

Beobachtungen an hitzebehandeltem Rubin mit künstlicher Rissheilung

Observations on heat-treated ruby with artificially healed fissures

H.A. HÄNNI, Basel

Zusammenfassung

Diese rückblickende Studie über die letzten zwanzig Jahre behandelt das Gebiet der hitzebehandelten Rubine bezüglich ihrem Gehalt an fremden glasartigen Füllungen in Spalten und nachträglich verheilten Rissen. Borax, Lithium-Tetraborat u.s.w. mit Beimischungen von Glas, Quarz, oder aufgelösten natürlichen Einschlussmineralien bilden eine Schmelze, welche sich beim Erhitzen über die Oberfläche der Rubine verteilt und in Öffnungen und Spalten gezogen wird. Der Flussmittel-Charakter solcher Schmelzen welche sich bei der Hitzebehandlung unwillkürlich bilden, ermöglichen eine Rekristallisation der vormaligen Risse im Kristall. Bei der Abkühlung entstehen kleine Volumen von (synthetischem) Rubin neu, sie stellen eine künstliche Rissverheilung dar. Das Flussmittel kann amorph und glasartig bleiben, doch oft werden auch Ausfällungen bzw. Devitrifikationsprodukte beobachtet. Die Ergebnisse der Hitzebehandlung mit Flussmittel sind nicht nur sog. Neo-Heilungsrisse, welche sehr den natürlichen Heilungsrissen gleichen, sondern auch Rückstände des Fluxmaterials, welches in winzigen Tropfen, Kanälen und flächig als dünne Filme vorliegt, oder gar Spalten und Vertiefungen der Oberfläche ausfüllt. Die unterschiedlichen Mengen solcher glasigen Rückstände in Rubinen verlangten eine Quantifizierung bzw. eine skalierte Qualitätsbezeichnung. Wenn in Edelsteinexpertisen solche Rück-

stände angesprochen werden, hat sich die Einteilung in drei Stufen bewährt (z.B. gering, mässig, deutlich).

Abstract

This retrospective study, based on samples analysed in the last twenty years, deals with heat treated rubies in respect of their content of foreign glassy fillings in fractures and subsequently healed fissures. Flux assisted heat treatment with borax, lithium tetraborate a.s.o. and additives of glass, quartz or melted natural inclusions may form a melt that spreads over the surface and is drawn in all fissures and cavities during heat treatment. The flux character of such melts produced during the treatment process enables a recrystallisation of former fissures. During cooling a small portion of (synthetic) ruby is formed that heals the former fissures. The flux may stay amorphous and glassy, but often precipitations of devitrification products are observed. The results of treatment under flux conditions are not only healing structures similar to natural „fingerprints“, but also residual portions of the flux material (commonly called „glass“) which is kept in fine droplets, channels, or thin films, up to surface reaching larger cavities. The different amounts of foreign residues in a ruby lead to the request of a quality scale. When residues are addressed in test reports, a scale with three levels has been widely accepted (e.g. minor, moderate, significant/prominent).

Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist es, die eigenen Beobachtungen an erhitzten Rubinen mit glasartigen Füllungen in frischen Heilungsrissen darzustellen. Dabei wird ein Zeitraum von etwa zwanzig Jahren überblickt, und unsere Befunde werden mit denen anderer Autoren in Beziehung gebracht. Anlass zu der vorliegenden Darstellung ist die Beobachtung einer immer kulanter werdenden Benennung der Behandlungsergebnisse und der Akzeptanz der Fremdsubstanzen, d.h. im Besonderen der Anwesenheit anorganischer Rissfüllungen. Wenn früher von „glasartigen Füllungen“ gesprochen wurde, so liest man heute in Publikationen oder gemmologischen Untersuchungsberichten eher von „Rückständen“. Dabei wird angedeutet dass die fremden Substanzen als unvermeidliche Nebenerscheinungen der längst akzeptierten Hitzebehandlung entstehen. Eine ähnliche Entwicklung wird im amerikanischen Raum beobachtet wenn es um die Benennung von Behandlung von Edelsteinen geht. Wenn ursprünglich das Wort „treatment“ die Behandlung treffend bezeichnete, wurde die Härte des Ausdrucks für die immer gleiche Behandlung vermindert zu „enhancement“ oder nur noch „processing“. Entscheidend bei der Anwesenheit der Fremdsubstanz scheint uns nicht die Menge davon, sondern die Wirkung, welche die beigefügten Chemikalien während der Erhitzung erzielen.

Frühere Arbeiten

Zahlreiche Autoren haben das Thema der Hitzebehandlung von Rubin schon behandelt, von diesen möchte ich insbesondere erwähnen: EMMETT & DOUTHIT (1993); EMMETT (1999); HÄNNI (1982, 1986a,b, 1989, 1992, 1993); HUGHES (1984, 1997); KANE (1984); SCARRATT et al. (1984); SSEF (1998); THEMELIS (1992, 2000); SHIDA

(1999); JOHNSON & McCLURE (2000). In klarer Weise sind in „SSEF Standards & Applications“ (1998) p. 52 die Rissveränderungen bei einer Erhitzung schematisch dargestellt sowie Ausdrücke für eine quantitative Bezeichnung angegeben. Kürzlich hat auch das gemmologische Labor Gubelin eine eigene Bezeichnungsskala veröffentlicht (GÜBELIN, 2001; HOLEWA, 2001). Die genaue Glaszusammensetzung für die Rissbehandlung ist normalerweise unveröffentlicht, es gibt jedoch schon ein Patent, welches Substanzen und Temperaturen offenlegt (Europäisches Patentamt, 2001, pers. Mitt. K. Schmetzer). In zahlreichen Versammlungen von CIBJO, ICA, Berufsverbandsanlässen und gemmologischen Versammlungen wurde das Thema der glasartigen Fremdsubstanzen in Rubinen während der letzten zehn Jahre immer wieder erörtert. Erfahrungen aus unzähligen Diskussionen bei solchen Anlässen sind hier mitverwertet. Eine Darstellung der Bezeichnungsproblematik aus der Sicht eines Steinhändlers hat kürzlich LEVY (2001) publiziert.

Das Probenmaterial

Die meisten der Beobachtungen, welche zu dieser Publikation führten sind an Rubinen gemacht worden, welche zur Untersuchung im Hinblick auf eine Expertise in das Labor des Schweizerischen gemmologischen Instituts SSEF gelangten. Mit wenigen Ausnahmen verweilten die geschliffenen und gelegentlich sogar gefassten Steine nur kurze Zeit im Labor. An einem facettierten Rubin (Abb. 1) wurde eine exemplarische Untersuchung als Untersuchungsbericht zum Nachweis der Fremdsubstanz ausgearbeitet. Eigene Erhitzungsversuche konnte der Autor nicht vornehmen. Allerdings erhielten wir Muster erhitzter Rubine aus Burma (Mogok und Mong Hsu) mit Temperatur-



Abb. 1 / Fig. 1



Abb. 2 / Fig. 2

Abb. 1 Hitzebehandelter Rubin von 3.1 ct mit einem grossen, künstlich verheilten Riss, auf dessen Fläche in Röhren und Tropfen glasartige Flussmittelreste eingeschlossen sind (ca. x10, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Fig. 1 Heat treated ruby of 3.1 ct with an important artificially healed fissure on whose surface residual glassy flux portions are kept in a network of channels (magnified approx. 10x, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Abb. 2 Die Notwendigkeit einer Hitzebehandlung wird deutlich beim Betrachten dieser unerhitzten Rubin-Rohsteine von zwei neuen Fundorten in Madagaskar (links Vatomandry, rechts Andilamena). In diesem ursprünglichen Zustand können manche Steine kaum als Rubine angesprochen werden (Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Fig. 2 The necessity for a heat treatment gets evident when these natural stones from two new deposits in Madagascar (left Vatomandry, right Andilamena) are considered. In unheated state these stones are rather called purple sapphire than ruby (Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

angaben von thailändischen Kollegen welche professionell erhitzen.

Die Erhitzer von Rubinen sind meistens zurückhaltend in der Mitteilung von Rezepten der Behandlung, was im Hinblick auf die kommerzielle Bedeutung verständlich ist. So blieb es eine Detektivarbeit, aus den publizierten Berichten, Gerüchten und Proben die wahrscheinlichsten Szenarien der Behandlungen abzuleiten und mit den eigenen Beobachtungen und den Literaturangaben in Einklang zu bringen. Gute Kontakte zu Kollegen in Thailand haben dem Autor allerdings oft geholfen (pers. Mitt. Kenneth Siu, Bangkok, und Anuphab Chinudompong, Chantaburi).

Ziele der Hitzebehandlung

Die Behandlung von Rubin kann mit drei Hauptzielen dargestellt werden, welche in aufsteigenden Temperaturintervallen ablaufen. Als grobe Richtlinien können fol-

gende Angabe gelten (THEMELIS, 1992):

- 1) Bei Temperaturen bis 1200°C kann die *Farbe verändert* werden. Entsprechend dem Ausgangsmaterial wird eine oxidierende oder reduzierende Atmosphäre verlangt.
- 2) Zwischen 1200°C und 1800°C können Rutilnadeln aufgelöst werden, was die *Transparenz verbessert*.
- 3) In Anwesenheit von Schmelzen welche den Charakter von Flussmittel besitzen, werden ab 1200°C *Risse künstlich ausgeheilt*, brüchige Steine werden dadurch mechanisch verfestigt.

1) Eine reine Hitzebehandlung bis 1200°C kann bräunliche Rubine bis zu einem gewissen Mass in ein reineres Rot überführen, wenn sie reduzierend gebrannt werden. In oxidierender Atmosphäre werden Rubine mit einem Ton ins Violette reiner Rot. Dabei wird der „Saphiranteil“ der Farbe redu-



Abb. 3 / Fig. 3



Abb. 4 / Fig. 4

Abb. 3 Ein erhitzter Rubin aus Mogok, Burma, dessen Seide aufgelöst wurde, um eine höhere Transparenz des Steines zu erreichen. Feine gepunktete Linien bleiben zurück und zeigen die Lage der früheren Rutilnadeln an (ca. x30, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Fig. 3 A heated ruby from Mogok, Burma, where the rutile silk has been dissolved in order to render the stone more transparent. Dotted lines indicate the former presence of rutile needles (magnified approx. 30x, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Abb. 4 Hitzebehandelter Rubin aus Thailand mit künstlich verheiltem Riss, auf dessen Fläche Rückstände des Flussmittels in Netzstrukturen und Tropfen zurückgeblieben sind (ca. x30, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Fig. 4 Heat treated Thai ruby with artificially healed fissure on whose surface residual glassy flux portions are kept in a network of channels (magnified approx. 30x, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF)

ziert bzw. gelöscht, was mit Reduktion bzw. Oxidation von Eisen erklärt wird (NASSAU, 1981; THEMELIS, 1992; HUGHES, 1997). Manche Korunde werden erst durch das Löschen der blauen Farbkomponente zu wirklichen Rubinen (Abb. 2)

2) Im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1600°C werden die meisten Einschlüsse in ihrem Aussehen verändert, umgewandelt oder aufgelöst. Insbesondere die Auflösung von trübender „Seide“ (Aggregate von Rutilnadeln) ist erwünscht um die Durchsichtigkeit der Steine zu erhöhen. Bei genügend rascher Abkühlung am Ende der Behandlung kann sich die Seide nicht wieder neu bilden (Abb. 3).

3) Die Erhitzung mit fremden Substanzen erniedrigt den Schmelzpunkt von Korund, d.h. Bereiche des Korundes welche mit der Fremdschubstanz in Berührung kommen, können leicht umkristallisieren (Abb. 4). Davon sind auch Risse und Kerben betroffen. Vormalig rissige Steine werden mecha-

nisch fester und können als Ganzes geschliffen werden. Gelegentlich trifft man auch Steine mit glasigen Rissfüllungen, welche keine Erhitzungsmerkmale erkennen lassen. Hier liegt der Schmelzpunkt der Rissfüllungen unter dem Schmelzpunkt von Rutil, nach THEMELIS (1992) z.B. für Oxychlorid-Bleiglas unter 600°C.

Hitzebehandlung mit fremden Substanzen

Durch eine Hitzebehandlung mit Zusatzstoffen können Risse im Stein ausgeheilt werden und ähneln dann Rubinen mit natürlichen „Schleiern“ bzw. Heilungsrissen. Als Zusatzstoffe wurden hauptsächlich Borax, Kryolith, Quarz, Ammonium-Silizium-Fluorid und Glas erwähnt. Tatsächlich werden in der analytischen Chemie seit langem Borate und Fluoride verwendet, um in Schmelzaufschlüssen Mineralien aufzulösen und der klassischen nasschemischen Analyse zugänglich zu machen. Die beim



Abb. 5 Künstlich verheiltes Riss mit einem inneren Bereich, wo die Heilung nur in Form von Korundrippen erfolgen konnte. In den Zellen zwischen den Rippen erkennt man eine zentrale Kontraktionsblase und davon ausstrahlend Büschel von Devitrifikationskristallen, sowie einen Rest des glasartigen Flussmittels, welches die Lücken füllt (ca. x50, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Fig. 5 Artificially healed fissure with an inner area where the healing produced corundum lamellae only. In the enclosed cells a central contraction bubble is visible from which devitrification product fibres radiate, and a small portion of glassy residue is filling the gaps (magnified approx. 50x, Photo: H.A. HÄNNI, SSEF).

Erhitzen der Korunde verwendeten Bor-, Fluor- und andere Verbindungen wurden lange als notwendige Schutzschmelzen beschrieben, welche den Stein beim raschen Aufheizen bzw. Abkühlen vor Spannungsrissen schützen sollten. Neuere Arbeiten (EMMETT, 1998; THEMELIS, 2000) sehen in der Anwendung dieser Schmelzen bzw. Flussmittel allein einen Katalysator mit dem Vorteil des Ausheilens von Rissen. Daher stellen Glasrückstände meistens wohl kein blosses Nebenprodukt der reinen Erhitzung dar. Der Hauptgrund ihrer Anwendung liegt im Erzielen der künstlichen Rissausheilung. Im Folgenden werden die Ausdrücke „Schmelze“, „Flussmittel“, „glasartige Rückstände“ und „Glas“ fast als Synonyme gebraucht. Entscheidend für die getroffene Wortwahl ist der jeweils im Vor-

dergrund stehende Charakter der Schmelze. Die eingesetzten Substanzen besitzen den Charakter eines Flussmittels und bilden beim Erhitzen eine einheitliche Schmelze bevor sich das Gemisch abkühlt und sich dabei teilweise entmischt. Am Ende des Prozesses liegt die vormalige Schmelzpunkt-erniedrigende Substanz meistens als amorphe Füllung in Resttröpfchen auf den Neo-Heilungsrissen vor. Gelegentlich entmischt sie sich auch und enthält kristallisierte Anteile bzw. Devitrifikationsprodukte (Abb. 5).

Wenn Glas oder glasartige Reste an der Oberfläche geschliffener Rubine angetroffen werden, so sind diese leicht am unterschiedlichen Glanz zu erkennen. In besonders deutlichen Fällen sind ehemalige Glas-Seen gefüllt. Mit Flusssäure kann Glas an der Oberfläche in wenigen Sekunden weggelöst werden, der Korund wird davon nicht angegriffen. In manchen Fällen kann die Korundoberfläche unter dem Glas betrachtet werden und zeigt dann oft eine stufige, neu kristallisierte Struktur (Abb. 6). Dies belegt, dass unter dem Einfluss der Schmelze die ehemalige Oberfläche korrodieren oder rekristallisieren kann. Die ehemals muscheligen Bruchflächen sind jetzt gröber kristallographisch strukturiert. Auch im Innern der Steine, kann man folgern, werden entlang von früheren Bruchflächen durch Rekristallisation frische Ebenen und Kanten gebaut. Diese Vorstellung wird durch Raster-Elektronen-mikroskopische Aufnahmen belegt (siehe Abb. 9).

Es ist wichtig, die Bedeutung der künstlichen Rissausheilung zu erkennen. Während früher Rohsteine vor dem Erhitzen getrimmt und auf ihren heilen Kern reduziert wurden, werden nun brüchige Steine belassen und als Ganzes erhitzt. Dies ergibt generell mehr grosse Steine, aber auch mehr

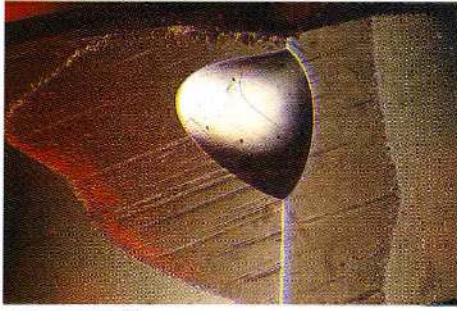


Abb. 6a / Fig. 6a



Abb. 6b / Fig. 6b

Abb. 6 Bereich eines Rubins, der unterhalb der Rundiste eines mit Glas ausgefüllten flachen Ausbruch besitzt (a). Nach einem kurzen Bad in Flußsäure (HF) hatte sich das Glas aufgelöst, und eine stufige, rekristallisierte Oberfläche kam zum Vorschein (b) (ca. x15, Photo: H.A. HANNI, SSEF).

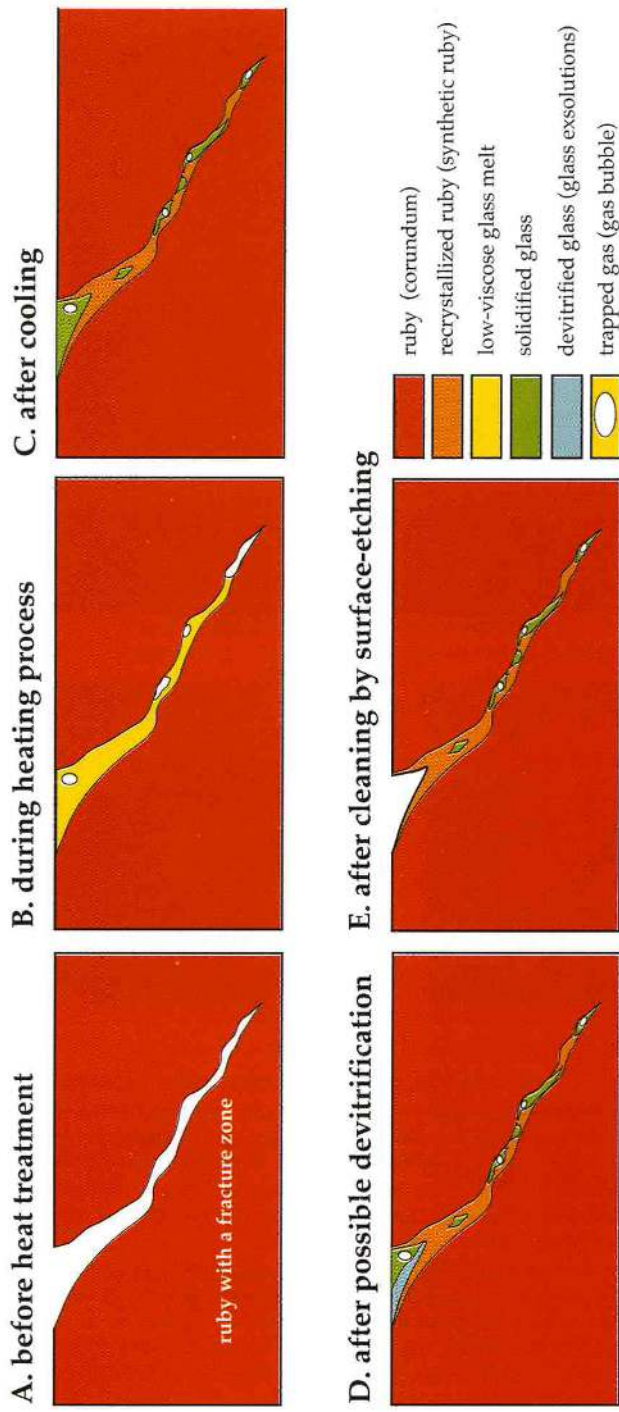
Fig. 6 A shallow chip filled with glass below the girdle of a heated Thai ruby (a). After a quick immersion in hydrofluoric acid (HF) the glass was dissolved and a stepped, recrystallized surface became visible (b) (magnified approx. 50x, Photo: H.A. HANNI, SSEF).

Steine mit glasartigen Rückständen im Innern. Wenn die Fremdstoffe aufgeschmolzen und dünnflüssig sind, breiten sie sich auf der Steinoberfläche aus und werden durch Kapillarkräfte in Risse und Spalten hineingezogen. Alle Öffnungen saugen die Schmelze auf, sie durchdringt den Rubin bis in die tiefsten Poren. Die Schmelze ist ihrer chemischen Natur nach aggressiv, d.h. sie löst etwas Rubin von den Rändern der Risse auf, verdaut Einschlussminerale, welche sie erreichen kann und verändert damit ihre Zusammensetzung. So wird z.B. aus Borax durch Auflösen von Silikatmineralkörnern eine silikatische Boratschmelze, welche mit Aluminiumoxid angereichert ist. Sie benetzt innere (aber auch äussere) Oberflächen und ermöglicht Umlagerungen im atomaren Bereich. Das Bedeutendste geschieht jedoch, wenn sich die Al_2O_3 -gesättigte Schmelze abkühlt. Sie wird nun übersättigt und muss Al_2O_3 abgeben, welches an den Risswänden auskristallisiert: eine teilweise Rekristallisation der Risse (mit synthetischem Korund) findet statt (Abb. 7).

Die Restauration der Risse ist nicht vollständig, da Seen, Röhren und Tröpfchen der glasartigen Schmelze zurückbleiben. Ihre Verteilungsmuster erinnern an Heilungsrisse (engl. fingerprints) in natürlichen Korunden, welche oft als Insektenflügel, Schleier etc. beschrieben werden (GÜBELIN & KOIVULA, 1997). Wir können die in ihrer Art recht typischen Schleier und früheren Risse als *Neo-Heilungsrisse* bezeichnen. Sie unterscheiden sich mikroskopisch meist deutlich von den natürlich verheilten Rissen. Noch ähnlicher sehen manche Neo-Heilungsrisse allerdings den Flussmittelfahnen in synthetischen Rubinen (z.B. Chatham, Kashan). Dies vor allem dann, wenn sie eine gröbere Netz- oder Kanalstruktur zeigen (Abb. 8a und b).

In diesem Zusammenhang sollen auch die behandelten synthetischen Korunde nicht vergessen werden, welchen Flussmittelfahnen zu einem „natürlichen“ Erscheinungsbild verhelfen sollten. Schon NASSAU (1984) erwähnte das Erzeugen von Rissen in Verneuil-synthesen und deren Ausheilung mit Flussmittel. Neulich traf der Au-

Artificial fracture filling related with ruby heat treatment



SSEF

SWISS GEMMOLOGICAL INSTITUTE

1998

Abb. 7 Schema der Vorgänge beim Erhitzen rissiger Korunde unter Verwendung flussmittelartiger Substanzen. Hauptziel einer derartigen Behandlung ist die Ausheilung der Risse. Neben der Erzeugung kleinster Mengen synthetischen Korundes bei der Aushellung werden als Fremdstoff kleine Mengen glasartiger Rückstände und oft Devitrifikationsprodukte eingeschlossen.

Fig. 7 Diagram displaying the processes occurring with flux assisted heat treatment of fissured ruby. Main target of the combined treatment is the forced healing of the fissures. Besides of the creation of minute portions of synthetic ruby, small residues of glassy flux and eventually devitrification products are trapped in the stones.

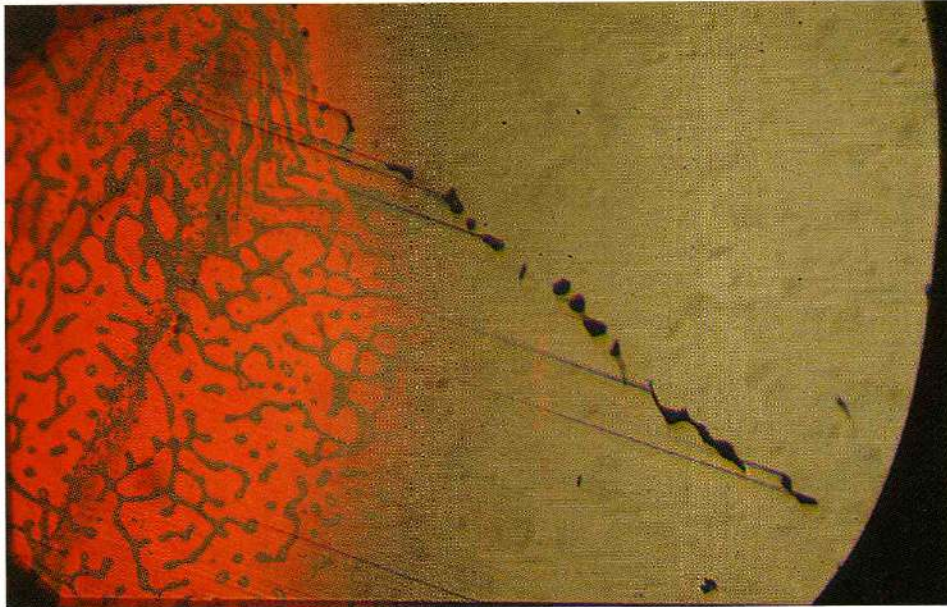


Abb. 8a / Fig. 8a

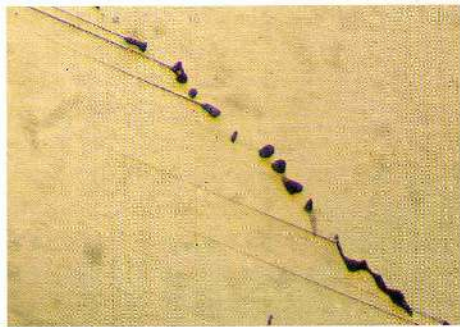


Abb. 8b / Fig. 8b

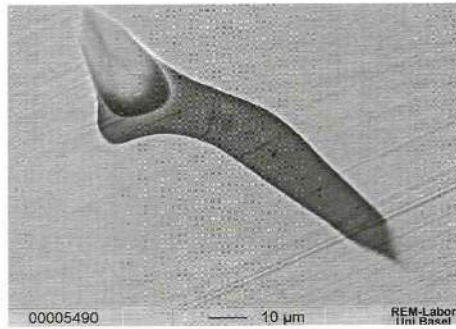


Abb. 8c / Fig. 8c

Abb. 8 Die Bilder stellen einen Teil der Strukturen dar, welche beim Rubin von Abb. 1 beobachtet werden konnten. Dort wo der verheilte Riss die Oberfläche erreicht, sind relativ weite Hohlräume sichtbar, man sieht den Neo-Heilungsriss von der Oberfläche abtauchen (a, ca. $\times 20$). Im reflektierenden Licht sind die Poren sichtbar, zum Teil mit glasartigen Flussmittelresten gefüllt, sofern der Stein nach dem Polieren keine Säurebehandlung erhalten hat (b, ca. $\times 25$). Mit dem Rasterelektronenmikroskop können die Füllungen abgebildet und chemisch analysiert werden (c, die Länge der Pore mit Glas und Bläschen ist 1/10 mm) (Photos: H.A. HÄNNI, SSEF und REM Labor der Universität Basel).

Fig. 8 The pictures show part of the structures from the ruby of Fig. 1. Where the healed fissure reaches the surface, relatively coarse voids are visible before the former fissure dips under the surface (a, magnified approx. $20\times$). In reflected light the partly filled pores with residual glassy flux is visible if the stone has not been cleaned in an acid bath (b, magnified approx. $25\times$). With a SEM EDX magnified areas of the surface can be investigated and chemically analyzed (c, length of the pore with glassy filling and bubble is 1/10 mm) (Photos: H.A. HÄNNI, SSEF and SEM laboratory of Basel University).

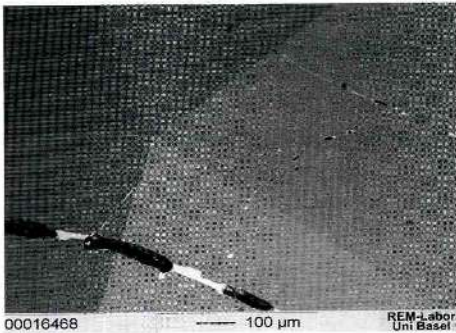


Abb. 9 / Fig. 9

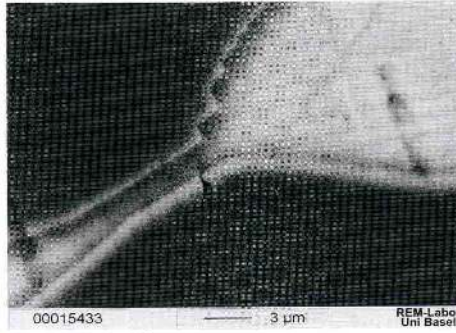


Abb. 10 / Fig. 10

Abb. 9 Raster-elektronenmikroskopische REM Aufnahme eines hitzebehandelten Rubins mit glasartigen Flussmittelrückständen (hell) und Gas- und Kontraktionsblasen (schwarz). Die ehemaligen Rissverläufe sind sichtbar, ebenso die zwischen den Glasresten liegenden verheilten Partien (synthetischer Korund) (Bildbreite ca 1,5 mm; Aufnahme: REM Labor der Universität Basel).

Fig. 9 Scanning electron microscopic (SEM) picture of a heat treated ruby with glassy flux residues (bright) and gas and shrinking bubbles (black). The traces of the former fissures are clearly visible, also the newly formed portions of (synthetic) corundum between the glassy residues (Width of picture approx. 1.5 mm, Picture: SEM laboratory of Basel University).

Abb. 10 REM Aufnahme eines glasgefüllten Bläschens, Bestandteil eines Neo-Heilungsrisse. Der hellere Teil stellt die Flussmittelfüllung dar. Am Rand oben links sind die stufigen Ausheil- oder Korrosionsstufen sichtbar, am unteren Rand des Bläschens verläuft die Oberfläche glatt. Diese Aufnahme zeigt die Anisotropie der Oberfläche bezüglich Auflösung/Rekristallisation (Bildbreite ca 3/100 mm; Aufnahme: REM Labor der Universität Basel).

Fig. 10 Scanning electron microscopic (SEM) picture of a filled cavity in a neo-healing fissure. The area of lighter tone represents the flux filling. Upper left the stepped border of the corundum is visible, whereas the lower border is smooth. This indicates that dissolving/crystallization processes are anisotropic and depend on the direction fissure (Width of picture approx. 3/100 mm, Picture: SEM laboratory of Basel University).

tor im gemmologischen Labor SSEF einen Kashan synthetischen Rubin an, der zweifellos nachbehandelt wurde und typische untefe Neo-Heilungsrisse zeigte. Die Erhitzungsmerkmale, normalerweise in natürlichen Steinen anzutreffen, dürfen per se nicht als Echtheitsmerkmale gewertet werden.

Die Resultate

Grosse Bereiche der vormaligen Risse sind ausgeheilt und Reste des Flussmittels bleiben in Netzen, Kanälen oder Tropfen zurück. Im ursprünglichen Riss haben sich unter dem Einfluss des Flussmittels neue

Rubinwände gebildet. Man könnte diesen minimalen Anteil auch als synthetischen Rubin bezeichnen, da dieser eben durch Einflussnahme des Menschen entstand (Abb. 9)

Die Rissheilung unter Flussmitteleinfluss gelingt nicht für alle Risse gleich gut. Ein wichtiger Faktor ist die Weite der Rissöffnung, hier liegt auch die Menge der späteren Rückstände begründet. Ein weiterer Faktor für die Qualität der Ausheilung ist der Verlauf des Risses bezüglich des Korund-Kristallgitters. In Abb. 10 ist eine Anisotropie der Ausheilfreudigkeit zu beobachten. Nur in bestimmten Richtungen

REM Energie-dispersive (REM-EDS) Spektren

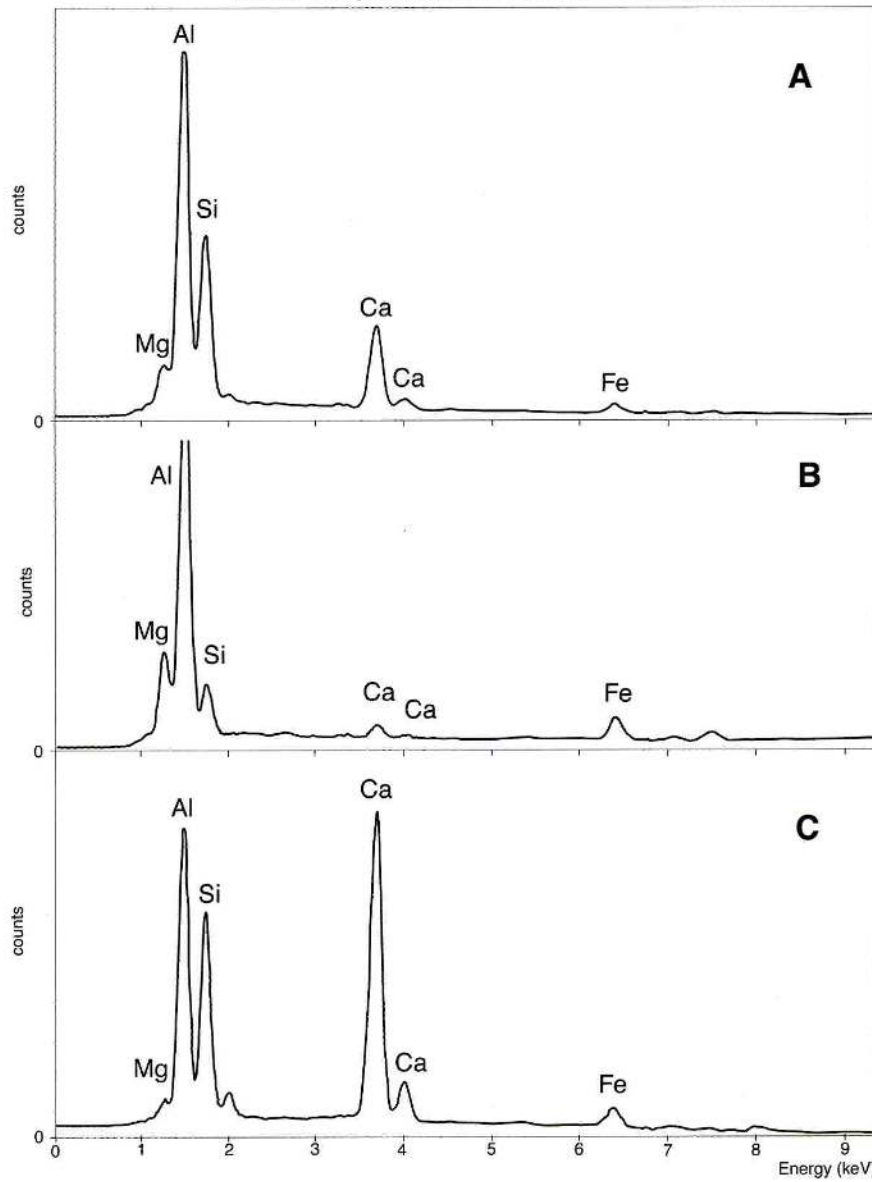


Abb. 11 REM-EDS Spektren von glasartigen Rissfüllungen in einem hitzebehandelten Rubin. Die nachgewiesenen chemischen Elemente in den künstlichen Rückständen sind Mg, Al, Si, Ca und Fe. Ihr Mengenverhältnis an den drei untersuchten Orten ist unterschiedlich, wie die Messungen im verheilten Riss zeigen (REM Labor der Universität Basel).

Fig. 11 SEM-EDS spectra of a glassy residue in a fissure of a heat treated ruby. Elemental peaks of Mg, Al, Si, Ca and Fe indicate the components of the artificial filling. The relative amounts vary within the three places of analyses, as indicated by the different peak heights (SEM laboratory of Basel University).

ist die Mobilität der Oberfläche gross genug, um Kristallisationszuwachs zu erzeugen.

Das für die Rissheilung verwendete Aluminiumoxid kann von Grund auf im Flussmittel enthalten sein. Falls dieses kein Al enthält, wird Al_2O_3 vorerst vom Rubin abgelöst, bevor bei der Abkühlung an geeigneter Stelle Korund wieder abgeschieden wird. Dies bedeutet, dass man an Rubinen, welche unter Flussmitteleinfluss erhitzt wurden, sowohl neue Korrosions- als auch Wachstumsstrukturen finden kann (vgl. Abb. 6b und 10).

Die künstlich verheilten Risse mit den neuen Zwischenwänden enthalten in ihren Zellen noch Flussmittel (siehe Abb. 5). Dieses kann homogen durchsichtig sein und enthält oft noch eine Gasblase. In manchen Fällen sieht man faserige Ausscheidungen im Glas bis hin zu dichten weissen Büscheln, welche das Glas opak erscheinen lassen. Man kann dann von Devitrifikation des Glases sprechen wenn sich aus der Glasschmelze beim Abkühlen kristalline Anteile bilden. Nachgewiesene Devitrifikationsprodukte aus Glas sind Wollastonit, Cristobalit, Devitrit, Fluorit (HAMMER & STEFAN, 1999; HÄNNI & al. 2001). Die Identifikation im Rubin ist allerdings schwierig zerstörungsfrei auszuführen. Bei der Identifizierung mit der Ramansonde kann besonders die starke Fluoreszenz des Rubins stören.

Darstellung und chemische Bestimmungen der glasartigen Rückstände

Zu Beginn der 80er Jahre traf man beim Untersuchen der Rubine erst wenig Steine mit deutlichen Glasresten an. Vor allem bei Rubinen aus Thailand fand man gelegentlich Oberflächenpartien mit unterschiedlichem Glanz. Eingeschlossene Gasblasen liessen rasch an Glas denken, und entsprechende Untersuchungen mittels Mikrosonde oder Raster-Elektronenmikroskop mit energiedispersivem System (REM-EDS) zeigten die Zusammensetzung der fremdartigen Ausfüllungen (Abb. 11). Während einige (z.B. KANE, 1984) noch an natürliche Glaseinschlüsse glaubten, wurde doch bald klar, dass die immer häufiger vorgefundenen Füllungen in ehemaligen Ausbrüchen und Einschlussbetten künstlichen Ursprungs sein mussten (HUGHES, 1984; HÄNNI, 1986). Nicht immer waren die Füllungen transparent, sondern gelegentlich weisslich und hatten eine polykristalline, porzellanartige Struktur.

Seit dem ersten Auftreten der Erscheinung wurden immer wieder eigene Untersuchungen glasartiger Rückstände ausgeführt. Die chemischen Bestimmungen wurden hauptsächlich im Labor für Raster-Elektronenmikroskopie der Universität Basel durchgeführt. In der Zeitspanne seit 1980 kamen verschiedene Generationen Raster-Elektronenmikroskope (REM) mit

Tabelle 1. Zusammensetzung glasartiger Schmelzrückstände in Rubinen aus Burma (in Gew.%)

Table 1. Composition of glassy residues in Burmese rubies (in wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Mong Hsu	29,5	32,9	2,6	4,3	n.d.	5,1	n.d.	12,8	12,9
Mogok	46,6	34,0	n.d.	1,0	n.d.	n.d.	17,9	n.d.	n.d.

n.d.: not detected; Gesamteisen als FeO

energie dispersivem System (EDS) zum Einsatz. Bei derartigen Untersuchungen kann die Oberfläche des Steins stark vergrössert abgebildet werden, und es können lokale Elementanalysen ausgeführt werden (siehe Abb. 11). Die chemischen Analysen haben oft ähnliche und auch immer wieder neue Zusammensetzungen gezeigt. Meistens konnten Silizium, Natrium, Phosphor oder Calcium nachgewiesen werden. Naturgemäss, wegen der Reaktion mit dem Korund, ist Aluminium im Glas immer nachgewiesen worden. Es wurden auch Rückstände ohne Silizium angetroffen, und in einem Fall eine Füllung mit Silizium und Barium als Hauptbestandteil (Tab. 1).

Diskussion der Beobachtungen

Hitzebehandlungen insbesondere unter Einfluss von Schmelzen verändern das ursprüngliche Rubinmaterial in verschiedener Hinsicht. Verbesserungen erfolgen bezüglich der Farbe, der Transparenz und der mechanischen Festigkeit. Wo Kerben, Spalten und Risse vorlagen, sind diese teilweise rekristallisiert und enthalten meist glasartige Reste des mehrheitlich silikatischen Flussmittels. Volumenmässig sind die Fremdstoffe meistens als sehr gering einzustufen, d.h. sie liefern einen kaum wägbaren Beitrag zum Stein. In ihrer Wirkung hatte die Schmelze jedoch einen bedeutenden Einfluss auf das Material. Die chemische Zusammensetzung der Schmelzen variiert stark, da von den Erhitzern nach Hausrezepten gearbeitet wird, und allenfalls von den Schmelzen „verdaute“ Einschlussminerale die Zusammensetzung unbeabsichtigt variieren. Weissliche Entmischungsprodukte, welche durch Devitifikation aus dem Glas entstehen, werden recht häufig angetroffen.

Früher war Glas an der Oberfläche von erhitzten Rubinen nicht selten, doch seit für

diese Situation die CIBJO-Nomenklatur „Behandelter Rubin“ vorsieht, ist diese heute nur noch selten zu finden. Durch kurzes Einlegen in Flusssäure kann das oberflächliche Glas aufgelöst werden. Glasreste in den Neo-Heilungsrissen werden von der Säure allerdings nicht erreicht, da die einzelnen Zellen durch neu gebildete Korundwände von einander abgetrennt sind.

Überlegungen zur Benennung

Sowohl die Anwesenheit von Fremdstoffen in einem Edelstein sowie die teilweise Rekristallisation kann Nomenklaturdiskussionen aufwerfen. Während für eine nüchterne Beschreibung der Tatsachen Begriffe wie „Glas, glasartig, rekristallisiert, rekonstruiert, synthetisch“ mit leichter Hand notiert werden können, sind solche Begriffe für den Handel äusserst problematisch. Mit Blick auf die Smaragdsituation lässt sich feststellen, dass farblose organische Rissfüllungen vom Handel grösstenteils akzeptiert werden. Unterschiedlich ist jedoch die Akzeptanz von einerseits öligen oder harzartigen Substanzen und andererseits polymerisierenden Kunstharzen. Auch bei den Rubinen kann man bezüglich der Akzeptanz der Behandlungen eine sehr komplexe Szenerie erkennen. Der Handel ist auch hier uneinheitlich in seiner Ansicht, und im Rahmen der CIBJO werden noch zahlreiche Diskussionen stattfinden, bis angemessene Bezeichnungen all den komplexen Situationen gerecht werden. Die gemmologischen Labors werden allerdings nicht solange warten können, sondern müssen täglich ihre Berichte mit korrekten Beschreibungen der Behandlungsstufen vervollständigen. Da die meisten Händler und Auftraggeber der Labors die blosse Bezeichnung einer Hitzebehandlung nicht ausreichend fanden, mussten bezüglich der Menge an glasartigen Schmelzrückständen

Kategorien definiert werden. Mit den drei Stufen: minor, moderate, significant (gering, mässig, deutlich) ist damit eine praktikable Lösung in Kraft, welche vor vier Jahren mit den Direktoren der bedeutendsten internationalen Labors an Arbeitstreffen beschlossen wurden.

Danksagungen

Für Probenmaterial und technische Hin-

weise danke ich Mr. KENNETH SIU (Bangkok) sowie ANUPHAB CHINUDOMPONG (Chantaburi). Interessante Hinweise lieferten auch Mr. TED THEMELIS (Athen) und Dr. K. SCHMETZER (Petershausen) welchen ich hiermit danke. Frau Dr. L. KIEFERT und Dr. M. KRZEMNICKI (SSEF) danke ich für die Durchsicht und Diskussion des Manuskriptes sowie Unterstützung im graphischen Bereich.

Literatur

- EMMETT, J. & DOUTHIT, T.R. (1993): Heat treating sapphires of Rock Creek, Montana. - *Gems & Gemology* **29**, 250-272.
- EMMETT, J. (1999) Fluxes and the heat treatment of ruby and sapphire. - *Gems & Gemology* **35**, 90-92.
- Europäisches Patentamt (2001): Glass composition and method of filling microcavities in natural minerals. EP 1 069 087 A1.
- Gübelin Gem Lab (2001): Gübelin Gem Lab introduces a new thermal enhancement scale for corundum. Handzettel im Eigenverlag.
- GÜBELIN, E.J. & KOIVULA J.I. (1986): Bildatlas der Einschlüsse in Edelsteinen. - ABC Verlag, Zürich.
- HAMMER, V., STEFAN, J. & BRANDSTÄTTER, F. (1999): Zur Verwendung künstlicher Gläser als Schmuckmaterial: Schwarzes und blaues Glas mit ungewöhnlichen Einschlüssen. - *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **48**, 157-162.
- HÄNNI, H.A. (1982): Characteristics of heat-treated and diffusion-treated corundums. - *Swiss Watch and Jewelry Journal* No. 5/82, 573-577.
- HÄNNI, H.A. (1986): Glasartige Füllungen in Rubinen und Saphiren. - *Schweiz. Uhren und Schmuck Journal*, 5.
- HÄNNI, H.A. (1986): Behandelte Korunde mit glasartigen Füllungen. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **35**, 87-96.
- HÄNNI, H.A., DÜGGELIN, M. & GUGGENHEIM, R. (1989): REM- und EDS Untersuchungen in der Edelsteinprüfung. Echt - synthetisch - behandelt? Poster an der Tagung der Gesellschaft für Elektronen-Mikroskopie in Salzburg (Oktober).
- HÄNNI, H.A. (1992): Identification of fissure-treated gemstones. - *J. Gemm.* **23**, 201-205.
- HÄNNI, H.A. (1993): Identification of fissure-treated gemstones. - *J. Gemmol. Assoc. Hong Kong* **15**, 29-33.
- HÄNNI, H.A. (1998): Short notes on some gemstone treatments. - *J. Gemmol. Assoc. Hong Kong* **20**, 44-52.
- HÄNNI, H.A., WU, S. T., YUAN X. & WEN-PO, T. (2001): A glass imitation of blue chalcedony. - *J. Gemm.* **27**, 275-285.
- HOLEWA, P. (2001): Gübelin's new groove. - *GK Magazine*, March-April, 32-36.
- HUGHES, R.W. (1984): Surface repaired rubies. - *Austral. Gemmol.* **15**, 279-280.
- HUGHES, R.W. (1997): Ruby & Sapphire. - RWH Publishing, Boulder, CO, USA.
- JOHNSON, M.L. & McCLURE, S. (2000): Gem Trade Lab Notes: An investigation of fracture fillers in Mong Hsu rubies. - *Gems & Gemology* **36**, 257-259.
- KANE, R.E. (1984): Natural rubies with glass filled cavities. - *Gems & Gemology* **20**, 187-199.
- LEVY, H. (2001) Gemstone certificates - Harmonization between the trade and gem laboratories. - *Gem&Jewellery News* **10**, 2, 19-20.
- NASSAU, K. (1984): Gemstone Enhancement (Introducing fingerprints in synthetic ruby), p. 41/42 & 117), Butterworths, 2nd edition.
- PERETTI, A. (1995): Rubies from Mong Hsu. - *Gems & Gemology* **31**, 2-26.
- SCARRATT, K., HARDING, R.R. & DIN, V.K. et al. (1986): Glass filling in sapphire. - *J. Gemmol.* **20**, 203-207.

- SHIDA, J. (1999): Laser Tomography: A new powerful method to identify natural, synthetic and treated stones. Case study of corundum. - J. Gemmol. Soc. Japan **20**, 79-98.
- SSEF (1998): Standards and Applications for Diamond Report, Gemstone Report, Test Report, SSEF Swiss Gemmological Institute, Herausgeber.
- Themelis, T. (1992): The heat treatment of ruby and sapphire. - Gemlab Inc., Houston TX.
- Themelis, T. (2000): Fracture filled rubies - past and present. Jewellery News Asia, October, 64-69.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 8. Juni 2001.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. HENRY A. HÄNNI
SSEF Schweizerisches Gemmologisches Institut, Falknerstr. 9, CH-4001 Basel. Email: gemlab@ssef.ch