

Materialeigenschaften und Optimierungspotential von farbigen Korunden am Beispiel vietnamesischer und synthetischer Rubine

Dissertation zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

am

Fachbereich Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Phan Tien Dung

aus Hanoi, Vietnam

Mainz, im Juni 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2001

Hiermit bestätige ich, folgende Arbeit selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel und der zitierten Literatur angefertigt zu haben.

Mainz, den 15.6.2001

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
2. Allgemeines	4
3. Geogene Grundlagen der Korund-Bildung	9
3.1 Korunde in Gneisen	11
3.2 Rubine in Marmor	12
3.3 Saphir in magmatischen Gesteinen	14
4. Vorkommen der vietnamesischen Rubine	16
4.1.1 Charakteristische Mineralisationen und Mineral-Paragenesen der nord-vietnamesischen Edelstein-Vorkommen	16
4.1.1 Großräumige Geologie der Lagerstätten	16
4.1.2 Mineralisierung	18
4.1.3 Korund im Gneis	19
4.1.4 Rubin im Marmor	19
4.1.5 Spinell im Marmor	20
4.2 Yen Bai und Luc Yen	21
4.3 Quy Chau (Nghe An)	25
5. Verfahren zur Herstellung synthetischer Rubine	27
5.1 Verneuil-Verfahren (Flammenschmelzverfahren)	27
5.2 Czochralski-Verfahren	29
5.3 Zonenschmelzverfahren	30
5.4 Hydrothermalverfahren	31
5.6 Kristallzüchtung aus Schmelzlösungen	33
6. Methodik	35
6.1 Die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)	35
6.1.1 Elektronenquelle	36
6.1.2 Röntgenspektrometer	36
6.1.3 Fehler der EMS	38
6.2 UV-VIS Spektroskopie	40

6.2.1	UV-VIS-NIR Messparameter	41
6.3	Infrarotspektroskopie	42
6.3.1	Zweiatomige Moleküle	42
6.3.2	Mehratomige Moleküle	45
6.4	Ramanspektroskopie	46
6.4.1	Quantentheoretische Beschreibung	46
6.4.2	Klassische Beschreibung	48
6.5	Lumineszenz	50
7.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussionen	53
7.1	Einschlussuntersuchungen	53
7.1.1	Experiment	53
7.1.2	Ergebnisse und Diskussion	54
7.2	Spurenelementgehalte von Rubinen und Rubin-Synthesen	64
7.2.1	Synthetische Rubine	64
7.2.2	Vietnamesische Rubine	68
7.2.3	Diskussion	68
7.3	Absorptionsspektren vietnamesischer Rubine	77
7.3.1	Experiment	77
7.3.2	Ergebnisse und Diskussion	77
7.4	Quantitative Fluoreszenz-Spektroskopie an natürlichen und synthetischen Rubinen	84
7.4.1	Experiment und Ergebnisse	86
7.5	Farbursache von blauen Bereichen in vietnamesischen Rubinen	93
7.5.1	Experimentelle Voraussetzungen	93
7.5.2	Grundlagen der Blaufärbung von Saphiren	94
7.5.3	Farbgebung und Entfärbung blauer Bereiche in vietnamesischen Rubinen	99
8.	Zusammenfassung	104
9.	Literaturverzeichnis	106
10.	Anhang	115
10.1	Chemische Analysen von vietnamesischen und synthetischen Rubinen	115
10.2	Kristallformen von Korund	135

10.3	Legende zur geologischen Karte	150
11.	Danksagung	152
12.	Lebenslauf	153

1. Einleitung

Rubin ist die durch Chrom rot gefärbte Edelstein-Varietät des Minerals Korund; reiner Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist farblos. Farbgebende Substanzen sind bei Korund i.d.R. Übergangsmetall-Ionen, die einen bestimmten Farbeffekt auslösen oder aber - bei mehreren solcher Ionensorten - auch Mischfarben erzeugen können. Daneben ist die Kristallstruktur des Korundes auch noch anfällig gegen sog. "Gitterdefekte", die ebenfalls zur Farbgebung beitragen können. Typische Korund-Varietäten wurden mit Eigennamen, die als die Edelstein-Bezeichnungen berühmt wurden, belegt: roter Rubin (Cr), blauer und gelber Saphir (Fe+Ti statt 2Al, aber auch Fe alleine und auch Gitterdefekte), orangefarbener Padparadscha (Cr, Fe, Defekte, etc.); weitere Farbnuancen (grün, pink, rosa, changierend etc.) werden durch Mischungen der einzelnen Farbauslöser erzeugt und im Handel als fancy-farbig bezeichnet.

Die gesteinsbildend vorkommenden Korunde sind in der Regel durch Fremdmineraleinlagerungen, Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse, Mikrorisse und Strukturdefekte nahezu opak und von dunkler Farbe. Erst wenn die Kristallisationsbedingungen bei der Korundbildung so gewesen sind, daß nahezu einschlußfreie, transparente und dabei große Kristalle mit einer homogenen, farbrelevanten Spurenelementkonzentration wachsen konnten, können außergewöhnliche Materialqualitäten erwartet werden. Aufgrund dieser in der Natur nur selten gegebenen grundlegenden Bedingungen können diese Varietäten der Korunde zu den höchstbewerteten Edelsteinen gehören.

Quantitativ steht die Bedeutung der Korunde als Edelstein-Material hinter der technisch nutzbarer Festkörper weit zurück. Insbesondere die Keramik- und Feuerfest-Industrie, aber auch weitere Technologiebereiche, die auf chemisch und physikalisch extrem widerstandsfähige Festkörper angewiesen sind, bedienen sich der außergewöhnlichen Eigenschaften dieses rhomboedrischen Aluminiumoxids. Lager- und Ziehsteine nutzen seine abrasive Widerstandsfähigkeit ebenso wie Düsen in der Draht- und Fadenerzeugung, in der Laser-Technologie ist die Bedeutung zwar geschmälert, doch noch immer gegeben.

Die Einführung der Wasseruhr für alle Haushalte der französischen Hauptstadt hat im 19. Jahrhundert zu einer technologischen Revolution geführt: Da die natürlichen Vorkommen an geeigneten Korundkristallen nicht ausreichten, entwickelte Verneuil ein Schmelzkristallisationsverfahren zur Herstellung geeigneter Synthesen in ausreichender Qualität und Menge. Seit dieser Zeit begann dann der Einzug der Synthese in den Edelsteinmarkt, da beide Produkte, Synthese wie Rubin, von der äußeren Wirkung her ununterscheidbar sind. Weitere Synthese-Entwicklungen und insbesondere Verfeinerungen der Methoden zielten darauf ab, möglichst alle Unterscheidungsmerkmale zwischen natürlichen und synthetischen Steinen zu eliminieren. Besonders schwierig ist auch heute noch die Unterscheidung qualitativ höchstwertiger natürlicher Rubine (einschlußfrei, homogen) von qualitativ hochwertigen Synthesen (ebenfalls einschlußfrei und homogen). Um solchen Problemen rechtzeitig und gut vorbereitet gegenüberzutreten zu können, bedarf es einer exakten und umfassenden Materialcharakterisierung natürlicher Edelsteine auf der Basis ihrer Bildungsgeschichte.

Im Zeitraum von 1989 bis 1997 wurden im Norden der Sozialistischen Republik Vietnam Rubine von Edelsteinqualität in verschiedenen Vorkommen (Luc Yen, Yen Bai, Qui Chau, Nghe An) entdeckt. Die Qualität dieser Rubine ist denen der bekannten Rubine aus Burma gleichwertig (Hughes und Sersen, 1991). Bis zum heutigen Tag werden diese Lagerstätten in noch immer zunehmendem Maße exploriert und abgebaut. Bislang wurden die Materialeigenschaften vietnamesischer Rubine noch nicht untersucht; über ihre teilweise sehr unterschiedlichen Bildungsbedingungen liegen einige rudimentäre Informationen vor.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, die vietnamesischen Rubine der wesentlichen Vorkommen kristallchemisch exakt zu definieren, ihr eventuell noch verborgenes Edelsteinpotential auszuloten und sie mit synthetischen Rubinen aller bekannten Herstellungsmethoden zu vergleichen. Hierfür werden über die gemmologisch deskriptive Bedeutung hinausgehend die Bandbreite der beobachtbaren Einschlüsse (Minerale, Fluide, Gase) zu einer weitergehenden Interpretation der Genesebedingungen herangezogen. Die chemische Analyse von einschlußfreien Bereichen geeigneter Rubine bildet die Grundlage weiterer Interpretationen zu Farbgebung und Genese. Mit Hilfe geeigneter Methoden der mineralogischen Festkörperspektroskopie (insb. orientierungsabhängige, qualitative Polarisationspektroskopie) werden dann Aussagen zur aktuellen und gegebenenfalls

verborgenen Farbwirkung möglich. Experimente zu Festkörperreaktionen unter verschiedenen Bedingungen geeigneter Temperaturbehandlungsvariationen geben weiteren Aufschluß über Farbursachen und mögliche Methoden der Optimierung der Edelsteinqualität. Die Ergebnisse der Untersuchungen an natürlichen Rubinen werden den entsprechenden Daten von Synthese-Rubinen gegenüber gestellt, um so eine nachhaltig verlässliche Datenbasis zur Differenzierung der einzelnen Spezies zu erhalten.

2. Allgemeines

Das Mineral Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, kristallisiert in der trigonal- skalenoeдрischen Kristallklasse $\bar{3}2/m$. Das Achsenverhältnis in der morphologischen Aufstellung wird mit $a : c = 1 : 1,365$ angegeben (Melczer, 1902). Korund bildet zuweilen Kristalle von beachtlicher Größe und Reinheit, die wichtigsten Kristallflächen natürlicher Korunde sind die Basis c (0001), das hexagonale Prisma II. Stellung a ($11\bar{2}0$), das positive Rhomboeder r ($10\bar{1}1$) und verschiedene hexagonale Dipyramiden (Tab. 2.1). Korund bildet Kristalle mit tafeligem, rhomboedrischem oder rhomboedrisch – pyramidalem (Abb. 2.1) prismatischem, tonnenförmigem oder pyramidalem Habitus (Abb. 2.2). Gegenüber der morphologischen Aufstellung ist die c -Achse der strukturbezogenen Zelle mit Gitterkonstanten von $a_0 = 4,759 \text{ \AA}$ und $c_0 = 12,99 \text{ \AA}$ verdoppelt (vgl. Tab. 2.1); somit ist $a : c/2 = 1 : 1,365$.

Korund bildet auch makroskopisch entwickelte Kontaktzwillinge nach der Basis c (0001) oder dem positiven Rhomboeder r ($10\bar{1}1$), Kontaktzwillinge nach beiden Zwillingsgesetzen mit der Spiegelebene als Verwachsungsebene kommen jedoch nur sehr selten vor. Sehr häufig tritt bei natürlichen Korunden eine lamellare Verzwillingung nach dem Rhomboeder ($10\bar{1}1$) auf.

Kristallographisch ist bei Korund eine Spiegelung an der Basis (0001) äquivalent zu einer Spiegelung am hexagonalen Prisma I. Stellung ($10\bar{1}0$) sowie äquivalent zu einer Drehung um 180° parallel zur c -Achse [0001] als Zwillingsachse. In der Kristallklasse von Korund ist das Prisma II. Stellung ($11\bar{2}0$) eine Symmetrieebene, diese Fläche kann somit nicht als Zwillingssebene auftreten. Dagegen ist eine Verwachsung von nach ($10\bar{1}0$) bzw. nach [0001] verzwillingten Kristallen parallel ($11\bar{2}0$) durchaus möglich (Schmetzer, 1986).

Die vorwiegend durch Cr^{3+} gefärbte Korundvarietät wird als Rubin bezeichnet. Chrom besetzt in der Korundstruktur diadoch Al^{3+} -Positionen. Die Lage der Chromatome ist gegenüber der Al-Position nur geringfügig verschoben (Moss & Newnham, 1964; Dodd, et al., 1964; Mc Cauley & Gibbs, 1972; Fritsch & Rossman, 1987 u. 1988). Obwohl in der Synthese eine vollständige Mischbarkeit zwischen Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Eskolait,

α -Cr₂O₃, nachgewiesen werden konnte, enthalten natürliche Korunde Cr-Gehalte unter 2 Gew % Cr₂O₃, meist sogar unter 0,5 Gew % Cr₂O₃.

Bezeichnung	Flächen	hkl*	hkl**	Winkel zwischen c-Achse und Kristallfläche (Drehwinkel δ)
Basis	c	(0001)	(0001)	90°
Hex. Prisma II. Stellung	a	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)	0°
positives Rhomboeder	r	(10 $\bar{1}$ 1)	(10 $\bar{1}$ 2)	32,4°
negatives Rhomboeder	d	(01 $\bar{1}$ 2)	(01 $\bar{1}$ 4)	51,8°
negatives Rhomboeder	γ	(01 $\bar{1}$ 5)	(01 $\bar{1}$ 10)	72,5°
hexagonale Dipyramiden	n	(22 $\bar{4}$ 3)	(11 $\bar{2}$ 3)	28,8°
	w	(11 $\bar{2}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 2)	20,1°
	v	(44 $\bar{8}$ 3)	(22 $\bar{4}$ 3)	15,4°
	z	(22 $\bar{4}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 1)	10,4°
	v	(44 $\bar{8}$ 1)	(22 $\bar{4}$ 1)	5,2°
	ω	(1414 $\bar{28}$ 3)	(77 $\bar{14}$ 3)	4,5°

Tabelle 2.1. Morphologische Daten (Kristallflächen und Winkel) von Korund (nach Schmetzer, 1986).

* auf der Basis der morphologischen Zelle mit a : c = 1 : 1,365

** auf der Basis der strukturellen Zelle mit a: c/2 = 1: 1,365

Winkel zwischen Flächenpaaren

Flächenpaar	Flächennormalenwinkel φ	Flächenwinkel φ'
r \wedge r'	93,9°	86,1°
a \wedge a'	60,0°	120,0°
z \wedge z'	58,9°	121,1°
w \wedge w'	56,0°	124,0°
n \wedge n'	52,0°	128,0°
r \wedge n	26,0°	154,0°
d \wedge n	32,0°	148,0°
r \wedge d	47,0°	133,0°

In Korunden können neben Cr^{3+} noch Eisen und Titan in verschiedenen Wertigkeiten (als $\text{Fe}^{2+/3+}$ und oder $\text{Ti}^{3+/4+}$) (Lehmann & Harder, 1970; Eigenman, und Günthard, 1971 u.1972; Mattson, & Rossman, 1987; Chopin & Langer, 1988; Moon und Phillips, 1984 u.1994:) sowie V^{3+} für die Färbung von Bedeutung sein (Pryce & Runciman, 1958; Schmetzer, 1982). Die farbgebenden Spurenelementgehalte natürlicher Rubine einiger wichtiger Vorkommen wurden erst mals von Harder (1969) durch Röntgenfluoreszenzanalysen bestimmt. Chemische Daten einzelner Rubine verschiedener Lokalitäten, bei denen es sich meist um Mikrosondenanalysen handelt, wurden von mehreren Autoren publiziert (z.B. Okrusch et al., 1976; Gübelin, 1982) Eine größere Anzahl von Rubinen wurde von Kuhlmann (1983) analysiert.

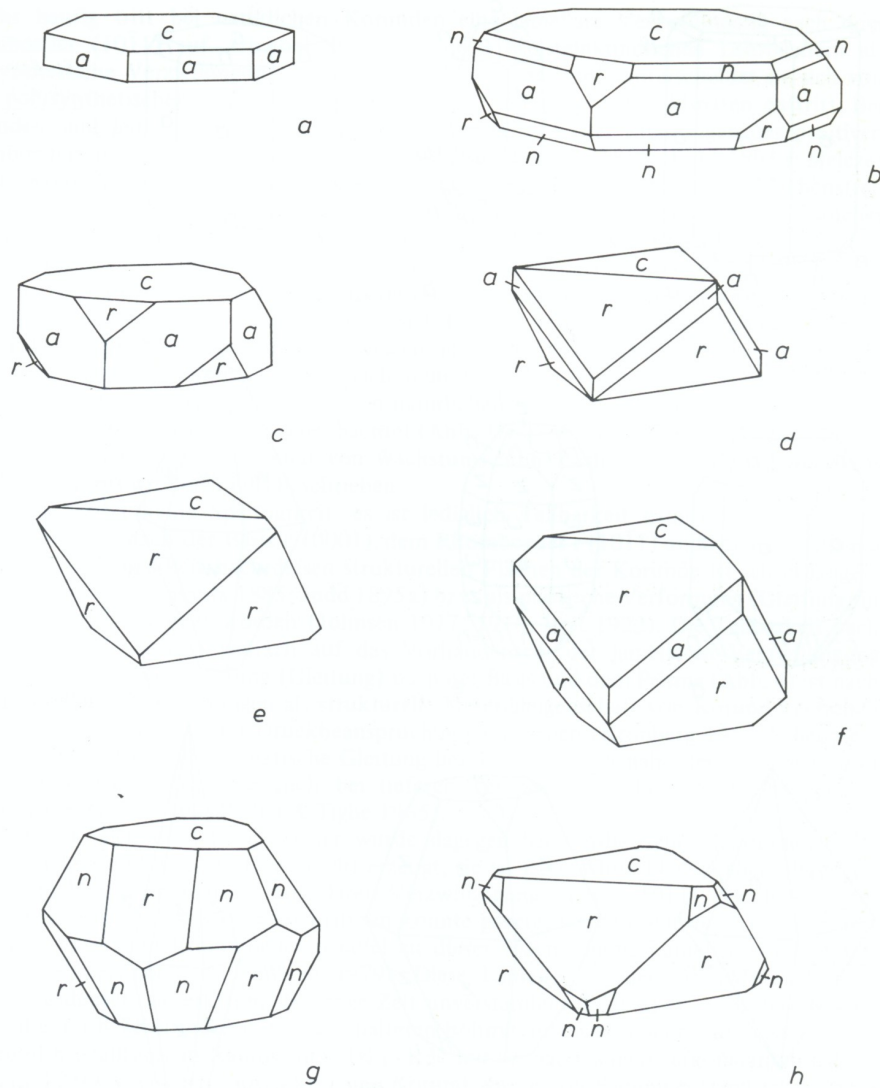


Abb.2.1: Habitus von Korund; a-c) tafelig, d-h) rhomboedrisch oder rhomboedrisch-pyramidal (Schmetzer, 1986).

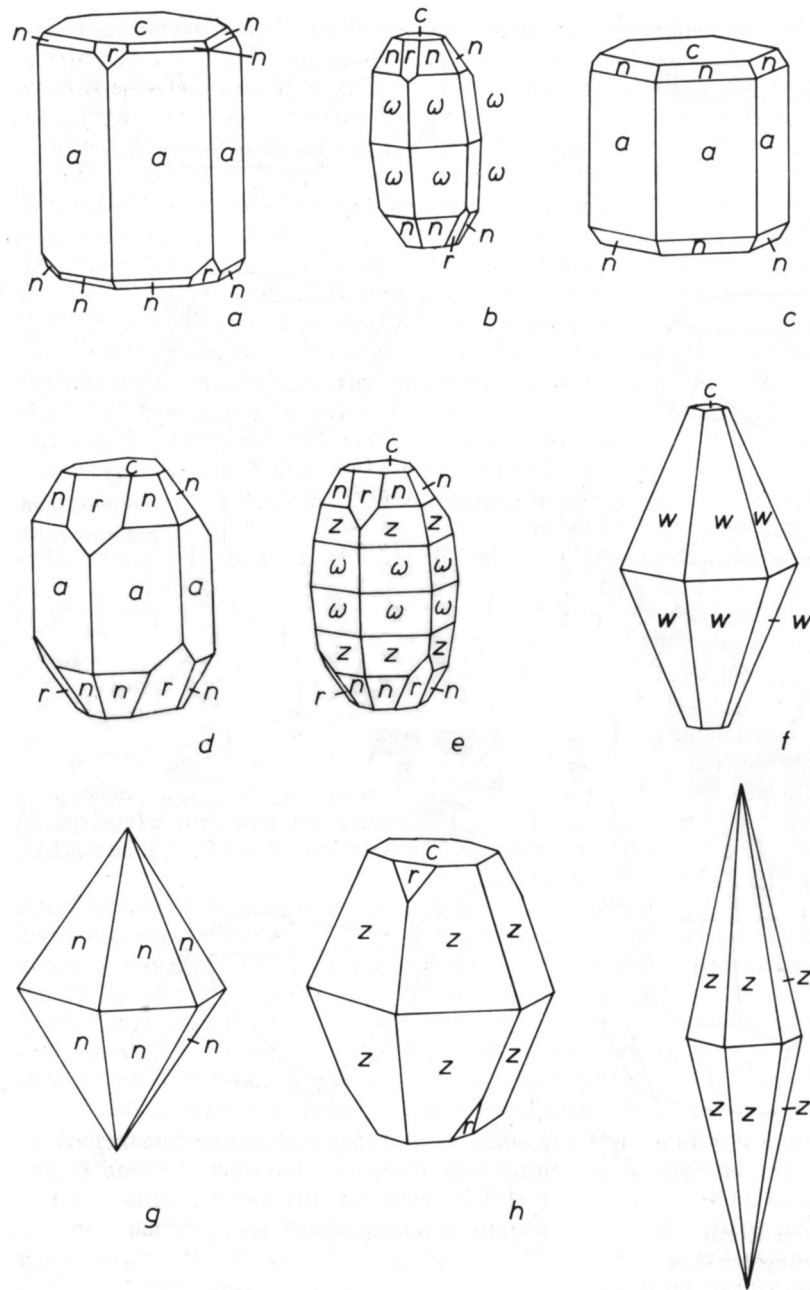


Abb.2.2: Habitus von Korund. a-e) prismatisch und tönchenförmig, f-i) pyramidal (Schmetzer, 1986).

Zur Klärung der aktuellen Farbursache von Korundkristallen müssen bei bekannten analytischen Daten (Spurenelementgehalte) die im Absorptionsspektrum farbwirksamen Absorptionsbanden untersucht werden. Über eine modellierende Zuordnung der einzelnen Absorptionsmaxima zu farbgebenden Spurenelementen oder Spurenelementpaaren lässt sich die Farbursache einer Probe exakt ermitteln.

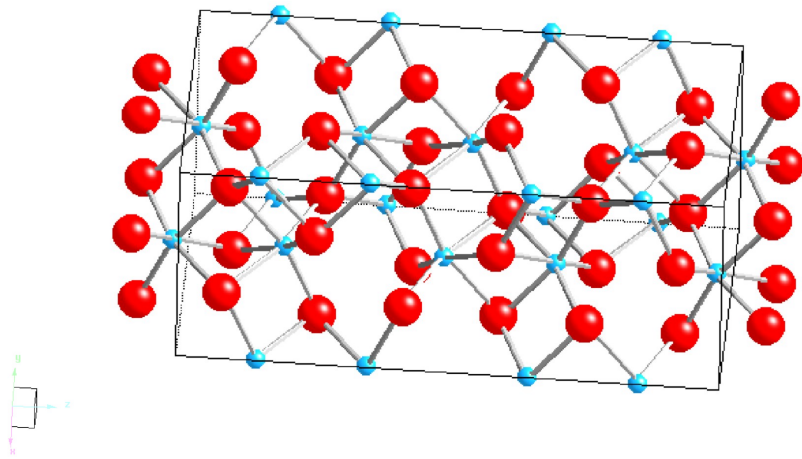


Abb. 2.3: Kristallstruktur von Korund; rote Kugel: O^{2-} , blaue kleine Kugel: Al^{3+}

Cr^{3+} allein verursacht die typische Rubinfarbe mit einem Pleochroismus von parallel c: gelblich-rot und senkrecht c: rötlich-violett. Vanadiumgehalte können die Färbung solcher Rubine zusätzlich etwas intensivieren. Natürliche Korunde mit sowohl hohen Vanadium - als auch Chromgehalten stellen, im Gegensatz zu handelsüblichen Synthesen, eine große Seltenheit dar.

Enthalten Rubine neben einem deutlichen Cr - Gehalt noch zusätzlich färbende Gehalte an Fe^{3+} oder Fe^{2+} und Ti^{4+} , so treten orangefarbene Korunde oder solche mit granatroter, rötlich-brauner oder rötlich-violetter Farbe auf.

3. Geogene Grundlagen der Korund-Bildung

Korund ist einerseits ein gesteinsbildendes Mineral und damit u.U. zumindest lokal ein Allgegenwartsmineral. Andererseits können die Varietäten Rubin, Saphir, Padparadscha u.ä. von so außergewöhnlicher Qualität und damit Seltenheit sein, daß sie zu den höchstbewerteten Edelsteinen gehören. Die besonderen geogenen Verhältnisse, die diese Eigenart des natürlichen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beeinflussen, können sich während der Kristallisation in Wachstumseigenarten unterschiedlichster Art manifestieren. Hier sind die Phänomene Einschluß-Phasen (Minerale, Flüssigkeiten, Gase), chemische Zonierungen, Farbzonierungen, Lamellierungen, Verzwilligungen, Spannungen u.ä. zu beachten. Wenn die Indizien erkannt und richtig bewertet werden können, sind Rückschlüsse auf die während der Kristallisation herrschenden Bedingungen möglich. Ebenso kann das eventuell noch nicht vollständig aktivierte Edelstein-Potenzial eines Minerals erkannt und gegebenenfalls durch geeignete Nachbehandlung (z.B. gezielte Temperatureinwirkung) geweckt werden. Im folgenden werden die für die primären Vorkommen von Korunden mit Edelsteinqualität verantwortlichen Rahmenbedingungen dargelegt. Auf die Interpretation sekundärer, meist alluvial-sedimentärer Lagerstättentypen wird hier verzichtet, auch wenn diese Lagerstätten weltweit derzeit die bedeutendsten sind. Aber sie bieten naturgemäß keinerlei Ansatzpunkte zur verlässlichen Korrelation von Kristallchemie und Genese.

Korund, ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), gehört als Mineral der Oxid-Gruppe zu einer eigentlich weitverbreiteten Spezies (vgl. Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, und weitere Metalloxide), die in der Lithosphäre z.T. nahezu allgegenwärtig sind und auch häufig große Lagerstätten von außerordentlicher wirtschaftlicher Bedeutung bilden. Bei den Korunden ist dies jedoch so nicht der Fall, obwohl das Aluminium neben Sauerstoff zu den häufigen Elementen der Erdkruste gehört. Der Grund dafür liegt in der noch weiteren Verbreitung des Elementes Silizium, welches mit Aluminium grundsätzlich in der Lage ist, stabile Verbindungen einzugehen (i.d.R. eine pT-geeignete Modifikation des Al_2SiO_5 (Schuiling, 1957), aber auch von $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Solange Silizium im molaren Überschuß vorliegt, ist somit die Bildung von Korunden in allen pT-Bereichen der gesteinsbildenden Erdzonen im Kristallisationsgleichgewicht aus der Schmelze unmöglich. Nur der (auch nur lokale) Überschuß an Al und/oder chemische Reaktionen (z.B. unter metamorphen / metasomatischen Bedingungen) gestatten die Bildung von Korund-Kristallen .

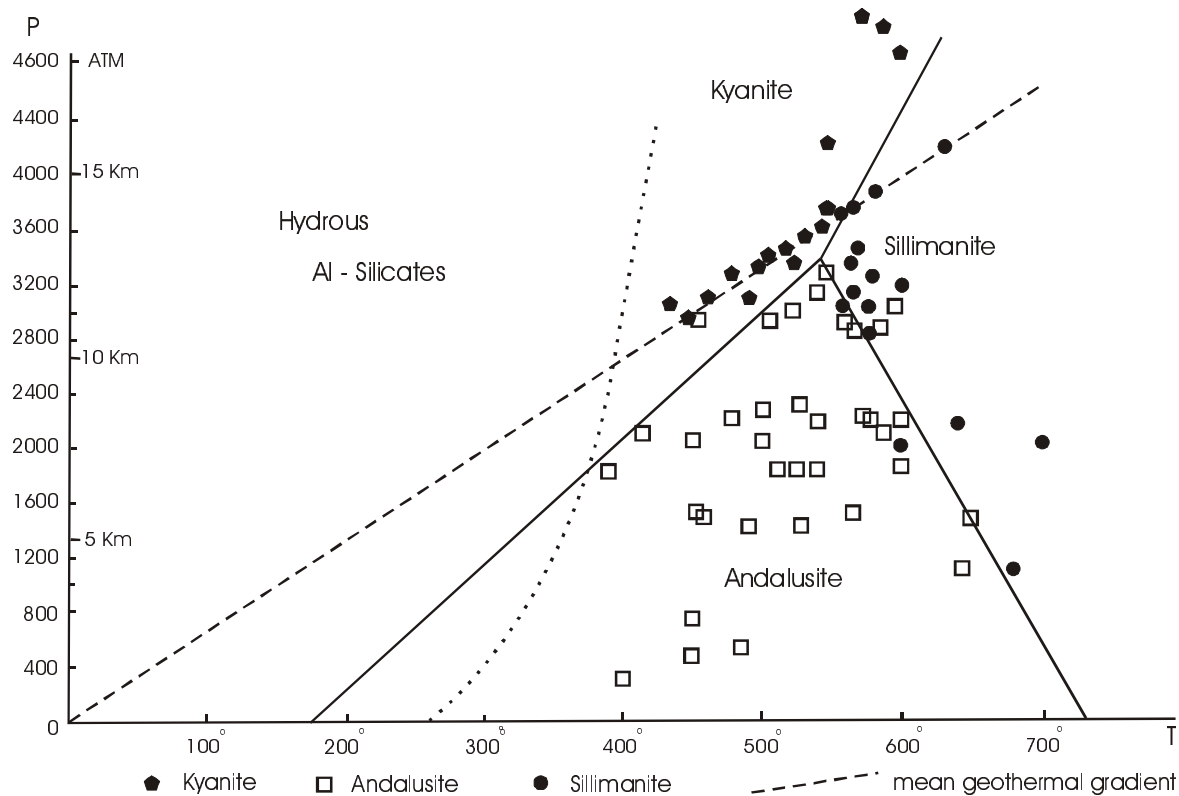


Abb. 3.1: pT- Diagramm von Al_2SiO_5 (nach Kerrick, 1990)

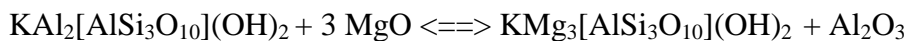
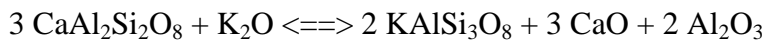
Um nun aber eine plausible Erklärung für die Korund-Kristallisation unter natürlichen, unterschiedlichen Bedingungen zu geben, muß gleichzeitig beachtet werden, daß diese Bedingungen die Voraussetzungen für eine Kristallisation in Edelsteinqualität bieten.

Drei prinzipiell unterschiedliche Arten von Vorkommen, neben den hier nicht weiter betrachteten sedimentären, sind in Vietnam und auch weltweit bislang bekannt:

- Korunde in Gneisen
- Rubine in Marmoren
- Saphire in magmatischen Gesteinen

3.1 Korunde in Gneisen

Große, morphologisch einfach aus Prisma und Basis aufgebaute, rote Korunde finden sich relativ häufig in Gneisen. Im frischen, unverwitterten Zustand ist das frische Gefüge zu erkennen, in welchem die Rubine von einer Feldspat-Masse haloartig umgeben sind. Die Genese dieser Rubine läßt sich in Analogie zu den Rubinen eines Gneises von Mysore (Zentral-Indien, Greiff, 1994) als Produkt einer K/Mg-Metasomatose auf Feldspäte und/oder Muskovite ableiten:



Für diese einfache Kristallisationstheorie sprechen folgende Punkte:

Wachstum der Rubine „vor Ort“, d.h. durch „Sprossung und Blastese“, was i.d.R. in abgegrenzten Räumen ohne Volumenänderung sondern nur durch Umkristallisation vorhandener Phasen verläuft (z.B. Granat in Glimmerschiefer, Andalusit in Schiefer etc.); hier ist bei kleiner Keimbildungsrate das Größenwachstum bevorzugt.

Rotfärbung der wachsenden Korunde durch Cr-Ionen, welche bei der Umwandlung der Glimmer freigesetzt werden; Cr wird als dreiwertiges Ion bevorzugt in dioktaedrischen Glimmern (z.B. Muskovit - Fuchsit) und weniger in trioktaedrischen Glimmern eingebaut.

Starke Verunreinigung der Rubine durch feinkörnige Ilmenorutile und Rutile, die als Titan-Reservoir ebenfalls auf die dioktaedrischen Glimmer angewiesen sind, und während des Rubinwachstums z.T. epitaktisch in die Hauptwachstumzonen der Rubine eingelagert worden sind.

Die Rubine dieser Vorkommen zeigen i.d.R. keine Edelsteinqualität; fortgeschrittene Verwitterungsgrade der Umgebungsgesteine aber auch bereits während der Kristallisation einsetzende Umwandlung durch Einwirkung von Fluiden haben häufig bereits ihre Spuren

hinterlassen: IR-spektroskopisch nachweisbare Diaspor-Einlagerungen rufen eine sehr deutliche Teilbarkeit bei solchen Kristallen hervor, die dann nahezu perfekte Spaltrhomboeder bilden können.

3.2 Rubine in Marmor

Die wesentlichen Vorkommen von Rubinen mit Edelstein-Qualitäten sind gebunden an Marmor-Gebirge. Die hier beobachtbaren Kristallformen sind sehr unterschiedlich und in ihrer Vielfalt fast schon charakteristisch. Es dominieren prismatische Formen, doch sind Begleitflächen fast regelmäßig ausgebildet und die Kristallmorphologie ist meistens durch spindeliges bzw. streifiges Flächenwachstum ausgezeichnet. Manche Rubine sind zonar gefärbt, wobei oft der Rand als letztes Wachstumsstadium intensiver gefärbt ist als der Kern. Asterismus ist aufgrund der Häufigkeit von Rutil an vielen Rubinen zu beobachten.

Wie sich aus geologischen (Le Loup et al., 1995) und petrologischen (Hauzenberger et al., 2001) Untersuchungen ergeben hat, liegen die Wachstumsbedingungen der marmorgebundenen Rubine Vietnams im Bereich der granulitfaziellen Metamorphose, wobei Temperaturen über 700 °C und Drucke über 7kb erreicht worden waren. Diese Voraussetzungen haben aus dem karbonatischen Sedimentgestein auch das metamorphe Produkt Marmor werden lassen. Dieser beinhaltet jedoch normalerweise keine Komponenten, die unter diesen Bedingungen zur Bildung von Rubin führen könnten. Hier ist also eine Antwort zu geben auf die Frage nach der Herkunft des Aluminiums.

Karbonatische Sedimente bilden eigentlich eine gute Basis für die Korundgenese, da Silizium normalerweise ebensowenig wie Aluminium vorhanden ist. Überdies gibt es im metamorphen Bereich sehr gut bekannte, weil eben häufige Reaktionen zwischen Calcium-Magnesium- und Silizium-haltigen Phasen zu Ca-Mg-Silikaten, wie z.B. Pyroxen(oid)en, Amphibolen und anderen. Sobald jedoch größere Mengen Aluminium hinzu treten, wird bei den hier anzunehmenden pT-Bedingungen die Mineralisation komplexer, insbesondere unter den wasserarmen, granulitfaziellen Bedingungen, von denen hier ausgegangen werden muß.

Verkarstungen sind bei großräumigen Karbonatgebieten eine häufig zu beobachtende Erscheinung: Geringe chemische Unterschiede im Ca/Mg-Verhältnis der sedimentierten Karbonatgesteine führen zu unterschiedlichem Lösungsverhalten, und es können dadurch große Lösungshohlräume innerhalb der Sedimentationsbedeckung entstehen. In einer weitgehend flachen Morphologie wirken solche Karsthöhlen an der Oberfläche als Fallen. Nur wenige Minerale erreichen durch oberflächennahe Verwitterung eine Korngröße, die den Transport durch Wind ermöglicht; zu diesen wenigen gehören jedoch die bei der Verwitterung von magmatischen Gesteinen entstehenden, i.d.R. Al-reichen Tonminerale. Äolische Verbreitung kann solche Minerale in Karstgebieten anreichern. Sie können also durch einen natürlichen „Ausleseprozeß“ in karbonatischer Umgebung angereichert werden und dort solange wirkungslos bleiben, wie sich die pT-Bedingungen nicht ändern. Erst wenn ein dermaßen „dotiertes“ Sedimentgestein in den Bereich metamorpher Prozesse gerät, finden Reaktionen statt. Auch für die vietnamesischen Rubin-Lagerstätten in Marmor bietet sich das hier geschilderte Szenario an.

Weitere Hinweise lassen sich ebenfalls noch heranziehen: Auch diese Korunde sind reich an Cr und Ti, wie sich schon aus den Fakten „Rubin“ und „Sternrubin“ ableiten läßt. Beide Elemente sind ebenfalls typische Anreicherungsprodukte der oben geschilderten Verwitterungs- und Transportmechanismen. Auch hier ist wieder davon auszugehen, daß die dioktaedrischen Tonminerale die eigentlichen Lieferanten der farbwirksamen Elemente gewesen waren (von Platen, 1987)

Immer wieder werden in Karsthohlräumen frei gewachsene Rubin-Kristalle gefördert. Dennoch könnte die Reaktion aus einem mergeligen Kalk heraus zu einem ähnlichen Ergebnis führen. Aber dies ist für das Resultat unerheblich. In jedem Falle würde ein illitischer, dioktaedrischer Hydroglimmer in einem Ca-Mg-Karbonat unter metamorphen Bedingungen unter Aufnahme von Mg und Fe und unter Freisetzen von Al zu einem trioktaedrischen Phlogopit reagieren, da dieses Mineral eine typischen Hochdruck-Phase gegenüber der dioktaedrischen Variante ist. Al, Cr und Ti werden hierbei zur Rubin- und Sternrubinbildung aus dem Tonmineral freigesetzt. Die resultierende Paragenese Rubin mit Phlogopit ist häufig zu beobachten (bei zu hohem Mg-Angebot aus den Karbonaten wird gelegentlich statt Korund auch Spinell gebildet, ebenfalls ein häufiges Mineral in vietnamesischen Marmoren)

3.3 Saphir in magmatischen Gesteinen

Die Naturbeobachtung zeigt, daß die Vorkommen von Rubinen meist an karbonatisch-metamorphe Umgebungen gebunden sind, während weltweit die Lagerstätten für Saphire fast ausschließlich magmatogenen - meist basischen Gesteinssuiten zuzuordnen sind. Diese Feststellung beinhaltet eine Aussage zur Wirkung des Cr-Gehaltes in unterschiedlichen Genesebereichen. Vordergründig überraschend wirkt dabei die eigentlich paradoxe Situation, daß das eher dem undifferenzierten magmatischen Bereich zuzuordnende Element Chrom dort weniger Einfluß haben sollte als im eher differenzierten metamorphen Bereich.

Das auffallende Verhalten des Chroms und die typischen Kristallformen der in magmatischen Gesteinen vorkommenden Saphire sind Indizien für einen eigenartigen Entwicklungsprozeß, der bis heute noch nicht abschließend geklärt ist (Guo, et al. 1996; Sutherland, 1998). Normalerweise ist es unmöglich, einen Korund aus einer silikatischen auch basaltischen Schmelze kristallisieren zu lassen, weil die Einflußnahme des Siliziums im einfachsten Ansatz zur Kristallisation von Al-Silikat führen wird. Dennoch ist die Existenz solcher Kristalle gesichert und auch die im Süden Vietnams gelegene Lagerstätte von Dac Lac ist ein typisches Beispiel für solche Korunde.

Für die Kristallisation solcher Phasen ist jedoch ein undifferenziertes Magma nicht geeignet; magmatische Entwicklungsphasen können jedoch dazu führen, daß auch im silikatischen Bereich eine geeignete Ausgangsschmelze zur Verfügung steht: Kristallisationsdifferentiation (von Platen & Hofmeister, 1992) oder aber auch partielle Aufschmelzprozesse (Sutherland et al., 1998) können Teilmagmen entstehen lassen, welche eine ungefähre Zusammensetzung aus folgenden Hauptkomponenten haben: 56 Gew SiO₂, 21 Gew.-% Al₂O₃, 10 Gew.-% Na₂O+K₂O, 10 Gew.-% MgO+CaO+FeO. Gesteine mit einem solchen Chemismus sind bekannt aus kalkalkalinen Andesit- und Alkali-Basalt-Provinzen. Wenn ein solches Magma im Verlaufe seines Aufstieges (Vulkanit) in Kontakt mit siliziumärmeren Teilen der Lithosphäre (Kalksteine etc.) gerät, kann es zu Austauschreaktionen kommen, die den Al-Gehalt des Magmas relativ hoch ansteigen lassen, so daß das Stabilitätsfeld des Korundes erreicht wird: Korund kristallisiert bei relativ hoher Temperatur in einer wegen des vorangegangenen

Differenzierungs-/Aufschmelzungsprozeß (Pyroxene als Cr-Träger) Cr-armen Schmelze als Phänokristall oberhalb der Silikatstabilität aus. Wegen der hohen Temperatur ist bei dieser Kristallisation die Keimbildungsrate noch relativ klein, während die Wachstumsrate so groß ist, daß große Phänokristalle gebildet werden können. Typisch für diese Art der Kristallisation ist der bei solchen Kristallen übliche Zonarbau. Bei weiterer Abkühlung und einsetzender Massenkristallisation wird zunächst die Feldspat-Kristallisation mit üblicherweise Anorthit-reicher Komponente beginnen; hierfür wird mehr Al benötigt als in der Schmelze jetzt noch zur Verfügung steht. Daher werden die Korund-Phänokristalle äußerlich angegriffen und teilweise aufgelöst und erhalten so ihren typischen auf Resorptionsvorgänge zurückzuführenden, gerundeten Habitus. Die typischen Einschlußminerale dieser Korunde sprechen ebenfalls für das Modell der Phänokristallisation in einer differenzierten, hochtemperierten Schmelze (Sutherland et al., 1998). Der Druck spielt bei diesem Vorgang offensichtlich eine außerordentlich wichtige Rolle; wie Morse (1980) gezeigt hat, wird bei Drucken über 9 kb bei feldspatreichen basischen Magmen die direkte Kristallisation von Korund aus der Schmelze bei Temperaturen unter 1500°C ermöglicht.

Diese hier sehr vereinfachend dargestellten Modelle der Kristallisation von Korunden mit Edelsteinqualität können anhand ihrer Einschluß-Phasen (Gase-Flüssigkeiten-Minerale) und ihrer Elementverteilungsmuster in den Kristallisaten auf ihren Realitätsanspruch überprüft werden.

4. Vorkommen der vietnamesischen Rubine

4.1 Charakteristische Mineralisationen und Mineralparagenesen der nord-vietnamesischen Edelstein-Vorkommen

Seit mehr als zehn Jahren wird der internationale Edelsteinmarkt in zunehmendem Maße von Edelsteinmaterialien nordvietnamesischer Vorkommen beliefert. Die genetisch sehr breit gefächerte Palette der Mineralarten - Rubine & Sapphire, Spinelle, Olivin, Zirkon, Granat, Topas, Turmalin, Beryll etc. - kann als erstes Zeugnis eines geologisch-petrogenetisch sehr differenzierten geogenen Hintergrundes gewertet werden. Die relativ zuverlässigen Fundangaben lassen erkennen, daß sowohl metamorphe, metasomatische, als auch magmatische Prozesse (bis zu pegmatoiden Produkten) zu den Mineralisationen geführt haben. Neueste Untersuchungen und insbesondere kleinmaßstäbliche Kartierungen belegen die zugrundeliegende Komplexität des geogenen Ursprungs.

4.1.1 Großräumige Geologie der Lagerstätten

Der zentrale Teil Nord-Vietnams wird geomorphologisch durch die Senke des Roten Flusses (Song Hong) von Hanoi bis Lao Cai nahe der chinesischen Grenze beherrscht. Die nach dem Roten Fluß benannte Red River Shear Zone ist der südöstliche Teil der sehr bedeutenden Alao Shan - Red River Shear Zone, die eine der wichtigsten geologischen Strukturen Ostasiens ist (Abb. 4.1.1). Die z.Z. bedeutendste Region des Edelstein-Vorkommens befindet sich im Umfeld der Metamorphose-Zone von Day Nui Con Voi; hier wurden nach Leloup et al. (1995) Amphibolit-fazielle Bedingungen erreicht und nach neueren Erkenntnissen sogar bis in die Granulit-Fazies überschritten ($T > 780^{\circ}\text{C}$, $p > 7 \text{ kb}$).

Aus aktuellen Geländebeobachtungen und Diskussionen mit den zuständigen Geologen der Minenbetreiber (ViGeGo, staatliche vietnamesische Gesellschaft, Vietnam Gem & Gold Corp.) läßt sich folgendes Szenario zur Erläuterung der prinzipiellen geogenen Verhältnisse ableiten: Im Rahmen der auch den Himalaya bedingenden Gebirgsbildungsprozesse wurden sedimentäre Gesteine unterschiedlicher Art (Schiefer,

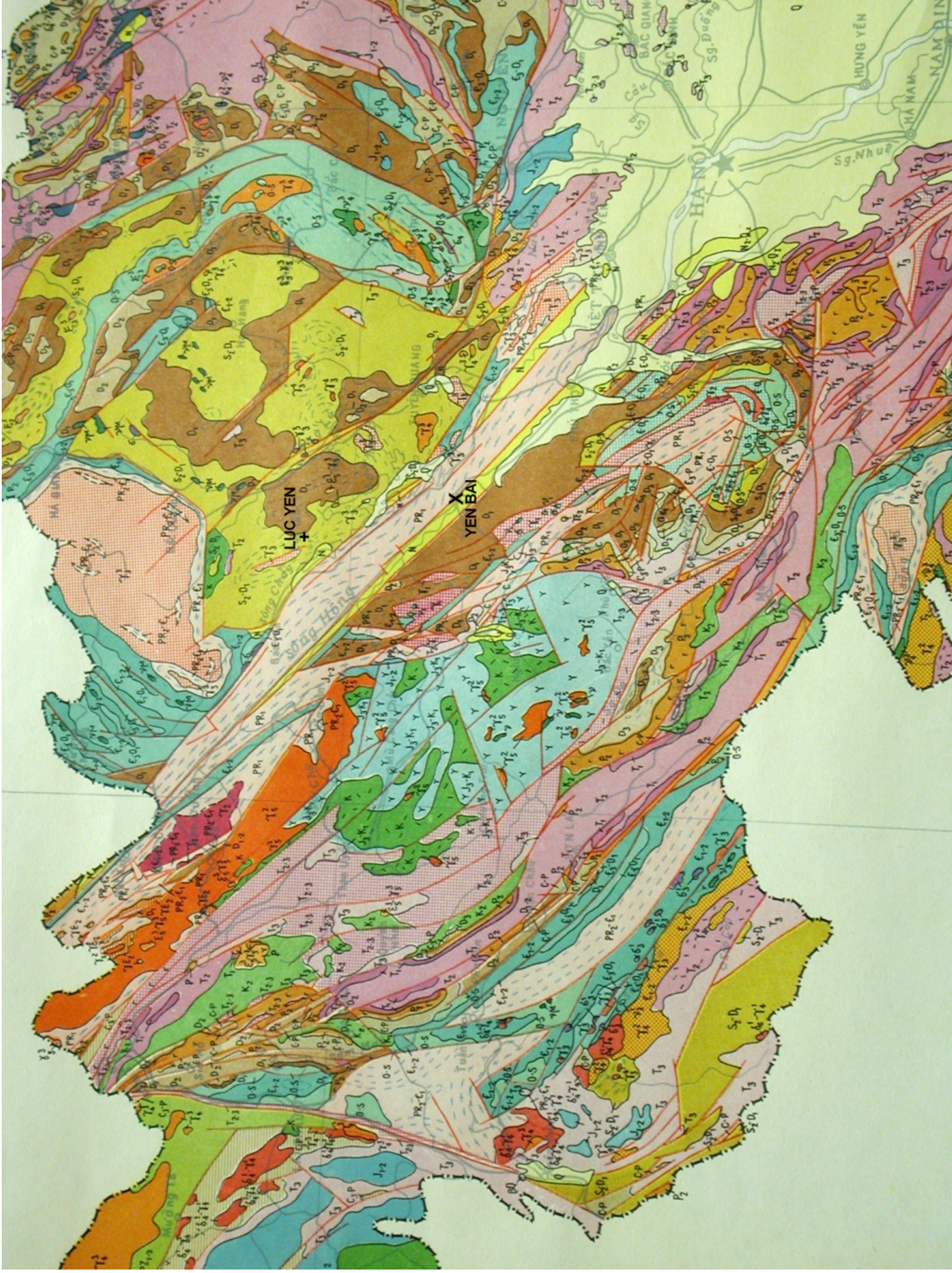


Abb. 4.1.1 : Geologische Karte von Nord-Vietnam im Maßstab 1:1.500.000 (Tran und Nguyen, 1986)- Legende s. Anhang

Kalke, Dolomite etc.) granulitfaziellen pT-Bedingungen unterworfen. Aufdringende Magmen haben zu intensiven Kontaktaureolen zwischen unterschiedlichen Gesteinsabfolgen geführt; weitere, teilweise induzierte Schmelzprozesse führten zum typischen Erscheinungsbild kleinräumiger Pegmatit-Ereignisse und intensiver metasomatischer Veränderungen im Bereich von Transportzonen. Auch der Bereich der retrograden Metamorphose führte zu erneuter Veränderung im Mineralbestand von Gesteinen und Mineralisationszonen (Hauzenberger et al., 2001).

Die Folge der hochgradigen Bedingungen sind unterschiedlichste Gesteine auf relativ eingegrenzten Volumina und damit eine intensive Mineralisationsdichte; diese anscheinende Heterogenität wird dann erst recht deutlich, wenn Verwitterungsprozesse Abtragung und Aufbereitung der unterschiedlichen Gesteine und ihrer Minerale übernommen haben und nur noch typische sekundäre Lagerstätten vorliegen. Dann können Minerale höchst unterschiedlicher Genese tatsächlich zusammen vorkommen. (Dill, 2001).

4.1.2 Mineralisierung

Eine grobe Einteilung der Mineralisationsbedingungen nach den häufig auf sekundärer Lagerstätte zu findenden Edelstein-Mineralen sieht aus wie folgt:

- Ablagerungen metamorph - metasomatischer Ausgangssysteme
- Ablagerung magmatisch - pegmatitischer Ausgangssysteme

Die alluvialen Ablagerungen sind zur Zeit die Hauptquelle der Edelsteinmaterialien , während die Primärvorkommen normalerweise nicht direkt zugänglich sind. Minenbetreiber und Händler vertreten generell die Meinung, daß die derzeit beprobten Primärvorkommen nicht als Liefergesteine der qualitativ höherwertigen Seifen-Edelsteine in Frage kommen. Daher wird die weitere genetische Diskussion um die Vorkommen noch intensiv stattfinden müssen, um hier einen wissenschaftlich fundierten Konsens zu erzielen. Hier sollten auch die jüngst begonnenen Isotopen-Untersuchungen weiteren Aufschluß bringen (Hauzenberger et al., 2001).

Im ersten Ansatz der Genese-Interpretation kann jedoch auf das derzeit vorhandene Primärmaterial zurückgegriffen werden. Folgende Beobachtungen der Mineralvorkommen können hierfür herangezogen werden:

Korund in Gneis - Korund in Marmor - Spinell in Marmor – Turmalin/Topas/Beryll in Pegmatiten – Olivin in Basaltoiden.

4.1.3 Korund im Gneis

Auffallend große (cm-dm), idiomorph-prismatisch ausgebildete rote Korund-Kristalle kommen in stark verwitterten Lockergesteinen vor. Ein rudimentär erkennbares Gefüge und die Dominanz von Kaolinit (neben Quarz) in den leukocraten Gesteinspartien lassen den Schluß zu, daß es sich bei dem Muttergestein um ehemals gneisige Gesteine gehandelt haben muß. Die Kristalle sind i.d.R. undurchsichtig, kantendurchscheinend, zeigen eine überaus stark ausgeprägte Teilbarkeit und sind sehr stark von Rutil-Körnern durchsetzt. In wenigen Ausnahmefällen ist es gelungen, relativ homogene Gesteinspartien zu bergen, bei denen die Rubine von einer nahezu geometrischen Kaolinit-Hülle umgeben sind; hier sind noch Feldspat-Kristallformen vermutbar, die offensichtlich die Rubine haloartig umgeben haben. Eine mögliche Reaktionsgleichung wurde bereits für andere, ähnliche Vorkommen vorgeschlagen (Greiff, 1994):

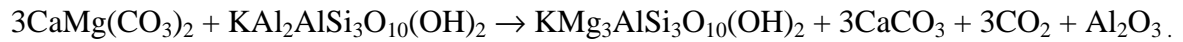


Die Korunde dieser Art sind generell nicht für Schmuckzwecke geeignet.

4.1.4 Rubin im Marmor

Rubine mit Edelsteinqualität werden in Marmoren als Muttergestein gefunden. Obwohl hier derzeit nur ein Bruchteil von wirklich marktbeeinflussender Qualität ist, werden diese

Art Vorkommen als die wesentlichen Quellen angenommen. Es handelt sich um weiße, fein- bis mittelkörnige Calcit- und Calcit-Dolomit - Marmore, welche oft in unmittelbarer Nähe zu Granitoiden bzw. Pegmatiten anstehen. Trinh et al. (1998) haben eine wesentliche Reaktion für die Rubin-Kristallisation beschrieben:



Minerale wie Phlogopit, Graphit und Eisensulfide wie Pyrit und Pyrothin sind als Begleitminerale nicht selten. Häufig zu beobachtende Muskovit-führende Marmore der Region Luc Yen können als Ausgangsgestein bei der Rubin-Bildung postuliert werden, wobei der hohe Calcit-Anteil in den Marmoren die Rubin-Bildung bevorzugt. Höhere Magnesium-Anteile, wie z.B. in dolomitischen Marmoren, können die Spinell-Bildung unter sonst gleichen Bedingungen favorisieren.

Einige der marmorgebundenen Rubine zeigen ein offensichtlich tektonisch verursachtes Zerbrechen nach dem Kristallwachstum. Die Bruchflächen solcher Rubine sind z.T. mit einem gelblichen, transparenten Mineral überkrustet, welches sich als ein spezieller Turmalin erwiesen hat: Nach einer ersten chemischen Analyse mit der Elektronenstrahlmikrosonde ergibt sich ein Glied der Dravit-Uvit Untergruppe mit der Formel $(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})(\text{Mg}_{2,1}\text{Al}_{0,8}\text{Fe}_{0,1})\text{Al}_6(\text{OH})_3(\text{OH},\text{F})(\text{BO}_3)_3 [\text{Si}_{5,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_{18}]$ (Dung et al., 2000)

Über die Diagnostik der vietnamesischen Rubine in Bezug auf die typischen Einschlußminerale wird an anderer Stelle berichtet.

4.1.5 Spinell im Marmor

Spinelle kommen, wie oben erwähnt, in Abhängigkeit vom Mg-Gehalt der Umgebung, ebenfalls in Marmoren vor und sind dann i.d.R. deutlich rot gefärbt. Begleitminerale sind hier farblose Schichtsilikate (Chlorit, Phlogopit), so daß eine Kristallisation unter Einbeziehung von Muskovit-Illit offensichtlich ist.

Spinelle kommen aber in Marmoren in einer weiteren, deutlich veränderten Umgebung vor; hier sind sie dann meistens weniger rot, dafür aber stärker in blau-violetten Farbtönen vertreten. Völlig andersartig ist die Mineralisationsumgebung solcher Spinelle: Zunächst ist eine kavernöse Beschaffenheit der Marmorumgebung zu bemerken, die für das Größenwachstum solcher Spinelle ausschlaggebend ist (bis dm). Dann sind hier sehr ungewöhnliche, aber mineralchemisch charakteristische Begleitminerale obligatorisch:

Clinohumite, $(\text{Mg}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}[\text{SiO}_4])_4^*(\text{Mg}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}(\text{OH})_{0.75}\text{F}_{0.75}\text{O}_{0.5})$, bilden cm-große, gelbbraune, teilweise transparente Kristalle; daneben sind weiße prismatisch-plattige Kristalle von Forsterit, $\text{Mg}_{1.99}\text{Fe}_{0.01}[\text{SiO}_4]$, und hellgrüne faserige Aggregate von Pargasit, $(\text{Ca}_{2.0}\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.1})(\text{Mg}_{4.2}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.1})[\text{Si}_{6.3}\text{Al}_{1.7}\text{O}_{22}](\text{OH})_{1.6}\text{F}_{0.4}$, zu beobachten; Clinochlor, $(\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_{2.5}[\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4^*\text{Mg}_6(\text{OH})_{12})$, kristallisiert in Form farbloser, transparent seidenglänzender Schichtpakete (Dung et al., 2000).

Die Isotopendaten (Hauzenberger et al., 2001) für die hier typischen Mineralien belegen den Einfluß offensichtlich in nächster Nähe eingedrungener leukocrater Schmelzen; fluide Anteile und deren Reaktionsfähigkeit haben eine Art "wallrock"-Reaktion zwischen einem reaktionsfähigen Marmor und den Schmelzen erzeugt. Wegen der gleichzeitig hohen Mg-Aktivität wird die Reaktivität des Siliziums so weit reduziert, daß neben silikatischen Mineralen Spinelle stabil kristallisieren können.

Die leukocraten Schmelzen sind als die Quelle für die pegmatitischen Ereignisse anzusehen, die als Ursprung der Edelstein-Mineralie Beryll (Aquamarine), Turmalin (Elbait) und grüner, teils transparenter Kalifeldspat (Amazonit) in Frage kommen.

4.2 Yen Bai und Luc Yen

Die Minenregion von Luc Yen befindet sich ungefähr 270 km nordwestlich von Hanoi (Abb. 4.2.1). Gegenwärtig sind sieben Abbauten in Betrieb – Khoan Thong, Nuoc Ngap, Nuoc Lanh, Hin Om, Phai Chep, Khau Sum und Lung Thin. Alle Vorkommen liegen in einem Umkreis von 8 km entweder südlich, südöstlich oder süd-südöstlich von der Stadt Luc Yen. Die Minenregion von Yen Bai liegt in der Nähe Stadt Yen Bai; aktuelle

Abbaubetriebe lassen sich an den Straßenkilometern 12 (Tan Huong)-, 17 (Truc Lau)-, 23-, und 32 der Verbindungsstraße von Yen Bai nach Lao Cai an der chinesischen Grenze lokalisieren.

Rubine, verschiedenfarbige Saphire und Spinelle werden dort in großräumigen, alluvialen Sekundärlagerungen in den subtropischen Tälern und am Fuße der Bac Bo-Berge gefunden (Kammerling, et al., 1994); die geschätzte Oberflächenausdehnung der derzeit vermuteten Lagerstätten beträgt ca. 50 km². Neuere Hinweise sprechen für eine beträchtlich größere Ausdehnung von bis zu 300 km². Die edelsteinhaltigen Täler sind oftmals schmal. Während kleine Täler eine Fläche von 0.5 bis 7 km² einnehmen, erreicht der Hauptteil eine Ausdehnung von 2-3 km². Diese Täler sind Teil der Vietbac-Formation (Kane et al., 1991). Die Dicke der edelsteinführenden Schichten beträgt durchschnittlich 2-3 m. Die Mächtigkeit der darüberlagernden Schichten variiert von einem bis zu fünf Metern. Nach Erkenntnissen der zuständigen Behörden und Betreiber sind auch erhebliche Lagerstättenbereiche im Gebiet des Stausees von Yen Bai zu vermuten, deren Existenz bei Baubeginn des der Stromerzeugung dienenden Wasserkraftwerkes entweder unbekannt oder aber aus welchen Gründen auch immer uninteressant waren.

Die ursprünglichen Lagerstätten befinden sich in Sedimenten eines karstähnlichen Geländes mit Vertiefungen, Senken und Talterrassen. Die Sedimente liegen innerhalb eines nordost-südwest verlaufenden Gürtels mit einer Ausdehnung von 130 km x 2-5 km.

Von verschiedener Seite wurde angedeutet, dass die geologischen Bedingungen, unter denen die Edelsteine im Marmorgürtel von Luc Yen auftreten, Ähnlichkeiten aufweisen mit den Gegebenheiten, wie sie in Mogok, Myanmar und im Hunza-Tal, Pakistan vorliegen (Henn und Bank, 1990; Henn und Bank, 1991; Koivula und Kammerling, 1990)



Edelsteinvorkommen in Vietnam



Abb. 4.2.1: Edelsteinvorkommen in Vietnam

Der Bereich begleitender Edelsteinminerale umfasst rote, pinkfarbene und hellblaue Spinelle (sie repräsentieren 70-90 % des Edelsteinmaterials an bestimmten Fundorten), sowie gelbe, grüne und insbesondere mehrfarbige Turmaline und Granate. Weitere Minerale, die offensichtlich pegmatoiden Ursprungs sind, sind Topase, Aquamarine und Amazonite. Auf die hier erkennbare kleinräumige aber höchst differenzierte Geologie wird an anderer Stelle ausführlicher eingegangen.

Die Förderung der Edelsteine aus offenen Gruben ist die am häufigsten praktizierte Methode. Zahlreiche Schächte mit einem Durchmesser von 1-3 m und einer Tiefe von 3-7 m wurden bisher mit der Hacke und durch Handarbeit im Gebiet von Yen Bai und Luc Yen angelegt (Abb. 4.2.2). Die fortschrittlichste Methode wird dagegen in Tan Huong und Khoan Thong angewendet (Abb. 4.2.3). Hier werden durch die Minenarbeiter die edelsteinführenden Sediment-Massen mit Wasserkanonen abgestrahlt, der entstehende Schlamm abgepumpt und auf einem Holzkanal zu einem Rüttelsieb geleitet. In dieser Anordnung mit Schleuse wird die Erde durch das Wasser erweicht und fortgespült, während sich größere Gesteinsbrocken absetzen und mit der Hand aussortiert werden. Im Rüttelsieb erfolgt die Trennung der Korunde von anderem Geröll durch Schwingungsbewegungen und unter Ausnutzung der Dichte. Im letzten Schritt werden die Korunde (und Spinelle) vom übriggebliebenen Konzentrat per Handarbeit getrennt.



Abb. 4.2.2: Die Förderung der Edelsteine aus offenen Gruben (Yen Bai)



Abb. 4.2.3: Die Förderung der Edelsteine mittels Wasserkraft (Tan Huong).

4.3 Quy Chau

Die Minenregion von Quy Chau (Nghe An) liegt ca. 120 Straßenkilometer nordwestlich von Vinh, dem lokalen Verwaltungszentrum, sowie 36 km nordwestlich vom Gebietszentrum Nghia Dan entfernt (Abb. 4.2.1). Das derzeit erfolgversprechendste Rubinvorkommen erstreckt sich über einen Bereich von ungefähr 400 km². Das Gelände in dieser Region ist sehr bergig, wobei unweit der Dörfer Quy Chau und Quy Hop vereinzelt Höhen von über 1000 m (bis zu 1058 m) erreicht werden. Die Edelsteinvorkommen konzentrieren sich in schmalen Tälern und entlang der Nebenflüsse des Hieu-Flusses. Wie in Luc Yen ist der Abbau deshalb während der Regenzeit von Mai bis November erschwert. Die Lagerstätten von Quy Chau liegen innerhalb der Bu Khang - Rubinzone von Zentralvietnam. Feldgeologischen Berichten zufolge umfasst die Mineralisationszone der Rubine ungefähr eine Fläche 2000 km², wobei der schon erwähnte Bereich von 400 km² als der vielversprechendste gilt. Neben den Rubinen treten in den quartären Sedimenten Zinnminerale auf. Bisher liegt keine detaillierte geologische Studie über die Quy Chau-Region vor. Die Vorkommen nahe des Dorfes Quy Chau sind bekannt für die besten Rubine, die jemals in dem Gebiet gefunden wurden. Kleinere, weniger transparente Edelsteine werden in alluvialen Ablagerungen südlich von Quy Chau, nahe Quy Hop, gefunden.

Bis zum heutigen Tage ist der Abbau in Quy Chau sehr primitiv geblieben. Wenngleich einige Steine an der Erdoberfläche und in den Nebenflüssen gefunden werden, so müssen normalerweise doch erst mehrere Meter an Sedimenten beseitigt werden, um an die edelsteinführenden Schichten zu gelangen. Zahlreiche Gruben, mit Durchmessern bis zu mehreren Metern, rund oder quadratisch angelegt, werden bis in eine Tiefe von 3-7 m in die Erde gegraben. Um die Schächte vor dem Einsturz zu bewahren, werden die Grubenwände mit Bambus verstärkt. Die Dicke der edelsteinhaltigen Schicht ist abhängig von der Morphologie des Ablagerungsbereiches der Sedimente und zwischen 1-8 m mächtig. Wie in Luc Yen und Yen Bai sind Spinelle das häufigste Edelsteinmaterial.

5. Verfahren zur Herstellung synthetischer Rubine

Die ersten Experimente zur Herstellung synthetischer Rubine begannen bereits zu Beginn des 18. Jahrhunderts (Hughes, 1997). 1902 entwickelte Auguste Verneuil in Paris eine neue Methode, Rubine im sog. Flammenschmelzverfahren zu synthetisieren.

Wegen des hohen Energieaufwandes bei der Schmelzsynthese wurden weitere Verfahren, insbesondere unter Einbeziehung von Flußmitteln, entwickelt. Da es die technischen Methoden nur unzureichend gestatten, die Kristallisationsbedingungen bis in den mikroskopischen Bereich zu optimieren, sind Synthesen i.d.R. anhand typischer Einschlus- oder Wachstumsbilder erkennbar. Auch die Spurenelementanalytik gewährt Hilfestellungen bei der Differenzierung von Problemfällen. Dennoch werden noch immer neue Verfahren zur Synthese der teuren Edelsteine, deren technische Anwendungsmöglichkeiten dies unterstützen, entwickelt und verfeinert, so daß eine stetige Beobachtung des Marktes erforderlich ist, um Überraschungen zu vermeiden.

5.1 Verneuil – Verfahren (Flammenschmelzverfahren)

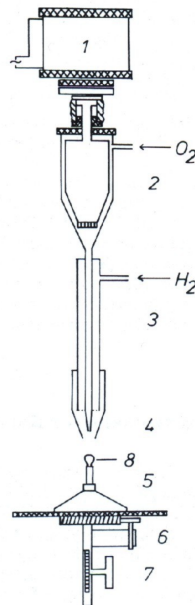


Abb. 5.1: Schematische Zuchtapparatur nach dem Verneuil-(Flammenschmelz-)Verfahren
1 Vibrator, 2 Substanzbehälter, 3 Brenner, 4 Brennerspitze, 5 Kristallträger, 6 Elektromotor, 7 Zahntrieb, 8 Kristall (nach Recker, 1973)

Das Verneuil-Verfahren wird als großtechnisch einsetzbare Methode seit 1902 bis heute zur Züchtung großer Kristalle in großen Mengen eingesetzt. Feine Pulver von Al_2O_3 und Cr_2O_3 (Korngröße $< 20\mu$) werden in einem zylindrischen Gehäuse (2), welches nach unten hin trichterförmig ausläuft (Abb. 5.1), mit Hilfe eines regelbaren elektrischen Vibrators (1) durch Rütteln eingebracht. Der Sauerstoff wird durch das Gehäuse, der Wasserstoff am Brenner zugeführt. Sauerstoff und Wasserstoff vermischen sich in der Brennerspitze und verbrennen mit einer Flammentemperatur von ca. 2100°C . Durch das Schütteln des Substanzbehälters fällt das sehr feinkörnige $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Pulver in die zentrale Sauerstoffzufuhrrohre des Brenners (hergestellt aus bei 1100°C geglühtem Ammoniumaluminiumalaun), wird dort vom Sauerstoffstrom mitgerissen, passiert die heiße Flamme und fällt auf einen Korundimpfkristall (meist mit vorgegebener Orientierung) oder einen keramischen Kristallträger. Der heißeste Flammenteil berührt den Impfkristall und schmilzt das Pulver auf, so dass sich auf der oberen Fläche des wachsenden Kristall eine dünne Schmelzschicht bildet. Durch geeignete Flammenführung, Substanzzufuhr und Senkung des Trägers wird erreicht, dass der Impfkristall wächst, wobei auf der Wachstumsfläche durch Erhöhung der Temperatur und der Substanzzufuhr ein Wachstum in die Breite, bis zu einem Durchmesser von etwa 20 mm erreicht werden kann. Dann lässt man den Kristall unter möglichst konstanten Bedingungen (Wachstumsgeschwindigkeit ca. 5 bis 10 mm/h in Längsrichtung) weiterwachsen, bis er die gewünschte Länge (im allgemeinen 50 – 80 mm) bei ca. 12-18 mm Durchmesser erreicht hat.

Wird kein Impfkristall benutzt, dann beginnt die Züchtung mit der Keimauslese. Hierzu wird zunächst auf dem keramischen Kristallträger ein Sinterkegel erzeugt, dessen Spitze durch Erhöhung der Flammentemperatur zu einem Schmelztropfen aufgeschmolzen wird. Durch geeignete Flammenführung und Senkung des Trägers wird dann erreicht, dass der Schmelztropfen langsam auskristallisiert und von den entstandenen Keimen nur ein einziger weiterwächst. Diesen lässt man wie den Impfkristall zunächst in die Breite, dann in Längsrichtung wachsen.

Verwendet man bei der Züchtung als Ausgangsmaterial reines Aluminiumoxid, dann erhält man farblose Korundkristalle (Leuko-Saphire). Fügt man dem Aluminiumoxidpulver geringe Mengen farbgebender Elemente in Oxidform (bis etwa 5 Mol %) zu, dann entstehen, je nach Menge des Zusatzes, hellrote bis dunkelrote Rubine, bei gleichzeitiger

Zugabe von etwas Eisen- und Titanoxid Rubine mit der beliebten "Taubenblutfarbe". Werden nur Eisen und Titanoxide zugesetzt, dann wachsen blaue Saphire. Zusatz von Vanadiumoxid erzeugt einen Alexandriteffekt, d. h. die Steine erscheinen bei Tageslicht graugrün, bei Kunstlicht rot. (Wilke, 1963; Recker, 1973)

5.2 Czochralski – Verfahren

Ein zweites Verfahren wird zur Herstellung qualitativ hochwertiger Rubine (insb. für Laserzwecke) benutzt, das Czochralski-Verfahren (Abb. 5.2). Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein Ziehverfahren, bei dem die Substanz in einem Gefäß aufgeschmolzen wird. Das Verfahren gehört zu den wichtigsten Züchtungsverfahren und wird zur Züchtung vieler Kristallarten, insb. auch zur Züchtung von YAG-Einkristallen, angewandt.

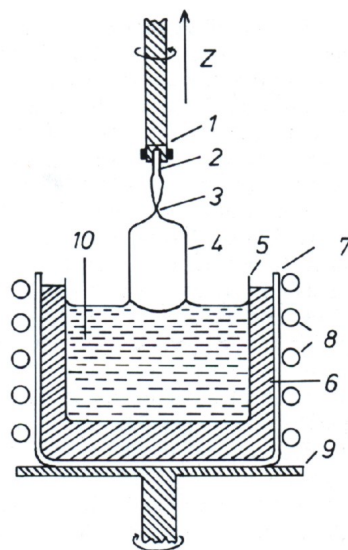


Abb. 5.2: Schematische Zuchtapparatur nach dem Czochralski-Verfahren (Schmelze)

1 Impfkristallhalter, 2 Impfkristall, 3 Einschnürung zur Verminderung von Baufehlern, 4 wachsender Einkristall, 5 Tiegel, 6 Sintermagnesia zur Isolation, 7 keramischer Schutztiegel, 8 Hochfrequenzheizung, 9 Tiegelfalterung, 10 Schmelze, Z Ziehrichtung (nach Recker, 1973)

Der Tiegel besteht bei der Züchtung von Rubinen aus Iridium oder Molybdän bzw. Wolfram und wird über eine wassergekühlte Kupferrohrwendel induktiv durch einen Hochfrequenzsender beheizt. Die Temperatur wird pyrometrisch gemessen und auf 2°C

genau geregelt. Zur Züchtung wird hochreines $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr})$ -Ausgangsmaterial im Tiegel aufgeschmolzen und einige Zeit zur Vernichtung jeglicher Keime auf einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes gehalten. Dann wird der an einem Keimhalter aus Stahl befestigte, orientiert geschnittene Al_2O_3 -Keimkristall (\varnothing 2-3mm) langsam gesenkt und mit der Schmelze in Berührung gebracht. Die Temperatur der Schmelze ist so eingestellt, dass ein Teil des Impfkristalles abschmilzt, um eine saubere und fehlerarme Oberfläche zu erhalten. Hiernach wird die Temperatur der Schmelze langsam gesenkt, bis ein Breitenwachstum des Keimes beginnt. Der in die Breite wachsende Keim wird langsam und gleichförmig nach oben gezogen, wobei Keimhalter und Keim um die Längsachse gedreht werden. Nach einigen mm Längenwachstum wird die Temperatur der Schmelze wieder erhöht und der Keimkristalldurchmesser auf 2-3 mm verkleinert. Der größte Teil der im Keim enthaltenen Baufehler wird so eliminiert. Jetzt erst lässt man den Keim zum Kristall auswachsen. Während des Wachstums werden die Temperatur der Schmelze und der Durchmesser des Kristalles im wesentlichen konstant gehalten. Die Temperatur der Schmelze darf dabei nur wenig über dem Schmelzpunkt des Schmelzgutes liegen. Weiterhin muß die Ziehgeschwindigkeit zwischen Kristall und Schmelze so geregelt werden, daß der Kontakt nicht aufgehoben wird. Bei der Rubinzüchtung liegen die Ziehgeschwindigkeiten zwischen 1 und 50 mm/h, die Drehgeschwindigkeiten des Kristallhalters bei 30 bis 150 U/min. Nach dem Czochralski-Verfahren werden zylindrische Rubineinkristalle mit Durchmessern bis zu 50 mm und Längen bis zu 1 m gezogen.

Die nach dem Czochralski-Verfahren gezüchteten Rubinkristalle sind in ihrer Qualität besser als Verneuil-Rubine, da sie praktisch frei sind von Spannungen und Einschlüssen. Die räumliche Verteilung des Cr in den Czochralski-Rubinen ist aber im allg. wiederum inhomogen in Wachstumsrichtung und senkrecht dazu (Wilke, 1963; Recker, 1973).

5.3 Zonenschmelzverfahren

Bei diesem Verfahren wird das Ausgangsmaterial in Form eines freistehenden, nur an den Enden gehaltenen Stabes vorgegeben, in welchem eine relativ schmale Zone aufgeschmolzen wird (Abb. 5.3). Die Schmelze hängt dann frei, gewissermaßen als Tropfen zwischen den beiden Stabenden, was zu den Bezeichnungen

Schwebezonenschmelze geführt hat. Diese schmelzflüssige Zone wird der Länge nach durch den Stab hindurchbewegt, was entweder durch eine entsprechende Bewegung der Heizvorrichtung oder des Stabes zu bewerkstelligen ist. Ein Einkristall kann dabei durch Keimauslese entstehen, oder es wird der Anfangsteil des Stabes, der nicht mit aufschmilzt einkristallin als Keimkristall vorgegeben. Während des Zonendurchgangs, der meist in der Richtung von unten nach oben ausgeführt wird, läßt man gewöhnlich den wachsenden Kristall und gelegentlich auch den aufschmelzenden Stabteil rotieren.

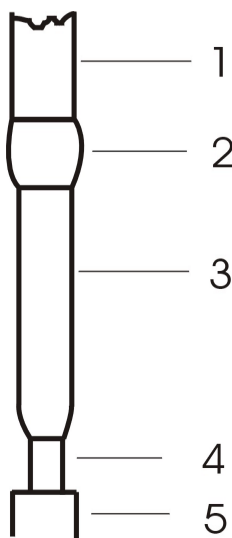


Abb. 5.3: Prinzipskizze der Kristallzüchtung nach dem Zonenschmelzverfahren

1 Rohstoffstab, 2 Schmelzzone, 3 Einkristall, 4 Keim, 5 feuerfester Keramikstift (nach Schmetzer, 1986)

Die ausgearbeiteten Verfahrensvarianten sind vor allem durch die verschiedenen zum Schmelzen benutzten Heizmethoden gekennzeichnet. Am gebräuchlichsten ist die direkte oder indirekte Heizung mit Hochfrequenz-Induktionsströmen. Daneben wird das freie Zonenschmelzen durch Elektronenbeschuß im Hochvakuum, mit einem elektrischen Bogen oder Plasmabrenner sowie mit Wärme- bzw. Lichtstrahlung ausgeführt. Als Ausgangsmaterialien können auch Verneuil-Birnen genutzt werden (Wilke, 1963; Schmetzer, 1986; Smid und Kristek, 1973).

5.4 Hydrothermalverfahren

Das Kristallisationsverfahren besteht bei einer Hydrothermalsynthese im einfachsten Fall aus dem Einstellen einer Gleichgewichtsreaktion (Abb. 5.4): die eingesetzten

Komponenten lösen sich auf, und die unter den betreffenden hydrothermalen Bedingungen stabile Kristallphase scheidet sich aus. Zur Einkristallzüchtung wird jedoch meist ein Temperaturgradient angewendet: Im Bereich höherer Temperatur erfolgt die Auflösung und im Bereich niedrigerer Temperatur die Kristallisation, wobei als Ausgangsmaterial häufig bereits die polykristalline Kristallphase eingesetzt wird, so daß es sich nur um ein hydrothermales Umkristallisieren handelt. Vorteilhafterweise werden in größeren Autoklaven der Auflösungs- und der Kristallisationsbereich durch ein Diaphragma (Netz, durchlochtetes Blech oder dergl.) voneinander getrennt. Zur Züchtung größerer Kristalle werden Keimkristalle benutzt, die in Form größerer Platten zu mehre in speziellen Rahmen im Autoklaven installiert werden. Für den Materialtransport hat sich im allgemeinen die thermische Konvektion im Autoklaven, die sehr intensiv ist, als ausreichend erwiesen. Nur gelegentlich läßt man Autoklaven rotieren. Auch die Montage auf einer Schüttelvorrichtung fand Anwendung, auf welcher der horizontal angeordnete Rezipient periodisch auf und nieder geneigt wird.

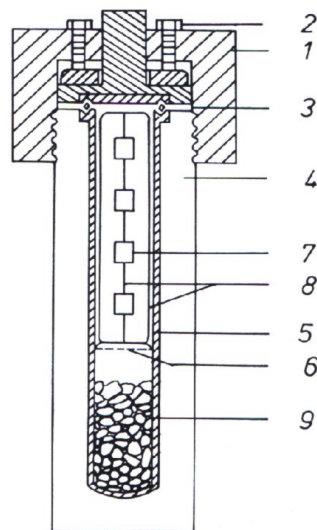


Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Kristallzüchtung nach dem Hydrothermalverfahren

1 Verschraubung der Autoklaven mit dem Kopfteil, 2 Bolzen zum Verschließen des Autoklaven, 3 Dichtung, 4 Autoklav, 5 Innenmantel des Autoklaven, 6 Siebplatte, 7 Keimkristall, 8 Keimhalter, 9 Nährmaterial (nach Wilke 1973)

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Entwicklung von hydrothermalen Verfahren besteht darin, daß während des Experimentes nur wenige Informationen über die Vorgänge im Autoklaven gewonnen werden können. Relativ einfach ist es noch, Thermolemente oder Widerstandsthermometer an verschiedenen Stellen am Autoklaven oder in Bohrungen

des letzteren anzubringen. Einen größeren experimentellen Aufwand bedeutet schon das Einführen eines Thermoelements in das Innere des Autoklaven oder die Installation eines Manometers. Wenn Druck und Temperatur hinreichend genau gemessen werden können, lässt sich daraus unter gewissen Voraussetzungen auf den Kristallisationsverlauf schließen (Wilke, 1963; Recker, 1973; Schmetzer, 1986).

5.5 Kristallzucht aus Schmelzlösungen

Schmelzlösungsverfahren werden zur Züchtung von Substanzen angewendet, die in einem geeigneten Schmelzlösungsmittel ("Flux") eine gute Löslichkeit bei einem nicht zu kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen und die außerdem einen hinreichend großen Stabilitätsbereich, d. h. einen möglichst ausgedehnten, für die Abkühlung nutzbaren Zweig der Liquiduskurve aufweisen. Die Versuchsanordnung kann sehr einfach sein: Die bestimmten Mengen der Ausgangsstoffe für das Schmelzlösungsmittel und die zu züchtende Substanz werden innig vermischt, in einen Tiegel gefüllt und eingeschmolzen. Sofern der Tiegel dann noch nicht ausreichend gefüllt ist, kann der Schmelzvorgang gegebenenfalls noch einmal unterbrochen und Ausgangsmaterial nachgefüllt werden. Nach dem Aufschmelzen wird die Schmelze zur Homogenisierung längere Zeit (mehrere Stunden bis zu einem Tag) auf eine Temperatur deutlich oberhalb der Sättigungstemperatur gehalten. Dann wird die Schmelze über einen Zeitraum von mehreren Tagen langsam abgekühlt (Abb.5.5).

Um größere, einchlussfreie Kristalle zu züchten, sind nicht nur größere Schmelzmengen und Tiegel erforderlich, sondern es muß auch ein größerer apparativer und verfahrenstechnischer Aufwand getrieben werden, um die Kristallisationsbedingungen in größerem Maßstab konstant zu halten. Das Schmelzlösungsverfahren ("Flux-Methode") ist das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Rubinkristallen für Schmuckzwecke. Zuchtmaterial wird mit einem geringen Prozentsatz an Cr_2O_3 zugemischt, so kristallisieren aus der Schmelzlösung klare Rubinkristalle von Schmucksteinqualität. Von entscheidender Bedingung für die Verwertbarkeit von synthetischen Rubinkristallen für Schmuckzwecke ist neben der Reinheit und Farbe der Habitus der Kristalle, da er über die Schleifbarkeit des Materials entscheidet (Wilke, 1963; Recker, 1973; Schmetzer, 1986).

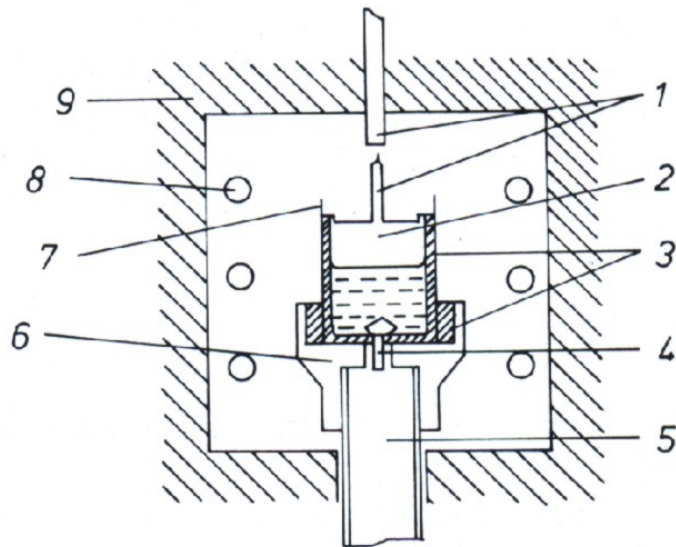


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der Kristallzucht nach dem Schmelzlösungsverfahren

1 Öffnungen, 2 Platintiegel, 3 Korundpulver, 4 Keimbildung am Platinstift, 5 Keramiksockel, 6 Tiegelhalter aus Pyrophyllit, 7 Korundtiegel, 8 Heizelement, 9 Isolation (nach Elwell, 1979)

In der Regel unterscheiden sich die synthetischen Kristalle von den natürlichen entweder durch Wachstumserscheinungen oder aber durch chemische Komponenten, die naturgegeben andersartig sind als im Labormaßstab. Jedoch können unter besonderen Umständen natürliche Kristalle vollkommen frei sein von Einschlüssen, sonstigen phänomenologischen Effekten und besonderen chemischen Komponenten, und synthetische Kristalle können u.U. sehr nahe an natürliche Gegebenheiten angeglichen werden. Dann wird die Gesamtheit des Untersuchungspotentials erst zu verlässlichen Diskriminierungsindizien führen.

6. Methodik

6.1 Die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Wegen der herausragenden analytischen Bedeutung wird im Folgenden die Funktion der Elektronenstrahl-Mikrosonde kursorisch beschrieben. Kathode, Wehnelt-Zylinder und Anode bilden die Quelle des hochenergetischen Elektronenstrahls. Der kleinste Strahlquerschnitt wird Crossover genannt. Er wird mit Hilfe der elektromagnetischen Linsen verkleinert auf die Probe abgebildet. Die Wechselwirkungseffekte von Elektronenstrahl und Probe werden mit entsprechenden Detektoren erfasst und können zur Abbildung bzw. Analyse herangezogen werden.

EPMA - Mineralogie - Universität Mainz EOS - Elektronen Optik System

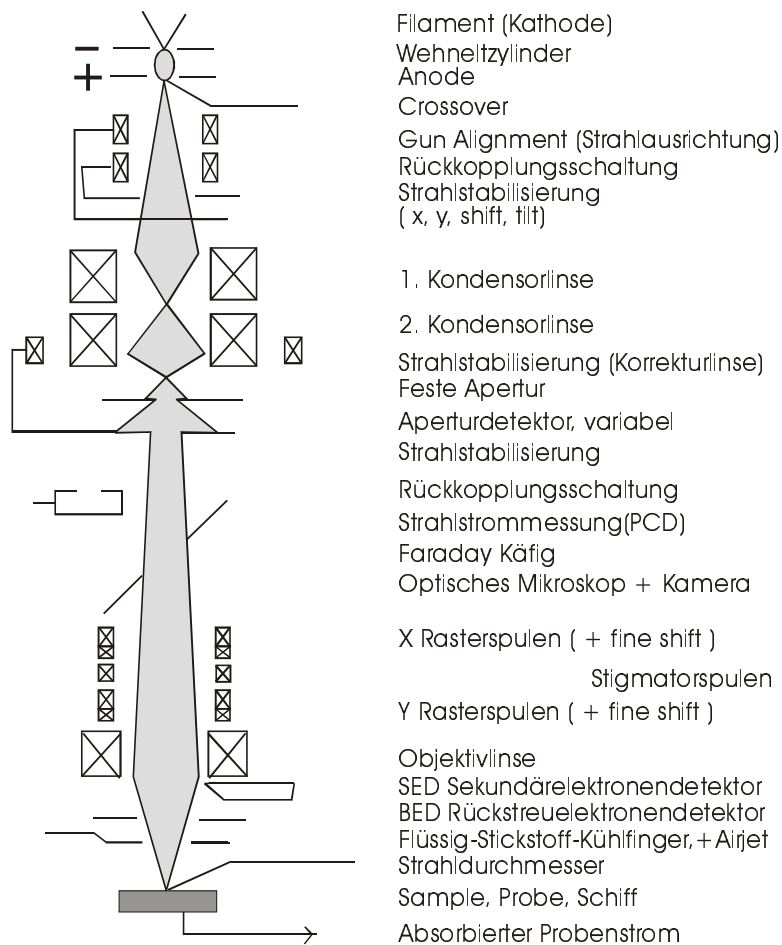


Abb. 6.1: Aufbau der Elektronenstrahl-Mikrosonde

6.1.1 Elektronenquelle

Die überwiegende Zahl der Geräte ist mit thermischen Elektronenquellen ausgerüstet. Ein etwa 0,1 mm starker Wolframdraht wird direkt elektrisch beheizt. Die Stromdichte J des emittierten Elektronenstromes ist durch die Richardson Gleichung gegeben

$$J = BT^2 \exp(-A/kT)$$

Theoretisch beträgt $B=120 \text{ A cm}^{-2}\text{K}^{-2}$. A ist die Austrittsarbeit, k die Boltzmann-Konstante. Für Wolfram gilt $A_w = 4,5 \text{ eV}$. Mit zunehmender Temperatur steigt J an; es steigt jedoch auch die Sublimationsrate des Wolframs, und damit sinkt die Lebensdauer der Quelle. Praktisch liegt die obere Grenze bei $T = 2700\text{K}$, was zu einer Stromdichte von etwa 2 A cm^{-2} führt.

Der Wehnelt-Zylinder liegt gegenüber der Kathode auf negativem Potential (Größenordnung

100 V). Das negative Wehnelpotential bewirkt die Ausbildung einer Raumladungswolke, in der die Elektronen gepuffert werden. Kurzzeitige und lokale Emissionsschwankungen der Kathode werden dadurch weitgehend kompensiert. Außerdem führt das negative Wehnelpotential zur Ausbildung des Crossover. Sein Durchmesser ist proportional $U^{-1/2}$; für 30kV beträgt er etwa $50\mu\text{m}$ (U Strahlungsspannung = Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode. Die Emission je Flächen- und Raumwinkeleinheit bezeichnet man als Richtstrahlwert R . R ist am größten auf der Achse:

$$R_{\max} = j(eU/kT)$$

Je höher die thermische Energie kT der Elektronen ist, um so schwieriger lassen sie sich ausrichten, R sinkt.

Mit der Wolfram-Haarnadelkathode erreicht man maximal $R \approx 5 \cdot 10^4 \text{ A cm}^{-2} \text{ sterad}^{-1}$ (bei 30 KV). (Brümmer, 1977)

6.1.2 Röntgenspektrometer

Ausgangspunkt der röntgenspektrometrischen Elementanalyse ist der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der charakteristischen Strahlung und der Ordnungszahl Z des emittierenden Elements (Brümmer, 1977). Für die $K\alpha_1$ – Strahlung gilt genähert

$$\lambda = 1210/(Z-1)^2 \quad \text{in } \text{\AA}$$

bzw.

$$E = 0,01025 (Z-1)^2 \quad \text{in keV.}$$

Die Energie E der emittierten Strahlung ist mit der Wellenlänge λ gemäß $E = hc/\lambda$ verknüpft (h Plancksches Wirkungsquantum; c Lichtgeschwindigkeit); $E_{[\text{keV}]} = 12,396/\lambda_{[\text{\AA}]}$.

Die Intensität I der Strahlung wird mit Hilfe von Spektrometern gemessen. Messen diese $I(\lambda)$, so heißen sie wellenlängendispersiv; messen sie $I(E)$, werden sie energiedispersiv genannt.

A - Wellenlängendispersives Spektrometer (WDS)

Es beruht auf der BRAGG'schen Reflexion. Die von der Probe zum Spektrometer-Kristall gelangende Strahlung kann an den Netzebenen reflektiert werden, wenn deren Abstand d , der Einfallswinkel θ und die Wellenlänge λ die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

erfüllen; n gibt die Ordnung der Beugung; $n = 1,2,3,\dots$ an.

Reflektierte Quanten gelangen zum Proportional-Zählrohr. Durch Photoeffekt und anschließende Stoßionisation entstehen im Zählrohrgas – einer Mischung aus 90% Argon und 10% Methan – primäre Ladungsträgerpaare, deren Anzahl proportional E/ϵ ist. E ist die Energie eines Röntgenquants, ϵ die mittlere Bildungsenergie eines Elektron-Ion-Paars. Für das angegebene Gas beträgt $\epsilon = 27\text{eV}$. Während die Ionen zur Zählrohrwand driften, werden die Elektronen zum Zählrohrdraht hin beschleunigt. Durch Stoßionisation wird die Ladungsträgerzahl proportional vervielfacht (bis zum Faktor 10^4); mit einem Analysator können sehr niedrige Impulse (Rauschen) sowie zu hohe Impulse, die von Quanten herrühren, welche in höherer Ordnung ($n > 1$) reflektiert wurden, ausgeschieden werden.

B - Energiedispersives Spektrometer (EDS)

Das EDS ist zweifellos zu den bedeutendsten gerätetechnischen Entwicklungen der Röntgenspektrometrie zu zählen. Der Detektor ist eine in Sperrichtung vorgespannte

Silizium-Diode, die als Ionisationskammer angesehen werden kann. Ein Röntgenquant der Energie E wird im Detektor abgebremst. Dabei werden

$$N = E/\epsilon$$

Elektron-Loch-Paare gebildet. ϵ ist die zur Bildung eines Paares notwendige Energie. Für Silizium beträgt $\epsilon = 3,8\text{eV}$. Die Ladungsträger wandern zu den entsprechenden Elektroden. Das Signal wird in einem ladungsempfindlichen Vorverstärker verstärkt, dessen Impulse von einem Linearverstärker dergestalt geformt und verstärkt werden, dass sie vom Vierkanalanalysator verarbeitet werden können. Letzter besteht aus Analog-Digital-Wandler (ADC), Speicher und Bildschirm. Im ADC wird jeder Impuls vermessen und klassiert; anschließend wird er mit einer Adresse versehen und abgespeichert. Der Speicherinhalt erscheint als Histogramm bzw. Spektrum auf dem Bildschirm.

6.1.3 Fehler der EMS

Neben den zufälligen Fehlern wie Oberflächenunregelmäßigkeiten, Probenkontaminationen, Schwankungen in der Elektronik, Störungen im Vakuumsystem etc, muss der relative, statistische Fehler berücksichtigt werden. Dieser wurde von Brümmer (1977) gezeigt:

$$\left(\frac{\sigma_{k_i}}{k_i}\right)^2 = \frac{\frac{I_i}{t_{I_i}} + \frac{U_i}{t_{U_i}}}{(I_i - U_i)} + \frac{\frac{I_i}{t_{I_i}} + \frac{U_i}{t_{U_i}}}{(I_i + U_i)}$$

mit

$$k_i = \frac{I_i - U_i}{I_i + U_i}$$

Hierbei sind I_i , I_i die Impulszahlen je Sekunde der Linienmessungen und U_i , U_i die Impulszahlen je Sekunde der Untergrundmessungen für die Probe beziehungsweise den Standard, t_{I_i} , t_{I_i} sind die Messzeit auf dem Peak und t_{U_i} , t_{U_i} die Summe der Untergrundmesszeiten links und rechts neben dem Peak auf der Probe (auf dem Standard)

In dieser Arbeit wurden die Spurenelemente im Rubin mit einer JEOL JXA 8900RL – Elektronenstrahl- Mikrosonde nach dem wellenlängendispersiven System analysiert. Die chemische und physikalische Beschaffenheit der Proben erfahren zusätzlich eine sog. PAP-Korrektur (Pouchou and Pichoir - Korrektur), welches eine Abwandlung der üblicherweise benutzten ZAF-Korrektur ist (Z - die Ordnungszahlkorrektur, A - Absorptionskorrektur, F – Fluoreszenzkorrektur). Die Proben wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 KV und 20 nA Heizstrom angeregt. Die weiteren Messparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1.3: Messparameter der EMS

Nr.	Element/Linie	Valenz	Standard-Sub.	Analysator
1	Al, K α	3	Al ₂ O ₃	TAP
2	Si, K α	4	Wollastonit	TAP
3	Mg, K α	2	MgO	TAP
4	Ti, K α	4	Rutil	PET
5	Sc, K α	3	Sc	PET
6	Ca, K α	2	Wollastonit	PET
7	Ge, K α	4	Ge	LIF
8	Cr, K α	3	Cr ₂ O ₃	LIF
9	V, K α	3	V	LIF
10	Ga, K α	3	GaAs	LIFH
11	Mn, K α	3	Rhodonit	LIFH
12	Fe, K α	3	Hämatit	LIFH

6.2 UV-VIS Spektroskopie

Die Anregung der elektronischen Zustände von Festkörpern im Wellenlängenbereich von Ultraviolett (UV) bis zum sichtbaren Licht (VIS) kann wertvolle Erkenntnisse über die Kristallchemie der bestrahlten Materie liefern. Die Auswirkungen der Kristallfeld-Beschaffenheit sind als charakteristische Absorptionen von Wellenlängen aus den eingestrahlten elektromagnetischen Spektren interpretierbar. Somit können Ursachen der Farbgebung und des Pleochroismus von Mineralen und sonstigen kristallinen (bzw. auch Nahordnungsphasen) ermittelt werden. Darüber hinaus lassen sich genetische Aussagen zum Kristallisationsverhalten von Kristallen mit Mischungsverhalten treffen (Burns, 1993); zusätzlich können dann kristallchemische Besonderheiten zur Diskriminierung spezieller Vorkommen oder auch nachträglicher Behandlungsmethoden herangezogen werden.

Ein Spezialfall ist die Schwächung von Licht in Materie, wobei Streulicht und Effekte bei extrem hohen Lichtintensitäten zunächst nicht berücksichtigt werden. Die Intensitätsabnahme $dI(x)$ hängt von der eingestrahlten Intensität $I(x)$, der Länge der durchstrahlten Probe und der Teilchendichte $N_{(v)}$ oder Konzentration c der Probe ab:

$$-dI(x) = k(\lambda) I(x) c dx$$

Wenn die Konzentrationen in $[\text{mol l}^{-1}]$ und die Länge der durchstrahlten Probe d in $[\text{cm}]$ angegeben werden, so ist $k(\lambda)$ der molare Absorptionskoeffizient in $[\text{mol l}^{-1} \text{cm}^{-1}]$. Integriert man diese Gleichung für die Intensität des einfallenden und austretenden Lichts zwischen 0 und d , so erhält man bei einer Wellenlänge

$$-\ln \frac{I(0)}{I(d)} = k(\lambda) c d = \frac{d}{\Lambda}$$

und damit

$$\frac{I(d)}{I(0)} = e^{-k(\lambda)cd} = e^{-d/\Lambda}$$

mit Λ als mittlerer Weglänge. Das Produkt $k(\lambda) \cdot c$ wird häufig mit μ oder a abgekürzt und Absorptionskoeffizient genannt. Die Umrechnung auf dekadische Einheiten ergibt das sogenannte Lambert - Beersche Gesetz :

$$\ln \frac{I(0)}{I(d)} = \epsilon(\nu) \cdot c \cdot d = E(\nu)$$

In dieser Gleichung wird die in der optischen Spektroskopie übliche ϵ -Abhängigkeit von der Wellenzahl ν (statt von λ) gewählt. Dabei ist $\epsilon(\nu)$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient und $E(\nu)$ die dekadische Extinktion. Das Lambert - Beersche Gesetz hat in dieser Form nur Gültigkeit für monochromatisches Licht und stark verdünnte Proben.

6.2.1 UV-VIS-NIR-Messparameter

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Absorptionsspektren der Proben an einem rechnergesteuerten Einstrahl-Mikroskop-Photometer (MPV-SP) der Firma Leica (Leitz) in Transmission aufgenommen, um auch kleinere farbliche Zonierungen spektropisch bestimmen zu können. Es wurde eine Auflösung von 1nm verwendet. Beleuchtungseitig betrug die Blendengröße 0,4 mm und detektor- bzw. photometerseitig ebenfalls 0,4 mm. Gemessen wurde im Bereich von 12500 cm^{-1} bis 30770 cm^{-1} .

Um detailliertere Informationen zum UV und NIR Bereich zu erhalten, wurden an einem Ω 10 Spektrometer der Firma Bruins (Arbeitskreis Prof. Dr. Gütlich, Inst. f. Anorganische Chemie, Universität Mainz) mit zugeschalteter D2 Lampe Spektren in dem Bereich von 5555 cm^{-1} – 35714 cm^{-1} aufgenommen. Die verwendete Auflösung des Gittermonochromators betrug 0,1nm.

6.3 Infrarotspektroskopie

6.3.1 Zweiatomige Moleküle

a. Harmonischer Oszillator

Zwei Massen m_1 und m_2 (entspricht beispielsweise einem zweiatomigen Molekül) sind durch eine Feder mit der Federkonstanten k gekoppelt. Die Anteile der potentiellen und kinetischen Schwingungsenergie der beiden Massen um den gemeinsamen Schwerpunkt (der fest bleibt) können exakt als Schwingung eines einzigen Teilchens mit der reduzierten Masse

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ mit der gleichen Kraftkonstanten k beschrieben werden.

Die klassische kinetische Energie ist

$$E_{\text{kin}} = T = \frac{p^2}{2\mu} \quad (1).$$

Für die potentielle Energie V gilt mit der Frequenz $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} \mu \omega^2 x^2 \quad (2),$$

wenn der Gleichgewichtabstand $x_0 = 0$ gesetzt wird. (x_0 : Abstand zwischen den zwei Atomen des Moleküls)

Damit gilt für die Schrödingergleichung, in die nun die kinetische und potentielle Energie eingehen,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\mu}{2} \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (3)$$

Lösungen sind:

$$\psi_{\text{vib}}(y) = N_{\text{vib}} \cdot e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{\text{vib}}(y) \quad (4)$$

Dabei ist

$$y = \sqrt{\alpha} \quad x = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} x$$

und die Normierungskonstante N_{vib}

$$N_{\text{vib}} = \sqrt{\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{1}{2^{\nu} \nu!}}$$

$H_{\text{vib}}(y)$ sind sog. Hermitesche Polynome.

Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators ergeben sich:

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Division von GL.(5) durch hc ergibt die in der Rotationsspektroskopie üblicher Terme

$$G_{\text{vib}} = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (6)$$

Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus sowie der erste Oberton sind erlaubt:

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2 \quad (7)$$

Mit dem angeregten Niveau f , und dem Ausgangsniveau i , ergibt sich als Wellenzahl $\tilde{\nu}_{fi}$

des intensivsten Überganges mit $\Delta \nu = \pm 1$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{fi} = G_{\text{vib},f} - G_{\text{vib},i} &= \tilde{\nu} \left[\left(\nu_f + \frac{1}{2} \right) - \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \tilde{\nu} \left[\nu_i + 1 + \frac{1}{2} - \nu_i - \frac{1}{2} \right] \\ &= \tilde{\nu}_0 \quad (8), \end{aligned}$$

dabei ist GL. (7) berücksichtigt mit $\nu_f = \nu_i + 1$. Die Abstände der Schwingungsniveaus bei einem harmonischen Oszillator sind äquidistant. Unter der Annahme, daß ein harmonisch schwingendes zweiatomiges Molekül spektroskopiert wird, sollte nur eine einzige Absorptionslinie entstehen. Außerdem befinden sich bei Raumtemperatur fast alle Moleküle im Schwingungsgrundzustand, was nach (6) leicht zu berechnen ist: Aus GL. (5) und (7) ergibt sich für die Energiedifferenz

$$\Delta E_{\text{vib}} = h\nu \Delta \nu \quad (9)$$

Eingesetzt in GL.(6) ergibt sich

$$\frac{N_k}{N_j} = e^{-hv(\nu_k - \nu_j)/kT} \quad (10)$$

b. Anharmonischer Oszillator

Die anharmonische Bewegung kann empirisch über die sogenannte Morsefunktion beschrieben werden:

$$E_{\text{pot}} = D_e \left[1 - e^{-a(R-R_e)} \right]^2 \quad (11),$$

a ist eine für die Krümmung maßgebliche Konstante mit dem Wert $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$. D_e ist die

Dissoziationsenergie bezüglich des Potentialminimums und k die Kraftkonstante. Die beobachtete, thermodynamisch messbare Dissoziationsenergie ergibt sich zu

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu \quad (12)$$

Genäherte Lösungen der Eigenwertgleichung mit dieser potentiellen Energie ergeben sich durch Potenzreihenentwicklung und Lösung der Schrödingergleichung. Als Eigenwerte erhält man

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (13)$$

Meist kann man sich auf die Berücksichtigung des quadratischen Terms beschränken :

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (14)$$

mit $x_e = \frac{h\nu}{4D_e}$ als Anharmonizitätskonstante. Der Morse-Ansatz hat zur Konsequenz, daß die

Energieniveaus nicht mehr äquidistant angeordnet sind, sondern der Abstand mit zunehmendem ν kleiner wird. Außerdem sind jetzt auch höhere Obertöne erlaubt, d.h.

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (15)$$

6.3.2 Mehratomige Moleküle

Nach der Gleichung

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

mit μ : reduzierter Masse nur für zweiatomige Moleküle (für mehratomige Moleküle tritt anstelle von μ eine Matrix), hängt die Schwingungsfrequenz direkt mit der Kraftkonstanten k zusammen; die Bestimmung dieser Kraftkonstanten ist eine wichtige Aufgabe der IR Spektroskopie.

Die Anregung eines mehratomigen Moleküls führt jedoch zu einem komplexen Schwingungsverhalten. Sind die Schwingungen nicht unabhängig voneinander, so erhält man ein sehr komplexes gekoppeltes Gleichungssystem zur Beschreibung allgemeiner Schwingungen (Göpel/Ziegler, 1994).

Dieses Problem tritt auf, wenn man die Koordinaten zur Beschreibung der $3N - 6$ oder $3N - 5$ Schwingungen beliebig wählt. Man kann jedoch das Schwingungsverhalten auch mit $3N - 6$ voneinander unabhängigen sogenannten Normalkoordinaten beschreiben. Bei der Wechselwirkung mit monochromatischer Strahlung wird jeweils nur eine Normalschwingung angeregt.

Eine einfache qualitative Analyse des Spektrums, z.B. zur Identifizierung eines Moleküls, kann mit Hilfe von Tabellen durchgeführt werden, in der typische Frequenzbereiche für Normalschwingungen spezifischer Gruppen der Moleküle aufgeführt sind. Darüberhinaus kann ein Vergleich mit bekannten Spektren in einer Spektrenkartei zur endgültigen Identifizierung eines Moleküls dienen.

6.4 Ramanspektroskopie

In den letzten Jahren hat die Ramanspektroskopie in zunehmendem Maße Eingang in die materialwissenschaftlich orientierten Geowissenschaften gefunden, weil sie eine relativ anwenderfreundliche Methode zur Charakterisierung von unterschiedlichsten Materialien in unterschiedlichster Umgebung darstellt (Tretyakova, et al., 1997; Nasdala et al. 2001). Es sind hiermit nicht nur Art und Zustand der Materie erfassbar, sondern sie bietet auch die Möglichkeit, Materialeigenschaften zerstörungsfrei und matrixunabhängig, reproduzierbar zu registrieren (Ronald, et al. 1992; Porto, et al., 1967).

Der Raman-Effekt beruht auf einem Streuvorgang. Die auf diesem Effekt basierende spektroskopische Untersuchungsmethode wurde zu Ehren des Entdeckers (C.V. Raman) Raman-Spektroskopie genannt. Der große Vorteil der Methode besteht darin, dass bei Einstrahlung von sichtbarem Licht auch nach Verlust der Schwingungs- oder Rotationsenergie wieder sichtbares Licht emittiert wird. Um den Raman-Effekt zu beobachten, bestrahlt man eine Probe mit monochromatischer elektromagnetischer Strahlung (Laser). Dabei tritt der weitaus größte Teil der Strahlung ohne Wechselwirkung mit den Molekülen durch die Probe, während ein geringer Anteil in alle Richtungen gestreut wird. Im Streulicht findet man neben der Anregungsfrequenz ν_0 weitere Frequenzen ν_i , die relativ zu ν_0 registriert werden und Hinweise auf Rotations- und Schwingungsenergie ergeben. Die Anregungsfrequenz ν_0 liegt zwischen denen der Schwingungs- (ν_{vib}) und der Elektronenübergangsenergie (ν_e).

Zur Erklärung der zusätzlich auftretenden Frequenzen gibt es zwei verschiedene Ansätze:

6.4.1 Quantentheoretische Beschreibung

Bei den Stößen der Photonen mit Molekülen muß man prinzipiell unterschiedliche Stoßprozesse unterscheiden: Die elastischen Stöße, bei denen die Energie konstant bleibt und die gestreute Strahlung die gleiche Frequenz wie die Anregerstrahlung hat ($\nu_i = \nu_0$). Diese Streuung bezeichnet man als Rayleigh-Streuung. Sie tritt bei allen Molekülen bzw. Baueinheiten auf.

Absorption	Streuung		
	a) inelastischer Stoß	b) elastischer Stoß	c) inelastischer Stoß
	$\Delta E_M > 0$	$\Delta E_M = 0$	$\Delta E_M < 0$
	$\nu_1 = \nu_0 - \nu_{vib} < \nu_0$	$\nu_1 = \nu_0$	$\nu_1' = \nu_0 + \nu_{vib} > \nu_0$
Absorptionsbande	Ramanbande (Stokes)	Rayleigh-Bande	Ramanbande (Anti-Stokes)

Abb. 6.4.1: Zur Erläuterung des Raman-Effekts am Beispiel der Schwingungsraman-spektroskopie (Göpel und Ziegler, 1994)

Hiervon unterscheidet man die inelastischen Stöße, die mit einer Änderung der Energie verbunden sind ($\nu_i \neq \nu_0$). Diese Streuung bezeichnet man für $\nu_i < \nu_0$ als Stokes- und für $\nu_i > \nu_0$ als Anti-Stokes-Streuung. Diese treten nur bei Molekülen auf, bei denen sich die Polarisierbarkeit zeitlich ändert. Zur Verdeutlichung dient Abb. 6.4.1.

Beim elastischen Stoß geht das Molekül aus dem Schwingungszustand $\nu = 0$ oder auch aus angeregten Zuständen $\nu = 1, 2, \dots$ in einen wesentlich höheren, instabilen Zustand über und fällt sofort wieder in das Ausgangsniveau zurück. Es wird ein Photon mit der ursprünglichen Energie emittiert (Rayleigh-Bande, Abb. 6.4.1.b).

Ein kleiner Teil der Moleküle geht beim Stoß in den ersten angeregten Schwingungszustand über $\nu = 1$. Es wird ein Photon mit einer um die Energie des Übergangs $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ verkleinerten Energie emittiert. Im Ramanspektrum erscheint die zu kleinen Frequenzen verschobene Stokes-Linie (Rotverschiebung, Abb. 6.4.1.a).

Auch der umgekehrte Fall, dass das Molekül durch Stoß mit einem Photon von einem angeregten Zustand über einen hypothetischen Zustand in den Grundzustand übergeht, ist

möglich. Dabei wird ein Photon mit erhöhter Energie emittiert, und wir erhalten im Spektrum die zu höheren Frequenzen verschobenen Anti-Stokes Linien (Blauverschiebung, Abb. 6.4.1.c). Da sich die Moleküle bei Raumtemperatur weitgehend im Schwingungsgrundzustand befinden, sind solche Stöße sehr viel seltener.

6.4.2 Klassische Beschreibung

Monochromatisches Licht wird klassisch durch elektromagnetische Wellen bestimmter Frequenzen beschrieben. Dabei kann man sich vorstellen, dass der elektrische Feldvektor

$$\underline{E} = \underline{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1)$$

die bewegliche negative Ladung der äußeren Elektronenhülle periodisch gegen die positiven Atomrümpfe verschiebt. Wie leicht sich die Elektronen eines Moleküls in erzwungene Schwingungen versetzen lassen, hängt von ihrer Polarisierbarkeit α ab. Bei dieser Wechselwirkung des elektrischen Feldvektors \underline{E} mit den Elektronen des Moleküls wird ein oszillierendes Dipolmoment induziert

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \cdot \underline{E} = \alpha \cdot \underline{E}_0 \cdot \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2),$$

das seinerseits wieder Licht der gleichen Frequenz abstrahlt. Diese Sekundärstrahlung stellt die mit unverschobener Frequenz α_0 beobachtete Rayleigh-Streuung dar. Schwingt nun aber das Molekül mit der Frequenz α_{vib} , so ändert sich die Normalkoordinate der Schwingung q_i gemäß

$$q_i = q_{i,\text{max}} \cos 2\pi\nu_{\text{vib},i} t \quad (3).$$

Mit der Schwingung kann sich aber auch die Polarisierbarkeit α der Elektronen ändern, die sich jetzt als eine mittlere Polarisierbarkeit in der Gleichgewichtslage α_0 mit einer anteiligen Berücksichtigung der Änderung bei der Schwingung darstellen läßt:

$$\alpha_i = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} q_i \dots \quad (4)$$

Die Reihenentwicklung kann näherungsweise nach dem 2. Glied abgebrochen werden. Einsetzen von GL. (3) und (4) in (2) ergibt unter Berücksichtigung der trigonometrischen Beziehung $\cos\alpha \cdot \cos\beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) + \cos(\alpha + \beta)]$

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 \underline{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{\underline{E}_0 q_{i,\text{max}}}{2} \frac{\partial\alpha}{\partial q_i} [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib},i})t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib},i})t] \quad (5).$$

D.h. das induzierte Dipolmoment μ_{ind} oszilliert mit den drei überlagerten Frequenzen ν_0 , $\nu_0 - \nu_{\text{vib},i}$ und $\nu_0 + \nu_{\text{vib},i}$, die den Rayleigh-, Stokes-, und Anti-Stokes Linien entsprechen

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 \underline{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \underline{E}_0 q_{i,\text{max}} \frac{\partial\alpha}{\partial q_i} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib},i})t + \frac{1}{2} \underline{E}_0 q_{i,\text{max}} \frac{\partial\alpha}{\partial q_i} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib},i})t \quad (6).$$

Aus Gleichung (6) kann man auch entnehmen, daß die Ramanstreuung (Stokes, Anti-Stokes) nur auftritt, wenn $\partial\alpha/\partial q_i \neq 0$ ist, d.h. wenn sich die Polarisierbarkeit im Verlauf der Ramanaktivität einer Molekülschwingung ändert. Entscheidendes Kriterium der Ramanaktivität eines Moleküls ist also die Änderung der Polarisierbarkeit.

6.5 Lumineszenz

Lumineszenzfähigkeit ist eine Materialeigenschaft der verschiedensten anorganischen und organischen Substanzen. Wesentliche Voraussetzung sind anregbare Elektronenzustände in beteiligten Ionen. Der angeregte Zustand, der nach Absorption der erregenden Strahlung entstanden ist, wird seine Energie nur dann als Lumineszenz ausstrahlen können, wenn er diese Energie nicht vorher zur Anregung thermischer Schwingungen oder für photochemische Reaktionen verbraucht hat. Eine gewisse energetische Isoliertheit der Leuchtelektronen von ihrer Umgebung ist also eine Voraussetzung für Lumineszenzfähigkeit. Bei hoher Temperatur wird zumindest in kondensierten Phasen oder in größeren Molekülen die Wechselwirkung mit der Umgebung stärker, die Isoliertheit geringer.

Eine einfache, aber rein phänomenologische Einteilung der Lumineszenzerscheinungen benutzt die Dauer des Leuchtens nach Beendigung der Erregung als Unterscheidungsmerkmal: Man spricht von Lumineszenz, wenn das Leuchten schnell abklingt, und von Phosphoreszenz, wenn ein langdauerndes Nachleuchten auftritt.

Für den Lumineszenzmechanismus ist immer die Anordnung der elektronischen Energiezustände entscheidend. Der reaktionskinetische Fall liegt vor, wenn das Elektron bei der Anregung zwar in einen höherenergetischen Zustand gelangt, aber das betreffende Atom oder Molekül nicht verlässt. Dies trifft vor allem für die Lumineszenz organischer Moleküle in Lösung oder in der Gasphase zu, aber gelegentlich auch für die Leuchtzentren in Kristallen. Es tritt dabei keine Photoleitfähigkeit auf. Anregung und Emission finden innerhalb des Atoms, Moleküls oder Leuchtzentrums statt. Die Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand findet unter Lichtemission statt, wobei diese Energie der potentiellen Energie zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand entspricht.

Die Zahl der pro Zeit und Volumeneinheit stattfindenden Leuchtakte J ist proportional der ersten Potenz der Konzentration n der angeregten Elektronen

$$J = -k \frac{dn}{dt} = c n,$$

und das Abklingen mit der Zeit t folgt einem exponentiellen Gesetz

$$J = j_0 e^{-\lambda t} \quad \text{mit } \lambda = \frac{c}{k}.$$

Die Abklingzeit ist hier unabhängig von der Anwesenheit und Zahl anderer gleichartiger, angeregter Atome oder Moleküle. Dieses Verhalten entspricht dem einfachsten Fall einer echten Fluoreszenz.

Die Anregung kann aber auch dazu führen, dass das angeregte Elektron sich von seinem ursprünglichen Ort entfernt. Es kann dann entweder als freies Elektron eine Beweglichkeit im elektrischen Feld aufweisen und somit Photoleitfähigkeit verursachen, oder aber es kann von irgendeiner Elektronen-Haftstelle, einem "Trap" vorübergehend eingefangen werden. Hierunter wäre ein Energieterm zu verstehen, von dem aus ein direkter Übergang in den Grundzustand unmöglich oder sehr unwahrscheinlich ist, so dass die Rückkehr über den freien Zustand bevorzugt wird. Ist das angeregte Elektron weit genug vom ursprünglichen Ort, d. h. von dem hinterlassenen positiven Loch (Defektelektron) entfernt, so kann es mit einem beliebigen anderen Defektelektron leuchtend rekombinieren. Die Wahrscheinlichkeit für leuchtende Rekombinationen von Elektronen mit Defektelektronen ist bei statistischer Verteilung der beiden im Raum proportional dem Produkt aus den Konzentrationen n der Elektronen und p der Defektelektronen. Falls $n = p$ ist, erhält man

$$J = -k \frac{dn}{dt} = c n p = c n^2$$

und somit als Abklinggesetz

$$J = - \frac{j_0}{(1+t/\tau)^2} \quad \text{mit } \tau = \frac{k}{\sqrt{c} j_0},$$

wobei τ nicht als eine Zeitkonstante im selben Sinne wie beim exponentiellen Abklingen aufgefaßt werden darf: Das Abklingen auf die Hälfte erfolgt um so langsamer, je größer τ ist, d. h. je kleiner die Anfangsintensität J_0 war, und je größer t ist, d. h. je weiter das Abklingen schon fortgeschritten ist.

Wird ein angeregtes und "freies" Elektron von einer "Haftstelle" vorübergehend eingefangen, so wird damit seine leuchtende Rekombination mit einem Defektelektron

verzögert. Je nach Dauer des Eingefangenseins wird auch die Ausstrahlung der Lumineszenz verzögert sein, und es tritt Nachleuchten oder Phosphoreszenz auf, was z.T. recht lange andauern kann.

7. Experimentelle Ergebnisse und Diskussionen

7.1 Einschlussuntersuchungen

Das Studium der Einschlüsse in Edelstein-Materialien ist eine faszinierender und gegebenenfalls erkenntnisreicher Arbeitsbereich der Edelsteinkunde. Um Hinweise auf die Herkunft der Rubine zu erhalten, um eine Unterscheidung natürlich/synthetisch oder behandelt/unbehandelt zu ermöglichen, können die Art, das Auftreten und die Verteilung von Einschlüssen als wesentliche Kriterien herangezogen werden (Gübelin, et al., 1986; Hänni, 1994).

7.1.1 Experiment

Das Edelstein-Mikroskop ist damit ein wichtiges Hilfsmittel der Edelsteinkunde. Durchsichtige Edelsteine werden im Durchlicht bei moderaten Vergrößerungen (10 - 100 fach) sowohl in polarisiertem als auch unpolarisiertem Licht betrachtet. Wegen der z.T. hohen Lichtbrechung der Materialien ist eine geeignete Strahlführung erforderlich, die es gestattet, die Steine in Flüssigkeiten (Kuvette) mit adäquaten Brechzahlen zu beobachten; hierdurch werden störende Reflexionen weitgehend vermieden.

Die Beschreibung von Fremdeinschlüssen in geschliffenen Steinen basiert in der Regel auf einer mikroskopischen Untersuchung der Probe. Eine exakte Bestimmung der vorliegenden Fremdphasen ist mit dem Mikroskop jedoch nur in wenigen günstigen Fällen möglich, und wird meistens durch die Position des Einschlusses noch eingeschränkt. Voraussetzung für fast alle analytischen Methoden ist es, dass die Fremdphase - wenigstens zum Teil - auf einer Fläche des Edelsteins angeschliffen ist oder angeschliffen werden kann. Eine exakte Bestimmung wird dann z.B. mit der Mikrosonde durch zerstörungsfreie quantitative chemische Analyse des angeschliffenen Kornes möglich. Die relativ neue Methode der Laser – Raman - Spektroskopie kann ebenfalls zur zerstörungsfreien Untersuchung von Einschlüssen in geschliffenen Edelsteinen eingesetzt werden; sie liefert sogar dann noch verlässliche Resultate, wenn der Einschluß nicht an der Oberfläche ansetzt, ebenso für

Flüssigkeiten und Gase. Jedoch ist hierfür eine verlässliche und umfangreiche Spektrenbibliothek erforderlich, da diese Methode hier nur als Identifizierungshilfe nach dem "Fingerprint"-System angewandt werden kann.

Für die Mikroskopie der Einschlüsse in vietnamesischen Rubinen wurde ein Zeiss-Stereo-Zoom-Edelsteinmikroskop der Firma Schneider, Idar-Oberstein, mit automatischer Fotoeinrichtung benutzt. Die waagrecht aufgebaute Optik liegt mit einer Immersionzelle und der Beleuchtungseinrichtung im Normalfall auf einer Ebene; durch laterale Drehung der Beleuchtung können jedoch auch unterschiedliche Reflexionsstellungen ermöglicht werden. Materialanalytik wurde mit einem Infrarot-Fourier-Transform-Spektralphotometer der Firma Perkin – Elmer (Modell 1760) sowie mit einem Laser – Raman – Spektroskop mit der Anregungswellenlänge bei 514,5 nm der Firma Renishaw betrieben. Die Elektronenstrahl – Mikrosonde Modell JXA 8900 RL der Firma JEOL (Beschleunigungsspannung 20 KV, Strahlstrom 20 nA) wurde bei geeigneter Probenlage zur mikrochemischen Analyse eingesetzt.

7.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die aus Einschlußuntersuchungen vietnamesischer Rubine gewonnen Erkenntnisse können wesentliche Hinweise auf Herkunft und mögliche Behandlungsarten geben. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn der klare Ortsbezug nicht mehr gegeben ist (z.B. im Handel). Daher werden im Folgenden die charakteristischen Merkmale beschrieben.

Vietnamesische Rubine besitzen häufig dünne Zwillingslamellen, die in den Hauptkristall eingeschaltet sind (Abb. 7.2.1) Mikroskopisch ist dies an Interferenzstreifen und Interferenzfarben an den eingeschalteten Lamellen zu erkennen. Die in Rubin eingeschalteten Zwillingslamellen liegen parallel zu einer, zu zwei oder zu drei Rhomboederflächen $\{10\bar{1}1\}$ des Hauptindividiums (Schmetzer, 1986). Es kann somit vorkommen, dass nur in einer oder zwei Richtung, aber auch in allen drei Richtungen dünne Lamellen eingeschaltet sind.

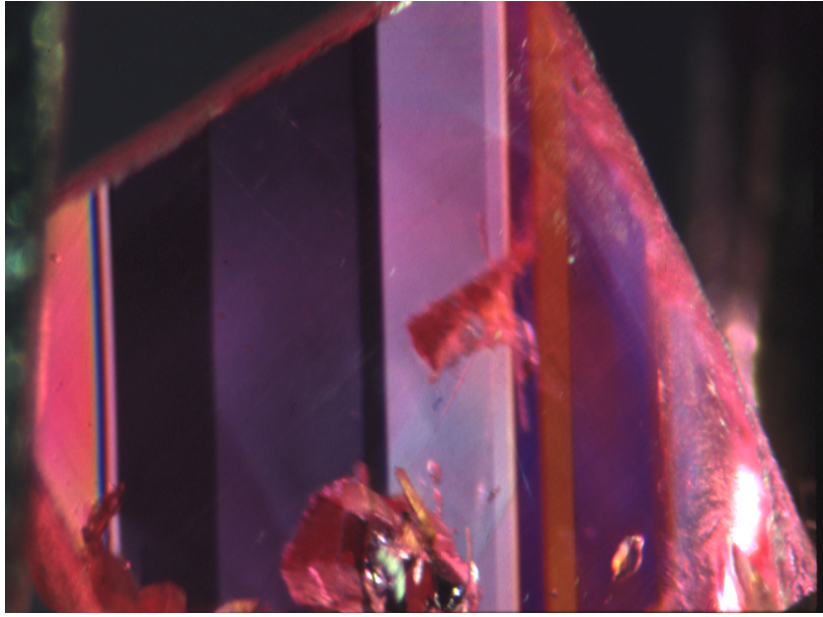


Abb. 7.2.1: Lamellare Verzwillingungen in einem vietnamesischen Rubin

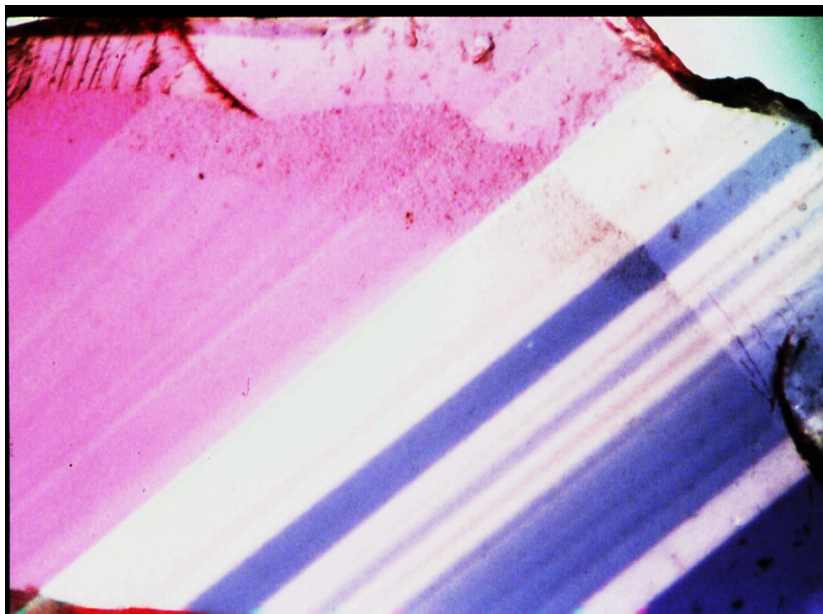


Abb. 7.2.2: Farbzonierungen in einem vietnamesischen Rubin

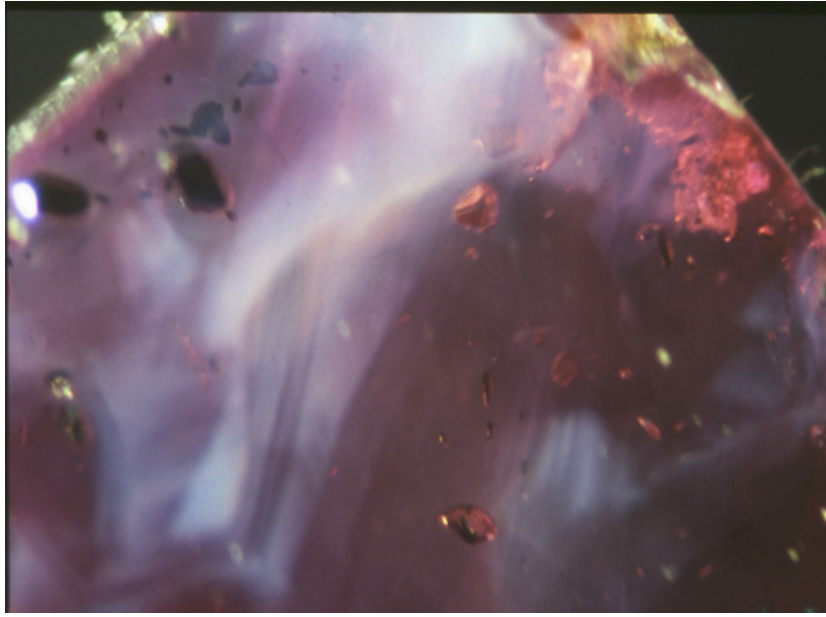


Abb. 7.2.3: Rutilstaub in einem vietnamesischen Rubin

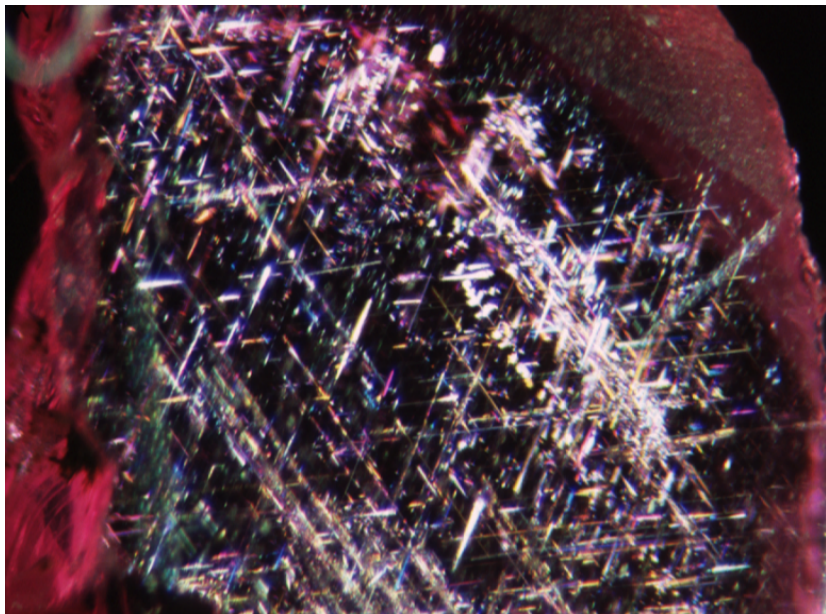


Abb. 7.2.4: Rutilnadeln in einem vietnamesischen Rubin

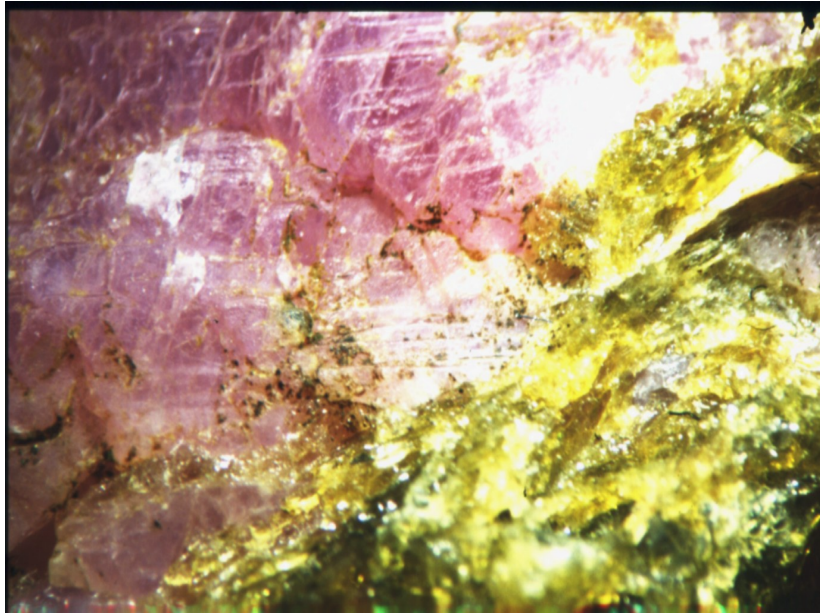


Abb. 7.2.5: Turmalin an einem vietnamesischen Rubin

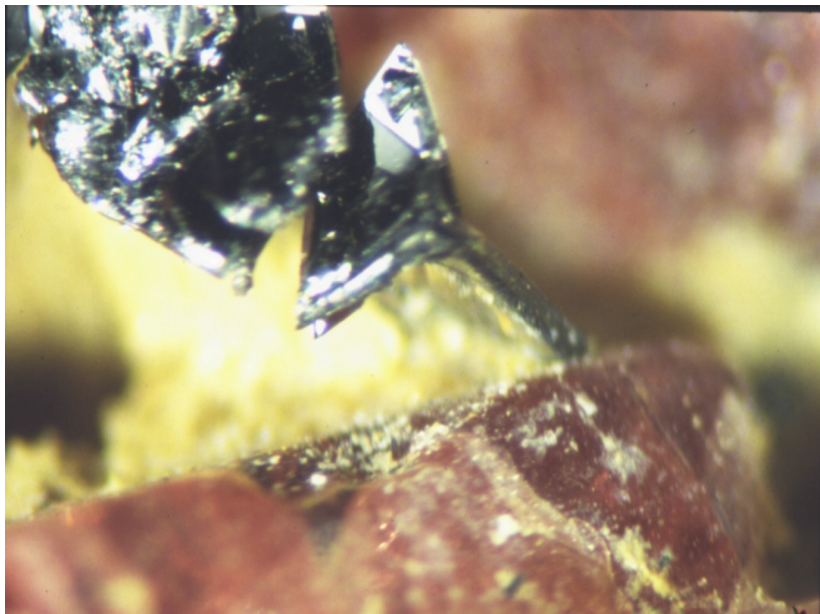


Abb. 7.2.6: Graphit an einem vietnamesischen Rubin

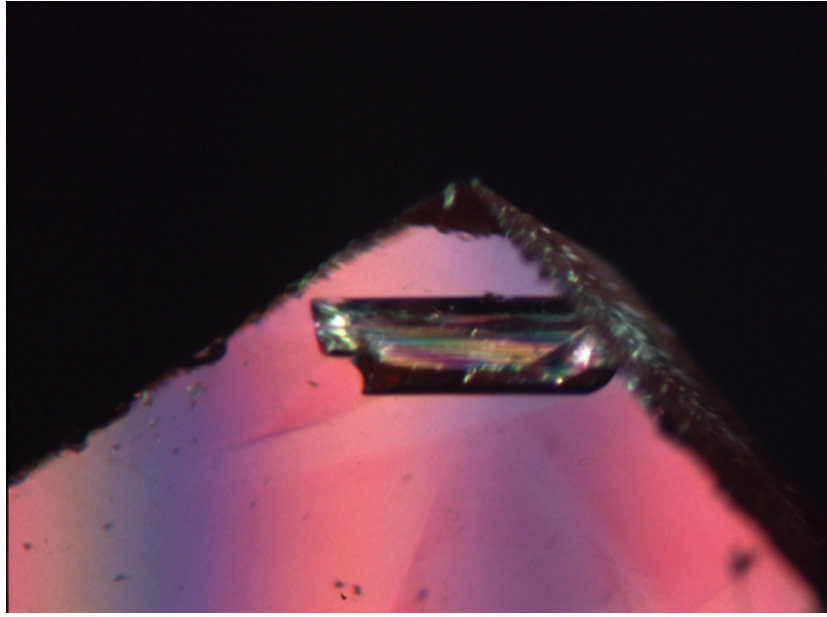


Abb. 7.2.7: Amphiboleinschluss in einem vietnamesischen Rubin

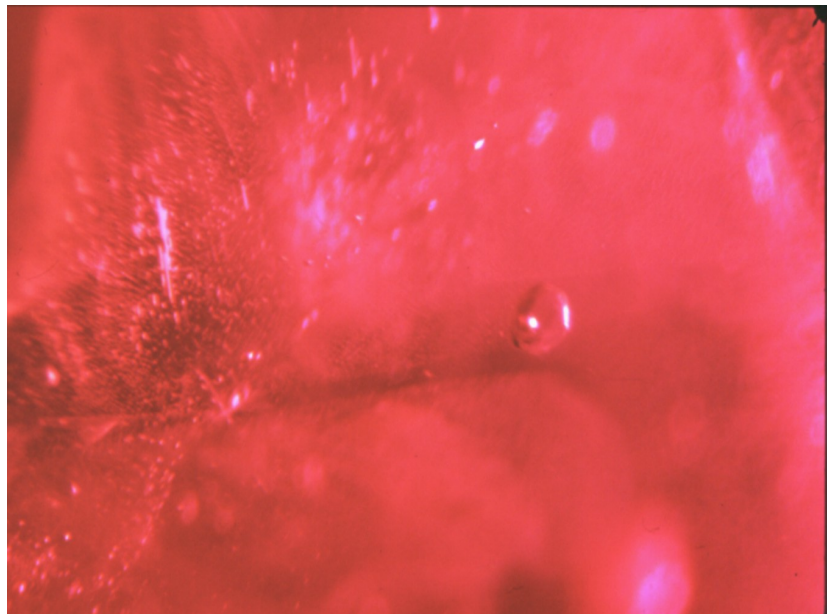


Abb. 7.2.8: Zweiphaseneinschluss in einem vietnamesischen Rubin

Relativ häufig ist in vietnamesischen Rubinen eine als "Farbzonierung" bezeichnete Wachstumsstruktur zu beobachten (Abb.7.2.2). Bei dieser Farbzonierung handelt es sich um regelmäßige, mehr oder weniger flächenhaft begrenzte farbige Bereiche zwischen fast farblosen sowie schwächer und intensiver gefärbter Kristallbereiche.

Als weiteres typischer Einschlussmerkmal in vietnamesischen Rubinen sind kleine, staubförmige Partikel zu nennen. Diese Bilder wirken als unregelmäßige Flecken (Abb. 7.2.3); die Ansammlungen von staubförmigen Partikeln werden gelegentlich als Rutilstaub bezeichnet, da es sich hierbei um sehr kleine Rutilkriställchen handeln kann.

Bei einem Rubin mit mehreren, vordergründig nicht orientiert eingelagerten Kristalleinschlüssen wurden im Anschliff mit der Mikrosonde erhöhte Ti – Gehalte festgestellt. Die Phasenbestimmung der Einschlüsse als Rutil konnte dann durch das Edelsteinmikroskop durchgeführt werden. Die nadelförmigen Einschlüsse (Abb. 7.2.4) liegen auf definierten Ebenen des Wirtskristalls: In der Regel werden drei verschiedene Orientierungen der Nadelachsen der Rutil beobachtet; in natürlichen Korunden liegen die Achsen der nadelförmigen Einschlüsse entweder in den drei Richtungen parallel zum Prisma erster Stellung $\{10\bar{1}0\}$ d.h. in den Richtungen $[1\bar{2}10]$ oder in Vorzugsrichtung parallel zu den drei Richtungen des Prismas zweiter Stellung $\{11\bar{2}0\}$ d.h. in den Richtungen $[1\bar{1}00]$ (Schmetzer, 1986). Bei Rubinen und Saphiren, in denen die nadelförmigen Einschlüsse in einer der beiden Orientierungen vorliegen, wird in Cabochons durch Streuung des Lichts an den nadelförmigen Strukturen ein sechsstrahliger Stern erzeugt (Eppler, 1958).

An einigen, offensichtlich durch späte tektonische Ereignisse beanspruchten Rubin-Kristallen (Rissbildung), konnte ein gelbes Mineral in Rissen und Spalten beobachtet werden. Röntgenphasenanalyse (Pulverdiffraktometrie) ergab, daß es sich hierbei um ein Glied der Turmalin-Reihe handelt. Eine Elementanalyse mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosonde hat folgende Kristallchemie des Turmalin ergeben (s. Kapitel 4.1.4.):



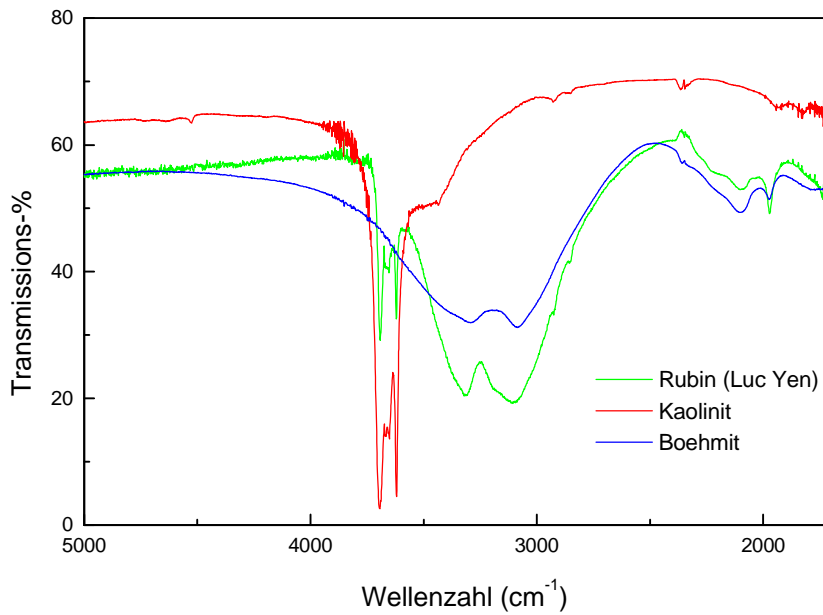


Abb. 7.2.9: IR-Spektrum für Rubin aus Vietnam (Luc Yen) mit den OH- Absorptionsbanden von Boehmit und Kaolinit im Vergleich zu Standardspektren beider Einschlussminerale

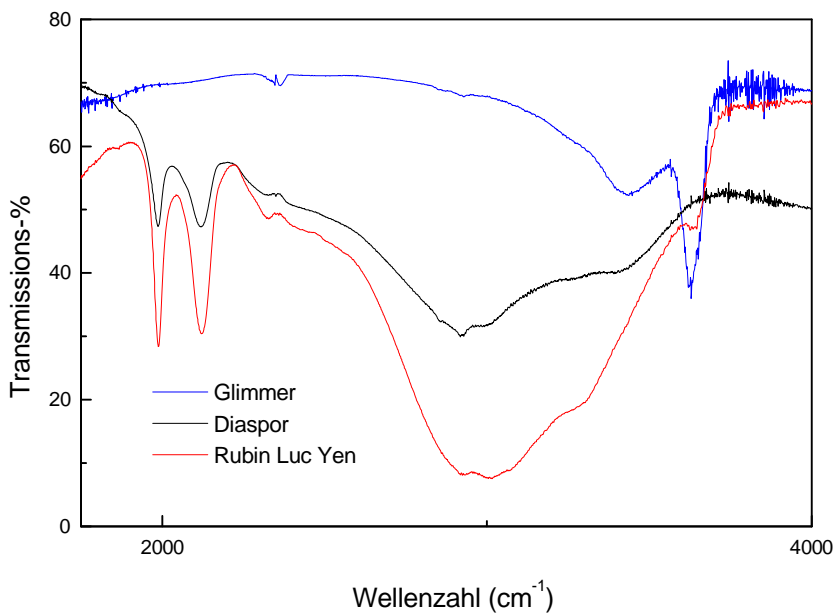


Abb. 7.2.10: IR-Spektrum für Rubin aus Vietnam (Luc Yen) mit den OH- Absorptionsbanden von Glimmer und Diaspor im Vergleich zu Standardspektren beider Einschlussminerale

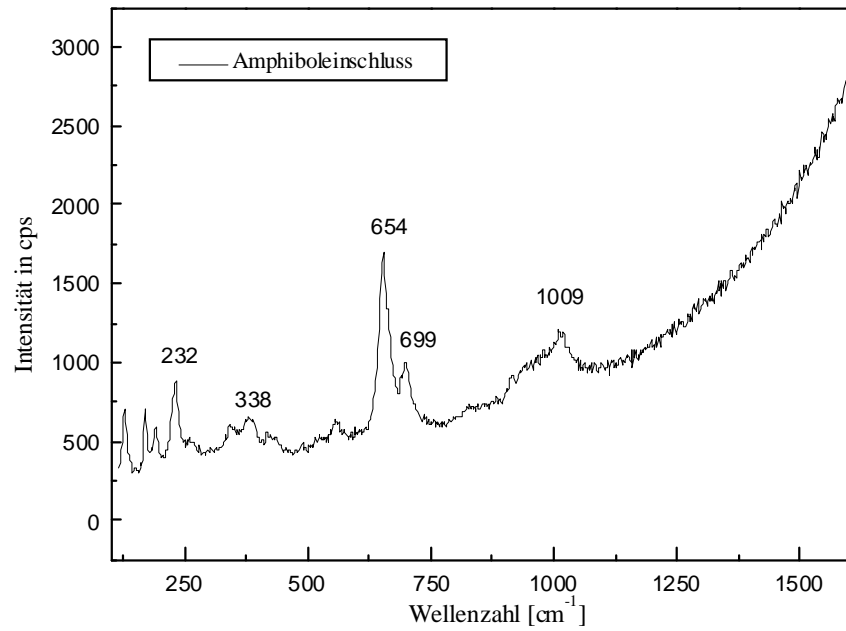


Abb. 7.2.11: Ramanspektrum eines Amphiboleinschlusses in einem vietnamesischen Rubin

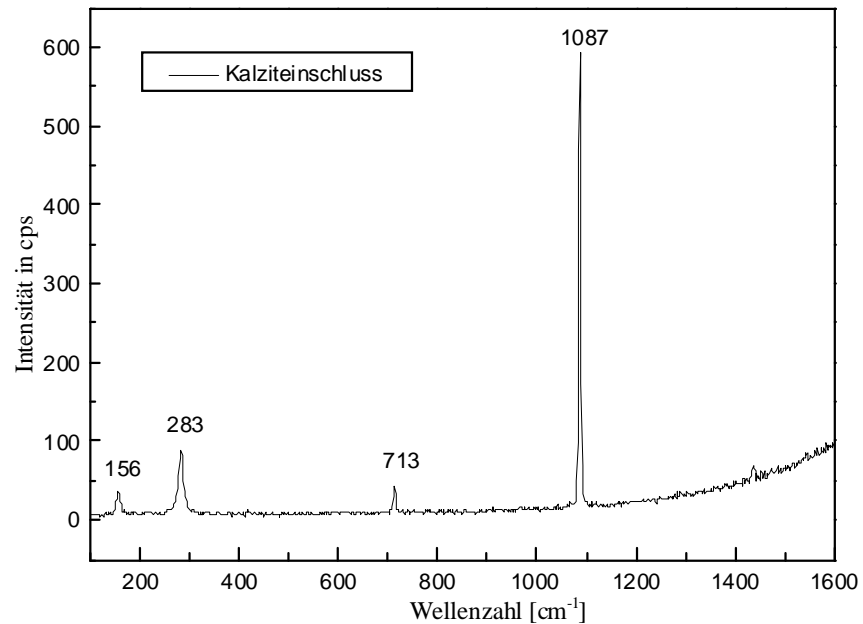


Abb. 7.2.12: Ramanspektrum eines Kalziteinschlusses in einem vietnamesischen Rubin

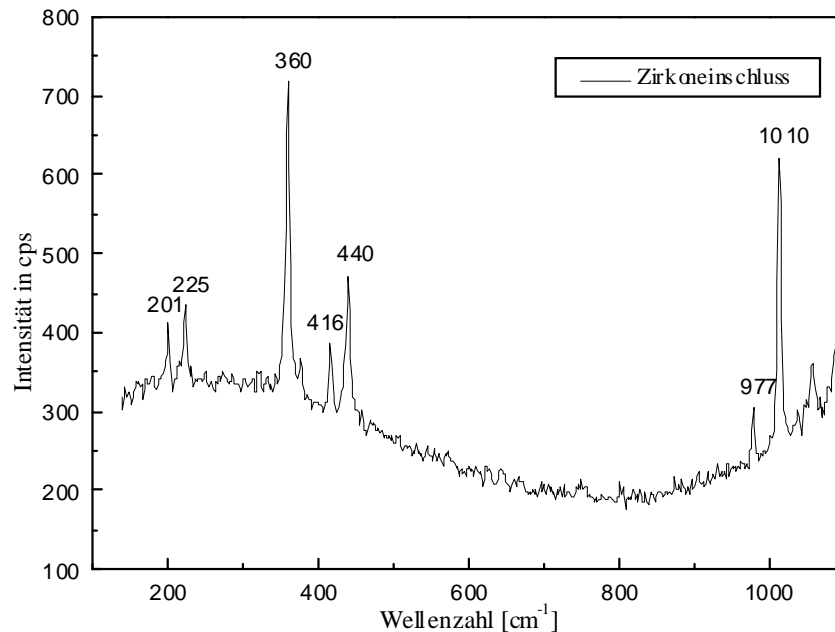


Abb. 7.2.13: Ramanspektrum eines Zirkoneinschlusses in einem vietnamesischen Rubin

Das Vorkommen solcher Dravit-Uvit-Mischkristalle wurde zunächst nur außerhalb der Kristalle, also nicht als Einschlußmineral, festgestellt. Es soll jedoch hier erwähnt werden, da es u.U. auch zur Inkorporation solcher Kristalle gekommen sein kann.

Neben den genannten Mineralen wurden als weitere Einschlussminerale Kaolinit, Boehmit, Glimmer, Diaspor mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie bestimmt. Hornblende, Calcit, sowie Zirkon konnten mit Hilfe der Raman-Spektroskopie identifiziert werden.

Erstmalig wurden auf diese Weise Diaspor, Kaolinit, Zirkon, Turmalin und Amphibol als Einschlüsse in vietnamesischen Rubinen nachgewiesen (Dung et al. 1998).

Ein typisches IR-Spektrum für Rubine aus Vietnam (Luc Yen) mit den OH-Absorptionsbanden von Kaolinit und Boehmit im Vergleich zu Standardspektren beider Einschlussminerale ist in Abb.7.2.9 dargestellt. Abb.7.2.10 zeigt ein IR-Spektrum eines Rubins aus Luc Yen, das neben Glimmer auch die OH-Absorptionsbanden von Diaspor im Vergleich mit den entsprechenden Standardspektren zeigt. Die Abb. 7.2.11-13 zeigen die

Ramanspektren von Calcit, Zirkon und Amphibol, die im Vergleich zu den jeweiligen Standardspektren (Wyckoff, 1964) identifiziert werden konnten.

Über die Einschlussuntersuchungen an Rubinen aus Vietnam mit Röntgenpulveraufnahmen berichten Kane, et al. (1991); es konnten Einschlüsse von Rutil, Calcit, Nordstrandit, Glimmer und Hämatit bestimmt werden. Die Bestimmung von Rutil in vietnamesischen Rubin mit der Mikrosonde beschreibt Weldon (1991). Als weitere Einschlüsse erwähnen auch Henn und Bank (1991) Rutilstaub, Boehmit sowie Zwillingslamellen und Farbzonierungen.

Tabelle 7.2.1: Einschlüsse in vietnamesischen Rubinen

Einschluß	Methode:				
	Mikroskop	FTIR	Raman	EMS	X-Ray
Apatit					
Amphibol			X		
Boehmit	X	X			
Calcit	X			X	
Diaspor	X	X			
Farbzonierung	X				
Glimmer	X	X		X	
Graphit	X				
Hämatit					
Kaolinit		X			
Nordstrandit					
Pyrrhotin					
Rutil	X			X	
Turmalin	X			X	X
"Zwillinge"	X				
Zirkon	X		X	X	
Zweiphasen-Einschluss	X				

7.2 Spurenelementgehalte von Rubinen und Rubin-Synthesen

Die Spurenelemente Cr, Fe, Ti, V, Si, Mg, Sc, Ca, Ge, Mn können für Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) je nach Genesebedingung relevant sein. Daher wurden natürliche vietnamesische Rubine von Quy Chau, Luc Yen, Yen Bai sowie synthetische Rubine verschiedener Hersteller und Methoden auf diese Spurenelementgehalte hin untersucht. Hierfür wurde die Elektronenstrahl-Mikrosonde benutzt.

Insgesamt wurden 63 Rubinproben analysiert : 34 vietnamesische Proben (17 Luc Yen, 15 Quy Chau, 2 Yen Bai) wurden direkt aus dem Minengebiet entnommen, und 29 synthetische Proben (4 Chatham, 4 Douros, 3 Inamori, 1 Kashan, 2 Knischka, 4 Lechleitner, 1 Novosibirsk, 1 Verneuil, 2 IdarSynthetic, 2 IdarSchmelz) aus der Referenzprobensammlung der Abteilung Edelsteinforschung. Alle Proben sind transparent. Vor jeder Messung wurden sie poliert, mit Aceton gesäubert und anschließend mit Kohlenstoff bedampft. Jede Probe wurden 5 mal an unterschiedlichen Messpunkten gemessen.

7.2.1 Synthetische Rubine

In Tab. 7.2.1.1. sind die Ergebnisse der elementanalytischen Untersuchungen aufgelistet (Einzelwerte im Anhang). Im Vergleich mit vietnamesischen Rubinen zeichnen sich die meisten synthetischen Rubine durch niedrigere V_2O_3 - und TiO_2 -Gehalte aus

Die synthetischen *Verneuil-Rubine* enthalten niedrigere Fe_2O_3 -Gehalte (0,004 mol %) als alle anderen Synthesen (0,005 – 0,054 mol %) und als die vietnamesischen Rubine (0,009 - 0,02 mol %). Die V_2O_3 -Gehalte in Verneuil-Synthesen liegen im gleichen Bereich wie die anderen synthetischen Rubine (0,0014 – 0,0049 mol %); ebenso sind die SiO_2 -Werte vergleichbar (ca. 0,02 mol %); diese Synthesenart enthält Cr_2O_3 in einem großen Bereich (bis 2,059 mol %)

Die synthetischen *Douros-Rubine* zeigen die höchsten Ga_2O_3 -Konzentrationen aller natürlichen und synthetischen Rubine auf (0,019 – 0,042 Mol %) und enthalten zusätzlich

relative hohe Fe_2O_3 -Anteile (0,024 – 0,087 Mol %); außerdem ist MgO nur in diesen Synthesen relevant nachweisbar.

Die *Novosibirsk-Flux-Synthesen* haben Fe_2O_3 -Gehalte bis zu 0,011 Mol% (Mittelwert 0,009 Mol %) aber TiO_2 wird nicht detektiert und die Ga_2O_3 -Gehalte sind moderat (0,0044 Mol %).

Synthetische *Ramaura-Rubine* haben relativ hohe Fe_2O_3 -Anteile (0,032 Mol %) und zeigen mit 2,059 Mol % den höchsten Cr_2O_3 -Gehalt in einer Einzelprobe.

In *Kashan-Synthesen* sind relativ niedrige Fe_2O_3 -Anteile (0,005 Mol%), mittlere V_2O_3 -Gehalte (0,005) und die Nichtnachweisbarkeit von Mg, Ca, Ge typisch.

Chatham –Rubine enthalten Fe_2O_3 in einer Größenordnung wie Kashan-Synthesen (0,007 Mol %) und haben V_2O_3 (0,004 Mol%) wie andere synthetische Rubine. Mg ist nicht vorhanden.

Synthetische *Rubine von Lechleitner* zeigen ähnlich hohe Fe_2O_3 -Werte (0,04 Mol %) wie Douros – Rubine, diese liegen im Gallium jedoch höher.

Knischka – Synthesen haben relativ niedrige V_2O_3 -Gehalte (0,002 Mol %). *Synthetische Idar-Rubine* zeichnen sich durch niedrige Cr_2O_3 -Anteile aus (0,015 Mol %). *Idar – Schmelz-Synthesen* sind signifikant frei von Gallium und Titan.

Tabelle 7.2.1.1: Chemische Zusammenfassung von vietnamesischen und synthetischen Rubinen

Oxide (Mol %)	Yen Bai (VN)	Luc Yen (VN)	Quy Chau (VN)	Verneuil	Duros	Flux.Novosibi	Ramania
Al ₂ O ₃	99,65067	99,6255	99,6305	99,64421	99,67463	99,67549	9933371
	99,67674 - 99,62411	99,87773 - 98,88912	99,91645 - 99,29153	99,65640 - 99,62502	99,8556 - 99,47762	99,68271 - 99,66761	99,84709 - 98,07026
Cr ₂ O ₃	0,21902	0,27054	0,24823	0,30531	0,18628	0,26018	0,5843
SiO ₂	0,22656 - 0,21067	1,05679 - 0,0661	0,67217 - 0,02881	0,31386 - 0,29215	0,39403 - 0	0,27385 - 0,24032	2,05911 - 0,07792
	0,02416	0,01578	0,0149	0,02098	0,02297	0,02518	0,02369
MgO	0,05295 - 0,01713	0,03232 - 0	0,03602 - 0	0,02763 - 0,01693	0,03001 - 0,01692	0,03135 - 0,01758	0,03178 - 0,01669
	0,02172	0,0038	0,00915	0	0,00932	0	0
TiO ₂	0,02554 - 0	0,02547 - 0	0,04079 - 0	0	0,03274 - 0	0	0
	0,02579	0,03213	0,04955	0,00255	0,00675	0	0,00152
Sc ₂ O ₃	0,03221 - 0	0,14904 - 0	0,18354 - 0	0,01274 - 0	0,02926 - 0	0	0,01278 - 0
	0,59679	0,00141	0,003	0,00221	0,00435	0,00902	0,00447
CaO	0,00597 - 0	0,01844 - 0	0,29359 - 0	0,01106 - 0	0,01767 - 0	0,0169 - 0	0,02375 - 0
	0,00183	0,00143	0,00125	0	0	0,00301	0,74517
GeO ₂	0,00367 - 0	0,02014 - 0	0,01854 - 0	0	0	0,01505 - 0	0,01801 - 0
	0,00414	0,00836	0,00625	0,00972	0,00319	0,00762	0,00719
V ₂ O ₃	0,00989 - 0	0,04582 - 0	0,03815 - 0	0,02042 - 0	0,02039 - 0	0,01701 - 0	0,02317 - 0
	0,03663	0,01099	0,01278	0,00407	0,00319	0,0014	0,00326
Ga ₂ O ₃	0,04747 - 0,03159	0,04725 - 0	0,04112 - 0	0,00679 - 0	0,00882 - 0	0,00698 - 0	0,01279 - 0
	0,00275	0,00466	0,00483	0,00185	0,02838	0,00437	0,00497
Fe ₂ O ₃	0,00715 - 0	0,01041 - 0	0,01548 - 0	0,00488 - 0	0,04223 - 0,01927	0,00947 - 0	0,01444 - 0
	0,00877	0,02087	0,01489	0,00407	0,05434	0,00947	0,03233
Mn ₂ O ₃	0,01291 - 0,00645	0,09799 - 0	0,04191 - 0	0,00765 - 0	0,08783 - 0,02424	0,01112 - 0,00663	0,04742 - 0,01281
	0,00444	0,00456	0,00466	0,00502	0,00659	0,00424	0,00382
	0,01239 - 0	0,0163 - 0	0,01305 - 0	0,00773 - 0	0,01224 - 0	0,00863 - 0	0,01622 - 0

1. Zeile=Mittelwert; 2. Zeile=maximaler und minimaler Messwert; 0 = Untere Nachweisgrenze des Messgerätes

Tabelle 7.2.1.1: Chemische Zusammenfassung von vietnamesischen und synthetischen Rubinen (Fortsetzung)

Oxide (Mol %)	Kashan	Chatham	Lechleiter	Knischka	Inamori	Idar.Schmelz	Idar.Synthetik
Al ₂ O ₃	99,70642	99,41316	99,76523	99,51855	99,82885	99,58431	99,93375
	99,71614 - 99,69571	99,53605 - 99,50233	99,94245 - 99,33798	99,72156 - 99,24344	99,94545 - 99,63694	99,70228 - 99,45036	99,94725 - 99,91661
Cr ₂ O ₃	0,24991	0,52839	0,14627	0,42577	0,11681	0,36333	0,01499
	0,25302 - 0,24712	0,69038 - 0,41129	0,58286 - 0	0,69372 - 0,21896	0,30704 - 0,00668	0,50097 - 0,239806	0,02068 - 0,00867
SiO ₂	0,02154	0,02136	0,02289	0,01983	0,02209	0,02261	0,02793
	0,023588 - 0,01852	0,03041 - 0,01691	0,01686 - 0,03726	0,02882 - 0,01691	0,03209 - 0,01691	0,01694 - 0,03744	0,03375 - 0,02025
MgO	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0
TiO ₂	0,00253	0,00568	0,00510	0,00816	0,00170	0,00257	0
	0,01267 - 0	0,01279 - 0	0,02292 - 0	0,01786 - 0	0,01272 - 0	0,01291 - 0	0
SeO ₃	0,00132	0,00757	0,00454	0,00258	0,00344	0,00613	0,00362
	0,00659 - 0	0,02668 - 0	0,01471 - 0	0,02583 - 0	0,01997 - 0	0,031 - 0	0,01481 - 0
CaO	0	0,00181	0	0	0,00121	0,00127	0
	0	0,01817 - 0	0	0	0,01812 - 0	0,01272 - 0	0
GeO ₂	0	0,00375	0,00483	0,00418	0,00718	0,00477	0,00389
	0	0,01653 - 0	0,02051 - 0	0,03209 - 0	0,02909 - 0	0,0185 - 0	0,01163 - 0
V ₂ O ₃	0,00499	0,00377	0,00354	0,00211	0,00477	0,00415	0,00462
	0,01148 - 0	0,01221 - 0	0,00895 - 0	0,01292 - 0	0,0185 - 0	0,00951 - 0	0,00954 - 0
Ga ₂ O ₃	0,00399	0,00247	0,00261	0,00282	0,00214	0	0,00179
	0,01026 - 0	0,00921 - 0	0,01142 - 0	0,00652 - 0	0,75742 - 0	0	0,00703 - 0
Fe ₂ O ₃	0,00519	0,00651	0,04000	0,01084	0,00641	0,00633	0,00573
	0,0095 - 0	0,01344 - 0	0,08472 - 0,00894	0,01909 - 0	0,01144 - 0	0,00894 - 0	0,01023 - 0
Mn ₂ O ₃	0,00410	0,00552	0,00501	0,00501	0,00575	0,00453	0,00367
	0,00895 - 0	0,01036 - 0	0,01169 - 0	0,01169 - 0	0,01097 - 0	0,00884 - 0	0,00711 - 0

1.Zeile=Mittelwert; 2.Zeile=maximaler und minimaler Messwert; 0 = Untere Nachweisgrenze des Messgerätes

7.2.2 Vietnamesische Rubine

Die Spurenelementanalytik an natürlichen Rubinen vietnamesischer Lagerstätten zeigte eine wesentlich größerer Varianz hinsichtlich Art und Menge der verschiedenen relevanten Elemente. Als aussagerelevant können die folgenden Ergebnisse zusammengefaßt werden: Vietnamesische Rubine lassen sich durch offensichtlich charakteristische Elemente als solche identifizieren, es lassen sich durch geeignete Kombination sogar Fundortwahrscheinlichkeiten angeben, wie es die folgende Tabelle (Tab. 7.2.2.1) zusammenfasst:

Tabelle 7.2.2.1: Charakteristische Komponenten der vietnamesischen Rubine

Mittelwerte (Mol%)	Quy Chau	Luc Yen	Yen Bai
TiO ₂	0,050	0,032	0,026
V ₂ O ₃	0,013	0,011	0,037
Fe ₂ O ₃	0,015	0,021	0,009
MgO	0,009	0,004	0,022
CaO	0,001	0,001	0,002

7.2.3 Diskussion

Das Potential der Spurenelement-Chemie zur Unterscheidung von natürlichen und synthetischen Rubinen wurde in bisherigen Untersuchungen zur Problematik bereits erkannt und genutzt (Hänni und Stern, 1982; Kuhlmann, 1983; Schrader und Henn, 1986, Tang et al. 1989; Yu, 1994; Muhlmeister, et al. 1998; Harder, 1969; Tang, 1988 u. 1989; Osipowicz, et al. 1995; Sanchez, et al. 1997; Schmetzer, 1986; Calligaro, et al. 1999). Die dabei am häufigsten eingesetzten Untersuchungsmethoden sind die Elektronenstrahl-Mikrosonden-Analyse, sowie die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse. Andere Methoden sind die Optische Emissionsspektroskopie - gekoppelt an einen ICP-Generator, die Proton- oder Particle-Induced X-Ray Emissionsanalyse (PIXE), die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse und die Neutronenaktivierungsanalyse.

Die Proben von Luc Yen, Yen Bai und Quy Chau (Vietnam) lassen in der Auswertung ein interessantes Verteilungsmuster in ihren Spurenelementgehalten erkennen (Dung et al.2001). Um dies zu verdeutlichen ist in Abb. 7.2.3.1 der Vanadiumgehalt gegen den Chromgehalt (jeweils oxidisch in Mol %) aufgetragen. Wie zu erkennen ist, werden den Proben aus Vietnam relativ hohe V_2O_3 -Gehalte zugeordnet. Synthetische Rubine, die ebenfalls relativ V-reich sind, enthalten gleichzeitig relativ niedrige TiO_2 -Gehalte (bis 0,03 Mol %) und unterscheiden sich damit von den meisten vietnamesischen Rubinen, die im Durchschnitt hohe TiO_2 -Konzentrationen aufweisen (bis 0,183 Mol %).

In Abb. 7.2.3.2 ist der TiO_2 -Gehalt gegen den Cr_2O_3 -Gehalt aufgetragen (jeweils in Mol %) Die relativ hohen TiO_2 -Gehalte bei niedrigen bis moderaten Cr_2O_3 -Anteilen lassen die vietnamesischen Rubine ein relativ geschlossenes Punktefeld gegenüber den Synthesen bilden.

Es ist aber bereits jetzt erkennbar, daß die Bestimmung der Gehalte nur eines Spurenelementes oder eines Paares nicht zur Bestätigung der natürlichen Herkunft herangezogen werden kann. Erst die kombinierende Betrachtung mehrerer Spurenelemente kann als Grundlage der Entscheidung dienen.

Ergänzend zu den obigen Diagrammen ist in Abb. 7.2.3.3 Der V_2O_3 -Gehalt gegen den TiO_2 -Gehalt aufgetragen. In dieser Abbildung werden die Unterschiede in den Spurenelementgehalten zwischen den natürlichen Proben aus Vietnam und den Synthesen am deutlichsten. Etwa die Hälfte aller vietnamesischen Rubine lassen sich so zweifelsfrei als natürlich identifizieren.

Ein gänzlich anderes Verhalten zeigen die vietnamesischen Proben in Bezug auf den Fe_2O_3 -Gehalt , wie dargestellt in Abb. 7.2.3.4 gegenüber dem Cr_2O_3 -Gehalt: Hier weisen die vietnamesischen Rubine eine relativ niedrige Konzentration auf. Aus Abb. 7.2.3.5 geht der relativ hohe MgO -Gehalt der Rubine aus Vietnam signifikant hervor.

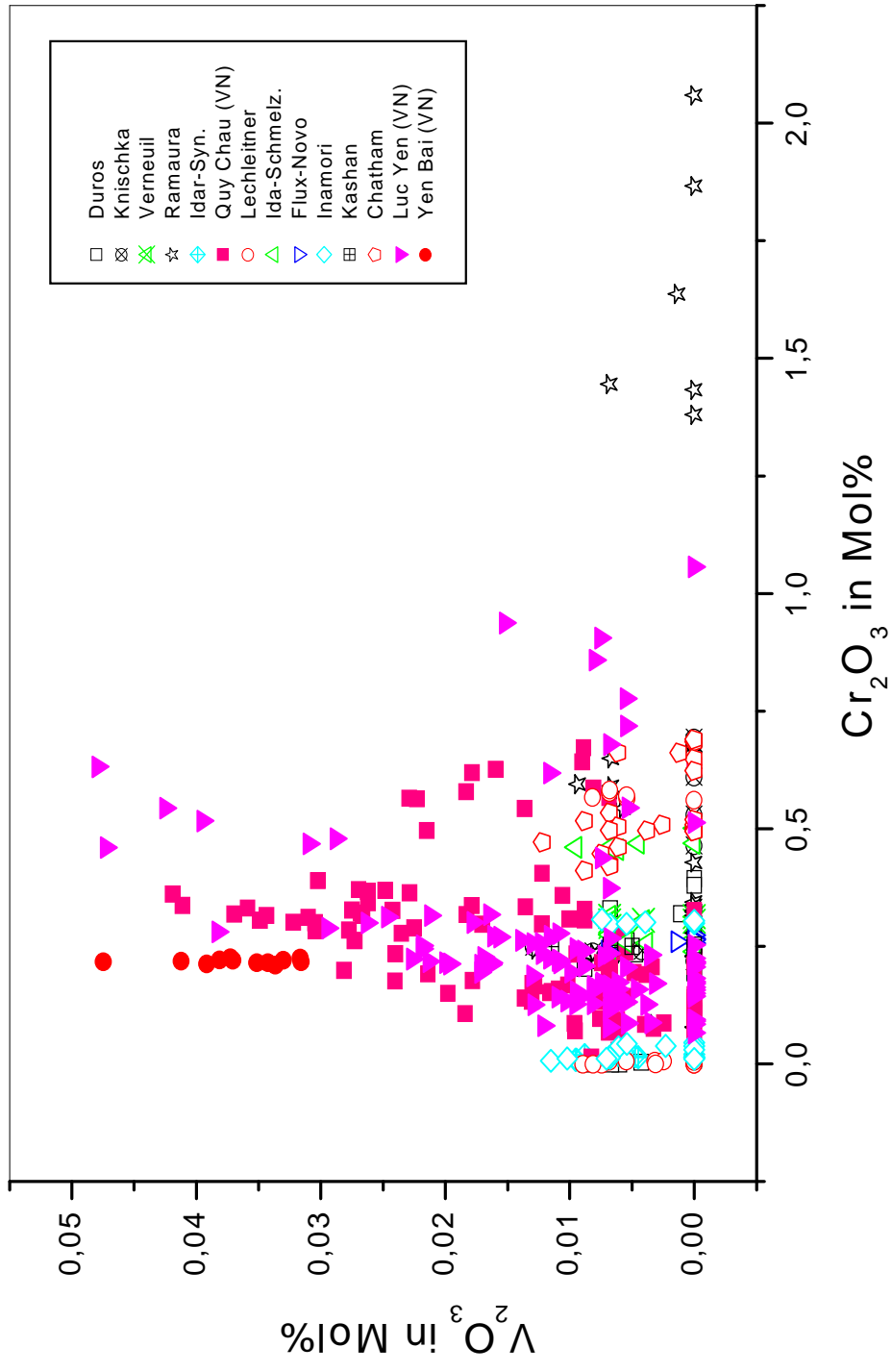


Abb. 7.2.3.1: Vanadium/Chrom-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

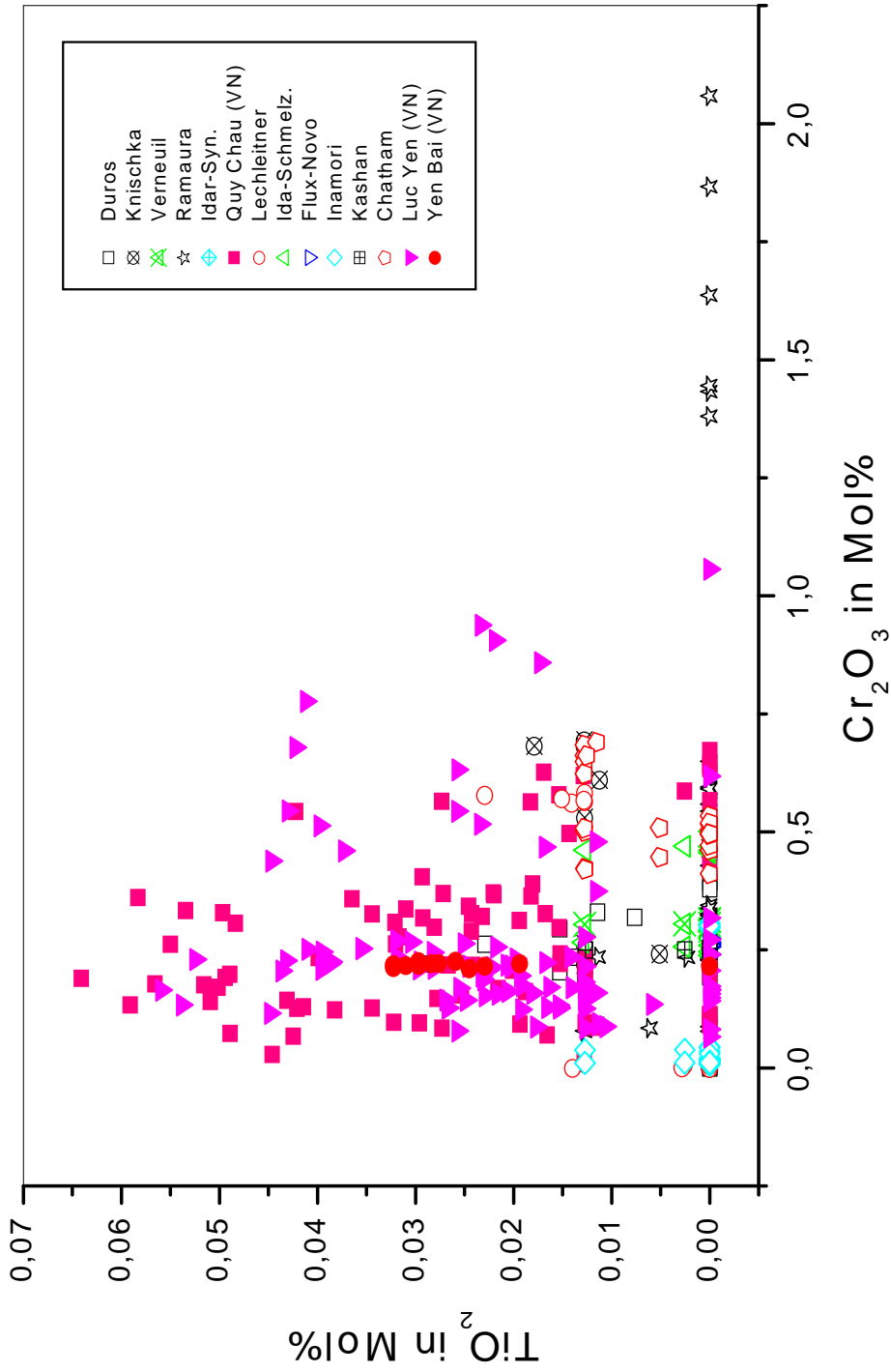


Abb. 7.2.3.2: Titan/Chrom-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

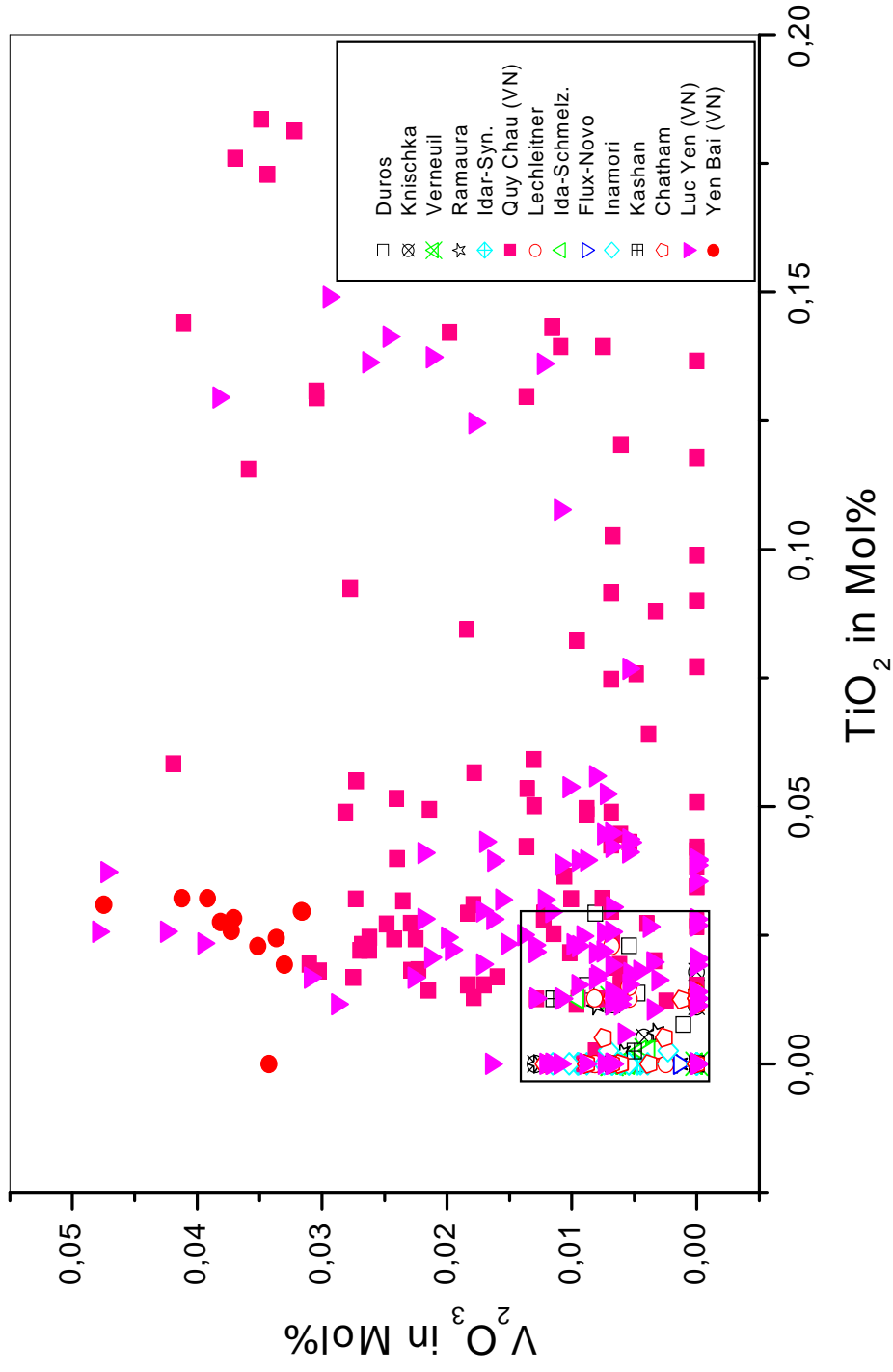


Abb. 7.2.3.3: Vanadium/Titan-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

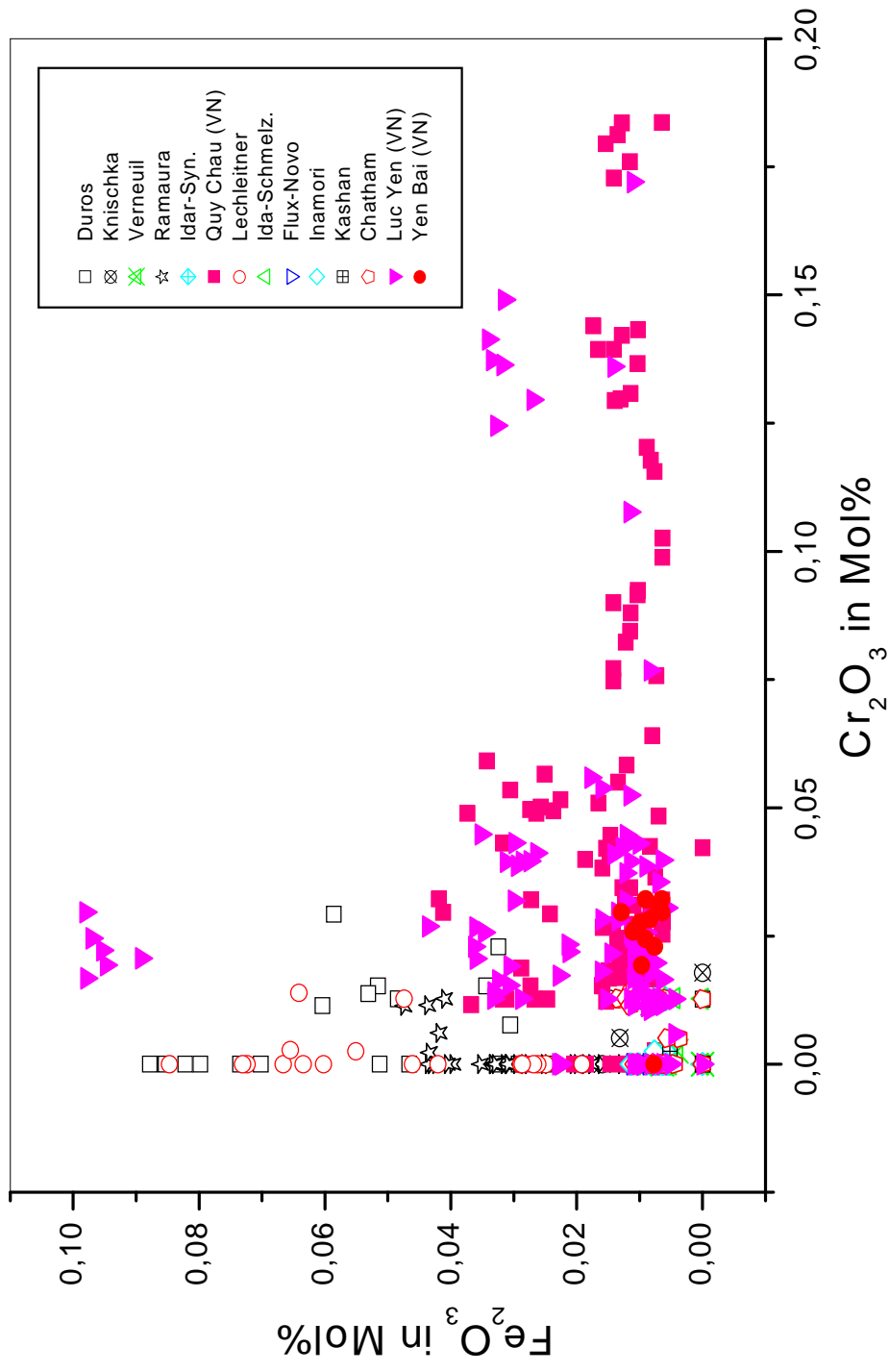


Abb. 7.2.3.4: Eisen/Chrom-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

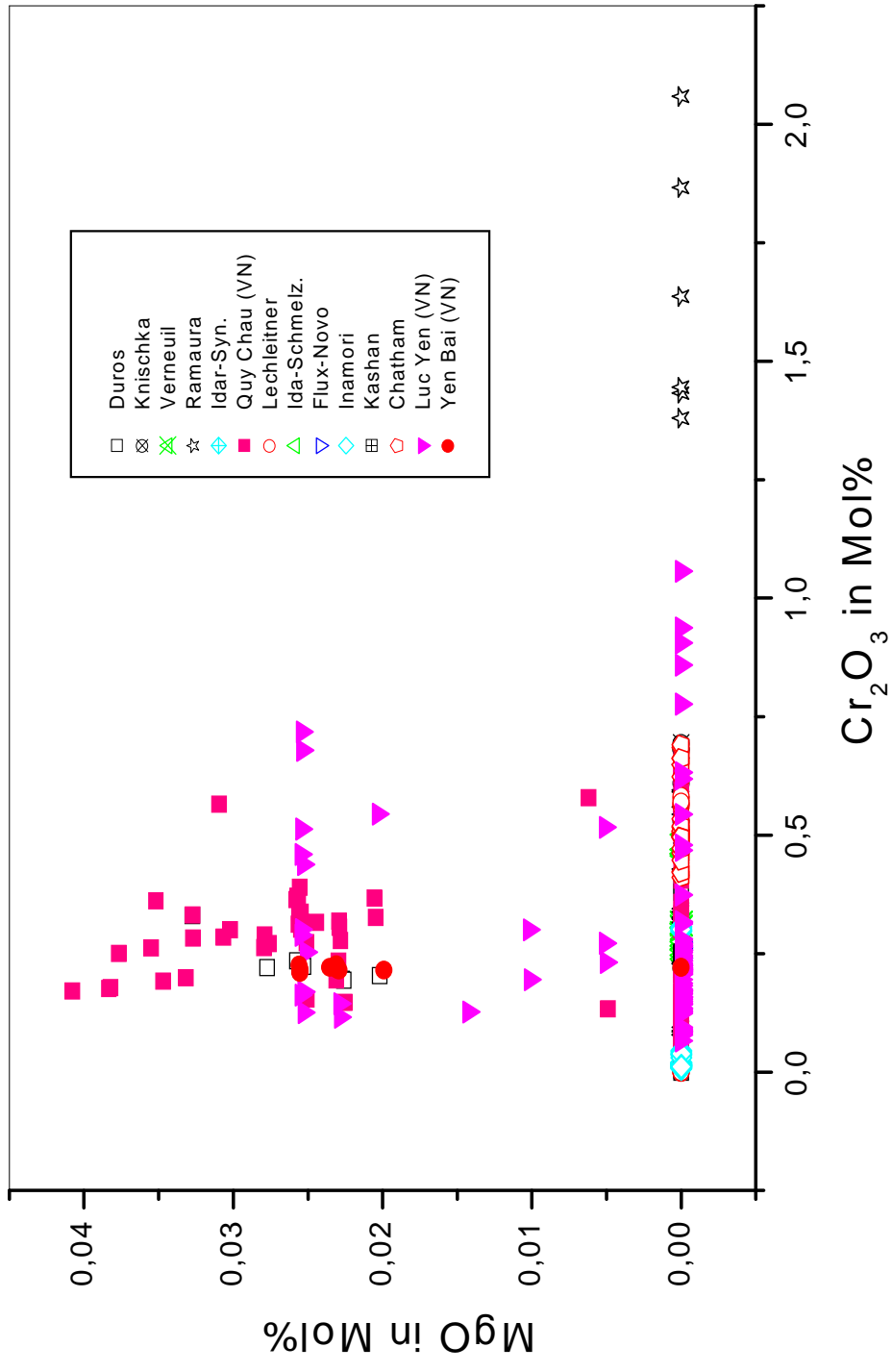


Abb. 7.2.3.5: Mangan/Eisen-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

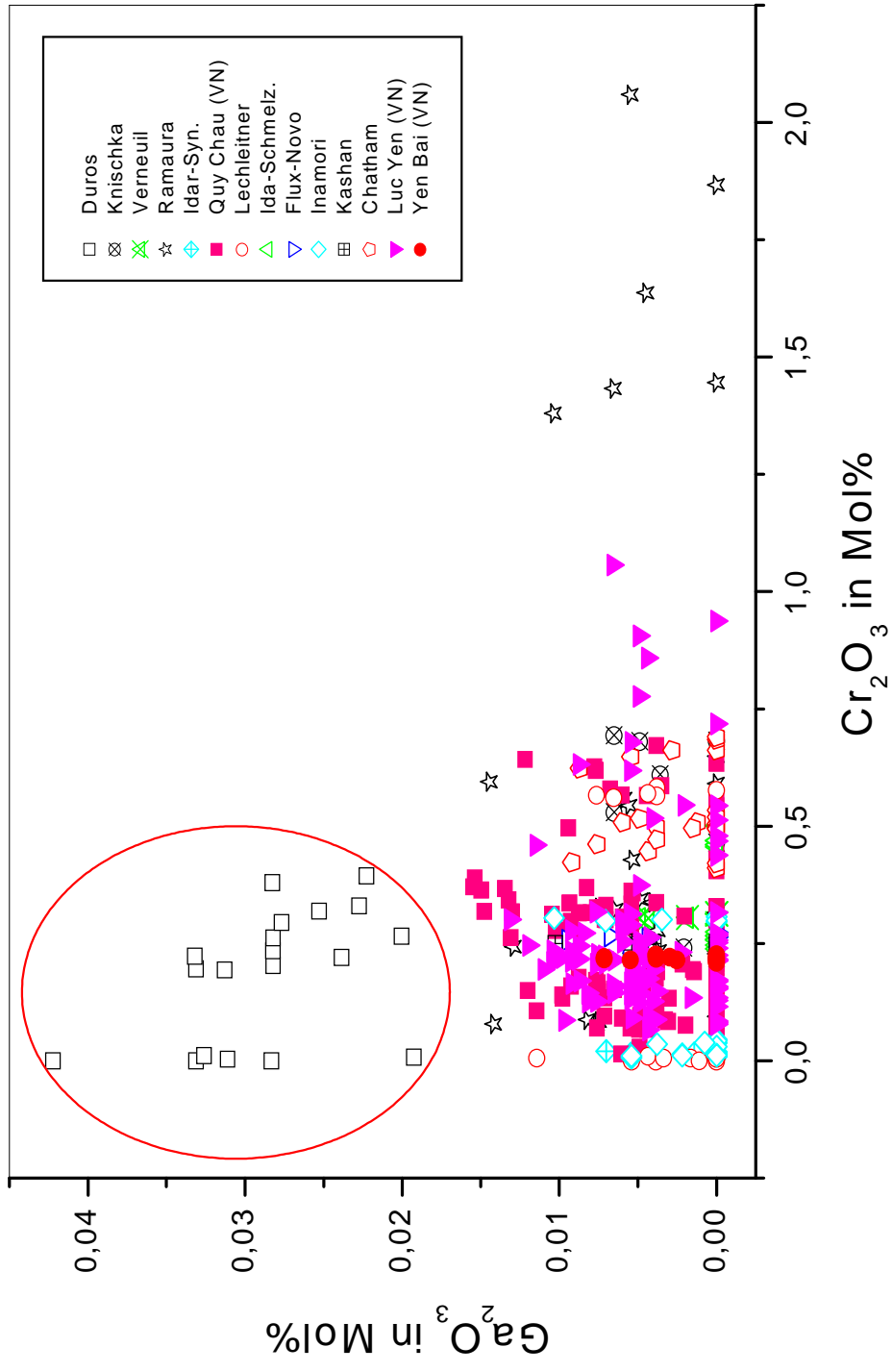


Abb. 7.2.3.6: Gallium/Chrom-Gehalte von natürlichen Rubinen aus Vietnam im Vergleich mit unterschiedlichen synthetischen Rubinen

Außer bei den Douros-Synthesen ist der Gallium-Gehalt für die Unterscheidung zwischen natürlichen und synthetischen Rubinen nicht signifikant (Abb. 7.2.3.6). Douros-Synthesen sind die qualitativ besten und daher entsprechend schwierig mit den phänomenologischen Methoden der klassischen Gemmologie zu identifizieren (Henry, 1994). Auch mit fortgeschritteneren Prüfungsverfahren wie z.B. Festkörper-Spektroskopie (UV-Vis, Fluoreszenz, FTIR, Raman etc.) ist zerstörungsfrei keine Unterscheidung durchzuführen. Solange eine Douros-Synthese nicht an Einschlüssen von Flussmittelresten (Flux) erkennbar ist, sind die Festkörpereigenschaften der synthetischen Kristalle denen sehr guter natürlicher Rubine gleich und damit nicht unterscheidbar.

Die weitere Diskriminierung fraglicher Rubine wird durch die genaue Kenntnis der Synthesebedingungen erleichtert. In sog. Flux-Synthesen (z.B. Douros) sind charakteristische Elemente vorhanden, wie z.B. Mo, Li, W, Pt, Bi, Pb (Schmetzer, 1986 u. 1987; Schmetzer und Schupp, 1994; Kammerling, et al. 1995; Yu, 1994), bei denen es sich nur um Reste des Flussmittels und nicht um natürlich eingebrachte Spurenelemente handeln kann. Die Züchtung von Rubinen ohne La_2O_3 aus $\text{PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Schmelzen begünstigt das Wachstum flacher Tafeln mit großer Basis und kleinen Rhomboeder-Flächen. Zusätze von 0,1 – 0,2 Mol % La_2O_3 in der Schmelze haben zur Folge, daß sich Kristalle mit großen Rhomboederflächen entwickeln, wobei diese Flächenformen große Vorteile für das Schneiden des Rohmaterials mit sich bringen (Chase, 1966; Chase und Osmer, 1967) .

In vietnamesischen Rubinen wurden die Elemente Ca und Zr als Spurenelemente gefunden. Da diese Komponenten jedoch nicht an Stelle des Al^{3+} in der Kristallstruktur von Korund einzusetzen sind, sind sie wahrscheinlich in nicht erkennbar kleinen Einschlussphasen enthalten.

Da diese Untersuchungen zur Spurenelement-Charakteristik die relativ große Varianz an Element-Arten und -Mengen in vietnamesischen Rubinen im Gegensatz zu den derzeit bekannten Synthesen belegt haben, können die Einzelwerte in ihrer Kombination zur Unterscheidung natürlicher Rubine von Synthesen erfolgreich eingesetzt werden. Dies ist insbesondere dann von Vorteil und Nutzen, wenn aufgrund sehr guter Edelsteinqualität (keine Einschlüsse, keine Wachstums-/Farbzonierungen etc.) keine sonstigen Unterscheidungsmerkmale herangezogen werden können.

7.3 Absorptionsspektren vietnamesischer Rubine

Zu den Farbursachen von Korunden sind bisher zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, die sich unter anderem mit den Absorptionscharakteristiken von Rubinen (Cronemeyer, 1966; Mandarino, 1959; MacFarlane, 1963), der Unterscheidung natürlicher von synthetischen Rubinen (Bosshart, 1981; Schmetzer, 1985) und der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von Chrom (Goto et al., 1979; Taran et al., 1994) beschäftigen.

In den folgenden Kapiteln werden einige dieser Ergebnisse mit den eigenen Erkenntnissen verglichen.

7.3.1 Experiment

Proben mit einer homogenen Farbverteilung wurden ausgewählt und mit Hilfe eines Polarisators die Orientierung der c-Achse bestimmt. Die Proben wurden dann so geschnitten und poliert, dass die c-Achse nahezu senkrecht zur Probenoberfläche steht. Unter dem UV-VIS-Mikroskop-Spektralphotometer mit Polarisator wurden diese Proben um 360° gedreht und in den auftretenden Dunkel-Positionen die Absorptionsspektren gemessen. In zweien der Absorptionsspektren treten vergleichbare Intensitäten der zu beobachtenden Chrombanden auf, da in diesen Positionen der elektrische Feldvektor der Lichtwelle senkrecht zur c-Achse steht.

7.3.2 Ergebnisse und Diskussion

In den Abb.7.3.2.1, -2, -3 sind die mit polarisierter Strahlung erzeugten Absorptionsspektren von vietnamesischen Rubinen aus Luc Yen, Yen Bai und Qui Chau (Nghe An) dargestellt. Im Bereich von Ultraviolett bis Blau sind in den Spektren zwei starke Banden bei 17953 cm^{-1} und 24570 cm^{-1} ($E \perp c = o$ -Spektrum) bzw. bei 17985 cm^{-1} und 25125 cm^{-1} ($E // c = e$ -Spektrum) zu beobachten; sie entsprechen den spin-erlaubten Übergängen ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g} ({}^4F)$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g} ({}^4F)$ (vgl. z.B. Cronemeyer, 1966; Burns, 1993, Schläfer & Gliemann 1980), welche die Cr-Ionen im Korund-Gitter bewirken können. Neben diesen Absorptionsbanden tritt in den untersuchten vietnamesischen

Rubinen eine Schulter bei 32500 cm^{-1} ($E \perp c$) auf. Die Lage dieser Schulter ist abhängig von einer Temperaturbehandlung der Probe.

Abb. 7.3.2.4 zeigt die Absorptionsspektren der Probe NA 50, bei der eine ausgeprägte Verschiebung der Absorptionskante oder Schulter bei 32500 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen (bis zu 35000 cm^{-1}) nach einer Temperaturbehandlung festzustellen ist. Ähnliche Phänomene hat Schwieger (1990) in der UV-VIS spektroskopischen Untersuchung von Kaschmir Saphiren beschrieben, wo die Verschiebung der Absorptionskante bei diesen Saphiren von 29410 cm^{-1} auf 31250 cm^{-1} erfolgt, während Saphire aus Burma und Sri Lanka eine Schulter bei 30490 cm^{-1} ergeben, deren behandlungsbedingte Verschiebung die Absorption auf 33330 cm^{-1} legt.

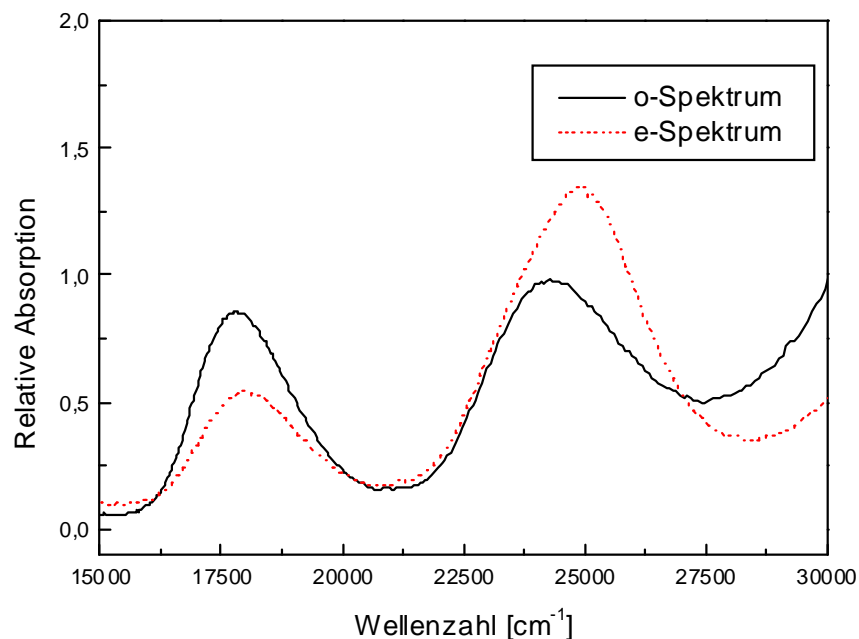


Abb.7.3.2.1: Absorptionsspektrum der Probe LY18 (Luc Yen, polarisiertes Licht)

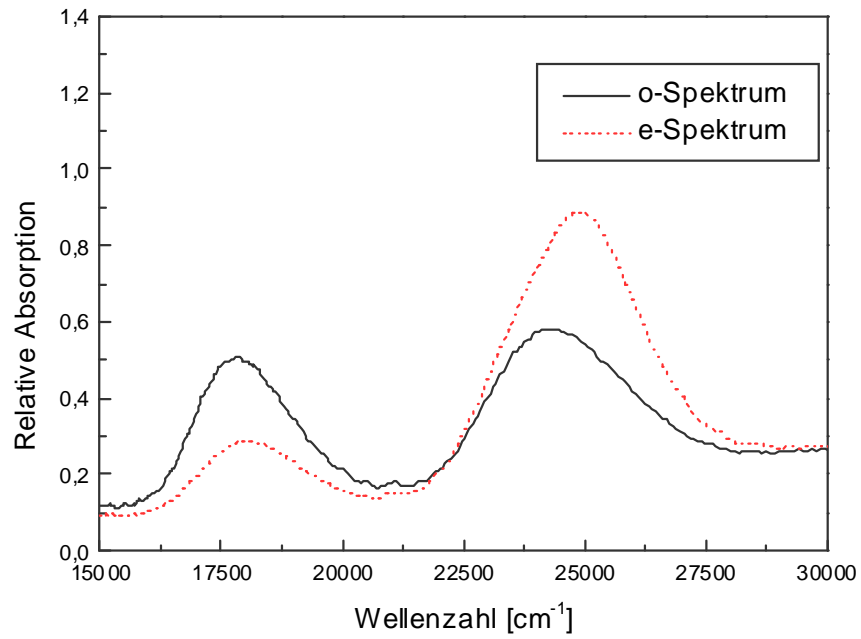


Abb.7.3.2.2: Absorptionsspektrum der Probe YB20 (Yen Bai, polarisiertes Licht)

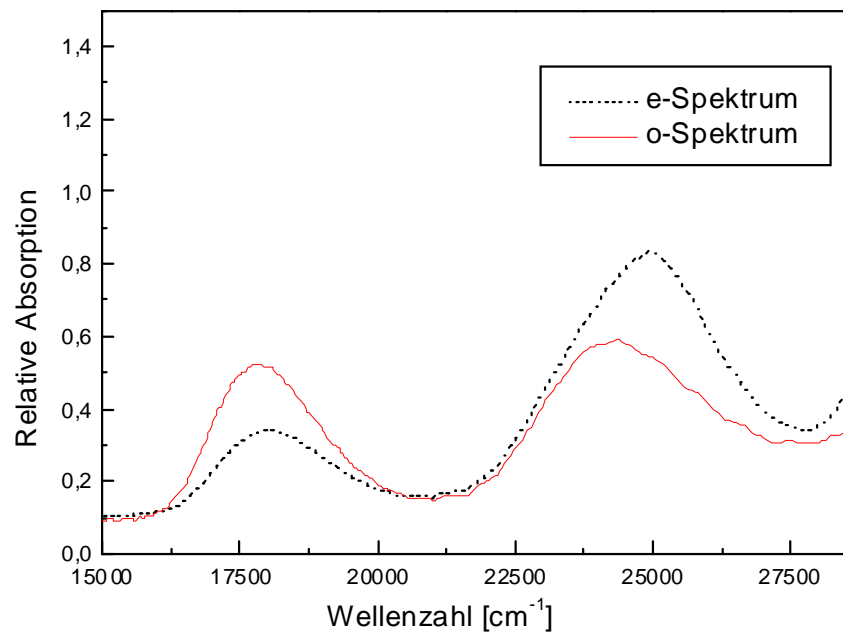


Abb.7.3.2.3: Absorptionsspektrum der Probe NA41 (Nghe An, polarisiertes Licht)

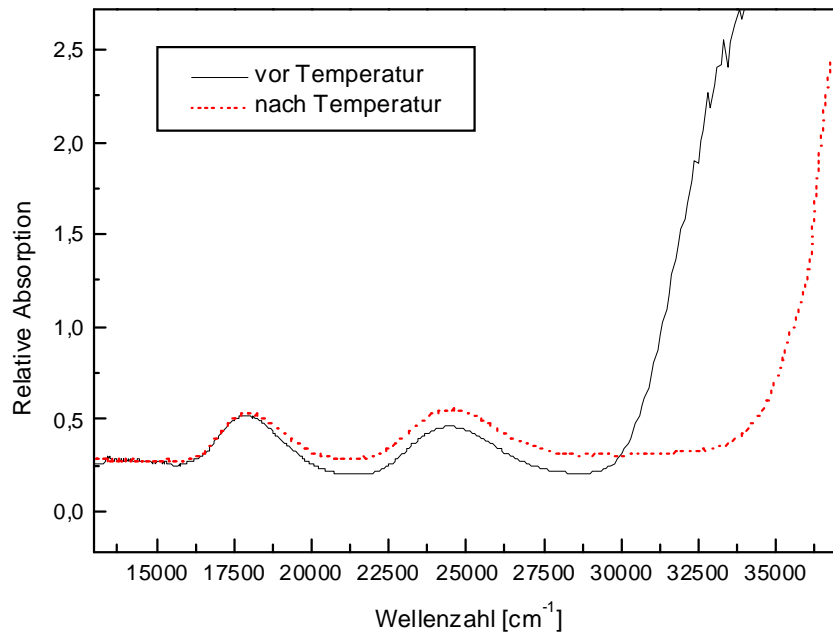


Abb.7.3.2.4: Absorptionsspektren (E_{⊥c}) der Probe NA50 vor und nach Hitzebehandlung

Aus den charakteristischen Absorptionsspektren der vietnamesischen Rubine kann die Feldstärke aus der Kristallfeldaufspaltung im Oktaederfeld $\Delta_0 = \nu_1 = 17953 \text{ cm}^{-1}$ (Energiedifferenz ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) bestimmt werden. Der Racah-Parameter B ergibt sich aus den Spektrenbanden bei $\nu_1=17953 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 24570 \text{ cm}^{-1}$ mit Hilfe der Formel (Burns,1993)

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{(27\nu_1 - 15\nu_2)} \approx 645.6 \text{ cm}^{-1}$$

Die Feldstärke beträgt damit $\Delta_0 / B \approx 27,8$.

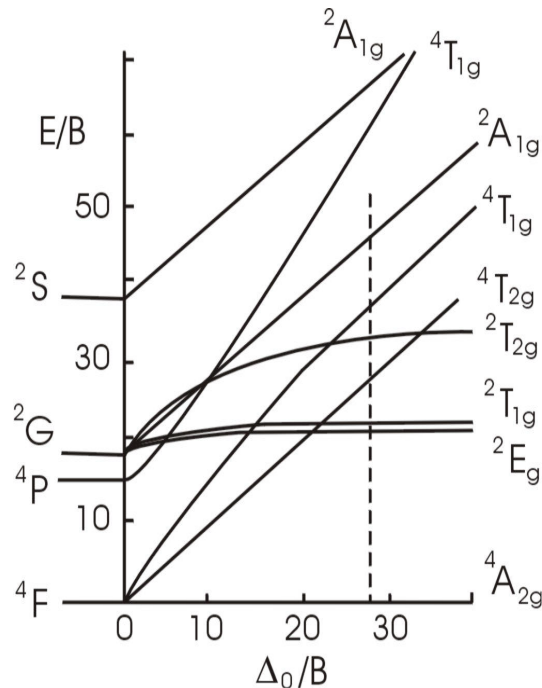


Abb. 7.3.2.5: Tanabe-Sugano Energie-Niveau-Diagramm für Cr^{3+} ($\text{Ar}3d^3$) in oktaedrischer Koordination. Übergänge von Cr^{3+} in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden durch die gestrichelte Linie angezeigt.

Die im Zuge der vorliegenden Arbeit beobachtete, offensichtlich charakteristische Schulter in UV-VIS Spektren vietnamesischer Rubine bei 32500 cm^{-1} ($E \perp c$) kann nach Kenntnis des Materials wie folgt interpretiert werden:

1. Vanadiumgehalte in Form von V^{3+} Kationen in der Korund-Kristallstruktur

Die in dieser Arbeit betrachteten vietnamesischen Rubine zeigen teilweise hohe Vanadiumgehalte (vgl. EMS-Analytik). McClure (1962) zeigt in Absorptionsspektren V^{3+} -haltiger Korunde neben den Banden bei 17510 cm^{-1} und 24930 cm^{-1} ($E \perp c$) noch eine Schulter über einem stark ansteigenden Untergrund bei 31000 cm^{-1} ($E \perp c$) bzw. 33000 cm^{-1} ($E // c$), welche einem (${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$)-Übergang entsprechen. Tippins (1970) beschreibt ebenfalls in den optischen Spektren von Verneuil – Korunden mit 0.03 Mol % V^{3+} eine Bande bei 32000 cm^{-1} und ordnet das Vanadium als Auslöser zu. Im Analogieschluss können auch die in den vietnamesischen Rubinen beobachteten Banden dem offensichtlich vorhandenen Vanadium (bis zu 0,037 Mol%) zugeordnet werden. Die Veränderung des Spektrums nach der Temperaturbehandlung kann mit der Oxidation des Vanadiums begründet werden (oxidierendes Brennen), wobei von den beiden Möglichkeiten V^{4+} und

V^{5+} ausgegangen werden muß. V^{5+} verfügt über keine d-Elektronen mehr, so dass keine Wechselwirkung über das Kristallfeld stattfinden kann; V^{4+} wird beschrieben als Oxidationsprodukt von V^{3+} -Ionen in oktaedrischer Sauerstoffumgebung in der Zoisit-Kristallstruktur und soll dort verantwortlich sein für die Blaufärbung (Tansanit) nach oxidierendem Brennen. Problematisch ist jedoch die Erklärung für den weiteren Verbleib der V-Ionen in der Kristallstruktur des Korunds, da hier keine strukturellen Freiheiten wie in Zoisit vorliegen. Dieses Problem der Vanadium-Wirkung in Kristallen unter wechselnden Redox-Bedingungen ist auch in anderen Fällen noch weitgehend ungelöst (Burns 1993, Hofmeister 1998).

2. Lichtstreuung an kleinen Partikeln

In den hier untersuchten vietnamesischen Rubinen kann eine Streuung des Lichtes z.B. auch durch entmischtes TiO_2 und andere Einschlüsse entsprechender Korngröße und Verteilung verursacht werden. Unter Bezugnahme auf Häger (1996) und Schwieger (1990) kann die Verschiebung der Absorptionskante auf die Auflösung einer TiO_2 -haltigen Phase in der Korund-Kristallstruktur bei Temperaturbehandlung zurückgeführt werden, mit der Temperung geht daher eine Steigerung der Transparenz einher.

Die UV-VIS-Spektren von Rubinen zeigen in der Regel bei Temperaturen oberhalb 0K neben den bekannten Absorptionsbanden von Cr^{3+} in Korund noch einen kontinuierlichen Anstieg zum UV Bereich. Ein typisches Spektrum eines Leukosaphirs (reines $\alpha-Al_2O_3$) ist in Abb.7.3.2.6 zu sehen. Auch hier ist dieser typische, sogar charakteristische Anstieg des Spektrums zu verfolgen; hier liegen keine fremden Kationen oder mikroskopisch erkennbaren Einschlüsse vor. Die Quantifizierung dieses Phänomens ist bislang noch nicht gelungen, eine physikalische Erklärung steht noch aus. Mit Hilfe des Peakfittingprogrammes Origin 4.1 konnte das vorliegende Absorptionsspektrum des Leukosaphirs mit einer Exponentialfunktion der Art $Y = A_0 + B \cdot \exp(x/T)$ angepaßt werden.

Die Erklärung dieses Verhaltens als klassische UV-Photoelektronen-Wechselwirkung in Form einer Photoemission scheidet an der hierfür notwendigen Energie, die eine Ionisation erst über 10eV möglich macht (Göpel & Ziegler 1994). Die Vermutung, daß kleinste Partikel zur Streuung beitragen und damit kontinuierlich zum UV-Bereich stärker absorbierend wirken, kann nicht belegt werden. Eine Hypothese, die vielleicht später bewiesen werden wird, betrachtet die Abbrucheffekte der Kristallstruktur im Randbereich

der Proben: Dort sind die Fernordnungsgrundsätze des Kristalls entweder durch Abbruch oder aber sogar durch Schleif- und Poliervorgänge, die zu Verglasungen in einer Stärke von bis zu 100 Å führen können, unterbrochen. Es könnte somit eine Wechselwirkung der im Randbereich im Gegensatz zum homogenen Kristall stark anisotropen Materie stattfinden, die zu verstärkter Absorption beiträgt.

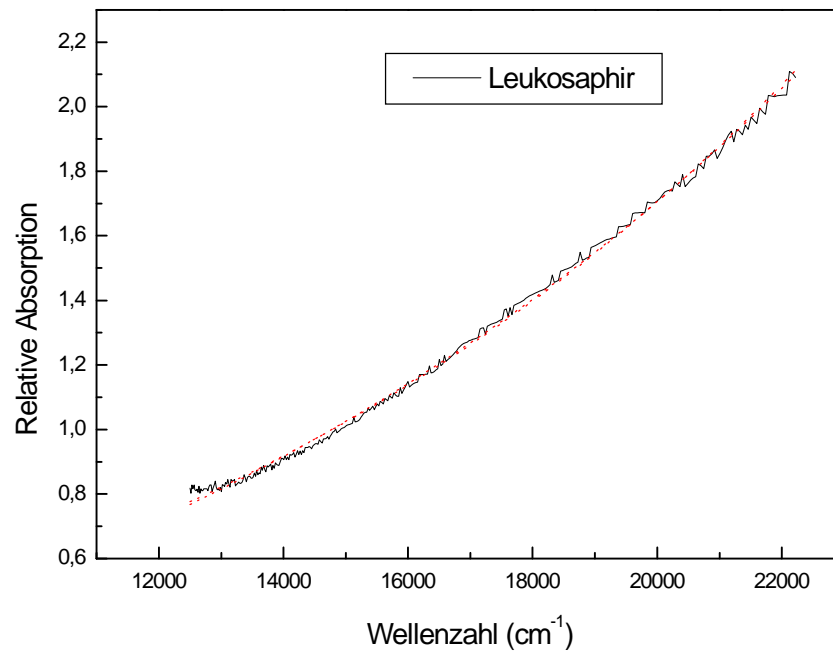


Abb.7.3.2.6 : Gemessenes und modelliertes Absorptionsspektrum eines Leuko-Saphirs

7.4 Quantitative Fluoreszenz-Spektroskopie an natürlichen und synthetischen Rubinen

Fluoreszenz ist ein spezielles, zeitabhängiges Phänomen der Lumineszenz. Nach Marfunin (1995) sind zwei hauptsächliche Möglichkeiten des Energietransfers hierbei zu beachten :

a.) Induktive Resonanz: Dieser Prozess überträgt Energie ohne Emission und resultiert als Wechselwirkungen der elektrischen Multipolfelder im Emissionszentrum. Die Koppelung kann zwischen Dipol-Dipol, Dipol-Quadrupol oder auch Quadrupol-Quadrupol erfolgen. Diese Möglichkeit erfordert eine gewisse Mindestnähe der wirksamen Ionen oder Komplexe. Die Resonanzübertragungswahrscheinlichkeit ist vom Grad der Überlagerung der Energiezustände des Empfänger-Ions und des Aktivator-Ions abhängig und nimmt mit Zunahme des Abstandes (r) zwischen ihnen nach r^{-6} (Dipol-Dipol Koppelung) und r^{-8} (Dipol-Quadrupol Koppelung) ab. Diese Art der Energieübergangsprozesse verkürzt im Allgemeinen die Lebenszeit des angeregten Zustandes im Aktivator und beeinflusst so die Kinetik der Emission.

b.) Resonanzfreie Energieübertragung: Diese kann zwischen Wirkungszentren in einer Kristallstruktur auftreten, in der die Absorptionsenergien wechselwirkungsfähiger Zentren höher liegen als die Emissionsenergien koordinierter Zentren. Der Energie-Unterschied wird dann in Form von Gitterschwingungen verbraucht oder kann in einem dritten Zentrum einen elektronischen Übergang niedrigerer Energie bewirken. Diese Art des Energieübergangs erfordert direkte Austauschwechselwirkung zwischen den Ionen und ist daher am wahrscheinlichsten zwischen nächsten oder übernächsten Nachbarn in einer Kristallstruktur, wobei die Abstände zwischen solchen Zentren in der Größenordnung von über 6 - 8 Å liegen.

Die Lumineszenzintensität ist abhängig von der Zahl der Cr-3d Elektronen, die in den angeregten Zustand versetzt werden, und von der Wahrscheinlichkeit der Rückkehr angeregter Elektronen in den Grundzustand unter Emission der Photonen. Die Zahl der Elektronen im anregten Zustand ist abhängig von der Stärke des Absorptionsübergangs. Der Übergang vom 4A_2 Grundzustand in 4T_2 bzw. 4T_1 -Zustände stellt spin-erlaubte, relativ intensitätsstarke Übergänge dar. Die Übergänge von 4A_2 in die ${}^2\bar{A}$, ${}^2\bar{E}$, 2T_1 und 2T_2

Niveaus sind spin-verboden (Abb.7.4.1.). Alle Elektronen können spinerlaubte Anregungszustände durch optische Anregung erreichen, sie fallen strahlungsfrei in den $2\bar{A}$ und \bar{E} - Zustand zurück; diese beiden Zustände sind auf die trigonale Verzerrung des Oktaederfeldes in der Korund-Struktur zurückzuführen. Wenn N Elektronen pro Sekunden angeregt werden, werden N Elektronen bei thermischem Gleichgewichtsbedingung in den Grundzustand zurückkehren.

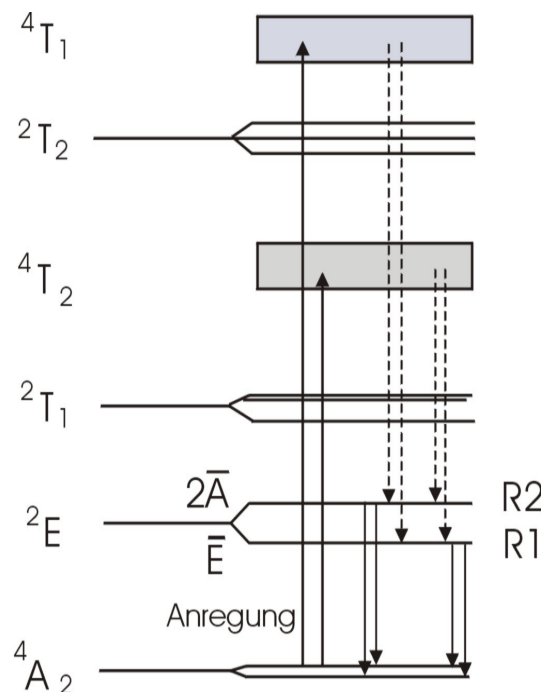


Abb. 7.4.1: Niveau-Diagramm von Cr^{3+} in der Korund-Struktur (Nelson and Sturge, 1965)

Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der R1 und R2 Linien bei Lumineszenz Saphir in Saphir von der Orientierung der Probe zur Polarisationsrichtung der emittieren Welle wurde von He und Clarke (1997) mit der folgenden Formel beschrieben:

$$\frac{I(R2)}{I(R1)} = \left(\frac{\int_{R2} \Omega_{\pi} dv \cos 2\theta + \int_{R2} \Omega_{\sigma} dv \sin 2\theta}{\int_{R1} \Omega_{\pi} dv \cos 2\theta + \int_{R1} \Omega_{\sigma} dv \sin 2\theta} \right) K$$

mit

$$\frac{N(2\bar{A})}{N(\bar{E})} = K$$

$N(2\bar{A})$ und $N(\bar{E})$ sind die Zahl der Elektronen, die zur Intensität der R-Linien durch Elektronenübergang in den Grundzustand beitragen. θ ist der Winkel zwischen der optischen c-Achse des Kristalls und der E Richtung der Anregungswellenlängen,

$\int_{R1} \Omega dv$ und $\int_{R2} \Omega dv$ sind die integrierten Absorptionsquerschnitte für R-Linien.

Fluoreszenzspektren von Rubinen sind charakterisiert durch die Kristallfeld-Aufspaltung = R Linien, Ion-Paar-Wechselwirkungen = Nebenlinien N und Gitterschwingungen = Seitenbanden n. Die Seitenbanden werden durch Quanten der Gitterschwingungsenergie bewirkt (Nelson und Sturge 1964, Rothamel et al. 1983). Die N-Linien entstehen aus elektronischen Übergängen zwischen zwei Positionen eines Cr^{3+} -Paares durch Austauschkopplung. Nach Schawlow et al. (1960) kann man jedes Chrom-Ion eines Paares in einem vierfach entarteten Zustand mit Spin 3/2 betrachten. Die Wechselwirkung zwischen den Spins kann durch das folgende Hamilton-Gleichungssystem dargestellt werden:

$$H = 2J \vec{S}_1 \vec{S}_2 + J_x S_{1x} S_{2x} + J_y S_{1y} S_{2y} + J_z S_{1z} S_{2z}$$

wobei für die anisotropen Wechselwirkungsterme gilt $J_x + J_y + J_z = 0$. Wenn in erster Näherung nur der isotrope Wechselwirkungsterm J beachtet wird, so resultiert

$$H = 2J \vec{S}_1 \vec{S}_2.$$

Die resultierenden Wechselwirkungseffekte werden N1 bzw N2 bezeichnet und zeigen Banden bei 704,1 bzw 700,9 nm (Powell et al. 1967).

7.4.1 Experiment und Ergebnisse

Chrom als Spurenelement ist nicht nur für die charakteristische rote Farbe, sondern auch für die rote Fluoreszenz der Rubine verantwortlich (Imbusch, 1964; Nassau, 1983; Molis & Clarke, 1990). Die Cr^{3+} - bedingte Fluoreszenz von Rubin ist orientierungsabhängig (He und Clarke, 1997) und wird z.B. durch Fe-Ionen abgeschwächt. Es konnte jedoch eine quantitative Auswertung der Fluoreszenz zur Bestimmung des Chromgehaltes unabhängig von der Fe-Konzentration, dem Ordnungsgrad und der Anregungswellenlänge der Fluoreszenz entwickelt werden.

Das Probenmaterial für diese Untersuchung bestand aus Verneuil-Synthesen, unbehandelten, natürlichen vietnamesischen und thailändischen Rubinen, aus denen planparallele Plättchen orientiert geschliffen wurden. Auf Grund der Genese sollten vietnamesische Rubine die höchste Ordnung der Cr^{3+} -Ionen in der Korund-Kristallstruktur aufweisen, gefolgt von thailändischen Rubinen, die Verneuil-Synthesen auf Grund der Bildung direkt aus der Schmelze die geringste.

Für Beobachtung der Fluoreszenz von Rubinen wurden drei verschiedene Geräte benutzt.

- Cold Cathode Luminescence Model 8200 mk3 der Firma Citl in Verbindung mit einem rechnergesteuerten-Mikroskop-Photometer (MPV-SP) der Firma Leica (Leitz)
- UV-Fluoreszenz -Spektrometer der Firma Hitachi Modell F- 2000, 254nm
- Laser-Fluoreszenz-Spektrometer der Firma Renishaw Model RM 1000, 514,5 nm
alternativ Gerätesystem Labram der Firma Dilor , 632,8 nm.

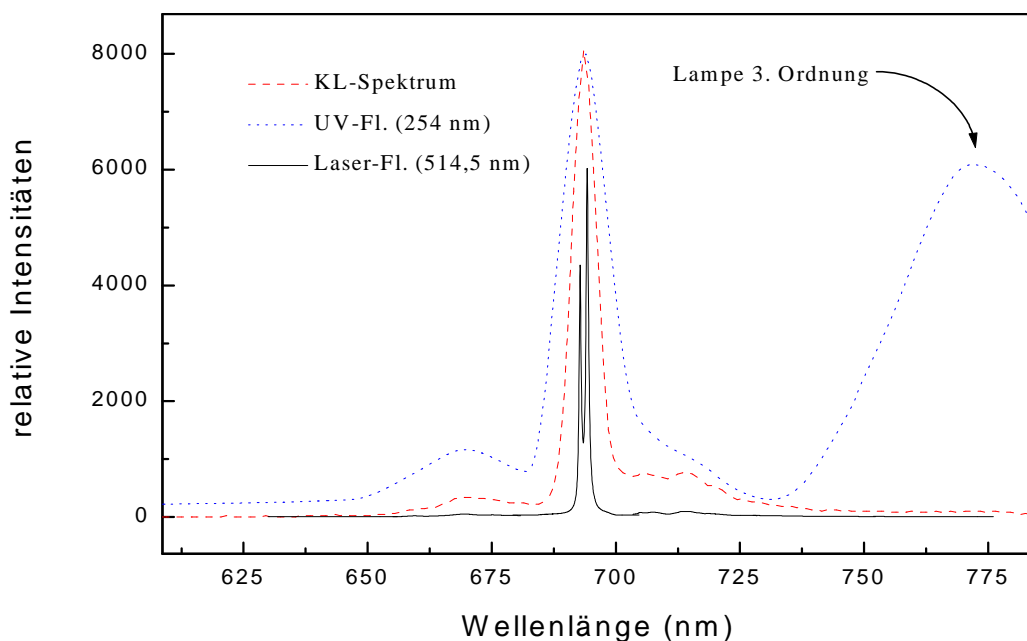


Abb. 7.4.1.1: Vergleich der Meßempfindlichkeit verschiedener Methoden in Bezug auf das Fluoreszenzverhalten der Rubine

Abb. 7.4.1.1 zeigt einen Vergleich der Meßempfindlichkeit der verschiedenen Methoden (Kathodolumineszenz-Spektroskopie, UV-Fluoreszenz-Spektroskopie, Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie) in Bezug auf das Fluoreszenzverhalten der Rubine. Dieser Abbildung ist zu

entnehmen, dass der Informationsgehalt des Spektrums, das unter Laser-Anregung mit einem hoch auflösenden Gitter aufgenommen wurde, im Vergleich zu den Spektren der anderen beiden Methoden am höchsten ist. Fluoreszenz-Spektren, die mittels Kathodolumineszenz-Spektrometer und UV-Fluoreszenz-Spektrometer aufgenommen wurden, zeigen einen starken Peak bei 693,5 nm mit großer Halbwertsbreite; dagegen wird im Spektrum, welches mit dem Laser-Fluoreszenz-Spektrometer aufgenommen worden ist, diese breite Bande in eine Doublette mit einem Peak R1 bei 692,2 nm und R2 bei 694,2 nm aufgelöst. Trotz der schlechten Auflösung der alternativen Meßmethoden ist es nach diesen Beobachtungen jedoch durchaus möglich, auch deren Spektren mit Hilfe von Subspektren zu interpretieren und somit rechnerisch aufzulösen.

Für die weitere quantitative Behandlung des Problems wird nun jedoch nur noch die Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie herangezogen. Definierte Verneuil-Synthesen und die natürlichen Rubine wurden am RM 1000 mit 514,5 nm- und am Labram der Firma Dilor mit 632,8 nm Laser-Strahlung analysiert. Die stark teilpolarisierte Anregungswellenlänge trifft dabei mit $E \perp c$ auf die Proben. Durch einen entsprechend orientierten Polfilter wird die emittierte Fluoreszenz ebenfalls nur mit $E \perp c$ ermittelt.

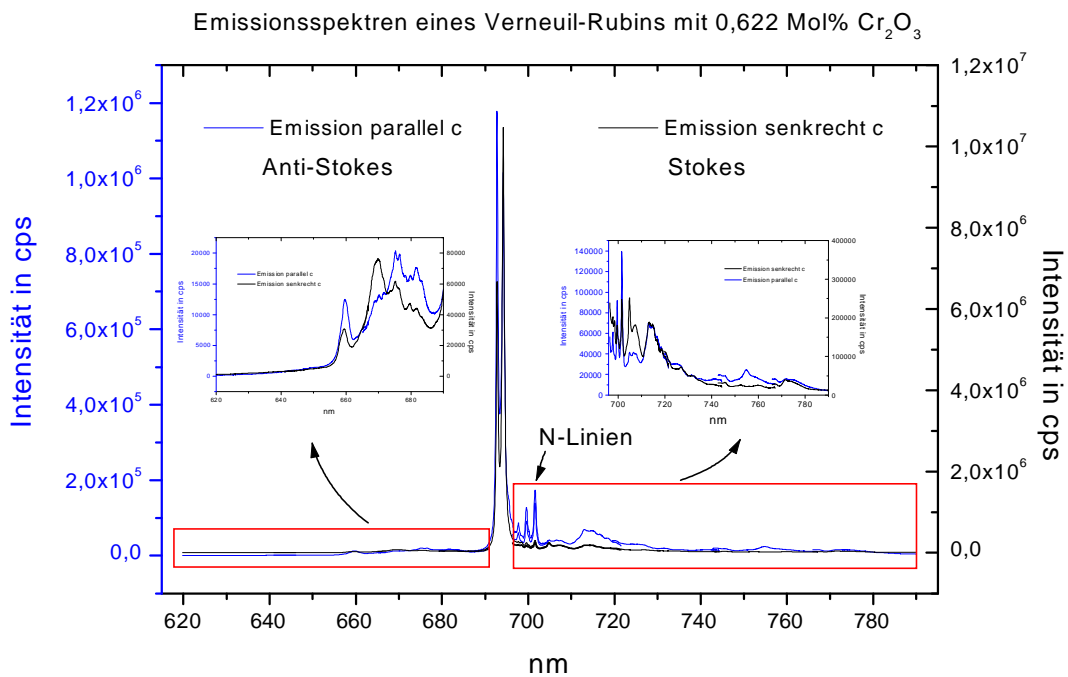


Abb.7.4.1.2: Emissionsspektren einer Verneuil-Rubin-Synthese mit 0.622 Mol% Cr_2O_3

Zur quantitativen Analyse der Fluoreszenz war es notwendig, die Emission unter Verwendung eines Polarisators zu messen. Diese Notwendigkeit ergab sich aus der Abhängigkeit der Intensität der R1, R2 mit Emission bei 692,3 nm und 694,2 nm von der Orientierung der Probe zur Polarisationsrichtung der emittierten Welle. Diese Abhängigkeit wird in Abb. 2 anhand zweier Spektren eines synthetischen Verneuil-Rubins mit 0,622 Mol% Cr₂O₃ verdeutlicht, wobei die Emission einmal senkrecht und einmal parallel zur c-Achse gemessen worden ist. Der direkte Vergleich der beiden Spektren lässt deutliche Unterschiede erkennen.

In Laser-Fluoreszenz-Spektren treten neben dem starken „Hauptdublett“ (R1, R2) auf beiden Seiten weitgehend lagersymmetrische (nicht intensitätssymmetrische) schwächere "Banden" auf; zusätzlich sind weitere scharfe Linien zwischen dem „Hauptdublett“ und den schwachen „Banden“ zu beobachten. Die Fluoreszenzspektren des Chroms bestehen also im allgemeinen aus Hauptlinien (R), Nebenlinien (N), und Seitenbanden (n), was aber nur bei Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie so zu erkennen ist.

In Abb. 7.4.1.3 sind die relevanten Laser-Fluoreszenz-Teilspektren verschiedener Verneuil-Rubine mit varierendem Cr₂O₃-Gehalt gegenübergestellt. Es ergibt sich eine Änderung der Intensität der Nebenlinien bei 701,57nm und 704,85nm in Abhängigkeit von der Chromkonzentration. Andere Spurenelemente sind in den einzelnen Meß-Proben nicht zu berücksichtigen.

Anders stellt sich die Problematik der Spektren-Analyse bei Rubinen mit unterschiedlichen Gehalten verschiedener Spurenelemente dar. Hier müssen die individuellen Konzentrationen nach Art und Menge differenziert in die Interpretation der Messergebnisse einbezogen werden, da sich Änderungen in der absoluten Intensität der Nebenlinien ergaben. Natürliche Rubine zeigen in Abhängigkeit von Fundort und Entstehung wechselnde Konzentrationen der verschiedenen Elemente. So ist hier insbesondere der Gehalt an Eisen relevant, das als Spurenelement in bestimmter Konzentration die Lumineszenzintensität herabsetzen kann.

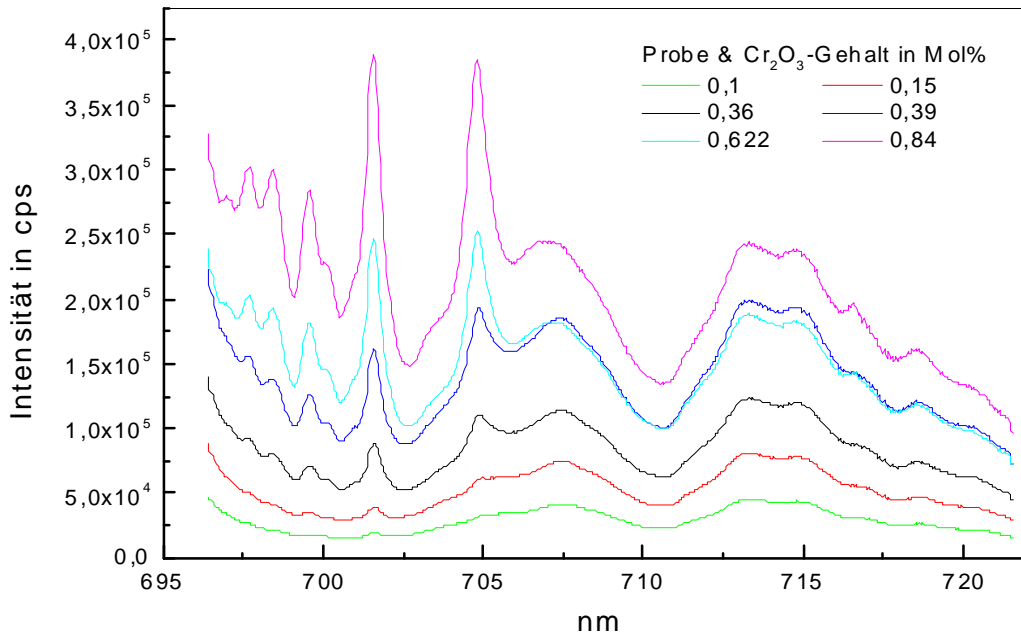


Abb. 7.4.1.3: Laser-Fluoreszenz-Emissionsspektren verschiedener Verneuil-Rubine mit variierendem Cr_2O_3 -Gehalt ($E \perp c$)

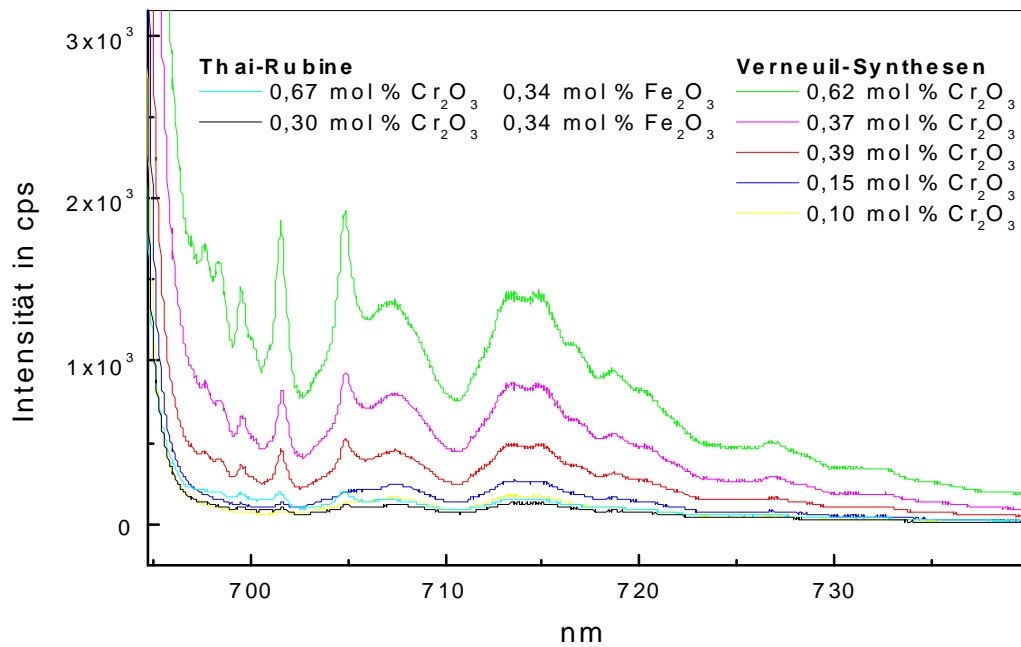


Abb. 7.4.1.4: Laser-Fluoreszenz-Emissionsspektren von natürlichen und synthetischen Rubinen mit unterschiedlichen Cr- und Fe-Gehalten ($E \perp c$)

In Abb.7.4.1.4 ist zu erkennen, daß die Intensitäten der Nebenlinien keinen quantifizierenden Zusammenhang mit den entsprechenden Cr^{3+} -Gehalten haben; Proben aus Thailand mit den höchsten Eisengehalten zeigen beispielsweise hier die niedrigsten Fluoreszenzintensitäten. Berechnet man jedoch das Verhältnis der Intensitäten der N-Linien zu den Seitenbandlinien (n), so ist in dem untersuchten Cr^{3+} -Konzentrationsbereich eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen diesem Verhältnis und der Cr^{3+} -Konzentration zu erkennen und zwar unabhängig von der Anregungswellenlänge und der Fe – Konzentration. Dies ist in den folgenden zwei Abbildungen dargestellt.

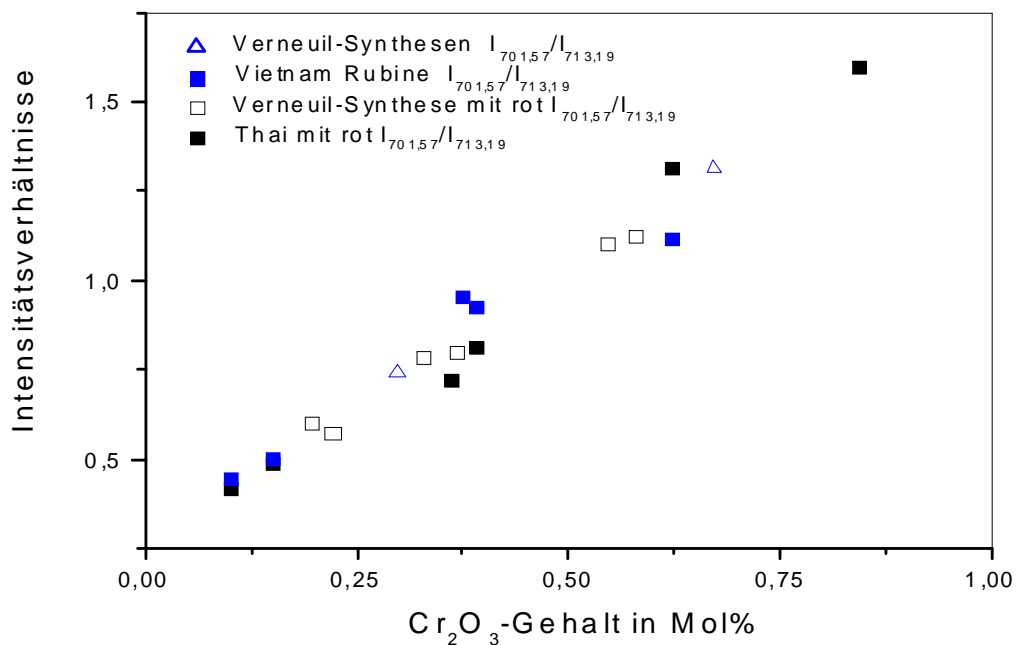


Abb. 7.4.1.5: Intensitätsverhältnisse der N-Linien bei 701,57 nm und der Seitenbanden (n) bei 713,19 nm (mit Anregungen bei 514,5 nm und 632,8 nm-rot) aufgetragen gegen die Cr_2O_3 – Konzentration in Mol %

Abb. 7.4.1.5 zeigt den Verlauf der Intensitätsverhältnisse der N-Line bei 701,57 nm und der Seitenbande bei 713,19 nm gegen die Cr_2O_3 -Konzentration in Mol % , in Abb.6 sind die Intensitätsverhältnisse der N-Line bei 704,85 nm und der Seitenbande bei 713,19 nm gegen die Cr_2O_3 – Konzentration in Mol % auftragen.

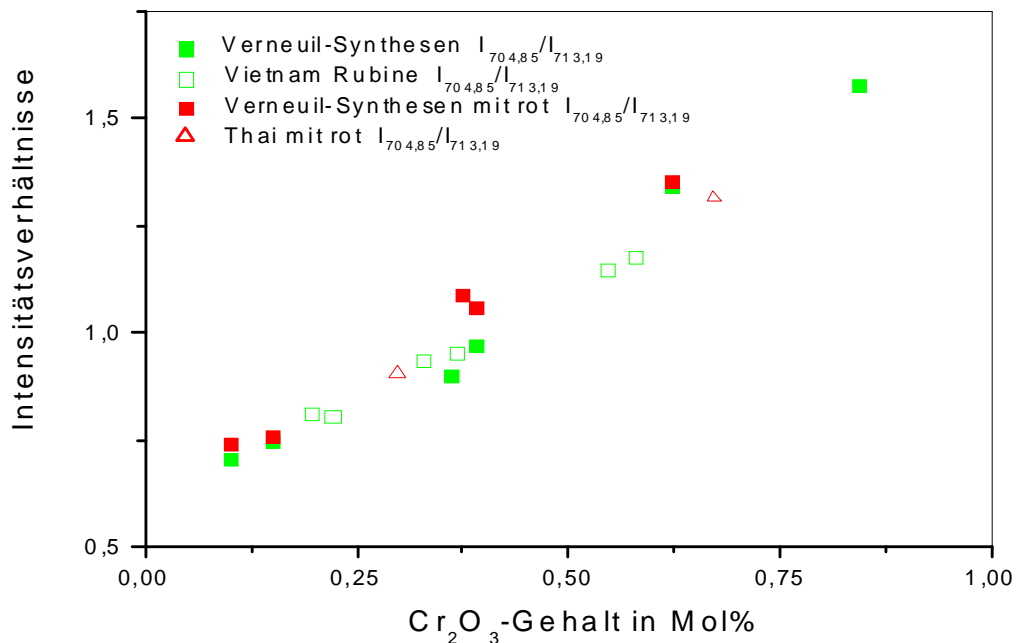


Abb. 7.4.1.6: Intensitätsverhältnisse der N-Linien bei 704,85 nm und der Seitenbande bei 713,19 nm (mit Anregungen bei 514,5nm und 632,8nm) auftragen gegen die Cr₂O₃-Konzentration in Mol %.

Diese neue Methode zur Bestimmung der Cr-Gehalte kann Anwendung bei der Quantifizierung der gesamten Fluoreszenz finden (Häger und Dung, 2000). Es können hier spektroskopisch und insbesondere zerstörungsfrei Informationen in Bezug auf Herkunft und/oder Behandlung von Edelsteinmaterialien gewonnen werden (z.B. auch Erkennen von Diffusionsbehandlungen, allgemein Zonierungen). Weiterhin kann mit dieser Methode während der Synthese der Einbau von Cr in situ bestimmt werden. Voraussetzung für solche Analysen ist allerdings ein Laser-Fluoreszenz-Spektrometer-System, wie es z.B. in den derzeit angebotenen Micro-Raman-Spektrometer-Systemen zum Einsatz kommt.

7.5 Farbursache von blauen Bereichen in vietnamesischen Rubinen

7.5.1 Experimentelle Voraussetzungen

In einigen Rubinen vietnamesischer Lagerstätten sind deutliche Blaufärbungen zu beobachten, die zur Beeinträchtigung der Edelsteinqualität führen können. Diese Verfärbungen treten bereichsweise in normalfarbigen Rubinen auf. Wenn es gelingt, die Blautöne aus den Rubinen herauszunehmen, ohne den restlichen Kristall negativ zu beeinträchtigen, stellt dies eine wesentliche Optimierung des Edelsteinpotentials dar.

Eine naheliegende Möglichkeit der farbeffektiven Materialbehandlung bei hochfeuerfesten Edelsteinen - wie z.B. Korund - ist das sog. "Brennen" der Steine, eine einfache Erhitzung der Kristalle in einem Hochtemperaturofen, wobei die Brenntemperatur, die Brenn-atmosphäre und die Brenndauer die wesentlichen sind (Weigel, 1923; Jobbins, 1971; Harder, 1980 u.1982; Nassau, 1981).

Für die Untersuchung des auslösenden Effekts und der dann eventuell gegebenen Möglichkeit der schadensfreien Eliminierung wurden vietnamesische Rubine mit blauen Bereichen ausgewählt, zwischen Polarisatoren optisch vorjustiert, orientiert zu planparallelen Plättchen von 1mm Dicke geschnitten und beidseitig poliert. Diese Präparate wurden dann im UV-VIS-Wellenzahlbereich spektroskopiert. Es wurden Absorptionsspektren an einem rechnergesteuerten Einstrahl-Mikroskop-Photometer (MPV-SP) der Firma Leica (Leitz) in Transmission aufgenommen, um auch kleinere farbliche Zonierungen spektroskopisch erfassen und diskriminieren zu können. Bei einer Auflösung von 1nm betrug die Blendengröße beleuchtungsseitig ca. 0,4 mm und ebenso am Detektor bzw. Photometer 0,4 mm. Gemessen wurde der Bereich von 12500 cm^{-1} bis 30770 cm^{-1} .

Um detailliertere Informationen zum UV und NIR Bereich zu erhalten, wurden an einem Ω 10 Spektrometer der Firma Bruins (AK Prof. Gütlich, Institut für Anorganische Chemie) mit zugeschalteter D2 Lampe Spektren im Bereich von 5555 cm^{-1} – 35714 cm^{-1} aufgenommen. Die verwendete Auflösung des Gittermonochromators betrug 0,1 nm.

Um die Messungen möglichst reproduzierbar und in definierten Richtungen durchzuführen, wurde jeweils - nach einer einkristalloptischen Feinjustierung unter gekreuzten Polarisatoren - mit E senkrecht c gemessen.

Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Phänomene wurde ein elektrisch beheizter Ofen Eurotherm 902 mit sechs Kanthal Super 1900 Heizelementen benutzt (Höchsttemperatur 1850 °C). Die Proben wurden in den Ofenraum in Bechern aus hoch reiner Korund-Keramik einzeln eingebracht. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Pt 20% Rh und Pt 40% Rh Thermoelement in Verbindung mit einer Mikroprozessor-Kontrolleinheit.

Die von den einzelnen Proben registrierten Summenspektren wurden mit Hilfe von vorher erzeugten Standard-Spektren von bekannten Farbverursachern in der Korund-Struktur verglichen. Eine rechnerische Anpassung der Spektren zur Quantifizierung der tatsächlichen Farbursachen wurde mit Hilfe eines Kurvenfit-Programms im System Origin 4.1 (Microcal, 1995) durchgeführt.

7.5.2 Grundlagen der Blaufärbung von Saphiren

Ferguson und Fielding (1971 u. 1972) registrieren in natürlichen Saphiren vier Absorptionsbanden, die für die blaue Farbe verantwortlich sind: Diese liegen bei 17800 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} , 11500 cm^{-1} und 10000 cm^{-1} .

Zwei davon (bei 17800 cm^{-1} und 14200 cm^{-1}) treten in den von ihnen hergestellten Flux- und Verneuil-Synthesen auf, die sowohl mit Fe als auch mit Ti dotiert wurden. Die starke Richtungsabhängigkeit der Bande bei 17800 cm^{-1} und die relativ große Halbwertsbreite von beiden führt sie zu dem Schluss, dass diese Banden auf einen $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ IVCT (Inter-Valence Charge Transfer) zurückzuführen sind. Den Peak bei 17800 cm^{-1} schreiben sie einem IVCT zu den zweitnächsten Nachbarn und den bei 14200 cm^{-1} zu den nächsten Nachbarn zu.

Die dritte Absorptionsbande bei 11500 cm^{-1} zeigt die gleiche starke Richtungsabhängigkeit wie die Bande bei 17800 cm^{-1} und die vierte Absorptionsbande bei 10000 cm^{-1} die gleiche

wie die bei 14200 cm^{-1} . Diese beiden wurden von Ferguson und Fielding (1972) in Synthesen gemessen, die ohne Ti in einer fluorhaltigen Flußmittelsynthese in Verbindung mit hohem Fe^{3+} -Gehalten gezüchtet wurden. In diesen Synthesen fehlen die beiden ersten Banden bei 17800 cm^{-1} und 14200 cm^{-1} . Hieraus schließen sie, dass unter dem Einfluß von Fluor zweiwertiges Eisen bevorzugt gebildet wird. Die Absorption bei 11500 cm^{-1} soll dann auf Grund ihrer Halbwertsbreite und ihrer Intensität durch einen IVCT zwischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Paaren in zweitnächster Nachbarschaft verursacht werden. Die gleiche Argumentationsfolge führen sie auch für den Peak bei 10000 cm^{-1} auf. Sie ordnen diesen Peak einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT zwischen nächsten Nachbarn zu.

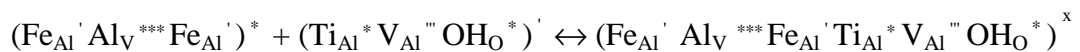
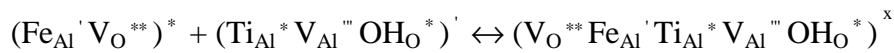
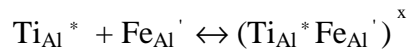
Schmetzer und Bank (1980) führten UV-VIS-NIR-Spektroskopische Messungen an 154 Saphiren verschiedener Herkunft durch, dies vor und nach einer Temperaturbehandlung in Luft. Sie ordnen die Bandengruppen bei 14500 , 22200 , 25800 , 26600 cm^{-1} einzelnen Fe^{3+} -Kationen bzw.-Kationenpaaren zu. Die Bandengruppen bei 17880 und 14300 cm^{-1} werden $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ -Bipartikeln (Fe^{2+} und Ti^{4+} in nächster Nachbarschaft), die Bande bei 11500 cm^{-1} $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Bipartikeln (Fe^{2+} und Fe^{3+} in nächster Nachbarschaft) und die Bandengruppe bei 18450 , 20300 cm^{-1} Ti^{3+} zugeordnet.

Moon und Phillips (1994) untersuchten mit UV-VIS-NIR und IR-Spektroskopie natürliche und synthetische Korunde, die bei verschiedenen Bedingungen isochronen und isothermen Temperungen unterzogen wurden. Sie beobachteten mehrere Absorptionsbanden, die sie (nach Ferguson und Fielding 1972) Fe^{3+} -Kationen bzw. Fe^{3+} -Paaren zuordnen, und weitere Banden bei 11390 cm^{-1} , 14200 cm^{-1} und 17500 cm^{-1} , die für die blaue Farbe der Korunde verantwortlich sind. Die Bande bei 14200 cm^{-1} ist unabhängig von der Polarisation. Die Banden bei 17500 cm^{-1} und 14200 cm^{-1} zeigen ein gekoppeltes Verhalten (reagieren gleichartig auf unterschiedliche Bedingungen) und sind dabei unabhängig von der Bande bei 11390 cm^{-1} . Sie treten nur in Proben auf, die sowohl Ti als auch Fe enthalten und verstärken sich bei der Auflösung von einer entmischten Ti-reichen Phase oberhalb von 1573 K .

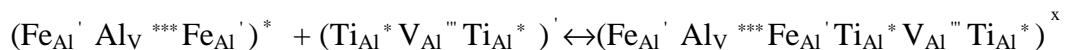
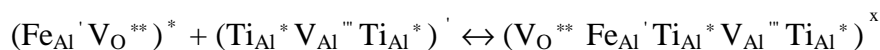
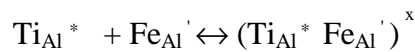
Bei den isochronen Experimenten nimmt die Intensität der Banden bei 17500 cm^{-1} und 14200 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur ab und mit abnehmender Temperatur wieder zu. Dieser Vorgang sei aber nur dann komplett reversibel, wenn sich die Absorptionsbande bei 11390 cm^{-1} nicht intensiviert.

Die isothermen Experimente zeigten, dass sich bei Proben, die OH-Gruppen enthalten, die Banden bei 17500 cm^{-1} und 14200 cm^{-1} schneller intensivieren, als bei OH-freien Proben. Die Absorptionsbande bei 11390 cm^{-1} beobachteten Moon und Phillips (1994) in Proben, die neben geringen Ti- auch hohe Fe-Gehalte aufweisen. Proben die geringe Fe-Gehalte besitzen, bilden diese Bande nicht aus. Weiterhin sei sie, einmal gebildet, stabil bis 2073 K auch unter oxidierenden Bedingungen. Eine Abnahme der Intensität der Absorptionsbande bei 11390 cm^{-1} beobachteten sie nur bei Auflösung von TiO_2 . Moon und Phillips (1994) vermuten, dass reine $\text{Fe}'\text{Ti}^*\text{O}_3$ -Cluster in Korund einen zu großen Gitterstress verursachen und nehmen daher an, dass komplexere Defektstrukturen mit Sauerstoff- und Aluminiumleerstellen (V_{O}^{**} , $\text{V}_{\text{Al}}^{\text{'''}}$) diesen Druck vermindern müssen. Die folgenden Reaktionsgleichungen sollen jeweils einen von mehreren möglichen Diffusionsmechanismen wiedergeben:

in H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



in Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

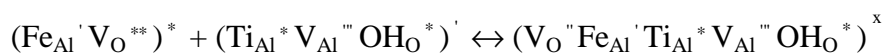


Wird eine Al^{3+} -Position in der Kristallstruktur von Korund durch ein zweiwertiges Ion ersetzt, so wird die Position als Index rechts unten vermerkt, die überschüssige negative

Ladung durch einen Strich rechts oben angegeben. Wird dagegen die gleiche Position durch ein vierwertiges Kation ersetzt, vermerkt man die verminderte negative Ladung rechts oben durch einen Punkt bzw. Stern. Bei einem Ersatz von Al^{3+} durch ein Element gleicher Wertigkeit schreibt man rechts oben ein x. Ersetzt man beispielweise eine Al^{3+} -Position durch Fe^{2+} , wird Fe_{Al}' notiert, bei Ti^{4+} Ti_{Al}^* und bei Fe^{3+} auf einer Aluminiumposition Fe_{Al}^x . Eine Aluminiumleerstelle entspricht dann V_{Al}'''' , eine Al-Besetzung eines vorher leeren Sauerstoff-Oktaeders wird mit Al_{V}'''' gekennzeichnet. Analog vollzieht sich die Schreibweise bei den Anionen, d.h. ersetzt man eine O^{2-} -Position durch F^- bzw. OH^- resultiert ebenfalls eine verminderte negative Ladung auf der Sauerstoffposition. Man schreibt daher F_{O}^* bzw. OH_{O}^* oder bei einer Sauerstoffleerstelle V_{O}'' .

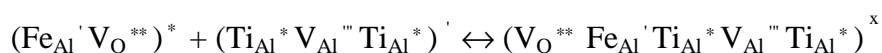
Die Experimente von Moon und Phillips (1994) zeigen, dass die Banden bei 17500 cm^{-1} und 14200 cm^{-1} in Proben von H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit höherer Geschwindigkeit bei isothermen Heizversuchen anwachsen, als in Proben von Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sie beschreiben daher die Kinetik dieser Diffusion als eine Reaktion erster Ordnung in H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aber zweiter Ordnung in Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dieses Verhalten führen sie zurück auf unterschiedliche Mobilitätsraten unterschiedlicher $\text{Ti}_{\text{Al}}^*-\text{V}_{\text{Al}}''''$ Cluster: Ein $(\text{Ti}_{\text{Al}}^*-\text{V}_{\text{Al}}''''-\text{OH}_{\text{O}}^*)'$ -Defektzentrum ist in der Lage schneller als ein $(\text{Fe}_{\text{Al}}'-\text{V}_{\text{O}}'')$ -Zentrum zu wandern, wodurch die Reaktionskinetik besser in erster Ordnung zu beschreiben ist. Dagegen ist die Diffusionsrate eines $(\text{Ti}_{\text{Al}}^*-\text{V}_{\text{Al}}''''-\text{Ti}_{\text{Al}}^*)'$ -Defektes ähnlich der eines $(\text{Fe}_{\text{Al}}'-\text{V}_{\text{O}}'')$, wodurch eine Reaktionskinetik zweiter Ordnung gegeben ist. Für die entsprechend dotierten Korunde stellen sie folgende Diffusionsreaktionen auf:

für H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Reaktionskinetik erster Ordnung

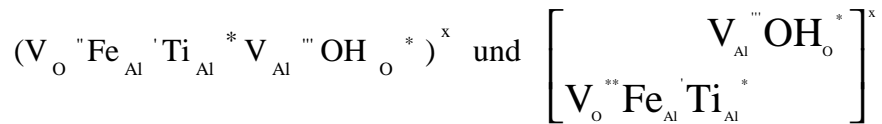
für Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



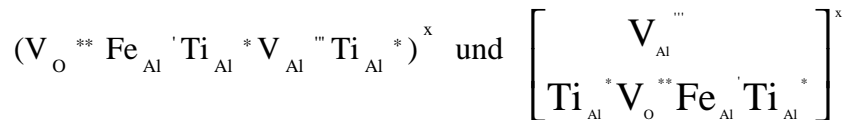
Reaktionskinetik zweiter Ordnung

Moon und Phillips (1994) interpretieren die Absorptionsbande bei 17500 cm^{-1} als Resultat der Wechselwirkung zwischen den folgenden, in kantenverknüpften Sauerstoff-Oktaedern der Korundstruktur benachbarten Defekt-Clustern:

In H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

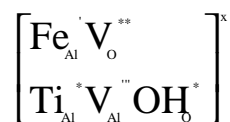


und in Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Dagegen ist die bei 14100 cm^{-1} beobachtbare Bande das Resultat der elektronischen Wechselwirkung zwischen parallel zur c-Achse abfolgenden Fe-Ti-Defekt-Zentren, welche in Sauerstoff-Oktaedern mit gemeinsamen Flächen angeordnet sind:

In H, Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



und in Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



Die Absorptionsbanden bei 11390 und 9000 cm^{-1} werden als Charge-Transfer-Banden von kanten- bzw. flächenverknüpften $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Kationen interpretiert.

Häger (1996) hat beim Vergleich der Absorptionskoeffizienten der Banden bei 17320 cm^{-1} (17400 cm^{-1} in dieser Arbeit) und 13610 cm^{-1} (14100 cm^{-1} in dieser Arbeit) in blauen Saphiren festgestellt, daß beide Banden eine nahezu lineare Intensitätskorrelation zeigen und daß die Absorptionsbande bei 11090 cm^{-1} (11390 cm^{-1} in dieser Arbeit) davon unabhängig reagiert. Auch er hat als Farbursache der blauen Saphire einen $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ IVCT mit den Banden bei 17320 cm^{-1} und 13610 cm^{-1} und einen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ IVCT mit einer Bande bei 11090 cm^{-1} bestimmt.

7.5.3 Farbgebung und Entfärbung blauer Bereiche in vietnamesischen Rubinen

In Abb. 7.5.3.1 ist eine typisch blau verfärbte Rubin-Probe aus Nghe An (NA) vor der Hitzebehandlung dargestellt. Intensität und Verteilung dieser Farbwirkung ist für den Edelsteinhandel qualitätsmindernd. Abb. 7.5.3.2 zeigt die gleiche Probe nach einer Hitzebehandlung, die bei 1450° C für 2 Stunden in der normalen (Luft) Ofenatmosphäre stattgefunden hat; dieses Verfahren kann man als "oxidierendes Brennen" bezeichnen. Wie zu erkennen ist, wurde die Blaufärbung entfernt, ohne dabei jedoch die Rotfärbung zu verändern.

In Abb. 7.5.3.3 sind die Absorptionsspektren (polarisierte Strahlung, $E \perp c$) der Probe dargestellt, die vor und nach der Hitzebehandlung gemessen worden sind. Das Absorptionsspektrum vor der Hitzebehandlung gibt drei deutliche Banden bei 24200 cm^{-1} , 17480 cm^{-1} und 14000 cm^{-1} . Die Bandenlagen bei 17480 cm^{-1} und 24200 cm^{-1} werden von den Cr^{3+} -Ionen erzeugt, wobei die zweite für die rote Farbe des Rubins entscheidend ist. Nach der Hitzebehandlung zeigt das Absorptionsspektrum nur noch zwei Banden bei 24200 cm^{-1} und 17730 cm^{-1} .

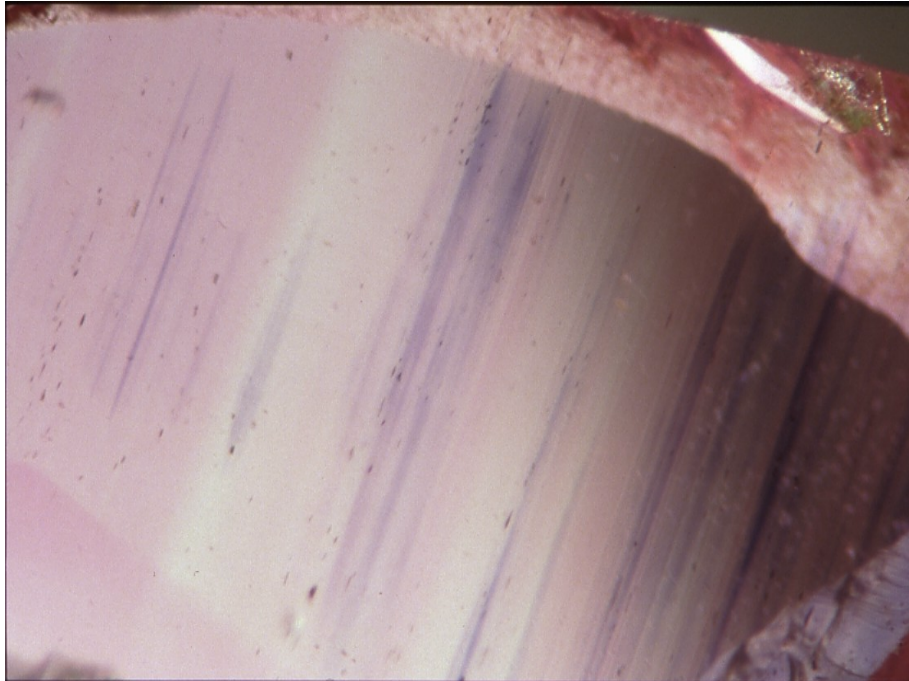


Abb. 7.5.3.1: Vietnamesischer Rubin (NAC = Nghe An, E \perp c) vor Hitzebehandlung

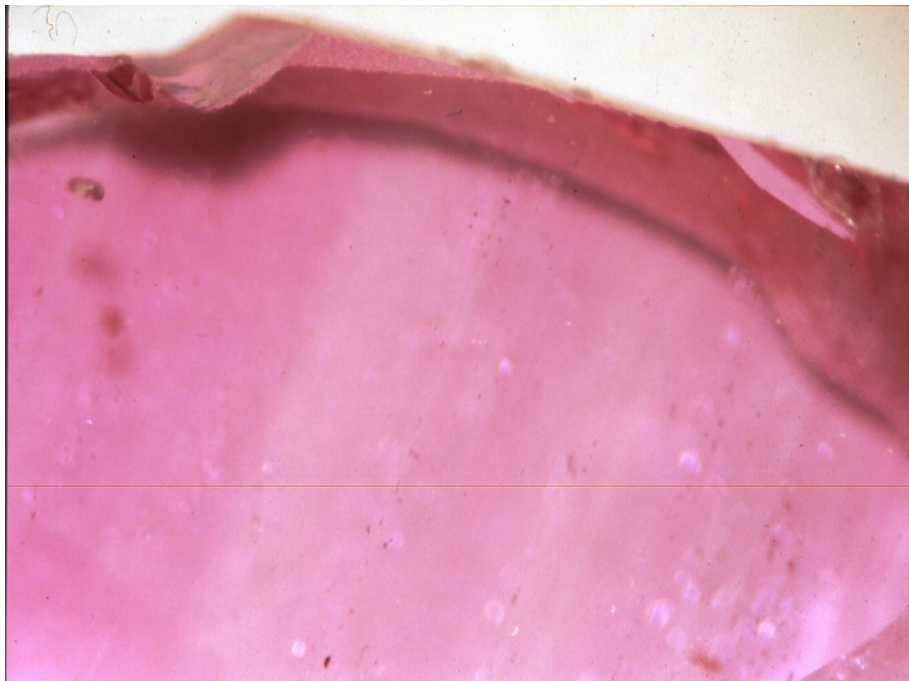


Abb. 7.5.3.2 : Vietnamesischer Rubin (NAC) nach Hitzebehandlung

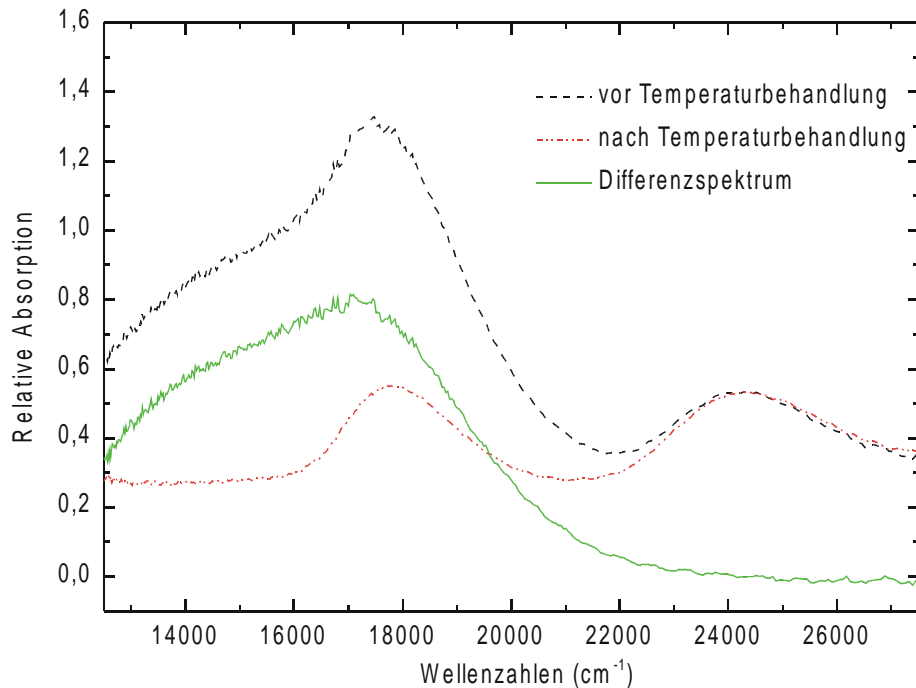


Abb. 7.5.3.3: Absorptionsspektren der vietnamesischen Rubine NAC vor und nach der Behandlung und das zugehörige Differenzspektrum (polarisiertes Licht, $E \perp c$)

Um die Farbursachen im blauen Bereich zu verstehen, wurden die Spektren der verfärbten und hitzebehandelten Rubine mit typischen Saphir-Spektren verglichen. Abb. 7.5.3.4 zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum eines blauen Saphirs, welches mit den für dieses Material typischen Subspektren modelliert worden ist. Für die blaue Farbe von Saphiren sind zwei Farbursachen verantwortlich: Die erste benötigt Eisen-Ionen in unterschiedlichem Oxidationszustand, Fe^{2+}/Fe^{3+} , die eine Absorptionsbande bei 11390 cm^{-1} erzeugen. Der zweiten liegen Fe^{2+}/Ti^{4+} -Ionen in Kombination zugrunde, die Absorptionsbanden bei 14100 cm^{-1} und 17400 cm^{-1} (auch 14200 cm^{-1} und 17500 cm^{-1}) bewirken, wie in der vorliegenden Arbeit und z.B. von Ferguson & Fielding (1972), Schmetzer und Bank (1980) und Moon & Phillips (1994) gezeigt werden konnte. Mit den Parametern von Moon und Phillips (1994) ist jedoch eine komplette Zerlegung der in den blauen Verfärbungen vorliegenden Spektren in Gauß – Kurven nicht möglich, weil diese eine noch erkennbare Absorptionsbande bei 22200 cm^{-1} nicht beschreiben können, die sich mit der Bande bei 17500 cm^{-1} überlagert.

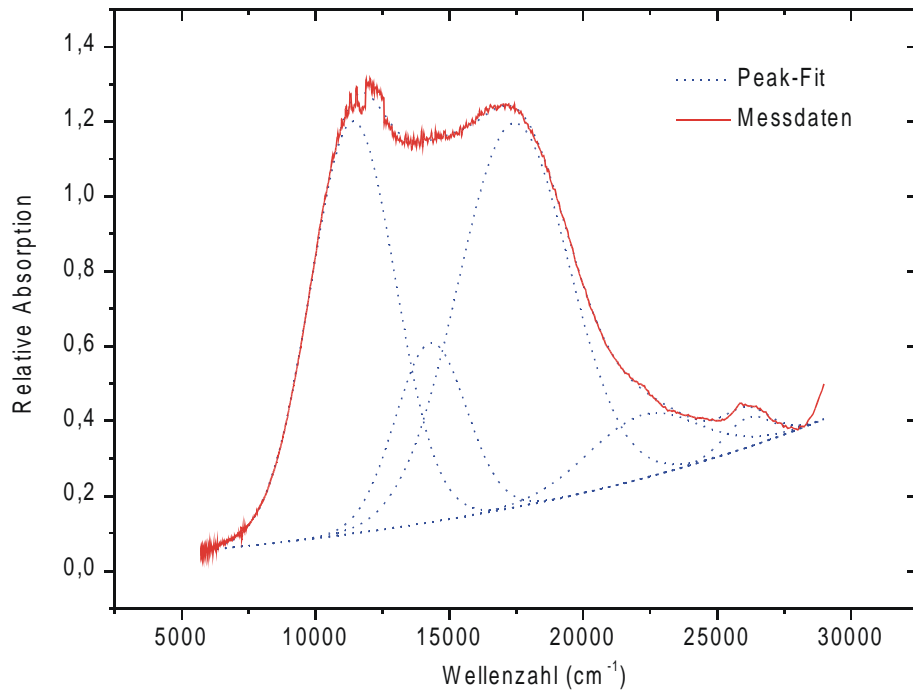


Abb. 7.5.3.4: Absorptionsspektrum eines blauen Saphirs mit seinen Subspektren

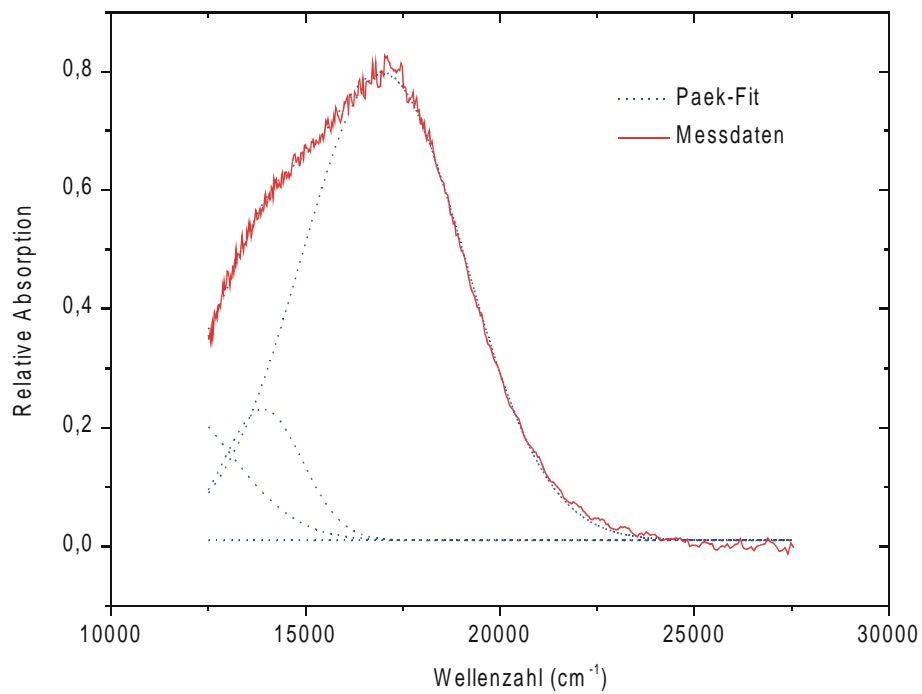


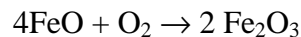
Abb. 7.5.3.5: Subspektren des Differenzspektrums aus dem blauen Bereich vietnamesischer Rubine

Mit dem Programm „Origin“ wurden die Flächen der entsprechenden blauwirkenden Absorptionsbanden eines Saphirs mit einem Kurvenfit – Programm berechnet und dem Spektrum der Blaufärbung eines Rubins angepaßt. Hieraus ergeben sich die Parameter wie Halbwertsbreite (Γ) und Position (ν) für die wirksamen Ionenkombinationen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ (vgl. Abb. 7.5.3.5):

Position $\nu(\text{cm}^{-1})$	Halbwertsbreite $\Gamma(\text{cm}^{-1})$	Zuordnung
17400	4900	$\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$
14100	3000	$\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$
11390	3700	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Diese Ergebnisse belegen, dass die Farbe der blauen Bereiche in Rubinen von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ Kombinationen (Intervalence Charge Transfer, IVCT) verursacht wird (Dung et al. 2000).

Formal ist der folgende Reaktionsmechanismus anzugeben (nach Nassau, 1981 u. 1994):



Damit wird auch verständlich, daß oxidierendes Brennen zu einem Verschwinden der Farbwirkung führen kann, da das Fe^{2+} - Ion zu Fe^{3+} oxidiert werden kann, was zu einem Verlust der IVCT-Fähigkeit führt.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Rubinen der drei derzeit bedeutendsten Vorkommen in Nord-Vietnam, mit ihrer Entstehung, ihrer Charakterisierung, ihrem Edelsteinpotential und ihren Materialeigenschaften im Kontext mit handelsüblichen Synthesen. Zur Erstellung der hierfür erforderlichen Datenbanken wurden sowohl phasenanalytische wie chemisch-analytische als auch spektroskopische Methoden benutzt und die Ergebnisse zusammen mit den Erkenntnissen klassischer gemmologischer Untersuchungsmethoden interpretiert.

Die natürlichen Bildungsbedingungen der Rubine werden der granulit-faziellen Metamorphose der Day Nui Con Voi - Zone innerhalb der Red River Ailao Shan - Region Südostasiens zugerechnet. Marmore, Gneise und Mobilisationszonen zwischen sehr unterschiedlichen Gesteinen sind dabei zu Trägern von oxidischen Edelsteinmineralen wie Rubin und Spinell geworden, gleichzeitig entstandene Magmatite führen silikatische Edelsteinminerale wie Turmalin und Topas.

Mit IR-, Ramanspektroskopie, Elektronenstrahl-Mikrosonde und Edelsteinmikroskop werden Kaolinit, Boehmit, Glimmer, Diaspor, Calcit, Zirkon, Turmalin, Graphit, Rutil als charakterisierende Mineraleinschlüsse in vietnamesischen Rubinen bestimmt. Die chemische Zusammensetzung vietnamesischer und synthetischer Rubine wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde untersucht. Die vietnamesischen Rubine von Yen Bai, Luc Yen und Nghe An sind aufgrund spezieller Spurenelement-Kombinationen und auch durch Absolutgehalte bestimmter Elemente relativ sicher von Synthesen jeglicher Art zu unterscheiden; selbst die qualitativ besten Synthesen (Douros), die mit klassischen Methoden nur schwer als solche zu identifizieren sind, können von hochwertigen natürlichen Rubinen differenziert werden.

Polarisierte Absorptionsspektren vietnamesischer Rubine zeigen die typischen Banden des Cr^{3+} in der Kristallstruktur des Rubins bei 17953 cm^{-1} ; 24570 cm^{-1} ($E \perp c$) sowie 17985 cm^{-1} und 25125 cm^{-1} ($E // c$). Sie entsprechen den Spinübergängen ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$; eine zu beobachtende Verschiebung der Spektrenkante bei 32500 cm^{-1} zu 35000 cm^{-1} nach Temperaturbehandlung wird wahrscheinlich von V^{3+} verursacht.

Mit Laser-Fluoreszenzspektroskopie wurden polarisierte Emissionsspektren von ausgewählten Rubinen mit spezieller Spurenelementchemie aufgenommen; dabei konnte die Schwächung der Fluoreszenzintensität von Cr durch Fe festgestellt werden. Die Emissionsspektren bestehen aus dem charakteristischen Chromdublett (R1 und R2 Linien bei etwa 692,8 nm und 694,21 nm), Seitenbanden in Stoke und anti-Stoke-Bereich und N-Linien, die auf die Emission benachbarter, farbwirksamer Ionenpaare zurückzuführen sind. Das Verhältnis der Intensitäten der N-Linien bei 701,57 nm und 704,85 nm zu den Seitenbandenlinien bei 713,19 nm zeigt im untersuchten Cr^{3+} -Konzentrationsbereich eine nahezu lineare Abhängigkeit zur Cr^{3+} -Konzentration, unabhängig von der Anregungswellenlänge und der Fe-Konzentration. Die in vietnamesischen Rubinen häufig vorkommenden blauen Farbzonen werden durch elektronische Wechselwirkung von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ -Kombinationen verursacht und können für den Edelstein schadlos durch geeignete Temperaturbehandlung eliminiert werden

9. Literaturverzeichnis

- Brümmer, O., (1977): Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonde. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Burns, R.G., (1993): Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. - Cambridge University Press.
- Calligaro, T., Poirot, J. P., Querre, G., (1999): Trace element fingerprinting of jewellery rubies by external beam PIXE. - Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B.- 150: 628-634.
- Chase, A. B., (1966): Habit Modification of Corundum Crystals Grown from Molten $\text{PbF}_2 - \text{Br}_2\text{O}_4$. - J. Amer. Ceram. Soc.- 49: 233-236.
- Chase, A. B., Osmer, J. A., (1967): Localized Cooling in Flux Crystal Growth. - J. Amer. Ceram. Soc. 50: 325-328.
- Chopin, C., Langer, K., (1988): Fe^{2+} - Ti^{4+} charge transfer between face- sharing octahedra : polarized absorption spectra and crystal chemistry of ellenbergerite. - Bull. Mineral. 111: 17-27.
- Cronmeyer, D.C., (1966): Optical Absorption Characteristics of Pink Ruby. - Journal of the Optical Society of America. 56-12 :1703-1706.
- Crowningshield, R., Nassau, K., (1981): The heat and diffusion treatment of natural and synthetic sapphires. - J. Gemm. 17-8: 528-541.
- Dill, H.G., (2001): Placer Deposits: Sedimentary, Mineralogical and Economic Aspects.-
- Proceedings of The International Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: Gems and Minerals of Vietnam.105-123.
- Dodd, D.M., Wood, D.L., Burns, R.L., (1964): Spectrophotometric determination of chromium concentration in ruby. - Journal of Applied Physics. 35-4: 1183-1186.
- Dung, P.T., Häger, T., Hofmeister, W., (2000): Farbursache und Eliminierung von blauen Farbzonen in vietnamesischen Rubinen. – Ber. Dt. Mineral. Ges. Beih. Europ. J. Mineral. 12: 39.
- Dung, P.T., Häger, T., Hofmeister, W., Quang, V.X., (2001): Distinction of Vietnamese and Synthetic Rubies by Trace Element Chemistry. - Proceedings of The International

Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: Gems and Minerals of Vietnam. 38-48.

- Dung, P.T., Häger, T., Quang, V.X., Hofmeister, W., (1998): Rubies from Vietnam. – Collected Abstract Band, 17th General Meeting International Mineralogical Association: A13.
- Dung, P.T., Hofmeister, W., Quang, V.X., (2000): Characteristic mineralizations of metamorphic-metasomatic gemstone deposits in Northern Vietnam. - Applied Mineralogy. Eds. Rammlmair et al., Bd.1:281-283, Balkema, Rotterdam.
- Eigenman, K. Günthard, H.H., (1971): Valence states, redox reactions and biparticle formation of Fe and Ti doped sapphire. - Chemical Physics Letters.13-1: 58-61.
- Eigenman, K., Kurtz, K., Günthard, H.H., (1972): Solid state reactions and defects in doped verneuil sapphire. - Helvetica Physica Acta. 45-5: 452-480.
- Elwell, D., (1979): Man-Made Gemstones.-Chichester; Ellis Horwood Limited.
- Emmett, J.L., Douthit, T.R., (1993): Heat treating the sapphires of rock creek, Montana. Gems & Gemology. 29- 4: 250-272.
- Eppler, W.F., (1958) Notes on asterism in corundum, rose quartz and almandine garnet and chatoyancy in beryl. – J. Gemm. 6:195-212.
- Ferguson, J., Fielding, P.E., (1971): The origins of the colours of natural yellow, green and blue sapphires. - Chemical Physics Letters. 10-3: 262-265.
- Ferguson, J., Fielding, P.E., (1972): The origins of the colours of natural yellow, blue and green sapphires. - Aust. J. Chem. 25: 1371-1385.
- Fritsch, E., Rossman, R.G., (1987): An update on color in gems. Part 1 - Gems & Gemology. 23-3: 126-139.
- Fritsch, E., Rossman, R.G., (1988): An update on color in gems. Part 2. - Gems & Gemology. 24-1: 3-14.
- Goldschmidt, V., (1913): Atlas der Krystallformen, Heidelberg
- Göpel, W., Ziegler, C., (1994): Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie. - Stuttgart. Leipzig.
- Goto, T., Ahrens, T. J., Rossman, G., (1979): Absorption Spectra of Cr ³⁺ in Al₂O₃ Under Shock Compression. - Phys. Chem. Minerals. 4: 253-263.

- Greiff, S.K., (1994): Der Rubin-Gneis aus Mysore: Eine modellgenetische Entwicklung. Dissertation, Univ. Mainz.
- Gübelin, E.J.,(1982): Erkennungsmerkmale der neuen synthetischen Rubine. – Goldschmiede-Zeitung.80-4:53-59.
- Gübelin, E.J., Koivula, J.I.,(1986): Bildatlas der Einschlüsse in Edelsteinen. – ABC Verlag, Zürich.
- Guo, J.F., Oreilly, S.Y., Griffin, W.L., (1996): Corundum from basaltic terrains: A mineral inclusion approach to the enigma. - Contributions to Mineralogy and Petrology. 122: 368-386.
- Häger, T. C., (1996): Farbelevante Wechselwirkungen von Spurenelementen in Korund. - Dissertation, Univ. Mainz.
- Häger, T., Dung, P.T., (2000): Quantitative Fluoreszenz-Spektroskopie an natürlichen und synthetischen Rubinen. - Ber. Dt. Mineral. Ges. Beih., Europ. J. Mineral. 12: 72.
- Hänni, H.A., Stern, W.B., (1982): Über die gemmologische Bedeutung des Gallium-Nachweises in Korunden. - Z. Dt. Gemmol. Ges. 31-4: 255-261.
- Harder, H., (1969): Farbgebende Spurenelemente in den natürlichen Korunden. - N. Jb. Miner. Abh. 110-2: 128-141.
- Harder, H., (1980): Edelsteine durch Brennen von Korunden. - Fortschritte der Mineralogie. 58: 45-46.
- Harder, H., (1982): Qualitätsverbesserung von Edelsteinen, insbesondere von Korunden, durch Wärmehandlung (Brennen). – Aufschluss. 33: 213-226.
- Hauzenberger, C. A., Häger, T., Baumgartner, L., Hofmeister, W., (2001): High-Grade Metamorphism and Stable Isotope Geochemistry of N-Vietnamese Gem Bearing Rocks. - Proceedings of The International Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: Gems and Minerals of Vietnam. 124-138.
- He, J., Clarke, D. R., (1997): Polarization dependence of the Cr³⁺ R-line fluorescence from sapphire and its application to crystal orientation and piezospectroscopic measurement. - Journal American Ceramic Society. 80-1: 69-78.
- Henn, U., Bank, H., (1991): Rubine aus Vietnam. - Z. Dt. Gemmol. Ges. 40-1: 25-28.

- Henry, A., Hänni., Schmetzer, K. and Bernhardt, H. J., (1994): Synthetic rubies by Douros: A new Challenge for Gemologist. - *Gem & Gemology* 30-2 : 72-86.
- Hofmeister, W., (1998): The Influence of Modular Crystal Structures on the Quality of Certain Gemstones. - *Proceedings of the NCST of Vietnam*. Vol. 10, No. 1, 125-134.
- Hofmeister, W., (2001): Interpretation of some typical Vietnamese Gem-Deposits. - *Proceedings of The International Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: Gems and Minerals of Vietnam*. 1-9.
- Hughes, R.W., (1997): *Ruby & Sapphire*. - RWH Publishing, Colorado. USA.
- Hughes, R.W., Sersen, W.J.,(1991): Vietnamese ruby. - *Gemmological Digest*. 3-2: 68-70.
- Imbusch, G.F., Yen, W.M., Schawlow, A.L., (1964): Isotope shift in the R lines of chromium in ruby and MgO. - *J. Phys. Chem. Solids*. 52-9: 1087-1099.
- Jobbins, E.A., (1971): Heat treatment of pale blue sapphire from Malawi. - *J. Gemmology*. 12: 342-343.
- Kammerling, R.C., Keller, A.S., Scarratt, K.V., Repetto, S., (1994): Update on mining rubies and fancy sapphires in northern Vietnam. - *Gems & Gemology*. 30-2: 109-114.
- Kammerling, R.C., Koivula, J.I., Fritsch, E., (1995): Gem news „Recrystallized“ synthetics. - *Gems & Gemology*. 31-1:71, 31-2:136.
- Kane, R.E., McClure, S.F., Kammerling, R.C., Khoa, N.D., Mara, C., Repetto, S., Khai, N.D., Koivula, J.I., (1991): Rubies and Fancy Sapphires from Vietnam. – *Gems & Gemology*. 27-3: 136-155.
- Kerrick, D.M., (1990): The Al₂SiO₅ Polymorphs. – *Reviews in Mineralogy*. 22: 99.
- Koivula, J.I., Kammerling, R.C.,(1990): Gem news: Rubies from Vietnam? – *Gems & Gemology*. 27-1:51-52.
- Kuhlmann, H., (1983): Emissionspektralanalyse von natürlichen und synthetischen Rubinen, Saphiren, Smaragden und Alexandriten. - *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 4: 179-195.
- Lawson, K.E., (1967): Optical studies of electronic transitions in hexa- and tetracoordinated Mn²⁺ crystals. - *The Journal of Chemical Physics*. 47-9: 3627-3633.
- Le Loup, P.H., Lacassin, R., Tapponier, P., Schärer, U., Zhong, D., Liu, X., Zhang, L., Ji, S., Trinh, P.T.,(1995): The Ailao Shan - Red River Shear Zone (Yunan, China), Tertiary Transform Boundary of Indochina. - *Tectonophysics*. 251: 3-84.

- Lehmann, G., Harder, H., (1970): Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum. *The American Mineralogist*. 55: 98-105.
- Marfunin, A.S., (1995): *Advanced Mineralogy - Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments*. Springer - Verlag
- Mattson, S.M., Rossman, G.R., (1987): Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals. - *Physics and Chemistry of Minerals*. 14: 94-99.
- Mattson, S.M., Rossman, G.R., (1988): Fe²⁺-Ti⁴⁺ charge transfer in stoichiometric Fe²⁺, Ti⁴⁺- Minerals. - *Physics and Chemistry of Minerals*. 16: 78-82.
- McCauley, J.W., Gibbs, G.V., (1972): Redetermination of the chromium position in ruby. - *Z. Krist.*135: 453-455.
- McClure, D.S., (1962): Optical spectra of transition-metal ions in corundum. -*The Journal of Chemical Physics*. 36-10: 2757-2779.
- McClure, D.S., (1963): Comparison of Crystal fields and optical spectra of Cr₂O₃ and ruby. - *The Journal of Chemical Physics*. 38-9: 2289-2294.
- Melcher, G., (1902): Über einige kristallographisch Constanten des Korund. - *Z. Krist. Mineral*. 35: 561-581.
- Microcal, (1995): *Origin*. - Microcal Software, Inc.
- Molis, S.E., Clarke, D.R., (1990): Measurement of stresses using fluorescence in an optical microprobe: Stresses around indentations in a chromium- doped sapphire. - *Journal of the American Ceramic Society*. 73 -11: 3189-3194.
- Moon, A.R., Phillips, M.,(1994): Defect clustering and color in Fe, Ti: α-Al₂O₃. - *Journal of the American Ceramic Society*. 72-2: 356-367.
- Moon, A.R., Phillips, M.,(1994): Defect clustering and color in Fe, Ti: α-Al₂O₃. - *Journal American Ceramic Society*. 72-2: 356-367.
- Moon, R.A., Phililip, M.R., (1984): *The Physics of Asterism in Sapphire*. - Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 64: 329-334.
- Morse, S.A., (1980): *Basalts and Phase Diagrams: An Introduction to the Quantitative Use of Phase Diagrams in Igneous Petrology*. - Springer-Verlag, Berlin.
- Moss, S.C., Newnham, R.E.,(1964): The chromium position in ruby. - *Z. Krist.* 120: 359-363.

- Muhlmeister, S., Fritsch, E., Shigley, J.E., Devouard, B., Laurs, B.M., (1998): Separating natural and synthetic rubies on the basis of trace-element chemistry. - *Gems & Gemology*. 34-2: 80-101.
- Nasdala, L., Banerjee, A., Häger, T., Hofmeister, W., (2001): Laser Raman Micro-Spectroscopy in Mineralogical Research. *The American Microscopy and Analysis*. 3, 7-9.
- Nassau, K., (1981): Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. - *Gems & Gemology*. 17-3: 121-131.
- Nassau, K., (1983): *The Physics and Chemistry of Color*. - John Wiley & Sons, Inc.
- Nassau, K., (1994): *Gemstone Enhancement*. - Butterworths.
- Nelson, D.F., Sturge, M.D., (1965): Relation between Absorption and Emission in the Region of the R lines of Ruby.- *Physical Review*. 137-4A: A1117-A1130.
- Okrusch, M., Bunch, T.E., Bank, H., (1976): Paragenesis and Petrogenesis of Corundum-Bearing Marble at Hunza (Kashmir). - *Mineralium Deposita*. 11: 278-297.-
- Osipowicz, T., Tay, T.S., Orlic, I., Tang, S.M., Watt, F., (1995): Nuclear microscopy of rubies : trace element and inclusions. - *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B*. 104: 590-594.
- von Platen, H., (1987): Zur Genese von Korund in metamorphen Bauxiten und Tonen. - *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 37-3: 129-137.
- von Platen, H., Hofmeister, W., (1993): Eruptivgesteine des Saar-Nahe-Beckens, SW-Deutschland. - *Chemie der Erde*. 53: 93-132.
- Poole, C.P., (1964): The optical spectra and colour of chromium containing solids. - *J. Phys. Chem. Solids*. 25: 1169-1182.
- Porto, S.P.S., Krishnan, R.S., (1967): Raman effect of corundum. - *The Journal of Chemical Physics*. 47-3: 1009-1012.
- Powell, R.C., Dibartolo, B., Birang, B., Naiman, C.S., (1967): Fluorescence studies of energy transfer between single and pair. - *Physical Review*. 155-2: 296-308.
- Pryce, M.H.L., Runciman, W.A., (1958): The Absorption spectrum of vanadium in corundum. - *Discussions Faraday Soc.* 26: 34.
- Recker, K., (1973): Zur künstlichen Herstellung von Schmucksteinen. - *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 22-4: 145-178.

- Ronald, T., Robert, J.M., Bert, J.K., (1992): Confocal Raman Microspectroscopy: Theory and application to thin polymer samples. - Applied Spectroscopy. 46-1: 60-68.
- Rothamel, U., Heber, J., Grill, W., (1983): Vibronic sidebands in ruby. - Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter. 50 : 297-304.
- Sanchez, J.L., Osipowicz, T., Tang, S.M., Tay, T.S., Win, T.T., (1997): Micro - PIXE analysis of trace element concentrations of natural rubies from different locations in Myanmar. - Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B. 130: 682-686.
- Sasaki, E., (1980): Treatment of Sapphires. - Z. Dt. Gemmol. Ges. 29-2: 66.
- Schawlow, A.L., Wood, D.L., Clogston, A.M., (1960): Electronic spectra of exchange-coupled ion pairs in crystals. - Physical Review Letters. 3-6: 271-273.
- Schläfer, L., Gliemann, G., (1980): Einführung in die Ligandenfeldtheorie. – Wiesbaden.
- Schmetzer, K., (1982): Absorptionsspektroskopie und Farbe von V^{3+} -haltigen natürlichen Oxiden und Silikaten - ein Beitrag zur Kristallchemie des Vanadiums. - N. Jb. Miner. Abh. 144: 73-106.
- Schmetzer, K., (1985): Distinction of natural and synthetic rubies by ultraviolet absorption spectroscopy - possibilities and limitations of the method. - Z. Dt. Gemmol. 3-4: 101-129.
- Schmetzer, K., (1986): Natürliche und synthetische Rubine: Eigenschaften und Bestimmung. - Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Schmetzer, K., (1986): Production Techniques of Commercially Available Gem Rubies. The Australian Gemmologist.16: 95-100.
- Schmetzer, K., (1987): Production Techniques of Commercially Available Knischka Synthetic Rubies. The Australian Gemmologist. 17: 192-194.
- Schmetzer, K., Bank, H., (1980): Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti- containing corundums. - N. Jb. Miner. Abh. 139: 216-225.
- Schmetzer, K., Schnupp, F. J., (1994): Fluxinduced fingerprint patterns in synthetic ruby: An update. - Gems & Gemology. 30-1: 33-38.

- Schrader, H.W., Henn, U., (1986): On the problems of using the Gallium content as a means of distinction between natural and synthetic gemstones. – *Journal of Gemmology*, 30-1:108-113.
- Schwieger, R., (1990): Diagnostic features and heat treatment of Kashmir sapphires. - *Gems & Gemology*. 26: 267-280.
- Schuiling, R.D., (1957): A geo-experimental phase-diagram of Al_2SiO_5 (sillimanite, kyanite, andalusite). - *Koninkl. Nederlandse Akad. Wetensch. Proc. Series B*. 60: 220-226.
- Smid, J., Kristek, J., (1973): Der vertikale Lichtofen – eine neue Apparatur zur Erforschung der Schmucksteinsynthese. – *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 22: 111-122.
- Sugano, S., Tsujikawa, I., (1958): Absorption Spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 , Part A. Experimental Studies of the Zeeman Effect and Other Properties of the Line Spectra. - *Journal of the Physical Society of Japan*. 13-8: 899-910.
- Sutherland, F. L., Coenraads, R. R., (1996): An unusual ruby – sapphire – saphirine - spinel assemblage from the Tertiary Barrington volcanic province, New South Wales, Australia. - *Mineralogical Magazine*. 60: 623-638.
- Tang, S.M., Tang, S.H., Retty, Tay, T. S., A.T., (1989): Analysis of Burmese and Thai rubies by PIXE. - *Applied Spectroscopy*. 42-1: 44-48.
- Tang, S.M., Tang, S.H., Mok, A.T. Retty, A.T., Tay, T. S., (1988): A study of natural and synthetic rubies by PIXE. - *Applied Spectroscopy*. 43-2: 219-223.
- Taran, M.N., Langer, K., Platonov, A.N., Indutny, V.V., (1994): Optical Absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77-797 K. - *Physics and Chemistry of Minerals*. 21: 360-372.
- Thosar, B.V., (1941): The polarization of luminescence of ruby. - *Physical Review*.
- Tippins, H.H., (1970): Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum. - *Physical Review B*. 1-1: 126-135.
- Tran, D.L., Nguyen, X.B., (1986): Geological Map of Vietnam. Hanoi.
- Tretyakova, L.I., Reshetnyak, N.B., Tretyakova, Yu, V., (1997): A combined spectroscopic method for non-destructive gem identification. – *J. Gemm.* 25-8: 532-539.

- Trinh, P.T., Leloup, P. H., Lacassin, R., Arnaud, N., (1998): Formation of Ruby in the Red River Metamorphic Zone. - Proceedings of the NCST of Vietnam. Vol. 10, No1., 143-148.
- Weigel, O., (1923): Über die farbenänderung von Korund und Spinell mit der Temperatur. - Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläotologie. 8: 274-309.
- Weldon, R., (1991): Why the Vienam reds are giving us the blues. – Jewelers' Circular-Keystone. 162-5:46-48.
- Wilke, K.T., (1963): Methoden der Kristallzüchtung. - Verlag Harri Deutsch. Frankfurt/Main und Zürich
- Wyckoff, R.W.G., (1964): Crystal Structures. - Interscience publishers.1-4.
- Yu, K.N., (1994): Indentification of rubies by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. - Applied Spectroscopy. 48-5: 641-643.

10. Anhang

10.1 Chemische Analysen von vietnamesischen und synthetischen Rubinen

Luc Yen 3 2	99,777	0,017	0,000	0,000	0,007	0,000	0,173	0,007	0,000	0,006	0,012	100,000
Luc Yen 3 3	99,816	0,019	0,000	0,017	0,000	0,000	0,128	0,008	0,000	0,006	0,006	100,000
Luc Yen 3 4	99,783	0,020	0,000	0,000	0,000	0,027	0,149	0,007	0,004	0,005	0,006	100,000
Luc Yen 3 5	99,870	0,020	0,000	0,000	0,011	0,018	0,066	0,000	0,004	0,000	0,000	100,000
Luc Yen 3 ges	99,804	0,019	0,000	0,006	0,007	0,004	0,135	0,006	0,002	0,004	0,006	100,000
Luc Yen 4 1	99,793	0,017	0,000	0,013	0,000	0,000	0,150	0,000	0,005	0,015	0,007	100,000
Luc Yen 4 2	99,793	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,157	0,000	0,007	0,023	0,000	100,000
Luc Yen 4 3	99,764	0,017	0,000	0,022	0,000	0,010	0,157	0,008	0,000	0,015	0,008	100,000
Luc Yen 4 4	99,782	0,017	0,000	0,000	0,000	0,015	0,165	0,007	0,005	0,010	0,000	100,000
Luc Yen 4 5	99,667	0,019	0,000	0,056	0,018	0,029	0,165	0,008	0,009	0,018	0,011	100,000
Luc Yen 4 ges	99,760	0,018	0,000	0,018	0,004	0,011	0,159	0,005	0,005	0,016	0,005	100,000
Luc Yen 5 1	99,727	0,017	0,000	0,013	0,000	0,011	0,215	0,011	0,000	0,006	0,000	100,000
Luc Yen 5 2	99,660	0,024	0,000	0,030	0,000	0,000	0,267	0,007	0,000	0,006	0,007	100,000
Luc Yen 5 3	99,636	0,030	0,025	0,035	0,007	0,000	0,253	0,000	0,006	0,007	0,000	100,000
Luc Yen 5 4	99,703	0,020	0,000	0,020	0,016	0,009	0,216	0,000	0,000	0,010	0,006	100,000
Luc Yen 5 5	99,753	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,206	0,000	0,005	0,008	0,005	100,000
Luc Yen 5 ges	99,696	0,023	0,005	0,020	0,005	0,004	0,231	0,004	0,002	0,007	0,004	100,000
luc11	99,789	0,000	0,025	0,013	0,000	0,015	0,126	0,013	0,008	0,011	0,000	100,000
luc12	99,682	0,017	0,000	0,028	0,000	0,046	0,213	0,000	0,000	0,013	0,000	100,000
luc13	99,750	0,000	0,025	0,026	0,000	0,012	0,169	0,007	0,000	0,011	0,000	100,000
luc14	99,678	0,017	0,000	0,022	0,000	0,000	0,256	0,013	0,005	0,009	0,000	100,000
luc15	99,700	0,020	0,000	0,028	0,000	0,008	0,212	0,016	0,007	0,008	0,000	100,000
luc1ges	99,720	0,011	0,010	0,023	0,000	0,016	0,195	0,010	0,004	0,011	0,000	100,000

luc32	99,806	0,017	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,127	0,010	0,008	0,010	0,008	0,008	100,000
luc33	99,762	0,017	0,000	0,054	0,000	0,000	0,000	0,000	0,134	0,010	0,000	0,016	0,000	0,006	100,000
luc34	99,733	0,017	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,187	0,013	0,005	0,011	0,005	0,011	100,000
luc35	99,795	0,032	0,000	0,019	0,007	0,000	0,000	0,000	0,124	0,007	0,005	0,011	0,005	0,000	100,000
luc3ges	99,776	0,021	0,000	0,025	0,001	0,000	0,000	0,002	0,143	0,009	0,005	0,011	0,005	0,007	100,000
luc41	99,447	0,017	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,468	0,031	0,000	0,011	0,000	0,009	100,000
luc42	99,348	0,017	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,544	0,042	0,000	0,009	0,000	0,014	100,000
luc43	99,376	0,017	0,025	0,037	0,000	0,000	0,000	0,014	0,460	0,047	0,012	0,012	0,012	0,000	100,000
luc44	99,271	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,632	0,048	0,009	0,010	0,009	0,005	100,000
luc45	99,463	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,479	0,029	0,000	0,006	0,000	0,011	100,000
luc4ges	99,381	0,010	0,005	0,023	0,000	0,000	0,000	0,003	0,517	0,039	0,004	0,010	0,004	0,008	100,000
luc51	99,474	0,000	0,000	0,130	0,000	0,000	0,000	0,036	0,281	0,038	0,006	0,027	0,006	0,008	100,000
luc52	99,445	0,017	0,025	0,149	0,000	0,000	0,000	0,000	0,289	0,029	0,005	0,032	0,005	0,008	100,000
luc53	99,455	0,019	0,000	0,141	0,000	0,000	0,000	0,000	0,313	0,025	0,005	0,034	0,005	0,008	100,000
luc54	99,467	0,019	0,025	0,125	0,000	0,000	0,000	0,000	0,301	0,018	0,013	0,033	0,013	0,000	100,000
luc55	99,436	0,017	0,000	0,137	0,000	0,000	0,000	0,039	0,316	0,021	0,000	0,033	0,000	0,000	100,000
luc5ges	99,455	0,014	0,010	0,136	0,000	0,000	0,000	0,015	0,300	0,026	0,006	0,032	0,006	0,005	100,000
luc61	99,621	0,000	0,000	0,032	0,000	0,000	0,013	0,037	0,270	0,016	0,000	0,012	0,000	0,000	100,000
luc62	99,668	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,015	0,277	0,011	0,009	0,007	0,009	0,000	100,000
luc63	99,682	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,272	0,012	0,000	0,010	0,000	0,000	100,000
luc64	99,636	0,017	0,000	0,041	0,000	0,000	0,018	0,000	0,252	0,022	0,000	0,014	0,000	0,000	100,000
luc65	99,636	0,017	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000	0,028	0,246	0,010	0,012	0,011	0,012	0,000	100,000
luc6ges	99,649	0,010	0,000	0,025	0,000	0,000	0,006	0,018	0,263	0,014	0,004	0,011	0,004	0,000	100,000

luc84	99,698	0,031	0,025	0,021	0,000	0,020	0,000	0,163	0,000	0,007	0,036	0,000	100,000
luc85	99,802	0,022	0,000	0,026	0,000	0,000	0,022	0,078	0,007	0,000	0,035	0,008	100,000
luc8ges	99,746	0,023	0,014	0,027	0,000	0,004	0,011	0,127	0,004	0,004	0,036	0,004	100,000
luc91	99,851	0,017	0,000	0,011	0,000	0,000	0,013	0,095	0,000	0,004	0,009	0,000	100,000
luc92	99,847	0,025	0,000	0,013	0,007	0,000	0,010	0,085	0,000	0,000	0,008	0,006	100,000
luc93	99,873	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,081	0,012	0,000	0,009	0,000	100,000
luc94	99,878	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,092	0,000	0,005	0,008	0,006	100,000
luc95	99,856	0,017	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,087	0,005	0,010	0,008	0,000	100,000
luc9ges	99,861	0,015	0,000	0,011	0,001	0,000	0,006	0,088	0,004	0,004	0,008	0,002	100,000
luc101	99,004	0,000	0,000	0,022	0,000	0,000	0,027	0,906	0,008	0,005	0,021	0,008	100,000
luc102	98,990	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,013	0,937	0,015	0,000	0,021	0,000	100,000
luc103	99,114	0,017	0,000	0,041	0,000	0,000	0,008	0,777	0,005	0,005	0,026	0,007	100,000
luc104	99,311	0,000	0,000	0,000	0,007	0,018	0,000	0,619	0,012	0,005	0,022	0,006	100,000
luc105	98,889	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,057	0,000	0,007	0,023	0,008	100,000
luc10ges	99,062	0,007	0,000	0,017	0,001	0,004	0,009	0,859	0,008	0,004	0,023	0,006	100,000
luc111	99,626	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,210	0,017	0,010	0,098	0,009	100,000
luc112	99,628	0,000	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,216	0,020	0,009	0,097	0,005	100,000
luc113	99,620	0,022	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,218	0,021	0,009	0,089	0,000	100,000
luc114	99,611	0,017	0,000	0,019	0,000	0,000	0,019	0,195	0,017	0,011	0,095	0,016	100,000
luc115	99,615	0,017	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,223	0,023	0,007	0,098	0,000	100,000
luc11ges	99,620	0,011	0,000	0,022	0,000	0,000	0,004	0,212	0,020	0,009	0,095	0,006	100,000
luc122	99,827	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,142	0,011	0,005	0,007	0,007	100,000
luc123	99,788	0,017	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,159	0,006	0,005	0,007	0,006	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Lucyen124	99,738	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,240	0,009	0,000	0,007	0,006	100,000
luc125	99,788	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,166	0,007	0,005	0,011	0,005	100,000
luc131	99,575	0,017	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,374	0,007	0,005	0,011	0,000	100,000
luc132	99,366	0,017	0,025	0,040	0,000	0,000	0,032	0,513	0,000	0,000	0,006	0,000	100,000
luc133	99,137	0,029	0,025	0,077	0,000	0,000	0,000	0,718	0,005	0,000	0,008	0,000	100,000
luc134	99,211	0,017	0,025	0,042	0,000	0,000	0,000	0,679	0,007	0,005	0,013	0,000	100,000
luc135	99,455	0,017	0,025	0,045	0,000	0,000	0,000	0,438	0,007	0,000	0,012	0,000	100,000
luc13ges	99,349	0,019	0,020	0,043	0,000	0,000	0,006	0,545	0,005	0,002	0,010	0,000	100,000
luc141	99,658	0,019	0,000	0,032	0,000	0,000	0,000	0,235	0,012	0,009	0,030	0,005	100,000
luc142	99,683	0,017	0,000	0,039	0,000	0,000	0,010	0,218	0,000	0,004	0,029	0,000	100,000
luc143	99,647	0,029	0,000	0,040	0,007	0,000	0,015	0,209	0,009	0,007	0,027	0,011	100,000
luc144	99,641	0,025	0,000	0,039	0,000	0,018	0,000	0,215	0,016	0,007	0,031	0,006	100,000
luc145	99,642	0,024	0,000	0,043	0,000	0,000	0,010	0,227	0,017	0,008	0,030	0,000	100,000
luc14ges	99,654	0,023	0,000	0,039	0,001	0,004	0,007	0,221	0,011	0,007	0,029	0,005	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
QC(Nghean) A A 1	99,906	0,022	0,000	0,013	0,012	0,018	0,000	0,022	0,000	0,000	0,007	0,000	100,000
Quy Chau A A 2	99,537	0,017	0,038	0,118	0,006	0,000	0,015	0,250	0,000	0,000	0,008	0,011	100,000
Quy Chau A A 3	99,520	0,027	0,028	0,103	0,021	0,000	0,012	0,271	0,007	0,000	0,006	0,006	100,000
Quy Chau A A 4	99,517	0,020	0,025	0,120	0,013	0,000	0,010	0,273	0,006	0,000	0,009	0,006	100,000
Quy Chau A A 5	99,739	0,024	0,025	0,025	0,000	0,000	0,000	0,154	0,011	0,008	0,006	0,008	100,000
Quy Chau A A ges	99,644	0,022	0,023	0,076	0,010	0,004	0,007	0,194	0,005	0,002	0,007	0,006	100,000
Quy Chau A B 1	99,720	0,020	0,023	0,028	0,000	0,018	0,020	0,148	0,000	0,008	0,006	0,010	100,000
Quy Chau A B 2	99,439	0,022	0,030	0,131	0,008	0,000	0,016	0,300	0,030	0,007	0,011	0,005	100,000
Quy Chau A B 3	99,434	0,020	0,033	0,116	0,010	0,000	0,000	0,331	0,036	0,007	0,008	0,006	100,000
Quy Chau A B 4	99,444	0,025	0,035	0,058	0,016	0,000	0,000	0,361	0,042	0,005	0,012	0,000	100,000
Quy Chau A B 5	99,466	0,020	0,033	0,129	0,000	0,000	0,018	0,283	0,030	0,000	0,014	0,006	100,000
Quy Chau A B ges	99,501	0,022	0,031	0,092	0,007	0,004	0,011	0,285	0,028	0,005	0,010	0,005	100,000
Quy Chau A 2	99,569	0,017	0,036	0,055	0,011	0,000	0,000	0,262	0,027	0,009	0,013	0,000	100,000
Quy Chau A 3	99,597	0,027	0,028	0,032	0,000	0,000	0,000	0,263	0,027	0,013	0,006	0,006	100,000
Quy Chau A 4	99,568	0,020	0,028	0,024	0,000	0,018	0,000	0,289	0,023	0,009	0,013	0,006	100,000
Quy Chau A 5	99,628	0,017	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,297	0,017	0,009	0,016	0,000	100,000
Quy Chau A ges	99,591	0,020	0,023	0,032	0,003	0,005	0,000	0,278	0,024	0,010	0,012	0,003	100,000
Quy Chau B 1	99,784	0,022	0,000	0,038	0,010	0,000	0,000	0,123	0,000	0,000	0,016	0,006	100,000
Quy Chau B 3	99,761	0,019	0,000	0,042	0,018	0,000	0,019	0,126	0,000	0,000	0,015	0,000	100,000
Quy Chau B 4	99,794	0,017	0,000	0,034	0,000	0,000	0,010	0,127	0,000	0,000	0,011	0,006	100,000
Quy Chau B 5	99,772	0,020	0,000	0,051	0,000	0,000	0,000	0,141	0,000	0,000	0,017	0,000	100,000
Quy Chau B ges	99,778	0,020	0,000	0,041	0,007	0,000	0,007	0,129	0,000	0,000	0,015	0,003	100,000
Quy Chau C 1	99,709	0,020	0,000	0,015	0,013	0,000	0,000	0,221	0,000	0,005	0,016	0,000	100,000
Quy Chau C 2	99,722	0,019	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,218	0,007	0,000	0,011	0,000	100,000
Quy Chau C 3	99,743	0,017	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,208	0,000	0,000	0,013	0,007	100,000
Quy Chau C 4	99,759	0,017	0,000	0,022	0,007	0,000	0,000	0,168	0,010	0,000	0,011	0,006	100,000
Quy Chau C 5	99,706	0,022	0,000	0,027	0,000	0,000	0,000	0,218	0,000	0,005	0,016	0,006	100,000
Quy Chau C ges	99,728	0,019	0,000	0,020	0,004	0,000	0,000	0,207	0,003	0,002	0,013	0,004	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
QC(Nghean)D 1	99,721	0,022	0,000	0,013	0,011	0,000	0,000	0,190	0,007	0,004	0,025	0,008	100,000
Quy Chau D 2	99,692	0,025	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,215	0,007	0,007	0,032	0,009	100,000
Quy Chau D 3	99,728	0,024	0,000	0,013	0,000	0,018	0,000	0,166	0,013	0,008	0,025	0,006	100,000
Quy Chau D 4	99,725	0,027	0,000	0,043	0,010	0,000	0,008	0,143	0,005	0,000	0,032	0,006	100,000
Quy Chau D 5	99,833	0,017	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,097	0,000	0,005	0,031	0,004	100,000
Quy Chau D ges	99,740	0,023	0,000	0,019	0,004	0,004	0,002	0,162	0,006	0,005	0,029	0,007	100,000
Quy Chau E 1	99,485	0,017	0,000	0,029	0,000	0,000	0,027	0,405	0,012	0,000	0,024	0,000	100,000
Quy Chau E 2	99,553	0,019	0,000	0,050	0,007	0,000	0,000	0,329	0,009	0,000	0,027	0,006	100,000
Quy Chau E 3	99,520	0,017	0,000	0,053	0,027	0,000	0,000	0,334	0,014	0,005	0,031	0,000	100,000
Quy Chau E 4	99,644	0,025	0,000	0,015	0,010	0,018	0,000	0,241	0,006	0,000	0,027	0,012	100,000
Quy Chau E 5	99,662	0,024	0,000	0,013	0,000	0,013	0,010	0,234	0,010	0,005	0,027	0,005	100,000
Quy Chau E ges	99,573	0,020	0,000	0,032	0,009	0,006	0,007	0,309	0,010	0,002	0,027	0,005	100,000
Quy Chau F 1	99,580	0,024	0,000	0,034	0,007	0,000	0,000	0,326	0,000	0,008	0,013	0,009	100,000
Quy Chau F 2	99,623	0,024	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,298	0,012	0,000	0,010	0,006	100,000
Quy Chau F 3	99,569	0,025	0,000	0,048	0,007	0,000	0,016	0,306	0,009	0,006	0,007	0,006	100,000
Quy Chau F 4	99,565	0,022	0,000	0,029	0,018	0,000	0,009	0,318	0,018	0,013	0,008	0,000	100,000
Quy Chau F 5	99,382	0,019	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,543	0,014	0,000	0,000	0,000	100,000
Quy Chau F ges	99,544	0,023	0,000	0,036	0,006	0,000	0,005	0,358	0,011	0,005	0,008	0,004	100,000
Quy11	99,634	0,017	0,023	0,040	0,000	0,000	0,009	0,234	0,024	0,000	0,019	0,000	100,000
Quy12	99,629	0,017	0,033	0,049	0,000	0,000	0,010	0,199	0,028	0,000	0,026	0,008	100,000
Quy13	99,667	0,000	0,038	0,057	0,000	0,000	0,000	0,178	0,018	0,009	0,025	0,009	100,000
Quy14	99,674	0,017	0,041	0,050	0,000	0,000	0,000	0,171	0,013	0,008	0,026	0,000	100,000
Quy15	99,641	0,017	0,038	0,052	0,000	0,000	0,012	0,176	0,024	0,004	0,023	0,013	100,000
Quy1ges	99,649	0,014	0,035	0,049	0,000	0,000	0,006	0,192	0,021	0,004	0,024	0,006	100,000
Quy21	99,685	0,017	0,000	0,137	0,000	0,000	0,010	0,134	0,000	0,007	0,010	0,000	100,000
Quy22	99,777	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,200	0,007	0,000	0,010	0,007	100,000
Quy23	99,740	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,238	0,006	0,000	0,006	0,010	100,000
Quy24	99,760	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,223	0,000	0,000	0,008	0,009	100,000
Quy25	99,629	0,017	0,000	0,184	0,000	0,000	0,000	0,156	0,007	0,000	0,006	0,000	100,000
Quy2ges	99,718	0,007	0,000	0,064	0,000	0,000	0,002	0,190	0,004	0,001	0,008	0,005	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
QC(Nghean)31	99,430	0,017	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,497	0,022	0,009	0,011	0,000	100,000
Quy32	99,313	0,021	0,031	0,027	0,000	0,000	0,000	0,565	0,023	0,004	0,007	0,009	100,000
Quy33	99,226	0,021	0,000	0,017	0,000	0,019	0,043	0,627	0,016	0,008	0,012	0,013	100,000
Quy34	99,365	0,017	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,564	0,022	0,000	0,014	0,000	100,000
Quy35	99,327	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,642	0,009	0,012	0,010	0,000	100,000
Quy3ges	99,332	0,015	0,006	0,015	0,000	0,004	0,009	0,579	0,018	0,007	0,011	0,004	100,000
Quy41	99,515	0,017	0,026	0,018	0,000	0,000	0,000	0,364	0,023	0,015	0,015	0,007	100,000
Quy42	99,526	0,000	0,026	0,022	0,000	0,000	0,000	0,371	0,027	0,015	0,013	0,000	100,000
Quy43	99,492	0,017	0,026	0,027	0,000	0,000	0,015	0,369	0,025	0,008	0,014	0,007	100,000
Quy44	99,535	0,017	0,000	0,025	0,008	0,000	0,014	0,343	0,026	0,013	0,014	0,007	100,000
Quy45	99,486	0,000	0,026	0,018	0,000	0,000	0,026	0,390	0,030	0,015	0,010	0,000	100,000
Quy4ges	99,511	0,010	0,021	0,022	0,002	0,000	0,011	0,367	0,026	0,013	0,013	0,004	100,000
Quy51	99,541	0,017	0,026	0,019	0,007	0,000	0,020	0,312	0,031	0,010	0,009	0,007	100,000
Quy52	99,543	0,017	0,026	0,023	0,007	0,000	0,012	0,321	0,027	0,007	0,008	0,008	100,000
Quy53	99,602	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,327	0,028	0,000	0,015	0,012	100,000
Quy54	99,531	0,017	0,026	0,031	0,000	0,000	0,021	0,337	0,018	0,009	0,011	0,000	100,000
Quy54	99,531	0,017	0,026	0,031	0,000	0,000	0,021	0,337	0,018	0,009	0,011	0,000	100,000
Quy5ges	99,550	0,014	0,020	0,024	0,003	0,000	0,015	0,327	0,024	0,007	0,011	0,005	100,000
Quy61	99,538	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,441	0,007	0,000	0,000	0,005	100,000
Quy62	99,377	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,566	0,007	0,006	0,012	0,006	100,000
Quy63	99,306	0,019	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,619	0,018	0,008	0,012	0,006	100,000
Quy64	99,340	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,634	0,000	0,000	0,008	0,000	100,000
Quy65	99,292	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,672	0,009	0,004	0,006	0,000	100,000
Quy6ges	99,370	0,014	0,000	0,003	0,000	0,000	0,004	0,586	0,008	0,004	0,008	0,003	100,000
Quy71	99,839	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,000	0,004	0,015	0,013	100,000
Quy72	99,859	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113	0,000	0,000	0,019	0,010	100,000
Quy73	99,852	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,111	0,000	0,000	0,020	0,000	100,000
Quy74	99,891	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,070	0,006	0,008	0,008	0,000	100,000
Quy75	99,871	0,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,030	0,029	0,006	0,005	0,015	0,000	100,000
Quy7ges	99,862	0,007	0,000	0,012	0,000	0,000	0,006	0,087	0,002	0,003	0,015	0,005	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
QC(Nghean)81	99,761	0,000	0,000	0,084	0,006	0,000	0,000	0,107	0,018	0,011	0,012	0,000	100,000
Quy82	99,679	0,000	0,000	0,139	0,000	0,000	0,010	0,134	0,008	0,010	0,014	0,006	100,000
Quy83	99,670	0,000	0,000	0,143	0,000	0,000	0,000	0,152	0,012	0,007	0,010	0,006	100,000
Quy84	99,613	0,017	0,000	0,139	0,007	0,000	0,027	0,159	0,011	0,009	0,017	0,000	100,000
Quy85	99,613	0,000	0,000	0,142	0,000	0,000	0,038	0,150	0,020	0,012	0,013	0,012	100,000
Quy8ges	99,667	0,003	0,000	0,130	0,003	0,000	0,015	0,140	0,014	0,010	0,013	0,005	100,000
Quybl81	99,431	0,000	0,025	0,144	0,000	0,000	0,000	0,337	0,041	0,004	0,017	0,000	100,000
Quybl82	99,420	0,000	0,023	0,184	0,000	0,000	0,000	0,306	0,035	0,005	0,013	0,015	100,000
Quybl83	99,439	0,000	0,025	0,181	0,000	0,000	0,000	0,301	0,032	0,007	0,014	0,000	100,000
Quybl84	99,409	0,000	0,023	0,176	0,000	0,000	0,000	0,319	0,037	0,015	0,012	0,010	100,000
Quybl85	99,389	0,017	0,025	0,180	0,007	0,000	0,010	0,315	0,027	0,009	0,015	0,005	100,000
Quybl8ges	99,418	0,003	0,024	0,173	0,001	0,000	0,002	0,316	0,034	0,008	0,014	0,006	100,000
Quy91	99,777	0,024	0,000	0,049	0,000	0,000	0,032	0,073	0,007	0,000	0,037	0,000	100,000
Quy92	99,783	0,021	0,000	0,030	0,000	0,000	0,010	0,095	0,007	0,007	0,041	0,007	100,000
Quy93	99,797	0,024	0,000	0,032	0,000	0,000	0,000	0,097	0,008	0,000	0,042	0,000	100,000
Quy94	99,811	0,036	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,086	0,010	0,000	0,037	0,008	100,000
Quy9ges	99,717	0,022	0,005	0,059	0,000	0,000	0,009	0,134	0,013	0,003	0,034	0,004	100,000
Quy95	99,916	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	0,008	0,006	0,028	0,000	100,000
Quy101	99,864	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,091	0,000	0,006	0,010	0,006	100,000
Quy102	99,863	0,017	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,095	0,000	0,000	0,012	0,005	100,000
Quy103	99,833	0,019	0,000	0,042	0,000	0,000	0,018	0,068	0,007	0,005	0,008	0,000	100,000
Quy104	99,813	0,017	0,000	0,075	0,000	0,000	0,000	0,074	0,007	0,000	0,014	0,000	100,000
Quy105	99,860	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,093	0,006	0,004	0,011	0,006	100,000
Quy10ges	99,847	0,015	0,000	0,027	0,001	0,000	0,004	0,084	0,004	0,003	0,011	0,003	100,000
Quytn101	99,819	0,000	0,000	0,092	0,000	0,000	0,000	0,068	0,007	0,004	0,010	0,000	100,000
Quytn102	99,815	0,000	0,000	0,099	0,000	0,000	0,000	0,071	0,000	0,000	0,006	0,008	100,000
Quytn103	99,763	0,017	0,000	0,090	0,000	0,000	0,000	0,108	0,000	0,000	0,014	0,008	100,000
Quytn104	99,814	0,000	0,000	0,082	0,000	0,000	0,000	0,070	0,010	0,005	0,012	0,007	100,000
Quytn105	99,825	0,000	0,000	0,077	0,000	0,000	0,020	0,064	0,000	0,000	0,014	0,000	100,000
Quytn10ges	99,807	0,003	0,000	0,088	0,000	0,000	0,004	0,076	0,003	0,002	0,011	0,005	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Yenbai11	99,654	0,053	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,216	0,034	0,005	0,008	0,007	100,000
Yenbai12	99,656	0,021	0,026	0,024	0,000	0,000	0,013	0,211	0,034	0,000	0,009	0,007	100,000
Yenbai13	99,644	0,033	0,026	0,030	0,000	0,000	0,000	0,218	0,032	0,000	0,006	0,012	100,000
Yenbai14	99,653	0,021	0,000	0,028	0,006	0,018	0,000	0,221	0,037	0,007	0,008	0,000	100,000
Yenbai15	99,666	0,017	0,026	0,032	0,000	0,000	0,000	0,213	0,039	0,000	0,006	0,000	100,000
Yenbai1ges	99,655	0,029	0,020	0,023	0,001	0,004	0,003	0,216	0,035	0,003	0,008	0,005	100,000
Yenbai21	99,644	0,017	0,023	0,026	0,000	0,000	0,010	0,227	0,037	0,000	0,011	0,005	100,000
Yenbai22	99,642	0,029	0,023	0,032	0,000	0,000	0,000	0,219	0,041	0,004	0,009	0,000	100,000
Yenbai23	99,647	0,017	0,026	0,030	0,000	0,000	0,000	0,226	0,032	0,004	0,013	0,007	100,000
Yenbai24	99,624	0,017	0,023	0,031	0,000	0,000	0,019	0,218	0,047	0,007	0,007	0,007	100,000
Yenbai25	99,677	0,017	0,023	0,019	0,000	0,000	0,000	0,221	0,033	0,000	0,010	0,000	100,000
Yenbai2ges	99,647	0,020	0,024	0,028	0,000	0,000	0,006	0,222	0,038	0,003	0,010	0,004	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Chatham71 1	99,265	0,019	0,000	0,013	0,007	0,000	0,011	0,662	0,006	0,000	0,008	0,009	100,000
71 2	99,259	0,024	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,685	0,000	0,000	0,013	0,006	100,000
71 3	99,275	0,025	0,000	0,013	0,016	0,000	0,000	0,649	0,000	0,005	0,008	0,008	100,000
71 4	99,286	0,020	0,000	0,013	0,027	0,000	0,000	0,623	0,000	0,009	0,012	0,010	100,000
71 5	99,251	0,019	0,000	0,012	0,000	0,000	0,008	0,690	0,000	0,000	0,012	0,009	100,000
Chatham 71 ges	99,267	0,021	0,000	0,013	0,010	0,000	0,004	0,662	0,001	0,003	0,011	0,009	100,000
72 1	99,484	0,020	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,462	0,006	0,008	0,006	0,006	100,000
72 2	99,502	0,030	0,000	0,013	0,007	0,000	0,008	0,423	0,007	0,009	0,000	0,000	100,000
72 3	99,532	0,017	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,411	0,009	0,000	0,006	0,005	100,000
72 4	99,536	0,017	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,421	0,007	0,000	0,006	0,000	100,000
72 5	99,435	0,017	0,000	0,000	0,000	0,018	0,000	0,517	0,009	0,005	0,000	0,000	100,000
Chatham 72 ges	99,498	0,020	0,000	0,005	0,007	0,004	0,002	0,447	0,007	0,004	0,004	0,002	100,000
510 A 1	99,423	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,534	0,007	0,000	0,004	0,005	100,000
510 A 2	99,441	0,022	0,000	0,013	0,000	0,000	0,013	0,501	0,000	0,000	0,006	0,005	100,000
510 A 3	99,444	0,020	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,505	0,006	0,000	0,011	0,005	100,000
510 A 4	99,414	0,020	0,000	0,013	0,009	0,018	0,000	0,508	0,000	0,006	0,007	0,005	100,000
510 A 5	99,466	0,024	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,495	0,000	0,000	0,000	0,008	100,000
Chatham 510 A ges	99,437	0,021	0,000	0,005	0,005	0,004	0,004	0,509	0,003	0,001	0,006	0,006	100,000
510 B 1	99,454	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,498	0,000	0,004	0,000	0,006	100,000
510 B 2	99,431	0,027	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,519	0,000	0,000	0,008	0,008	100,000
510 B 3	99,449	0,019	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,497	0,007	0,000	0,008	0,009	100,000
510 B 4	99,448	0,017	0,000	0,000	0,023	0,000	0,017	0,472	0,012	0,004	0,008	0,000	100,000
510 B 5	99,470	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,494	0,000	0,000	0,006	0,005	100,000
Chatham 510 B ges	99,450	0,023	0,000	0,000	0,008	0,000	0,005	0,496	0,004	0,002	0,006	0,006	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Duros fac. 1	99,646	0,020	0,023	0,013	0,000	0,000	0,010	0,196	0,000	0,033	0,048	0,011	100,000
duros fac. 2	99,478	0,020	0,033	0,011	0,018	0,000	0,020	0,330	0,007	0,023	0,060	0,000	100,000
duros fac. 3	99,606	0,017	0,028	0,029	0,000	0,000	0,000	0,220	0,008	0,024	0,059	0,009	100,000
duros fac. 4	99,636	0,025	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,223	0,000	0,033	0,047	0,010	100,000
duros fac. 5	99,636	0,025	0,020	0,015	0,000	0,000	0,000	0,203	0,009	0,028	0,052	0,011	100,000
duros fac. Ges	99,600	0,022	0,026	0,014	0,004	0,000	0,006	0,234	0,005	0,028	0,053	0,008	100,000
duros roh a 1	99,850	0,025	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,008	0,000	0,019	0,074	0,006	100,000
duros roh a 2	99,834	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,042	0,088	0,000	100,000
duros roh a 3	99,852	0,023	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,009	0,033	0,070	0,007	100,000
duros roh a 4	99,843	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,028	0,085	0,007	100,000
duros roh a 5	99,856	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,033	0,082	0,000	100,000
duros roh a ges	99,847	0,025	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,004	0,004	0,031	0,080	0,004	100,000
duros roh b 1	99,619	0,017	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,262	0,005	0,028	0,032	0,012	100,000
duros roh b 2	99,532	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,394	0,000	0,022	0,024	0,000	100,000
duros roh b 3	99,533	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,380	0,000	0,028	0,033	0,010	100,000
duros roh b 4	99,593	0,029	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,295	0,000	0,028	0,034	0,006	100,000
duros roh b 5	99,620	0,022	0,000	0,000	0,013	0,000	0,020	0,266	0,000	0,020	0,029	0,010	100,000
duros roh b ges	99,579	0,022	0,000	0,008	0,003	0,000	0,004	0,319	0,001	0,025	0,031	0,008	100,000
Duros fac. oval	99,657	0,020	0,023	0,000	0,018	0,000	0,000	0,194	0,000	0,031	0,051	0,006	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Idar Synthetik G1	99,932	0,032	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,006	0,005	100,000
Idar Syn G2	99,934	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,005	0,000	0,006	0,005	100,000
Idar Syn G3	99,941	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,009	0,000	0,000	0,006	100,000
Idar Syn G4	99,929	0,030	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,007	0,006	0,006	100,000
Idar Syn G5	99,929	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,009	0,009	0,000	0,008	0,000	100,000
Idar Syn Gg	99,933	0,031	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,016	0,005	0,001	0,005	0,005	100,000
Idar Syn K1	99,943	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,015	0,000	0,005	0,007	0,000	100,000
Idar Syn K2	99,928	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,019	0,006	0,000	0,006	0,006	100,000
Idar Syn K3	99,917	0,027	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,015	0,007	0,005	0,010	0,007	100,000
Idar Syn K4	99,938	0,029	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,009	0,010	0,000	0,000	0,000	100,000
Idar Syn K5	99,947	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,013	0,000	0,000	0,008	0,000	100,000
Idar Syn Kg	99,935	0,025	0,000	0,000	0,005	0,000	0,005	0,014	0,004	0,002	0,006	0,003	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Idar.Schmelz A 1	99,450	0,024	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,501	0,000	0,000	0,006	0,006	100,000
Schmelz A 2	99,500	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,456	0,006	0,000	0,006	0,006	100,000
Schmelz A 3	99,478	0,017	0,000	0,013	0,000	0,000	0,016	0,461	0,010	0,000	0,000	0,006	100,000
Schmelz A 4	99,497	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,469	0,000	0,000	0,009	0,008	100,000
Schmelz A 5	99,490	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,461	0,007	0,000	0,008	0,006	100,000
Schmelz A ges	99,483	0,021	0,000	0,003	0,000	0,003	0,004	0,470	0,004	0,000	0,006	0,007	100,000
Schmelz B 1	99,662	0,025	0,000	0,000	0,030	0,000	0,019	0,247	0,007	0,000	0,011	0,000	100,000
Schmelz B 2	99,701	0,017	0,000	0,000	0,031	0,000	0,007	0,239	0,000	0,000	0,005	0,000	100,000
Schmelz B 3	99,702	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,260	0,005	0,000	0,006	0,006	100,000
Schmelz B 4	99,690	0,021	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,266	0,000	0,000	0,005	0,006	100,000
Schmelz B 5	99,674	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,274	0,007	0,000	0,008	0,000	100,000
Schmelz B ges	99,686	0,024	0,000	0,003	0,012	0,000	0,005	0,257	0,004	0,000	0,007	0,002	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Inamori recht 1	99,884	0,019	0,000	0,000	0,007	0,000	0,029	0,035	0,006	0,004	0,009	0,006	100,000
Inamori recht 2	99,908	0,025	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,007	0,006	100,000
Inamori recht 3	99,902	0,017	0,000	0,013	0,000	0,018	0,007	0,038	0,000	0,000	0,006	0,000	100,000
Inamori recht 4	99,911	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,043	0,005	0,000	0,008	0,006	100,000
Inamori recht 5	99,942	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000	0,000	0,005	100,000
Inamori recht ges	99,909	0,022	0,000	0,003	0,003	0,004	0,007	0,038	0,002	0,001	0,006	0,005	100,000
Inamori 257 1	99,659	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,296	0,007	0,000	0,000	0,000	100,000
Inamori 257 2	99,640	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,307	0,007	0,000	0,006	0,006	100,000
Inamori 257 3	99,667	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,299	0,000	0,000	0,010	0,006	100,000
Inamori 257 4	99,644	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,304	0,000	0,010	0,006	0,011	100,000
Inamori 257 5	99,637	0,020	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,298	0,005	0,007	0,006	0,006	100,000
Inamori 257 ges	99,650	0,020	0,000	0,000	0,004	0,000	0,006	0,301	0,004	0,003	0,006	0,006	100,000
Inamori 258 1	99,938	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,012	0,005	0,007	0,006	100,000
Inamori 258 2	99,913	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,013	0,007	0,000	0,011	0,006	100,000
Inamori 258 3	99,945	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,007	0,000	0,006	0,008	100,000
Inamori 258 4	99,930	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,011	0,010	0,000	0,006	0,006	100,000
Inamori 258 5	99,912	0,017	0,000	0,013	0,017	0,000	0,012	0,011	0,000	0,005	0,008	0,006	100,000
Inamori 258 ges	99,928	0,024	0,000	0,003	0,003	0,000	0,008	0,011	0,007	0,002	0,008	0,007	100,000

Peobe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Kashan 1	99,696	0,020	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,250	0,011	0,010	0,000	0,000	100,000
Kashan 2	99,707	0,022	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,247	0,000	0,000	0,009	0,009	100,000
Kashan 3	99,703	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,248	0,007	0,004	0,010	0,005	100,000
Kashan 4	99,716	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,252	0,007	0,000	0,000	0,006	100,000
Kashan 5	99,710	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,253	0,000	0,005	0,008	0,000	100,000
Kashan ges	99,706	0,022	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,250	0,005	0,004	0,005	0,004	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
knischka oval 1	99,508	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,465	0,000	0,000	0,010	0,000	100,000
knischka oval 2	99,379	0,020	0,000	0,013	0,000	0,000	0,032	0,530	0,000	0,007	0,010	0,010	100,000
knischka oval 3	99,243	0,029	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,694	0,000	0,007	0,008	0,006	100,000
knischka oval 4	99,259	0,020	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,681	0,000	0,005	0,015	0,008	100,000
knischka oval 5	99,264	0,019	0,000	0,018	0,000	0,000	0,010	0,682	0,000	0,000	0,000	0,008	100,000
knischka oval ges	99,331	0,021	0,000	0,011	0,000	0,000	0,008	0,610	0,000	0,004	0,009	0,006	100,000
knischka recht 1	99,708	0,017	0,000	0,013	0,026	0,000	0,000	0,219	0,000	0,000	0,011	0,006	100,000
knischka recht 2	99,722	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,000	0,019	0,006	100,000
knischka recht 3	99,700	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,249	0,013	0,005	0,016	0,000	100,000
knischka recht 4	99,686	0,024	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,262	0,000	0,005	0,010	0,000	100,000
knischka recht 5	99,718	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,239	0,008	0,000	0,010	0,007	100,000
knischka recht ges	99,707	0,019	0,000	0,005	0,005	0,000	0,000	0,241	0,004	0,002	0,013	0,004	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Lechleitner 73 1	99,338	0,037	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,578	0,007	0,000	0,010	0,007	100,000
Lechleitner 73 2	99,340	0,025	0,000	0,013	0,012	0,000	0,000	0,583	0,007	0,004	0,010	0,006	100,000
Lechleitner 73 3	99,359	0,024	0,000	0,013	0,009	0,000	0,000	0,565	0,005	0,004	0,013	0,008	100,000
Lechleitner 73 4	99,339	0,027	0,000	0,014	0,013	0,000	0,021	0,561	0,000	0,007	0,012	0,006	100,000
Lechleitner 73 5	99,364	0,022	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,567	0,008	0,008	0,009	0,009	100,000
Lechleitner 73 ges	99,348	0,027	0,000	0,015	0,007	0,000	0,004	0,571	0,005	0,004	0,011	0,007	100,000
Lechleitner 74 1	99,925	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,007	0,000	0,000	0,029	0,012	100,000
Lechleitner 74 2	99,909	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,009	0,004	0,042	0,006	100,000
Lechleitner 74 3	99,904	0,019	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,010	0,007	0,000	0,047	0,000	100,000
Lechleitner 74 4	99,884	0,017	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,011	0,000	0,004	0,072	0,000	100,000
Lechleitner 74 5	99,853	0,026	0,000	0,000	0,009	0,000	0,010	0,006	0,000	0,000	0,085	0,012	100,000
Lechleitner 74 ges	99,895	0,019	0,000	0,003	0,004	0,000	0,006	0,007	0,003	0,002	0,055	0,006	100,000
Lechleitner 75 1	99,940	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,005	0,019	0,000	100,000
Lechleitner 75 2	99,920	0,020	0,000	0,000	0,007	0,000	0,010	0,006	0,005	0,000	0,025	0,006	100,000
Lechleitner 75 3	99,942	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,026	0,009	100,000
Lechleitner 75 4	99,923	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,046	0,000	100,000
Lechleitner 75 5	99,920	0,020	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,007	0,007	0,011	0,027	0,000	100,000
Lechleitner 75 ges	99,929	0,022	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,006	0,002	0,003	0,029	0,003	100,000
Lechleitner 76 1	99,897	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,005	0,063	0,000	100,000
Lechleitner 76 2	99,887	0,025	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,073	0,000	100,000
Lechleitner 76 3	99,886	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,008	0,000	0,067	0,006	100,000
Lechleitner 76 4	99,886	0,017	0,000	0,014	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,064	0,006	100,000
Lechleitner 76 5	99,887	0,022	0,000	0,000	0,007	0,000	0,012	0,006	0,000	0,000	0,060	0,006	100,000
Lechleitner 76 ges	99,889	0,023	0,000	0,003	0,004	0,000	0,007	0,001	0,003	0,001	0,065	0,004	100,000

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Novosibirsk 1	99,668	0,026	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,274	0,000	0,000	0,009	0,009	100,000
Novosibirsk 2	99,683	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,257	0,000	0,009	0,011	0,005	100,000
Novosibirsk 3	99,681	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,240	0,007	0,006	0,010	0,007	100,000
Novosibirsk 4	99,677	0,026	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,266	0,000	0,007	0,007	0,000	100,000
Novosibirsk 5	99,669	0,018	0,000	0,000	0,013	0,015	0,011	0,263	0,000	0,000	0,011	0,000	100,000
Novosibirsk ges	99,675	0,025	0,000	0,000	0,009	0,003	0,008	0,260	0,001	0,004	0,009	0,004	100,000

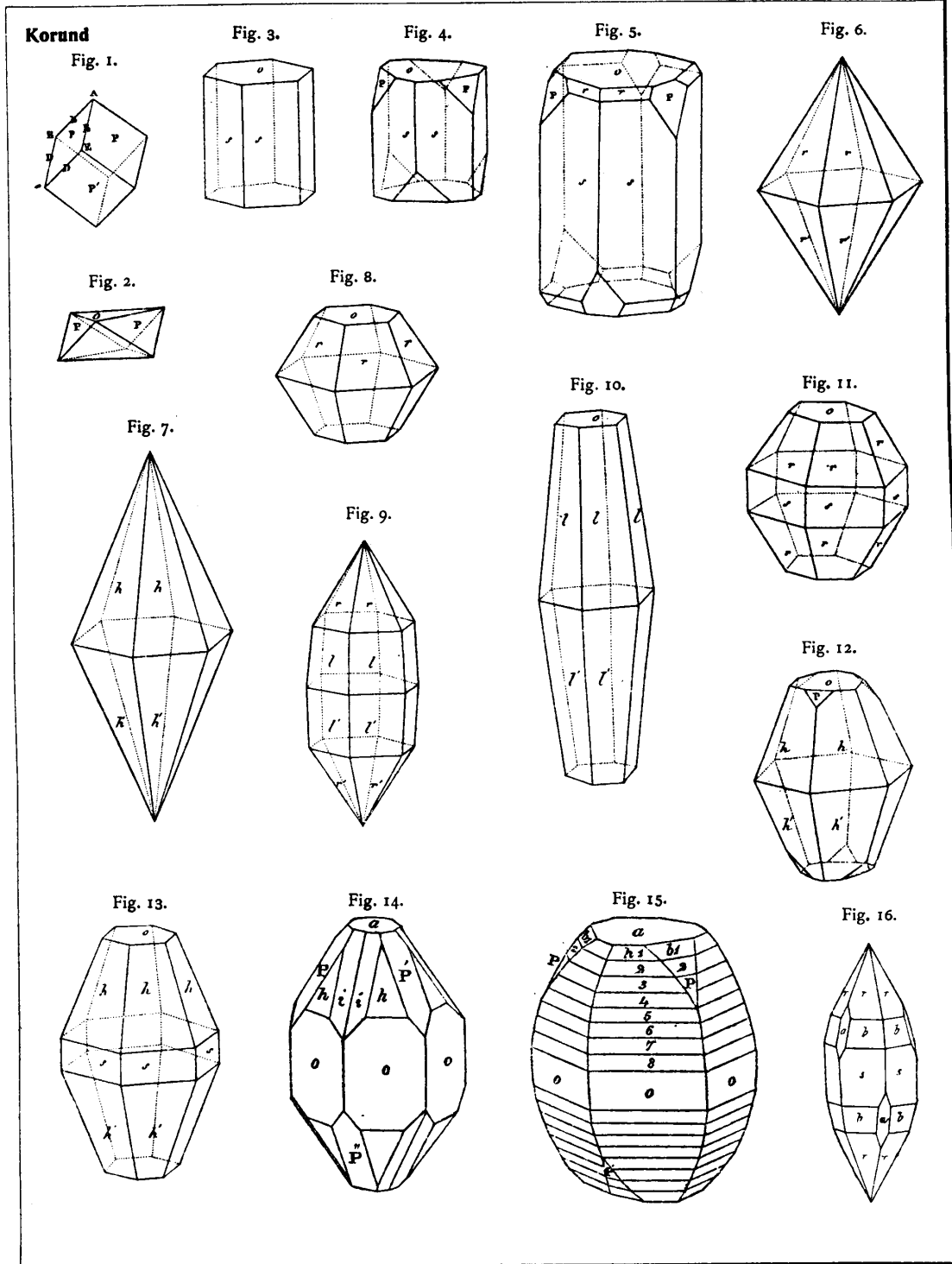
Ramaura 253b 1	99,607	0,028	0,000	0,000	0,015	0,316	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	100,000
Ramaura 253b 2	99,474	0,017	0,000	0,015	0,021	0,428	0,000	0,005	0,031	0,008	100,000	
Ramaura 253b 3	99,599	0,022	0,000	0,000	0,011	0,323	0,000	0,006	0,031	0,008	100,000	
Ramaura 253b 4	99,583	0,018	0,000	0,006	0,000	0,345	0,000	0,005	0,035	0,008	100,000	
Ramaura 253b 5	99,668	0,017	0,000	0,000	0,000	0,278	0,000	0,004	0,033	0,000	100,000	
Ramaura 253b ges	99,586	0,020	0,000	0,004	0,009	0,338	0,000	0,004	0,033	0,005	100,000	
Ramaura 254 2	99,826	0,027	0,000	0,013	0,000	0,079	0,000	0,014	0,041	0,000	100,000	
Ramaura 254 3	99,847	0,017	0,000	0,000	0,011	0,078	0,000	0,008	0,040	0,000	100,000	
Ramaura 254 4	99,806	0,031	0,000	0,013	0,000	0,088	0,006	0,008	0,043	0,005	100,000	
Ramaura 254 5	99,808	0,029	0,000	0,000	0,000	0,094	0,007	0,000	0,044	0,006	100,000	
Ramaura 254 ges	99,822	0,026	0,000	0,006	0,003	0,085	0,003	0,008	0,042	0,003	100,000	
Ramaura 255 1	99,648	0,027	0,000	0,000	0,014	0,244	0,013	0,013	0,042	0,000	100,000	
Ramaura 255 2	99,645	0,022	0,000	0,007	0,023	0,236	0,008	0,000	0,047	0,000	100,000	
Ramaura 255 3	99,689	0,020	0,000	0,000	0,019	0,228	0,000	0,000	0,043	0,000	100,000	
Ramaura 255 4	99,667	0,025	0,000	0,000	0,000	0,234	0,009	0,000	0,040	0,006	100,000	
Ramaura 255 5	99,676	0,029	0,000	0,000	0,010	0,230	0,000	0,005	0,044	0,006	100,000	
Ramaura 255 ges	99,665	0,025	0,000	0,002	0,013	0,234	0,006	0,004	0,043	0,003	100,000	
Ramaura 256 1	98,489	0,024	0,000	0,018	0,010	1,433	0,000	0,007	0,013	0,007	100,000	
Ramaura 256 2	98,512	0,017	0,000	0,000	0,000	1,446	0,007	0,000	0,019	0,000	100,000	
Ramaura 256 3	97,860	0,026	0,000	0,007	0,022	2,059	0,000	0,005	0,021	0,000	100,000	
Ramaura 256 4	98,529	0,017	0,000	0,024	0,011	1,380	0,000	0,010	0,020	0,009	100,000	
Ramaura 256 5	98,070	0,031	0,000	0,000	0,000	1,867	0,000	0,000	0,016	0,016	100,000	
Ramaura 256 ges	98,292	0,023	0,000	0,010	0,008	1,637	0,001	0,004	0,018	0,006	100,000	

Probe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Total
Verneuil 1	99,637	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,314	0,007	0,000	0,000	0,005	100,000
vern 2	99,625	0,020	0,000	0,013	0,000	0,000	0,013	0,304	0,007	0,004	0,008	0,006	100,000
vern 3	99,649	0,024	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,304	0,000	0,005	0,000	0,008	100,000
vern 4	99,654	0,027	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,313	0,000	0,000	0,006	0,000	100,000
vern 5	99,656	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,292	0,007	0,000	0,006	0,006	100,000
Vern ges	99,644	0,021	0,000	0,003	0,002	0,000	0,010	0,305	0,004	0,002	0,004	0,005	100,000

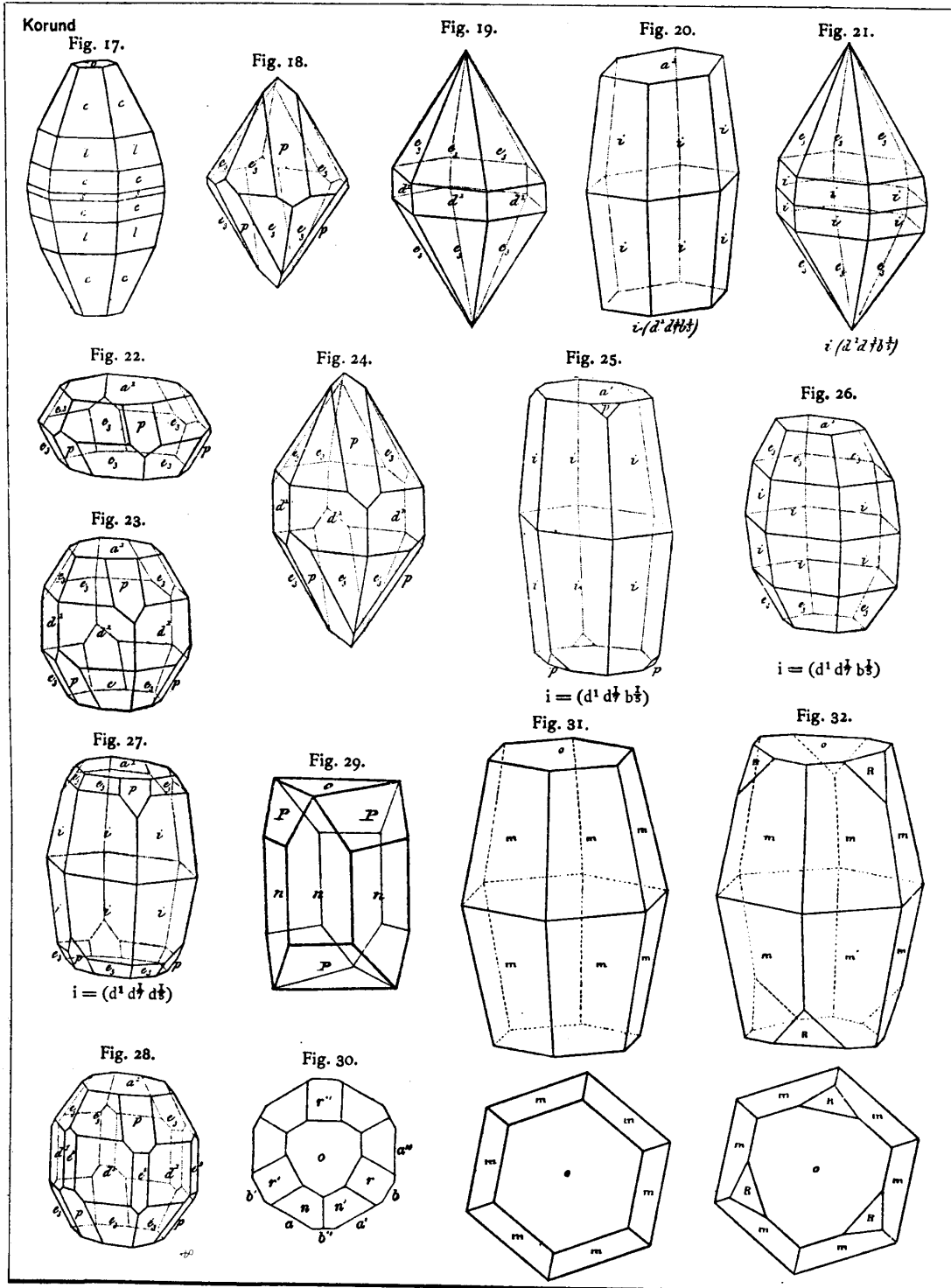
10.2 Kristallformen von Korund

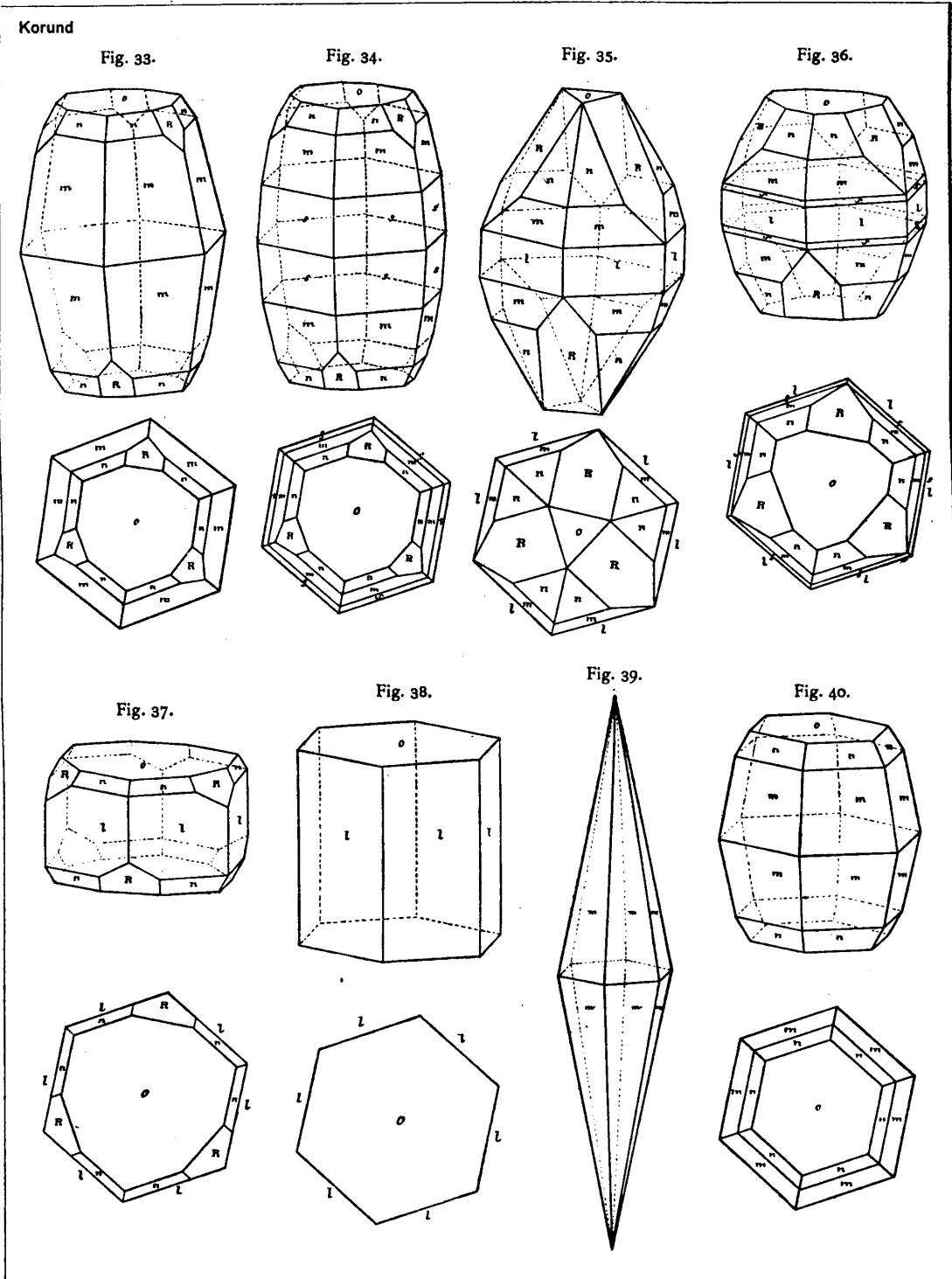
Tafel 18

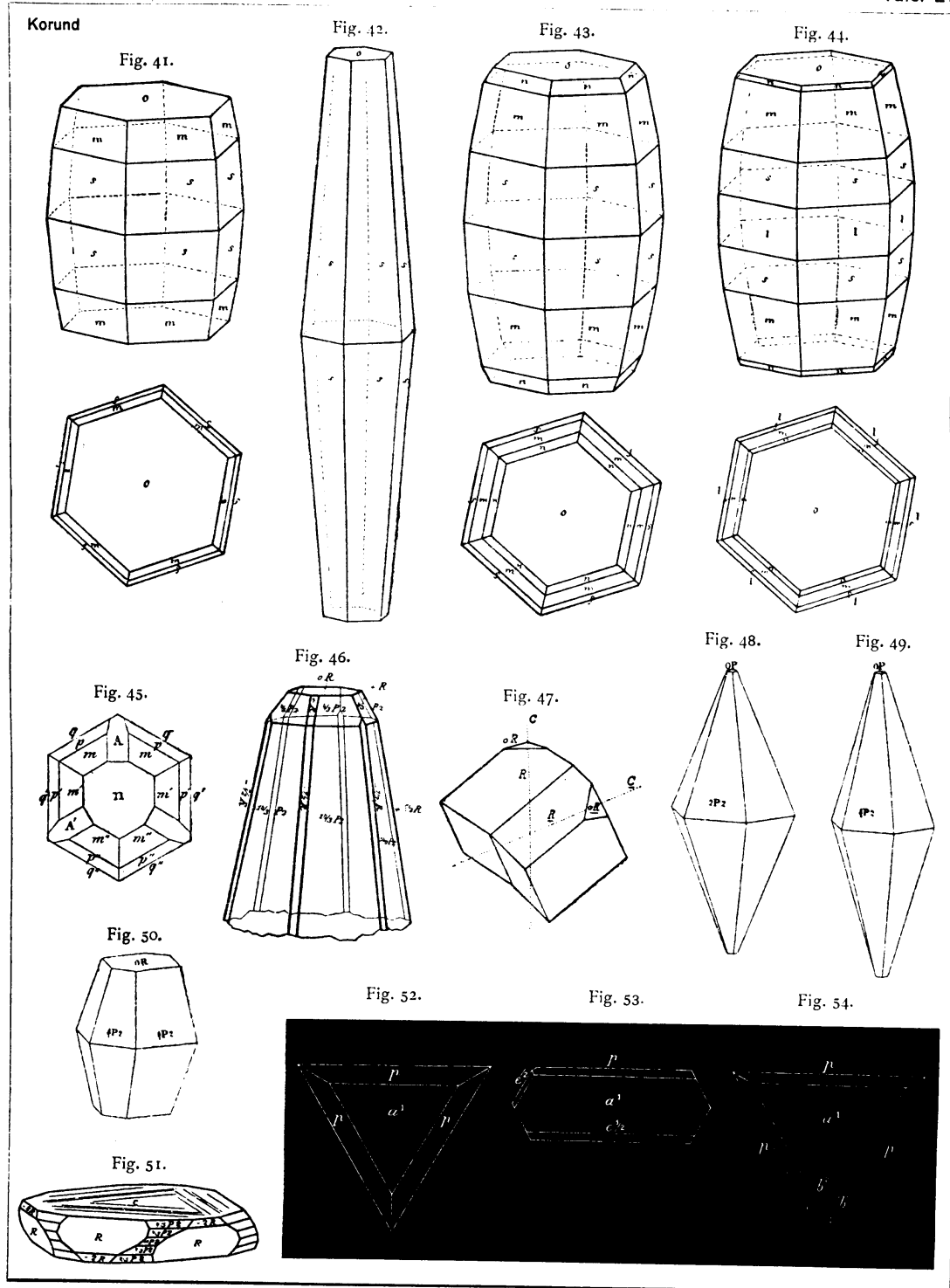
Band 5

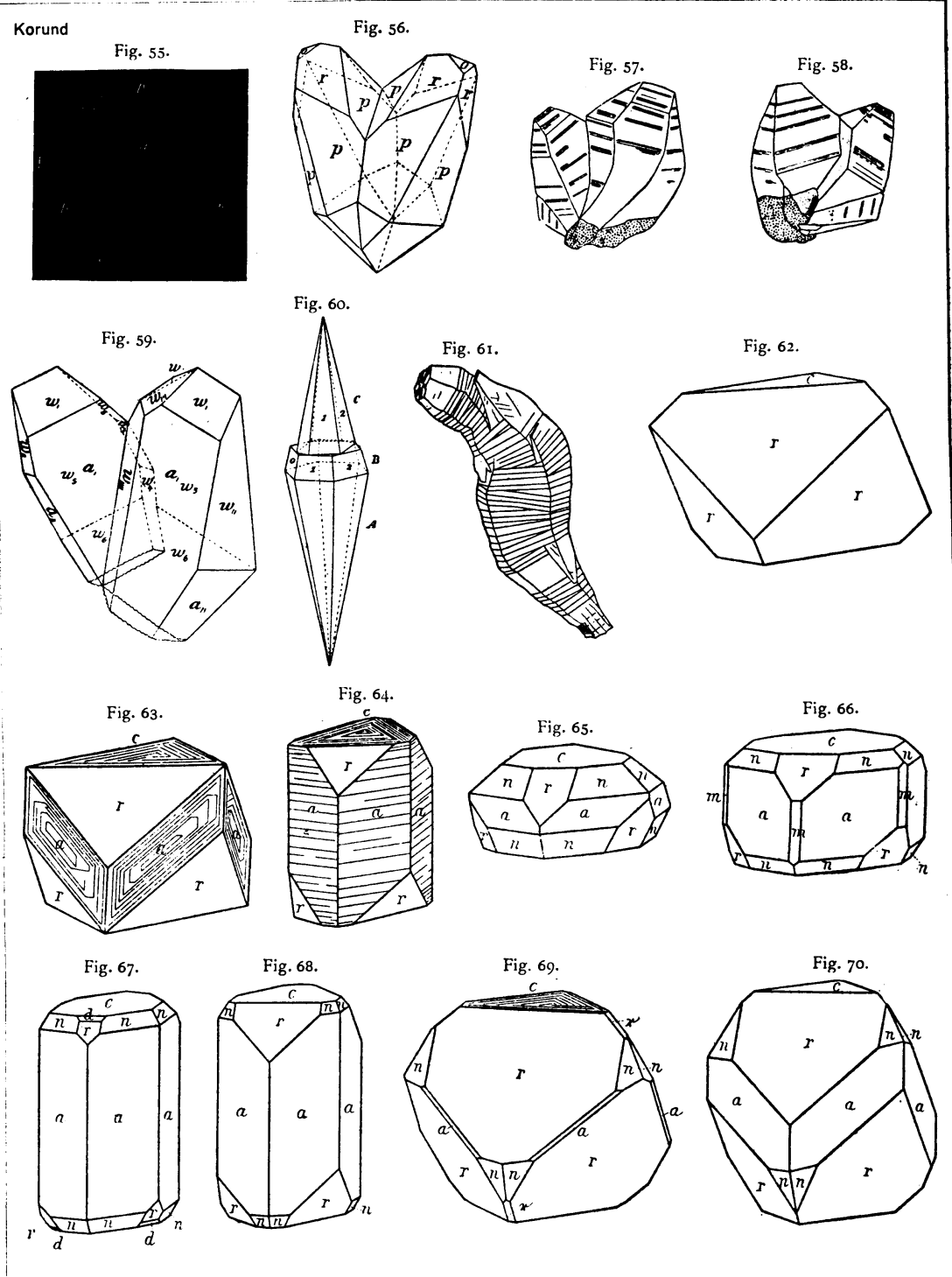


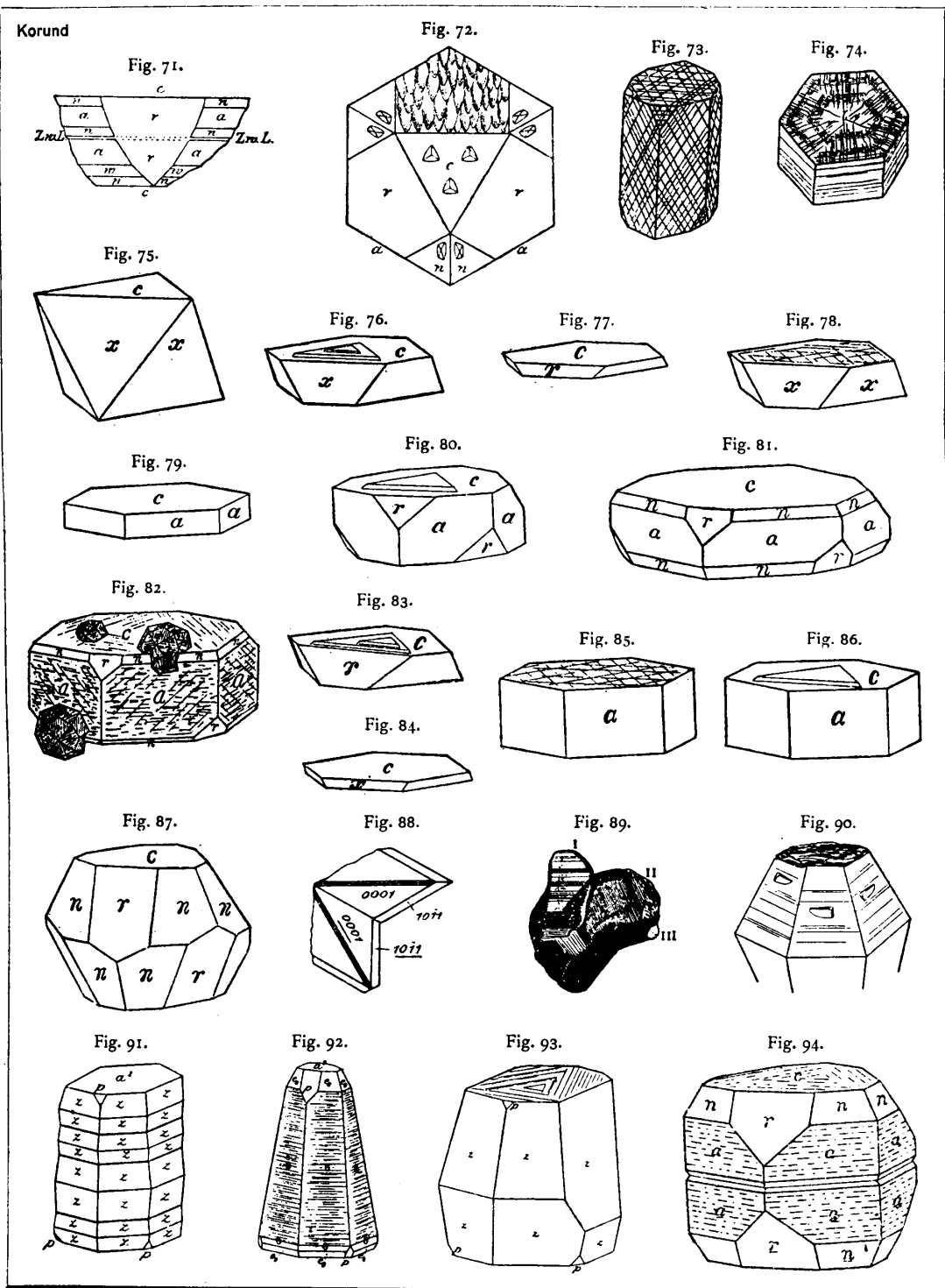
aus: Atlas der Krystallformen (Goldschmidt, 1913)

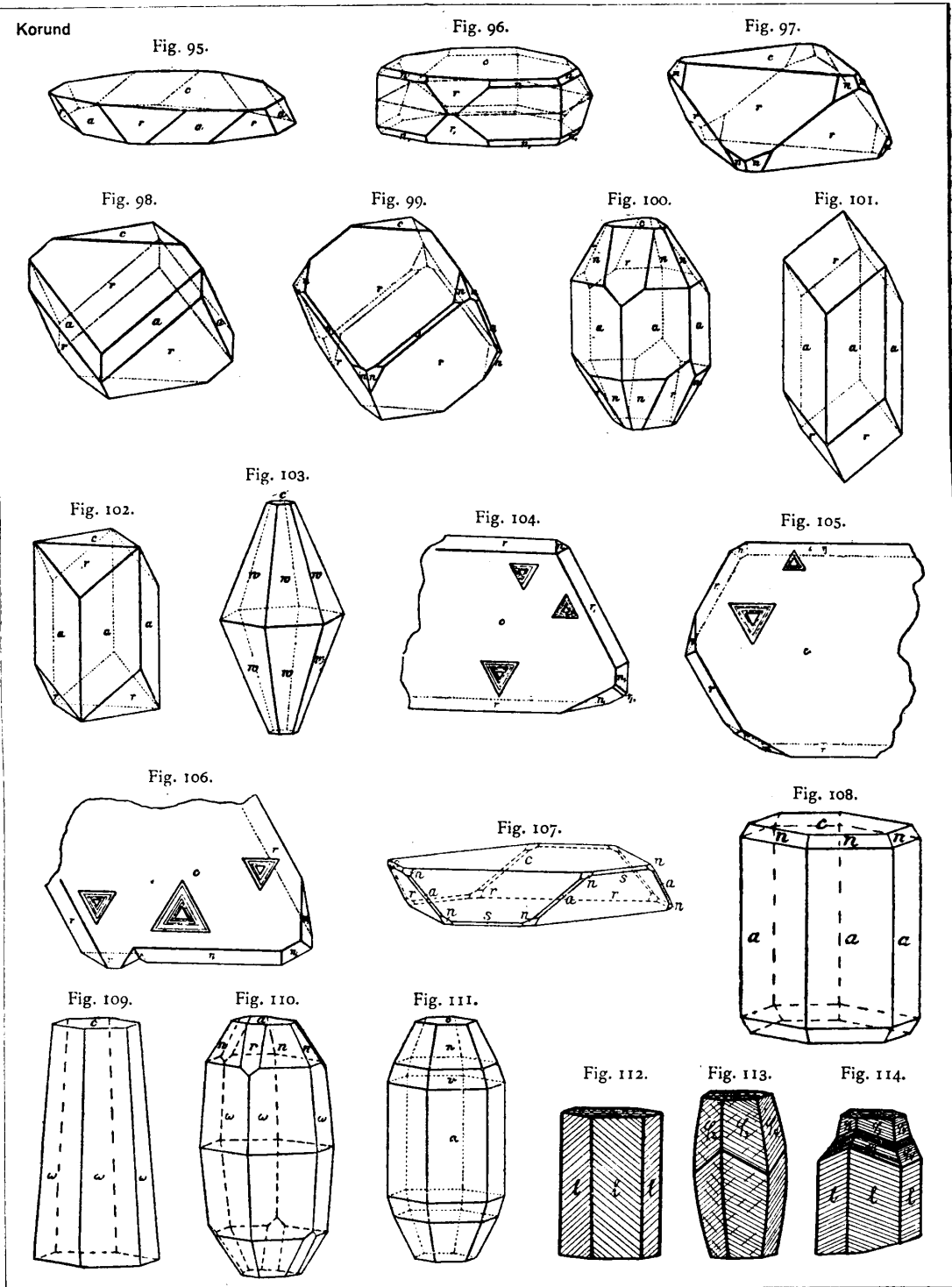












Korund

Fig. 115.

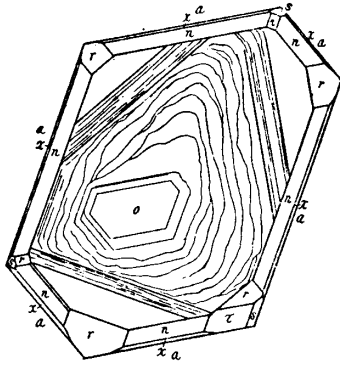


Fig. 116.

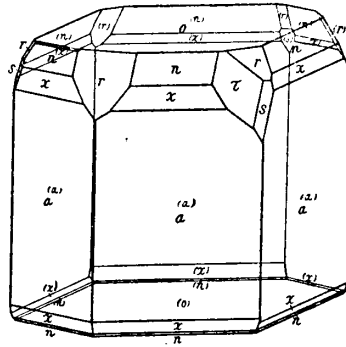


Fig. 117.

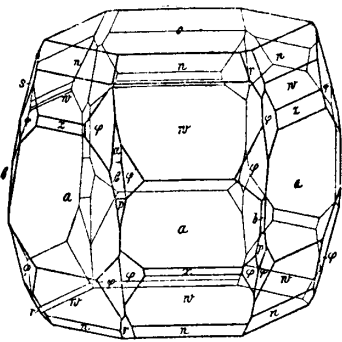


Fig. 118.

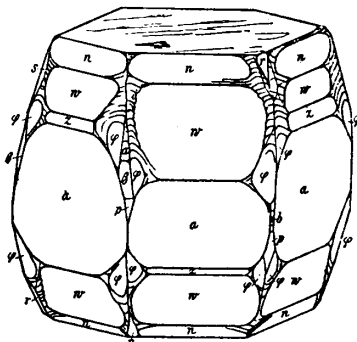


Fig. 119.

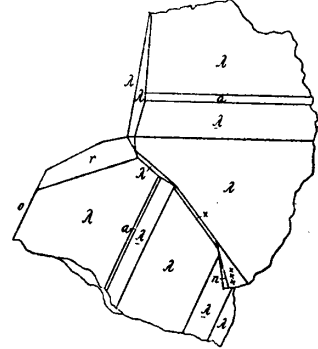


Fig. 120.

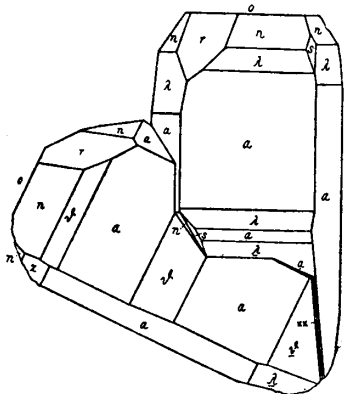


Fig. 121.

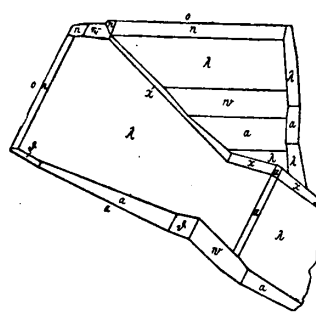
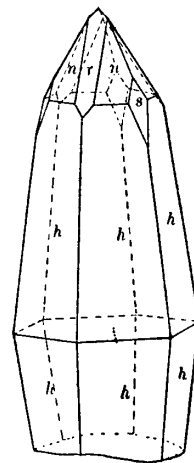
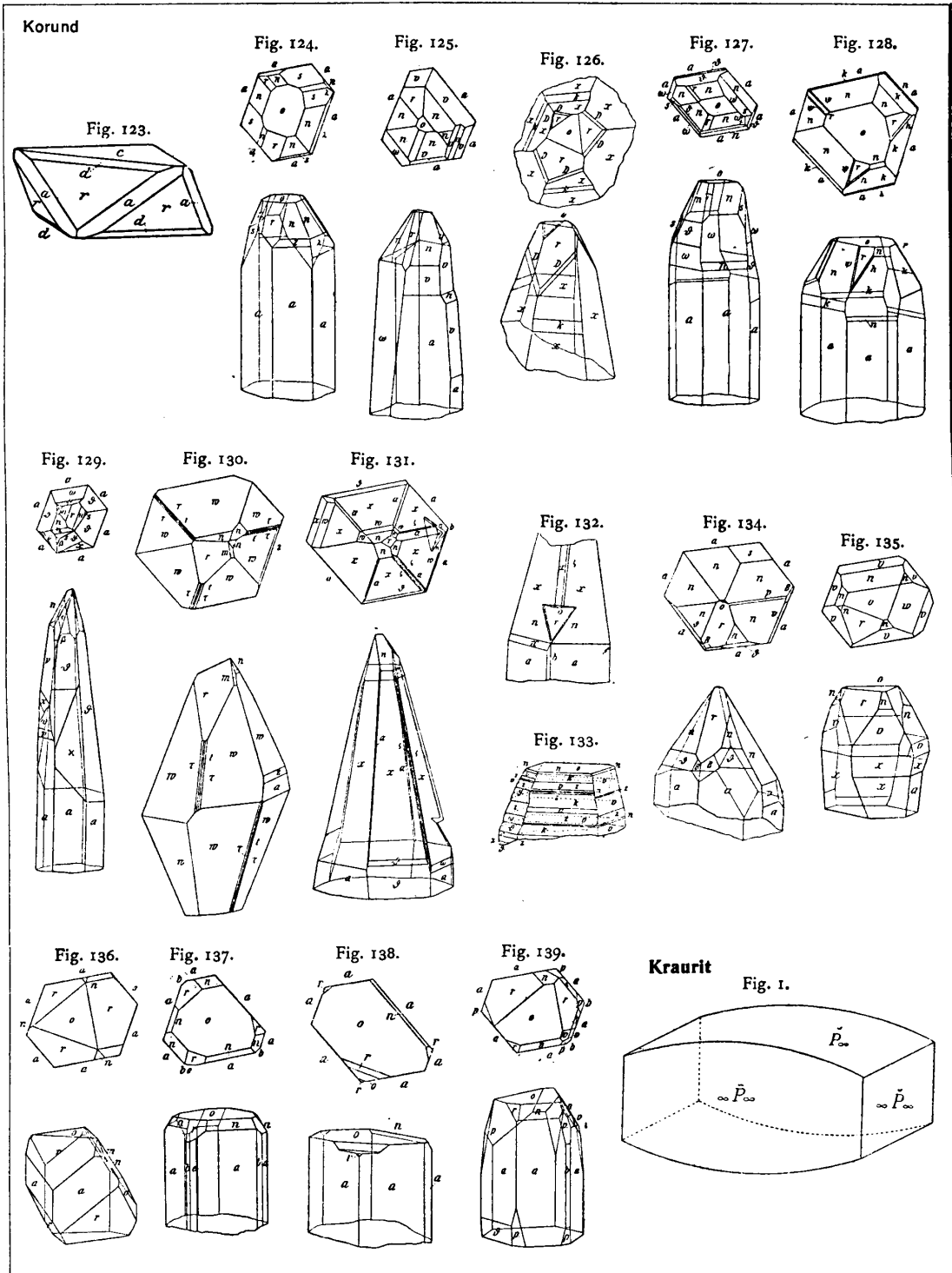


Fig. 122.





1.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate
18	1	Bengalen	<i>Haüy</i> , Min. 1801 Taf. 50 Fig. 96; 1823 Taf. 47 Fig. 107; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1285; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 48 Fig. 298; <i>Delafosse</i> , Min. 1858 Taf. 32 Fig. 305.
	2	Ceylon	» » » » » » 97; 1823 Taf. 47 Fig. 111; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 48 Fig. 299 (vgl. uns. Fig. 62).
	3	Birma, China, Tibet u. A.	» » » » » » 98; 1823 Taf. 47 Fig. 113 u. 110; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1293; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 48 Fig. 301; <i>Beck</i> , Nat. Hist. N. Y. 1842. 315 Fig. 253 (Newton N. J.); <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 2 Fig. 10 (Indien) (vgl. uns. Fig. 38 u. 86).
	4	Ceylon, Tibet	» » » » » » 99; 1823 Taf. 48 Fig. 118; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1296; <i>Breithaupt</i> , Handb. Min. 1847. 3 Taf. 15 Fig. 353; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 48 Fig. 300; <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 1 Fig. 6 (Birma); <i>Bauer</i> , Jahrb. Min. 1896. 2 Taf. 7 Fig. 4; <i>Pratt</i> , Amer. Journ. 1899. 8. 380 Fig. 3 (vgl. uns. Fig. 64).
	5	Ceylon, China	» » » » » » 100; 1823 Taf. 48 Fig. 119; Ann. Mus. 1811. 18 Taf. 4 Fig. 5; <i>Mohs</i> , Min. 1824. 2 Taf. 8 Fig. 119; <i>Mohs-Haidinger</i> , Min. 1825. 2 Taf. 22 Fig. 121; <i>Mohs-Zippe</i> , Min. 1839. 2 Taf. 23 Fig. 170; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1297; <i>Dana</i> , Syst. 1837. 329; 1873. 138 Fig. 139; 1892. 211 Fig. 5; <i>Miller</i> , Min. 1852. 242 Fig. 263; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 304; <i>Delafosse</i> , Min. 1858 Taf. 32 Fig. 306; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 15 Fig. 14 (Birma); <i>Hintze</i> , Min. 1907-08. 1. 1764 Fig. 513 (vgl. uns. Fig. 37).
	6	Birma	» » 1823 » 47 » 108; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 306; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1286; <i>Dana</i> , Syst. 1892. 211 Fig. 1.
	7	»	» » » » » » 109; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1291; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 307.
	8	Gotthard (Schweiz)	» » » » » » 112; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1288; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 302.
	9	Birma	» » » » » » 114; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1292; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 50 Fig. 309.
	10	»	» » » » » » 115; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1289 (vgl. uns. Fig. 13).
	11	—	» » » » » » 116.
	12	—	» » » » 48 » 117; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1294; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 303.
	13	—	» » » » » » 120.
	14	Viele Fundorte	<i>Phillips</i> , Min. 1823. 74 (Perfect Corundum); <i>Shepard</i> , Min. 1857. 236 Fig. 477.
	15	»	» » 77 (Common »).

2.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate
18	16	Ceylon	<i>Mohs</i> , Min. 1824. 2 Taf. 8 Fig. 120; <i>Mohs-Haidinger</i> , Min. 1825. 2 Taf. 22 Fig. 122; <i>Mohs-Zippe</i> , Min. 1839. 2 Taf. 23 Fig. 171; <i>Naumann</i> , Min. 1828 Taf. 10 Fig. 175; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1299; <i>Breithaupt</i> , Handb. Min. 1847. 3 Taf. 15 Fig. 354; <i>Dana</i> , Syst. 1855. 111 Fig. 309; 1873. 138 Fig. 140; 1892. 211 Fig. 4; <i>Miller</i> , Min. 1852. 242 Fig. 264; <i>Shepard</i> , Min. 1857. 236 Fig. 475; <i>Delafosse</i> , Min. 1858 Taf. 32 Fig. 307; <i>Hintze</i> , Min. 1907-08. 1. 1764 Fig. 514.
19	17	"	" " " " 121; <i>Mohs-Haidinger</i> , Min. 1825. 2. Taf. 22 Fig. 123; <i>Mohs-Zippe</i> , Min. 1839. 2 Taf. 23 Fig. 172; <i>Naumann</i> , Min. 1828 Taf. 10 Fig. 176; <i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1298; <i>Breithaupt</i> , Handb. Min. 1847. 3 Taf. 15 Fig. 355; <i>Miller</i> , Min. 1852. 242 Fig. 266; <i>Hintze</i> , Min. 1907-08. 1. 1764 Fig. 515.
	18	Campo Longo, Gotthard	<i>Lévy</i> , Descript. 1837 Taf. 18 Fig. 2.
	19	Viele Fundorte	" " " " " 3; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 50 Fig. 310.
	20	Mozzo (Piemont)	" " " " " 4.
	21	Ceylon	" " " " " 5; " " " " 308.
	22	Campo Longo, Gotthard	" " " " 19 " 6 (vgl. uns. Fig. 87).
	23	—	" " " " " 7; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 50 Fig. 311 (vgl. uns. Fig. 100).
	24	Campo Longo	" " " " " 8; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 49 Fig. 305.
	25	Mozzo (Piemont), Tibet	" " " " " 9.
	26	" ("), Ceylon	" " " " " 10 (vgl. uns. Fig. 40).
	27	Campo Longo, Gotthard	" " " " " 11; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 50 Fig. 313 (vgl. uns. Fig. 33).
	28	Birma	" " " " " 12; <i>Dufrénoy</i> , Min. 1856 Taf. 50 Fig. 312.
	29	Newton (N.-Amer.)	<i>Presl</i> , Min. 1837 Taf. 32 Fig. 1295.
	30	—	<i>Miller</i> , Min. 1852. 242 Fig. 265.
	31	Selankina (Ilmengeb.)	<i>Kokscharow</i> , Mat. Min. Rußl. 1853 Taf. 4 Fig. 1; <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 1 Fig. 5 (Zanskar, Indien) (vgl. uns. Fig. 10).
20	32	"	" " " " " 2.
	33	"	" " " " " 3; <i>Dana</i> , Syst. 1892. 211 Fig. 7 (vgl. uns. Fig. 27).
	34	"	" " " " " 4; <i>Dana</i> , Syst. 1873. 138 Fig. 138; 1892. 211 Fig. 6; <i>Lacroix</i> , Min. France 1901. 3. 243 Fig. 3 (Coupet, Hte. Loire).
	35	"	" " " " " 5.
	36	"	" " " " " 6.
	37	"	" " " " " 7; <i>Phillips</i> , Min. 1823. 75; <i>Shepard</i> , Min. 1857. 236 Fig. 476 (vgl. uns. Fig. 5).
	38	"	" " " " " 8; <i>Beck</i> , Nat. Hist. N. Y. 1842. 315 Fig. 253 (Amity N. Y.); <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 2 Fig. 10 (Carnatic, Indien) (vgl. uns. Fig. 3).

3.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate
20	39	Selankina (Ilmengeb.)	<i>Kokscharow</i> , Mat. Min. Rußl. 1853 Taf. 5 Fig. 9.
	40	»	» » » » » » » 10 (vgl. uns. Fig. 26).
21	41	»	» » » » » » » 11.
	42	»	» » » » » » » 12.
	43	»	» » » » » » » 13.
	44	»	» » » » » » » 14.
	45	—	<i>Scacchi</i> , Mem. Ac. Torino 1862 (2) 21 Taf. 4 Fig. 73; <i>Nuovo Cimento</i> 1860-62 Taf. 5 Fig. 13.
	46	Ceylon	<i>Klein</i> , Jahrb. Min. 1871 Taf. 8 Fig. 3.
47	Boncombe Cty. (N.-Carol.)	<i>Lasaulx</i> , Zeitschr. Kryst. 1885. 10 Taf. 12 Fig. 12.	
48	Zanskar (Kaschmir)	<i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 1 Fig. 2.	
49	»	» » » » » » » 3; <i>Dana</i> , Syst. 1892. 211 Fig. 3.	
50	»	» » » » » » » 4.	
51	Laacher See	<i>Bruhns</i> , Zeitschr. Kryst. 1890. 17 Taf. 7 Fig. 8.	
52	Künstlich	<i>Des cloizeaux (Fremy)</i> , Synthèse de Rubis Paris 1891. 15 Fig. 1; <i>Compt. Rend.</i> 1888. 106. 568 Fig. 1.	
53	»	» » » » » » » 2; <i>Compt. Rend.</i> 1888. 106. 568 Fig. 2.	
54	»	» » » » » » » 3; <i>Compt. Rend.</i> 1888. 106. 568 Fig. 3.	
22	55	»	» » » » » » » 16 » 4; <i>Compt. Rend.</i> 1888. 106. 568 Fig. 4.
	56	? Ceylon	<i>Barviř</i> , Ann. Wien. Hofmus. 1892. 7. 135 Fig. 1.
57	»	» » » » » » » 137 » 2 ^a .	
58	»	» » » » » » » 2 ^b .	
59	»	» » » » » » » 3.	
60	—	» » » » » » » 139 » 4.	
61	—	» » » » » » » 141 » 5.	
62	Birma	<i>Bauer</i> , Jahrb. Min. 1896. 2 Taf. 7 Fig. 1; <i>Naumann</i> , Min. 1828 Taf. 10 Fig. 186; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 10 (vgl. uns. Fig. 2).	
63	»	» » » » » » » 2 (vgl. uns. Fig. 98).	
64	»	» » » » » » » 3 (» » 2).	
65	»	» » » » » » » 5; <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 1 Fig. 8 (Birma); <i>Pratt</i> , Amer. Journ. 1897. 4. 427 Fig. 15 (Yogo Gulch, Mont.); <i>Bull. U. S. Geol. Surv.</i> 1901 No. 180 Taf. 3 Fig. 7; <i>Judd u. Hidden</i> , Amer. Journ. 1899. 8. 380 Fig. 7 (<i>Pratt</i> gemess.) (Macon Cty., N.-Carol.); <i>Min. Mag.</i> 1899. 12 Taf. 1 Fig. 7; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 7; <i>Hintze</i> , Min. 1907-08. 1. 1766 Fig. 516; <i>Lacroix</i> , Min. France 1913. 5. 35 Fig. 2 (Ambatavori, Madagascar) (vgl. uns. Fig. 81).	
66	»	» » » » » » » 6.	
67	»	» » » » » » » 7.	

4.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate
22	68	Birma	<i>Bauer</i> , Jahrb. Min. 1896. 2 Taf. 7 Fig. 8.
	69	»	» » » » » 9.
	70	»	» » » » » 10; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 8.
23	71	»	» » » 211 » A.
	72	»	» » » 214 » B.
	73	—	<i>Tschermak</i> , Min. 1897. 384 Fig. 5.
	74	—	» » » » » 6.
	75	Yogo Gulch (Montana)	<i>Pratt</i> , Amer. Journ. 1897. 4. 425 Fig. 1; Rep. U. S. Geol. Surv. 1899. 20 Taf. 77 Fig. 5; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180 Taf. 5 Fig. 1.
	76	»	» » » » » 2; Rep. U. S. Geol. Surv. 1899. 20 Taf. 77 Fig. 6; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180 Taf. 5 Fig. 2.
	77	»	» » » » » 3; Rep. U. S. Geol. Surv. 1899. 20 Taf. 77 Fig. 7; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180 Taf. 5 Fig. 3.
	78	»	» » » » » 4; Rep. U. S. Geol. Surv. 1899. 20 Taf. 77 Fig. 8; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180 Taf. 5 Fig. 4.
	79	Emerald Bar (Montana)	» » » 427 » 16; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901. 50 Fig. B; <i>Mallet</i> , Geol. India 1887. 4 Taf. 2 Fig. 11 (Carnatic, Mysore).
	80	»	» » » » » 17; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180. 50 Fig. C; <i>Pratt, Judd u. Hidden</i> , Amer. Journ. 1899. 8. 374 Fig. 4; Min. Mag. 1899. 12 Taf. 1 Fig. 4; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 3 u. 6 (Birma).
	81	Cowee Creek, Macon Cty. (N.-Carol.)	<i>Judd u. Hidden</i> , Amer. Journ. 1899. 8. 374 Fig. 2 (<i>Penfield</i> gez.); <i>Penfield</i> , Amer. Journ. 1905. 19. 64 Fig. 41; Min. Mag. 1899. 12. 144 Fig. 2 (vgl. uns. Fig. 65).
82	»	» » » » » 376 » 3; Min. Mag. 1899. 12. 146 Fig. 3 (m. Granat).	
83	»	» » » » » 380 » 1 (<i>Pratt</i> gez.); <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 2 (Birma u. künstl.); <i>Flink</i> , Ark. Kemi Min. Geol. 1910. 3 No. 35. 47 (Gelivare).	
84	»	» » » » » 2; Min. Mag. 1899. 12 Taf. 1 Fig. 2; Bull. U. S. Geol. Surv. 1901 No. 180 Taf. 3 Fig. 2.	
85	»	» » » » » 5; Min. Mag. 1899. 12 Taf. 1 Fig. 5; <i>Lacroix</i> , Min. France 1901. 3. 245 Fig. 8 (Pont Paul u. Soum de Liar, Pyrén.).	

5.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate	
23	86	Cowee Creek Macon Cty. (N.-Carol.)	<i>Judd u. Hidden</i> , Amer. Journ. 1899. 8. 380 Fig. 6; <i>Min. Mag.</i> 1899. 12 Taf. 1 Fig. 6; <i>Bull. U. S. Geol. Surv.</i> 1901 No. 180 Taf. 3 Fig. 6; <i>Melzer</i> , Zeitschr. Kryst. 1902. 35 Taf. 14 Fig. 5 (vgl. uns. Fig. 3).	
	87	"	" " " " " " " 8; <i>Min. Mag.</i> 1899. 12 Taf. 1 Fig. 8; <i>Bull. U. S. Geol. Surv.</i> 1901 No. 180 Taf. 3 Fig. 8 (vgl. uns. Fig. 22).	
	88	Künstlich	<i>Mügge</i> , <i>Min. Petr. Mitt.</i> 1899. 19. 165.	
	89	Kaschmir (?)	<i>Bowman</i> , <i>Min. Mag.</i> 1900. 12. 356 Fig. 1.	
	90	"	" " " " 357 " 2.	
	91	Coupet (Haute Loire)	<i>Lacroix</i> , <i>Min. France</i> 1901. 3. 243 Fig. 4.	
	92	"	" " " " 244 " 5.	
	93	"	" " " " " " 6.	
	94	Cowee Creek, Macon Cty. (N.-Carol.)	<i>Hidden</i> , <i>Amer. Journ.</i> 1902. 13. 474.	
	24	95	Birma	<i>Melzer</i> , <i>Zeitschr. Kryst.</i> 1902. 35 Taf. 14 Fig. 1.
		96	"	" " " " " " " 4; <i>Hintze</i> , <i>Min.</i> 1907-08. 1. 1766 Fig. 518.
		97	"	" " " " " " " 9; <i>Hintze</i> , <i>Min.</i> 1907-08. 1. 1766 Fig. 517.
		98	"	" " " " " " " 11; <i>Mallet</i> , <i>Geol. India</i> 1887. 4 Taf. 1 Fig. 7; <i>Dana</i> , <i>Syst.</i> 1892. 211 Fig. 2 (vgl. uns. Fig. 63).
		99	"	" " " " " " " 12.
100		"	" " " " " " " 15 " 13; <i>Lacroix</i> , <i>Min. France</i> 1901. 3. 243 Fig. 2 (Coupet, Haute Loire) (vgl. uns. Fig. 23).	
101		"	" " " " " " " 15.	
102		"	" " " " " " " 16.	
103		"	" " " " " " " 17.	
104		Künstlich	" " " " " " " 22; <i>Hintze</i> , <i>Min.</i> 1907-08. 1. 1779 Fig. 519.	
105		"	" " " " " " " 23.	
106		"	" " " " " " " 24.	
107		"	<i>Groth</i> , <i>Chem. Kryst.</i> 1906. 1. 102 Fig. 61.	
108		Ceylon	<i>Brauns</i> , <i>Jahrb. Min.</i> 1906. 1. 43 Fig. 2; <i>Lacroix</i> , <i>Min. France</i> 1913. 5. 35 Fig. 1 (Ambatovory, Madagascar)	
109	"	" " " " 44 " 3.		
110	"	" " " " " " " 4.		
111	Perth (Ontario, Canada)	<i>Graham</i> , <i>Amer. Journ.</i> 1906. 22. 52 Fig. 3.		
112	Helsingfors (Finnland)	<i>Sergelius</i> , <i>Öfvers. Finsk. Vet. Förh.</i> 1907-8. 50 No. 9. 7 Fig. 6.		
113	"	" " " " " " " 7.		
114	"	" " " " " " " 8.		















6.

Taf.	Fig.	Fundort	Citate	
25	115	Ceylon	<i>Goldschmidt u. Nies</i> , Jahrb. Min. 1908. 2 Taf. 9 Fig. 1 ^a .	
	116	»	» » » » 1 ^b .	
	117	»	» » » » 2 ^a .	
	118	»	» » » » 2 ^b .	
	119	»	» » » » 3.	
	120	»	» » » » 10 » 4.	
	121	Kaschmir (Indien)	» » » » » 5.	
	122	Chester (Mass.)	<i>Palache u. Wood</i> , Proc. Amer. Ac. 1909. 44 Taf. Fig. 8.	
	26	123	Gelivare (Malmberg, Schweden)	<i>Flink</i> , Arkiv Kemi Min. u. Geol. 1910. 3 No. 35. 48 Fig. 110.
		124	Ceylon	<i>Goldschmidt u. Schröder</i> , Min. Petr. Mitt. 1911. 29 Taf. 7 Fig. 1 ^a 1 ^b .
125		»	» » » » 2 ^a 2 ^b .	
126		»	» » » » 3 ^a 3 ^b .	
127		»	» » » » 4 ^a 4 ^b .	
128		»	» » » » 5 ^a 5 ^b .	
129		»	» » » » 6 ^a 6 ^b .	
130		»	» » » » 8 » 7 ^a 7 ^b .	
131		»	» » » » 8 ^a 8 ^b .	
132		»	» » » » 8 ^c .	
133		»	» » » » 9.	
134		»	» » » » 10 ^a 10 ^b .	
135		»	» » » » 11 ^a 11 ^b .	
136	Birma	» » » » 12 ^a 12 ^b .		
137	»	» » » » 9 » 13 ^a 13 ^b .		
138	»	» » » » 14 ^a 14 ^b .		
139	»	» » » » 15 ^a 15 ^b .		

10.3 Legende zur geologischen Karte

 Q	Alluvium, proluvium with marine sedimentary parting in the plains and coastal regions. On the coastal regions and Truong sa, Hoang sa Archipelagoes mainly are detrital organogenous deposits and coral limestone		
 βQ	Olivine basalt.		
 $\frac{W_2-Q}{N_7-Q}$	Basalt. Shingle, gravel, pebble, laterite		
 N	Lacustrine deposits: Conglomerate, sandstone, argillite, lignite, with basalt parting in South Trung bo		
 P	Trachyte, leucitophyre.		
 K_2	Red continental deposits: Conglomerate, sandstone, aleurolite, argillite.		
 K	Red continental deposits: Conglomerate, sandstone, aleurolite, argillite in East Bac bo North Trung bo and Westernmost Bac bo. Rhyolite in West Bac bo. Dacite, rhyolite in South Trung bo and Nam bo.		
 $J_3 K_1$	Orthophyre, tuff, basalt in West Bac bo. Andesite in South Trung bo and Nam bo. Sandstone, gritstone, conglomerate in West Nam bo. Rhyolite in East Bac bo and Nam bo		
 J_{1-2}	Continental deposits: Conglomerate, sandstone, aleurolite in North Viet Nam Marine deposits: Conglomerate deposits: Red sandstone, aleurolite in East Bac bo and Nam bo.		
 T_3	Marine and continental deposits: Conglomerate, sandstone, aleurolite, shale marly shale coal		
 T_{2-3}	Marine deposits: shale, sandstone, limestone, basalt in West Bac bo and Westernmost Bac bo. Continental deposits: red sandstone, aleurolite in North Bac bo		
 T_2	Conglomerate sandstone, shale limestone, rhyolite. In West Bac bo and West Nam bo rhyolite is absence.		
 T_1	Shale, aleurolite, sandstone, in North Bac bo and Nam bo. Aleurolite, sandstone, conglomerate, limestone, basalt in West Bac bo.		
 P_2	Conglomerate, aleurolite, siliceous limestone with presence of bauxite in North Bac bo Dominant basalt and iron ore coal in West Bac bo and limestone in Nam bo		
 P	Limestone in West Nam bo		
 $C_3 P$	Sandstone, shale, limestone, chert with presence of basalt in West Bac bo andesite in South Nam bo and Westernmost Bac bo		
 C-P	Limestone		
 C	Limestone in West Bac bo		
 C_1	Conglomerate, shale, chert, limestone.		
 PZ_{1-2}	Sandstone, aleurolite, shale, rhyolite with limestone in Westernmost Bac bo.		
			LATE PALEOZOIC - EARLY MESOZOIC
		 γ_4^3	Biotite granite, binary granite
		 V_4^3	Gabbro, gabbro norite.
		 γ_4^3	Granite, granophyre, granodiorite.
		 $\epsilon_4^2 - \gamma_4^2$	Gabbro peridotite, gabbro, granophyre.
		 $\delta_4^1 - \gamma_4^1$	Gabbro-diorite, diorite, granodiorite.
		 ϵ_4	Dunite, peridotite.
			EARLY- MIDDLE PALEOZOIC
		 γ_3^4	Biotite granite, binary granite.
		 ϵ_3^3	Alkali-syenite, nepheline syenite, granosyenite.
		 γ_3^3	Biotite granite, binary granite.
		 $\delta_3^2 \gamma_3^2$	Diorite, granodiorite, granite.
		 γ_3^1	Plagiogranite.
		 V_3^1	Gabbro-diabase, gabbro.
		 ϵ_3^1	Serpentinite, dunite, apopharzburgite apopyroxenite.
			LATE PROTEROZOIC
		 $\gamma \epsilon_2$	Alkali granite, granosyenite, alkali syenite.
		 γ_2	Granodiorite, granite, granite migmatite.
			EARLY PROTEROZOIC
		 γ_2	Plagiogranite, granodiorite, granite-migmatite.
		 V_1	Gabbro-amphibolite.

Legende (Fortsetzung)




 D ₃	Chert, shale, limestone, manganese ore
 D ₂₋₃	Limestone in North Trung bo with presence of sandstone aleurolite
 D ₂	Limestone
 D ₁₋₂	Conglomerate, sandstone, aleurolite, shale
 D ₂	Conglomerate, sandstone, aleurolite, limestone
 S ₂ -D ₂	Sandstone, saie, limestone. In North Bac Bo there are in plus rhyalite
 D-S	Conglomerate, sandstone, shale, chert. In North Bac bo, especially in North trungbo there are in plus andesite, rhyolite, In West Bac bo dominant limestone with basalt in some places.
 C-D ₁	Conglomerate, sandstone, quartzite, marble in North trung bo there are in plus greenshiststone and chert
 C ₂ -D ₁	Limestone, shale, quartzite
 E ₁₋₂	Conglomerate, gritstone, chert, phyllite, marl. In West Bac bo there are in plus greenschistone and phosphorite
 PR ₂ -E	Sericite schist, quartzite marble, dolomite.
 PR ₂	Amphibolite, cristalline schist, marble.
 PR ₁	Gneiss, amphibolite, cristalline schist, quartzite.
 AR	Granulite, cristalline schist, marble

INTRUSIVE ROCKS



CENOZOIC

 V ₃	Gabbro norite, gabbro dolerite
--	--------------------------------


LATE MESOZOIC EARLY CENOZOIC

 E ₃ ² -γ ₃ ³	Syenite, granosyenite, granite.
 γ ₃ ³	Granodiorite, granite, granosyenite.
 γ ₃ ¹	Quartz diorite, granodiorite, granite



ARCHEOZOIC

 γ ₀	Enderbite charnokite granite
 V ₀	Gabbro-norite





UNKNOWN AGE

 δ γ v	Ultramatic rocks(δ) gabbro, diabase porphyry and porphyrite(v) granite porphyry, granosyenite-porphyry(γ)
--	---






GENERAL SYMBOLS

 a b	Geological boundaries; a)-Observed; b)-Infered.
 c d	Faults-Observed; b)-Infered.

EFFUSIVE ROCKS

 r r	Mafic
 v v	Intermediate.
 x x	Acid
 γ γ	Alkaline

METAMORPHIC ROCKS

 o o	Granulite facies
 - -	Amphibolite facies
 + +	Amphibolite-epidote-amphibolite facies of intermediate pressure type
 - -	Amphibolite-epidote-amphibolite facies of low pressure type
 - -	Garnet-biotite subfacies of greschist facies

12. Lebenslauf

Name: Phan Tien Dung
Geburtsdatum: 08.10.1966
Geburtsort: Hanoi-Vietnam
Staatsangehörigkeit: Vietnamesisch
Familienstand: Verheiratet, 1 Kind

Schulbildung

1972-1980 Dong Da-Grund- und Mittelschule, Hanoi-Vietnam
1980-1983 Kim Lien-Oberschule, Hanoi-Vietnam

Studium

1984-1989 Studium der Physik an der "National University of Hanoi"
Juli 1989 Erwerb des akademischen Grades "Bachelor of Physics"

1991-1993 Studium der Physik im Rahmen des Graduiertenkollegs für Physik
am " National Center for Natural Science and Technology of
Vietnam " (NCSR of Vietnam, M. Sc. Program)
September 1993 Erwerb des akademischen Grades "Master of Science"

1996-1997 Teilnahme an Veranstaltungen im Rahmen des Studiums der
Mineralogie und Kristallgraphie an der Humboldt Universität zu
Berlin

November 1997 Beginn d. Promotion an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz