# Eine neue Diffusionsbehandlung liefert orangefarbene und gelbe Saphire

A new diffusion treatment supplies orange and yellow sapphires

**H.A. HÄNNI,** Basel und **T. PETTKE,** Zürich

## Zusammenfassung

*Eine neue Varietät orangefarbener Korunde ist seit dem Jahre 2001 im Handel in grossen Mengen erschienen. Es wurde bald festgestellt, dass bei vielen der Steine, welche in Thailand behandelt wurden, eine unnatürliche Farbverteilung vorliegt, nämlich eine relativ dicke gelb-orange Lage parallel zur facettierten Oberfläche. Es wurde bekannt, dass das Rohmaterial, welches meistens von Songea (Tansania) und Ilakaka (Madagaskar) stammt, mit Zusatzstoffen erhitzt wird. Mit gemmologischen Untersuchungen kann eine Diffusionsbehandlung nicht nachgewiesen werden, wenn kein Farbsaum parallel zur Facettierung sichtbar ist. UV-VIS Spektrometrie kann das Vorhandensein von „trapped hole" Farbzentren nachweisen. Mit Laser-Ablation induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie kann nun gezeigt werden, dass bei unbehandeltem und nur Hitze-behandeltem Korund der Berylliumgehalt unter der Nachweisgrenze von ~1 µg/g liegt, wo hingegen im neuen Material Gehalte von 10-15 µg/g gemessen werden. Der ursprüngliche Gehalt an Spurenelementen bestimmt den Erfolg der Diffusionsbehandlung. Die Bezeichnung der neuen Steine wird international heftig debattiert, denn bei manchen Steinen ist die Diffusion von Beryllium durchgehend, so dass ein ernstes Identifikationsproblem besteht. Die Betrachtung einer grossen Anzahl von Spurenelementen (einschliesslich solcher ohne chromophore Eigenschaften), könnte sich als essentiell erweisen zur Identifizierung von thermisch und diffusionsbehandelter Korunde.*

## Abstract

A new kind of orange coloured sapphires has appeared in masses on the marketplace in 2001. Soon it was detected that many of the stones, which were treated in Thailand, had an artificial colour distribution, characterized by a variably thick layer of yellow to orange colouration parallel to the cut surface. It became evident that the original corundum originating mainly from Songea (Tanzania) or Ilakaka (Madagascar) was heat treated together with foreign substances. Classical gemmological investigations cannot reveal the treated nature where a colour rim is not visible. UV-VIS spectrometry may show evidence of trapped hole colour centres as created by divalent ions. Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) revealed the presence of a diffusion treatment in which beryllium plays an important role in creating the new colour. LA-ICPMS has demonstrated that the beryllium content of untreated and simply heat treated corundum is below the detection limit (~1 µg/g) of samples inspected, whereas concentrations of 10-15 µg/g are typical for the new material. Original trace element compositions in the natural material strongly influences the success of the

Abb. 1 Orange, nach der neuen Methode behandelte Saphire von 0.4 bis 2.2 ct . © Foto H.A.Hänni
Fig. 1 Treated orange sapphires of the new material, sizes between 0.4 and 2.2 ct. © Photo H.A.Hänni

diffusion treatment. The terminology of the new material is internationally debated and represents an identification problem in that the diffusion of Beryllium may completely penetrate a stone. The consideration of a variety of trace elements including those which do not directly participate in colour forming may deliver reliable proof in determination of heat and diffusion treatment in corundum.

## Einleitung

Der folgende Text, die Bilder, analytischen Strategien und Darstellungen wurden auf der Basis weniger Proben unabhängig erarbeitet. Wir sind jedoch überzeugt, durch die sorgfältige Auswahl der Proben und eine breit gefächerte Analytik die wesentlichen Tatsachen erkannt zu haben, was sich nunmehr, rund ein Jahr nach Beginn der Untersuchungen, auch abzeichnet durch übereinstimmende Berichte von Beobachtungen anderer Kollegen.

Seit ungefähr Sommer 2001 traten im Handel neuartige orange Saphire auf. Die Farben der Steine bewegen sich zwischen einem kräftigen orange bis orangerot (Abb. 1), aber auch von blassorange bis zitronengelb. Wir wollen uns zuerst auf die orangefarbenen Steine konzentrieren. Die Suche nach der Benennung der neuen Steine ist ein Prozess, der immer noch eine internationale Kontroverse im Gange hält, und trotz zahlreichen Konferenzen ist noch keine allgemein akzeptierte Bezeichnung für diese echten Korunde mit künstlich erzeugter Farbe gefunden worden. Eine Komplikation liegt in der Tatsache, dass die Hitzebehandlung in Gegenwart fremder Stoffe durchgeführt wird, welche dann Eingang in die Kristalle finden.

Zu Beginn benutzten einige Händler und gemmologische Labors den bedeutungsvollen Namen „Padparadscha" für diese orangen Saphire. Dieser Name ist jedoch empfindlich, da er sich auf eine seltene

Varietät von Korund bezieht, welche über lange Zeit unbehandelt aus Ceylon stammte. Wegen ihrer Seltenheit sind Padparadschas hoch bewertet, und nicht zu vergleichen mit orangefarbenem Saphir aus Ost-Afrika (Umba, Tansania). Obwohl orange Umba-Saphire gelegentlich auch als Padparadschas angeboten werden, unterscheiden sie sich doch deutlich in Farbe, Intensität und farbgebenden Spurenelementen von den echten Padparadschas. Die Padparadschas und ihr Name sind von zwei französischen Gemmologen untersucht worden, die ihre Befunde als Diplomarbeit an der Universität Nantes eingereicht haben (JOMARD, 1996, NOTARI, 1996). Auch die japanische Gemmologin Junko Shida hat über die Bedeutung von Padparadscha auf dem japanischen Markt publiziert (SHIDA, 1992). Aus diesen drei Arbeiten wird klar, dass seit Jahrhunderten Padparadschas eine Pastellfarbe haben sollen, die sich im Bereich gelblich-rosa zu orange rosa und rosa befindet. Wie in der Farbmusterkarte von NOTARI (1996) gezeigt, liegen starke Sättigungen ausserhalb den Farbbereichen für Padparadschas.

Einzelne Steine der neuen Art erschienen schon im Jahre 1999 sporadisch im Handel, und man nannte Tansania, vermutlich Songea, als Herkunft. Während solche Steine vor dem Jahre 2000 ausserordentlich selten waren, sah man sie später zunehmend häufiger. Der bedeutendste Markt für Padparadschas und nun eben auch für behandelte orange Saphire ist Japan. Dort wurden grosse Mengen abgesetzt, und für Tausende von Steinen wurden Zertifikate ausgestellt, die auf „natürlicher Padparadscha" lauten. Erst als im Juni 2001 einige der neuen Steine den amerikanischen Markt erreichten, wurde erkannt, dass sie hitzebehandelt waren, und dass die orange Farbe nicht immer durch den gesamten Stein ging (SCARRATT, 2001; HUGHES, 2002; GIA INSIDER, 2002). SCARRATT (2001) bemerkte, dass manche dieser Steine eine oberflächenbezogene, d.h. parallel zur facettierten Oberfläche verlaufende Schicht von oranger Färbung zeigen, und im Zentrum einen rosafarbenen Kern aufweisen. Dieselbe Beobachtung meldeten auch die Gemmologen des GIT (Gemmological Institute of Thailand). Das Vorliegen einer oberflächenbezogenen Farbkonzentration erinnert uns an die blauen (oder roten) diffusionsbehandelten Korunde, welche in den Achtzigerjahren des letzten Jahrhunderts aufkamen (NASSAU, 1981). Ein auffallender Unterschied zwischen der bekannten Diffusionsbehandlung an Saphiren und dem neuen Material liegt in der Dicke der erzeugten Farbschicht.

Während bei den blauen, titandotierten Steinen die Färbung in Immersion leicht zu erkennen ist, muss man bei den neuen Steinen mehr Aufmerksamkeit aufwenden. In der Tat zeigen die meisten Steine eine millimeterdicke Farbzone, oder die induzierte Färbung durchdringt den Stein vollständig. In den Vereinigten Staaten werden die neuen behandelten Saphire gegenwärtig mit „bulk diffusion" bezeichnet. Es wird also klar, dass im Falle einer vollständigen Durchdringung der neuen farbgebenden Komponente keine Farbschicht parallel zur facettierten Oberfläche mehr festgestellt werden kann. Wir stehen in diesen Fällen vor einem bedeutenden Erkennungsproblem, und ebenso vor einem neuen Nomenklaturproblem (HÄNNI, 2002).

Diese Situation wurde in mehreren internationalen Sitzungen zwischen einigen gemmologischen Labors, Handelsvertretern und mit Wissenschaftlern diskutiert (Tucson, Januar 2002; Carlsbad, Mai 2002; Mailand und Bangkok, September 2002). Die ersten analytischen Resultate wurden

von Vertretern des GIA (Gemological Institute of America) und GIT (Gemmological Institute of Thailand) vorgestellt. Die Farbursachen für die stabile Gelbfärbung wurde diskutiert, und besondere Aufmerksamkeit galt den chromophoren Elementen Fe (Eisen) und Mg (Magnesium), sowie Be (Beryllium), H (Wasserstoff) und anderen Spurenelementen. Insbesondere der Mechanismus der „trapped hole colour centres" (THC), welche durch zweiwertige Ionen (Mg, Be) entstehen können, wurde genau betrachtet. Diese Farbursache kann im vorliegenden Fall die Gelbfärbung im neuen Material teilweise erklären. Eine mögliche Rolle von Be als ursächliches zweiwertiges Ion wurde von EMMETT (2002) erklärt, und seine Anwesenheit wurde von MCCLURE (2002) belegt. In seiner kürzlich erschienenen Publikation hat HÄGER (2001) mit verfeinerten spektrometrischen Mitteln die Beziehungen zwischen den Chromophoren in hitzebehandelten Korunden dargestellt. In einem ebenfalls kürzlich erschienenen Artikel haben PERETTI & GÜNTHER (2002) die Spurenelementgehalte inklusive Be in den neuen Saphiren gemessen, und die Diffusionsbehandlung mit Be in Beziehung mit der ursprünglichen Spurenchemie untersucht. Durch die Hitzebehandlung und gleichzeitige Diffusion von Be ins Kristallgitter werden die Chromophoren neu angeordnet, und es werden THC's geschaffen.

Der analytische Nachweis von mittelschweren Elementen wie Ti ist relativ einfach mit Röntgenfluoreszenz zu bewerkstelligen. Der Nachweis leichter Elemente ist jedoch nicht ohne Probenentnahme durchzuführen. Zwei Methoden stehen praktisch zur Verfügung, wenn auch die Geräte z.Z. sehr selten anzutreffen sind: Laser-Ablation Induktiv gekoppelte Plasma Massen-Spektrometrie (LA-ICPMS) und Sekundäre Ionen Massen-Spektrometrie (SIMS). Bei beiden Analysemethoden werden lokal kleine Mengen von Korund von der Oberfläche abgetragen. Die Nützlichkeit einer weiteren analytischen Methode, die Elektronen-Paramagnentische Resonanz EPR, ist zu prüfen. Ob damit die geringen Mengen an zu erwartendem Beryllium im Korund erfasst werden können, werden zukünftige Versuche zeigen.

## Sind die neuartigen orangen Saphire diffusionsbehandelt ?

Diffusion kann beschrieben werden als ein Durchmischungsprozess im atomaren Bereich. Dabei wandern Ionen, Moleküle oder Fehlstellen von einem Ort höherer Konzentration an einen Ort an dem sie weniger häufig sind. Der Begriff der Diffusion wurde in den Achtzigerjahren in die Gemmologie eingeführt, als die ersten künstlich gefärbten natürlichen Korunde beobachtet wurden. Während der Hitzebehandlung wandern farbgebende Elemente wie Ti, Cr, Ni von aussen durch die Oberfläche in das Kristallgitter (NASSAU, 1982). Die Diffusions-Geschwindigkeit hängt hauptsächlich von der Teilchengrösse und Ladung, der Temperatur und dem chemischen Potentialgradienten ab. Bei einer üblichen Behandlungsdauer wandern die eingetragenen Elemente wie z.B. Ti bei den blauen diffusionsbehandelten Saphiren nicht weit. Deshalb werden bereits facettierte Steine behandelt, welche dann eine dünne, oberflächenbezogene Färbung erhalten. Wenn kleinere Ionen in einen Korund diffundieren, bewegen sie sich schneller und wandern daher in der gegebenen Zeit weiter. So wird die Diffusionsschicht dicker oder kann einen Stein sogar vollständig durchdringen („bulk diffusion", siehe HUGHES, 1998, Seite 112). Die

Abb. 2 Rohmaterial aus der Gegend von Ilakaka , Madagaskar (links), und Songea, Tanzania (rechts). In beiden Partien können sich Chrysoberylle, Topase und Zirkone befinden . © Foto H.A.Hänni

Fig. 2 Rough stones from Ilakaka , Madagascar (left), and Songea, Tanzania (right). In both lots chrysoberyl, topaz and zircon may be present. © Photo H.A.Hänni

beschriebene Situation liegt bei den neuen behandelten gelben und orangen Saphiren vor. Je nach der Eindringtiefe und Grösse des Steins sehen wir einen Farbsaum oder eben nicht. Falls die ursprüngliche Farbe rosa war, wird der Stein durch die Überlagerung mit gelb neu orange. Bei unvollständiger Durchdringung bleibt ein rosa Zentrum erhalten, und der oberflächenbezogene orange Rand erlaubt noch die Identifikation als diffusionsbehandelter Stein mit herkömmlichen gemmologischen Methoden.

## Das Probenmaterial

Das untersuchte Probenmaterial umfasste eine Partie von 3-4 mm runden facettierten Steinen, 12 facettierte Steine zwischen 1 und 2 ct, eine Partie gemischter Farben, welche direkt aus dem Ofen kamen, und einige gelbe Saphire, welche nach dem neuen Verfahren mit Chrysoberyll behandelt wurden. Die gelben Saphire wurden zu Vergleichszwecken verwendet, einer wurde 1982 erhitzt (SCHMETZER et al., 1983) und die anderen im Jahr 2002. Ein weiterer rosa Saphir von Tunduru (Tansania) war 1998 nur hitzebehandelt worden. Insgesamt standen etwa 150 behandelte Saphire für Untersuchungen zur Verfügung. Im Übrigen standen Vergleichsproben aus der Sammlung im SSEF Labor (SHH) bereit.

Neben dem dunkleren Rohmaterial aus Songea haben wir auch Steine untersucht, welche aus kleinen gelblichen, weissen oder rosa Kristallbruchstücken bestanden (Abb. 2), und die zum Erhitzen vorbereitet waren. Es wurde dabei klar, dass solche Partien nach Aussehen sortiert waren, und ohne weiteres neben Korund auch Chrysoberyll, Topas, Zirkon, Turmalin oder Citrin enthalten können.

## Analytisches Vorgehen

Um die neuen behandelten Steine vollständig erkennen und richtig beschreiben zu können, wurden neben den klassischen gemmologischen Untersuchungen auch verschiedene analytische Methoden angewandt, welche zum Teil ausserhalb dem normalen Anwendungsbereich eines gemmologischen Labors liegen. Dazu gehören Raster-Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektrometrie REM-EDS,

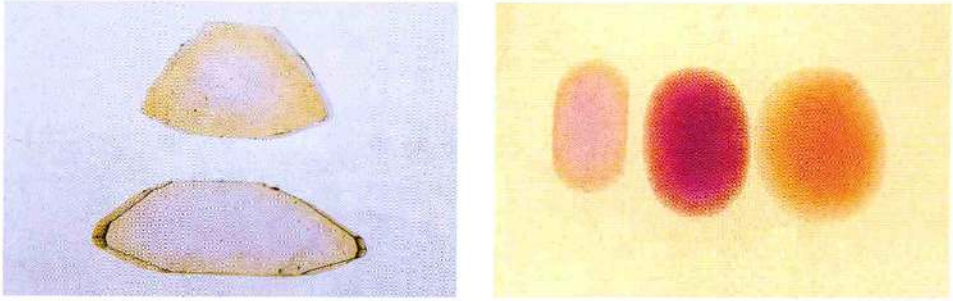

Abb. 3 Links zwei Querschnitte von orangen behandelte Saphiren, welche einen orangen Rand und einen rosa Kern zeigen. Aufnahme in Immersion mit Dijodmethan und Blaufilter zur Kontrastverstärkung. Rechts drei facettierte orange Sapphire mit erkennbaren Farbsäumen. Längen etwa 5 mm. © Foto H.A.Hänni

Fig. 3 Left: Two cross sections of orange treated sapphires, displaying an orange rim and a pink core, as observed in methylene iodide, with blue filter to enhance contrast. Right: Three faceted orange sapphires with distinct colour rims, lengths approx. 5 mm. Magn. 10x © Foto H.A.Hänni

UV-VIS Spektrometrie, energiedispersive Röntgenfluoreszenz ED-XRF, Laser-Ablation mit induktiv-gekoppelter Plasma Massen-Spektrometrie LA-ICPMS, und Raman-Spektrometrie.

## Mikroskopische Beobachtungen

Im Verlauf der üblichen mikroskopischen Durchforschung der neuen orangen Saphire konnten bei einem Teil der Steine die bekannten Merkmale der Hitzebehandlung (veränderte Einschlüsse, HUGHES, 1998; HÄNNI, 2002) bis hin zu glasartigen Rückständen gefunden werden (HÄNNI, 2001). Relativ grosse blaue Wolken um schwarze protogenetische Rutileinschlüsse kennzeichnen Saphire aus Songea (Tansania). Die meisten Steine aus dem Fundbereich Ilakaka (Madagaskar) sind rein, Einschlüsse sind eher selten. Wenn man die behandelten Steine in Immersion bringt (z. B. Öl, Dijodmethan) kann man bei einem beträchtlichen Anteil einen breiten orangen Farbsaum parallel zur Oberfläche erkennen, im Zentrum ist oft ein rosa Fleck zu sehen. Steine aus Songea zeigen oft eine umgekehrte Farbzonierung, d.h. nicht der Kern ist rosa, sondern der Rand (Abb. 3). Nicht alle Steine lassen einen orangen Rand erkennen, besonders kleinere Steine sind homogen durchgefärbt.

Abb. 4 Behandelte gelbe und orange Saphire nach der Erhitzung mit Flussmittelrückständen an der Oberfläche. Man erkennt, dass nicht alle Steine nach der Behandlung die gleiche Färbung zeigen. Breite des mittleren Steins ca. 4 mm. © Foto H.A.Hänni

Fig. 4 Flux covered yellow and orange sapphires after the flux assisted treatment. Not all stones have got the same colour. Width of the centre stone is 4 mm. © Photo H.A.Hänni

Es war der Farbsaum entlang der facettierten Oberfläche, welcher die Laboratorien und den Handel alarmierte und das neue Produkt in Frage stellte, denn eine angemessene Bezeichnung wurde von den thailändischen Produzenten nicht mitgeliefert.

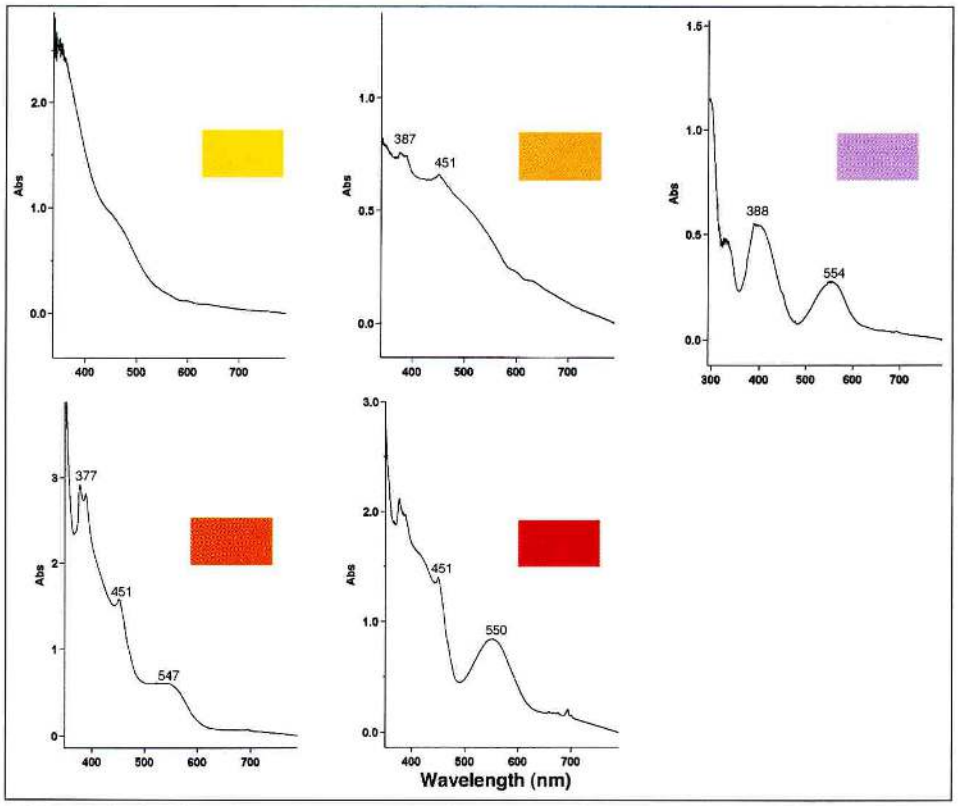


Abb. 5 Typische Absorptionsspektren von gelben bis rot-orangen behandelten Saphiren. Das erste Spektrum (zitronengelb) ist dominiert von „trapped hole" Farbzentren und einer Absorptionskante nach 400 nm. Die nächsten Spektren zeigen Banden von $Cr^{3+}$ und $Fe^{3+}$, welche ein allfälliges Maximum der „trapped hole" Farbzentren überdecken.

Fig. 5 Typical absorption spectra of yellow to red-orange treated sapphires. The first spectrum (lemon yellow) is dominated by the absorption band created by trapped hole centres and an absorption edge at 400 nm. The following spectra show absorption bands attributed to $Cr^{3+}$ und $Fe^{3+}$, which could mask the band of trapped hole colour centres.

An der Oberfläche eines Teils der geschliffenen Steine wurden ungewöhnliche polykristalline Gebilde gefunden, welche in Zusammenhang mit Rückständen von Flussmittel gesehen werden können. Diese Bildungen brachten in den USA den Begriff „synthetischer Überzug" in die Diskussion (SCARRATT, 2001). Bei erhitzten Steinen, welche noch nicht nachgeschliffen wurden, ist die glasige Flussmittelbedeckung gut zu erkennen (Abb. 4).

## Spektralphotometrische Untersuchungen

Fünf farblich typische Proben (zitronengelb, goldgelb, pink, orange und orangerot) wurden spektrometrisch untersucht. Mit einem handelsüblichen Spektralphotometer (Varian Cary 500) wurden an den planparallelen Saphirplättchen Spektren zwischen 300 und 800 nm aufgenommen und auf die Dicke normiert. Die Unterschiede, welche sich zwischen den Proben

Abb. 6 Ein Probenhalter für die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop REM mit unterschiedlich gefärbten, diffusionsbehandelten Saphiren. Die Steine werden noch zusammengehalten durch eine dünne Schicht des glasartigen Flussmittels, welches analysiert werden soll. © Foto H.A.Hänni

Fig. 6 A sample holder with differntly coloured diffusions treated sapphires for SEM-EDX analysis. The stones are kept together by the glassy flux layer to be analysed. © Photo H.A.Hänni

ergeben, sind immer abhängig von der Art und Menge and chromophoren Elementen und Farbzentren (trapped hole colour centre THC). Die Spektren der fünf Proben sind in Abb. 5 dargestellt. Die behandelten Saphire zeigen Absorptionsmaxima bei 694 und 554 nm (Cr), 450, 388 nm, und 460 nm (THC). Die für die einzelnen Farbursachen verantwortlichen Grundabsorptionen treten in unterschiedlichen Stärken auf, was zu den Mischfarben von rot über orange nach gelb führt. Für eine quantitative Erfassung der einzelnen Komponenten ist eine Entflechtungsberechnung notwendig, welche wir in einer folgenden Phase durchzuführen gedenken. Entsprechende Resultate wurden auch schon in der Arbeit von HÄGER (2001) gezeigt. Sie lassen eine getrennte Beurteilung der einzelnen Farbanteile zu, insbesondere eine Messung des Beitrages, der durch zweiwertige Ionen (Mg und/oder Be) geleistet wird.

## Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Das Raster-Elektronenmikroskop mit energiedispersivem System (REM-EDS) wurde verwendet, um die Oberflächen von Steinen zu untersuchen, welche noch vom glasartigen Flussmittel von der Behandlung überzogen waren. Ziel der Prüfung war, genauere Kenntnisse über die im Umlauf befindlichen Chemikalien zu erhalten und zu sehen, was als Additiv bei dieser Diffusionsbehandlung eine Rolle spielen kann. Das glasige Flussmittel hält die Steine noch zusammen, wenn sie dem Tiegel nach der Behandlung entnommen werden. Mehrere solcher Cluster wurden auf Probenhalter montiert und der Analyse zugeführt (Abb. 6). Die REM-Bilder, erzeugt mit den rückgestrahlten Elektronen lassen Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung erkennen. Phasen bestehend aus vorwiegend leichten Elementen (mit niedriger Ordnungszahl) erscheinen in dunklerem Grau während solche mit schweren Elementen hell abgebildet sind. Chemisch komplexe Stoffe erscheinen entsprechend ihrem mittleren Elementgewicht. Im Bild der rückgestrahlten Elektronen können wir daher stoffliche Inhomogenitäten an der Oberfläche der Proben erkennen. Korund, Flussmittel und ausgeschiedene kristalline Phasen werden so individuell dargestellt (Abb. 7 ). Es fällt dann leicht, die einzelnen Bereiche getrennt auf ihre elementaren Bestandteile zu analysieren. Bei der Analyse der Flussmittelrückstände wurden Bor, Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Zirkonium, Kalzium, und Spuren von Eisen,

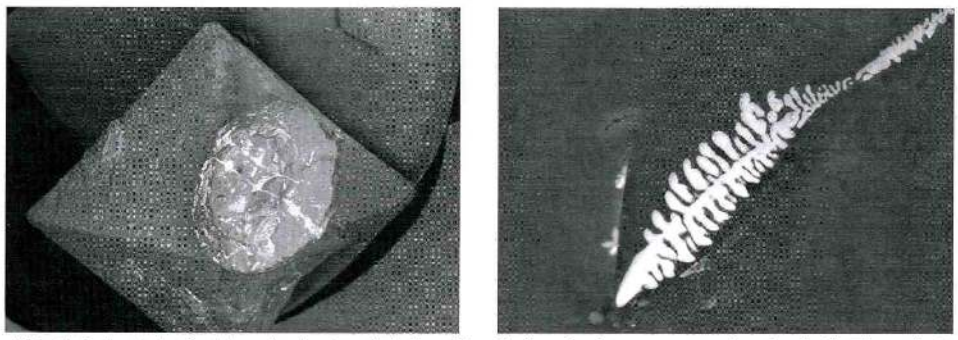

Abb. 7 Behandelte Saphire mit charakteristischen Oberflächen-Strukturen, entstanden durch die Flussmittel-Einwirkung (links), Bildbreite ca. 3 mm. Rekristallisationen und dendritische Bildungen sind häufig. Die helle Struktur (rechts) ist eine Zirkonium Ausscheidung (Breite ca. 5µm) in der Flussmittelbedeckung. Sie stammt wahrscheinlich von angegriffenem Zirkon, welcher unerkannt mit den Saphiren erhitzt wurde. REM Bilder Daniel Mathys, ZMB, Basel.

Fig. 7 Treated sapphire with characteristic structure of surface covered with residual flux and recrystallisation products (left). The bright dendritic formation (right) is a zirconium precipitation in the flux layer, probably from dissolved zircons among the sapphires. SEM pictures by Daniel Mathys, ZMB, Basel.

Titan und Chrom gefunden. Dies spiegelt die Stoffe wieder, welche vom ursprünglichen Borax aufgelöst wurden und in die Schmelze Eingang fanden. Dass dabei häufig Zr auftritt, lässt vermuten, dass unter den erhitzten Steinen auch Zirkone ($ZrSiO_4$) vertreten waren. Beim Erkalten der Schmelze kristallisiert $ZrO_2$ aus und bildet dendritische Kristalle (Abb. 7). Das verbleibende Si wandert in andere kristalline Phasen, oder bleibt Bestandteil der glasigen Schmelze. Von allen analysierten Bereichen der Oberfläche geben EDS-Spektren über die stoffliche Zusammensetzung Auskunft (Abb. 8).

## Massenspektrometrische Untersuchungen

Chemische Analysen mit Laser Ablation induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (LA ICPMS) wurden an einer kleinen Serie von Proben durchgeführt. Diese Methode und die analytischen Geräte sind an der Eidgenössischen technischen Hochschule ETH in Zürich im Institut für anorganische Chemie und Spurenelementanalyse sowie dem Institut für Isotopengeochemie und mineralische Rohstoffe besonders entwickelt worden.

Unsere Analysen wurden durchgeführt vom einem der Autoren (T.P.), Mitarbeiter in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. C.A. Heinrich. Die Gruppe der Isotopengeochemiker steht in engem Kontakt mit der Gruppe der Spurenelement-Analytiker unter der Leitung von Prof. Dr. D. Günther. Beide Teams habe die Anwendbarkeit der LA ICPMS für die Gemmologie entscheidend vorangetrieben (GÜNTHER et al., 1997; GUILLONG et al. 2001, GÜNTHER et al., 2001; HEINRICH et al., 2002).

Die verwendete LA-ICPMS Anlage besteht aus einem Prototyp eines Excimer ArF Lasers (193 nm, Compex 110I, Lambda Physik, Göttingen) verbunden mt einem Quadrupol ICP Massenspektrometer (ELAN 6100, Perkin Elmer, SCIEX, Toronto, Kanada). Die Laseroptik ist in Zusammenarbeit zwischen den ETH-Instituten und der Microlas (Göttingen) entwi-

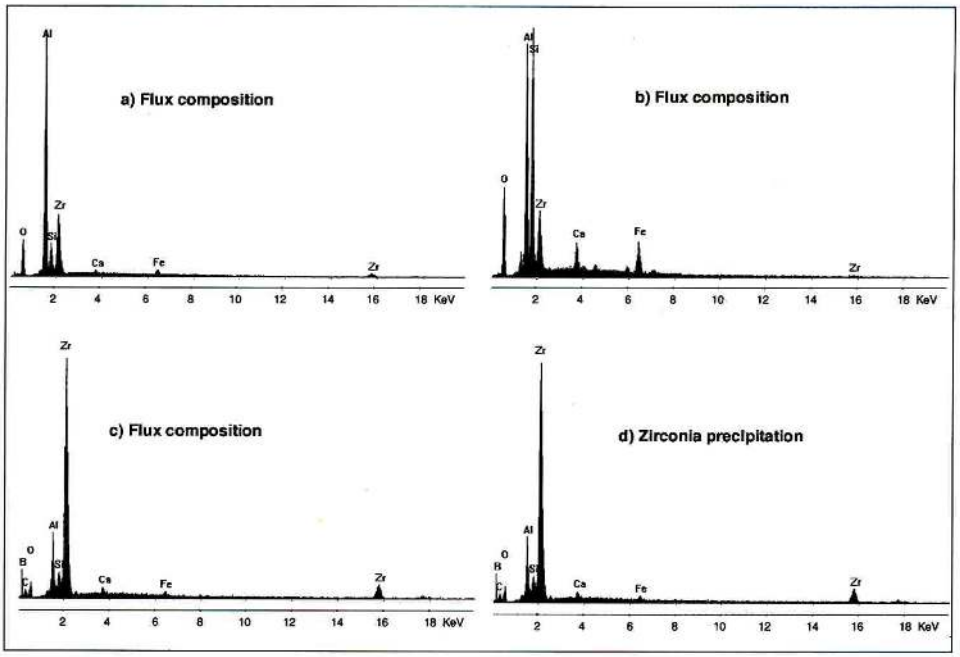


Abb. 8 REM-EDS Spektren (a-c) zeigen die qualitative Zusammensetzung an verschiedenen Stellen der flussmittelbedeckten Oberfläche auf einer untersuchten behandelten Saphire. Die Zusammensetzungen sind verschieden bezüglich der gefundenen Elemente wie auch deren Mengen. Das Spektrum d stellt die Zusammensetzung einer dendritischen Ausscheidung im glasigen Überzug dar.

Fig. 8 SEM-EDS spectra (a-c) showing qualitative composition of flux layer encountered on a sample of orange treated sapphire. The composition on other locations is found different in respect of elements present, and relative amounts. Spectrum d represents the composition of a dendritic precipitation in the glassy flux layer.

ckelt worden. Mit einem pulsierenden Laserstrahl, welcher auf der Probenoberfläche kreisförmige Abtragungen von 5 - 80 µm im Durchmesser erzeugt, wird eine winzige Probenmenge entnommen. Das Material wird von einem Edelgasstrom erfasst und zum Massenspektrometer gespült, wo es einer quasi simultanen Multielement-Analyse zugeführt wird. Mit der Anlage können von einzelnen Spot-Analysen chemische Elementkonzentrationen bzw. Isotope bis hinunter zu Spurengehalten von mitunter 0.01 ppm in Mineralien, Edelsteinen oder archäologischen Proben gemessen werden. Die externe Standardisierung der Analysendaten basiert auf dem zertifizierten Silikatglas NIST.

LA ICPMS ermöglicht uns die Analyse von orangen bzw. gelben Saphiren bezüglich ihrem Berylliumgehalt sowie dessen lokalen Verteilung, da auch leichte Elemente problemlos gemessen werden können. Die Abtragungen, erzeugt durch die einzelnen Aufschläge der Laserpulse, hinterlassen kleine Vertiefungen an der Steinoberfläche, eine Mikrobeschädigung die mindestens bei Proben für die Forschung hingenommen werden kann.

An den neuen behandelten orangen und gelben Saphiren wurden zwei Arten che-

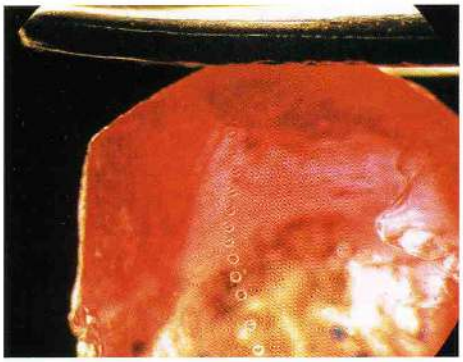

Abb. 9 Querschnitt durch einen behandelten orangen Saphir mit Grübchen der LA ICPMS Analysen. Durchmesser der Ablationen 0.08 mm, Länge des Profils 3.5 mm. © Foto H.A.Hänni

Fig. 9 Slice of a treated orange sapphire with pits created during LA ICPMS analysis. Diametre of pits 0.08 mm, length of profile 3.5 mm. © Photo H.A.Hänni

mischer Profile gemessen. Senkrecht zur Oberfläche wurden Tiefenprofile von aussen durch schrittweise Abtragung nach innen gemessen, wobei die Flussmittelreste und allfällige Neubildungen an der Oberfläche und der darunter liegende Teil analysiert wurden (bis ca 100 µm). Zweitens wurden Querschnitte durch Steine im Profil vom Rand bis ins Zentrum untersucht (Abb. 9). Den Resultaten der nach dem neuen Verfahren behandelten Steine wurden die Daten unerhitzer Korunde sowie nach den früheren Erhitzungsmethoden behandelten Steine gegenübergestellt.

Tabelle 1 stellt die LA-ICPMS Resultate dar. Die folgenden Beobachtungen können zusammenfassend gemacht werden. In Steinen, welche nach der alten Methode behandelt wurden (d.h. gelbe oder rosafar-

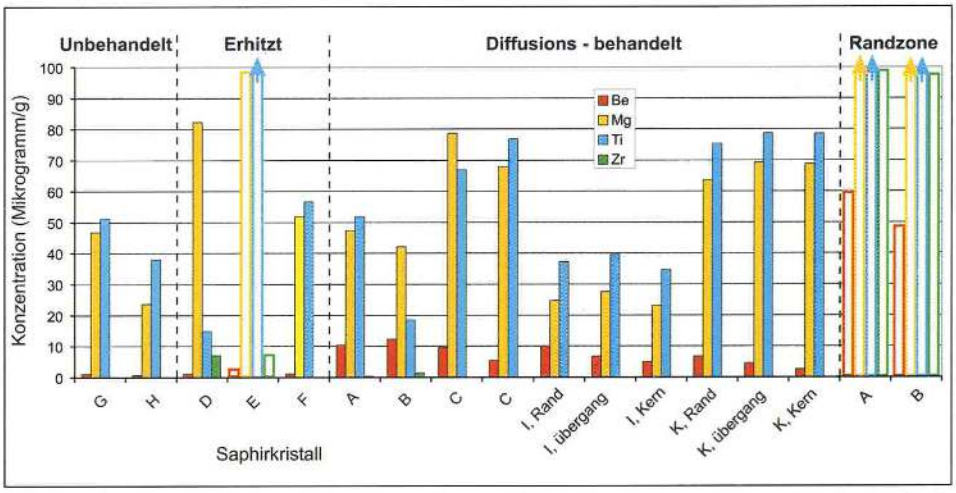


Abb. 10 Darstellung der Gehalte einiger Spurenelemente in 8 Saphiren (Proben A-H) aus Tab. 1. Die Mittelwerte sind dargestellt in Gruppen entsprechend der Behandlungen. Leere Säulen stehen für Elemente mit stark variablen Gehalten. Pfeile am Säulenende weisen auf Gehalte über 100 µg/g hin. Angaben aus der „Randzone" zeigen Werte an, welche etwa 5 µm vom Rand gemessen wurden.

Fig. 10 Graphic representation of the concentration of selected trace elements in sapphires. Average concentrations values (Table 1) are shown for 8 (A-H) samples as a function of treatment performed. Empty bars represent elements with strongly variable concentrations. Arrows indicate elements with values exceeding 100 µg/g. „Randzone" (border zone) indicates the mean value in a surface layer of approx. 5 µm thickness.

**Tabelle 1.** LA-ICPMS Spurenelement-Gehalte von unbehandelten, erhitzten und diffusions-behandelten Saphiren

**Table 1.** Trace element concentrations measured with LA-ICPMS on untreated, heated and diffusion-treated sapphires

| Kristall | Kommentar & | Farbe | Ursprung | Be (µg/g) | Mg (µg/g) | Ti (µg/g) | V (µg/g) | Cr (µg/g) | Fe (µg/g) | Ga (µg/g) | Zr (µg/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **UNBEHANDELT** | | | | | | | | | | | |
| G | Homogen, n=11 | pink | Ilakaka | <1.2 | 47 | 51 | 8,7 | 108 | 441 | 62 | 0,07 |
| H | Homogen, n=6 | violett | Songea | <0.7 | 24 | 38 | 20 | 1764 | 6036 | 42 | 0,04 |
| **ERHITZT** | | | | | | | | | | | |
| D | Homogen, n=7 | gelb | Sri Lanka | <1.1 | 82 | 15 | 2,9 | <3 | 587 | 50 | 7,1 |
| E | Inhomogen, n=13 * | gelb-orange | | <1.3 - 2.2 | 48 - 98 | 32 - 295 | 3.5 - 8.3 | 4770 - 1662 | | 59 | 0.05 - 6.8 |
| F | Homogen, n=4 | pink | Tunduru | <1.2 | 52 | 57 | 11 | 301 | 2648 | 113 | 0,05 |
| **DIFFUNDIERT** | | | | | | | | | | | |
| A | Homogen, n=4 | orange | | 10,5 | 47 | 52 | 15 | 398 | 3225 | 86 | 0,40 |
| B | Homogen, n=2 | gelb | | 12,4 | 42 | 18 | 2,8 | 7 | 237 | 20 | 1,6 |
| C | Homogen, n=2 | orange | | 9,4 | 79 | 67 | 12 | 343 | 2260 | 67 | <0.04 |
| C | Homogen, n=5 | orange | | 5,5 | 68 | 77 | 14 | 396 | 2609 | 79 | <0.05 |
| I | Rand, n=4 | pink | Songea | 10,1 | 25 | 37 | 43 | 2591 | 6255 | 49 | 0,04 |
| I | Übergang, n=9 | orange-pink | Songea | 6,8 | 28 | 39 | 44 | 1636 | 7320 | 57 | <0.03 |
| I | Kern, n=3 | orange | Songea | 5,1 | 23 | 35 | 36 | 456 | 6532 | 50 | <0.03 |
| K | Rand, n=2 | orange | | 6,8 | 64 | 75 | 12 | 418 | 1516 | 54 | <0.02 |
| K | Übergang, n=7 | orange | | 4,4 | 69 | 79 | 14 | 466 | 1809 | 59 | <0.02 |
| K | Kern, n=4 | orange | | 2,7 | 69 | 79 | 14 | 482 | 1869 | 62 | <0.02 |
| **RANDZONE, diffundiert #** | | | | | | | | | | | |
| A | Oberfläche, n=3 * | Orange | | 43 - 59 | 92 - 362 | 65 - 160 | 4.4 - 14.2 | 87 - 5172 | 667 - 4594 | 83 - 105 | 51 - 347 |
| B | Oberfläche, n=8 * | Gelb | | 32 - 48 | 59 - 257 | 64 - 206 | 1.5 - 2.2 | 26785 | 234 - 3503 | 24 - 77 | 38 - 97 |

& n gibt Anzahl gemittelter Messpunkte
* Für inhomogene Kristalle sind Variationsbreiten gegeben
\# Randzone entspricht etwa den ersten 5 mm

bene Saphire), zeichnen sich aus durch homogene Spurenelement-Verteilungen mit Ausnahme von Zr, welches gegen die Facettierung hin zunimmt (Stein D). Entsprechend ihrer Farbe variieren die Spurenelement-Gehalte zwischen unterschiedlichen Proben. Steine, welche nach der neuen Methode behandelt wurden, zeigen demgegenüber oberflächenbezogene An- und Abreicherungen spezifischer Spurenelemente (Abb. 10 ). Im Übrigen sind die Messresultate in breiter Übereinstimmung mit den Befunden anderer Labors, welche sich mit der Identifikation der neuen orangen Saphire mit LA-ICPMS beschäftigt haben (z.B. GIA, GRS und GIT).

## Diskussion

Die Beobachtungen und Messresultate der vorliegenden Voruntersuchung bestätigen die Befunde, welche durch Kollegen in anderen Arbeitsgruppen zu den neuen gelben und orangen behandelten Saphiren beigetragen wurden (HÄGER, 2002; HUGHES, 2002; SCARRATT, 2002; SWAROVSKI, 2002; MCCLURE, 2002). Man kann fest-

stellen, dass meistens vorgeschliffene Saphire von vorwiegend Ilakaka (Madagaskar) und Songea (Tansania) mit beryllium haltigen Zusatzstoffen erhitzt werden. Die Zusatzstoffe bilden zusammen mit einem Flussmittel (z.B. Borax) während der Erhitzung eine Schmelze, welche sich über die Steine verteilt. Dabei dringen Komponenten (einzelne Ionen) der Schmelze, namentlich Beryllium, in die Saphire ein, andere Elemente wandern aus den Saphirkristallen heraus in die Schmelze. Konzentrationsprofile von Spurenelementen senkrecht zur facettierten Oberfläche zeigen diese beiden Diffusionsbewegungen auf. Verschiedene Spurenelemente in einer Matrix bei gegebenen Temperatur und chemischen Potentialgradienten diffundieren unterschiedlich weit pro Zeiteinheit. Auch Elemente ohne Farbwirksamkeit (in diesem Falle beispielweise Nb, Ta, oder W) lassen durch ihre Wanderung aus dem Saphir den Prozess der Diffusion eindeutig aufzeigen. Ein solcher Multielement-Ansatz könnte sich in Zukunft als sehr effektiv erweisen in der Identifikation aller Hochtemperatur- und Diffusionsbehandlungen.

Die beschriebene Behandlung ermöglicht die Bildung einer neuen Farbe oder Farbkomponente. Bei rosa Saphiren wird der Rosaton von Gelb überlagert, was zum orangen Farbeindruck führt. Die Tatsache, dass natürlicher Chrysoberyll bzw. Pulver davon als Doping für die Be-Diffusion verwendet wird (und nicht eine chemische Substanz aus dem Chemikalienkatalog) ist nicht bedeutungsvoll für die „Natürlichkeit" der Behandlung. Der Zusatz löst sich auf und wird Teil der Schmelze, wie jeder andere Zusatzstoff auch. Dass die ersten orangen und gelben Saphire durch Zufall entstanden, weil die Partien nicht sauber sortiert waren und auch Chrysoberyll enthielten, ist heute nur noch historisch von Bedeutung. Das „Salzen" der Korundpartien mit Chrysoberyll ist längst zum Standardverfahren geworden.

Es ist bekannt, dass „trapped hole colour centres" in Korund durch zweiwertige Ionen ($Mg^{2+}$, $Be^{2+}$) gebildet werden (HÄGER, 2001, EMMETT, 2002,). Andererseits ist beim Mechanismus des Ladungsübergangs (charge transfer) in blauen Saphiren $Fe^{2+}$ an $Ti^{4+}$ gekoppelt. Es ist daher denkbar, dass $Ti^{4+}$ auch $Mg^{2+}$ oder $Be^{2+}$ festhalten könnte, und diese somit nicht unabhängig und frei zur Bildung von THC's wären. Damit gelbe Farbzentren entstehen können, müsste die Menge an zweiwertigen ($Mg^{2+}$ und $Be^{2+}$) Ionen grösser sein als die Menge an $Ti^{4+}$, was durch die Diffusion von Be erreicht wird. Dass nicht alle Steine, welche zusammen nach dem neuen Verfahren erhitzt werden, die gleichen gelben Farbkomponenten erzielen (siehe z.B. Abb. 5), könnte diese These belegen.

Experimente einer Berylliumdiffusion an reinen synthetischen Korunden haben gezeigt, dass bei den Proben eine braune (keine gelbe) Färbung entsteht (EMMETT, persönliche Mitteilung, 2002). Das Resultat wurde auch durch Versuche von Swarovski (2002) bestätigt. Das entsprechende Absorptionsspektrum zeigt eine Bande bei 450 nm, aber keine Absorption der kürzeren Wellenlängen (blau und violett). Eine solche ist aber Voraussetzung für eine gelbe Färbung. Bei allen gemessenen gelben Saphiren welche aus natürlichem Material gebrannt wurden, sorgt Eisen für diese Absorption unterhalb 400 nm (siehe Abb. 5).

Die Eindringtiefe von Be ist deutlich grösser als wir sie von Ti bei den blauen diffusionsbehandelten Saphiren kennen. Das ist nicht erstaunlich, denn der Ionenradius von

$Be^{2+}$ ist mit 0.32 Å deutlich kleiner als derjenige von $Ti^{4+}$ mit 0.68 Å. Bei der üblichen Behandlungsdauer kann man erwarten, dass kleinere Steine (bis ca. 4 mm) durchgefärbt werden.

Die neuen orangen (oder gelben) Saphire sind neu durch ihre Farbe, aber nicht bezüglich der Methode durch welche die Farben erzeugt werden, nämlich durch Eindiffundieren eines fremden Elements von ausserhalb des Korunds.

## Argumente zur Debatte über die Namensgebung

Wird der Begriff „natürlicher Korund" zur Beschreibung eines Edelsteins verwendet, so erwartet man allgemein einen Stein, der im Wesentlichen so vorliegt, wie er in der Natur gefunden wurde. Ein erhitzter und diffusionsbehandelter Stein ist weitgehend in seiner Erscheinung und anderen Eigenschaften verändert. Die natürliche Bildung von Korund überschreitet kaum einmal 1200 °C, wie anlässlich einer Diskussion des Themas durch Prof. G. Rossman (2002) vorgetragen wurde. Wenn ein Korundkristall beispielsweise auf 1800 °C und höher erhitzt wird, ordnet sich das Kristallgitter neu, denn man befindet sich nahe am Schmelzpunkt, d.h. nahe bei einer Rekristallisation oder gar der Neubildung (synthetischer Korund). Das Einbringen fremder Elemente mit farbgebender Wirkung verändert das ursprüngliche Material weiter, und das Ergebnis liegt weit entfernt vom ursprünglichen (oft nicht schleifwürdigen) natürlichen Material. Diese grundlegenden Veränderungen müssen in der Benennung des behandelten Materials in gebührendem Masse zum Ausdruck gebracht werden. Es kann der Situation nicht gerecht werden, die Steine schlicht „orange Saphire" oder „erhitzte Padparadschas" zu nennen. Auch verschlüsselte Abkürzungen, deren Bedeutung nur über Literaturkonsultation ersichtlich wird, schaffen kein Vertrauen in das neue Produkt. Es liegt in der Linie der bisherigen Nomenklaturregelungen, Begriffe wie „diffusionsbehandelter Korund" oder „oranger behandelter Korund" zu verwenden. Dass sich die Diffusion optisch nicht so leicht oder teilweise gar nicht erkennen lässt, verschärft das Problem der Bezeichnung. Es ist zu hoffen, dass in zukünftigen Arbeitstreffen der CIBJO (World Jewellery Federation), LMHC (Laboratory Manuel Harmonisation Committee) oder des GILC (Gemstone Industry and Laboratory Conference) international eine einheitliche Bezeichnung für das neue Produkt gefunden wird. In der Zwischenzeit wird empfohlen, bei der Bezeichnungspolitik zu bleiben, welche im Januar 2002 von vier wichtigen gemmologischen Labors (AGTA, GIA, Gübelin & SSEF) beschlossen wurde. Die neuen orangen Korunde werden nicht als Padparadschas bezeichnet. Sie werden als behandelter oranger Saphir bezeichnet, mit Erwähnung der Hitzebehandlung und allfällig dass die orange Farbe des Steins an eine oberflächenbezogene Zone gebunden ist. Sie kann untief („shallow"), tief („deep") oder vollständig („complete") sein. Labors könnten bei einer entsprechenden Situation z.B. auch darauf hinweisen, dass entsprechende Färbungen durch „Farbveränderung durch flussmittelunterstützte Hitzebehandlung und Diffusion" erreicht werden können.

Die Übereinkunft vom Januar 2002 wurde von den amerikanischen Labors AGTA und GIA nach dem Treffen im Mai 2002 in Carlsbad (USA) aufgegeben, zugunsten der Bezeichnung „bulk diffusion", was etwa mit „ganzheitlicher Diffusionsüberprägung" übersetzt werden kann.

Eine künftige Lösung sollte auch dem Umstand Rechnung tragen, dass nicht in allen Fällen die Be-Diffusion analytisch bewiesen werden kann.

## Danksagung

Das Thema wurde durch eine kleine Gruppe von Forschern und Laborkollegen offen diskutiert, und deren Beiträge werden hier verdankt: Kenneth Scarratt (AGTA), Prof. Visut Pisutha-Arnond, Dr. Pornsawat Wathanakul und Wilawan Atichat (GIT), Richard Hughes, Dr. John Emmett, Prof. George Rossman, Dr. Wuyi Wang, Shane McClure und Dr. James Shigley (GIA). Probenmaterial wurde freundlicherweise geliefert durch Multicolour und Werner Spaltenstein, Chantaburi, und Charles Abouchar, Genf. Wir verdanken ferner alle Informationen, welche wir von Händlern und von Laborkollegen, wie zu Beginn der Arbeit angemerkt, erhalten haben. Frau Dr. L. Kiefert und Herrn Dr. M. Krzemnicki danke ich für fachliche Diskussionen und die zuverlässige Korrektur des Manuskriptes, Kollege Krzemnicki unterstützte mich ferner bei der Bewältigung der informatischen Hürden. Daniel Mathys (ZMB, Universität Basel) bediente das Raster-Elektronenmikroskop. Herr Peter Giese (SSEF) lieferte die UV-VIS und ED-XRF-Spektren.

## Literatur

EMMETT, J.L. & DOUTHIT TROY,R. (1993): Heat treating the sapphires of RockCreek, Montana.- Gems & Gemology **29**, 250-272.

EMMETT,J.L. (2002): Personal communication during GILC Meeting, Tucson, USA.

GIA INSIDER (2002): A new corundum treatment from Thailand.- Vol. 4, 3, 28th. Janary.

GUILLONG, M. & GÜNTHER, D. (2000): Quasi „non-destructive" laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry fingerprinting of sapphires.- Spectrochimica Acta Part B, **56**, 1219-1231.

GÜNTHER, D., FRISCHKNECHT, R. & HEINRICH, C.A. (1997): Capabilities of a 193 nm ArF excimer laser for LA ICPMS micro analysis of geological materials.- J. Anal. At. Spectrum., **12**, 939-944.

GÜNTHER,D. & HEINRICH,C.A. (1999): Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier – Plenary lecture.- Journal of Analytical Atomic Spectrometry **14**(9), 1363-1368.

GÜNTHER, D., BLEINER, D., GUILLONG, M., HATTENDORF, B. & HORN, I. (2001): Access to isotopic and elemental composition and their distribution in solid materials by laser ablation inductively coupled mass spectrometry.- Chimia **55**, 778-782.

HÄGER,T. (2001): High temperature treatment of natural corundum.- Proc. Intl. Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: The Minerals of Vietnam, Hanoi, April 4 - 10.

HÄNNI,H.A. (2001): Beobachtungen an hitzebehandeltem Rubin mit künstlicher Rissheilung.- Z. Dt. Gemmol. Ges. **50**/3, 123-136.

HÄNNI,H.A. (2002): Orange treated sapphire - Towards finding a name for a new product.- J. Gemmol. Assoc. Hong Kong, XXIII, 23-29.

HÄNNI,H.A. (2002): Edelsteinbehandlungen.- SSEF Tutorial 2, CD-ROM, SSEF Swiss Gemmological Institute, gemlab@ssef.ch.

HEINRICH, C.A., PETTKE,T., HALTER,W.E., AIGNER,M., AUDÉTAT,A., GÜNTHER,D., HATTENDORF,B., BLEINER,D., GUILLONG,M. & HORN,I. (2002): Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass-Spectrometry.- Geochim. Cosmochim Acta, accepted pending revision.

HUGHES,R.W. (1998): Ruby and Sapphire.- RWH Publishing, Boulder, Colorado, USA.

HUGHES,R.W. (2002): The skin game.- http: www.palagems.com/treated-orange-sapphire.htm

JOMARD,C. (1996) : Le Saphir Padparadscha.- Diplôme d'Université de Gemmologie. Department of Geology, University of Nantes, France. 55 pages.

McCLURE,S. (2002): Personal communication during GILC Meeting, Tucson, USA.
MOSES,T. (2002): Personal communication, follow-up meeting, Carlsbad.
NASSAU,K. (1982): Heat treating ruby and sapphire: technical aspects.- Gems & Gemology **18**, 121-131.
NOTARI,F. (1996) : Le saphir padparadscha.- Diplôme d'Université de Gemmologie. Department of Geology, University of Nantes, France. 95 pages.
PERETTI, A. & GÜNTHER, D. (2002): The colour enhancement of fancy sapphires with a new heat treatment technique (part A): Inducing colour zoning by internal migration of colour centres.- Contributions to Gemology, 1, May 2002.
ROSSMAN, G. (2002): Personal communication, follow-up meeting, Carlsbad.
SCARRATT,K. (2001): Further characterization of sapphires recently treated in Bangkok.- AGTA e-mail message and pictures to Laboratory Harmonisation Committee members.
SCHMETZER, K., BOSSHART, G. & HÄNNI, H.A. (1983): Naturally coloured and treated yellow and orange-brown sapphires.- J. Gemmol. **18**, 7, 607-621.
SHIDA,J. (1992): Color limitation of padparadscha sapphires.- Jewel Siam, Nov/Dec, 104-106.

Bei der Schriftleitung eingegangen am 21. Oktober 2002.

**Anschriften der Verfasser:**

Prof. Dr. H.A. HÄNNI
SSEF Schweizerisches Gemmologisches Institut, Basel, Email: gemlab@ssef.ch
Dr. T. PETTKE, Laboratorium für Isotopen-Geochemie der ETH, Zürich,
Email: thomas.pettke@erdw.ethz.ch