

# Behandelte Korunde mit glasartigen Füllungen

H. A. HÄNNI, Basel und Zürich

## Zusammenfassung

Im Zuge der thermischen Behandlungen von Korunden kommen Chemikalien zur Verwendung, die sich in Vertiefungen der Oberfläche als glasartige Füllungen oder Überzüge halten können. Die Zusammensetzung dieser Silikatgläser zeigt deutliche Variationen in den Elementen Si, Al, Mg, Ca, Na und K. Wenn solche Substanzen Riss-Systeme ausfüllen, werden Transparenz und Festigkeit erhöht. Bei langsamer Abkühlung kann es zu einer Teilrekristallisation des Glases kommen.

## Abstract

In the course of a thermal treatment of corundums, chemicals are applied which may form glassy coatings or fillings of cavities and fissures. The composition of such silica glasses show distinct variations in Si, Al, Mg, Ca, Na and K contents. If these substances are present in cracks, the transparency and stability is improved significantly. At a low cooling rate, a partial recrystallisation of the glass may take place, leading to an opaque filling.

## Einleitung

Seit mehreren Jahren stellen wir die Anwendung von thermischen Behandlungsmethoden fest, die das Aussehen von Rubinen und Saphiren stark verändern können. Ziel solcher Behandlungen ist immer eine Steigerung der Qualität. Die Verbesserung der Farbe, der Transparenz und neuerdings das Verstecken von Rissen und Ausbrüchen sind Eingriffe, die zunehmend mehr an der Hauptmenge der Korunde ausgeführt werden.

Eine längst akzeptierte Behandlungsart zur Erreichung einer hohen Schönheit ist das Schleifen der Edelsteine. Auch dieser Vorgang stellt eine Veränderung des natürlichen Zustandes dar. Niemand, der Korunde als Edelsteine betrachtet, wird sich darüber aufhalten. Für einen Mineralienliebhaber jedoch stellt bereits das Nachpolieren einer Kristallfläche eine nicht tolerierbare Behandlung dar. Die thermische Behandlung von Korunden verschiedener Vorkommen wird mit großer Selbstverständlichkeit durchgeführt, um in einem Teil der Steine bestmögliche Schönheit zu entwickeln. Tatsächlich gibt es in den Lagerstätten zu wenig naturschöne Steine mit den verlangten ästhetischen Eigenschaften, um die Nachfrage zu decken. Aber bereits bei der Hitzebe-

0343-7892/86/0035-0087 \$ 2.50

© 1986 E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, D-7000 Stuttgart 1

handlung teilen sich die Meinungen darüber, wie selbstverständlich ein derartiger Eingriff sei. So sieht die CIBJO (1982) keine Deklarationspflicht für Hitzebehandlungen bei Korund vor. Andererseits entwickeln sich im Handel getrennte Preisstaffeln für erhitzte und nicht erhitzte Rubine und Saphire. Die Situation wird noch erschwert durch den Umstand, daß nicht alle thermisch veränderten Korunde als solche erkannt werden können. Die thermische Behandlung ist zudem weder in der Höhe der Temperatur noch in der Zeitdauer der Einwirkung definiert.

Bei der Diffusionsbehandlung, die eine dünne, wegpolierte Hautfärbung bewirkt (NASSAU 1981, HÄNNI, 1982a, b), wurde von Seiten des Handels und der Organisationen rasch und einhellig reagiert. Diffusionsfärbungen gelten als obligatorisch zu bezeichnende Behandlungen. Interessanterweise sieht man heute im Handel praktisch keine derartig nachgefärbten Steine mehr. Die geschlossene Ablehnung gegenüber diesem Korund-Behandlungstyp scheint zu dessen Verschwinden geführt zu haben.

### Glasartige Füllungen

Die neueste Behandlungsmethode, von der wir annehmen, sie werde nun verstärkt vor allem in Thailand praktiziert, ist das Füllen von Gruben, Spalten und Rissen mit glasartigen Substanzen. Solche einspringenden Bereiche stehen im Widerspruch zu den perfekten Vorstellungen, die man von einem Edelstein hat. Vertiefungen in der Oberfläche von geschliffenen Steinen stammen meist von herausgebrochenen Einschlußmineralien, offenen Negativkristallen oder einspringenden Winkeln bei verwachsenen Kristallen. Spalten, vor allem an der Rundiste, stehen anstelle von herausgebrochenen Stücken und würden eine Verkleinerung des Umrisses verlangen. Die Risse schließlich durchziehen häufig Edelsteine mit bewegter Geschichte. Falls sie vor Abschluß der letzten Wachstumsphase entstanden sind, war vielfach noch eine natürliche Rißheilung möglich. Später entstandene Risse konnten nicht mehr verheilt werden. Sie sind gelegentlich mit sekundär gebildeten Mineralien (z. B. Lepidokrokit, Goethit) belegt, was keinesfalls einer Verbesserung gleichkommt. Solche Beläge, wie auch anhaftende Reste anstoßender Fremdmineralien, werden vor den Hitzebehandlungen zum Teil durch Einlegen in Flußsäure beseitigt. Diese Prozedur hinterläßt vor allem bei ostafrikanischen Rubinen von niedriger Qualität rissige, kavernöse Gebilde, die eine geringe Festigkeit besitzen. Derartiges Material wird durch thermische Behandlung, wahrscheinlich unter Zugabe eines geeigneten Flußmittels (evtl. Borax + ??) künstlich verheilt und dadurch für eine Bearbeitung brauchbar gemacht. Durch das Verbacken der Risse steigt auch die Transparenz dieses häufig für Cabochons verwendeten Materials. Die Hitzebehandlung mag auch allfällig vorhandenen trübenden Rutilstaub aufgelöst haben.

Inwieweit die glasartigen Füllungen von Vertiefungen absichtlich angebracht wurden, ist momentan noch unklar (KANE, 1984). Möglicherweise handelt es sich bei einigen davon um Reste von Schutzschmelzen gegen Oxidation beim Brennvorgang oder auch um Restsubstanzen einer künstlich provozierten Rißheilung (Flux). Dank der niedrigen Viskosität des geschmolzenen Glases konnte dieses in offene Risse durch Kapillarität eindringen und wurde auch in Gruben und Spalten hineingezogen.

Damit sind die negativen Merkmale nicht mehr sofort von Auge zu sehen, sondern

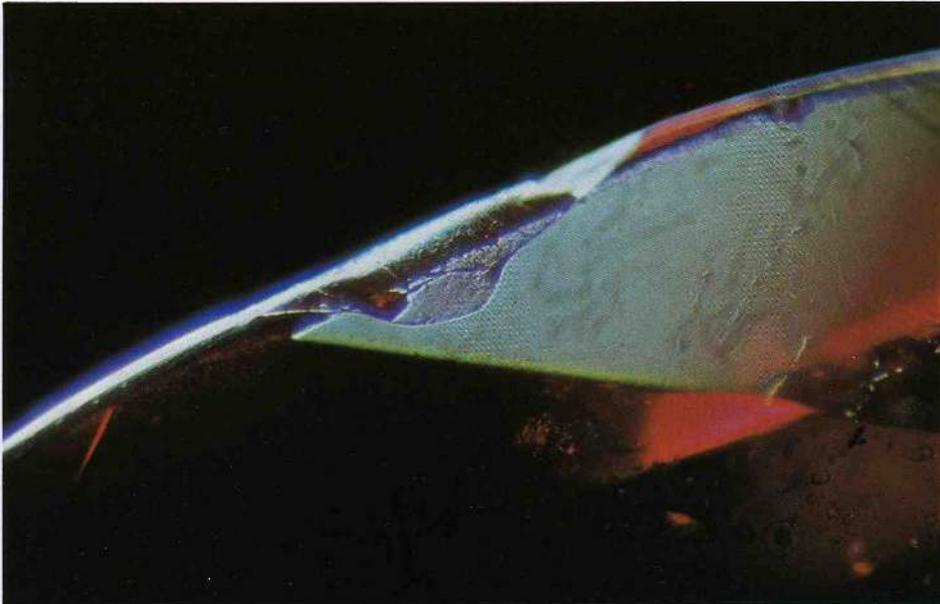


Abb. 1. Glasartige Füllung an der Rundiste eines Rubins. Im reflektierten Auflicht fallen das schwächere Reflexionsvermögen und das Schleifrelief der Füllung auf. – Die Bildbreite entspricht 2 mm.

erst nach bewußtem, sorgfältigem Absuchen der Oberfläche im Mikroskop bei Auflicht zu erkennen (vgl. Abb. 1). Die Verhältnisse lassen sich entfernt vergleichen mit denjenigen bei geölten Smaragden, wobei dort die künstliche Substanz in den meisten Fällen leicht wieder entfernt werden kann. Auch ist Oel nicht in der Lage, ausgebrochene Partien zu ergänzen. Die Verglasung von Vertiefungen und Rissen stellt deshalb eine einschneidendere Veränderung als das Oelen dar. Das Glas ist möglicherweise durch eine längere Behandlung in Flußsäure wieder zu entfernen.

In wenigen Fällen hat sich eine rote Füllung an in Indien verarbeiteten Rubinen als Wachs entpuppt, das sehr leicht mit Benzin entfernt werden konnte.

### Untersuchungsergebnisse

Wenige Publikationen sind in den letzten Jahren erschienen, die sich mit glasartigen Füllungen an Korunden befaßten (SCARRATT & HARDING 1984, KANE 1984). Die in diesen Arbeiten beschriebenen Füllsubstanzen wurden als nahezu farblose Gläser beschrieben. KANE (1984) hat bei seinen Untersuchungen von Glas-Einschlüssen zwei Feststellungen gemacht:

- In thermisch behandelten Rubinen wurden „natürliche“ glasige Einschlüsse identifiziert, die chemisch bestimmt und deren amorphe Natur durch Röntgenmethoden

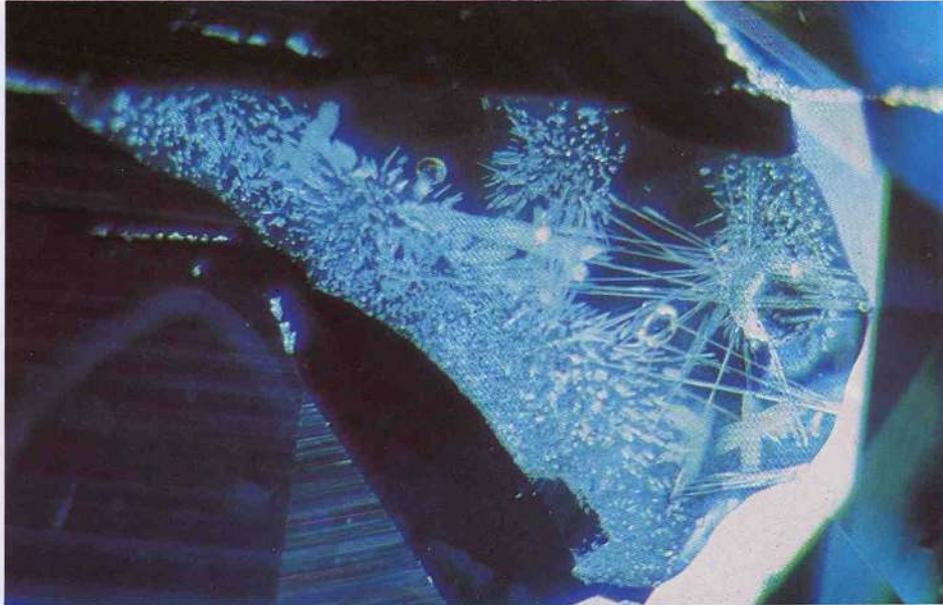


Abb. 2. Saphir mit Glas-Ergänzung, die Glasblasen und entmischte Kristalle enthält. – Dunkel-feld-Beleuchtung, die Bildbreite entspricht 4 mm.

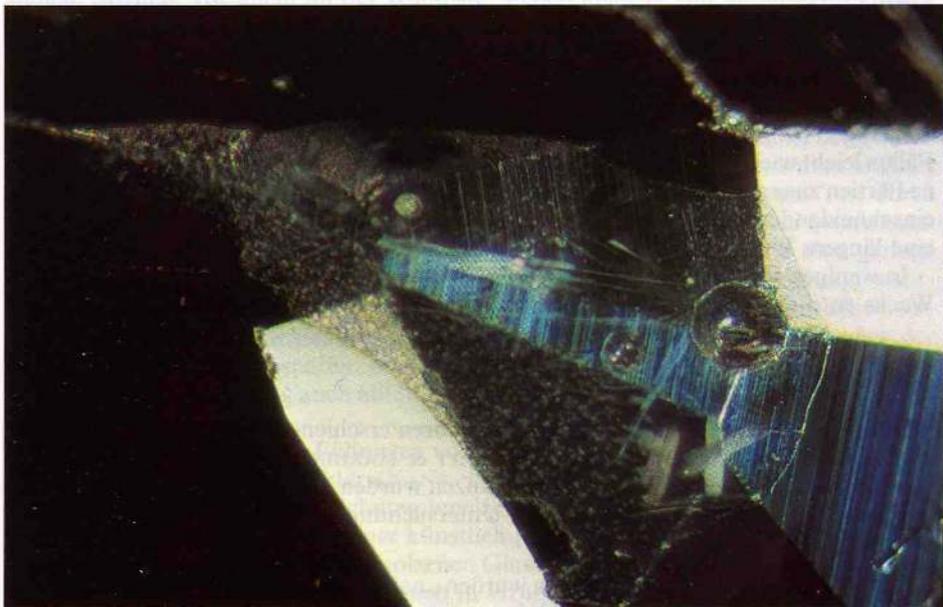


Abb. 3. Gleiche Situation wie in Abb. 2, jedoch im reflektierten Auflicht betrachtet.

nachgewiesen werden konnte. Diese Glaskörper lagen im Inneren der Steine und mußten zuerst durch Anschleifen einer Analyse zugänglich gemacht werden. Sie könnten durch Aufschmelzen von Kristalleinschlüssen und nachträgliches Abschrecken entstanden sein.

- An der Oberfläche von thermisch behandelten Korunden wurden künstlich aufgebrachte glasige Partien gefunden, deren chemische Zusammensetzung und amorphe Natur ebenfalls bestimmt wurden. Die inneren „natürlichen“ und äußeren künstlichen Gläser unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung.

Der Autor hatte Gelegenheit, bisher drei Steine mit glasartigen Füllungen näher zu untersuchen.

### Saphir mit glasartiger Ergänzung

Der in Abb. 2 und 3 gezeigte Saphir (vermutlich aus Thailand) enthält im Unterteil eine Glaspartie mit deutlich sichtbaren, angeschliffenen Gasblasen und weißen Kristallbüscheln. Im reflektierten Auflicht fällt ein unterschiedliches Reflexionsvermögen zwischen Korund und dem Glasflick auf. In Tabelle 1 sind die Analysen des Glases und der weißen Kristalle angegeben (Spalten 1 und 2). Der Saphir ist keineswegs neu, sondern befindet sich seit fünf Jahren in der Sammlung des Autors.

Tabelle 1. Mikrosonden-Analysen von glasartigen Füllungen in Rubinen und Saphiren einschliesslich daraus entmischter Kristalle (Gew.-%)\*.

Träger Füllung	vorliegende Arbeit		SCARRAT & HARDING (1984)		KANE (1984)			
	Saphir Glas	Rubin-Cabochon Kristalle	Rubin- „Glas“ Kristalle	Rubin Glas	Rubin „nat.“ Glas	Rubin Glas C	Rubin Glas B	
SiO <sub>2</sub>	60,5	40,7	39,6	,6	59,0	56,8	56,9	42,8
TiO <sub>2</sub>	,1	,1	,1	,1	n. b.	,4	,1	,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,0	52,7	30,8	70,7	28,4	26,4	31,9	33,3
FeO**	,7	,8	1,7	2,7	,7	1,5	,3	1,7
MgO	2,3	1,6	3,3	26,4	,5	1,9	,1	10,6
CaO	,8	,5	22,6	,3	n. b.	6,5	,1	7,3
Na <sub>2</sub> O	1,2	,6	,8	,0	2,6	,4	1,7	,1
K <sub>2</sub> O	4,5	2,9	,1	,0	5,4	,6	3,5	,1
Summe	96,1	99,8	98,9	100,7	96,6	94,5	94,6	95,8

\* Gehalte an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder anderer leichter Elemente sind nicht berücksichtigt.

\*\* Fe<sub>ges.</sub> als FeO, n. b. = nicht bestimmt.

Abb. 5. Facettendruck über die ein gefüllter Rubin (unten) erkennt die polykristalline Beschaffenheit der Füllung, die leicht hervorsteht. - REM-Aufnahme, die Länge des weißen Rautes entspricht 10 µm.

### Rubin mit geschmolzenem Belag in offener Grube

Der untersuchte Rubin-Cabochon (vermutlich aus Ost-Afrika) enthielt an seiner Unterseite eine 2 mm lange Grube, deren Innenseite glänzte. Im reflektierten Auflicht ließ sich eine dünne Schicht erkennen, welche die Grube auskleidete und von der Cabochonwölbung geschnitten wurde (nach der Erhitzung nachgeschliffen). Das Material der Auskleidung zog auch in enge Spalten hinein, die von der Grube ausgingen. An der tiefsten Stelle konnten einige Ansätze vermutlich oktaedrischer Kristalle wahrgenommen werden. Die Analysen dieser zwei Substanzen sind in Tabelle 1 (Spalten 3 und 4) angegeben. Erstaunlicherweise stimmt die Zusammensetzung der Auskleidung recht gut mit der Mineralart Zoisit überein, während die kristallartigen Erhebungen in der Grube einem Spinell entsprechen.

### Rubin mit gefülltem Riss und Gruben

Das untersuchte Rubin-Herz (vermutlich aus Ost-Thailand) besaß an mehreren Stellen mit gelblicher Substanz aufgefüllte Risse (Abb. 4). Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen lassen klar erkennen, daß das ehemalige Glas sich weitgehend in Kristalle umgewandelt hat, die farbenförmig ausgebildet sind (Abb. 5) oder blockige Gefüge bilden (Abb. 6). In letzterer Aufnahme scheint die Füllung aus dem Riß heraus-

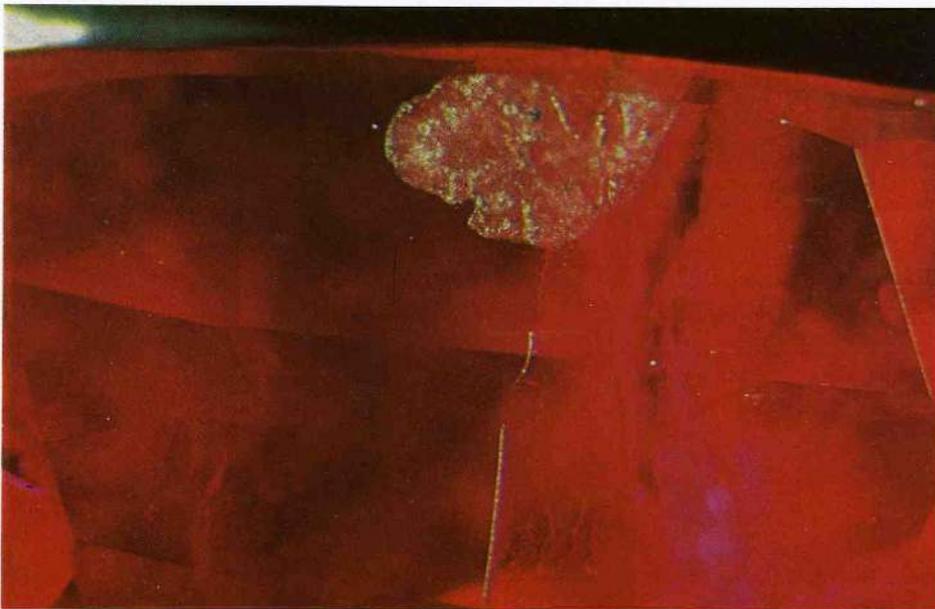


Abb. 4. Gelbliche, porzellanartige Substanz füllte eine Grube und einen davon ausgehenden Riß. Die ehemals homogene Glasschmelze hat Kristalle ausgeschieden und ist deshalb undurchsichtig geworden. – Die Bildbreite entspricht 4 mm.

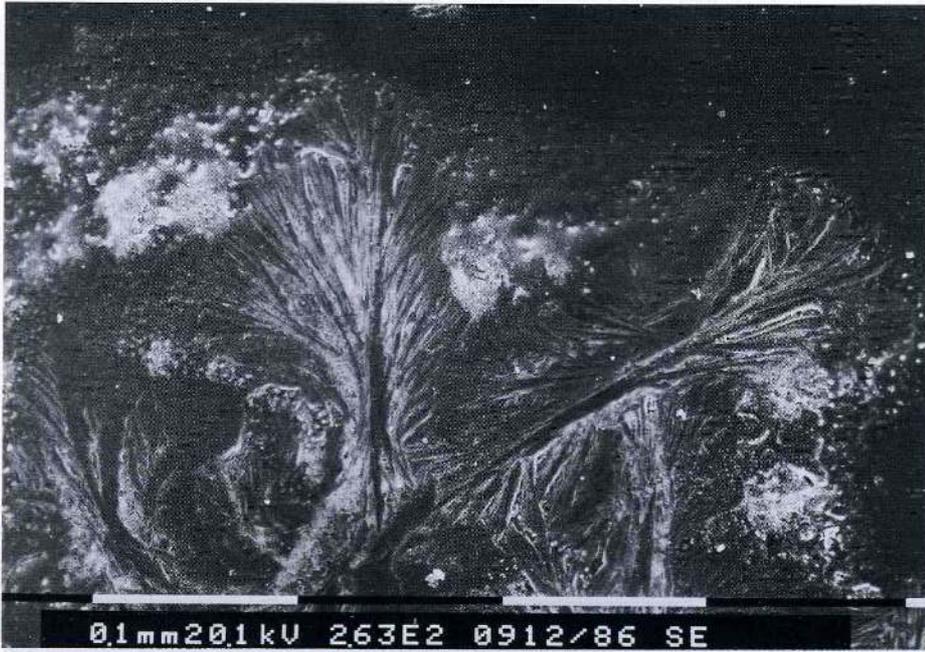


Abb. 5. Porzellanartige Füllung mit Garben von Kristallen (Ausschnitt aus Abb. 4). – REM-Aufnahme, die Länge des weißen Balkens entspricht 1 mm.



Abb. 6. Facettenkante, über die ein gefüllter RiB läuft. Man erkennt die polykristalline Beschaffenheit der Füllung, die leicht hervorsteht. – REM-Aufnahme, die Länge des weißen Balkens entspricht 10 μm.

zuquellen. Daraus möchte man schließen, daß der Stein im polierten Zustand (nochmals) erhitzt wurde. An einer anderen Stelle desselben Rubins ist der überstehende Teil der aufgetragenen Grubenfüllung nicht wegpoliert worden. Abb. 7 zeigt diese Stelle mit dem flachen Tropfen an der Rundistkante. Die glasartige Füllung ist an diesem Stein mit einem energiedispersiven System des REM qualitativ analysiert worden. Die Hauptkomponenten werden in allen Gruben und Rissen einheitlich durch die Elemente Si, Al, Mg, Ca und wenig Fe gebildet (Abb. 8).

## Diskussion

Bei den oben beschriebenen wie auch bei weiteren beobachteten Fällen zeigten die Füllungen recht unterschiedliche Gepräge. Diese reichten von klar glasiger Beschaffenheit bis hin zu porzellanartigen, polykristallinen Füllungen. Es wurden gelegentlich Kristallbildungen in gemmologisch relevanten Gläsern beschrieben (BOSSHART 1983). Offenbar kann sich bei entsprechender Zusammensetzung des Glases und thermischem Verlauf der Abkühlung die Entmischung einer oder mehrerer kristalliner Phasen entwickeln. So beruht die Trübung gewisser Gläser auf der erwünschten und gesteuerten Bildung kleiner Kristalle in der glasigen Grundmasse. Ob die Rekristallisationen im Falle der gefüllten Hohlräume in erhitzten Korunden beabsichtigt sind, läßt sich noch nicht feststellen. Jedenfalls machen die Füllungen in den größeren Gruben einiger behandelter Rubine oft den Eindruck von gelblichen, undurchsichtigen Mineraleinschlüssen mit leicht körniger Oberfläche (Abb. 4). Es stellt sich nun auch die Frage nach der korrekten Bezeichnung derartiger Füllungen, in denen neben einer allfälligen glasigen Masse ein bedeutender Anteil einer kristallinen Phase vorliegt. Vermutlich dürfte man solche auch in Anbetracht des hohen Al-Gehaltes als porzellanartig bezeichnen.

Für die chemische Untersuchung der „Gläser“ konnten wir mit physikalischen Methoden zerstörungsfrei einige chemische Hauptbestandteile bestimmen. Mit den verwendeten Geräten (Elektronen-Mikrosonde und Raster-Elektronenmikroskop) ist der Nachweis der leichtesten Elemente nicht möglich. Diese Einschränkung der Methode ist besonders ungünstig bei einer Glas-Analyse, da Bor und Lithium in Gläsern als Hauptkomponenten auftreten können. Da es sich bei den angewandten Techniken um Mikro-Methoden handelt, war auch eine Untersuchung von schmalen Rißfüllungen möglich. Diese Ergebnisse haben jedoch nur qualitativen Charakter.

Die am Untersuchungsmaterial ermittelten chemischen Resultate sind in Tabelle 1 den Literaturdaten von SCARRAT & HARDING (1984) und KANE (1984) gegenüber gestellt. Der Vergleich illustriert die Vorstellung, daß es sich bei den glasartigen Füllungen nicht um ein bestimmtes Produkt handelt, sondern die beobachtbaren Variationen lassen eher auf eine Herstellung nach „Hausrezepten“ schließen. Die Gegenüberstellung der Analysen läßt Zweifel an der von KANE (1984) gemachten Feststellung aufkommen, die „natürlichen“ Glaseinschlüsse ließen sich durch Mikrosonden-Analysen von den künstlichen unterscheiden.

Obwohl ein von KANE untersuchtes Glas eine Lichtbrechung von 1.516 aufweist, läßt es sich aufgrund seines hohen Aluminium-Gehaltes nicht mit den üblichen Gläsern im Diagramm von Bannister (WEBSTER, 1975) vergleichen.

Abb. 8. Facettiertes über die ein gefüllter Riß läßt. Man erkennt die polykristalline Beschaffenheit der Füllung die rechts hervorgehoben ist. KEM-Aufnahme, die Länge des weißen Balkens entspricht 10 µm.



Abb. 7. Vorstehende glasige Füllung einer Grube an der Rundiste eines behandelten Rubins. – Die Breite des Tropfens beträgt 0,3 mm.

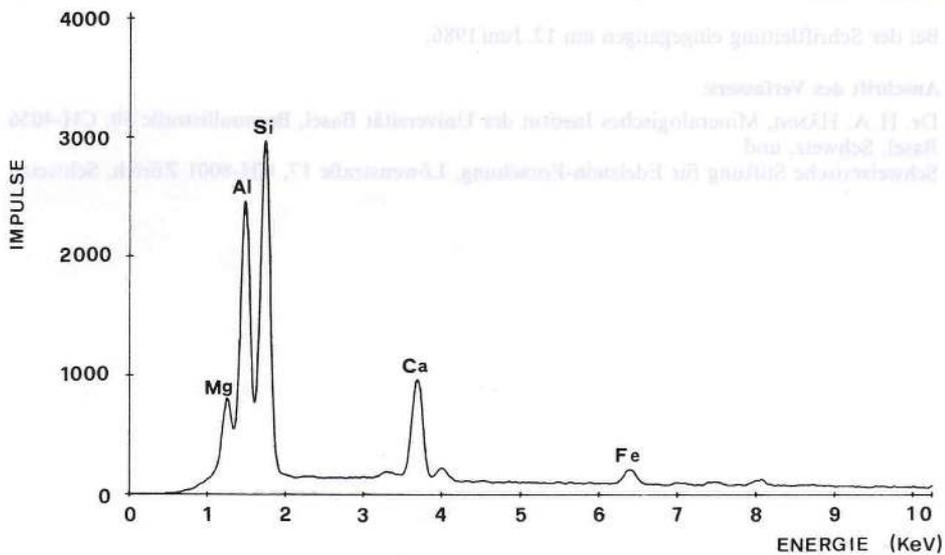


Abb. 8. Energiedispersives Röntgenspektrum des Glastropfens von Abb. 7, das die Zusammensetzung der glasartigen Füllung darstellt. Angezeigt sind die Elemente Mg, Al, Si, Ca und Fe.

## Danksagung

Ich möchte Herrn Prof. H. SCHWANDER, Mineralogisches Institut der Universität Basel, für seine bereitwillige Hilfe bei der Ausführung der Mikrosonden-Analysen danken. Herrn M. DÜGGELIN vom Labor für Raster-Elektronenmikroskopie der Universität Basel danke ich für die Herstellung der REM-Aufnahmen und EDS-Spektren wie auch für sein Interesse bei der Lösung der anstehenden Fragen. Meinem Kollegen Dipl.-Min. G. BOSSHART, Schweizerische Stiftung für Edelstein-Forschung, Zürich, bin ich für fachliche Diskussion des Themas wie auch für die Durchsicht des Manuskriptes dankbar.

## Literatur

- BOSSHART, G. (1983): Cobalt glass as a Lapis Lazuli imitation. *Gems & Gemology* **19**, 228–231.
- CIBJO (1982): Edelsteine/Perlen. Definitionen, Anwendungsbestimmungen, Übersicht. – London, British Jewellery & Giftware Federation.
- HÄNNI, H. A. (1982a): Zur Erkennung diffusionsbehandelter Korunde. – *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **31**, 49–57.
- HÄNNI, H. A. (1982b): Merkmale von erhitzten und diffusionsbehandelten Korunden. – *Schweizer Uhren + Schmuck Journal* **5**, 573–77.
- KANE, R. (1984): Natural rubies with glass-filled cavities. *Gems & Gemology* **20**, 187–199.
- NASSAU, K. (1981): Heat treating ruby and sapphire: technical aspects. – *Gems & Gemology* **17**, 121–131.
- SCARRATT, K. & HARDING, R. R. (1984): Glass infillings in natural ruby. – *J. Gemmol.* **19**, 293–297.
- WEBSTER, R. (1975): *Gems. Their Sources, Descriptions and Identification* 3rd Edition. – London, Butterworths.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 12. Juni 1986.

## Anschrift des Verfassers:

Dr. H. A. HÄNNI, Mineralogisches Institut der Universität Basel, Bernoullistrasse 30, CH-4056 Basel, Schweiz, und  
Schweizerische Stiftung für Edelstein-Forschung, Löwenstrasse 17, CH-8001 Zürich, Schweiz.