusk shells. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **75**, 217-228.
- PRAMATAROVA, R., BISMAYER, U., PAULMANN, C., SCHMIDT, H. & BANDEL, K. (2000):
Investigation of lamellar structures in shell of *patella crenata*. *HASYLAB, Annual Report*, I, 935-937.
- PRAMATAROVA, R. (2003):
The lamellar structure of the shell of *Patella crenata*: A crystallographic study. *PHD-thesis. Universität Hamburg*.
- REDDY, M. M. (1986):
Studies in diagenesis. In: *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1578:, Ed. F. A. Mumpton, 169-182.
- RIEDEL, F. (2000):
Ursprung und Evolution der "höheren" Caenogastropoda. *Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen E*, **32**:1-240.
- SALJE, E.K.H. & ISHI, K. (1977):
Ferroelastic phase transitions in lead phosphate-vanadate $Pb_3(P_xV_{1-x}O_4)_2$. *Acta Cryst., A*, **33**, 399-408.

- SALJE, E. K. H. & DEVARAJAN, V. (1981):
Potts model and phase transition in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. J. Phys. C, Solid State Phys., **14**, L1029.
- SALJE, E. K. H. & WRUCK, B. (1983):
Specific-heat measurements and critical exponents of the ferroelastic phase transition in $Pb_3(PO_4)_2$ - $Pb_3(AsO_4)_2$. Phys. Rev., B **28**, 6510.
- SALJE, E.K.H., BUCKLEY, A., VAN TENDELOO, G., ISHIBASHI, Y. & NORD JR., G.L. (1998):
Needle twins and right-angled twins in minerals: Comparison between experiment and theory. American Mineralogist, **83**, 811-822.
- SALJE, E.K.H., BISMAYER, U., HAYWARD, S. A. & NOVAK, J. (2000):
Twin walls and hierarchical mesoscopic structures. Mineralogical Magazine, **64**, 201-211.
- SALJE, E. K. H. (1993):
Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals. Student Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- SALVINI-PLAWEN, L. V. (1980):
A reconsideration of systematics in the mollusca (phylogeny and higher classification). Malacologia, **19**, 249-278.
- SAMATA, T., SANGUANSRI, P., CAZAUX, C., HAMM, M., ENGELS, J. & KRAMPITZ, G. (1980):
Biochemical studies on components of molluscs shells. In: The Mechanisms of Biomineralisation in animals and Plants, Ed. Omori, M. & Watabe, N., Tokai University Press, Tokyo, 37-47.
- SAPRIEL, J. (1975):
Domain wall orientations in ferroelastics. Phys. Rev., B, **12**, 5128-5140.
- SARIKAYA, M., LIU, J. & AKSAY, I. A. (1995):
Design and Processing of Materials. In: Biomimetics. Ed. Sarikaya, M. and Aksay, I. A., American Institute of Physics, New York, 35.
- SASAKI, T. (2001):
Macro- and microstructure of shell and operculum in two recent gastropod species, *Nerita* (*Theliostyla*) *albicilla* and *Cinnalepeta pulchella* (*Neritopsina*: *Neritoidea*). Palaeontological Research, **5**, 21.
- SHORE, M. & FOWLER, A.D. (1996):
Oscillatory zoning in minerals: A common phenomenon. The Canadian Mineralogist, **34**, 1111-1126.

- SIMKISS, K., & WILBUR, K. M. (1989):
Biomineralisation. Academic Press, New York.
- TAYLOR, J.D. & REID, D.G. (1990):
Shell microstructure and mineralogy of the Littorinidae: Ecological and evolutionary significance. *Hydrobiologia*. **193**, 199–215.
- THIELE, J. (1925):
Gastropoda. In: *Handbuch der Zoologie*, Ed. Kukenthal, W., de Gruyter, Berlin, **5**, 38-155.
- TORRES, J., ROUCEAU, C. & AYROLES, R. (1982):
Investigations of the interactions between ferroelastic domain walls and of the structural transition in lead phosphate observed by electron microscopy. I: Experimental results, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **70**, 695-699.
- TOWE, K. M. (1972):
Invertebrate shell structure and the organic matrix concept. *Biomineralisation*, **4**, 1-14.
- TROSCHEL, F. H. (1856-1863):
Das Gebiß der Schnecken zur Begründung einer natürlichen Klassifikation. **1**, part **1-5**: 252 pp., Berlin (Nicolaische Verlagsbuchhandlung)
- VOLKMER, D. (1999):
Von Biomineralien zu biomimetischen Materialien: Der Weg ist das Ziel. *Chemie in unserer Zeit*, **33**, 6-19.
- WASKOWIAK, R. (1962):
Geochemische Untersuchungen an rezenten Molluskenschalen mariner Herkunft. *Freiberger Forschungs-Hefte*, C **136**, 7-155.
- WATABE, N. (1981):
Crystal growth of calcium carbonate in the invertebrates. *Prog. Crystal Growth Caract.* **4**, 99-147.
- WEINER, S. & TRAUB, W. (1980):
X-ray diffraction study of the insoluble organic matrix of mollusk shells. *FEBS Lett.*, **111**, 311-316.
- WEINER, S., TRAUB, W. & LOWENSTAM, H. A. (1983):
in: *Biomineralisation and biological metal accumulation*. ed. Westbroek, P. and de Jong, E. W., Reidel, Dordrecht, p. 205.

- WEINER, S. & TRAUB, W. (1984):
Macromolecules in mollusc shells and their functions in biomineralisation. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, b304, 425-434.
- WEINER, S. (1986):
Organization of extracellular mineralized tissues: A comparative study of biological crystal growth. *CRC Crit. Rev. Biochem.* **20**, 365-408.
- WEINER, S. AND ADADDI, L. (1997):
Design strategies in mineralized biological materials. *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 689-702.
- WENZ, W. (1938):
Gastropoda. Allgemeiner Teil und Prosobranchia (Amphigastropoda u. Streptoneura). In: Schindewolf, O.H. *Handbuch der Paläozoologie*. Berlin-Zehlendorf: Bornträger Bd 6 Tl 1. pp. 1–1639
- WILBUR, K. M. (1972):
Shell formation in molluscs. *Chemical Zoology* **6**: Mollusca. Academic Press, New York. 103-145.
- WISE, S. W. (1970):
Microarchitecture and mode of formation of nacre (mother-of-pearl) in pelecypods, gastropods, and cephalopods. *Eclogae Geol. Helv.* **63**, 775-797.
- WOOD, I., WADHAVAN, V. K. & GLAZER, A. M. (1980):
Temperature dependence of spontaneous birefringence in ferroelastic lead orthophosphate. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **13**, 5155.
- WRUCK, B., BISMAYER, U. & SALJE, E.K.H. (1981):
Dielectric properties of $Pb_3(PO_4)_2 - Pb_3(AsO_4)_2$. *Materials Research Bulletin.* **16**, 251-257.
- WRUCK, B., SALJE, E.K.H., ZHANG, M., ABRAHAM, T. & BISMAYER, U. (1994):
On the thickness of ferroelastic twin walls in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. A x-ray diffraction study. *Phase Transition*, **48**, 135-148.
- ZARDINI, R. (1978):
Fossili Cassiani. 1-58, Edizioni Ghedina, Cortina d'Ampezzo.
- ZARDINI, R. (1980):
Fossili Cassiani. 1-16, Edizioni Ghedina, Cortina d'Ampezzo.

6 Farbtafeln: Gastropoda

A. *Patella crenata*

Originalgröße ca. 6 cm



B. *Fissurella oriens*

Originalgröße ca. 5.5 cm



C. *Fissurella nigra*

Originalgröße ca. 8 cm



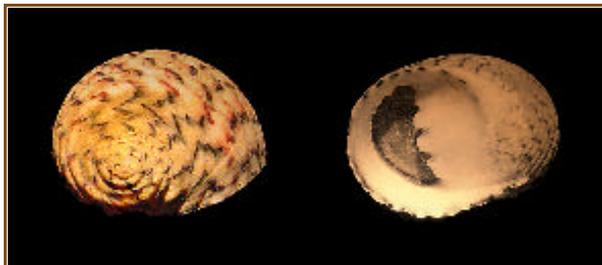
E. Concholepas peruviana

Originalgröße ca. 6.5 cm



D. Nerita versicolor

Originalgröße ca. 2.2 cm



F. Littorina littorea

Originalgröße ca. 1.5 cm



G. Nucella lapillus

Originalgröße ca. 2.3 cm

