

Ursache des Katzenaugen-Effekts bei erhitzten Zirkonen aus Sri Lanka

H. A. HÄNNI, Basel und Zürich und M. WEIBEL, Zürich

Zusammenfassung

Gewisse Zirkone aus Sri Lanka zeigen nach einer Hitzebehandlung einen Katzenaugen-Effekt. Bei den orientierten Einschlüssen, welche die Chatoyance ermöglichen, handelt es sich um sehr feine Spaltrisse. Kristallographisch sind sie parallel zur c-Achse orientiert und liegen offenbar in den Ebenen (100) bzw. (010). Im Zentrum eines Teils der Riß-Scheibchen (Durchmesser ca. 15 µm) sind prismatische Kristallformen von ca. 1 µm Länge gefunden worden. Ihr Gehalt an Ca und die amorphe Natur könnten auf thermisch zersetzten Apatit hindeuten.

Abstract

After undergoing heat-treatment, certain zircons from Sri Lanka exhibit a cat's-eye effect. The oriented inclusions which promote the chatoyancy are very fine fissures crystallographically oriented parallel to the c-axis and which apparently lie in the planes (100) and (010). Prismatic crystals of about 1 micron length were found in the centre of some of the disc-shaped fissures (diameter about 15 microns). The Ca-content and the amorphous nature of these crystals indicate that they are thermally decomposed apatite.

Einleitung

In den vergangenen fünf Jahren wurde mehrfach auf das Auftreten von Zirkonen mit Katzenaugen-Effekt aufmerksam gemacht. FRYER (1983) erwähnte vorerst graugrüne und bräunlichgelbe Steine mit langen, nadelartigen Einschlüssen. Später beschrieb er gräuliche und orange-bräunliche Steine mit flockenartigen Einschlüssen (FRYER, 1985). MÜLLENMEISTER (1985) behandelte in seinem Artikel gelbliche Zirkon-Katzenaugen mit nadeligen Partikelchen, die einen bläulichen Lichtschein zeigten. Zur theoretischen Erklärung der Chatoyance sei auf die Arbeit von WÜTHRICH & WEIBEL (1981) verwiesen. Uns stellte sich die Frage nach der Art der orientierten Einschlüsse, die bei den untersuchten Zirkonen den Effekt ermöglichen (Abb. 1). Von verschiedener Seite wurde erwähnt, daß die Zirkon-Katzenaugen aus Sri Lanka mit dem hellen Lichtschein ihren Effekt erst durch eine Hitzebehandlung erwerben (GÜBELIN, 1988). Andererseits soll es auch unbehandelte Zirkon-Katzenaugen geben, allerdings mit weniger ausgeprägtem Effekt (vergl. ITO, 1987). Kürzlich erschienene Studien behandelt erst-

0343-7892/89/0038-0095 \$ 1.75

© 1989 E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, D-7000 Stuttgart 1



Abb. 1



Abb. 2

Abb. 1. Zirkon-Katzenaugen aus Sri Lanka; Durchmesser des größten Steines 8 mm.

Abb. 2. Mikrophotographie der scheibenförmigen Rißchen in zwei Systemen: das eine in Reflexionsstellung (helle Ovale), vom zweiten sind die Austritts-Spuren als kurze Striche sichtbar. – $\times 50$.

mals die erhitzten Zirkon-Katzenaugen von Sri Lanka (GUNAWARDENE, 1988; HÄNNI & WEIBEL, 1988).

Analytisches Vorgehen

Das Material wurde lichtmikroskopisch (bis 70fache Vergrößerung) und elektronenmikroskopisch untersucht. Im Raster-Elektronenmikroskop (REM) mit energiedispersivem Analysatorsystem (EDX) wurden der Zirkon und die Einschlußpartikel qualitativ analysiert. Für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) wurde ein orientiert geschnittener Dünnschliff durch Ionen-Ätzen weiter ausgedünnt. An ausgewählten Stellen wurden Transmissionsbilder und Elektronen-Beugungsaufnahmen hergestellt. Mit der Elektronenbeugung konnte die Lage des Zirkon-Kristallgitters bezüglich der Spaltrißchen und der Cabochon-Orientierung ermittelt werden. Es wurde ebenso versucht, kristallinen Charakter bzw. Art der Einschlußmineralien zu bestimmen. Die chemische Analyse der Einschlußpartikel erfolgte an einem ionenge-dünnten Präparat mit Kohlenstoff-Bedampfung.

Resultate

Lichtmikroskopisch fallen die extrem zahlreichen, winzigen, parallelorientierten Scheibchen oder Flocken auf. Man kann sie mit dem Lichtleiter zum Reflektieren bringen. Die Scheibchen (Spaltrisse) treten in zwei Orientierungen auf, die beide parallel zur c-Achse stehen (Abb. 2). Es wird angenommen, daß es sich um die beiden Spaltrichtungen senkrecht zur Basis handelt. Somit können an dem von uns untersuchten Zirkontyp, abhängig von der Schlifffanlage, wahlweise eine von zwei Lichtlinien zur Darstellung ebracht werden. Die Cabochon-Basis muß lediglich parallel zu einer Fläche des Prismas liegen.

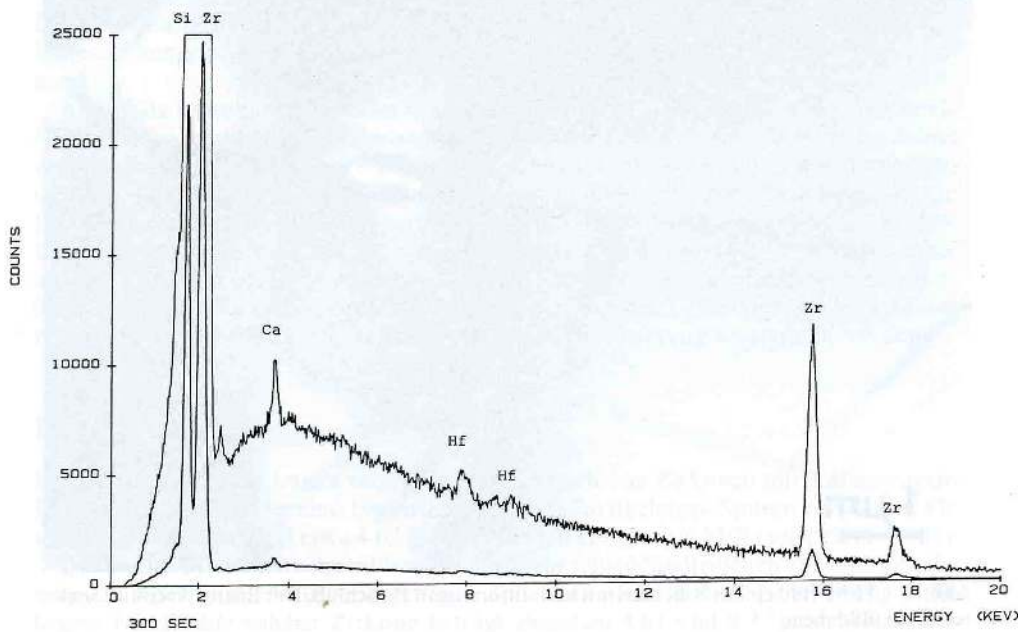


Abb. 3. REM-EDX-Spektrum der Zirkon-Matrix und eines der winzigen kristallförmigen Einschlüsse. Das Ca-Signal stammt vom Einschluß. Das obere Spektrum ist mit verstärkter Empfindlichkeit wiedergegeben.

Das Energiespektrum (REM-EDX) zeigt die für Hochzirkone zu erwartenden Hauptelemente Si, Zr, und wenig Hf (Abb. 3). Die Elektronenbeugungs-Aufnahmen lassen zuerst erkennen, daß die Zirkon-Matrix einkristallin ist. Sie zeigen ebenfalls, daß in einem effektiv geschliffenen Stein die c-Achse des Zirkons in der Grundfläche des Cabochons liegt, und zwar senkrecht zur Lichtlinie des Katzenauges. Eine TEM-Aufnahme mit Blick auf die Fläche (010) bringt feinste Spaltrisse zum Vorschein, die 15–20 μm lang sind und senkrecht aus der Fläche austreten.

Im Zentrum dieser Spaltrissen in (100) konnten bei günstiger Schnittlage oft kristallförmige Einschlüsse erkannt werden (Abb. 4, 5). Diese ebenfalls parallel der c-Achse eingeregelter Körperchen zeigen eine leicht abgerundete prismatische Form und sind rund 1 μm lang. Der Umstand, daß es uns nicht gelang, von den kristallförmigen Einschlüssen Diffraktionsmuster zu erhalten, legt die Vermutung nahe, daß die Einschlüsse jetzt amorph sind.

Das Vorliegen von Gas/Flüssigkeits-Einschlüssen scheint weniger wahrscheinlich, denn bei der EDX-Analyse konnte in ihnen ein matrixfremdes Element (Ca) nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß diese winzigen Einschlüsse ursprünglich Apatite waren. Ein Phosphor-Signal (das zusammen mit Ca auf Apatit hinwies), würde im EDX-Spektrum bei 2,0 KeV vom starken Zr- K_{α} -Signal der Zirkonmatrix überlagert (Abb. 3). Der Grund dafür liegt in der Kleinheit der Einschlüsse. Daß es sich bei diesen

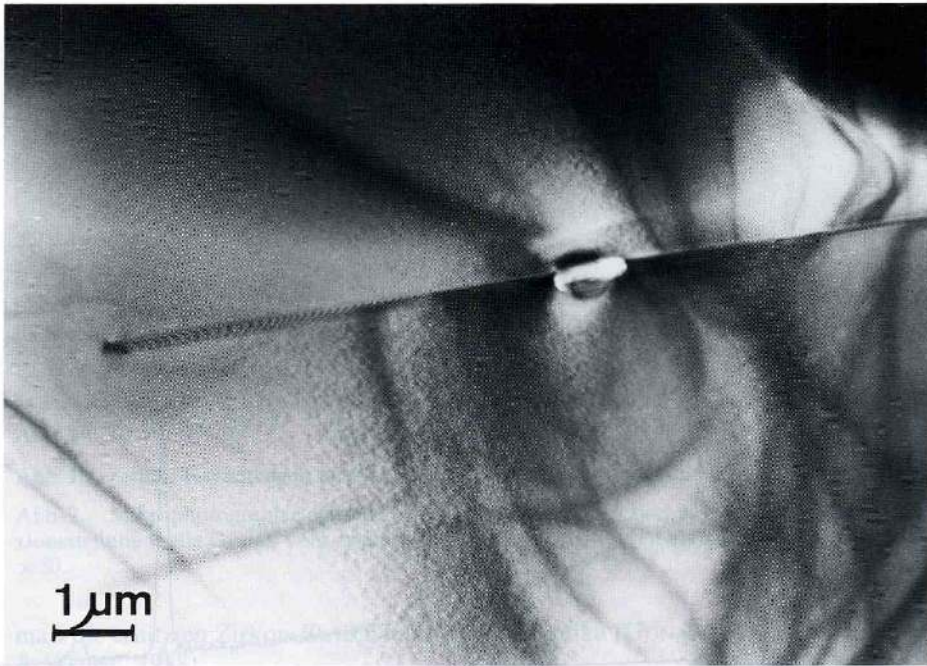


Abb. 4. TEM-Bild eines Rißchens mit kristallförmigem Einschluß. Der Spaltriß verläuft senkrecht zur Bildebene.

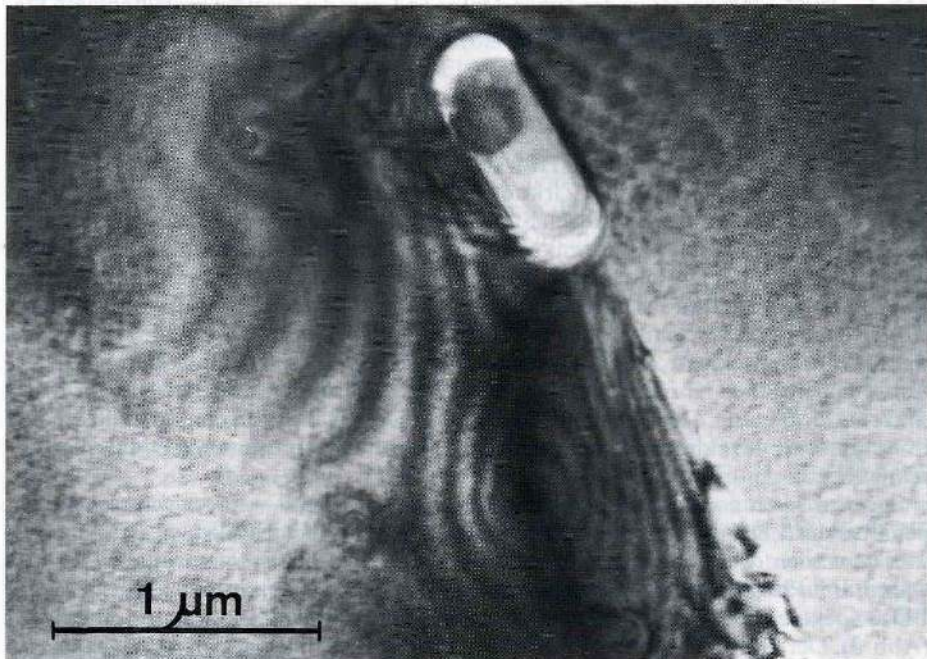


Abb. 5. TEM-Bild eines kristallförmigen Einschlusses, der sich in einem flach liegenden Rißchen befindet (senkrecht zu demjenigen von Abb.4). Die Inhomogenität des Einschlusses ist erkennbar.

Einschlüssen um Apatit handelt, muß vorerst eine Vermutung bleiben. Zukünftige Untersuchungen an unbehandeltem Material werden in diesem Punkt Klarheit bringen.

Apatit als Einschuß in Zirkon ist aus genetischen Überlegungen vertretbar, beide Mineralarten können als Frühausscheidungen in magmatischen Gesteinen gebildet werden. In unserem Fall wäre eine syngenetische Bildung von Apatit mit Zirkon anzunehmen. Die relative Helligkeit der Rißkanten in Abb. 4 kann mit einer verstärkten Emission von Elektronen an der entsprechenden Oberflächenstruktur erklärt werden. Die Rißkanten stehen nach dem Ionenätzen erstaunlicherweise leicht vor. Dies könnte auf eine von der Zirkonmatrix leicht abweichende Beschaffenheit hindeuten. Die Stabilisierung der Rißkanten, zusammen mit dem amorphen Charakter der Einschlüsse können als Hinweise auf die erfolgte thermische Behandlung verstanden werden.

Diskussion

Es scheint, daß in Sri Lanka mindestens zwei Typen von Zirkonen mit Katzenaugen-Effekt vorkommen. Der eine Typ enthält nadelige Partikelchen, Spuren von U und Th, und seine Dichte beträgt etwa $4,62 \text{ g/cm}^3$ (Hochzirkon), vergl. MÜLLENMEISTER (1985).

Der zweite Typ ist mit sehr zahlreichen und sehr feinen Spaltrißchen ausgestattet, die untereinander parallel ausgerichtet sind und vermutlich in der Spaltrichtung (100) liegen. Die Dichte solcher Zirkone beträgt zwischen $4,67$ und $4,77 \text{ g/cm}^3$ (Hochzirkon).

Scharen feiner paralleler Rißchen wurden auch schon an anderer Stelle als Ursache der Chatoyance erkannt, so bei Korund (SCHMETZER & KIEFERT, 1987) und bei Disthen (ITO, 1987). Obwohl in den untersuchten Zirkonen jeweils zwei Systeme von Chatoyance-ermöglichenden Einschlüssen vorliegen, sind von diesem Typ keine Sternsteine schleifbar. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß die Ebenen der Rißchen senkrecht zueinander stehen. Somit kann immer nur ein System in der günstigen Reflexionsstellung liegen. Die Spuren der gleichzeitig senkrecht stehenden Rißchen des anderen Systems sind in dieser Lage nicht reflexionsfähig.

Es wird angenommen, daß sich die Rißchen aufgrund auftretender Spannungen beim Erhitzen bzw. Abkühlen gebildet haben. Spannungsrißchen treten in zonar gebauten Zirkonen auf, wenn aufgrund verschiedener Zersetzungsgrade (bedingt durch verschiedene U- und Th-Gehalte) zonare Hüllen unterschiedliche Volumenänderungen erleiden (CHAKOUMAKOS et al., 1987). Spannungen, die sich durch derartige zonare Metamiktisierungsvorgänge aufgebaut haben, können sich bei der zusätzlichen ausdehnenden Beanspruchung durch Erhitzung in Rißbildung entladen. Diese Spannungsrißchen verlaufen parallel zu einer Prismenfläche und senkrecht zu den sie beherbergenden Zonen.

Beim Erhitzen und Abkühlen treten auch um die beschriebenen kleinen syngenetischen Kristalleinschlüsse Spannungsrißchen auf.

Scheibchenförmige Spannungsrißchen gehören zum bekannten Einschußbild in Zirkonen von Sri Lanka (GÜBELIN & KOIVULA, 1986). Sie sind in unbehandelten Steinen ebenfalls parallel ausgerichtet, jedoch meist größer und weniger häufig. Ihre Entstehung sieht man meistens im Zusammenhang mit Zersetzungs Vorgängen und Volu-

menänderungen unter dem Einfluß radioaktiver Selbstbestrahlung (Metamiktisierung). Angaben über Gehalte an radioaktiven Elementen in Zirkonen von Sri Lanka lieferte RUPASINGHE (1985). Bezüglich der Behandlungsmöglichkeiten von Zirkon finden sich Angaben bei NASSAU (1984), die sich aber nur auf Farbveränderungen beziehen. Die dabei angewendeten Temperaturen sollen zwischen 1000 und 1400°C liegen. Damit würde die Temperatur für eine thermische Zersetzung von Apatit erreicht. Temperaturangaben für das Aufbrechen verspannter metamikt-zonarer Bezirke bei Hitzebehandlungen sind nicht bekannt.

Bei den erhitzten Zirkon-Katzenaugen erwarten wir aufgrund des Zustandes der zersetzten Apatit(?)-Einschlüsse eine ähnlich hohe Behandlungstemperatur wie bei NASSAU (1984) erwähnt.

Danksagung

Herrn R. WESSICKEN, Labor für Festkörperphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ), danken wir für die Herstellung der Präparate, die REM- und TEM-Bilder und die Auswertung. Herr Dr. E. GÜBELIN hat uns das Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt und zu dieser Studie angeregt, wofür wir ihm an dieser Stelle ebenfalls danken.

Literatur

- CHAKOUMAKOS, B. C., MURAKAMI, T., LUMPKIN, G. R. & EWING, R. C. (1987): Alpha-decay-induced fracturing in Zircon: the transition from crystalline to metamict state. – *Science* **236**, 1556–1559.
- FRYER, C. (1983): *Gem. Trade Lab. Notes.* – *Gems & Gemology* **19**, 4, 237.
- FRYER, C. (1985): *Gem. Trade Lab. Notes.* – *Gems & Gemology* **21**, 2, 113–114.
- GÜBELIN, E. J. & KOIVULA, J. I. (1986): *Photoatlas of Inclusions in Gemstones.* – ABC-Editions, Zürich.
- GÜBELIN, E. J. (1988): Private Mitteilung.
- GUNAWARDENE, M. & GUNAWARDENE, M. (1988): Investigation of cat's-eye zircons from Sri Lanka. – *J. Gemm.* **21**, 88–91.
- HÄNNI, H. A. & WEIBEL, M. (1988): Origin of the Cat's-eye effect in Heat-Treated Zircons from Sri Lanka. – *The Australian Gemmologist* **16**, 10, 363–366.
- ITO, Y. (1987): Some unusual cat's-eyes-2. – *J. Gemm.* **20**, 5, 1.
- MÜLLENMEISTER, H. J. (1985): Zirkon-Katzenauge aus Sri-Lanka. – *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **34**, 165–166.
- NASSAU, K. (1984): *Gemstone Enhancement.* – Butterworths, London.
- RUPASINGHE, M. S. (1985): Anreicherung von radioaktiven Elementen und Seltenen Erd-Elementen in Zirkonen und Monaziten aus Sri Lanka. – *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **30**, 69–75.
- SCHMETZER, K. & KIEFERT, L. (1987): Investigation on Sapphire-Cat's-eye from Burma. – *J. Gemm.* **20**, 6, 346–349.
- WÜTHERICH, A. & WEIBEL, M. (1981): Optical Theory of Asterism. – *Phys. Chem. Minerals* **7**, 53–54.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 17. Januar 1989.

Anschriften der Verfasser:

Dr. H. A. HÄNNI, Mineralogisches Institut der Universität Basel, Bernoullistraße 30, CH-4056 Basel und Schweizerische Stiftung für Edelsteinforschung (SSEF), Löwenstraße 17, CH-8001 Zürich.

Prof. Dr. M. WEIBEL, Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ).