Dr. K. Schmetzer, Dr. L. Kiefert, Dr. H.-J. Bernhardt und Prof. Zhang Beili

Im Hydrothermalverfahren gezüchtete synthetische Smaragde aus China

Einleitung

Während eines Aufenthalts in Peking im Mai 1996 erhielt einer der Verfasser (K. S.) Kenntnis von synthetischen Smaragden, die in China im Hydrothermalverfahren von Professor Zeng Jiliang am Institute of Geology for Mineral Resources, CNNC, in der Stadt Guilin, Provinz Guangxi, in Südchina seit 1987 gezüchtet werden. Die ersten Exemplare dieser Smaragdsynthese gelangten 1993 in den Handel. Zur Zeit beträgt die Jahresproduktion an Rohsteinen etwa 7 500 ct, doch wird beabsichtigt, diese Menge in nächster Zeit noch deutlich zu erhöhen. Die synthetischen Smaragde aus China wurden bislang unter verschiedenen Handelsbezeichnungen verkauft, zur Zeit wird vom Hersteller jedoch nur die Bezeichnung „GJL-Emerald" (Guangxi Jewellery Limited) verwendet.

Synthetische Smaragde, die im Hydrothermalverfahren gezüchtet wurden, sind seit Anfang der 60er Jahre im Handel erhältlich. Sie wurden zuerst in Österreich von J. Lechleitner hergestellt, später auch in den USA (Linde, Regency), in Australien (Biron) und in Rußland.

Von den in China gezüchteten synthetischen Smaragden konnten insgesamt drei Rohkristalle und acht geschliffene Steine detailliert untersucht werden. Ziel dieser Untersuchungen war es, die charakteristischen Merkmale der synthetischen Smaragde aus China zu bestimmen und mit denen synthetischer Smaragde anderer Hersteller zu vergleichen. Eine ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Studie erfolgte in der englischsprachigen Zeitschrift Gems & Gemology, Vol. 33, No. 4 (1997), pp. 276–291. Der an weiteren Details, z. B. an ergänzenden chemischen und spektroskopischen Daten, welche über den Rahmen dieser Publikationen hinausgehen würden, oder an einer ausführlichen Literaturliste interessierte Leser sei auf diese Arbeit verwiesen.

Abb. 1: Rohkristall von 4,72 ct (Probe H) und facettierte synthetische Smaragde mit einem Gewicht von 0,13 bis 0,61 ct aus chinesischer Produktion. Aufnahme: T. Hammi

Kristallzüchtung

Nach Angaben des Herstellers werden die synthetischen chinesischen Smaragde in mit Gold ausgekleideten Autoklaven bei Temperaturen im Bereich von 585–625 °C bei einem Druck von 4,5 kbar gezüchtet. Dieser Druck ist deutlich höher als die normalerweise für die Herstellung synthetischer Smaragde verwendeten Drucke von etwa 0,70–1,53 kbar, während die von anderen Herstellern angewandten Temperaturen im Bereich von 500–620 °C mit den in China zur Herstellung synthetischer Smaragde verwendeten Temperaturen übereinstimmen.

Die Synthese von Beryllen bei hohen Drucken zwischen 2 und 10 kbar wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben, doch scheint es sich bei den in China gezüchteten Kristallen, falls die Angaben des Herstellers zutreffen, um die ersten schleifwürdigen synthetischen Smaragde zu handeln, die bei relativ hohen Drucken über 2 kbar hergestellt werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der synthetischen Smaragde aus China wird mit 0,5 mm pro Tag in einer Richtung senkrecht zur Keimplatte angegeben. Als Keimplatten werden sowohl farblose natürliche Berylle als auch synthetische Smaragde verwendet. Nach Angaben des Herstellers wurden zwei bezüglich ihrer Farbursache unterschiedliche Typen synthetischer Smaragde gezüchtet, und zwar solche, die nur mit Chrom als farbgebendem Spurenelement dotiert wurden, und solche, bei denen Chrom-, Vanadium- und Eisenverbindungen im zur Züchtung verwendeten Nährmaterial und/oder in der Nährlösung vorhanden waren. Zur Zeit werden nach den Angaben von Professor Zeng jedoch nur noch Kristalle hergestellt, die lediglich Chrom als farbgebendes Spurenelement enthalten. ➤

Probenmaterial und analytische Methoden

Zur Untersuchung standen elf im Hydrothermalverfahren gezüchtete synthetische Smaragde aus China zur Verfügung. Ein Rohkristall von 12,12 ct (Probe A) war 1994 von Prof. H. A. Hänni, SSEF, Basel, Schweiz, anläßlich eines Aufenthalts in China vom Hersteller erworben worden. Ein weiterer Rohkristall von 4,72 ct (Probe H) und drei facettierte Steine (Proben I, J und K, 0,13 bis 0,61 ct) erhielt Prof. E. Fritsch, Universität Nantes, Frankreich, anläßlich eines Besuches im Jahre 1995 in Guilin vom Hersteller. Diese vier synthetischen Smaragde gelangten dann in die Forschungssammlung des Gemological Institute of America, Carlsbad, Kalifornien, USA. Ein weiterer Rohkristall von 7,40 ct (Probe B) und fünf facettierte Steine (Proben C bis G, 0,31 bis 0,50 ct) wurden dem erstgenannten Autor im Verlauf des Jahres 1996 zugänglich gemacht.

Morphologische und strukturelle Merkmale der Proben wurden goniometrisch und durch mikroskopische Einmessung der äußeren Kristallflächen und inneren Wachstumsstrukturen untersucht. Durch eine Kombination dieser beiden Methoden war es möglich, die bei den Proben auftretenden äußeren Kristallflächen und die charakteristischen inneren Wachstumsflächen zu bestimmen. Festkörpereinschlüsse wurden durch Mikro-Ramanspektroskopie identifiziert.

Zur chemischen Charakterisierung der synthetischen Smaragde wurden die Proben A bis G mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDXRF) untersucht. Weitere chemische Daten wurden mittels Elektronenmikrosondenanalysen an den synthetischen Smaragden C bis G ermittelt, wobei zur Untersuchung von inhomogen verteilten Spurenelementgehalten Traversen zu jeweils 100 Analysenpunkten über die Tafeln der fünf facettierten Steine gelegt wurden.

Für die Proben A bis G wurden Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich sowie im nahen und mittleren Infrarot aufgenommen, wobei polarisierte Messungen für die beiden Rohkristalle A und B sowie für einen geschliffenen Stein (Probe C) in allen Spektralbereichen durchgeführt werden konnten.

Ein facettierter synthetischer Smaragd (Probe F) wurde in zwei Teile zersägt, wonach eine Hälfte des Steins pulverisiert wurde. Mit 2 mg dieses Pulvers wurde ein KBR-Preßling für spektroskopische Untersuchungen im Infrarot hergestellt. Mit dem Rest des Pulvers wurden der Wassergehalt des synthetischen Smaragds sowie der Lithiumgehalt naßchemisch bestimmt.

Zum Vergleich mit den Daten der synthetischen Smaragde aus China wurden etwa 100 Proben von Hydrothermalsynthesen verschiedener Hersteller untersucht. Bei diesen synthetischen Smaragden wurden insbesondere Spurenelementgehalte sowie das Vorhandensein bestimmter Wasser- und Chlorabsorptionsbanden im infraroten Spektralbereich ermittelt. Bei 20 aus den gesamten Vergleichsproben mikroskopisch ausgesuchten synthetischen Smaragden wurden Festkörpereinschlüsse an den breiten Enden von Wachstumsröhren durch Mikro-Ramanspektroskopie bestimmt, so an 9 Proben von Lechleitner (Überzüge von natürlichen, farblosen Beryllkernen und Vollsynthesen), an 6 synthetischen Smaragden aus den USA (Linde, Regency) und an 5 in Australien hergestellten Proben (Biron, Pool, AGEE).

Abb. 2: Idealisierter Rohkristall eines hydrothermal gezüchteten chinesischen Smaragds; die Morphologie des Kristalls wird durch eine kleine Basis c sowie durch die Prismen m und a und die hexagonale Dipyramide p bestimmt. Im Vergleich dazu ist ein Rohkristall von 7,40 ct dargestellt (Probe B, Länge etwa 13,5 mm).
Aufnahme H. A. Hänni

Makroskopische Erscheinungsform und Morphologie der Kristalle

Makroskopisch zeigten alle untersuchten Rohsteine und die facettierten synthetischen Smaragde ein homogenes, intensives Grün ohne irgendeine auffallende farbliche Zonierung (Abb. 1). In zweien der Rohkristalle (Proben A und B) war ohne weitere optische Hilfsmittel eine farblose Keimplatte zu beobachten. Ferner waren an den Oberflächen dieser Kristalle noch Reste dünner Metalldrähte zu sehen, an denen die Keimplatten zur Züchtung im Autoklaven aufgehängt worden waren. Eine sorgfältige Untersuchung des dritten Rohkristalls (Probe H) zeigte, daß in diesem synthetischen Smaragd eine grün gefärbte Keimplatte vorhanden war. An einem Ende der Keimplatte war ein Metalldraht zu sehen, der von synthetischer Smaragdsubstanz überwachsen war, während ein zweiter, dünner Draht am anderen Ende des Kristalls sowohl durch die grüne Keimplatte als auch durch die über die Keimplatte gewachsene Smaragdsubstanz führte.

Bei allen drei synthetischen Smaragdkristallen aus China (Tabelle 1) waren die Basis c (0001), zwei Prismen, m $(10\bar{1}0)$ und a $(11\bar{2}0)$, und die hexagonale Dipyramide p $(10\bar{1}2)$ als Kristallflächen entwickelt (Abb. 2). Die Keimplatten waren entweder in einem Winkel von 20° oder im Winkel von 33° zur c-Achse geschnitten (Abb. 3). Lediglich Kristall A zeigte zwei größere unebene Flächen parallel zur Keimplatte (Abb. 4), während bei Probe H nur eine kleinere unebene Fläche parallel zur Keimplatte zu beobachten war. Probe B mit einem größeren Winkel zwischen Keimplatte und c-Achse zeigte dagegen makroskopisch keine parallel zur Keimplatte ausgebildete Fläche (Abb. 3). Die Ursache dieses unterschiedlichen Kristallhabitus ist einerseits in der Schnittlage der zur Züchtung verwendeten Keimplatten, andererseits aber auch in den Größenverhältnissen (Abmessungen von Länge und Breite) der Keimplatten zu sehen (siehe Tabelle 1).

Alle drei synthetischen Smaragdkristalle waren stark verzerrt entwickelt. So waren die beiden a $(11\bar{2}0)$ Prismenflächen in der Zone Prisma–Keimplatte–Basis deutlich ausgebildet, während die anderen vier symmetrieäquivalenten a Flächen deutlich kleiner waren oder vollständig fehlten. Außerdem waren an jedem Ende der Kristalle lediglich zwei der möglichen sechs hexagonalen Dipyramiden p entwickelt.

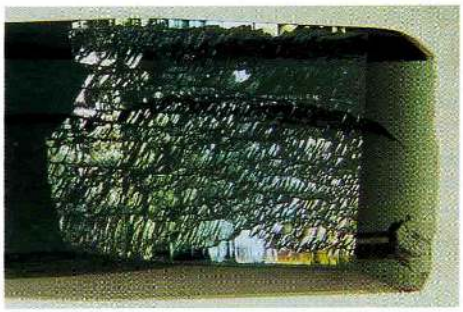


Abb. 4: Unebene Kristallflächen parallel zur Keimplatte bei einem chinesischen synthetischen Smaragdkristall (Probe A).
Aufnahme H. A. Hänni, 25 ×.

Gemmologische Merkmale

Die gemmologischen Merkmale der synthetischen Smaragde aus China, insbesondere die Werte von Lichtbrechung und Dichte (Tabelle 2) stimmen mit denen eines Teils der natürlichen Smaragde überein, insbesondere mit den Werten von natürlichen Smaragden mit niederen Alkaligehalten. Sie liegen somit in einem Wertebereich, der normalerweise für Hydrothermalsynthesen mit geringen Eisengehalten beobachtet wird, d. h. bei synthetischen Smaragden von Lechleitner (Vollsynthesen), Linde, Regency und Biron. Diese Werte liegen deutlich niedriger als bei den beiden handelsüblichen Typen russischer Smaragdsynthesen mit relativ hohen Eisengehalten. Die deutliche Fluoreszenz der chinesischen synthetischen Smaragde im UV-Licht spricht ebenso für einen geringen Eisengehalt dieser Steine. ➤

Tabelle 1
Morphologische Kristallographie synthetischer Smaragde aus China

Probe/erhalten	A (1994)	H (1995)	B (1996)
Gewicht [ct] 12,12	4,72	7,40	
Größe Länge [mm] Breite [mm] Dicke* [mm]	24,5 8,0 7,8	10,6 13,6 4,2	13,5 11,0 7,2
Kristallflächen**	c, m, a, p zwei große unebene Flächen parallel zur Keimplatte	c, m, a, p eine kleine unebene Fläche parallel zur Keimplatte	c, m, a, p keine unebene Fläche parallel zur Keimplatte
Orientierung und Farbe der Keimplatte	Zone ac, farblos, Neigung der Keimplatte gegen die c-Achse 20°	Zone ac, grün, Neigung der Keimplatte gegen die c-Achse 20°	Zone ac, farblos, Neigung der Keimplatte gegen die c-Achse 33°
Größe der Keimplatte Länge [mm] Breite [mm] Dicke [mm]	24,5 8,0 0,3–0,5	10,6 13,6 0,5	13,5 11,0 0,1–0,2

* gemessen zwischen zwei a Prismenflächen in der Zone Prisma a – Keimplatte – Basis c
** c Basis (0001); m hexagonales Prisma I. Stellung $(10\bar{1}0)$; a hexagonales Prisma II. Stellung $(11\bar{2}0)$; p hexagonale Dipyramide I. Stellung $(10\bar{1}2)$

Tabelle 2
Gemmologische Merkmale synthetischer Smaragde aus China

Farbe		ganz leicht bläulich grün
Pleochroismus	parallel c senkrecht c	bläulich grün gelblich grün
Brechungsindizes	n_o n_e	1,576–1,578 1,570–1,572
Doppelbrechung		0,006
Dichte [g/cm³]	facettiert roh	2,67–2,69 2,70–2,71
Fluoreszenz im UV	langwellig kurzwellig	deutlich rot deutlich rot

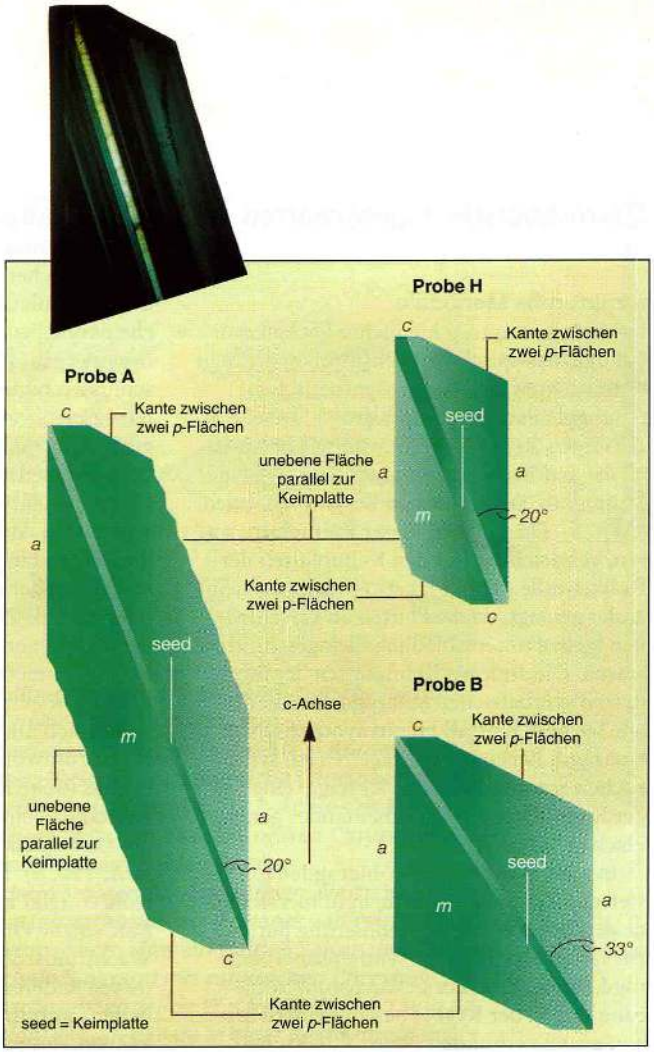


Abb. 3: Maßstabgetreue Darstellung der drei untersuchten Rohkristalle (Proben A, B und H) mit Blickrichtung parallel zur Keimplatte; die Größe der Kristalle und die Maße der Keimplatten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die Morphologie der synthetischen Smaragde wird vor allem von der Schnittlage der Keimplatte gegen die c-Achse und vom Verhältnis Länge zu Breite der Keimplatten bestimmt. Im Vergleich dazu ist ein Teil des Rohkristalls A von 12,12 ct dargestellt. – Immersion, 20 ×

Tabelle 3
Mikroskopische Eigenschaften synthetischer Smaragde aus China

Probe	A roh	H roh	I facett.	J facett.	K facett.	B roh	C facett.	D facett.	E facett.	F facett.	G facett.
erhalten	1994	1995	1995	1995	1995	1996	1996	1996	1996	1996	1996
Gewicht [ct]	12,12	4,72	0,13	0,22	0,61	7,40	0,50	0,39	0,43	0,41	0,31
Keimplatte	natürlich	synthetisch	synthetisch	synthetisch	synthetisch	natürlich	synthetisch	nicht beobachtet	natürlich	synthetisch	nicht beobacht
Neigung der Keimplatte und/oder der Wachstumsflächen gegen die c-Achse	20°	20°	33°	35°	36°, 44° geneigte Keimplatte	33°	34°	32° geneigte Wachstumsflächen	38°	40°	
Farbzonierung parallel zur Wachstumszonierung	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	unregelmäßig
unregelmäßige Subkorngrenzen zwischen Subindividuen	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	ja	nein	nein	dominant
einzelne spitz zulaufende Wachstumsröhren parallel zur c-Achse						mit einem Kriställchen[1]) an der Keimplatte			mit einem Kriställchen[1]) an der Keimplatte		
zahlreiche spitz zulaufende Wachstumsröhren parallel zur c-Achse			mit kleinen Kriställchen[3]) an der Keimplatte	mit kleinen Kriställchen[2]) an der Keimplatte	mit kleinen Kriställchen[3]) an der Keimplatte		mit kleinen Kriställchen[2]) an der Keimplatte		mit kleinen Kriställchen[2]) an der Keimplatte	mit kleinen Kriställchen[2]) an der Keimplatte	
zahlreiche nadelige Wachstumsröhren nahezu senkrecht zu einer Keimplatte oder zu einer Wachstumsfläche			an einer Wachstumsfläche	in der Keimplatte			an einer Wachstumsfläche	an einer Wachstumsfläche		in der Keimplatte	
Fahnen	klein	groß				klein	klein				

[1]) durch Mikro-Ramanspektroskopie als Beryll bestimmt; [2]) durch Mikro-Ramanspektroskopie als Chrysoberyll bestimmt; [3]) optisch identisch mit Chrysoberyll

Mikroskopische Eigenschaften

Strukturelle Merkmale

Keimplatten unterschiedlicher Dicke konnten mikroskopisch bei sechs Proben der acht untersuchten facettierten synthetischen Smaragde nachgewiesen werden (Tabelle 3). Bei einem Stein (Probe E) war, wie bei zweien der synthetischen Smaragdkristalle, eine Keimplatte aus farblosem Beryll vorhanden (Abb. 5). Die Flächen dieser Keimplatte waren, vergleichbar mit den Keimplatten der Rohkristalle (Abb. 6), geringfügig gegeneinander geneigt, da die Platten an verschiedenen Stellen unterschiedlich dick geschnitten waren. Die anderen Keimplatten der facettierten synthetischen Smaragde bestanden, wie bei dem Kristall H, aus synthetischem Smaragd. Bei einem der facettierten synthetischen Smaragde (Probe K) zeigte eine Seite der Keimplatte zwei gegeneinander geneigte Flächen (Abb. 7).

In allen synthetischen Smaragden mit Resten der Keimplatte wurde in Immersion eine deutliche Wachstumszonierung parallel zur Grenze Keimplatte/synthetischer Smaragd beobachtet. Diese Wachstumszonierung war in der Regel auch mit einer Farbzonierung verbunden (Abb. 5, 6, 8). Bei einem facettierten synthetischen Smaragd ohne Reste einer Keimplatte (Probe D) waren die einzelnen Wachstumsflächen jeweils zweigeteilt, wobei die beiden Teilflächen gegeneinander geneigt waren. In einigen Fällen zeigten die Wachstumsflächen eine stufige Mikrostruktur (Abb. 6), wie sie auch schon bei Hydrothermalsynthesen anderer Hersteller bekannt geworden ist.

Einige der Proben zeigten unregelmäßig verlaufende Subkorngrenzen zwischen Subindividuen (Abb. 9), welche gelegentlich auch wellenartig oder winkelig ausgebildet waren. Dieses strukturelle Merkmal ist ebenfalls als typisch für im Hydrothermalverfahren gezüchtete synthetische Smaragde anzusehen. Es ist bemerkenswert, daß diese Wachstumszonierung bei den Proben E und F jedoch mikroskopisch nicht zu beobachten war. Bei diesen Steinen war die Keimplatte um mehr als 35° gegen die c-Achse geneigt. Ein ähnliches Fehlen von Subkorngrenzen wurde erst kürzlich bei Steinen eines neuen Typs von in Rußland gezüchteten synthetischen Smaragden beschrieben, bei denen die Keimplatten mit einer Neigung von etwa 45° gegen die c-Achse geschnitten worden waren (im Gegensatz zu der in Rußland normalerweise verwendeten Schnittlage der Keimplatten gegen die c-Achse von etwa 33°).

An die Keimplatte oder an Wachstumsflächen gebundene Einschlüsse

In den synthetischen Smaragden aus China wurden mikroskopisch drei verschiedene Arten länglicher Wachstumsröhren beobachtet, welche entweder an die Grenze Keimplatte/synthetischer Smaragd oder an Wachstumsflächen parallel zu dieser Grenze gebunden sind. Bei zwei Typen dieser charakteristischen Einschlüsse handelt es sich um spitz zulaufende Wachstumsröhren, welche parallel zur c-Achse der Wirtskristalle orientiert sind. Ein dritter Typ von Einschlüssen bildet nadelige Hohlräume, die nahezu senkrecht zu Wachstumsflächen angeordnet sind. Eine schematische Übersicht der verschiedenen Ausbildungsformen dieser drei orientiert angeordneten Einschlußtypen ist in Abb. 10 zusammengestellt. Alle drei Typen länglicher Wachstumsröhren sind entweder mit einer Flüssigkeit gefüllt oder sind als Zweiphaseneinschlüsse, bestehend aus einer Flüssigkeit und einer Gasblase, zu beschreiben.

Beim ersten Typ dieser Einschlüsse handelt es sich um einzelne, spitz zulaufende Wachstumsröhren parallel zur c-Achse, wobei das breite Ende der Röhren in direktem Kontakt zu einem kleinen Kriställchen an der Oberfläche der Keimplatte steht (Abb. 10A, 11a, b). Das spitz zulaufende Ende der Röhren zeigt in die Wachstumsrichtung. Eine solche Orientierung spitz zulaufender Wachstumsröhren ist bei Hydrothermalsynthesen anderer Hersteller bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Die kleinen, doppelbrechenden Kriställchen weisen eine Lichtbrechung auf, welche mit der des Beryllwirtskristalls näherungsweise übereinstimmt, so daß diese kristallinen Einschlüsse ohne gekreuzte Polarisatoren nicht immer sicher erkannt werden können.

Der zweite Einschlußtyp zeigt eine Schar parallel angeordneter, spitz zulaufender Wachstumsröhren. Die breite Seite dieser Röhren steht im Kontakt mit der Grenzfläche Keimplatte/synthetischer Smaragd oder liegt nahe dieser Grenzfläche (Abb. 10, 12). An der Oberfläche der Keimplatte ist eine Vielzahl kleiner, doppelbrechender Kristalle angeordnet, deren Brechungszahl deutlich über derjenigen der Wirtskristalle liegt (Abb. 13a, b). Einige der doppelbrechenden Einschlüsse stehen in direktem Kontakt mit dem breiten Ende einer spitz zulaufenden Wachstumsröhre, bei anderen ist eine solche Wachstumsröhre im direkten Kontakt nicht vorhanden. Ein Teil der Wachstumsröhren befindet sich im direkten Kontakt mit der Oberfläche der Keimplatte oder mit einem Kristall an der Keimplatte, wogegen ein anderer Teil der Wachstumsröhren mit seinem breiten Ende ohne einen direkten Kontakt in geringem Abstand zur Oberfläche der Keimplatte angeordnet ist (Abb. 10, 14).

Die nadeligen Wachstumsröhren, welche einen dritten Typ charakteristischer Einschlüsse bilden, sind nahezu senkrecht zur Keimplatte orientiert (Abb. 10 C, D, 14). Eine exakte Winkelmessung zwischen den Keimplatten und diesen nadeligen Einschlüssen ergab Werte zwischen 80 und 85° bei den einzelnen Proben; diese länglichen Hohlräume sind somit deutlich gegen die c-Achse geneigt. Ein Ende einer solchen

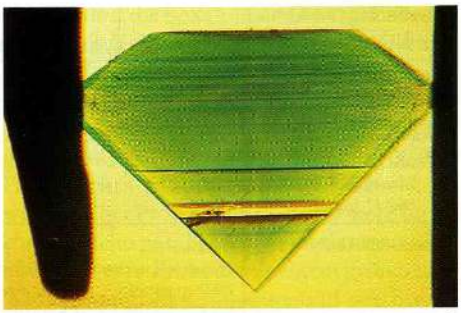


Abb. 5: Facettierter synthetischer Smaragd mit farbloser Keimplatte aus natürlichem Beryll (Probe E); die Tafel des Steins ist nahezu parallel zur Keimplatte orientiert, eine deutliche Wachstums- und Farbzonierung verläuft parallel zur Grenze Keimplatte/synthetischer Smaragd. – Immersion, 35 ×

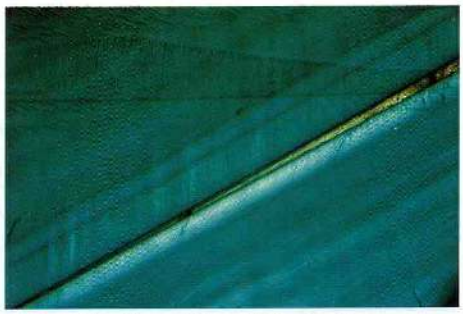


Abb. 6: Farblose Keimplatte in einem synthetischen Smaragdkristall (Probe B); die Dicke der Keimplatte ist variabel, d. h. die Oberflächen der Keimplatte verlaufen nicht exakt parallel; Wachstumsebenen mit Farbzonierungen und stufiger Mikrostruktur verlaufen parallel zur Keimplatte. – Immersion, 50 ×

Wachstumsröhre steht immer im direkten Kontakt zur Oberfläche einer Keimplatte oder zu einer Wachstumsfläche mit Orientierung parallel zur Keimplatte. In den Proben C, D und I wurden keinerlei Kristalleinschlüsse an solchen Wachstumsflächen beobachtet (Abb. 8, 10 D). In zwei synthetischen Smaragden (Proben F und J) lagen die nadeligen Einschlüsse innerhalb der synthetischen Keimplatte, wobei spitz zulaufende Wachstumsröhren und kristalline Einschlüsse in der synthetischen Smaragdsubstanz auf der anderen Seite der Grenze Keimplatte/synthetischer Smaragd im Kontakt zur Oberfläche der Keimplatte beobachtet wurden (Abb. 10 C, 14).

Flüssigkeitsfahnen

Mit Ausnahme der drei bereits beschriebenen Einschlußtypen waren die synthetischen Smaragde aus China in der Regel relativ einschlußarm. Nur gelegentlich wurden kleine Fahnen von Flüssigkeitseinschlüssen beobachtet, wie sie auch von anderen, im Hydrothermalverfahren gezüchteten, synthetischen Smaragden allgemein bekannt sind. ➤

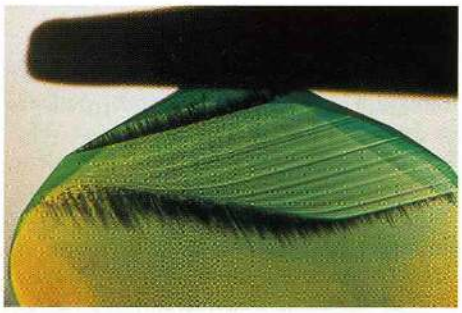


Abb. 7: Keimplatte aus synthetischem Smaragd in Probe K; eine Seite der Keimplatte besteht aus zwei gegeneinander geneigten Flächen, Wachstumszonierungen in der Keimplatte verlaufen parallel zu diesen Flächen; auf beiden Seiten der Keimplatte sind zahlreiche spitz zulaufende Wachstumsröhren mit einer Orientierung parallel zur c-Achse vorhanden. – Immersion, 40 ×

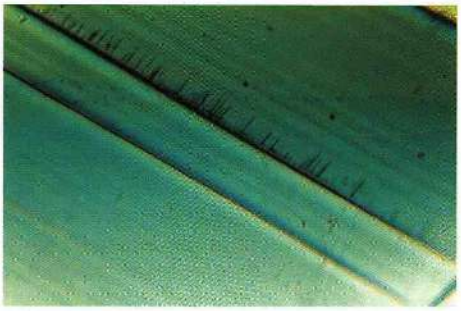


Abb. 8: Wachstumsebenen mit Farbzonierung parallel zur Keimplatte (oben rechts) in Probe C; nadelige Wachstumsröhren sind nahezu senkrecht zu einer dominanten Wachstumsfläche orientiert. – Immersion, 60 ×

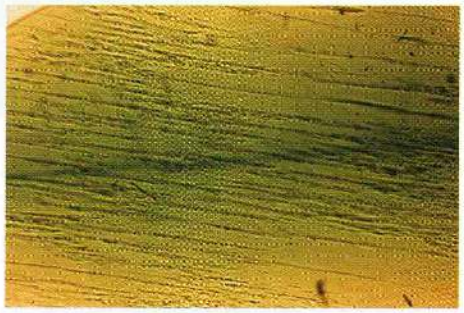


Abb. 9: Unregelmäßig verlaufende Subkorngrenzen zwischen Subindividuen als charakteristisches Wachstumsmerkmal von im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragden aus China. – Immersion, 60 ×

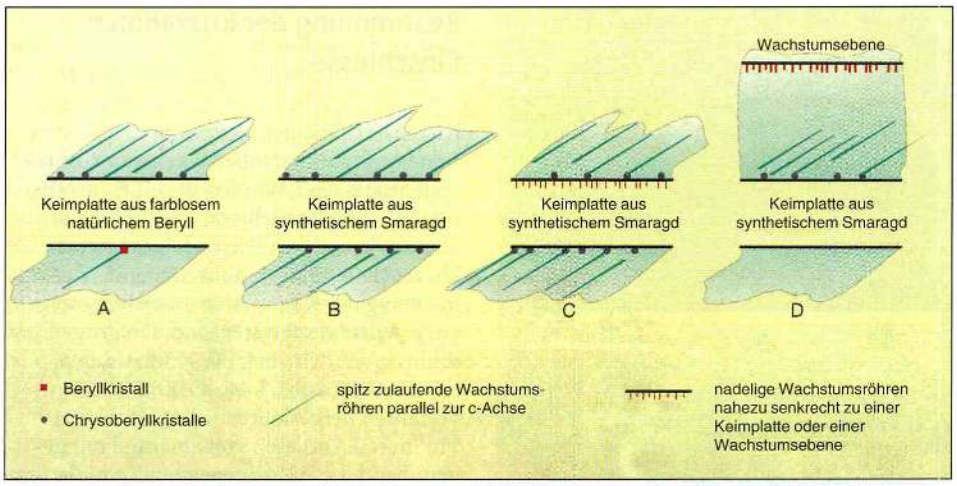
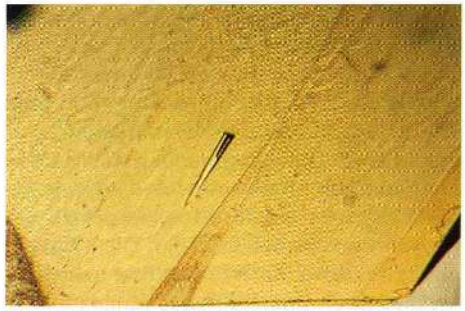


Abb. 10: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen charakteristischer Wachstumsröhren in chinesischen synthetischen Smaragden:
(A) farblose Keimplatte aus natürlichem Beryll; in direktem Kontakt zur Oberfläche der Keimplatte ist ein einzelner Beryllkristall und zahlreiche Chrysoberyllkristalle zu sehen, spitz zulaufende Wachstumsröhren sind parallel zur c-Achse des Wirtskristalls orientiert;
(B) Keimplatte aus synthetischem Smaragd mit zahlreichen Chrysoberyllkristallen und spitz zulaufenden Wachstumsröhren auf beiden Seiten;
(C) Keimplatte aus synthetischem Smaragd mit nadeligen Wachstumsröhren nahezu senkrecht zur Grenze Keimplatte/synthetischer Smaragd; zahlreiche Chrysoberyllkristalle und spitz zulaufende Wachstumsröhren sind auf beiden Seiten der Keimplatte zu sehen;
(D) Keimplatte aus synthetischem Smaragd mit zahlreichen Chrysoberyllkristallen und spitz zulaufenden Wachstumsröhren; nadelige Wachstumsröhren sind nahezu senkrecht zu einer Wachstumsebene orientiert, an der sie in einer bestimmten Entfernung zur Keimplatte enden.



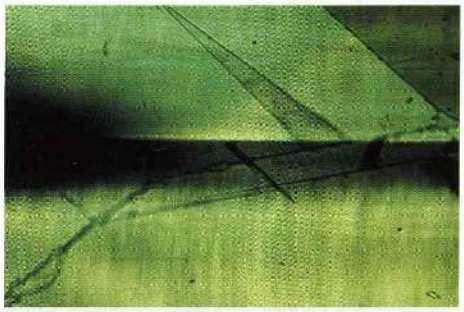


Abb. 11a, b: (a) Einzelne spitz zulaufende Wachstumsröhre mit zweiphasiger Füllung (flüssig/gasförmig). – Immersion, 80 ×.
(b) Dieselbe Wachstumsröhre bei unterschiedlicher Blickrichtung; am breiten Ende der Wachstumsröhre sitzt ein kleiner Beryllkristall, der in direktem Kontakt zur Keimplatte steht. – Immersion, 80 ×

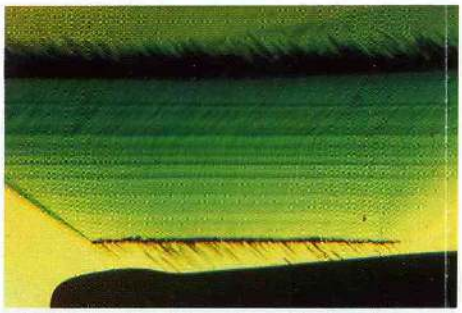


Abb. 12: Zahlreiche spitz zulaufende Wachstumsröhren auf beiden Seiten einer Keimplatte aus synthetischem Smaragd; die Wachstumsebenen beginnen entweder direkt an der Keimplatte oder an einem der zahlreichen kleinen Chrysoberyllkristalle an der Keimplatte oder in geringem Abstand zur Keimplatte; in der Keimplatte selbst ist eine deutliche Wachstums- und Farbzonierung zu sehen. – Immersion, 80 ×

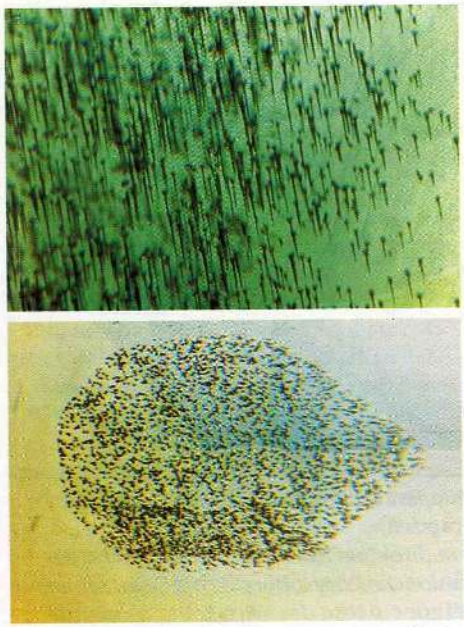


Abb. 13a, b: (a) zahlreiche Chrysoberyllkristalle sind an den breiten Enden spitz zulaufender Wachstumsröhren in direktem Kontakt zur Oberfläche einer Keimplatte aus synthetischem Smaragd angeordnet. – Immersion, 50 ×. (b) In Blickrichtung parallel zur c-Achse, d. h. parallel zur Längsachse der Wachstumsröhren, sind nur noch die Kriställchen an der Keimplatte sichtbar, die Umrisse der Keimplatte werden von den Facetten des geschliffenen Steins gebildet. – Immersion, 40 ×

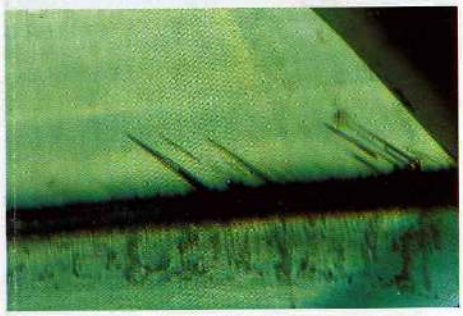


Abb. 14: In der Keimplatte aus synthetischem Smaragd (unten) sind nadelige Wachstumsröhren nahezu senkrecht zur Oberfläche der Keimplatte angeordnet; im synthetischen Smaragd der zweiten Wachstumsgeneration (oben), d. h. auf der anderen Seite der Oberfläche der Keimplatte, sind kleine Chrysoberyllkristalle zu sehen; spitz zulaufende Wachstumsröhren stehen entweder im Kontakt zur Oberfläche der Keimplatte oder zu den Chrysoberyllen an der Keimplatte, weitere Wachstumsröhren beginnen in geringem Abstand zur Keimplatte. – Immersion, # Pol., 80 ×

Bestimmung der kristallinen Einschlüsse

Kleine Kriställchen, welche an den breiten Enden spitz zulaufender Wachstumsröhren angeordnet sind, wurden bei im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragden schon mehrfach beschrieben. Dieser Einschlußtyp steht häufig im Zusammenhang mit Keimplatten, welche geneigt zur c-Achse geschnitten sind. Derartige Einschlüsse werden auch bei synthetischen Smaragden beobachtet, die im Flußmittelverfahren hergestellt wurden, doch sind Flußmittelsynthesen von Smaragd mit gegenüber der c-Achse geneigten Keimplatten – im Gegensatz zu Hydrothermalsynthesen – eine große Seltenheit und bei kommerziell gezüchteten Smaragdsynthesen nicht anzutreffen. Lediglich von den in den 20er Jahren von Nacken mit unregelmäßigen Beryllkernen im Flußmittelverfahren gezüchteten synthetischen Smaragden sind kleinere Steine als große Seltenheit in Sammlungen anzutreffen, wobei als kennzeichnendes Merkmal dieser Synthese spitz zulaufende Wachstumsröhren mit Kristallen an ihren Enden zu beobachten sind. Diese kleinen Kriställchen stehen im Kontakt zu den Beryllkernen.

Die Kriställchen an den breiten Enden spitz zulaufender Wachstumsröhren von im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragden wurden in der edelsteinkundlichen Literatur aufgrund ihrer Morphologie und ihrer Lichtbrechung (höher als Beryll) in der Regel als Phenakit, Be_2SiO_4, beschrieben. Diese Bestimmung wurde bislang jedoch nur für synthetische Smaragde von Linde mittels Mikro-Ramanspektroskopie experimentell bestätigt. Die Untersuchung der kristallinen Einschlüsse in den synthetischen Smaragden aus China mit derselben Methode ergab jedoch andere Ergebnisse.

Die Analyse der doppelbrechenden Kriställchen an den Enden einzelner Wachstumsröhren mittels Mikro-Ramanspektroskopie ergab bei den Proben B und E lediglich Ramanlinien von Beryll. Bei diesen

Abb. 15: Die zahlreichen kleinen, doppelbrechenden Kriställchen an den breiten Enden spitz zulaufender Wachstumsröhren wurden durch Mikro-Ramanspektroskopie als Chrysoberylle bestimmt. – Renishaw Raman-Mikroskop, 200 ×

Einschlüssen handelt es sich somit um Beryllkriställchen, deren Orientierung von derjenigen der Wirtskristalle abweicht. Die Ramanspektren der zahlreichen Kriställchen an den Enden von Wachstumsröhren (Abb. 15) ergaben dagegen Linien, die weder dem Rahmenspektrum von Beryll noch dem von Phenakit zuzuordnen waren. Diese Linien stimmten jedoch gut mit denjenigen von Chrysoberyll, $BeAl_2O_4$, überein (Abb. 16).

Eine vergleichende Untersuchung kristalliner Einschlüsse an den breiten Enden von Wachstumsröhren durch Mikro-Ramanspektroskopie ergab bei im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragden anderer Hersteller folgende Ergebnisse: Phenakitkriställchen konnten in mehreren synthetischen Smaragden von Linde und in den beiden gängigen, von Lechleitner hergestellten Smaragdsynthesen (Smaragdüberzüge auf natürlichen Beryllkernen und Vollsynthesen) mehrfach nachgewiesen werden. Ferner ergab die Untersuchung einer beim Hersteller der „Biron"-Synthese in Australien ausgewählten Keimplatte (die normalerweise bei geschliffenen Steinen des Handels vollständig entfernt wird) den experimentellen Nachweis von Chrysoberyll in einer weiteren Synthese. In zwei geschliffenen synthetischen Bironsmaragden konnten einzelne Beryllkriställchen an den breiten Enden von Wachstumsröhren bestimmt werden, welche bei diesen beiden Steinen jedoch nicht im Kontakt zu einer Keimplatte standen. Phenakit konnte in synthetischen Bironsmaragden bislang experimentell nicht nachgewiesen werden. Bei Steinen dieser Synthese ist jedoch gelegentlich noch ein weiterer Einschlußtyp an den Enden von Wachstumsröhren zu beobachten, wobei es sich nach den Angaben des Herstellers um Goldpartikelchen handelt, welche von der Auskleidung der Autoklaven stammen.

Chemische Daten

Qualitative und quantitative chemische Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) zeigen in allen Steinen aus China deutliche Gehalte an Chrom (als farbgebendem Spurenelement) und Chlor. Vanadium wurde lediglich in einer Probe nachgewiesen (Kristall B), Eisengehalte wurden nicht gefunden.

Mikrosondenanalysen bestätigen diese chemischen Daten. Alkalien, Magnesium und Eisen lagen im Bereich der instrumentellen Nachweisgrenze, deutliche Chromgehalte zwischen 0,27 und 1,07 Gew.-% Cr_2O_3 und Chlorgehalte zwischen 0,65 und 0,71 Gew.-% Cl waren bei allen Proben vorhanden. Spuren von Fluor im Bereich von 0,03 bis 0,04 Gew.-% F wurden ebenfalls bei allen Proben nachgewiesen.

Mikrosondentraversen zu je 100 Punktanalysen über die Tafeln der fünf geschliffenen Steine ergaben, daß Chrom als einziges Spurenelement eine gewisse Variationsbreite

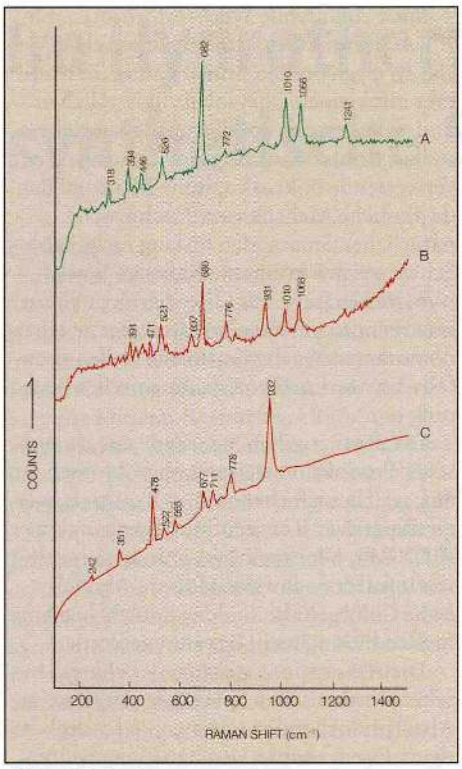


Abb. 16: Das Ramanspektrum eines der zahlreichen kleinen Kristalle an der Oberfläche der Keimplatte (B) in einem synthetischen Smaragd aus China zeigt die Linien von Chrysoberyll (siehe Vergleichsspektrum von Chrysoberyll, C) und des Beryll Wirtskristalls (siehe Vergleichsspektrum von Beryll, A).

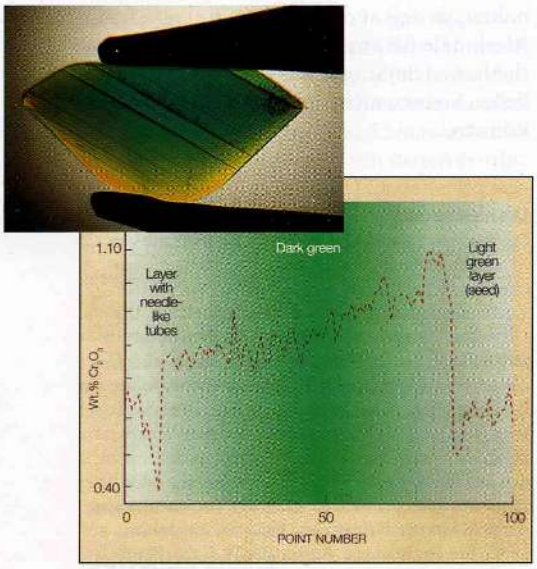


Abb. 17: Eine Mikrosondentraverse aus 100 Punktanalysen über die Tafel eines geschliffenen Steins zeigt die Variation des Chromgehalts in einem synthetischen Smaragd aus China. Die Mikroaufnahme des Steins zeigt, daß die Mikrosondentraverse an einer hellgrünen Keimplatte aus synthetischem Smaragd (rechts) beginnt; darauf folgt eine dunkelgrüne Zone mit deutlich höherem Chromgehalt, die von einer Wachstumsebene mit nadeligen Wachstumsröhren begrenzt wird. – Immersion, 25 ×

in den untersuchten synthetischen Smaragden zeigt. Dies wurde insbesondere bei solchen Steinen deutlich, bei denen die Tafel schräg zur Wachstumszonierung des Steins orientiert war und somit von mehreren Wachstumsebenen geschnitten wurde (Abb. 17). Bei geschliffenen Steinen mit einer Orientierung der Tafel parallel zur Wachstumszonierung (vgl. Abb. 5) war die Variationsbreite der Chromgehalte dagegen deutlich geringer. Naßchemische Analysen des zersägten und teilweise gepulverten Steins (Probe F) ergaben einen Wassergehalt von 0,86 Gew.-% und zeigten das Fehlen von Lithium.

Spektroskopische Merkmale

Sichtbarer und ultravioletter Spektralbereich

Die Absorptionsspektren aller Proben zeigten die bekannten Absorptionsbanden von Chrom in Beryll, Absorptionsbanden von zwei- oder dreiwertigem Eisen wurden nicht nachgewiesen.

Infrarotspektroskopie

Spektroskopische Untersuchungen im infraroten Spektralbereich werden seit Ende der 60er Jahre zur Unterscheidung natürlicher und synthetischer Smaragde verwendet. Mit modernen Fourier-Spektrometern ist es möglich, aussagekräftige Spektren auch von facettierten Steinen aufzunehmen.

Die stärksten Absorptionsbanden verschiedener Typen von Wassermolekülen, welche mit unterschiedlicher Orientierung sowie mit und ohne benachbarte Alkaliionen in die Kanäle der Beryllstruktur eingelagert sind, liegen im mittleren Infrarot im Bereich von 3 500 bis 4 000 cm^{-1}; schwächere Banden werden im nahen Infrarot im Bereich von 5 000 bis 5 500 cm^{-1} beobachtet (Abb. 18). Aufgrund der im Infrarotspektrum meßbaren Absorptionsbanden von Wassermolekülen lassen sich alkalifreie synthetische Smaragde (wie die hier untersuchten Steine aus China) und alkalihaltige natürliche Smaragde unterscheiden, doch ist für eine sichere Bestimmung meist eine polarisierte Messung erforderlich, die bei geschliffenen Steinen in Abhängigkeit von der Schlifforientierung nicht immer mit gutem Erfolg durchgeführt werden kann. Außerdem sind die Spektren alkalihaltiger synthetischer Smaragde (zu denen die beiden in Rußland kommerziell gezüchteten Typen synthetischer Smaragde gehören) und die Spektren natürlicher Smaragde mit geringen Alkaligehalten (z. B. von natürlichen Smaragden aus Kolumbien) nicht zu unterscheiden.

Aufgrund mehrerer Absorptionsbanden im Bereich von 2 500 bis 3 100 cm^{-1} im mittleren Infrarot lassen sich jedoch zumindest alle chlorhaltigen Hydrothermalsynthesen eindeutig als solche bestimmen. In dem genannten Bereich, in dem natürliche Smaragde keine starken Absorptionsbanden besitzen, zeigen alle chlorhaltigen Hydrothermalsynthesen (z. B. Linde, Biron, chinesische Smaragde) eine Gruppe von fünf diagnostischen Absorptionsbanden (Abb. 19). Für eine Untersuchung in dem genannten Spektralbereich sind polarisierte Messungen nicht notwendig, so daß sich aufgrund der charakteristischen Bandengruppe zwischen 2 500 und 3 100 cm^{-1} ein synthetischer Smaragd aus China leicht als Synthese bestimmen läßt. ➤

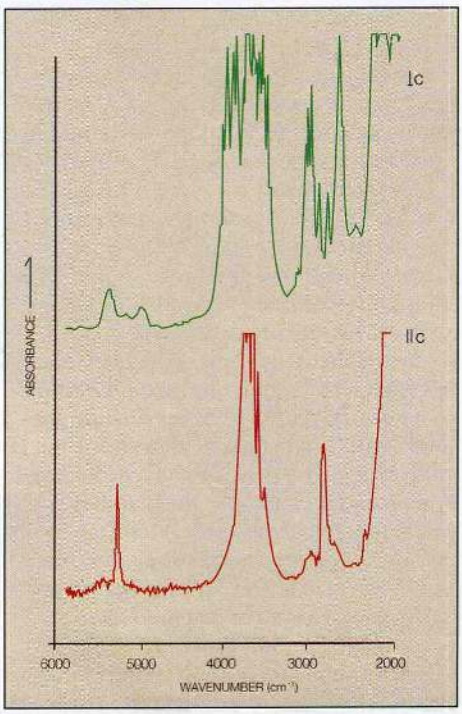


Abb. 18: Polarisierte Infrarotspektren eines facettierten synthetischen Smaragds aus China; die stärksten Absorptionsbanden von Wassermolekülen liegen im Bereich von 3 500 bis 4 000 cm^{-1}, schwächere Banden werden zwischen 5 000 und 5 500 cm^{-1} beobachtet; im Spektralbereich zwischen 2 500 und 3 100 cm^{-1} liegt eine Gruppe von fünf Absorptionsbanden, welche durch den Chlorgehalt des synthetischen Smaragds verursacht werden.

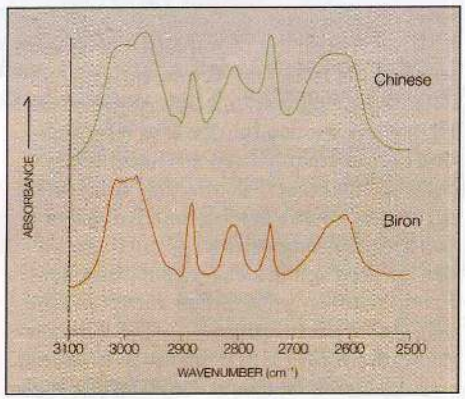


Abb. 19: Infrarotspektren von synthetischem Smaragd aus China und der in Australien gezüchteten „Biron"-Synthese im Bereich charakteristischer Chlor-Absorptionsbanden.

Diskussion

Wachstumsbedingungen der in China im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragde

Wie unsere Untersuchungen zeigen, gehören die in China im Hydrothermalverfahren gezüchteten synthetischen Smaragde zur Gruppe der alkalifreien, chlorhaltigen synthetischen Smaragde, welche außer den neuen Steinen aus China noch zwei weitere Produktgruppen umfaßt:

a) Linde und Regency, farbgebendes Spurenelement hauptsächlich Chrom, und
b) Biron, Pool und AGEE, farbgebende Spurenelemente Chrom und Vanadium.

Zur anderen Gruppe von im Hydrothermalverfahren hergestellten synthetischen Smaragden gehören alkalihaltige, chlorfreie Steine. Diese Gruppe umfaßt die beiden Typen von synthetischen Smaragden nach Lechleitner (Überzüge von natürlichen, farblosen Beryllkernen und Vollsynthesen) und die beiden Typen russischer Hydrothermalsynthesen, die eine unterschiedliche Orientierung der Keimplatten aufweisen.

Die synthetischen Smaragde aus China mit einer farblosen Keimplatte aus natürlichem Beryll wurden in einem einzigen Produktionsschritt hergestellt. Die Steine mit einer Keimplatte aus synthetischem Smaragd wurden dagegen in zwei aufeinanderfolgenden Syntheseschritten gezüchtet. Dabei wurde eine Keimplatte aus synthetischem Smaragd aus einem in einem ersten Schritt gezüchteten Stein geschnitten und dann für den zweiten Produktionsschritt verwendet. Ähnliche mehrstufige Herstellungsverfahren von Smaragden sind auch für die ersten Hydrothermalsynthesen, z. B. von Linde und Lechleitner, bekannt geworden.

Die Morphologie der chinesischen Rohsteine wird von der Orientierung der Keimplatte und deren Größenverhältnissen, insbesondere vom Verhältnis Länge zu Breite bestimmt (vgl. Tabelle 1). Die Proben A und H, welche 1994 und 1995 erworben wurden, zeigen noch Kristallflächen parallel zur Keimplatte. Diese mit Keimplatten im Winkel von 20° zur c-Achse gezüchteten synthetischen Smaragde stellen vermutlich eine ältere Produktionsvariante dar, wogegen alle anderen Proben mit Keimplatten hergestellt wurden, die zwischen 32 und 40° gegen die c-Achse geneigt waren. Nach Angaben des Herstellers werden für den ersten Produktionsschritt Keimplatten aus natürlichen Beryllen mit einer Orientierung von 30–35° gegen die c-Achse geschnitten. Aufgrund von Orientierungsschwierigkeiten, die an den zur Verfügung stehenden natürlichen Beryllkristallen gelegentlich auftreten können, sind nach Informationen aus China jedoch auch Keimplatten mit etwas größeren oder kleineren Neigungswinkeln zur c-Achse denkbar, was mit unseren Untersuchungsergebnissen übereinstimmt.

Es ist bemerkenswert, daß bei synthetischen Smaragden, die mit Keimplatten gezüchtet wurden, deren Neigungswinkel zur c-Achse größer als 35° war, keine unregelmäßig verlaufenden inneren Wachstumsmerkmale mehr festgestellt werden konnten. Diese Produkte ähneln somit in ihren inneren Wachstumsmerkmalen dem neuesten Synthesetyp aus Rußland. Dieser wird zur Vermeidung der mikroskopisch leicht zu beobachtenden diagnostischen Subkorngrenzen mit Keimplatten gezüchtet, die einen Neigungswinkel von etwa 45° zur c-Achse aufweisen. Diese synthetischen Smaragde werden im Handel als „optisch reine" synthetische Steine vertrieben.

Chrysoberyllkristalle waren bislang nicht als Einschlüsse in den handelsüblichen Beryllsynthesen bekannt. Der vom Hersteller angegebene Druck-Temperatur-Bereich liegt in dem in der Literatur angegebenen Stabilitätsbereich von Beryll und Chrysoberyll, so daß sich hieraus keine weiteren Details ableiten lassen.

Die chemischen Untersuchungen zeigen, daß das Probenmaterial zwei chemisch leicht unterschiedliche Typen von Steinen repräsentiert. Bei den meisten der untersuchten Smaragdsynthesen war lediglich Chrom als farbgebendes Spurenelement vorhanden, wogegen in einem Rohkristall (Probe B) darüber hinaus noch geringe Vanadiumgehalte nachweisbar waren. Dieser Stein könnte dem zweiten vom Hersteller genannten Typ (mit Chrom, Vanadium und Eisen) zuzuordnen sein, Eisengehalte konnten in diesem Stein jedoch nicht nachgewiesen werden.

Diagnostische Merkmale

Die meisten charakteristischen Merkmale der neuen Smaragdsynthese aus China, z. B. die Anwesenheit natürlicher oder synthetischer Keimplatten, die Orientierung der Keimplatten und inneren Wachstumsebenen, der diagnostische Chlorgehalt und die Abwesenheit von Alkalien, stimmen mit den Merkmalen einiger schon länger bekannter Smaragdsynthesen überein (z. B. Linde, Biron). Andere Merkmale wie z. B. Einschlüsse kleiner Chrysoberyllkristalle an der Oberfläche von Keimplatten sind erst jetzt bei synthetischen Smaragden von Biron bekannt geworden.

Die meisten der untersuchten Proben zeigen mikroskopische Merkmale von diagnostischem Wert, so z. B. natürliche oder synthetische Keimplatten, verbunden mit einer charakteristischen Wachstumszonierung parallel zur Oberfläche der Keimplatten. Die Orientierung der Keimplatten und/oder der Wachstumszonierung läßt sich im Immersionsmikroskop leicht bestimmen. Der Winkel zwischen Keimplatte und c-Achse ist von diagnostischer Bedeutung, da natürliche Smaragde keine Kristallflächen im Winkelbereich zwischen 20 und 40° gegen die c-Achse aufweisen. Eine unregelmäßige Wachstumsstruktur aus Subkorngrenzen zwischen Subindividuen wurde bei den synthetischen Smaragden aus China ebenfalls häufig beobachtet.

Spitz zulaufende Wachstumsröhren mit einer Orientierung parallel zur c-Achse, welche an ihren breiten Enden häufig im Kontakt mit kleinen Chrysoberyllkriställchen und, seltener, mit Beryllkriställchen stehen, stellen wohl das wichtigste diagnostisch zu verwertende mikroskopische Merkmal dar, da ähnliche Mehrphaseneinschlüsse in natürlichen Smaragden bislang nicht beobachtet werden konnten. Nadelige Wachstumsröhren mit einer Orientierung nahezu senkrecht zu einer Keimplatte oder zu einer dominanten Wachstumsfläche stellen ebenfalls ein Merkmal von diagnostischer Bedeutung dar.

Die synthetischen Smaragde aus chinesischer Produktion weisen hohe Chlorgehalte auf, welche sich chemisch, z. B. mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF), oder spektroskopisch im mittleren Infrarot nachweisen lassen. Ähnlich hohe Chlorgehalte sind bei natürlichen Smaragden bislang nicht bekannt geworden.

Die Absorptionsspektren der chinesischen synthetischen Smaragde zeigen keine Absorptionsbanden von zwei- oder dreiwertigem Eisen, ebenso konnten keine Spuren von Eisen mittels zerstörungsfreier chemischer Analysenmethoden nachgewiesen werden. Eisenfreie oder nahezu eisenfreie natürliche Smaragde sind jedoch ebenfalls bekannt, so daß diesem Merkmal keine diagnostische Bedeutung zukommt. Die Brechungszahlen und Dichten der synthetischen Smaragde aus China liegen im Wertebereich natürlicher Smaragde mit geringen Alkaligehalten, so daß auch diese gemmologischen Merkmale für eine Unterscheidung der synthetischen Smaragde aus China von natürlichen Steinen nicht verwendet werden können.

Danksagung

Die Autoren danken Mrs. Guo Tao, Peking, und Mrs. C. M. Ou-Yang, Hong Kong, China, für Informationen über den Hersteller und die in China angewendeten Züchtungsmethoden. Herrn B. Bruder, Freiburg, und Herrn Dr. T. Häger, Universität Mainz, danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung spektroskopischer Untersuchungen. Herr Dr. O. Medenbach, Ruhr-Universität Bochum, führte goniometrische Messungen an den Rohkristallen durch. Für vergleichende Untersuchungen an Hydrothermalsynthesen verschiedener Hersteller wurden uns dankenswerterweise Proben von folgenden Personen aus ihren privaten Sammlungen zur Verfügung gestellt: A. Birkner, Biron Corp., Balcatta, Australien; Dr. G. Brown, Brisbane, Australien; W. Galia, Bergisch Gladbach; Prof. E. Gübelin, Luzern, Schweiz; Prof. H. A. Hänni, SSEF, Basel, Schweiz; F.-J. Schupp, Pforzheim. Wir sind ferner Herrn Prof. E. Fritsch, Universität Nantes, Frankreich, für eine ausführliche Diskussion der Untersuchungsergebnisse zu Dank verpflichtet.

Anschriften der Verfasser

Dr. Karl Schmetzer, Marbacher Str. 22b, D-85238 Petershausen; Dr. Lore Kiefert, SSEF Schweizerisches Gemmologisches Institut, Falknerstr. 9, CH-4001 Basel, Schweiz; Dr. Heinz-Jürgen Bernhardt, Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum; Prof. Zhang Beili, National Gemstone Testing Center of China, 15 Yang Rou Hu Tong, Xi Si, Beijing 100034, Volksrepublik China.