

*letzte Exemplar*

Z. Dt. Gemmol. Ges. (ISSN 0343-7892) Jg. 31

Nr. 1/2

Seite 49-57

Idar-Oberstein, Juni 1982

**Sonderdruck aus Heft 1/2 der**

**„Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft“**

**SSEF 8001 ZÜRICH**

### **Zur Erkennung diffusionsbehandelter Korunde**

H. A. Hänni

## Zur Erkennung diffusionsbehandelter Korunde

H. A. HÄNNI, Basel

### Zusammenfassung

Bei hitzebehandelten Korunden ist es ausschlaggebend, ob den Steinen während der Behandlung Stoffe zugeführt werden oder nicht. Beim Diffusionsverfahren wird eine dünne, ca. 0,2 mm dicke Schicht durch die Oberfläche eines geschliffenen Steins intensiv gefärbt; der restliche Teil des Steinkörpers bleibt jedoch unberührt. Selbst bei geringfügigem Nachschleifen wird die hauchdünne gefärbte Schicht entfernt. Charakteristische Oberflächenmerkmale und Einschlüsse können die Entscheidung zwischen einfacher Hitzebehandlung oder Diffusionsbehandlung ermöglichen.

### Abstract

When dealing with heat treated corundum, it is important to know if foreign material has been introduced to the stone. In normal heat treatment, no additional components are involved to affect the colour. In diffusion heat treatment however, trace impurities are inserted to stain the stone. Normal heat treatment gives a colour that is more or less throughout the body while diffusion heat treatment results in a surface stain along a thin layer of approx. 0.2 mm depth. Repolishing of the stone can remove this surfacial coloured zone. Characteristic inclusions and surface features enable a distinction to be made between simply heat treated and diffusion treated corundum.

### Einleitung

Die Hitzebehandlung von Korunden wird seit langem durchgeführt, einerseits nach lokalen Methoden in den Ursprungsländern (GUNARATNE 1981, SASAKI 1981), andererseits auch als industrielles Verfahren (DERN, 1973). Dabei kann je nach dem angewendeten Prozeß die Farbe vertieft, gleichmäßiger verteilt oder aufgehellt werden. Die behandelten Steine erfahren im Allgemeinen eine Verbesserung der Reinheit, wenn man von der Möglichkeit der Ribbildung durch die Erhitzung von Stücken mit Einschlüssen absieht.

K. Nassau hat kürzlich die verschiedenen Prozesse übersichtlich dargestellt und diskutiert (NASSAU 1981, siehe Tab. 1). Diese neuen Behandlungsarten können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Bei den Punkten 1—6 findet bloß eine Erhitzung statt, bei den Punkten 7—9 werden den Korunden während dem Erhitzen Stoffe zugeführt. Der Fall 6 kann gesondert betrachtet werden. Dort sollen synthetischen Steinen „echt“ wirkende Heilungsrissse beigebracht werden.

### Hitzebehandlung

Diese stellt einen normalen Brennvorgang dar (wenn auch bei hoher Temperatur), wie er auch bei Zirkon, Topas, Turmalin, Zoisit, etc. durchgeführt wird. Die neu erreichte Farbe gilt als stabil. Damit können die nach den Prozessen 1—5 behandelten Steine gemäß den Regeln der CIBJO-Farbsteinkommission ohne zusätzliche Bezeichnung gehandelt werden (CIBJO 1981).

Tab. 1: Prozesse der Hitzebehandlung von Saphiren und Rubinen nach NASSAU (1981)

Behandlungsart	Angabe der Bedingungen	Ergebnis
1 Erhitzung allein	mittlere Temperatur (1300°C)	entwickelt möglichen Asterismus
2 Erhitzung allein	hohe Temp. (1600°C), rasche Abkühlung	entfernt Seide und Asterismus
3 Erhitzung allein	Erhitzung in reduzierender Atmosphäre, (1600°C)	entwickelt mögliche blaue Farbe
4 Erhitzung allein	Erhitzung in oxydierender Atmosphäre (1600°C)	schwächt blaue Farbe ab
5 Erhitzung allein	langanhaltende Erhitzung (1800°C)	schwächt (Verneuil-) Bänderung ab
6* Erhitzung unter unbekanntem Bedingungen	?	führt zu fingerabdruckartigen Hellungsrissen
7 Diffusion von „Verunreinigungen“ in das Material, langanhaltende Erhitzung bei 1800°C	Zugabe von TiO <sub>2</sub>	Bildung von Asterismus
8 Diffusion von „Verunreinigungen“ in das Material, langanhaltende Erhitzung bei 1800°C	Zugabe von TiO <sub>2</sub> und/oder Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	führt zur Blaufärbung
9 Diffusion von „Verunreinigungen“ in das Material, langanhaltende Erhitzung bei 1800°C	Zugabe von Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO etc.	führt zu anderen Farben (z. B. rot, orange)

\*Diese Behandlungsart wird bei synthetischen Korunden angewendet, um ihnen ein „echt“ wirkendes Einschlusßbild zu vermitteln.

Am Beispiel der blauen Saphire läßt sich der Prozess 3 etwa folgendermaßen darstellen: Verantwortlich für die blaue Farbe bei Saphiren sind Eisen und Titan, die als Fe/Ti-Paare im Kristallgitter des Korunds farbwirksam sind (SCHMETZER & BANK 1980). Wenn einer der beiden Partner weniger stark vertreten ist, so kann ein Mehr des andern diesen Mangel nicht kompensieren. Die Löslichkeit von Eisen und Titan ist in Korund bei hoher Temperatur größer als bei niedriger. Kühlt sich ein mit Fe und Ti „vollgeladener“ Korund **langsam** ab, so kann Titan als Rutil  $\text{TiO}_2$  (Seide) aus dem Korundgitter ausgeschieden werden. Dadurch ist es als farbgebende Komponente aus dem Verkehr gezogen. Umgekehrt kann man durch Erhitzen ( $1600^\circ\text{C}$ ) und **rasches** Abkühlen aus hellen, mit feinem Rutil durchsetztem Korund stark blaue, reine Steine erhalten. Der Rutil hat sich aufgelöst und mit dem allenfalls vorhandenen Eisen die farbgebenden Fe/Ti-Paare gebildet.

### Diffusionsbehandlung

Bei den Behandlungsarten 7—9 liegen die Verhältnisse anders, da hier den Steinen beim Erhitzen von außen geringe Mengen an „Spurenelementen“ zugeführt werden. Der Nachweis einer solchen Behandlung interessiert nicht nur aus kommerziellen Gründen, denn diese Produkte müssen nach den CIBJO-Vorschriften als „behandelte Korunde“ bezeichnet werden. Das Zuführen von außen geschieht in der Form der Diffusion. Bei der Temperatur von  $1700^\circ\text{C}$  ist das Kristallgitter von Korund etwas aufgeweitet; die Atome sind leichter verschiebbar und die Abstände größer als im kalten Zustand. Unter diesen Bedingungen nahe am Schmelzpunkt kann das in hohen Konzentrationen außerhalb des Kristalls vorliegende Eisen resp. Titan eine geringe Strecke in den Kristall hineinwandern. Die Tiefe dieses Diffusionsvorgangs ist abhängig von der Temperatur und der Dauer der Behandlung. Die starke Erhitzung bringt häufig ein teilweises Anschmelzen der Oberfläche mit sich, wobei auch eine Erniedrigung des Schmelzpunkts durch die Spurenelemente mithilft. Die polierten Flächen werden mit Grübchen und Tröpfchen übersät und müssen erneut poliert werden. Die Diffusionsbehandlung erreicht aber nur oberflächennahe Bereiche, d. h. beim Nachpolieren eines Diffusionskorunds kann die Farblosigkeit des Steins wieder zum Vorschein kommen. Gelegentlich werden die Diffusionskorunde fälschlicherweise als „coated sapphires“ (überzogene Saphire) bezeichnet. Im Unterschied zu Beryll mit synthetischem Smaragdüberzug nach Lechleitner liegt bei Diffusionskorund keine Zuchtauflage vor, eine kaum wägbare Menge „Farbe“ ist sozusagen durch die Oberfläche gesickert. Die Diffusionsmethode wird nicht nur bei blauen Saphiren angewendet, sondern kann mit anderen Elementen zu padparadscha-artiger Farbe führen.

### Kennzeichen erhitzter Korunde

Das Ausgangsmaterial der im folgenden erwähnten Steine sind Ceylonsaphire. Bei der raschen und starken Erhitzung entwickeln sich Spannungen, die sich durch Rißbildung entladen können. Gefährdete Stellen liegen dort, wo die Homogenität des Materials unterbrochen ist. Daher werden Spannungsrisse häufig um Einschlüsse und an der Oberfläche entstehen (Abb. 1). Bei Mineral-, Gas- oder Flüssigkeitseinschlüssen

trägt die unterschiedliche Ausdehnung zusätzlich zur Ribbildung bei. Dieser Mechanismus findet auch in der Natur bei der Gesteinsmetamorphose statt. Allerdings führt der künstliche Prozeß gewöhnlich, vielleicht wegen seines raschen Ablaufs, zu anderen Einschlußbildern. Dies geht beispielsweise aus dem Vergleich der Abbildungen von GÜBELIN (1973) mit den hier vorgestellten Bildern hervor.

Neben der Veränderung des ursprünglichen Einschlußbildes kommt es auch zur Entstehung neuer Einschlußformen. Abb. 1 zeigt die veränderten zonaren Strukturen (früher Rutil?), die an Putzfäden erinnern.

In Abb. 2 fallen weiße kugelige Aggregate auf, die eine nadelige Oberfläche besitzen. Diese „Pingpongbälle“ sind häufig von scheibchenförmigen Spannungsrissen umgeben. Sie gleichen den natürlichen, strukturierten Heilungsrissen der Ceylonsaphire. Es konnte weiter beobachtet werden, daß sich i. A. die subtilen, insektenflügelartigen Heilungsrisse in plumpere Formen wie Schläuche und Tröpfchenreihen verwandelten.

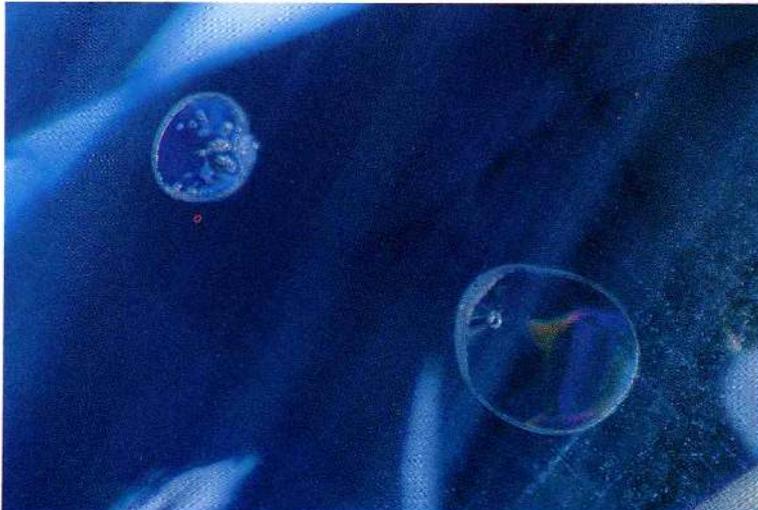
Abb. 3 zeigt einen für Korund fremden Typ von Spannungsrissen (ähnlich wie bei Peridot). Sie sind ebenfalls scheibchenförmig, irisierend und an Atolle erinnernd. Im Zentrum ist häufig ein winziges Korn zu sehen. Diese Ribchen sind glatt und erst an der Peripherie strukturiert.



Abb. 1: Spannungsrisse und dunkler Ring an der Rundiste eines diffusionsbehandelten blauen Korundes. Die faserartigen Einschlüsse folgen ungefähr den Wachstumszonen.



**Abb. 2:** Weiße kugelartige Aggregate mit radialstrahligem Aufbau, z. T. umgeben von teilweise ausgeheiltem Spannungsriß, in einem erhitzten Saphir.



**Abb. 3:** Scheibchenförmige Spannungsrisse mit Interferenzfarben, an Atolle erinnernd, in einem erhitzten Saphir.



Abb. 4: Angeschmorte Oberfläche an der Rundiste eines diffusionsbehandelten Korundes. Der Stein zeigt an den zwei Rißchen typische Farbkonzentrationen.

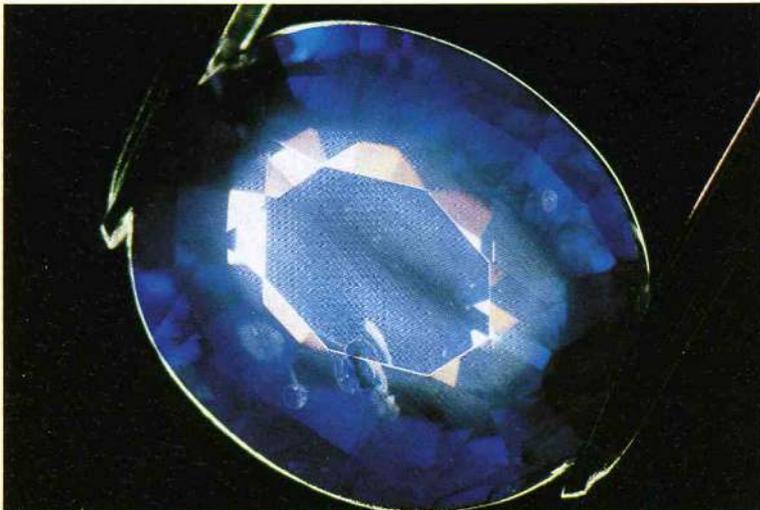


Abb. 5: Diffusionskorund, saphirblau, mit dunklem Ring an der Rundiste und „Farbloch“ im Zentrum.



Abb. 6: Verstärkt gefärbte Verletzung (vergrößerte Oberfläche) im Unterteil eines blauen Diffusionskorundes. Diese Farbkonzentration läuft seitlich rasch aus.

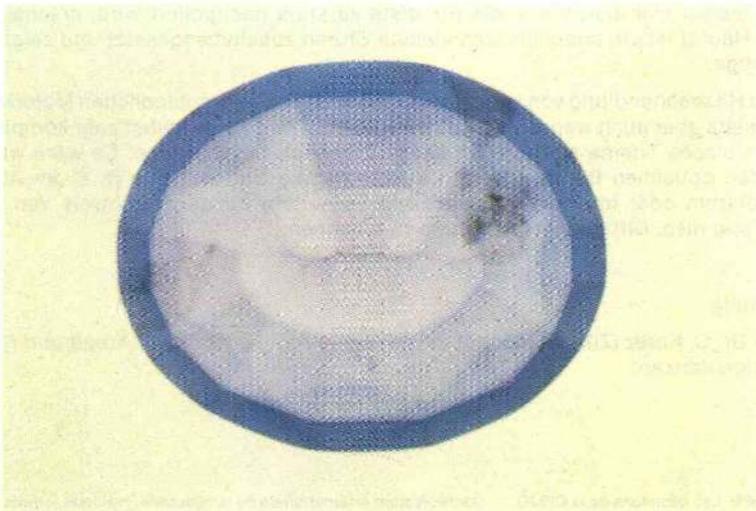


Abb. 7: Diffusionskorund in der Immersionsflüssigkeit. Die unterschiedlich stark gefärbten Facetten und die stärker blau hervortretenden Kanten sind gut sichtbar.

Photos: H. Hänni

Ein weiteres Merkmal der Erhitzung ist die angeschmorte, pockennarbige Oberfläche. Im Normalfall wird diese neu poliert. Oft werden jedoch kleine Facetten oder Bereiche der Rundiste übersehen (Abb. 4).

Die Einschlußbilder der Abb. 1—4 können bei einfach gebrannten sowie bei diffusionsbehandelten Korunden auftreten, da sie generell als Anzeichen einer erfolgten starken Erhitzung betrachtet werden.

### **Kennzeichen diffusionsbehandelter Korunde**

Als erstes Signal zur Aufmerksamkeit kann der vom bloßen Auge sichtbare dunkle Rand entlang der Rundiste (Fischauge) angesehen werden (Abb. 1 und 5). In dieser Zone ist ein Stein dünn und die Wirkung der Diffusionsschicht am stärksten. Im Zentrum ist häufig ein „Farbloch“ zu bemerken. Hier ist der Effekt der Diffusionsschicht am schwächsten.

Verletzungen und Grübchen in der Oberfläche des zum Behandeln vorbereiteten Steins geben die Voraussetzung für eine verstärkte Aufnahme der farbgebenden Elemente. Ein Riß, als Kontakt zweier Oberflächen, führt zu doppelter Diffusionsschicht, d. h. zu stärkerem Blau (Abb. 4). Das Grübchen in Abb. 6 zeigt, wie die Farbe seitlich rasch ausläuft.

Wird ein diffusionsbehandelter Korund in eine hochlichtbrechende Flüssigkeit getaucht, so sind die stärker gefärbten Facettenkanten gut sichtbar (Abb. 7). Auch die unterschiedliche Farbsättigung der Facetten infolge ungleich starken Nachpolierens wird so besser sichtbar. Wenn die Rundiste zu stark nachpoliert wird, erscheint sie farblos. Häufig ist sie aus mehreren kleinen Stufen zusammengesetzt und zeigt mehrere Abzüge.

Da die Hitzebehandlung von Korunden einerseits vom unterschiedlichen Material her, andererseits aber auch wegen der Variierbarkeit der Methoden selbst sehr komplex ist, wird uns dieses Thema sicher auch in Zukunft noch beschäftigen. Es wäre wichtig, neben den optischen Beobachtungen auch meßbare Unterschiede (z. B. im Absorptionsspektrum oder im Thermolumineszenz-Verhalten) für den Nachweis von Hitzebehandlung resp. Diffusionsbehandlung zu erkennen.

### **Verdankung**

Herrn Dr. C. Kerez (Zürich) möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre Diskussion danken.

### **Literatur**

- CIBJO, (1981): Les décisions de la CIBJO. — Confédération internationale de la bijouterie, joaillerie, orfèvrerie, des diamants et pierres (Paris). France horlogère, Juni 1981.  
DERN, H. (1973): Die nachträgliche Korrektur von Farbfehlern an natürlichen und synthetischen Korunden. — Z. Dt. Gemmol. Ges., 22, 4, 179—182

- GÜBELIN, E. (1973): Innenwelt der Edelsteine. — ABC-Verlag, Zürich.  
GUNARATNE, H. S. (1981): „Geuda sapphires“ — their colouring elements and their reaction on heat. — J. Gemmol. 17, 292—300.  
NASSAU, K. (1981): Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. — Gems & Gemmology 17, 121—131.  
SASAKI, I. (1981): Treatment of sapphires. — Z. Dt. Gemmol. Ges. 29, 66.  
SCHMETZER, K. & BANK, H. (1980): Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti-containing corundums. — N. Jb. Mineral. Abh. 139, 216—225.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 16. Dezember 1981

**Anschrift des Verfassers:**

Dr. Henry A. Hänni, Mineralogisches Institut der Universität Basel, Bernoullistraße 30, CH—4056 Basel, Schweiz, und Schweizerische Stiftung für Edelsteinforschung, Löwenstraße 17, CH—8001 Zürich, Schweiz.